

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

**Μπούντα Παρασκευή**

**Επίδραση της θερμοκρασίας, της υγρασίας εδάφους και του  
εδαφικού τύπου στην αποδόμηση των alachlor και atrazine.**

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

**ΝΕΑ ΙΩΝΙΑ ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ 2003**



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

Αριθ. Εισ.: 1069/1

Ημερ. Εισ.: 01-07-2003

Δωρεά: \_\_\_\_\_

Ταξιθετικός Κωδικός: Δ

632.95

ΜΠΟ

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

Μπούντα Παρασκευή

Επίδραση της θερμοκρασίας, της υγρασίας εδάφους και του εδαφικού  
τύπου στην αποδόμηση των alachlor και atrazine.

Εξεταστική επιτροπή

Π. Χ. Λόλας  
Καθηγητής  
Επιβλέπων

Ι. Κ. Μήτσιος  
Καθηγητής  
Μέλος

Ν. Γ. Τσιρόπουλος  
Επικ. Καθηγητής  
Μέλος

ΝΕΑ ΙΩΝΙΑ ΜΑΓΝΗΣΙΑΣ 2003

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με τη χρήση των φυτοπροστατευτικών ουσιών στις καλλιέργειες η παρουσία υπολειμμάτων στο έδαφος είναι σε πολλές περιπτώσεις ένα αναπόφευκτο φαινόμενο. Τα ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται στο έδαφος, λόγω του τρόπου εφαρμογής τους, είναι από τα πιο συχνά ανιχνεύσιμα φυτοφάρμακα στο έδαφος.

Μεταξύ των κυριότερων παραγόντων που επηρεάζουν τον ρυθμό διάσπασης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι η θερμοκρασία, η υγρασία του εδάφους και ο εδαφικός τύπος.

Μελετήθηκε σε συνθήκες εργαστηρίου η επίδραση της θερμοκρασίας, του εδαφικού τύπου και της υγρασίας εδάφους στην αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων *alachlor* και *atrazine*, δύο από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα στην Ελλάδα αλλά και σε όλο τον κόσμο. Επίσης προσδιορίστηκαν και οι μεταβολίτες της *atrazine*, *desethyl-atrazine* και *desisopropyl-atrazine*.

Χρησιμοποιήθηκαν δύο θερμοκρασίες (15°C και 30°C), δύο υγρασίες εδάφους (75% και 50% της υδατοϊκανότητας) και τρεις εδαφικοί τύποι αμμοαργιλοπηλώδες (SCL), αμμοαργιλοπηλώδες (SCL) και αμμοπηλώδες (LS) προερχόμενοι από τρεις διαφορετικές περιοχές (Βελεστίνο, Καρδίτσα, Ξάνθη, αντίστοιχα). Από τα εμπορικά σκευάσματα που χρησιμοποιήθηκαν (*Lasso 48CS* και *Atrazine Agan 50SC*) παρασκευάστηκαν υδατικά διαλύματα καθορισμένης συγκέντρωσης. Κάθε έδαφος χωρίστηκε σε δείγματα των 500g (3 επαναλήψεις) και προστέθηκε ο κατάλληλος όγκος υδατικού διαλύματος ώστε να επιτευχθούν συγκεντρώσεις φορτίσεων των δειγμάτων αντίστοιχες με αυτές των επιπέδων εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων αυτών στον αγρό. Στη συνέχεια, προστέθηκε η απαραίτητη ποσότητα νερού για να επιτευχθεί η επιθυμητή υγρασία, ίση με 75% ή 50% της υδατοϊκανότητας κάθε εδάφους. Τα υπολείμματα μετρήθηκαν με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή NPD σε δείγματα εδάφους που πάρθηκαν αμέσως πριν και μετά την εφαρμογή στις 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 και 180 μέρες.

Βρέθηκε ότι η ημιζωή στους 15°C ήταν σχεδόν διπλάσια από ότι στους 30°C και για τις δύο υγρασίες και για τα δύο ζιζανιοκτόνα.

Φαίνεται ότι η θερμοκρασία επηρέασε περισσότερο την αποδόμηση από ότι η υγρασία εδάφους και ο εδαφικός τύπος. Η επίδραση των τριών παραγόντων της μελέτης στην αποδόμηση και των δύο ζιζανιοκτόνων ακολούθησε τη σειρά

θερμοκρασία>υγρασία εδάφους>τύπος εδάφους. Η αποδόμηση και των δύο ζιζανιοκτόνων και στους τρεις εδαφικούς τύπους αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 15°C στους 30°C και με την αύξηση της υγρασίας εδάφους από το 50% στο 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Βρέθηκε λοιπόν ότι η αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων ήταν ταχύτερη στους 30°C (π.χ. *atrazine* στις 90 μέρες παρέμεινε το 1,2% της αρχικής εφαρμογής, *alachlor* στις 90 μέρες παρέμεινε το 8,2% της αρχικής εφαρμογής) από ότι στους 15°C (*atrazine* στις 90 μέρες παρέμεινε το 18,2%, *alachlor* στις 90 μέρες παρέμεινε το 35% περίπου της αρχικής εφαρμογής). Επίσης, στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρήθηκε ταχύτερη αποδόμηση των δύο ζιζανιοκτόνων στην υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας (π.χ. *atrazine* στις 90 μέρες παρέμεινε το 7,3% της αρχικής εφαρμογής) από ότι σε εκείνη του 50% της υδατοϊκανότητας (*atrazine* στις 90 μέρες παρέμεινε το 12,1% της αρχικής εφαρμογής).

Η ταχύτερη μείωση των υπολειμμάτων του *atrazine* παρατηρήθηκε στο έδαφος με τη χαμηλότερο pH. Έτσι στο έδαφος SCL (Καρδίτσα) με pH=5,5 μετά από 60 μέρες στους 30°C μετρήθηκε το 0,30% της αρχικής εφαρμογής και στους 15°C το 34,5%, ενώ στο έδαφος LS (Ξάνθη) με pH=7,0 στους 30°C το 4,1% και στους 15°C το 52,8%. Η ταχύτερη μείωση του *alachlor* μετρήθηκε στο έδαφος με το υψηλότερο ποσοστό οργανικής ουσίας. Ειδικότερα, στο έδαφος SCL (Βελεστίνο) με οργανική ουσία 2,1% μετά από 60 μέρες στους 30 °C μετρήθηκε το 6,5% της αρχικής εφαρμογής, ενώ στο έδαφος LS (Ξάνθη) με οργανική ουσία 0,3% το 14,4%. Το *atrazine* και στους τρεις εδαφικούς τύπους εδάφους, έδειξε να χρειάζεται διπλάσια έως τριπλάσιο χρόνο για το ίδιο ποσοστό μείωσης των υπολειμμάτων του σε σύγκριση με το *alachlor*.

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ

Η Μπούντα Παρασκευή γεννήθηκε στη Λάρισα στις 16 Οκτωβρίου του 1975 όπου και ζει ως σήμερα. Το 1993 ολοκλήρωσε τις σπουδές της στην Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση στο 9<sup>ο</sup> Γενικό Λύκειο Λάρισας με βαθμό απολυτηρίου 18.

Το 1994 εισήχθη με Πανελλήνιες Εξετάσεις στο Τμήμα Γεωπονίας της Σχολής Γεωτεχνικών Επιστημών του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Εκεί ακολούθησε τον τομέα της Φυτοπροστασίας. Πραγματοποίησε την πτυχιακή της διατριβή στο Εργαστήριο Ιολογίας με θέμα «Συχνότητα εμφάνισης των ιών του γένους Potyvirus και Carlavirus που προσβάλουν το σκόρδο στην Ελλάδα». Η εργασία αυτή παρουσιάστηκε στο 11<sup>ο</sup> Φυτοπαθολογικό Συνέδριο με τη μορφή πόστερ. Η πρακτική της άσκηση έλαβε χώρα στο Ινστιτούτο Χαρτογράφησης και Ταξινόμησης Εδαφών Λάρισας. Το πτυχίο του γεωπόνου το έλαβε στις 9 Νοεμβρίου 1999 με βαθμό 6,96.

Από το Δεκέμβριο του 1999 έως τον Αύγουστο του 2000 δούλεψε στο τμήμα Ποιοτικού Ελέγχου στη Διεύθυνση Γεωργικής Ανάπτυξης Λάρισας ως ελεγκτής νωπών και μεταποιημένων τροφίμων.

Τον Σεπτέμβριο του 2000 εισήχθη μετά από εξετάσεις στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην κατεύθυνση “Σύγχρονη Φυτοπροστασία”. Η Μεταπτυχιακή της Διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ζιζανιολογίας και είχε τίτλο “Επίδραση της θερμοκρασίας, της υγρασίας εδάφους και του εδαφικού τύπου στην αποδόμηση των alachlor και atrazine”. Μέρος της εργασίας αυτής, παρουσιάστηκε στο 12<sup>ο</sup> Πανελλήνιο Ζιζανιολογικό Συνέδριο.

Από τον Αύγουστο του 2001 ως τον Νοέμβριο του 2001 δούλεψε για την ΕΒΖ στο εργοστάσιο της Λάρισας σαν εκτιμητής ξένων υλών.

Από τον Απρίλιο του 2002 δουλεύει ως εκτιμητής ζημιών σε καλλιέργειες για το Υποκατάστημα ΕΛΓΑ Λάρισας.

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

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

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Ι. Μήτσιο, Διευθυντή του Εργαστηρίου Εδαφολογίας, για τις χρήσιμες διορθώσεις που έκανε και για τη διάθεση του εργαστηρίου και του προσωπικού του για τις μετρήσεις που ήταν απαραίτητες να γίνουν κατά τη διάρκεια της εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ν. Τσιρόπουλο για τη βοήθειά του στις μετρήσεις των υπολειμμάτων στο εργαστήριο, στην επεξεργασία των μετρήσεων (ποιοτική και ποσοτική ανάλυση), για τις υποδείξεις του για την αρτιότερη παρουσίαση της εργασίας και για την διάθεση του εργαστηρίου του για την πραγματοποίηση ορισμένων φάσεων της εργασίας.

Θα ήθελα ακόμα, να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Β. Ράπτη για τις χρήσιμες συμβουλές και οδηγίες του κατά την εκτέλεση της εργασίας.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου και όλους όσους με βοήθησαν με την αμέριστη συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια της εκτέλεσης της εργασίας αυτής.

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	1
<b>2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ</b>	3
2.1 Υπολειμματικότητα ζιζανιοκτόνων στο έδαφος	3
2.1.1 Υπολειμματικότητα ανιλιδών	5
2.1.2 Υπολειμματικότητα τριαζινών	6
2.2 Alachlor	6
2.2.1 Γενικά	6
2.2.2 Τύχη-Συμπεριφορά στο έδαφος	7
2.2.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην συμπεριφορά του alachlor στο έδαφος	8
2.2.4 Επίδραση της υγρασίας εδάφους στη συμπεριφορά του alachlor στο έδαφος	9
2.2.5 Επίδραση του εδαφικού τύπου στη συμπεριφορά του alachlor στο έδαφος	10
2.3 Atrazine	11
2.3.1 Γενικά	11
2.3.2 Τύχη-Συμπεριφορά στο έδαφος	11
2.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην συμπεριφορά του atrazine στο έδαφος	12
2.3.4 Επίδραση της υγρασίας εδάφους στη συμπεριφορά του atrazine στο έδαφος	13
2.3.5 Επίδραση του εδαφικού τύπου στη συμπεριφορά του atrazine στο έδαφος	13
2.4 Μεταβολίτες	14
<b>3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ</b>	16
3.1 Ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν	16
3.2 Συνθήκες πειράματος	16
3.3 Εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων	16
3.4 Δειγματοληψία	17
3.5 Χημικά αντιδραστήρια	17
3.6 Εκχύλιση	18
3.7 Χρωματογραφική ανάλυση	18



3.7.1	Πρότυπα διαλύματα	19
3.7.2	Ποιοτική ανάλυση	19
3.7.3	Ποσοτική ανάλυση	20
<b>4.</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ</b>	<b>21</b>
4.1	Alachlor	21
4.2	Atrazine	35
4.3	Μεταβολίτες	49
4.3.1	Desethyl-atrazine	49
4.3.2	Desisopropylo-atrazine	50
<b>5.</b>	<b>ΣΥΖΗΤΗΣΗ</b>	<b>51</b>
5.1	Alachlor	51
5.2	Atrazine	52
<b>6.</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	<b>54</b>
<b>7.</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	<b>55</b>
	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>	<b>58</b>

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εντατικοποίηση στην παραγωγή των γεωργικών καλλιεργειών και η επιθυμία για αύξηση των αποδόσεων και των εισοδημάτων από την παραγωγή οδήγησε στην αυξημένη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η ευρεία χρήση όμως αυτών των ουσιών είχε ως αποτέλεσμα σε αρκετές περιπτώσεις προβλήματα που έχουν σχέση τόσο με την αύξηση του κόστους παραγωγής των καλλιεργειών όσο και με την επιβάρυνση του περιβάλλοντος με ανεπιθύμητα υπολείμματα αυτών ή των μεταβολιτών τους.

Ένα μεγάλο μέρος των φυτοπροστατευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται σήμερα στη γεωργική παραγωγή είναι ζιζανιοκτόνα. Κατά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων το μεγαλύτερο μέρος αυτών καταλήγει στο έδαφος, είτε με την απευθείας εφαρμογή τους στο έδαφος, είτε έμμεσα με την ποσότητα αυτών που φεύγει από το ψεκαστικό και την έκλυση από τα φυτά. Η συμπεριφορά και ο χρόνος παραμονής ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος παρουσιάζει μεγάλο πρακτικό ενδιαφέρον. Η παρουσία υπολειμμάτων στο έδαφος, λόγω του τρόπου εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων, είναι αναπόφευκτο φαινόμενο σε πολλές περιπτώσεις με αποτέλεσμα τα υπολείμματα να επιβαρύνουν το έδαφος πέρα από την καλλιεργητική περίοδο για την οποία είναι επιθυμητή η υπολειμματικότητα του φαρμάκου. Το πρόβλημα γίνεται ακόμα πιο σύνθετο καθώς τα υπολείμματα αυτά πολλές φορές μετακινούνται με επιφανειακή απορροή ή έκλυση σε κατώτερα στρώματα και ανιχνεύονται σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Τα τελευταία χρόνια, κυρίως λόγω της εύρεσης υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στο νερό, στο έδαφος και στα τρόφιμα και λόγω της ευαισθητοποίησης του καταναλωτή, έχουν γίνει πολλές μελέτες σχετικά με τον χρόνο αποδόμησης των γεωργικών φαρμάκων και τους παράγοντες που την επηρεάζουν.

Η διάρκεια παραμονής ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος επηρεάζεται από τον συνδυασμό πολλών παραγόντων όπως είναι η δομή του εδάφους, η οργανική ουσία, το pH, η εδαφική υγρασία, οι μικροοργανισμοί του εδάφους, οι συνθήκες του περιβάλλοντος όπως η θερμοκρασία, οι βροχοπτώσεις κ.α. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος φαίνεται να είναι η θερμοκρασία, η εδαφική υγρασία και ορισμένες ιδιότητες του εδάφους (pH, οργανική ουσία, δομή). Ανάλογα με τη διαφοροποίηση αυτών των παραγόντων, διαφέρει και ο

ρυθμός διάσπασης και η κινητικότητα των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος καθώς αυτές οι ιδιότητες έχουν άμεση σχέση με τις μικροβιακές και χημικές διεργασίες του εδάφους που είναι οι κύριες αιτίες διάσπασης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος, όπως και το ισοζύγιο νερού-αέρα στο έδαφος. Επίσης, η εδαφική υγρασία και ο τύπος εδάφους επηρεάζουν άμεσα το ποσοστό του ζιζανιοκτόνου που συγκρατείται στο έδαφος και το εμποδίζει να μεταφερθεί προς τα κατώτερα στρώματα.

Δύο από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα στην Ελλάδα αλλά και σε όλο τον κόσμο είναι το alachlor και το atrazine. Έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις παρουσίας υπολειμμάτων κυρίως του atrazine στη διεθνή βιβλιογραφία, καθώς θεωρείται το δεύτερο πιο συχνά παρατηρούμενο ζιζανιοκτόνο σε υπόγεια ύδατα.

Σε αυτήν την εργασία μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, της υγρασίας εδάφους και του εδαφικού τύπου και του συνδυασμού αυτών στην υπολειμματικότητα και στον χρόνο παραμονής των alachlor και atrazine στο έδαφος. Παράλληλα έγινε έλεγχος για την ύπαρξη υπολειμμάτων των μεταβολιτών του atrazine, desethyl-atrazine και desisopropyl-atrazine, που θεωρούνται ότι έχουν την ίδια τοξικότητα με το atrazine. Τα υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων και των μεταβολιτών μετρήθηκαν με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή NPD.

## 2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

### 2.1 Υπολειμματικότητα ζιζανιοκτόνων στο έδαφος

Τα ζιζανιοκτόνα εφαρμόζονται στο έδαφος με σκοπό την διαχείριση των ζιζανίων. Η προσθήκη των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι επιθυμητή για τον έλεγχο των ζιζανίων κατά την καλλιεργητική περίοδο, αλλά δεν είναι επιθυμητή η μεγάλη παραμονή τους στο έδαφος και η επίδρασή τους στις καλλιέργειες (5).

Υπολειμματικότητα στο έδαφος ή χρόνος παραμονής στο έδαφος ενός ζιζανιοκτόνου, είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο ένα ζιζανιοκτόνο μένει βιολογικά ενεργό στο έδαφος (5). Εκφράζεται συνήθως ως χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) κάτω από φυσιολογικές συνθήκες στο εύρος που χρησιμοποιείται (16). Οτιδήποτε επηρεάζει την εξαφάνιση ή την διάσπαση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος, επηρεάζει και την υπολειμματικότητά του. Τα ζιζανιοκτόνα διαφέρουν στην ικανότητά τους να παραμένουν στο έδαφος. Οικογένειες ζιζανιοκτόνων που εμφανίζουν πιθανή παραμονή στο έδαφος είναι οι τριαζίνες, οι ουρακίλες, οι φαινυλουρίες, οι σουλφονυλουρίες, οι δινιτροανιλίνες, οι ισοξαζολιδινόνες, οι μιδαζολινόνες και κάποιοι ρυθμιστές αύξησης της οικογένειας των πυριδινών (5).

Διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν το χρόνο παραμονής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Αυτοί οι παράγοντες χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: α) εδαφικοί παράγοντες, β) κλιματικές συνθήκες και γ) οι ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου (5, 15, 16). Υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση μεταξύ των παραγόντων όλων των κατηγοριών.

#### *α) Εδαφικοί παράγοντες*

Οι εδαφικοί παράγοντες που επηρεάζουν την υπολειμματικότητα είναι η εδαφική σύσταση, η χημεία του εδάφους και η μικροβιακή δραστηριότητα (5).

Η εδαφική σύσταση είναι ένας φυσικός παράγοντας που καθορίζεται από τα ποσοστά σε άμμο, ιλύ, άργιλο και οργανική ουσία. Επηρεάζει την δραστηριότητα και την παραμονή μέσω της προσρόφησης, της έκλυσης και της απώλειας με εξάτμιση. Γενικά, σε εδάφη με υψηλό ποσοστό σε άργιλο και οργανική ουσία, έχουμε αυξημένη προσρόφηση στα κolloειδή του εδάφους και μειωμένη έκλυση και απώλεια με εξάτμιση. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την μειωμένη απορρόφηση του ζιζανιοκτόνου από το φυτό και την χαμηλή αποτελεσματικότητα του ζιζανιοκτόνου (5, 15).

Μια χημική ιδιότητα του εδάφους που επηρεάζει την υπολειμματικότητα είναι το pH του εδάφους. Οικογένειες ζιζανιοκτόνων που επηρεάζονται έντονα από αυτόν

τον παράγοντα είναι οι τριαζίνες και οι σουλφονουλουρίες. Σε εδάφη με υψηλά pH, η χημική και η μικροβιακή διάσπαση είναι συχνά πιο αργή. Πρακτικά, η χημική αποδόμηση των τριαζινών και σουλφονουλουριών μειώνεται με αύξηση του pH (>7), λιγότερη ποσότητα των ζιζανιοκτόνων δεσμεύεται στα κολλοειδή του εδάφους οπότε η υπολειμματικότητα αυξάνει και υπάρχει περισσότερη διαθέσιμη ποσότητα για τα φυτά. Σε χαμηλότερα pH (<6) η διάσπαση είναι ταχύτερη για τις τριαζίνες και τις σουλφονουλουρίες. Σε όξινα pH, ζιζανιοκτόνα όπως το atrazine, δεσμεύονται στο έδαφος και γίνονται αναποτελεσματικά για τον έλεγχο των ζιζανίων αλλά παράλληλα, διασπώνται χημικά πιο γρήγορα. Αντίθετα, σε χαμηλό pH αυξάνεται η υπολειμματικότητα κάποιων άλλων ζιζανιοκτόνων όπως τα imazaquin, imazethapyr. Καθώς το pH πέφτει κάτω από 6, τα ζιζανιοκτόνα αυτά δεσμεύονται ή προσροφούνται ισχυρά στο έδαφος. Η προσρόφηση αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την μειωμένη διάσπαση από τους μικροοργανισμούς του εδάφους, που είναι η κύρια αιτία διάσπασης αυτών των ζιζανιοκτόνων. Η προσρόφηση στο έδαφος μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα και την μακρά παραμονή του, έτσι ώστε να επηρεάσει την ανάπτυξη μιας επόμενης ευαίσθητης καλλιέργειας (5). Γενικά, ζιζανιοκτόνα που το pH τους είναι κοντά στο pH του εδάφους, δεσμεύονται ισχυρά και δεν απορρέουν ή δεν εκπλύνονται εύκολα, ενώ ζιζανιοκτόνα που το pH τους έχει διαφορά με το pH του εδάφους, δεν δεσμεύονται ισχυρά και απορρέουν ή εκπλύνονται εύκολα από το έδαφος. Επίσης τα δεύτερα είναι διαθέσιμα σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι αυτά που δεσμεύονται ισχυρά (16).

