

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	4
1.1 Τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος.....	5
1.1.1 Βιοτική και αβιοτική αποδόμηση.....	6
1.1.1.1 Βιοαποδόμηση.....	6
1.1.1.2 Χημική αποδόμηση.....	7
1.1.1.3 Μοντέλα προσομοίωσης της αποδόμησης των ΦΠ στο έδαφος.....	8
1.1.2 Προσρόφηση.....	10
1.1.3 Εκρόφηση και υστέρηση.....	12
1.1.4 Προσρόφηση – Χρόνος εξισορρόπησης.....	13
1.1.5 Έκπλυση.....	13
1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την υπολειμματικότητα των ΦΠ στο έδαφος.....	14
1.3 Διαχείριση αποβλήτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων.....	16
1.3.1 Βιοκλίνες (Biobeds).....	18
1.3.2 Κομποστοποίηση (Composting) - Κομπόστα (Compost).....	22
1.4 Οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα.....	25
1.4.1 Chlorpyrifos.....	26
1.4.1.1 Τύχη του chlorpyrifos στο περιβάλλον.....	28
1.4.1.2 Τοξικολογικά στοιχεία για το chlorpyrifos.....	29
1.4.1.3 Οικολογικές επιδράσεις του chlorpyrifos.....	29
1.4.1.4 Χρήσεις - εφαρμογές του chlorpyrifos.....	30
1.4.2 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP).....	30
1.5 Τριαζίνες.....	31
1.5.1 Terbutylazine.....	32
1.5.1.1 Τοξικολογικά στοιχεία για το terbutylazine.....	34
1.5.1.2 Περιβαλλοντική τύχη και οικολογικές επιπτώσεις.....	35
1.5.1.3 Χρήσεις - εφαρμογές του terbutylazine.....	35
1.6 Ερευνητικοί σκοποί.....	35
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	37
2.1 Γενικά.....	37
2.2 Προέλευση υλικών.....	37

2.3	Πειράματα και μετρήσεις .....	38
2.3.1	Χαρακτηριστικά υλικών και διαφόρων υποστρωμάτων .....	38
2.3.2	Πείραμα 1: Μελέτη αποδόμησης του terbutylazine (TA) και του chlorpyrifos (CP) σε διαφορετικά υποστρώματα .....	42
2.3.3	Πείραμα 2: Μελέτη προσρόφησης και εκρόφησης του terbutylazine (TA) και του chlorpyrifos (CP) σε διαφορετικά υποστρώματα .....	44
2.3.3.1	Προσδιορισμός χρόνου ισορροπίας (equilibration time) (Πείραμα 2a).....	44
2.3.3.2	Προσδιορισμός βαθμού προσρόφησης του TA και του CP στα διάφορα υποστρώματα (Πειράματα 2b και 2c).....	45
2.3.3.3	Προσδιορισμός βαθμού εκρόφησης του TA και του CP στα διάφορα υποστρώματα (Πειράματα 2d και 2e).....	45
2.4	Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού terbutylazine (TA) και chlorpyrifos (CP).....	46
2.4.1	Αντιδραστήρια .....	46
2.4.2	Υλικά και όργανα .....	47
2.4.3	Πρότυπα διαλύματα- Καμπύλες αναφοράς .....	47
2.4.4	Αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στα πειράματα αποδόμησης .....	48
2.4.4.1	Εκχύλιση υπολειμμάτων TA, CP και TCP από εδαφικά δείγματα..	48
2.4.4.2	Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).....	49
2.4.5	Αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης.....	50
2.4.5.1	Εκχύλιση υπολειμμάτων TA και CP από υδατικά διαλύματα .....	50
2.4.5.2	Αέριος χρωματογραφία (GC).....	51
2.5	Πειράματα ανάκτησης .....	52
2.5.1	Έδαφος .....	52
2.5.2	Διαλύματα 0,01 CaCl <sub>2</sub> .....	52
2.6	Στατιστική ανάλυση.....	52
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	54
3.1	Πειράματα αποδόμησης.....	54
3.1.1	Ποιοτική ανάλυση - Χρόνος κατακράτησης (Retention time, t <sub>R</sub> ) .....	54
3.1.2	Ποσοτική ανάλυση – Καμπύλες αναφοράς (Calibration curves).....	54

3.1.4 Πείραμα 1a: Παρακολούθηση αποδόμησης του terbutylazine (TA) έπειτα από αρχική επιβάρυνση με χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης .....	59
3.1.5 Πείραμα 1b: Παρακολούθηση αποδόμησης του terbutylazine (TA) έπειτα από αρχική επιβάρυνση με υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης .....	62
3.1.6 Πείραμα 1c: Παρακολούθηση αποδόμησης του chlorpyrifos (CP) έπειτα από αρχική επιβάρυνση με χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης και πορεία της συγκέντρωσης του μεταβολίτη 3,5,6 trichloro-pyridinol (TCP) .	65
3.1.7 Πείραμα 1d: Παρακολούθηση αποδόμησης του chlorpyrifos (CP) έπειτα από αρχική επιβάρυνση με υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης και πορεία της συγκέντρωσης του μεταβολίτη 3,5,6 trichloro-pyridinol (TCP) .	72
3.2 Πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης .....	78
3.2.1 Ποιοτική ανάλυση - Χρόνος κατακράτησης (Retention time, $t_R$ ) .....	78
3.2.2 Ποσοτική ανάλυση – Καμπύλες αναφοράς (Calibration curves).....	78
3.2.3 Πειράματα ανάκτησης.....	80
3.2.4 Προσδιορισμός του χρόνου ισορροπίας.....	80
3.2.5 Προσρόφηση του terbutylazine (TA) και του chlorpyrifos (CP) στα υποστρώματα .....	83
3.2.6 Εκρόφηση του terbutylazine (TA) και του chlorpyrifos (CP).....	88
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	91
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	96
6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	105

# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

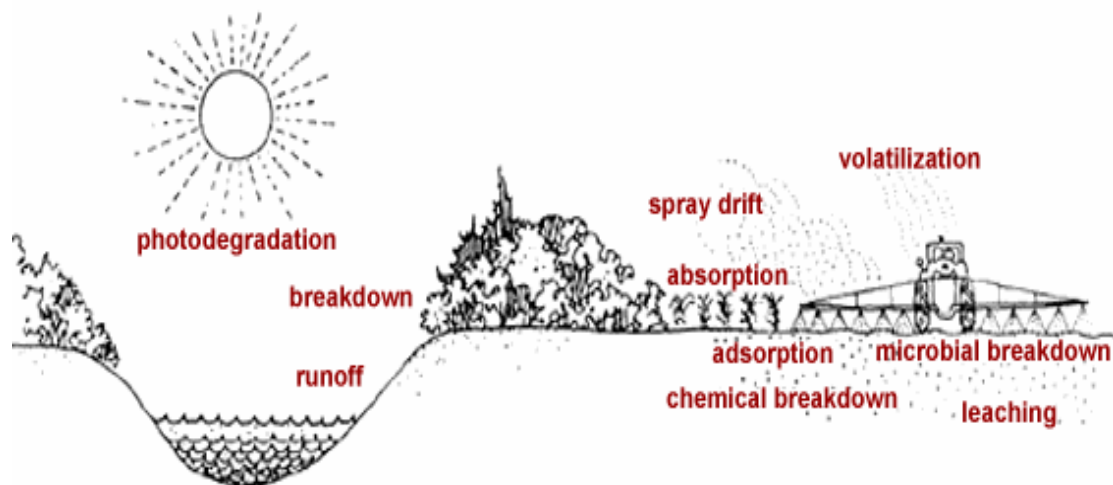
Η παρουσία των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (ΦΠ) στη γεωργική πρακτική τις τελευταίες δεκαετίες διασφάλισε σημαντικά τόσο τη φυτική παραγωγή, όσο και τη δημόσια υγεία. Ωστόσο, η εκτεταμένη και κυρίως η αλόγιστη χρήση τους ενέχει σοβαρούς περιβαλλοντικούς κινδύνους, καθιστώντας επιτακτική την ανάγκη εξεύρεσης της ιδανικής σχέσης μεταξύ των ωφελειών και των κινδύνων. Πιο συγκεκριμένα, απαιτείται γνώση της τύχης και της συμπεριφοράς των μορίων των ΦΠ και των υπολειμμάτων τους στο έδαφος, στα νερά, στον αέρα, αλλά και στα φυτικά προϊόντα, ώστε να είναι δυνατή η ανάπτυξη και εφαρμογή μεθόδων που αποσκοπούν στη μείωση του περιβαλλοντικού κόστους και στην αύξηση της φυτικής παραγωγής.

Η θέσπιση νόμων και η εντατικοποίηση των ελέγχων που αφορούν στην περιβαλλοντική ρύπανση, συνδέονται άμεσα τα τελευταία τριάντα χρόνια με την αφύπνιση των πολιτών σε σχέση με τα περιβαλλοντικά θέματα. Ειδικότερα, έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση στον τρόπο χρήσης των συνθετικών χημικών ουσιών, στις οποίες περιλαμβάνονται και τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, αλλά και στην ικανότητα τους να ρυπαίνουν το έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα. Η χημική ρύπανση χαρακτηρίζεται συνήθως ως *σημειακή ρύπανση* (Point-Source Pollution) και ως *μη σημειακή ρύπανση* (Non Point-Source Pollution). Η σημειακή ρύπανση παρατηρείται σε μια συγκεκριμένη, γνωστή περιοχή και οφείλεται σε ατυχήματα, απόνερα από πλύσιμο δοχείων, διαρροές σε αποθήκες ΦΠ και σε μη ορθή διαχείριση αδιάθετων ποσοτήτων ή κενών δοχείων. Η μη σημειακή ρύπανση παρατηρείται σε μεγάλου εύρους περιοχή και οφείλεται σε διασπορά στον αέρα των φυτοπροστατευτικών ουσιών κατά τον ψεκασμό (spray drift), σε επιφανειακή απορροή και σε έκπλυσή τους στα υπόγεια νερά. Η περιβαλλοντική τύχη τόσο των εγκεκριμένων όσο και των νέων ΦΠ αποτελεί αντικείμενο έρευνας σε ακαδημαϊκό, βιομηχανικό, εθνικό και διεθνές επίπεδο, καθώς κρίνεται αναγκαία η άντληση πληροφοριών για την κινητικότητα τους στο έδαφος, το ρυθμό, την οδό αποδόμησής τους και τους παράγοντες που επηρεάζουν όλα τα παραπάνω (Roberts, 1990, Μενκίσογλου-Σπυρούδη, 2005).

## 1.1 Τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος

Η τύχη των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (ΦΠ) που εφαρμόζονται στο έδαφος επηρεάζεται από έναν αριθμό διεργασιών, συχνά σύνθετων και δυναμικών, οι οποίες είναι φυσικές, χημικές και βιολογικές (Εικόνα 1.1). Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται (Walker, 1994):

1. η χημική και βιολογική αποδόμηση (chemical and microbial degradation)
2. η προσρόφηση/εκρόφηση (adsorption/desorption)
3. η εξάτμιση/εξάχνωση (volatilization)
4. η έκπλυση (leaching)
5. η επιφανειακή απορροή (surface run-off)
6. η οριζόντια ενδορροή (lateral drainage)
7. η πρόσληψη από τα φυτά (absorption) και
8. η φωτοδιάσπαση (photodegradation).



**Εικόνα 1.1** Η τύχη των φυτοπροστατευτικών προϊόντων που εφαρμόζονται στο έδαφος

Η προσρόφηση, η αποδόμηση και η έκπλυση είναι ίσως οι σημαντικότερες από τις παραπάνω διεργασίες, καθώς σε συνδυασμό με τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των μορίων (βαθμός ιονισμού, υδατοδιαλυτότητα, πτητικότητα και είδος φορτίου), τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους, το είδος της γεωργικής πρακτικής και το μικροκλίμα της εκάστοτε περιοχής,

καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος (Carter, 2000).

### 1.1.1 Βιοτική και αβιοτική αποδόμηση

Μέσω του μηχανισμού της αποδόμησης (μικροβιακής ή αβιοτικής), μεταβάλλεται η αρχική ποσότητα των φυτοπροστατευτικών ουσιών που εφαρμόζονται στο έδαφος. Έτσι, η ποσότητα που τελικά φτάνει στον οργανισμό-στόχο είναι μικρότερη από αυτή που αντιστοιχεί στη δόση εφαρμογής.

Οι μεταβολίτες των φυτοπροστατευτικών ουσιών, δηλαδή οι ουσίες που προκύπτουν από την βιοτική ή αβιοτική αποδόμησή τους, είναι συνήθως μικρότερης τοξικότητας, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις είναι εξίσου ή περισσότερο τοξικοί από τη μητρική ουσία από την οποία προέρχονται, αυξάνοντας τους τοξικολογικούς κινδύνους για τους οργανισμούς-μη στόχους του εδάφους (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1991). Έτσι, σε περιπτώσεις που εκτιμάται ο κίνδυνος ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από ξενοβιοτικές ουσίες, θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη και τα προϊόντα μεταβολισμού τους.

#### 1.1.1.1 Βιοαποδόμηση

Η βιοαποδόμηση ή μικροβιακή αποδόμηση αποτελεί ίσως τη σημαντικότερη διαδικασία αποδόμησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος. Από τη διεθνή βιβλιογραφία προκύπτει πως η μικροβιακή δραστηριότητα στο έδαφος συντελεί σε μεγάλο βαθμό στην αποδόμηση πολλών ομάδων φυτοπροστατευτικών ουσιών όπως τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα και νηματωδοκτόνα (Karpouzas et al., 2004, Karpouzas and Singh, 2006, Pantelidis et al., 2006), οι τριαζίνες (Navarro et al., 2003, Caracciolo et al., 2005) και άλλες ομάδες (Spliid et al., 2006, Fogg et al., 2004). Οι μικροοργανισμοί του εδάφους που έχει αποδειχθεί ότι συμμετέχουν στη μικροβιακή διάσπαση οργανικών ουσιών ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες όπως μύκητες, βακτήρια, ακτινομύκητες και φύκη και συνήθως η

βιοαποδόμηση επιτελείται από ομάδες των μικροοργανισμών αυτών (Levanon, 1993, Suett et al., 1996a). Για να επιτευχθεί η αποδόμηση οι οργανισμοί ή τα καταβολικά ένζυμα που παράγουν, έρχονται σε επαφή με τη φυτοπροστατευτική ουσία ή τα προϊόντα του μεταβολισμού της. Στη συνέχεια η ουσία εισέρχεται στα κύτταρα του μικροοργανισμού, όπου διασπάται (Aislabie and Lloyd-Jones, 1995).

Ο ρυθμός και τα μονοπάτια μεταβολισμού εξαρτώνται από συγκεκριμένους σε κάθε περίπτωση παράγοντες, που συνήθως αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (Simon et al., 1992b). Όσον αφορά στις συνθήκες που ευνοούν τη μικροβιακή αποδόμηση, έχει παρατηρηθεί πως τα θερμά και υγρά κλίματα επιταχύνουν τις διαδικασίες διάσπασης (Topp et al., 1997). Επιπλέον, η βιοαποδόμηση είναι βραδύτερη στα βαθύτερα επιφανειακά στρώματα, καθώς εκεί η δραστηριότητα των μικροοργανισμών αλλά και οι πληθυσμοί τους είναι μικρότεροι, λόγω των ολιγοτροφικών συνθηκών που επικρατούν. Ωστόσο, ορισμένες μελέτες αναφέρουν πως στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα ο ρυθμός βιοαποδόμησης ορισμένων ξενοβιοτικών ουσιών είναι ίδιος ή και μεγαλύτερος με αυτόν του επιφανειακού εδάφους (Di et al., 1998). Η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία, η υγρασία, η θερμοκρασία και το pH του εδάφους επηρεάζουν σημαντικά τη μικροβιακή αποδόμηση (Singh et al., 2003). Τέλος, έχει παρατηρηθεί πως στη ριζόσφαιρα οι διαδικασίες βιοαποδόμησης μπορεί να είναι πιο έντονες, λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης οργανικού άνθρακα και διάφορων χημικών ουσιών που εκκρίνονται στην περιοχή αυτή (Suett, 1994, Aislabie and Lloyd-Jones, 1995, Piutti et al., 2002).

#### 1.1.1.2 Χημική αποδόμηση

Χημική αποδόμηση είναι η διάσπαση ή η αποσύνθεση μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας, με καθαρά χημικές διεργασίες, χωρίς τη συμμετοχή τη μικροχλωρίδας του εδάφους (Λόλας, 2003). Σε εδάφη με χαμηλή μικροβιακή δραστηριότητα, όπως τα βαθύτερα εδαφικά στρώματα, η διάσπαση των φυτοπροστατευτικών ουσιών πραγματοποιείται κυρίως με αβιοτικές διεργασίες. Σε αυτές περιλαμβάνονται η υδρόλυση, η οξείδωση, η

αναγωγή, η αφυδρογόνωση, η αφαλογόνωση και η φωτόλυση (Kookana et al., 1998, Wolfe et al., 1990). Οι διεργασίες της χημικής αποσύνθεσης εξαρτώνται από τον οργανικό άνθρακα, τα κolloειδή της αργίλου καθώς και τα εδαφικά χαρακτηριστικά (Walker, 1991, Zheng and Cooper, 1996).

Η κυρίαρχη διαδικασία αποδόμησης των ξενοβιοτικών ουσιών τόσο στο έδαφος, όσο και στο νερό, είναι η υδρόλυση. Μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία  $H_2O$ ,  $H_3O^+$  και  $OH^-$ , οπότε χαρακτηρίζεται ως ουδέτερη, όξινη και αλκαλική αντίστοιχα (Mabury, 1998). Η υδρόλυση είναι εντονότερη όταν τα μόρια ή τα ιόντα μιας ουσίας βρίσκονται προσροφημένα στα κolloειδή του εδάφους, όπου το pH είναι χαμηλότερο από αυτό του εδαφικού διαλύματος. Γενικά, το pH αποτελεί καταλυτικό παράγοντα καθιστώντας την υδρόλυση εντονότερη σε εδάφη όξινα ή αλκαλικά. Κατά την οξειδωση η οποία επιτελείται στα ανώτερα εδαφικά στρώματα, όπου οι συγκεντρώσεις του  $O_2$  είναι μεγαλύτερες, οι ουσίες γίνονται πιο ασταθείς καθώς αλλάζει η ενεργειακή τους κατάσταση, έπειτα από απώλεια  $e^-$ . Αντίθετα, κατά την αναγωγή που συμβαίνει σε κατώτερα εδαφικά στρώματα, υπό αναερόβιες συνθήκες, τα μόρια λαμβάνοντας  $e^-$ , οξειδώνονται και οδηγούνται σε αντιδράσεις αποδόμησης (Kördel et al., 1995, Λόλας, 2003). Το φως, και ιδιαίτερα το υπεριώδες, μπορεί να προκαλέσει χημική διάσπαση των φυτοπροστατευτικών ουσιών, όταν αυτές εφαρμοστούν στο έδαφος και παραμείνουν εκτεθειμένες. Γι' αυτό, ουσίες που φωτοδιασπώνται εύκολα πρέπει να εφαρμόζονται με μορφή κατάλληλου σκευάσματος (π. χ. κοκκώδη, αιωρήματα μικροκαψουλών) ή να ενσωματώνονται στο έδαφος αμέσως μετά την εφαρμογή (Ελευθεροχωρινός, 2002).

#### 1.1.1.3 Μοντέλα προσομοίωσης της αποδόμησης των ΦΠ στο έδαφος

Συχνά στις αναλύσεις επικινδυνότητας (Risk Assessments), χρησιμοποιούνται μοντέλα τα οποία προσομοιάζουν την τύχη των ΦΠ στο έδαφος. Για τη δημιουργία ενός τέτοιου μοντέλου απαιτείται η μαθηματική περιγραφή της αποδόμησης των ουσιών στο έδαφος. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος εκτίμησης της αποδόμησης είναι ο υπολογισμός του χρόνου ημίσειας ζωής  $T_{1/2}$ , δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για να διασπαστεί το 50% της



αρχικής συγκέντρωσης μιας ουσίας. Ο  $T_{1/2}$  συνήθως υπολογίζεται προσαρμόζοντας την αντίδραση κινητικής 1<sup>ης</sup> τάξης (first-order kinetics) στα στοιχεία αποδόμησης μιας ουσίας, έπειτα από ένα εργαστηριακό πείραμα. Η αντίδραση κινητικής 1<sup>ης</sup> τάξης έχει τη μορφή:

$$C_{(t)} = C_0 \cdot e^{(-kt)} \quad (1.1)$$

$C_{(t)}$ : η συγκέντρωση τη στιγμή  $t$  ( $\text{mg kg}^{-1}$  soil)

$C_0$ : η αρχική συγκέντρωση τη στιγμή 0 ( $\text{mg kg}^{-1}$  soil)

$k$ : ο ρυθμός αποδόμησης ( $\text{days}^{-1}$ )

Ο  $T_{1/2}$  προκύπτει από τη σχέση:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (1.2)$$

Σε συνθήκες αγρού, αντίθετα με τις εργαστηριακές, η αποδόμηση εξαρτάται στενά από διάφορες διαδικασίες που οδηγούν σε μείωση (dissipation) της ουσίας από το έδαφος. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο όρος  $T_{1/2}$  είναι πιο δόκιμος και αντιπροσωπεύει το χρόνο που απαιτείται για να απομακρυνθεί το 50% της αρχικής συγκέντρωσης.

Κατά το παρελθόν, λόγω περιορισμένων τεχνολογικών δυνατοτήτων, ο υπολογισμός του ρυθμού αποδόμησης ήταν δύσκολος, καθώς η προσαρμογή της εξίσωσης (1.1) στα πειραματικά δεδομένα παρουσίαζε πρακτικές δυσκολίες. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούταν η ημιλογαριθμική της μορφή η οποία είναι γραμμική:

$$\ln C_{(t)} = \ln C_0 - kt \quad (1.3)$$

Σήμερα, η διαθεσιμότητα πολυάριθμων μέσων, όπως διάφορα στατιστικά πακέτα, καθιστά εύκολη την προσαρμογή των εξισώσεων (1.1) και (1.2) στα πειραματικά δεδομένα, καθώς και τον υπολογισμό των διαφόρων παραμέτρων.

Συχνά η αποδόμηση μιας ουσίας αποκλίνει από την αντίδραση κινητικής 1<sup>ης</sup> τάξης. Πιο συγκεκριμένα, η πορεία αποδόμησης αποτελείται από δύο στάδια. Κατά το πρώτο η αποδόμηση είναι απότομη και ταχεία, ενώ κατά το δεύτερο, όπου η συγκέντρωση παραμένει σε χαμηλά επίπεδα, παρατηρείται βραδεία αποδόμηση. Η προσέγγιση τέτοιων περιπτώσεων γίνεται με τη

χρήση διαφόρων μοντέλων, μεταξύ των οποίων είναι το hockeystick model, η δι-εκθετική κινητική εξίσωση (bi-exponential kinetics) κ.α.. Στην δι-εκθετική (bi-exponential) κινητική εξίσωση αντιστοιχούν ουσιαστικά δύο εκθετικές καμπύλες, καθώς η εξίσωση αποτελείται από δύο εκθετικά μέρη:

$$C_{(t)} = A \exp(-k_1 t) + B \exp(-k_2 t) \quad (1.4)$$

$C_{(t)}$ : η συγκέντρωση τη στιγμή  $t$  ( $\text{mg kg}^{-1}$  soil)

$A, B$ : σταθερές ( $\text{mg kg}^{-1}$  soil)

$k_1, k_2$ : οι ρυθμοί αποδόμησης κατά το πρώτο και δεύτερο στάδιο αντίστοιχα ( $\text{days}^{-1}$ )

Όταν χρησιμοποιείται η δι-εκθετική εξίσωση ο  $T_{1/2}$  υπολογίζεται και από τα δύο μέρη της εξίσωσης, αφού η διαδικασία αποδόμησης περιγράφεται σύνθετα από δύο μέρη (καμπύλες) (Beulke and Brown, 2001).

### 1.1.2 Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι το φαινόμενο της προσέλκυσης και συγκράτησης των ιόντων ή των μορίων μιας ουσίας από την επιφάνεια ενός στερεού σώματος (π.χ. τα κολλοειδή ή η οργανική ουσία του εδάφους) (Ελευθεροχωρινός, 2002). Το φαινόμενο της προσρόφησης μιας χημικής ουσίας σε ένα στερεό υπόστρωμα από ένα υδατικό διάλυμα, μπορεί να θεωρηθεί το αποτέλεσμα μιας αντιστρεπτής αντίδρασης (προσρόφηση-εκρόφηση) ή οποία τελικά φτάνει σε ένα σημείο ισορροπίας των συγκεντρώσεων μεταξύ των δύο φάσεων (Delle Site, 2001).

Πειράματα κινητικής έδειξαν πως η προσρόφηση και η αποικοδόμηση αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (Guo et al., 2000). Η προσρόφηση μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας στη στερεά φάση του εδάφους συνδέεται άμεσα με τον περιορισμό των διεργασιών αποδόμησης της και κατά συνέπεια επιμηκύνει το χρόνο παραμονής της στο έδαφος. Ταυτόχρονα, η ελάττωση της συγκέντρωσής της στο εδαφικό διάλυμα, μειώνει τη βιολογική της δράση, η οποία επιτελείται μόνο στην υδατική φάση του εδάφους (Wauchope et al. 2002).

Η προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών επιτελείται με διάφορους μηχανισμούς, όπως ανταλλαγή ιόντων, γέφυρες κατιόντων, μεταφορά φορτίου και δημιουργία δεσμού υδρογόνου και δεσμού Van der Waals (Gevao et al., 2000).

Η ικανότητα προσρόφησης ενός προσροφητικού μέσου εξαρτάται από διάφορες ιδιότητές του, όπως η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, το pH, η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και τα ανόργανα συστατικά (κolloειδή του εδάφους) (Delle Site, 2001), καθώς και από τις ιδιότητες της ουσίας που προσροφάται όπως η στερεοχημική της δομή, ο βαθμός ιονισμού της, η κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου, η υδατοδιαλυτότητα, το μέγεθος του μορίου και η πολικότητα (Walker, 1989). Όσον αφορά σε φυτοπροστατευτικές ουσίες μη πολικού χαρακτήρα, έχει βρεθεί πως πρωταρχικό ρόλο στο βαθμό προσρόφησης τους διαδραματίζει το ποσοστό της οργανικής ουσίας του εδάφους ή του προσροφητικού μέσου (Coquet, 2002), ενώ η προσρόφηση των ασθενών οργανικών οξέων επηρεάζεται κυρίως από το pH του εδάφους (Clausen and Fabricius, 2002). Από τη σύγκριση της επίδρασης των διάφορων εδαφικών παραμέτρων σε πειράματα προσρόφησης προέκυψαν και καθιερώθηκαν οι ισόθερμες καμπύλες, για διάφορους τύπους εδαφών και ουσίες με πολικό ή μη πολικό χαρακτήρα (Boivin et al., 2005). Οι καμπύλες αυτές προκύπτουν από τη συσχέτιση της συγκέντρωσης της προσροφημένης ποσότητας της ουσίας στη στερεά φάση και την αντίστοιχη συγκέντρωση της στην υδατική φάση του εδάφους.

Η σημασία της οργανικής ουσίας στην προσρόφηση των μη ιονιζόμενων ουσιών στηρίζει τη θεωρία του μηχανισμού κατανομής των ουσιών αυτών μεταξύ της υδατικής φάσης και της υδρόφοβης οργανικής ουσίας (Briggs, 1981). Ο συντελεστής κατανομής μεταξύ οργανικής ουσίας ( $K_{om}$ ) και υδατικής φάσης και ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού ( $K_{ow}$ ) συνδέονται σύμφωνα με τον Briggs (1973) με τη σχέση:

$$\log K_{om} = 0,52 \times \log K_{ow} + 0,6 \quad (1.5)$$

Η προσρόφηση των ΦΠ επιτελείται τόσο από τα ανόργανα κolloειδή του εδάφους όσο και από την οργανική ουσία, η οποία παρουσιάζει και τη

μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα. Όπως έχει παρατηρηθεί, όταν η περιεκτικότητα ενός εδάφους σε οργανική ουσία ξεπερνά το 5%, τα ανόργανα κολλοειδή συμβάλλουν ελάχιστα στην προσρόφηση των μη ιονιζόμενων ζιζανιοκτόνων. Όπως προαναφέρθηκε, η προσροφητική ικανότητα της οργανικής ουσίας εξαρτάται από τη χημική της σύσταση, αλλά και από το pH του εδάφους. Σε αυτό στηρίζεται το γεγονός ότι σε ορισμένες περιπτώσεις εδάφη με όμοιο ποσοστό οργανικής ουσίας και διαφορετικό pH ή εδάφη με διαφορετικό ποσοστό οργανικής ουσίας και όμοιο pH, παρουσιάζουν διαφορετική ικανότητα προσρόφησης (Ελευθεροχωρινός, 2002).

### 1.1.3 Εκρόφηση και υστέρηση

Εκρόφηση είναι το φαινόμενο της αποδέσμευσης ή απομάκρυνσης των προσροφημένων ιόντων ή μορίων του φυτοπροστατευτικού προϊόντος από τα κολλοειδή του εδάφους και της μετακίνησής τους στο εδαφικό διάλυμα (Ελευθεροχωρινός, 2002). Μαζί με το φαινόμενο της προσρόφησης και της αποδόμησης, αποτελούν τις πιο σημαντικές διεργασίες που καθορίζουν την τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος και γενικότερα στο περιβάλλον (Kim et al., 2002). Ο ρυθμός απελευθέρωσης και η κινητικότητα των μορίων ή των ιόντων εξαρτάται από τη διαδικασία της εκρόφησης (Huang et al., 1998).

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος αναφορών στο φαινόμενο της υστέρησης (hysteresis), το οποίο είναι στενά συνδεδεμένο με την προσρόφηση και την εκρόφηση (Gao et al., 1998a, Weber J. et al., 1998). Ωστόσο, οι ακριβείς μηχανισμοί που καθορίζουν το φαινόμενο δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως (Ding et al., 2002). Η έννοια της υστέρησης βασίζεται στη μη αντιστρεπτή προσρόφηση των μορίων της Φ.Π ουσίας στην οργανική ουσία ή στα σωματίδια της αργίλου, η οποία εξαρτάται τόσο από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των μορίων, όσο και από τις ιδιότητες του εδάφους (Gao et al., 1998a, b). Η υστέρηση εκφράζεται από τον συντελεστή υστέρησης ( $H$ ) που ορίζεται ως ο λόγος της σταθεράς προσρόφησης Freundlich ( $n_a$ ), προς τη σταθερά εκρόφησης Freundlich ( $n_d$ ) (Cox et al., 1999).

#### 1.1.4 Προσρόφηση – Χρόνος εξισορρόπησης

Η μέθοδος “batch equilibration” είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος για την εκτίμηση της προσρόφησης. Σύμφωνα με αυτή, πραγματοποιείται ανάδευση υδατικών διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας με ποσότητες αεροξηραμένου εδάφους, ανάλογα με της φυσικοχημικές ιδιότητες της φυτοπροστατευτικής ουσίας (Weber et al., 2000). Όσο πιο έντονη είναι η ανάδευση και όσο μεγαλύτερη αναλογία διαλύματος-εδάφους, τόσο πιο γρήγορα πραγματοποιείται η εξισορρόπηση, καθώς αποκαλύπτονται νέες θέσεις προσρόφησης (OECD, 2000). Η εξισορρόπηση μεταξύ της συγκέντρωσης της ουσίας στην υδατική και τη στερεά φάση του εδάφους επέρχεται εντός λίγων ωρών έως δύο ημερών. Εν πρώτοις, καταλαμβάνονται οι λιγότερο εκτεθειμένες θέσεις προσρόφησης και στη συνέχεια αυτές που είναι σε επαφή με την υδατική φάση. Ακολουθεί επαναδιάλυση των μορίων στην υδατική φάση (Wauchore et al., 2002). Η ανταλλαγή μορίων μεταξύ υδατικής και στερεάς φάσης συνεχίζεται μέχρι να επέλθει η εξισορρόπηση.

#### 1.1.5 Έκπλυση

Έκπλυση ονομάζεται το φαινόμενο της μετακίνησης μιας ουσίας με τη ροή του νερού. Είναι η δεύτερη από πλευράς σπουδαιότητας διαδικασία απομάκρυνσης των ΦΠ από το έδαφος, μετά την προσρόφηση. Με την προϋπόθεση ότι μια ουσία είναι υδατοδιαλυτή, αυτή μπορεί να εκπλυθεί προς οποιαδήποτε κατεύθυνση, καθοδικά, οριζόντια ή προς τα πάνω (τριχοειδής κίνηση του νερού) (Ελευθεροχωρινός, 2002). Οι παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση είναι η μηχανική σύσταση, η δομή και το pH του εδάφους, οι καλλιεργητικές πρακτικές που προηγούνται της εφαρμογής των ΦΠ, η συχνότητα άρδευσης και βροχόπτωσης, το χρονικό διάστημα μεταξύ της εφαρμογής και της βροχόπτωσης ή άρδευσης, η αρχική περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό, ο τύπος του σκευάσματος, ο βαθμός προσρόφησης των ουσιών από το έδαφος και η υδατοδιαλυτότητά τους. Η παρουσία ουσιών με χαμηλή υδατοδιαλυτότητα και υψηλή προσρόφηση έχει ως αποτέλεσμα τη

μικρή έκπλυση των ουσιών αυτών, ενώ η παρουσία ουσιών με υψηλή υδατοδιαλυτότητα και χαμηλή προσρόφηση σημαίνει σημαντικές απώλειες λόγω έκπλυσης (Flury, 1996, Kookana et al., 1998, Ελευθεροχωρινός, 2002).

## 1.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την υπολειμματικότητα των ΦΠ στο έδαφος

Ο χρόνος ζωής των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος, επηρεάζεται από μια σειρά παραγόντων, οι οποίοι εμπίπτουν σε τρεις κατηγορίες.

### α. Εδαφικοί παράγοντες

Στους εδαφικούς παράγοντες συμπεριλαμβάνονται η σύνθεση του εδάφους, οι χημικές ιδιότητες του εδάφους και η μικροβιακή δραστηριότητα του εδάφους. Όσον αφορά στη σύνθεση του εδάφους αυτό που έχει σημασία είναι τόσο η δομή του όσο και η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Από τις χημικές ιδιότητες ενδιαφέρον παρουσιάζει το pH ενώ από μικροβιακή άποψη εξετάζεται το πλήθος και τα είδη των μικροοργανισμών.

