

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ
ΣΠΟΥΔΩΝ

Καλιμπάνη Ουρανία

Αποδόμηση ζιζανιοκτόνων σε εδάφη από διάφορους αγρούς βαμβακιού σε σχέση με προηγούμενη χρήση, μικροοργανισμούς και ενσωμάτωση βιομάζας.

Μεταπτυχιακή διατριβή που υποβλήθηκε στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας ως μερική υποχρέωση για τη λήψη του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Σπουδών Ειδίκευσης στην Κατεύθυνση "Σύγχρονη Φυτοπροστασία"

Νέα Ιωνία, Μαγνησίας 2003



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

Αριθ. Εισ.: 727/1
Ημερ. Εισ.: 01-07-2003
Δωρεά: _____
Ταξιθετικός Κωδικός: Δ
632.95
ΚΑΛ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ



Καλιμπάνη Ουρανία

Αποδόμηση ζιζανιοκτόνων σε εδάφη από διάφορους αγρούς βαμβακιού σε σχέση με προηγούμενη χρήση, μικροοργανισμούς και ενσωμάτωση βιομάζας.

Εξεταστική επιτροπή

Π.Χ. Λόλας

Καθηγητής

Επιβλέπων

Ν.Γ. Τσιρόπουλος

Επικ. Καθηγητής

Μέλος

Δ. Καρπούζας

Λέκτορας (Π.Δ. 407/80)

Μέλος

Νέα Ιωνία, Μαγνησίας 2003

Στους δικούς μου ανθρώπους

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η αποδόμηση ενός ζιζανιοκτόνου μετά την εφαρμογή του στο έδαφος, αποτελεί κύριο χαρακτηριστικό της τύχης και συμπεριφοράς του ζιζανιοκτόνου στο περιβάλλον, ενώ καθορίζει την αποτελεσματικότητά του στην αντιμετώπιση των ζιζανίων. Ταυτόχρονα καθορίζει τις επιπτώσεις της χρήσης του ζιζανιοκτόνου στο περιβάλλον.

Σε πείραμα εργαστηρίου μελετήθηκε η επίδραση των επαναλαμβανόμενων εφαρμογών στον ίδιο αγρό για ένα και περισσότερα χρόνια στο ρυθμό αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων trifluralin, pendimethalin και alachlor, όπως επίσης η επίδραση της ενσωμάτωσης ξηρής βιομάζας στο ρυθμό αποδόμησης του trifluralin.

Δείγματα εδάφους ελήφθησαν από αγρούς βαμβακιού της ευρύτερης περιοχής της Θεσσαλίας με διαφορετικό ιστορικό εφαρμογών (από 0 ως 10 χρόνια). Η δειγματοληψία έγινε την άνοιξη του 2001, σε βάθος ως 10 cm, πριν από τη σπορά της καλλιέργειας. Στο εργαστήριο τα δείγματα ψιλοχωματίστηκαν, κοσκινίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε φυτοδοχεία των 4 kg. Σε κάθε έδαφος αντιστοιχούν 3 επαναλήψεις. Την άνοιξη του 2002 έγινε η επανάληψη του πειράματος. Στο έδαφος με 3 χρόνια ιστορικό εφαρμογής trifluralin έγινε ενσωμάτωση ξηρή βιομάζας *Lolium* sp. σε ποσοστό 3% του βάρους.

Στο έδαφος κάθε φυτοδοχείου έγινε φόρτιση του αντίστοιχου ζιζανιοκτόνου σε δόσεις ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στη συνήθη γεωργική πρακτική. Αμέσως πριν την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου αλλά και μετά, στις 0, 15, 30, 60, 90, 120 και 150 μέρες έγινε δειγματοληψία στα εδάφη σε βάθος 0-10 cm για την μέτρηση των υπολειμμάτων με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας.

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι στο trifluralin, ο ρυθμός αποδόμησης της μεταχείρισης με τα λιγότερα χρόνια εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου αυτού είναι σημαντικά ταχύτερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης των μεταχειρίσεων των 4, 5, 7 και 11 διαδοχικών εφαρμογών. Επίσης ο χρόνος ημιζωής της μεταχείρισης με τα λιγότερα χρόνια εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου

είναι μικρότερος (87 μέρες) σε σχέση με το χρόνο ημιζωής των άλλων μεταχειρίσεων ο οποίος κυμάνθηκε από 96 ως 141 μέρες.

Η ενσωμάτωση ξηρής βιομάζας αυξάνει το ρυθμό αποδόμησης του trifluralin σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης των μεταχειρίσεων χωρίς ενσωμάτωση ξηρής βιομάζας. Σε όλες τις δειγματοληψίες τα επίπεδα των υπολειμμάτων ήταν πολύ χαμηλότερα από τα επίπεδα των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων χωρίς ενσωμάτωση ξηρής βιομάζας, ενώ ο χρόνος ημιζωής μόλις 47 μέρες.

Στο pendimethalin, ο ρυθμός αποδόμησης της μεταχείρισης με τα λιγότερα χρόνια διαδοχικών εφαρμογών είναι αρκετά μικρότερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης των μεταχειρίσεων των 3 και 5 διαδοχικών εφαρμογών. Ο χρόνος ημιζωής της μεταχείρισης αυτής (210 μέρες) είναι αρκετά μεγαλύτερος από το χρόνο ημιζωής των μεταχειρίσεων με 3 και 5 διαδοχικές εφαρμογές (113 και 46,5 μέρες αντίστοιχα), όχι όμως από το χρόνο ημιζωής των 11 διαδοχικών εφαρμογών (223 μέρες).

Στην περίπτωση του alachlor, ο ρυθμός αποδόμησης της μεταχείρισης με τα λιγότερα χρόνια διαδοχικών εφαρμογών δεν διαφέρει στατιστικώς σημαντικά από το ρυθμό αποδόμησης των άλλων δύο μεταχειρίσεων. Τα επίπεδα των υπολειμμάτων είναι τα ίδια και για τις τρεις μεταχειρίσεις καθόλη τη διάρκεια των 150 ημερών. Επίσης ο χρόνος ημιζωής της μεταχείρισης με τα λιγότερα χρόνια διαδοχικών εφαρμογών (19 μέρες) δεν διαφέρει από το χρόνο ημιζωής των δύο άλλων μεταχειρίσεων (20 και 23 μέρες).

Συμπερασματικά, στη παρούσα μελέτη τα ζιζανιοκτόνα trifluralin, pendimethalin και alachlor δεν παρουσιάζουν το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Η Καλλιμπάνη Ουρανία γεννήθηκε στη Θεσσαλονίκη το Μάρτιο του 1979 και μεγάλωσε στη Ξάνθη όπου και ολοκλήρωσε τις σπουδές της στη Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση στο 1^ο Γενικό Λύκειο με βαθμό απολυτηρίου 19,9 το 1996.

Τον ίδιο χρόνο, μέσω Πανελληνίων εξετάσεων, εισήχθη στο Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής και Ζωικής Παραγωγής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας όπου ακολούθησε την κατεύθυνση της Φυτικής Παραγωγής. Η πτυχιακή διατριβή της που είχε θέμα « Επίπεδα υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στα εδάφη και στα νερά της περιοχής δημιουργίας του νέου ταμιευτήρα της Κάρλας και πιθανότητα ρύπανσής του εξ'αρχής», εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ζιζανιολογίας του τμήματος με υπεύθυνο καθηγητή τον κ. Π. Λόλα. Τον Οκτώβριο του 2001 αποφοίτησε με βαθμό 7,57.

Το Σεπτέμβριο του 2001, μετά από εξετάσεις, εισήχθη στο Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και συγκεκριμένα στο Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος στην κατεύθυνση " Σύγχρονη Φυτοπροστασία". Η μεταπτυχιακή της διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ζιζανιολογίας του τμήματος με υπεύθυνο καθηγητή τον κ. Π. Λόλα το θέμα της οποίας ήταν « Αποδόμηση ζιζανιοκτόνων σε εδάφη από διάφορους αγρούς βαμβακιού σε σχέση με προηγούμενη χρήση, μικροοργανισμούς και ενσωμάτωση βιομάζας».

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ όλους όσους βοήθησαν με τις γνώσεις τους στην πραγματοποίηση αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής.

Ειδικότερα, οφείλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Πέτρο Λόλα, επιβλέποντα της εργασίας, για την υπόδειξη του θέματος, την καθοδήγηση και τις συμβουλές του καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας, την ερμηνεία των αποτελεσμάτων αλλά και τις πολύτιμες διορθώσεις και συμβουλές του.

Ειδικές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Τσιρόπουλο για την καθοδήγηση του κατά την εκχύλιση και χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων αλλά και την κριτική ανάγνωση της εργασίας και τις υποδείξεις του για τη βελτίωση της παρουσίασής της.

Επίσης ευχαριστίες εκφράζονται στον Λέκτορα (Π.Δ. 407/80) Δ. Καρπούζα για την κριτική ανάγνωση αυτής της διατριβής, ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου και σε όλους τους φίλους μου για την ηθική συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια αυτής της μεταπτυχιακής εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή	1.
2. Ανασκόπηση βιβλιογραφίας	3.
2.1. Υπολειμματικότητα ζιζανιοκτόνων στο έδαφος	3.
2.2. Γενικές ιδιότητες ζιζανιοκτόνων μελέτης	10.
2.2.1 Trifluralin	10.
2.2.2 Pendimethalin	13.
2.2.3 Alachlor	15.
2.3. Επιταχυνόμενη αποδόμηση	20.
2.3.1 Εισαγωγή	20.
2.3.2 Σημασία του φαινομένου	24.
2.3.3 Αίτια και εξέλιξη του φαινομένου	26.
2.3.4 Φυσική συνέχιση του φαινομένου	30.
2.3.5 Επιταχυνόμενη αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων της μελέτης μας	32.
2.4. Επίδραση ξηρής ουσίας στην αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων	35.
3. Υλικά και μέθοδοι	37.
3.1 Ιστορικό δειγματοληψίας εδαφών και μεταχείριση δειγμάτων	37.
3.2. Εκχύλιση δειγμάτων	42.
3.3. Χρωματογραφική ανάλυση	43.
4. Αποτελέσματα και συζήτηση	45.
5. Συμπεράσματα	57.
6. Βιβλιογραφία	58.
Παράρτημα	71.

1. Εισαγωγή

Τα ζιζανιοκτόνα, μια από τις κύριες κατηγορίες γεωργικών φαρμάκων, είναι απαραίτητα για μια ασφαλή, αποτελεσματική και οικονομική γεωργική παραγωγή. Η ανάπτυξη γενετικής ανθεκτικότητας ζιζανίων σε ζιζανιοκτόνα, η φυτοτοξικότητα σε καλλιέργειες γειτονικών χωραφιών ή σε επόμενες καλλιέργειες που μεγαλώνουν στο ίδιο χωράφι, τα επιβλαβή υπολείμματα στις τροφές, στα νερά, στο έδαφος, στα φυτά και στην άγρια ζωή, η ρύπανση και η υποβάθμιση του περαβάλλοντος είναι μερικά από τα προβλήματα και τους κινδύνους της εφαρμογής ζιζανιοκτόνων στη γεωργία. Έτσι, προκειμένου να αποφύγουμε προβλήματα που μπορεί να προξενήσει η χρήση τους είναι απαραίτητη η γνώση της τύχης τους στο περιβάλλον.

Η τύχη και συμπεριφορά ενός ζιζανιοκτόνου στο περιβάλλον επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες ανάμεσα στους οποίους μεγάλη σημασία έχουν οι φυσικοχημικές ιδιότητές του ζιζανιοκτόνου, οι κλιματολογικές συνθήκες αλλά και οι ιδιότητες του εδάφους όπου εφαρμόζεται το ζιζανιοκτόνο. Δύο από τις ιδιότητες ενός ζιζανιοκτόνου με μεγάλη σπουδαιότητα είναι η αποτελεσματικότητα και η διάρκεια ζωής του. Και τα δύο αυτά στοιχεία που χαρακτηρίζουν ένα ζιζανιοκτόνο αποτελεσματικό ή μη, έμμοιο ή μη, επηρεάζονται από τις ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου όπως η πτητικότητα του, η έκπλυση, η φωτοδιάσπαση, η αποδόμησή του, κ.α.

Ορισμένα ζιζανιοκτόνα έχουν την ιδιότητα της επιταχυνόμενης αποδόμησης μετά από επαναλαμβανόμενη εφαρμογή τους στο ίδιο έδαφος. Πρόκειται για ένα φαινόμενο που δεν έχει μελετηθεί για πολλά ζιζανιοκτόνα. Πρωτοπαρατηρήθηκε στα ζιζανιοκτόνα 2,4D και MCPA. Αποδίδεται στους μικροοργανισμούς του εδάφους οι οποίοι αντιδρούν και προσαρμόζονται στη συνεχή εφαρμογή ενός ζιζανιοκτόνου, με αποτέλεσμα να αυξάνονται σε πληθυσμό και να αποδομούν αποτελεσματικότερα άρα και γρηγορότερα το ζιζανιοκτόνο.

Το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης συμβάλλει στη ταχύτερη αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου με αποτέλεσμα να μην ελλοχεύει ο κίνδυνος φυτοτοξικότητας, υπολειμμάτων, άρα και υποβάθμισης της ποιότητας του περιβάλλοντος. Από την άλλη πλευρά, μια ταχύτερη

αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου μπορεί να μειώσει την αποτελεσματικότητά του στην αντιμετώπιση των ζιζανίων.

Το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης είναι εξέχουσας σημασίας αφού μέχρι σήμερα συνηθίζεται να χρησιμοποιούνται ορισμένα ζιζανιοκτόνα για πολλά χρόνια στο ίδιο χωράφι. Έτσι είναι φανερό ότι πρέπει να προσδιοριστούν οι συνέπειες της επαναλαμβανόμενης εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων γιατί είναι δυνατό για κάποια ζιζανιοκτόνα να οδηγήσει σε επιτάχυνση της αποδόμησής τους, ενώ για άλλα να οδηγήσει σε συσσώρευση των υπολειμμάτων τους στο έδαφος με ανεπιθύμητες επιπτώσεις στο αγροοικοσύστημα και στο περιβάλλον γενικότερα.

Σκοπός της μελέτης αυτής ήταν να διερευνηθεί σε συνθήκες εργαστηρίου η επίδραση της επαναλαμβανόμενης (ως 10 χρόνια) χρήσης ζιζανιοκτόνων στο ρυθμό αποδόμησης τους, σε εδαφικά δείγματα τα οποία ελήφθησαν από διάφορους αγρούς βαμβακιού της Θεσσαλίας. Τα ζιζανιοκτόνα τα οποία εξετάστηκαν στα πλαίσια της εργασίας αυτής ήταν οι δινιτροανιλίνες trifluralin, pendimethalin και το χλωτοακεταμίδιο alachlor. Επιπλέον στο πείραμα αυτό μελετήθηκε η επίδραση της ενσωμάτωσης στο έδαφος ξηρής βιομάζας στην αποδόμηση αυτών των ζιζανιοκτόνων.

2. Ανασκόπηση βιβλιογραφίας

2.1 Υπολειμματικότητα ζιζανιοκτόνων στο έδαφος

Η υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων (διάρκεια ζωής-persistence) είναι το χρονικό διάστημα που ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει στο έδαφος αδιάσπαστο και βιολογικά ενεργό. Παρουσιάζει μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον αλλά και γεωργικό, αφού τα ζιζανιοκτόνα εφαρμόζονται με στόχο τον έλεγχο των φυτικών εχθρών των καλλιεργειών κατά την εποχή εφαρμογής, ενώ η επιπλέον χρονική περίοδος, μετά τον έλεγχο των ζιζανίων που παραμένει το ζιζανιοκτόνο στο έδαφος (υπολειμματικότητα) είναι ανεπιθύμητη εξαιτίας των ζημιών που μπορεί να προκαλεί στην καλλιέργεια που θα ακολουθήσει. Μεγάλη παραμονή ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος μπορεί επίσης να προκαλέσει:

- Συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου (υπολείμματα) στα γεωργικά προϊόντα πάνω από τα επιτρεπτά όρια.
- Ζημιά στους μικροοργανισμούς του εδάφους και μείωση της γονιμότητας του εδάφους.
- Συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος (υπολείμματα) αλλά και σε υπόγεια νερά εξαιτίας του φαινομένου της έκπλυσης.

Η διάρκεια ζωής ενός ζιζανιοκτόνου σχετίζεται με ποικίλους εδαφικούς και κλιματικούς παράγοντες καθώς επίσης και με τις ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου, όπως τη χημική σύσταση, την πηχτικότητα, την αποδόμηση, την προσρόφηση, τον ιονισμό, την έκπλυση και την υδατοδιαλυτότητα αλλά και με τη δόση και τον τρόπο εφαρμογής. Έχει βρεθεί επίσης ότι και η μορφή του σκευάσματος επηρεάζει τη διάρκεια ζωής ενός ζιζανιοκτόνου. Αλληλεπιδράσεις αυτών των παραγόντων αυξάνουν ή ελαττώνουν την υπολειμματική δράση των ζιζανιοκτόνων (62).

A. Εδαφικοί παράγοντες

Οι εδαφικοί παράγοντες που επηρεάζουν την υπολειμματικότητα ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος διακρίνονται σε **φυσικούς, χημικούς** και **βιοτικούς** (62).

Φυσικοί. *Σύσταση του εδάφους.* Επηρεάζει την φυτοτοξικότητα και την υπολειμματική διάρκεια ενός ζιζανιοκτόνου μέσω της προσρόφησης του στα εδαφικά κolloειδή, της έκπλυσης και της πτητικότητας. Αποτελεί φυσικό παράγοντα ο οποίος προσδιορίζεται από τη σχετική αναλογία άμμου, ιλύος και άργιλου (δομή εδάφους) καθώς επίσης και την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία (40). Γενικά, εδάφη πλούσια σε άργιλο ή οργανική ουσία ή και στα δύο αποτελούν ευνοϊκό περιβάλλον για μεγαλύτερη παραμονή ενός ζιζανιοκτόνου σ' αυτό, εξαιτίας αυξημένης προσρόφησης στα κolloειδή με ταυτόχρονη μείωση στην έκπλυση και στην εξάτμιση του ζιζανιοκτόνου. Αποτέλεσμα της δέσμευσης αυτής είναι η μείωση στην ποσότητα του ζιζανιοκτόνου που προσλαμβάνουν τα φυτά αλλά και ο περιορισμός της δραστηριότητάς του. Επιπλέον μεγαλύτερη ποσότητα ζιζανιοκτόνου παραμένει στο έδαφος ζημιώνοντας ενδεχομένως επόμενες καλλιέργειες (40).

Γενικά, εδάφη μεσαίας και λεπτής σύστασης με οργανική ουσία πάνω από 3 % δεσμεύουν και συγκρατούν περισσότερο τα ζιζανιοκτόνα με αποτέλεσμα να ζημιώνονται επόμενες ευαίσθητες καλλιέργειες. Χονδρόκοκκα έως και μεσαίας σύστασης εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (κάτω από 3 %) εμφανίζουν λιγότερες πιθανότητες να δεσμεύσουν ζιζανιοκτόνα άρα και να εμφανιστούν προβλήματα φυτοτοξικότητας σε καλλιέργειες που ακολουθούν (19).

Χημικοί. *pH.* Το εδαφικό pH επηρεάζει την υπολειμματικότητα αρκετών ζιζανιοκτόνων και ιδιαίτερα των σουλφονουλουριών και των τριαζινών (atrazine, simazine κ.α.). Μικρότερα ποσά από αυτά τα ζιζανιοκτόνα προσροφώνται ή συγκρατούνται στα εδαφικά κolloειδή σε υψηλό pH ($pH > 7$), οπότε παραμένουν περισσότερο χρόνο στο εδαφικό διάλυμα και είναι διαθέσιμα για τα φυτά. Παράλληλα, η χημική και μικροβιακή αποδόμηση είναι βραδύτερες σε εδάφη με

υψηλές τιμές pH, οπότε τα ζιζανιοκτόνα αυτά είναι διαθέσιμα για πρόσληψη από τα φυτά μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Τα ζιζανιοκτόνα της οικογένειας των σουλφονουλουριών (chlorsulfuron και chlorimuron) παρουσιάζουν μεγάλη υπολειμματική διάρκεια σε υψηλά pH επειδή, όπως βρέθηκε σε πειράματα, το ποσοστό που αποδομείται χημικά μειώνεται (40).

Χαμηλές τιμές pH, επίσης, επηρεάζουν την υπολειμματικότητα των τριαζινών και των σουλφονουλουριών. Όταν το pH είναι κάτω από 6 παρατηρείται ταχύτερη αποδόμηση και των δύο οικογενειών. Σε όξινα εδάφη ζιζανιοκτόνα, όπως η ατραζίνη, προσροφούνται στα εδαφικά κolloειδή, γεγονός που τα καθιστά μη διαθέσιμα για τον έλεγχο των ζιζανίων ενώ ταυτόχρονα μπορούν να αποδομηθούν πιο γρήγορα μέσω της χημικής οδού (19).

