

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ  
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**

**Τσιλιγκαρίδου Μαρία**

**Αποδόμηση alachlor, pendimethalin και trifluralin έπειτα από  
επανεπιλημμένη εφαρμογή σε διάφορους αγρούς βαμβακιού**

Μεταπτυχιακή διατριβή που υποβλήθηκε στο 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»

**ΒΟΛΟΣ 2003**



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

Αριθ. Εισ.: 726/1  
Ημερ. Εισ.: 01-07-2003  
Δωρεά: \_\_\_\_\_  
Ταξιθετικός Κωδικός: Δ  
632.95  
ΤΣΙ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ  
ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Τσιλιγκαρίδου Μαρία

Αποδόμηση alachlor, pendimethalin και trifluralin έπειτα από  
επανειλημμένη εφαρμογή σε διάφορους αγρούς βαμβακιού

Εξεταστική επιτροπή

Π. Χ. Λόλας  
Καθηγητής  
Επιβλέπων

Χ. Κ. Γούλας  
Καθηγητής  
Μέλος

Ν. Γ. Τσιρόπουλος  
Επικ. Καθηγητής  
Μέλος

ΒΟΛΟΣ 2003

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ

Η Τσιλιγκαρίδου Μαρία γεννήθηκε στη Νυρεμβέργη της Γερμανίας στις 9 Απριλίου του 1975 και παρέμεινε εκεί έως και το 1984. Στη συνέχεια, επέστρεψε στην Ελλάδα και πιο συγκεκριμένα στη Βέροια όπου και ολοκλήρωσε τις σπουδές της στη Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση στο 2<sup>ο</sup> Γενικό Λύκειο Βεροίας.

Μετά τις Γενικές Εισαγωγικές Εξετάσεις του 1995 εισήχθη στο Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας στο Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής και Ζωικής Παραγωγής και ακολούθησε τον τομέα της Φυτικής Παραγωγής. Η πτυχιακή της διατριβή πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Δενδροκομίας και είχε ως θέμα: «Επίδραση της διπλής χαραγής υποβραχιόνων στην παραγωγή, πρωίμηση και συντηρησιμότητα των ροδακίνων». Μέρος της διατριβής της παρουσιάστηκε στο 20<sup>ο</sup> Συνέδριο Οπωροκηπευτικών στην Κύπρο. Η δίμηνη πρακτική της άσκηση πραγματοποιήθηκε στη Διεύθυνση Γεωργίας της Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης Ν. Ημαθίας. Έλαβε το πτυχίο του Γεωπόνου στις 7 Νοεμβρίου 2000, με βαθμό 7,07.

Το Σεπτέμβριο του 2000 εισήχθη μετά από εξετάσεις στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του τμήματος Γεωπονίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην κατεύθυνση “Σύγχρονη Φυτοπροστασία”. Η μεταπτυχιακή της διατριβή με τίτλο «Αποδόμησηalachlor, pendimethalin και trifluralin έπειτα από επανειλημμένη εφαρμογή σε διάφορους αγρούς βαμβακιού» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ζιζανιολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Τμήμα της εργασίας αυτής παρουσιάστηκε στο 12<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Ζιζανιολογικό Συνέδριο στην Αθήνα.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους όσους συνετέλεσαν στο να καταστεί δυνατή η ολοκλήρωση της Μεταπτυχιακής μου Διατριβής.

Κατ' αρχήν αισθάνομαι την υποχρέωση να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Πέτρο Λόλα, Διευθυντή του Εργαστηρίου Ζιζανιολογίας ο οποίος με συνεχή καθοδήγηση και με εποικοδομητικές παρατηρήσεις καθόλη τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος αλλά και κατά τη συγγραφή της Διατριβής συνέβαλε σημαντικά στην τελική μορφή της.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες εκφράζονται και στα μέλη της εξεταστικής επιτροπής. Στον Καθηγητή κ Χρήστο Γούλα για τις πολύτιμες υποδείξεις και διορθώσεις. Στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νίκο Τσιρόπουλο για τη βοήθειά του κατά τη διεξαγωγή του πειράματος στο εργαστήριο και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων αλλά και για τις υποδείξεις του με σκοπό την αρτιότερη παρουσίαση της εργασίας.

Πολλές ευχαριστίες εκφράζονται στον Καθηγητή κ. Ι. Μήτσιο Διευθυντή του Εργαστηρίου Εδαφολογίας, για τη διάθεση του εργαστηρίου αλλά και του προσωπικού του για την πραγματοποίηση κάποιων αναγκαίων μετρήσεων. Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Γεωπόνου-υποψήφιο Διδάκτορα κ. Βασίλη Ράπτη για την πολύτιμη βοήθεια του κατά τη διεξαγωγή των μετρήσεων στον αέριο χρωματογράφο και την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Τέλος, ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου καθώς και σε όλους μου τους φίλους για την υπομονή που έδειξαν αλλά και την αμέριστη αγάπη και συμπαράσταση που πρόσφεραν.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η χρήση των ζιζανιοκτόνων, αναπόσπαστο κομμάτι του χημικού τρόπου αντιμετώπισης εχθρών και ασθενειών, επέφερε επανάσταση στην αντιμετώπιση των ζιζανίων καθώς χαρακτηρίζονταν από γρήγορη και μεγάλη αποτελεσματικότητα, ευκολία στη χρήση ενώ συνέβαλαν στη μείωση του κόστους παραγωγής. Η γνώση της τύχης και της συμπεριφοράς ενός ζιζανιοκτόνου και ιδιαίτερα της αποδόμησης του συμβάλλει στην ορθότερη χρήση του και στην αποτελεσματικότερη αντιμετώπιση των ζιζανίων χωρίς δυσμενείς επιπτώσεις στο περιβάλλον.

Μελετήθηκε, σε πείραμα εργαστηρίου, η επίδραση των επαναλαμβανόμενων εφαρμογών στον ίδιο αγρό για ένα και περισσότερα έτη στο ρυθμό αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων alachlor, pendimethalin και trifluralin.

Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν δείγματα εδάφους από αγρούς βαμβακιού της ευρύτερης περιοχής της Θεσσαλίας με διαφορετικό ιστορικό εφαρμογών (από 0 έως 10 έτη, ανάλογα με το ζιζανιοκτόνο). Η δειγματοληψία έγινε την άνοιξη του 2001 πριν από τη σπορά και σε βάθος έως 10 cm. Τα δείγματα ψιλοχωματίστηκαν, κοσκινίστηκαν (με κόσκινο διαμέτρου 4 mm) έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι ξένες ύλες και τοποθετήθηκαν σε φυτοδοχεία μεγέθους 4kg.

Στο εδαφοδείγμα κάθε φυτοδοχείου (3 επαναλήψεις) έγινε φόρτιση του αντίστοιχου ζιζανιοκτόνου σε δόσεις ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στη συνήθη γεωργική πρακτική (alachlor 2,88 kg δ.ο./ha, pendimethalin 1,32 kg δ.ο./ha και trifluralin 1,60 kg δ.ο./ha). Για τη μέτρηση των υπολειμμάτων στα εδάφη έγινε δειγματοληψία σε βάθος 0-10 cm, αμέσως πριν και μετά την εφαρμογή στις 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 και 180 ημέρες. Η μέτρηση των υπολειμμάτων έγινε με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας (ανιχνευτής NPD).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στην περίπτωση του alachlor ο ρυθμός αποδόμησης του μάρτυρα (με μία μόνο εφαρμογή) ήταν αρκετά βραδύτερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης των άλλων 2 μεταχειρίσεων, χωρίς ωστόσο ο ρυθμός αποδόμησης της μεταχείρισης των 3 διαδοχικών εφαρμογών να διαφέρει από αυτόν της μεταχείρισης των 6 διαδοχικών εφαρμογών. Τα επίπεδα των υπολειμμάτων του μάρτυρα ήταν σημαντικά υψηλότερα σε σχέση με αυτά των μεταχειρίσεων των 3 και 6 διαδοχικών εφαρμογών στις δειγματοληψίες των 90, 120, 150 και 180 ημερών. Ο χρόνος ημιζωής του μάρτυρα (49 ημέρες) ήταν μεγαλύτερος σε σχέση με τον χρόνο ημιζωής των 2 άλλων μεταχειρίσεων ο οποίος κυμάνθηκε μεταξύ 32 και 34 ημερών.

Στο pendimethalin, ο ρυθμός αποδόμησης του μάρτυρα ήταν αρκετά βραδύτερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης των 3 άλλων μεταχειρίσεων. Τα επίπεδα των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 2, 4 και 10 διαδοχικών εφαρμογών ήταν σημαντικά χαμηλότερα από τα επίπεδα των υπολειμμάτων του μάρτυρα από τις 90 ημέρες μέχρι και την τελευταία δειγματοληψία (180 ημέρες). Ο χρόνος ημιζωής του μάρτυρα (82,5 ημέρες) ήταν σημαντικά μεγαλύτερος από το χρόνο ημιζωής των μεταχειρίσεων των 2, 4 και 10 διαδοχικών εφαρμογών (55, 35 και 50 ημέρες αντίστοιχα).

Στην περίπτωση του trifluralin, ο ρυθμός αποδόμησης του μάρτυρα ήταν σημαντικά ταχύτερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης των μεταχειρίσεων των 3, 4, 6 και 10 διαδοχικών εφαρμογών. Στις 2 τελευταίες δειγματοληψίες (150 και 180 ημέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου) το επίπεδο των υπολειμμάτων του μάρτυρα ήταν σημαντικά χαμηλότερο από το επίπεδο των υπολειμμάτων των 4 άλλων μεταχειρίσεων, τα επίπεδα, όμως, των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 3, 4, 6 και 10 διαδοχικών εφαρμογών δεν διέφεραν μεταξύ τους. Τέλος, ο χρόνος ημιζωής του μάρτυρα ήταν αρκετά μικρότερος (90 ημέρες) σε σχέση με το χρόνο ημιζωής των 4 άλλων μεταχειρίσεων ο οποίος κυμάνθηκε από 126 έως 147 ημέρες.

Από τα αποτελέσματα φαίνεται ότι στην περίπτωση του alachlor και περισσότερο στην περίπτωση του pendimethalin προηγούμενες διαδοχικές εφαρμογές των ζιζανιοκτόνων επιταχύνουν το ρυθμό και χρόνο αποδόμησης τους. Αντίθετα, το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρήθηκε με το trifluralin στο οποίο οι διαδοχικές εφαρμογές είχαν αθροιστικό αποτέλεσμα στα επίπεδα των υπολειμμάτων του στο έδαφος.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	1
<b>2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ</b> .....	3
2.1. Υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.....	3
2.2. Γενικές ιδιότητες ζιζανιοκτόνων μελέτης.....	8
2.2.1. Alachlor.....	8
2.2.2. Pendimethalin.....	10
2.2.3. Trifluralin.....	12
2.3. Επιταχυνόμενη αποδόμηση.....	15
2.3.1. Εισαγωγή.....	15
2.3.2. Σημασία του φαινομένου.....	19
2.3.3. Αίτια και εξέλιξη του φαινομένου.....	20
2.3.4. Φυσική συνέχιση του φαινομένου.....	24
2.3.5. Αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων της μελέτης μας.....	25
<b>3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ</b> .....	27
3.1. Ιστορικό–δειγματοληψία εδαφών και μεταχείριση δειγμάτων.....	27
3.2. Εκχύλιση δειγμάτων.....	31
3.3. Χρωματογραφική ανάλυση.....	32
<b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b> .....	34
4.1. alachlor.....	34
4.2. pendimethalin.....	37
4.3. trifluralin.....	40
<b>5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	43
<b>6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	44
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b> .....	55



## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η προστασία των καλλιεργειών από τους εχθρούς και τις ασθένειες στηρίζεται μέχρι σήμερα στη χημική αντιμετώπιση παρ' όλες τις αξιόλογες προσπάθειες που έχουν γίνει για την ανάπτυξη άλλων εναλλακτικών και αυτοτελών μη χημικών οδών. Στα χημικά μέσα που χρησιμοποιούνται συγκαταλέγονται και τα ζιζανιοκτόνα τα οποία στις περισσότερες περιπτώσεις αντικατέστησαν τις φυσικές-μηχανικές μεθόδους, οι οποίες αποτελούσαν αναπόσπαστο κομμάτι της αντιμετώπισης των ζιζανίων τις προηγούμενες δεκαετίες. Η εισαγωγή και χρήση των ζιζανιοκτόνων στη φυτοπροστασία επέφερε επανάσταση στην αντιμετώπιση των ζιζανίων καθώς χαρακτηρίζονταν από γρήγορη και μεγάλη αποτελεσματικότητα, ευκολία στη χρήση, αποτελεσματική αντιμετώπιση δυσκολοεξόντωτων ζιζανίων (π.χ. πολυετή ζιζάνια). Παράλληλα, η χρήση των ζιζανιοκτόνων συνέβαλε και στη μείωση του κόστους παραγωγής.

Η τύχη και συμπεριφορά ενός ζιζανιοκτόνου και επομένως και η διάρκεια παραμονής του στο έδαφος επηρεάζεται όχι μόνο από τις ιδιότητες των εδαφικών κολλοειδών αλλά και από τις ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου οι κυριότερες από τις οποίες είναι ο ιονισμός, η υδατοδιαλυτότητα και η πτητικότητα. Ένα ζιζανιοκτόνο θα πρέπει να παραμένει βιολογικά ενεργό στο έδαφος για χρονικό διάστημα ικανό να επιτευχθεί ικανοποιητικός έλεγχος των ζιζανίων. Περαιτέρω παραμονή του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος πιθανόν να έχει κάποιες δυσμενείς επιπτώσεις καθώς ενδέχεται να βλάψει ή και να καταστρέψει καλλιέργειες που θα υπάρξουν στο ίδιο χωράφι την ίδια ή την επόμενη χρονιά. Επίσης, η μεγάλη παραμονή ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος θεωρείται ανεπιθύμητη καθώς μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τους μικροοργανισμούς του εδάφους ενώ αρνητικές μπορεί να είναι και οι επιπτώσεις στο περιβάλλον κυρίως λόγω της έκλυσης του φαρμάκου στα υπόγεια ύδατα. Υπάρχουν όμως και περιπτώσεις στις οποίες παρατηρείται μειωμένη διάρκεια παραμονής του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος γεγονός το οποίο θεωρείται εξίσου ανεπιθύμητο καθώς συντελεί στη μη αποτελεσματική αντιμετώπιση των ζιζανίων και συμβάλλει στην αύξηση του κόστους παραγωγής.

Η εντατική μορφή της σύγχρονης γεωργίας σε ορισμένες περιπτώσεις συνέβαλε στη μονοκαλλιέργεια για 3 έως 5 ή και περισσότερα χρόνια των αγροτεμαχίων καθώς και στη συνεχή χρήση του ίδιου ζιζανιοκτόνου. Αυτή η πρακτική για ορισμένα

ζιζανιοκτόνα μπορεί να δράσει αθροιστικά στα υπολείμματα του και ενδέχεται να επηρεάσει αρνητικά και τις αποδόσεις της κανονικής καλλιέργειας. Ωστόσο, υπάρχουν περιπτώσεις στις οποίες η συνεχής χρήση του ίδιου ζιζανιοκτόνου στο ίδιο αγροτεμάχιο για μερικά χρόνια συνέβαλε στην επιτάχυνση του ρυθμού αποδόμησης του. Το φαινόμενο αυτό πρωτοπεριγράφηκε από τον Audus (5) το 1949 για το 2,4-D και έκτοτε υπάρχουν αρκετές περιπτώσεις ζιζανιοκτόνων στις οποίες παρατηρήθηκε. Σύμφωνα με τις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν έως σήμερα η επιτάχυνση του ρυθμού αποδόμησης ενός ζιζανιοκτόνου αποδίδεται κατά το μεγαλύτερο μέρος στη δράση των μικροοργανισμών οι οποίοι με την προσαρμογή τους στο εδαφικό περιβάλλον το οποίο διαμορφώνεται μετά την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου το αποδομούν με ταχύτερους ρυθμούς. Αυτή η μειωμένη υπολειμματικότητα ενός ζιζανιοκτόνου μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τον αποτελεσματικό έλεγχο των ζιζανίων και να συμβάλλει στην αύξηση του κόστους παραγωγής, ωστόσο δεν μπορούν να παραβλεφθούν και οι θετικές επιδράσεις του φαινομένου καθώς λόγω της μειωμένης υπολειμματικότητας του ζιζανιοκτόνου καθίσταται δυνατή και πιο αποτελεσματική η αμειψισπορά των καλλιεργειών αλλά και των ζιζανιοκτόνων. Παράλληλα μειώνονται και οι πιθανοί κίνδυνοι για το περιβάλλον.

Το ενδιαφέρον που παρουσιάζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης ενός ζιζανιοκτόνου καθώς και η επίδραση του στην αντιμετώπιση των ζιζανίων επιβάλλουν την περαιτέρω μελέτη του φαινομένου και σε άλλες περιπτώσεις ζιζανιοκτόνων για τα οποία οι μέχρι τώρα αναφορές είναι περιορισμένες ή ανύπαρκτες.