*Η σύνθεση του εδάφους επηρεάζει την υπολειμματικότητα των φυτοπροστατευτικών ουσιών μέσω της προσρόφησης, της έκπλυσης και της εξάτμισης. Γενικά, εδάφη με υψηλά ποσοστά αργίλου ή οργανικής ουσίας, ή και των δύο, εμφανίζουν αυξημένη ικανότητα προσρόφησης των μορίων των ζιζανιοκτόνων στα εδαφικά κolloειδή και κατά συνέπεια μειωμένη έκπλυση και εξάτμιση. Επιπλέον, η αυξημένη προσρόφηση ελαττώνει την αρχική πρόσληψη των ουσιών από τα φυτά, ενώ ευαίσθητες καλλιέργειες της επόμενης περιόδου πιθανόν να δεχτούν επιδράσεις από τα προσροφημένα μόρια.*

*Το εδαφικό pH επηρεάζει την υπολειμματικότητα των ΦΠ, κυρίως των ασθενών βάσεων και των ασθενών οξέων, καθώς ο ρυθμός της χημικής τους αποδόμησης ελαττώνεται σημαντικά σε  $pH > 7$ , ενώ αυξάνεται η προσρόφησης τους. Σε  $pH < 6$  η χημική αποδόμηση των δύο παραπάνω ομάδων είναι ταχεία. Αντίθετα, σε σχετικά χαμηλά pH αυξάνεται η υπολειμματική δράση ορισμένων ιμιδαζολινών.*

*Η μικροβιακή δραστηριότητα* αποτελεί την πιο σημαντική διεργασία αποικοδόμησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών . Τα είδη, καθώς και οι σχετικοί πληθυσμοί των μικροοργανισμών καθορίζουν το ρυθμό αποικοδόμησης. Ωστόσο, οι μικροοργανισμοί απαιτούν την ύπαρξη ορισμένων συνθηκών, έτσι ώστε να αναπτυχθούν και να παρουσιάσουν δραστηριότητα ως προς τα ΦΠ. Η υγρασία, η θερμοκρασία, το pH, το οξυγόνο και τα θρεπτικά στοιχεία αποτελούν τους παράγοντες που επηρεάζουν μικροβιακή δραστηριότητα (Curran, 1998).

### β. Κλιματικοί παράγοντες

Οι κλιματικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη διάρκεια ζωής των φυτοπροστατευτικών ουσιών είναι η βροχόπτωση, η υγρασία, η θερμοκρασία και το φως.

*Η βροχόπτωση* εκτός από την υγρασία του εδάφους, επηρεάζει και την κατακόρυφη μετακίνηση των ουσιών, η οποία είναι καθοριστικής σημασίας για την υπολειμματική τους διάρκεια. Η υπερβολική βροχόπτωση αυξάνει το χρόνο παραμονής αυτών που εκπλύνονται εύκολα επειδή τις μεταφέρει στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα όπου ο ρυθμός διάσπασης είναι βραδύτερος (Harris et al., 1969).

Όπως προαναφέρθηκε αύξηση της *υγρασίας* και της *θερμοκρασίας* επιταχύνει τη διάσπαση των ουσιών, καθώς αυξάνεται ο ρυθμός της χημικής και μικροβιακής αποικοδόμησης, ενώ ξηρές και ψυχρές συνθήκες την επιβραδύνουν (Topp et al., 1997).

*Το φως* αποτελεί ένα σημαντικό παράγοντα αποικοδόμησης. Η φωτοδιάσπαση έχει αναφερθεί για αρκετά φυτοπροστατευτικά προϊόντα, παρόλο που για ορισμένα με μεγάλη υπολειμματική διάρκεια οι απώλειες λόγω φωτοαποσύνθεσης είναι αμελητέες. Εξαίρεση αποτελούν οι δινιτροανιλίνες οι οποίες αποικοδομούνται από το φως αν παραμείνουν στην επιφάνεια του εδάφους για μεγάλο χρονικό διάστημα χωρίς βροχόπτωση. Για αυτό το λόγο απαιτείται η ενσωμάτωσή τους κατά την εφαρμογή (Curran, 1998).

#### γ. Ιδιότητες φυτοπροστατευτικού προϊόντος

Οι χημικές ιδιότητες των φυτοπροστατευτικών ουσιών επηρεάζουν την υπολειμματικότητα τους. Οι ιδιότητες αυτές είναι η υδατοδιαλυτότητα, η πτητικότητα και η χημική δομή της ουσίας.

*Η υδατοδιαλυτότητα* σχετίζεται με την έκπλυση, η οποία συμβαίνει όταν μια ουσία διαλύεται στο νερό και μετακινείται προς τα κάτω στο έδαφος. Έτσι, όσο πιο υδατοδιαλυτή είναι μια ουσία, τόσο πιο εύκολα εκπλύνεται.

*Η πτητικότητα* μιας ουσίας καθορίζει την ικανότητά της να εξατμίζεται, δηλαδή την ικανότητά της να μετατρέπεται από υγρό ή στερεό σε αέριο. Οι περισσότερες πτητικές ουσίες αποδομούνται πιο εύκολα σε σχέση με τις λιγότερο πτητικές. Η εξάτμιση αυξάνεται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία και η υγρασία.

*Η χημική δομή* μιας ουσίας υποδεικνύει το πώς αυτή θα αποικοδομηθεί στο έδαφος. Πιο συγκεκριμένα, η χημική δομή καθορίζει την ευαισθησία της ουσίας στη χημική αλλά και στη μικροβιακή αποικοδόμηση.

Άλλες ιδιότητες που επηρεάζουν την αποικοδόμηση είναι η δόση και η μέθοδος εφαρμογής καθώς και η παρουσία άλλου φυτοπροστατευτικού προϊόντος, η οποία μπορεί να ευνοεί ή όχι την παρουσία μικροοργανισμών στο έδαφος (Curran, 1998).

### 1.3 Διαχείριση αποβλήτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Η ρύπανση των περιβαλλοντικών υδάτων από φυτοπροστατευτικά προϊόντα και από τα υπολείμματά τους, αποτελεί μια πραγματικότητα την οποία αποδεικνύουν καθημερινά χημικές αναλύσεις ρουτίνας. Καθώς το πρόβλημα παρατηρείται μερικές φορές ακόμα και σε παροχές πόσιμου νερού, απαιτούνται διάφοροι χειρισμοί προκειμένου να αποφευχθούν πιθανοί κίνδυνοι για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον.

Οι χρησιμοποιούμενες κατά τη γεωργική πρακτική φυτοπροστατευτικές ουσίες, ανάλογα με τον τρόπο εφαρμογής τους, καταλήγουν εξ ολοκλήρου ή εν μέρει στο έδαφος, όπου λόγω της μικροβιακής δραστηριότητας υπόκεινται σε διεργασίες αποδόμησης. Ωστόσο, είναι δυνατό να σημειωθούν απώλειες και κατά συνέπεια ρύπανση του περιβάλλοντος εξαιτίας φαινομένων



έκπλυσης, ενδορροής και απορροής. Επιπλέον, έχει παρατηρηθεί ότι η μη ασφαλής χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων, η κακή γεωργική πρακτική, τα ατυχήματα και οι εισροές από το ξέπλυμα δοχείων, μπορούν να συνεισφέρουν στη ρύπανση περιβάλλοντος από 18-84% (Fogg et al., 2004).

Τα τρία στάδια της γεωργικής πρακτικής κατά τα οποία ποσότητες φυτοπροστατευτικών ουσιών καταλήγουν στο έδαφος και στη συνέχεια στα επιφανειακά και υπόγεια νερά είναι: 1. η έγχυση και αραίωση του ΦΠ στο ψεκαστικό δοχείο, 2. ο ψεκασμός στον αγρό και 3. ο χειρισμός των υπολειμμάτων του ΦΠ που παραμένουν στα εσωτερικά και εξωτερικά τοιχώματα του ψεκαστικού δοχείου. Το 1<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> στάδιο ενέχουν τους σημαντικότερους κινδύνους πρόκλησης σημειακής ρύπανσης (Castillo et al., 2008). Ένα επιπλέον πρόβλημα χειρισμού αποβλήτων φυτοπροστατευτικών ουσιών, προκύπτει από τη λανθασμένη διαχείριση των κενών χρησιμοποιημένων δοχείων σκευασμάτων ΦΠ. Κάθε χρόνο, παράγονται παγκοσμίως πάνω από 1 δισεκατομμύριο δοχεία σκευασμάτων για τη φυτοπροστασία. Αν δεχτούμε ότι όλα αυτά τα δοχεία ξεπλένονται έστω μία φορά μετά τη χρήση τους, τότε η υπολογιζόμενη ποσότητα των υπολειμμάτων που υπάρχει στα νερά απόπλυσης είναι περίπου ίση με 500 ton/έτος. Επίσης, λαμβάνοντας υπ' όψη τη μεγάλη τοξικότητα που παρουσιάζουν ορισμένες ομάδες φυτοπροστατευτικών ουσιών, όπως τα καρβαμιδικά και τα οργανοφωσφορικά, προκύπτει ότι ο κίνδυνος για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον είναι μεγάλος (Μενκίσογλου-Σπυρούδη, 1998).

Άμβλυση του προβλήματος θα μπορούσε να επιτευχθεί με καλύτερη εκπαίδευση των ατόμων που εφαρμόζουν τις φυτοπροστατευτικές ουσίες, αλλά και με διατήρηση της καλής κατάστασης των ψεκαστικών μηχανημάτων. Εντούτοις, υπάρχει ένα ποσοστό απώλειας ποσοτήτων ΦΠ ουσιών το οποίο δεν μπορεί να αποφευχθεί. Γι' αυτό, απαιτείται ένα σχέδιο ορθής διαχείρισης των σημείων εκείνων στα οποία εκτελούνται οι πριν και μετά την εφαρμογή διαδικασίες, όπως η αραίωση και η απόπλυση. Συνήθως, τα σημεία αυτά συνδέονται απευθείας με αρδευτικά κανάλια και τάφρους, που οδηγούν σε μεγαλύτερους όγκους υδάτων (π.χ. λίμνες, θάλασσες) και φυσικά προσφέρουν περιορισμένες δυνατότητες προσρόφησης ιόντων και αποδόμησης μορίων φυτοπροστατευτικών ουσιών. Για τους λόγους αυτούς, κρίνεται αναγκαία η δημιουργία και χρήση νέων υλικών, πάνω στα οποία θα

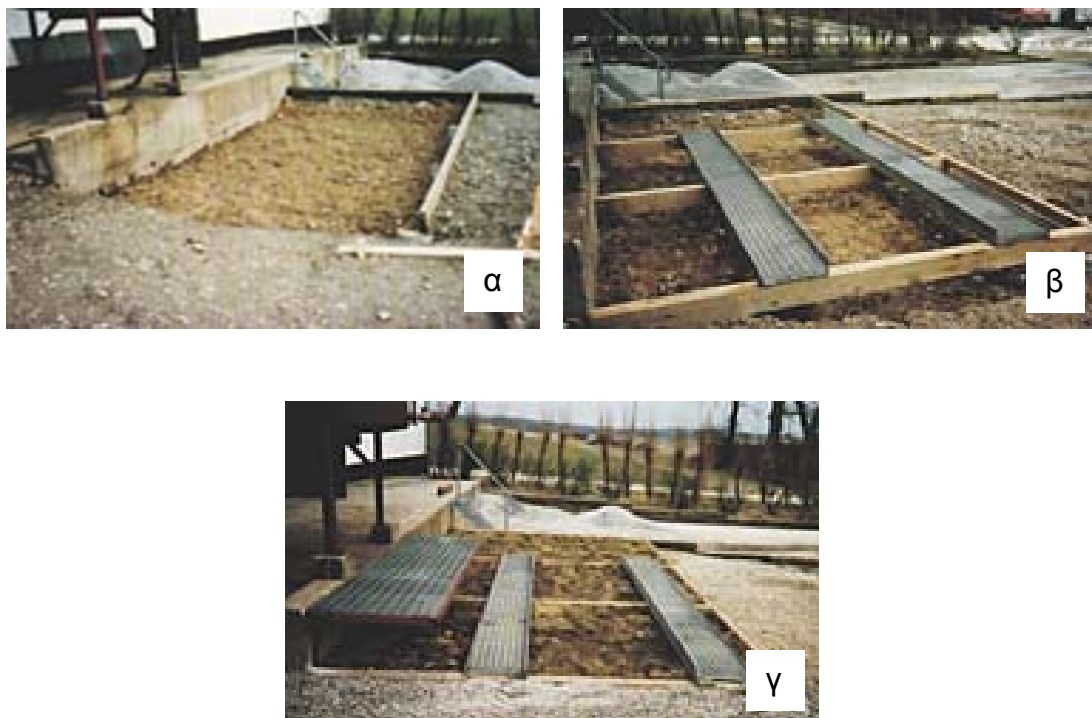
προετοιμάζονται τα ψεκαστικά διαλύματα, θα ξεπλένονται τα δοχεία που χρησιμοποιούνται και στα οποία θα εμποδίζονται οι απώλειες λόγω διάχυσης σταγονιδίων και διαρροών (drips and spillages), κατά την εφαρμογή του φυτοπροστατευτικού προϊόντος. Τα υλικά αυτά θα πρέπει να είναι εύχρηστα και να παρουσιάζουν χαμηλό εργαστηριακό και χρονικό κόστος. Μια εναλλακτική προσέγγιση διαχείρισης του προβλήματος της σημειακής ρύπανσης του περιβάλλοντος από οργανικές ξενοβιοτικές ουσίες, ένα σύστημα βιοπροφύλαξης (bioprophylaxis) (Corpora et al., 2007), αποτελεί η τεχνική των βιοκλινών (biobeds).

### 1.3.1 Βιοκλίνες (Biobeds)

Οι βιοκλίνες σχεδιάστηκαν στη Σουηδία από τους Torstensson (1994, 2000), Stenberg et al. (1994) και Torstensson and Castillo (1996a, 1996b, 1997, 1998) και χρησιμοποιούνται από το 1993, με χιλιάδες πρακτικές εφαρμογές ως σήμερα. Βιοκλίνες διαφόρων τύπων χρησιμοποιούνται επίσης στην Αγγλία, στην Ιταλία (Biomassed), στο Βέλγιο (Biofilters), στη Γαλλία (Phytobac and Biobac), στη Δανία και στη Λατινική Αμερική (Περού, Γουατεμάλα, Ελ Σαλβαδόρ), καθώς και σε άλλες χώρες όπως Η.Π.Α., Ολλανδία, Εσθονία, Λετονία, Πολωνία, Λιθουανία, Νορβηγία και Φινλανδία. Εργαστηριακές δοκιμές βιοκλινών έχουν πραγματοποιηθεί στο Βιετνάμ, στην Ουγκάντα, στην Ινδία, στη Σρι Λάνκα, στο Μαρόκο, στην Ακτή Ελεφαντοστού, στη Σενεγάλη και στην Πορτογαλία (Castillo et al., 2008). Στην Ελλάδα η έρευνα για τις βιοκλίνες βρίσκεται ακόμη σε πρωταρχικό στάδιο.

Σύμφωνα με τους Vischetti et al. (2004), η βιοκλίνη είναι ένα απλό σύστημα: μια τάφος στο έδαφος, η οποία γεμίζεται με οργανικό υλικό (συνήθως τύρφη), αναμιγμένο με έδαφος και καλυμμένο με γρασίδι. Ο κύριος σκοπός χρήσης μιας βιοκλίνης, είναι η μείωση της συγκέντρωσης των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον, μέσω της ισχυρής προσρόφησης των ιόντων στα οργανικά συστατικά του υποστρώματος και της ταχείας αποδόμησης των μορίων λόγω της μικροβιακής δραστηριότητας που αναπτύσσεται στη βιοκλίνη.

Στην τυπική μορφή τους, η οποία αναπτύχθηκε αρχικά στη Σουηδία, οι βιοκλίνες αποτελούνται από μια τάφρο στο έδαφος, βάθους 60cm, στο κάτω μέρος της οποίας τοποθετείται άργιλος (10cm). Στη συνέχεια, επάνω από την άργιλο τοποθετείται μίγμα από έδαφος, τύρφη και άχυρο σε αναλογία 25%:25%:50% v/v, αντίστοιχα. Τέλος, το μίγμα καλύπτεται από γρασίδι και συνήθως τοποθετούνται ράμπες για να μπορεί το ψεκαστικό μηχάνημα να σταθμεύσει επάνω στη βιοκλίνη (Εικόνα 1.2 και 1.3). Το πλάτος και το μήκος της τάφρου εξαρτώνται από το μέγεθος των μηχανημάτων, αλλά και από την αναμενόμενη χρήση του συστήματος (Fogg et al., 2001).



**Εικόνα 1.2** Σύστημα βιοκλίνης. Αρχικά δημιουργείται τάφρος βάθους 60cm. Στο κάτω μέρος της τοποθετείται στρώμα αργίλου πάχους 10cm (α). Στη συνέχεια, γύρω από την τάφρο προσαρμόζεται πλαίσιο και πάνω σε αυτό τοποθετούνται ράμπες (β). Τέλος, τοποθετείται μίγμα εδάφους, τύρφης και άχυρου σε αναλογία 25%:25%:50% v/v, αντίστοιχα, το οποίο καλύπτεται από γρασίδι (γ).



**Εικόνα 1.3** Ψεκαστικό μηχανήμα επάνω σε βιοκλίνη



**Εικόνα 1.4** Δοχείο που ξεπλένεται σε βιοκλίνη

### Τύποι βιοκλινών

*Lined Biobed.* Πρόκειται για μια διαφοροποιημένη σουηδική βιοκλίνη, καθώς ένα μη περατό επίστρωμα (τσιμέντο, πλαστικό, λινάτσα), τοποθετείται στο κατώτερο μέρος και απομονώνει το σύστημα από το έδαφος. Έτσι, είναι δυνατή η αποστράγγιση και η διοχέτευση των υγρών που καταλήγουν στη βιοκλίνη, σε ειδικά φρεάτια με τη βοήθεια ενός σωλήνα. Υλικά όπως άμμος, τοποθετούνται συνήθως κάτω από την άργιλο. Ο τύπος αυτός χρησιμοποιείται κυρίως στην Αγγλία.

*Unlined Biobed.* Σε αυτή την κατηγορία ανήκει η τυπική μορφή των σουηδικών βιοκλινών. Τα unlined biobeds χαρακτηρίζονται από απουσία του μη περατού επιστρώματος που διαχωρίζει τη βιοκλίνη από το έδαφος. Κατά συνέπεια δεν γίνεται αποστράγγιση του συστήματος (Castillo et al., 2008).

### Συστατικά βιοκλινών

Τα συστατικά που απαρτίζουν τις βιοκλίνες επιλέγονται έτσι ώστε να επιτυγχάνονται οι κατάλληλες συνθήκες προσρόφησης και αποδόμησης των ουσιών.

Πιο συγκεκριμένα, η *άργιλος* με τη χαμηλή περατότητά της και την υψηλή προσροφητική της ικανότητα χρησιμοποιείται ως επίστρωμα το οποίο μειώνει την διαρροή υγρών προς τα κάτω και αυξάνει το χρόνο που οι φυτοπροστατευτικές ουσίες παραμένουν στο σύστημα της βιοκλίνης (Castillo et al., 2008). Το *άχυρο* ευνοεί την ανάπτυξη μυκήτων και ενεργοποιεί ένζυμα που διασπούν τη λιγνίνη (λιγνινολυτικά ένζυμα), όπως υπεροξειδάσες της λιγνίνης και του μαγγανίου, επιταχύνοντας έτσι την αποδόμηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Το *έδαφος* συμμετέχει με την προσροφητική ικανότητά του και παρέχει επιπλέον μικροοργανισμούς αποδόμησης. Η *τύρφη* αυξάνει την προσροφητική ικανότητα και ρυθμίζει την υγρασία του συστήματος. Τέλος, το *γρασίδι* διατηρεί την κατάλληλη θερμοκρασία και υγρασία στο υπόστρωμα, για την ύπαρξη μικροβιακής δραστηριότητας. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί και ως μάρτυρας ύπαρξης διαρροών (Corrola et al., 2007).

Για να προσαρμοστεί το τυπικό μοντέλο βιοκλινών στα Μεσογειακά δεδομένα, είναι απαραίτητο να βρεθούν οργανικά μίγματα (βιομίγματα), τα οποία δρουν εξίσου καλά με αυτά που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά στην τυπική μορφή των βιοκλινών. Στην Ιταλία αναπτύσσεται η τεχνική των κλινών βιομάζας στις οποίες το οργανικό υλικό υποκαθίσταται από υποπροϊόντα αποβλήτων που προέρχονται από γεωργικές και βιομηχανικές διεργασίες (Vischetti et al., 2004). Επιπλέον, επειδή η τύρφη είναι ένα ακριβό και με μικρή διαθεσιμότητα υλικό, χρησιμοποιήθηκαν στέμφυλα, φλοιοί από εσπεριδοειδή και κομπόστα προερχόμενη από υπολείμματα κήπων και από αστικά απόβλητα. Οι κομπόστες αυτές είναι μια πηγή μικροοργανισμών με

καταβολική δραστηριότητα και παρουσιάζουν καλή ικανότητα κατακράτησης για τις φυτοπροστατευτικές ουσίες (Vischetti et al., 2006).

#### Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα των βιοκλινών

1) *Βιομίγμα (Biomixture)*. Χαρακτηριστικά του οργανικού μίγματος της βιοκλίνης, όπως η σύνθεση, η ομοιογένεια, η ηλικία και η θερμοκρασία επηρεάζουν σημαντικά την συγκράτηση και αποδόμηση των ουσιών στο σύστημα. Η σύνθεση του οργανικού μίγματος είναι καθοριστικός παράγοντας για την ποσότητα, τη δραστηριότητα καθώς και τη γενοτυπική και φαινοτυπική παραλλακτικότητα των μικροοργανισμών που διασπούν τις ουσίες και τους μεταβολίτες τους.

2) *Διαχείριση του νερού στη βιοκλίνη*. Ο υπερκορεσμός των βιοκλινών με νερό θα πρέπει να αποφεύγεται. Για το λόγο αυτό, όσον αφορά στις σουηδικές βιοκλίνες, συνίσταται η αποφυγή του ξεπλύματος των ψεκαστικών δοχείων επάνω σε αυτές. Ως εναλλακτική, προτείνεται τα δοχεία να ξεπλένονται στο χωράφι. Σε περιοχές με συχνές βροχοπτώσεις τα συστήματα βιοκλινών θα πρέπει να καλύπτονται. Είναι ευνόητο ότι ο κορεσμός με νερό, δημιουργώντας αναερόβιες συνθήκες, μειώνει τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών και αυξάνει την πιθανότητα μεταφοράς των ουσιών στα κατώτερα στρώματα της βιοκλίνης όπου ο κίνδυνος έκπλυσής τους είναι μεγαλύτερος (Castillo et al., 2008).

### **1.3.2 Κομποστοποίηση (Composting) - Κομπόστα (Compost)**

Όπως προαναφέρθηκε, οι κομπόστες είναι υλικά τα οποία μπορούν να αποτελέσουν τα οργανικά συστατικά σε ένα σύστημα βιοκλινών.

*Κομπόστα* είναι ένα μίγμα υλικών φυτικής και ζωικής προέλευσης σε ανάμιξη με ανόργανα υλικά, το οποίο πρέπει να είναι αρκετά σταθερό για αποθήκευση και εφαρμογή στο έδαφος, χωρίς να έχει οποιοσδήποτε ανεπιθύμητες περιβαλλοντικές επιπτώσεις και το οποίο αποτελεί το τελικό προϊόν της διαδικασίας της κομποστοποίησης.

*Κομποστοποίηση* είναι η εξειδικευμένη μορφή σταθεροποίησης αποβλήτων, κατά την οποία οι συνθήκες υγρασίας και αερισμού είναι τέτοιες

που εξασφαλίζουν την ταχεία ανάπτυξη υψηλών θερμοκρασιών (αναγκαία μέχρι 50°C), ευνοϊκών για την ανάπτυξη και επικράτηση θερμοφίλων μικροοργανισμών (Μπαλής, Γ.Π.Α Πανεπιστημιακές Παραδόσεις). Πρόκειται λοιπόν, για μια απλή διαδικασία αξιοποίησης της “πλεονάζουσας” βιομάζας (πρωτογενούς οργανικής ουσίας), με την μετατροπή της σε ενεργό οργανικό λίπασμα (κομπόστα). Οργανικά φυσικά υλικά συγκεντρώνονται, τεμαχίζονται και αφήνονται να χωνέψουν (να αποσυντεθούν) με τη βοήθεια μικροοργανισμών που υπάρχουν παντού στη φύση. Η ώριμη κομπόστα (Εικόνα 1.5), σε σχέση με την τύρφη, αποτελεί ένα άριστο βελτιωτικό της γονιμότητας του εδάφους (<http://oikologio.gr>).



**Εικόνα 1.5** Ωριμη κομπόστα έτοιμη για χρήση

#### Υλικά που μπορούν να κομποστοποιηθούν

Για να θεωρηθεί ένα στερεό μίγμα κατάλληλο για κομποστοποίηση θα πρέπει η περιεκτικότητά του σε ξηρή οργανική ουσία να ξεπερνά το 20%. Επιπλέον θα πρέπει να αποτελεί ικανοποιητική πηγή άνθρακα και αζώτου, έτσι ώστε να καλυφθούν οι ανάγκες των μικροοργανισμών. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται ορισμένα από τα οργανικά υλικά που μπορούν να κομποστοποιηθούν.

**Πίνακας 1.1** Οργανικά υλικά που μπορούν να κομποστοποιηθούν (Μπαλής, Γ.Π.Α Πανεπιστημιακές Παραδόσεις).

<b>ΠΗΓΕΣ</b>	<b>ΥΛΙΚΑ</b>
<b>Βιομηχανίες ξύλου</b>	Φλοιοί δέντρων, πριονίδια
<b>Απορρίμματα πόλεων</b>	Κλαδιά, φύλλα δεντροστοιχείων, οργανικό λίπασμα σκουπιδιών, λύματα βιολογικού καθαρισμού
<b>Υφαντουργεία</b>	Υπολείμματα βάμβακος, μαλλιού, λιναριού
<b>Καπνοβιομηχανίες</b>	Νεύρα φύλλων καπνού, τρίμματα καπνού
<b>Χαρτοβιομηχανίες</b>	Λύματα
<b>Βιομηχανίες τροφίμων</b>	Υπολείμματα φρούτων και λαχανικών, στέμφυλα οينوποίησης, απόβλητα σφαγείων
<b>Γεωργικές βιομηχανίες</b>	Υπολείμματα εκκοκκισμού βάμβακος, ελαιοπυρήνας, πυρηνόξυλο, ελαιόφυλλα, άχυρο, φλοιοί ρυζιού
<b>Γεωργικές εκμεταλλεύσεις</b>	Υπολείμματα καλλιεργειών, φύλλα και κλαδιά δενδροκομείων, κληματίδες
<b>Ζωοτεχνικές ομάδες</b>	Κοπριά ορνιθοτροφείων, χοιροστασιών, βουστασιών, στρωμνή
<b>Φυσικές πηγές</b>	Οργανικές αποθέσεις, λιγνίτης

Υλικά που θεωρούνται ακατάλληλα για κομποστοποίηση ή θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή, είναι τα κόπρανα ζώων γιατί είναι πιθανό να φέρουν παθογόνα, τα κρέατα και τα λίπη γιατί παρουσιάζουν αργή αποσύνθεση και προσελκύουν ζώα και ορισμένα αστικά ή βιομηχανικά απόβλητα, καθώς περιέχουν τοξικές ουσίες (βαρέα μέταλλα, βιοκτόνα, κ. ά.).

#### Παράγοντες που βελτιώνουν την κομποστοποίηση

Η τεχνική κατασκευής της κομπόστας πρέπει να ακολουθεί ένα βασικό κανόνα που αφορά στις ανάγκες των μικροοργανισμών που αποικοδομούν τα οργανικά υλικά κατά την κομποστοποίηση, σύμφωνα με τον οποίο αυτοί χρειάζονται ισορροπημένη τροφή, νερό, αέρα και θερμότητα. Η ισορροπημένη τροφή μεταφράζεται σε *ιδανική αναλογία άνθρακα/αζώτου* (C/N : 25-35/1), η οποία επιτυγχάνεται πρακτικά με κατασκευή του σωρού σε διαδοχικά στρώματα, πλούσια σε άνθρακα, π.χ. πριονίδι και πλούσια σε άζωτο π.χ. γρασίδι. Η ποσότητα αλλά και η ποιότητα των χρησιμοποιούμενων υλικών



πρέπει να λαμβάνονται σοβαρά υπ' όψη. Η προσθήκη ανόργανων συστατικών, (άμμος, μαρμαρόσκονη), εξειδικεύει το τελικό προϊόν για συγκεκριμένα εδάφη και καλλιέργειες. Με την προσθήκη νερού κατά τη δημιουργία του σωρού, αλλά και στη συνέχεια κάθε 10-15 ημέρες, διατηρείται η υγρασία που είναι απαραίτητη για τη διαβίωση και δραστηριοποίηση των μικροοργανισμών. Η άριστη σχετική υγρασία για την κομποστοποίηση είναι 50-60%. Για να αποφευχθεί το πλημμύρισμα του σωρού και κατά συνέπεια η απόπλυση των θρεπτικών συστατικών, φροντίζουμε αυτός να αναμοχλεύεται συχνά και να αποστραγγίζεται καλά. Επιπλέον, η υπερβολική υγρασία δυσκολεύει τον αερισμό του σωρού. Ο αερισμός της κομπόστας είναι πολύ σημαντικός, καθώς η ανεπάρκεια οξυγόνου έχει ως αποτέλεσμα τον πολλαπλασιασμό των αναερόβιων οργανισμών, οι οποίοι είναι ανεπιθύμητοι. Επίσης, αν ο αερισμός δεν είναι καλός, δεν δεσμεύεται το N σε οργανική μορφή και αυξάνονται οι απώλειές του. Ο αερισμός της κομπόστας επιτυγχάνεται με τακτικό ανακάτεμα των υλικών ή με δημιουργία αεραγωγών. Η θερμοκρασία είναι μια ακόμα βασική παράμετρος της κομποστοποίησης. Με δεδομένη την ύπαρξη της σωστής αναλογίας C/N, του καλού επιπέδου υγρασίας και του σωστού αερισμού, η θερμοκρασία του σωρού φτάνει στα επιθυμητά επίπεδα (τουλάχιστον 50 °C). Η υψηλή θερμοκρασία διατηρείται όσο διαρκεί η διαθεσιμότητα των θρεπτικών ουσιών και στη συνέχεια πέφτει σταδιακά, με αποτέλεσμα τη δημιουργία της ώριμης κομπόστας. Τέλος, η οξύτητα της κομπόστας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη διαδικασία της κομποστοποίησης. Το pH του σωρού πρέπει να παρακολουθείται και να διατηρείται μεταξύ 5,5 και 7,5 με την προσθήκη μικρών δόσεων ασβεστίου, όταν οι τιμές δείχνουν μια υπερβολικά όξινη κατάσταση. Στην περίπτωση πτώσης του pH σε τιμές κάτω από 5, αναστέλλεται η διαδικασία της κομποστοποίησης (<http://oikologio.gr/index.php?option>).

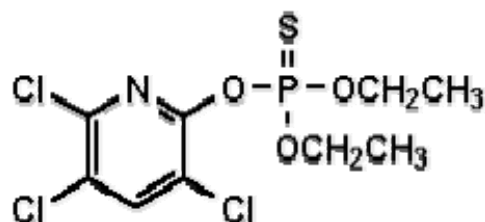
#### 1.4 Οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα

Τα οργανοφωσφορικά είναι η κατηγορία η οποία περιέχει τα περισσότερα εντομοκτόνα που κυκλοφορούν στη διεθνή αγορά. Πρόκειται για εστέρες του πεντασθενούς φωσφόρου, η πλειοψηφία των οποίων είναι φωσφορικοί,

φωσφοροθειοϊκοί, φωσφοροθειονικοί και φωσφοροθειολικοί εστέρες. Τα μέλη της ομάδας των οργανοφωσφορικών είναι υγρά με χαρακτηριστική οσμή, μέτρια έως σημαντική υδατοδιαλυτότητα και μέτρια τάση ατμών. Ορισμένα είναι πολύ πτητικά (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1991). Είναι εντομοκτόνα επαφής και ορισμένα είναι διασυστηματικά. Η εντομοκτόνος δράση τους εκδηλώνεται εντός λίγων λεπτών ή ωρών. Κάποια οργανοφωσφορικά είναι και ακαρεοκτόνα, νηματωδοκτόνα και μαλακιοκτόνα. Έχουν υπολειμματικότητα από μικρή έως σχετικά μεγάλη, ενώ ορισμένα είναι εκλεκτικά και ενδείκνυνται για προγράμματα ολοκληρωμένης καταπολέμησης. Ωστόσο, η οξεία τοξικότητά των περισσότερων οργανοφωσφορικών για τα θερμόαιμα είναι μεγάλη (Τζανακάκης, 1995).

Τα οργανοφωσφορικά δρουν στο κεντρικό νευρικό σύστημα των εντόμων ως αναστολείς της ακετυλοχολινεστεράσης (AChE), του ενζύμου που υδρολύει την ακετυλοχολίνη. Πιο συγκεκριμένα, με φωσφορυλίωση σχηματίζεται ισχυρός δεσμός του οργανοφωσφορικού εντομοκτόνου με την ενεργό θέση της AChE, παρεμποδίζοντας έτσι την υδρόλυση της ακετυλοχολίνης. Έτσι, δημιουργείται περίσσεια ακετυλοχολίνης η οποία προκαλεί πληθώρα νευρομεταδόσεων στους νευρώνες του κεντρικού νευρικού συστήματος. Τελικά, ο θάνατος του εντόμου επέρχεται έπειτα από υπερδιέγερση και παράλυση (Ware, 1989).