Αντίθετα, χαμηλό εδαφικό pH αυξάνει την υπολειμματικότητα των ιμιδαζολινών (imazaquin και imazethapyr) καθώς και του clomazone. Σε όξινα εδάφη ($pH < 6$), αυξάνεται η δέσμευση και η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων αυτών στα εδαφικά κolloειδή με αποτέλεσμα να περιορίζεται το ποσοστό που είναι διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς του εδάφους για αποδόμηση. Παρόλο που η προσρόφηση είναι μεγαλύτερη σε εδάφη με χαμηλό pH, το ζιζανιοκτόνο μπορεί και πάλι μετά από μερικούς μήνες να αποδεσμευτεί και να καταστεί διαθέσιμο για πρόσληψη από τα φυτά και πιθανόν να βλάψει μια μετέπειτα ευαίσθητη καλλιέργεια (19).

Βιοτικοί. Μικροοργανισμοί του εδάφους. Είναι ζωντανοί οργανισμοί του εδάφους που αποτελούνται από τη μικροπανίδα (ζωικοί οργανισμοί με μήκος $< 0,2$ mm π.χ. πρωτόζωα) και τη μικροχλωρίδα με εκπροσώπους του φυτικού βασιλείου που είναι βακτήρια, ακτινομύκητες, μύκητες, φύκια, άλγη. Συνήθως είναι ορατοί μόνο με οπτικό ή ηλεκτρονικό μικροσκόπιο. Οι μικροοργανισμοί του εδάφους μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον τρόπο μεταβολισμού τους σε:

- Ετερότροφους, που απαιτούν άνθρακα υπό μορφή οργανικών ενώσεων για την ανάπτυξη τους και περιλαμβάνουν πολλά είδη βακτηρίων και μυκήτων και

- Αυτότροφους, που μπορούν να δεσμεύουν το CO₂ και την ηλιακή ενέργεια ή τη χημική ενέργεια ανόργανων ενώσεων για να οικοδομήσουν τους ιστούς τους π.χ. ορισμένα βακτήρια και πράσινα φύκη.

Μια άλλη διάκριση των μικροοργανισμών του εδάφους γίνεται ανάλογα με τις απαιτήσεις τους σε οξυγόνο, όπως:

- α) Αερόβιους, που απαιτούν την παρουσία οξυγόνου για να επιτελέσουν τις βιολογικές τους λειτουργίες.
- β) Υποχρεωτικά αναερόβιους, που αναπτύσσονται απουσία οξυγόνου, διότι η παρουσία του είναι τοξική γι'αυτούς.
- γ) Προαιρετικά αναερόβιους, που κανονικά απαιτούν οξυγόνο, είναι όμως ικανοί να προσαρμόζονται και σε συνθήκες απουσίας οξυγόνου.

Κύρια δράση των ζώντων οργανισμών του εδάφους και ιδιαίτερα των μικροοργανισμών είναι η διάσπαση των φυτικών υπολειμμάτων σε CO₂ και άλλες απλές ενώσεις (121).

Όταν ένα ζιζανιοκτόνο εφαρμοστεί στο έδαφος, οι μικροοργανισμοί αμέσως αρχίζουν να το αποδομούν. Οι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν οργανικά ζιζανιοκτόνα είτε αερόβια είτε αναερόβια. Κατά κύριο λόγο οι μικροοργανισμοί καταναλώνουν τα μόρια του ζιζανιοκτόνου και τα χρησιμοποιούν ως πηγή ενέργειας και θρεπτικών για ανάπτυξη και αναπαραγωγή, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι πληθυσμοί τους. Όταν το ζιζανιοκτόνο διασπαστεί, οι μικροβιακοί πληθυσμοί μπορούν να επανέρθουν στα αρχικά τους επίπεδα ή μπορούν να σταθεροποιηθούν σε κάποιο επίπεδο μεγαλύτερο από το επίπεδο που ήταν πριν την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου. Η αύξηση αυτή στον πληθυσμό μπορεί να προκαλέσει ταχύτερη αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου σε επόμενες, δηλαδή επαναλαμβανόμενες συνεχείς εφαρμογές του (επιταχυνόμενη αποδόμηση) (21).

Τα επίπεδα των πληθυσμών και η δραστηριότητα των μικροοργανισμών στο έδαφος εξαρτώνται από τη ληφθείσα τροφή, τη θερμοκρασία, την εδαφική υγρασία, το οξυγόνο, το pH και την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (21).

Η άριστη θερμοκρασία για τη μικροβιακή δραστηριότητα είναι 27-32 °C. Όσο η θερμοκρασία του εδάφους μειώνεται, τόσο μειώνεται η μικροβιακή δραστηριότητα με ελάχιστη τιμή στους 4,5 °C. Γι'αυτό μέγιστη βιολογική

αποδόμηση ζιζανιοκτόνων συμβαίνει το καλοκαίρι που τα εδάφη είναι ζεστά, ενώ σταματά το χειμώνα, όταν η θερμοκρασία είναι κάτω από 4,5 °C (21).

Η εδαφική υγρασία επίσης επηρεάζει τη μικροβιακή δραστηριότητα. Ποσοστό για μεγιστοποίηση δραστηριότητας άρα και για ταχύτερη αποδόμηση ζιζανιοκτόνων, είναι 50-100% της υδατοικανότητας του εδάφους. Όσο λιγότερη είναι η υγρασία του εδάφους, τόσο το ποσοστό της βιολογικής αποδόμησης ενός ζιζανιοκτόνου μειώνεται. Ταυτόχρονα υπερβολική υγρασία στο έδαφος, π.χ. πλημμυρισμένο, λόγω κακού αερισμού και έλλειψης οξυγόνου προκαλεί μειωμένη δραστηριότητα (οι μικροοργανισμοί είναι κατά κύριο λόγο αερόβιοι οργανισμοί) (21).

Επίσης το pH επιδρά στη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Τα βακτήρια και οι ακτινομύκητες προτιμούν ουδέτερο ως αλκαλικό pH, ενώ ο πληθυσμός τους ελαττώνεται δραστικά όταν το pH είναι κάτω από 5,5. Αντίθετα οι μύκητες είναι περισσότερο ανθεκτικοί σε όξινα pH και επομένως υπερτερούν σε πληθυσμό των βακτηρίων στα όξινα εδάφη (121).

Γενικά ένα ζεστό, υγρό, καλά αεριζόμενο έδαφος με pH από 5,5 ως 7 (ουδέτερο) αποτελεί το πλέον ευνοϊκό περιβάλλον για την μικροβιακή δραστηριότητα και επομένως την ταχύτερη αποδόμηση ενός ζιζανιοκτόνου (19).

B. Κλιματικοί παράγοντες

Οι κλιματολογικές μεταβλητές οι οποίες εμπλέκονται στη διάσπαση ενός ζιζανιοκτόνου είναι **η υγρασία, η θερμοκρασία και η ηλιακή ακτινοβολία**. Σε γενικές γραμμές, οι ρυθμοί αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και της εδαφικής υγρασίας. Ψυχρές και ξηρικές συνθήκες επιβραδύνουν την αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου. Μείωση της θερμοκρασίας κατά 10° C διπλασιάζει ή και τριπλασιάζει το χρόνο ημιζωής ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, ενώ περιορισμός της υγρασίας κατά 50% διπλασιάζει το χρόνο ημιζωής του (62).

Η ηλιακή ακτινοβολία επηρεάζει εκείνα τα ζιζανιοκτόνα που υφίστανται φωτοαποσύνθεση ή φωτόλυση. Τα ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται στο έδαφος έχουν ελάχιστες απώλειες λόγω φωτόλυσης, εκτός εκείνων που ανήκουν στην

οικογένεια των δινιτροανιλινών στην οποία ανήκουν και τα trifluralin και pendimethalin. Αν παραμείνουν στην επιφάνεια του εδάφους για παρατεταμένη περίοδο χωρίς βροχή, τότε υφίστανται σημαντική φωτόλυση. Ο λόγος αυτός ταυτόχρονα με τις πιθανές απώλειες τους λόγω εξάτμισης, υπαγορεύουν την ανάγκη για ενσωμάτωση τους μετά την εφαρμογή (40).

Γ. Ιδιότητες ζιζανιοκτόνων

Οι χημικές ιδιότητες των ζιζανιοκτόνων επηρεάζουν την υπολειμματικότητά τους. Στις ιδιότητες αυτές περιλαμβάνονται **η υδατοδιαλυτότητα, η πτητικότητα και η ευαισθησία του μορίου** σε μικροβιακή ή χημική αποδόμηση (40).

Η *έκπλυση* είναι ένα φαινόμενο που επηρεάζει την υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων. Είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ένα ζιζανιοκτόνο μετακινείται μέσα στο έδαφος με το νερό στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Η υδατοδιαλυτότητα είναι μια σπουδαία ιδιότητα κάθε ζιζανιοκτόνου που επηρεάζει τη δραστηριότητα και την εκλεκτικότητά του, την κατάσταση ιονισμού του, το βαθμό προσρόφησης του στο έδαφος και κατά συνέπεια την έκπλυσή του (62). Ζιζανιοκτόνα που εκπλύνονται, απομακρύνονται από τη ζώνη φυτρώματος ζιζανίων και καλλιέργειας σε μεγάλα βάθη με αποτέλεσμα να χάνουν την αποτελεσματικότητά τους (40).

Παράγοντες που επηρεάζουν το ποσοστό έκπλυσης είναι η προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, τα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους, η συχνότητα και η ένταση των βροχοπτώσεων, η δόση και ο χρόνος εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου. Σε γενικές γραμμές, τα ζιζανιοκτόνα τα οποία είναι λιγότερο υδατοδιαλυτά και συγκρατούνται ισχυρότερα από τα εδαφικά κολλοειδή, εμφανίζουν τις λιγότερες πιθανότητες να εκπλυθούν κυρίως τις χρονιές που επικρατεί ξηρασία (19).

Πτητικότητα ζιζανιοκτόνου είναι το φαινόμενο της διαφυγής μορίων του ζιζανιοκτόνου από τη στερεή ή υγρή φάση στην αέρια κατάσταση (62). Τα ζιζανιοκτόνα διαφέρουν ως προς την πτητικότητά τους και ταξινομούνται σε καθόλου, λίγο και πολύ πτητικά. Όταν το ζιζανιοκτόνο ενσωματωθεί στο έδαφος, τότε μειώνεται στο ελάχιστο η πιθανότητα εξάτμισής του. Η πτητικότητα

αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ απώλειες λόγω εξάτμισης είναι μεγαλύτερες όταν το ζιζανιοκτόνο εφαρμοστεί σε υγρή επιφάνεια εδάφους παρά σε ξηρή (21). Λόγω εξάτμισης μπορεί να συμβεί είτε μετακίνηση ζιζανιοκτόνου σε ευαίσθητες περιοχές είτε μείωση αποτελεσματικότητας στο σημείο εφαρμογής (68). Στα πτητικά ζιζανιοκτόνα ανήκουν μέλη της οικογένειας των θειοκαρβαμιδικών (EPTC και butylate), των δινιτροανιλινών (trifluralin και ethafluralin) και το clomazone (19). Αυτά τα ζιζανιοκτόνα έχουν μικρότερη πιθανότητα παραμονής για μεγάλο χρονικό διάστημα στο έδαφος συγκριτικά με ζιζανιοκτόνα χαμηλής πίεσης ατμών.

Χημική δομή ζιζανιοκτόνου. Έχει σχέση με τον τρόπο με τον οποίο ένα ζιζανιοκτόνο αποδομείται στο έδαφος. Ορισμένα ζιζανιοκτόνα αποδομούνται ταχύτατα από μικροοργανισμούς. Ωστόσο, τα ζιζανιοκτόνα διαφέρουν ως προς την ευαισθησία τους στη μικροβιακή αποδόμηση. Για παράδειγμα, η χημική δομή του 2,4-D επιτρέπει στους μικροοργανισμούς την ταχεία αποτοξικοποίηση του μορίου και τη μετατροπή του σε ανενεργούς μεταβολίτες, ενώ το ζιζανιοκτόνο atrazine δεν αποτελεί καλή πηγή ενέργειας για τους μικροοργανισμούς και επομένως η αποδόμηση του είναι βραδύτερη και κυρίως χημική (40)

Άλλα ζιζανιοκτόνα είναι περισσότερο επιρρεπή σε χημικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα, μέλη της οικογένειας των σουλφονουλουριών αποδομούνται μέσω χημικής υδρόλυσης (εξαρτάται από το pH του εδάφους) όπως και μέσω μικροβιακών διεργασιών (21).

2.2. Γενικές ιδιότητες ζιζανιοκτόνων μελέτης.

2.2.1. Trifluralin

Το trifluralin είναι εκλεκτικό προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο το οποίο εφαρμόζεται για τον έλεγχο πολλών ετήσιων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων σε πολλές δενδροκομικές καλλιέργειες, σε σιτηρά, βαμβάκι, καλαμπόκι και λαχανοκομικές καλλιέργειες. Είναι το ζιζανιοκτόνο που εφαρμόζεται στις περισσότερες καλλιέργειες. Πρέπει να ενσωματωθεί εντός 24 ωρών από την εφαρμογή του (77).

Εμπορικό όνομα. Κυκλοφορεί στην Ελλάδα με τα ονόματα Crisalin, Elancolan, Flurene SE, Ipersan, L-36352, M.T.F., Su seguro Capridor, TR-10, Trefanocide, Treficon, Treflan, Tri-4, Trifluralina 600, Triflurex Trim και Trust. Η δραστική ουσία trifluralin υπάρχει διαθέσιμη και σε έτοιμα μίγματα με άλλα ζιζανιοκτόνα.

Χημική οικογένεια. Ανήκει στις δινιτροανιλίνες. Χαρακτηριστικό των ζιζανιοκτόνων της ομάδας αυτής το κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα (ανιλίνη) στα υδατικά διαλύματα.

Μορφή σκευάσματος. Είναι διαθέσιμο σε κοκκώδη (G) και συμπυκνωμένα γαλακτοματοποιήσιμα σκευάσματα (EC). Το γαλακτοματοποιήσιμο σκεύασμα είναι συνήθως 48% περιεκτικότητας.

Οικολογικές επιπτώσεις.

1. Μη τοξικό στα πτηνά.
2. Τοξικό στα ψάρια.
3. Μη τοξικό στις μέλισσες.
4. Τοξικό στους γαιοσκώληκες για δόσεις πάνω από την συνιστώμενη.

Φυσικές ιδιότητες.

- **Εμφάνιση:** Άοσμο, πορτοκαλο-κίτρινο κρυσταλλικό στερεό
- **Χημικό όνομα:** a,a,a-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine
- **Μοριακό βάρος:** 335,5
- **Υδατοδιαλυτότητα:** <1mg/L στους 27 °C
- **Σημείο τήξεως:** 48,5-49 °C

- **Πίεση ατμών:** 13,7 mPa στους 25 °C
- **Συντελεστής προσρόφησης:** 8000

Είσοδος στα φυτά-Τρόποι δράσης.

Το trifluralin παρεμποδίζει τη δραστηριότητα του μεριστώματος της ρίζας όταν απορροφηθεί από σπόρους ζιζανίων. Υπολείμματα στην καλλιέργεια μπορεί να παραμείνουν μόνο στους ριζικούς ιστούς που έρχονται σε άμεση επαφή με το έδαφος, άρα και το ζιζανιοκτόνο. Το trifluralin δεν μεταφέρεται στο υπέργειο μέρος στα φύλλα, στους σπόρους ή στους καρπούς. Στις περισσότερες καλλιέργειες δεν παρατηρείται καμιά δράση αν εφαρμοστεί στα φύλλα, εκτός από τη καλλιέργεια του καπνού (62).

Συμπεριφορά στο έδαφος.

Το trifluralin είναι μέτρια ως ισχυρά μόνιμο στο έδαφος, ανάλογα με τις συνθήκες. Κυρίως υφίσταται μικροβιακή και χημική αποσύνθεση. Αν παραμείνει στην επιφάνεια του εδάφους μετά την εφαρμογή του, πιθανό είναι να υποστεί φωτοαποδόμηση ή να εξατμισθεί. Έρευνες στον αγρό αλλά και σε ελεγχόμενες συνθήκες, δείχνουν ότι το trifluralin αποδομείται μέσω δύο κύριων οδών: της αερόβιας αποδόμησης όπου πραγματοποιείται απαλκυλίωση ακολουθούμενη από προοδευτική μείωση των νιτρικών ομάδων και της αναερόβιας αποδόμησης όπου πρώτα πραγματοποιείται μείωση των νιτρικών ομάδων και έπειτα ακολουθεί απαλκυλίωση (84). Μάλιστα σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Bellinaso *et al.*, (11) βρέθηκε ότι πολλά βακτήρια αποδομούν το trifluralin σε ικανοποιητικά ποσοστά. Πιο συγκεκριμένα 24,6% της συγκέντρωσης από *Klebsiella sp.*, 16,4% από *Herbaspirillum sp.*, 25% και 16% από δύο στελέχη *Bacillus sp.* αποδομήθηκαν σε 30 μέρες.

Το trifluralin παρουσιάζει μέτρια έως και υψηλή υπολειμματικότητα στο εδαφικό περιβάλλον, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν. Έτσι, η ελαφριά ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου φάνηκε να συντελεί σε μικρότερη υπολειμματικότητα του φαρμάκου σε αντίθεση με τη βαθιά ενσωμάτωση, ενώ οι Probst *et al.* (1967), έδειξαν ότι το trifluralin αποδομείται πιο γρήγορα κάτω από αναερόβιες παρά κάτω από αερόβιες συνθήκες(84). Σε έρευνα που έγινε από τους Jolley A.V. και Johnstone P.K. το 1994 σχετικά με την επίδραση της

εδαφικής υγρασίας και της θερμοκρασίας στην διάσπαση του trifluralin, βρέθηκε ότι η αποσύνθεση αυξάνει με αύξηση και της υγρασίας και της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι σε συνθήκες μειωμένης βροχόπτωσης και ξηρασίας του εδάφους, το trifluralin παρουσιάζει πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής και είναι έμμοно στο έδαφος. Στην ίδια έρευνα επίσης προσδιορίστηκε ότι ένα ποσοστό 9-24% της εφαρμοζόμενης ποσότητας του trifluralin παραμένει στο έδαφος ένα χρόνο μετά. Έρευνες και στον αγρό αλλά και στο εργαστήριο έδειξαν ότι το trifluralin αποδομείται γρήγορα με το κύριο μέρος της εφαρμοζόμενης δόσης να αποδομείται μέσα σε μια καλλιεργητική περίοδο (49). Σε παρόμοια μελέτη των Zimdahl και Gwynn (1977) βρέθηκε ότι το trifluralin ενώ αρχικά αποδομείται πολύ γρήγορα σταδιακά ο ρυθμός του μειώνεται. Σε θερμοκρασία 30°C παρουσιάσε διάρκεια ημιζωής από 0,4 ως 1,8 μήνες, ενώ αυτή ήταν μικρότερη σε ιλυώδες παρά σε ιλυοαμμώδες έδαφος (125).

Οι αναφερόμενες ημιζωές για το trifluralin ποικίλλουν από 45-60 μέρες (108) μέχρι 6 ως 8 μήνες (57). Μετά από 6 με 12 μήνες από τη μέρα της εφαρμογής το 80-90% της δραστικότητάς του χάνεται (77). Σε μια άλλη έρευνα ο K.E. Savage (1978) μελέτησε την επίδραση της εδαφικής υγρασίας στην αποσύνθεση των δινιτροανιλινών, μεταξύ των οποίων και του trifluralin. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διάρκεια ζωής των ζιζανιοκτόνων αυτών σε υγρό έδαφος κυμαίνεται από 29-124 μέρες, ενώ μετά από κατάκλιση του εδάφους το ποσοστό αποσύνθεσης του trifluralin αυξάνεται πάρα πολύ (94).

Επιπλέον προσροφάται ισχυρά στα εδαφικά κolloειδή. Οι G.L. Jacques και R.G. Harvey (1979) μελέτησαν την προσρόφηση δινιτροανιλινών, μεταξύ των οποίων και του trifluralin σε 10 εδάφη. Βρέθηκε ότι η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων αυτών επηρεάστηκε από την οργανική ουσία του εδάφους και όχι από τις άλλες φυσικοχημικές ιδιότητές του. Η διάχυση του trifluralin μειώθηκε όταν το νερό του εδάφους αυξήθηκε. Κανένα από τα ζιζανιοκτόνα δεν πέρασε τα 10mm βάθος κατά την περίοδο 17 ημερών (47)

Ο Weber (110) και οι Carringer *et al.* (16), αναφέρουν υψηλή προσρόφηση του trifluralin από την οργανική ουσία του εδάφους, γεγονός το οποίο ερμηνεύουν ότι οφείλεται στην ανάπτυξη υδροφοβικών δεσμών εξαιτίας του

λιποφιλικού χαρακτήρα των συστατικών. Σε εδάφη πλούσια σε οργανική ουσία ή άργιλο η προσρόφηση του trifluralin είναι ισχυρότερη και το προσροφούμενο ζιζανιοκτόνο καθίσταται ανενεργό, οπότε απαιτούνται υψηλότερες δόσεις για αποτελεσματικό έλεγχο ζιζανίων. Μάλιστα οι Wheeler *et al.* (1979), αναφέρουν ότι το ποσοστό του trifluralin που διαχωρίζεται λόγω της οργανικής ουσίας είναι μεγαλύτερο σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική (3,9%) απ'ότι σε εδάφη με χαμηλή (0,9%) (115).

