

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
& ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αριθμ. Πρωτοκ. 320
Ημερομηνία 6-10-10

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή Διατριβή

“Εκτίμηση φυσικοχημικής συμπεριφοράς (προσρόφησης-
εκρόφησης) των ζιζανιοκτόνων metribuzin και terbutylazine
σε βιομίγματα φύλλων ελιάς”

Γεώργιος-Χαράλαμπος Ε. Κυδωνάκης

Βόλος, 2010



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ & ΚΕΝΤΡΟ ΠΛΗΡΟΦΟΡΗΣΗΣ
ΕΙΔΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΗ «ΓΚΡΙΖΑ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ»**

Αριθ. Εισ.: 9150/1
Ημερ. Εισ.: 16-11-2010
Δωρεά: Συγγραφέα
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2010
ΚΥΔ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας

“Εκτίμηση φυσικοχημικής συμπεριφοράς (προσρόφησης-εκρόφησης) των ζιζανιοκτόνων metribuzin και terbuthylazine σε βιομίγματα φύλλων ελιάς”

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗΣ:

1. Νικόλαος Τσιρόπουλος, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας (επιβλέπων καθηγητής)
2. Ανθούλα Δημήρκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια, Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
3. Δημήτριος Καρπούζας, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Βιοχημείας Βιοτεχνολογίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η εξέταση της συμπεριφοράς προσρόφησης δυο τριαζινικών ζιζανιοκτόνων σε οργανικά υποστρώματα-προϊόντα ανάμιξης του εδάφους με κομπόστα και λιγνοκυτταρινούχα υλικά. Η κομπόστα που επιλέχθηκε για τη δοκιμή ήταν προϊόν βιοσταθεροποίησης φύλλων ελιάς ενώ τα λιγνοκυτταρινούχα υποστρώματα που ενσωματώθηκαν στα βιομίγματα ήταν άχυρο (βιομίγμα 1) και μη κομποστοποιημένα φύλλα ελιάς (βιομίγμα 2).

Στο θεωρητικό μέρος της πτυχιακής εργασίας γίνεται αναφορά στην τύχη και συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον και κυρίως στους τρόπους με τους οποίους μπορεί να καταλήξουν σε επιφανειακούς ή υπόγειους υδάτινους αποδέκτες. Επιπλέον γίνεται αναφορά στο σχεδιασμό και την πρακτική εφαρμογή συστημάτων απορρύπανσης και αποκατάστασης νερού προερχόμενου από εφαρμογές φυτοπροστατευτικών προϊόντων στον αγρό, με ιδιαίτερη μνεία στα συστήματα βιολιών. Συγκεκριμένα μελετώνται ο τρόπος λειτουργίας των βιοκλινών, η σύσταση των βιομιγμάτων και εξετάζονται διάφορες παραλλαγές του αρχικού σχεδίου που σχεδιάστηκαν για την εφαρμογή της βιοκλίνης σε διαφορετικές περιοχές.

Το πειραματικό μέρος περιελάμβανε εργαστηριακές δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2009-2010. Για την μελέτη της συμπεριφοράς προσρόφησης των δυο φυτοπροστατευτικών ουσιών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος batch equilibrium. Η μέθοδος περιελάμβανε φόρτιση δειγμάτων με τις εν λόγω ουσίες σε διάφορες συγκεντρώσεις, ανακίνηση των δειγμάτων για επίτευξη ισορροπίας και ακολούθως υπολογισμό της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων στην υδατική φάση. Η κατανομή κάθε ουσίας μεταξύ της υδατικής και της στερεής φάσης εκτιμήθηκε με εφαρμογή της ισόθερμης Freundlich στα αποτελέσματα. Πριν την έναρξη της μελέτης της συμπεριφοράς προσρόφησης των ουσιών πραγματοποιήθηκε προκαταρκτική δοκιμή για τον έλεγχο του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας. Επίσης η συμπεριφορά εκρόφησης εκτιμήθηκε με την μέθοδο single

point desorption σε όλα τα δείγματα. Η ανάλυση των υδατικών διαλυμάτων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μικροστηλών solid phase extraction (Isolute C18) και για τη χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος εξοπλισμένος με εκλεκτικό ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (NPD). Η αποτελεσματικότητα της μεθοδολογίας ανάλυσης εκτιμήθηκε ως προς τις παραμέτρους της ορθότητας, γραμμικότητας του ανιχνευτή ενώ προσδιορίστηκαν τα όρια ανίχνευσης (LOD) και ποσοτικοποίησης (LOQ).

Η ισόθερμη Freundlich παρουσίασε υψηλή προσαρμογή στα αποτελέσματα, στο εύρος των συγκεντρώσεων της δοκιμής, με συντελεστή r^2 μεγαλύτερο από 0,90 σε όλες τις περιπτώσεις. Η ουσία terbuthylazine εμφάνισε ισχυρή συνάφεια με την οργανική ουσία και των δυο βιομιγμάτων. Οι συντελεστές K_f είχαν τιμές 35,73 και 49,41 στα βιομίγματα 1 και 2 αντίστοιχα. Η υψηλότερη τιμή του συντελεστή στο βιομίγμα 2 οφείλεται στην υψηλότερη περιεκτικότητα του σε οργανικό άνθρακα. Επίσης το ποσοστό της ουσίας που επιστρέφει στο υδατικό διάλυμα λόγω εκρόφησης αντιστοιχεί στο 10,76 και 13,82% επί της προσροφηθείσας ποσότητας στα δύο βιομίγματα. Για το metribuzin οι τιμές των συντελεστών προσρόφησης στα βιομίγματα 1 και 2 ήταν 6,18 και 10,77 αντίστοιχα. Η εξομάλυνση του συντελεστή αυτού ως προς την αναλογία οργανικού άνθρακα στα βιομίγματα δεν περιορίζει την παραλλακτικότητα μεταξύ των αποτελεσμάτων που υποδηλώνει μικρή συνεισφορά της οργανικής ουσίας στην συμπεριφορά αποδόμησης της ουσίας. Τα δυο βιομίγματα εμφάνισαν μεγάλη διαφορά στην τιμή της ποσοστιαίας εκρόφησης με την μικρότερη τιμή να εμφανίζεται στο βιομίγμα 2. Τέλος, η ύπαρξη του φαινομένου της υστέρησης ήταν εμφανής και στα δύο υποστρώματα της δοκιμής.

Περιεχόμενα

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	1
1.1. Ρύπανση περιβάλλοντος	1
1.2. Μορφές ρύπανσης	1
1.3. Τύχη και συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον	2
1.4. Αποδόμηση	3
1.4.1. Βιολογική αποδόμηση ή διάσπαση	3
1.4.2. Χημική αποδόμηση	4
1.4.3. Φωτοαποδόμηση (photodegradation)	5
1.5. Προσρόφηση	5
1.5.1. Τύποι προσρόφησης	5
1.5.2. Προσρόφηση στα κολλοειδή του εδάφους	6
1.5.3. Ισόθερμες προσρόφησης	7
1.6. Τριαζίνες	9
1.6.1. Γενικά	9
1.6.3. Συμπεριφορά τριαζινών στο έδαφος	10
1.7. Βιοκλίνες	12
1.7.1. Βασικοί τύποι βιοκλινών	13
1.7.2. Δομή Βιοκλινών	16
1.7.3. Παραλλαγές της βιοκλίνης	18
1.7.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα του συστήματος	18
1.7.5. Μέγεθος	19
1.7.6. Ηλικία υποστρώματος και αποτελεσματικότητα συστήματος	20
1.7.7. Διαχείριση του νερού	20
1.7.8. Εγκατάσταση βιοκλινών	21

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	23
2.1. Γενικά.....	23
2.2. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τα βιομίγματα	23
2.2.1. Έδαφος.....	24
2.2.2. Κομπόστα	24
2.2.3. Λιγνοκυτταρινούχα υποστρώματα	25
2.3. Παρασκευή εδαφομυγμάτων - βιομυγμάτων	26
2.4. Φυτοπροστατευτικές ουσίες και συγκέντρωση εφαρμογής	27
2.5. Παρασκευή διαλυμάτων μελέτης	30
2.6. Υλικά, Σκεύη και Όργανα	31
2.7. Δοκιμές προσρόφησης και εκρόφησης.....	32
2.7.1. Προσδιορισμός χρόνου ισορροπίας	32
2.7.2. Προσρόφηση	32
2.7.3. Εκρόφηση.....	32
2.8. Εκχύλιση υδατικών δειγμάτων με τη βοήθεια μικροστηλών SPE	33
2.9. Χρωματογραφική ανάλυση	33
 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	35
3.1. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου	35
3.2. Υπολογισμός του χρόνου ισορροπίας	38
3.3. Προσρόφηση στο βιομίγμα 1	39
3.5. Προσρόφηση στο βιομίγμα 2.....	46
3.6. Εκρόφηση στο βιομίγμα 2	49
 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	52
 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	54

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Ρύπανση περιβάλλοντος

Τα τελευταία χρόνια η ρύπανση του περιβάλλοντος εξαιτίας της μεγάλης τεχνολογικής προόδου και της ραγδαίας βιομηχανικής ανάπτυξης έχει πάρει επικίνδυνες και, σε πολλές περιπτώσεις, καταστροφικές διαστάσεις για τη βιόσφαιρα. Διακρίνεται σε αστική και βιομηχανική ρύπανση, σε ρύπανση ατμόσφαιρας, νερού και εδάφους και τείνει να επιβαρύνει σημαντικά και σε μερικές περιπτώσεις να καταστρέψει την πανίδα και τη χλωρίδα της γης, τις θεμελιώδεις δηλαδή προϋποθέσεις της ζωής στον πλανήτη μας.