Σκοπός της μελέτης αυτής είναι να διερευνηθεί σε συνθήκες εργαστηρίου η επίδραση της επαναλαμβανόμενης 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 (trifluralin, pendimethalin, alachlor) χρησιμοποιούνται ευρέως στην αντιμετώπιση των ζιζανίων ενώ οι αναφορές που υπάρχουν σχετικά με την εκδήλωση του φαινομένου στα ζιζανιοκτόνα αυτά είναι ελάχιστες και αφορούν χώρες εκτός της Ελλάδας.

## 2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

### 2.1. Υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος

Σκοπός της εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι ο έλεγχος των ζιζανίων. Μολονότι είναι επιθυμητό για τα ζιζανιοκτόνα να ελέγχουν τα ζιζάνια για ορισμένη χρονική περίοδο, αυτό που θεωρείται ανεπιθύμητο είναι η παρατεταμένη παραμονή τους στο έδαφος και εξ αυτού η αρνητική τους επίδραση στην αύξηση ορισμένων από τις επόμενες καλλιέργειες στον ίδιο αγρό.

Το χρονικό διάστημα κατά το οποίο ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει δραστικό στο έδαφος ονομάζεται «υπολειμματικότητα» ή «διάρκεια ζωής» του ζιζανιοκτόνου (73). Όποιος παράγοντας επηρεάζει την εξάλειψη ή τη διάσπαση του ζιζανιοκτόνου επηρεάζει και την υπολειμματικότητα του.

Τα ζιζανιοκτόνα διαφέρουν ως προς την ιδιότητά τους να παραμένουν στο έδαφος. Οικογένειες ζιζανιοκτόνων στις οποίες περιλαμβάνονται μέλη τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγάλη υπολειμματικότητα είναι οι τριαζίνες, οι ουρίες, τα ουρακίλια, οι φαινυλουρίες, οι σουλφονουλουρίες, οι ισοξαζολιδιόνες, οι ιμιδαζολινόνες και ορισμένοι ρυθμιστές αύξησης που ανήκουν στην οικογένεια των πυριδινών (20).

Υπάρχουν αρκετοί παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν το χρονικό διάστημα παραμονής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Οι παράγοντες αυτοί εμπίπτουν σε τρεις κατηγορίες: ι) Στους εδαφικούς, ιι) στους κλιματολογικούς και ιιι) στις ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου (79).

**Εδαφικοί παράγοντες:** Εδαφικοί παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων είναι α) η εδαφική σύσταση, β) η χημεία του εδάφους και γ) η μικροβιακή δραστηριότητα.

Η εδαφική σύσταση αποτελεί φυσικό παράγοντα ο οποίος προσδιορίζεται από τις σχετικές ποσότητες άμμου, ιλύος και αργίλου καθώς και από την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (20). Η εδαφική σύσταση επηρεάζει τη δραστικότητα και την υπολειμματικότητα ενός ζιζανιοκτόνου μέσω της προσρόφησης του στα εδαφικά κολλοειδή, της έκπλυσης και της πτητικότητας. Κατά κανόνα, εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο, οργανική ουσία ή και τα δύο εμφανίζουν μεγαλύτερη πιθανότητα για παραμονή υπολειμμάτων στο έδαφος έως και την επόμενη καλλιεργητική περίοδο εξαιτίας της αυξημένης προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου στα εδαφικά τεμάχια η οποία συνεπάγεται μειωμένη έκπλυση, βραδύτερη αποδόμηση

αλλά και ελάχιστες απώλειες λόγω πτητικότητας στις περιπτώσεις πτητικών ζιζανιοκτόνων (44).

Αποτέλεσμα της δέσμευσης αυτής του ζιζανιοκτόνου είναι η μειωμένη πρόσληψη από τα φυτά και η περιορισμένη δραστηριότητα του ζιζανιοκτόνου. Επιπλέον, με τον τρόπο αυτό διατηρείται η ποσότητα του ζιζανιοκτόνου που αποθηκεύεται στο έδαφος και η οποία πιθανόν στο μέλλον να βλάψει μια ευαίσθητη καλλιέργεια.

Σε γενικές γραμμές, εδάφη μεσαίας και λεπτής σύστασης με περιεκτικότητα σε οργανική ουσία περισσότερο από 3 % έχουν μεγαλύτερη δυνατότητα να δεσμεύουν ζιζανιοκτόνα και ζημιώνουν ευαίσθητες καλλιέργειες που ακολουθούν. Χονδρόκοκκα έως και μεσαίας σύστασης εδάφη με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (λιγότερο από 3 %) εμφανίζουν λιγότερες πιθανότητες να δεσμεύσουν ζιζανιοκτόνα και προκαλέσουν προβλήματα σε καλλιέργειες που ακολουθούν (20).

Το pH του εδάφους μπορεί να επηρεάσει την υπολειμματικότητα ορισμένων ζιζανιοκτόνων, κυρίως των τριαζινών και των σουλφονουριών. Η χημική και μικροβιακή αποδόμηση – 2 οδοί μέσω των οποίων τα ζιζανιοκτόνα διασπώνται στο έδαφος – συχνά για αρκετά ζιζανιοκτόνα εμφανίζονται να πραγματοποιούνται βραδύτερα σε εδάφη με υψηλές τιμές pH (44). Επιπλέον, στα εδάφη αυτά η ποσότητα των ζιζανιοκτόνων που δεσμεύεται στα εδαφικά τεμάχια είναι μικρότερη, γεγονός που τα καθιστά σε μεγαλύτερο βαθμό διαθέσιμα για πρόσληψη από τα φυτά.

Χαμηλές τιμές pH μπορούν επίσης να επηρεάσουν την υπολειμματικότητα των τριαζινών και των σουλφονουριών. Στις περιπτώσεις που το pH είναι κάτω από 6 ευνοεί την ταχύτερη αποδόμηση και των δύο οικογενειών. Σε όξινα εδάφη, ζιζανιοκτόνα όπως η ατραζίνη προσροφώνται 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. Στην περίπτωση των ιμιδαζολινών (imazaquin και imazethapyr), οι χαμηλές τιμές pH αυξάνουν την υπολειμματικότητα τους. Καθώς η τιμή του pH πέφτει κάτω από το 6, αυξάνεται η δέσμευση και η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων αυτών στα εδαφικά τεμάχια γεγονός που περιορίζει τη διαθεσιμότητα τους στους μικροοργανισμούς του εδάφους, οι οποίοι αποτελούν τον κύριο μηχανισμό αποδόμησης. 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 (20).

Οι μηχανισμοί αποδόμησης που διαθέτουν οι μικροοργανισμοί του εδάφους πιθανόν να είναι οι σημαντικότερες οδοί μέσω των οποίων πραγματοποιείται η διάσπαση των ζιζανιοκτόνων. Τα είδη των μικροοργανισμών (μύκητες, βακτήρια, πρωτόζωα κ.α.) καθώς και ο σχετικός πληθυσμός τους καθορίζουν το πόσο γρήγορα πραγματοποιείται η αποσύνθεση του ζιζανιοκτόνου. Οι μικροοργανισμοί απαιτούν συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες για την ανάπτυξη τους καθώς και για τη διάσπαση του κάθε ζιζανιοκτόνου. Παράγοντες που επηρεάζουν τη μικροβιακή δραστηριότητα είναι η υγρασία, η θερμοκρασία, το pH, το οξυγόνο και το απόθεμα του εδάφους σε ιχνοστοιχεία. Συνήθως, ένα θερμό, καλά αεριζόμενο και γόνιμο έδαφος με pH περίπου ουδέτερο είναι το πλέον ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και επομένως την ταχύτερη διάσπαση του ζιζανιοκτόνου (22).

**Κλιματολογικοί 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 (44).

Η ηλιακή ακτινοβολία αποτελεί ορισμένες φορές σημαντικό παράγοντα στην αποδόμηση μερικών ζιζανιοκτόνων. Η φωτοαποδόμηση ή φωτοαποσύνθεση η οποία καταλύεται από την ηλιακή ακτινοβολία (φωτόλυση) έχει αναφερθεί για πολλά ζιζανιοκτόνα κυρίως σε υγρά διαλύματα ή σε φυλλική επιφάνεια. Για τα περισσότερα όμως ζιζανιοκτόνα τα οποία εφαρμόζονται στο έδαφος και τα οποία παρουσιάζουν μεγάλη υπολειμματικότητα, οι απώλειες με φωτοδιάσπαση μετά την εφαρμογή τους στο έδαφος είναι μικρές (20). Εξαιρέση αποτελούν οι Δινιτροανιλίνες, συμπεριλαμβανομένων και των trifluralin και pendimethalin, όπου οι απώλειες είναι σημαντικές, ιδίως για το trifluralin, εφόσον παραμείνουν στην επιφάνεια του εδάφους για παρατεταμένη περίοδο χωρίς βροχόπτωση. Η ευαισθησία στην ηλιακή ακτινοβολία καθώς και οι απώλειες λόγω πτητικότητας, αποτελούν τους κύριους παράγοντες για τους οποίους θα πρέπει να γίνεται ενσωμάτωση ορισμένων Δινιτροανιλινών μετά την εφαρμογή τους (65).

**Ιδιότητες ζιζανιοκτόνων:** Οι χημικές ιδιότητες των ζιζανιοκτόνων επηρεάζουν την υπολειμματικότητά τους. Στις ιδιότητες αυτές περιλαμβάνονται η υδατοδιαλυτότητα, η πίεση ατμών και η ευαισθησία του μορίου σε μικροβιακή ή χημική αποσύνθεση ή αποδόμηση.

Η έκπλυση είναι ένας μηχανισμός υπεύθυνος για την απομάκρυνση ενός ζιζανιοκτόνου από το σημείο εφαρμογής του. Η υδατοδιαλυτότητα ενός ζιζανιοκτόνου συμβάλλει και στον καθορισμό του βαθμού έκπλυσής του. Η έκπλυση υφίσταται όταν το ζιζανιοκτόνο διαλύεται στο εδαφικό διάλυμα και μετακινείται προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους. Ζιζανιοκτόνα τα οποία εμφανίζουν υψηλό βαθμό έκπλυσης μπορούν να μεταφερθούν εκτός της καλλιέργειας και της ζώνης βλάστησης των ζιζανίων (73).

Η έκπλυση καθορίζεται και από άλλους παράγοντες όπως την προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, τα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους, τη συχνότητα και την ένταση των βροχοπτώσεων, τη συγκέντρωση και το χρόνο εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου. Σε γενικές γραμμές, τα ζιζανιοκτόνα τα οποία είναι λιγότερο διαλυτά στο έδαφος και συγκρατώνται ισχυρότερα από τα εδαφικά κolloειδή, εμφανίζουν τις λιγότερες πιθανότητες να εκπλυθούν κυρίως τις χρονιές που επικρατεί ξηρασία (20).

Η πίεση ατμών ενός ζιζανιοκτόνου καθορίζει την πτητικότητα του. Πτητικότητα είναι η διεργασία μέσω της οποίας ένα ζιζανιοκτόνο μετατρέπεται από τη στερεή ή υγρή στην αέρια φάση. Οι απώλειες των ζιζανιοκτόνων με υψηλή πτητικότητα (δηλαδή με υψηλή πίεση ατμών) είναι συνήθως ταχύτερες από ότι των ζιζανιοκτόνων με χαμηλή πίεση ατμών. Η πτητικότητα αυξάνεται με τη θερμοκρασία και την υγρασία. Τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα είναι σχετικά μη πτητικά κάτω από φυσιολογικές συνθήκες στον αγρό. Τα πιο πτητικά ζιζανιοκτόνα συνήθως ενσωματώνονται έτσι ώστε να αποφευχθούν οι απώλειες. Στα πτητικά ζιζανιοκτόνα ανήκουν μέλη της οικογένειας των θειοκαρβαμιδικών (EPTC και butylate), των δινιτροανιλινών (trifluralin και ethalfluralin) και το clomazone (20).

Η χημική δομή ενός ζιζανιοκτόνου υποδεικνύει τον τρόπο με τον οποίο ένα ζιζανιοκτόνο θα αποδομηθεί στο έδαφος. Ορισμένα ζιζανιοκτόνα αποδομούνται ταχύτατα από μικροοργανισμούς εφόσον υπάρχει το κατάλληλο είδος και ένας ικανοποιητικός πληθυσμός ενώ οι εδαφικές συνθήκες είναι ευνοϊκές για την ανάπτυξη τους. 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 atrazine δεν αποτελεί καλή πηγή ενέργειας για τους μικροοργανισμούς και επομένως η αποδόμηση του είναι βραδύτερη (44).

Ορισμένα ζιζανιοκτόνα είναι περισσότερο ειρρεπή σε χημικές αντιδράσεις. Για παράδειγμα, μέλη της οικογένειας των σουλφονουριών αποδομούνται μέσω

χημικής υδρόλυσης όπως και μέσω μικροβιακών διεργασιών (22). Πρέπει να τονισθεί ότι για τις σουλφονυλουρίες όπως και για τις τριαζίνες ο ρυθμός της χημικής υδρόλυσης εξαρτάται από το pH του εδάφους. Παρόλο που είναι λιγότερο ευαίσθητη σε σχέση με τους μικροοργανισμούς σε διακυμάνσεις των φυσικών χαρακτηριστικών και της υγρασίας του εδάφους, ο ρυθμός μιας χημικής αντίδρασης δεν παύει να ποικίλλει και να εξαρτάται από το εδαφικό περιβάλλον. Τέλος, υπάρχουν και ορισμένες οικογένειες ζιζανιοκτόνων οι οποίες αποδομούνται μέσω και των δύο οδών (χημική και μικροβιακή αποδόμηση) (20).

## 2.2. Γενικές ιδιότητες ζιζανιοκτόνων μελέτης

Στη συνέχεια ακολουθεί εκτενή παρουσίαση των ιδιοτήτων των ζιζανιοκτόνων που μελετήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

### 2.2.1. Alachlor

Ανήκει στην οικογένεια Ανιλίδες ή Χλωροακεταμίδια. Υπάρχουν αρκετά σκευάσματα με δραστική ουσία το alachlor όπως το Alaherb, Alanex, Alachlor, Dipachlor, Herbichlor, Reneur, Lasso, Sanachlor, Λακόρν και Φιλαχλώρ. Αναμειγνύεται καλά με άλλα ζιζανιοκτόνα, ενώ υπάρχει διαθέσιμο και σε έτοιμα μίγματα με άλλα ζιζανιοκτόνα όπως atrazine, fluometuron, terbuthylazine και prometryn (1).

Πρόκειται για προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο καλαμποκιού, σόγιας, αραχίδας, βαμβακιού (με περιορισμούς), ηλιανθου, φασολιών και μερικών λαχανικών, το οποίο ελέγχει ετήσια αγρωστώδη και πλατύφυλλα ζιζάνια όπως κύπερη (κίτρινη), μουχρίτσα, 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 (73). Εξακολουθεί να είναι αποτελεσματικό και σε εδάφη με αυξημένη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (5-10 %).

Το alachlor είναι εκλεκτικό διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο το οποίο απορροφάται από τους εκπυσσόμενους βλαστούς και από τις ρίζες. Εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις στα βλαστικά μέρη του φυτού παρά στα αναπαραγωγικά. Εντός του φυτού μεταβολίζεται γρήγορα σε υδατοδιαλυτά προϊόντα σε διάστημα 10 ημερών περίπου. Δρα παρεμβαίνοντας σε μεταβολικές λειτουργίες του φυτού όπως η σύνθεση των πρωτεϊνών ενώ προκαλεί και επιμήκυνση των ριζών (87). Το alachlor είναι διαθέσιμο σε κοκκώδη και γαλακτοματοποιησίμα σκευάσματα.

Ορισμένες από τις φυσικές ιδιότητες του είναι:

- **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

Το alachlor χαρακτηρίζεται από χαμηλή υπολειμματικότητα στο έδαφος με χρόνο ημιζωής περίπου 21 ημέρες (3). Ο ρυθμός αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου σχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία και την περιεκτικότητα του εδάφους σε υγρασία (123, 143). Για παράδειγμα, σε πειράματα των Zimdahl και Clark (143), 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. Η αποδόμηση και απώλεια του alachlor στον αγρό οφείλεται κατά κύριο λόγο στη μικροβιακή διάσπαση και την πτητικότητα (17). Άλλες οδοί αποδόμησης είναι η φωτόλυση και η χημική διάσπαση, η έκπλυση, η απορροή και η πρόσληψη από τα φυτά, οι οποίες όμως συμβάλλουν μόνο κατά ένα μικρό ποσοστό στη διάσπαση του ζιζανιοκτόνου. Η αποδόμηση του alachlor πραγματοποιείται ταχύτερα στην επιφάνεια του εδάφους από ότι στο υπέδαφος. Για παράδειγμα, ο χρόνος ημιζωής του alachlor σε ένα αργιλοπηλώδες έδαφος ήταν 31 ημέρες σε βάθος 0-15 cm, ενώ σε βάθος 60-75 cm έφτασε τις 63 ημέρες (142).