Ο Wauchope (1978) αναφέρει ότι το trifluralin είναι αδιάλυτο στο νερό. Σε έρευνες σχετικά με την επιφανειακή απορροή των ζιζανιοκτόνων, ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις trifluralin μόνο στο 1% από 5590 πηγάδια της τάξεως των 0,5 ως 15 μg/L σε περιπτώσεις βραχυπρόθεσμης απορροής, ενώ σε περιπτώσεις μακροπρόθεσμης απορροής οι απώλειες κυμαίνονταν από < 0,001 ως 0,76% της εφαρμοζόμενης ποσότητας (107). Σε παρόμοια μελέτη οι Grover *et al.* (1988), μέτρησαν τις απώλειες λόγω απορροής κατά την εφαρμογή και ενσωμάτωση του trifluralin και βρήκαν ότι είναι κάτω από το 1% της εφαρμοζόμενης δόσης. Οι απώλειες λόγω εξάτμισης σε μια περίοδο 67 ημερών υπολογίστηκαν στο 24% της εφαρμοζόμενης ποσότητας (38).

2.2.2. Pendimethalin

Το pendimethalin είναι εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο το οποίο χρησιμοποιείται κυρίως για τον έλεγχο ετήσιων αγρωστωδών αλλά και ορισμένων πλατύφυλλων ζιζανίων σε αγρούς καλαμποκιού, πατάτας, ρυζιού, βαμβακιού, καπνού κ.α. (62). Χρησιμοποιείται κυρίως ως προφυτρωτικό αλλά και σε ορισμένες περιπτώσεις ως πρώιμα μεταφυτρωτικό. Το pendimethalin είναι ζιζανιοκτόνο το οποίο δεν παρουσιάζει απώλειες με καθυστέρηση στην ενσωμάτωσή του ή ακόμη και εάν δεν ενσωματωθεί. Παρόλα αυτά συνιστάται ενσωμάτωση μέσα σε 7 μέρες από την εφαρμογή (76).

Εμπορικό όνομα. Κυκλοφορεί στη χώρα μας με τα ονόματα AC92553, Acotab, Go-Go-San, Herbadox, Penoxalin, Prowl, Sipaxol, Sovereign, Stomp και Way-

Υρ. Η δραστική ουσία pendimethalin υπάρχει διαθέσιμη και σε έτοιμα μίγματα με άλλα ζιζανιοκτόνα.

Χημική οικονομεία. Ανήκει στις δινιτροανιλίνες.

Μορφή σκεύασματος. Η δραστική ουσία κυκλοφορεί σε συμπυκνωμένο γαλακτοματοποιημένο διάλυμα (EC), βρέξιμη σκόνη (WP) ή κοκκώδες σκεύασμα (G).

Οικολογικές επιπτώσεις.

1. Μη τοξικό στα πτηνά.
2. Τοξικό στα ψάρια.
3. Μη τοξικό στις μέλισσες.

Φυσικές ιδιότητες.

- **Εμφάνιση:** Πορτοκαλο-κίτρινο κρυσταλλικό στερεό με μια αδιάρατη οσμή καρυδιού ή φρούτου.
- **Χημικό όνομα:** N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine
- **Μοριακό βάρος:** 281,31
- **Υδατοδιαλυτότητα:** 0,3 mg/L στους 20 °C
- **Σημείο τήξεως:** 54-58 °C
- **Πίεση ατμών:** 4 mPa στους 25 °C
- **Συντελεστής προσρόφησης:** 5000

Είσοδος στα φυτά-Τρόποι δράσης.

Το pendimethalin απορροφάται από το ριζικό σύστημα και παρεμποδίζει την κυτταροδιαίρεση και επιμήκυνση κυττάρου. Όταν απορροφηθεί από τους φυτικούς ιστούς, ελάχιστα μετακινείται, ενώ διασπάται λόγω οξειδωσης. Δεν απορροφάται από τα φύλλα των αγρωστωδών (76).

Συμπεριφορά στο έδαφος.

Το pendimethalin είναι μέτρια έμμοно στο έδαφος με ημιζωή γύρω στις 40 μέρες. Οι Walker και Bond (1977) βρήκαν ότι είναι πολύ έμμοно όταν ενσωματωθεί παρά όταν μένει στην επιφάνεια του εδάφους. Πάνω από το 60% του pendimethalin παρέμεινε στο έδαφος το Σεπτέμβριο όταν είχε εφαρμοστεί και ενσωματωθεί τον Απρίλιο, ενώ μόνο το 20% παρέμεινε στο έδαφος στην περίπτωση χωρίς να εφαρμοστεί και ενσωματωθεί, πιθανότατα λόγω αυξημένης

εξάτμισης και φωτοαποδόμησης. Στην ίδια έρευνα βρέθηκε ότι η ημιζωή του pendimethalin σε ιλυοαμμώδη εδάφη με 75% υδατοικανότητα εξαρτάται αντιστρόφως από θερμοκρασία. Στους 10°C είναι 409 μέρες, ενώ στους 30°C 98 μέρες, ενώ στους 25°C η ημιζωή αυξάνεται με μείωση της εδαφικής υγρασίας. Επιπλέον σε όλα τα εδάφη που μελέτησαν οι Walker και Bond παρατηρήθηκε ότι υπήρχε μείωση του ρυθμού διάσπασης με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανική ουσία και η ημιζωή έφτανε από 72 στις 172 μέρες (104). Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τους Zimdahl *et al.* (1984), στην εργασία των οποίων ο χρόνος ημιζωής του pendimethalin σε αργιλοπηλώδες έδαφος και υγρασία ίση με το 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους αυξήθηκε από τις 54 στις 101 ημέρες καθώς η θερμοκρασία μειώθηκε από τους 30° C στους 10° C (126).

Η αποσύνθεση του pendimethalin δεν εξαρτάται πολύ από τους μικροοργανισμούς και είναι ταχύτερη κάτω από αναερόβιες συνθήκες π.χ. πλημμυρισμένου εδάφους, παρά κάτω από αερόβιες (93).

Έρευνα από τους Kennedy *et al.* (1977), έδειξε ότι το pendimethalin δεν επηρεάζεται από καθυστέρηση δύο ημερών στην ενσωμάτωσή του στο έδαφος, ενώ απώλειες παρατηρούνταν όταν η ενσωμάτωση καθυστερούσε πάνω από 3 μέρες (56)

2.2.3. Alachlor

Πρόκειται για προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο καλαμποκιού, σόγιας, αραχίδας, βαμβακιού (με περιορισμούς), ηλίανθου, φασολιών και μερικών λαχανικών, το οποίο ελέγχει ετήσια αγρωστώδη και πλατύφυλλα ζιζάνια όπως κύπερη (κίτρινη), μουχρίσα, αιματόχορτο, σετάρια, βλήτο, λουβουδιά, γλυστρίδα. Όπως συμβαίνει με όλα σχεδόν τα προφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα το alachlor πρέπει να εφαρμόζεται σε ελαφρά υγρό έδαφος, αλλιώς για να δράσει θα πρέπει να πραγματοποιηθεί ελαφρύ πότισμα. Μπορεί να εφαρμοσθεί και μεταφυτρωτικά αλλά η δράση του θα είναι αποτελεσματική μόνο εφόσον η εφαρμογή του πραγματοποιηθεί στο στάδιο κατά το οποίο τα ζιζάνια θα έχουν 1-3 φύλλα. Εξακολουθεί να είναι

αποτελεσματικό και σε εδάφη με αυξημένη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (5-10 %) (62).

Εμπορικό όνομα. Κυκλοφορεί στην Ελλάδα με τα ονόματα Alanex, Bronco, Cannon, Crop Star, Lariat, Lasso και Partner. Αναμιγνύεται καλά με άλλα ζιζανιοκτόνα ενώ κυκλοφορεί σε μίγματα με atrazine, glyphosate, trifluralin και imazaquin.

Χημική οικογένεια. Ανήκει στις ανιλίδες που συχνά αναφέρονται και σαν χλωροακεταμίδια.

Μορφή σκεύασματος. Διατίθεται ως κοκκώδες (G) ή συμπυκνωμένο γαλακτοματοποιήσιμο σκεύασμα (EC).

Οικολογικές επιπτώσεις.

1. Μη τοξικό στα πτηνά.
2. Μέτρια τοξικό στα ψάρια.
3. Μη τοξικό στις μέλισσες.

Είσοδος στα φυτά-Τρόποι δράσης.

Το alachlor είναι εκλεκτικό διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο το οποίο απορροφάται από τους εκπυσσόμενους βλαστούς και από τις ρίζες. Δρα παρεμβαίνοντας σε μεταβολικές λειτουργίες του φυτού όπως η σύνθεση των πρωτεϊνών ενώ προκαλεί και επιμήκυνση των ριζών. Εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις στα βλαστικά μέρη του φυτού παρά στα αναπαραγωγικά. Μέσα στο φυτό μεταβολίζεται γρήγορα σε υδατοδιαλυτά προϊόντα σε διάστημα 10 ημερών περίπου (75).

Φυσικές ιδιότητες.

- **Εμφάνιση:** Άχρωμη προς κίτρινη κρυσταλλική ένωση
- **Χημικό όνομα:** 2-chloro-2', 6'-diethyl-N-(methoxymethyl) acetanilide
- **Μοριακό βάρος:** 269,77
- **Υδατοδιαλυτότητα:** 242 mg/L στους 25 °C
- **Σημείο τήξεως:** 40 °C
- **Πίεση ατμών:** 2,9 mPa στους 25 °C
- **Συντελεστής προσρόφησης:** 170

Συμπεριφορά στο έδαφος.

Το alachlor είναι μη έμμοно ζιζανιοκτόνο στο έδαφος.

Οι C.J. Peter *et al.*, (1985) βρήκαν ότι η προσρόφηση των alachlor και metolachlor σχετίζεται θετικά με την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία, σε άργιλο, την ειδική επιφάνεια αλλά και την δράση των ζιζανιοκτόνων. Το alachlor προσροφήθηκε σε ελαφρώς μεγαλύτερα ποσοστά από το metolachlor, το οποίο όμως είχε μεγαλύτερη δραστικότητα στα αγρωστώδη, ενώ είχαν παρόμοια δράση στα πλατύφυλλα ζιζάνια. Το metolachlor εκπλύθηκε στο έδαφος σε λίγο μεγαλύτερα ποσοστά, ενώ διατηρήθηκε στην επάνω ζώνη του εδάφους σε μικρότερο ποσοστό σε σύγκριση με το alachlor (83).

Μια παρόμοια έρευνα έγινε από τους J.B. Weber *et al.*, (1982) με στόχο τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών προσρόφησης των alachlor, metolachlor, acetochlor. Βρέθηκε ότι και τα τρία αυτά ζιζανιοκτόνα προσροφούνται σε ίδια ποσοστά και η προσρόφησης τους είναι αντίθετη προς την κινητικότητά τους, ενώ και τα δύο αυτά φαινόμενα συνδέονται με το μολλικό μέγεθος και την υδατοδιαλυτότητά τους. Η προσρόφηση βρέθηκε ότι οφείλεται σε διαφορετικούς μηχανισμούς, μέσω του μοντμοριλονίτη και σχετίζεται με την οργανική ουσία και το ποσοστό αργίλου (112).

Κύριο μέσο αποδόμησής του alachlor είναι οι μικροοργανισμοί του εδάφους. Συγκεκριμένα οι μικροοργανισμοί αποτοξικοποιούν το alachlor μετατρέποντάς το σε μορφή γλουτάθειο ακεταμιδίου.

Σε μια έρευνα των D.A.J. Weed *et al.*, (1998) μελετήθηκε η διαδικασία διασπάσεως του alachlor τόσο στο εργαστήριο αλλά και στον αγρό. Ταυτόχρονα μελετήθηκε η επίδραση δύο συστημάτων κατεργασίας (υπεδαφοκαλλιέργεια και μη κατεργασία) του εδάφους στην έκπλυση και αποσύνθεση του alachlor. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι στα 30 πρώτα εκατοστά του εδάφους η διάρκεια ημιζωής ήταν το μέγιστο 3 μέρες, ενώ ο χρόνος αποσύνθεσης του 90% του alachlor μεταξύ 17-30 μέρες. Στο ακατέργαστο έδαφος το alachlor διασπάσθηκε γρηγορότερα και μετακινήθηκε σε βάθος 10-30cm. Μόνο το 0.4% της εφαρμοζόμενης ποσότητας του alachlor εκπλύθηκε στο κατεργασμένο έδαφος, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό στο ακατέργαστο ήταν 1.6%. Το συμπέρασμα από

την έρευνα αυτή ήταν ότι η κατεργασία δεν επηρέασε την αποσύνθεση ή την έκπλυση του alachlor (113)

Κατά τους Novick *et al.*, (1986) η ημιζωή του alachlor σε επιφανειακά στρώματα εδάφους κυμαίνεται από 7 ως 60 μέρες. Η αποδόμηση του alachlor προχωρά πολύ γρηγορότερα στα επιφανειακά παρά σε βαθύτερα στρώματα εδάφους. Για παράδειγμα η ημιζωή του alachlor σε αργιλοπηλώδες έδαφος ήταν 31 ημέρες για 0-15 cm βάθος αλλά 63 ημέρες για 60-75 cm βάθος (75).

Σε εργαστηριακές μελέτες που έγιναν από τους R.Y. Yen *et al.*, (1994) προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά αποσύνθεσης του alachlor σε 4 διαφορετικά εδάφη (ένα αργιλοπηλώδες, ένα ιλυοπηλώδες, ένα ιλυοαργιλοπηλώδες και ένα αμμοπηλώδες). Τα αποτελέσματα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η αποσύνθεση ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο του εδάφους και το βάθος συσσώρευσης, ενώ όσο μεγαλύτερο το βάθος τόσο πιο αργό ρυθμό έχει η αποσύνθεση του alachlor. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση του alachlor ήταν μέτρια και τα υπολείμματα ανάλογα τον τύπο του εδάφους. Η διάρκεια ημιζωής του στην επιφάνεια του εδάφους ήταν από 2-43 μέρες (123).

Σε μια άλλη έρευνα που αφορούσε το alachlor οι R.E. Jones *et al.*, (1990) μελετώντας την επίδραση της κατεργασίας και του βάθους στο ρυθμό αποσύνθεσης του alachlor βρήκαν ότι αυτός είναι μεγαλύτερος σε περιπτώσεις ακαλλιέργητου και καλυμμένου εδάφους, ενώ σε μικρότερα βάθη είναι μεγαλύτερος σε σχέση με μεγαλύτερα βάθη (50).

Σε μια άλλη μελέτη των R.L. Zimdahl *et al.*, (1982), βρέθηκε ότι το alachlor αποδομείται γρηγορότερα σε αργιλοπηλώδη παρά σε αμμοπηλώδες έδαφος. Η θερμοκρασία και οι υγρασιακές αλλαγές επιδρούν το ίδιο σε κάθε έδαφος. Δεν παρατηρήθηκε καμία διαφορά στην αποδόμηση στους 1° C ή 20° C ή μεταξύ 50 και 80% υδατοϊκανότητα. Σε πειράματα των Zimdahl και Clark, η διάρκεια ημιζωής του ζιζανιοκτόνου σε αμμοπηλώδη εδάφη στους 20° C κυμάνθηκε από 19 ημέρες με υγρασία ίση με το 80 % της υδατοϊκανότητας του εδάφους έως και 43 ημέρες με υγρασία ίση με το 20 % της υδατοϊκανότητας, ενώ σε εδάφη με υγρασία ίση με το 50 % της υδατοϊκανότητας κυμάνθηκε από 17 ημέρες στους 30° C έως 38 ημέρες στους 10° C (124).

Οι N.D. Herman *et al.*, (1983) μελέτησαν σε δύο περιοχές της Β. Καρολίνας την αποτελεσματικότητα του alachlor στον έλεγχο των ζιζανίων αλλά και την υπολειμματικότητά του τόσο στην καλλιέργεια αλλά και στο έδαφος. Το alachlor εφαρμόστηκε σε ποσότητες 3.4 και 6.7kg/ha. Στην καλλιέργεια τα υπολείμματα ήταν κάτω από το όριο των 0.05ppm. Στο έδαφος που δέχτηκε 6.7kg/ha, αμέσως μετά την εφαρμογή βρέθηκαν υπολείμματα της τάξεως των 1.55ppm αλλά 16 βδομάδες μετά η συγκέντρωση του alachlor μειώθηκε στα 0.05ppm (43).

Σε μια άλλη έρευνα που πραγματοποιήθηκε κατά τα έτη 1990-1992 οι D.A.J. Weed *et al.*, (1995) μελέτησαν την πορεία των atrazine, alachlor, metribuzin σε τρία είδη κατεργασίας του εδάφους. Κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας το 50-84% του alachlor παρέμεινε στα πρώτα 10cm βάθος. Η διάρκεια ημιζωής ήταν για το alachlor 36 μέρες ενώ βρέθηκε ότι με καλύτερη εφαρμογή η διάρκεια ημιζωής του είναι 24 μέρες (114).

Το alachlor έχει μέτρια κινητικότητα σε αμμώδη και ιλυώδη εδάφη και έτσι εύκολα εκπλύνεται στα υπόγεια νερά. Κατά την πενταετία 1985-1990 σ' ένα πρόγραμμα σχετικό με τα υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στα υπόγεια νερά, το alachlor ανιχνεύθηκε μόνο στο 1% από 6 εκατομμύρια πηγάδια, ενώ οι συγκεντρώσεις στα πηγάδια αυτά κυμαίνονταν από 0,1 ως 10μg/L, με πιο συνήθη τιμή την 0,2μg/L.

Οι Ballard και Santelmann (1973), βρήκαν ότι το περιεχόμενο σε άργιλο δεν επηρεάζει σημαντικά την δράση του alachlor, αλλά ο Esher αναφέρει ότι η άργιλος έχει την ικανότητα να ενεργοποιήσει το alachlor (8).

2.3. Επιταχυνόμενη αποδόμηση

2.3.1 Εισαγωγή

Οι Kaufman και Keamey (1976) αναφέρουν ότι η επιταχυνόμενη αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων είναι το φαινόμενο κατά το οποίο σε διαδοχικές εφαρμογές στο έδαφος, τα ευκόλως βιοδιασπώμενα ζιζανιοκτόνα αποδομούνται συνήθως πιο γρήγορα και χωρίς να παρουσιάζουν την αρχική φάση υστέρησης (55). Πιθανότατα οι μικροοργανισμοί του εδάφους να προσαρμόζονται στο ζιζανιοκτόνο και στο εδαφικό περιβάλλον το οποίο διαμορφώνεται λόγω της προηγούμενης έκθεσής τους σε αυτό, με αποτέλεσμα να συντελούν στην ταχύτερη αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου κατά τις επόμενες εφαρμογές. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να χαρακτηριστεί ως μία μέθοδος αντίδρασης και αντοχής των μικροοργανισμών ώστε να επιβιώνουν ή να ευνοηθούν από την πίεση που δέχονται λόγω συνεχούς εφαρμογής ζιζανιοκτόνου. Παρόλο που το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης πρωτοπεριγράφηκε το 1949 από τον Audus (4), το ενδιαφέρον που παρουσίαζε μέχρι πρότινος ήταν καθαρά επιστημονικό. Τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα για τα οποία είχε αναφερθεί ότι παρουσιάζουν το φαινόμενο αυτό ήταν είτε φυλλώματος όπως το 2,4-D και το MCPA, είτε ανήκαν σε αυτά που κατά πάσα πιθανότητα δεν εφαρμόζονταν επανειλημμένως στον ίδιο αγρό (4).

Σήμερα η γεωργία είναι πιο εξειδικευμένη και τα ζιζανιοκτόνα πιο αποτελεσματικά, με συνέπεια οι μονοκαλλιέργειες και οι διετείς αμειψισπορές να αποτελούν κοινή πρακτική. Έτσι, πολύ συχνά το ίδιο ή παρόμοιο ζιζανιοκτόνο εφαρμόζεται σε ετήσια βάση στον ίδιο αγρό για 2, 3, 4, 5 ή και περισσότερα χρόνια συνεχόμενα.

Η βιολογική αντίδραση σε αυτήν τη συνεχιζόμενη πίεση επιλογής πιθανώς να οδηγήσει σε ανάπτυξη ανθεκτικών ζιζανίων σε ζιζανιοκτόνα, μεταβολές στους πληθυσμούς των ζιζανίων καθώς και πιθανή επιτάχυνση της αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων. Η επιτάχυνση της αποδόμησης μπορεί να παρουσιαστεί συντομότερα από ότι η ανθεκτικότητα και η μεταβολή των πληθυσμών των

ζιζανίων καθώς ο πολλαπλασιασμός των μικροοργανισμών του εδάφους, στους οποίους αποδίδεται κατά κύριο λόγο το φαινόμενο, είναι ταχύς εξαιτίας του σύντομου κύκλου ζωής τους (91).

Το φαινόμενο αυτό πρωτοεμφανίστηκε σε επαναλαμβανόμενες εφαρμογές του 2,4D. Επίσης έχει παρατηρηθεί σε πολλά γνωστά ζιζανιοκτόνα όπως EPTC, και butylate, vemolate, dalapon, chlorpropham (91). Οι Hurle και Rademacher (1970), συνέκριναν τη διάσπαση των DNOC και 2,4D σε εδάφη στα οποία πραγματοποιήθηκε εφαρμογή του σκευάσματος για πρώτη φορά και σε εδαφικά τεμάχια στα οποία είχαν πραγματοποιηθεί ετήσιες εφαρμογές για διάστημα 12 ετών. Η αποδόμηση του 2,4D ήταν ταχύτερη σε εδάφη που είχαν ιστορικό εφαρμογών σε σχέση με τα εδάφη στα οποία είχε γίνει εφαρμογή για πρώτη φορά. Αντίθετα, ο ρυθμός αποδόμησης του DNOC δεν έδειξε να επηρεάζεται από προγενέστερες εφαρμογές (45). Παρόμοια επιτάχυνση του ρυθμού αποδόμησης παρατηρήθηκε και σε άλλες περιπτώσεις με το 2,4D (3, 5, 6, 70) αλλά και με τα 2,4,5-T (71), MCPA (44, 48), endothal και dalapon (53, 60). Ωστόσο, το φαινόμενο δεν έχει παρατηρηθεί με τα ζιζανιοκτόνα simazine και linuron (31).