Η μικροβιακή διάσπαση είναι ίσως ο κυριότερος παράγοντας αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Το είδος των μικροοργανισμών (μύκητες, βακτήρια, πρωτόζωα, κλπ) και ο αριθμός τους καθορίζει την ταχύτητα αποσύνθεσης. Οι μικροοργανισμοί, για την άριστη ανάπτυξή τους και την επιτυχή αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων, χρειάζονται κατάλληλες συνθήκες ανάπτυξης. Παράγοντες που επηρεάζουν την δραστηριότητά τους είναι η υγρασία, η θερμοκρασία, το pH, η διαθεσιμότητα σε οξυγόνο και σε θρεπτικά στοιχεία. Συνήθως οι πιο κατάλληλες συνθήκες είναι ένα ζεστό, καλά αεριζόμενο, λιπασμένο έδαφος με ουδέτερο pH (5).

### ***β) Κλιματικές συνθήκες***

Οι κλιματικές συνθήκες που σχετίζονται με την διάσπαση των ζιζανιοκτόνων είναι η υγρασία, η θερμοκρασία και το φως. Γενικά, με συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υγρασίας, η χημική και μικροβιακή διάσπαση είναι ταχύτερη,

οπότε η διάσπαση των ζιζανιοκτόνων είναι ταχεία. Ξηρές και ψυχρές συνθήκες αυξάνουν την υπολειμματικότητα ενός ζιζανιοκτόνου. Η αποδόμηση στο έδαφος από την άλλη μεριά, δεν φαίνεται να επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το φως καθώς η φωτοδιάσπαση και η φωτόλυση είναι πολύ μικρές μετά την επαφή των ζιζανιοκτόνων με το έδαφος. Εξαίρεση μπορεί να αποτελέσουν οι Δινιτροανιλίνες (πχ trifluralin και pendimethalin) που σε συνθήκες μακράς παραμονής στην επιφάνεια του εδάφους χωρίς βροχοπτώση, μπορεί να έχουν απώλειες από την επίδραση του φωτός (5).

### **γ) Ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου**

Οι χημικές ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου που επηρεάζουν την υπολειμματικότητα είναι η υδατοδιαλυτότητα, η πίεση ατμών και η επίδραση της μοριακής σύνθεσής του από την χημική και μικροβιακή διάσπαση. Η υδατοδιαλυτότητα έχει άμεση σχέση με την έκλυση, ένα σημαντικό παράγοντα μετακίνησης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος (5). Γενικά, ένα ζιζανιοκτόνο με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα δεν παραμένει πολύ στο έδαφος (16). Βέβαια η έκλυση επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες όπως τις ιδιότητες του εδάφους, τη συχνότητα και ένταση βροχοπτώσεων, τον χρόνο εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, κ.α. Η πίεση ατμών έχει σχέση με την εξάτμιση των ζιζανιοκτόνων. Ζιζανιοκτόνα με μεγάλη πίεση ατμών μετακινούνται και εξατμίζονται γρηγορότερα από ό,τι αυτά με μικρή πίεση ατμών. Η εξάτμιση αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Η χημική δομή ενός ζιζανιοκτόνου επηρεάζει τον τρόπο με τον οποίο διασπάται αυτό στο έδαφος. Άλλα ζιζανιοκτόνα έχουν τέτοια χημική δομή που επιτρέπει τους μικροοργανισμούς να είναι ο κύριος παράγοντας αποδόμησης, ενώ άλλα έχουν τέτοια δομή όπου στην διάσπαση κύριο ρόλο παίζουν οι χημικές αντιδράσεις. Βέβαια υπάρχουν και ομάδες ζιζανιοκτόνων όπου και οι δύο τρόποι διάσπασης παίζουν εξίσου σημαντικό ρόλο (5).

#### **2.1.1 Υπολειμματικότητα ανιλιδών (χλωροακεταμίδια)**

Αυτή η οικογένεια ζιζανιοκτόνων εμφανίζει μέτρια υδατοδιαλυτότητα, χαμηλή ικανότητα δέσμευσης στην άργιλο και την οργανική ουσία και χαμηλή πίεση ατμών. Η δομή του εδάφους και η οργανική ουσία όμως παίζουν ρόλο στον υπολογισμό της δόσης εφαρμογής. Τα ποσοστά εξαέρωσης είναι σχετικά πολύ χαμηλά. Παρόλα αυτά, αν δεν υπάρχει βροχοπτώση μέσα σε 7 μέρες από την εφαρμογή, καλό είναι να γίνεται ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Η

υπολειμματικότητα στο έδαφος υπολογίζεται ότι είναι μικρότερη από 10 έως 90 μέρες. Η κύρια αιτία διάσπασης στο έδαφος είναι οι μικροοργανισμοί του εδάφους (16).

### 2.1.2 Υπολειμματικότητα τριαζινών

Τα ζιζανιοκτόνα αυτά είναι ασθενείς βάσεις, οπότε η υδατοδιαλυτότητά τους εξαρτάται από το pH του εδάφους. Η διαλυτότητά τους κυμαίνεται από χαμηλή ως μέτρια, η εξαέρωσή τους από πολύ χαμηλή ως χαμηλή και η δέσμευσή τους στο έδαφος από χαμηλή ως υψηλή. Η δέσμευση στο έδαφος είναι γενικά υψηλή σε εδάφη με χαμηλό pH. Σε εδάφη με υψηλό pH, η δέσμευση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι χαμηλή και υπάρχει πιθανότητα έκπλυσης και δυσμενών επιδράσεων σε επόμενη καλλιέργεια. Η οργανική ουσία του εδάφους και το είδος των ορυκτών της αργίλου παίζουν ρόλο στην δέσμευση των τριαζινών στο έδαφος. Οι τιμές των υπολειμμάτων των τριαζινών στο έδαφος κυμαίνονται από πολύ χαμηλά έως μέτρια. Η κύρια αιτία διάσπασης είναι οι χημικές διεργασίες οι οποίες επηρεάζονται από το pH του εδάφους. Η διάσπαση, γενικά, είναι ταχύτερη σε όξινες, παρά σε ουδέτερες ή βασικές συνθήκες (16).

## 2.2 Alachlor

### 2.2.1 Γενικά

Το alachlor ανήκει στις ανιλίδες ή αλλιώς χλωρακεταμίδια. Χρησιμοποιείται ευρέως για τον έλεγχο ετήσιων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων σε καλλιέργειες καλαμποκιού, σόγιας και αραχίδας (22).

Ο μοριακός του τύπος είναι:  $C_{14}H_{20}ClNO_2$ .

Μερικές από τις φυσικές του ιδιότητες του είναι:

**Μοριακό βάρος:** 269,77

**Υδατοδιαλυτότητα:** 242mg/L στους 25°C

**Σημείο τήξεως:** 40°C

**Πίεση ατμών:** 2,9 mPa, στους 25°C

**Συντελεστής προσρόφησης:**  $K_d = 0,54-13,47$  (1)

Ο τρόπος δράσης των ανιλιδών είναι η παρεμπόδιση μεταβολικών λειτουργιών όπως η σύνθεση λιπιδίων, πρωτεϊνών, κ.α. Το alachlor υποστηρίζεται ότι παρεμποδίζει την σύνθεση επιφανειακών λιπιδίων (1, 15). Εφαρμόζεται

προφυτρωτικά στην επιφάνεια του εδάφους. Δρα στα ευαίσθητα ζιζάνια πριν εμφανιστούν, αλλά δεν παρεμποδίζει την βλάστηση των σπόρων (1). Είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα στον κόσμο. Κυκλοφορεί με την μορφή αιωρημάτων μικροκαψουλών ή με τη μορφή γαλακτοματοποιήσιμων συμπυκνωμάτων (5). Μερικά από τα εμπορικά σκευάσματα που κυκλοφορούν στην Ελλάδα με δραστική ουσία το alachlor είναι τα: Alachlor, Alanex Lasso, Λακόρν, Φιλαχλώρ (3, 15). Σε άλλες χώρες κυκλοφορεί επίσης σε μίγματα με άλλες δραστικές ουσίες όπως οι atrazine, glyphosate, trifluralin και imazaquin και στην Ελλάδα μόνο σε μίγμα με το atrazine (3, 15, 22).

### 2.2.2 Τύχη-Συμπεριφορά στο έδαφος

Η διάσπαση του alachlor στον αγρό χαρακτηρίζεται από δύο σημεία: την γρήγορη αρχικά διάσπαση που ακολουθείται από πιο αργή στη συνέχεια και από την ευαισθησία στις συνθήκες του περιβάλλοντος όπως οι καλλιεργητικές πρακτικές, η θερμοκρασία του εδάφους και η περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό (37). Το alachlor εμφανίζει μικρή παραμονή στο έδαφος, με μέσο όρο ημιζωής σε συνθήκες αγρού 21 μέρες (1), ενώ σε ορισμένες συνθήκες αναφέρεται ημιζωή μέχρι και 8 μέρες (22). Γενικά, φαίνεται να δρα και να επηρεάζει τα ζιζάνια για 6-10 βδομάδες, ανάλογα με το έδαφος και τις καιρικές συνθήκες, ενώ θεωρείται ότι η παραμονή του στο έδαφος δεν είναι τόσο μεγάλη ώστε να επηρεάσει την καλλιέργεια της επόμενης καλλιεργητικής περιόδου (1). Προσροφάται γρήγορα στα κολλοειδή του εδάφους και παρουσιάζει μέτρια κινητικότητα σε αμμώδη και πηλώδη εδάφη και σε αυτές τις περιπτώσεις υπάρχει πιθανότητα να μεταφερθεί στα υπόγεια ύδατα (22). Η προσρόφηση επηρεάζεται θετικά από την ποσότητα της οργανικής ουσίας στο έδαφος και παρόλο που απορροφάται γρήγορα λόγω της μεγάλης χρήσης του, ανιχνεύεται συχνά στα υπόγεια ύδατα (21). Παρά τις παραπάνω εκδοχές για μετακίνηση του alachlor στα υπόγεια ύδατα, φαίνεται τελικά ότι λόγοι ανησυχίας δεν πρέπει να υπάρχουν, λόγω της ταχείας αποδόμησης και προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου από το έδαφος. Άλλωστε, αναφορές σχετικές με εύρεση υπολειμμάτων του alachlor υπάρχουν ελάχιστα (11). Η αποτελεσματικότητα στα ζιζάνια επηρεάζεται σημαντικά από την οργανική ουσία του εδάφους. Ο κύριος παράγοντας αποδόμησης του στο έδαφος είναι οι μικροοργανισμοί του εδάφους (σε ποσοστό 90%), με δεύτερο παράγοντα (σε ποσοστό 10%) την χημική υδρόλυση (6). Η προσρόφηση και η έκπλυση του alachlor φαίνεται ότι έχουν σχέση και με τη μορφή του σκευάσματος και



τη δόση εφαρμογής. Μετά από σύγκριση αιωρημάτων μικροκαψουλών και γαλακτοματοποιήσιμων συμπυκνωμάτων βρέθηκε ότι, οι μικροκάψουλες μείωσαν τη βιολογικά διαθέσιμη ποσότητά τουalachlor στο εδαφικό διάλυμα, άρα και την έκλυση του, σε σύγκριση με τα γαλακτοματοποιήσιμα συμπυκνώματα. Με αύξηση της δόσης εφαρμογής, αυξήθηκε η βιολογικά διαθέσιμη ποσότητα των δραστικών ουσιών και των δύο σκευασμάτων στο εδαφικό διάλυμα και η έκλυση (33).

### 2.2.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην συμπεριφορά τουalachlor στο έδαφος

Η θερμοκρασία φαίνεται να επηρεάζει την αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων που εφαρμόζονται στο έδαφος, καθώς αυτή επηρεάζει μεταξύ άλλων τους πληθυσμούς των μικροοργανισμών του εδάφους, το χρόνο βλάστησης των σπόρων και την εμφάνιση των φυταρίων των ζιζανίων. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, τα ζιζάνια είναι πιο ευαίσθητα στα ζιζανιοκτόνα από ότι σε υψηλότερες θερμοκρασίες καθώς καθυστερείται η εμφάνιση των ζιζανίων, οπότε η έκθεση στο ζιζανιοκτόνο είναι μεγαλύτερη. Από την άλλη μεριά, σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες αυξάνεται η αποτελεσματικότητα καθώς το φυτό βρίσκεται κάτω από συνθήκες στρες και είναι πιο ευαίσθητο (18). Η θερμοκρασία είναι δυνατόν να επηρεάσει και τον χρόνο παραμονής ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Όσο αφορά τοalachlor πολλές τέτοιες περιπτώσεις έχουν αναφερθεί. Από πειράματα βρέθηκε ότι σε εργαστηριακές συνθήκες, σε εύρος θερμοκρασίας 5 έως 25°C, με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 5°C η ημιζωή τουalachlor ελαττώνονταν κατά 1,5 έως 2 φορές (35). Πιο συγκεκριμένα, στους 25°C η ημιζωή υπολογίστηκε από 11,3 έως 24,8 μέρες, στους 5°C από 95,9 έως 279,6 μέρες και στους 15°C από 15,7 έως 83,1 μέρες. Σε συνθήκες αγρού, με πείραμα που πραγματοποιήθηκε από Σεπτέμβριο έως Ιούλιο του επόμενου έτους, η ημιζωή βρέθηκε από 20 έως 60 μέρες. Η αποδόμηση τουalachlor ακολουθούσε εξίσωση κινητικής πρώτης τάξης (35). Σε πειράματα που έγιναν με τα ζιζανιοκτόνα isoproturon, propyzamide καιalachlor σε αμμώδες έδαφος με διάφορες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας βρέθηκε ότι, η θερμοκρασία επηρέασε την συμπεριφορά και των τριών ζιζανιοκτόνων (13). Όσο αφορά τοalachlor, η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C, αύξησε την αποδόμησή του κατά 3,16 φορές. Και σε αυτήν την περίπτωση, η αποδόμηση εκφράστηκε ικανοποιητικά με εξίσωση κινητικής πρώτου βαθμού (13). Σε εργαστηριακά πειράματα επίσης, που έγιναν πάνω σε τρεις ανλίδες (alachlor, metolachlor και propachlor), βρέθηκε ότι η διάσπαση τουalachlor

σε θερμοκρασία 30°C ήταν γρηγορότερη από ότι σε θερμοκρασία 10 και 20°C, ενώ μεταξύ των 10 και 20°C δεν υπήρχαν διαφορές στην ταχύτητα διάσπασης (39). Σε πειράματα που έγιναν στο Πανεπιστήμιο της Θεσσαλίας με σκοπό την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, της υγρασίας και του εδαφικού τύπου στην αποδόμηση του alachlor βρέθηκε ότι η ημιζωή και των δύο ζιζανιοκτόνων επηρεάστηκε περισσότερο από την θερμοκρασία και λιγότερο από την υγρασία και τον εδαφικό τύπο. Ο ρυθμός μεταβολής των υπολειμμάτων ήταν σημαντικά μεγαλύτερος σε θερμοκρασία 30°C από ότι σε θερμοκρασία 15°C, ανεξάρτητα από την υγρασία και τον εδαφικό τύπο (26).

#### **2.2.4 Επίδραση της υγρασίας εδάφους στην συμπεριφορά του alachlor στο έδαφος**

Η υγρασία του εδάφους, όπως βρέθηκε και αναφέρεται στην βιβλιογραφία, επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό αποδόμησης ενός ζιζανιοκτόνου με διάφορους τρόπους. Σε εργαστηριακά πειράματα που έγιναν σε εδάφη από περιοχές του Κολοράντο χρησιμοποιώντας διάφορες συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας, βρέθηκε ότι ο ρυθμός αποδόμησης και η ημιζωή του alachlor ήταν μεγαλύτερος με υγρασία 50% και 80% της υδατοϊκανότητας του εδάφους (19 μέρες ημιζωή) από ότι με 20% της υδατοϊκανότητας του εδάφους (43 μέρες ημιζωή) (39). Σε πειράματα αγρού που έγιναν με 4 ζιζανιοκτόνα μεταξύ αυτών και το alachlor, παρατηρήθηκε ότι σε συνθήκες υψηλής εδαφικής υγρασίας και υψηλών θερμοκρασιών η αποδόμηση ήταν ταχύτερη, με ημιζωή 7,3 μέρες. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε από τους ερευνητές όχι μόνο στη γρήγορη αποδόμηση, αλλά πιθανόν και στην έκπλυση του ζιζανιοκτόνου στα βαθύτερα στρώματα (19). Ερευνητές έκαναν πειράματα, στο εργαστήριο, για την αξιολόγηση της επίδρασης της τυποποίησης του ζιζανιοκτόνου στην ημιζωή του σε τρεις υγρασίες (25%, 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους), σταθερή θερμοκρασία 25°C και έδαφος αργιλοπηλώδες. Τα πειράματα αυτά έδειξαν ότι τα σκευάσματα μικροκαψουλών είχαν μεγαλύτερη ημιζωή από ότι τα άλλα σκευάσματα (20). Για παράδειγμα, σε υγρασία 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η ημιζωή των σκευασμάτων μικροκαψουλών ήταν πάνω από 56 μέρες, ενώ τα άλλα σκευάσματα όπως βρέξιμες σκόνες, κλπ είχαν ημιζωή από 5 έως 13 μέρες .

### 2.2.5 Επίδραση του εδαφικού τύπου στην συμπεριφορά τουalachlor στο έδαφος

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, τοalachlor προσροφάται γρήγορα στα κολλοειδή του εδάφους και έχει μέτρια κινητικότητα σε αμμώδη και πηλώδη εδάφη. Ο σπουδαιότερος παράγοντας που επηρεάζει τη δράση του στο έδαφος είναι η οργανική ουσία (6). Βρέθηκε να έχει μέτριο χρόνο παραμονής στο έδαφος και τα επίπεδα συγκέντρωσης ήταν μικρότερα σε βαριά αργιλώδη εδάφη από ότι σε αργιλοπηλώδη εδάφη. Στη Νότια Ντακότα, από μελέτες που έγιναν σε δείγματα εδάφους που πάρθηκαν από τον αγρό για τη προσρόφηση και αποδόμηση τουalachlor βρέθηκε ότι, σε ύλοαργιλοπηλώδες έδαφος η προσρόφηση του ήταν δεκατρείς φορές μεγαλύτερη από ότι σε αμμώδη εδάφη (4). Από πειράματα που έγιναν από τους Jurado-Exposito και Walker στοalachlor και σε άλλα δύο ζιζανιοκτόνα φαίνεται ότι η αποδόμηση τουalachlor είναι πιο γρήγορη με αύξηση του pH (13). Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στο ότι τότε έχουμε πιθανότατα πιο έντονη μικροβιακή αποδόμηση που όπως αναφέρθηκε, είναι ο κύριος παράγοντας αποδόμησης τουalachlor στο έδαφος. Το ίδιο υποστηρίζει και ο Walker (1987) σε άλλη εργασία του (34). Εργαστηριακά πειράματα που έγιναν σε δύο εδάφη από διαφορετικές περιοχές του Κολοράντο, ένα αργιλοπηλώδες και ένα αμμοπηλώδες, έδειξαν ότι ο ρυθμός διάσπασης ήταν ταχύτερος στο αργιλοπηλώδες έδαφος από ότι στο αμμοπηλώδες (39). Το γεγονός αυτό αποδόθηκε στο ότι η κατακράτηση του νερού στην άργιλο ήταν μεγαλύτερη, άρα η εδαφική υγρασία μεγαλύτερη, οπότε και το ποσοστό της μικροβιακής δραστηριότητας ήταν μεγαλύτερο. Αυτό συνεπάγεται γρηγορότερη αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου (39). Πειράματα που έγιναν για την αξιολόγηση της απορρόφησης και της έκπλυσης 9 ζιζανιοκτόνων σε εδάφη της Βραζιλίας που χαρακτηρίζονται τροπικά, τοalachlor χαρακτηρίστηκε ως ένα από τα ζιζανιοκτόνα που προσροφούνται πιο γρήγορα στο έδαφος και δεν εκπλύνεται εύκολα (21). Στη επιφάνεια του εδάφους τοalachlor φαίνεται ότι αποικοδομείται ταχύτερα από ότι στο υπέδαφος. Πειράματα έδειξαν ότι, η ημιζωή τουalachlor σε αργιλοπηλώδες έδαφος ήταν 31 μέρες σε βάθος εδάφους 0-15 cm, ενώ υπολογίστηκε σε 63 μέρες σε βάθος 60-75 cm (32).

## 2.3 Atrazine

### 2.3.1 Γενικά

Το atrazine ανήκει στις τριαζίνες. Είναι εκλεκτικό προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο σε καλαμπόκι, σόργο, ζαχαροκάλαμο και άλλες καλλιέργειες (23).

Ο **μοριακός του τύπος** είναι:  $C_8H_{14}ClN_5$ .