#### 1.4.1 Chlorpyrifos



**Chemical Name:** Chlorpyrifos

**Molecular Formula:** C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>PS

**IUPAC name:** O,O-diethyl O-(3,5,6-trichloro-2-pyridinyl) phosphorothioate

**Formulation:** κόκκοι, βρέξιμη σκόνη και γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα

**Πίνακας 1.2** Φυσικές ιδιότητες του chlorpyrifos (Extoxnet, 1996).

<b>ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ CHLORPYRIFOS</b>	
<b>Μοριακό βάρος</b>	350,62 g mol <sup>-1</sup>
<b>Σημείο βρασμού</b>	160°C
<b>Σημείο τήξης</b>	41,5-44 °C
<b>Πυκνότητα</b>	1,4 g/cm <sup>3</sup>
<b>Τάση ατμών</b>	2,5 mPa (25 °C)
<b>Συντελεστής κατανομής οκτανόλης / νερού</b>	Log $K_{ow}$ = 4,7-5,27
<b>Υδατοδιαλυτότητα</b>	1,4 mg/L (25 °C)
<b>Διαλυτότητα σε άλλους διαλύτες</b>	βενζένιο, ακετόνη, χλωροφόρμιο, διθειάνθρακας, διαιθυλαιθέρας, ξυλένιο, χλωρομεθυλένιο, μεθανόλη

Το chlorpyrifos είναι ένα οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο, ένας φωσφοροθειονικός εστέρας που περιέχει πυριδινικό δακτύλιο. Είναι μη διασυστημικό και δρα δια επαφής, στόματος ή ατμών. Χρησιμοποιείται ευρέως, τόσο στη γεωργική πρακτική όσο και στην αντιμετώπιση εχθρών υγειονομικής σημασίας. Χρησιμοποιείται στην αντιμετώπιση προνυμφών Noctuidae, κολεοπτέρων Galerucidae, Δίπτερων, κατσαριδών, ψύλλων, τερμιτών, μυρμηγκιών και ψειρών. Επιπλέον, χρησιμοποιείται και ως ακαρεοκτόνο. Εφαρμόζεται σε διάφορες καλλιέργειες, όπως βαμβάκι, καρυδιές, λαχανικά και καλλωπιστικά φυτά (Cáceres et al., 2007). Επίσης, χρησιμοποιείται απευθείας σε οικόσιτα ζώα για την αντιμετώπιση παρασίτων, καθώς και σε κτίρια και αποθηκευτικούς χώρους (EXTOXNET, 1996). Η χρήση του chlorpyrifos στις Η.Π.Α έχει περιοριστεί πλέον μόνο στην αντιμετώπιση τερμιτών και οικιακών εχθρών, καθώς πρόσφατες έρευνες απέδειξαν πως έχει αρνητικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία (EPA, 2000). Ωστόσο, στην Αυστραλία και στην Ευρώπη χρησιμοποιείται ακόμη ως εντομοκτόνο στη γεωργική πρακτική (Cattani et al., 2001, Coppola et al., 2007). Σύμφωνα με τον κανονισμό Νο 396/2005 της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα Μέγιστα Επιτρεπτά Όρια Υπολειμμάτων (MRLs) για το chlorpyrifos, σε

διάφορα διατροφικά είδη, κυμαίνονται από 0,01 έως 5 mg/kg (Regulation EC No 396/2005, Official Journal of the E.U).

#### 1.4.1.1 Τύχη του chlorpyrifos στο περιβάλλον

Αποδόμηση στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα: Ο χρόνος ημίσειας ζωής του chlorpyrifos στο έδαφος εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους και τις κλιματολογικές και εδαφολογικές συνθήκες. Η σταθερότητα του είναι μέτρια. Ο υδροφοβικός χαρακτήρας του chlorpyrifos ( $\text{Log } K_{ow} = 4,7$ ) (Racke et al., 1993), του προσδίδει την ιδιότητα να προσροφάται ισχυρά από το έδαφος, ενώ ο χρόνος ημίσειας ζωής του ποικίλει από 10 έως 120 ημέρες (Singh et al., 2003), και δύσκολα καταλήγει στα υπόγεια ύδατα. Η αποικοδόμησή του επιτελείται μέσω διαδικασιών χημικής υδρόλυσης και μικροβιακής διάσπασης, οι οποίες εξαρτώνται από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως το pH, η θερμοκρασία και το ποσοστό υγρασίας του εδάφους (Racke et al., 1993, Getzin, 1981, Racke et al., 1988, Racke et al., 1996). Ο κύριος μεταβολίτης του, το 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP), δεν προσροφάται ισχυρά και παρουσιάζει χημική σταθερότητα και μέτρια κινητικότητα στο έδαφος.

Αποδόμηση στα νερά: Παρατηρήθηκε ότι η ρύπανση σε ποτάμια και λίμνες μπορεί να φτάσει και να ξεπεράσει τα 4,3  $\mu\text{g/L}$ , όταν το chlorpyrifos εφαρμόζεται απευθείας σε υδάτινους όγκους για την αντιμετώπιση κουνουπιών ή όταν σημειώνεται απορροή από παρακείμενους αγρούς (Thomas and Nicholson, 1989, Richards and Baker, 1993, Wood and Stark, 2002). Η συγκέντρωση και η σταθερότητα του chlorpyrifos στα νερά εξαρτάται από τον τύπο του σκευάσματος. Η εξάτμιση είναι η κύρια οδός μείωσης της συγκέντρωσης της ουσίας στο νερό, ενώ η υδρόλυσή της είναι σταθερή σε νερά με όξινο έως ουδέτερο pH και αυξάνεται όταν το pH γίνεται αλκαλικό.

Αποδόμηση στα φυτά: Σε ορισμένα φυτά, όπως το μαρούλι εμφανίζονται φαινόμενα φυτοτοξικότητας από chlorpyrifos. Τα υπολείμματά του παραμένουν στη φυλλική επιφάνεια 10-14 ημέρες, ενώ έρευνες έχουν δείξει πως η ουσία και οι μεταβολίτες της συσσωρεύονται σε συγκεκριμένες καλλιέργειες (EXTOXNET, 1996).

#### 1.4.1.2 Τοξικολογικά στοιχεία για το chlorpyrifos

Το chlorpyrifos είναι μέτρια τοξικό στον άνθρωπο. Επηρεάζει το κεντρικό νευρικό σύστημα, το καρδιαγγειακό και το αναπνευστικό σύστημα. Επιπλέον, ερεθίζει το δέρμα και τα μάτια. Η απορρόφηση μέσω του δέρματος είναι περιορισμένη. Τα συμπτώματα που προκαλούνται στον ανθρώπινο οργανισμό από ουσίες που παρεμποδίζουν την χολινεστεράση είναι μούδιασμα, αίσθημα φαγούρας, αποπροσανατολισμός, πονοκέφαλος, ζάλη, ρίγος, ναυτία, στομαχικοί σπασμοί, εφίδρωση, περιορισμένη όραση, δύσπνοια και βραδυκαρδία. Σε υψηλές δόσεις προκαλούν λιποθυμία, σπασμούς ή ακόμη και θάνατο. Επαναλαμβανόμενη ή παρατεταμένη έκθεση σε οργανοφωσφορικά προκαλεί συμπτώματα όμοια με αυτά που προκαλεί η στιγμιαία έκθεση. Επιπλέον, έχουν αναφερθεί απώλεια μνήμης και συγκέντρωσης, σύγχυση, δυσκολίες στην ομιλία, μείωση αντανακλαστικών και αϋπνία. Από διάφορες έρευνες προκύπτει ότι το chlorpyrifos δεν επηρεάζει αρνητικά την αναπαραγωγή πειραματόζων όταν αυτά εκτίθενται σε δόσεις μέχρι 1,2 mg/kg/day. Ενδείξεις ότι το chlorpyrifos προκαλεί μεταλλάξεις τερατογενέσεις και καρκινογενέσεις δεν έχουν προκύψει. Το chlorpyrifos και οι κύριοι μεταβολίτες του αποικοδομούνται με γρήγορους ρυθμούς στο ανθρώπινο σώμα. Ο μεταβολισμός γίνεται μέσω των νεφρών. Σε αρουραίους αποβάλλεται με τα ούρα και τα περιττώματα. Έπειτα από παροχή τροφής με δόση Dursban σε αγελάδες, βρέθηκαν υπολείμματα της ουσίας στα περιττώματά τους αλλά όχι στα ούρα και στο γάλα (EXTOXNET, 1996).

#### 1.4.1.3 Οικολογικές επιδράσεις του chlorpyrifos

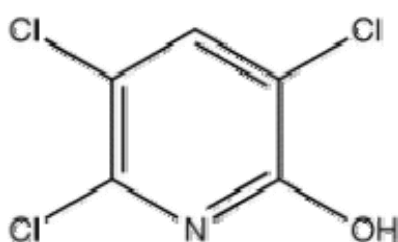
Το chlorpyrifos είναι μέτρια έως πολύ τοξικό στα πτηνά και μέτρια έως πολύ τοξικό στα ψάρια του γλυκού νερού, στα υδρόβια ασπόνδυλα και στους θαλάσσιους οργανισμούς. Από μελέτες σχετικές με την ανάλυση επικινδυνότητας (risk assessment), προκύπτει ότι ο κίνδυνος για τα ασπόνδυλα και κυρίως τα οστρακοειδή, είναι εξαιρετικά μεγάλος (Giesy et al., 1999). Η υπολειμματικότητά του chlorpyrifos σε ορισμένα εδάφη, έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση τοξικότητας σε οργανισμούς-μη στόχους, όπως

θηλαστικά (Zhao et al., 2006) και μικροοργανισμούς (Martinez et al., 1992). Επίσης, φαινόμενα οξείας τοξικότητας παρουσιάζονται και σε μέλισσες, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι το chlorpyrifos βιοσυσσωρεύεται διαμέσου της τροφικής αλυσίδας (EXTOXNET, 1996).

#### 1.4.1.4 Χρήσεις - εφαρμογές του chlorpyrifos

Το chlorpyrifos (Dursban 480EC, υγρό γαλακτωματοποιήσιμο), χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση μυζητικών και μασητικών εντόμων. Σε καλλιέργειες εσπεριδοειδών (πορτοκάλια, λεμόνια, μανταρίνια, γκρέιπ φρούτ), για την αντιμετώπιση ψευδόκοκκου, κόκκινης ψώρας, μαύρης ψώρας, θριπών και μελίγκρας και σε καλλιέργειες μηλοειδών και πυρηνοκάρπων για την αντιμετώπιση ψώρας, βαμβακάδας, φυλλοδέτη, καρπόκαψας, θριπών και μελίγκρας, η συνιστώμενη δόση εφαρμογής είναι 100-125 cm<sup>3</sup> ανά 100 L νερού. Σε καλλιέργειες λαχανικών, πατάτας και βαμβακιού η συνιστώμενη δόση εφαρμογής είναι 200-250 cm<sup>3</sup> ανά στρέμμα. Σε κάθε περίπτωση, η εφαρμογή γίνεται 1-2 φορές ανά καλλιεργητική περίοδο (Dow AgroSciences, Technical bulletin).

#### 1.4.2 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP)



**Chemical Name:** 3,5,6-trichloro-2-pyridinol

**Molecular Formula:** C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>NO

**M.B:** 198, 43

Το 3,5,6-trichloro-2-pyridinol (TCP), είναι ο κύριος μεταβολίτης του chlorpyrifos (Racke, 1993). Παρουσιάζει αντιμικροβιακή δράση και η αύξηση της συγκέντρωσής του περιορίζει τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών που αποικοδομούν το chlorpyrifos (Racke et al., 1988, Singh and Walker, 2006). Στην πραγματικότητα, συχνά οι δυο ουσίες υπάρχουν ως μίγμα στα σημεία ρύπανσης, αλληλεπιδρώντας μεταξύ τους, ανάλογα με τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες. Επιπλέον, η κινητικότητα, η βιοδιαθεσιμότητα και η τοξικότητα της μητρικής ουσίας μπορεί να διαφέρουν από αυτές του μεταβολίτη (Megharaj et al., 2003, Singh et al., 2003). Το TCP μπορεί να διασπαστεί περαιτέρω στην ουσία 3,5,6-trichloro-2-methoxy pyridine (TMP) (Devashis and Kole, 2005).

## 1.5 Τριαζίνες

Οι τριαζίνες ανήκουν στην ομάδα ζιζανιοκτόνων που αναστέλλουν τη φωτοσύνθεση στο Φωτοσύστημα II. Διακρίνονται αρχικά σε συμμετρικές και ασύμμετρες τριαζίνες, ανάλογα με τη θέση των ατόμων N στον τριαζινικό δακτύλιο. Οι συμμετρικές τριαζίνες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες, ανάλογα με τον υποκαταστάτη στη θέση 2:

- α) χλωροτριαζίνες (-Cl) με κατάληξη -zine
- β) θειαλκυλο-τριαζίνες (-SR) με κατάληξη -trine
- γ) μεθοξυ-τριαζίνες (-OCH<sub>3</sub>) με κατάληξη -ton.

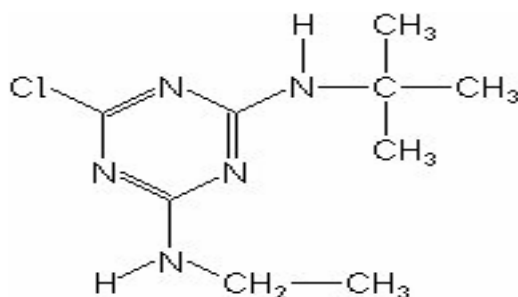
Οι χλωροτριαζίνες κατά τη χημική τους διάσπαση σε όξινα εδάφη, χάνουν το Cl, το οποίο αντικαθίσταται από ένα υδροξύλιο και μετατρέπονται σε υδροξυτριαζίνες που είναι περισσότερο υδατοδιαλυτές, αυξάνοντας έτσι τον κίνδυνο έκπλυσής τους. Σε εδάφη με ουδέτερο ή αλκαλικό pH, όπου ευνοείται η βακτηριακή δραστηριότητα, οι τριαζίνες υπόκεινται σε αντιδράσεις N-απαλκυλίωσης από τους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα να διασπάται πλήρως ο τριαζινικός αρωματικός τους δακτύλιος (Καρπούζας, 2003).

Οι τριαζίνες προσροφούνται από τα ορυκτά της αργίλου και μεταβολίζονται από τους μικροοργανισμούς του εδάφους με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωσή τους στο εδαφικό διάλυμα και να περιορίζεται η κίνηση τους προς τα κατώτερα εδαφικά στρώματα.

Ο τρόπος δράσης των τριαζινών βασίζεται στο μπλοκάρισμα της μεταφοράς της ενέργειας του ηλιακού φωτός στο Φωτοσύστημα II, με διακοπή της αλυσίδας μεταφοράς ηλεκτρονίων. Έτσι, η ενέργεια διοχετεύεται προς άλλες κατευθύνσεις. Πιο συγκεκριμένα, η ενέργεια μπορεί να διοχετευτεί υπό μορφή φθορισμού, ο οποίος είναι πολύ έντονος όταν αναστέλλεται η φωτοσύνθεση. Η ενέργεια μπορεί επίσης να μεταφερθεί στο μοριακό οξυγόνο και να το μετατρέψει σε ενεργό οξυγόνο, θανατηφόρο για τα κύτταρα. Υπό φυσιολογικές συνθήκες, το ενεργό οξυγόνο απορροφάται από το β-καροτένιο, όμως οι υπερβολικές ποσότητες που παράγονται έπειτα από τη δράση των τριαζινών δεν είναι δυνατό να απορροφηθούν και τελικά οξειδώνουν τα λιπαρά οξέα, άλλα συστατικά των μεμβρανών και τις χρωστικές. Οι οξειδωτικές αντιδράσεις μπορεί να προκληθούν και από τις ρίζες χλωροφύλλης που σχηματίζονται λόγω αναστολής της ροής ηλεκτρονίων στο Φωτοσύστημα II (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1991).

Ορισμένα από τα κυριότερα μέλη της ομάδας των τριαζινών ζιζανιοκτόνα είναι τα atrazine, terbuthylazine, cyanazine, simazine, terbutryne, prometryne, metribuzine, simetryne, terbumeton, prometon, κ.ά.

### 1.5.1 Terbuthylazine



**Chemical Name:** Terbuthylazine

**Molecular Formula:** C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ClN<sub>5</sub>

**IUPAC name:** *N*<sup>2</sup>-tert-butyl-6-chloro-*N*<sup>4</sup>-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine



**Πίνακας 1.3** Φυσικές ιδιότητες του terbuthylazine (<http://sitem.herts.ac.uk>)

<b>ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ TERBUTHYLAZINE</b>	
<b>Μοριακό βάρος</b>	229,71 g/mol
<b>Σημείο τήξης</b>	178 °C
<b>Πίεση ατμών</b>	0,15 mPa (25 °C)
<b>Συντελεστής κατανομής οκτανόλης / νερού</b>	Log $K_{ow}$ = 3,21 (pH=7, 20 °C)
<b>Υδατοδιαλυτότητα</b>	8,5 mg/L (20 °C)
<b>Διαλυτότητα σε άλλους διαλύτες</b>	ακετόνη, αιθανόλη, n-οκτανόλη, n-εξάνιο (20 °C)
<b>Koc (Organic-Carbon Sorption Constant)</b>	220 (mL/g)

Το terbuthylazine είναι ένα προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που ανήκει στις χλωροτριαζίνες, μια υποομάδα των τριαζινών και αρχικά εισήχθη ως υποκαταστάτης της ατραζίνης (Guzzella et al., 2003). Απορροφάται από τις ρίζες των φυτών, αναστέλλει την αντίδραση Hill και την απορρόφηση CO<sub>2</sub> κατά τη φωτοσύνθεση. Χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων και παρουσιάζει άμεση επίδραση και εκλεκτικότητα (Cabregra et al., 2007). Εκτός από ζιζανιοκτόνο, δρα και σαν μικροβιοκτόνο. Χρησιμοποιείται ως ζιζανιοκτόνο σχεδόν σε όλες τις ευρωπαϊκές χώρες, στην Αυστραλία και στη Νέα Ζηλανδία (<http://sitem.herts.ac.uk>). Στις Η.Π.Α η χρήση του περιορίζεται στη μικροβιοκτόνο και μικροβιοστατική δράση του, για την αντιμετώπιση μυκήτων, βακτηρίων και άλγεων που βρίσκονται σε πηγές, σιντριβάνια, ενυδρεία, διακοσμητικές λίμνες, κ.ά. Καθώς δεν υπάρχουν εγκεκριμένα σκευάσματα που εφαρμόζονται σε διατροφικά προϊόντα, δεν παρατηρείται έκθεση στο terbuthylazine μέσω της ανθρώπινης διατροφής (EPA, 1995). Σύμφωνα με τον κανονισμό No 396/2005 της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα Μέγιστα Επιτρεπτά Όρια Υπολειμμάτων (MRLs) για το terbuthylazine, σε διάφορα διατροφικά είδη, κυμαίνονται από 0,05 έως 0,1 mg/kg. Πιο συγκεκριμένα, για όλες τις κατηγορίες διατροφικών ειδών ισχύει η τιμή 0,05, εκτός από τα εσπεριδοειδή, τα μηλοειδή, τα σταφύλια, τις πατάτες, το καλαμπόκι, το σόργο, τα φασόλια,

τον αρακά, τα έλαια σπόρων και φρούτων και ορισμένα μπαχαρικά για τα οποία ισχύει η τιμή 0,1 (Official Journal of the E.U, 2005).

Η συμπεριφορά των προϊόντων μεταβολισμού των τριαζινών είναι ελάχιστα γνωστή και το ενδιαφέρον για τη σταθερότητα, την κινητικότητα και την τοξικότητα που παρουσιάζουν, υπήρξε συνεχώς αυξανόμενο κατά τα τελευταία έτη (Adams and Thurman, 1991, Thurman et al., 1992, Squillace et al., 1993). Ο σχηματισμός των μεταβολιτών οφείλεται κυρίως σε βιοχημικές διεργασίες όπως απαλκυλίωση, απαμίνωση, υδροξυλίωση, αποχλωρίωση και διάσπαση του τριαζινικού αρωματικού δακτυλίου. Ο σχηματισμός μεταβολιτών δεν σημαίνει πάντα ύπαρξη χαμηλότερης φυτοτοξικότητας (Guzzella et al., 2003). Τα πιο σημαντικά προϊόντα μικροβιακής αποδόμησης του terbutylazine, στο έδαφος και στα υπόγεια και επιφανειακά νερά, είναι οι μεταβολίτες που προκύπτουν έπειτα από αντιδράσεις απαλκυλίωσης (Papadopoulos et al., 2007). Ο κύριος μεταβολίτης της ουσίας είναι το terbutylazine - desethyl (*N*<sup>2</sup>-tert-butyl-6-chloro-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (Navarro et al., 2000). Οι μεταβολίτες του terbutylazine που προκύπτουν από απαλκυλίωση και υδροξυλίωση, καθώς και η μητρική ουσία, έχουν ανιχνευθεί στα υπόγεια ύδατα και θεωρούνται ουσίες επικίνδυνες για τους υδρόβιους οργανισμούς (Cabrera et al., 2008). Τα προϊόντα απαλκυλίωσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα και υπολειμματική δράση από τις μητρικές τους ουσίες (Guzzella et al., 2003).

#### 1.5.1.1 Τοξικολογικά στοιχεία για το terbutylazine

Το terbutylazine σύμφωνα με τον WHO ανήκει στην κατηγορία των ουσιών που δεν είναι επικίνδυνες όταν χρησιμοποιούνται ορθά. Η EPA την ταξινομεί στην τρίτη από τις τέσσερις κατηγορίες τοξικότητας (Toxicity Category III), καθώς παρουσιάζει σχετικά χαμηλή οξεία τοξικότητα, είναι μέτρια ερεθιστικό για τα μάτια και ελάχιστα ερεθιστικό για το δέρμα. Επιπλέον, έχει υπολογιστεί ότι η βιοσυγκέντρωση στα οστρακοειδή είναι χαμηλή, όπως και η βιοσυσωρευση (<http://sitem.herts.ac.uk>).

Από μελέτες σε αρουραίους και κουνέλια δεν προκύπτουν ενδείξεις για μεταλλαξογόνο ή καρκινογόνο δράση του terbutylazine και δεν

παρατηρούνται επιπτώσεις στην ανάπτυξη και στην αναπαραγωγή. Ωστόσο, από ορισμένες έρευνες αντλούνται στοιχεία για καρκινογένεσις σε πειραματόζωα έπειτα από έκθεση σε δόσεις που προκαλούν υψηλή τοξικότητα, καθώς και στοιχεία για επιδράσεις στην αναπαραγωγή και στην ανάπτυξη. Όσον αφορά στον άνθρωπο, το terbutylazine κατηγοριοποιείται στο Group D των καρκινογόνων ουσιών, καθώς δεν έχει αποδειχθεί καρκινογένεση (EPA, 1995).

#### 1.5.1.2 Περιβαλλοντική τύχη και οικολογικές επιπτώσεις

Το terbutylazine είναι μια ουσία που δεν υδρολύεται και δεν φωτοδιασπάται σε μεγάλο βαθμό. Στα νερά αποδομείται πολύ αργά υπό αερόβιες συνθήκες και παρουσιάζει μεγάλη υπολειμματική διάρκεια. Δεν έχει παρατηρηθεί τοξικότητα στα πτηνά και στα θηλαστικά, ενώ είναι μέτρια τοξικό για τα ψάρια και μέτρια έως πολύ τοξικό για τα αμφίβια. Η φυτοτοξικότητα της ουσίας για τα υδρόβια φυτά δικαιολογείται από το γεγονός ότι αυτή ανήκει στην ομάδα των τριαζινών (EPA, 1995).

#### 1.5.1.3 Χρήσεις - εφαρμογές του terbutylazine

Το terbutylazine (Axion Puro 50SC, συμπυκνωμένο εναιώρημα), είναι προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο με υπολειμματική δράση για την αντιμετώπιση πλατύφυλλων και ορισμένων αγρωστωδών ζιζανίων στο καλαμπόκι. Η συνιστώμενη δόση εφαρμογής είναι 150 cm<sup>3</sup> ανά στρέμμα για ελαφρά εδάφη και 200 cm<sup>3</sup> ανά στρέμμα για τα μέσης έως βαριάς σύστασης εδάφη. Ο ψεκασμός γίνεται με 30-50 L νερού ανά στρέμμα (BASF, Technical bulletin).

### 1.6 Ερευνητικοί σκοποί

Οι βιοκλίνες αποτελούν μια εναλλακτική προσέγγιση στη λύση του προβλήματος της διαχείρισης αποβλήτων που προέρχονται από τη χρήση

φυτοπροστατευτικών ουσιών. Ωστόσο, ο αριθμός των στοιχείων που προκύπτουν από τη διεθνή βιβλιογραφία είναι σχετικά περιορισμένος όσον αφορά στις χώρες της Μεσογείου. Επιπλέον, τόσο το chlorpyrifos όσο και το terbutylazine είναι ουσίες που χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη γεωργική πρακτική και η περιβαλλοντική τους τύχη αξίζει ιδιαίτερης προσοχής, καθώς το πρώτο παρουσιάζει τοξικές επιδράσεις σε οργανισμούς μη-στόχους, ενώ το δεύτερο θεωρείται ρυπαντής των υπόγειων υδάτων αφού παρατηρείται συχνά σε αυτά. Όλα τα παραπάνω αποτέλεσαν το έναυσμα για την έναρξη της παρούσας ερευνητικής εργασίας της οποίας οι βασικοί στόχοι ήταν:

1. Η μελέτη της διάσπασης του chlorpyrifos και του terbutylazine σε εδαφικά και οργανικά υποστρώματα, αποτελούμενα από διάφορες αναλογίες εδάφους, κομπόστας προερχόμενης από υποπροϊόντα εκκόκκισης βάμβακος και άχυρου.
2. Η μελέτη της πορείας του κύριου μεταβολίτη του chlorpyrifos στα διάφορα υποστρώματα.
3. Ο προσδιορισμός του βαθμού προσρόφησης και εκρόφησης των δύο ουσιών σε διάφορα οργανικά υποστρώματα.

## 2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 2.1 Γενικά

Το πειραματικό μέρος της διατριβής οργανώθηκε σε δύο ξεχωριστά βασικά τμήματα. Κατά το πρώτο (Πείραμα 1), μελετήθηκε η αποδόμηση του terbuthylazine (TA) και του chlorpyrifos (CP) σε διαφορετικά υποστρώματα (έδαφος, μίγματα εδάφους-κομπόστας και μίγμα εδάφους-κομπόστας-άχυρου), καθώς και η πορεία σχηματισμού του κύριου μεταβολίτη του CP 3,5,6 trichloro-pyridinol (TCP). Το Πείραμα 1 αποτέλεσαν τέσσερα επιμέρους πειράματα. Κατά τα πειράματα 1a και 1b μελετήθηκε η αποδόμηση του TA, έπειτα από φορτίσεις των υποστρωμάτων σε ένα χαμηλό και ένα υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης, αντίστοιχα. Κατά τα πειράματα 1c και 1d μελετήθηκε η αποδόμηση του CP έπειτα από φορτίσεις σε ένα χαμηλό και ένα υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης, καθώς και η πορεία σχηματισμού του μεταβολίτη TCP.

Στο δεύτερο βασικό τμήμα του πειραματικού μέρους (Πείραμα 2), διερευνήθηκε ο βαθμός προσρόφησης (Πειράματα 2b και 2c) και εκρόφησης (Πειράματα 2d και 2e) του TA και CP, αφού πρώτα προσδιορίστηκε ο χρόνος ισορροπίας τους (equilibration time), όπως περιγράφεται παρακάτω (Πείραμα 2a).

### 2.2 Προέλευση υλικών

Για τα πειράματα αποδόμησης και προσρόφησης του terbuthylazine και του chlorpyrifos χρησιμοποιήθηκαν διάφορες αναλογίες εδάφους, κομπόστας και άχυρου. Η κομπόστα που χρησιμοποιήθηκε προερχόταν από άχρηστα υποπροϊόντα εκκόκκισης βάμβακος, τα οποία διατέθηκαν από την εταιρία Εκκοκκιστήρια Θεσσαλίας Α.Ε του Ομίλου ΑΚΚΑ. Η κομποστοποίηση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, στα πλαίσια της μεταπτυχιακής διατριβής του Ι. Μ. Γεωργιάδη. Το έδαφος προερχόταν από αγροτεμάχιο σε αγρανάπαυση,

του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, στο Βελεστίνο Μαγνησίας. Το άχυρο προερχόταν από καλλιέργεια σιτηρών.

## 2.3 Πειράματα και μετρήσεις

### 2.3.1 Χαρακτηριστικά υλικών και διαφόρων υποστρωμάτων

#### α) Η κομπόστα

Σύμφωνα με αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Π.Θ. (Πίνακας 2.1α) και στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του ΕΘ.Ι.ΑΓ.Ε στη Λυκόβρυση Αττικής (Πίνακας 2.1β) και στο η κομπόστα είχε τα εξής χαρακτηριστικά.

**Πίνακας 2.1α** Χαρακτηριστικά κομπόστας.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΟΜΠΟΣΤΑΣ	ΤΙΜΕΣ
Σχετική περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Ο.Μ%)	15,2%
Οργανικός άνθρακας (Ο.С%)	8,2%
Άζωτο (N)	1,5%
Σχέση C/N	5,5
pH	6,54

**Πίνακας 2.1β** Χαρακτηριστικά κομπόστας.

ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΟΜΠΟΣΤΑΣ	ΤΙΜΕΣ
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	2,584 ms/cm
Υγρασία	41,8 %
Φώσφορος (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	223,6 mg/100g
Κάλιο (K <sub>2</sub> O)	0,27 %
Μαγνήσιο (MgO)	0,552 %
Ασβέστιο (CaO)	4,39 %
Σίδηρος (Fe)	0,15 %
Ψευδάργυρος (Zn)	45,3 ppm
Μαγγάνιο (Mn)	324 ppm
Βόριο (B)	12 ppm
Χαλκός (Cu)	10,9 ppm

### Μέτρηση οργανικής ουσίας

Ο προσδιορισμός της οργανικής ουσίας για την κομπόστα και για το μίγμα έδαφος+compost 50/50 v/v, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της υγρής καύσης (Σακελλαριάδης, 1992). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, μέσω δύο διαδοχικών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, προσδιορίζεται ο οργανικός άνθρακας (O.C%) της κομπόστας ή του μίγματος. Αρχικά, γνωστή ποσότητα διχρωμικού καλίου ( $K_2Cr_2O_7$ ) έρχεται σε επαφή με συγκεκριμένη ποσότητα κομπόστας ή μίγματος. Ένα μέρος της ποσότητας του  $K_2Cr_2O_7$  αντιδρά με το σύνολο της ποσότητας του οργανικού άνθρακα του μίγματος, ενώ η περίσσεια του  $K_2Cr_2O_7$  προσδιορίζεται με ογκομέτρηση με διάλυμα θειικού σιδήρου ( $FeSO_4$ ). Το ποσοστό της οργανικής ουσίας (O.M%) προσδιορίστηκε από την εξίσωση:

$$O.M \% = (O.C\%) / 0,54 \quad (2.1)$$

Για την κομπόστα υπολογίστηκε O.C%=8,2 και O.M%=15,2 (Πίνακας 2.1α) και για το μίγμα έδαφος+compost 50/50 v/v υπολογίστηκε O.C%=5,5 και O.M%=10,2.

### β) Το έδαφος και τα άλλα υποστρώματα

#### Προσδιορισμός υδατοχωρητικότητας εδάφους και των άλλων υποστρωμάτων

Ορισμένη ποσότητα (20g) φρεσκοκοσκινισμένου εδάφους ζυγίστηκε και τοποθετήθηκε σε γυάλινο χωνί εντός του οποίου είχε προηγουμένως τοποθετηθεί διπλωμένο διηθητικό χαρτί. Το βάρος του χωνιού με το διηθητικό χαρτί και το έδαφος καταγράφηκε και στη συνέχεια το έδαφος διαβράχθηκε με απεσταγμένο νερό επανειλημμένα, ώστε να διασφαλιστεί ο κορεσμός του με νερό. Η ελεύθερη επιφάνεια του χωνιού καλύφθηκε με πλαστικό σακουλάκι για να αποφευχθούν οι απώλειες νερού λόγω εξάτμισης και το σύστημα αφέθηκε να στραγγίσει την περίσσεια του νερού για 12-14 ώρες. Στη συνέχεια, το χωνί με το έδαφος και το διηθητικό χαρτί ζυγίστηκαν και η υδατοχωρητικότητα του εδάφους προσδιορίστηκε σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$WHC = \frac{(B - X) + (W_2 - W_1)}{X} * 100 \% \quad (2.2)$$

WHC: η υδατοχωρητικότητα του εδάφους

$B$ : το βάρος του εδάφους που προστέθηκε στο χωνί (20g)

$X$ : το ξηρό βάρος του εδάφους που προστέθηκε στο χωνί

$W_1$ : το βάρος του χωνιού με το έδαφος και το διηθητικό χαρτί πριν κατακλυστεί με νερό

$W_2$ : το βάρος του χωνιού με το έδαφος και το διηθητικό χαρτί μετά την κατάκλιση και τη στράγγιση.

Στη συνέχεια, ο προσδιορισμός της ποσότητας του νερού που πρέπει να προστεθεί σε έδαφος γνωστής υγρασίας, ώστε να προσαρμοστεί η υγρασία του εδάφους σε ορισμένο ποσοστό της υδατοχωρητικότητας του εδάφους, έγινε με τη χρήση του παρακάτω τύπου:

$$B_x = \frac{B}{1 + MC} \times \left(1 + WHC \times \frac{x}{100}\right) \quad (2.3)$$

$B_x$ : το βάρος του εδάφους με προσαρμοσμένη τη σχετική υγρασία στο  $x\%$

$B$ : το βάρος του εδάφους με σχετική υγρασία  $MC$

$MC$ : η σχετική υγρασία του εδάφους

$WHC$ : η υδατοχωρητικότητα του εδάφους

$x$ : το ποσοστό της υδατοχωρητικότητας στο οποίο προσαρμόζεται η σχετική υγρασία.

Η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε και για τη μέτρηση της υδατοχωρητικότητας των διαφόρων μιγμάτων εδάφους, κομπόστας και άχυρου, σε αναλογίες που αντιστοιχούν στις μεταχειρίσεις (υποστρώματα) των πειραμάτων, όπως αυτές αναφέρονται στην παράγραφο 2.3.2. Σε κάθε περίπτωση η μέτρηση επαναλήφθηκε τρεις φορές και λήφθηκε υπ' όψη ο μέσος όρος. Οι τιμές της υδατοχωρητικότητας για τα υποστρώματα που χρησιμοποιήθηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.



**Πίνακας 2.2** Υδατοχωρητικότητα των υποστρωμάτων που μελετήθηκαν και υγρασία που αντιστοιχεί στο 40% της υδατοχωρητικότητας.

ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΥΔΑΤΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ (WHC) g νερού / 100 g υποστρώματος	40% WHC
Έδαφος	78,19	31,23
Έδαφος+compost 50/50 v/v	112,93	45,17
Έδαφος+compost 75/25 v/v	105,65	42,26
Έδαφος+compost+άχυρο 50/25/25 v/v	109,74	43,90

Προσδιορισμός pH του εδάφους και των άλλων υποστρωμάτων

Το pH προσδιορίστηκε σε διάλυμα εδάφους-νερού σε αναλογία 1:2,5 (β/ο), το οποίο αναδεύτηκε πολύ καλά και έπειτα αφέθηκε σε ηρεμία. Πιο συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκαν 10g αεροξηραμένου εδάφους και 25mL νερού. Η μέτρηση του pH έγινε άμεσα στο διάλυμα που προέκυψε, υπό συνεχή ανακίνηση του μίγματος με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα, σε πεχάμετρο υψηλής ευκρίνειας με συνδυασμένο ηλεκτρόδιο. Η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε και για τα υπόλοιπα υποστρώματα. Οι τιμές pH που προσδιορίστηκαν για τα υποστρώματα μελέτης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.