Οι Newman *et al.*, (1952), βρήκαν ότι το 2,4D διασπάται πιο γρήγορα σε εδάφη με προηγούμενη εφαρμογή παρά σε εδάφη που εφαρμόζεται για πρώτη φορά (71). Επίσης οι Newman και Thomas (1949), παρατήρησαν ότι προηγούμενες εφαρμογές παρόμοιων δομικά οργανικών συστατικών, μειώνουν την παραμονή του 2,4D στα εδάφη αυτά (70). Ο χρόνος που χρειαζόταν για τις εφαρμοζόμενες ποσότητες του MCPA να φτάσουν τα ανιχνεύσιμα όρια ήταν μειωμένος από τις 3 εβδομάδες μετά από 3 ετήσιες εφαρμογές στις 4 ημέρες μετά από 10 συνεχείς ετήσιες εφαρμογές.

Επίσης οι Jeusen (48) και Horowitz (44) βρήκαν ότι το endothal είναι λιγότερο έμμοно στα εδάφη όπου έχει εφαρμοστεί και στο παρελθόν.

Άλλα ζιζανιοκτόνα για τα οποία έχει παρατηρηθεί ότι παρουσιάζουν επιταχυνόμενη αποδόμηση είναι τα: amitrole (90), chloramben (117), dalapon, diphenamid (52), 2,4DB (116), 2,4D και MCPA, monolinuron (63), nitralin (93), propham (66), pyrazon (26), thiofencarb (24, 59).

Από την άλλη, ζιζανιοκτόνα που αναφέρεται ότι δεν παρουσιάζουν επιταχυνόμενη αποδόμηση είναι: 2,4,5-T (116), 2,4DP (116), linuron (31), simazine (31), trifluralin (93), alachlor (23, 41), atrazine (18, 20) και cycloate (105).

Σε έρευνα που έγινε από τους D. Sanyal και G. Kulshrestha (1999), και αφορούσε την επίδραση επαναλαμβανόμενων εφαρμογών του metolachlor στην παραμονή του στο έδαφος, διαπιστώθηκε ότι η επαναλαμβανόμενη εφαρμογή του metolachlor στο έδαφος οδηγεί στην ανάπτυξη προσαρμοσμένων στο νέο περιβάλλον μικροοργανισμών με ικανότητα να το αποδομούν πολύ γρηγορότερα (92). Το ίδιο έδειξε για τον ρυθμό αποδόμησης του atrazine, έρευνα των L. Pussemier *et al.*, (1997) σε εδάφη τα οποία ελήφθησαν από αγρούς καλαμποκιού του Βελγίου. Τα εδάφη αυτά διέφεραν ως προς το ιστορικό εφαρμογών του ζιζανιοκτόνου, το pH, την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία καθώς και το είδος της λίπανσης. Βρέθηκε ότι στο 60 % των εδαφών ο χρόνος ημιζωής ήταν κάτω από τις 10 ημέρες. Η ταχεία αυτή αποδόμηση αποδόθηκε στις διαδοχικές εφαρμογές του atrazine καθώς και στις υψηλές τιμές pH (από ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη). Η μικρή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία ίσως να συνέβαλε στην εκδήλωση του φαινομένου αλλά σε μικρότερο βαθμό. Το συμπέρασμα των ερευνητών ήταν ότι οι επαναλαμβανόμενες εφαρμογές του atrazine ευνοούσαν την επιτάχυνση του ρυθμού διάσπασης του εξαιτίας της προσαρμογής των μικροοργανισμών στο περιβάλλον που διαμορφώνονταν ενώ διαπιστώθηκε ότι τα όξινα εδάφη εμπόδιζαν την προσαρμογή αυτή των μικροοργανισμών (85).

Το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης έχει παρατηρηθεί και σε εντομοκτόνα όπως το carbofuran (18, 29), bendiocarb (101), lindane (86), malathion (64, 65), parathion (10, 69) και diazinon (95, 96) αλλά και σε μυκητοκτόνα όπως benomyl (119, 120), carbendazim (97) και dicloran (97).

Οι Nelson *et al.*, (1982) βρήκαν ότι η υδρόλυση του parathion επιτυγχάνεται μέσω της δράσης των μικροοργανισμών με ταχεία υδρόλυση και διαδοχικές αυξήσεις του πληθυσμού τους εξαιτίας των επαναλαμβανόμενων εφαρμογών στο έδαφος (69). Σε πείραμα που διεξήχθη στη Μεγάλη Βρετανία

αλλά και στην Ελλάδα βρέθηκε ότι η αποδόμηση του carbofuran σε επιφανειακά δείγματα εδάφους χωρίς να προηγηθεί άλλη εφαρμογή του εντομοκτόνου παρουσίαζε μια φάση υστέρησης που ακολουθούνταν από ταχεία διάσπαση. Διαδοχικές εφαρμογές του εντομοκτόνου στο ίδιο έδαφος συντέλεσαν στην ταχεία διάσπαση του χωρίς μάλιστα να παρουσιαστεί η αρχική φάση υστέρησης. Αντίθετα, το ethoprophos αποδομείται σχετικά αργά και δεν παρουσίασε καμιά επιτάχυνση με την επαναλαμβανόμενη χρήση του εντομοκτόνου (51). Ωστόσο, υπήρξαν και αναφορές σύμφωνα με τις οποίες το carbofuran (2, 35) όπως και το malathion (64) παρέμειναν ανεπηρέαστα από προγενέστερες εφαρμογές.

2.3.2 Σημασία του φαινομένου.

Η επιταχυνόμενη αποδόμηση που έχει παρατηρηθεί σε αρκετά φυτοπροστατευτικά προϊόντα οδηγεί σε μειωμένη διάρκεια ζωής του αγροχημικού μετά την εφαρμογή του. Το γεγονός αυτό συμβάλλει στο ότι ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος ζημίας σε επόμενη καλλιέργεια από ζιζανιοκτόνο που παρουσιάζει επιτάχυνση στην αποδόμηση του. Έτσι μια θετική επίδραση της επιταχυνόμενης αποδόμησης είναι ότι πρακτικές όπως η αμειψισπορά καλλιεργειών αλλά και ζιζανιοκτόνων υιοθετούνται ως βοηθητικά μέσα για τον έλεγχο των ζιζανίων (91).

Βέβαια το φαινόμενο αυτό, έχει και κάποια μειονεκτήματα. Εάν προκαλεί ταχύτατη καταστροφή-εξαφάνιση του ζιζανιοκτόνου, τότε έχει ως αποτέλεσμα να γίνεται ανεπιτυχής έλεγχος ζιζανίων. Αυτό παρατηρήθηκε από πολλούς ερευνητές πολλές δεκαετίες πριν στη Νεμπράσκα, τη Νέα Ζηλανδία και στο Ουισκόνσιν, όπου το EPTC δεν έλεγχε ικανοποιητικά τα ζιζάνια λόγω προηγούμενης εφαρμογής του στο ίδιο χωράφι (2 χρόνια) (91). Ο Audus (6, 7) βρήκε ότι η αποτοξικοποίηση του 30% του 2,4-D χρειάζεται 13 μέρες σε έδαφος χωρίς ιστορικό και μόνο 4 μέρες σε έδαφος με προηγούμενη εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου. Ο χρόνος για αποδόμηση του 50% του MCPA σε συγκεντρώσεις από 25 ως 50 mg/Kg στο έδαφος μειώνεται από 80 μέρες σε έδαφος χωρίς ιστορικό και σε 20 ως και 5 μέρες κατά τη διάρκεια της πρώτης ή τρίτης επαναλαμβανόμενης εφαρμογής αντίστοιχα.

Παρόμοια, στο εντομοκτόνο *carbofuran* παρατηρήθηκε αναποτελεσματική προστασία του ριζικού συστήματος του αραβόσιτου λόγω επαναλαμβανόμενης χρήσης του στα ίδια χωράφια.

Το κατά πόσο η μειωμένη υπολειμματικότητα ενός ζιζανιοκτόνου λόγω επιταχυνόμενης αποδόμησης μπορεί να είναι η αιτία για μη ικανοποιητικό έλεγχο των ζιζανίων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες μεταξύ των οποίων είναι το είδος και ο αριθμός των σπόρων ζιζανίων που υπάρχουν στο έδαφος, ο ρυθμός βλάστησης των σπόρων σε σχέση με την υπολειμματικότητα του ζιζανιοκτόνου ή ενός ενεργού μεταβολίτη και επιπλέον από τη δράση ενός συμπληρωματικού

ζιζανιοκτόνου το οποίο εφαρμόζεται παράλληλα. Το τελευταίο έχει ιδιαίτερη σημασία καθώς πολύ συχνά εφαρμόζονται μίγματα ζιζανιοκτόνων ή συνδυασμοί αυτών. Λαμβάνοντας υπόψη τους παράγοντες αυτούς γίνεται κατανοητό για ποιο λόγο η μειωμένη αποτελεσματικότητα ενός ζιζανιοκτόνου δεν μπορεί να αποτελέσει σαφή ένδειξη για επιτάχυνση του ρυθμού αποδόμησης ενός ζιζανιοκτόνου.

2.3.3. Αίτια και εξέλιξη του φαινομένου.

Το γεγονός ότι η επιταχυνόμενη αποδόμηση είναι κατά κύριο λόγο βιολογικό φαινόμενο έχει αποδειχθεί με αποστείρωση του εδάφους, με αναστολές δράσης των μικροοργανισμών (3, 5, 87), με γ-ακτινοβολία (57) και με θέρμανση (30).

Μολονότι ένα μέρος της επίδρασης της επιταχυνόμενης αποδόμησης (π.χ. μειωμένη υπολειμματικότητα) μπορεί να αποδοθεί στην απώλεια ή στην ελάττωση της φάσης υστέρησης σε μια επαναλαμβανόμενη εφαρμογή, η επιτάχυνση παρατηρείται και κατά τη φάση της ταχείας αποσύνθεσης του ζιζανιοκτόνου. Αυτό αποδείχθηκε στις περιπτώσεις του amitrole (90), chloramben, MCPA, 2,4-D, pyrazon, butylate (73), EPTC (73, 74) και nemolate (118). Η επιταχυνόμενη αποδόμηση από τους μικροοργανισμούς προέρχεται από την απόκτηση επιπλέον ικανότητας αποδόμησης.

Για την εκδήλωση του φαινομένου θα πρέπει να συνυπάρξουν ένα ευαίσθητο ζιζανιοκτόνο, μικροοργανισμοί ικανοί να προσαρμοστούν στο εδαφικό περιβάλλον που διαμορφώνεται με τη χρήση του ζιζανιοκτόνου και ευνοϊκό περιβάλλον (46). Δύο κοινά χαρακτηριστικά των ζιζανιοκτόνων που εμφανίζουν επιταχυνόμενη αποδόμηση είναι η ευαισθησία στην αποδόμηση από μικροοργανισμούς (7, 36, 55) και η σχετικά μικρή υπολειμματικότητα τους. Άλλα χαρακτηριστικά τα οποία πιθανόν να σχετίζονται με το φαινόμενο είναι η υψηλή υδατοδιαλυτότητα, η χαμηλή προσρόφηση τους στα εδαφικά σωματίδια, άρα μεγάλη βιοδιαθεσιμότητα, αλλά και ο καταβολισμός από ειδικά παραγόμενα ένζυμα (55). Οι παράγοντες αυτοί αλληλεπιδρούν.

Χρόνος και εδάφη. Η επιτάχυνση στην αποδόμηση μπορεί να παρουσιαστεί και έπειτα από την πρώτη εφαρμογή ενός ευαίσθητου ζιζανιοκτόνου. Οι Rahman *et al.*, (1979), αναφέρουν επιτάχυνση στην αποδόμηση του EPTC έπειτα από μια εφαρμογή η οποία, όμως, ήταν εντονότερη μετά από εφαρμογή για 3 συνεχή έτη (88). Οι Dowler *et al.*, (1984), παρατήρησαν μικρή διαφορά στην αποδόμηση του butylate σε εδάφη με ιστορικό εφαρμογών από 1 ως 5 χρόνια (22). Εργαστηριακά πειράματα από τους Obligawitch *et al.*, (1983), έδειξαν ότι η

επιτάχυνση στην αποδόμηση του EPTC μεγιστοποιείται μετά την πρώτη εφαρμογή του, ενώ για το bytulate αυξάνεται με κάθε επόμενη εφαρμογή μετά την τρίτη. Συνήθως μία ή δύο προγενέστερες εφαρμογές είναι αρκετές για να προκληθεί επιτάχυνση. Ωστόσο, επιπρόσθετες εφαρμογές μπορεί να επιτείνουν το φαινόμενο (73).

Ο Burge (1969) εξέτασε 5 εδάφη, στα τρία από τα οποία το dalapon αποδομήθηκε ταχύτατα. Στα δύο εδάφη στα οποία παρατηρήθηκε ταχεία αποδόμηση, δεν παρατηρήθηκε ούτε αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού τους. Σε δύο από αυτά παρουσιάστηκε 100-πλάσια αύξηση του αριθμού των βακτηρίων με τη χρήση του dalapon. Τέλος, στο ένα από τα εδάφη παρουσιάστηκε ταχεία αποδόμηση του σκευάσματος χωρίς όμως παράλληλα να παρατηρηθεί αύξηση του πληθυσμού. Οι εγκαταστημένοι πληθυσμοί των μικροοργανισμών ήταν μεταξύ τους μερικώς διαφορετικοί και χωρίς σταθερότητα, ενώ δεν υπήρχε αναφορά για προηγούμενη χρήση του dalapon στα εδάφη αυτά (14).

Οι Eberspacher και Lingens (1981) αναφέρουν την απομόνωση 20 διαφορετικών βακτηριακών στελεχών ικανών να διασπάσουν το rygazon από διάφορα εδάφη που προήλθαν από Γερμανία, Ν. Αφρική, Δανία, Ν. Αμερική και Αφρική. Όλα τα στελέχη ήταν ομόλογα όσον αφορά τα μορφολογικά και βιοχημικά χαρακτηριστικά τους με μια μικρή διαφορά ως προς τη θρέψη και έδειξαν να ανήκουν στο ίδιο είδος ενός νέου γένους που δεν είχε περιγραφεί ακόμη. Οι μελέτες των ενζύμων αποκάλυψαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των απομονώσεων με κάθε απομόνωση να έχει 2 τουλάχιστον πλασμίδια. Παρόλο που όλα τα στελέχη που απομονώθηκαν μπορούσαν να αναπτυχθούν πάνω στο rygazon χρησιμοποιώντας το ως πηγή άνθρακα και ενέργειας, τα στελέχη διέφεραν ως προς την ικανότητα τους να δρουν σε συγγενή υποστρώματα. Ωστόσο, η παρουσία των αποδομητών του rygazon σε εδάφη από διαφορετικές χώρες αντανakλά τη δυνατότητα επιτάχυνσης της αποδόμησης του rygazon σε ευρύτερες περιοχές (25).

Στη Νεμπράσκα (74) σε αγροτεμάχια διάφορων περιοχών της πολιτείας παρατηρήθηκε επιτάχυνση της αποδόμησης του EPTC, υποδηλώνοντας ότι οι



συνήθεις κλιματολογικές ή εδαφικές διαφοροποιήσεις που παρατηρούνται εντός της πολιτείας ελάχιστα επηρέασαν την εκδήλωση του φαινομένου.

Από τις παραπάνω αναφορές φαίνεται πιθανό πολλά από τα γεωργικά εδάφη να περιέχουν τα απαραίτητα συστατικά για να προκαλέσουν επιτάχυνση της αποδόμησης ενός ζιζανιοκτόνου που έχει αυτή την ιδιότητα. Το κατά πόσο η μη εκδήλωση του φαινομένου σε ορισμένα εδάφη οφείλεται στην απουσία των κατάλληλων μικροοργανισμών, σε ακατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες, στην παρουσία ανασταλτικών παραγόντων ή στην ταχύτερη επαναφορά στη φυσιολογική κατάσταση σπανίως έχει προσδιοριστεί. Ωστόσο, επαναλαμβανόμενη εφαρμογή σε ένα έδαφος ενός ευαίσθητου ζιζανιοκτόνου αυξάνει τις πιθανότητες να προκληθεί επιτάχυνση της αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου (91).

Μικροβιακή προσαρμογή. Στη μικροβιακή αποσύνθεση των ζιζανιοκτόνων παρατηρούνται συνήθως τρεις φάσεις: Αρχικά μια φάση υστέρησης κατά την οποία πιστεύεται ότι γίνεται προσαρμογή των μικροοργανισμών ή των ενζύμων και πολλαπλασιασμός τους, μια ταχεία φάση ή φάση αύξησης κατά την οποία το χημικό υπόστρωμα διασπάται γρήγορα και τέλος, ακολουθεί μια φθίνουσα ή αργή φάση εξαιτίας της χαμηλής συγκέντρωσης του υποστρώματος και/ή της συσσώρευσης των τοξικών μεταβολιτών (91).

Οι Spain *et al.*, (1980), αναφέρουν 3 οδούς μέσω των οποίων μπορεί να επιτευχθεί η προσαρμογή των μικροοργανισμών στο εδαφικό περιβάλλον: i) βιοσύνθεση ή ενεργοποίηση ενζύμων, ii) επιλογή νέων μεταβολικών δυνατοτήτων που παράγονται μέσω γενετικών αλλαγών και iii) αύξηση του αριθμού των μικροοργανισμών ικανών να μετατρέπουν το χημικό υπόστρωμα. Η τρίτη οδός συνήθως ακολουθεί μια από τις δύο πρώτες (100).

Πλασμίδια. Ειδικά χρωμοσωμικά στοιχεία όπως είναι τα πλασμίδια και τα τρανσποζόνια εμπλέκονται σε σημαντικό βαθμό στην εκδήλωση του φαινομένου καθώς παρέχουν τους μηχανισμούς για τις δομικές αλλαγές και την προσαρμογή των βακτηρίων ώστε να διασπούν ξеноβιοτικές ουσίες. Τα στοιχεία αυτά είναι μικρά τμήματα DNA τα οποία μπορούν εύκολα να μεταβάλλουν τα μεταβολικά χαρακτηριστικά του ξενιστή. Τα πλασμίδια μπορούν συχνά να μεταφερθούν από

το ένα βακτήριο στο άλλο. Πλασμίδια ικανά να διασπούν αγροχημικά είναι ευρέως διαδεδομένα στους μικροβιακούς πληθυσμούς του εδάφους.

Ο Waid (1972) αναφέρει ότι τα πλασμίδια πιθανόν να δρουν ως μεταφορείς των γονιδίων αποδόμησης μεταξύ των βακτηρίων του εδάφους και μπορούν να θεωρηθούν υπεύθυνα για τη διατήρηση της ικανότητας αποδόμησης των βακτηρίων ακόμη και κατά την απουσία του χημικού υποστρώματος (103).

Τα πλασμίδια που φέρουν γονίδια αποδόμησης διαθέτουν συνήθως ένα ευρύ φάσμα ξενιστών το οποίο επιτρέπει την ταχεία μετακίνηση τους μεταξύ των μικροοργανισμών στους οποίους με αυτόν τον τρόπο παρέχεται η δυνατότητα να έχουν πρόσβαση σε μια δεξαμενή γονιδίων αποδόμησης.

Μεταξύ των αγροχημικών για τα οποία υπάρχουν αναφορές ότι η αποδόμηση τους οφείλεται στη δράση των πλασμιδίων συμπεριλαμβάνονται τα: 2,4-D, MCPA, 2,4,5-T και parathion. Ο Pemberton (1979, 1983), τονίζει ότι η μεγαλύτερη διαφορά μεταξύ έμμονων και μη έμμονων αγροχημικών είναι η ικανότητα των μη έμμονων για γρήγορη εξέλιξη και διασπορά των πλασμιδίων της αποδόμησης τους (80, 81).

Επίσης οι Pemberton και Fisher (1977) τονίζουν ότι υπάρχει 100% συσχέτιση μεταξύ της ανάπτυξης πλασμιδίων που αποδομούν το 2,4-D και της ικανότητάς τους να αποδομούν το 2,4-D (82).

2.3.4 Φυσική συνέχιση του φαινομένου.

Μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί όχι μόνο για το ποια ζιζανιοκτόνα παρουσιάζουν το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης αλλά και για πόσο χρονικό διάστημα το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται στα εδάφη αλλά και τί συμβαίνει αν σταματήσει η εφαρμογή αυτού του ζιζανιοκτόνου στο συγκεκριμένο έδαφος. Οι Kaufman και Kearney (1976) υποστηρίζουν ότι οι μικροοργανισμοί του εδάφους έχουν την ικανότητα να αποδομούν γρηγορότερα τα ζιζανιοκτόνα για 1 χρόνο περίπου (55). Άλλες αναφορές λένε ότι οι μικροοργανισμοί επιβιώνουν μήνες ή και χρόνια.