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

**Μοριακό βάρος:** 215,69

**Υδατοδιαλυτότητα:** 28 mg/L στους 20°C

**Σημείο τήξεως:** 176°C

**Πίεση ατμών:** 0,04 mPa στους 20°C

**Συντελεστής προσρόφησης:**  $K_d = 0,2-2,46$  (2)

Καταπολεμά αγρωστωδή και πλατύφυλλα ζιζάνια. Χρησιμοποιείται επίσης σαν μη εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο σε μη καλλιεργούμενες εκτάσεις (23). Δρα σαν αναστολέας της φωτοσύνθεσης καθώς παρεμποδίζει την μεταφορά  $e^-$  (2, 15). Κυκλοφορεί σε πολλές μορφές όπως βρέξιμη σκόνη, αιωρήματα, βρέξιμοι κόκκοι κ.α. (23). Στην Ελλάδα κυκλοφορεί με τα εμπορικά ονόματα: Atrin, Atrazine Agan, Atrazol, Gesartim, Ατραχλώρ. Κυκλοφορεί, επίσης, σε μίγματα με άλλες δραστικές ουσίες όπως ταalachlor, aminotriazole, simazine, bendazone, pyridate (3, 15). Έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις ανθεκτικότητας ζιζανίων (23).

### 2.3.2 Τύχη-Συμπεριφορά στο έδαφος

Το atrazine παρουσιάζει μεγάλη παραμονή στο έδαφος, αφού εμφανίζει μέσο όρο ημιζωής από 60 έως 100 μέρες σε κάποιες περιπτώσεις. Εμφανίζει μέτρια έως υψηλή κινητικότητα σε εδάφη με λίγη άργιλο και οργανική ουσία, επειδή δεν προσροφάται ισχυρά στα κολλοειδή του εδάφους. Η κινητικότητα στο έδαφος εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους, την κατεργασία του εδάφους και τις καιρικές συνθήκες. Θεωρείτε ότι γενικά οι τριαζίνες απορροφούνται έντονα από το έδαφος και ότι η απορρόφησή τους σχετίζεται με τη ποσότητα του εδάφους σε οργανική ουσία και πηλό (21). Εμφανίζει μεγάλη περίοδο ημιζωής και υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να μετακινηθεί προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους. Η μεταφορά του στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους περιορίζει την διάσπασή του, με αποτέλεσμα να οδηγείται στα υπόγεια ύδατα παρά την μέτρια υδατοδιαλυτότητά του.

Ο κυριότερος παράγοντας αποδόμησής του είναι η χημική υδρόλυση και ακολουθεί η διάσπαση από τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Η υδρόλυση είναι πιο γρήγορη σε όξινα και βασικά εδάφη και πιο αργή σε ουδέτερα (23). Η προσθήκη οργανικής ουσίας βοηθά στην επιτάχυνση της υδρόλυσης (23). Σε ξηρές συνθήκες και σε χαμηλές θερμοκρασίες και υψηλό pH, το atrazine μπορεί να παραμείνει στο έδαφος πάνω από ένα χρόνο, γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τις καλλιέργειες της επόμενης καλλιεργητικής περιόδου (2).

### 2.3.3 Επίδραση της θερμοκρασίας στην συμπεριφορά του atrazine στο έδαφος

Από πειράματα που έγιναν σε συνθήκες εργαστηρίου, σε εδάφη από διάφορα μέρη της Πορτογαλίας βρέθηκε ότι, με αύξηση της θερμοκρασίας μειώνονταν η ημιζωή του atrazine. Έτσι, η ημιζωή μεταβάλλονταν από 25 μέρες στους 30°C σε 65 μέρες στους 10°C, ενώ γενικά, η αποδόμηση επηρεάστηκε περισσότερο από τη θερμοκρασία σε αμμώδες έδαφος από ότι σε αργιλώδες (27). Στην ίδια εργασία αναφέρεται επίσης ότι, είναι δυνατόν να έχουμε δύο ή και τρεις φορές αύξηση της ημιζωής με μείωση της θερμοκρασίας κατά 10°C. Σε εδάφη της Νότιας Ευρώπης, έχει παρατηρηθεί ότι η αποδόμηση τον χειμώνα είναι τέσσερις με πέντε φορές πιο αργή από ότι το καλοκαίρι, ενώ την άνοιξη και το φθινόπωρο επικρατεί μια ενδιάμεση κατάσταση. Σε περιοχές όπου το έδαφος μένει μόνιμα παγωμένο για αρκετούς μήνες, όπως πχ σε περιοχές του Καναδά, δεν παρατηρείται αποδόμηση κατά τη διάρκεια του χειμώνα, παρατηρείται μόνο κατά τους επτά με οχτώ πιο ζεστούς μήνες του έτους (34). Σε πειράματα που έγιναν σε εργαστηριακές συνθήκες και συνθήκες αγρού βρέθηκε ότι, σε εργαστηριακές συνθήκες, σε εύρος θερμοκρασίας από 5 έως 35°C και υγρασία 100% της υδατοϊκανότητας, η ημιζωή κυμαίνονταν από 407 έως 23 μέρες (7). Σε συνθήκες αγρού, η ημιζωή ήταν κατά μέσο όρο 36 μέρες. Σε αυτήν την εργασία αναφέρεται επίσης ότι, από τους 5°C έως τους 15°C, μεγαλύτερη επίδραση στην αποδόμηση είχαν οι διαφοροποιήσεις της θερμοκρασίας, ενώ από τους 15 έως τους 35°C, με μείωση της υγρασίας, παρατηρήθηκε αύξηση του atrazine στα υπολείμματα. Στην ίδια εργασία, με τη βοήθεια μαθηματικού μοντέλου υπολογίστηκε ότι, για θερμοκρασία κάτω από 10°C, ανεξαρτήτως υγρασίας, η ημιζωή του atrazine ήταν πάνω από 90 μέρες, ενώ η ημιζωή ήταν κάτω από 30 μέρες μόνο για θερμοκρασία πάνω από 28°C και υγρασία πάνω από 40% της υδατοϊκανότητας (7). Η θερμοκρασία δρα συχνά σε συνδυασμό με την υγρασία.

### **2.3.4 Επίδραση της υγρασίας εδάφους στην συμπεριφορά του atrazine στο έδαφος**

Η επίδραση της υγρασίας του εδάφους στην διάσπαση του atrazine έχει απασχολήσει τους ερευνητές. Η διάσπαση του atrazine φαίνεται να είναι μεγαλύτερη όσο αυξάνεται η υγρασία εδάφους. Ο Walker (1987) αναφέρει ότι, αυτή η διαφοροποίηση της διάσπασης ανάλογα με τα επίπεδα της εδαφικής υγρασίας, φαίνεται να είναι πιο πολύπλοκη από την αντίδραση στις διαφοροποιήσεις της θερμοκρασίας (34). Σε πειράματα που έγιναν σε εργαστηριακές συνθήκες σε εδάφη από περιοχές της Πορτογαλίας βρέθηκε ότι, σε θερμοκρασία 10°C και υγρασία 20% της υδατοϊκανότητας του εδάφους η ημιζωή του ζιζανιοκτόνου ήταν 70 μέρες, ενώ σε θερμοκρασία 10°C και υγρασία 60% της υδατοϊκανότητας του εδάφους η ημιζωή του ζιζανιοκτόνου ήταν 58 μέρες (27). Σε άλλα πειράματα που έγιναν από ερευνητές στον Καναδά βρέθηκε ότι, σε αργιλοπηλώδες έδαφος, σε θερμοκρασίες 25°C και 35°C και σε υγρασία 70% και 100% της υδατοϊκανότητας του εδάφους η διάσπαση ήταν μεγαλύτερη από ότι σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους (31). Πειράματα που έγιναν με το atrazine και το metolachlor, με σκοπό την μελέτη της κατανομής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος ανάλογα με τις καλλιεργητικές πρακτικές βρέθηκε ότι, η ημιζωή του atrazine κυμάνθηκε από 31 έως 66 μέρες χωρίς να επηρεαστεί από τον τρόπο καλλιέργειας του εδάφους. Η κατανομή του alachlor βρέθηκε ότι μεγάλωνε τις χρονιές με ξηρές συνθήκες όπου η υγρασία του εδάφους ήταν χαμηλή. Το ποσό του atrazine που βρέθηκε ένα χρόνο μετά την εφαρμογή ήταν 6-9% της αρχικής ποσότητας εφαρμογής (10). Σε πειράματα που έγιναν για τον υπολογισμό της ημιζωής και το ρυθμό διάσπασης του atrazine σε υγρό έδαφος με αναερόβιες συνθήκες σε θερμοκρασία 24°C, η ημιζωή βρέθηκε 38 μέρες. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι ακόμα και κάτω από τις δύσκολες αυτές συνθήκες που συναντάμε στα πολύ υγρά εδάφη, το atrazine μπορεί να αποικοδομηθεί (30).

### **2.3.5 Επίδραση του εδαφικού τύπου στην συμπεριφορά του atrazine στο έδαφος**

Ο κυριότερος παράγοντας του εδάφους που επηρεάζει την συμπεριφορά του atrazine στο έδαφος είναι το pH. Έτσι σε εδάφη με  $pH > 6$  δεν προσροφάται ισχυρά στα κolloειδή του εδάφους, έχει μεγάλη ημιζωή και παρουσιάζει μεγάλη κινητικότητα στο έδαφος. Σε εδάφη με χαμηλή τιμή pH, από την άλλη μεριά, ευνοείται η διάσπαση του atrazine (27, 34). Σε πειράματα που έγιναν στις ΗΠΑ

βρέθηκε ότι, η ημιζωή του atrazine σε περιοχή της Γεωργίας σε έδαφος με pH 6,8 ήταν 39 μέρες, ενώ σε περιοχή της Μινεσότα σε έδαφος με pH 7,9 ήταν 261 μέρες (12). Σε άλλο πείραμα που έγινε σε εργαστηριακές συνθήκες όπου μελετήθηκε η επίδραση του εδαφικού τύπου στην αποδόμηση του atrazine και έγινε σύγκριση διάφορων εδαφικών τύπων, αναφέρεται ότι η ημιζωή ήταν μικρότερη σε αμμώδη εδάφη, πιο μεγάλη σε αμμοαργιλώδη εδάφη, ακόμα πιο μεγάλη σε πηλώδη εδάφη και μεγαλύτερη σε αργιλώδη εδάφη (27). Από άλλα πειράματα που έγιναν σε 36 διαφορετικά εδάφη σπαρμένα με καλαμπόκι που διέφεραν ως προς το ιστορικό εφαρμογής, το pH, τον τύπο της οργανικής και της ανόργανης λίπανσης, βρέθηκε ότι η ημιζωή σε περισσότερα από το 60% των δειγμάτων ήταν μικρότερη από 10 μέρες. Το γεγονός αυτό συνδυάζονταν με υψηλές τιμές pH, την επαναλαμβανόμενη χρήση ζιζανιοκτόνου και χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία (25). Σε πειράματα που έγιναν σχετικά με την κινητικότητα του atrazine σε δύο αμμώδη εδάφη με διαφορετική όμως ποσότητα οργανικού άνθρακα και άργιλου βρέθηκε ότι, στο έδαφος με το λιγότερο οργανικό άνθρακα και άργιλο η κινητικότητα ήταν μεγαλύτερη. Αυτό οφείλεται στην μικρότερη ικανότητα συγκράτησης νερού, στη μικρότερη προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων και την υψηλότερη υδραυλική αγωγιμότητα (38). Από πειράματα που έγιναν σε τροπικά εδάφη στην Βραζιλία για την αξιολόγηση της απορρόφησης 9 ζιζανιοκτόνων στο έδαφος (των alachlor, atrazine, dicamba, hexazinone, imazethapyr, metsulfuron-methyl, nicosulfuron, simazine και sulfometuron-methyl), το atrazine ήταν το ζιζανιοκτόνο το οποίο απορροφήθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό από το έδαφος σε σχέση με τα άλλα (21).

## 2.4 Μεταβολίτες

Έχουν βρεθεί τουλάχιστον έντεκα μεταβολίτες, προϊόντα διάσπασης, του atrazine. Δύο από αυτά, το desethyl-atrazine και το desisopropyl-atrazine θεωρούνται παρόμοιας συμπεριφοράς με το atrazine, όσο αφορά την τοξικολογία. Η προσρόφηση-εκρόφηση των atrazine, desethyl-atrazine, desisopropyl-atrazine, hydroxyatrazine και metolachlor μελετήθηκε σε δύο περιοχές της Βιρτζίνια, η μία με λεπτόκοκκα, πηλώδη, πυριτικά εδάφη και η άλλη με αργιλώδη εδάφη. Εφαρμόστηκαν τέσσερις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων. Η σειρά προσρόφησης ήταν hydroxyatrazine > atrazine > metolachlor > desisopropyl-atrazine > desethyl-atrazine. Η μελέτη έδειξε ότι ο τύπος του εδάφους και η αρχική

συγκέντρωση δεν είχαν σημαντική επίδραση στο ποσοστό της εκρόφησης των ζιζανιοκτόνων και των παραγώγων τους. Το ποσοστό που εκροφήθηκε σαν ποσοστό του συνολικού προσροφόμενου (μέσος όρος και για τους δύο τύπους εδαφών και τις τέσσερις συγκεντρώσεις), ήταν 60% για το desethyl-atrazine, 43% για το atrazine, 40% για το metolachlor, 37% για το desisopropylo-atrazine, ενώ μόνο για το hydroxyatrazine υπήρχε διαφορά (31% στη μία περιοχή και 17% στην άλλη). Σ' αυτά τα εδάφη, η τάση των hydroxyatrazine και desisopropylo-atrazine να εκπλύνονται θα είναι μικρότερη από αυτή του atrazine, ενώ η τάση του desethyl-atrazine να εκπλύνεται θα είναι μεγαλύτερη. Οι ιδιότητες προσρόφησης και εκρόφησης των atrazine και metolachlor είναι παρόμοιες γιατί έχουν το ίδιο περίπου ποσοστό εκρόφησης (28). Σε πείραμα αγρού σε καλαμπόκι στο Κάνσας, βρέθηκε ότι ενώ η ποσότητα του atrazine που εφαρμόστηκε στο έδαφος μειώνονταν με το χρόνο. Σε διάστημα 120 ημερών που πάρθηκαν δείγματα, η ποσότητα του desethylatrazine αυξανόταν σταθερά έως το διάστημα των 120 ημερών (9). Σε άλλα πειράματα που έγιναν στον Καναδά, βρέθηκε ποσότητα των desethyl-atrazine και desisopropylo-atrazine σε εδάφη που δεν αποστειρώθηκαν πριν την χρήση τους στο πείραμα, με μεγαλύτερο ποσοστό εύρεσης αυτών στα αμμώδη εδάφη, στη συνέχεια στα πηλώδη και σε χαμηλότερο ποσοστό στα αργιλώδη (31). Άλλες μελέτες που έγιναν στον Καναδά έδειξαν ότι, η συγκέντρωση του desethyl-atrazine αυξάνει κατά την καλλιεργητική περίοδο, με την μεγαλύτερη συγκέντρωση να ανιχνεύεται κατά την περίοδο συγκομιδής και τις χρονιές όπου το atrazine διασκορπίζονταν γρηγορότερα. Ένα χρόνο μετά την εφαρμογή, το desethyl-atrazine υπολογίστηκε περίπου στο 12% των εναπομενόντων προϊόντων της τριαζίνης (10). Άλλα πειράματα που έγιναν για τον υπολογισμό της ημιζωής, τον έλεγχο του ρυθμού αποδόμησης και την ύπαρξη μεταβολικών προϊόντων του atrazine σε υγρό έδαφος με αναερόβιες συνθήκες έδειξαν την ύπαρξη desethyl-atrazine στο έδαφος και την ύπαρξη desethylsatriazine και desisopropylo-atrazine στην υγρή φάση που βρίσκονταν πάνω από το έδαφος. Οι συγκεντρώσεις των μεταβολιτών αυτών στην υγρή φάση αυξάνονταν τις πρώτες 25 μέρες και μετά έδειξαν μείωση (30).



### 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

#### 3.1 Ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν

1. alachlor. Χρησιμοποιήθηκε το σκεύασμα Lasso 48 CS, το οποίο είναι αιώρημα μικροκαψουλών και η περιεκτικότητα της δραστικής ουσίας στο σκεύασμα είναι 48% (β/ο).

2. atrazine. Χρησιμοποιήθηκε το σκεύασμα Atrazine Agan 50 SC, το οποίο είναι υγρό αιωρηματοποιήσιμο και η περιεκτικότητα της δραστικής ουσίας είναι 50% (β/ο).

#### 3.2 Συνθήκες πειράματος

Για την μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας, της υγρασίας και του εδαφικού τύπου στην αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων alachlor και atrazine, επιλέχθηκαν δύο θερμοκρασίες 15°C και 30°C, δύο υγρασίες εδάφους που αντιστοιχούσαν στο 50% και στο 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και τρεις τύποι εδάφους, SCL, SCL και LS από τρεις διαφορετικές περιοχές, Βελεστίνο, Καρδίτσα και Ξάνθη, αντίστοιχα. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ζιζανιολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Η ανάλυση του εδάφους έγινε στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος (26). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται μερικές από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών που χρησιμοποιήθηκαν.

**Πιν. 1** Μερικές φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών(26).

Περιοχή	Τύπος εδάφους	Άμμος %	Άργιλος %	Λύς %	Οργανική ουσία %	pH (1:1)
Βελεστίνο	SCL	48,8	33,8	17,3	2,1	7,7
Καρδίτσα	SCL	64,8	22,0	13,2	0,9	5,5
Ξάνθη	LS	83,2	11,3	5,5	0,3	7,0

#### 3.3 Εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων

Χρησιμοποιήθηκαν φυτοδοχεία 12x8cm όπου τοποθετήθηκαν 500g χώματος από το οποίο προηγουμένως είχαν αφαιρεθεί οι ξένες ύλες. Οι ποσότητες των ζιζανιοκτόνων που εφαρμόστηκαν ήταν ανάλογες με αυτές που εφαρμόζονται στον αγρό. Τα σκευάσματα που χρησιμοποιήθηκαν, όπως αναφέρθηκε στο 3.1, ήταν για το

alachlor το Lasso 48 CS και για το atrazine το Atrazine Agan 50SC. Σε κάθε φυτοδοχείο προστέθηκαν 2,3 mg/kg δραστικής ουσίας alachlor και 1,5 mg/kg δραστικής ουσίας atrazine. Αρχικά, παρασκευάστηκαν πυκνά διαλύματα των παραπάνω ζιζανιοκτόνων με συγκεντρώσεις, 2,3mg/L για το alachlor και 1,5mg/L για το atrazine. Από κάθε πυκνό διάλυμα πάρθηκε η ποσότητα που αντιστοιχούσε για κάθε φυτοδοχείο (1mL), αραιώθηκε έως όγκο 25 mL και ενσωματώθηκε στο έδαφος. Η ενσωμάτωση έγινε ως εξής: αφού απλώθηκε το χώμα πάνω σε πλαστικό δίσκο έγινε η εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου. Έπειτα, κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε πλαστική σακούλα όπου αναδεύτηκε πολύ καλά έτσι ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη κατανομή του ζιζανιοκτόνου σε όλη τη μάζα του εδάφους. Κατόπιν, το χώμα τοποθετήθηκε στα φυτοδοχεία και προστέθηκε σε κάθε ένα από αυτά ποσότητα νερού έως ότου φτάσει η υγρασία στα επιθυμητά επίπεδα. Μετά, τα φυτοδοχεία τοποθετήθηκαν σε θαλάμους, όπου είχε ρυθμιστεί η θερμοκρασία στους  $15^{\circ}\text{C} \pm 2$  και  $30^{\circ}\text{C} \pm 2$ . Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, τα φυτοδοχεία ζυγίζονταν και προσθέτονταν το νερό που χρειαζόνταν για να διατηρείται η υγρασία στα επιθυμητά επίπεδα (50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους). Κάθε επέμβαση είχε τρεις επαναλήψεις.

### 3.4 Δειγματοληψία

Η μέτρηση των επιπέδων της συγκέντρωσης κάθε ζιζανιοκτόνου έγινε σε δείγματα του εδάφους, τα οποία πάρθηκαν πριν την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων και μετά την εφαρμογή στις 0, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 και 180 μέρες. Κάθε φορά λαμβάνονταν 27g εδάφους από κάθε φυτοδοχείο, το οποίο αφού απλώνονταν και στέγνωσε σε θερμοκρασία δωματίου, συλλέγονταν και αποθηκεύονταν στην κατάψυξη, κάθε ένα ξεχωριστά, μέσα σε χάρτινα σακουλάκια, στους  $-20^{\circ}\text{C}$ , μέχρι να γίνει η εκχύλιση τους.

### 3.5 Χημικά αντιδραστήρια

1. Οξικός αιθυλεστέρας (Ethyl acetate) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan).
2. Άνυδρο θειικό νάτριο ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) για την κατακράτηση της υγρασίας του εκχυλίσματος.
3. Ακετόνη υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan).