**Πίνακας 2.3** Τιμές pH που μετρήθηκαν για τα διάφορα υποστρώματα.

ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΤΙΜΕΣ pH
Έδαφος	8,57
Έδαφος+compost 50/50 v/v	7,53
Έδαφος+compost 75/25 v/v	7,81
Έδαφος+compost+άχυρο 50/25/25 v/v	7,76

Προσδιορισμός υγρασίας του εδάφους και των άλλων υποστρωμάτων

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας των υποστρωμάτων, περίπου 10 g εδάφους μεταφέρθηκαν σε αλουμινένιο δοχείο γνωστού βάρους και το συνολικό βάρος καταγράφηκε. Έπειτα, το δοχείο αφέθηκε σε φούρνο στους

120 °C για 12-14 ώρες. Μετά το διάστημα αυτό το δείγμα επαναζυγίστηκε και η υγρασία προσδιορίστηκε με τη βοήθεια του παρακάτω τύπου:

$$MC = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_{cont}} \times 100 \% \quad (2.4)$$

MC: η σχετική υγρασία του εδάφους

W<sub>1</sub>: το βάρος του δοχείου με το έδαφος πριν την ξήρανση

W<sub>2</sub>: το βάρος του δοχείου με το έδαφος μετά την ξήρανση

W<sub>cont</sub>: το βάρος του δοχείου.

Οι τιμές της σχετικής υγρασίας που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.4.

**Πίνακας 2.4** Τιμές υγρασίας που μετρήθηκαν για τα διάφορα υποστρώματα.

ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΤΙΜΕΣ ΣΧΕΤΙΚΗΣ ΥΓΡΑΣΙΑΣ (MC)
Έδαφος	4,26%
Έδαφος+compost 50/50 v/v	3,45%
Έδαφος+compost 75/25 v/v	3,22%
Έδαφος+compost+άχυρο 50/25/25 v/v	3,33%

#### Χαρακτηριστικά εδάφους

Τα χαρακτηριστικά του εδάφους μελετήθηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Πιο συγκεκριμένα, προσδιορίστηκε η μηχανική σύσταση του εδάφους (άμμος 38%, ιλύς 25%, άργιλος 37%), και το ποσοστό της οργανικής ουσίας (O.M=1,50%).

#### **2.3.2 Πείραμα 1: Μελέτη αποδόμησης του terbutylazine (TA) και του chlorpyrifos (CP) σε διαφορετικά υποστρώματα**

Σκοπός των τεσσάρων πρώτων πειραμάτων αποδόμησης (Πειράματα 1a, 1b, 1c, 1d) ήταν η διερεύνηση της επίδρασης των διαφορετικών αναλογιών μιγμάτων εδάφους-κομπόστας-άχυρου, στη διάσπαση των παραπάνω

μορίων. Επιπλέον, μελετήθηκε η πορεία του κύριου μεταβολίτη του chlorpyrifos, του 3,5,6 trichloro-pyridinol (TCP).

Αρχικά επιλέχθηκαν τα εξής πέντε υποστρώματα, ως διαφορετικές μεταχειρίσεις των πειραμάτων:

- ⇒ 1<sup>η</sup> μεταχείριση: έδαφος αποστειρωμένο
- ⇒ 2<sup>η</sup> μεταχείριση: έδαφος
- ⇒ 3<sup>η</sup> μεταχείριση: έδαφος+compost 50/50 v/v
- ⇒ 4<sup>η</sup> μεταχείριση: έδαφος+compost 75/25 v/v
- ⇒ 5<sup>η</sup> μεταχείριση: έδαφος+compost+άχυρο 50/25/25 v/v

Η αποστείρωση του εδάφους έγινε με ατμό, με χρήση χύτρας στην οποία κάθε φορά τοποθετούνταν τέσσερις γυάλινες φιάλες με 50 g χώμα η κάθε μια, για 20 min. Τα πώματα παρέμεναν χαλαρά βιδωμένα, ώστε να μπορεί ο ατμός να εισχωρεί στις φιάλες.

Για τις φορτίσεις επιλέχθηκαν τα σκευάσματα Axion Puro 50SC (terbutylazine) και Dursban\* 480EC (chlorpyrifos). Όσον αφορά στα τέσσερα πρώτα πειράματα αποδόμησης, η κάθε ουσία εφαρμόστηκε ξεχωριστά και σε δύο επίπεδα φόρτισης, ένα χαμηλό και ένα υψηλό. Πιο συγκεκριμένα το TA εφαρμόστηκε στα 4 και 100 μg δ.ο/g (πειράματα 1a και 1b), ενώ το CP στα 2 και 50 μg δ.ο/g (πειράματα 1c και 1d). Η επιλογή των χαμηλών επιπέδων φόρτισης έγινε με βάση την προτεινόμενη δόση εφαρμογής των σκευασμάτων στον αγρό, ενώ τα υψηλά επίπεδα θεωρήθηκε ότι προσεγγίζουν περιπτώσεις σημειακής ρύπανσης. Οι φορτίσεις πραγματοποιήθηκαν σε πλαστικές λεκάνες μέσα στις οποίες τοποθετήθηκαν 200 g υποστρώματος για κάθε μεταχείριση. Σε κάθε λεκάνη εφαρμόστηκαν ανάλογες ποσότητες αραιωμένου υδατικού διαλύματος του εκάστοτε σκευάσματος, τα οποία αντιστοιχούν στο 40% της υδατοχωρητικότητας (WHC) των υποστρωμάτων. Για το TA από τα 200 g της κάθε μεταχείρισης διαχωρίστηκαν 33 υποδείγματα των 5,0 g, ενώ για το CP διαχωρίστηκαν 24 υποδείγματα. Έτσι, συνολικά και για τα δύο επίπεδα επιβάρυνσης, συγκεντρώθηκαν 330 υποδείγματα για το TA και 240 υποδείγματα για το CP, τα οποία τοποθετήθηκαν σε πλαστικά σακουλάκια με οπές για αερισμό και αποφυγή αναερόβιων συνθηκών και στη συνέχεια μεταφέρθηκαν σε σκοτεινό θάλαμο επώασης (24°C), όπου παρέμειναν μέχρι τη στιγμή της δειγματοληψίας. Τρία δείγματα των 5,0 g απομακρύνονταν από την κάθε

μεταχείριση σε χρόνους 0, 6, 10, 15, 20, 25, 30, 50, 70, 90 και 110 ημερών μετά τη φόρτιση για το TA και σε χρόνους 0, 3, 8, 15, 22, 40, 60 και 80 ημερών για το CP. Ανά μια εβδομάδα ή δέκα ημέρες γινόταν προσθήκη κατάλληλης ποσότητας απιονισμένου νερού στα δείγματα, έτσι ώστε η υγρασία να παραμένει στο 40% της υδατοχωρητικότητας των υποστρωμάτων.

### **2.3.3 Πείραμα 2: Μελέτη προσρόφησης και εκρόφησης του terbutylazine (TA) και του chlorpyrifos (CP) σε διαφορετικά υποστρώματα**

Σκοπός του Πειράματος 2 ήταν η μελέτη της επίδρασης δύο διαφορετικών υποστρωμάτων, α) έδαφος και β) έδαφος+compost 50/50 v/v στο βαθμό προσρόφησης και εκρόφησης των TA και CP.

#### **2.3.3.1 Προσδιορισμός χρόνου ισορροπίας (equilibration time) (Πείραμα 2a)**

Για τον προσδιορισμό του χρόνου στον οποίο επέρχεται ισορροπία μεταξύ της ποσότητας του TA ή CP που είναι προσροφημένη στη στερεά φάση των υποστρωμάτων και της ποσότητας των ουσιών που βρίσκεται διαλυμένη στην υδατική τους φάση, αρχικά παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα terbutylazine και chlorpyrifos 20 µg/mL σε 0,01M CaCl<sub>2</sub>. Ποσότητα 10 mL από τα παραπάνω διαλύματα τοποθετήθηκε σε φιαλίδια χωρητικότητας 40 mL σκούρου χρώματος, για αποφυγή φωτοδιάσπασης, τα οποία περιείχαν 5,0 g υποστρώματος. Για κάθε ουσία προετοιμάστηκαν 42 φιαλίδια (21 για κάθε υπόστρωμα), τα οποία τοποθετήθηκαν για ανάδευση σε οριζόντιο αναδευτήρα (orbital shaker). Σε χρόνους 0, 2, 4, 8, 12, 14, 24 ωρών από την έναρξη της ανάδευσης 6 φιαλίδια για την κάθε ουσία (3 για κάθε υπόστρωμα), απομακρύνονταν από τον αναδευτήρα. Έπειτα από φυγοκέντρωση 20 λεπτών στις 3000 στροφές/λεπτό (rpm), ακολουθούσε παραλαβή του υπερκείμενου υγρού, ογκομέτρησή του σε ογκομετρικό κύλινδρο των 10 mL και εκχύλιση με χρήση μικροστηλών στερεάς φάσης (SPE), η οποία περιγράφεται αναλυτικά στη συνέχεια. Τα υπολείμματα των ουσιών προσδιορίστηκαν με αέριο

χρωματογραφία και χρήση ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου. Τελικά, ο χρόνος ισορροπίας και για τις δύο ουσίες προσδιορίστηκε στις 4 ώρες περίπου.

### 2.3.3.2 Προσδιορισμός βαθμού προσρόφησης του TA και του CP στα διάφορα υποστρώματα (Πειράματα 2b και 2c)

Αρχικά παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα terbutylazine συγκεντρώσεων 2, 5, 10, 20 και 50 mg/L και chlorpyrifos 1, 2, 5, 10 και 20 mg/L σε  $\text{CaCl}_2$  0,01M. Σε φιαλίδια των 40 mL σκούρου χρώματος τοποθετήθηκαν 5,0 g υποστρώματος και προστέθηκαν 10 mL υδατικού διαλύματος. Για κάθε ουσία προετοιμάστηκαν συνολικά 30 φιαλίδια (6 για κάθε επίπεδο συγκέντρωσης και 3 για κάθε μεταχείριση) και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν στον οριζόντιο αναδευτήρα για 12 ώρες. Το χρονικό αυτό σημείο απομάκρυνσης των δειγμάτων από τον αναδευτήρα επιλέχθηκε ως το καταλληλότερο για πρακτικούς λόγους. Με το πέρας της ανάδευσης ακολούθησαν φυγοκέντριση, ογκομέτρηση της υπερκείμενης υγρής φάσης, εκχύλιση και παραλαβή των φυτοπροστατευτικών ουσιών και χρωματογραφικός τους προσδιορισμός, όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

### 2.3.3.3 Προσδιορισμός βαθμού εκρόφησης του TA και του CP στα διάφορα υποστρώματα (Πειράματα 2d και 2e)

Για τον προσδιορισμό της προσροφημένης ποσότητας του TA και του CP η οποία μπορεί να εκροφηθεί από το εκάστοτε υπόστρωμα, ποσότητα 10 mL υδατικού διαλύματος  $\text{CaCl}_2$  0,01M τοποθετήθηκε στα φιαλίδια με το ίζημα που είχε παραμείνει μετά την παραλαβή του υπερκείμενου υγρού, κατά τα πειράματα προσρόφησης. Ακολούθησε ανακίνηση σε συσκευή Vortex για να αποκολληθεί το ίζημα από τη βάση του φιαλιδίου και ανάδευση στον οριζόντιο αναδευτήρα για 6 h. Και σε αυτή την περίπτωση το χρονικό σημείο των 6 ωρών επιλέχθηκε για πρακτικούς λόγους. Με το πέρας της ανάδευσης ακολούθησαν φυγοκέντριση, ογκομέτρηση, εκχύλιση και χρωματογραφική ανάλυση, όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

**Πίνακας 2.5** Παρουσίαση του συνόλου των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν

ΑΠΟΔΟΜΗΣΗ * παρακολούθηση TCP				ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ - ΕΚΡΟΦΗΣΗ		
<u>ΠΕΙΡΑΜΑ 1</u>				<u>ΠΕΙΡΑΜΑ 2</u>		
<b>1a</b>	TA	4 µg δ.ο/g	Επιβάρυνση σε χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης	<b>2a</b>	TA-CP	Equilibration time
<b>1b</b>	TA	100 µg δ.ο/g	Επιβάρυνση σε υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης	<b>2b</b>	TA	Προσρόφηση
<b>1c</b>	CP *TCP	2 µg δ.ο/g	Επιβάρυνση σε χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης	<b>2c</b>	CP	
<b>1d</b>	CP *TCP	50 µg δ.ο/g	Επιβάρυνση σε υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης	<b>2d</b>	TA	Εκρόφηση
				<b>2e</b>	CP	
<u>ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ</u> ⇒ 1° : έδαφος αποστειρωμένο ⇒ 2° : έδαφος ⇒ 3° : έδαφος+compost 50/50 ⇒ 4° : έδαφος+compost 75/25 ⇒ 5° : έδαφος+compost+άχυρο 50/25/25 *αναλογίες v/v				<u>ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΑ</u> ⇒ 1° : έδαφος ⇒ 2° : έδαφος+compost 50/50 *αναλογίες v/v		
HPLC-UV				GC-NPD		

## 2.4 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού terbutylazine (TA) και chlorpyrifos (CP)

### 2.4.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν τα εξής:

⇒ Σκευάσματα:

- Axion Puro 50SC (terbutylazine), Farma-Chem S.A.
- Dursban\* 480EC (chlorpyrifos), Dow AgroSciences.

⇒ Διαλύτες:

- μεθανόλη (Analytical Reagent Lab-Scan, 99,8% και HPLC Grade Fisher Scientific, 99,99%)
- οξικός αιθυλεστέρας (Pestiscan Lab-Scan, 99,8%)
- νερό (HPLC Gradient grade, Fisher Scientific)
- ακετονιτρίλιο (HPLC Grade, Fisher Scientific, 99,99%)

⇒ Πρότυπες ουσίες:

- terbutylazine καθαρότητας 99% (Chem service)
- chlorpyrifos καθαρότητας 99% (Chem service)
- 3,5,6 trichloro-pyridinol καθαρότητας 99% (Chem service)

#### 2.4.2. Υλικά και όργανα

Για την εκχύλιση και παραλαβή των ουσιών από τα διάφορα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω σκεύη και όργανα:

- ⇒ Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας (Kern ALS 220-4)
- ⇒ Υδατόλουτρο υπερήχων (Transsonic 460/H, Elwa)
- ⇒ Οριζόντιος αναδευτήρας (Edmund Bühler Swip, KS-10)
- ⇒ Φυγόκεντρος (Hettich Universal)
- ⇒ Αντλία κενού (Greiffenberger Antriebstechnik GmbH Markteditz)
- ⇒ Μικροστήλες εκχύλισης στερεάς φάσης (C18, 50 mg / 6 mL, IST Isolute)
- ⇒ Γυάλινα φιαλίδια των 40 mL σκούρου χρώματος, ογκομετρικοί κύλινδροι των 10 mL, σιφώνια πλήρωσης των 2, 5, και 10 mL, μικροσύριγγες των 500, 250, 100, και 50  $\mu$ L, γυάλινες σύριγγες των 10 mL, ογκομετρικές φιάλες, ποτήρια ζέσεως.

#### 2.4.3 Πρότυπα διαλύματα- Καμπύλες αναφοράς

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ουσιών πραγματοποιήθηκε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου, με μέτρηση του ύψους ή του εμβαδού των κορυφών των ουσιών, που προέκυψαν έπειτα από έγχυση στο χρωματογράφο ποσοτήτων προτύπων διαλυμάτων. Έτσι, για την κατασκευή των πρότυπων καμπυλών των terbutylazine, chlorpyrifos και 3,5,6 trichloro-

pyridinol, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα των ουσιών αυτών, τα οποία παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις από μητρικά, πυκνά διαλύματα, προερχόμενα από τις αντίστοιχες πρότυπες ουσίες. Τα μητρικά πυκνά διαλύματα που παρασκευάστηκαν σε μεθανόλη ήταν: 1000μg/mL για το TA, 1000μg/mL για το CP και 430,8 μg/mL για το TCP. Για τη βαθμονόμηση του χρωματογραφικού σήματος, παρασκευάστηκαν δύο σειρές προτύπων διαλυμάτων:

1. Για τα πειράματα αποδόμησης παρασκευάστηκαν σε μεθανόλη πρότυπα διαλύματα terbutylazine και μικτά πρότυπα chlorpyrifos - 3,5,6 trichloro-pyridinol. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων ήταν:

⇒ TA: 0,1 - 0,25 - 0,5 - 0,8 - 1 - 5 - 8 - 10 - 20 μg/mL

⇒ CP-TCP: 0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,5 - 1 - 2 - 5 - 10 - 20 μg/mL

2. Για τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης παρασκευάστηκαν σε οξικό αιθυλεστέρα πρότυπα διαλύματα terbutylazine και chlorpyrifos στα εξής επίπεδα συγκεντρώσεων:

⇒ TA: 0,5 - 1 - 2 - 4 - 8 - 10 - 16 - 20 μg/mL

⇒ CP: 0,05 - 0,1 - 0,5 - 1 - 5 - 10 - 20 μg/mL

#### **2.4.4 Αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στα πειράματα αποδόμησης**

Για την ανάλυση των δειγμάτων των διαφόρων εδαφικών μιγμάτων, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση στερεού-υγρού και προσδιορισμός των TA, CP και TCP με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους (HPLC-UV).

##### **2.4.4.1 Εκχύλιση υπολειμμάτων TA, CP και TCP από εδαφικά δείγματα**

Ποσότητες 2,0g υποστρώματος ζυγίστηκαν σε φιαλίδια χωρητικότητας 40mL και αναμίχθηκαν με 10mL μεθανόλης. Στη συνέχεια τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν για 5min στο υδατόλουτρο υπερήχων, ακολούθησε ανάδευση για 1h στον οριζόντιο αναδευτήρα σε μέτρια ταχύτητα και φυγοκέντρωση 10min στις 3000 στροφές/λεπτό (rpm). Από την υπερκείμενη υγρή φάση κάθε



δείγματος παραλήφθηκε 1mL και τοποθετήθηκε σε γυάλινα φιαλίδια GC, τα οποία τοποθετήθηκαν στην κατάψυξη μέχρι την ανάλυση στο σύστημα υγρής χρωματογραφίας. Για τον προσδιορισμό του CP και του μεταβολίτη TCP, στα δείγματα υποστρωμάτων στο πείραμα της χαμηλής επιβάρυνσης (παράγραφος 2.3.2), ακολουθήθηκε και μια διαδικασία συμπύκνωσης του εκχυλίσματος. Συγκεκριμένα, 1mL του εκχυλίσματος συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου και παραλήφθηκε με 200μL μεθανόλη πριν τη χρωματογραφική ανάλυση.

#### 2.4.4.2 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των υπολειμμάτων των terbutylazine, chlorpyrifos και 3,5,6 trichloro-pyridinol χρησιμοποιήθηκε Σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC – High Performance Liquid Chromatography), Hewlett Packard series1100, με ανιχνευτή UV και βρόγχο έγχυσης 20μL. Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε Η/Υ με το πρόγραμμα Chem Station της Hewlett Packard.

Οι χρωματογραφικές συνθήκες για τον προσδιορισμό του terbutylazine ήταν οι εξής:

- ⇒ Κινητή φάση A: ακετονιτρίλιο 100%
- ⇒ Κινητή φάση B: νερό 90% + μεθανόλη 10%
- ⇒ Προγραμματισμός ροής:
  - 0 - 2 min → A/B = 20/80
  - 7 - 9 min → A/B = 70/30
  - 11 -13 min → A/B = 20/80
- ⇒ Συνολικός χρόνος ανάλυσης: 13 min
- ⇒ Μήκος κύματος: 230 nm

Με αυτές τις χρωματογραφικές συνθήκες είναι δυνατή και η ανίχνευση εκτός του terbutylazine ( $t_R=7,98\text{min}$ ) ενός από τους μεταβολίτες του, του terbutylazine desethyl ( $t_R=6,27\text{min}$ ), ο οποίος διαχωρίζεται σαφώς από τη μητρική ουσία.

Οι χρωματογραφικές συνθήκες για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό του chlorpyrifos και του 3,5,6 trichloro-pyridinol ήταν οι εξής:

- ⇒ Κινητή φάση A: ακετονιτρίλιο 100%
- ⇒ Κινητή φάση B: νερό 89% + μεθανόλη 10% + οξικό οξύ 1%
- ⇒ Αναλυτικό πρόγραμμα:
  - 0 - 1 min → A/B = 20/80
  - 6 - 11 min → A/B = 80/20
  - 13 -14 min → A/B = 20/80
- ⇒ Συνολικός χρόνος ανάλυσης: 14 min
- ⇒ Μήκος κύματος: 300 nm

Με αυτές τις χρωματογραφικές συνθήκες το chlorpyrifos εμφανίζει  $t_R=8,65\text{min}$  και το 3,5,6 trichloro-pyridinol  $t_R=6,09\text{min}$ .

#### **2.4.5 Αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης**

Για την ανάλυση των δειγμάτων των διαφόρων εδαφικών μιγμάτων και τον προσδιορισμό του TA και CP στα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης, πραγματοποιήθηκε μέθοδος εκχύλισης των ουσιών από υδατικό διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,01M, με μικροστήλες στερεάς φάσης (SPE) και προσδιορισμός τους με αέριο χρωματογραφία και ανιχνευτή φωσφόρου-αζώτου (Gas Chromatography Nitrogen-Phosphorus Detector, GC-NPD).

##### **2.4.5.1 Εκχύλιση υπολειμμάτων TA και CP από υδατικά διαλύματα**

Μετά το πέρας της διαδικασίας που περιγράφηκε παραπάνω για τα πειράματα 2a, 2b, 2c, 2d και 2e (παράγραφος 2.3.3), ακολούθησε φυγοκέντριση 20min στις 3000στροφές/λεπτό (rpm). Η υπερκείμενη υγρή φάση παραλήφθηκε με μικροπιπέτες Pasteur και ογκομετρήθηκε σε ογκομετρικούς σωλήνες χωρητικότητας 10mL. Ακολούθησε εκχύλιση του ογκομετρηθέντος υγρού σε μικροστήλες εκχύλισης στερεάς φάσης οι οποίες είχαν προσαρμοστεί με τη βοήθεια ειδικού πλαστικού εξαρτήματος στο στόμιο μιας γυάλινης σύριγγας των 10mL. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε

χειροκίνητα, με πίεση του εμβόλου της σύριγγας. Αρχικά οι μικροστήλες ενεργοποιήθηκαν με 2mL οξικού αιθυλεστέρα, 2mL μεθανόλης και 5mL νερού HPLC, με προσοχή έτσι ώστε να μη στεγνώσει το υλικό πλήρωσης. Αμέσως τοποθετήθηκαν στις στήλες 5mL από την υπερκείμενη υγρή φάση κάθε δείγματος. Αφού ολόκληρη η ποσότητα του υγρού πέρασε από τη στήλη, αυτή τοποθετήθηκε σε αντλία κενού για να απαλλαχθεί από τα εναπομείναντα μικροσταγονίδια υγρασίας. Στη συνέχεια, οι ουσίες (TA και CP) παραλήφθηκαν από τις μικροστήλες με 2mL οξικού αιθυλεστέρα και 1mL από το έκλουσμα μεταφέρθηκε σε γυάλινα φιαλίδια GC, για την ανάλυσή τους στον αέριο χρωματογράφο.

#### 2.4.5.2 Αέριος χρωματογραφία (GC)

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των terbutylazine και chlorpyrifos χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (Hewlett Packard HP6890 series GC System), με εκλεκτικό ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (NPD), αυτόματο εισαγωγέα (autosampler) και τριχοειδή χρωματογραφική στήλη διαστάσεων 30m x 0,25mm και πάχους φιλμ 0,25 $\mu$ m, τύπου EC-5 με επικάλυψη 5% dimethyl και 95% dimethyl siloxane. Η καταγραφή και επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος έγινε σε H/Y με το πρόγραμμα Chem Station της Hewlett Packard. Οι συνθήκες λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου ήταν οι εξής:

- ⇒ Εισαγωγέας: split-splitless, σε κατάσταση pulsed splitless
- ⇒ Όγκος εγχυόμενου διαλύματος: 2 $\mu$ L
- ⇒ Θερμοκρασία εισαγωγέα: 240 °C
- ⇒ Φέρον αέριο: ήλιο (He) με ροή 1mL/min
- ⇒ Θερμοκρασιακό πρόγραμμα χρωματογραφικού φούρνου:
  - αρχική θερμοκρασία 80 °C για 1,2min
  - άνοδος με ρυθμό 12 °C/min έως τους 220 °C
  - άνοδος με ρυθμό 20 °C/min έως τους 265 °C και παραμονή για 7 min (συνολικός χρόνος ανάλυσης: 22 min)
- ⇒ Ανιχνευτής αζώτου-φωσφόρου (NPD) σε θερμοκρασία 310 °C
- ⇒ Αέρια ανιχνευτή: αέρας 50mL/min, υδρογόνο (H<sub>2</sub>) 3mL/min και άζωτο (N<sub>2</sub>) 5mL/min ως βοηθητικό αέριο (make up)

## 2.5 Πειράματα ανάκτησης

### 2.5.1 Έδαφος

Οι δοκιμές ανάκτησης των terbutylazine, chlorpyrifos και 3,5,6 trichloropyridinol πραγματοποιήθηκαν σε τρία ή τέσσερα επίπεδα συγκέντρωσης για κάθε ουσία και σε τέσσερα υποστρώματα (έδαφος, έδαφος + compost 50/50v/v, έδαφος + compost 75/25v/v και έδαφος + compost + άχυρο 50/25/25 v/v. Για κάθε υπόστρωμα και για κάθε επίπεδο συγκέντρωσης ζυγίστηκαν 3 δείγματα, των 2,0g και τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια σκούρου χρώματος, όπου έγιναν και οι φορτίσεις με τις κατάλληλες ποσότητες των διαλυμάτων των σκευασμάτων. Έπειτα από κάθε φόρτιση τα φιαλίδια παρέμεναν ανοικτά για 2h και ακολουθούσε εκχύλιση του υποστρώματος.

Η εκχύλιση των υπολειμμάτων έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στην παράγραφο 2.4.4. Προκαταρκτικές αναλύσεις έδειξαν ότι στα συγκεκριμένα υποστρώματα πριν τη φόρτισή τους δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα καμίας από τις προς προσδιορισμό ουσίες.

### 2.5.2 Διαλύματα 0,01 CaCl<sub>2</sub>

Για τις δοκιμές ανάκτησης των terbutylazine και chlorpyrifos από διαλύματα 0,01M CaCl<sub>2</sub>, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα των σκευασμάτων Axion Puro 50SC και Dursban\* 480EC, αντίστοιχα. Έπειτα από συνεχείς αραιώσεις προέκυψαν διαλύματα TA συγκεντρώσεων 0,02μg/mL, 2μg/mL και 50μg/mL. Παρομοίως προέκυψαν διαλύματα CP συγκεντρώσεων 0,01μg/mL, 1μg/mL και 20μg/mL. Η εκχύλιση των υπολειμμάτων από υδατικά διαλύματα CaCl<sub>2</sub> 0,01M έγινε σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στην παράγραφο 2.4.5.

## 2.6 Στατιστική ανάλυση

Στα δεδομένα που προέκυψαν από τα πειράματα διάσπασης, προσρόφησης και εκρόφησης εφαρμόστηκε ανάλυση παλινδρόμησης (Regression) με τη βοήθεια του στατιστικού πακέτου SPSS 13.0. Οι διαφορές

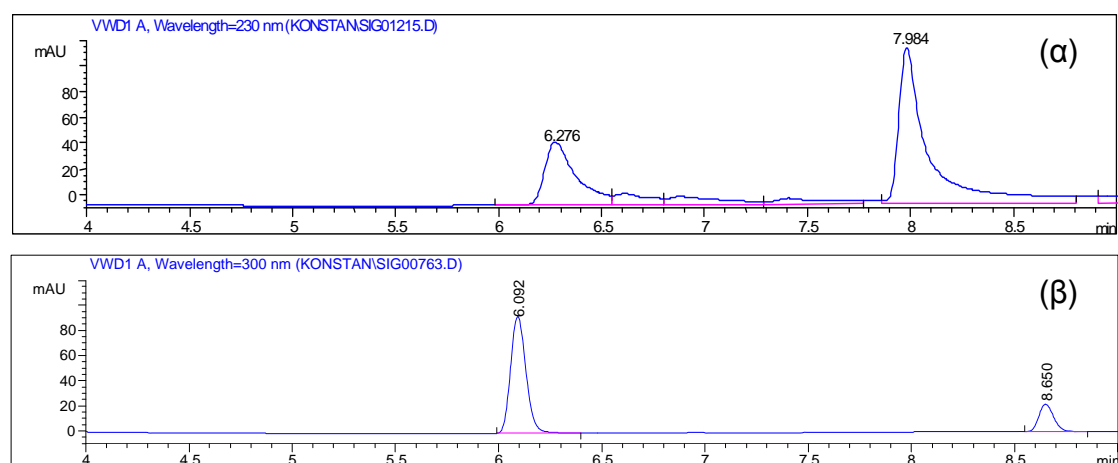
μεταξύ των υποστρωμάτων προσδιορίστηκαν με σύγκριση Ορίων Εμπιστοσύνης (Ο.Ε), όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

#### 3.1 Πειράματα αποδόμησης

##### 3.1.1 Ποιοτική ανάλυση - Χρόνος κατακράτησης (Retention time, $t_R$ )

Η ταυτοποίηση των ουσιών terbutylazine (TA), chlorpyrifos (CP), και 3,5,6 trichloro-pyridinol (TCP), έγινε με βάση το χρόνο κατακράτησης τους ( $t_R$ ), οι οποίοι ήταν αντίστοιχα 7,98min, 8,65min και 6,09min. Τα δείγματα των μαρτύρων δεν παρουσίασαν κορυφές στους ανωτέρω χρόνους κατακρατήσεων, οπότε δεν υπήρξε δυσκολία στην επεξεργασία των χρωματογραφήματων.



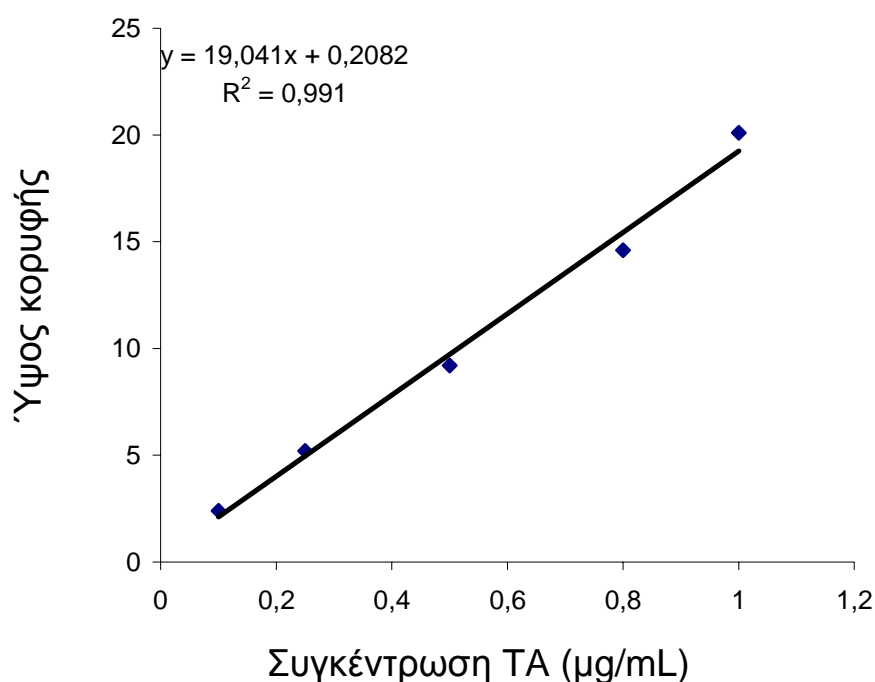
**Εικόνα 3.1** Χρωματογραφήματα προτύπων ουσιών TA 5μg/mL (α) και CP, TCP10 μg/mL (β), σε διαλύτη μεθανόλη. Στο χρωματογράφημα (α) ανιχνεύεται και ο μεταβολίτης του terbutylazine, terbutylazine desethyl με  $t_R=6,27$ min.

##### 3.1.2 Ποσοτική ανάλυση – Καμπύλες αναφοράς (Calibration curves)

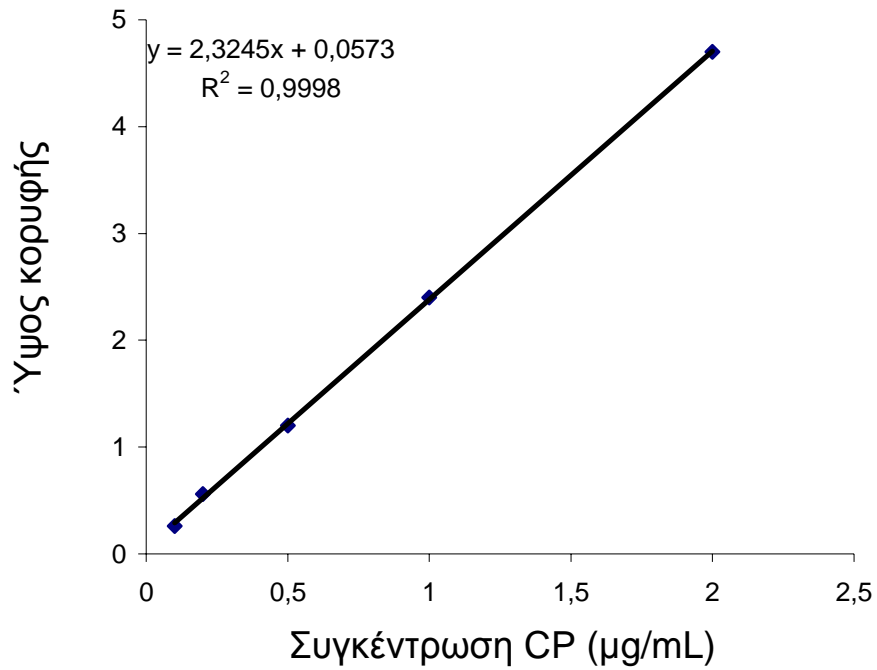
Στα Γραφήματα 3.1, 3.2 και 3.3 παρουσιάζονται οι καμπύλες αναφοράς και οι εξισώσεις τους για τις ουσίες TA, CP και TCP, στο σύστημα υγρής χρωματογραφίας, όπως προέκυψαν από την έκχυση των προτύπων διαλυμάτων σε μεθανόλη. Υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της

συγκέντρωσης των ουσιών (x) και του ύψους της χρωματογραφικής απόκρισης (y) για το εύρος των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων (standard solutions) που μελετήθηκε.