Οι Wildung *et al.*, (1968), αναφέρουν ότι το chloramben αποδομήθηκε ταχύτατα όταν εφαρμόσθηκε ξανά στο έδαφος 100 μέρες μετά την αρχική του εφαρμογή (117). Σε έρευνα που πραγματοποίησαν οι Smith και Aubin (1994), φάνηκε ότι με την παύση εφαρμογής του 2,4-D η χλωρίδα του εδάφους διατήρησε την ικανότητα να αποδομεί ταχέως το ζιζανιοκτόνο για τουλάχιστον 204 εβδομάδες από την τελευταία εφαρμογή, ενώ στην περίπτωση του MCPA η ικανότητα αυτή διατηρήθηκε περίπου για 48-100 εβδομάδες (98). Οι Fryer *et al.*, (1980), ισχυρίζονται ότι η ικανότητα επιτάχυνσης της αποδόμησης του MCPA διατηρήθηκε για 5 χρόνια χωρίς την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου (32).

Οι Menkveld και Dekker (1983) αναφέρουν ότι η επιταχυνόμενη αποδόμηση του butylate διαρκεί μέχρι 2 χρόνια (67). Ο Wilson (1984) βρήκε ότι 18 μήνες μετά την τελευταία εφαρμογή του butylate, σε έδαφος με ιστορικό εφαρμογής 2 χρόνια butylate και 1 χρόνο cycloate, η αποδόμησή του εξακολουθεί να είναι γρηγορότερη συγκριτικά με την αποδόμησή του σε έδαφος χωρίς ιστορικό εφαρμογής, αλλά βραδύτερη συγκριτικά με αυτή σε έδαφος με 3 χρόνια εφαρμογής butylate (118).

Στη Νεμπράσκα μελέτες έδειξαν ότι 2 χρόνια χωρίς εφαρμογή του EPTC είναι αρκετά για να επανέλθουν οι μικροοργανισμοί στην κανονική τους μορφή και το EPTC να γίνει πλήρως αποτελεσματικό σε ιλυσπηλώδη εδάφη. Παρόμοιες συγκρίσεις έχουν γίνει και σε αμμοπηλώδη εδάφη με pH=8.0 και O.M=1% βάσει

των οποίων διακοπή εφαρμογής οποιουδήποτε ζιζανιοκτόνου για μία καλλιεργητική περίοδο επαναφέρει το έδαφος στην αρχική του κατάσταση (91).

Σε εδάφη με ήπιο κλίμα το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης στα θειοκαρβαμιδικά έδειξε ότι διατηρούνται για 1-2 χρόνια μετά την τελευταία εφαρμογή, ενώ σε ορισμένες περιπτώσεις παρατείνονται για 1 χρόνο ακόμη. Η επαναφορά στη φυσιολογική κατάσταση μπορεί αρχικά να παρουσιάσει μια φάση υστέρησης, το διάστημα της οποίας εξαρτάται από το απόθεμα του εδάφους σε εναλλακτικά υποστρώματα και άλλους παράγοντες όπως διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και εναλλαγές ξηρασίας-υγρασίας (91).

2.3.5. Επιταχυνόμενη αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων της μελέτης μας

Trifluralin

Οι υπάρχουσες βιβλιογραφικές αναφορές δίστανται για το αν το trifluralin παρουσιάζει ή όχι το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης.

Οι Jolley και Johnstone (1994), βρήκαν ότι ενώ ο χρόνος ημιζωής του trifluralin σε 3 διαφορετικά εδάφη της περιοχής Βικτόρια της Αυστραλίας κυμαίνεται από 100 έως 214 ημέρες σε συνθήκες αγρού, ο χρόνος ημιζωής του trifluralin έπειτα από 9-10 χρόνια συνεχούς χρήσης του έφτανε τις 250-300 μέρες σε ιλαιοπηλώδη εδάφη και τις 330-460 μέρες σε αργιλώδη εδάφη, γεγονός που δείχνει ότι το trifluralin δεν παρουσίασε το φαινόμενο (49).

Λίγο νωρίτερα οι Solbakken *et al.*, (1982), ανέφεραν ότι η τοξικότητα του trifluralin ήταν εντονότερη σε εδάφη με ιστορικό εφαρμογής απ'ότι σε εδάφη χωρίς προηγούμενη εφαρμογή trifluralin. Αυτό θεωρήθηκε ότι οφείλεται στο γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε καμιά επίδραση του trifluralin στον πληθυσμό των βακτηρίων του εδάφους (99).

Το 1973, ο Savage σε μελέτες που έκανε κατέληξε στο συμπέρασμα ότι επαναλαμβανόμενες εφαρμογές trifluralin δεν επιταχύνουν τη διάσπαση του ζιζανιοκτόνου αυτού (93).

Σε αντίθετα συμπεράσματα κατέληξαν οι Parka και Tere (1969) αφού συνεξέλεξαν δείγματα εδάφους από διάφορες περιοχές. Αυτοί βρήκαν ότι το trifluralin δεν συσσωρεύεται με την επαναλαμβανόμενη εφαρμογή του, αλλά παρουσιάζει σταθερή και συνεχή μείωση στη συγκέντρωσή του. Αυτή είναι και η μόνη αναφορά που υποστηρίζει ότι το trifluralin παρουσιάζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης (78).

Pendimethalin

Σε έρευνα που πραγματοποιήθηκε από τους Kulshretha *et al.*, (2000), για την επίδραση της μακροχρόνιας εφαρμογής του pendimethalin στην αποδόμηση του σε χωράφι με αμειψισπορά καλλιεργειών καλαμποκιού σταριού, βρέθηκε ότι τα υπολείμματα του pendimethalin ελαττώθηκαν με τα χρόνια εφαρμογής, ενώ μετά από 5 χρόνια συνεχούς εφαρμογής τα επίπεδα του pendimethalin ήταν κάτω από το 3% της εφαρμοζόμενης ποσότητας. Το ίδιο πείραμα έγινε και στο εργαστήριο όπου βρέθηκε ότι η ταχύτητα αποδόμησης του pendimethalin ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη στο χωράφι, δηλαδή το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης ήταν εντονότερο στο εργαστήριο. Βέβαια βρέθηκε ότι στο εργαστήριο μόνο στο ανώτερο στρώμα εδάφους (0-15cm) παρατηρούνταν το φαινόμενο, γεγονός που αποδόθηκε στην ικανότητα αερόβιων μικροοργανισμών να αποδομούν το pendimethalin (58).

Alachlor

Οι Walker και Welch (1991) σε πείραμα που πραγματοποίησαν σε αγρούς για το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης διαφόρων ζιζανιοκτόνων κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι το alachlor επηρεάζεται ελάχιστα ως προς το ρυθμό αποδόμησής του από προηγούμενες εφαρμογές του. Το ίδιο πείραμα διεξήχθη παράλληλα και στο εργαστήριο όπου βρέθηκε ότι το alachlor αποδομείται γρηγορότερα σε εδάφη με ιστορικό εφαρμογής (106).

Οι Dowler *et al.*, (1987), βρήκαν ότι ο ρυθμός αποδόμησης του alachlor ήταν ο αναμενόμενος και δεν επηρεάστηκε καθόλου από τη συνεχή εφαρμογή του σε εδάφη με ιστορικό εφαρμογής 6 χρόνων (23). Αυτό συμφωνεί και με την άποψη των Harvey *et al.* (1983), σε εδάφη με ιστορικό 5 χρόνων (40).

Μια άλλη ένδειξη ότι ίσως να παρουσιάζεται το φαινόμενο στο alachlor αποτελεί μελέτη των Gray και Joo (1985) που αφορούσε την αποτελεσματικότητα διαφόρων ζιζανιοκτόνων μετά από συνεχείς εφαρμογές τους. Βάσει αυτής της

μελέτης το alachlor παρουσιάζει μειωμένη αποτελεσματικότητα στον έλεγχο των ζιζανίων έπειτα από 3 συνεχόμενες εφαρμογές του, γεγονός που ίσως να οφείλεται σε επιτάχυνση της αποδόμησής του (36).

Αξίζει να σημειωθεί ότι σε έρευνα των Harvey και Kozak βρέθηκε ότι το alachlor αναστέλλει την επιταχυνόμενη αποδόμηση του EPTC και επαναφέρει το έδαφος στην αρχική του κατάσταση (91).

2.4 Επίδραση ξηρής ουσίας στην αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων

Η προσθήκη στο έδαφος ξηρής ουσίας αποτελεί μια μορφή οργανικής λίπανσης. Τα οργανικά λιπάσματα είναι κυρίως η κοπρία και άλλα ζωικά εκκρίματα, όπως ούρα και διάφορα φυτικά υπολείμματα σε αποσύνθεση (κομπόστες), πολλές φορές εμπλουτισμένα με θρεπτικά ανόργανα συστατικά.

Η χλωρή λίπανση είναι μια μορφή οργανικής λίπανσης. Αφορά στην αναστροφή στο έδαφος αναπτυσσόμενων φυτών (παράχωμα) και είναι γνωστή από παλιά. Για το σκοπό αυτό καλλιεργούνται διάφορα φυτά, συνήθως αγρωστώδη ή ψυχανθή, τα οποία την περίοδο που έχουν την περισσότερη και καλύτερη από άποψη ποιότητας βιομάζα (συνήθως όταν τα ψυχανθή βρίσκονται στην ανθοφορία, ή έχουν σχηματίσει τους πρώτους λοβούς) αναστρέφονται. Τα ψυχανθή εμπλουτίζουν περισσότερο το έδαφος με N, ενώ τα αγρωστώδη με τη μεγαλύτερη φυτομάζα τους εμπλουτίζουν το έδαφος με περισσότερη οργανική ουσία (33).

Η χλωρή λίπανση συντελεί μάλλον στη διατήρηση παρά στην αύξηση της γονιμότητας του εδάφους. Με την αναστροφή η φυτομάζα, με τη βοήθεια των μικροοργανισμών, χουμοποιείται και η μισή περίπου ποσότητα γίνεται χούμος ενώ η υπόλοιπη μετατρέπεται σε CO₂ που φεύγει στην ατμόσφαιρα. Η ωφελιμότητα της χλωρής λίπανσης αποδείχτηκε και πειραματικά. Βρέθηκε μάλιστα ευνοϊκή επίδραση αυτής ως προς την αύξηση των αποδόσεων και πέραν του πρώτου έτους από την αναστροφή (33).

Επιπλέον πολλές μελέτες έχουν αποδείξει ότι προσθήκη αχύρου ή υπολειμμάτων καλλιεργειών (χλωρή λίπανση), ευνοούν και επιταχύνουν την αποδόμηση ορισμένων ζιζανιοκτόνων εδάφους (33).

Πειράματα που έγιναν στην Αμερική από το Υπουργείο Γεωργίας (USDA) απέδειξαν ότι χρήση οργανικής ύλης για την ενίσχυση των μικροοργανισμών του εδάφους, αποτελεί μια αποτελεσματική και οικονομική λύση στην αποδόμηση υψηλών συγκεντρώσεων ζιζανιοκτόνων. Συγκεκριμένα, πειράματα που

αφορούσαν την επίδραση της κοπριάς αλλά και του αχύρου από ήρα (*Lolium spp.*) στην αποδόμηση των fluometuron και cyanazine έδειξαν ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις αυτών των ζιζανιοκτόνων μειώθηκαν σημαντικά με την προσθήκη αυτών των οργανικών υλών. Μάλιστα, το άχυρο από ήρα είχε την μεγαλύτερη επίδραση στην αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων. Για το fluometuron μάλιστα βρέθηκε ότι για 116 mg/Kg αρχικής συγκέντρωσης η ημιζωή ήταν μόλις 47 μέρες με προσθήκη αχύρου ενώ χωρίς προσθήκη ήταν 124 μέρες.

Σε παρόμοια μελέτη που έγινε από το πανεπιστήμιο του Κολοράντο βρέθηκε ότι τα υψηλά επίπεδα του fluometuron μειώνονται σημαντικά στα εδάφη με προσθήκη φυτικών υπολειμμάτων σε σχέση με εδάφη χωρίς προσθήκη. Μάλιστα βρέθηκε επίσης ότι τα φυτικά υπολείμματα ευνοούν και τον πληθυσμό του μικροβιακού οργανισμού του εδάφους και την ενζυμική δραστηριότητα. Επίσης βρέθηκε ότι τα φυτικά υπολείμματα απορροφούν μόρια ζιζανιοκτόνου με αποτέλεσμα να μειώνεται η πιθανότητα τοξικότητας των συγκεντρώσεων στους μικροοργανισμούς. Αυτό που συμπεραίνεται είναι ότι η προσθήκη οργανικής ύλης επιταχύνει την βιοαποδόμηση των ζιζανιοκτόνων, τα οποία μεταβολίζονται σε λιγότερα τοξικά μόρια (122).

Παρόμοια μελέτη έγινε και από τους Berger *et al.*, (1996), και αφορούσε την επίδραση αχύρου και αζωτούχου λίπανσης στην αποδόμηση ζιζανιοκτόνων μεταξύ των οποίων και του trifluralin. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το άχυρο επιτάχυνε την αποδόμηση και επιβράδυνε τη μετακίνηση του trifluralin, ενώ παράλληλα ενίσχυσε το μικροβιακό πληθυσμό του εδάφους (13).

Ο Weber (1990), μελέτησε την υπολειμματικότητα του trifluralin σε εδάφη χωρίς καμιά προσθήκη αλλά και στα ίδια εδάφη με προσθήκη οργανικής ουσίας στα οποία εφαρμοζόνταν για 3 συνεχή χρόνια. Βρέθηκε ότι το 11% του trifluralin παρέμεινε στο έδαφος με οργανική ουσία, ενώ μόνο το 2 % στο άλλο. Όμως ενώ στο έδαφος με την επιπλέον οργανική ουσία μόνο το 15% του απομένοντος trifluralin ήταν ενεργό, στο άλλο έδαφος το 100% παρέμεινε ενεργό (110).

3. Υλικά και μέθοδοι

3.1 Ιστορικό δειγματοληψίας εδαφών και μεταχείριση δειγμάτων.

Κατά το έτος 2001 και συγκεκριμένα την άνοιξη, ελήφθησαν δείγματα εδάφους σε βάθος 0-10 cm από αγρούς βαμβακιού στην ευρύτερη περιοχή της Θεσσαλίας. Τα εδάφη (αγροί) από τα οποία ελήφθησαν τα δείγματα αυτά είχαν διαφορετικό ιστορικό εφαρμογών των ζιζανιοκτόνων trifluralin, pendimethalin και alachlor.

Έγινε προσπάθεια προσομοίωσης των συνθηκών που επικρατούν στον αγρό με στόχο τη μέτρηση των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων αυτών και συνεπώς τον υπολογισμό του ρυθμού αποδόμησης και της ημιζωής τους.

Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου τα χώματα ψιλοχωματίστηκαν, κοσκινίστηκαν (με κόσκινο διαμέτρου 4 mm) έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι ξένες ύλες και τοποθετήθηκαν σε φυτοδοχεία, (4 ή 5kg έδαφος ανά φυτοδοχείο ανάλογα με το φαινόμενο ειδικό βάρος του εδάφους).

Το πείραμα έλαβε χώρα στο εργαστήριο Ζιζανιολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Το πείραμα έγινε μία φορά το 2001 από την τότε μεταπτυχιακή φοιτήτρια Τσιλιγκαρίδου Μ., ενώ αυτή είναι η επανάληψη του πειράματος, με προσθήκη μιας νέας επέμβασης, ένα χρόνο μετά την άνοιξη του 2002.

Το πείραμα περιελάμβανε 10 μεταχειρίσεις σε 3 επαναλήψεις η καθεμία. Αναλυτικότερα, οι μεταχειρίσεις ήταν οι εξής:

Treflan

1. Έδαφος από την περιοχή Νέο Περιβόλι στο οποίο πραγματοποιήθηκαν εφαρμογές trifluralin για 3 συνεχή έτη. Επιπλέον στο έδαφος αυτό πραγματοποιήθηκαν και εφαρμογές pendimethalin για 1 έτος (Έδαφος 1).

2. Έδαφος από την περιοχή της Καρδίτσας στο οποίο εφαρμόστηκε trifluralin για 4 συνεχή έτη και επιπλέον είχε γίνει και εφαρμογή prometryn (Έδαφος 2).
3. Έδαφος από την περιοχή Νέο περιβόλι το οποίο είχε δεχθεί εφαρμογές trifluralin για 6 συνεχή έτη (Έδαφος 3).
4. Έδαφος από την περιοχή του Ριζόμυλου στο οποίο πραγματοποιήθηκαν εφαρμογές trifluralin για 10 συνεχή έτη (Έδαφος 4).
5. Έδαφος από την περιοχή των Φαρσάλων το οποίο δεν είχε δεχθεί καμία εφαρμογή ζιζανιοκτόνου (Έδαφος 5).

Pendimethalin

1. Έδαφος από την περιοχή της Καρδίτσας το οποίο είχε δεχθεί εφαρμογές pendimethalin για 2 συνεχή έτη (Έδαφος 6).
2. Έδαφος από την περιοχή της Καρδίτσας το οποίο είχε δεχθεί εφαρμογές pendimethalin για 4 συνεχή έτη (Έδαφος 7).
3. Έδαφος από τη περιοχή της Καρδίτσας το οποίο είχε δεχθεί εφαρμογές pendimethalin για 10 συνεχή έτη. Επιπλέον για 1 έτος στο έδαφος αυτό πραγματοποιήθηκαν και εφαρμογές prometryn (Έδαφος 8).
4. Έδαφος από την περιοχή των Φαρσάλων το οποίο δεν είχε δεχθεί καμία εφαρμογή (Έδαφος 5).

Lasso

1. Έδαφος από την περιοχή της Καρδίτσας στο οποίο είχαν πραγματοποιηθεί εφαρμογές alachlor για 3 συνεχή έτη. Επίσης το έδαφος αυτό είχε δεχθεί και εφαρμογές prometryn (Έδαφος 9).
2. Έδαφος από την περιοχή της Καρδίτσας το οποίο είχε δεχθεί εφαρμογές alachlor για 6 συνεχή έτη. Και στο έδαφος αυτό είχαν πραγματοποιηθεί εφαρμογές prometryn (Έδαφος 10).
3. Έδαφος από την περιοχή των Φαρσάλων το οποίο δεν είχε δεχθεί καμία εφαρμογή ζιζανιοκτόνου (Έδαφος 5).

Σε όλα τα εδάφη στο εργαστήριο έγινε μια πρώτη εφαρμογή των αντίστοιχων ζιζανιοκτόνων κατά το πρώτο έτος του πειράματος, ενώ κατά την επανάληψη πραγματοποιήθηκε και δεύτερη εφαρμογή.

Επιπλέον στο έδαφος 1 έγινε ενσωμάτωση ξηρής ουσίας και συγκεκριμένα του ζιζανίου *Lolium* sp. Σε ποσοστό 3% του βάρους του.

Τα σκεύασματα των ζιζανιοκτόνων που ενσωματώθηκαν στα δείγματα εδάφους ήταν:

- **Treflan 48 EC.** Το σκεύασμα είναι υγρό γαλακτοματοποιήσιμο. Η δραστική ουσία του σκευάσματος είναι το trifluralin σε συγκέντρωση 48 %, β/ο.
- **Stomp 330 E.** Το σκεύασμα είναι υγρό γαλακτοματοποιήσιμο. Η δραστική ουσία είναι το pendimethalin σε συγκέντρωση 33 %, β/ο.
- **Lasso 48 CS.** Το σκεύασμα είναι αιώρημα μικροκάψουλων. Η δραστική ουσία είναι το alachlor και υπάρχει σε συγκέντρωση 48 %, β/ο.

Οι δόσεις που εφαρμόστηκαν αντιστοιχούν σε αυτές που χρησιμοποιούνται στη γεωργική πρακτική. Για την παρασκευή των διαλυμάτων των 3 ζιζανιοκτόνων αρχικά υπολογίστηκε η ποσότητα του σκευάσματος που αντιστοιχεί σε 2,5 ή 3,5kg εδάφους με βάση την επί τοις % συγκέντρωση της δραστικής ουσίας. Η ποσότητα από κάθε σκεύασμα που απαιτείται ήταν: Treflan 8,6μL και 6,2μL, Stomp 10μL και 7μL και Lasso 15μL και 11μL για 3,5 και 2,5kg εδάφους αντίστοιχα. Για την προετοιμασία του διαλύματος λήφθηκε το 100πλάσιο κάθε απαιτούμενης ποσότητας το οποίο και τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 100mL και αραιώθηκε με νερό βρύσης μέχρι τελικού όγκου 100mL. Στη συνέχεια λήφθηκε 1ml από το παρασκευασμένο διάλυμα και διαλύθηκε σε 200mL νερού για ομοιόμορφη κατανομή του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Η ενσωμάτωση δεν πραγματοποιήθηκε απευθείας στα φυτοδοχεία αλλά κάθε δείγμα εδάφους χωρίζονταν σε δύο μέρη και απλωνόταν πάνω σε πλαστικούς δίσκους όπου και γινόταν η εφαρμογή. Στη συνέχεια, τα δείγματα τοποθετούνταν σε πλαστικές σακούλες και ανακινούνταν πολύ καλά έτσι ώστε το ζιζανιοκτόνο να κατανεμηθεί ομοιόμορφα.

Δείγματα εδάφους λαμβάνονταν με τη βοήθεια δειγματολήπτη συγκεκριμένες μέρες με έναρξη την μέρα εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων. Τα δείγματα ήταν βάρους 50gr από πολλαπλές θέσεις και βάθος 0 ως 10cm, τα

οποία και τοποθετούνταν σε χάρτινα σακουλάκια και αποθηκεύονταν στην κατάψυξη.