Οι πηγές ρύπανσης ανήκουν σε δύο κατηγορίες και αυτές είναι

- (α) οι ανθρωπογενείς, δηλαδή εκείνες που οφείλονται στην ανθρώπινη δραστηριότητα (παραγωγή ενέργειας, αυτοκίνητα, θέρμανση, βιομηχανία, αγροτική παραγωγή, φυτοφάρμακα, σπρέι κλπ)
- (β) οι φυσικές, δηλαδή εκείνες που οφείλονται στη φυσική δραστηριότητα (ηφαίστεια, ηλεκτρικές εκκενώσεις κλπ)

1.2. Μορφές ρύπανσης

Έχει καθιερωθεί να διακρίνουμε τις πηγές ρύπανσης σε σημειακές (Point source) και μη σημειακές (Diffuse source). Στην πρώτη περίπτωση είναι ευνόητο ότι η πηγή ή οι πηγές προέλευσης ενός ρύπου είναι γνωστές ή χωρίς ιδιαίτερη δυσκολία αναγνωρίσιμες. Οφείλονται συνήθως σε ανθρώπινα ατυχήματα όπως στην περίπτωση της αγροτικής παραγωγής με τα απόβρα από το πλύσιμο των δοχείων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων ή από διαρροές σε αποθηκευτικούς χώρους φυτοπροστατευτικών υλικών. Ακόμη τέτοια παραδείγματα σημειακών πηγών ρύπανσης μπορεί να είναι οι μονάδες παραγωγής και συσκευασίας λιπασμάτων, η μη ορθή διαχείριση αδιάθετων ποσοτήτων χημικών ουσιών, αλλά και η απρόσεκτη χρησιμοποίηση των δοχείων τυποποίησης.

Η έτερη μορφή πηγών ρύπανσης είναι οι μη σημειακές πηγές ρύπανσης (non point ή diffuse sources) κατά τις οποίες τα σημεία (πηγές) ελευθέρωσης ρύπων είναι πολλά και απορρίπτουν σχετικές μικρές ποσότητες ρυπογόνων ουσιών. Αυτού του τύπου η ρύπανση αναφέρεται σε πιο ευρείες περιοχές αντιπροσωπεύοντας τη

διασπορά στο περιβάλλον των φυτοπροστατευτικών χημικών ουσιών από τα ψεκαστικά μηχανήματα κατά τους ψεκασμούς, η μετέπειτα επιφανειακή απορροή τους και ακολούθως η πιθανή έκπλυση τους στα υπόγεια ύδατα.

1.3. Τύχη και συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον

Η απομάκρυνση των φυτοπροστατευτικών ουσιών από το έδαφος πραγματοποιείται με τις εξής διεργασίες:

- Της προσρόφησης (adsorption) από τα κολλοειδή του εδάφους.
- Της έκπλυσης (leaching)
- Της εξάτμισης (volatilization)
- Της απορροής (runoff)
- Της απορρόφησης από τα φυτά
- Της απομάκρυνσης (removal) μέσω της συγκομιδής των γεωργικών προϊόντων

Ιδιαίτερα για τα ζιζανιοκτόνα η τύχη και συμπεριφορά των ουσιών στο έδαφος καθορίζουν το μέγεθος της δράσης αυτού κατά τη καλλιεργητική περίοδο που γίνεται η εφαρμογή. Επιπλέον, επηρεάζει και την ποσότητα του ζιζανιοκτόνου που παραμένει βιολογικώς διαθέσιμο την επόμενη καλλιεργητική περίοδο και πιθανώς επηρεάζει το καλλιεργούμενο φυτό που ακολουθεί στην αμειψισπορά.

Η συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος επηρεάζεται από:

- Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του
- Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους
- Τις κλιματολογικές συνθήκες (θερμοκρασία, βροχοπτώσεις, υγρασία,)
- Το είδος των φυτών (καλλιεργούμενων και ζιζανίων)

Η γνώση των αλληλεπιδράσεων στο περιβάλλον, μεταξύ φυτοπροστατευτικής ουσίας- φυτού- εδάφους- κλιματολογικών συνθηκών είναι απαραίτητη, προκειμένου να επιτευχθεί η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα των ουσιών. Η έννοια μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα αφορά και το καθορισμό δόσης και το κατάλληλο χρόνο εφαρμογής. Επίσης θα περιορισθούν οι επιβλαβείς επιδράσεις στα καλλιεργούμενα φυτά με τη μορφή της τοξικότητας και στο περιβάλλον με τη ρύπανση των υδάτων και της ατμόσφαιρας (Ελευθεροχωρινός, 2009).

Οι διεργασίες οι οποίες επιδρούν στην αποδόμηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον, μπορεί να διακριθούν:

- Βιολογική διάσπαση, αποδόμηση ή αδρανοποίηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών που οφείλεται σε ζώντες οργανισμούς.
- Χημική διάσπαση. Καθαρά χημική διάσπαση χωρίς καμιά επίδραση από ζώντες οργανισμούς.
- Φωτοαποδόμηση. Χημική διάσπαση, που οφείλεται στη δράση του φωτός.

1.4. Αποδόμηση

1.4.1. Βιολογική αποδόμηση ή διάσπαση

Η βιολογική αποδόμηση (Biological degradation) είναι η διάσπαση μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας από ζώντες οργανισμούς, δηλαδή φυτά, ζώα ή μικροοργανισμούς. Είναι ο δεύτερος σε σπουδαιότητα παράγοντας μετά τη προσρόφηση στο έδαφος που έχει καθοριστική επίδραση στην τύχη και συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος και γενικότερα στο περιβάλλον. Το εάν μία φυτοπροστατευτική ουσία είναι ενεργή, ανενεργή, έχει μικρή ή μεγάλη διάρκεια ζωής, μετακινείται εύκολα ή όχι, προσροφάται στο έδαφος ή προσλαμβάνεται από τα φυτά ή αφήνει επιβλαβή υπολείμματα στο έδαφος αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μεταβολισμό του από τους μικροοργανισμούς. Υπάρχουν φυτοπροστατευτικές ουσίες που διασπώνται βιολογικά πολύ εύκολα ενώ μερικές μόνο κάτω από ορισμένες συνθήκες. Επιπρόσθετα, υπάρχουν φυτοπροστατευτικές ουσίες που διασπώνται από τους μικροοργανισμούς έμμεσα με συμμεταβολισμό (co-metabolism) (<http://www.toxics.usgs.gov>).

Οι πέντε απαραίτητες προϋποθέσεις για τη βιολογική αποδόμηση μίας φυτοπροστατευτικής ουσίας είναι οι κάτωθι:

- Υπάρχει η δυνατότητα ανάπτυξης στο έδαφος μικροοργανισμών ικανών να το μεταβολίσουν
- Η φυτοπροστατευτική ουσία πρέπει να είναι διαθέσιμη στους μικροοργανισμούς.

- Η φυτοπροστατευτική ουσία πρέπει να είναι σε θέση να διεγείρει τους μικροοργανισμούς για τη σύνθεση του ενζύμου ή ενζύμων που είναι υπεύθυνα για την αποδόμηση του από τους μικροοργανισμούς.
- Το περιβάλλον χρειάζεται να είναι ευνοϊκό για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών ή την δράση των ενζύμων. Θερμό, υγρό, καλά αεριζόμενο και γόνιμο έδαφος με το κατάλληλο pH είναι το πιο ευνοϊκό περιβάλλον για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και συνεπώς και τη βιολογική αποδόμηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών.

Οι κυριότερες αντιδράσεις της μικροβιακής αποδόμησης στο έδαφος, είναι:

- Απαλκυλίωση (Dealkylation).
- Απαλογόνωση (Dehalogenation).
- Οξείδωση-αναγωγή. (Oxidation-reduction).
- Υδρόλυση (Hydrolysis).
- Υδροξυλίωση (Hydroxylation).
- Διάσπαση αρωματικού δακτυλίου (Ring cleavage).

1.4.2. Χημική αποδόμηση

Η έτερη κατηγορία μετά τη μικροβιακή αποδόμηση είναι η χημική αποδόμηση (chemical degradation), η οποία είναι η διάσπαση ή η αποδόμηση ενός ζιζανιοκτόνου με καθαρά χημικές αντιδράσεις και χωρίς τη συμμετοχή ή συμβολή των μικροοργανισμών στο έδαφος. Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στη χημική αποδόμηση ενός ζιζανιοκτόνου είναι η οξείδωση, η αναγωγή, και η υδρόλυση.

Με τον όρο οξείδωση αναφερόμαστε στην απώλεια ηλεκτρονίων της φυτοπροστατευτικής ουσίας και με αυτό το τρόπο αλλάζει η ενεργειακή της κατάσταση με αποτέλεσμα να γίνεται αρκετά ασταθές και να μπορεί να πάρει μέρος σε διάφορες χημικές αντιδράσεις στο έδαφος. Η αναγωγή είναι το αντίθετο από την οξείδωση, δηλαδή το μόριο της φυτοπροστατευτικής ουσίας παίρνει ηλεκτρόνια και στη συνέχεια συμμετέχει σε διάφορες χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην αποδόμηση του μορίου της. Τέλος, η υδρόλυση είναι η σπουδαιότερη οδός για τη χημική αποδόμηση μίας φυτοπροστατευτικής ουσίας.