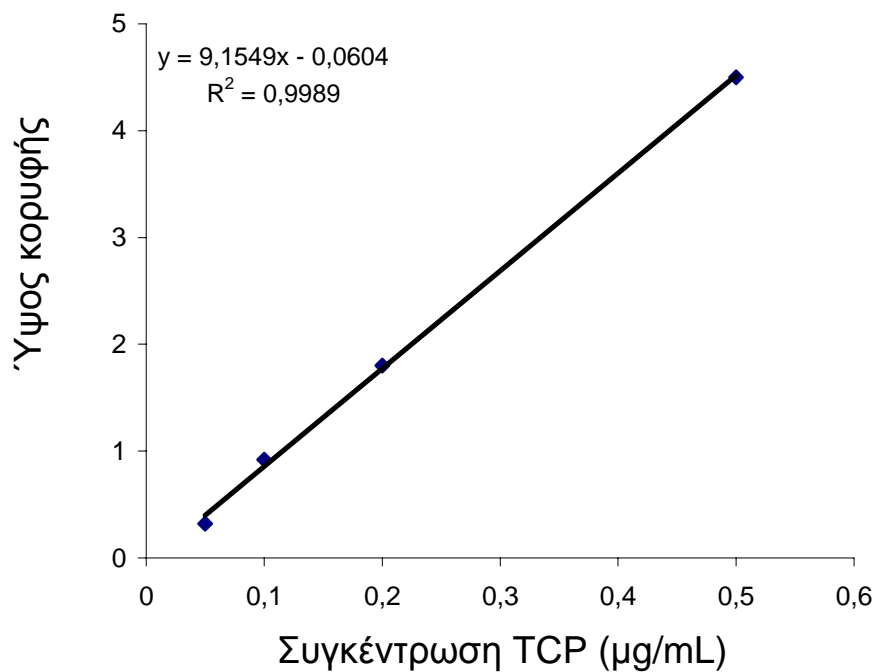
Ως όριο ποσοτικού προσδιορισμού (LOQ) μιας ουσίας ορίζεται η μικρότερη συγκέντρωση της ουσίας στο αναλυτικό δείγμα που προσδιορίζεται με δεδομένη ακρίβεια και ορθότητα. Το LOQ μπορεί να υπολογιστεί πρακτικά ως η ένδειξη σήματος που είναι ίση με το 10πλάσιο του θορύβου στο χρωματογράφημα με την προϋπόθεση βεβαίως στη τιμή αυτή να παράγονται αξιόπιστα και ακριβή αποτελέσματα (σύμφωνα με τα πειράματα ανάκτησης). Για την αναλυτική μεθοδολογία που χρησιμοποιεί το σύστημα HPLC-UV για τον προσδιορισμό των terbuthylazine, chlorpyrifos και 3,5,6-trichlorpyridinol στα υποστρώματα της μελέτης στα πειράματα αποδόμησης οι τιμές LOQ είναι 0,5, 0,1 και 0,05  $\mu\text{g } \delta.\text{o/g}$ , για το terbuthylazine, το chlorpyrifos και το 3,5,6-trichlorpyridinol, αντίστοιχα.



**Γράφημα 3.1** Καμπύλη αναφοράς ΤΑ για ανάλυση σε σύστημα HPLC-UV



**Γράφημα 3.2** Καμπύλη αναφοράς CP για ανάλυση σε σύστημα HPLC-UV.



**Γράφημα 3.3** Καμπύλη αναφοράς TCP για ανάλυση σε σύστημα HPLC-UV.



### 3.1.3 Πειράματα ανάκτησης

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανάκτησης και για τις 3 υπό μελέτη ουσίες, σε διαφορετικά επίπεδα φόρτισης και στα υποστρώματα της μελέτης. Σε κάθε επίπεδο φόρτισης πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις (n=3).

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα, οι τιμές των ανακτήσεων για το TA κυμαίνονται από 88 έως 100%, ενώ για το CP κυμαίνονται από 75 έως 91%. Επίσης, η επαναληψιμότητα εκφρασμένη με τη σχετική τυπική απόκλιση είναι <8,1 και για τα δύο μόρια σε όλα τα επίπεδα φόρτισης. Οι τιμές αυτές των ανακτήσεων και της επαναληψιμότητας θεωρούνται ικανοποιητικές για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων, καθώς για τις μεν ανακτήσεις βρίσκονται μέσα στα όρια 70-110% ενώ για δε την ακρίβεια είναι <20%.

Όσον αφορά στο TCP οι ανακτήσεις κυμαίνονται από 47 έως 55%, ενώ η επαναληψιμότητα είναι <9,8 σε όλες τις περιπτώσεις. Αν και οι ανακτήσεις είναι χαμηλές η πολύ καλή επαναληψιμότητα που εμφανίζεται στα πειράματα ανάκτησης μας επιτρέπει να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο εκχύλισης για τον προσδιορισμό του TCP στα δείγματα εδάφους και βιομιγμάτων της μελέτης μας. Οι τιμές των συγκεντρώσεων του μεταβολίτη που παρουσιάζονται στα αποτελέσματα προέκυψαν χωρίς ενσωμάτωση του συντελεστή διόρθωσης.

**Πίνακας 3.1** Ανακτήσεις των TA, CP και TCP σε τέσσερα διαφορετικά υποστρώματα, με τη μέθοδο εκχύλισης στερεού-υγρού.

Ουσία	Επίπεδο Φόρτισης (µg/g)	n	έδαφος		έδαφος+compost 50/50 v/v		έδαφος+compost 75/25v/v		έδαφος+compost+ άχυρο 50/25/25 v/v	
			Ανάκτηση (%)	RSD	Ανάκτηση (%)	RSD	Ανάκτηση (%)	RSD	Ανάκτηση (%)	RSD
TA	50	3	97	3,5	88	8,1	98	1,7	92	0,5
	5	3	95	5,8	90	0,9	100	7,4	96	3,9
	1	3	93	1,4	90	0,8	100	0,5	96	0,2
CP	25	3	78	2,4	75	0,8	76	1,6	78	1,6
	2,5	3	91	4,7	75	2,5	82	4,5	76	0,8
	0,5	3	78	5,0	80	1,6	80	4,0	78	2,7
	0,1	3	79	4,8	77	1,5	84	5,3	77	6,1
TCP	12,5	3	47	6,9	50	0,2	50	2,2	51	4,3
	0,25	3	49	7,2	52	9,8	53	6,9	52	8,2
	0,05	3	53	8,1	54	8,9	52	4,3	55	7,9

### 3.1.4 Πείραμα 1a: Παρακολούθηση αποδόμησης του terbutylazine (TA) έπειτα από αρχική επιβάρυνση με χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης

Η κινητική της αποδόμησης του terbutylazine στην περίπτωση της αρχικής επιβάρυνσης σε χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης (4 μg δ.ο/g), παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.2 και στο Γράφημα 3.4. Σε κάθε ένα από τα πέντε υποστρώματα η αποδόμηση του TA μπορεί να περιγραφεί με κινητική εξίσωση 1<sup>ης</sup> τάξης (first order kinetics) (εξίσωση 1.1, σελ. 9), με την εκθετική μορφή:

$$y = ae^{-kx} \quad (3.1)$$

Όπως αναφέρεται και από άλλους συγγραφείς, η εξίσωση κινητικής 1<sup>ης</sup> τάξης θεωρείται ότι περιγράφει ικανοποιητικά την αποδόμηση μιας ουσίας όταν  $R^2 > 0,70$  (Beulke and Brown, 2001). Για το συγκεκριμένο πείραμα οι τιμές  $R^2$  για όλες τις καμπύλες που προέκυψαν είναι  $> 0,78$ .

Οι χρόνοι ημίσειας ζωής ( $T_{1/2}$ ) της ουσίας υπολογίστηκαν με την εξίσωση 1.2 και όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2 κυμάνθηκαν στα διάφορα υποστρώματα από 99 έως 139 ημέρες. Οι τιμές αυτές, είναι υπολογιστικές με βάση την καμπύλη αποδόμησης του TA στο κάθε υπόστρωμα και υπερβαίνουν τις ημέρες κατά τις οποίες μελετήθηκε η αποδόμηση του TA στο πείραμά μας.

Ο ρυθμός αποδόμησης  $k$  του TA στα διάφορα υποστρώματα κυμάνθηκε από 0,005 έως 0,007. Από την στατιστική σύγκριση του ρυθμού αποδόμησης μεταξύ των υποστρωμάτων, εξετάστηκε αν υπάρχει επικάλυψη μεταξύ των ορίων εμπιστοσύνης του μέσου όρου των τιμών του  $k$  για κάθε υπόστρωμα. Τα όρια εμπιστοσύνης (O.E) δίνονται από τη σχέση:

$$k - 1,96 * SE < \mu k < k + 1,96 * SE \quad (3.2)$$

Όπου  $\mu k$  είναι ο μέσος όρος των τιμών του ρυθμού αποδόμησης για κάθε υπόστρωμα και όπου S.E είναι το τυπικό σφάλμα (standard error). Η τιμή 1,96 λήφθηκε από σχετικό πίνακα και αντιστοιχεί στην τιμή που αφήνει εκτός ορίων

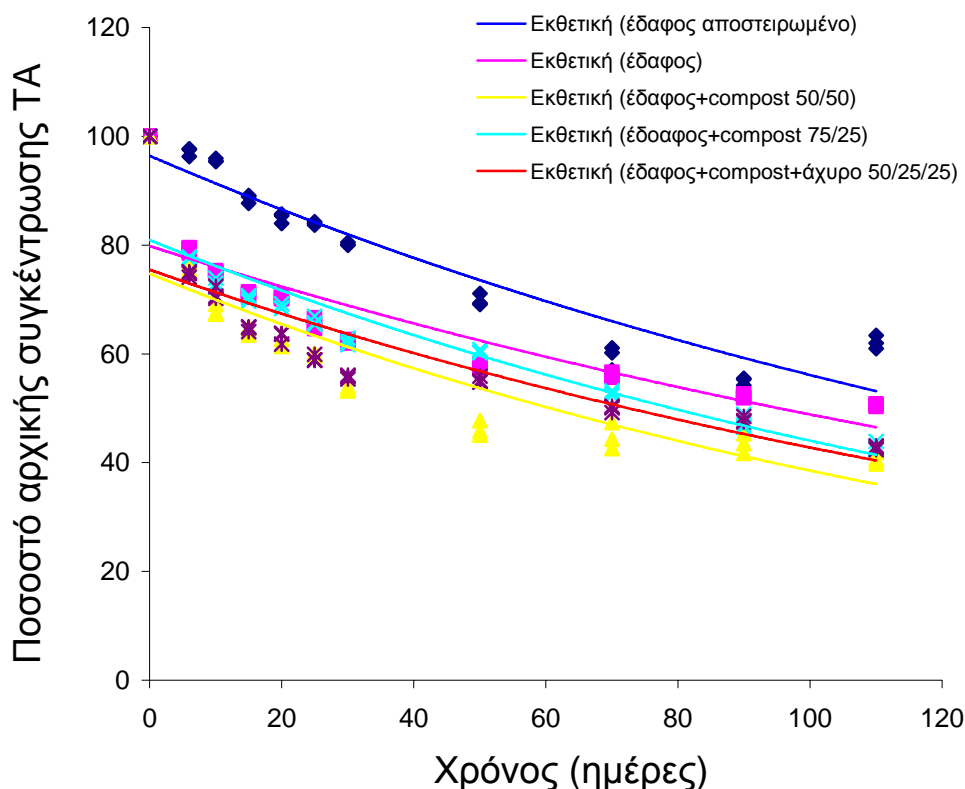
εμπιστοσύνης το 5% των τιμών του k. Τα αποτελέσματα της στατιστικής σύγκρισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.2.

**Πίνακας 3.2** Χρόνος ημίσειας ζωής  $T_{1/2}$ , χαρακτηριστικά της κινητικής εξίσωσης 1<sup>ης</sup> τάξης, ρυθμός αποδόμησης k και όρια εμπιστοσύνης του ρυθμού αποδόμησης του ΤΑ στα πέντε υποστρώματα, έπειτα από αρχική επιβάρυνση με χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης (4 μg δ.ο / g).

Υ	$T_{1/2}$	$y = \alpha \cdot e^{-kx}$		$R^2$	S.E	Όρια εμπιστοσύνης
		$\alpha$	k			
1 <sup>ο</sup>	139	96,42	-0,005 β	0,89	0,0004	-0,006 < k < -0,004
2 <sup>ο</sup>	139	79,83	-0,005 β	0,80	0,0005	-0,006 < k < -0,004
3 <sup>ο</sup>	99	74,75	-0,007 α	0,78	0,0006	-0,008 < k < -0,006
4 <sup>ο</sup>	116	80,94	-0,006 αβ	0,89	0,0004	-0,007 < k < -0,005
5 <sup>ο</sup>	116	75,49	-0,006 αβ	0,78	0,0006	-0,007 < k < -0,005

\*Μέσοι όροι στην ίδια στήλη που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δεν διαφέρουν σημαντικά σύμφωνα με την επικάλυψη των ορίων εμπιστοσύνης.

Η αποδόμηση του terbutylazine σε όλες τις περιπτώσεις ξεκινάει από τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή χωρίς κάποια φάση υστέρησης (lag phase), ωστόσο γενικά ο ρυθμός αποδόμησης είναι βραδύς. Κατά το τέλος της επώασης (110 ημέρες), στο 1<sup>ο</sup> υπόστρωμα ανιχνεύτηκε το 61% της αρχικής ποσότητας του terbutylazine, στο 2<sup>ο</sup> ανιχνεύτηκε το 50,3%, στο 3<sup>ο</sup> το 39,8%, στο 4<sup>ο</sup> το 43,9% και στο 5<sup>ο</sup> το 42,4% (Γράφημα 3.4).



**Γράφημα 3.4** Καμπύλες αποδόμησης ΤΑ στα 5 διαφορετικά υποστρώματα έπειτα από αρχική επιβάρυνση με χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης (4  $\mu\text{g}$  δ.ο / g).

Το ζιζανιοκτόνο παρουσίασε τον ταχύτερο ρυθμό αποδόμησης στο υπόστρωμα έδαφος+compost 50/50 v/v (3<sup>ο</sup>). Ακολούθησαν με όμοιο ρυθμό τα υποστρώματα έδαφος+compost+άχυρο 50/25/25 v/v (5<sup>ο</sup>) και έδαφος+compost 75/25 v/v (4<sup>ο</sup>). Τέλος, ο χαμηλότερος ρυθμός αποδόμησης παρατηρήθηκε στο έδαφος (2<sup>ο</sup>) και στο αποστειρωμένο έδαφος (1<sup>ο</sup>). Από την επικάλυψη των ορίων εμπιστοσύνης προέκυψε ότι το 3<sup>ο</sup> υπόστρωμα παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές από το 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα. Επιπλέον, το 4<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα δεν διαφέρουν στατιστικά τόσο μεταξύ τους όσο και από τα υπόλοιπα υποστρώματα.

Από τα παραπάνω, καθώς και από την παρατήρηση των χρόνων ημίσειας ζωής για το ΤΑ, συμπεραίνουμε ότι το 3<sup>ο</sup> υπόστρωμα, δηλαδή το υπόστρωμα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κομπόστα, είναι αυτό στο οποίο το terbutylazine αποδομείται με ταχύτερο ρυθμό. Συγκριτικά, ο ρυθμός αποδόμησης φαίνεται να μειώνεται ελαφρώς, όσο ελαττώνεται η ποσότητα

της οργανικής ουσίας στο υπόστρωμα, καθιστώντας το έδαφος το λιγότερο κατάλληλο υπόστρωμα για την αποδόμησή του ζιζανιοκτόνου.

Τα δεδομένα που προέκυψαν για το σχετικά αργό ρυθμό αποδόμησης του terbutylazine, συμπίπτουν με τα αποτελέσματα που αναφέρονται από τους Dousset et al. (1997), σύμφωνα με τα οποία ο χρόνος ημίσειας ζωής της ουσίας σε τρία διαφορετικής σύστασης εδάφη και υπό εργαστηριακές συνθήκες, κυμαίνεται από 88 έως 116 ημέρες.

Σύμφωνα με τους Navarro et al. (2003), Barriuso et al. (1997) και Spliid et al. (2006), το terbutylazine όντας ασθενής βάση και λόγω της μικρής υδατοδιαλυτότητάς του, δεν εκπλύνεται εύκολα και προσροφάται στην οργανική ουσία. Καθίσταται έτσι πιο δύσκολο για τους μικροοργανισμούς να επιτελέσουν διεργασίες αποδόμησης. Κατά συνέπεια, ο εμπλουτισμός ενός υποστρώματος με οργανική ουσία, έχει ως συνέπεια τη μείωση του ρυθμού αποδόμησης των ξеноβιοτικών ουσιών, λόγω αυξημένης προσρόφησης, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα του παρόντος πειράματος, σύμφωνα με τα οποία η προσθήκη κομπόστας οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού αποδόμησης του terbutylazine.

### **3.1.5 Πείραμα 1b: Παρακολούθηση αποδόμησης του terbutylazine (TA) έπειτα από αρχική επιβάρυνση με υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης**

Η κινητική της αποδόμησης του terbutylazine στην περίπτωση της αρχικής επιβάρυνσης σε υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης (100 μg δ.ο / g), παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.3 και στο Γράφημα 3.5. Σε κάθε ένα από τα πέντε υποστρώματα η αποδόμηση του TA περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική εξίσωση 1<sup>ης</sup> τάξης ( $R^2 > 0,71$ ).

Οι χρόνοι ημίσειας ζωής ( $T_{1/2}$ ) για το TA στα διάφορα υποστρώματα, κυμάνθηκαν από 116 έως 231 ημέρες και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.3. Όπως και στο προηγούμενο πείραμα, οι τιμές αυτές είναι υπολογιστικές και υπερβαίνουν τις ημέρες κατά τις οποίες μελετήθηκε η αποδόμηση του TA.

Ο ρυθμός αποδόμησης  $k$  του TA στα διάφορα υποστρώματα κυμάνθηκε από 0,003 έως 0,006. Από την στατιστική σύγκριση του ρυθμού αποδόμησης

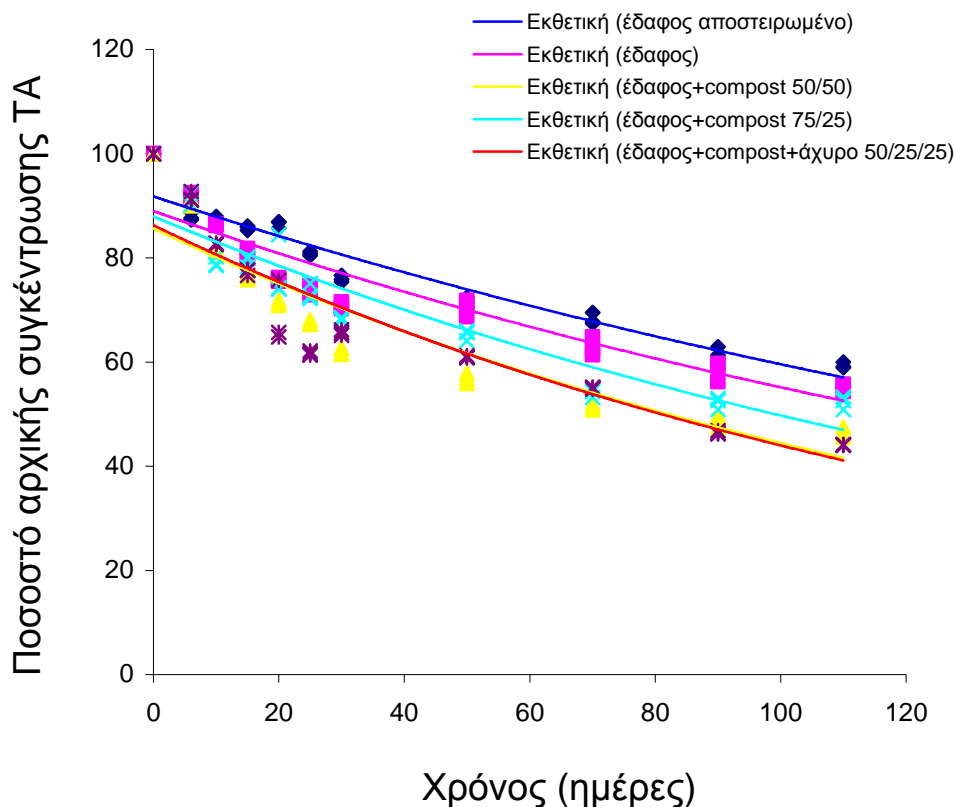
μεταξύ των υποστρωμάτων, εξετάστηκε αν υπάρχει επικάλυψη μεταξύ των ορίων εμπιστοσύνης του μέσου όρου των τιμών του k για κάθε υπόστρωμα.

**Πίνακας 3.3** Χρόνος ημίσειας ζωής  $T_{1/2}$ , χαρακτηριστικά της κινητικής εξίσωσης 1<sup>ης</sup> τάξης, ρυθμός αποδόμησης k και όρια εμπιστοσύνης του ρυθμού αποδόμησης του TA στα πέντε υποστρώματα, έπειτα από αρχική επιβάρυνση με υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης (100 µg δ.ο / g).

Υ	$T_{1/2}$	$y = \alpha \cdot e^{-kx}$		$R^2$	S.E	Όρια εμπιστοσύνης
		$\alpha$	k			
1 <sup>ο</sup>	231	82,95	-0,003 β	0,75	0,0002	-0,003 < k < -0,003
2 <sup>ο</sup>	173	96,70	-0,004 α	0,71	0,0003	-0,005 < k < -0,005
3 <sup>ο</sup>	116	85,05	-0,006 α	0,88	0,0004	-0,007 < k < -0,005
4 <sup>ο</sup>	139	61,93	-0,005 α	0,86	0,0004	-0,006 < k < -0,004
5 <sup>ο</sup>	116	66,62	-0,006 α	0,93	0,0003	-0,007 < k < -0,005

\*Μέσοι όροι στην ίδια στήλη που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δεν διαφέρουν σημαντικά σύμφωνα με την επικάλυψη των ορίων εμπιστοσύνης.

Η αποδόμηση του terbuthylazine σε όλες τις περιπτώσεις ξεκινάει από τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή χωρίς κάποια φάση υστέρησης, ωστόσο γενικά ο ρυθμός αποδόμησης είναι βραδύς. Κατά το τέλος της επώασης (110 ημέρες), στο 1<sup>ο</sup> υπόστρωμα ανιχνεύτηκε το 58,9% της αρχικής ποσότητας του terbuthylazine, στο 2<sup>ο</sup> ανιχνεύτηκε το 54,3%, στο 3<sup>ο</sup> το 45,6%, στο 4<sup>ο</sup> το 53,3% και στο 5<sup>ο</sup> το 44,1% (Γράφημα 3.5).



**Γράφημα 3.5** Καμπύλες αποδόμησης ΤΑ στα 5 διαφορετικά υποστρώματα έπειτα από αρχική επιβάρυνση με υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης (100 μg δ.ο / g).

Στα υποστρώματα έδαφος+compost 50/50 v/v (3<sup>ο</sup>) και έδαφος+compost+άχυρο 50/25/25 v/v (5<sup>ο</sup>), το ζιζανιοκτόνο παρουσίασε τον ταχύτερο ρυθμό αποδόμησης και ακολούθησαν με φθίνουσα σειρά τα υποστρώματα έδαφος+compost 75/25 v/v (4<sup>ο</sup>), έδαφος (2<sup>ο</sup>) και έδαφος αποστειρωμένο (1<sup>ο</sup>). Από την επικάλυψη των ορίων εμπιστοσύνης προέκυψε ότι το 2<sup>ο</sup> 3<sup>ο</sup>, 4<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά μεταξύ τους, ενώ παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές από το 1<sup>ο</sup> υπόστρωμα.

Λαμβάνοντας υπ' όψη τους ρυθμούς αποδόμησης καθώς και τους χρόνους ημίσειας ζωής, συμπεραίνουμε ότι στο υπόστρωμα με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (3<sup>ο</sup>) και στο υπόστρωμα που αποτελεί μίγμα εδάφους, κομπόστας και άχυρου (5<sup>ο</sup>), το terbuthylazine παρουσιάζει ταχύτερο ρυθμό αποδόμησης. Ο ρυθμός αποδόμησης μειώνεται όσο ελαττώνεται η ποσότητα της οργανικής ουσίας στο υπόστρωμα, κατατάσσοντας ως το λιγότερο αποτελεσματικό για τη διάσπαση της



ζιζανιοκτόνου ουσίας το έδαφος 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα. Το γεγονός αυτό εξηγεί ότι το 1<sup>ο</sup> υπόστρωμα (αποστειρωμένο έδαφος), παρουσιάζει το μικρότερο βαθμό αποδόμησης σε σχέση με όλα τα άλλα υποστρώματα. Τα παραπάνω στοιχεία δεν συμφωνούν με τα αποτελέσματα των μελετών που αναφέρθηκαν και στην προηγούμενη παράγραφο και αναφέρονται στη μείωση της ικανότητας αποδόμησης του ΤΑ από τα υποστρώματα, ως αποτέλεσμα της αύξησης του ποσοστού της οργανικής ουσίας που περιέχουν (Navarro et al., 2003, Barriuso et al., 1997, Spliid et al., 2006).

### **3.1.6 Πείραμα 1c: Παρακολούθηση αποδόμησης του chlorpyrifos (CP) έπειτα από αρχική επιβάρυνση με χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης και πορεία της συγκέντρωσης του μεταβολίτη 3,5,6 trichloro-pyridinol (TCP)**

Η κινητική της αποδόμησης του chlorpyrifos στην περίπτωση της αρχικής επιβάρυνσης σε χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης (2 μg δ.ο/g), παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.4 και στο Γράφημα 3.6. Σε κάθε ένα από τα πέντε υποστρώματα η αποδόμηση του CP περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική εξίσωση 1<sup>ης</sup> τάξης ( $R^2 > 0,91$ ).

Οι χρόνοι ημίσειας ζωής του CP, όπως προσδιορίστηκαν από τους ρυθμούς αποδόμησης  $k$ , που προέκυψαν από τις καμπύλες αποδόμησης για το κάθε υπόστρωμα, κυμάνθηκαν από 20 έως 46 ημέρες και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4.

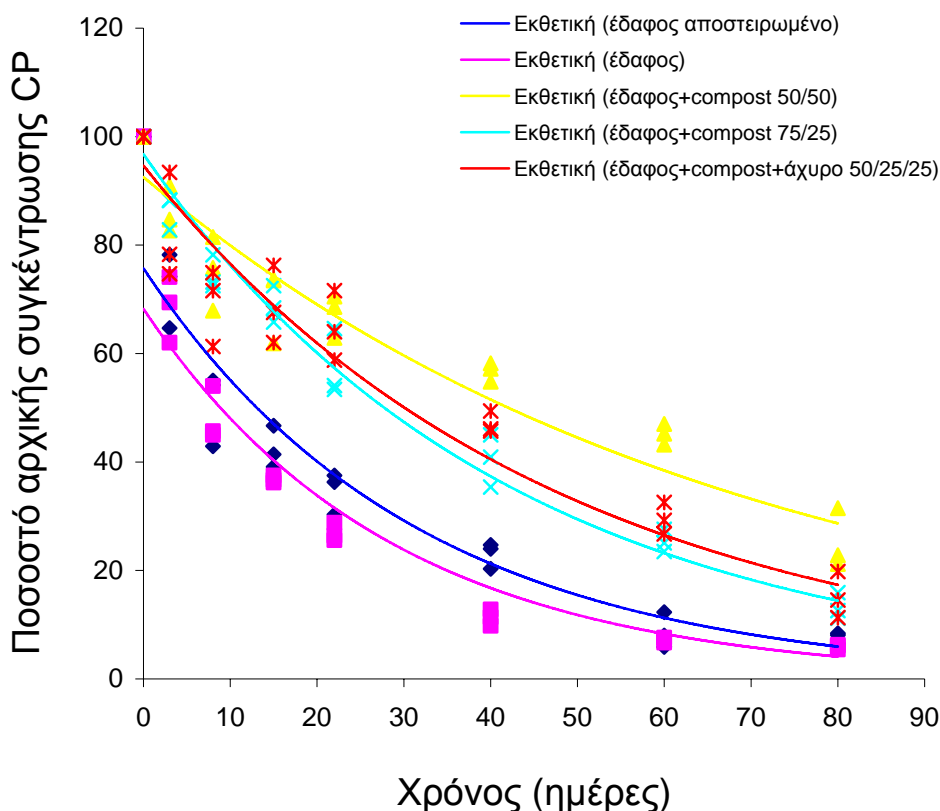
Ο ρυθμός αποδόμησης  $k$  του CP στα διάφορα υποστρώματα, κυμάνθηκε από 0,015 έως 0,035. Από την στατιστική σύγκριση του ρυθμού αποδόμησης μεταξύ των υποστρωμάτων, εξετάστηκε αν υπάρχει επικάλυψη μεταξύ των ορίων εμπιστοσύνης του μέσου όρου των τιμών του  $k$  για κάθε υπόστρωμα.

**Πίνακας 3.4** Χρόνος ημίσειας ζωής  $T_{1/2}$ , χαρακτηριστικά της κινητικής εξίσωσης 1<sup>ης</sup> τάξης, ρυθμός αποδόμησης  $k$  και όρια εμπιστοσύνης του ρυθμού αποδόμησης του CP στα πέντε υποστρώματα, έπειτα από αρχική επιβάρυνση με χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης (2  $\mu\text{g}$  δ.ο / g).

Υ	$T_{1/2}$	$y = \alpha \cdot e^{-kx}$		$R^2$	S.E	Όρια εμπιστοσύνης
		$\alpha$	$k$			
1 <sup>ο</sup>	22	75,71	-0,032 $\alpha$	0,93	0,0018	-0,036 < $k$ < -0,029
2 <sup>ο</sup>	20	68,25	-0,035 $\alpha$	0,93	0,0020	-0,039 < $k$ < -0,031
3 <sup>ο</sup>	46	92,54	-0,015 $\gamma$	0,91	0,0010	-0,017 < $k$ < -0,013
4 <sup>ο</sup>	29	96,76	-0,024 $\beta$	0,98	0,0008	-0,026 < $k$ < -0,022
5 <sup>ο</sup>	33	94,64	-0,021 $\beta$	0,93	0,0012	-0,023 < $\mu k$ < -0,020

\*Μέσοι όροι στην ίδια στήλη που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δεν διαφέρουν σημαντικά σύμφωνα με την επικάλυψη των ορίων εμπιστοσύνης.

Η αποδόμηση του εντομοκτόνου σε όλες τις περιπτώσεις ξεκινάει από τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή χωρίς κάποια φάση υστέρησης. Κατά το τέλος της επώασης (80 ημέρες), στο 1<sup>ο</sup> υπόστρωμα ανιχνεύτηκε το 7,7% της αρχικής ποσότητας του chlorpyrifos, στο 2<sup>ο</sup> ανιχνεύτηκε το 5,9%, στο 3<sup>ο</sup> το 25,2%, στο 4<sup>ο</sup> το 13,2% και στο 5<sup>ο</sup> το 15,2% (Γράφημα 3.6).



**Γράφημα 3.6** Καμπύλες αποδόμησης CP στα 5 διαφορετικά υποστρώματα έπειτα από αρχική επιβάρυνση με χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης (2 μg δ.ο / g).

Στο υπόστρωμα έδαφος (2<sup>ο</sup>) το CP παρουσίασε τον ταχύτερο ρυθμό αποδόμησης και ακολούθησαν με φθίνουσα σειρά τα υποστρώματα έδαφος αποστειρωμένο (1<sup>ο</sup>), έδαφος+compost 75/25 v/v (4<sup>ο</sup>), έδαφος+compost +άχυρο 50/25/25 v/v (5<sup>ο</sup>) και έδαφος+compost 50/50 v/v (3<sup>ο</sup>). Από την επικάλυψη των ορίων εμπιστοσύνης προέκυψε ότι τα δύο πρώτα υποστρώματα δεν διαφέρουν στατιστικά σημαντικά μεταξύ τους ως προς το ρυθμό αποδόμησης. Επιπλέον, το 4<sup>ο</sup> υπόστρωμα δεν διαφέρει στατιστικά σημαντικά από το 5<sup>ο</sup>. Τέλος το 3<sup>ο</sup> υπόστρωμα διαφέρει στατιστικά σημαντικά από όλα τα υπόλοιπα υποστρώματα, παρουσιάζοντας το μικρότερο ρυθμό αποδόμησης για το CP.

Από τα παραπάνω, καθώς και από την παρατήρηση των χρόνων ημίσειας ζωής, συμπεραίνουμε ότι το υψηλότερο ρυθμό διάσπασης παρουσιάζουν τα υποστρώματα που αποτελούνται μόνο από έδαφος. Από μελέτη των Fogg et

al. (2003), οι οποίοι διερεύνησαν την ικανότητα των βιοκλινών να αποδομούν μίγματα οργανικών ουσιών μεταξύ των οποίων και το CP, μεταξύ άλλων προέκυψε ότι η αποδόμηση του CP ήταν ταχύτερη στο έδαφος ( $T_{1/2}=31,8$  ημέρες), σε σχέση με την αποδόμηση του σε μίγμα εδάφους, κομπόστας και άχυρου σε αναλογία 1/1/2, αντίστοιχα ( $T_{1/2}=49,1$  ημέρες), όταν αυτό εφαρμοζόταν μόνο του, γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα του παρόντος πειράματος. Σε μεταχειρίσεις όπου το CP εφαρμοζόταν σε μίγμα ΦΠ, ο χρόνος ημίσειας ζωής του αυξανόταν. Αντίθετα, από τη μελέτη των Vischetti et al. (2004), προκύπτει ότι ο χρόνος ημίσειας ζωής του CP σε κομπόστα μειώνεται λόγω μικροβιακής δραστηριότητας. Πιο συγκεκριμένα, ποσότητες νερού επιβαρύνθηκαν με συγκεντρώσεις του εντομοκτόνου και στη συνέχεια τοποθετήθηκαν σε βιοφίλτρα αποτελούμενα από κομπόστα προερχόμενη από αστικά απόβλητα. Αποδείχθηκε ότι τα βιοφίλτρα αυτά ήταν ικανά να μειώσουν τις ποσότητες του CP και να απομακρύνουν υπολείμματα ΦΠ από επιβαρημένα νερά.

Στο 4<sup>ο</sup> υπόστρωμα το οποίο περιέχει 75% έδαφος και 25% κομπόστα, το CP αποδομείται ταχύτερα, μεταξύ των υποστρωμάτων που περιέχουν οργανικό μίγμα ενώ η αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας στο 3<sup>ο</sup> υπόστρωμα μειώνει το ρυθμό αποδόμησης. Μειωμένος επίσης ρυθμός αποδόμησης παρατηρήθηκε και στο 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα της μελέτης μας, το οποίο χαρακτηρίζει η παρουσία άχυρου, επιπλέον της κομπόστας και του εδάφους.