Το alachlor όταν ψεκάζεται στην επιφάνεια του εδάφους είναι σχετικά πιο πτητικό συγκρινόμενο με άλλα αγροχημικά σκευάσματα. Η πτητικότητα εξαρτάται από την περιεκτικότητα της επιφάνειας του εδάφους σε υγρασία και από την ποσότητα της δραστικής ουσίας που προσροφήθηκε στα εδαφικά κολλοειδή (133). Ακόμη και σε ελεγχόμενες συνθήκες, οι ρυθμοί πτητικότητας παρουσιάζουν μεγάλο εύρος διακύμανσης. Ο χρόνος ημιζωής του σκευάσματος όταν αυτό εφαρμόστηκε στην επιφάνεια του εδάφους κυμάνθηκε από 108 έως 203 ημέρες ανάλογα με τον τύπο του εδάφους, ενώ σε εδάφη στα οποία η υγρασία έφθανε το σημείο κορεσμού ο χρόνος ημιζωής κυμάνθηκε από 12 έως 27 ημέρες (11). Η προσρόφηση του alachlor στα εδαφικά κολλοειδή μειώνει τους ρυθμούς πτητικότητας. Για παράδειγμα, οι Peter και Weber (95) αναφέρουν ότι ο χρόνος ημιζωής του alachlor όταν αυτό εφαρμόστηκε σε γυάλινο τριβλίο ήταν 8 ημέρες, ενώ κατά το ίδιο χρονικό διάστημα μόνο το 0,1 % του σκευάσματος εξατμίστηκε όταν αυτό εφαρμόστηκε στο έδαφος.

Το alachlor εμφανίζει μέτρια κινητικότητα σε αμμώδη και ιλυώδη εδάφη και επομένως έχει τη δυνατότητα να μετακινηθεί προς υπόγεια ύδατα. Ωστόσο, ο Bowman (12) παρατήρησε ότι το alachlor δεν μετακινείται πιο κάτω από τα πρώτα 10cm εντός μιας περιόδου 21 εβδομάδων κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού. Την περιορισμένη κινητικότητα του alachlor επιβεβαίωσαν οι Moon και Walker (80), οι οποίοι σε μετρήσεις που πραγματοποίησαν σε αμμοπηλώδη εδάφη ανίχνευαν υπολείμματα της δραστικής ουσίας έως και βάθος 10cm από την επιφάνεια του εδάφους. Οι απώλειες του alachlor από έκπλυση ή επιφανειακή απορροή είναι περιορισμένες, δεν παύουν όμως να προκαλούν ανησυχία για την ενδεχόμενη επίδραση τους στην ποιότητα του νερού. Ωστόσο, λόγοι ανησυχίας μάλλον δεν πρέπει να υφίστανται καθώς παρόλο που η υδατοδιαλυτότητα της ουσίας είναι μέτρια έως υψηλή, η δυνατότητα έκπλυσης και επιφανειακής απορροής αντισταθμίζεται από τους ταχείς ρυθμούς αποδόμησης, εξάτμισης αλλά και προσρόφησης (43). Επιπλέον, στο μεγαλύτερο ερευνητικό πρόγραμμα ελέγχου των υπογείων υδάτων για ζιζανιοκτόνα (National Alachlor Well Water Survey) το οποίο πραγματοποιήθηκε στο δεύτερο μισό της δεκαετίας του '80 ελέχθησαν περισσότερες από 6 εκατομμύρια ιδιότητες και οικιακές πηγές για παρουσία του alachlor και μόνο σε λιγότερο από το 1 % των πηγών αυτών βρέθηκαν ανιχνεύσιμα επίπεδα alachlor (43).

### 2.2.2. Pendimethalin

Ανήκει στην οικογένεια Δινιτροανιλίνες. Μερικά από τα σκευάσματα τα οποία έχουν σαν δραστική ουσία το pendimethalin είναι το Freno, Jupiter, Mepaline, Irimethalin, Pendalin, Pendigan και Stomp (1).

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. (73, 88). Χρησιμοποιείται κυρίως ως προφυτρωτικό αλλά και σε ορισμένες περιπτώσεις ως πρώιμα μεταφυτρωτικό. Το pendimethalin είναι ένα από τα ζιζανιοκτόνα στην οικογένεια Δινιτροανιλίνες το οποίο δεν παρουσιάζει απώλειες με καθυστέρηση στην ενσωμάτωσή του ή ακόμη και εάν δεν ενσωματωθεί Η δραστική ουσία υπάρχει διαθέσιμη σε γαλακτοματοποιήσιμα και κοκκώδη σκευάσματα καθώς και σε βρέξιμες σκόνες.

Μερικές από τις φυσικές του ιδιότητες είναι:

- **Εμφάνιση:** Πορτοκαλο-κίτρινο κρυσταλλικό στερεό με μια αδιόρατη 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:** 5,1818

Το pendimethalin εμφανίζει μέτρια υπολειμματικότητα με χρόνο ημιζωής περίπου 40 ημέρες, αλλά ο ρυθμός αποδόμησης ποικίλλει ανάλογα με τις εδαφικές και κλιματολογικές συνθήκες. Οι καλλιεργητικές πρακτικές μπορεί να αποδειχθούν ζωτικής σημασίας για την υπολειμματικότητα του pendimethalin καθώς οι Δινιτροανιλίνες είναι ευαίσθητες σε απώλειες εξαιτίας της φωτόλυσης και της πτητικότητας. Οι Walker και Bond (126) βρήκαν ότι το pendimethalin παρουσιάζει μεγαλύτερη υπολειμματικότητα όταν ενσωματώνεται στο έδαφος παρά όταν εφαρμόζεται στην επιφάνεια του εδάφους. Περισσότερο από το 60 % της δραστικής ουσίας παρέμεινε το Σεπτέμβριο στον αγρό έπειτα από την εφαρμογή και την ενσωμάτωση της τον Απρίλιο ενώ μόνο 20 % ανιχνεύθηκε όταν δεν πραγματοποιήθηκε ενσωμάτωση του σκευάσματος. Ο τύπος του εδάφους καθώς και η θερμοκρασία και υγρασία που επικρατούν σε αυτό έχει βρεθεί να επηρεάζουν την υπολειμματικότητα του ζιζανιοκτόνου στον αγρό (64). Έτσι, ο χρόνος ημιζωής του pendimethalin σε ένα αμμοπηλώδες έδαφος με υγρασία ίση με το 75 % της υδατοϊκανότητας του εδάφους και θερμοκρασία 30° C ήταν 98 ημέρες, ενώ σε θερμοκρασία 10° C έφτασε τις 409 ημέρες (126). Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τους Zimdahl *et al.* (145), 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. Και στις δύο εργασίες επισημαίνεται επίσης η αύξηση της υπολειμματικότητας του ζιζανιοκτόνου σε σχέση με τη μειωμένη υγρασία. Ο τύπος του εδάφους φαίνεται να έχει μικρότερη επίδραση στην υπολειμματικότητα του pendimethalin, παρόλο που ο χρόνος ημιζωής του αυξάνεται με την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία (126). Η προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου στην οργανική ουσία μπορεί να μειώσει την έκπλυσή

του στο έδαφος. Τα μόρια των Δινιτροανιλινών περιέχουν ρίζες  $\text{NO}_2$  οι οποίες εύκολα δημιουργούν δεσμούς υδρογόνου με την υγρή οργανική ουσία του εδάφους, πράγμα που οδηγεί σε μείωση της βιολογικής δραστηριότητάς τους (130).

Η αποδόμηση του pendimethalin εμφανίζεται να είναι ταχύτερη σε αναερόβιες παρά σε αερόβιες συνθήκες (107). Το ίδιο φαίνεται να ισχύει και για άλλα μέλη των Δινιτροανιλινών (38, 107). Μικρές απώλειες μπορεί να υπάρξουν και λόγω φωτοαποσύνθεσης και πτητικότητας. Το pendimethalin προσροφάται ισχυρά στα περισσότερα εδάφη (3). Έχει διαπιστωθεί ότι αύξηση της οργανικής ουσίας και της αργίλου στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της ικανότητας προσρόφησης της ουσίας. Θεωρείται πρακτικά αδιάλυτο στο νερό και έτσι δεν εκπλύνεται σημαντικά στα περισσότερα εδάφη, επομένως ο κίνδυνος να μολύνει τα υπόγεια ύδατα είναι περιορισμένος (3, 128).

Το pendimethalin απορροφάται από τους φυτικούς βλαστούς και τις ρίζες και αναστέλλει την κυτταρική διαίρεση και επιμήκυνση. Εφόσον απορροφηθεί από τους φυτικούς ιστούς μετακινείται ελάχιστα και διασπάται μέσω οξειδωσης (3).

### 2.2.3. Trifluralin

Το trifluralin ανήκει στις Δινιτροανιλίνες. Κυκλοφορεί με τα εμπορικά ονόματα Τεφέλ, Digermin, Ipi fluor, Otilan, Treflan, Trifluralin, Trifurex, Trifol, Triplen, Εφλουρίν, Τριφλουραλίνη και Τριφονίλ (1). Η δραστική αυτή ουσία υπάρχει διαθέσιμη και σε έτοιμα μίγματα με άλλα ζιζανιοκτόνα.

Το trifluralin είναι ένα εκλεκτικό προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο το οποίο χρησιμοποιείται για τον έλεγχο πολλών ετήσιων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων σε ένα μεγάλο εύρος δενδροκομικών καλλιεργειών, σε σιτηρά, βαμβάκι, καλαμπόκι και λαχανοκομικές καλλιέργειες. Ίσως να είναι το ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται στις περισσότερες καλλιέργειες. Η ενσωμάτωση του θα πρέπει να πραγματοποιείται εντός 24 ωρών από την εφαρμογή του (89). Η δραστική ουσία είναι διαθέσιμη σε κοκκώδη και συμπυκνωμένα γαλακτοματοποιήσιμα σκευάσματα.

Ορισμένες από τις φυσικές ιδιότητες του trifluralin είναι:

- **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

Ο Weber (129) και οι Carringer *et al.* (15), αναφέρουν την 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. Καθώς η προσρόφηση είναι μεγαλύτερη σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία ή άργιλο και εφόσον το προσροφημένο ζιζανιοκτόνο είναι δραστικά ανενεργό, για να έχουμε αποτελεσματικό έλεγχο ζιζανίων θα πρέπει να αυξηθούν οι δόσεις εφαρμογής (3). Οι Hollist και Foy (50) μελέτησαν τη βιοδιαθεσιμότητα του trifluralin σε συνάρτηση με τη σύσταση του εδάφους και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η οργανική ουσία ελαττώνει τη βιοδιαθεσιμότητα του ζιζανιοκτόνου περισσότερο από ότι τα αργιλώδη συστατικά του εδάφους. Επιπλέον, οι Weber *et al.* (131, 132), αναφέρουν ότι η προσθήκη οργανικής ουσίας σε αμμώδες έδαφος μείωσε σημαντικά τη βιολογική δραστηριότητα του trifluralin καθώς αύξησε τις θέσεις προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου, φαινόμενο το οποίο δεν παράτηρήθηκε με προσθήκη μονιμοριλλονίτη. Εξαιτίας της υψηλής προσρόφησης των Δινιτροανιλινών από το έδαφος και επομένως της μικρής κινητικότητάς τους, το ποσοστό του ζιζανιοκτόνου που αναμένεται να ανιχνευθεί σε νερά που απορρέουν από περιοχές που δέχθηκαν εφαρμογές είναι πολύ μικρό. Ο Wauchore (127) βρήκε ότι οι απώλειες του trifluralin λόγω της επιφανειακής απορροής κυμαινόταν από <0,001 έως 0,76 % της ολικής εφαρμοζόμενης ποσότητας.

Οι Scott και Phillips (109) αναφέρουν ότι το trifluralin παρουσιάζει υψηλότερη διάχυση σε εδάφη με χαμηλή υγρασία από ότι σε εδάφη με υψηλή υγρασία, γεγονός που το αποδίδουν στη σημαντική κίνηση του trifluralin στην αέρια φάση των ξηρών εδαφών, λόγω της υψηλής τάσης ατμών, από ότι στην υγρή φάση των υγρών εδαφών.

Έρευνες στον αγρό αλλά και σε ελεγχόμενες συνθήκες (96), 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. Το trifluralin παρουσιάζει μέτρια έως και υψηλή υπολειμματικότητα στο εδαφικό περιβάλλον, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν. Έτσι, η ελαφριά ενσωμάτωση του

ζιζανιοκτόνο φάνηκε να συντελεί σε μικρότερη υπολειμματικότητα του φαρμάκου σε αντίθεση με τη βαθιά ενσωμάτωση (96), ενώ οι ίδιοι ερευνητές έδειξαν ότι το trifluralin αποδομείται πιο γρήγορα κάτω από αναερόβιες παρά κάτω από αερόβιες συνθήκες. Οι Willis *et al.* (136), συσχέτισαν το αποτέλεσμα αυτό με τη δυνατότητα πραγματοποίησης οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων στα αναερόβια συστήματα. Η υγρασία και ο αερισμός του εδάφους έδειξαν να επηρεάζουν την αποδόμηση του trifluralin (91), το οποίο κατά κύριο λόγο αποδομείται από τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Σύμφωνα με τους Zimdahl και Gwynn (144), ο ρυθμός αποδόμησης συσχετίζεται άμεσα με τη θερμοκρασία και την εδαφική υγρασία. Έρευνες στον αγρό και σε ελεγχόμενες συνθήκες έδειξαν ότι το trifluralin αποδομείται γρήγορα, με το κύριο μέρος της εφαρμοζόμενης δόσης να αποδομείται μέσα σε μια καλλιεργητική περίοδο (47, 90, 96). Ο Savage (107), έδειξε ότι πλημμυρίζοντας το έδαφος αυξάνεται ο ρυθμός διάσπασης του φαρμάκου.

Η πτητικότητα του trifluralin περιγράφηκε από τους Bardsley *et al.* (9), οι οποίοι απέδειξαν ότι οι απώλειες ατμών αυξάνονται με τη συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου και την εδαφική υγρασία, ενώ μειώνονται με το αυξανόμενο βάθος ενσωμάτωσης του ζιζανιοκτόνου. Ζιζανιοκτόνο το οποίο παραμένει στην επιφάνεια του εδάφους μετά την εφαρμογή του μπορεί να αποσυντεθεί είτε από ακτινοβολία UV είτε να εξατμιστεί (89). Ο χρόνος ημιζωής της δραστικής ουσίας ποικίλλει και μπορεί να κυμανθεί από 45-60 ημέρες (128) έως και 6-8 μήνες (66). Με την πάροδο 6-12 μηνών το 80-90 % της δραστηριότητας του ζιζανιοκτόνου χάνεται. Το trifluralin προσροφάται έντονα στα κολλοειδή του εδάφους και είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό (128).

Το trifluralin αναστέλλει την αύξηση των ριζών και των βλαστών όταν αυτό απορροφάται από νεοβλαστώντα σπορόφυτα ζιζανίων (3).

## 2.3. Επιταχυνόμενη αποδόμηση

### 2.3.1. Εισαγωγή

Η περίοδος κατά την οποία ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει βιολογικά ενεργό είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας και χρησιμότητας του. Παραμονή ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος για χρονικό διάστημα μεγαλύτερο από αυτό που απαιτείται για τον έλεγχο των ζιζανίων συνεπάγεται προβλήματα υπολειμματικότητας σε καλλιέργειες που ακολουθούν στον ίδιο αγρό.

Κάτω από ιδανικές συνθήκες ένα ζιζανιοκτόνο θα πρέπει να παραμένει βιολογικά ενεργό για χρονικό διάστημα ικανό να προσφέρει ικανοποιητικό έλεγχο των ζιζανίων και στη συνέχεια να διασπάται σε ανενεργούς μεταβολίτες πριν από την επόμενη εφαρμογή του. Η βιολογική δραστηριότητα των ζιζανιοκτόνων καθώς και η ανθεκτικότητα που αναπτύσσουν όσον αφορά την αποδόμηση τους μπορούν να έχουν αρνητικές επιδράσεις σε οργανισμούς μη στόχους αλλά και στο ευρύτερο περιβάλλον ενώ πιθανή είναι και η μετακίνηση τους έξω από την προβλεπόμενη ζώνη δράσης τους (48).

Στα πλαίσια της προσπάθειας να περιορισθούν ή να αποφευχθούν τα προβλήματα από την παρατεταμένη παραμονή των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος, ιδιαίτερη προσοχή έχει δοθεί στην επιταχυνόμενη αποδόμηση που εμφανίζουν ορισμένα ζιζανιοκτόνα έπειτα από διαδοχικές εφαρμογές στην ίδια περιοχή. Το φαινόμενο αυτό πιθανόν να οφείλεται στη δράση μικροοργανισμών οι οποίοι προσαρμόζονται στο εδαφικό περιβάλλον το οποίο διαμορφώνεται από τις προηγούμενες εφαρμογές του ζιζανιοκτόνου και συντελούν στην ταχύτερη αποδόμησή του στις επόμενες εφαρμογές.