1.4.3. Φωτοαποδόμηση (photodegradation)

Ορισμένες φυτοπροστατευτικές ουσίες όταν εκτεθούν στον ήλιο, εξαιτίας της ηλιακής ενέργειας που απορροφούν υφίστανται φωτοχημικές αντιδράσεις με αποτέλεσμα τη μερική τους ή ολική τους διάσπαση. Στην πράξη, είναι πολύ δύσκολο να διαχωριστούν οι απώλειες της φυτοπροστατευτικής ουσίας που οφείλονται στη φωτοχημική διάσπαση (photodegradation) από τις απώλειες που οφείλονται στην πτητικοποίηση (volatilization) της.

1.5. Προσρόφηση

Προσρόφηση (adsorption) ονομάζεται η προσέλκυση και συγκράτηση των μορίων των φυτοπροστατευτικών ουσιών από τα κολλοειδή του εδάφους. Τα κολλοειδή αυτά μπορεί να είναι ανόργανα όπως άργιλος ή οργανικά όπως η οργανική ουσία. Με άλλα λόγια η προσρόφηση είναι η προσέλκυση και συγκράτηση ιόντων και μορίων των ουσιών πάνω στην επιφάνεια των ανόργανων και οργανικών κολλοειδών του εδάφους. Η προσρόφηση είναι ο σπουδαιότερος καθοριστικός παράγοντας της τύχης και συμπεριφοράς των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος (Gaston et al., 1996). Η αντίστροφη της προσρόφησης διεργασία, δηλαδή η επαναφορά των μορίων της φυτοπροστατευτικής ουσίας από τα κολλοειδή του εδάφους στο εδαφικό διάλυμα, ονομάζεται εκρόφηση (desorption).

Η διεργασία της προσρόφησης - εκρόφησης είναι ένα φυσικο - χημικό φαινόμενο το οποίο εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της φυτοπροστατευτικής ουσίας. Αυτό το φαινόμενο επηρεάζει την ποσότητα της ουσίας στο εδαφικό διάλυμα και καθορίζει τη βιολογική της δράση, τη μετακίνηση της στο έδαφος και την πτητικοποίηση της στην ατμόσφαιρα καθώς επίσης και τη διαδικασία της μικροβιακής αποδόμησης. Λόγω του ότι μέρος της φυτοπροστατευτικής ουσίας κατά την προσρόφηση της ελκύεται και συγκρατείται όχι μόνο επιφανειακά αλλά και εσωτερικά στα κολλοειδή του εδάφους πολλοί χρησιμοποιούν τον πιο κυριολεκτικό όρο ρόφηση (sorption), αντί για τον όρο της προσρόφησης.

1.5.1. Τύποι προσρόφησης

Η προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών στα κολλοειδή του εδάφους μπορεί, να διαχωριστεί σε δύο τύπους, τη φυσική και τη χημική προσρόφηση. Η

φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από χαμηλή θερμότητα προσρόφησης η οποία κυμαίνεται από 2-10 kcal/mole. Η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή, εξώθερμη και οφείλεται σε ασθενείς φυσικές διαμοριακές δυνάμεις όπως London van der waals, δεσμούς- H και έλξη ανάμεσα σε δυο δίπολα. Οι ουσίες χωρίς φορτίο παρουσιάζουν φυσική προσρόφηση στο έδαφος, είτε είναι πολικά μόρια είτε όχι. Τέτοια παραδείγματα είναι οι ουρίες, οι δινιτροανιλίνες, οι τριαζίνες και τα καρβαμιδικά με $pH > 6$. Επίσης παραδείγματα αποτελούν τα ασθενή οξέα σε $pH < 4,5$, τα αμίδια, οι σουλφονιουρίες, οι ανιλίδες κ.α. Όσον αφορά το έδαφος και τα εδαφικά κολλοειδή η οργανική ουσία έχει τη μεγαλύτερη σημασία για την ένταση της φυσικής προσρόφησης.

Η **χημική προσρόφηση** χαρακτηρίζεται από μεγάλη θερμότητα προσρόφησης δεν είναι αντιστρεπτή και σχεδόν πάντα είναι ενδόθερμη. Οφείλεται σε ισχυρούς χημικούς δεσμούς ανάμεσα στα θετικά ή αρνητικά φορτισμένα μόρια των φυτοπροστατευτικών ουσιών και τα αρνητικά ή θετικά φορτία στην επιφάνεια των κολλοειδών του εδάφους. Τέτοιο είδος προσρόφησης στο έδαφος παρουσιάζουν για παράδειγμα όλα τα ζιζανιοκτόνα που υφίστανται ιονισμό ή πρωτονίωση.

1.5.2. Προσρόφηση στα κολλοειδή του εδάφους

Τα κολλοειδή του εδάφους είτε αυτά είναι οργανικά είτε ανόργανα τεμαχίδια του εδάφους με διάμετρο μικρότερη ή ίση του 1μm έχουν πολύ μεγάλη προσροφητική ικανότητα. Τα αρνητικώς φορτισμένα κολλοειδή του εδάφους προσελκύουν και συγκρατούν θετικώς φορτισμένα ιόντα, όπως τα υδρογονοκατιόντα, τα ιόντα, ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου και αμμωνίου. Τα κατιόντα αυτά ονομάζονται ανταλλάξιμα κατιόντα και η διεργασία αυτή είναι γνωστή ως ανταλλαγή κατιόντων και εκφράζεται με χιλιοστογραμμαμοισοδύναμα υδρογόνου ανά 100 γρ. ξηρού εδάφους.

Από τα ανόργανα κολλοειδή, εκείνα του μοντμοριλλονίτη έχουν τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας και της εκλεκτικότητας που έχουν. Αντίθετα, τα κολλοειδή του καολινίτη έχουν τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα. Τα οργανικά κολλοειδή έχουν περίπου 4 - 20 φορές μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από το μοντμοριλλονίτη και καολινίτη. Επομένως, σε εδάφη με υψηλό ποσοστό οργανικής ουσίας απαιτούνται μεγαλύτερες

δόσεις των φυτοπροστατευτικών ουσιών εδάφους, προκειμένου να είναι αποτελεσματικά στην αντιμετώπιση των ζιζανίων αντιμετώπιση των ζιζανίων. Σε εδάφη με ποσοστό οργανικής ουσίας μεγαλύτερο του 8% και υψηλό ποσοστό σε άργιλο, οι φυτοπροστατευτικές ουσίες του εδάφους προσροφούνται σχεδόν στο σύνολο τους, με αποτέλεσμα να μην εκδηλώνουν τη βιολογική τους δράση (Βασιλάκογλου, 2008).

Η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων από τα ανόργανα και οργανικά κολλοειδή του εδάφους επηρεάζεται σημαντικά από το φορτίο των μορίων της φυτοπροστατευτικής ουσίας. Τα μόρια της φυτοπροστατευτικής ουσίας που συμπεριφέρονται στο έδαφος ως ασθενείς βάσεις ή ασθενή οξέα μεταβάλλουν το βαθμό ιονισμού τους, δηλαδή το φορτίο ανάλογα με το pH του εδάφους. Τα ασθενή οξέα σε εδάφη με χαμηλό pH συμπεριφέρονται σε μεγαλύτερο ποσοστό ως μόρια, ενώ σε εδάφη με υψηλό pH συμπεριφέρονται ως ανιόντα. Από την άλλη οι ασθενείς βάσεις όπως οι τριαζίνες σε εδάφη με υψηλό pH συμπεριφέρονται περισσότερο ως μόρια, ενώ σε χαμηλό pH ως κατιόντα. Επομένως η μείωση του pH του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης των φυτοπροστατευτικών αυτών ουσιών. Εξαιρέση αποτελούν οι ασθενείς βάσεις σε εδάφη με πολύ χαμηλό pH, όπου μειώνεται η προσρόφηση τους εξαιτίας του ανταγωνισμού των μορίων του ζιζανιοκτόνου με τα υδρογονοκατιόντα για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης του εδάφους.

Η προσρόφηση στο έδαφος των φυτοπροστατευτικών ουσιών που συμπεριφέρονται ως μη ιονιζόμενα μόρια δεν επηρεάζεται από το pH του εδάφους και η μετακίνησή τους εξαρτάται από την υδατοδιαλυτότητα, το μέγεθος και τις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων αυτών και μεταξύ αυτών και των κολλοειδών του εδάφους. Εξάλλου το υψηλό ποσοστό υγρασίας μειώνει τη προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών αυτών λόγω του ανταγωνισμού για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης με τα μόρια του νερού (Βασιλάκογλου, 2008).