Η παρακολούθηση των συγκεντρώσεων του μεταβολίτη 3,5,6 trichloropyridinol (TCP) μελετήθηκε στα πέντε υποστρώματα που επιβαρύνθηκαν με χαμηλή συγκέντρωση CP (2 μg δ.ο/g) και τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο Γράφημα 3.7. Παρατηρήθηκε ότι ενώ στα υπόλοιπα υποστρώματα ο σχηματισμός του TCP ξεκινάει από την ημέρα της φόρτισης, στο 3<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα φαίνεται μία καθυστέρηση, δηλαδή το TCP παρουσιάζεται την 3<sup>η</sup> και 15<sup>η</sup> ημέρα του πειράματος αντίστοιχα. Τέλος, όπως φαίνεται και στα επιμέρους γραφήματα, για το 1<sup>ο</sup>, 3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup> υπόστρωμα, η συγκέντρωση του μεταβολίτη ακολούθησε αυξητική πορεία έως τις 40 ημέρες όπου απέκτησε και τη μέγιστη τιμή της, ενώ για το 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα αυτό συνέβη στις 60 ημέρες. Στο 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα τα επίπεδα του TCP βρίσκονται στα υψηλότερα επίπεδα από την 8<sup>η</sup> έως την 60<sup>η</sup> ημέρα παρουσιάζοντας μικρές αυξομειώσεις σε όλο αυτό το διάστημα. Οι μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων του

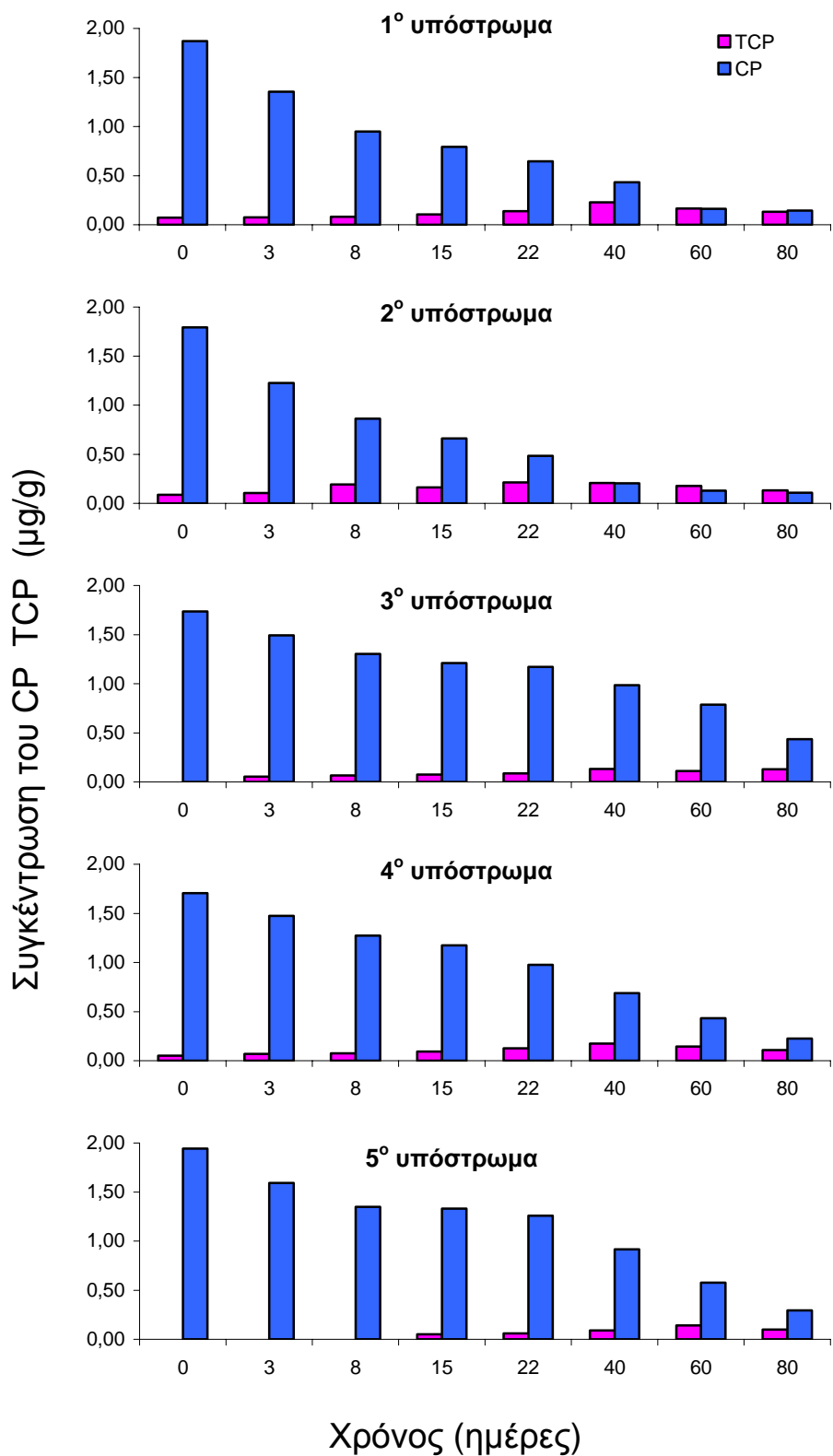
μεταβολίτη που παρατηρήθηκαν ήταν 0,23 μg/g για το 1<sup>ο</sup>, 0,21 μg/g για το 2<sup>ο</sup>, 0,13 μg/g για το 3<sup>ο</sup>, 0,17 μg/g για το 4<sup>ο</sup> και 0,14 μg/g για το 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα. Σε όλα τα υποστρώματα, μετά το σημείο όπου σημειώθηκαν οι μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων, η ποσότητα του TCP άρχισε να μειώνεται, σημειώνοντας μια μη σημαντική αυξομείωση στο 3<sup>ο</sup> υπόστρωμα.

Ως μια χλωροφαινόλη, το TCP αποδομείται από διάφορους λιγνινολυτικούς μικροοργανισμούς (π.χ μύκητες λευκής σήψης), οι οποίοι διασπούν τη λιγνίνη και παράγουν υπεροξειδάσες του μαγγανίου. Το άχυρο αυξάνοντας την περιεκτικότητα του υποστρώματος σε λιγνίνη, ευνοεί την ανάπτυξη λιγνινολυτικών μυκήτων και βακτηρίων, οι οποίοι αποδομούν το μεταβολίτη (Laine and Jorgensen, 1996). Στο γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί το ότι στο 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα παρατηρήθηκαν τόσο τα χαμηλότερα επίπεδα TCP, όσο και η πλέον καθυστερημένη εμφάνισή του, σε επίπεδα μεγαλύτερα του ορίου ποσοτικοποίησης (LOQ), της μεθόδου προσδιορισμού του. Επιπλέον, η ύπαρξη χαμηλότερων συγκεντρώσεων του μεταβολίτη στα υποστρώματα που περιείχαν έδαφος και κομπόστα (3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup>) σε σχέση με τα εδαφικά, θα μπορούσε να αποδοθεί εκτός άλλων (όπως μικρότερη αποδόμηση της μητρικής ουσίας) και στο ότι τα οργανικά αυτά μίγματα συμμετέχουν στις διαδικασίες αποδόμησης μέσω των μικροοργανισμών που περιέχουν, οι οποίοι διασπούν τη φαινολική δομή του μεταβολίτη (Corrola et al., 2007). Το γεγονός αυτό εξηγεί και το ότι μεταξύ των δύο υποστρωμάτων που αποτελούνται από έδαφος, ο υψηλότερος μέσος όρος των συγκεντρώσεων του TCP μετρήθηκε στο 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα που περιείχε έδαφος όχι αποστειρωμένο, δηλαδή όχι απαλλαγμένο από την εδαφική μικροχλωρίδα.

Στο Γράφημα 3.7 παρουσιάζονται ταυτόχρονα η πορεία αποδόμησης του CP και η πορεία του TCP για όλο το χρονικό διάστημα της μελέτης και για τις πέντε μεταχειρίσεις. Παρατηρείται ότι στο 3<sup>ο</sup>, 4<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα οι συγκεντρώσεις του μεταβολίτη παραμένουν συνεχώς σε χαμηλότερα επίπεδα από αυτά του CP, σε αντίθεση με το 1<sup>ο</sup> και το 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα όπου η ποσότητα του TCP προσεγγίζει αυτή του CP την 60<sup>η</sup> και την 40<sup>η</sup> ημέρα, αντίστοιχα. Στη συνέχεια, τόσο η συγκέντρωση του CP, όσο και αυτή του TCP, παραμένουν στα ίδια περίπου επίπεδα για το 1<sup>ο</sup> υπόστρωμα και σε ελαφρώς υψηλότερα επίπεδα του TCP για το 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα.

Σύμφωνα με τους Racke et al. (1988) και τους Singh and Walker (2006), ο μεταβολίτης TCP παρουσιάζει αντιμικροβιακή δράση, αναστέλλοντας έτσι τη δράση των μικροοργανισμών που αποδομούν το CP. Η αντιμικροβιακή δράση του μεταβολίτη στηρίζεται στην παρουσία ατόμων χλωρίου στον πυριδινικό δακτύλιό του, ο οποίος όταν διασπάται τα ελευθερώνει, επιδρώντας τοξικά στη μικροχλωρίδα (Feng et al., 1997). Ως αποτέλεσμα αυτού, όταν η συγκέντρωση του TCP ξεπεράσει ένα συγκεκριμένο όριο, “μπλοκάρει” κατά κάποιον τρόπο τη μικροβιακή διάσπαση της μητρικής ουσίας, σταματώντας ταυτόχρονα τη δημιουργία νέων μορίων μεταβολίτη. Από το σημείο αυτό, η συγκέντρωση του μεταβολίτη αρχίζει να μειώνεται, μέχρι η περαιτέρω αποδόμησή του να οδηγήσει και πάλι σε αύξηση των επιπέδων του στο υπόστρωμα.

Το γεγονός της επιβράδυνσης της αποδόμησης του εντομοκτόνου λόγω της αντιμικροβιακής δράσης του TCP παρατηρείται και από τους Corrola et al. (2007), σε σύστημα τυπικής βιοκλίνης το οποίο συνέκριναν με άλλα συστήματα βιοκλινών. Πιο συγκεκριμένα, οι Corrola et al. (2007) προσπάθησαν να προσαρμόσουν τα τυπικά συστήματα βιοκλινών στα δεδομένα που επικρατούν στην Ιταλία, χρησιμοποιώντας και προσδιορίζοντας την καταλληλότητα βιομιγμάτων προερχόμενων από αστικά απόβλητα και από υπολείμματα καλλιεργητικών διεργασιών σε κήπους.



**Γράφημα 3.7** Πορεία συγκέντρωσης του CP και TCP στα 5 διαφορετικά υποστρώματα έπειτα από αρχική επιβάρυνση με χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης CP.

### 3.1.7 Πείραμα 1d: Παρακολούθηση αποδόμησης του chlorpyrifos (CP) έπειτα από αρχική επιβάρυνση με υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης και πορεία της συγκέντρωσης του μεταβολίτη 3,5,6 trichloro-pyridinol (TCP)

Η κινητική της αποδόμησης του chlorpyrifos στην περίπτωση της αρχικής επιβάρυνσης σε υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης (50 μg δ.ο / g), παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.5 και στο Γράφημα 3.9. Σε κάθε ένα από τα πέντε υποστρώματα η αποδόμηση του CP περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική εξίσωση 1<sup>ης</sup> τάξης ( $R^2 > 0,87$ ).

Οι χρόνοι ημίσειας ζωής του CP στα διάφορα υποστρώματα, κυμάνθηκαν από 14 έως 69 ημέρες και παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.5.

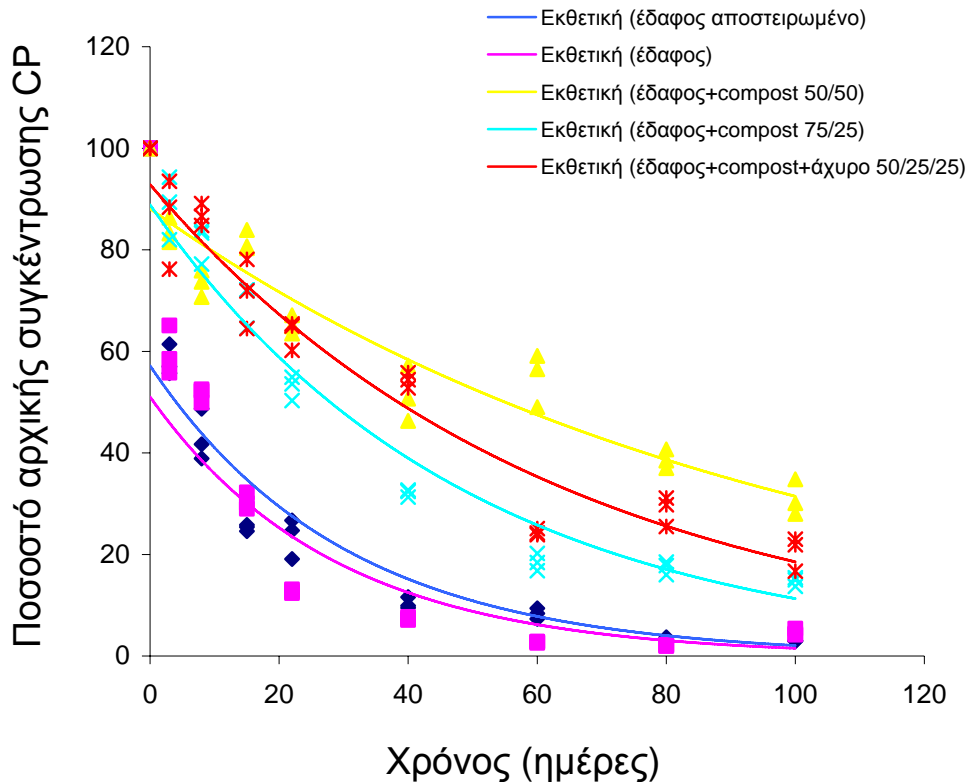
Ο ρυθμός αποδόμησης k του CP στα διάφορα υποστρώματα κυμάνθηκε από 0,010 έως 0,049. Από τη στατιστική σύγκριση του ρυθμού αποδόμησης μεταξύ των υποστρωμάτων, εξετάστηκε αν υπάρχει επικάλυψη μεταξύ των ορίων εμπιστοσύνης του μέσου όρου των τιμών του k για κάθε υπόστρωμα.

**Πίνακας 3.5** Χρόνος ημίσειας ζωής  $T_{1/2}$ , χαρακτηριστικά της κινητικής εξίσωσης 1<sup>ης</sup> τάξης, ρυθμός αποδόμησης k και Ο.Ε του ρυθμού αποδόμησης του chlorpyrifos στα πέντε υποστρώματα, έπειτα από αρχική επιβάρυνση με υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης (50 μg δ.ο / g).

Υ	$T_{1/2}$	$y = \alpha \cdot e^{-kx}$		$R^2$	S.E	Όρια εμπιστοσύνης
		$\alpha$	k			
1 <sup>ο</sup>	18	61,92	-0,038 β	0,94	0,0021	-0,042 < k < -0,034
2 <sup>ο</sup>	14	65,39	-0,049 α	0,94	0,0026	-0,054 < k < -0,044
3 <sup>ο</sup>	69	89,30	-0,010 ε	0,87	0,0009	-0,012 < k < -0,008
4 <sup>ο</sup>	29	92,33	-0,024 γ	0,94	0,0010	-0,026 < k < -0,022
5 <sup>ο</sup>	39	95,89	-0,018 δ	0,90	0,0010	-0,020 < k < -0,016

\*Μέσοι όροι στην ίδια στήλη που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δεν διαφέρουν σημαντικά σύμφωνα με την επικάλυψη των ορίων εμπιστοσύνης.





**Γράφημα 3.8** Καμπύλες αποδόμησης CP στα 5 διαφορετικά υποστρώματα έπειτα από αρχική επιβάρυνση με υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης (50 μg δ.ο / g).

Η αποδόμηση του εντομοκτόνου σε όλες τις περιπτώσεις ξεκινάει από τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή χωρίς κάποια φάση υστέρησης. Κατά το τέλος της επώασης (80 ημέρες), ανιχνεύτηκε το 3,3% της αρχικής ποσότητας του chlopyrifos στο 1<sup>ο</sup> υπόστρωμα, ενώ στο 2<sup>ο</sup> ανιχνεύτηκε το 2,1%, στο 3<sup>ο</sup> το 38,7%, στο 4<sup>ο</sup> το 17,4% και στο 5<sup>ο</sup> το 28,8% (Γράφημα 3.9).

Από την επικάλυψη των ορίων εμπιστοσύνης για την τιμή k, προέκυψε ότι ο ρυθμός αποδόμησης διαφέρει στατιστικά σημαντικά μεταξύ των υποστρωμάτων. Όπως και στο πείραμα επιβάρυνσης των υποστρωμάτων με χαμηλό επίπεδο συγκέντρωσης, τον υψηλότερο ρυθμό παρουσιάζει το 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα και ακολουθούν το 1<sup>ο</sup>, 4<sup>ο</sup>, και 5<sup>ο</sup>, ενώ το χαμηλότερο ρυθμό παρουσιάζει το 3<sup>ο</sup> υπόστρωμα.

Από τα παραπάνω, καθώς και από την παρατήρηση των χρόνων ημίσειας ζωής, συμπεραίνουμε ότι τον ταχύτερο ρυθμό διάσπασης παρουσιάζουν τα υποστρώματα που αποτελούνται μόνο από έδαφος και μάλιστα το 2<sup>ο</sup>

υπόστρωμα στο οποίο το έδαφος δεν είναι αποστειρωμένο. Τα αποτελέσματα αυτά συμπίπτουν με εκείνα που αναφέρονται από τους Fogg et al. (2001), οι οποίοι παρατήρησαν ότι η αποδόμηση του CP ήταν ταχύτερη στο έδαφος ( $T_{1/2}=30$  ημέρες) σε σχέση με την αποδόμηση του σε οργανικά υποστρώματα ( $T_{1/2}=106$  ημέρες). Επίσης, οι Baskaran et al. (1999) αναφέρουν ότι η αποδόμηση του CP είναι πιο αργή σε υποστρώματα με εντονότερη βιολογική δράση από υποστρώματα λιγότερο ενεργά βιολογικά.

Όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα του πειράματος, για τα τρία τελευταία υποστρώματα (Πίνακας 3.5, Γράφημα 3.9), η αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας έχει αρνητική επίδραση στην ταχύτητα αποδόμησης του εντομοκτόνου και στο υψηλό επίπεδο επιβάρυνσης των υποστρωμάτων με CP. Το ίδιο παρατηρήθηκε και για το χαμηλό επίπεδο επιβάρυνσης και παρουσιάστηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Επιπλέον, οι όποιες διαφορές ανάμεσα στους χρόνους ημίσειας ζωής που υπολογίστηκαν στο προηγούμενο (επιβάρυνση 2  $\mu\text{g/g}$ ) και στο συγκεκριμένο πείραμα (επιβάρυνση 50  $\mu\text{g/g}$ ) και αφορούν στο 3<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα, θα μπορούσαν να εξηγηθούν από το ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις φυτοπροστατευτικών ουσιών καταστέλλουν εν μέρει τη μικροβιακή δραστηριότητα της μικροχλωρίδας του εδάφους και κατά συνέπεια τις διαδικασίες αποδόμησης (Fogg et al., 2004).

Η πορεία του μεταβολίτη 3,5,6 trichloro-pyridinol (TCP) μελετήθηκε στα πέντε υποστρώματα και τα αποτελέσματα που προέκυψαν απεικονίζονται στο Γράφημα 3.10. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις του TCP ήταν 5,97  $\mu\text{g/g}$  για το 1<sup>ο</sup>, 6,03  $\mu\text{g/g}$  για το 2<sup>ο</sup>, 4,93  $\mu\text{g/g}$  για το 3<sup>ο</sup>, 6,07  $\mu\text{g/g}$  για το 4<sup>ο</sup> και 5,84  $\mu\text{g/g}$  για το 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα. Επιπλέον, σε όλα τα υποστρώματα ο σχηματισμός του μεταβολίτη ξεκινάει από την ημέρα επώασης των δειγμάτων. Τέλος, όπως φαίνεται και στα επιμέρους γραφήματα, για το 1<sup>ο</sup> υπόστρωμα η συγκέντρωση του μεταβολίτη απέκτησε τη μέγιστη τιμή της στις 40 ημέρες, σε σχέση με το 2<sup>ο</sup>, 3<sup>ο</sup> και 5<sup>ο</sup> υπόστρωμα όπου αυτό συνέβη στις 80 περίπου ημέρες. Στο 4<sup>ο</sup> υπόστρωμα η μέγιστη συγκέντρωση σημειώθηκε στις 60 ημέρες. Στο 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα, κατά την παρακολούθηση της πορείας του TCP παρατηρήθηκαν ορισμένες μη σημαντικές αυξομειώσεις της συγκέντρωσής του από τις 15 έως τις 22 ημέρες

μέχρι το τέλος της επώασης, διατηρώντας για όλο αυτό το διάστημα ένα σχεδόν σταθερό επίπεδο συγκεντρώσεων του TCP.

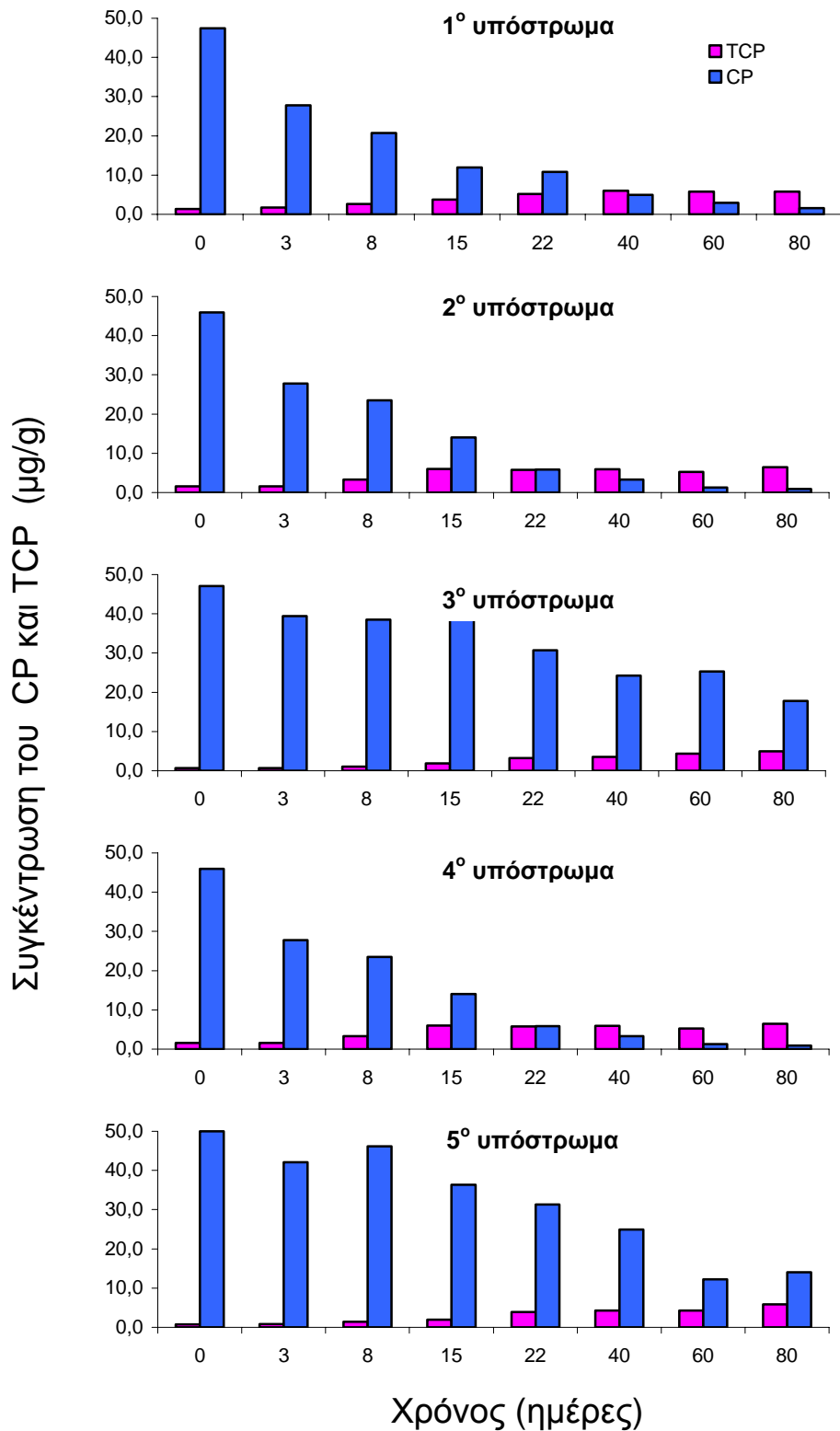
Σε γενικές γραμμές η πορεία του μεταβολίτη για κάθε υπόστρωμα συμπίπτει με την πορεία του στο πείραμα της χαμηλής επιβάρυνσης και όπως σχολιάζεται στην παράγραφο 3.1.6, τα ευρήματα σχετίζονται με την ύπαρξη ποσοστού άχυρου και κομπόστας στα υποστρώματα στα οποία η συνολική του ποσότητα εμφανίζεται μειωμένη.

Στο Γράφημα 3.10 παρουσιάζονται ταυτόχρονα η πορεία αποδόμησης του CP και η πορεία του TCP. Παρατηρήθηκε ότι την 40<sup>η</sup> ημέρα στο αποστειρωμένο έδαφος και την 22<sup>η</sup> ημέρα στο έδαφος, η συγκέντρωση του μεταβολίτη είναι σχεδόν ίση με τη συγκέντρωση του chlorpyrifos. Έπειτα από αυτό το σημείο, η ποσότητα του TCP παραμένει σε υψηλότερα επίπεδα από αυτή του CP. Στα άλλα υποστρώματα παρατηρείται διαφοροποίηση της πορείας του CP και TCP, καθώς οι συγκεντρώσεις του CP είναι μεγαλύτερες από του μεταβολίτη καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Στο 4<sup>ο</sup> υπόστρωμα η συγκέντρωση του μεταβολίτη προσεγγίζει τη συγκέντρωση του εντομοκτόνου την 60<sup>η</sup> ημέρα, ωστόσο παραμένει σε χαμηλότερα επίπεδα μέχρι και την 80<sup>η</sup> ημέρα. Τέλος, από το Γράφημα 3.11 προκύπτει ότι ο ταχύς ρυθμός μείωσης των συγκεντρώσεων της φυτοπροστατευτικής ουσίας στα δύο πρώτα υποστρώματα τις πρώτες 20 ημέρες του πειράματος, συνοδεύεται από σχετικά απότομη αύξηση των συγκεντρώσεων του μεταβολίτη, συγκριτικά με αυτή που παρατηρείται στα υπόλοιπα υποστρώματα.

Από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων TCP στο 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα (έδαφος), συμπεραίνουμε ότι στις διαδικασίες αποδόμησης του CP συμμετέχει εκτός των άλλων, η μικροβιακή δραστηριότητα, καθώς αυτή εξακολουθεί να συμβαίνει με ταχείς ρυθμούς τις τρεις πρώτες εβδομάδες. Ωστόσο, κατά το υπόλοιπο διάστημα παρατηρείται μια στασιμότητα των επιπέδων του CP που θα μπορούσε να αποδοθεί στα υψηλά και σχεδόν σταθερά επίπεδα του TCP που παρατηρήθηκαν για αυτό το χρονικό διάστημα και στην τοξική επίδραση του μεταβολίτη στους μικροοργανισμούς του εδάφους. Άλλες μελέτες έδειξαν ότι το CP εκτός από μικροβιακή, παρουσιάζει και αβιοτική αποδόμηση μέσω χημικής υδρόλυσης ή φωτοδιάσπασης (Getzin, 1981, Racke et al., 1996). Ωστόσο, στο παρόν πείραμα, η φωτοδιάσπαση μπορεί να θεωρηθεί

αμελητέα, καθώς η επώαση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε σκοτεινό θάλαμο και κατά την αναλυτική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν φιαλίδια σκούρου χρώματος.

Η αναμενόμενη μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα στις μεταχειρίσεις που περιείχαν κομπόστα δεν φαίνεται να επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα του πειράματος. Λαμβάνοντας υπ' όψη και τα αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης-εκρόφησης που ακολουθούν, το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ισχυρότατη προσρόφηση του CP στην οργανική ουσία και στη μη βιοδιαθεσιμότητά του για μικροβιακή διάσπαση.



**Γράφημα 3.9** Πορεία συγκέντρωσης του CP και TCP στα 5 διαφορετικά υποστρώματα έπειτα από αρχική επιβάρυνση με υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης CP.

## 3.2 Πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης

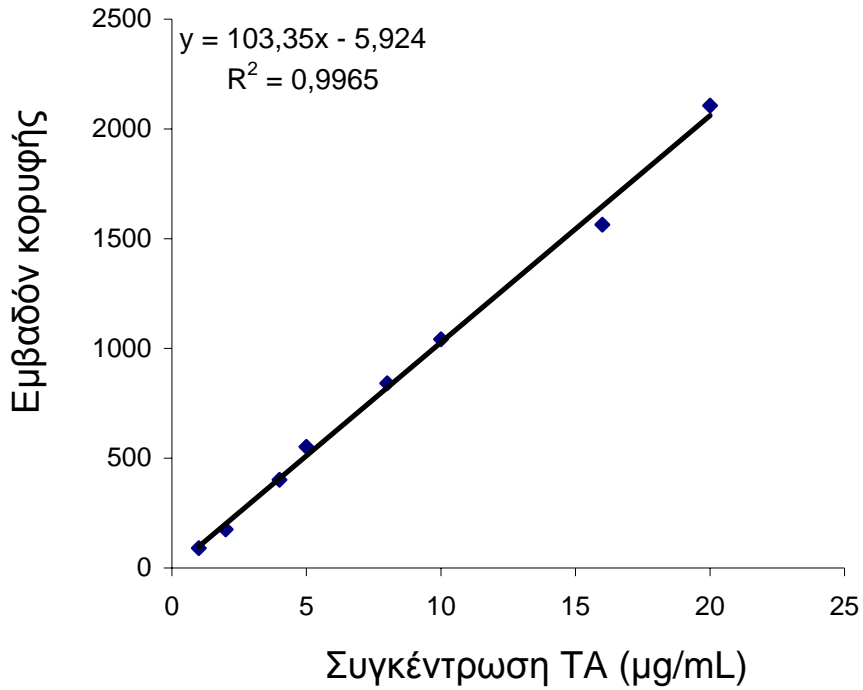
### 3.2.1 Ποιοτική ανάλυση - Χρόνος κατακράτησης (Retention time, $t_R$ )

Η ταυτοποίηση των ουσιών terbutylazine (TA) και chlorpyrifos (CP) στα εκχυλίσματα της υδατικής φάσης έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησης τους ( $t_R$ ), οι οποίοι ήταν αντίστοιχα  $11,33 \pm 0,01$  min και  $13,10 \pm 0,01$  min, στα χρωματογραφήματα που προέκυψαν από τις εκχύσεις στο σύστημα GC-NPD. Τα χρωματογραφήματα που αντιστοιχούσαν σε εκχυλίσματα δειγμάτων μάρτυρα δεν παρουσίασαν κορυφές, οπότε δεν υπήρξε δυσκολία στην επεξεργασία των χρωματογραφημάτων.

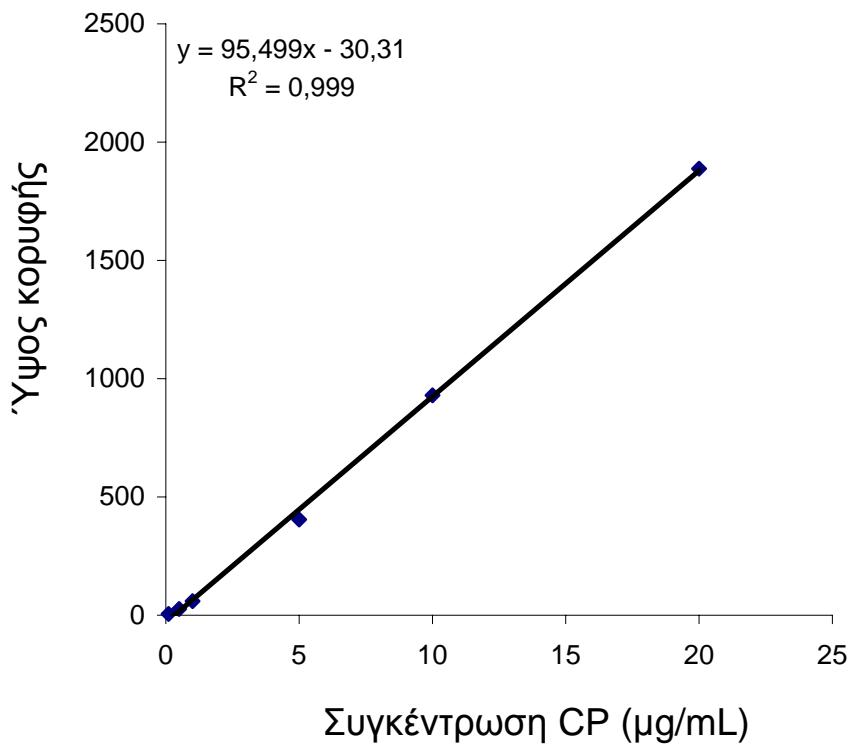
### 3.2.2 Ποσοτική ανάλυση – Καμπύλες αναφοράς (Calibration curves)

Στα Γραφήματα 3.12 και 3.13 παρουσιάζονται οι καμπύλες αναφοράς και οι εξισώσεις τους για τις ουσίες TA και CP στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας, όπως προέκυψαν από την έκχυση των προτύπων διαλυμάτων σε οξικό αιθυλεστέρα. Υπάρχει γραμμική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των ουσιών ( $x$ ) και του ύψους ή εμβαδού της χρωματογραφικής απόκρισης ( $y$ ) για το εύρος των συγκεντρώσεων των προτύπων διαλυμάτων (standard solutions) που μελετήθηκε. Η μέτρηση της ποσότητας των ουσιών στα χρωματογραφήματα των εκχυλισμάτων των δειγμάτων των πειραμάτων προσρόφησης εκρόφησης, έγινε με τη χρησιμοποίηση της τεχνικής του εξωτερικού προτύπου.

Για την αναλυτική μεθοδολογία που χρησιμοποιεί το σύστημα GC-NPD για τον προσδιορισμό των terbutylazine και chlorpyrifos στην υδατική φάση στα πειράματα προσρόφησης–εκρόφησης οι τιμές του ορίου ποσοτικοποίησης (LOQ) είναι  $0,02$  και  $0,01$   $\mu\text{g } \delta.\text{o/mL}$  για το terbutylazine και το chlorpyrifos, αντίστοιχα.