Παρόλο που το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης πρωτοπεριγράφηκε το 1949 από τον Audus (5), 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.

Με τα χρόνια η γεωργία έγινε πιο εξειδικευμένη και τα ζιζανιοκτόνα πιο αποτελεσματικά, με συνέπεια οι μονοκαλλιέργειες και οι διετείς αμειψισπορές να αποτελούν κοινή πρακτική. Έτσι, πολύ συχνό είναι το φαινόμενο το ίδιο ή παρόμοιο

ζιζανιοκτόνο να εφαρμόζεται σε ετήσια βάση στον ίδιο αγρό για 2, 3, 4 ή 5 και περισσότερα χρόνια.

Η βιολογική αντίδραση σε αυτήν τη συνεχιζόμενη πίεση επιλογής μπορεί να οδηγήσει σε ανάπτυξη ανθεκτικότητας 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.

Στην ανασκόπηση του 1976 που αφορούσε την αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων από μικροοργανισμούς οι Kaufman και Kearney (62) αναφέρουν την επιταχυνόμενη αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων ως εξής: «Σε διαδοχικές εφαρμογές στο έδαφος, τα ευκόλως βιοδιασπώμενα ζιζανιοκτόνα αποδομούνται συνήθως πιο γρήγορα και χωρίς να παρουσιάζουν την αρχική φάση υστέρησης». Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε σε πολυάριθμα ζιζανιοκτόνα συμπεριλαμβανομένων των 2,4-D (7), dalapon (59), chlorpropham (61) και άλλων. Οι Hurlle και Rademacher (52) συνέκριναν τη διάσπαση των DNOC και 2,4-D 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 2,4-D 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. Παρόμοια επιτάχυνση του ρυθμού αποδόμησης παρατηρήθηκε και σε άλλες περιπτώσεις με το 2,4-D (4, 5, 6, 7, 36, 83) αλλά και με τα 2,4,5-T (84), MCPA (7, 36, 68, 69), endothal (51, 54) και dalapon (59, 72). Ωστόσο, το φαινόμενο δεν παρατηρήθηκε με το simazine και το linuron (36). Επίσης, ο ρυθμός αποδόμησης των metribuzin, metolachlor και isoproturon δεν φάνηκε να επηρεάζεται από την τριετή εφαρμογή τους στα ίδια αγροτεμάχια. Μικρή αλλά σημαντική αύξηση παρατηρήθηκε στο ρυθμό αύξησης του linuron μετά από 2 εφαρμογές που προηγήθηκαν (125). Στην περίπτωση του napromide, ο ρυθμός αποδόμησης αυξήθηκε σημαντικά με μια μόνο εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου. Σημαντική αύξηση του ρυθμού αποδόμησης παρατηρήθηκε και στο monolinuron, propyzamide και metamitron, η οποία διατηρήθηκε και μετά από την πάροδο 1 έτους (125). Οι Pussemier *et al.* (97) σε έρευνα που πραγματοποίησαν σε συνθήκες εργαστηρίου εξέτασαν το ρυθμό αποδόμησης του atrazine σε 36



διαφορετικά 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. Στο 60 % των εδαφών ο χρόνος ημιζωής βρέθηκε να είναι κάτω από τις 10 ημέρες. Η ταχεία αυτή αποδόμηση αποδόθηκε από του ερευνητές 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. Με βάση τα αποτελέσματα αυτά, οι ερευνητές οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι οι επαναλαμβανόμενες εφαρμογές του atrazine ευνοούν την επιτάχυνση του ρυθμού διάσπασης του εξαιτίας της προσαρμογής των μικροοργανισμών στο περιβάλλον που διαμορφώνεται ενώ διαπίστωσαν ότι τα όξινα εδάφη εμποδίζουν την προσαρμογή αυτή.

Οι Newman *et al.* (84) παρατήρησαν επίσης ότι προγενέστερη εφαρμογή στο έδαφος παρόμοιων οργανικών ενώσεων μειώνει και πάλι την υπολειμματικότητα του 2,4-D στα εδάφη αυτά. Επιπλέον, ο χρόνος που απαιτούνταν για να φθάσει η συγκέντρωση του MCPA στο οριακό επίπεδο ανίχνευσης μειώθηκε από τις 3 εβδομάδες έπειτα από 3 ετήσιες εφαρμογές στις 4 ημέρες έπειτα από 10 ετήσιες εφαρμογές (36).

Άλλα ζιζανιοκτόνα για τα οποία αναφέρεται ότι εμφανίζουν το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης είναι: amitrole (103), chloramben (135), diphenamid (58), 2,4-DB (134), monolinuron (74), nitralin (106), propham (77), pyrazon (30, 35), thiobencarb (27, 71), butylate (25, 45, 78, 81, 137), EPTC (14, 23, 29, 45, 60, 85, 86, 99, 100, 108, 137) και vernolate (137).

Στα ζιζανιοκτόνα στα οποία δεν παρατηρήθηκε επιτάχυνση της αποδόμησης τους περιλαμβάνονται τα: 2,4,5-T και 2,4-DB (134), linuron και simazine (36), trifluralin (106), alachlor (25, 46), atrazine (18, 121) και cycloate (103).

Το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης έχει παρατηρηθεί και σε εντομοκτόνα όπως το carbofuran (31, 32, 101), bendiocarb (119), lindane (98), malathion (75, 76), parathion (10, 21, 33, 82, 112) και diazinon (111, 112). Οι Nelson *et al.* (82), 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. Επίσης, σε πείραμα που διεξήχθη στη Μεγάλη Βρετανία φάνηκε ότι η αποδόμηση του carbofuran σε επιφανειακά δείγματα εδάφους τα οποία προήλθαν από αγροτεμάχια στα οποία δεν

είχε προηγηθεί άλλη εφαρμογή του εντομοκτόνου παρουσίαζε μια αρχική φάση υστέρησης η οποία στη συνέχεια ακολουθούνταν από ταχεία διάσπαση. Διαδοχικές εφαρμογές του εντομοκτόνου στο ίδιο έδαφος συντέλεσαν στην ταχεία διάσπαση του χωρίς μάλιστα να παρουσιαστεί η αρχική φάση υστέρησης. Αντιθέτως, η αποδόμηση του ethoprophos ήταν σχετικά αργή και δεν παρουσίασε καμιά επιτάχυνση με την επαναλαμβανόμενη χρήση του εντομοκτόνου (57). Ωστόσο, υπήρξαν και αναφορές σύμφωνα με τις οποίες το carbofuran (2, 39) όπως και το malathion (75) παρέμειναν ανεπηρέαστα από προγενέστερες εφαρμογές. Τα αντικρουόμενα αποτελέσματα αντανακλούν τις διαφορές που υπάρχουν στα ιστορικά των εδαφών, στη χρήση εντομοκτόνων που δέχθηκαν καθώς και στις καλλιεργητικές εργασίες.

Έρευνες γύρω από το φαινόμενο πραγματοποιήθηκαν και στα μυκητοκτόνα έπειτα από την αποτυχία ορισμένων να δράσουν αποτελεσματικά. Μυκητοκτόνα στα οποία παρατηρήθηκε επιτάχυνση της αποδόμησης τους είναι το benomyl (139, 140), carbendazim και dicloran (113), griseofulvin (138, 139, 141), pentachlorophenol (118) και ranodrench (117, 138). Επιπλέον, δεν υπάρχουν αναφορές που να δείχνουν ότι κάποια μυκητοκτόνα παρέμειναν ανεπηρέαστα από τις διαδοχικές εφαρμογές.

Οι παραπάνω αναφορές δείχνουν ότι ο μη ικανοποιητικός έλεγχος ζιζανίων σε ορισμένες περιπτώσεις δεν μπορεί να αποδοθεί πλέον μόνο σε ανάπτυξη ανθεκτικότητας ή σε εσφαλμένη εφαρμογή του σκευάσματος ή σε μη ευνοϊκές συνθήκες (104) αλλά θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και ο παράγοντας της επιταχυνόμενης αποδόμησης σε περιπτώσεις που ο έλεγχος των ζιζανίων αποτυγχάνει εξαιτίας των διαδοχικών εφαρμογών του ίδιου ζιζανιοκτόνου.

Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ρυθμός αποδόμησης αυξάνεται και στις περιπτώσεις που γίνεται συνεχή χρήση ζιζανιοκτόνων τα οποία ανήκουν στην ίδια οικογένεια. Στην περίπτωση όμως αυτή η αύξηση του ρυθμού αποδόμησης είναι συγκριτικά μικρότερη σε σχέση με αυτή που παρατηρείται όταν γίνεται χρήση του ίδιου ζιζανιοκτόνου.

### 2.3.2. Σημασία του φαινομένου

Ελάχιστη σημασία θα είχε δοθεί στο φαινόμενο εάν δεν είχε παρατηρηθεί σε ορισμένα θειοκαρβαμιδικά ζιζανιοκτόνα και καρβαμιδικά εντομοκτόνα. Η ευαισθησία που παρουσιάζουν ορισμένα φαινοξυοξέα όπως το 2,4-D και το MCPA στην επιτάχυνση του ρυθμού αποδόμησης τους είναι γνωστή εδώ και πολλές δεκαετίες αλλά με μικρή επίδραση στον έλεγχο των ζιζανίων, στην έρευνα αλλά και στη χρήση των ζιζανιοκτόνων αυτών. Η εντονότερη εκδήλωση του φαινομένου παρατηρήθηκε στο EPTC.

Συνήθως η επιταχυνόμενη αποδόμηση προκαλεί γρήγορη καταστροφή του ζιζανιοκτόνου. Τα αποτελέσματα του Wilson (137), αποτελούν ένδειξη της επίδρασης αυτής. Ο χρόνος ημιζωής για τα EPTC, vernolate και butylate σε εδάφη χωρίς ιστορικό εφαρμογών ήταν 22, 23 και 97 ημέρες αντίστοιχα. Οι αντίστοιχοι χρόνοι ημιζωής σε εδάφη με ιστορικό 3 ετών συνεχούς εφαρμογής βρέθηκαν να είναι 8, 11 και 9 ημέρες. Διαδοχικές εφαρμογές του metolachlor σε διάστημα 8 μηνών είχαν σαν αποτέλεσμα τη μείωση του χρόνου ημιζωής από τις 18 ημέρες στις 2,5 ημέρες στην τελευταία εφαρμογή (105). Παρομοίως, ο Audus (7, 8) έδειξε ότι για την αδρανοποίηση του 80 % του 2,4-D απαιτήθηκαν 13 ημέρες σε έδαφος χωρίς ιστορικό και μόλις 4 ημέρες σε έδαφος στο οποίο είχαν προηγηθεί και άλλες εφαρμογές.

Το κατά πόσο η μειωμένη υπολειμματικότητα ενός ζιζανιοκτόνου 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. Λαμβάνοντας υπόψη τους παράγοντες αυτούς γίνεται κατανοητό για ποιο λόγο η μειωμένη αποτελεσματικότητα ενός ζιζανιοκτόνου δεν μπορεί να αποτελεί σαφή ένδειξη για επιτάχυνση του ρυθμού αποδόμησης ενός ζιζανιοκτόνου.

Παρόλο που η επιτάχυνση της αποδόμησης ενός ζιζανιοκτόνου μπορεί μερικές φορές να επιβαρύνει το κόστος των γεωργικών εκμεταλλεύσεων λόγω του μη ικανοποιητικού ελέγχου των ζιζανίων, δεν μπορεί να παραβλεφθεί η θετική πλευρά του φαινομένου καθώς λόγω της μειωμένης υπολειμματικότητας του ζιζανιοκτόνου καθίσταται πιο αποτελεσματική η αμειψισπορά των καλλιεργειών και των ζιζανιοκτόνων ως συμπληρωματικό μέσο ελέγχου των ζιζανίων.

### 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 χρήση αναστολέων της δράσης των μικροοργανισμών (4, 6, 99), με  $\gamma$ -ακτινοβολία (60) και με θέρμανση (35, 99, 108).

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 (103), chloramben (135), MCPA (120), 2,4-D (5, 83), pyrazon (30), butylate (85, 137), EPTC (85, 86, 137) και vernolate (137).

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 (53), όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του τριγώνου της ασθένειας όπου για να προκληθεί μόλυνσή θα πρέπει να συνυπάρξουν ένας ευαίσθητος ξενιστής, παθογόνο με υψηλή γονοτυπική παθογόνο δύναμη και το κατάλληλο περιβάλλον. Δύο κοινά χαρακτηριστικά των ζιζανιοκτόνων που εμφανίζουν επιταχυνόμενη αποδόμηση είναι η ευαισθησία στην αποδόμηση από μικροοργανισμούς (8, 40, 62) και η σχετικά μικρή υπολειμματικότητα τους. Άλλα χαρακτηριστικά τα οποία πιθανόν να σχετίζονται με το φαινόμενο είναι η υψηλή υδατοδιαλυτότητα, η χαμηλή προσροφητικότητα (άρα μεγάλη βιοδιαθεσιμότητα) και ο καταβολισμός από ειδικά παραγόμενα ένζυμα (62).

Η επιτάχυνση μπορεί να παρουσιαστεί και έπειτα από την πρώτη εφαρμογή ενός ευαίσθητου ζιζανιοκτόνου. Οι Rahman *et al.* (100) αναφέρουν την επιτάχυνση της αποδόμησης του EPTC έπειτα από χρήση 1 έτους η οποία, όμως, ήταν εντονότερη μετά από χρήση 3 ετών. Συνήθως μία ή δύο προγενέστερες εφαρμογές είναι αρκετές για να προκληθεί επιτάχυνση. Ωστόσο, επιπρόσθετες εφαρμογές μπορεί να επιτείνουν το φαινόμενο. Ο Burge (13) εξέτασε 5 εδάφη, τρία από τα οποία αποδόμησαν το dalapon ταχύτατα. Στα δύο εδάφη τα οποία δεν αποδόμησαν ταχέως το σκεύασμα δεν παρατηρήθηκε αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού τους. Σε δύο από αυτά παρουσιάστηκε 100-πλάσια αύξηση του αριθμού των βακτηρίων με τη χρήση του dalapon. Τέλος, το ένα από αυτά παρουσίασε ταχεία αποδόμηση του σκευάσματος χωρίς όμως παράλληλα να παρατηρηθεί αύξηση του πληθυσμού. Οι εγκατεστημένοι

πληθυσμοί των μικροοργανισμών ήταν μεταξύ τους μερικώς διαφορετικοί και χωρίς σταθερότητα, ενώ δεν υπήρχε αναφορά για προηγούμενη χρήση του *dalapon* στα εδάφη αυτά.

Οι Eberspacher και Lingeous (28) αναφέρουν την απομόνωση 20 διαφορετικών βακτηριακών στελεχών ικανών να διασπάσουν το *pyrazon* 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 *pyrazon* χρησιμοποιώντας το ως πηγή άνθρακα και ενέργειας, τα στελέχη διέφεραν ως προς την ικανότητα τους να δρουν σε συγγενή υποστρώματα όπως *antipyridin*, *pyramidon*, *metamitron*, *clobazam* και *phenylalanine*. Ωστόσο, η παρουσία των “αποδομητών” του *pyrazon* σε εδάφη από διαφορετικές χώρες αντανάκλα τη δυνατότητα επιτάχυνσης της αποδόμησης του *pyrazon* σε ευρύτερες περιοχές.

Στη Νεμπράσκα (86, 137) σε αγροτεμάχια διαφόρων περιοχών της πολιτείας παρατηρήθηκε επιτάχυνση της αποδόμησης του EPTC, υποδηλώνοντας ότι οι συνήθειες 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 έκθεση ενός αγροτεμαχίου σε ένα ευαίσθητο ζιζανιοκτόνο αυξάνει τις πιθανότητες να προκληθεί επιτάχυνση της αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου.

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 μεταβολικών (19, 42).

Οι Spain *et al.* (116) αναφέρουν 3 οδούς μέσω των οποίων μπορεί να επιτευχθεί η προσαρμογή των μικροοργανισμών στο εδαφικό περιβάλλον: ι) βιοσύνθεση ή ενεργοποίηση ενζύμων, ιι) επιλογή νέων μεταβολικών δυνατοτήτων που παράγονται μέσω γενετικών αλλαγών και ιιι) αύξηση του αριθμού των μικροοργανισμών ικανών να μετατρέπουν το χημικό υπόστρωμα. Η τρίτη οδός εμπλουτισμού συνήθως ακολουθεί μια από τις δύο πρώτες.

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 διασπών ξενοβιοτικές 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 διασπών αγροχημικά είναι ευρέως διαδεδομένα στους μικροβιακούς πληθυσμούς του εδάφους (56).

Ο Waide (122) 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.

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 (93).

Μεταξύ των αγροχημικών για τα οποία υπάρχουν αναφορές ότι η αποδόμηση τους οφείλεται στη δράση των πλασμιδίων συμπεριλαμβάνονται τα: 2,4-D και MCPA (24, 34, 92, 94), 2,4,5-T (16, 63, 67) και parathion (110).