### 3.6 Εκχύλιση

Η εκχύλιση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Χημείας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος. Η εκχύλιση γίνονταν σύμφωνα με την παρακάτω διαδικασία: Σε κωνική φιάλη των 250mL τοποθετούνταν 22gr εδάφους, προσθέτονταν 90mL οξικού αιθυλεστέρα και στη συνέχεια ακολουθούσε ανακίνηση για 12 ώρες σε παλινδρομικό ανακινητήρα και έπειτα τα μίγματα αφήνονταν να ηρεμήσουν. Ακολουθούσε διήθηση της υπερκείμενης φάσης σε φίλτρο Whatman No 1, που περιείχε μικρή ποσότητα άνυδρου θειικού νατρίου για κατακράτηση της υγρασίας. Το φίλτρο ξεπλένονταν μία φορά με 10mL οξικό αιθυλεστέρα και το διήθημα συλλέγονταν σε σφαιρική φιάλη. Στη συνέχεια γίνονταν δεύτερη εκχύλιση των δειγμάτων με 90mL οξικού αιθυλεστέρα, ανακίνηση για 60min και στη συνέχεια διήθηση όπως παραπάνω. Το συνολικό διήθημα συμπυκνώνονταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα στους 37°C μέχρι λίγο πριν το ξηρό. Το συμπύκνωμα παραλαμβάνονταν με οξικό αιθυλεστέρα σε ογκομετρικές φιάλες, έως τελικό όγκο 2mL και τοποθετούνταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας για έγχυση στον χρωματογράφο. Η διατήρηση των φιαλιδίων γίνονταν στην κατάψυξη στους -20°C μέχρι την έγχυση των δειγμάτων στον χρωματογράφο και την μέτρηση των υπολειμμάτων.

### 3.7 Χρωματογραφική ανάλυση

Για την χρωματογραφική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας (GC). Ο αέριος χρωματογράφος ήταν τύπου Hewlett Packard 6890 plus με ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (NPD) και εφοδιασμένος με τριχοειδής στήλη τύπου HP-35 με πάχος υμενίου 0,25μm και διαστάσεις 30m X 0,25mm. Η έγχυση γινόταν με μικροσύριγγα με το χέρι (2μL). Οι χρωματογραφικές συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις φαίνονται στον Πίνακα 2.

**Πιν.2 Χρωματογραφικές συνθήκες.**

Χρωματογραφικές παράμετροι	Ανιχνευτής NPD
Έγχυση	Με το χέρι
Ρύθμιση εισαγωγέα	Splitless
Θερμοκρασία εισαγωγέα	240 °C
Θερμοκρασία ανιχνευτή	300 °C
Ροή φέροντος αερίου (He)	2 mL/min

Ροή υδρογόνου (H <sub>2</sub> )	3,1 mL/min
Ροή αέρα	60 mL/min
Ροή αζώτου	5 mL/min
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα	60 °C (1 min), 10 °C/min μέχρι τους 190 °C, 5 °C/min μέχρι τους 240 °C, 20 °C/min μέχρι τους 280 °C

Για τον προσδιορισμό των επιπέδων των υπολειμμάτων ακολουθήθηκε η μέθοδος των Sanchez-Brunete et al με μερικές τροποποιήσεις (28).

### 3.6.1 Πρότυπα διαλύματα

Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα των ουσιών alachlor και atrazine για τις μετρήσεις των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων. Αρχικά παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα 1000mg/L για κάθε ουσία και από αυτά παρασκευάστηκε μεικτό διάλυμα (και με τις δύο ουσίες) 40mg/L. Σε 10mL αυτού του διαλύματος προστέθηκε ποσότητα 1mL συγκέντρωσης 40mg/L από τους δύο μεταβολίτες και παρασκευάστηκε μεικτό διάλυμα των δύο ουσιών και των δύο μεταβολιτών. Στη συνέχεια με διαδοχικές αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα εργασίας συγκέντρωσης 0,50, 1,0, 2,0, 4,0, 6,0, 10, 20mg/L των ουσιών. Αυτά τα διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση του σήματος των ανιχνευτών στον αέριο χρωματογράφο.

### 3.5.2 Ποιοτική ανάλυση

Σαν κριτήριο ανίχνευσης των ουσιών στα διάφορα δείγματα χρησιμοποιήθηκε 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. Οι χρόνοι κατακράτησης για το alachlor είναι 20,17min, για το atrazine 18,4min, για το desethyl-atrazine 17,4min και για το desisopropyl-atrazine 17,6min.

### 3.5.2 Ποσοτική ανάλυση

Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος του εξωτερικού προτύπου. Σύμφωνα μ' αυτή τη μέθοδο έγινε χάραξη της καμπύλης αναφοράς για κάθε συστατικό μετά από χρωματογραφική ανάλυση προτύπων διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης. Στη συνέχεια στα άγνωστα διαλύματα και με βάση τις καμπύλες αναφοράς, υπολογίζονταν οι συγκεντρώσεις των ουσιών. Το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) για το alachlor ήταν 0,01mg/kg ξηρού εδάφους, για το atrazine 0,04mg/kg ξηρού εδάφους και για τους δύο μεταβολίτες 0,02mg/kg ξηρού εδάφους.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Παρακάτω παρουσιάζονται ξεχωριστά για κάθε ζιζανιοκτόνο πίνακες και σχεδιαγράμματα που απεικονίζουν την αποικοδόμησή τους στο έδαφος. Η αποικοδόμηση και των δύο ζιζανιοκτόνων αποδίδεται ικανοποιητικά από εξίσωση 1<sup>ου</sup> βαθμού. Η εξίσωση έχει την μορφή  $y=ax + b$ , όπου  $y$  ο λογάριθμος της συγκέντρωσης  $\ln C$ , όπου  $a$  ο ρυθμός αποδόμησης  $k$  και  $x$  ο χρόνος από την μέρα εφαρμογής. Ο υπολογισμός της ημιζωής έγινε με βάση την εξίσωση  $t_{1/2} = \ln 2/k$ , όπου  $t_{1/2}$  ο χρόνος ημιζωής και  $k$  ο ρυθμός αποδόμησης. Ο ρυθμός αποδόμησης που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ημιζωής, υπολογίστηκε από τη μέρα 0 έως τις μέρες όπου υπήρχε σταθεροποίηση της εξίσωσης έτσι ώστε η ημιζωή να πλησιάζει στις πραγματικές τιμές, όπως φάνηκε από τα πραγματικά αποτελέσματα.

### 4.1 Alachlor

#### α) Ημιζωή

Η ημιζωή του alachlor για τις θερμοκρασίες 15°C και 30°C, τις υγρασίες 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και τους τρεις εδαφικούς τύπους (SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, LS από την περιοχή της Ξάνθης), υπολογίστηκε μετά την μέτρηση των υπολειμμάτων για το χρονικό διάστημα από 0 έως 90 μέρες από την εφαρμογή. Η ημιζωή του alachlor, με βάση τη θερμοκρασία και χωρίς να ληφθεί υπόψη ο εδαφικός τύπος, κυμάνθηκε από 6,5 έως 16 μέρες στους 30°C και από 26 έως 58 μέρες στους 15°C (Πίνακας 3).

Στους 15°C η μεγαλύτερη ημιζωή, 43 και 49 μέρες για υγρασία 50 και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα, παρατηρήθηκε στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης. Η μικρότερη ημιζωή, 29 και 28 μέρες για υγρασία 50 και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα, παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου. Ενδιάμεση ημιζωή παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, 58 και 26 μέρες για υγρασία 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα.

Στους 30°C η μικρότερη ημιζωή, 6,5 και 7,0 μέρες για υγρασία 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα, παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου. Η ημιζωή στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας ήταν 16 και 13 μέρες για υγρασία 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα και στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης ήταν 11 και 16

μέρες για υγρασία 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα. Μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και LS από την περιοχή της Ξάνθης δεν φαίνεται να υπάρχει μεγάλη διαφορά στο χρόνο ημιζωής του ζιζανιοκτόνου.

**Πίν.3** Ημιζωή του *alachlor* σε τρεις εδαφικούς τύπους σε σχέση με την θερμοκρασία αέρος και την υγρασία εδάφους.

Θερμοκρασία, °C	Υγρασία, % υδατοϊκανότητας	Περιοχή-Τύπος εδάφους	Ημιζωή Μέρες
15	75	Βελεστίνο-SCL	28
15	50	Βελεστίνο-SCL	29
15	75	Καρδίτσα-SCL	26
15	50	Καρδίτσα-SCL	58
15	75	Ξάνθη-LS	49
15	50	Ξάνθη-LS	43
30	75	Βελεστίνο-SCL	6,5
30	50	Βελεστίνο-SCL	7,0
30	75	Καρδίτσα-SCL	13
30	50	Καρδίτσα-SCL	16
30	75	Ξάνθη-LS	16
30	50	Ξάνθη-LS	11

Γενικά, η ημιζωή του *alachlor* στους 30°C ήταν περίπου 2 έως 3 φορές μικρότερη σε σχέση με εκείνη στους 15°C. Αντίθετα, η διαφορά στην ημιζωή μεταξύ υγρασίας 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και για τις δύο θερμοκρασίες ήταν μικρή (π.χ. για το έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, στη θερμοκρασία των 30°C η ημιζωή ήταν 16 και 13 μέρες για υγρασία 50% και 75% της υδατοϊκανότητας, αντίστοιχα). Στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου δεν φαίνεται να υπήρξε διαφορά στην ημιζωή μεταξύ της υγρασίας 50% και 75% της υδατοϊκανότητας (29 και 28 μέρες στους 15°C και 6,5 και 7,0 μέρες στους 30°C).

Η ημιζωή φαίνεται να ήταν μικρότερη σε όλες τις περιπτώσεις στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, το οποίο αξίζει να σημειωθεί ότι ήταν το έδαφος με το μεγαλύτερο ποσοστό σε οργανική ουσία και άργιλο όπως και αυτό με το υψηλότερο pH. Τα άλλα δύο εδάφη δεν έδειξαν να έχουν σταθερή συμπεριφορά,

καθώς στους 30°C είχαν παρόμοια συμπεριφορά, ενώ στους 15°C το έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας είναι αυτό που παρουσίασε μικρότερη ημιζωή.

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στην ημιζωή τουalachlor ήταν πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με εκείνη της υγρασίας εδάφους και του εδαφικού τύπου.

### β) Ρυθμός αποδόμησης

Στον Πίνακα 4 φαίνεται ο ρυθμός αποδόμησης ( $k$ ), η μαθηματική εξίσωση και ο συντελεστής συσχέτισης,  $R^2$ , τουalachlor που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ημιζωής του ζιζανιοκτόνου. Σε όλες τις συνθήκες του πειράματος την αποικοδόμηση του ζιζανιοκτόνου απέδωσε ικανοποιητικά η εξίσωση 1<sup>ου</sup> βαθμού.

**Πιν. 4** Ρυθμός αποδόμησης ( $k$ ), μαθηματική εξίσωση και συντελεστής συσχέτισης ( $R^2$ ) τουalachlor σε σχέση με την θερμοκρασία, την υγρασία και τον εδαφικό τύπο.

Θερμ/σια °C	Υγρασία %	Εδαφικός Τύπος-Περιοχή	$k$	Εξίσωση	$R^2$
30	75	SCL-Βελεστίνο	-0,1079	$y=-0,1079x + 4,5309$	0,98
30	50	SCL-Βελεστίνο	-0,0988	$y=-0,0988x + 4,5269$	0,98
15	75	SCL-Βελεστίνο	-0,0253	$y=-0,0253x + 4,6018$	0,99
15	50	SCL-Βελεστίνο	-0,0241	$y=-0,0241x + 4,6192$	0,99
30	75	SCL-Καρδίτσα	-0,0614	$y=-0,0614x + 4,7483$	0,96
30	50	SCL-Καρδίτσα	-0,0435	$y=-0,0435x + 4,7103$	0,86
15	75	SCL-Καρδίτσα	-0,0267	$y=-0,0267x + 4,7992$	0,71
15	50	SCL-Καρδίτσα	-0,0120	$y=-0,0120x + 4,8687$	0,64
30	75	LS-Ξάνθη	-0,0456	$y=-0,0456x + 4,5352$	0,93
30	50	LS-Ξάνθη	-0,0445	$y=-0,0445x + 4,3849$	0,83
15	75	LS-Ξάνθη	-0,0140	$y=-0,0140x + 4,579$	0,90
15	50	LS-Ξάνθη	-0,0163	$y=-0,0163x + 4,5346$	0,64

Εξετάζοντας του συντελεστές συσχέτισης,  $R^2$ , των εξισώσεων που φαίνονται στον Πίνακα 4, βγαίνει το συμπέρασμα ότι οι εξισώσεις περιγράφουν ικανοποιητικά την αποδόμηση τουalachlor. Στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, φαίνεται ότι στη θερμοκρασία των 30°C, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν σχεδόν ο ίδιος



για τις δύο υγρασίες ( $k=-0,1079$  για υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και  $k=-0,0988$  για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους), ενώ στην θερμοκρασία των 15°C, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν λίγο μεγαλύτερος στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0253$  για υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και  $k=-0,0241$  για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους). Αντίθετα, συγκρίνοντας τις δύο θερμοκρασίες φαίνεται ότι ο ρυθμός αποδόμησης ήταν πολύ ταχύτερος στην θερμοκρασία των 30°C. Έτσι, στη θερμοκρασία των 30°C ο ρυθμός αποδόμησης είναι ίσος με  $k=-0,1079$  και  $k=-0,0988$  για υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα, ενώ στη θερμοκρασία των 15°C οι ρυθμοί αποδόμησης είναι  $k=-0,0253$  και  $k=-0,0241$  για υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα.

Στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0514$  για θερμοκρασία 30°C και  $k=-0,0267$  για θερμοκρασία 15°C) από ότι στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0435$  για θερμοκρασία 30°C και  $k=-0,012$  για θερμοκρασία 15°C), ενώ συγκρίνοντας τις δύο θερμοκρασίες φαίνεται ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος στη θερμοκρασία των 30°C ( $k=-0,0614$  για υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και  $k=-0,0435$  για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) από ότι στη θερμοκρασία των 15°C ( $k=-0,0267$  και  $k=-0,012$  για υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα).

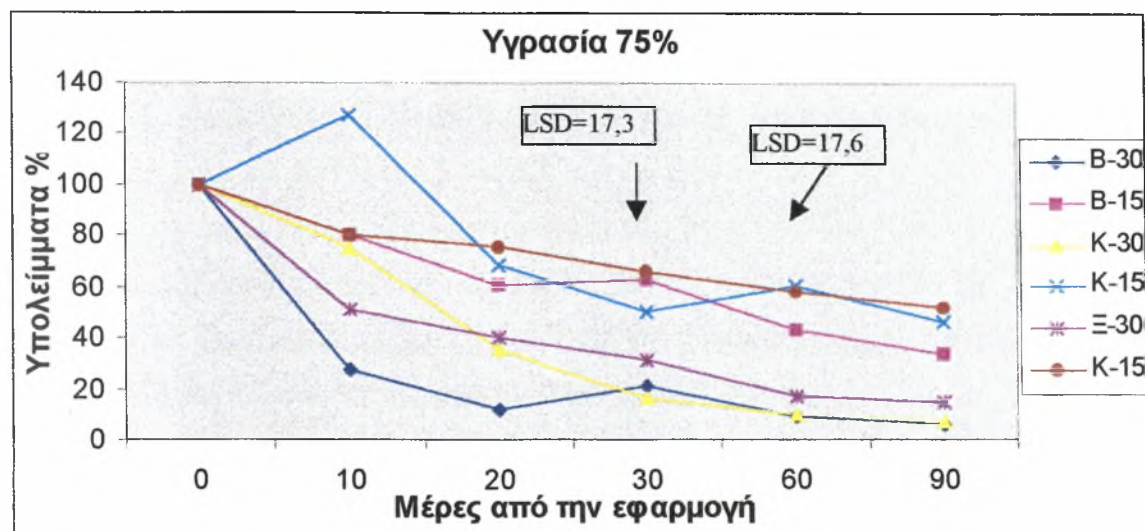
Στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, στην θερμοκρασία των 30°C, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0456$ ) από ότι στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0445$ ), ενώ στους 15°C, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0163$ ) από ότι στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,014$ ). Σύγκριση των ρυθμών αποδόμησης στις δύο θερμοκρασίες, έδειξε ότι και σε αυτή την περίπτωση ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος στην θερμοκρασία των 30°C ( $k=-0,0456$  για την υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και  $k=-0,0445$  για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους), από ότι στην θερμοκρασία των 15°C ( $k=-0,014$  για υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και  $k=-0,0163$  για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους).

Όσο αφορά την αποδόμηση τουalachlor στους τρεις εδαφικούς τύπους, φαίνεται ότι τους μεγαλύτερους ρυθμούς αποδόμησης παρουσίασε το έδαφος SCL

από την περιοχή του Βελεστίνου, τους μικρότερους το έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης και ενδιάμεσους το έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας.

### γ) Επίδραση της θερμοκρασίας

Στο Σχήμα 1 φαίνεται η μεταβολή των υπολειμμάτων του alachlor σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους σε σχέση με την θερμοκρασία (15°C και 30°C) και τον εδαφικό τύπο (SCL- Βελεστίνο, SCL- Καρδίτσα, LS- Ξάνθη).



Σχ. 1 Μεταβολή των υπολειμμάτων του alachlor από 0 έως 90 μέρες μετά την εφαρμογή, σε υδατοϊκανότητα εδάφους 75% για δύο θερμοκρασίες (15 και 30°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL περιοχής Βελεστίνου=B, SCL περιοχής Καρδίτσας=K, LS περιοχής Ξάνθης=Ξ).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1, η διάσπαση του alachlor στους 30°C ήταν ταχύτερη από ότι στους 15°C και για τους τρεις εδαφικούς τύπους. Επίσης, ο ρυθμός διάσπασης ήταν πιο γρήγορος στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, όπου και ανιχνεύθηκε το χαμηλότερο τελικό ποσοστό των υπολειμμάτων (6,30% της αρχικής εφαρμογής στους 30°C και 33,7% της αρχικής εφαρμογής στους 15°C), σε σχέση με τα άλλα δύο εδάφη και για τις δύο θερμοκρασίες. Στο έδαφος αυτό μετρήθηκε το περισσότερο ποσοστό σε οργανική ουσία και άργιλο, κάτι που φαίνεται να παίζει ρόλο στην αποδόμηση του alachlor. Όσο αφορά τα εδάφη SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και LS από την περιοχή της Ξάνθης, ενώ φαίνεται και στις δύο θερμοκρασίες ότι αρχικά στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης πραγματοποιείται η πιο γρήγορη διάσπαση, τελικά, (στις 90 μέρες), το μικρότερο

ποσοστό υπολειμμάτων ανιχνεύθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας.

Εξετάζοντας τις πηγές παραλλακτικότητας των εξισώσεων που εκφράζει κάθε μία από τις καμπύλες του σχήματος 1 για την υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, φαίνεται ότι ο συντελεστής συµµεταβολής είναι στατιστικά σηµαντικός για όλες τις περιπτώσεις πλην αυτής του εδάφους SCL από την περιοχή της Καρδίτσας στους 15°C (Πίνακας 5).

Εφαρµόστηκε το τεστ του Student για την σύγκριση των ρυθµών αποδόµησης, ( $k$ ), κάθε περίπτωσης από τις 0 έως τις 90 µέρες, για την εύρεση των περιπτώσεων όπου το  $t$  είναι σηµαντικό, δηλαδή των περιπτώσεων όπου ο ρυθµός αποδόµησης διαφέρει στατιστικά. Βρέθηκε ότι υπάρχει στατιστικά σηµαντική διαφορά στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας µεταξύ της θεµοκρασίας των 30°C και 15°C, στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης µεταξύ της θεµοκρασίας των 30°C και 15°C και της θεµοκρασίας των 15°C µεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και LS από την περιοχή της Ξάνθης (Πίνακας 5).

**Πίνακας 5.** Ρυθµός αποδόµησης ( $k$ ) του *alachlor* για υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, δύο θεµοκρασίες (30°C και 15°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνo, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη), από τις 0 έως τις 90 µέρες.

Θεµοκρασία °C	Εδαφικός Τύπος-Περιοχή	$k$
30	SCL-Βελεστίνo	-0,0242
15	SCL-Βελεστίνo	-0,0128
30	SCL-Καρδίτσα	-0,0291
15	SCL-Καρδίτσα	-0,0090
30	LS-Ξάνθη	-0,0196
15	LS-Ξάνθη	-0,0066

Μελετήθηκε επίσης η ελάχιστη σηµαντική διαφορά,  $LSD_{0,05}$ , στην περίπτωση όπου η υγρασία είναι ίση µε το 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και βρέθηκε ότι η διαφορά των µέσων όρων ήταν σηµαντική για τις µετρήσεις στις 30 και στις 60 µέρες από το χρόνο εφαρµογής. (Πίνακας I παραρτήµατος).

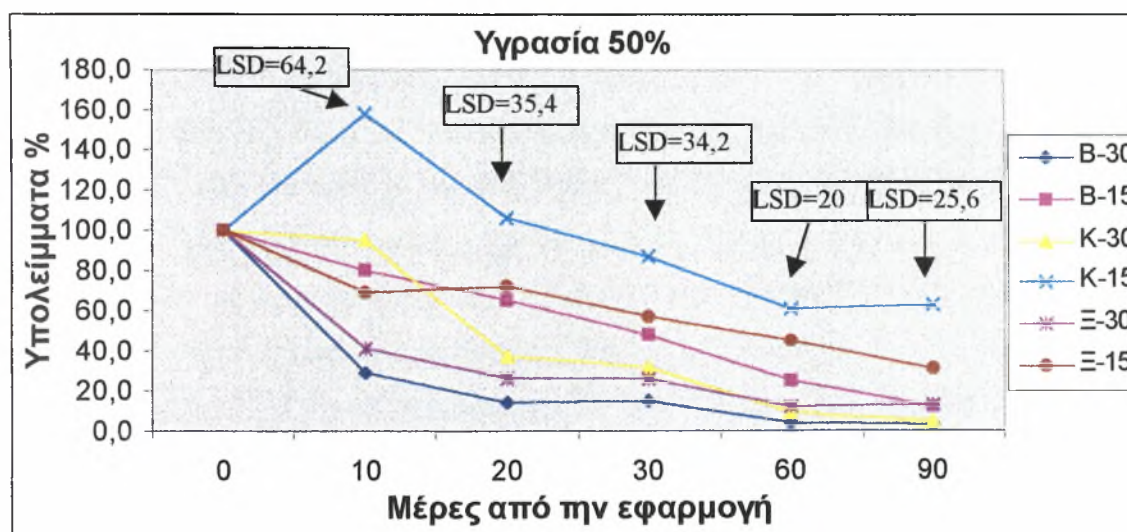
Στον Πίνακα 6 φαίνεται το ποσοστό των υπολειµµάτων που βρέθηκε στις 90 µέρες (τελευταία µέτρηση) σε σχέση µε το αρχικό ποσοστό (100%), στην υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους για τις δύο θεµοκρασίες (30°C και 15°C) και

τους τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη). Είναι φανερό ότι σε κάθε τύπο εδάφους, τα υπολείμματα στην θερμοκρασία των 30 °C ήταν χαμηλότερα από εκείνα στην θερμοκρασία των 15 °C. Σύγκριση των τριών εδαφικών τύπων έδειξε ότι ταχύτερη αποικοδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, ενδιάμεση στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και βραδύτερη στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης.