**Γράφημα 3.10** Καμπύλη αναφοράς ΤΑ για ανάλυση σε σύστημα GC-NPD



**Γράφημα 3.11** Καμπύλη αναφοράς CP για ανάλυση σε σύστημα GC-NPD

### 3.2.3 Πειράματα ανάκτησης

Στον Πίνακα 3.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανάκτησης και για τις 2 ουσίες, σε 3 επίπεδα φόρτισης και σε 2 υποστρώματα (έδαφος και έδαφος+compost 50/50 v/v). Σε κάθε επίπεδο φόρτισης πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις (n=3). Όπως προκύπτει από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων, τόσο η ορθότητα (τιμές ανακτήσεων 87-101%), όσο και η ακρίβεια αναλυτικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε (RSD<14), θεωρούνται ικανοποιητικές για αναλύσεις υπολειμμάτων.

**Πίνακας 3.6** Ανακτήσεις των terbutylazine (TA), chlorpyrifos (CP) από υδατικό διάλυμα CaCl<sub>2</sub> 0,01M με τη μέθοδο εκχύλισης με μικροστήλες στερεάς φάσης (SPE).

Ουσία	Επίπεδο Φόρτισης (μg/ml)	n	Υδατικό διάλυμα εδάφους		Υδατικό διάλυμα εδάφους+compost 50/50 v/v	
			Ανάκτηση (%)	RSD	Ανάκτηση (%)	RSD
TA	50	3	98,3	11,0	92,6	9,5
CP	20	3	95,1	9,5	88,6	7,2
TA	2	3	92,0	14,0	91,3	4,0
CP	1	3	101	7,4	89,1	12,0
TA	0,02	3	89,9	9,7	90,4	6,3
CP	0,01	3	92,7	10,9	87,2	5,5

### 3.2.4 Προσδιορισμός του χρόνου ισορροπίας

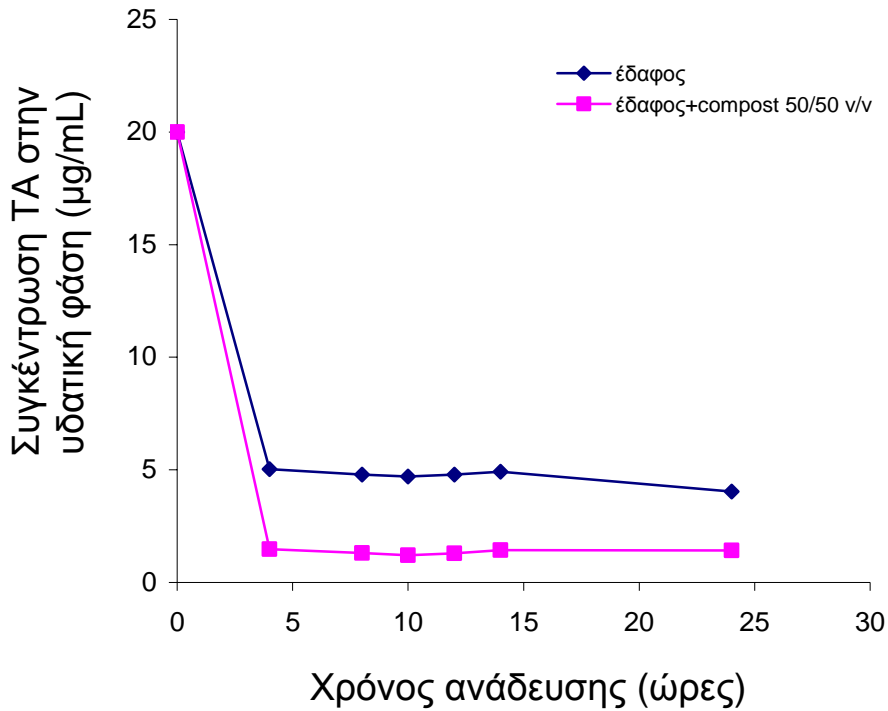
Για τον προσδιορισμό του χρόνου ισορροπίας για την κατανομή των terbutylazine και το chlorpyrifos μεταξύ της υδατικής φάσης και του στερεού υποστρώματος, πραγματοποιήθηκε ανάδευση των υδατικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> 0,01M, περιεκτικότητας 20 μg/mL ως προς TA και CP, με 5,0 g



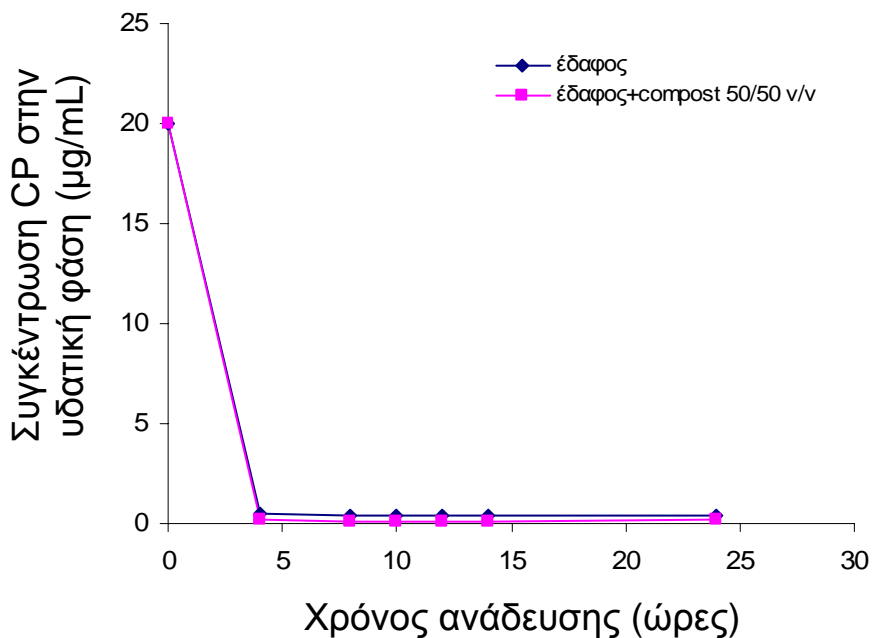
υποστρώματος για διάφορα χρονικά διαστήματα από 0 έως 24 ώρες. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων του προσδιορισμού του χρόνου ισορροπίας για το terbutylazine και το chlorpyrifos παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.7 και απεικονίζονται στα Γραφήματα 3.14 και 3.15. Δύο ώρες μετά την έναρξη της ανάδευσης παρατηρήθηκε ταχεία μείωση των συγκεντρώσεων των ουσιών στο εδαφικό διάλυμα. Οι μετρήσεις για το επόμενο χρονικό διάστημα έδειξαν μια σταθεροποίηση στις συγκεντρώσεις του TA και CP με μικρές διακυμάνσεις έως τις 24 ώρες. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι ο χρόνος ανάδευσης που επιλέχθηκε (12 ώρες) ήταν ικανοποιητικός για την διεξαγωγή των πειραμάτων της προσρόφησης, αφού σε αυτό το διάστημα το σύστημα “υδατικό διάλυμα ΦΠ και υπόστρωμα” έχει έλθει σε ισορροπία. Από τα δεδομένα του Πίνακα 3.7 προκύπτει ως αρχική παρατήρηση ότι η προσρόφηση και για τις δύο ουσίες στο υπόστρωμα που αποτελούταν εξολοκλήρου από έδαφος ήταν λιγότερο έντονη σε σχέση με το υπόστρωμα που περιείχε κομπόστα.

**Πίνακας 3.7** Συγκεντρώσεις των TA και CP στην υδατική φάση (μg/ml) παρουσία των δύο υποστρωμάτων, ύστερα από ανάδευση 2, 4, 8, 12, 14 και 24 ωρών. Κάθε τιμή αποτελεί το μέσο όρο τριών επαναλήψεων.

Χρόνος ανάδευσης (ώρες)	Συγκεντρώσεις TA		Συγκεντρώσεις CP	
	Παρουσία εδάφους	Παρουσία εδάφους+compost 50/50 v/v	Παρουσία εδάφους	Παρουσία εδάφους+compost 50/50 v/v
0	20	20	20	20
2	5,0	1,5	0,51	0,19
4	4,8	1,3	0,43	0,14
8	4,7	1,2	0,44	0,13
12	4,8	1,3	0,44	0,13
14	4,9	1,4	0,42	0,14
24	4,0	1,4	0,41	0,15



**Γράφημα 3.12** Απεικόνιση της εξέλιξης της συγκέντρωσης του TA στην υδατική φάση με το χρόνο ανακίνησης στα συστήματα υδατικού διαλύματος-υποστρωμάτων.



**Γράφημα 3.13** Απεικόνιση της εξέλιξης της συγκέντρωσης του CP στην υδατική φάση με το χρόνο ανακίνησης στα συστήματα υδατικού διαλύματος-υποστρωμάτων.

### 3.2.5 Προσρόφηση του terbutylazine (TA) και του chlorpyrifos (CP) στα υποστρώματα

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων της προσρόφησης του terbutylazine και του chlorpyrifos στα δύο διαφορετικά υποστρώματα έπειτα από ανάδευση 12 ωρών απεικονίζονται στα Γραφήματα 3.16 (α) και 3.16 (β), με τη βοήθεια των ισόθερμων καμπυλών τους, οι οποίες συσχετίζουν τις προσροφημένες ποσότητες του terbutylazine και του chlorpyrifos στα σωματίδια της στέρεας φάσης του εκάστοτε υποστρώματος, με τις αντίστοιχες ποσότητές τους που βρίσκονται διαλυμένες στην υδατική φάση. Στον Πίνακα 3.8 παρουσιάζονται οι εξισώσεις των ισόθερμων καμπυλών (υπερβολικής μορφής:  $y = k \cdot x^n$ ), που προκύπτουν από τη μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης. Τόσο για το έδαφος (1<sup>ο</sup>) όσο και για το μίγμα εδάφους και κομπόστας (50/50 v/v) (2<sup>ο</sup>), ο βαθμός συσχέτισης  $R^2$  ήταν υψηλός ( $R^2 > 0,88$ ), οπότε η προσρόφηση και για τις δύο ουσίες μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά από την εξίσωση του Freundlich:

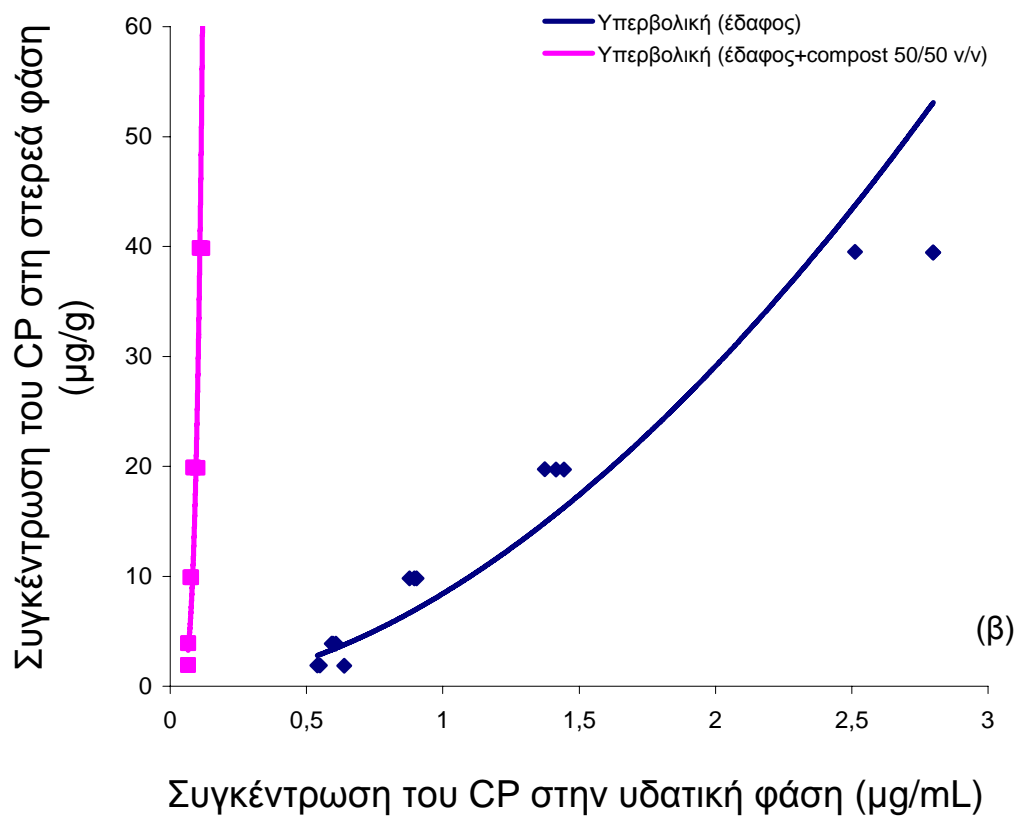
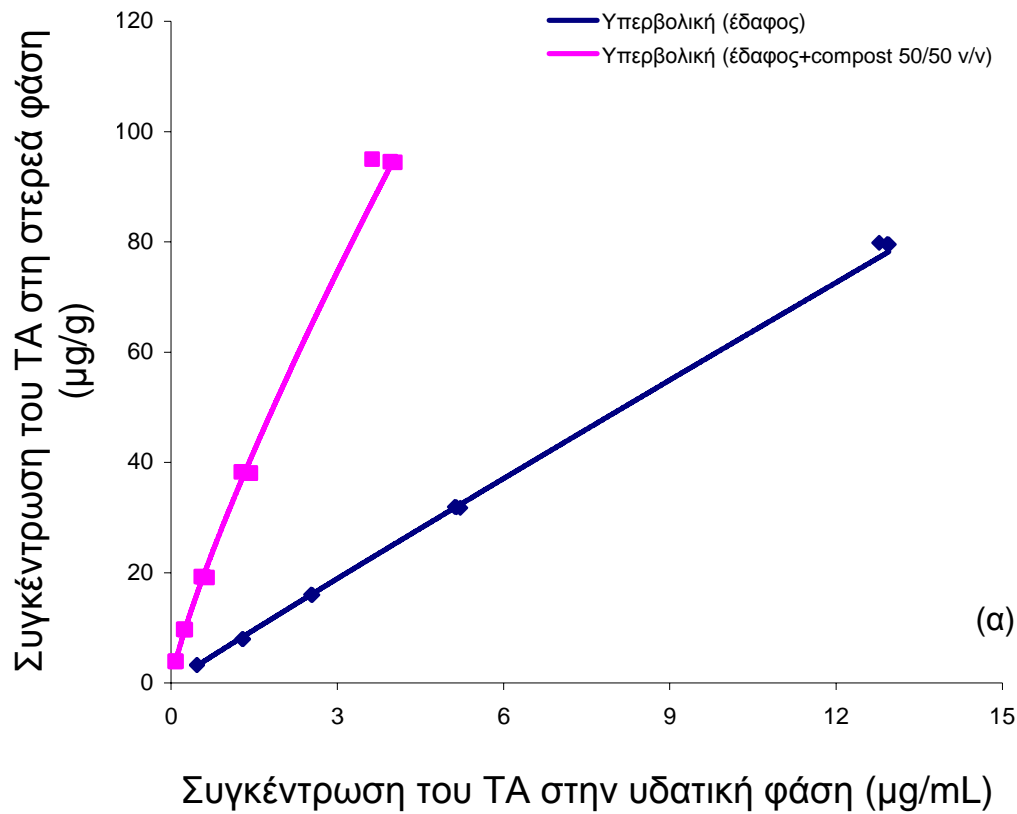
$$C_s = K_f \times (C_w)^N \quad (3.3)$$

$K_f$ : ο συντελεστής προσρόφησης του Freundlich.

$N$ : η σταθερά προσρόφησης του Freundlich.

$C_s$ : η συγκέντρωση της ουσίας που βρίσκεται προσροφημένη στα σωματίδια της στερεάς φάσης του υποστρώματος (μg/g).

$C_w$ : η συγκέντρωση της ουσίας που βρίσκεται διαλυμένη στην υδατική φάση του υποστρώματος (μg/mL).



**Γράφημα 3.14** Ισόθερμες προσρόφησης του ΤΑ (α) και CP (β) στα δύο υποστρώματα

Τα όρια εμπιστοσύνης για το συντελεστή προσρόφησης  $K_f$  υπολογίστηκαν με τη βοήθεια της σχέσης 3.2. Σύμφωνα με την επικάλυψη των Ο.Ε για το  $K_f$ , τα δύο υποστρώματα παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές όσον αφορά στην προσρόφηση και των δύο ουσιών. Πιο συγκεκριμένα, το 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα, προσροφά και τις δύο ουσίες πολύ πιο ισχυρά από το 1<sup>ο</sup>. Μεταξύ των δύο ουσιών, το CP προσροφάται πιο ισχυρά σε σχέση με το ΤΑ και στα δύο υποστρώματα, ιδιαίτερα δε στο υπόστρωμα με την παρουσία κομπόστας λόγω του υψηλού οργανικού φορτίου, που αυτό περιέχει.

Περαιτέρω, υπολογίστηκε μια επιπλέον παράμετρος της προσρόφησης, ο συντελεστής προσρόφησης  $K_d$ , όταν η προσρόφηση ακολουθεί ευθύγραμμη συμμεταβολή, σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$K_d = \frac{C_s}{C_w} \quad (3.4)$$

όπου  $C_s$ : η συγκέντρωση της ουσίας που βρίσκεται προσροφημένη στα σωματίδια της στερεάς φάσης του υποστρώματος (μg δ.ο/g)

και  $C_w$ : η συγκέντρωση της ουσίας που βρίσκεται διαλυμένη στην υδατική φάση του υποστρώματος (μg δ.ο/mL).

Οι τιμές των παραπάνω συντελεστών παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8. Επιπλέον, όσον αφορά στο chlorpyrifos, από τις τιμές του συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ) που αντιστοιχούν στο συντελεστή προσρόφησης  $K_d$ , συμπεραίνουμε ότι η προσρόφηση της ουσίας και στα δύο υποστρώματα περιγράφεται πιο ικανοποιητικά από ευθύγραμμη συμμεταβολή.

**Πίνακας 3.8** Χαρακτηριστικά των καμπυλών προσρόφησης, συντελεστής προσρόφησης  $K_d$  και Ο.Ε που προέκυψαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης του terbutylazine και του chlorpyrifos στα δύο υποστρώματα της μελέτης.

terbutylazine							
Υ	$C_s = K_f \times (C_w)^N$		$R^2$	SE	Όρια εμπιστοσύνης	$K_d$	$R^2$
	$K_f$	N					
1°	6,52 α	0,97	0,99	0,008	6,50 < $\mu K_f$ < 6,54	6,2	1
2°	30,18 β	0,82	0,99	0,110	29,96 < $\mu K_f$ < 30,40	23,5	0,99

chlorpyrifos							
Υ	$C_s = K_f \times (C_w)^N$		$R^2$	SE	Όρια εμπιστοσύνης	$K_d$	$R^2$
	$K_f$	N					
1°	8,33 α	1,72	0,92	0,120	8,09 < $\mu K_f$ < 8,45	17,1	0,99
2°	2223661 β	4,93	0,88	0,508	2223660 < $\mu K_f$ < 2223662	746,3	0,94

\*Μέσοι όροι στην ίδια στήλη που ακολουθούνται από το ίδιο γράμμα δεν διαφέρουν σημαντικά σύμφωνα με την επικάλυψη των ορίων εμπιστοσύνης.

Όπως εύκολα προκύπτει από τον παραπάνω πίνακα και διαγράμματα, η προσθήκη οργανικού μίγματος (κομπόστας), δηλαδή η αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας, συνδέεται με τον υψηλότερο βαθμό προσρόφησης και των δύο ουσιών. Τα αποτελέσματα πολυάριθμων μελετών ενισχύουν την παραπάνω άποψη, καθώς αποδεικνύουν ότι η οργανική ουσία επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό την προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών μορίων (Bovin et al., 2005). Σύμφωνα με τους Singh et al. (2001), οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση του terbutylazine σε δύο διαφορετικά εδάφη ( $K_f=5,15$  και  $2,82$ ) και τους Navarro et al. (2003), η προσρόφηση του TA εξαρτάται κατά κύριο λόγο από την οργανική ουσία του εδάφους και αυξάνεται όσο αυξάνεται το ποσοστό της. Οι Dousset et al. (1994), διερεύνησαν την προσρόφηση και εκρόφηση του terbutylazine σε τρία διαφορετικά υποστρώματα, στα οποία τα ποσοστά της οργανικής ουσίας ήταν αυξημένα. Οι συντελεστές προσρόφησης  $K_f$  που υπολογίστηκαν ήταν  $2,30$ ,  $2,33$  και  $1,88$  αντίστοιχα. Σύμφωνα με τους συγγραφείς, παρατηρήθηκε ισχυρή προσρόφηση και μικρή εκρόφηση του TA στα συγκεκριμένα εδάφη. Οι τιμές  $K_f$  που προέκυψαν από την παραπάνω εργασία, είναι μικρότερες από αυτές που προκύπτουν από την παρούσα διατριβή, αν και τα ποσοστά της οργανικής ουσίας των υπό μελέτη υποστρωμάτων, ήταν χαμηλότερα από τα ποσοστά οργανικής ουσίας των εδαφών που μελέτησαν οι Dousset et al. (1994).

Όμοια συμπεράσματα έχουν εξαχθεί από διάφορες έρευνες και για τις οργανοφωσφορικές φυτοπροστατευτικές ουσίες, όπως το chlorpyrifos, των οποίων η προσρόφηση στο έδαφος καθορίζεται από την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (Baskaran, 1997, Eneji et al., 2002). Σύμφωνα με τους Yu et al. (2006), οι οποίοι μελέτησαν την προσρόφηση και εκρόφηση του CP σε πέντε διαφορετικούς τύπους εδαφών, με ποσοστό οργανικής ουσίας το οποίο κυμαινόταν από  $0,31-3,05\%$ , υπάρχει υψηλή στενή σχέση ανάμεσα στην οργανική ουσία των εδαφών και το εντομοκτόνο. Πιο συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι όσο αυξάνεται το ποσοστό της οργανικής ουσίας τόσο αυξάνεται και ο συντελεστής προσρόφησης  $K_f$  του CP. Οι τιμές του  $K_f$  για τα εδάφη αυτά κυμαινόταν από  $332,03-1028,02$ . Αντικρουόμενα είναι τα αποτελέσματα της μελέτης των Garcia et al. (1992), κατά την οποία διερευνήθηκε η προσρόφηση του CP ( $K_f=598-1863$ ) σε οκτώ εδάφη διαφορετικής περιεκτικότητας σε οργανική ουσία ( $0,57-3,55\%$ ) και από την οποία προκύπτει

ότι δεν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ του ποσοστού της οργανικής ουσίας και της προσρόφησης. Οι συγγραφείς στηρίζουν τα αποτελέσματα αυτά στην άποψη των Karickhoff (1984) και Calvet et al. (1980b), σύμφωνα με την οποία, η προσρόφηση ουσιών με υδροφοβικό χαρακτήρα σχετίζεται με την αναλογία οργανικού άνθρακα στο έδαφος, ενώ όταν το ποσοστό της οργανικής ουσίας είναι μικρότερο από 4%, η σχέση οργανικού άνθρακα-προσρόφησης δεν είναι ξεκάθαρη.

Στον Πίνακα 3.9 παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των πειραμάτων προσρόφησης-εκρόφησης σχετικά με τις προσροφηθείσες και εκροφηθείσες ποσότητες των TA και CP. Όσον αφορά στην προσροφημένη ποσότητα στη στερεά φάση του υποστρώματος, αυτή εκφράζεται ως ποσοστό της αρχικής ποσότητας του ΦΠ στο υδατικό διάλυμα  $\text{CaCl}_2$  0,01M. Παρατηρήθηκε ότι το υπόστρωμα έδαφος+compost 50/50 v/v προσροφά μεγαλύτερο ποσοστό της αρχικής ποσότητας κατά μέσο όρο και για τις δυο ουσίες (95,9% για το TA και 98,1% για το CP), ενώ το υπόστρωμα εδάφους προσροφά το 80% για το TA και το 97,4% για το CP. Συνολικά το CP προσροφάται περισσότερο και στα δύο υποστρώματα σε σχέση με το TA. Αυτό ίσως εξηγείται από το γεγονός ότι το CP είναι μια μη πολική (μη ιονική) ουσία. Σύμφωνα με τους Wauchop et al. (2002) η οργανική ουσία του εδάφους συμπεριφέρεται σαν μια μη πολική φάση ή επιφάνεια και αποτελεί το κύριο προσροφητικό συστατικό, ιδίως όταν η φυτοπροστατευτική ουσία είναι σε μη ιονισμένη μορφή, όπως είναι η περίπτωση του CP.

### **3.2.6 Εκρόφηση του terbuthylazine (TA) και του chlorpyrifos (CP)**

Τα πειράματα εκρόφησης του terbuthylazine και του chlorpyrifos από τα δύο διαφορετικά υποστρώματα πραγματοποιήθηκαν αμέσως μετά το τέλος των πειραμάτων προσρόφησης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.9. Παρατηρήθηκε ότι ανάμεσα στα δύο υποστρώματα μεγαλύτερο ποσοστό εκρόφησης της προσροφημένης ποσότητας παρουσιάζει το έδαφος. Συγκεκριμένα, από το έδαφος εκροφάται το 14,2% για το TA και 3,2% για το CP κατά μέσο όρο, σε σχέση με το υπόστρωμα εδάφους και κομπόστας (50/50 v/v) στο οποίο εκροφάται το 4,3%



για το TA και 1,5% για το CP. Επιπλέον, από τον Πίνακα 3.9 προκύπτει ότι η εκρόφηση του TA είναι πιο ισχυρή από αυτή του CP και στα δύο υποστρώματα. Τα αποτελέσματα αυτά μπορούν να θεωρηθούν αναμενόμενα αν ληφθούν υπ' όψη τα στοιχεία που παρατέθηκαν στην προηγούμενη παράγραφο. Ο άπολος χαρακτήρας του CP του προσδίδει την ιδιότητα να εκροφάται λιγότερο σε σχέση με το TA που είναι μια ουσία λιγότερο άπολη όπως φαίνεται και στους Πίνακες 1.2 και 1.3. Επίσης, η χαμηλότερη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία του 1<sup>ου</sup> υποστρώματος σε σχέση με το 2<sup>ο</sup>, του επιτρέπει τις δύο φυτοπροστατευτικές ουσίες να εκροφώνται σε μεγαλύτερο βαθμό, αφού αυτό τις συγκρατεί ασθενέστερα από ότι το 2<sup>ο</sup> υπόστρωμα με το υψηλό οργανικό φορτίο.

**Πίνακας 3.9** Προσροφηθείσες και εκροφηθείσες ποσότητες TA και CP στα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης, σε συνδυασμό με τα διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης των αρχικών διαλυμάτων CaCl<sub>2</sub> 0,01M. Οι στήλες της προσρόφησης αναφέρονται στη μάζα (μg) που μετρήθηκε στη στερεά φάση των υποστρωμάτων μετά τα πειράματα προσρόφησης, ενώ οι στήλες της εκρόφησης αναφέρονται στη μάζα που μετρήθηκε στην υδατική φάση μετά τα πειράματα εκρόφησης.

\*η προσροφημένη ποσότητα εκφρασμένη ως ποσοστό της αρχικής

\* \*η εκροφημένη ποσότητα εκφρασμένη ως ποσοστό της προσροφημένης

Συνολική αρχική ποσότητα TA (μg) στο υδατικό διάλυμα CaCl <sub>2</sub> 0,01M	Έδαφος		Έδαφος+compost	
	Προσροφηθείσα ποσότητα (μg)	Εκροφηθείσα ποσότητα (μg)	Προσροφηθείσα ποσότητα (μg)	Εκροφηθείσα ποσότητα (μg)
500	398 (79,6%)*	55 (13,9%)**	473 (94,7%)*	31 (6,5%)**
200	159 (79,6%)*	21 (13,5%)**	190 (95,3%)*	5,8 (3,1%)**
100	80 (79,9%)*	13 (16,2%)**	95 (95,9%)*	4,5 (4,7%)**
50	40 (79,6%)*	5,7 (14,4%)**	48 (96,7%)*	1,8 (3,7%)**
20	16 (81,5%)*	2,1 (13,1%)**	19 (95,7%)*	0,64 (3,3%)**
Συνολική αρχική ποσότητα CP(μg) στο υδατικό διάλυμα CaCl <sub>2</sub> 0,01M	Έδαφος		Έδαφος+compost	
	Προσροφηθείσα ποσότητα (μg)	Εκροφηθείσα ποσότητα (μg)	Προσροφηθείσα ποσότητα (μg)	Εκροφηθείσα ποσότητα (μg)
200	197 (98,7%)*	2,8 (1,4%)**	199 (99,6%)*	0,87 (0,4%)**
100	98 (98,6%)*	1,6 (1,6%)**	99 (99 %)*	0,77 (0,8%)**
50	49 (98,2%)*	1,03 (2,1%)**	49 (99%)*	0,60 (1,2%)**
20	19 (97,1%)*	0,75 (3,9%)**	19,5 (97,5%)*	0,51 (2,6%)**
10	9,4 (94,2%)*	0,67 (7,1%)**	9,6 (96,6%)*	0,26 (2,6%)**

## 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η διερεύνηση της ικανότητας διαφορετικών υποστρωμάτων να αποδοθούν, να προσροφούν και να εκροφούν φυτοπροστατευτικά μόρια. Πιο συγκεκριμένα, όσον αφορά στην ικανότητα αποδόμησης, πραγματοποιήθηκε σύγκριση δύο εδαφικών μεταχειρίσεων (έδαφος και έδαφος αποστειρωμένο) με τρία οργανικά υποστρώματα, τα οποία θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως πληρωτικά υλικά σε συστήματα βιοκλινών, καθώς αποτελούνταν από διαφορετικές αναλογίες εδάφους, κομπόστας προερχόμενης από υπολείμματα βαμβακοκαλλιέργειας και άχυρου (έδαφος+κομπόστα 50/50 v/v, έδαφος+κομπόστα 75/25 v/v, έδαφος+κομπόστα+άχυρο 50/25/25 v/v). Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων επιλέχθηκαν δύο ευρέως χρησιμοποιούμενες ουσίες στη γεωργική πρακτική, το ζιζανιοκτόνο terbutylazine (TA) και το εντομοκτόνο chlorpyrifos (CP), τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τριαζινών και οργανοφωσφορικών, αντίστοιχα. Τα υποστρώματα επιβαρύνθηκαν τόσο με χαμηλές δόσεις συγκεντρώσεων των ΦΠ, (4 μg δ.ο/g για το TA και 2 μg δ.ο/g για το CP), όσο και με υψηλές δόσεις (100 δ.ο/g για το TA και 50 μg δ.ο/g για το CP). Η επώαση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε σκοτεινό θάλαμο στους 25°C, ενώ η υγρασία τους διατηρούταν στο 40% της υδατοχωρητικότητας των υποστρωμάτων. Τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης πραγματοποιήθηκαν σε δύο υποστρώματα (έδαφος και έδαφος+κομπόστα 50/50 v/v) και σε πέντε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων για την κάθε ουσία (50, 20, 10, 5, 2 μg/mL για το TA και 20, 10, 5, 2, 1 μg/mL για το CP).

Από τα πειραματικά δεδομένα προέκυψε ότι το terbutylazine διασπάται με βραδείς ρυθμούς και στα πέντε υποστρώματα, τόσο έπειτα από επιβάρυνση με υψηλές ( $T_{1/2}=116-231$  ημέρες), όσο και έπειτα από επιβάρυνση με χαμηλές συγκεντρώσεις ( $T_{1/2}=99-139$  ημέρες). Ωστόσο, τα τρία υποστρώματα που περιείχαν οργανικό μίγμα (κομπόστα) και άχυρο παρουσίασαν μια υψηλότερη ικανότητα αποδόμησης της ουσίας (χωρίς να διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους ως προς το ρυθμό αποδόμησης), σε σχέση

με τα υποστρώματα εδάφους, γεγονός που αποδόθηκε στην αυξημένη δραστηριότητα μικροοργανισμών, λόγω ύπαρξης μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε οργανική ουσία.

Από τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης προέκυψε ότι το ΤΑ προσροφάται πιο ισχυρά και εκροφάται λιγότερο στο υπόστρωμα που περιείχε κομπόστα, λόγω του αυξημένου οργανικού φορτίου του υποστρώματος αυτού (συντελεστής προσρόφησης  $K_f= 6,52$  για το έδαφος και  $30,18$  για το υπόστρωμα με την κομπόστα). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι το CP προσροφάται ισχυρότερα και εκροφάται λιγότερο από το ΤΑ τόσο στο έδαφος όσο και στο υπόστρωμα εδάφους και κομπόστας (50/50).

Το CP παρουσίασε γενικά ταχύτερους ρυθμούς αποδόμησης από το ΤΑ. Το εντομοκτόνο αποδομήθηκε με βραδύτερους ρυθμούς στο υπόστρωμα που περιείχε 50% κομπόστα, ενώ ο ρυθμός αποδόμησης αυξανόταν όσο μειωνόταν το ποσοστό της οργανικής ουσίας στο υπόστρωμα, παρουσιάζοντας την ταχύτερη αποδόμηση ( $T_{1/2}=14-22$  ημέρες) στο έδαφος. Η αποδόμηση στα εδαφικά υποστρώματα (έδαφος και αποστειρωμένο έδαφος) αποδόθηκε κυρίως σε χημικές διαδικασίες, όπως η αλκαλική υδρόλυση (Getzin, 1981, Racke et al., 1996), που ευνοούνται και από το pH του εδάφους του πειράματος μας ( $pH=8.5$ ), αλλά και σε μικροβιακή δραστηριότητα. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι συγκεντρώσεις του κύριου μεταβολίτη του CP, του TCP που μετρήθηκαν στα δύο εδαφικά υποστρώματα ήταν υψηλότερες από αυτές που μετρήθηκαν στα υπόλοιπα υποστρώματα, που περιείχαν και κομπόστα, τόσο στα πειράματα υψηλής όσο και χαμηλής επιβάρυνσης. Στο υπόστρωμα που περιείχε έδαφος, κομπόστα και άχυρο μετρήθηκαν οι μικρότερες συγκεντρώσεις του μεταβολίτη και αυτό αποδόθηκε αφενός στο ότι το TCP αποδομείται από τα ένζυμα των μικροοργανισμών που διασπούν τη λιγνίνη του άχυρου αλλά και από τους μικροοργανισμούς που παρέχει η κομπόστα και αφετέρου στο μειωμένο ρυθμό σχηματισμού του TCP λόγω της μειωμένης αποδόμησης του μητρικού μορίου (CP).