Συνολικά έγιναν 7 δειγματοληψίες στις 0, 15, 30, 60, 90, 120 και 150 μέρες από τη μέρα της εφαρμογής (0 μέρες σημαίνει μερικές ώρες μετά την εφαρμογή).

Καθόλη τη διάρκεια του πειράματος σε κάθε δοχείο προσθέτονταν νερό σε τέτοιο χρόνο και ποσότητα ώστε τα εδάφη να είναι στο ρώγο τους. Επίσης κατά τη διάρκεια του πειράματος γίνονταν δύο φορές την εβδομάδα μετρήσεις της θερμοκρασίας των εδαφών σε βάθος περίπου 7 cm. Οι μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες των εδαφών στα φυτοδοχεία κατά τη διάρκεια του πειράματος φαίνονται στον **Πίνακα 1**.

Πίνακας 1. Μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες του εδάφους των φυτοδοχείων.

Μήνας	Θερμοκρασία (°C)	Μήνας	Θερμοκρασία (°C)	Μήνας	Θερμοκρασία (°C)
Μάιος	25	Άυγουστος	25	Οκτώβριος	22
Ιούνιος	25	Σεπτέμβριος	23	Νοέμβριος	22
Ιούλιος	24				

Σε όλα τα εδάφη έγιναν εδαφολογικές αναλύσεις και προσδιορίστηκαν η μηχανική σύσταση, η οργανική ουσία και το pH των 10 εδαφών (**Πίνακας 2**).

Πίνακας 2. Μερικές φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών της μελέτης *

Έδαφος	Χαρακτηριστικό					
	Αργίλος (%)	Ιλύς (%)	Άμμος (%)	Υφή	Οργ. ουσ. (%)***	pH****
1	26,0	5,9	68,1	SCL	4,2	6,70
2	16,3	6,0	77,7	SL	1,8	6,58
3	28,0	3,9	68,1	SCL	1,6	7,09
4	31,7	4,1	64,2	SCL	0,5	7,82
5	33,7	2,1	64,2	SCL	0,2	6,64
6	21,1	1,2	77,7	SCL	1,8	6,92
7	16,3	0,2	83,5	SL	1,3	6,58
8	24,0	4,0	72,0	SCL	0,5	6,74
9	18,3	0,2	81,5	SL	1,9	7,36
10	24,0	9,8	66,2	SCL	2,0	6,14

- * Ανάλυση στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας
- ** Η μηχανική σύσταση υπολογίστηκε με τη μέθοδο Βουγιούκου
- *** Η οργανική ουσία υπολογίστηκε με τη μέθοδο WALKLEY-BLACK
- **** Το pH προσδιορίστηκε με τη μέθοδο νερού- εδάφους σε αναλογία 5:1.

3.2 Εκχύλιση δειγμάτων

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση των δειγμάτων είναι:

- **Οξικός αιθυλεστέρας** (Ethyl Acetate) υψηλής καθαρότητας (pestiscan).
- **Άνυδρο θειικό νάτριο** (Na_2SO_4) για τη δέσμευση της υγρασίας των εδαφικών δειγμάτων.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά τη διάρκεια της εκχύλισης είναι η ακόλουθη: Μια ημέρα πριν από την έναρξη της διαδικασίας εκχύλισης, τα δείγματα έβγαιναν από την κατάψυξη έτσι ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου αλλά και να αποβάλλουν όση υγρασία είχαν συγκρατήσει. Στη συνέχεια, και εφόσον τα δείγματα είχαν ψιλοχωματιστεί και αναμιχθεί καλά, σε κωνική φιάλη των 250mL ζυγίζονταν 20g εδάφους από κάθε δείγμα και προσθέτονταν 90mL οξικού αιθυλεστέρα. Οι φιάλες, πωματίζονταν και τοποθετούνταν σε παλινδρομικό ανακινητήρα στις 300 στροφές για 18h περίπου. Ακολουθούσε διήθηση της υγρής φάσης των δειγμάτων με φίλτρα Watman No 1 στα οποία είχε προστεθεί και άνυδρο θειικό νάτριο για την κατακράτηση της υγρασίας. Αμέσως μετά τη διήθηση ακολουθούσε ξέπλυμα των φίλτρων με 10mL οξικού αιθυλεστέρα έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν υπολείμματα από τα τοιχώματα των φίλτρων. Τα εκχυλίσματα συλλέγονταν σε σφαιρικές φιάλες των 250mL και συμπυκνώνονταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα σε θερμοκρασία 35° C έως ότου να εξατμιστεί όλος ο διαλύτης. Το συμπύκνωμα μεταφερόταν με χρήση οξικού αιθυλεστέρα σε ογκομετρικές φιάλες. Για τα εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν πριν από την ενσωμάτωση των ζιζανιοκτόνων τα συμπυκνώματά τους μεταφέρονταν σε ογκομετρικές φιάλες του 1mL, ενώ για τα δείγματα που ελήφθησαν μετά την ενσωμάτωση η μεταφορά γινόταν σε ογκομετρικές φιάλες των 2mL. Στη συνέχεια τα παραληφθέντα διαλύματα μεταφέρονταν σε χρωματογραφικά φιαλίδια και αναλύονταν με αέρια χρωματογραφία.

3.3. Χρωματογραφική ανάλυση

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος τύπου Hewlett Packard 6890 plus εφοδιασμένος με ανιχνευτή NPD. Ο χρωματογράφος ήταν εξοπλισμένος με τριχοειδή στήλη τύπου HP-35, 30m x 0,25mm και πάχος υμενίου 0,25μm. Οι χρωματογραφικές συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις των δειγμάτων είναι οι ακόλουθες (Πίνακας 3):

Πίνακας 3: Χρωματογραφικές συνθήκες στον ανιχνευτή NPD

Χρωματογραφικές Παράμετροι	Ανιχνευτής NPD
Έγχυση	Με το χέρι
Ρύθμιση εισαγωγέα	Pulsed Splitless
Θερμοκρασία εισαγωγέα	260° C
Θερμοκρασία ανιχνευτή	300° C
Ροή φέροντος αερίου (He)	2mL/min
Ροή υδρογόνου (H ₂)	3,1mL/min
Ροή αέρα	60mL/min
Ροή αζώτου	5mL/min
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα	60° C για 1min, 10° C/min έως τους 190° C, 5° C/min έως τους 240° C 20° C/min έως τους 280° C

Για τις μετρήσεις των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα των ουσιών alachlor, pendimethalin και trifluralin με διαφορετικές συγκεντρώσεις. Τα πρότυπα διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του σήματος των ανιχνευτών στον αέριο χρωματογράφο και τις χρωματογραφικές δοκιμασίες.

Κριτήριο ανίχνευσης των ουσιών στα διάφορα δείγματα ήταν ο χρόνος κατακράτησης της ουσίας στα πρότυπα διαλύματα, που για συγκεκριμένες συνθήκες ανάλυσης είναι σταθερός. Μια χρωματογραφική κορυφή ανιχνεύεται

σαν μια ουσία, συγκρίνοντας το χρόνο κατακράτησης της κορυφής στο άγνωστο διάλυμα με το χρόνο κατακράτησης της ουσίας σ'ένα πρότυπο διάλυμα που αναλύεται με τις ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων έγινε με την τεχνική των εξωτερικών προτύπων.

4. Αποτελέσματα και συζήτηση

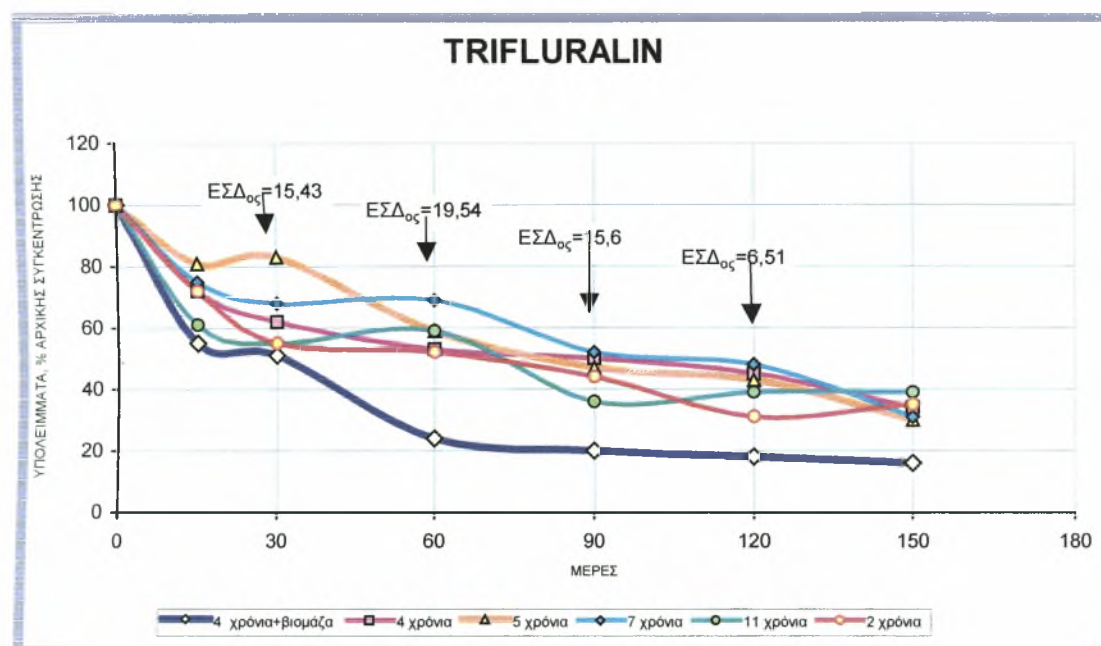
Το πείραμα είχε ως στόχο την εκτίμηση της συμπεριφοράς κάθε μιας από τις δραστικές ουσίες trifluralin, pendimethalin και alachlor στο έδαφος για χρονικό διάστημα 150 ημερών, σε συνάρτηση με το ιστορικό εφαρμογής κάθε μιας ουσίας στο έδαφος. Τα αποτελέσματα αποδόμησης παρουσιάζονται στα **Σχήματα 1-3** και στους **Πίνακες 4-9** εκφράζοντας τις συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων σε κάθε μέτρηση ως επί τις % ποσοστό της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας στις 0 μέρες (αμέσως μετά την εφαρμογή). Αναλυτικότερα, σε κάθε μεταχείριση, για κάθε δειγματοληψία, από τα επίπεδα των υπολειμμάτων των τριών επαναλήψεων υπολογίζονταν ο μέσος όρος υπολειμμάτων κάθε δειγματοληψίας, ο οποίος εκφράστηκε ως επί τις % ποσοστό του μέσου όρου υπολειμμάτων στις 0 μέρες (επί τις % ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης). Στη συνέχεια τα % ποσοστά μετατράπηκαν σε λογαριθμικές τιμές από τις οποίες προέκυψε η εξίσωση κινητικής 1^{ου} βαθμού για τον προσδιορισμό του ρυθμού αποδόμησης k . Από τις τιμές του k και από τη σχέση $t_{1/2} = \ln 2/k$, υπολογίστηκε η ημιζωή, για κάθε μεταχείριση, του αντίστοιχου ζιζανιοκτόνου

Οι μετρήσεις που ελήφθησαν επεξεργάστηκαν στατιστικά με τη χρήση της ανάλυσης παραλλακτικότητας με ένα παράγοντα (one-way Anova), ενώ έγινε και σύγκριση των μέσων όρων των μεταχειρίσεων με την Ελάχιστη Σημαντική Διαφορά (ΕΣΔ) για πιθανότητα σφάλματος 5%.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται για κάθε ζιζανιοκτόνο ξεχωριστά αναλυτικοί πίνακες και σχήματα σχετικά με την ημιζωή και την αποδόμησης του στο έδαφος και πάντα σε συνάρτηση με τα χρόνια εφαρμογής. Στα αποτελέσματα δεν συμπεριλαμβάνονται οι μετρήσεις της τελευταίας δειγματοληψίας (150 μέρες), λόγω σταθεροποίησης των επιπέδων των υπολειμμάτων και των τριών ζιζανιοκτόνων μετά τις 120 μέρες.

Trifluralin

Τα αποτελέσματα για το trifluralin παρουσιάζονται στο **Σχήμα 1** και στους **Πίνακες 4 και 5** στους οποίους φαίνονται, αντίστοιχα, ο ρυθμός αποδόμησης k με την εξίσωση 1^{ου} βαθμού, αλλά και η ημιζωή για κάθε μεταχείριση ανάλογα με τα χρόνια διαδοχικών εφαρμογών.



Σχήμα. 1. Αποδόμηση του trifluralin εκφρασμένη ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 150 μέρες μετά από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Πίνακας 4. Ρυθμός αποδόμησης (k) του trifluralin σε διάφορα εδάφη σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	Εξίσωση	R ²	k
trifluralin	4 +βιομάζα	$y = -0,0149x + 4,2811$	0,90	-0,0149
	4	$y = -0,0058 + 4,4225$	0,84	-0,0058
	5	$y = -0,0067 + 4,5537$	0,97	-0,0067
	7	$y = -0,0049 + 4,4579$	0,85	-0,0049
	11	$y = -0,0072 + 4,3758$	0,80	-0,0072
	2	$y = -0,0079 + 4,4460$	0,90	-0,0079

Πίνακας 5. Ημιζωή του trifluralin σε σχέση με τον αριθμό διαδοχικών εφαρμογών του.

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	Ημιζωή (μέρες)
trifluralin	4 +βιομάζα	47
	4	120
	5	103
	7	141
	11	96
	2	87

Η αποδόμηση του trifluralin ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης σε εδάφη με διαφορετικό ιστορικό διαδοχικών εφαρμογών για ένα χρονικό διάστημα από 0 ως 150 μέρες από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου φαίνεται στο Σχήμα 1.

Σε όλα τα εδάφη παρατηρήθηκε ότι η αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου τις πρώτες 90 μέρες ήταν ταχεία αφού τα υπολείμματα που μετρήθηκαν στις 30-90 μέρες (ανάλογα με το ιστορικό διαδοχικών εφαρμογών) από την εφαρμογή αποτελούσαν το 20-53% της αρχικής συγκέντρωσης. Μετά τις πρώτες 90 μέρες στα εδάφη αυτά η ταχύτητα αποδόμησης μειώνονταν συνεχώς μέχρι τις 150 μέρες. Η συγκέντρωση του trifluralin που παρέμεινε στα εδάφη 150 μέρες μετά την εφαρμογή κυμάνθηκε από 15,7% (4χρον.+βιομάζα) ως 39% (11χρόνια) της αρχικής συγκέντρωσης.

Η πιο αργή αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος με 7 χρόνια διαδοχικών εφαρμογών trifluralin και η ταχύτερη στο έδαφος με 4 χρόνια διαδοχικές εφαρμογές και προσθήκη βιομάζας (Πιν. 4).

Ειδικότερα, στο έδαφος όπου έγινε προσθήκη ξηρής βιομάζας (*Lolium* sp., 3%) η αποδόμηση του trifluralin ήταν ταχεία ως τις 60 μέρες (υπολείμματα στο 25% της αρχικής συγκέντρωσης) και βραδεία μετά ως τις 150 μέρες (συγκέντρωση 15,7% της αρχικής) (Σχ.1).

Από τους ρυθμούς αποδόμησης k φαίνεται ότι δεν υπάρχει ισχυρή θετική συσχέτιση του αριθμού διαδοχικών εφαρμογών και ταχύτητας ρυθμού αποδόμησης. Για παράδειγμα, στα εδάφη με 2 και 11 χρόνια ιστορικό εφαρμογής trifluralin, οι ρυθμοί αποδόμησης είναι παρόμοιοι ($k=-0,0079$ και $k=-0,0072$, αντίστοιχα) και δεν διαφέρουν σημαντικά (Πιν. 4).

Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα-τιμές της ημιζωής. Στο έδαφος με 2 διαδοχικές εφαρμογές το trifluralin είχε ημιζωή 87 μέρες, ενώ στο έδαφος με 11 διαδοχικές εφαρμογές 96 μέρες. Η μεγαλύτερη ημιζωή (141 μέρες) σημειώνεται στο έδαφος με 7 χρόνια ιστορικό εφαρμογών, ενώ στο έδαφος με 4 χρόνια και ξηρή βιομάζα η ημιζωή είναι μόλις 47 μέρες (Πιν. 5).

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν είναι ότι το trifluralin παρουσίασε μια αρκετά μεγάλη υπολειμματικότητα και ημιζωή, που φαίνεται και από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της τελευταίας δειγματοληψίας 150 μέρες μετά την ενσωμάτωση η συγκέντρωση του trifluralin ανεξάρτητα από τη μεταχείριση κυμάνθηκε από 17 ως 39% της συγκέντρωσης στις 0 μέρες (Σχ. 1).

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι οι μεταχειρίσεις με τα 2 και 11 χρόνια ιστορικό εφαρμογών έχουν παρόμοιες τιμές ημιζωής και ρυθμού αποδόμησης.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποδόμηση του trifluralin στο έδαφος όπου έγινε προσθήκη ξηρής βιομάζας. Στο έδαφος αυτό το trifluralin αποδομήθηκε πολύ γρήγορα (σε 60 μέρες η συγκέντρωση έπεσε στο 17% της αρχικής), πολύ ταχύτερα απ' ότι σ'όλες τις άλλες μεταχειρίσεις. Μάλιστα σε σύγκριση με το έδαφος με το ίδιο ιστορικό εφαρμογών (4 διαδοχικές εφαρμογές)

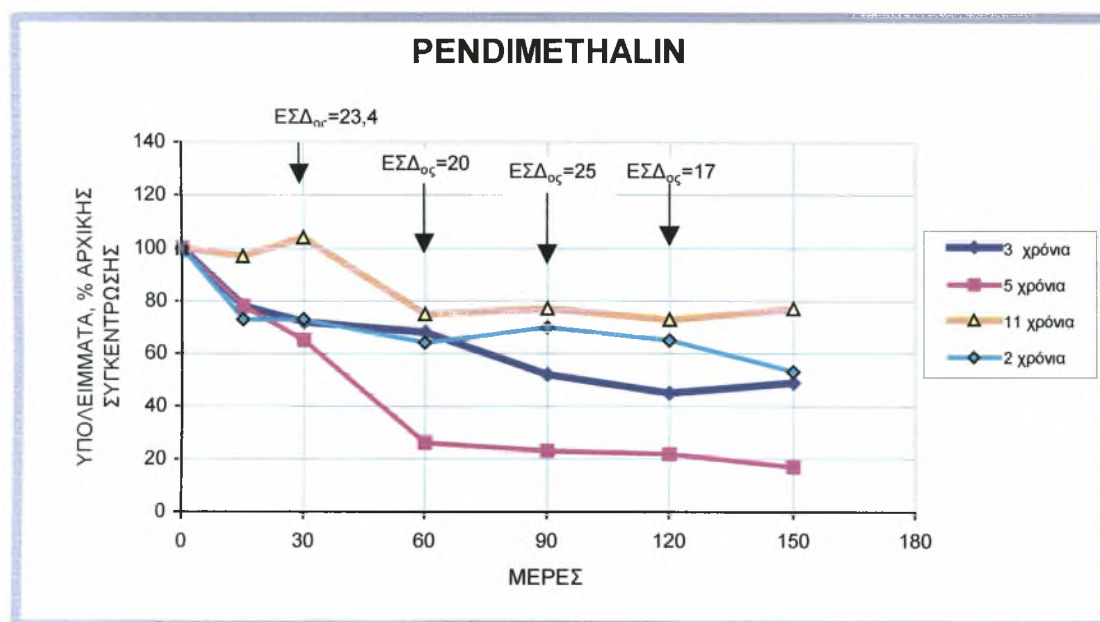
αλλά χωρίς ενσωμάτωση *Lolium sp.*, το trifluralin παρουσιάζει πολύ γρηγορότερο ρυθμό αποδόμησης ($k=-0,0149$ και $k=-0,0058$, αντίστοιχα), πάνω από το διπλάσιο, ενώ η ημιζωή του είναι μικρότερη και από το μισό της ημιζωής της μεταχείρισης χωρίς ξηρή ουσία (47 και 120 μέρες, αντίστοιχα).

Διαφορές μεταξύ των επιπέδων των υπολειμμάτων στα διάφορα εδάφη παρατηρήθηκαν στις περισσότερες δειγματοληψίες. Όμως οι διαφορές αυτές είναι περισσότερο μεταξύ εδαφών από διαφορετικές περιοχές (εδαφικοί τύποι) και όχι μεταξύ εδαφών με διαφορετικό αριθμό διαδοχικών εφαρμογών (Σχ. 1). Σε όλα τα εδάφη (με διαφορετικό αριθμό διαδοχικών εφαρμογών, 2-10, του trifluralin) η γραφική παράσταση της αποδόμησης περιγράφεται ικανοποιητικά με εξίσωση κινητικής 1^{ου} βαθμού (R^2 από 0,84 ως 0,97).

Από τα αποτελέσματα αυτά είναι εμφανές ότι το trifluralin δεν παρουσιάζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί απόλυτα και με τα συμπεράσματα των Jolley και Johnstone (49), Solbakken *et al.* (99) και Savage (93), οι οποίοι υποστηρίζουν ότι επαναλαμβανόμενες εφαρμογές trifluralin δεν επιταχύνουν τη διάσπαση του ζιζανιοκτόνου αυτού. Επιπροσθέτως, το συμπέρασμα ότι η ενσωμάτωση ξηρής βιομάζας επιταχύνει την αποδόμηση του trifluralin επιβεβαιώνεται από τις έρευνες των Berger *et al.*, (13) αλλά και του Weber (110) βάσει των οποίων το trifluralin αποδομείται ταχύτερα με προσθήκη ξηρής οργανικής ουσίας.