**Πιν.6 Ποσοστό υπολειμμάτων τουalachlor στις 90 μέρες σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, δύο θερμοκρασίες (30°C και 15°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-ΒΒελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).**

Θερμοκρασία °C	Υπολείμματα, % της αρχικής συγκέντρωσης		
	SCL-Βελεστίνο	SCL-Καρδίτσα	LS-Ξάνθη
30	6,30	7,40	15,0
15	33,5	46,2	50,0

Στο Σχήμα 2 φαίνεται η μεταβολή των υπολειμμάτων τουalachlor σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους σε σχέση με την θερμοκρασία (15°C και 30°C) και τον εδαφικό τύπο (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).



**Σχ. 2** Μεταβολή των υπολειμμάτων τουalachlor από 0 έως 90 μέρες μετά την εφαρμογή, σε υδατοϊκανότητα εδάφους 50% για δύο θερμοκρασίες (15°C και 30°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL περιοχής Βελεστίνου=B, SCL περιοχής Καρδίτσας=K, LS περιοχής Ξάνθης=Ξ).

Όπως και στην περίπτωση της υγρασίας 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η αποδόμηση τουalachlor ήταν ταχύτερη στους 30°C από ότι στους 15°C. Ο πιο γρήγορος ρυθμός αποδόμησης και το χαμηλότερο ποσοστό υπολειμμάτων στις 90 μέρες παρατηρήθηκε και σε αυτήν την περίπτωση στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου (2,70% της αρχικής συγκέντρωσης στους 30°C και 11,9% στους 15°C). Όσο αφορά τα άλλα δύο εδάφη και στις δύο θερμοκρασίες, αρχικά φαίνεται ότι στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης η διάσπαση ήταν ταχύτερη (πχ στις 30 μέρες στους 30°C το ποσοστό των υπολειμμάτων στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης ήταν 26,4%, ενώ στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας 32,3%). Τελικά, στις 90 μέρες στους 30°C το δεύτερο χαμηλότερο ποσοστό των υπολειμμάτων βρέθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας (5,20%), ενώ στους 15°C βρέθηκε στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης όπου τα υπολείμματα ήταν 30,5%.

Εξετάζοντας τις πηγές παραλλακτικότητας των εξισώσεων που εκφράζουν κάθε μία από τις καμπύλες του σχήματος 2 για την υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκε ότι ο συντελεστής μεταβολής είναι στατιστικά σημαντικός για όλες τις περιπτώσεις (Πίνακας 7).

Εφαρμόζοντας το τεστ του Student για την σύγκριση των ρυθμών αποδόμησης, ( $k$ ), κάθε περίπτωσης από τις 0 έως τις 90 μέρες και την εύρεση των περιπτώσεων όπου ο ρυθμός αποδόμησης διαφέρει στατιστικά, βρέθηκε ότι υπήρξε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας των 30°C και των 15°C του εδάφους SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, της θερμοκρασίας των 15°C μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και της θερμοκρασίας των 15°C μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και LS από την περιοχή της Ξάνθης. (Πίνακας 7).

**Πίνακας 7.** Ρυθμός αποδόμησης ( $k$ ) τουalachlor για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, δύο θερμοκρασίες (30°C και 15°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνo, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη), από τις 0 έως τις 90 μέρες.

Θερμοκρασία °C	Εδαφικός Τύπος-Περιοχή	$k$
30	SCL-Βελεστίνo	-0,0368
15	SCL-Βελεστίνo	-0,0237
30	SCL-Καρδίτσα	-0,0350
15	SCL-Καρδίτσα	-0,0085

30	LS-Ξάνθη	-0,0206
15	LS-Ξάνθη	-0,0119

Μελετώντας την ελάχιστη σημαντική διαφορά,  $LSD_{0,05}$ , για την περίπτωση που έχουμε υγρασία ίση με το 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκε ότι η διαφορά των μέσων όρων ήταν σημαντική στις 10, 20, 30, 60 και 90 μέρες από την εφαρμογή. (Πίνακας II παραρτήματος).

Στον Πίνακα 8 φαίνεται το ποσοστό των υπολειμμάτων που βρέθηκε στις 90 μέρες, (τελευταία μέτρηση), σε σχέση με το αρχικό, (100%), στην υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους για τις δύο θερμοκρασίες (30°C και 15°C) και τους τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη). Όπως και στην περίπτωση της υγρασίας του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, φαίνεται ότι στη θερμοκρασία των 30°C τα υπολείμματα ήταν πολύ χαμηλότερα από αυτά που βρέθηκαν στη θερμοκρασία των 15°C.

**Πιν.8 Ποσοστό υπολειμμάτων του alachlor στις 90 μέρες σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, δύο θερμοκρασίες (30°C και 15°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).**

Θερμοκρασία °C	Υπολείμματα, % της αρχικής συγκέντρωσης		
	SCL-Βελεστίνο	SCL-Καρδίτσα	LS-Ξάνθη
30	2,70	5,20	12,3
15	11,9	63,0	30,5

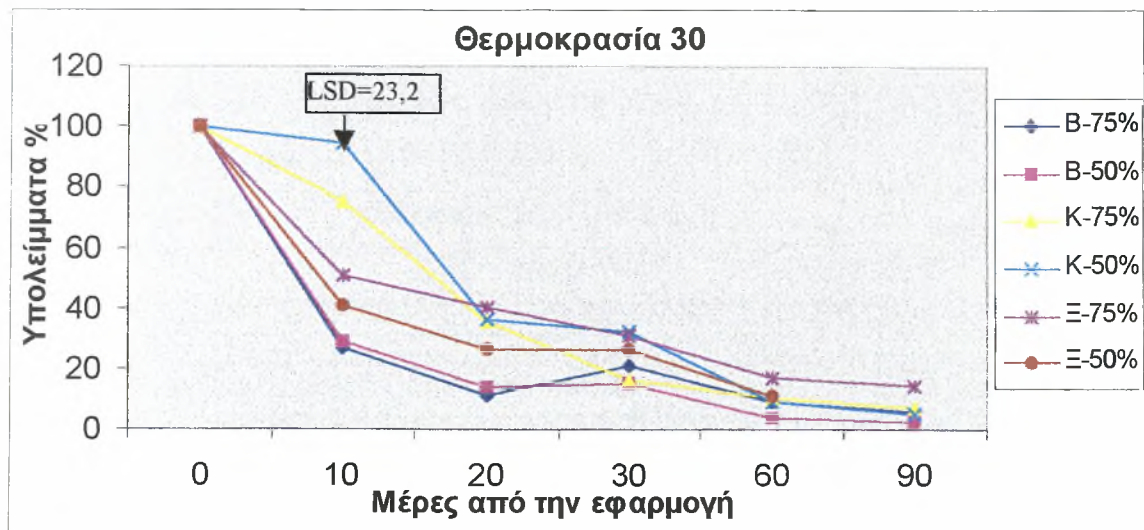


#### δ) Επίδραση της υγρασίας

Στο Σχήμα 3 φαίνεται η μεταβολή των υπολειμμάτων του alachlor σε θερμοκρασία 30°C σε σχέση με την υγρασία (50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τον εδαφικό τύπο (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Από το σχήμα φαίνεται ότι στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου η αποδόμηση του alachlor και στις δύο υγρασίες ήταν σχεδόν ίδια έως τις 20 μέρες περίπου (είναι ελάχιστα πιο γρήγορη στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους), ενώ από τις 20 έως τις 90 μέρες η αποδόμηση είναι ελάχιστα πιο γρήγορη στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας η αποδόμηση ήταν πιο γρήγορη στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους έως τις 60 μέρες, ενώ από τις 60 έως τις 90 μέρες τα

ποσά που ανιχνεύονται ήταν σχεδόν τα ίδια με αυτά της υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους να είναι ελάχιστα πιο χαμηλά. Στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης η αποδόμηση ήταν πιο γρήγορη στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους.



Σχ. 3 Μεταβολή των υπολειμμάτων του *alachlor* από 0 έως 90 μέρες μετά την εφαρμογή, σε θερμοκρασία 30°C για υγρασία 50 και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Και στα τρία εδάφη φαίνεται ότι τα τελικά ποσά που ανιχνεύονται ήταν χαμηλότερα στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Όσο αφορά την επίδραση του εδαφικού τύπου, φαίνεται ότι η πιο γρήγορη αποδόμηση και τα χαμηλότερα ποσοστά υπολειμμάτων ανιχνεύθηκαν στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου (6,30% και 2,70% σε υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα). Η δεύτερη πιο γρήγορη αποδόμηση παρατηρήθηκε αρχικά στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης. Παρόλα αυτά στις 90 μέρες στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας ανιχνεύονται χαμηλότερα υπολείμματα (7,40% και 5,20% σε υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα) από αυτά του εδάφους LS από την περιοχή της Ξάνθης (15,0%, και 13,0% σε υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους).

Εξετάζοντας τις πηγές παραλλακτικότητας των εξισώσεων που εκφράζουν κάθε μία από τις καμπύλες του σχήματος 3 για τη θερμοκρασία των 30°C, βρέθηκε ότι ο συντελεστής συμμεταβολής ήταν στατιστικά σημαντικός για όλες τις περιπτώσεις (Πίνακας 9).

Εφαρμόζοντας το τεστ του Student για την σύγκριση των ρυθμών αποδόμησης, ( $k$ ), κάθε περίπτωσης από τις 0 έως τις 90 μέρες και την εύρεση των περιπτώσεων όπου ο ρυθμός αποδόμησης διαφέρει στατιστικά, βρέθηκε ότι δεν υπήρξε στατιστικά σημαντική διαφορά σε καμία περίπτωση μεταξύ των εφαρμογών στους 30°C (Πίνακας 9).

**Πίνακας 9.** Ρυθμός αποδόμησης ( $k$ ) του *alachlor* για θερμοκρασία 30°C, δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη), από τις 0 έως τις 90 μέρες.

Υγρασία %	Εδαφικός Τύπος-Περιοχή	$k$
75	SCL-Βελεστίνο	-0,0242
50	SCL-Βελεστίνο	-0,0368
75	SCL-Καρδίτσα	-0,0291
50	SCL-Καρδίτσα	-0,0350
75	LS-Ξάνθη	-0,0196
50	LS-Ξάνθη	-0,0206

Μελετώντας την ελάχιστη σημαντική διαφορά,  $LSD_{0,05}$ , για την περίπτωση των 30°C, βρέθηκε ότι η διαφορά των μέσων όρων ήταν σημαντική μόνο στις 10 μέρες από την εφαρμογή. (Πίνακας III παραρτήματος).

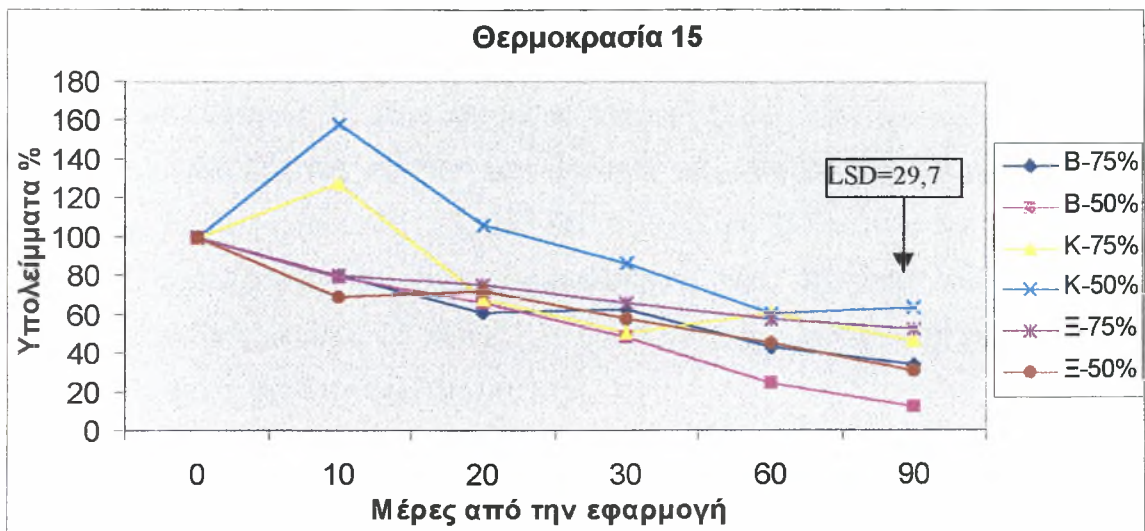
Στον Πίνακα 10 φαίνεται το ποσοστό των υπολειμμάτων που βρέθηκε στις 90 μέρες (τελευταία μέτρηση) σε σχέση με το αρχικό (100%) στη θερμοκρασία των 30°C για τις δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τους τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη). Συγκρίνοντας τις τελικές τιμές των υπολειμμάτων στις 90 μέρες για τις δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) φαίνεται ότι τα ποσοστά στην υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ήταν ελαφρώς χαμηλότερα από αυτά στην υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Η σειρά αποδόμησης μεταξύ των τριών εδαφικών τύπων ήταν SCL-Βελεστίνο>SCL-Καρδίτσα>LS-Ξάνθη.



**Πιν.10** Ποσοστό υπολειμμάτων του *alachlor* στις 90 μέρες σε θερμοκρασία 30°C, δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τρεις εδαφικούς τύπους (*SCL-Βελεστίνο*, *SCL-Καρδίτσα*, *LS-Ξάνθη*).

Υγρασία %	Υπολείμματα, % της αρχικής συγκέντρωσης		
	<i>SCL-Βελεστίνο</i>	<i>SCL-Καρδίτσα</i>	<i>LS-Ξάνθη</i>
75	6,30	7,40	15,0
50	2,7,0	5,20	13,0

Στο Σχήμα 4 φαίνεται η μεταβολή των υπολειμμάτων του *alachlor* σε θερμοκρασία 15°C σε σχέση με την υγρασία (50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τον εδαφικό τύπο (*SCL-Βελεστίνο*, *SCL-Καρδίτσα*, *LS-Ξάνθη*).



**Σχ. 4** Μεταβολή των υπολειμμάτων του *alachlor* από 0 έως 90 μέρες μετά την εφαρμογή, σε θερμοκρασία 15°C για υγρασία 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και τρεις εδαφικούς τύπους (*SCL-Βελεστίνο*, *SCL-Καρδίτσα*, *LS-Ξάνθη*).

Στο έδαφος *SCL* από την περιοχή του Βελεστίνου η διάσπαση αρχικά (έως τις 20 μέρες περίπου) ήταν πιο γρήγορη στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, ενώ από τις 20 έως τις 90 μέρες τα χαμηλότερα ποσοστά υπολειμμάτων ανιχνεύονται στην υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Στο έδαφος *SCL* από την περιοχή της Καρδίτσας η αποδόμηση ήταν πιο γρήγορη στην υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Στο έδαφος *LS* από την περιοχή της Ξάνθης, η διάσπαση ήταν ταχύτερη στην υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις, στο έδαφος *SCL* από την περιοχή του Βελεστίνου παρατηρήθηκε η ταχύτερη αποδόμηση και το

χαμηλότερο ποσοστό υπολειμμάτων στις 90 μέρες σε σχέση με τα άλλα δύο εδάφη. Η δεύτερη ταχύτερη αποδόμηση στην υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους αρχικά φαίνεται να συμβαίνει στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης (έως τις 20 μέρες περίπου), ενώ από τις 20 έως τις 90 μέρες η αποδόμηση φαίνεται να είναι ταχύτερη στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας. Στην υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η δεύτερη ταχύτερη αποδόμηση παρατηρήθηκε σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης.

Εξετάζοντας τις πηγές παραλλακτικότητας των εξισώσεων που εκφράζουν κάθε μία από τις καμπύλες του σχήματος 4 για τη θερμοκρασία των 15°C, παρατηρείται ότι ο συντελεστής συμμεταβολής είναι στατιστικά σημαντικός για όλες τις περιπτώσεις (Πίνακας 11).

Με εφαρμογή του τεστ του Student, βρέθηκε ότι υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά στην αποικοδόμηση τουalachlor στην υγρασία του 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους για το έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, στην αποικοδόμηση τουalachlor στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή του Βελεστίου και LS από την περιοχή της Ξάνθης και στην αποικοδόμηση στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και LS από την περιοχή της Ξάνθης (Πίνακας 11).

**Πίνακας 11.** Ρυθμός αποδόμησης (*k*) τουalachlor για θερμοκρασία 15°C, δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη), από τις 0 έως τις 90 μέρες.

Υγρασία %	Εδαφικός Τύπος-Περιοχή	<i>k</i>
75	SCL-Βελεστίνο	-0,0128
50	SCL-Βελεστίνο	-0,0237
75	SCL-Καρδίτσα	-0,0090
50	SCL-Καρδίτσα	-0,0085
75	LS-Ξάνθη	-0,0066
50	LS-Ξάνθη	-0,0119

Μελετώντας την ελάχιστη σημαντική διαφορά,  $LSD_{0,05}$ , για την περίπτωση των 15°C, βρέθηκε ότι η διαφορά των μέσων όρων ήταν σημαντική στις 90 μέρες από την εφαρμογή. (Πίνακας IV παραρτήματος).

Στον Πίνακα 12 φαίνεται το ποσοστό των υπολειμμάτων που βρέθηκε στις 90 μέρες (τελευταία μέτρηση) σε σχέση με το αρχικό (100%) στη θερμοκρασία των 15°C για τις δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τους τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη). Όπως και σε όλες τις προηγούμενες περιπτώσεις, η ταχύτερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου.

Συγκρίνοντας του πίνακες 6, 8, 10, 12, παρατηρείτε ότι η επίδραση της θερμοκρασίας είναι μεγαλύτερη από εκείνη της υγρασίας.

**Πιν.12 Ποσοστό υπολειμμάτων του *alachlor* στις 90 μέρες σε θερμοκρασία 15°C, δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).**

Υγρασία %	Υπολείμματα, % της αρχικής συγκέντρωσης		
	SCL-Βελεστίνο	SCL-Καρδίτσα	LS-Ξάνθη
75	33,6	46,2	50,0
50	11,9	63,4	30,5

#### ε) Επίδραση του εδαφικού τύπου

Η γρηγορότερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στη θερμοκρασία 30°C και υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, η αμέσως επόμενη στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και η μικρότερη στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης. Σε θερμοκρασία 30°C και υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η γρηγορότερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, η αμέσως επόμενη στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης και η πιο αργή στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας (Σχήμα 3). Εφαρμόζοντας το τεστ του Student, για την θερμοκρασία των 30°C, δεν βρέθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά ανάμεσα στους ρυθμούς αποδόμησης των εδαφών (Πίνακας 9).

Σε θερμοκρασία 15°C και υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η γρηγορότερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, η αμέσως επόμενη στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και η πιο αργή στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης (Σχήμα 4). Εφαρμόζοντας το τεστ του Student σε αυτήν την περίπτωση, βρέθηκε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και LS από την περιοχή

της Ξάνθης (Πίνακας 11). Σε θερμοκρασία 15°C και υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η πιο γρήγορη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, η αμέσως επόμενη στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης και η πιο αργή στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας (Σχήμα 4). Εφαρμόζοντας το τεστ του Student, στατιστικά σημαντική διαφορά βρέθηκε μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και LS από τη περιοχή της Ξάνθης και μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και LS από την περιοχή της Ξάνθης (Πίνακας 11).

## 4.2 Atrazine

### α) Ημιζωή

Η ημιζωή του atrazine για τις θερμοκρασίες 15°C και 30°C, τις υγρασίες 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και για τους τρεις εδαφικούς τύπους υπολογίστηκε μετά την μέτρηση των υπολειμμάτων για το χρονικό διάστημα από 0 έως 180 μέρες από την εφαρμογή. Η ημιζωή του atrazine κυμάνθηκε από 7 έως 19 μέρες στους 30°C και από 18 έως 38 μέρες στους 15°C (Πίνακας 13).