Παρόλο που οι μικροοργανισμοί του εδάφους πιθανόν να διαθέτουν ήδη την ικανότητα να διασπών ένα ζιζανιοκτόνο όταν έρχονται σε επαφή με αυτό, οι παραπάνω αναφορές δείχνουν ότι η ικανότητα των μικροοργανισμών να αποδομούν ένα ζιζανιοκτόνο μπορεί επίσης να ενισχυθεί κάτω από πίεση επιλογής εφόσον είναι παρόντα τα απαραίτητα στοιχεία (92, 102). Βεβαίως, η απόκτηση του DNA των

πλασμιδίων αποτελεί μια επιπλέον ικανότητα και όχι αντικατάσταση μιας ήδη υπάρχουσας ικανότητας αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων.

### 2.3.4. Φυσική συνέχιση του φαινομένου

Εύλογα τίθεται το ερώτημα για πόσο χρονικό διάστημα οι μικροοργανισμοί του εδάφους μπορούν να διατηρήσουν την ικανότητα να επιταχύνουν την αποδόμηση ενός ζιζανιοκτόνου χωρίς όμως την παρουσία αυτού. Σύμφωνα με τους Kaufman και Kearny (62) η ικανότητα αυτή μπορεί να διατηρηθεί για 1 χρόνο περίπου. Τα παραπάνω συμφωνούν και με τα αποτελέσματα των Wildung *et al.* (135) οι οποίοι αναφέρουν ότι το chloramfen αποδομήθηκε ταχύτατα όταν εφαρμόστηκε ξανά στο έδαφος 100 ημέρες μετά την αρχική εφαρμογή. Σε έρευνα που πραγματοποίησαν οι Smith και Aubin (114), 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. Οι Fryer *et al.* (37) ισχυρίζονται ότι η ικανότητα επιτάχυνσης της αποδόμησης του MCPA διατηρήθηκε για 5 χρόνια χωρίς την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου.

Σε εδάφη όπου επικρατεί ήπιο κλίμα η πλήρης εκδήλωση του φαινομένου στα θειοκαρβαμικά έδειξε να διατηρείται για 1-2 χρόνια από την τελευταία εφαρμογή και σε ορισμένες περιπτώσεις έδειξε να παρατείνεται 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 οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας και οι εναλλαγές ξηρασίας – υγρασίας.

Καθώς ο αριθμός των ζιζανιοκτόνων και των υπολοίπων αγροχημικών για τα οποία μελετήθηκε το φαινόμενο είναι περιορισμένος απαιτείται περαιτέρω έρευνα πάνω στο αντικείμενο, καθώς είναι πιθανή η ύπαρξη και άλλων σκευασμάτων που εμφανίζουν το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης. Η έρευνα είναι αναγκαία για να προσδιοριστούν τα χαρακτηριστικά των ζιζανιοκτόνων τα οποία σχετίζονται με την ευαισθησία και την ανθεκτικότητα, τα βιολογικά αίτια και οι μηχανισμοί επιτάχυνσης της αποδόμησης, οι συσχετίσεις μεταξύ εδάφους και ζιζανιοκτόνου καθώς και του περιβάλλοντος και η επίδραση της επιταχυνόμενης αποδόμησης στον έλεγχο των ζιζανίων.



### 2.3.5. Αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων της μελέτης μας

Ελάχιστες είναι οι βιβλιογραφικές αναφορές όσον αφορά την εκδήλωση του φαινομένου στα ζιζανιοκτόνα της μελέτης μας. Οι υπάρχουσες αναφορές παρατίθενται στη συνέχεια.

#### Alachlor

Οι βιβλιογραφικές αναφορές όσον αφορά την εκδήλωση του φαινομένου στο alachlor δίστανται. Οι Gray και Joo (41), σε έρευνα που πραγματοποίησαν σε ελεγχόμενες συνθήκες προσπάθησαν να εκτιμήσουν τον βαθμό στον οποίο επηρεάστηκε η αποτελεσματικότητα πολλών ζιζανιοκτόνων εδάφους από την επαναλαμβανόμενη χρήση τους. Μεταξύ των άλλων εξέτασαν 17 θειοκαρβαμιδικά από τα οποία τα 9 έδειξαν μειωμένη δραστηριότητα μετά από τη δεύτερη εφαρμογή τους. Επίσης, εξέτασαν άλλα 16 ζιζανιοκτόνα τα οποία ανήκαν σε άλλες οικογένειες και από τα οποία τα 10, μεταξύ αυτών και το alachlor, έδειξαν μειωμένη αποτελεσματικότητα στον έλεγχο των ζιζανίων έπειτα από 3 συνεχόμενες εφαρμογές. Επίσης, οι Walker και Welch (124), έδειξαν ότι σε συνθήκες εργαστηρίου το alachlor διασπάστηκε ταχύτερα σε εδάφη που είχαν δεχθεί και πρωτύτερα εφαρμογές του ζιζανιοκτόνου (4 εφαρμογές σε 12 μήνες) από ότι σε εδάφη τα οποία δεν είχαν δεχθεί άλλη εφαρμογή. Μάλιστα, η επιτάχυνση κάτω από αυτές τις συνθήκες εμφανίστηκε έπειτα από μία μόλις εφαρμογή. Ωστόσο, κατά τη διεξαγωγή του ίδιου πειράματος στον αγρό η υπολειμματικότητα του alachlor ελάχιστα επηρεάστηκε από προηγούμενες εφαρμογές. Οι Harvey και Fawcett (46) όπως και οι Dowler *et al.* (26), σε πειράματα που πραγματοποίησαν δεν κατάφεραν να δείξουν καμιά διαφορά στο ρυθμό αποδόμησης του alachlor μεταξύ εδαφών τα οποία δέχθηκαν μία εφαρμογή και εδαφών με ιστορικό συνεχών εφαρμογών 5-6 ετών.

#### Pendimethalin

Ιδιαίτερα περιορισμένη είναι η βιβλιογραφία όσον αφορά την εκδήλωση του φαινομένου στο pendimethalin. Πρόσφατα, οι Kulsrestha *et al.* (70) μελέτησαν την επίδραση της μακροχρόνιας χρήσης του pendimethalin στην υπολειμματικότητα του ζιζανιοκτόνου σε αμειψισπορά σιταριού καλαμποκιού. Το σκεύασμα εφαρμόστηκε 1 ή 2 φορές το χρόνο για 5 συνεχόμενα έτη στα ίδια εδαφικά τεμάχια. Αποτέλεσμα των εφαρμογών αυτών ήταν τα υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου να μειώνονται σταδιακά με την πάροδο των χρόνων και στο τέλος του 5<sup>ου</sup> έτους την περίοδο της συγκομιδής

να παραμένει στο έδαφος μόνο το 3 % της εφαρμοζόμενης δόσης σε σχέση με το 18 % του πρώτου χρόνου.

Ο ρυθμός αποδόμησης του pendimethalin μελετήθηκε από τους ίδιους ερευνητές και σε συνθήκες εργαστηρίου όπου και πάλι μετρήθηκε ταχύτερη η αποδόμηση σε εδάφη στα οποία είχαν πραγματοποιηθεί και άλλες εφαρμογές του σκευάσματος σε σχέση με εδάφη στα οποία δεν είχε γίνει προγενέστερα καμία άλλη εφαρμογή. Η επιτάχυνση της αποδόμησης παρατηρήθηκε μόνο στα πρώτα 0-15 cm του εδάφους γεγονός που πιθανόν να οφείλεται σε προσαρμογή των αερόβιων μικροοργανισμών στη διάσπαση του pendimethalin.

### Trifluralin

Με εξαίρεση τους Parka και Tere (90), οι οποίοι αφού συνέλεξαν εδαφικά δείγματα από αγροτεμάχια διαφόρων περιοχών έδειξαν ότι το trifluralin δεν συσσωρευόταν με την επαναλαμβανόμενη εφαρμογή αλλά παρουσίαζε μια σταθερή και συνεχή μείωση στη συγκέντρωσή του, καμιά άλλη αναφορά δεν υπήρξε ως τώρα για επιτάχυνση της αποδόμησης του trifluralin. Αντιθέτως, οι μέχρι τώρα μελέτες δείχνουν ότι η επαναλαμβανόμενη εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου στο ίδιο εδαφικό τεμάχιο έχει σαν αποτέλεσμα τη συσσώρευση του trifluralin. Αρχικά, ο Savage (106) έδειξε ότι επαναλαμβανόμενες εφαρμογές του trifluralin δεν επιτάχυναν τη διάσπαση του ζιζανιοκτόνου. Οι Solbakken *et al.* (115), έδειξαν ότι σε εδαφικά τεμάχια στα οποία είχαν πραγματοποιηθεί εφαρμογές trifluralin και τις προηγούμενες χρονιές η φυτοτοξικότητα του φαρμάκου ήταν εντονότερη σε σχέση με τα εδαφικά τεμάχια στα οποία το ζιζανιοκτόνο είχε χρησιμοποιηθεί για πρώτη φορά, ακόμη και αν τα επίπεδα των υπολειμμάτων και στις δύο περιπτώσεις ήταν περίπου τα ίδια. Το trifluralin δεν έδειξε να επηρεάζει στην πραγματικότητα των ολικό αριθμό των βακτηρίων του εδάφους. Επίσης, ακόμη και αν η εφαρμογή του trifluralin γινόταν στις συνιστώμενες δόσεις, η φυτοτοξικότητα ήταν πολύ πιθανό να εμφανιστεί την επόμενη χρονιά, κυρίως αν η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία ήταν μικρή. Τέλος, οι Jolley και Johnstone (55), βρήκαν ότι ο χρόνος ημιζωής του trifluralin σε 3 διαφορετικά εδάφη της περιοχής Βικτόρια της Αυστραλίας το χρονικό διάστημα 1985-1987 κυμάνθηκε από 100 έως 214 ημέρες σε συνθήκες αγρού. Ο χρόνος ημιζωής του trifluralin έπειτα από 9-10 χρόνια συνεχούς χρήσης έφτασε τους 8,7-10,1 μήνες σε ιλοπηλώδη εδάφη και τους 11-15 μήνες σε αργιλώδη εδάφη, γεγονός που δείχνει ότι το trifluralin διασπάται βραδύτερα έπειτα από μακροχρόνια χρήση.

## 3.ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 3.1. Ιστορικό - δειγματοληψία εδαφών και μεταχείριση δειγμάτων

Δείγματα εδάφους ελήφθησαν από αγρούς βαμβακιού της ευρύτερης περιοχής της Θεσσαλίας με διαφορετικό ιστορικό εφαρμογών trifluralin, pendimethalin ή alachlor (από 0 έως 10 έτη, ανάλογα με το ζιζανιοκτόνο), με σκοπό τη μέτρηση των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων αυτών και συνεπώς τον υπολογισμό του ρυθμού αποδόμησης και του χρόνου ημιζωής τους.

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε την άνοιξη του 2001 πριν από τη σπορά ενώ το βάθος από το οποίο ελήφθησαν τα δείγματα έφθανε περίπου τα 10 cm. Οι ιδιότητες των εδαφών φαίνονται στον Πίνακα 1.

Ακολούθησε μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο όπου έγινε προσπάθεια να προσομοιωθούν οι συνθήκες που επικρατούν στον αγρό με στόχο να ελεγχθεί αν επιταχύνεται ο ρυθμός αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων έπειτα από διαδοχικές εφαρμογές, γεγονός που θεωρείται ιδιαίτερα επιθυμητό στα πλαίσια της ολοκληρωμένης γεωργίας.

Το πείραμα περιελάμβανε 10 μεταχειρίσεις των 3 επαναλήψεων. Αναλυτικότερα για κάθε ζιζανιοκτόνο είχαμε τις εξής μεταχειρίσεις:

#### 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 και στο οποίο η πρώτη εφαρμογή trifluralin πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο (Έδαφος 5).

#### Stomp



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 και στο οποίο η πρώτη εφαρμογή pendimethalin πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο (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. Η πρώτη εφαρμογή alachlor πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο στα πλαίσια του πειράματος (Έδαφος 5).

Τα χώματα αφού ψιλοχωματίστηκαν και κοσκινίστηκαν (με κόσκινο διαμέτρου 4mm) έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι ξένες ύλες, τοποθετήθηκαν σε φυτοδοχεία (4 ή 3kg από κάθε χώμα) ανάλογα με το φαινόμενο ειδικό βάρος.

Πριν από την πρώτη εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων ελήφθησαν δείγματα έτσι ώστε να προσδιοριστεί τυχόν παρουσία υπολειμμάτων στα εδάφη.

Ακολούθησε ενσωμάτωση των ζιζανιοκτόνων της μελέτης. Τα ζιζανιοκτόνα 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 %.
- **Stomp 330 E.** Το σκεύασμα είναι υγρό γαλακτοματοποιήσιμο. Η δραστική ουσία είναι το pendimethalin σε συγκέντρωση 33 %.
- **Lasso 48 CS.** Το σκεύασμα είναι αιώρημα μικροκάψουλων. Η δραστική ουσία είναι το alachlor και υπάρχει σε συγκέντρωση 48 %.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών της μελέτης

Έδαφος	Χαρακτηριστικά					
	Άργιλος (%)	Ίλύς (%)	Άμμος (%)	Υφή	Οργ. ουσ. (%)	pH
1	26	5,9	68,1	SCL	4,2	6,70
2	16,3	6	77,7	SL	1,8	6,58
3	28	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	4	72	SCL	0,5	6,74
9	18,3	0,2	81,5	SL	1,9	7,36
10	24	9,8	66,2	SCL	2	6,14

\* Οι εδαφολογικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν 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.

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 3 ή 4kg εδάφους με βάση την επί τοις % συγκέντρωση της δραστικής ουσίας. Η ποσότητα από κάθε σκεύασμα που χρησιμοποιήθηκε ήταν: Treflan 1mL και 0,75mL, Stomp 1,2mL και 0,9mL και Lasso 1,8mL και 1,35mL για 4 και 3kg εδάφους αντίστοιχα. Για την προετοιμασία του διαλύματος λήφθηκε το 100πλάσιο κάθε συνιστώμενης ποσότητας το οποίο και τοποθετήθηκε σε ογκομετρική φιάλη των 100mL και αραιώθηκε με νερό βρύσης μέχρι τελικό όγκο 100mL. Στη συνέχεια λήφθηκε 1ml από το παρασκευασμένο διάλυμα και διαλύθηκε σε 200mL νερού για ομοιόμορφη κατανομή του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Επιπλέον, η ενσωμάτωση δεν πραγματοποιήθηκε απευθείας στα φυτοδοχεία αλλά κάθε δείγμα εδάφους χωριζόταν σε δύο μέρη και απλώνονταν 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. Έπειτα από την τοποθέτηση των δειγμάτων στα πλαστικά δοχεία ακολούθησε δειγματοληψία εδάφους. Για το σκοπό αυτό ελήφθησαν δείγματα βάρους 50 g με τη βοήθεια δειγματολήπτη από πολλαπλές θέσεις και βάθος 10 cm τα οποία και τοποθετήθηκαν σε χάρτινα σακουλάκια και αποθηκεύτηκαν στην κατάψυξη. Μετά τη δειγματοληψία προστέθηκε νερό σε ποσότητα ικανή να φέρει τα εδάφη στο ρώγο τους.

Καθόλη τη διάρκεια του πειράματος πραγματοποιούνταν μετρήσεις της θερμοκρασίας των εδαφών. Οι μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες των εδαφών στα δοχεία στη διάρκεια του πειράματος φαίνονται στον Πίνακα 2.

**Πίνακας 2.** Μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες του εδάφους των φυτοδοχείων.

Μήνας	Θερμοκρασία (°C)
Ιούνιος	22
Ιούλιος	23
Αύγουστος	23
Σεπτέμβριος	22,6
Οκτώβριος	21,8
Νοέμβριος	20,3
Δεκέμβριος	20

### 3.2. Εκχύλιση δειγμάτων

Τα χημικά αντιδραστήρια τα οποία χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της εκχύλισης των εδαφικών δειγμάτων είναι:

- **Οξικός αιθυλεστέρας** (Ethyl Acetate) υψηλής καθαρότητας (pestiscan).
- **Άνυδρο θειικό νάτριο** ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) 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 συκρατήσει. Στη συνέχεια, και εφόσον τα δείγματα είχαν ψιλοχωματιστεί και αναμιχθεί καλά, σε κωνική φιάλη των 250mL ζυγίζονταν 22g εδάφους από κάθε δείγμα και προσθέτονταν 90mL οξικού αιθυλεστέρα. Οι φιάλες, αφού πρώτα κλείνονταν ερμητικά, 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. Το εκχυλίσματα συλλέγονταν σε σφαιρικές φιάλες των 250mL και συμπυκνώνονταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα σε θερμοκρασία 35° C. Παράλληλα στα δείγματα εδάφους προσθέτονταν άλλα 80mL οξικού αιθυλεστέρα και τοποθετούνταν στον παλινδρομικό ανακινητήρα για άλλα 60min. Ακολουθούσε μια δεύτερη διήθηση της υγρής φάσης των δειγμάτων στα ίδια φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν και κατά την πρώτη εκχύλιση καθώς και ξέπλυμα των φίλτρων με άλλα 10mL οξικού αιθυλεστέρα. Τα ολικά εκχυλίσματα των εδαφικών δειγμάτων τοποθετούνταν και πάλι για συμπύκνωση στην ίδια θερμοκρασία 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 αποθηκεύονταν στην κατάψυξη έως ότου γίνει η έγχυσή τους στον αέριο χρωματογράφο.