Pendimethalin

Τα αποτελέσματα για το pendimethalin παρουσιάζονται στο **Σχήμα 2** και στους **Πίνακες 6 και 7** στους οποίους φαίνονται, αντίστοιχα, ο ρυθμός αποδόμησης κ με την εξίσωση 1^{ου} βαθμού, αλλά και η ημιζωή για κάθε μεταχείριση ανάλογα με τα χρόνια διαδοχικών εφαρμογών.



Σχ.2 Αποδόμηση του pendimethalin εκφρασμένη ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης σε σχέση με τις διαδοχικές εφαρμογές το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 120 μέρες μετά από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Στο Σχήμα 2 φαίνεται η αποδόμηση του pendimethalin ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης σε εδάφη με διαφορετικό ιστορικό διαδοχικών εφαρμογών για ένα χρονικό διάστημα από 0 ως 150 μέρες από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου.

Οι μετρήσεις στα εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν πριν από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου, έδειξαν ότι η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου ήταν στα όρια ανίχνευσης της μεθόδου που για το pendimethalin είναι περίπου 0,01mg/kg.

Είναι φανερό από τις καμπύλες αποδόμησης στο Σχήμα 2 ότι το pendimethalin παρουσιάζει μέτρια ως μεγάλη υπολειμματικότητα και ημιζωή. Μόνο στη μεταχείριση με ιστορικό εφαρμογών 5 χρόνια τα επίπεδα των υπολειμμάτων είναι χαμηλά (17,2%), ενώ οι άλλες μεταχειρίσεις παρουσιάζουν μεγάλη υπολειμματικότητα αφού στις 150 μέρες οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 77,4% ως 48,3% της αρχικής συγκέντρωσης. Μάλιστα στις 150 μέρες υπάρχουν μεταχειρίσεις (2 και 11 χρόνια) που τα επίπεδα των υπολειμμάτων είναι πάνω από το 50% της αρχικής συγκέντρωσης.

Αυτό συμφωνεί με μελέτη των Walker και Bond (104) που βρήκαν ότι το pendimethalin παρουσιάζει μεγάλη υπολειμματικότητα όταν ενσωματωθεί στο έδαφος παρά όταν εφαρμοστεί στην επιφάνειά του. Πιο συγκεκριμένα, οι ερευνητές αυτοί βρήκαν ότι 180 μέρες μετά την ενσωμάτωση του pendimethalin στο έδαφος το 60% της αρχικής συγκέντρωσης παραμένει στο έδαφος.

Τα επίπεδα των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 3 και 5 χρόνων είναι πολύ χαμηλότερα από τα αντίστοιχα των 11 και 2 χρόνων. Ιδιαίτερα η μεταχείριση με ιστορικό 5 διαδοχικών εφαρμογών διαφοροποιείται από τις υπόλοιπες μεταχειρίσεις μετά τις 30 μέρες από την ενσωμάτωση και παρουσιάζει τα χαμηλότερα επίπεδα υπολειμμάτων. Αντίθετα η μεταχείριση των 11 διαδοχικών εφαρμογών παρουσιάζει τα υψηλότερα επίπεδα υπολειμμάτων καθόλη τη διάρκεια των 150 ημερών. Πιο αναλυτικά, στη μεταχείριση με 5 διαδοχικές εφαρμογές το επίπεδο των υπολειμμάτων του pendimethalin μετά από τις 30 ημέρες από την ενσωμάτωση, ήταν σημαντικά χαμηλότερο από το επίπεδο των υπολειμμάτων του pendimethalin έπειτα από 2, 3, αλλά και 11 διαδοχικές εφαρμογές. Η συμπεριφορά αυτή του pendimethalin στην μεταχείριση των 5 διαδοχικών εφαρμογών, πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική μηχανική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων της μεταχείρισης (αμμοπηλώδης σύσταση) (Πίνακας 1, Έδαφος 7), σε σχέση με τη μηχανική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων των υπολοίπων μεταχειρίσεων (αμμοαργιλοπηλώδη).

Στις 30 μέρες το επίπεδο των υπολειμμάτων της μεταχείρισης των 11 διαδοχικών εφαρμογών είναι πάνω από 100%. Το πιο πιθανό είναι να οφείλεται

σε ανομοιόμορφη ενσωμάτωση του pendimethalin, με αποτέλεσμα στις θέσεις δειγματοληψίας των 30 ημερών να υπήρχε μεγάλη ποσότητα pendimethalin.

Σε όλα τα εδάφη παρατηρείται ότι η αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου τις πρώτες 60 μέρες από την ενσωμάτωση ήταν ταχεία αφού τα υπολείμματα στις 60 μέρες από την ενσωμάτωση αποτελούν το 38,4% (5 χρόνια) – 75,1% (11 χρόνια) της αρχικής συγκέντρωσης. Μετά τις 60 μέρες τα επίπεδα των υπολειμμάτων διατηρούνται σχεδόν σταθερά και στις 4 μεταχειρίσεις, γεγονός που δηλώνει ότι το pendimethalin αποδομείται πολύ γρήγορα στις πρώτες μέρες από την ενσωμάτωση του, ενώ στη συνέχεια η ταχύτητα αποδόμησης είναι πολύ μικρή. Η πιο αργή αποδόμηση παρατηρείται στο έδαφος με ιστορικό 11 διαδοχικών εφαρμογών και η ταχύτερη στο έδαφος με 5 χρόνια ιστορικό εφαρμογής στο οποίο η συγκέντρωση του pendimethalin μειώθηκε κάτω από το 50% της αρχικής συγκέντρωσης γύρω στις 40 μέρες από την εφαρμογή.

Οι Πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζουν τον ρυθμό αποδόμησης k και την ημιζωή σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

Πίνακας 6. Ρυθμός αποδόμησης (k) του pendimethalin σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	Εξίσωση	R^2	k
pendimethalin	3	$y = -0,0061x + 4,5083$	0,95	-0,0061
	5	$Y = -0,0149x + 4,5312$	0,92	-0,0149
	11	$Y = -0,0031x + 4,6329$	0,75	-0,0031
	2	$Y = -0,0033x + 4,3998$	0,72	-0,0033

Πίνακας 7. Ημιζωή του pendimethalin σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	Ημιζωή (ημέρες)
pendimethalin	3	113
	5	46,50
	11	223
	2	210

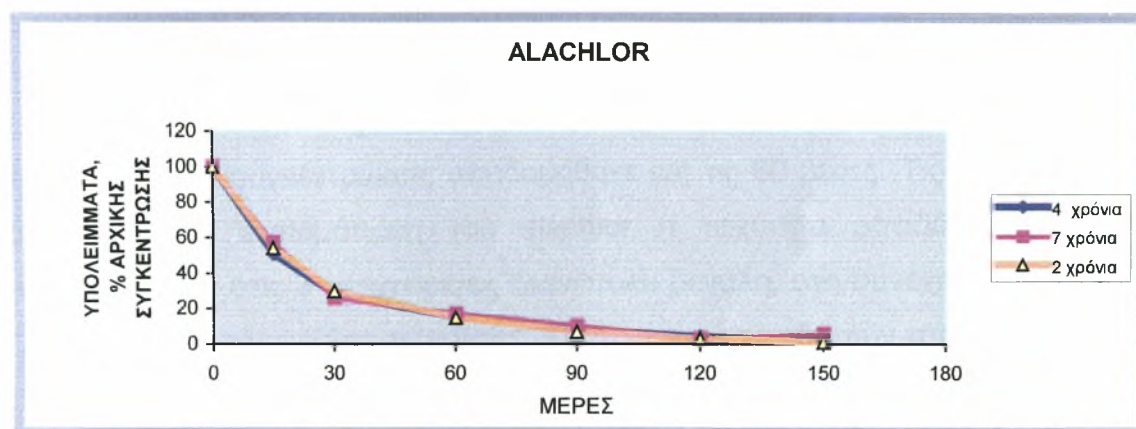
Ο χρόνος ημιζωής των μεταχειρίσεων 2, 3 και 11 διαδοχικών εφαρμογών (210,113 και 225 αντίστοιχα) ήταν πολύ μεγαλύτερος από το χρόνο ημιζωής της μεταχείρισης των 5 διαδοχικών εφαρμογών. Από την ημιζωή φαίνεται ότι βραδύτερα από όλα αποδομείται το pendimethalin στο έδαφος με 11 χρόνια συνεχή εφαρμογή και ταχύτερα στο έδαφος με 5 χρόνια. Μάλιστα το pendimethalin παρουσιάζει πολύ μεγάλη ημιζωή σε όλα τα εδάφη εκτός αυτού με 5 χρόνια ιστορικό εφαρμογής.

Ο ρυθμός αποδόμησης της μεταχείρισης με ιστορικό εφαρμογής 2 χρόνων (η μεταχείριση με τα λιγότερα χρόνια εφαρμογής pendimethalin) είναι βραδύτερος ($k=-0,0033$) σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης ($k=-0,0061$ και $k=-0,0149$, αντίστοιχα) των δύο άλλων μεταχειρίσεων με 3 και 5 διαδοχικές εφαρμογές αντίστοιχα. Βέβαια ο ρυθμός αποδόμησης του pendimethalin έπειτα από 2 διαδοχικές εφαρμογές ($k=-0,0033$) δεν διαφέρει σημαντικά από το ρυθμό αποδόμησης του pendimethalin έπειτα από 11 διαδοχικές εφαρμογές ($k=-0,0031$). Αντίθετα, ο ρυθμός αποδόμησης του pendimethalin έπειτα από 5 διαδοχικές εφαρμογές ($k=-0,0149$) είναι ταχύτερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου έπειτα από 3 και 11 διαδοχικές εφαρμογές. Αυτό, όπως αναφέρθηκε, πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική μηχανική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων της μεταχείρισης αυτής.

Από τα αποτελέσματα αυτά για τη συγκεκριμένη μελέτη δεν φαίνεται ξεκάθαρα αν παρουσιάζεται το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης στο pendimethalin, αφού η μεταχείριση με τα 2 χρόνια διαδοχικών εφαρμογών αποδομείται πολύ βραδύτερα από τις μεταχειρίσεις με τα 3 και 5 χρόνια διαδοχικών εφαρμογών αλλά ταχύτερα (όχι όμως στατιστικώς σημαντικά) από τη μεταχείριση με τις 11 διαδοχικές εφαρμογές.

Alachlor

Τα αποτελέσματα για το alachlor παρουσιάζονται στο **Σχήμα 3** και στους **Πίνακες 8 και 9** στους οποίους φαίνονται, αντίστοιχα, ο ρυθμός αποδόμησης k με την εξίσωση 1^{ου} βαθμού, αλλά και η ημιζωή για κάθε μεταχείριση ανάλογα με τα χρόνια διαδοχικών εφαρμογών.



Σχ.3. Αποδόμηση του alachlor εκφρασμένη ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τον ρυθμό των διαδοχικών εφαρμογών για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 120 μέρες μετά από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Πίνακας 8. Ρυθμός αποδόμησης (k) του alachlor σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	Εξίσωση	R ²	k
alachlor	4	$y = -0,0300x + 4,4391$	0,99	-0,0300
	7	$y = -0,0338x + 4,6229$	0,94	-0,0338
	2	$y = -0,0356x + 4,6297$	0,99	-0,0356

Πίνακας 9. Χρόνος ημιζωής με βάση τον αριθμό διαδοχικών εφαρμογών του alachlor

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	Ημιζωή (ημέρες)
alachlor	4	23
	7	20
	2	19

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η αποδόμηση του pendimethalin ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης σε εδάφη με διαφορετικό ιστορικό διαδοχικών εφαρμογών για ένα χρονικό διάστημα από 0 ως 150 μέρες από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου.

Κατά την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων που ελήφθησαν πριν από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου δεν ανιχνεύθηκε δραστική ουσία.

Είναι προφανές από τους Πίνακες 8, 9 και το Σχήμα 3 ότι το alachlor στο πείραμά μας και στις 3 μεταχειρίσεις παρουσιάζει πολύ μικρή υπολειμματικότητα και η ημιζωή στο έδαφος. Το μεγαλύτερο μέρος της εφαρμοζόμενης ποσότητας του ζιζανιοκτόνου και για τις 3 μεταχειρίσεις και το οποίο κυμαίνεται από 88% ως 85% της αρχικής συγκέντρωσης αποδομήθηκε ως τις 60 μέρες. Τις πρώτες 60 μέρες μετά την ενσωμάτωση του alachlor η ταχύτητα αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου και στις 3 μεταχειρίσεις ήταν πολύ μεγάλη, στη συνέχεια και μέχρι τις 120 μέρες μικρή, ενώ τις τελευταίες 30 μέρες τα επίπεδα των υπολειμμάτων και των 3 μεταχειρίσεων μεταβλήθηκαν ελάχιστα (Σχ.3). Συγκεκριμένα στις 150 μέρες τα επίπεδα των υπολειμμάτων και στις 3 μεταχειρίσεις ήταν πολύ πολύ χαμηλά και κυμάνθηκαν από 0,32% (2 χρόνια) ως 6,89% (7 χρόνια). Είναι λοιπόν προφανές ότι το μεγαλύτερο μέρος της αρχικής συγκέντρωσης (94% ως 99%) έχει αποδομηθεί μέχρι τις 150 μέρες.

Τα επίπεδα των υπολειμμάτων των 3 μεταχειρίσεων καθόλη τη διάρκεια του πειράματος και σε όλες τις δειγματοληψίες διαφέρουν ελάχιστα και όχι στατιστικώς σημαντικά (Πίνακας 1, Παράρτημα).

Ο χρόνος ημιζωής του alachlor και στις 3 μεταχειρίσεις κυμαίνεται από τις 19 (2 χρόνια) ως τις 23 μέρες (4 χρόνια).

Ο ρυθμός αποδόμησης, της μεταχείρισης με τα λιγότερα χρόνια διαδοχικών εφαρμογών alachlor (2 χρόνια, $k = -0,0356$) είναι ελάχιστα ταχύτερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης των 2 άλλων μεταχειρίσεων ($k = -0,03$ και $k = -0,0338$). Ωστόσο οι ρυθμοί αποδόμησης των 3 μεταχειρίσεων δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά. Από τους ρυθμούς αποδόμησης φαίνεται ότι δεν υπάρχει

ισχυρή θετική συσχέτιση του αριθμού διαδοχικών εφαρμογών και της ταχύτητας του ρυθμού αποδόμησης.

Αυτό που αξίζει να σημειωθεί είναι ότι παρόλο που τα εδάφη των 3 μεταχειρίσεων είναι διαφορετικά ως προς τη μηχανική τους σύσταση (Πίνακας 1, εδάφη 5, 9 και 10) τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το alachlor αποδομείται το ίδιο και δεν επηρεάζεται από επαναλαμβανόμενες εφαρμογές του, αλλά ούτε από τη μηχανική σύσταση του εδάφους. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται να συμφωνήσουν με ερευνητές όπως οι Harvey και Fawcett (41), Dowler *et al.* (22), οι οποίοι υποστηρίζουν ότι δεν υπάρχει καμία διαφορά ως προς τον αριθμό εφαρμογών του ζιζανιοκτόνου αυτού.

5. Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία που είχε σκοπό την μελέτη της επίδρασης των επαναλαμβανόμενων εφαρμογών στην αποδόμηση τριών ευρέως χρησιμοποιούμενων ζιζανιοκτόνων, το trifluralin δεν παρουσίασε το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης αλλά αντιθέτως παρουσίασε αυξημένη υπολειμματικότητα έπειτα από διαδοχικές εφαρμογές στο ίδιο έδαφος, κάτι που πιθανόν να οφείλεται σε συσσώρευση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος.

Στην περίπτωση του pendimethalin δεν παρατηρήθηκε επιταχυνόμενη αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου έπειτα από διαδοχικές εφαρμογές στον ίδιο αγρό. Ωστόσο τα εδάφη με 2 και 11 χρόνια ιστορικό διαδοχικών εφαρμογών παρουσιάζουν παρόμοια ημιζωή που είναι μεγαλύτερη από τις ημιζωές των μεταχειρίσεων με 3 και 5 χρόνια αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα για το alachlor δείχνουν ότι η αποδόμηση του δεν επηρεάζεται από επανειλημμένες εφαρμογές του ζιζανιοκτόνου στον ίδιο αγρό. Ωστόσο, μεταξύ όλων των μεταχειρίσεων δεν υπήρξε καμιά διαφορά όσον αφορά το ρυθμό αποδόμησης τους και την ημιζωή.

Η ενσωμάτωση ξηρής βιομάζας *Lolium sp.*, στο έδαφος ευνόησε και επιτάχυνε πολύ την αποδόμηση του trifluralin. Στο έδαφος στο οποίο έγινε ενσωμάτωση ξηρής βιομάζας, το trifluralin παρουσίασε πολύ γρήγορο ρυθμό αποδόμησης και πολύ μικρότερη ημιζωή συγκριτικά με όλες τις μεταχειρίσεις, ανεξάρτητα από τα χρόνια διαδοχικών εφαρμογών.

Το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης έπειτα από επανειλημμένη εφαρμογή στον ίδιο αγρό, δεν επιβεβαιώνεται για τα ζιζανιοκτόνα της παρούσας εργασίας.

6. Βιβλιογραφία

1. **Agrotypos, 2002.** <http://www.agrotypos.gr>.
2. **Ahmad, N., D.D. Walgenbach and G.R. Sutter, 1979.** Degradation rates of technical carbofuran and a granular formulation in four soils with known insecticide-use history. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 23: 572-574
3. **Aly, O.M. and S.D. Faust, 1964.** Studies on the fate of 2,4-D and ester derivates in natural surface waters. *J. Agric. Food Chem.* 12: 541-546.
4. **Audus, L.J., 1949.** Biological detoxication of 2,4-D. *Plant Soil* 2: 31-36.
5. **Audus, L.J., 1951.** The biological detoxication of hormone herbicides in soil. *Plant Soil* 3:170-192.
6. **Audus, L.J., 1960.** Microbiological breakdown of herbicides in soils. P. 1-19 in L.J. Audus, ed. *Herbicides and the soil*. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
7. **Audus, L.J., 1964.** Herbicide behavior in the soil. Pages 163-206 in L.J. Audus, ed. *the Physiology and Biochemistry of Herbicides*. Academic Press, New York.
8. **Ballard J.L. and P.W. Santelman, 1973.** Influence of selected soil properties on alachlor activity. *Proc. South. Weed Sci. Soc.* 26: 385-388.
9. **Bardsley, C.E., K.E. Savage and J.C. Walker, 1968.** Trifluralin behavior in soil. II. Volatilization as influenced by concentration, time, soil moisture content and placement. *Agron. J.* 60: 89-92.
10. **Barnes, R.W., C.G. Daughton and D.P.H. Hsieh, 1979.** Accelerated parathion degradation in soil inoculated with acclimated bacteria under field conditions. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 8: 647-660.
11. **Beestman, G.B. and J.M. Deming, 1974.** Dissipation of acetanilide herbicides from soils. *Agron. J.* 66: 308-311.
12. **Bellinaso M.L., C.W. Greer, M.C. Peralba, J.A.P. Henriques and C.C. Gaylarde, 2003.** Biodegradation of the herbicide trifluralin by bacteria isolated from soil. *FEMS Microb. Ecol.* 43:191-195.

13. **Berger, B.M., T. Bernd, H.J. Menne, U. Hackfeld and C.F. Siebert, 1996.** J. Agric. Food Chem. 44: 1900-1905.
14. **Burge, W.D., 1969.** Populations of dalapon decomposing bacteria in soil as influenced by additions of dalapon and other carbon sources. Appl. Microbiol. 17: 545-550.
15. **Camacho, R.L., L.J. Moshier and J.E. Rodebush, 1981.** Comparisons of thiocarbamate herbicides applied alone and in combination with fonofos or R-33865 for shatter cane control in corn with EPTC history. Proc. North Cent. Weed Control Conf. 36: 128-129.
16. **Carringer, R.D., J.B. Weber and T.J. Monaco, 1975.** Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite. J. Agric. Food.Chem. 23: 568-572.
17. **Clay S.A., T.B. Moorman, D.E. Clay and K.A. Scholes, 1977.** Sorption and degradation of alachlor in soil and aquifer material. Journal of Environmental Quality. 26: 1348-1353.
18. **Cole, M., 1976.** Effect of long-term atrazine application on soil microbial activity. Weed Sci. 24: 473-476.
19. **Curran, W.S., 2001.** Persistence of herbicides in soil. Pennsylvania State University. <http://www.agronomy.psu.edu>.
20. **Daughton, C.G. and D.P.H. Hsieh, 1977.** Accelerated parathion degradation in soil by inoculation with parathion-utilizing bacteria. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 18: 48-56.
21. **Devlin, D.L., D.E. Peterson and D.L. Regehr, 1992.** Residual herbicides, degradation and recropping intervals. Kansas State University. <http://www.oznet.ksu.edu>.
22. **Dowler, C.C., L.S. Marti and C.S. Kvien, 1984.** Degradation rates of butylate and alachlor following repeated field treatments. Proc. South. Weed Sci. Soc. 37: 323.
23. **Dowler, C.C., L.S. Marti, C.S. Kvien, H.D. Skipper, D.T. Gooden and J.P. Zublena, 1987.** Accelerated degradation potential of selected herbicides in the Southeastern United States. Weed Technol. 1: 350-358.