1.5.3. Ισόθερμες προσρόφησης

Κάτω από συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Οι πιο σημαντικές ισόθερμες προσρόφησης είναι:

- Freundlich
- Γραμμική
- Langmuir

Η πρόσρροφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών στα εδαφικά κολλοειδή, συνήθως περιγράφεται μαθηματικά με την εξίσωση Freundlich

$$q_e = K_f \cdot C^{1/n}$$

Όπου

q είναι η συγκέντρωση της προσρροφημένης φάσης της φ.ο. ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) στα εδαφικά κολλοειδή

K_f είναι ο συντελεστής προσρροφησης Freundlich και εκφράζει την κατανομή της φυτοπροστατευτικής ουσίας μεταξύ στερεής και υδατικής φάσης σε κατάσταση ισορροπίας

C είναι η συγκέντρωση της φ.ο. στην υδατική φάση σε κατάσταση ισορροπίας και

$1/n$ η καμπυλότητα (curvature) της ισόθερμης καμπύλης.

Η συγκράτηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών στα εδαφικά κολλοειδή και συνεπώς και η σχετική κινητικότητα τους στο έδαφος δείχνετε όχι μόνο με την τιμή της K_f αλλά και με την τιμή του K_d , που δίνεται από το τύπο:

$$q_e = K_d \cdot C_e$$

Όπου

K_d είναι ο συντελεστής προσρροφησης ή συντελεστής κατανομής,

q είναι η συγκέντρωση της φ.ο. που βρίσκεται προσρροφημένη στην εδαφική φάση ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) σε κατάσταση ισορροπίας και

C_e είναι η συγκέντρωση του φ.π. στο εδαφικό διάλυμα ($\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$) σε κατάσταση ισορροπίας (AWWA, 1990).

Στη περίπτωση των μη ιονιζόμενων φυτοπροστατευτικών ουσιών για την εκτίμηση της προσρροφησης και της κινητικότητας τους στο έδαφος πιο ενδεικτική είναι η σταθερά K_{oc} δηλαδή ο συντελεστής προσρροφησης εδαφικού οργανικού άνθρακα (soil organic carbon sorption coefficient) που υπολογίζεται από το τύπο:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%OC} \times 100$$

1.6. Τριαζίνες

1.6.1. Γενικά

Στη συγκεκριμένη ομάδα των ζιανιοκτόνων ουσιών κατατάσσονται οι δραστικές ουσίες atrazine, prometryn, simazine, terbuthylazine κ.α. Το σύνολο των τριαζινών είναι προφυτρωτικά ζιανιοκτόνα εδάφους ενώ ελάχιστες τριαζίνες είναι μεταφυτρωτικά ζιανιοκτόνα φυλλώματος. Ελέγχουν τα πιο κοινά ετήσια αγρωστώδη και πλατύφυλλα ζιζάνια, δρουν όμως πιο αποτελεσματικά στα πλατύφυλλα. Το terbuthylazine ελέγχει και μερικά πολυετή ζιζάνια. Όλες οι τριαζίνες απορροφώνται εύκολα από τις ρίζες και μεταφέρονται στα φύλλα μέσω των αγγείων. Η ευκολία μετακίνησης του ζιανιοκτόνου από τις ρίζες στα φύλλα επηρεάζει την ευαισθησία του φυτού στο ζιανιοκτόνο. Η εκλεκτικότητα για τις περισσότερες τριαζίνες οφείλεται στο μεταβολισμό τους στα ανθεκτικά είδη που ανάλογα με το είδος του φυτού πραγματοποιείται είτε χημικά, είτε βιοχημικά. Η διάσπαση των τριαζινών οφείλεται σε αντιδράσεις υδροξυλίωσης, απαλκυλίωσης ή σουλφοξειδωσης ή σε αδρανοποίηση τους με τη δημιουργία συμπλόκων.

Η δράση των ζιανιοκτόνων αυτής της οικογένειας οφείλεται σε παρεμπόδιση της φωτοσύνθεσης στο φωτοσύστημα II, σε διαφορετική όμως θέση από εκείνη που δρουν οι ουρίες. Η δράση τους έχει ως αποτέλεσμα τη χλώρωση και νέκρωση των φύλλων, η οποία ακολούθως οδηγεί στο θάνατο των φυτών. Η θανάτωση οφείλεται κατά ένα μέρος και στην απώλεια της ακεραιότητας των μεμβρανών και στη καταστροφή των χλωροπλαστών (Λόλας, 2007).

1.6.3. Συμπεριφορά τριαζινών στο έδαφος

Προσρόφηση

Η συμπεριφορά στο έδαφος των ζιζανιοκτόνων αυτών, που συμπεριφέρονται ως ασθενείς βάσεις, επηρεάζεται κυρίως από την αντίδραση του εδάφους. Σε όξινα pH συμπεριφέρονται ως πρωτονιωμένα μόρια, ενώ σε ουδέτερα και αλκαλικά pH συμπεριφέρονται ως αδιάστατα μόρια. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης τους και τη μείωση της δράσης τους με τη μείωση του pH ή αντίστοιχα τις υγρασίας του εδάφους. Στο έδαφος οι τριαζίνες προσροφούνται στα ανόργανα και οργανικά κolloειδή. Η δυνατότητα έκπλυσης τους είναι ενδιάμεση στους περισσότερους τύπους εδαφών και σχετίζεται άμεσα με το βαθμό προσρόφησης τους στα κolloειδή.

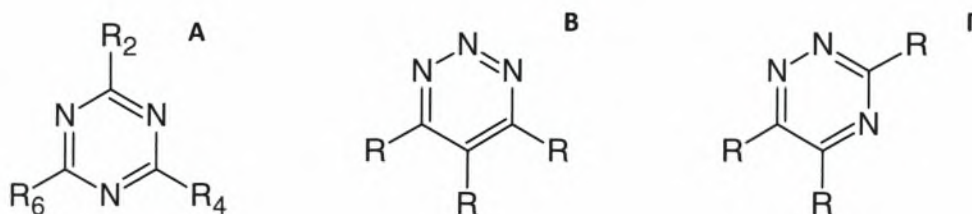
Σε μελέτη των Talbert και Fletchall σε είκοσι πέντε διαφορετικά εδάφη το 1965 βρέθηκε ότι η προσρόφηση των τριαζινικών ζιζανιοκτόνων ακολουθούσε την κάτωθι φθίνουσα σειρά: propazine > atrazine > simazine > prometon > prometryn. Η προσρόφηση των prometryn και prometon επηρεαζόταν κυρίως από το ποσοστό και το είδος των ανόργανων κolloειδών. Αντίθετα η προσρόφηση των atrazine, propazine και terbutylazine επηρεαζόταν περισσότερο από το ποσοστό και το είδος των οργανικών κolloειδών. Η έκπλυση των ζιζανιοκτόνων αυτών στο έδαφος ακολουθεί ακριβώς αντιστρόφως ανάλογη σειρά και ελάχιστα επηρεάζεται από την υδατοδιαλυτότητα των δραστικών ουσιών (Μουρκίδου – Παπαδοπούλου, 1991).

Αποδόμηση

Η χημική υδρόλυση και η μικροβιακή αποδόμηση είναι οι κυριότερες διεργασίες αποδόμησης των τριαζινών στο έδαφος. Ο τύπος του εδάφους, η συγκέντρωση και οι φυσικοχημικές ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου καθώς και η υγρασία και η αντίδραση του εδάφους επηρεάζουν το ρυθμό αποδόμησης των συγκεκριμένων ζιζανιοκτόνων. Συνεπώς η υπολειμματική διάρκεια αυτών των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος διαφέρει μεταξύ των χημικών ομάδων και επηρεάζεται από τον τύπο του εδάφους. Επιπρόσθετα καθοριστικό ρόλο διαδραματίζουν και οι κλιματολογικές συνθήκες. Η atrazine και η simazine έχουν μικρότερη υπολειμματική διάρκεια, αλλά μπορούν να επηρεάσουν ευαίσθητες καλλιέργειες την επόμενη καλλιεργητική περίοδο.

1.6.4. Δομή μορίου τριαζινών

Η βασική μονάδα δομής τους είναι ένας ετεροκυκλικός δακτύλιος με τρία άτομα αζώτου εναλλασσόμενα στις συμμετρικές τριαζίνες και μη εναλλασσόμενα στις ασύμμετρες τριαζίνες, όπως επίσης και τη ρίζα $-NH-$ στις θέσεις 4 και 6 του δακτυλίου. Διάφορες χημικά ενεργές ομάδες ($-Cl$, $-SCH_3$ ή $-OCH_2$) απαντώνται στη θέση 2 ενώ στις θέσεις 4 και 6 διάφορα αλκύλια (Εικόνα 1.1). Η χημική ομάδα στη θέση 2 του τριαζινικού δακτυλίου καθορίζει σημαντικά την υδατοδιαλυτότητα των τριαζινών.



Εικόνα 1.1. Δομή μορίου συμμετρικών τριαζινών (Α) και ασύμμετρων τριαζινών Β,Γ. Το R₂ είναι $-Cl$, $-SCH_3$ ή $-OCH_2$, ενώ τα R₄ και R₆ είναι διάφορα αλκύλια.

terbuthylazine

Το terbuthylazine είναι προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο και βρίσκει χρήση ανά την Ευρώπη στο καλαμπόκι, στα κουκιά, στο σπαράγγι, στο μπιζέλι, στα μήλα, στο αμπέλι, στη πατάτα, στη ροδακινιά, κ.α. Αφορά κυρίως για έλεγχο πλατύφυλλων ζιζανίων και ορισμένων αγρωστωδών. Στα φυτά εισέρχεται από τη ρίζα και μετακινείται με τη βοήθεια του ξυλώματος. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί με το alachlor στο καλαμπόκι και το glyphosate σε οπωρώνες, αυξάνοντας έτσι το εύρος των ζιζανίων που καταπολεμά.