**Πιν.13** Ημιζωή του atrazine στους τρεις εδαφικούς τύπους σε σχέση με την θερμοκρασία αέρος και την υγρασία εδάφους.

Θερμοκρασία, °C	Υγρασία, % υδατοϊκανότητας	Περιοχή-Τύπος εδάφους	Ημιζωή Μέρες
15	75	Βελεστίνο-SCL	22
15	50	Βελεστίνο-SCL	38
15	75	Καρδίτσα-SCL	27
15	50	Καρδίτσα-SCL	30
15	75	Ξάνθη-LS	18
15	50	Ξάνθη-LS	37
30	75	Βελεστίνο-SCL	7,8
30	50	Βελεστίνο-SCL	19
30	75	Καρδίτσα-SCL	7,8
30	50	Καρδίτσα-SCL	6,2
30	75	Ξάνθη-LS	12
30	50	Ξάνθη-LS	16

Η μικρότερη ημιζωή, 18 μέρες, παρατηρήθηκε στους 15°C και σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, η μεγαλύτερη, 27 μέρες, στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας ενώ ενδιάμεση ήταν στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου (22 μέρες). Στους 15°C και σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η μικρότερη ημιζωή παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας (30 μέρες), η μεγαλύτερη στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου (38 μέρες) και σχεδόν παρόμοια στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης (37 μέρες) (Πίνακας 13).

Στους 30°C η μικρότερη ημιζωή και για τις δύο υγρασίες (7,8 μέρες για υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και 6,2 μέρες για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους), παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας. Στους 30°C και υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η μεγαλύτερη ημιζωή παρατηρήθηκε στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, ενώ για της ίδιες συνθήκες η ημιζωή στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου ήταν ίδια με αυτήν του εδάφους SCL από την περιοχή της Καρδίτσας (7,8 μέρες). Στους 30°C και υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η μεγαλύτερη ημιζωή παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου (19 μέρες) και ενδιάμεση ημιζωή παρατηρήθηκε στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης (16 μέρες) (Πίνακας 13).

Γενικά, η ημιζωή του atrazine στους 30°C (7-19 μέρες) ήταν δύο με τρεις φορές μικρότερη σε σχέση με αυτή στους 15°C (18-38 μέρες). Η διαφορά στη ημιζωή μεταξύ της υγρασίας 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους είναι μικρότερη άλλα αξιοσημείωτη σε κάποιες περιπτώσεις. Έτσι στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, η ημιζωή σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους είναι σχεδόν διπλάσια από αυτήν σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Το ίδιο συμβαίνει και στην περίπτωση των 15°C για το έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης (Πίνακας 13).

Στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας παρατηρήθηκε η μικρότερη ημιζωή (7-8 μέρες). Τα άλλα δύο εδάφη παρουσιάζουν σχετικά μικρές διαφορές στην ημιζωή μεταξύ υγρασίας 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Σε συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υγρασίας, παρατηρήθηκε πολύ μικρή ημιζωή και για τους τρεις εδαφικούς τύπους. Γενικά, όπως και στην περίπτωση του alachlor, η θερμοκρασία φαίνεται να επηρέασε περισσότερο την αποδόμηση από ότι η υγρασία και ο εδαφικός τύπος.

### β) Ρυθμός αποδόμησης

Στον Πίνακα 10 φαίνεται ο ρυθμός αποδόμησης ( $k$ ), η μαθηματική εξίσωση και ο συντελεστής συσχέτισης,  $R^2$ , που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της ημιζωής του ζιζανιοκτόνου. Ο ρυθμός αποδόμησης εκφράστηκε ικανοποιητικά από την εξίσωση 1<sup>ου</sup> βαθμού.

**Πιν. 14** Ρυθμός αποδόμησης ( $k$ ), μαθηματική εξίσωση και συντελεστής συσχέτισης ( $R^2$ ) του atrazine σε σχέση με την θερμοκρασία, την υγρασία και τον εδαφικό τύπο.

Θερμ/σια °C	Υγρασία %	Εδαφικός Τύπος-Περιοχή	$k$	Εξίσωση	$R^2$
30	75	SCL-Βελεστίνο	-0,0881	$y=-0,0881x + 4,1764$	0,92
30	50	SCL-Βελεστίνο	-0,0369	$y=-0,0369x + 4,4426$	0,96
15	75	SCL-Βελεστίνο	-0,032	$y=-0,0320x + 4,6381$	0,97
15	50	SCL-Βελεστίνο	-0,0183	$y=-0,0183x + 4,6061$	0,98
30	75	SCL-Καρδίτσα	-0,0879	$y=-0,0879x + 4,3455$	0,98
30	50	SCL-Καρδίτσα	-0,1123	$y=-0,1123x + 4,5082$	0,99
15	75	SCL-Καρδίτσα	-0,0257	$y=-0,0257x + 4,7446$	0,98
15	50	SCL-Καρδίτσα	-0,0180	$y=-0,0180x + 4,5771$	0,99
30	75	LS-Ξάνθη	-0,0618	$y=-0,0618x + 4,441$	0,96
30	50	LS-Ξάνθη	-0,0440	$y=-0,0440x + 4,3911$	0,98
15	75	LS-Ξάνθη	-0,0172	$y=-0,0172x + 4,4184$	0,94
15	50	LS-Ξάνθη	-0,0188	$y=-0,0188x + 4,572$	0,94

Από τους συντελεστές συσχέτισης,  $R^2$ , του πίνακα φαίνεται ότι οι εξισώσεις εκφράζουν ικανοποιητικότερα την αποδόμηση καθώς η τιμή των  $R^2$  κυμαίνεται από 0,92 έως 0,99. Στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος στη θερμοκρασία των 30°C και στις δύο υγρασίες ( $k=-0,0881$  για υγρασία ίση με 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και  $k=-0,0369$  για υγρασία ίση με 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους), από ότι στην θερμοκρασία των 15°C ( $k=-0,032$  και  $k=-0,0183$  για υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα). Όσο αφορά την υγρασία, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0881$  και  $k=-0,032$  για θερμοκρασία 30°C και 15°C, αντίστοιχα), από

ότι στην υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0369$  και  $k=-0,0183$  για θερμοκρασία 30°C και 15°C, αντίστοιχα).

Στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας παρατηρήθηκε μεγαλύτερο ρυθμό αποδόμησης στη θερμοκρασία των 30°C ( $k=-0,0879$  για υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και  $k=-0,01123$  για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους), από ότι στη θερμοκρασία των 15°C ( $k=-0,0257$  και  $k=-0,018$  για υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα). Στη θερμοκρασία των 30°C, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν ταχύτερος στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,01123$ ) από ότι στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0897$ ), ενώ στη θερμοκρασία των 15°C, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0257$ ) από ότι στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους (Πίνακας 14).

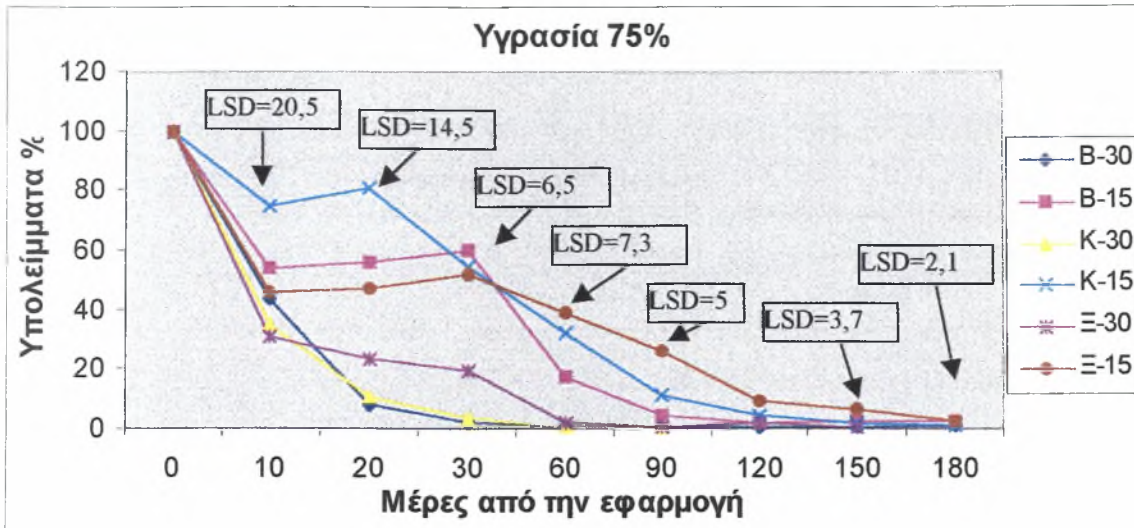
Στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος στη θερμοκρασία των 30°C ( $k=-0,0618$  και  $k=-0,044$  για υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα) από ότι στη θερμοκρασία των 15°C ( $k=-0,0172$  και  $k=-0,0188$  για υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, αντίστοιχα). Όσο αφορά τις δύο υγρασίες, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν ταχύτερος στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,0618$  και  $k=-0,0172$  για θερμοκρασία 30°C και 15°C, αντίστοιχα) από ότι στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ( $k=-0,044$  και  $k=-0,0188$  για θερμοκρασία 30°C και 15°C, αντίστοιχα).

### γ) Επίδραση της θερμοκρασίας

Στο Σχήμα 5 (σελ. 39) φαίνεται η μεταβολή των υπολειμμάτων του atrazine σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους σε σχέση με την θερμοκρασία (30°C και 15°C) και τον εδαφικό τύπο (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Από το σχήμα φαίνεται ότι, η αποδόμηση ήταν πολύ γρήγορη στην υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και θερμοκρασία 30°C και στους τρεις εδαφικούς τύπους. Στις 60 μέρες από την εφαρμογή και στους τρεις εδαφικούς τύπους, τα υπολείμματα που ανιχνεύθηκαν ήταν κάτω από 3%, ενώ στις 180 μέρες το ποσοστό των υπολειμμάτων που ανιχνεύθηκαν ήταν κάτω από 1%. Η ταχύτερη αποδόμηση, στους 30°C παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, η βραδύτερη στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και

ενδιάμεση στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης. Στους 15°C, έως τις 30 μέρες παρατηρήθηκε ταχύτερη διάσπαση στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης,



Σχ. 5 Μεταβολή των υπολειμμάτων του atrazine από 0 έως 180 μέρες μετά την εφαρμογή σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, δύο θερμοκρασίες (15°C και 30°C) τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

βραδύτερη στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίου και ενδιάμεση στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας. Από τις 30 έως τις 120 μέρες, η σειρά αυτή άλλαξε, στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίου παρατηρήθηκε η ταχύτερη διάσπαση, στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης η βραδύτερη και στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας η ενδιάμεση διάσπαση. Από τις 150 έως τις 180 μέρες, η σειρά αποδόμησης πάλι άλλαξε, με το έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας να παρουσιάζει την ταχύτερη, το έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης την βραδύτερη και το έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίου την ενδιάμεση (Σχ 5).

Εξετάζοντας τις πηγές παραλλακτικότητας των εξισώσεων που εκφράζουν κάθε μία από τις καμπύλες του σχήματος 5, για την υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκε ότι ο συντελεστής συμμεταβολής είναι στατιστικά σημαντικός για όλες τις περιπτώσεις (Πίνακας 15).

Εφαρμόστηκε το τεστ του Student για την σύγκριση των ρυθμών αποδόμησης, (k), κάθε περίπτωσης από 0 έως 180 μέρες, για την εύρεση των περιπτώσεων όπου το t είναι σημαντικό, δηλαδή των περιπτώσεων όπου ο ρυθμός αποδόμησης διαφέρει στατιστικά. Στατιστικά σημαντικές διαφορές βρέθηκαν στα εδάφη SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και LS από την περιοχή της Ξάνθης για θερμοκρασία 30°C



και 15°C, και για θερμοκρασία 15°C μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και LS από την περιοχή της Ξάνθης (Πίνακας 15).

**Πίνακας 15.** Ρυθμός αποδόμησης (*k*) του atrazine για υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, δύο θερμοκρασίες (30°C και 15°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη), από τις 0 έως τις 180 μέρες.

Θερμοκρασία °C	Εδαφικός Τύπος-Περιοχή	k
30	SCL-Βελεστίνο	-0,0408
15	SCL-Βελεστίνο	-0,0320
30	SCL-Καρδίτσα	-0,0655
15	SCL-Καρδίτσα	-0,0257
30	LS-Ξάνθη	-0,0372
15	LS-Ξάνθη	-0,0153

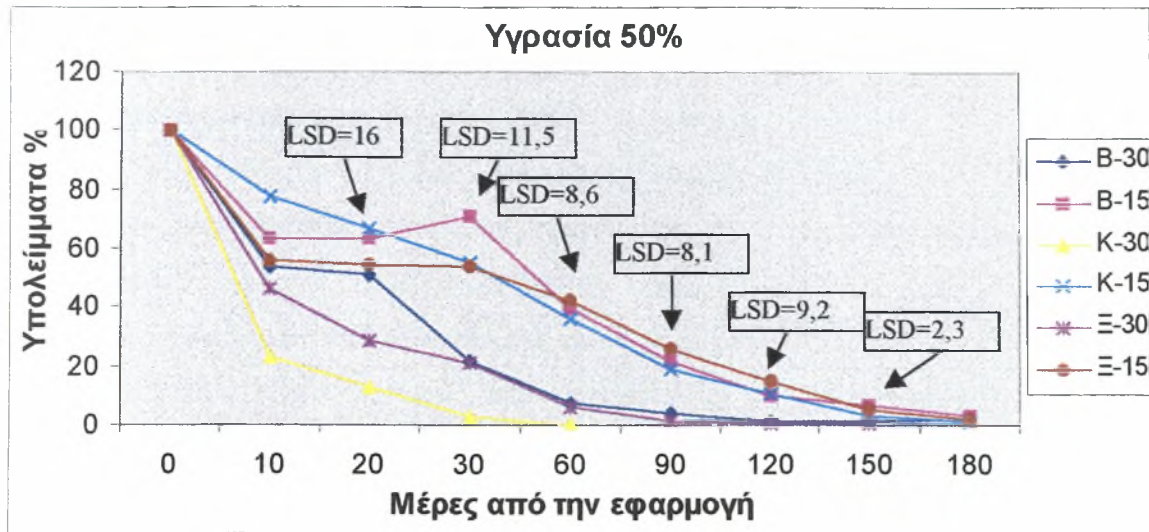
Μελετώντας την ελάχιστη σημαντική διαφορά,  $LSD_{0,05}$ , για την περίπτωση που η υγρασία είναι ίση με το 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκε ότι η διαφορά των μέσων όρων ήταν σημαντική στις 10, 20, 30, 60, 90, 150 και 180 μέρες από την εφαρμογή. (Πίνακας V παραρτήματος).

Στον Πίνακα 16 φαίνεται το ποσοστό των υπολειμμάτων του atrazine που βρέθηκε στις 180 μέρες, (τελευταία μέτρηση), σε σχέση με το αρχικό, (100%), στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους για τις δύο θερμοκρασίες (15°C και 30°C) και τους τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη). Συγκρίνοντας τις δύο θερμοκρασίες, φαίνεται ότι στις 180 μέρες (τελευταία μέτρηση), τα υπολείμματα ήταν χαμηλότερα στους 30°C από ότι στους 15°C.

**Πιν. 16** Ποσοστό υπολειμμάτων του atrazine στις 180 μέρες σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, δύο θερμοκρασίες (30°C και 15°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Θερμοκρασία °C	Υπολείμματα, % της αρχικής συγκέντρωσης		
	SCL-Βελεστίνο	SCL-Καρδίτσα	LS-Ξάνθη
30	<1,0	<1,0	<1,0
15	2,6	1,5	2,9

Στο Σχήμα 6 φαίνεται η μεταβολή των υπολειμμάτων του atrazine σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους σε σχέση με την θερμοκρασία (30°C και 15°C) και τον εδαφικό τύπο (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).



Σχ. 6 Μεταβολή των υπολειμμάτων του atrazine από 0 έως 180 μέρες μετά την εφαρμογή σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, δύο θερμοκρασίες (15°C και 30°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Όπως και στην περίπτωση της υγρασίας του 75% της υδατοϊκανότητας, ο ρυθμός διάσπασης φαίνεται ότι ήταν ταχύτερος στους 30°C από ότι στους 15°C και στους τρεις εδαφικούς τύπους. Στους 30°C, πιο γρήγορη διάσπαση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, βραδύτερη στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και ενδιάμεση στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης. Στα εδάφη LS από την περιοχή της Ξάνθης και SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, από τις 30 μέρες και μετά, το ποσοστό των υπολειμμάτων που ανιχνεύθηκε ήταν σχεδόν το ίδιο. Στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, στους 30°C και σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους η διάσπαση ήταν ταχύτατη. Στους 15°C, έως τις 25 μέρες, ταχύτερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, βραδύτερη στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και ενδιάμεση στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου. Στη συνέχεια, η σειρά αποδόμησης άλλαξε και τελικά παρατηρήθηκε ταχύτερη αποδόμηση στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, βραδύτερη στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και ενδιάμεση στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης. Από τις 60 μέρες και μετά, το ποσοστό των υπολειμμάτων που ανιχνεύθηκαν και για τους τρεις

εδαφικούς τύπους είχε σχεδόν την ίδια τιμή και για τις δύο θερμοκρασίες (30°C και 15°C).

Εξετάζοντας τις πηγές παραλλακτικότητας των εξισώσεων που εκφράζουν κάθε μία από τις καμπύλες του σχήματος 6, για την υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκε ότι ο συντελεστής συμμεταβολής ήταν στατιστικά σημαντικός για όλες τις περιπτώσεις (Πίνακας 17).

Για την σύγκριση των ρυθμών αποδόμησης κάθε περίπτωσης από τις 0 έως τις 180 μέρες, εφαρμόστηκε το τεστ του Student, για την εύρεση των περιπτώσεων ο ρυθμός αποδόμησης, ( $k$ ), διαφέρει στατιστικά. Βρέθηκε λοιπόν ότι, στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους σε θερμοκρασία 30°C και 15°C διαφέρουν στατιστικά και οι τρεις εδαφικούς τύπους μεταξύ τους. Επίσης, για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και θερμοκρασία 30°C, διαφέρουν στατιστικά οι ρυθμοί αποδόμησης μεταξύ και των τριών εδαφικών τύπων. Για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και 15°C, στατιστικά σημαντική διαφορά υπήρξε μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και LS από την περιοχή της Ξάνθης. (Πίνακας 17).

**Πίνακας 17.** Ρυθμός αποδόμησης ( $k$ ) του atrazine για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, δύο θερμοκρασίες (30°C και 15°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη), από τις 0 έως τις 180 μέρες.

Θερμοκρασία °C	Εδαφικός Τύπος-Περιοχή	$k$
30	SCL-Βελεστίνο	-0,0346
15	SCL-Βελεστίνο	-0,0173
30	SCL-Καρδίτσα	-0,1123
15	SCL-Καρδίτσα	-0,0180
30	LS-Ξάνθη	-0,0448
15	LS-Ξάνθη	-0,0133

Μελετώντας την ελάχιστη σημαντική διαφορά,  $LSD_{0,05}$ , για την περίπτωση που η υγρασία ήταν ίση με το 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκε ότι η διαφορά των μέσων όρων ήταν σημαντική στις 10, 20, 30, 60, 90, 120 και 150 μέρες από την εφαρμογή. (Πίνακας VI παραρτήματος).

Στον Πίνακα 18 φαίνεται το ποσοστό των υπολειμμάτων του atrazine που βρέθηκε στις 180 μέρες, (τελευταία μέτρηση), σε σχέση με το αρχικό, (100%), στην

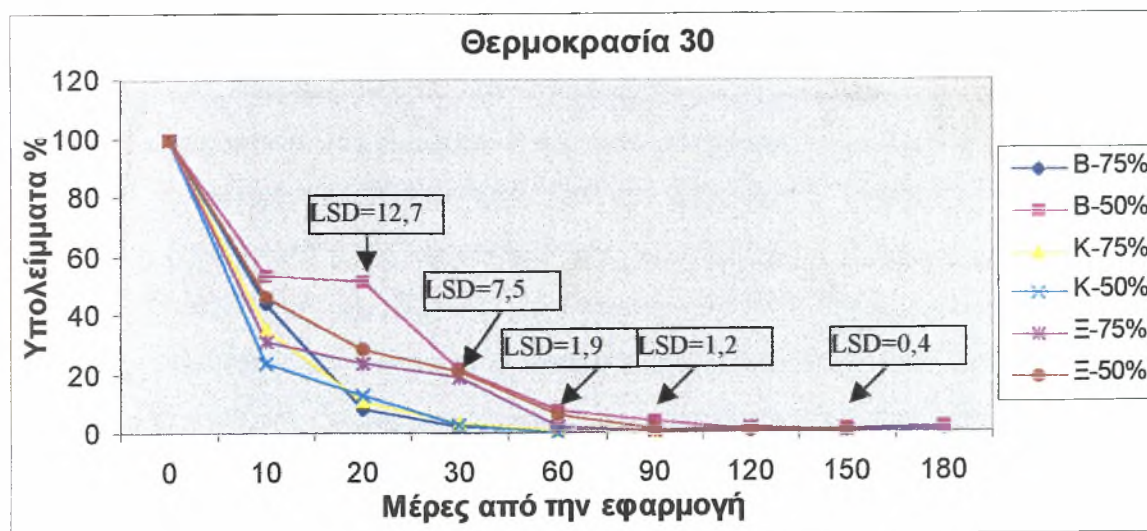
υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους για τις δύο θερμοκρασίες (30°C και 15°C) και τους τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη). Όπως και στην περίπτωση της υγρασίας 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, παρατηρήθηκε ότι στη θερμοκρασία των 30°C τα υπολείμματα ήταν χαμηλότερα από ότι στους 15°C.