24. **Duah-Yentumi, S. and S. Kuwatsuka, 1982.** Microbial degradation of benthocarb, MCPA and 2,4-D herbicides in per fused soils amended with organic matter and chemical fertilizers. *Soil Sci. Plant Nutr.* 28: 19-26.
25. **Eberspacher, J. and F. Lingens, 1981.** Microbial degradation of the herbicide chloridazon. Pages 271-285 in T. Leisinger, R. Hütter, A.M. Cook and J. Neüsh, eds. *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds.* Academic Press, London.
26. **Engvold, K.C. and H.L. Jensen, 1969.** Microbiological decomposition of the herbicide pyrazon. *Soil Biol. Biochem.* 1: 295-300.
27. **Eshel, Y., 1969.** Phytotoxicity, leachability and site of uptake of 2-chloro-2',6'-diethyl-N-methoxymethyl acetanilide. *Weed Sci.* 17: 441-444.
28. **Felsot, A., J.V. Maddox and W. Bruce, 1981.** Enhanced microbial degradation of carbofuran in soils with histories of Furadan use. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 26: 781-788.
29. **Felsot, A.S., J.G. Wilson, D.E. Kuhlman and K.L. Steffy, 1982.** Rapid dissipation of carbofuran as a limiting factor in corn rootworm (Coleoptera: Chrysomelidae) control in fields with histories of continuous carbofuran use. *J. Econ. Entomol.* 75: 1098-1103.
30. **Frank, R. and C.M. Switzer, 1969.** Behaviour of pyrazon in soil. *Weed Sci.* 17: 323-326.
31. **Fryer, J.D. and K. Kirkland, 1970.** Field experiments to investigate long-term effects of repeated applications of MCPA, triallate, simazine and linuron: report after six years. *Weed Res.* 10: 133-158.
32. **Fryer, J.D., P.D. Smith and R.J. Hance, 1980.** Field experiments to investigate long-term effects of repeated applications of MCPA, triallate, simazine and linuron: II crop performance and residues. V1969-78. *Weed Res.* 20: 103-110.
33. **Γαλανοπούλου-Σενδούκα Σ., 1999.** Γενική γεωργία. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.
34. **Gaston, L. and D. Boquet, 2002.** Effects of organic matter management on properties of soils in the lower Mississippi river valley.

35. **Gorder, G.W., P.A. Dahm and J.J. Tollefson, 1982.** Carbofuran persistence in cornfield soils. *J. Econ. Entomol.* 75: 637-642.
36. **Goring, C.A.I., D.A. Laskowski, J.W. Hamaker and R.W. Meikle, 1975.** Principles of pesticide degradation in soil. Pages 135-172 in R. Haque and V.H. Freed, eds. *Environmental Dynamics of Pesticides*. Plenum Press, New York.
37. **Gray, R.A and G.K. Joo, 1985.** Reduction in weed control after repeat applications of thiocarbamate and other herbicides. *Weed Sci.* 33: 698-702.
38. **Grover R., A.E. Smith, S.R. Shewchuk, A.J. Cessna and J.H. Hunter, 1988.** Fate of trifluralin and triallate applied as a mixture to a wheat field. *J. Environ. Qual.* 17: 543-550.
39. **Guo, L., T.J. Bicki, A.S. Felsot and T.D. Hinesly, 1993.** Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. *J. Environ. Qual.* 22: 186-194
40. **Hager, A., C. Sprague and M. McGlamery, 2000.** Factors affecting herbicide persistence. *Illinois Agricultural Pest Management Handbook 2000*. <http://www.ag.uiuc.edu>.
41. **Harvey, R.G. and J.A. Fawcett, 1983.** Wild proso millet control in sweet cornrow spacing study. *North Cent. Weed Control Conf. Res. Rep.* 40: 6-7.
42. **Helling, C.S., 1976.** Dinitroaniline herbicides in soils. *J. Environ. Qual.* 5: 1-15.
43. **Herman N.D., T.J. Monaco and T.J. Sheets, 1983.** Weed control with alachlor and residues in sweet potato (*Ipomoea batatas*) and soil. *Weed Sci.* 31:567-571.
44. **Horowitz, M., 1966.** Breakdown of endothall in soil. *Weed Res.* 6: 168-171.
45. **Hurle, D. and B. Radermacher, 1970.** The effect of long-term treatment with DNOC and 2,4-D on their breakdown in soil. *Weed Res.* 10: 159-164.
46. **Hutzinger, O. and W. Veerkamp, 1981.** Xenobiotic chemicals with pollution potential. Pages 3-45 in T. Leisinger, R. Hütter, A.M. Cook and Neüsh, eds. *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds*. Academic Press, New York.

47. **Jacques G.L. and R.G. Harvey, 1979.** Persistence of dinitroaniline herbicides in soil. *Weed Sci.* 27: 660-665.
48. **Jensen, H.L., 1964.** Biologisk sonderddling af ukrudtsmidler I jordbunden, III. *Endothal. Tidsskr. Planteavl* 68: 553-571.
49. **Jolley, A.V. and P.K. Johnstone, 1994.** Degradation of trifluralin in three Victorian soils under field and laboratory conditions. *Austr. J. Exp. Agric.* 34: 57-65.
50. **Jones R.E., JR, P.A. Banks and D.E. Radcliffe, 1990.** Alachlor and metribuzin movement and dissipation in a soil profile as influenced by soil surface condition. *Weed Sci.* 38: 589-597.
51. **Karpouzas, D.G., A. Walker, R.J. Froud-Williams, D.S.H. Drennan, 1999.** Evidence for the enhanced biodegradation of ethoprophos and carbofuran in soils from Greece and the UK. *Pest. Sci.* 55: 301-311.
52. **Katan, J., H.P. Wilson and K.K. Kaufman, 1984.** Enhanced degradation of diphenamid and other pesticides in herbicide history soils. *Abstr. Weed Sci. Soc. Am.* Page 100.
53. **Kaufman, D.D., 1964.** Microbial degradation of 2,2-dichloropropionic acid in five soils. *Can. J. Microbiol.* 10: 843-852.
54. **Kaufman, D.D. and P.C. Kearny, 1965.** Microbial degradation of isopropyl-N-3-chlorophenylcarbamate. *J. Appl. Microbiol.* 13: 443-446
55. **Kaufman, D.D. and P.C. Kearny, 1976.** Microbial transformation in soil. Pages 29-64 in L.J. Audus, ed. *Herbicides: Physiology, Biochemistry, Ecology.* Vol. 2. Academic Press, New York.
56. **Kennedy J.M. and R.E. Talbert, 1977.** Comparative persistence of dinitroaniline type herbicides on the soil surface. *Weed Sci.* 25:373-381
57. **Kidd, H. and D.R. James, 1991.** Eds. *The Agrochemicals Handbook*, Third edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK.
58. **Kulshrestha, G., S.B. Singh, S.P. Lal and N.T. Yaduraju, 2000.** Effect of long-term field application of pendimethalin: enhanced degradation in soil. *Pest Manag. Sci.* 56: 202-206.

59. **Kuwatsuka, S., 1983.** Fate of herbicides in flooded patty soils. Pages 347-354 in J. Miyamoto and P.C. Kearny, eds. Pesticide Chemistry-Human Welfare and the Environment. Vol. 2. Pergamon Press, New York.
60. **Leasure, J.K., 1964.** Metabolism of herbicides, the halogenated aliphatic acids. J. Agric. Food Chem. 12: 40-43.
61. **Locke, M.A. and C.T. Bryson, 1997.** Herbicide-soil interactions in reduced tillage and plant residue management systems. Weed sci. 45: 307-320.
62. **Λόλας, Π.Χ., 2003.** Ζιζανιολογία, Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.
63. **Maier-Bode, H. and K. Härtel, 1981.** Linuron and monolinuron. Residue Rev. 77: 1-364.
64. **Matsumura, F. and G.M. Boush, 1966.** Malathion degradation by *Trichoderma viride* and a *Pseudomonas* species. Science 153: 1278-1280.
65. **Matsumura, F. and G.M. Boush, 1968.** Degradation of insecticides by a soil fungus, *Trichoderma viride*. J. Econ. Entomol. 61: 610-612.
66. **McClure, G.W., 1972.** Degradation of phenylcarbamates in soil by mixed suspension of IPC-adapted microorganisms. J. Environ. Qual. 1 : 177-180
67. **Menkveld, B. and J.H. Dekker, 1983.** Accelerated breakdown of butylate plus in soil with a history of its use. Proc. North Cent. Weed Control Conf. 38: 46.
68. **Miller P. and P. Westra, 1998.** Herbicide behavior in soils. Colorado state University. www.ext.colostate.edu/pubs/crops/00562.html
69. **Nelson, L.M., B. Yaron and P.H. Nye, 1982.** Biologically-induced hydrolysis of parathion in soil: kinetics and modeling. Soil Biol. Biochem. 14: 223-227.
70. **Newman, A.S. and J.R. Thomas, 1949.** Decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soil and liquid media. Proc. Soil. Sci. Soc. Am. 14: 160-164.
71. **Newman, A.S., J.R. Thomas and R.L. Walker, 1952.** Disappearance of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid from. Proc. Soil Sci. Soc. Am. 16: 21-24.

72. **Novick, N.J., R. Mukherjee and M. Alexander, 1986.** Metabolism of alachlor and propachlor in suspensions of pretreated soils and in samples from groundwater aquifers. *J. Agric. Food Chem.* 34: 721-725.
73. **Obrigawitch, T., A.R. Martin and F.W. Roeth, 1983.** Degradation of thiocarbamate herbicides in soils exhibiting rapid EPTC breakdown. *Weed Sci.* 31: 187-192.
74. **Obrigawitch, T., R.G. Wilson, A.R. Martin and F.W. Roeth, 1982.** The influence of temperature, moisture and prior EPTC application on the degradation of EPTC in soils. *Weed Sci.* 30: 175-181.
75. **Oregon State University, 1996.** Alachlor.
<http://ace.orst.edu./info/extonet/pips/alachlor.htm>.
76. **Oregon State University, 1996.** Pendimethalin.
<http://ace.orst.edu./info/extonet/pips/pendimethalin.htm>.
77. **Oregon State University, 1996.** Trifluralin.
<http://ace.orst.edu./info/extonet/pips/trifluralin.htm>.
78. **Parka, S.J. and J.B. Tepe, 1969.** The disappearance of trifluralin from field soils. *Weed Sci.* 17: 119-122.
79. **Parr, J.F. and S. Smith, 1973.** Degradation of trifluralin under laboratory conditions and soil anaerobiosis. *Soil Sci.* 115: 55-63.
80. **Pemberton, J.M., 1979.** Pesticide degrading plasmids: a biological answer to environmental pollution by phenoxy herbicides. *Ambio* 8: 202-205.
81. **Pemberton, J.M., 1983.** Degradative plasmids. *Int. Rev. Cytol.* 84:155-183.
82. **Pemberton, J.M. and P.R. Fisher, 1977.** 2,4-D plasmids and persistence. *Nature* 268: 732-733.
83. **Peter C.J. and J.B. Weber, 1985.** Adsorption mobility and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. *Weed Sci.* 33: 874-881.
84. **Probst, G.W., T. Golab, R.J. Herberg, F.J. Holzer, S.J. Parka, C. van der Schaus and J.B. Tepe, 1967.** Fate of trifluralin in soils and plants. *J. Agric. Food Chem.* 15: 592-599.

85. **Pussemier, L., S. Goux, V. Vanderheyden, P. Debongnie, I. Trésinie and G. Foucart, 1997.** Rapid dissipation of atrazine in soils taken from various maize fields. *Weed Res.* 37: 171-179.
86. **Raghu, K. and I.C. Mac Rae, 1966.** Biodegradation of the gamma isomer of benzene hexachloride in submerged soils. *Science* 154: 263-264.
87. **Rahman, A. and T.K. James, 1983.** Decreased activity of EPTC + R-25788 following repeated use in some New Zealand soils. *Weed Sci.* 31: 783-789.
88. **Rahman, A. G.C. Atkinson, J.A. Douglas and D.P. Sinclair, 1979.** Eradicane causes problems. *New Zealand. J. Agric.* 139: 47-49.
89. **Read, D.C., 1983.** Enhanced microbial degradation of carbofuran and fensulfotion after repeated application to acid mineral soil. *Agric. Ecosystems Environ.* 10: 37-46.
90. **Riepma, P., 1962.** Preliminary observations on the breakdown of 3-amino-1,2,4-triazole in soil. *Weed Res.* 2: 41-50.
91. **Roeth, F.W., 1986.** Enhanced herbicide degradation in soil with repeat application. *Rev. Weed sci.* 2: 45-65.
92. **Sanyal, D. and G. Kulshrestha, 1999.** Effects of repeated metolachlor applications on its persistence in field soil and degradation kinetics in mixed microbial cultures. *Biol. Fertil. Soils* 30: 124-131.
93. **Savage, K.E., 1973.** Nitralin and trifluralin persistence in soil. *Weed Sci.* 21: 285-288.
94. **Savage, K.E., 1978.** Persistence of several dinitroanilide herbicides as affected by soil moisture. *Weed Sci.* 26: 465-471.
95. **Sethunathan, N. and M.D. Pathak, 1972.** Increased biological hydrolysis of diazinon after repeated application in rice paddies. *J. Agric. Food Chem.* 20: 586-589.
96. **Sethunathan, N., T.K. Adkya and K. Raghu, 1982.** Microbial degradation of pesticides in tropical soils. Pages 91-115 in F.M. Matsumura and C.R. Krishna Murti, Eds. *Biodegradation of pesticides*, Plenum Press, New York.
97. **Sisler, H.D., 1984.** Biodegradation of fungicides in soil. *Abstr. Am. Chem. Soc. Pestic. Chem. Div.*, St. Louis, MO.

98. **Smith, A.E. and A.J. Aubin, 1994.** Loss of enhanced biodegradation of 2,4-D and MCPA in field soil following cessation of repeated herbicide applications. *Bull. Environ. Contam. Tox.* 53: 7-11.
99. **Solbakken, E., H. Hole, O. Lode and T.A. Pedersen, 1982.** Trifluralin persistence under two different soil and climatic conditions. *Weed Res.* 22: 319-328.
100. **Spain, W.C., P.H. Pitchard and A.W. Bourquin, 1980.** Effect of adaptation on biodegradation rates in sediment/water cores from estuarine and fresh water environments. *Appl. Environ. Microbiol.* 40: 726-734.
101. **Tollefson, J.J., 1984.** Insecticide degradation: experiences and implications. *Abstr. Am. Chem. Soc., Pesticide Chem. Div., St. Louis, MO.*
102. **Wagner, S.C. and R.M. Zablotowicz, 1996.** Effect of organic amendments on the bioremediation of cyanazine and fluometuron in soil. www.nal.usda.gov/ftic/tektran/data/000007/27/00000727.html
103. **Waid, J.J., 1972.** The possible importance of transfer factors in the bacterial degradation of herbicides in natural ecosystems. *Residue Rev.* 44: 65-71.
104. **Walker, A. and W. Bond, 1977.** Persistence of the herbicide AC-92553, N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine, in soils. *Pestic. Sci.* 8: 359-365.
105. **Walker, A, Y.H. Moon and S.J. Welch, 1992.** Influence of temperature, soil moisture and soil characteristics on the persistence of alachlor. *Pestic. Sci.* 35: 114-116.
106. **Walker, A. and S.J. Welch, 1991.** Enhanced degradation of some soil-applied herbicides. *Weed Res.* 31: 49-57.
107. **Wauchope, R.D., 1978.** The pesticide content of surface water draining from agricultural fields – a review. *J. Environ. Qual.* 7: 459-472.
108. **Wauchope, R.D., T.M. Buttler, A.G. Hornsby, P.W.M. Augustijn Beckers and J.P. Burt, 1992.** SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decision-making. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123: 1-157.

109. **Weber, J.B., 1972.** Interactions of organic pesticides with particulate matter in aquatic and soil systems. R.F. Gould, ed. Fate of organic pesticides in the aquatic environment. Am. Chem. Soc. 55-120, Washington, DC.
110. **Weber, J.B., 1990.** Behaviour of dinitroanilide herbicides in soil. *Weed Technol.* 4: 394-406.
111. **Weber, J.B., J.A. Best and W.W. Witt, 1974.** Herbicide residues and weed species shifts on modified-soil field plots. *Weed Sci.* 22: 427-433.
112. **Weber J.B. and C.J. Peter, 1982.** Adsorption, bioactivity and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor and metolachlor. *Weed Sci.* 30: 14-20.
113. **Weed D.A.J., R.S. Kanwar, C. Cambardella and T.B. Moorman, 1998.** Alachlor dissipation in shallow cropland soil. *Journal of Environmental Quality* 27: 767-776.
114. **Weed D.A.J., R.S.Kanwar, D.E. Stoltenberg and R.L. Pfeiffer, 1995.** Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile. *Journal of Environmental Quality* 24: 68-79.
115. **Wheeler N.B., G.D. Stratton, R.R. Twilley, L.T. Ou, D.A. Carlson and J.M. Davidson, 1979.** Trifluralin degradation and binding in soil. *J. Agric. Food Chem.* 27: 702-706.
116. **Whiteside, J.S. and M. Alexander, 1960.** Measurement of microbiological effects of herbicides. *Weeds* 8: 204-213.
117. **Wildung, R.E., G. Chesters and D.E. Armstrong, 1968.** Chloramben (Amiben) degradation in soil. *Weed Res.* 8: 213-225.
118. **Wilson, R.G., 1984.** Accelerated degradation of thiocarbamate herbicides in soil with prior thiocarbamate exposure. *Weed Sci.* 32: 264-268.
119. **Woodcock, D., 1978.** Microbial degradation of fungicides, fumigants and nematocides. Pages 731-780 in I.R. Hill and S.J.L. Wright, eds. *Pesticide Microbiology*. Academic Press, New York.
120. **Worthing, C.R., 1974.** Soil applied benomyl and carbendazim for control of tomato diseases. *Annu. Rep. Glasshouse Crops Res. Inst.* 1973: 68-69.
121. www.agro.auth.gr/edafos/kef4.htm

122. www.harrington.biology.colostate.edu/phytoremediation/2000/fluometuron
123. **Yen P.Y., W.C. Koskinen and E.E. Schweizer, 1994.** Dissipation of alachlor in four soils as influenced by degradation and sorption processes. *Weed Sci.* 42: 233-240.
124. **Zimdahl, R.L. and S.K. Clark, 1982.** Degradation of three acetanilide herbicides in soil. *Weed Sci.* 30: 545-548.
125. **Zimdahl, R.L. and S.M. Gwynn, 1977.** Soil degradation of three dinitroanilines. *Weed Sci.* 25: 247-251.
126. **Zimdahl, R.L., P. Catizone and A.C. Butcher, 1984.** Degradation of pendimethalin in soil. *Weed. Sci.* 32: 408-412.

Παράρτημα

Πίνακας 1. Μεταβολή της επί τις % συγκέντρωσης του trifluralin σε εδάφη με διαφορετικό αριθμό διαδοχικών εφαρμογών για το χρονικό διάστημα από τις 0 ως τις 150 μέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Χρόνος μέτρησης	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών						Σημ/τα
	4+βιομάζα	4	5	7	11	2	
0 μέρες	100	100	100	100	100	100	NS
15 μέρες	55,5	71,3	80,9	75,5	60,7	72	**
30 μέρες	51,4	61,5	83	67,1	54,1	55,7	**
60 μέρες	25	53,6	59,8	67,4	58	53,4	**
90 μέρες	20,2	51	48,6	53,1	36,5	43,6	**
120 μέρες	17,8	44,6	43,5	49,3	37,6	31,6	**
150 μέρες	15,7	34,2	30,2	31,1	38,7	34,9	NS

NS. Δεν διαφέρουν στατιστικώς σημαντικά για 5% πιθανότητα.

*. Διαφέρουν για πιθανότητα σφάλματος 5%.

** Διαφέρουν για πιθανότητα σφάλματος 1%.

Πίνακας 2. Μεταβολή της επί τις % συγκέντρωσης του pendimethalin σε εδάφη με διαφορετικό αριθμό διαδοχικών εφαρμογών για το χρονικό διάστημα από τις 0 ως τις 150 μέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Χρόνος μέτρησης	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών				Σημαντικότητα
	3	5	11	2	
0 μέρες	100	100	100	100	NS
15 μέρες	79,4	80,4	94,3	71,1	NS
30 μέρες	69,8	63,5	110	67,7	**
60 μέρες	65,8	38,4	75,1	58,6	*
90 μέρες	52,3	21,6	79,6	68,2	**
120 μέρες	44,7	19,6	71,7	60,4	**
150 μέρες	48,3	17,2	77,4	52,9	**



Πίνακας 3. Μεταβολή της επί τις % συγκέντρωσης του alachlor σε εδάφη με διαφορετικό αριθμό διαδοχικών εφαρμογών για το χρονικό διάστημα από τις 0 ως τις 150 μέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Χρόνος μέτρησης	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών			Σημαντικότητα
	4	7	2	
0 μέρες	100	100	100	NS
15 μέρες	54,5	61,8	58,4	NS
30 μέρες	29,9	27,1	31,7	NS
60 μέρες	12,2	15,8	14	NS
90 μέρες	5,9	9,1	5,1	NS
120 μέρες	2,6	1,1	1	NS
150 μέρες	2,6	6,9	0,3	NS