Στις Η.Π.Α η χρήση του περιορίζεται στη μικροβιοκτόνο και μικροβιοστατική δράση του για την αντιμετώπιση μυκήτων, βακτηρίων που βρίσκονται σε πηγές, συντριβάνια, διακοσμητικές λίμνες κ.α. Σύμφωνα με τον κανονισμό της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα μέγιστα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων για το terbuthylazine σε διάφορα διατροφικά είδη είναι από 0,05 – 0,1 mg/kg. Ο σχηματισμός των μεταβολιτών που προκύπτουν οφείλεται σε βιοχημικές διεργασίες όπως απαλκυλίωση, απαμίνωση, υδροξυλίωση, αποχλωρίωση και διάσπαση του τριαζινικού αρωματικού δακτυλίου. Οι μεταβολίτες της φυτοπροστατευτικής ουσίας οι οποίοι προκύπτουν από απαλκυλίωση και υδροξυλίωση καθώς και η αρχική μητρική ουσία, σε πειράματα

έχουν ανιχνευθεί σε υπόγεια ύδατα και θεωρούνται ουσίες επικίνδυνες για τους εκάστοτε υδρόβιους οργανισμούς (Ζιώγας – Μάρκογλου, 2007). Στο έδαφος οι κυριότεροι μεταβολίτες του terbutylazine είναι το Hydroxy terbutylazine και το Desethyl terbutylazine.

metribuzin

Το metribuzin (εμπορική ονομασία Sencor) χρησιμοποιείται είτε σαν προφυτρωτικό είτε σα μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο. Είναι εκλεκτικό σε πατάτα, σόγια, σπαράγγι, τομάτα, μηδική κυρίως για τον έλεγχο πλατύφυλλων δυσκολοεξόντωτων ζιζανίων. Επίσης βρίσκει εφαρμογή στην αγριμελιτζάνα, αγριοβαμβακιά, στον τάτουλα και σε μερικά αγρωστώδη. Όταν η χρήση του είναι μεταφυτρωτική, ειδικά στη τομάτα και στη πατάτα, χρειάζεται προσοχή ώστε να προκύψουν οι σωστές αναλογίες στις δόσεις γιατί ορισμένες ποικιλίες είναι ευαίσθητες (Μουρκίδου - Παπαδοπούλου, 1991). Στο έδαφος οι κυριότεροι μεταβολίτες για το metribuzin είναι το diketo metribuzin, diketo desamino metribuzin και το disamino metribuzin.

1.7. Βιοκλίνες

Οι βιοκλίνες (biobeds) σχεδιάστηκαν αρχικά από τους Torstensson and Castillo (1996), Stenberg et al. (1994) και στη συνέχεια από τους Torstensson και Castillo (1997). Επιπρόσθετα βρίσκουν εφαρμογή από το 1993 στην ευρύτερη περιοχή της Σουηδίας. Αυτές αποτελούν μια χαμηλού κόστους εναλλακτική μέθοδο βιοαποκατάστασης για τα απόνερα που προέρχονται από χειρισμό ψεκαστικών συστημάτων. Η χρήση τους βασίζεται στην ικανότητα του συστήματος να συγκρατεί τις φυτοπροστατευτικές ουσίες με προσρόφηση και να διατηρεί το επίπεδο του μικροβιακού πληθυσμού σε άριστα επίπεδα για μικροβιακή αποδόμηση των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Υπάρχουν περισσότερες από 1500 βιοκλίνες σε χρήση σήμερα μόνο στη Σουηδία, ενώ τέτοια συστήματα έχουν εγκατασταθεί και χρησιμοποιούνται για ερευνητικούς σκοπούς σε Μ. Βρετανία (Fogg and Carter 1998, 2003), Δανία, Νορβηγία, Γαλλία (Jones and Vogt, 1999) και Βέλγιο (Pussemier and Elsen, 1998b).

Οι βιοκλίνες είναι ένα σαφώς οριοθετημένο τμήμα γης στο οποίο έχει αφαιρεθεί με προσοχή ένα τμήμα του υπέργειου εδάφους και έχει τοποθετηθεί

κατάλληλο υπόστρωμα (βιομίγμα, biomixture). Αυτό το κατάλληλο υπόστρωμα ή βιομίγμα είναι μίγμα άχυρου (straw), κομπόστας (compost) και εδάφους (topsoil) σε αναλογία 50%:25%:25% v/v, αντίστοιχα. Στην τυπική τους μορφή ακριβώς κάτω από το βιομίγμα ένα αργιλώδες στρώμα ύψους 10cm οριοθετεί τη βιοκλίνη. Η κύρια λειτουργία μιας βιοκλίνης είναι η μείωση της ποσότητας των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο φυσικό περιβάλλον μέσω της προσρόφησης, εκρόφησης και αποδόμησης που λαμβάνουν χώρα σε αυτήν.

Για την ευκολία της ανάπτυξης μόνιμης, πυκνής βλάστησης οι βιοκλίνες συνήθως καλύπτονται από λεπτό στρώμα τύρφης που θα προσφέρουν πρόσφορο έδαφος. Λόγω της απλότητας της κατασκευής τους και της σημαντικής αποτελεσματικότητάς τους, το ενδιαφέρον για τα συστήματα αυτά έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια και πολλές χώρες τις έχουν προσαρμόσει στις ιδιαίτερες συνθήκες (διαθέσιμα υλικά, κλιματολογικές συνθήκες, καλλιεργητικές πρακτικές κ.α.) (Castillo and Torstensson, 2007). Η όλη κατασκευή βρίσκεται σε ανοιχτό χώρο στα αγροκτήματα (farmyards).

Σε όλες τις περιπτώσεις η μεταφορά του ρυπασμένου με φυτοπροστατευτικές ουσίες νερού στα διάφορα σημεία της βιοκλίνης πραγματοποιείται με τη βοήθεια της βαρύτητας χωρίς περαιτέρω υποβοήθηση. Η συλλογή του νερού από τη βάση της βιοκλίνης στον χώρο προσωρινής αποθήκευσης του πραγματοποιείται μηχανικά με τη βοήθεια αντλίας (σύστημα ανακύκλωσης).

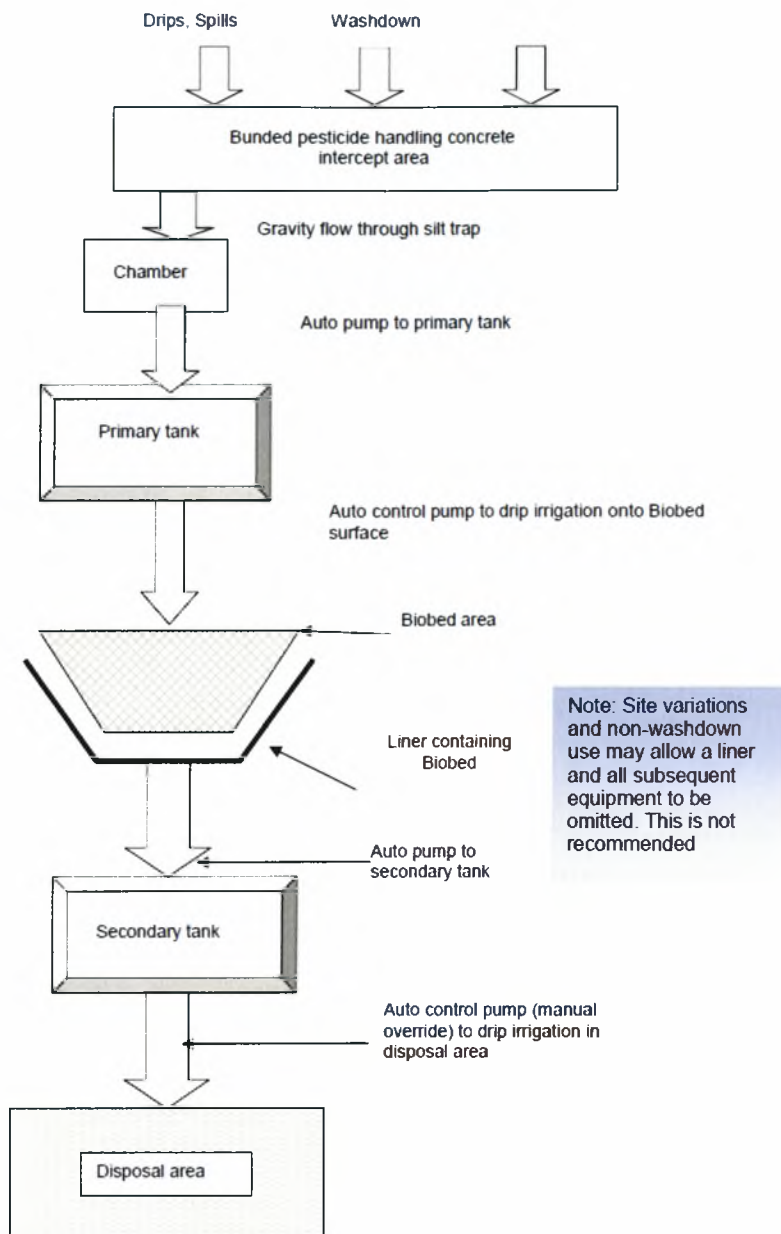
1.7.1. Βασικοί τύποι βιοκλινών

Οι κύριοι τύποι των βιοκλινών είναι δύο και διακρίνονται ανάλογα με την τοποθεσία στην οποία βρίσκεται ο χώρος χειρισμού των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Στο πρώτο τύπο βιοκλίνης ο χώρος χειρισμού των φυτοπροστατευτικών ουσιών βρίσκεται πάνω από τη βιοκλίνη (direct ή drive over system), ενώ στο δεύτερο τύπο σε ειδικά διαμορφωμένο χώρο συλλογής του νερού (indirect ή offset system). Το νερό οδηγείται στη συνέχεια στο κύριο σώμα της βιοκλίνης.