**Πιν. 18** Ποσοστό υπολειμμάτων του atrazine στις 180 μέρες σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, δύο θερμοκρασίες (30°C και 15°C) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Θερμοκρασία °C	Υπολείμματα, % της αρχικής συγκέντρωσης		
	SCL-Βελεστίνο	SCL-Καρδίτσα	LS-Ξάνθη
30	1,8	<1,0	<1,0
15	3,2	1,0	2,2

#### δ) Επίδραση της υγρασίας

Στο Σχήμα 7 φαίνεται η μεταβολή των υπολειμμάτων του atrazine σε θερμοκρασία 30°C σε σχέση με την υγρασία (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τον εδαφικό τύπο (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).



**Σχ.7** Μεταβολή των υπολειμμάτων του atrazine από 0 έως 180 μέρες μετά την εφαρμογή, σε θερμοκρασία 30°C για υγρασία 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Η διάσπαση του atrazine σε θερμοκρασία 30°C ήταν ταχύτερη σε όλους τους εδαφικούς τύπους και στις δύο υγρασίες. Στην υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του

εδάφους, μετά τις 30 μέρες, το ποσοστό των υπολειμμάτων που ανιχνεύθηκε ήταν κάτω από το 3% της αρχικής εφαρμογής και για τους τρεις εδαφικούς τύπους. Η ταχύτερη αποδόμηση, στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, η πιο αργή στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης και η ενδιάμεση στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου. Στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η ταχύτερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, η πιο αργή στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και η ενδιάμεση στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης. Στο έδαφος LS από την περιοχή της Καρδίτσας, ο ρυθμός διάσπασης ήταν ταχύτερος στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους από ότι στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, ενώ στους άλλους δύο εδαφικούς τύπους, ο ρυθμός διάσπασης ήταν ταχύτερος στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους από ότι σε αυτήν του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους.

Εξετάζοντας τις πηγές παραλλακτικότητας των εξισώσεων που εκφράζουν κάθε μία από τις καμπύλες του σχήματος 7 για τη θερμοκρασία των 30°C, βρέθηκε ότι ο συντελεστής συμμεταβολής ήταν στατιστικά σημαντικός για όλες τις περιπτώσεις (Πίνακας 19).

Για την σύγκριση των ρυθμών αποδόμησης κάθε περίπτωσης, από τις 0 έως τις 180 μέρες, εφαρμόστηκε το τεστ του Student, για την εύρεση των περιπτώσεων ο ρυθμός αποδόμησης, ( $k$ ), διαφέρει στατιστικά. Ο ρυθμός αποδόμησης βρέθηκε ότι διέφερε στατιστικά στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας μεταξύ της υγρασίας 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Επίσης για υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και θερμοκρασία 30°C, διέφεραν στατιστικά οι ρυθμοί αποδόμησης και των τριών εδαφικών τύπων μεταξύ τους. (Πίνακας 19).

**Πίνακας 19.** Ρυθμός αποδόμησης ( $k$ ) του atrazine για θερμοκρασία 30°C, δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη), από τις 0 έως τις 180 μέρες.

Υγρασία %	Εδαφικός Τύπος-Περιοχή	$k$
75	SCL-Βελεστίνο	-0,0408
50	SCL-Βελεστίνο	-0,0346
75	SCL-Καρδίτσα	-0,0655
50	SCL-Καρδίτσα	-0,1123

75	LS-Ξάνθη	-0,0372
50	LS-Ξάνθη	-0,0448

Μελετώντας την ελάχιστη σημαντική διαφορά,  $LSD_{0,05}$ , για την περίπτωση των 30°C, βρέθηκε ότι η διαφορά των μέσων όρων ήταν σημαντική στις 10, 20, 30, 60, 90 και 150 μέρες από την εφαρμογή. (Πίνακας VII παραρτήματος).

Στον Πίνακα 20 φαίνεται το ποσοστό των υπολειμμάτων του atrazine που βρέθηκε στις 180 μέρες, (τελευταία μέτρηση), σε σχέση με το αρχικό, (100%), σε θερμοκρασία 30°C για τις δύο υγρασίες (75 και 50% της υδατοϊκανότητας) και τους τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη). Συγκρίνοντας τα τελικά ποσοστά των υπολειμμάτων που ανιχνεύθηκαν παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρξε διαφορά μεταξύ των δύο υγρασιών (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους).

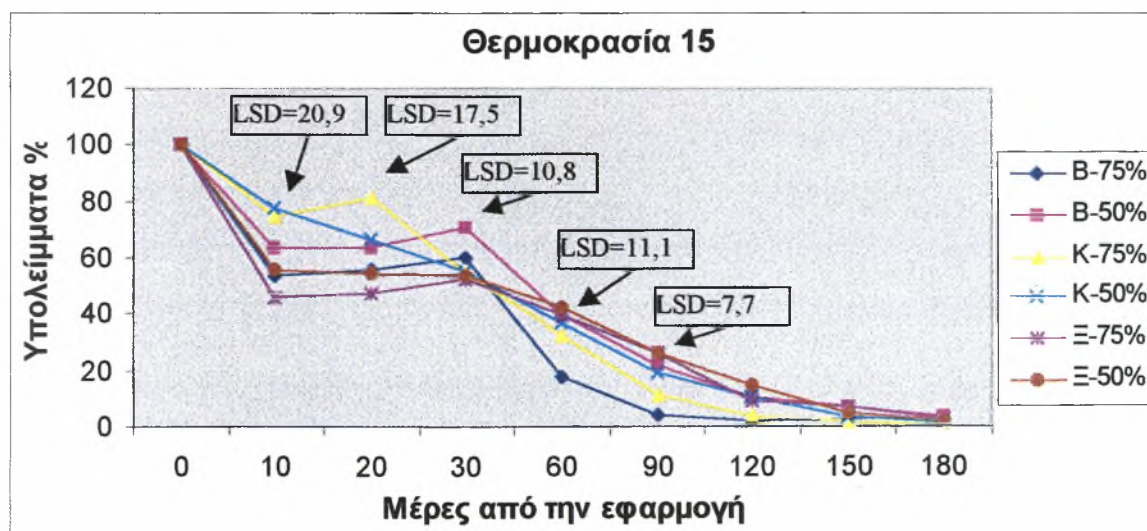
**Πιν.20** Ποσοστό υπολειμμάτων του atrazine στις 180 μέρες σε θερμοκρασία 30°C, δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Υγρασία %	Υπολείμματα, % της αρχικής συγκέντρωσης		
	SCL-Βελεστίνο	SCL-Καρδίτσα	LS-Ξάνθη
75	<1,0	<1,0	<1,0
50	1,8	<1,0	<1,0

Στο Σχήμα 8, (σελ.46), φαίνεται η μεταβολή των υπολειμμάτων του atrazine σε θερμοκρασία 15°C, σε σχέση με την υγρασία (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τον εδαφικό τύπο (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Και στους τρεις εδαφικούς τύπους φαίνεται ότι, η αποδόμηση ήταν πιο γρήγορη στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους από ότι στο 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, ενώ τελικά τα ποσοστά που ανιχνεύθηκαν, είχαν σχεδόν τις ίδιες τιμές και στις δύο θερμοκρασίες. Στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, έως τις 30 μέρες, γρηγορότερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, η πιο αργή στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και ενδιάμεση στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου. Από τις 30 έως τις 150 μέρες, η αποδόμηση ήταν ταχύτερη στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, πιο αργή στο έδαφος LS από την

περιοχή της Ξάνθης και ενδιάμεση στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας. Από τις 150 έως τις 180 μέρες, η διάσπαση ήταν ταχύτερη στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, πιο αργή στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης και ενδιάμεση στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου. Στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, έως τις 20 μέρες, η ταχύτερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, η πιο αργή στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και η ενδιάμεση στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου. Από τις 20 έως τις 30 μέρες, η ταχύτερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, η πιο αργή στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και η ενδιάμεση στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας. Από τις 30 έως τις 180 μέρες, η ταχύτερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, η πιο αργή στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και η ενδιάμεση στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης.



Σχ. 8 Μεταβολή των υπολειμμάτων του atrazine από 0 έως 180 μέρες μετά την εφαρμογή, σε θερμοκρασία 15°C, υγρασία 50% και 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Εξετάζοντας τις πηγές παραλλακτικότητας των εξισώσεων που εκφράζουν κάθε μία από τις καμπύλες του σχήματος 8 για τη θερμοκρασία των 15°C, βρέθηκε ότι ο συντελεστής συμμεταβολής ήταν στατιστικά σημαντικός για όλες τις περιπτώσεις (Πίνακας 21).

Για την σύγκριση των ρυθμών αποδόμησης κάθε περίπτωσης, από τις 0 έως τις 180 μέρες, εφαρμόστηκε το τεστ του Student, για την εύρεση των περιπτώσεων ο

ρυθμός αποδόμησης, ( $k$ ), διέφερε στατιστικά. Για θερμοκρασία 30°C, βρέθηκε ότι για υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, οι ρυθμοί αποδόμησης διέφεραν στατιστικά στα εδάφη SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και LS από την περιοχή της Ξάνθης. Για θερμοκρασία 15°C και υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, οι ρυθμοί αποδόμησης διέφεραν στατιστικά μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και LS από την περιοχή της Ξάνθης, ενώ για 15°C και υγρασία ίση με 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, οι ρυθμοί αποδόμησης διέφεραν στατιστικά μεταξύ των εδαφών SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και LS από την περιοχή της Ξάνθης. (Πίνακας 21).

**Πίνακας 21.** Ρυθμός αποδόμησης ( $k$ ) του atrazine για θερμοκρασία 15°C, δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη), από τις 0 έως τις 180 μέρες.

Υγρασία %	Εδαφικός Τύπος-Περιοχή	$k$
75	SCL-Βελεστίνο	-0,0320
50	SCL-Βελεστίνο	-0,0173
75	SCL-Καρδίτσα	-0,0257
50	SCL-Καρδίτσα	-0,0180
75	LS-Ξάνθη	-0,0153
50	LS-Ξάνθη	-0,0133

Μελετώντας την ελάχιστη σημαντική διαφορά,  $LSD_{0,05}$ , για την περίπτωση των 15°C, βρέθηκε ότι η διαφορά των μέσων όρων ήταν σημαντική στις 10, 20, 30, 60 και 90 μέρες από την εφαρμογή. (Πίνακας VIII παραρτήματος).

Στον Πίνακα 22, φαίνεται το ποσοστό των υπολειμμάτων του atrazine που βρέθηκε στις 180 μέρες, (τελευταία μέτρηση), σε σχέση με το αρχικό, (100%), σε θερμοκρασία 15°C για τις δύο υγρασίες και τους τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη). Όπως και στη θερμοκρασία των 30°C, συγκρίνοντας τα τελικά ποσοστά των υπολειμμάτων στη θερμοκρασία των 15°C, παρατηρήθηκε ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο υγρασιών (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους).



**Πιν.22** Ποσοστό υπολειμμάτων του atrazine στις 180 μέρες σε θερμοκρασία 15°C, δύο υγρασίες (75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους) και τρεις εδαφικούς τύπους (SCL-Βελεστίνο, SCL-Καρδίτσα, LS-Ξάνθη).

Υγρασία %	Υπολείμματα, % της αρχικής συγκέντρωσης		
	SCL-Βελεστίνο	SCL-Καρδίτσα	LS-Ξάνθη
75	2,6	1,5	2,9
50	3,2	1,1	2,2

Στους 30°C, σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρήθηκε γρηγορότερη αποδόμηση από ότι στους 15°C, ενώ στις περισσότερες περιπτώσεις, (εκτός αυτής του εδάφους SCL από την περιοχή της Καρδίτσας στους 30°C), η αποδόμηση ήταν πιο γρήγορη με υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους παρά σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Παρόλα αυτά, συγκρίνοντας τα ποσοστά των υπολειμμάτων στις δύο υγρασίες, στις 180 μέρες (τελευταία μέτρηση), δεν βρέθηκαν σημαντικές διαφορές.

#### ε) Επίδραση του εδαφικού τύπου

Η μικρότερη παραμονή του atrazine, σε όλες τις περιπτώσεις, παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, (στις 60 μέρες λιγότερο από το 1% ανιχνεύθηκε σε όλες τις περιπτώσεις). το οποίο έχει το μικρότερο pH. Πιο αναλυτικά, σε θερμοκρασία 30°C και υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η γρηγορότερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, η αμέσως επόμενη στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και η πιο αργή στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης. Σε θερμοκρασία 30°C και υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η πιο γρήγορη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, η αμέσως επόμενη στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης και η πιο αργή στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου. Εφαρμόζοντας το τεστ του Student στη θερμοκρασία των 30°C, βρέθηκε ότι διαφέρουν στατιστικά και οι τρεις εδαφικοί τύποι μεταξύ τους (Πίνακας 19).

Στη θερμοκρασία των 15°C και για υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η πιο γρήγορη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσα, η αμέσως επόμενη στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου

και η πιο αργή στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης. Εφαρμόζοντας το τεστ του Student βρέθηκε, ότι στατιστικά διέφεραν μεταξύ τους τα εδάφη SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και LS από την περιοχή της Ξάνθης (Πίνακας 21). Για θερμοκρασία 15°C και υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, η πιο γρήγορη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Ξάνθης, η αμέσως επόμενη στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, ενώ η πιο αργή στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου. Σε αυτήν την περίπτωση, εφαρμόζοντας το τεστ του Student βρέθηκε ότι, διέφεραν στατιστικά μεταξύ τους τα εδάφη SCL από την περιοχή της Καρδίτσας και LS από την περιοχή της Ξάνθης (Πίνακας 21).

### **4.3 Μεταβολίτες**

#### **4.3.1 Desethyl-atrazine**

Υπολείμματα του desethyl-atrazine βρέθηκαν στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, ενώ στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας δεν βρέθηκαν υπολείμματα.

Στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου στους 30°C, στην υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκαν υπολείμματα στο διάστημα από 10 έως 30 μέρες. Από τις 10 έως τις 20 μέρες φαίνεται να υπάρχει τάση αύξησης της ποσότητας του μεταβολίτη, ενώ από τις 20 έως τις 30 μέρες φαίνεται να υπάρχει τάση μείωσης. Για 30°C και υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκαν υπολείμματα στο διάστημα από 10 έως 90 μέρες. Από τις 10 έως τις 20 μέρες φαίνεται να υπήρξε αύξηση των υπολειμμάτων, ενώ από τις 20 έως τις 90 μέρες φαίνεται να υπήρξε μείωση.

Στους 15°C μετρήθηκαν υπολείμματα σε μεγαλύτερο ποσοστό. Στην υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκαν υπολείμματα στο διάστημα από 10 έως 180 μέρες, με τάση αύξησης από τις 10 έως 30 μέρες και σταθεροποίησή από τις 30 έως τις 180 μέρες. Στην υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, παρατηρήθηκε παρόμοια συμπεριφορά με αυτή σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, με παρουσία υπολειμμάτων στο διάστημα από 10 έως 180 μέρες, με τάση αύξησης από τις 10 έως τις 30 μέρες και σταθεροποίηση των υπολειμμάτων από τις 30 έως τις 180 μέρες.

Στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, στη θερμοκρασία των 30°C βρέθηκαν ίχνη υπολειμμάτων στο διάστημα από 10 έως 60 μέρες και στις δύο υγρασίες.

Στη θερμοκρασία των 15°C, για υγρασία ίση με 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκαν υπολείμματα στο διάστημα από 20 έως 180 μέρες, όπου αρχικά από τις 20 έως τις 60 μέρες ανιχνεύθηκαν ίχνη της ουσίας, από τις 60 έως τις 120 μέρες παρατηρήθηκε αύξηση των υπολειμμάτων, ενώ από τις 120 έως το τέλος των μετρήσεων (180 μέρες) παρατηρήθηκε μείωση των υπολειμμάτων. Στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, βρέθηκαν υπολείμματα στο διάστημα από 30 έως 180 μέρες, όπου από τις 30 έως τις 120 μέρες παρατηρήθηκε αύξηση, ενώ από τις 120 έως τις 180 μέρες παρατηρήθηκε μείωση των υπολειμμάτων που ανιχνεύθηκαν.

#### 4.3.2 Desisopropyl-atrazine

Υπολείμματα του desisopropyl-atrazine βρέθηκαν στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου και στο έδαφος LS από την περιοχή της Ξάνθης, ενώ στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας δεν ανιχνεύθηκε ποσότητα του μεταβολίτη όπως και στην περίπτωση του desethyl-atrazine.

Όσον αφορά το έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, ανιχνεύθηκαν ίχνη του μεταβολίτη σε ποσοστό μικρότερο από το όριο ποσοτικοποίησης, στη θερμοκρασία των 30°C και σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, στο διάστημα από 10 έως 30 μέρες. Στην υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ανιχνεύθηκαν ίχνη του μεταβολίτη σε ποσοστό μικρότερο από το όριο ποσοτικοποίησης, στο διάστημα από 20 έως 60 μέρες.

Στη θερμοκρασία των 15°C και για υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ανιχνεύθηκαν ποσότητες στο διάστημα από 20 έως 180 μέρες, οι οποίες ήταν σχεδόν σταθερές σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. Στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ανιχνεύθηκαν ίχνη της ουσίας στο διάστημα από 30 έως 180 μέρες, όπου και σε αυτή την περίπτωση ήταν σχεδόν σταθερές σε όλη τη διάρκεια των μετρήσεων.

Στο έδαφος LS της περιοχής της Ξάνθης δεν βρέθηκαν υπολείμματα στη θερμοκρασία των 30°C ενώ στη θερμοκρασία των 15°C βρέθηκαν ίχνη σε ποσοστό μικρότερο από το όριο ποσοτικοποίησης, στις μέρες από 90 έως 150 στην υγρασία του 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και στις μέρες από 90 έως 120 στην υγρασία του 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους.

## 5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 5.1 Alachlor

Η ταχύτερη μείωση των υπολειμμάτων του alachlor στους 30°C από ότι στους 15°C, όπως βρέθηκε στη μελέτη αυτή, εντοπίζεται και σε πολλές αναφορές της βιβλιογραφίας όπου αναφέρεται από ερευνητές ότι το alachlor αποικοδομείται πιο γρήγορα σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών. Μία τέτοια αναφορά είναι η εργασία των Walker et al. (1999), που αναφέρουν ότι σε εύρος θερμοκρασιών από 5 έως 25°C, με αύξηση της θερμοκρασίας κατά 5°C, η ημιζωή του alachlor ελαττώθηκε κατά 1,5 έως 2 φορές. Οι Jurando-Exposito και Walker (1998) επίσης αναφέρουν ανάλογα αποτελέσματα σε εργασία τους, όπου αύξηση της θερμοκρασίας κατά 10°C, αύξησε την αποδόμησή του alachlor κατά 3,16 φορές. Οι Zimdahl και Clark (1982) αναφέρουν και αυτοί ότι σε θερμοκρασία 30°C η αποδόμηση ήταν γρηγορότερη από ότι σε θερμοκρασία 10 και 20°C.

Η ταχύτερη αποδόμηση του alachlor σε υψηλότερη υγρασία επίσης αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Παρόμοια επίδραση της θερμοκρασίας αλλά και της εδαφικής υγρασίας, με την παρούσα εργασία, στη διάσπαση του alachlor αναφέρεται από τους Moon et al (1991). Ανάλογη επίδραση της υγρασίας αναφέρεται και από τους Mosier et al (1990). Οι Zimdahl και Clark (1982) επίσης αναφέρουν ότι ο ρυθμός αποδόμησης του alachlor σε υγρασία 50% και 80% της υδατοϊκανότητας του εδάφους ήταν ταχύτερος από ότι σε υγρασία 20% της υδατοϊκανότητας.

Η αποδόμηση εμφανίζεται πιο γρήγορη στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου το οποίο εμφανίζει το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικής ουσίας και το μεγαλύτερο ποσοστό αργίλου. Αυτό πολύ πιθανόν συμβαίνει λόγω της μεγαλύτερης μικροβιακής δραστηριότητας και κατ' επέκταση μεγαλύτερο ρυθμό διάσπασης του ζιζανιοκτόνου. Το γεγονός αυτό έρχεται σε συμφωνία με τους Walker et al. (1992) οι οποίοι βρήκαν ότι υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ του ρυθμού διάσπασης του alachlor με την οργανική ουσία και τη μικροβιακή βιομάζα. Επίσης οι Zimdahl και Clark (1982) υποστηρίζουν ότι μεγαλύτερο ποσοστό αργίλου στο έδαφος έχει σαν αποτέλεσμα τον ταχύτερο ρυθμό διάσπασης. Το έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου είναι αυτό που εμφανίζει το μεγαλύτερο pH σε σχέση με τα άλλα δύο. Η ταχύτερη αποδόμηση του alachlor όταν το pH είναι μεγαλύτερο, αναφέρεται και από τους Jurado-Exposito και Walker (1998), όπως και από τον Walker (1987), όπου και

σε αυτή την περίπτωση το γεγονός αποδίδεται στην πιθανότητα εντονότερης μικροβιακής δραστηριότητας σε σχέση με τα εδάφη με μικρότερο pH.

Η απόδοση της αποδόμησης του alachlor με εξίσωση 1<sup>ου</sup> βαθμού αναφέρεται από όλους σχεδόν τους ερευνητές όπως για παράδειγμα οι Walker et al (1992), οι Jurado-Exposito και Walker (1998), κ.α.