Τέλος, οι ρυθμοί αποδόμησης του εντομοκτόνου που αντιστοιχούν στα δύο υποστρώματα εδάφους (έδαφος και αποστειρωμένο έδαφος) έπαιτα από

επιβάρυνση με υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης της ουσίας, είναι υψηλότεροι από αυτούς που αντιστοιχούν στα χαμηλά επίπεδα επιβάρυνσης. Λαμβάνοντας υπόψη τη μελέτη των Fogg et al. (2004), σύμφωνα με την οποία οι υψηλές συγκεντρώσεις φυτοπροστατευτικών ουσιών καταστέλλουν εν μέρει τη μικροβιακή δραστηριότητα της μικροχλωρίδας του εδάφους και κατά συνέπεια τις διαδικασίες αποδόμησης, ενισχύεται η θέση ότι η αποδόμηση του CP στα εδαφικά υποστρώματα της μελέτης οφείλεται κυρίως σε αλκαλική υδρόλυση.

Από τα αποτελέσματα προσρόφησης και εκρόφησης προέκυψε ότι το υπόστρωμα εδάφους-κομπόστας 50/50 v/v προσροφά ισχυρότερα και τις δυο ουσίες και εκροφά λιγότερο, σε σχέση με το έδαφος. Η πολύ υψηλή προσρόφηση του CP στο οργανικό υπόστρωμα που περιέχει κομπόστα συγκριτικά με το ΤΑ, είναι αναμενόμενη καθόσον το CP παρουσιάζει υψηλή υδροφοβικότητα ( $\text{Log } K_{ow} = 4,7-5,3$ ), σε σχέση με το ΤΑ ( $\text{Log } K_{ow} = 3,21$ ). Η υψηλή υδροφοβικότητα του μορίου εξηγεί επίσης την πολύ εντονότερη προσρόφηση του CP στο οργανικό υπόστρωμα σε σχέση με το εδαφικό. Στην πολύ υψηλή προσρόφηση του CP στην οργανική ουσία αποδίδεται και ο χαμηλός ρυθμός αποδόμησης του στο υπόστρωμα αυτό ( $T_{1/2}=46$  ημέρες έπειτα από επιβάρυνση σε χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης και  $T_{1/2}=69$  ημέρες έπειτα από επιβάρυνση σε υψηλά επίπεδα συγκέντρωσης), καθώς αποτέλεσμα της προσρόφησης είναι η χαμηλή διαθεσιμότητα των μορίων της ουσίας στους μικροοργανισμούς που την διασπούν, αλλά και στο εδαφικό διάλυμα για υδρόλυση. Ο χαμηλός ρυθμός αποδόμησης του CP αποδίδεται στη βιβλιογραφία εν μέρει και στην τοξική επίδραση του TCP στο μικροβιακό φορτίο της οργανικής ουσίας, η οποία καταστέλλει την αποδομητική του δραστηριότητα, αλλά στην περίπτωση του πειράματός μας θεωρείται ότι η υπόθεση αυτή εξασθενεί καθόσον ο ρυθμός αποδόμησης του CP παρουσιάζεται εξ αρχής χαμηλός παρουσία κομπόστας αλλά και γιατί οι συγκεντρώσεις του TCP είναι και αυτές χαμηλές σε σχέση με τις συγκεντρώσεις του TCP στο έδαφος.

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω θα μπορούσαμε να πούμε ότι στη διάσπαση ενός ιδιαίτερα λιπόφιλου μορίου, όπως το chlorpyrifos, τον πρώτο

λόγο έχει η οργανική ουσία, η οποία παίζει “προστατευτικό ρόλο” για την ουσία, προσροφώντας την ισχυρότατα και μειώνοντας τη βιοδιαθεσιμότητά της και κατά συνέπεια το ρυθμό αποδόμησης της. Έτσι, η διάσπαση του CP προς TCP παρουσιάστηκε ταχύτερη στο έδαφος σε σχέση με το υπόστρωμα που περιείχε 50% κομπόστα και αποδόθηκε κυρίως σε χημική υδρόλυση (αλκαλική υδρόλυση). Το terbutylazine αντίθετα, είναι ένα λιγότερο λιπόφιλο μόριο, για το οποίο η προσρόφηση δεν είναι τόσο έντονη όσο για το chlorpyrifos. Στην περίπτωση αυτή, η παρουσία της οργανικής ουσίας έχει σημαντικότερο ρόλο στη μικροβιακή διάσπαση της ουσίας, αφού όπως προκύπτει από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αποδόμησης, η αποδόμηση του TA είναι ταχύτερη στα υποστρώματα που περιέχουν κομπόστα σε σχέση με τα εδαφικά. Επιπλέον για το TA, στην περίπτωση της επιβάρυνσης με υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης, παρατηρήθηκε διαφοροποίηση του ρυθμού αποδόμησης μεταξύ του εδάφους και του αποστειρωμένου εδάφους, γεγονός που φανερώνει ότι η οργανική ουσία, έστω και αν το ποσοστό της στο έδαφος είναι χαμηλό, συμμετέχει στη διάσπαση του ζιζανιοκτόνου. Από τα παραπάνω προκύπτει πως τόσο η αποδόμηση όσο και προσρόφηση είναι διαδικασίες οι οποίες εξαρτώνται από την αλληλεπίδραση ανάμεσα στην οργανική ουσία και στα φυτοπροστατευτικά μόρια.

Συμπερασματικά, ένα σύστημα βιοκλίνης βασισμένο στην αναλογία έδαφος-κομπόστα 50/50 v/v, θα ήταν αποτελεσματικό σε περιπτώσεις σημειακής ρύπανσης από terbutylazine, καθώς σε αυτό το σύστημα η ουσία προσροφάται ισχυρά και παρουσιάζει το χαμηλότερο χρόνο ημίσειας ζωής ( $T_{1/2}=99$  ημέρες). Όσον αφορά στο chlorpyrifos, το έδαφος φαίνεται να αποτελεί ικανοποιητικό υπόστρωμα τόσο για την αποδόμησης του όσο και για την προσρόφηση του, αφού πρόκειται για μια εκ φύσεως ισχυρά προσροφώμενη ουσία. Ωστόσο, θα πρέπει να λάβουμε υπ’ όψη και την παρουσία του κύριου μεταβολίτη του, η οποία όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα των πειραμάτων αποδόμησης, είναι έντονη στα εδαφικά υποστρώματα. Μια λοιπόν εναλλακτική πρόταση θα μπορούσε να αποτελέσει το υπόστρωμα εδάφους-κομπόστας-άχυρου 50/25/25 v/v, στο οποίο αποδομείται ικανοποιητικά ο μεταβολίτης αλλά και η μητρική ουσία. Επιπλέον,

ένα τέτοιο υπόστρωμα παρουσιάζει καλύτερη προσροφητική ικανότητα από το έδαφος, λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε οργανική ουσία. Τα υλικά των παραπάνω υποστρωμάτων είναι κοινά στη χώρα μας και το μικρό κόστος τους τα καθιστά κατάλληλα για πρακτική εφαρμογή.

Η περί των βιοκλινών υπάρχουσα βιβλιογραφία είναι σχετικά περιορισμένη για τις χώρες της Ν. Ευρώπης. Η παρούσα μελέτη δίνει το έναυσμα για μελλοντική έρευνα, με στόχο την ανάπτυξη κατάλληλων υποστρωμάτων καθώς και την πρακτική εφαρμογή των συστημάτων βιοκλινών και στην Ελλάδα, καθώς πρόκειται για μια τεχνική διαχείρισης γεωργικών αποβλήτων η οποία μπορεί να συμβάλλει ουσιαστικά στην προστασία του περιβάλλοντος.

## 5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

**Adams C. D., and Thurman E. M., 1991.** Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *J. Environ. Qual.* 20, 540-547.

**Aislabie J., and Lloyd-Jones G., 1995.** A review of bacterial degradation of pesticides. *Australian Journal of Soil Research.* 33, 925-942.

**Barriuso E., Houot S., and Serra-Wittling C., 1997.** Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pest. Sci.* 49, 65-75.

**Baskaran S., Kookana R.S., and Naidu R., 1999.** Degradation of bifenthrin, chlorpyrifos and imidacloprid in soil and bedding materials at termiticidal application rates. *Pest. Sci.* 55, 1222-1228.

**Beulke S., and Brown C. D., 2001.** Evaluation of methods to derive pesticide degradation parameters for regulatory modelling. *Biol Fertil Soils.* 33, 558-564.

**Boivin A., Cherrier R., and Schiavon M., 2005.** A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere.* 61, 668-676.

**Briggs G. G., 1981.** Adsorption of pesticides by some Australian soils. *Australian Journal of Soil Research.* 19, 61-68.

**Briggs G. G., 1973.** A simple relationship between soil adsorption of organic compounds and their octano/water partition coefficients. In' Proceedings of the 7<sup>th</sup> British Insecticides and Fungicides Conference. 1, 83-86.

**Cabrera A., Cox L., Velarde P., Koskinen W. C., and Cornejo J., 2007.** Fate of diuron and terbuthylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *J. Agric. Food Chem.* 55, 4828-4834.

**Cabrera A., Cox L., Velarde P., and Cornejo J., 2008.** Terbuthylazine persistence in an organic amended soil. *J. Agric. Food Chem.* 43, 713-716.

**Cáceres T., Wenxiang H., Naidu R., and Megharaj M., 2007.** Toxicity of chlorpyrifos and TCP alone in combination to *Dafnia carinata*: The influence of microbial degradation in natural water. *Water Research.* 41, 4497-4503.

**Calvet R., Trece M., and Arvieu J.C., 1980.** Adsorption des pesticides par les soles et leur constituants (a) III Caractéristiques générales de l' adsorption des pesticides. *Ann. Agron.* 31, 239-257.

**Caracciolo A. B., Giuliano G., Grenni P., Cremisini C., Ciccoli R., and Ubaldi C., 2005.** Effect of urea in degradation of terbuthylazine in soil. *Environmental Toxicology Chemistry.* 24, 1035-1040.



**Carter M. R., 2000.** Herbicide movement in soil: principles, pathways and processes. *Weed Research*. 40, 113-122.

**Castillo M. P., Torstensson L., and Stenström J., 2008.** Biobeds for environmental protection from pesticide use - A review. *J. Agric. Food Chem.* 56, 6206-6219.

**Catani M., Gena K., Edwards J., and Pisaniello D., 2001.** Potential dermal and inhalation exposure to chlorpyrifos in Australian pesticide workers. *Ann. Occup. Hyg.* 45, 299-308.

**Clausen L., and Fabricius I., 2002.** Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D and bentazone adsorption onto iron oxides. *J. Environ. Qual.* 30 (3), 858-869.

**Coppola L., Castillo M. D. P., Monaci E., and Vischetti C., 2007.** Adaptation of the biobed composition for chlorpyrifos degradation to Southern Europe conditions. *J. Agric. Food Chem.* 55, 396-401.

**Coquet Y., 2002.** Variation of pesticides sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest. Manage. Sci.* 58 (1), 69-78.

**Cox L., Hermosin M. C., and Cornejo J., 1999.** Leaching of simazine in organic-amended soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis.* 30, 1697-1706.

**Curran S.W., 1998.** Persistence of herbicides in soil. <http://www.cas.psu.edu>

**Delle Site A., 2001.** Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 30 (1), 187-439.

**Devashis S., and Kole R. K., 2005.** Metabolism of chlorpyrifos in relation to its effect on the availability of some nutrients in soil. *Chemosphere.* 61, 1273-1280.

**Di H. J., Alymore L. A. G., and Kookana R. S., 1998.** Degradation rates of eight pesticides in surface and subsurface soils under laboratory and field conditions. *Soil Science.* 163, 404-411.

**Ding G., Novak J. M., Herbert S., and Xing B., 2002.** Long-term tillage effects on soil metolachlor sorption and desorption behaviour. *Chemosphere.* 48(9), 897-904.

**Dousset S., Mouvet C., and Schiavon M., 1997.** Sorption of terbuthylazine and Atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere.* 28(3), 467-476.

**Dousset S., Mouvet C., and Schiavon M., 1997.** Degradation of [<sup>14</sup>C]Terbuthylazine and [<sup>14</sup>C]Atrazine in laboratory soil microcosms. *Pest. Sci.* 49, 9-16.

**Eneji I.S., Buncel E., and Van Loon G.W., 2002.** Degradation and sorption of pirimiphos-methyl in two Nigerian soils. *J. Agric. Food Chem.* 50, 5634-5639.

**Environmental Protection Agency (EPA), 1995.** United States Environmental Protection Agency. Prevention, Pesticides And Toxic Substances (7508W). EPA-738-F-95-006A June 1995. R.E.D FACTS.

**Environmental Protection Agency (EPA), 2000.** Chlorpyrifos Revised Risk Assessment and agreement with registrants.  
<http://www.epa.gov/pesticides/op/chlorpyrifos/consumerqs.htm>.

**EU, 2005.** Regulation (EC) No 396/2005, Official Journal of the EU, Plant Protection-Pesticide Residues-Community Legislation  
<http://ec.europa.eu/food/plant/protection/pesticides>

**EXTOXNET, 1996.** Pesticide Information Profiles: Chlorpyrifos.  
<http://www.extoxnet.orst.edu/cgwebglimpse/mfs/services/data/info/extoxnet?link=http://ac>.

**Feng Y., Racke K.D., and Bollag J.M., 1997.** Isolation and characterization of a chlorinated-pyridinol-degrading bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 4096-4098.

**Fogg P., Boxall A. B. A., and Walker A., 2001.** Biobeds: the development and evaluation of a biological system for the disposal of pesticide waste and washings. Final Project, MAFF project: PL0543, Cranfield Contract: JA3754E.

**Fogg P., Boxall A. B. A., Walker A., and Jukes A., 2003.** Pesticide degradation in a 'biobed' composting substrate. *Pest Manag Sci.* 59, 527-537.

**Fogg P., Boxall A. B. A., Walker A., and Jukes A., 2004.** Leaching of Pesticides from Biobeds: Effect of Biobed Depth and Water Loading. *J. Agric. Food Chem.* 52, 6217-6227.

**Fogg P., Boxall A. B. A., Walker A., and Jukes A., 2004.** Degradation and leaching potential of pesticides in biobed systems. *Pest Manag Sci.* 60, 645-654.

**Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., and Kettrup A., 1998a.** Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Res.* 32 (5), 1662-1672.

**Gao J. P., Maguhn J., Spitzauer P., and Kettrup A., 1998a.** Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). II: Competitive adsorption desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. *Water Res.* 32 (7), 2089-2094.

**Garcia A.V., Viciano M.S., Pradas E.G., and Sanchez M.V., 1992.** Adsorption of chlorpyrifos on Almeria soils. *The Science of the Total Environment*. 123/124, 541-549.

**Getzin L. W., 1981.** Degradation of chlorpyrifos in soil: influence of autoclaving, soil moisture, and temperature. *J. Econ. Entomol.* 74, 158-162.

**Gevao B., Semple K. T., and Jones K. C., 2000.** Bound pesticide residues in soils: a review, *Environmental Pollution*. 108, 3-14.

**Giesy J. P., Solomon K. R., Goats J. R., Dixon K. R., Giddings J. M., and Kenaga E. E., 1999.** Chlorpyrifos: ecological risk assessment in North American aquatic environments. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 160, 1-129.

**Guo L., Jury W. A., Wagenet R. J., and Flury M., 2000.** Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. *J. Contam. Hydrol.* 43 (1), 45-62.

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

**Harris C. I., E. A. Woolson and B. E. Hummer, 1969.** Dissipation of herbicides at three soil depths. *Weed Science*. 17: 27-31.

**Huang W., Yu H., Weber Jr. W. J., 1998.** Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 1. A comparative analysis of experimental protocols. *J. Contam. Hydrol.* 31 (1-2), 129-148.

**Karickhoff S.W., 1984.** Organic pollutants sorption in aquatic systems. *J. Hydrol. Eng.* 110, 707-735.

**Karpouzas D. G., and Singh B. K., 2006.** Phosphorus containing xenobiotics: microbial degradation, metabolic pathways and molecular basis. *Advances in Microbial Physiology*. 51, 119-186.

**Karpouzas D. G., Karanasios E., and Menkissoglou-Spiroudi U., 2004.** Evidence for the enhanced biodegradation of cadusafos in soils from potato monoculture areas of Greece, *Chemosphere*. 56, 549-559.

**Kim I. S., Beaudette L. A., Shim J. H., Trevors J. T., and Suh Y. T., 2002.** Environmental fate of the triazole fungicide propiconazole in a rice-paddy-soil lysimeter. *Plant Soil*. 239, 321-331.

**Kookana R. S., Baskaran S., and Naidu R., 1998.** Pesticide fate and behaviour in Australian soils in relation to contamination and management of soil and water: a review, *Australian Journal of Soil Research*. 36, 715-64.

**Kördel W., Wahle U., Knoche H., and Hund K., 1995.** Degradation capacities of chlorotoluron and simazine in subsoil horizons, *The Science of the Total Environment*. 171, 43-50.

**Laine M.M., Jorgensen K.S., 1996.** Straw compost and bioremediated soil as inocula for the bioremediation of chlorophenol-contaminated soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 62, 1507-1513.

**Levano D., 1993.** Roles of fungi and bacteria in the mineralization of pesticides atrazine, alachlor, malathion and carbofuran in soil. *Soil Biology and Biochemistry*. 25, 1097-1105.

**Mabury S. A., 1998.** Chemical Properties: Hydrolysis of Organophosphorus Pesticides, University of Toronto, Department of Chemistry, CHM 410F/IES 1410F.

**Martinez T. M. V., Salmeron V., and Gonzales J., 1992.** Effect of the insecticides methyl-pirimifos and chlorpyrifos on soil micro-flora in an agricultural loam. *Plant Soil*. 147, 25-30.

**Megharaj M., Singh N., Kookana R., and Naidu R., 2003.** Hydrolysis of fenamiphos and its oxidation products by a soil bacterium in pure culture, soil and water. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 61, 252-256.

**Navarro S., Oliva J., and Barba A., 2000.** Determination of simazine, terbuthylazine, and their dealkylated chlorotriazine metabolites in soil using sonication microextraction and gas chromatography. *Journal of AOAC International*. 83, No 5, 1239-1243.

**Navarro S., Vela N., Garcia C., and Navarro G., 2003.** Persistence of simazine and terbuthylazine in a semiarid soil after organic amendment with urban sewage sludge. *J. Agric. Food Chem.* 51, 7359-7365.

**OECD, 2000.** OECD Guideline for testing of chemicals, 106: adsorption/desorption using a batch equilibrium method, 45pp.  
<http://www1.oecd.org/esh/test/testlist.htm>

**Pantelidis I., Karpouzas D. G., Menkissoglou-Spiroudi U., and Tsiropoulos N., 2006.** Influence of soil physicochemical and biological properties on the degradation and adsorption of the nematicide fosthiazate. *J. Agric. Food Chem.* 54, 6783-6789.

**Papadopoulos N., Gikas E., Zalidis G., and Tsarbopoulos A., 2007.** Simultaneous determination of terbuthylazine and its major hydroxy and dealkylated metabolites in wetland water samples using solid phase extraction and high-performance liquid chromatography with diode-array detection. *J. Agric. Food Chem.* 55, 7270-7277.

**Piutti S., Hallet S., Rousseaux S., Philippot L., Soulas G., and Martin-Laurent F., 2002.** Accelerated mineralization of atrazine in maize rhizosphere soil. *Biology and Fertility of Soils*. 36, 434-441.

**Racke K. D., Steel K. P., Yoder R. N., Dick W. A., and Avidov E., 1996.** Factors affecting the hydrolytic degradation of chlorpyrifos in soil. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1582-1592.

**Racke K. D., 1993.** Environmental fate of chlorpyrifos. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 131, 1-154.

**Racke K. D., Coats J. R., and Titus K. R., 1988.** Degradation of chlorpyrifos and its hydrolysis products 3,5,6-trichloro-2-oyrdinol, in soil. *J. Environ. Sci. Health B.* 23, 527-539.

**Richards R. P., and Baker D. B., 1993.** Pesticide concentration patterns in agricultural drainage networks in the lake Erie basin. *Environ. Toxicol. Chem.* 12, 13-16.

**Roberts T. R., 1990.** Environmental Fate of Pesticides, Chapter 1. *Progress in Pesticide Biochemistry and Toxicology, Volume 7.* A Wiley-Interscience Publication.

**Simon L., Spiteller M., and Wallnofer P. R., 1992b.** Metabolism of fenamiphos in 16 soil originating from different geografic areas. *J. Agric. Food Chem.* 40, 312-317.

**Singh B. K., Walker A., 2006.** Microbial degradation of organophosphorus compounds. *FEMS Microbiol. Rev.* 30, 428-471.

**Singh B. K., Walker A., Morgan J. A. W. and Wright D. J., 2003.** Effects of soil pH on the biodegradation of chlorpyrifos and isolation of a chlorpyrifos-degrading bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.* 69, 5198-5206.

**Singh N., Kloeppel H., and Klein W., 2001.** Sorption behavior of metolachlor, isoproturon and terbuthylazine in soils. *J. Environ. Sci. Health.* B36(4), 397-407.

**Spliid N. H., Helweg A., and Heinrichson K., 2006.** Leaching and degradation of 21 pesticides in a full-scale model biobed. *Chemosphere.* 65, 2223-2232.

**Squillace P. J., Thurman M. E., and Furlong E. T., 1993.** Ground water as a nonpoint source of atrazine and deethylatrazine in a river during base flow conditions. *Water Resour. Res.* 29, 1719-1729.

**Stenberg B., Castillo dP., and Torstensson L., 1994.** Biobeds minimize environmental risks when filling agricultural spray equipment. 7<sup>th</sup> International Congress Bacteriology and Applied Microbiology, 3-8 July 1994, Abstract.

**Suett D. L., 1994.** Accelerated degradation of soil insecticides-correlating laboratory behaviour with field performance. *BCPC monograph*. 54, 139-150.

**Suett D. L., Fournier J. C., Papadopoulou Mourkidou E., Pussemier L., and Smelt J., 1996a.** Accelerated degradation: the European dimension. *Soil Biology and Biochemistry*. 28, 1741-1748.

**Thomas K., and Nicholson B. G., 1989.** Pesticide losses in runoff from a horticultural catchment in South Australia and their relevance to stream and reservoir water quality. *Environ. Technol. Lett.* 10, 117-129.

**Thurman M., Goolsby A., Meyer M. T., Mills M. S., and Pomes M. L., 1992.** A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 26, 2440-2447.

**Topp E., Vallaes T., and Soulas G., 1997.** Pesticides: Microbial Degradation and Effects on Microorganisms, *Modern Soil Microbiology*, Marcel Dekker Inc., Chapter 19.

**Vischetti C., Capri E., Trevisan M., Casucci C., and Perucci P., 2004.** Biomassed: a biological system to reduce pesticide point contamination at farm level. *Chemosphere*. 55, 823-828.

**Vischetti C., Perucci P., Casucci C., Monaci E., and Dumontet S., 2006.** Biochemical parameter changes in urban-waste compost used as a biofilter for pesticide decontamination. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 86 (3-4), 195-205.

**Walker A., 1989.** Factor influencing the variability in persistence soils. *Aspects of Applied Biology*. 21, 159-172.

**Walker A., 1991.** Influence of soil and weather factors on the persistence of soil-applied herbicides. *Applied Plant Science*. 5, 94-98.

**Walker A., 1994.** Herbicide behavior in Mediterranean climates. Proceedings 5<sup>th</sup> EWRS Mediterranean Symposium "Weed control in sustainable agriculture in the Mediterranean area", Perugia, Italy, 211-221.

**Ware G., 1989.** The Pesticide Book (3<sup>rd</sup> edn.), Thomson Publs., Fresno, Calif.

**Wauchope R. D., Yeh S., Linders J. B. H. J., Kloskowski R., Tanaka K., Rubin B., Katayama A., Kördel W., Gerstl Z., Lane M., and Unsworth J. B., 2002.** Review. Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement uses, liminations and reliability. *Pest Management Science*. 58, 419-445.

**Weber Jr. W. J., Huang W., and Yu H., 1998.** Hysterisis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 2. Effects of soil organic matter heterogeneity. *J. Contam. Hydrol.* 31 (1-2), 149-165.

**Weber J.B., Wilkerson G.G., Linker H.M., Wilcut J.W., Leidy R.B., Senseman S., Witt W.W., Barrett M., Vencill W.K., Shaw D.R., Mueller T.c., Miller D.K., Breeke B.J., Talbert R.E., and Peeper T., 2000.** A proposal to standardize soil/solution herbicide distribution coefficients. *Weed Science*. 48, 75-88.

**Wolfe N. L., Mingelgrin U., and Miller G. C., 1990.** Abiotic transformations in water, sediments and soil. Pesticides in the Soil Environment, *Soil Science Society of America*, pp.103-168.

**Wood B., and Stark J. D., 2002.** Acute toxicity of drainage ditch water from a Washington State cranberry-growing region to *Daphnia pulex* in laboratory bioassays. *Ecotoxicol. Environ. Safety*. 53, 273-280.

**Yu L.Y., Wu X.M., Li S.N., Fang H., Zhan H.Y., and Yu Q.Y., 2006.** An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm. *Environmental Pollution*. 141, 428-433.

**Zhao Q., Dourson M., and Gadagbui B. A., 2006.** A review of the reference dose for chlorpyrifos. *Regul. Toxicol. Pharmacol*. 44, 111-124.

**Zheng S. Q., and Cooper J. F., 1996.** Adsorption, desorption and degradation of three pesticides in different soils. *Archives of Environmental Contamination & Toxicology*. 30, 15-20.

**Ελευθεροχωρινός Η.Γ., 2002.** Ζιζανιολογία, Εκδόσεις Αγροτύπος

**Καρπούζας Δ. Γ., 2003.** Γεωργική Φαρμακολογία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις.

**Λόλας Π. Χ., 2003.** Ζιζανιολογία. Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα. Τύχη και Συμπεριφορά στο Περιβάλλον. Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία.

**Μενκίσογλου-Σπυρούδη Ο., 1998.** Γεωργικά Φάρμακα, Τυποποίηση, Έλεγχος Ποιότητας, Ορθή και Ασφαλής Χρήση, Εκδόσεις Πήγασος, Θεσσαλονίκη.

**Μενκίσογλου-Σπυρούδη Ο., 2005.** Παραδόσεις του μαθήματος Γεωργικά Φάρμακα II (συμπληρωματικές σημειώσεις).

**Μπαλλής Κ.** Θερμόφιλη Βιοαποικοδόμηση Οργανικών Υλικών (Κομποστοποίηση), Πανεπιστημιακές Παραδόσεις. Εργαστήριο Μικροβιολογίας - Γενικής & Γεωργικής, Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

**Παπαδοπούλου-Μουρκίδου Ε., 1991.** Διδακτικές σημειώσεις κατά τις παραδόσεις του μαθήματος Γεωργικά Φάρμακα, Μέρος I, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων.

**Παπαδοπούλου-Μουρκίδου Ε., 1991.** Διδακτικές Σημειώσεις, Γεωργικά Φάρμακα, Μέρος II, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων.

**Σακελλαριάδης Σ., 1992.** Παραδόσεις του μαθήματος της εδαφολογίας. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Υπηρεσία Δημοσιευμάτων.

**Τζανακάκης Μ. Ε., 1995.** Εντομολογία, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.

## ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΤΟΠΟΙ

<http://sitem.herts.ac.uk>

<http://oikologio.gr/index.php?option>



## 6. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

### Πειράματα αποδόμησης

#### Terbutylazine – επιβάρυνση 4μg δ.ο/g

Substr1

Exponential

##### Model Summary

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,941	,885	,881	,070

The independent variable is time.

##### Coefficients

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,005	,000	-,941	-15,429	,000
(Constant)	96,420	1,763		54,702	,000

The dependent variable is ln(sub1).

Substr2

Exponential

##### Model Summary

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,892	,795	,788	,090

The independent variable is time.

##### Coefficients

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,005	,000	-,892	-10,959	,000
(Constant)	79,832	1,864		42,823	,000

The dependent variable is ln(sub2).

Substr3

Exponential

##### Model Summary

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,884	,782	,775	,126

The independent variable is time.

##### Coefficients

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,007	,001	-,884	-10,546	,000
(Constant)	74,745	2,448		30,532	,000

The dependent variable is ln(sub3).

Substr4  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,942	,888	,884	,078

The independent variable is time.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,006	,000	-,942	-15,660	,000
(Constant)	80,936	1,640		49,356	,000

The dependent variable is ln(sub4).

Substr5  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,881	,776	,768	,110

The independent variable is time.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,006	,001	-,881	-10,353	,000
(Constant)	75,485	2,159		34,967	,000

The dependent variable is ln(sub5).

**Terbutylazine – επιβάρυνση 100μg δ.ο/g**

Substr1  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,969	,749	,937	,040

The independent variable is days.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
days	-,003	,000	-,969	-21,843	,000
(Constant)	82,948	,947		96,959	,000

The dependent variable is ln(substr1).

Substr2  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,942	,712	,884	,061

The independent variable is days.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
days	-,004	,000	-,942	-15,643	,000
(Constant)	96,691	1,418		62,733	,000

The dependent variable is ln(substr2).

Substr3  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,936	,877	,873	,088

The independent variable is days.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
days	-,006	,000	-,936	-14,859	,000
(Constant)	85,056	1,970		43,468	,000

The dependent variable is ln(substr3).

Substr4  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,939	,862	,878	,075

The independent variable is days.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
days	-,005	,000	-,939	-15,202	,000
(Constant)	61,930	1,719		51,161	,000

The dependent variable is ln(substr4).

Substr5  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,969	,929	,938	,063

The independent variable is days.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
days	-,006	,000	-,969	-21,935	,000
(Constant)	66,622	1,468		60,993	,000

The dependent variable is ln(substr5).

**Chlorpyrifos – επιβάρυνση 2μg δ.ο/g**

Substr1  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,966	,934	,931	,240

The independent variable is time.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,032	,002	-,966	-17,590	,000
(Constant)	75,705	5,377		14,079	,000

The dependent variable is ln(substr1).

Substr2  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,965	,931	,928	,271

The independent variable is time.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,035	,002	-,965	-17,214	,000
(Constant)	68,249	5,476		12,464	,000

The dependent variable is ln(substr2).

Substr3  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,954	,910	,906	,130

The independent variable is time.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,015	,001	-,954	-14,950	,000
(Constant)	92,541	3,566		25,948	,000

The dependent variable is ln(substr3).

Substr4  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,989	,977	,976	,103

The independent variable is time.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,024	,001	-,989	-30,834	,000
(Constant)	96,760	2,937		32,940	,000

The dependent variable is ln(substr4).

Substr5  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,967	,934	,931	,159

The independent variable is time.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,021	,001	-,967	-17,681	,000
(Constant)	94,640	4,466		21,193	,000

The dependent variable is ln(substr5).

## Chlorpyrifos – επιβάρυνση 50µg δ.ο/g

Substr1  
Exponential

### Model Summary

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,967	,935	,932	,281

The independent variable is time.

### Coefficients

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,038	,002	-,967	-17,778	,000
(Constant)	61,917	5,147		12,030	,000

The dependent variable is ln(substr1).

Substr2  
Exponential

### Model Summary

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,971	,943	,940	,341

The independent variable is time.

### Coefficients

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,049	,003	-,971	-19,012	,000
(Constant)	65,385	6,600		9,907	,000

The dependent variable is ln(substr2).

Substr3  
Exponential

### Model Summary

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,932	,868	,862	,114

The independent variable is time.

### Coefficients

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,010	,001	-,932	-12,028	,000
(Constant)	89,304	3,019		29,583	,000

The dependent variable is ln(substr3).

Substr4  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,967	,935	,932	,179

The independent variable is time.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,024	,001	-,967	-17,767	,000
(Constant)	92,332	4,900		18,842	,000

The dependent variable is ln(substr4).

Substr5  
Exponential

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,951	,904	,900	,162

The independent variable is time.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
time	-,018	,001	-,951	-14,403	,000
(Constant)	95,894	4,606		20,819	,000

The dependent variable is ln(substr5).

**Πειράματα προσρόφησης**

**Terbutylazine**

Substr1  
Power

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
1,000	,999	,999	,034

The independent variable is Cwater1.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
ln(Cwater1)	,970	,008	1,000	125,953	,000
(Constant)	6,516	,074		88,605	,000

The dependent variable is ln(Csubstr1).

Substr2  
Power

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,999	,998	,997	,058

The independent variable is Cwater2.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
In(Cwater2)	,823	,011	,999	73,299	,000
(Constant)	30,178	,489		61,712	,000

The dependent variable is In(Csubstr2).

**Chlorpyrifos**

Substr1  
Power

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,961	,923	,919	,327

The independent variable is Cw1.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
In(Cw1)	1,717	,120	,961	14,301	,000
(Constant)	8,334	,657		12,694	,000

The dependent variable is In(Csub1).

Substr2  
Power

**Model Summary**

R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate
,937	,879	,869	,408

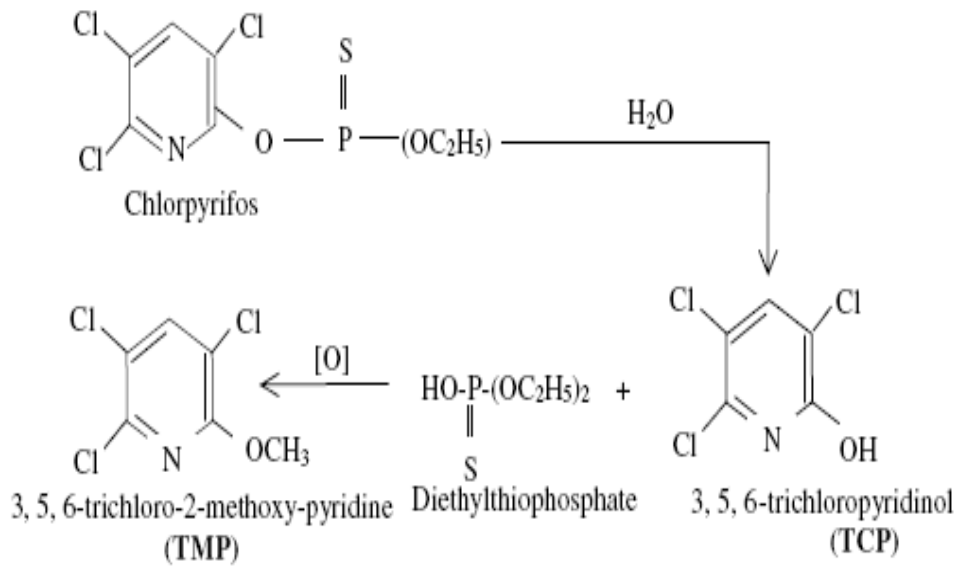
The independent variable is Cw2.

**Coefficients**

	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.
	B	Std. Error	Beta		
In(Cw2)	4,927	,508	,937	9,701	,000
(Constant)	2223661	2856501,841		,778	,450

The dependent variable is In(Csub2).





### Μεταβολισμός του CP στο έδαφος