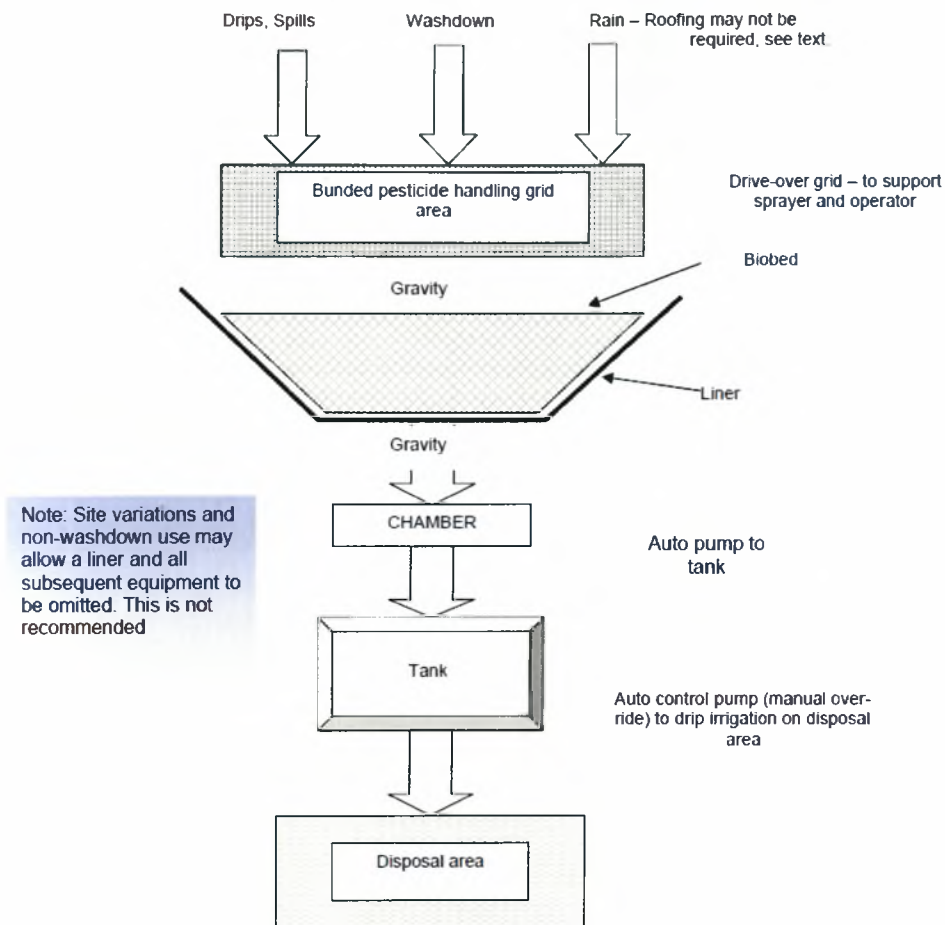
Σε μια βιοκλίνη του δευτέρου τύπου η διαχείριση των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών ουσιών γίνεται σε μια αδιαπέραστη και σαφώς οριοθετημένη περιοχή. Η διοχέτευση των υγρών λαμβάνει χώρα διαμέσω συστήματος αποχέτευσης σε παρακείμενη βιοκλίνη είτε λόγω βαρύτητας ή με τη βοήθεια αντλιών. Στο direct

τύπο βιοκλίνης η διαδικασία γεμίσματος και αδειάσματος όπως επίσης και ξεπλύματος των ψεκαστικών μηχανημάτων πραγματοποιείται ακριβώς πάνω από τη βιοκλίνη. Η πρόσβαση στη βιοκλίνη υποβοηθείται από μεταλλική δοκό (metal grid) και ένα πλαίσιο υποστήριξης (support frame) με σκοπό τη μείωση του κινδύνου συμπίεσης του εδάφους

Επίσης οι βιοκλίνες διακρίνονται σε οριοθετημένες και μη οριοθετημένες. Η οριοθέτηση συνήθως πραγματοποιείται με κάλυψη με συνθετικό υλικό πάχους 1,5 mm στις περισσότερες φορές είναι βουτύλιο και σπανιότερα ένα στρώμα από τσιμέντο το οποίο απομονώνει τη βιοκλίνη από το εδαφικό στρώμα. Η άλλη κατηγορία βιοκλινών είναι αυτές για τις οποίες δεν υπάρχει σαφής οριοθέτηση των πλευρών της βιοκλίνης (unlined biobed) (Fogg et al., 2004).



Εικόνα 1. Σχηματική αναπαράσταση ενός offset συστήματος βιοκλίνης (www.biobeds.info)



Εικόνα 2. Σχηματική αναπαράσταση ενός drive over συστήματος βιοκλίνης (www.biobeds.info)

1.7.2. Δομή Βιοκλινών

Οι βιοκλίνες έχουν τοποθετημένους μεταλλικούς δοκούς στα δύο άκρα τους που να επιτρέπουν και να διευκολύνουν τη στάθμευση των ψεκαστικών μηχανημάτων. Κατά κύριο λόγο το μέγεθος τους εξαρτάται από την αναμενόμενη χρήση και το μέγεθος των ψεκαστικών μηχανημάτων.

Στρώμα γρασιδιού

Στην άνω επιφάνεια της βιοκλίνης το γρασίδι παίζει καθοριστικό ρόλο στη διατήρηση της υγρασίας στο υπόστρωμα. Ο απώτερος σκοπός της χρησιμοποίησης του είναι η ρύθμιση της διεργασίας εξατμισοδιαπνοής του νερού στην ατμόσφαιρα

(Pesticide Handling Areas and Biobeds, July 2006). Η κάλυψη με γρασίδι ευνοεί τη διατήρηση της θερμοκρασίας σε άριστα επίπεδα για τη μικροβιακή αποδόμηση. Επιπρόσθετα, ρυθμίζει το επίπεδο υγρασίας στο υπόστρωμα και μπορεί να θεωρηθεί ως δείκτης των διαρροών (De Wilde et al. 2007).

Βιομίγμα (biomix)

Συνίσταται από ένα μίγμα άχυρου (σιταριού ή κριθαριού), κομπόστα ή τύρφη και έδαφος. Η αναλογία των συστατικών στο μίγμα είναι 1 μέρος κομπόστα, 1 μέρος έδαφος και 2 μέρη άχυρου (ογκομετρική αναλογία). Το βιομίγμα είναι ουσιαστικά το οργανικό φίλτρο του συστήματος. Σύμφωνα με τους Castillo και Torstensson (2007) αυξανόμενη της περιεκτικότητας άχυρου στο βιομίγμα αυξάνεται αντιστοίχως ο ρυθμός αναπνοής, άρα η μικροβιακή δραστηριότητα. Για πρακτικούς λόγους η περιεκτικότητα του βιομίγματος σε άχυρο δεν μπορεί να υπερβεί το 50%.

Η κομπόστα ή τυρφη εννοεί τη διατήρηση αερόβιων συνθηκών και επαρκούς υγρασίας στο βιομίγμα εξαιτίας της υψηλής ικανότητας του υλικού για συγκράτηση του νερού (De Wilde et al., 2007). Επιπρόσθετα, παρέχει πολυάριθμες θέσεις για την προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Η τύρφη είναι σχετικά ακριβό υλικό, δυσεύρετο σε πολλές χώρες και η χρήση του δεν είναι οικολογικά ορθή πρακτική (Wiren- Lehr et al.).

Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι η δομή του εδάφους μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό αποδόμησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών καθώς και την κίνηση τους μέσα από το έδαφος (De Wilde , 2007). Σε εδάφη αμμώδη, μικρής περιεκτικότητας σε οργανική ουσία και μικρής υδατοικανότητας είναι πιο πιθανή η έκπλυση των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Επίσης, σημαντική πιθανότητα έκπλυσης των φυτοπροστατευτικών ουσιών εμφανίζουν ορισμένα αργιλώδη εδάφη λόγω της ύπαρξης ρωγμών και μακροπόρων που λειτουργούν ως διάδρομοι για την ταχεία κάθετη κίνηση του νερού (Fogg et al., 2004).

1.7.3. Παραλλαγές της βιοκλίνης

Βιοφίλτρα

Τα Βιοφίλτρα (biofilters) είναι μια παραλλαγή του συστήματος της βιοκλίνης που αναπτύχθηκε στο Βέλγιο. Αποτελείται από μια σειρά υπομονάδων (τυπικά 2 ή 3 υπομονάδες) τοποθετημένων κάθετα στην επιφάνεια του εδάφους οι οποίες συνδέονται με σύστημα σωληνώσεων. Κάθε υπομονάδα περιέχει προσροφητικό υλικό όπως έδαφος, άχυρο, κομπόστα. Το σύστημα συνδυάζει χαρακτηριστικά τόσο των βιοκλινών όσο και των κλινών εξατμισοδιαπνοής καθώς διεγείρει την μικροβιακή αποδόμηση αλλά και την εξατμισοδιαπνοή από την ελεύθερη επιφάνεια του συστήματος (*Fogg et al., 2000*).