Η σχετικά αργή αποδόμηση του alachlor στους 15°C, μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι χρησιμοποιήθηκε σκεύασμα μικροκαψουλών. Οι Negre et al (1992) αναφέρουν ότι σκευάσματα μικροκαψουλών σε θερμοκρασία 25°C και υγρασία 75% και 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, εμφάνισαν ημιζωή πάνω από 56 μέρες.

Συγκρίνοντας την επίδραση των τριών παραγόντων που μελετήθηκαν σε αυτήν την εργασία, βγαίνει το συμπέρασμα ότι ο παράγοντας που επηρέασε περισσότερο την αποδόμηση ήταν η θερμοκρασία, ακολούθησε η υγρασία και τη μικρότερη επίδραση είχε ο εδαφικός τύπος.

## 5.2 Atrazine

Η διάσπαση του atrazine, όπως και στην περίπτωση του alachlor, ήταν ταχύτερη στους 30°C από ότι στους 15°C. Η ταχύτερη μείωση του atrazine σε υψηλές θερμοκρασίες συμφωνεί με τις αναφορές των Laabs et al. (2000) και αποδίδεται στην αυξημένη μικροβιακή και χημική διάσπαση εξαιτίας της υψηλότερης εδαφικής θερμοκρασίας. Επίσης, παρόμοια συμπεριφορά του atrazine αναφέρεται από τον Walker (1987) που υποστηρίζει ότι σε περιοχές όπου το έδαφος μένει μόνιμα παγωμένο για μήνες το χειμώνα, δεν παρατηρείται διάσπαση του ζιζανιοκτόνου κατά την διάρκεια του χειμώνα. Οι Rocha και Walker (1995) επίσης αναφέρουν ότι με αύξηση της θερμοκρασίας, υπάρχει μείωση της ημιζωής του atrazine.

Στις άλλες περιπτώσεις (εκτός από το έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας στους 30°C), η αποδόμηση του atrazine ήταν ταχύτερη σε υγρασία 75% από ότι σε 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους. Αυτό επιβεβαιώνεται και από άλλους ερευνητές. Έτσι οι Rocha και Walker (1995) αναφέρουν ταχύτερη διάσπαση σε υγρασία 60% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, από ότι σε υγρασία 20%, σε θερμοκρασία 10°C. Οι Torpp et al (31) επίσης αναφέρουν ταχύτερη διάσπαση του atrazine σε υγρασία 70 και 100% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, από ότι σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας.

Η μεγαλύτερη αποδόμηση του atrazine παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στην χαμηλότερη τιμή pH που έχει σχετικά με τα άλλα εδάφη. Το γεγονός αυτό έχει αναφερθεί και από τους Rocha και Walker (1995), Walker (34) οι οποίοι υποστηρίζουν ότι σε χαμηλή τιμή pH ευνοείται η διάσπαση του atrazine. Οι Pussemier et al (1997) επίσης αναφέρουν ότι σε πειράματα που έκαναν με εδάφη από διαφορετικά μέρη των ΗΠΑ, η αποδόμηση ήταν ταχύτερη εκεί όπου το pH ήταν χαμηλότερο.

Πρέπει να αναφερθεί τέλος ότι η απόδοση της αποδόμησης του atrazine με εξίσωση 1<sup>ο</sup> βαθμού αναφέρεται σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις όπου μελετήθηκε η διάσπαση του atrazine.

Όπως και στην περίπτωση του alachlor, ο παράγοντας που επηρέασε σε μεγαλύτερο βαθμό την αποδόμηση του atrazine ήταν η θερμοκρασία, ακολούθησε η υγρασία και τέλος ο εδαφικός τύπος.

## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Συγκρίνοντας την επίδραση των τριών παραγόντων που μελετήθηκαν στην εργασία αυτή (θερμοκρασία, υγρασία εδάφους και εδαφικός τύπος), παρατηρήθηκε ότι η θερμοκρασία ήταν αυτή που επηρέασε περισσότερο την αποδόμηση και των δύο ζιζανιοκτόνων. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 15°C στους 30°C είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας αποδόμησης και των δύο ζιζανιοκτόνων του πειράματος. Η ημιζωή και των δύο ζιζανιοκτόνων στους 15°C ήταν 2 με 3 φορές μεγαλύτερη από ότι στους 30°C.

Η υγρασία εδάφους είχε μικρότερη επίδραση στην αποδόμηση σε σχέση με την θερμοκρασία και στα δύο ζιζανιοκτόνα. Ταχύτερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στην υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους σε σχέση με εκείνη σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους στις περισσότερες των περιπτώσεων.

Η θερμοκρασία και η υγρασία εδάφους φαίνεται ότι έδρασαν σε συνδυασμό. Έτσι και στα δύο ζιζανιοκτόνα σε συνθήκες υψηλής εδαφικής υγρασίας και υψηλής θερμοκρασίας η αποδόμηση ήταν ταχύτερη, ενώ σε συνθήκες χαμηλής εδαφικής υγρασίας και θερμοκρασίας η αποδόμηση ήταν πιο αργή.

Ο τύπος εδάφους ήταν ο παράγοντας που επηρέασε σε μικρότερο βαθμό από τους τρεις την αποδόμηση των δύο ζιζανιοκτόνων. Στοalachlor η ταχύτερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή του Βελεστίνου, που είναι το έδαφος με την υψηλότερο ποσοστό σε οργανική ουσία, το υψηλότερο pH και το μεγαλύτερο ποσοστό σε άργιλο. Στο atrazine η ταχύτερη αποδόμηση παρατηρήθηκε στο έδαφος SCL από την περιοχή της Καρδίτσας, που είναι το έδαφος με το χαμηλότερο pH.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Herbicide Handbook, WSSA. 2002. *Alachlor*. 10-12.
2. Herbicide Handbook, WSSA. 2002. *Atrazine*. 27-30.
3. Γεωργικά Φάρμακα. *Γεωργία Κτηνοτροφία*, Τεύχος 9/1994. ΑγροΤύπος Α.Ε.
4. Clay, S.A., Moorman, T.B., Clay, D.E., and Scholes, K.A. 1997. Sorption and degradation of alachlor in soil and aquifer material. *J. Environ. Quality* 26: 1348-1353.
5. Curran, W.C. 2001. Persistence of herbicides in soil. Pennsylvania State University. <http://www.agronomy.psu.edu>.
6. Dekker J. 1997. Chloracetamides.  
<http://www.agron.iastate.edu/weed/Ag317/manage/herbicide/chloracetamide.html>
7. Dinelli, G., Accinelli, C., Vicari, A. and Catizone, P. 2000. Comparison of persistence of atrazine and metolachlor under field and laboratory conditions. *J.Agric.Food Chem.* 48:3037-3043.
8. Doxtader, K.G. and Croissant, R.L. 1992. Fate of pesticides in soil.  
[http://www.oda.state.or.us/nrd/water%20quality/BMPs/Pesticides/Fate\\_of\\_Pesticides.pdf](http://www.oda.state.or.us/nrd/water%20quality/BMPs/Pesticides/Fate_of_Pesticides.pdf).
9. Eckhardt, D.A., Warennet, R.J., Thurman, E.M. and Barnes, P.L. Fate of Alachlor, Atrazine and Bromide in a Corn Plot near Tpreka, Kansas.
10. Gaynor J.D., MacTavish D.C., Labaj A.B. 1998. Atrazine and metolachlor residues in Brookston CL following conventional and conservation tillage culture. *Chemosphere* 36:3199-210.
11. Guo, L., Bicki, T.J., Felsot, A.S., and Hinesly, T.D. 1993. Sorption and movement of alachlor in soils modified by carbon-rich wastes. *J. Environ. Qual.* 22:186-194
12. Hartzler, B., 2002. Adsorption of Soil-Applied Herbicides.  
<http://www.weeds.iastate.edu/>
13. Jurado-Exposito, M. and Walker, A. 1998. Degradation of isoproturon, propyzamide and alachlor in soil with constant and variable incubation conditions. *Weed Research* 38:309-318.
14. Laabs, V. et al. 2000. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. *Chemosphere* 41 :1441-49.
15. Λόλας, Π.Χ. 2003. Ζιζανιολογία, Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα. Τύχη και συμπεριφορά στο περιβάλλον, σελ.588, "Σύγχρονη παιδεία", Θεσ/κη.



16. Miller, P. and Westra, P. 2001. Herbicide Behavior in Soils. Colorado State University Cooperative Extension 1995-2001. <http://www.ext.colostate.edu>.
17. Moon, Young-Hee and Walker, A. 1991. The degradation and mobility of alachlor in a sandy loam soil. *Brighton Crop Prot. Confer. Weeds*:499-506.
18. Mosier, D.G., Peterson, D.E., Regehr, D.L. 1990. Herbicide: Mode of Action. <http://www.weedresearch.com/Articles/5059.PDF>.
19. Mueller, T.C., D.R. Shaw and W. W. Witt.1999. Relative Dissipation of acetochlor, alachlor, metolachlor and SAN 582 from three surface soils. *Weed Technology* 13: 341-346.
20. Negre, M., Gennari, M., Raimondo, E., Celi, L., Trevisan, M. and Capri, E. 1992. Alachlor Dissipation in Soils as Influenced by Formulation and Soil Moisture. *J. Agric. Food Chem.* 40:1071-1075.
21. Oliveira Jr, R.S., Koskinen, W.C. and Ferreira, F.A. 2001. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research* 41: 97.
22. Oregon State University. 1996. *Alachlor*. <http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/alachlor.htm>.
23. Oregon State University. 1996. *Atrazine*. <http://ace.orst.edu/info/extoxnet/pips/atrazine.htm>.
24. Paraiba, L.C. and Spadotto C.A. 2002. Soil temperature effect in calculating attenuation and retardation factors. *Chemosphere* 48:905-912.
25. Pussemier, L., S. Goux, V. Vanderheyden, P. Debongnie, I. Tresinie and G. Foucart. 1997. Rapid dissipation of atrazine in soils taken from various maize fields. *Weed Research* 37: 171-179.
26. Raptis, V.K., Lolas, P.C. and Tsiropoulos, N.G. 2002. Influence of temperature, moisture and soil type on alachlor and atrazine dissipation in soil. *2<sup>nd</sup> European Conference on pesticides and related organic micropollutants in the environment*, 135-140.
27. Rocha, F. and Walker, A. 1995. Simulation of the persistence of atrazine in soil at different sites in Portugal. *Weed Research* 35:179-186.
28. Sanchez-Brunete C., Martinez, L. and Tadeo, J.L. 1994. Determination of corn herbicides by MS and GC-NPD in environmental samples. *J. Agric. Food Chem.* 42:2210-2214.

29. Seybold, C.A. and Mersie, W. 1996. Organic chemicals in the environment. *J. Environ. Quality* 25:1179-1185.
30. Seybold, C.A., Mersie, W. and McNamee, C. 2001. Anaerobic degradation of atrazine and metolachlor and metabolite formation in wetland soil and water microcosms. *J. Environ. Qual.* 30:1271-1277.
31. Topp, E., Smith, W.N. et al. Soil persistence Of atrazine, metolachlor and metribuzin as influenced by temperature, soil moisture and soil characteristics. [http://res2.agr.ca/initiatives/manurenet/env\\_prog/download/glwq\\_8.pdf](http://res2.agr.ca/initiatives/manurenet/env_prog/download/glwq_8.pdf).
32. Yen, P.Y., Koskinen, W.C. and Schweizer, E.E. 1994. Dissipation of alachlor in four soils as influenced by degradation and sorption processes. *Weed Science* 42:223-240.
33. Vasilakoglou, I. and Eleftherohorinos, I. 2000. Adsorption and leaching of alachlor and acetochlor as affected by rate and formulation. *Πρακτικά 1<sup>ου</sup> Ευρωπαϊκού Συνεδρίου: Φυτοφάρμακα και Συναφείς Οργανικές Ενώσεις στο Περιβάλλον, Ιωάννινα.*
34. Walker, A. 1987. Herbicide persistence in soil. *Rev. Weed Science* 3:1-17.
35. Walker, A., Moon, Y-H. and Welch, S.J. 1992. Influence of soil temperature, soil moisture and soil characteristics on the persistence of alachlor. *Pesticide Science* 35:109-16.
36. Waskom, R.M. 1995. Best Management Practices for Agricultural Pesticide Use. <http://www.ext.colostate.edu/pubs/crops/XCM177.pdf>.
37. Weed, D.A.J., Kanwar, R.S. and Salvador, R.J. 1999. A simple model of alachlor dissipation. *J. Environ. Qual.* 28:1406-1412.
38. Wietersen, R.C., Daniel, T.C., Fermanich, K.J., Girard, B.D., McSweeney, K. and Lowery, B. 1993. Atrazine, alachlor and metolachlor mobility through two sandy Wisconsin soils. *J. Environ. Quality* 22: 811-818.
39. Zimdahl, R.L. and S.K. Clark. 1982. Degradation of three Acetanilide herbicides in soil. *Weed Science* 30: 545-548.

# *Παράρτημα*

## *Alachlor*

**Πίνακας Ι.** Μέσοι όροι υπολειμμάτων (% αρχικής συγκέντρωσης) και ελάχιστη σημαντική διαφορά ( $LSD_{0,05}$ ) για το *alachlor* σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και τρεις εδαφικούς τύπους.

Χρόνος (μέρα εφαρμογής)	Υπολείμματα, % αρχικής συγκέντρωσης						$LSD_{0,05}$
	B-30°C	B-15°C	K-30°C	K-15°C	Ξ-30°C	Ξ-15°C	
0	100	100	100	100	100	100	NS
10	27,2	79,9	75,4	127	51,4	80,3	NS
20	11,6	60,3	35,5	68,2	40,1	75,5	NS
30	20,9	63,0	35,5	50,6	31,4	65,8	17,33
60	9,2	43,3	10,6	24,7	17,2	60,9	17,57
90	6,3	33,7	7,4	46,2	14,9	52,0	NS

NS= μη σημαντικό

B-30°C = SCL-Βελεστίνο- 30°C, B-15°C = SCL-Βελεστίνο- 15°C

K-30°C = SCL-Καρδίτσα- 30°C, K-15°C = SCL-Καρδίτσα- 15°C,

Ξ-30°C=LS-Ξάνθη- 30°C, Ξ-15°C=LS-Ξάνθη- 15°C

**Πίνακας ΙΙ.** Μέσοι όροι υπολειμμάτων (% αρχικής συγκέντρωσης) και ελάχιστη σημαντική διαφορά ( $LSD_{0,05}$ ) για το *alachlor* σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και τρεις εδαφικούς τύπους.

Χρόνος (μέρα εφαρμογής)	Υπολείμματα, % αρχικής συγκέντρωσης						$LSD_{0,05}$
	B-30°C	B-15°C	K-30°C	K-15°C	Ξ-30°C	Ξ-15°C	
0	100	100	100	100	100	100	NS
10	29,4	79,9	95,0	158	41,3	68,7	64,2
20	13,9	65,4	36,0	106	26,3	72,2	35,4
30	15,2	47,9	32,3	86,6	26,4	57,3	34,2
60	3,80	24,7	9,00	60,9	11,6	45,0	20,0
90	2,70	12,0	5,2,0	63,4	12,8	30,5	25,6

**Πίνακας III.** Μέσοι όροι υπολειμμάτων (% αρχικής συγκέντρωσης) και ελάχιστη σημαντική διαφορά ( $LSD_{0,05}$ ) για τοalachlor σε θερμοκρασία 30°C και τρεις εδαφικούς τύπους.

Χρόνος (μέρα εφαρμογής)	Υπολείμματα, % αρχικής συγκέντρωσης						$LSD_{0,05}$
	B-75%	B-50%	K-75%	K-50%	Ξ-75%	Ξ-50%	
0	100	100	100	100	100	100	NS
10	27,2	29,4	75,4	95,0	51,4	41,3	23,24
20	11,6	13,9	35,5	36,6	40,1	26,3	NS
30	20,9	15,2	16,6	32,3	31,4	26,4	NS
60	9,20	3,80	10,6	9,00	17,2	11,6	NS
90	6,30	2,70	7,40	5,20	15,0	13,0	NS

**Πίνακας IV.** Μέσοι όροι υπολειμμάτων (% αρχικής συγκέντρωσης) και ελάχιστη σημαντική διαφορά ( $LSD_{0,05}$ ) για τοalachlor σε θερμοκρασία 15°C και τρεις εδαφικούς τύπους.

Χρόνος (μέρα εφαρμογής)	Υπολείμματα, % αρχικής συγκέντρωσης						$LSD_{0,05}$
	B-75%	B-50%	K-75%	K-50%	Ξ-75%	Ξ-50%	
0	100	100	100	100	100	100	NS
10	79,9	79,7	127	158	80,3	68,7	NS
20	60,3	65,4	68,2	106	75,5	72,2	NS
30	63,0	47,9	50,6	86,6	65,8	57,3	NS
60	43,3	24,7	60,6	60,9	58,0	45,0	NS
90	33,7	12,0	46,2	63,4	52,0	30,5	29,73

## Atrazine

**Πίνακας V.** Μέσοι όροι υπολειμμάτων (% αρχικής συγκέντρωσης) και ελάχιστη σημαντική διαφορά ( $LSD_{0,05}$ ) για το atrazine σε υγρασία 75% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και τρεις εδαφικούς τύπους.

Χρόνος (μέρα εφαρμογής)	Υπολείμματα, % αρχικής συγκέντρωσης						$LSD_{0,05}$
	B-30°C	B-15°C	K-30°C	K-15°C	Ξ-30°C	Ξ-15°C	
0	100	100	100	100	100	100	NS
10	43,2	54,2	35,3	23,4	31,1	46,3	20,6
20	6,21	55,7	11,1	12,9	23,5	28,5	14,6
30	1,96	60,3	3,55	2,56	19,3	21,2	6,5
60	0,57	17,02	0,52	0,11	1,87	6,26	7,3
90	0,55	4,54	0,30	*	0,76	1,56	5,0
120	0,60	2,32	*	*	1,75	0,36	NS
150	0,62	2,60	*	*	0,35	0,43	3,7
180	0,42	2,60	*	ND	*	*	2,1

\* = < από το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ)

ND= μη ανιχνεύσιμη ποσότητα

**Πίνακας VI.** Μέσοι όροι υπολειμμάτων (% αρχικής συγκέντρωσης) και ελάχιστη σημαντική διαφορά ( $LSD_{0,05}$ ) για το atrazine σε υγρασία 50% της υδατοϊκανότητας του εδάφους και τρεις εδαφικούς τύπους.

Χρόνος (μέρα εφαρμογής)	Υπολείμματα, % αρχικής συγκέντρωσης						$LSD_{0,05}$
	B-30°C	B-15°C	K-30°C	K-15°C	Ξ-30°C	Ξ-15°C	
0	100	100	100	100	100	100	NS
10	54,4	63,4	23,4	77,6	46,3	56,0	NS
20	50,9	63,5	12,9	66,5	28,5	54,2	16,0
30	21,4	70,6	2,56	55,3	21,2	53,7	11,5
60	7,16	39,4	0,11	36,4	6,26	42,6	8,6
90	3,85	21,9	*	18,9	1,56	26,0	8,1
120	1,48	10,5	*	10,9	0,36	14,9	9,2
150	1,33	6,77	*	3,41	0,43	5,17	2,3
180	1,86	3,19	ND	1,07	*	2,17	NS

**Πίνακας VII.** Μέσοι όροι υπολειμμάτων (% αρχικής συγκέντρωσης) και ελάχιστη σημαντική διαφορά ( $LSD_{0,05}$ ) για το atrazine σε θερμοκρασία 30°C και τρεις εδαφικούς τύπους.

Χρόνος (μέρα εφαρμογής)	Υπολείμματα, % αρχικής συγκέντρωσης						$LSD_{0,05}$
	B-30°C	B-15°C	K-30°C	K-15°C	Ξ-30°C	Ξ-15°C	
0	100	100	100	100	100	100	NS
10	43,2	54,4	35,3	23,4	31,1	46,3	NS
20	6,21	50,9	11,1	12,9	23,5	28,5	12,7
30	1,96	21,4	3,55	2,56	19,3	21,2	7,4
60	0,57	7,16	0,52	0,11	1,87	6,26	1,9
90	0,55	3,85	0,30	*	0,76	1,56	1,2
120	0,60	1,48	*	*	0,76	0,36	NS
150	0,62	1,33	*	*	0,35	0,43	0,4
180	0,42	1,86	*	ND	*	*	NS

**Πίνακας VIII.** Μέσοι όροι υπολειμμάτων (% αρχικής συγκέντρωσης) και ελάχιστη σημαντική διαφορά ( $LSD_{0,05}$ ) για το atrazine σε θερμοκρασία 15°C και τρεις εδαφικούς τύπους.

Χρόνος (μέρα εφαρμογής)	Υπολείμματα, % αρχικής συγκέντρωσης						$LSD_{0,05}$
	B-30°C	B-15°C	K-30°C	K-15°C	Ξ-30°C	Ξ-15°C	
0	100	100	100	100	100	100	NS
10	54,2	63,4	75,1	77,6	45,8	56,0	20,9
20	55,7	63,5	81,0	66,6	47,5	54,2	17,5
30	60,3	70,6	54,4	55,3	52,0	53,7	10,8
60	17,0	39,4	32,6	36,4	39,4	42,6	11,1
90	4,54	21,9	11,3	18,9	26,2	26,0	7,7
120	2,32	10,5	4,49	10,9	9,27	14,9	NS
150	2,66	6,77	2,27	3,41	6,88	5,17	NS
180	2,62	3,19	1,53	1,07	2,95	2,17	NS