### 3.3. Χρωματογραφική ανάλυση

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος τύπου Hewlett Packard 6890 plus εφοδιασμένος με ανιχνευτή NPD. Επιπλέον, ο χρωματογράφος ήταν εξοπλισμένος με τριχοειδή στήλη τύπου HP-35 με πάχος υμενίου 0,25 $\mu$ m και διαστάσεις 30m x 0,25mm. 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 εισαγωγή	Pulsed Splitless
Θερμοκρασία εισαγωγή	270° C
Θερμοκρασία ανιχνευτή	300° C
Ροή φέροντος Ηλίου (He)	2mL/min
Ροή Υδρογόνου (H <sub>2</sub> )	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 χρησιμοποιήθηκε πρότυπο διάλυμα 5 ουσιών alachlor, atrazine, pendimethalin, terbuthylazine και trifluralin σε συγκέντρωση 6mg/L. Το πρότυπο αυτό διάλυμα χρησιμοποιήθηκε 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 πραγματοποιήθηκε εκφράζοντας τα εμβαδά των κορυφών των ουσιών ως ποσοστά του εμβαδού της κορυφής των ουσιών στις 0 ημέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως προαναφέρθηκε, κατά τη διεξαγωγή του πειράματος στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε ενσωμάτωση των ζιζανιοκτόνων στα εδάφη των φυτοδοχείων σε δόσεις ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στη συνήθη γεωργική πρακτική και αφού είχε προηγηθεί δειγματοληψία για τη μέτρηση των αρχικών συγκεντρώσεων των ζιζανιοκτόνων στα εδάφη πριν από την ενσωμάτωσή τους. Ακολούθησε δειγματοληψία αμέσως μετά τη φόρτιση καθώς και σε τακτά χρονικά διαστήματα έως και τις 180 ημέρες έτσι ώστε να μπορεί να εκτιμηθεί η συμπεριφορά κάθε δραστικής ουσίας στο έδαφος στο διάστημα αυτό και σε συνάρτηση με τις διαδοχικές εφαρμογές.

Παρακάτω παρουσιάζονται για κάθε ζιζανιοκτόνο ξεχωριστά αναλυτικοί πίνακες και σχεδιαγράμματα σχετικά με την αποδόμηση του στο έδαφος και πάντα σε συνάρτηση με τα χρόνια εφαρμογής.

Για τη στατιστική ανάλυση των δεδομένων όλων των δειγματοληψιών έγινε χρήση της ανάλυσης παραλλακτικότητας με έναν παράγοντα (one-way ANOVA), ενώ η ελάχιστη σημαντική διαφορά (LSD) μεταξύ των μέσων όρων υπολογίσθηκε για πιθανότητα σφάλματος  $P=5\%$ .

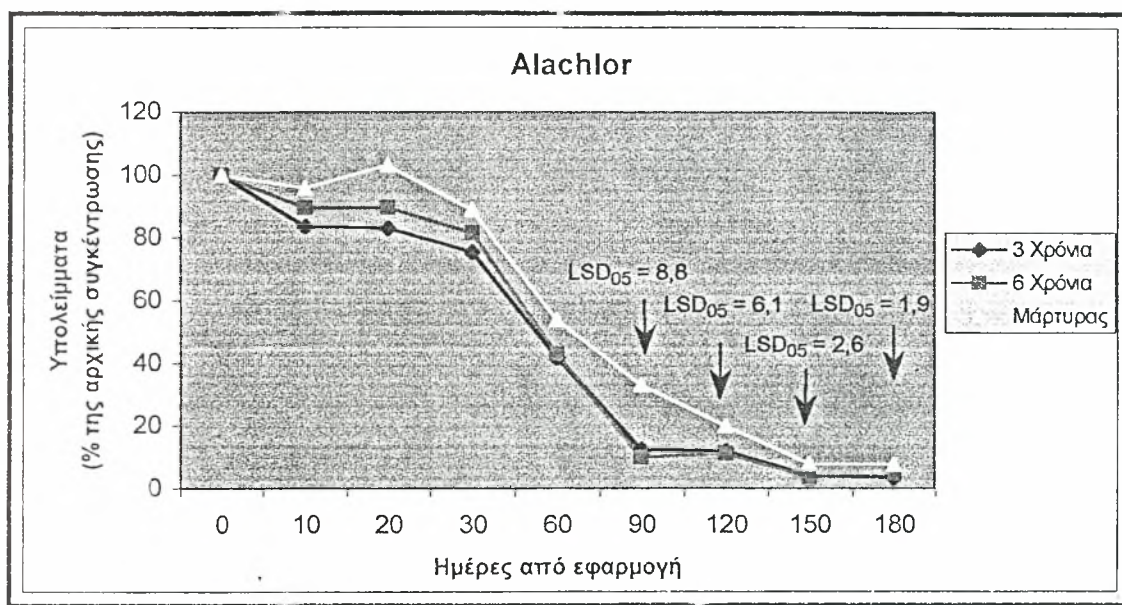
### 4.1. Alachlor

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζεται ο ρυθμός αποδόμησης  $k$  (ημέρες<sup>-1</sup>) για το alachlor σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών. Η αποδόμηση του alachlor, όπως και των άλλων 2 ζιζανιοκτόνων βρέθηκε να αποδίδεται ικανοποιητικά από εξίσωση 1<sup>ου</sup> βαθμού (με  $R^2$  που στην περίπτωση του alachlor κυμάνθηκε από 0,91 έως 0,97). Έπειτα από μετατροπή των δεδομένων σε τιμές λογαρίθμου οι εξισώσεις 1<sup>ου</sup> βαθμού που αποδίδουν την αποδόμηση των 3 μεταχειρίσεων του alachlor παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

**Πίνακας 4:** Ρυθμός αποδόμησης ( $k$ ) του alachlor σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	$k$	Εξίσωση
alachlor	1 (Μάρτυρας)	-0,0141	$y = -0,0141x + 4,7699$
	3	-0,0201	$y = -0,0201x + 4,7309$
	6	-0,0215	$y = -0,0215x + 4,7991$

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης τουalachlor εκφρασμένη ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου από τις 0 έως τις 180 ημέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου. Κατά την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων που ελήφθησαν πριν από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου δεν ανιχνεύθηκε δραστική ουσία.



Σχήμα 1: Αποδόμηση τουalachlor εκφρασμένη ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 180 ημέρες μετά από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Στον Πίνακα 5 αναφέρεται ο χρόνος ημιζωής (ημέρες) τουalachlor σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών. Ο υπολογισμός του χρόνου ημιζωής έγινε με βάση την εξίσωση:  $t_{1/2} = \ln 2/k$ , όπου  $k$  ο ρυθμός αποδόμησης.

Πίνακας 5: Ημιζωή τουalachlor σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	Ημιζωή (ημέρες)	R <sup>2</sup>
alachlor	1 (Μάρτυρας)	49	0,97
	3	34	0,94
	6	32	0,91

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από το Σχήμα 1, τους Πίνακες 4 και 5 αλλά και τον Πίνακα I του Παραρτήματος είναι ότι τοalachlor παρουσίασε μια σχετικά μικρή υπολειμματικότητα και ημιζωή στο έδαφος, το οποίο φαίνεται και από το

γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της εφαρμοζόμενης ποσότητας του ζιζανιοκτόνου και για τις 3 μεταχειρίσεις και το οποίο κυμάνθηκε από 80 έως 88,7% επί της αρχικής συγκέντρωσης αποδομήθηκε έως και τις 120 ημέρες (Σχ. 1). Τις πρώτες 30 ημέρες μετά από την ενσωμάτωση του alachlor παρατηρήθηκε μια βραδεία μείωση στο επίπεδο των υπολειμμάτων του ζιζανιοκτόνου και στις τρεις μεταχειρίσεις, στη συνέχεια όμως, και μέχρι και τις 150 ημέρες περίπου η αποδόμηση πραγματοποιήθηκε με ταχείς ρυθμούς (Σχ.1). Τις τελευταίες 30 ημέρες το επίπεδο των υπολειμμάτων και των 3 μεταχειρίσεων μεταβλήθηκε ελάχιστα. Τα επίπεδα των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 3 και 6 διαδοχικών εφαρμογών ήταν σημαντικά χαμηλότερα σε σχέση με αυτά του μάρτυρα στις δειγματοληψίες των 90, 120, 150 και 180 ημερών. Επίσης, και στις υπόλοιπες δειγματοληψίες τα επίπεδα των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 3 και 6 διαδοχικών εφαρμογών ήταν σχετικά χαμηλότερα από τα επίπεδα υπολειμμάτων του μάρτυρα.. Τα παραπάνω επιβεβαιώνονται και από τα αποτελέσματα της έρευνας των Walker και Welch (124) η οποία διεξήχθη σε συνθήκες εργαστηρίου αλλά και από τα αποτελέσματα των Gray και Joo (41). Ωστόσο, τα επίπεδα των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 3 και 6 διαδοχικών εφαρμογών δεν διέφεραν σημαντικά μεταξύ τους σε όλες τις δειγματοληψίες (Σχ.1). Ο χρόνος ημιζωής των μεταχειρίσεων 3 και 6 διαδοχικές εφαρμογές κυμάνθηκε από τις 32 έως τις 34 ημέρες σε αντίθεση με το μάρτυρα του οποίου ο χρόνος ημιζωής έφτασε τις 49 ημέρες περίπου (Πιν. 5). Ο ρυθμός αποδόμησης του μάρτυρα ( $k = -0,0141$ ) ήταν αρκετά βραδύτερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης των άλλων 2 μεταχειρίσεων, ωστόσο ο ρυθμός αποδόμησης της μεταχείρισης των 3 διαδοχικών εφαρμογών ( $k = -0,0201$ ) δεν διέφερε από αυτόν της μεταχείρισης των 6 διαδοχικών εφαρμογών ( $k = -0,0215$ ). Παρόλο που αναμένονταν βραδύτερη αποδόμηση του alachlor στη μεταχείριση των 3 διαδοχικών εφαρμογών απ' ότι στη μεταχείριση των 6 διαδοχικών εφαρμογών, η μη διαφοροποίηση στο ρυθμό αποδόμησης μεταξύ των 2 μεταχειρίσεων πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική μηχανική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων των δύο μεταχειρίσεων. Στην περίπτωση της μεταχείρισης των 3 διαδοχικών εφαρμογών η μηχανική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων ήταν αμμοπηλώδης σε αντίθεση με την αμμοαργιλοπηλώδη σύσταση των εδαφικών δειγμάτων της μεταχείρισης των 6 διαδοχικών εφαρμογών. Επομένως, στην πρώτη περίπτωση (Πιν.1, Έδαφος 9) εξαιτίας της μικρής περιεκτικότητας των εδαφών σε άργιλο (18,3 %), του υψηλού ποσοστού άμμου (81,5 %) αλλά της παντελούς έλλειψης ιλύος η συγκράτηση του ζιζανιοκτόνου στα εδαφικά

κολλοειδή ήταν περιορισμένη και συνεπώς η αποδόμηση τουalachlor ήταν ταχύτερη σε σχέση με τη δεύτερη περίπτωση (Πιν.1, Έδαφος 10) όπου η περιεκτικότητα των εδαφών σε άργιλο ήταν μεγαλύτερη (24 %), το ποσοστό άμμου ήταν αρκετά μικρότερο (66,2 %) ενώ υπήρχε και ένα σημαντικό ποσοστό ύλους (9,8 %). Τα αποτελέσματα αυτά για τοalachlor δείχνουν ότι το ζιζανιοκτόνο αυτό στις συνθήκες του πειραματισμού αυτού παρουσιάζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης μετά από επανειλημμένες προηγούμενες εφαρμογές.

#### 4.2. Pendimethalin

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται ο ρυθμός αποδόμησης  $k$  (ημέρες<sup>-1</sup>) του pendimethalin σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών καθώς και οι εξισώσεις 1<sup>ου</sup> βαθμού (με  $R^2$  που κυμάνθηκε από 0,90 έως 0,95) που αποδίδουν την αποδόμηση των 4 μεταχειρίσεων του pendimethalin.

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

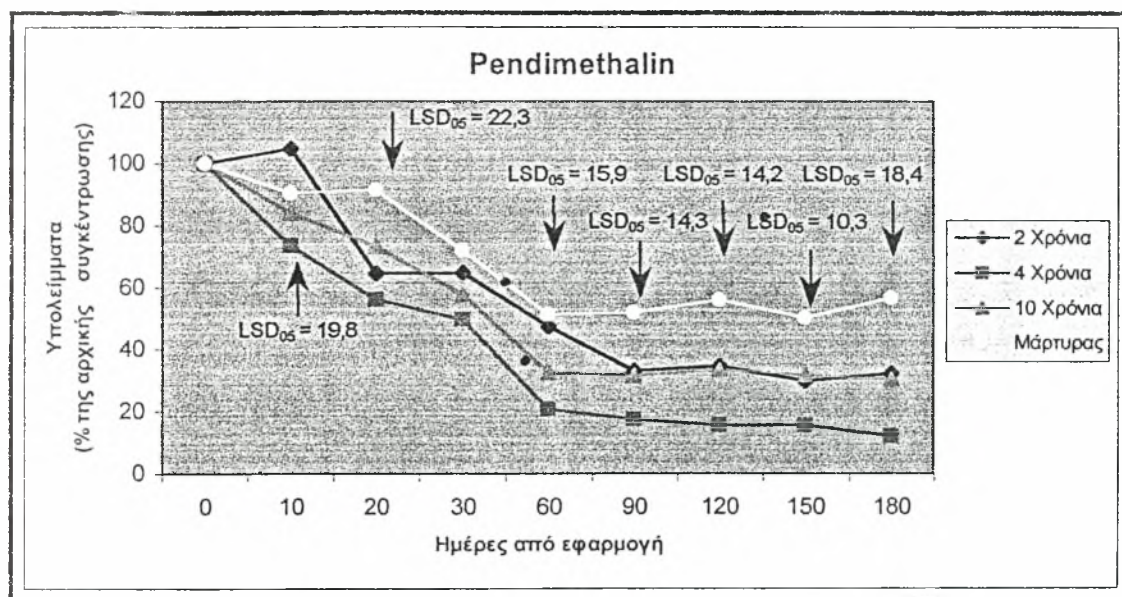
Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	$k$	Εξίσωση
pendimethalin	1 (Μάρτυρας)	-0,0084	$y = -0,0084x + 4,5686$
	2	-0,0125	$y = -0,0125x + 4,5964$
	4	-0,0200	$y = -0,0200x + 4,4903$
	10	-0,0138	$y = -0,0138x + 4,5339$

Στον Πίνακα 7 αναφέρεται ο χρόνος ημιζωής του pendimethalin σε σχέση με τον αριθμό των εφαρμογών.

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

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	Ημιζωή (ημέρες)	$R^2$
pendimethalin	1 (Μάρτυρας)	82,5	0,90
	2	55	0,93
	4	35	0,95
	10	50	0,93

Στο **Σχήμα 2** παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του pendimethalin εκφρασμένη ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης από τις 0 έως τις 180 ημέρες μετά την ενσωμάτωση. Κατά την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων που ελήφθησαν πριν από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου μικρή ποσότητα δραστικής ουσίας βρέθηκε στη μεταχείριση των 4 διαδοχικών εφαρμογών, ενώ στις υπόλοιπες μεταχειρίσεις η ποσότητα του ζιζανιοκτόνου που ανιχνεύθηκε ήταν κοντά στα όρια ανίχνευσης του αέριου χρωματογράφου.