Biomassbed

Παραλλαγή του αρχικού σχεδίου του συστήματος των βιοκλινών, που υιοθετεί και χρησιμοποιεί φτηνές και διαθέσιμες σε μεγάλες ποσότητες οργανικά παραπροϊόντα της γεωργικής, γεωργο-βιομηχανικής και κτηνοτροφικής παραγωγής ως υπόστρωμα (biomassed). Στην Ιταλία βρίσκεται υπό δοκιμή αυτό το σύστημα σε μεγάλο αριθμό εργαστηρίων (*Vischetti et al., 2001 ; Coppola et al. ; Fait et al., 2007*). Στα συστήματα αυτά το υπόστρωμα καλύπτεται με στέγη ώστε να μην είναι δυνατή η είσοδος βρόχινου νερού. Χαρακτηριστικό επίσης των biomassbeds είναι η ύπαρξη υδραυλικού συστήματος ανακύκλωσης του νερού. Με αυτόν τον τρόπο το νερό διοχετεύεται εκ νέου στο υπόστρωμα, όσες φορές απαιτείται ώστε τα περιεχόμενα σε αυτό υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών να μην υπερβαίνουν το επιτρεπτό όριο. Η ξήρανση του υποστρώματος επίσης αποφεύγεται καθώς το νερό που συλλέγεται στη βάση της βιοκλίνης επανατροφοδοτεί το σύστημα. Επιπρόσθετα, το σύστημα μπορεί εύκολα να προσαρμοστεί στις ιδιαίτερες συνθήκες κάθε αγρού τόσο στη σύνθεση του υποστρώματος όσο και στο σχεδιασμό, είναι σχετικά ανέξοδο και γενικά εύκολο στον χειρισμό (*Fait et al., 2007*).

1.7.4. Παράγοντες που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα του συστήματος

Οι παράγοντες που παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποτελεσματικότητα του συστήματος της βιοκλίνης, είναι:

- Θερμοκρασία
- Υγρασία

- Ετερογένεια του βιομίγματος
- Σύνθεση του βιομίγματος

1.7.5. Μέγεθος

Το μέγεθος της βιοκλίνης εξαρτάται από την φύση και τη συχνότητα των δραστηριοτήτων χειρισμού των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Η βασική τους προϋπόθεση είναι να μπορούν να διαχειριστούν όλο τον όγκο νερού που θα εισέλθει στο σύστημα και να επιτρέπουν την ομοιόμορφη κατανομή του διαλύματος της φυτοπροστατευτικής ουσίας στο υπόστρωμα (*Morris et al., 2004*). Η βιοκλίνη λειτουργεί ικανοποιητικά όταν κατασκευαστεί με βάθος τουλάχιστο 0,8 m αλλά σίγουρα μικρότερο από 1,5 m, χωρίς να λαμβάνουμε υπόψη μας το λεπτό επιφανειακό στρώμα τύρφης. Η επιφάνεια πρέπει να έχει έκταση περίπου 1m² για κάθε 1000 L νερού που πρέπει να διαχειριστεί ανά έτος.

Τρεις είναι οι βασικοί παράγοντες από τους οποίους καθορίζεται το μέγεθος της βιοκλίνης. Το μέγεθος της βιοκλίνης ορίζεται από:

- Ανάλογα το μέγεθος των ψεκαστικών μηχανημάτων υπολογίζεται ο κατάλληλος χώρος χειρισμού της βιοκλίνης. Ο χώρος χειρισμού θα πρέπει να είναι αρκετά ευρύχωρος ώστε αφενός να παραλαμβάνεται το σύνολο των υγρών που διαρρέουν από το ψεκαστικό και επιπλέον να υπάρχει επαρκής χώρος για τις κινήσεις των χειριστών (*Guidance on using a lined biobed to dispose of agricultural waste consisting of non-hazardous pesticide solutions or washings, 2007*)
- Τον όγκο του νερού που περιέχει τα υπολείμματα των φ.ο. σε ετήσια βάση. Ο συνολικός όγκος του νερού χωρίς τις βροχοπτώσεις που διαπερνά τη βιοκλίνη πρέπει να μην υπερβαίνει τα 15000 L σε μία περίοδο 12 μηνών.
- Τις ετήσιες βροχοπτώσεις

Επίσης η αναλογία μεταξύ του μεγέθους του χώρου χειρισμού και της βιοκλίνης θα πρέπει να είναι τουλάχιστον 1:0,6 και ιδανικά 1:1. Το τελικό σημείο εναπόθεσης του νερού θα καταλαμβάνει μια έκταση περίπου 60-200 m² και θα βρίσκεται σε χώρο πλησίον της βιοκλίνης. Επιπλέον στα συστήματα offset πρέπει να

προβλεφτεί χώρος για βυτία μεταφοράς νερού σε παρακείμενο σημείο του αγρού. Στην περίπτωση αυτή η έκταση που θα απαιτείται για την ανάπτυξη ενός τέτοιου συστήματος θα είναι περίπου 60 m² (Fogg *et al.*, 2004).

1.7.6. Ηλικία υποστρώματος και αποτελεσματικότητα συστήματος

Ο ρυθμός αναπνοής του υποστρώματος έχει χρησιμοποιηθεί στη Σουηδία ως δείκτης για τον υπολογισμό του χρόνου αντικατάστασης του υποστρώματος στο σύστημα βιοκλίνης (Torstensson, 2000). Ως γνωστόν ο ρυθμός αναπνοής σχετίζεται με τη μικροβιακή δραστηριότητα και επομένως με το ρυθμό αποδόμησης πολλών φ.ο. (Torstensson, 2000). Συγκεκριμένα η αντικατάσταση του υποστρώματος πρέπει να γίνει όταν ο ρυθμός αναπνοής μειωθεί σε επίπεδα μεταξύ 0,3 – 0,5 μg CO₂ - C/gdw/h. Ο χρόνος αντικατάστασης του υποστρώματος εξαρτάται από τις κλιματικές συνθήκες της περιοχής εγκατάστασης της βιοκλίνης. Με βάση τις επικρατούντες κλιματικές συνθήκες αυτό μπορεί να συμβεί σε περίπου 5-6 χρόνια στη νότια Σουηδία και μετά από 6-8 χρόνια στην κεντρική Ευρώπη. Επιπλέον ο χρόνος αντικατάστασης εξαρτάται από τη συχνότητα με την οποία προστέθηκε το νέο υλικό στο υπόστρωμα.

Σε πρόσφατα κατασκευασμένες βιοκλίνες το υπόστρωμα βυθίζεται περίπου 10 cm το χρόνο. Έτσι επιβάλλεται η απομάκρυνση του στρώματος γρασιδιού από τις βιοκλίνες, γέμισμα της κλίνης με φρέσκο υπόστρωμα και αποκατάσταση του υπέργειου τμήματος στην αρχική του μορφή. Η διαδικασία αυτή συστήνεται να πραγματοποιείται την άνοιξη πριν το ξεκίνημα της περιόδου ψεκασμών (Torstensson, 2000). Σε άλλη έρευνα το υπόστρωμα παρέμεινε ενεργό και διατήρησε την αποτελεσματικότητά του στη συγκράτηση και αποδόμηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών ακόμη και 8 χρόνια μετά την αρχική τοποθέτησή του στο σύστημα (Castillo *et al.*).

1.7.7. Διαχείριση του νερού

Η σωστή διαχείριση του εισερχόμενου νερού του σώματος των βιοκλινών και ιδιαίτερα η αποφυγή συνθηκών κορεσμού στο υπόστρωμα είναι εξαιρετικά σημαντικές παράμετροι στην αποτελεσματικότητα του συστήματος (Fogg, 2001). Τα επίπεδα υγρασίας πρέπει να είναι αρκετά υψηλά ώστε να επιτρέπουν τη

δραστηριότητα του αποδομητικού πληθυσμού αλλά όχι σε τέτοιο βαθμό ώστε να δημιουργείται κίνδυνος έκπλυσης των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Ποσοστό υγρασίας γύρω στο 95% είναι ικανοποιητικό για τον επαρκή αερισμό των ριζών. Ποσοστό υγρασίας μικρότερο του 75% αναστέλλει την ανάπτυξη των φυτών και περιορίζει τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών (De Wilde et al., 2007). Κάλυψη των βιοκλινών μπορεί να οδηγήσει σε ξήρανση στα πρώτα 10 cm της βιοκλίνης και μείωση στη συνολικά περιεχομένη βιομάζα (Castillo et al., 2001).