**Σχήμα 2:** Αποδόμηση του pendimethalin εκφρασμένη ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 180 ημέρες μετά από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Όπως φαίνεται και από το **Σχήμα 2**, τους **Πίνακες 6** και **7** αλλά και τον **Πίνακα II** του Παραρτήματος το pendimethalin παρουσίασε μια μέτρια υπολειμματικότητα και ημιζωή, καθώς κατά τη διάρκεια της τελευταίας δειγματοληψίας (180 ημέρες) η συγκέντρωση του pendimethalin όλων των μεταχειρίσεων, εκτός του μάρτυρα που ήταν αρκετά υψηλή, κυμάνθηκε από 12,3 έως 32,5% επί της αρχικής συγκέντρωσης (Σχ. 2). Σε αντίθεση με το alachlor, στο pendimethalin παρατηρήθηκε γενικά μια ταχεία αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου τις πρώτες 60 ημέρες και για τις 4 μεταχειρίσεις, στη συνέχεια όμως και μέχρι την τελευταία δειγματοληψία (180 ημέρες) τα επίπεδα των υπολειμμάτων διατηρήθηκαν σχεδόν σταθερά (Σχ. 2). Τα επίπεδα των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 2, 4 και 10 διαδοχικών εφαρμογών ήταν σημαντικά χαμηλότερα από τα επίπεδα των υπολειμμάτων του

μάρτυρα από τις 90 ημέρες μέχρι και την τελευταία δειγματοληψία (180 ημέρες). Πιο αναλυτικά, για τις μεταχειρίσεις των 2, 4 και 10 διαδοχικών εφαρμογών, φάνηκε ότι το επίπεδο των υπολειμμάτων του pendimethalin έπειτα από 4 διαδοχικές εφαρμογές ήταν σημαντικά χαμηλότερο από το επίπεδο των υπολειμμάτων του pendimethalin έπειτα από 2 διαδοχικές εφαρμογές από τις 60 έως και τις 180 ημέρες. Ωστόσο, το επίπεδο των υπολειμμάτων του pendimethalin στη μεταχείριση των 4 διαδοχικών εφαρμογών, αντίθετα από ότι αναμένονταν, ήταν χαμηλότερο σε σχέση με τη μεταχείριση των 10 διαδοχικών εφαρμογών από 90 έως τις 150 ημέρες. Το επίπεδο των υπολειμμάτων του pendimethalin της μεταχείρισης των 10 διαδοχικών εφαρμογών δεν διέφερε από το επίπεδο των υπολειμμάτων του pendimethalin της μεταχείρισης των 2 διαδοχικών εφαρμογών σε όλες τις δειγματοληψίες. Η συμπεριφορά αυτή του pendimethalin στη μεταχείριση των 4 διαδοχικών εφαρμογών πιθανόν να οφείλεται στην παρουσία μικρής υπολειμματικής ποσότητας του ζιζανιοκτόνου πριν τη φόρτιση και στη διαφορετική μηχανική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων της μεταχείρισης (αμμοπηλώδη σύσταση) (Πιν. 1, Έδαφος 7) σε σχέση με τη μηχανική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων των άλλων 2 μεταχειρίσεων (αμμοαργιλοπηλώδη) (Πιν. 1, Εδάφη 6 και 8). Η διαπίστωση της μειωμένης υπολειμματικότητας του pendimethalin έρχεται σε μερική συμφωνία με τα αποτελέσματα της έρευνας των Kulsrestha *et al.*(70) η οποία διεξήχθη τόσο στον αγρό όσο και σε εργαστηριακές συνθήκες και έδειξε σταδιακή μείωση της υπολειμματικότητας του ζιζανιοκτόνου έπειτα επανειλημμένες εφαρμογές διάρκειας 5 ετών. Ο χρόνος ημιζωής (Πιν. 7) των μεταχειρίσεων των 2, 4 και 10 διαδοχικών εφαρμογών (55, 35 και 50 ημέρες αντίστοιχα) ήταν αρκετά μικρότερος από το χρόνο ημιζωής του μάρτυρα.(82,5 ημέρες). Τέλος, ο ρυθμός αποδόμησης του μάρτυρα ( $k = -0,0084$ ) ήταν αρκετά βραδύτερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης ( $k = -0,0125$ ,  $k = -0,0200$ ,  $k = -0,0138$ ) των 3 άλλων μεταχειρίσεων, με 2, 4 και 10 διαδοχικές εφαρμογές αντίστοιχα (Πιν. 6). Ο ρυθμός αποδόμησης του pendimethalin έπειτα από 2 διαδοχικές εφαρμογές ( $k = -0,0125$ ) δεν διέφερε από το ρυθμό αποδόμησης του pendimethalin έπειτα 10 διαδοχικές εφαρμογές ( $k = -0,0138$ ). Αντίθετα, ο ρυθμός αποδόμησης του pendimethalin έπειτα από 4 διαδοχικές εφαρμογές ( $k = -0,0200$ ) ήταν ταχύτερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου έπειτα από 2 και 10 διαδοχικές εφαρμογές. Αυτό, όπως προαναφέρθηκε, πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική μηχανική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων της μεταχείρισης αυτής. Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνεται ότι το pendimethalin αυτού του

πειραματισμού παρουσίασε χαρακτηριστικά το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης έπειτα από διαδοχικές εφαρμογές.

### 4.3 Trifluralin

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζεται ο ρυθμός αποδόμησης  $k$  (ημέρες<sup>-1</sup>) για το trifluralin σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών καθώς και οι εξισώσεις 1<sup>ου</sup> βαθμού (με  $R^2$  που κυμάνθηκε από 0,83 έως 0,91) που αποδίδουν την αποδόμηση των 5 μεταχειρίσεων του trifluralin.

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

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	$k$	Εξίσωση
trifluralin	1 (Μάρτυρας)	-0,0077	$y = -0,0077x + 4,8339$
	3	-0,0055	$y = -0,0055x + 4,7005$
	4	-0,0051	$y = -0,0051x + 4,7639$
	6	-0,0047	$y = -0,0047x + 4,7369$
	10	-0,0055	$y = -0,0055x + 4,8709$

Στον Πίνακα 9 αναφέρεται ο χρόνος ημιζωής του trifluralin σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

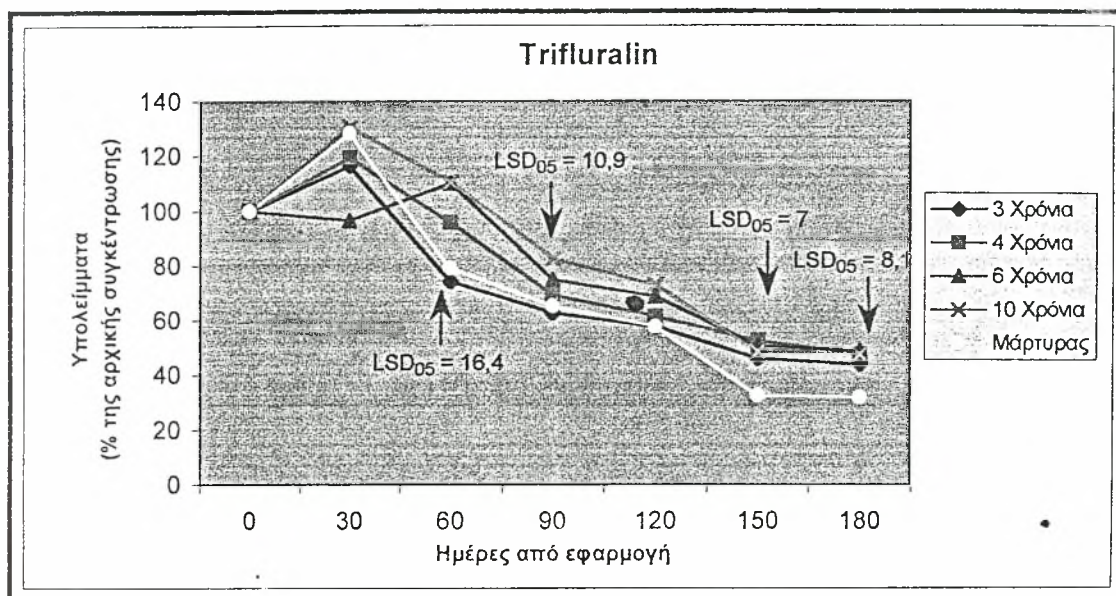
Πίνακας 9: Ημιζωή του trifluralin σε σχέση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

Ζιζανιοκτόνο	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών	Ημιζωή (ημέρες)	$R^2$
trifluralin	1 (Μάρτυρας)	90	0,90
	3	126	0,91
	4	136	0,90
	6	147	0,86
	10	126	0,83

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του trifluralin εκφρασμένη ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης από τις 0 έως τις 180 ημέρες μετά την ενσωμάτωση. Κατά την ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων που ελήφθησαν πριν από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου ανιχνεύθηκε υψηλή συγκέντρωση δραστικής ουσίας στην μεταχείριση των 3 διαδοχικών εφαρμογών, η οποία ίσως να



οφείλεται σε εφαρμογή trifluralin την ίδια χρονιά κατά την οποία διεξήχθη το πείραμα. Αρκετά σημαντική ποσότητα ζιζανιοκτόνου ανιχνεύθηκε και στην περίπτωση της μεταχείρισης των 4 διαδοχικών εφαρμογών. Στις υπόλοιπες μεταχειρίσεις οι ποσότητες που ανιχνεύθηκαν ήταν κοντά στα όρια ανίχνευσης του αέριου χρωματογράφου.



**Σχήμα 3:** 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 180 ημέρες μετά από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τους Πίνακες 8 και 9, το Σχήμα 3 αλλά και τον Πίνακα III του Παραρτήματος είναι ότι το trifluralin παρουσιάζει μια αρκετά μεγάλη υπολειμματικότητα και ημιζωή, το οποίο φαίνεται και από το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της τελευταίας δειγματοληψίας (180 ημέρες μετά την ενσωμάτωση) η συγκέντρωση του trifluralin όλων των μεταχειρίσεων κυμάνθηκε από 32 έως 48,8 % επί της αρχικής συγκέντρωσης (Σχ. 3). Για το trifluralin παρατηρήθηκε γενικά και για τις 5 μεταχειρίσεις μια φάση υστέρησης κατά την αποδόμησης του τις πρώτες 30 ημέρες μετά από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου. Ακολούθησε μια ταχεία φάση από τις 30 έως και τις 150 ημέρες μετά την ενσωμάτωση όπου παρατηρήθηκε μια ταχεία διάσπαση του ζιζανιοκτόνου, ενώ από τις 150 ημέρες έως και την τελευταία δειγματοληψία (180 ημέρες) η αποδόμηση του trifluralin πραγματοποιήθηκε με αρκετά βραδείους ρυθμούς. Το επίπεδο των υπολειμμάτων του μάρτυρα δεν διέφερε από το επίπεδο των υπολειμμάτων της μεταχείρισης των 3

διαδοχικών εφαρμογών κατά τη δειγματοληψία των 60 ημερών, αλλά το επίπεδο των υπολειμμάτων και των 2 μεταχειρίσεων ήταν σημαντικά χαμηλότερο από το επίπεδο των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 4, 6 και 10 διαδοχικών εφαρμογών. Κατά τη δειγματοληψία των 90 ημερών το επίπεδο των υπολειμμάτων του μάρτυρα (65,3%) δεν διέφερε από το επίπεδο των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 3 (62,7%) και 4 διαδοχικών εφαρμογών (69,1%) αλλά παρουσίαζε μια μικρή αλλά σημαντική διαφορά από το επίπεδο των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 6 (74,8%) και 10 διαδοχικών εφαρμογών (82,5%). Στις 2 τελευταίες δειγματοληψίες (150 και 180 ημέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου) το επίπεδο των υπολειμμάτων του μάρτυρα (32%) διέφερε σημαντικά από το επίπεδο των υπολειμμάτων των 4 άλλων μεταχειρίσεων (από 43,9 έως 48,8%). Ωστόσο, τα επίπεδα των υπολειμμάτων των μεταχειρίσεων των 3, 4, 6 και 10 διαδοχικών εφαρμογών δεν διέφεραν μεταξύ τους. Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι, σε αντίθεση με το alachlor και το pendimethalin, το επίπεδο των υπολειμμάτων του trifluralin αυξάνεται έπειτα από επανειλημμένες εφαρμογές, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στη συσσώρευση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρουν και οι Jolley και Johnstone (55), οι οποίοι βρήκαν ότι ο χρόνος ημιζωής του trifluralin σε εδάφη της Αυστραλίας αυξήθηκε έπειτα από 9-10 χρόνια συνεχούς χρήσης του ζιζανιοκτόνου. Ο χρόνος ημιζωής του μάρτυρα βρέθηκε να είναι αρκετά μικρότερος (90 ημέρες) σε σχέση με το χρόνο ημιζωής των 4 άλλων μεταχειρίσεων ο οποίος κυμάνθηκε μεταξύ 126 και 147 ημερών (Πιν. 9). Τέλος, ο ρυθμός αποδόμησης του μάρτυρα ( $k = -0,0077$ ) ήταν αρκετά ταχύτερος σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης των 4 άλλων μεταχειρίσεων ( $k = -0,0047$  έως  $k = -0,0055$ ). Οι ρυθμοί αποδόμησης των μεταχειρίσεων των 3, 4, 6 και 10 διαδοχικών εφαρμογών ( $k = -0,0055$ ,  $k = -0,0051$ ,  $k = -0,0047$  και  $k = -0,0055$  αντίστοιχα) δεν διέφεραν μεταξύ τους (Πιν. 8). Με βάση τα αποτελέσματα αυτά για το trifluralin φαίνεται ότι το ζιζανιοκτόνο αυτό δεν παρουσιάζει την ιδιότητα της επιταχυνόμενης αποδόμησης μετά από διαδοχικές εφαρμογές.

## 5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υπολειμματικότητα του alachlor μειώθηκε σημαντικά έπειτα από επανειλημμένες εφαρμογές του ζιζανιοκτόνου στον ίδιο αγρό. Ωστόσο, μεταξύ των μεταχειρίσεων των 3 και 6 διαδοχικών εφαρμογών δεν υπήρξε καμιά διαφοροποίηση όσον αφορά το ρυθμό αποδόμησης τους, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στη διαφορετική μηχανική σύσταση των εδαφικών δειγμάτων των δύο μεταχειρίσεων.

Ομοίως, στην περίπτωση του pendimethalin παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της υπολειμματικότητας του ζιζανιοκτόνου έπειτα από διαδοχικές εφαρμογές στον ίδιο αγρό, χωρίς όμως να είναι αντιστρόφως ανάλογη με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

Το trifluralin σε αντίθεση με τα άλλα δύο ζιζανιοκτόνα, παρουσίασε αυξημένη υπολειμματικότητα έπειτα από διαδοχικές εφαρμογές στο ίδιο έδαφος, κάτι που πιθανόν να οφείλεται σε συσσώρευση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Ωστόσο, η αυξημένη υπολειμματικότητα του trifluralin, δεν φάνηκε να επηρεάζεται από τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών.

Η παρούσα εργασία επιβεβαιώνει την εκδήλωση επιταχυνόμενης αποδόμησης έπειτα από επανειλημμένη εφαρμογή στον ίδιο αγρό στα δύο από τα τρία ζιζανιοκτόνα, το alachlor και το pendimethalin, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως για την αντιμετώπιση των ζιζανίων στην Ελλάδα αλλά και σε όλον τον κόσμο. Ωστόσο, εξαιτίας αυτής της ιδιότητας, για ορισμένα ζιζανιοκτόνα απαιτείται περαιτέρω έρευνα για το κατά πόσο η επιτάχυνση της αποδόμησης τους επηρεάζει την αποτελεσματικότητά τους στην αντιμετώπιση των ζιζανίων κυρίως, στην περίπτωση που η επιταχυνόμενη αποδόμηση πραγματοποιείται στις πρώτες 30-40 ημέρες.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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. **Ahrens, W.H. 1994.** *Herbicide Handbook.* Weed Science Society of America. Seventh Edition.
4. **Aly, O.M. and S.D. Faust. 1964.** Studies on the fate of 2,4-D and ester derivatives in natural surface waters. *J. Agric. Food Chem.* 12: 541-546.
5. **Audus, L.J. 1949.** Biological detoxication of 2,4-D. *Plant Soil* 2: 31-36.
6. **Audus, L.J. 1951.** The biological detoxication of hormone herbicides in soil. *Plant Soil* 3:170-192.
7. **Audus, L.J. 1960.** Microbiological breakdown of herbicides in soils. Pages 1-19 in L.J. Audus, ed. *Herbicides and the soil.* Blackwell Scientific Publications, Oxford.
8. **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.
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. **Bowman, B.T. 1990.** *Environ. Contam. Chem.* 9: 453-461.
13. **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.
14. **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.

15. 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.
16. Chatterjee, D.K., J.J. Kilbane and A.M. Chakrabarty. 1982. Biodegradation of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid in soil by a pure culture of *Pseudomonas cepacia*. Appl. Environ. Microbiol 44: 514-516.
17. Chesters, G., G.V. Sinsiman, J. Levy, B.J. Alhajjar, R.N. Fathulla and J.M. Harkin. 1989. Environmental fate of alachlor and metolachlor. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 110: 1-74.
18. Cole, M. 1976. Effect of long-term atrazine application on soil microbial activity. Weed Sci. 24: 473-476.
19. Cullimore, D.R. 1971. Interaction between herbicides and soil microorganisms. Residue Rev. 35: 65-80.
20. Curran, W.S. 2001. Persistence of herbicides in soil. Pennsylvania State University. <http://www.agronomy.psu.edu>.
21. 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.
22. 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>.
23. Doersch, R.E. and R.G. Harvey. 1979. Wild proso millet control in corn. Proc. North Cent. Weed Control Conf. 34: 58-59.
24. Don, R.H. and J.M. Pemberton. 1981. Properties of six pesticide degradation plasmids isolated from *Alcaligenes paradoxus* and *Alcaligenes eutrophus*. J. Bacteriol. 145: 681-686.
25. 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.
26. 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.
27. 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.

28. 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.
29. Edwards, D and D.D. Kaufman. 1983. Enhancement of microbial populations in EPTC and carbofuran-problem soils. Abstr. Weed Sci. Soc. Am. Page 86.
30. Engvold, K.C. and H.L. Jensen. 1969. Microbiological decomposition of the herbicide pyrazon. Soil Biol. Biochem. 1: 295-300.
31. 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.
32. 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.
33. Ferris, I.G. and E.P. Lichtenstein. 1980. Interactions between agricultural chemicals and soil microflora and their effects on the degradation of carbon-14 labeled parathion in a cranberry vaccinium-macrocarpon soil. J. Agric. Food Chem. 28: 1011-1019.
34. Fisher, P.R., J. Appleton and J.M. Pemberton. 1978. Isolation and characterization of the pesticide-degrading plasmic pJPI from *Alcaligenes paradoxus* J. Bacteriol. 135: 798-804.
35. Frank, R. and C.M. Switzer. 1969. Behaviour of pyrazon in soil. Weed Sci. 17: 323-326.
36. 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.
37. 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.
38. Gingerich, L.L. and R.L. Zimdahl. 1976. Soil persistence of isopralin and oryzalin. Weed Sci. 24: 431-434.
39. Gorder, G.W., P.A. Dahm and J.J. Tollefson. 1982. Carbofuran persistence in cornfield soils. J. Econ. Entomol. 75: 637-642.

40. 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.
41. 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.
42. Greaves, M.P., H.A. Davies, J.A.P. Marsh and G.I. Wingfield. 1975. Herbicides and soil microorganisms. CRC Crit. Rev. Microbiol. 5: 1-35.
43. 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.
44. Hager, A., C. Sprague and M. McGlamery. 2000. Factors affecting herbicide persistence. Illinois Agricultural Pest Management Handbook 2000. <http://www.ag.uiuc.edu>.
45. Harvey, R.G. 1990. Biodegradation of butylate, EPTC and extenders in previously treated soils. Weed Sci. 38: 237-242.
46. 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.
47. Helling, C.S. 1976. Dinitroaniline herbicides in soils. J. Environ. Qual. 5: 1-15.
48. Hiltbold, A.E. 1974. Persistence of pesticides in soil. Pages 203-222 in W. D. Guenzi, ed. Pesticides in soil and water. Soil Sci. Soc. Am. Inc., Madison, Wisconsin.
49. Holden, L.R. and J.A. Graham. 1992. Results of the national alachlor well water survey. Environ.Sci. Technol. 26: 935-943.
50. Hollist, R.L. and C.L. Foy. 1971. Trifluralin interactions with soil constituents. Weed Sci. 19: 11-16.
51. Horowitz, M. 1966. Breakdown of endothal in soil. Weed Res. 6: 168-171.
52. 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.
53. 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.
54. Jensen, H.L. 1964. Biologisk sonderddling af ukrudtsmidler I jordbunden, III. Endothal. Tidsskr. Planteavl 68: 553-571.

55. **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.
56. **Kamp, P.F. and A.M. Chakrabarty. 1979.** Plasmids specifying p-chlorobiphenyl degradation in bacteria. Pages 275-285 in K.N. Timmis and A. Pühler, eds. *Plasmids of Medical, Environmental and Commercial Importance.* Elsevier/North-Holland Biomedical Press, Amsterdam.
57. **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.
58. **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.
59. **Kaufman, D.D. 1964.** Microbial degradation of 2,2-dichloropropionic acid in five soils. *Can. J. Microbiol.* 10: 843-852.
60. **Kaufman, D.D. and D.F. Edwards. 1983.** Pesticide microbe interaction effects on persistence of pesticide in soil. Pages 177-182 in J. Miyamoto and P.C. Kearny, eds. *Pesticide: Chemistry – Human Welfare and the Environment.* Vol. 4 Pergamon Press, New York.
61. **Kaufman, D.D. and P.C. Kearny. 1965.** Microbial degradation of isopropyl-N-3-chlorophenylcarbamate. *J. Appl. Microbiol.* 13: 443-446.
62. **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.
63. **Kellogg, S.T., D.K. Chatterjee and A.M. Chakrabarty. 1981.** Plasmic assisted molecular breeding-new technique for enhanced biodegradation of persistent toxic chemicals. *Science* 214: 1133-1135.
64. **Kennedy, J.M. and R.E. Talbert. 1977.** Comparative persistence of dinitroaniline type herbicides on the soil surface. *Weed Sci.* 25: 373-381.
65. **Ketchersid, M.L., R.W. Bovey and M.G. Merkle. 1969.** The detection of trifluralin vapors in air. *Weed Sci.* 17: 484-485.
66. **Kidd, H. and D.R. James. 1991.** Eds. *The Agrochemicals Handbook, Third edition.* Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK.



67. Kilbane, J.J., D.K. Chatterjee and A.M. Chakrabarty. 1983. Detoxification of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid from contaminated soil by *Pseudomonas cepacia*. Appl. Environ. Microbiol. 45: 1697-1700.
68. Kirkland, K. 1967. Inactivation of MCPA in soil. Weed Res. 7: 364-367.
69. Kirkland, K. and J.D. Fryer. 1966. Pretreatment of soil with MCPA as factor affecting persistence of a subsequent application. Proc. 8<sup>th</sup> Br. Weed Control Conf. Pages 616-621.
70. 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.
71. 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.
72. Leasure, J.K. 1964. Metabolism of herbicides, the halogenated aliphatic acids. J. Agric. Food Chem. 12: 40-43.
73. Λόλας, Π.Χ. 2000. Ζιζανιολογία, Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα. Εκδόσεις Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.
74. Maier-Bode, H. and K. Härtel. 1981. Linuron and monolinuron. Residue Rev. 77: 1-364.
75. Matsumura, F. and G.M. Boush. 1966. Malathion degradation by *Trichoderma viride* and a *Pseudomonas* species. Science 153: 1278-1280.
76. Matsumura, F. and G.M. Boush. 1968. Degradation of insecticides by a soil fungus, *Trichoderma viride*. J. Econ. Entomol. 61: 610-612.
77. McClure, G.W. 1972. Degradation of phenylcarbarnates in soil by mixed suspension of IPC-adapted microorganisms. J. Environ. Qual. 1 : 177-180.
78. 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.
79. Miller, P. and P. Westra. 2001.. Herbicide behavior in soils. Colorado State University Cooperative Extension 1995-2001. <http://www.ext.colostate.edu>.
80. Moon, Y.H. and A. Walker. 1991. Brighton Crop Prot. Conf. Weeds.499-506.
81. Murdock, E.G., H.D. Skipper, D.T. Gooden and J.P. Zublena. 1984. Enhanced biodegradation of butylate and EPTC. Proc. South. Weed Sci. Soc. 37: 324.
82. 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.

83. 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.
84. 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.
85. 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.
86. 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.
87. Oregon State University. 1996. Alachlor.  
<http://ace.orst.edu/info/extonet/pips/alachlor.htm>.
88. Oregon State University. 1996. Pendimethalin.  
<http://ace.orst.edu/info/extonet/pips/pendimethalin.htm>.
89. Oregon State University. 1996. Trifluralin.  
<http://ace.orst.edu/info/extonet/pips/trifluralin.htm>.
90. Parka, S.J. and J.B. Tepe. 1969. The disappearance of trifluralin from field soils. Weed Sci. 17: 119-122.
91. Parr, J.F. and S. Smith. 1973. Degradation of trifluralin under laboratory conditions and soil anaerobiosis. Soil Sci. 115: 55-63.
92. Pemberton, J.M. 1979. Pesticide degrading plasmids: a biological answer to environmental pollution by phenoxy herbicides. Ambio 8: 202-205.
93. Pemberton, J.M. 1983. Degradative plasmids. Int. Rev. Cytol. 84:155-183.
94. Pemberton, J.M. and P.R. Fisher. 1977. 2,4-D plasmids and persistence. Nature 268: 732-733.
95. 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.
96. 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.

97. 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.
98. Raghu, K. and I.C. Mac Rae. 1966. Biodegradation of the gamma isomer of benzene hexachloride in submerged soils. *Science* 154: 263-264.
99. 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.
100. Rahman, A. G.C. Atkinson, J.A. Douglas and D.P. Sinclair. 1979. Eradicane causes problems. *New Zealand. J. Agric.* 139: 47-49.
101. Read, D.C. 1983. Enhanced microbial degradation of carbofuran and fensulfotion after repeated application to acid mineral soil. *Agric. Ecosystems Environ.* 10: 37-46.
102. Reaney, D. 1976. Extra chromosomal elements as possible agents of adaptation and development. *Bacteriol. Rev.* 40: 552-590.
103. Riepma, P. 1962. Preliminary observations on the breakdown of 3-amino-1,2,4-triazole in soil. *Weed Res.* 2: 41-50.
104. Rohde, W.A. A.W. Johnson, C.C. Dowler and N.C. Glaze. 1980. Influence of climate and cropping patterns on the efficacy of ethoprop, methyl bromide and D-MENCs for control of root knot nematodes. *J. Nematol.* 12: 33-39.
105. 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.
106. Savage, K.E. 1973. Nitratin and trifluralin persistence in soil. *Weed Sci.* 21: 285-288.
107. Savage, K.E. 1978. Persistence of several dinitroanilide herbicides as affected by soil moisture. *Weed Sci.* 26: 465-471.
108. Schuman, D.B. and R.G. Harvey. 1980. Predisposition of soils for rapid thiocarbamate herbicides breakdown. *Proc. North Cent. Weed Control Conf.* 35: 19-20.
109. Scott, H.D. and R.E. Phillips. 1972. Diffusion of selected herbicides in soil. *Proc. Soil Sci. Soc. Am.* 36: 714-719.
110. Serdar, C.M., D.T. Gibson, D.E. Munnecke and J.H. Lancaster. 1982. Plasmid insolvent in parathion hydrolysis by *Pseudomonas diminuta*. *Appl. Environ. Microbiol.* 44: 246-249.

111. **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.
112. **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.
113. **Sisler, H.D. 1984.** Biodegradation of fungicides in soil. *Abstr. Am. Chem. Soc. Pestic. Chem. Div., St. Louis, MO.*
114. **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.
115. **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.
116. **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.
117. **Spanis, W.C., D.E. Munnecke and R.A. Solberg. 1962.** Biological breakdown of two organic mercurial fungicides. *Phytopathology* 52: 455-462.
118. **Suzuki, T. 1983.** Metabolism of pentachlorophenol (PCP) by soil microorganisms. *Bull. Nat. Inst. Agric. Sci. (Japan)* 38: 69-120.
119. **Tollefson, J.J. 1984.** Insecticide degradation: experiences and implications. *Abstr. Am. Chem. Soc., Pesticide Chem. Div., St. Louis, MO.*
120. **Torstensson, N.T.L., L. Stark and B. Goransson. 1975.** The effect of repeated applications of 2,4-D and MCPA on their breakdown in soil. *Weed Res.* 15: 159-165.
121. **Vazzana, C., M. Franci and V. Vecchio. 1981.** Soil persistence, accumulation and phytotoxicity of atrazine residues. Pages 149-155 in *Proceedings EWRS Symposium on Theory and Practice of the Use of Soil-Applied herbicides*, Versailles.
122. **Waid, J.J. 1972.** The possible importance of transfer factors in the bacterial degradation of herbicides in natural ecosystems. *Residue Rev.* 44: 65-71.
123. **Walker, A. and P.A. Brown. 1985.** The relative persistence in soil of five acetanilide herbicides. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34: 143-149.

124. Walker, A. and S.J. Welch. 1991. Enhanced degradation of some soil-applied herbicides. *Weed Res.* 31: 49-57.
125. Walker, A. and S.J. Welch. 1992. Further studies of the enhanced biodegradation of some soil-applied herbicides. *Weed Res.* 32: 19-27.
126. 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.
127. Wauchope, R.D. 1978. The pesticide content of surface water draining from agricultural fields – a review. *J. Environ. Qual.* 7: 459-472.
128. 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.
129. 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.
130. Weber, J.B. 1990. Behaviour of dinitroanilide herbicides in soil. *Weed Technol.* 4: 394-406.
131. Weber, J.B., J.A. Best and W.W. Witt (A). 1974. Herbicide residues and weed species shifts on modified – soil field plots. *Weed Sci.* 22: 427-433.
132. Weber, J.B., S.B. Weed and T.W. Waldrep (B). 1974. Effect of soil constituents on herbicide activity in modified-soil field plots. *Weed Sci.* 22: 454-459.
133. Weed, D.A.J., R.S. Kanwar, C. Cambardella and T.B. Moorman. 1998. Alachlor Dissipation in Shallow Cropland Soil. *J. Environ. Qual.* 27: 767-776.
134. Whiteside, J.S. and M. Alexander. 1960. Measurement of microbiological effects of herbicides. *Weeds* 8: 204-213.
135. Wildung, R.E., G. Chesters and D.E. Armstrong. 1968. Chloramben (Amiben) degradation in soil. *Weed Res.* 8: 213-225.
136. Willis, G.H., R.C. Wander and L.M. Southwick. 1974. Degradation of trifluralin in soil suspension as related to redox potential. *J. Environ. Qual.* 3: 262-265.
137. Wilson, R.G. 1984. Accelerated degradation of thiocarbamate herbicides in soil with prior thiocarbamate exposure. *Weed Sci.* 32: 264-268.
138. Woodcock, D. 1971. Metabolism of fungicides and nematocides in soils. Pages 337-360 in A. Douglas McLaren and J. Skujins, eds. *Soil Biochemistry.* Vol. 2. Marcel Dekker, New York.

139. 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.
140. Worthing, C.R. 1974. Soil applied benomyl and carbendazim for control of tomato diseases. Annu. Rep. Glasshouse Crops Res. Inst. 1973: 68-69.
141. Wright, J.M. and J.F. Grove. 1957. The production of antibiosis in soil. V. Breakdown of griseofulvin in soil. Ann. Appl. Biol. 45: 36-43.
142. 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: 223-240.
143. Zimdahl, R.L. and S.K. Clark. 1982. Degradation of three acetanilide herbicides in soil. Weed Sci. 30: 545-548.
144. Zimdahl, R.L. and S.M. Gwynn. 1977. Soil degradation of three dinitroanilines. Weed Sci. 25: 247-251.
145. Zimdahl, R.L., P. Catizone and A.C. Butcher. 1984. Degradation of pendimethalin in soil. Weed. Sci. 32: 408-412.

# Παρόρθημα

Πίνακας Ι: Μεταβολή της επί τοις % συγκέντρωσης του *alachlor* σε εδάφη με διαφορετικό αριθμό διαδοχικών εφαρμογών για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 180 ημέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Χρόνος μέτρησης	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών			
	Μάρτυρας	3	6	Σημαντικότητα
0 ημέρες	100	100	100	NS
10 ημέρες	95,9	83,6	89,5	NS
20 ημέρες	102,9	83,0	89,5	NS
30 ημέρες	88,9	75,4	81,5	NS
60 ημέρες	53,8	41,9	42,9	NS
90 ημέρες	33,2	12,5	10,1	**
120 ημέρες	20,0	11,9	11,3	*
150 ημέρες	7,9	4,1	3,7	*
180 ημέρες	7,7	3,6	4,6	**

NS= μη σημαντικό, \*= σημαντικό για πιθανότητα σφάλματος 5%, \*\*= σημαντικό για πιθανότητα σφάλματος 1%.

Πίνακας ΙΙ: Μεταβολή της επί τοις % συγκέντρωσης του *pendimethalin* σε εδάφη με διαφορετικό αριθμό διαδοχικών εφαρμογών για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 180 ημέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Χρόνος μέτρησης	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών				
	Μάρτυρας	2	4	10	Σημαντικότητα
0 ημέρες	100	100	100	100	NS
10 ημέρες	90,6	104,8	73,5	84,2	*
20 ημέρες	91,4	64,6	56,3	73,4	*
30 ημέρες	72,0	64,9	49,7	57,7	NS
60 ημέρες	51,3	47,5	20,8	32,6	*
90 ημέρες	52,1	33,2	17,6	31,9	**
120 ημέρες	56,3	34,7	15,6	33,6	**
150 ημέρες	50,4	29,9	15,8	31,8	**
180 ημέρες	56,9	32,5	12,3	30,6	**



Πίνακας III: Μεταβολή της επί τοις % συγκέντρωσης του trifluralin σε εδάφη με διαφορετικό αριθμό διαδοχικών εφαρμογών για το χρονικό διάστημα από τις 0 έως τις 180 ημέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Χρόνος μέτρησης	Αριθμός διαδοχικών εφαρμογών					Σημ/τα
	Μάρτυρας	3	4	6	10	
0 ημέρες	100	100	100	100	100	NS
30 ημέρες	128,3	116,4	119,5	96,4	130,7	NS
60 ημέρες	79,1	74,1	95,7	109,9	110,4	**
90 ημέρες	65,3	62,7	69,1	74,8	82,5	*
120 ημέρες	57,6	57,7	61,4	68,7	73,0	NS
150 ημέρες	32,7	46,0	52,6	50,7	48,5	**
180 ημέρες	32,0	43,9	47,7	48,8	47,6	**



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000072384