1.7.8. Εγκατάσταση βιοκλινών

Ασφαλής περιοχή μπορεί να θεωρηθεί αυτή που απέχει τουλάχιστο 10 μέτρα από επιφανειακά ύδατα, 50 μέτρα από πηγές νερού, πηγάδια ή γεωτρήσεις παροχής πόσιμου νερού (*Guidance on using a lined biobed to dispose of agricultural waste consisting of non-hazardous pesticide solutions or washings.*, 2007). Πριν την εγκατάσταση ενός συστήματος βιοκλίνης είναι σημαντικό να γίνει σωστή επιλογή της τοποθεσίας. Προσοχή πρέπει να δοθεί προκειμένου το προτεινόμενο σημείο κατασκευής της βιοκλίνης να παρουσιάζει μηδενικό κίνδυνο για τα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα όπως και για το γύρω περιβάλλον. Η κατασκευή της βιοκλίνης πρέπει να γίνεται σε τοποθεσίες που θα είναι προσιτές από ελάχιστο κόσμο και κυρίως μόνο από τους μελετητές και τον χειριστή. Στη Σουηδία η χρησιμοποίηση βιοκλινών εδώ και τόσα χρόνια στη γεωργική πρακτική έδειξε ότι οι βιοκλίνες που εγκαταστάθηκαν εντός κλειστών χώρων δεν είχαν ικανοποιητική αποτελεσματικότητα (Torstensson, 2000).

Το υλικό στεγανοποίησης της βιοκλίνης κατασκευάζεται από συνθετικό υλικό υψηλής ανθεκτικότητας και έχει πάχος 1,5 mm. Το υλικό στεγανοποίησης πρέπει να αποτελείται από ένα κομμάτι, το οποίο να μην αποτελείτε από ραφές ή άλλα σημεία με τη δυνατότητα διαρροής του νερού και πρέπει να σταθεροποιείται επαρκώς στην επιφάνεια του εδάφους κατά την εγκατάσταση και σύμφωνα με τις υποδείξεις, προτροπές και συστάσεις της εταιρίας κατασκευής του. Λίγο πριν τη διαδικασία του γεμίσματος επιβάλλεται να φράξουμε κατάλληλα την έξοδο του νερού στο σύστημα ανακύκλωσης.

Οι δοκοί των ψεκαστικών μηχανημάτων σε συστήματα drive over πρέπει να είναι κατασκευασμένοι από μέταλλο. Το μέταλλο θα επιδρά στο να αντέχουν το βάρος ενός γεμάτου ψεκαστικού μηχανήματος, να διευκολύνουν την εύκολη πρόσβαση των μηχανημάτων. Για το λόγο αυτό όπου χρησιμοποιούνται δοκοί για τη

στάθμευση των ψεκαστικών, οι οποίες θα πρέπει να μετακινούνται εύκολα ή να αποτελούνται από εύκολα μετακινούμενα τμήματα.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1. Γενικά

Η παρούσα διατριβή μελετά τη φυσικοχημική συμπεριφορά δύο ζιζανιοκτόνων (metribuzin και terbutylazine) σε βιομίγματα με βάση τη κομπόστα από φύλλα ελιάς και οργανώθηκε σε δύο βασικά μέρη. Στο πρώτο μέρος μελετήθηκε η προσρόφηση του metribuzin και του terbutylazine, ενώ το δεύτερο μέρος είχε σαν στόχο τη μελέτη της εκρόφησης του metribuzin και του terbutylazine. Αρχικά προσδιορίστηκε ο χρόνος ισορροπίας των δύο φυτοπροστατευτικών ουσιών (equilibration time) στο σύστημα υδατικό διάλυμα-βιομίγμα. Τα πειράματα έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Αρχικά παρασκευάστηκε το βιομίγμα 1 που περιείχε κομπόστα από ελαιόφυλλα σε ποσοστό 25%, έδαφος σε ποσοστό 25% και άχυρο αντίστοιχα 50% και αντίστοιχα το βιομίγμα 2 που αποτελούνταν από κομπόστα ελιάς σε ποσοστό 25%, έδαφος σε ποσοστό 25% και ελαιόφυλλα αντίστοιχα 50%. Ακολούθησαν οι δοκιμές προσρόφησης και εκρόφησης και καταγράφηκε η συμπεριφορά των δύο φυτοπροστατευτικών ουσιών. Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο υδατικό διάλυμα πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή αζώτου – φωσφόρου.

2.2. Υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για τα βιομίγματα

Πολλά παραπροϊόντα της κοινής γεωργικής πρακτικής τις περισσότερες φορές απορρίπτονται ως άχρηστα. Πολλά από αυτά τα υλικά μετά από κατάλληλη επεξεργασία, συμπεριλαμβανομένης της κομποστοποίησης, μπορεί να μετατραπούν σε ασφαλή για το περιβάλλον προϊόντα τα οποία ταυτόχρονα να προσδίδουν αξία στα μέχρι πρότινος άχρηστα και χωρίς οικονομική ωφελιμότητα υλικά. Η επιλογή των υλικών για τη διαδικασία της παρασκευής της κομπόστας έγινε με τα ακόλουθα κριτήρια:

- Ανάλογα με τη συνολική ποσότητα που παράγεται το εκάστοτε υλικό στον ελλαδικό χώρο ετησίως.
- Ανάλογα με την ευκολία ανεύρεσης τέτοιων υλικών

- Ανάλογα με τη οικονομική αξία των παραπροϊόντων τους

2.2.1. Έδαφος

Το έδαφος συλλέχθηκε από αγρό του Αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Βελεστίνο της Μαγνησίας. Αρχικά επιλέχθηκαν 4 τυχαία σημεία στο αγροτεμάχιο και ακολούθως συλλέχθηκε έδαφος σε βάθος μέχρι τα 20 cm από την επιφάνεια. Η ποσότητα που λήφθηκε συνολικά από ήταν περίπου 2 κιλά. Η ποσότητα εδάφους που συλλέχθηκε μεταφέρθηκε σε πλαστικές σακούλες στην αποθήκη του εργαστηρίου όπου ακολούθησε η προετοιμασία του δείγματος. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε πέρασμα του εδάφους από κόσκινο διαμέτρου οπών 2 mm με ιδιαίτερη προσοχή ώστε να αποφευχθεί το σπάσιμο των φυσικών συσσωματωμάτων του εδάφους. Η αποθήκευση πραγματοποιήθηκε κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος. Από την ημερομηνία συλλογής των εδαφών, η χρησιμοποίησή τους για την παραγωγή των εδαφομιγμάτων ποτέ δε ξεπέρασε τις 12 εβδομάδες, καθώς μεγαλύτερα διαστήματα χρονικής απόκλισης μπορούσαν να προκαλέσουν τη μείωση της μικροβιακής δραστηριότητας του εδάφους. Τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους που συλλέξαμε από τη περιοχή του Βελεστίνου, αναφέρονται στον **Πίνακα 2.1**.

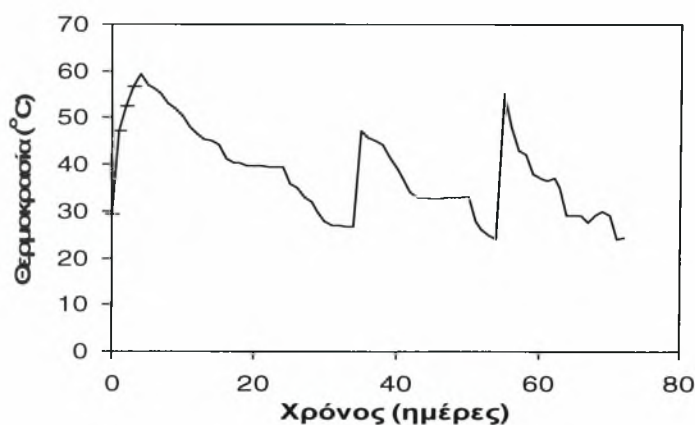
Πίνακας 2.1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε στις δοκιμές προσρόφησης και εκρόφησης

Μηχανική Σύσταση			Χαρακτηρισμός Εδάφους	pH	Ειδικό Βάρος (g/mL)	Οργανικός C (%)	Συνολικό N (%)
Άμμος (%)	Ιλύς (%)	Αργίλος (%)					
47	30	23	Πηλώδες	7,57	1,19	1,5	0,16

2.2.2. Κομπόστα

Η κομποστοποίηση πραγματοποιήθηκε σε κλειστό χώρο των εγκαταστάσεων του τμήματος Γεωπονίας στο Φυτόκο. Η τεχνολογία κομποστοποίησης που ακολουθήθηκε ήταν μικρής κλίμακας εντός κάδου. Ο κάδος, ο οποίος είχε διαστάσεις 74 x 74 x 80 cm αποτελούνταν από ένα μεταλλικό πλαίσιο που επενδύθηκε εσωτερικά με φύλλα μονωτικού υλικού πάχους 5 cm. Η χρήση του μονωτικού υλικού έγινε για διατήρηση της θερμότητας που παράγεται κατά τη θερμόφιλη φάση της κομποστοποίησης. Στη κάτω επιφάνεια του δοχείου

τοποθετήθηκε πλέγμα που επέτρεπε τον αερισμό του υλικού καθώς και την απομάκρυνση της περίσσειας νερού. Το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως πρώτη ύλη για την κομποστοποίηση ήταν φύλλα ελιάς. Για τη διαδικασία της εκκίνησης της κομποστοποίησης τα φύλλα διαβράχισαν ενώ καμία προσθήκη ανόργανης ή οργανικής λίπανσης δεν πραγματοποιήθηκε. Ο συνολικός χρόνος που απαιτήθηκε για τη παραγωγή ώριμου τελικού προϊόντος ήταν έξι μήνες και περιελάμβανε την πορεία θερμόφιλης φάσης, η οποία είχε διάρκεια ογδόντα ημέρες και ακολούθως μία πιο αργή πορεία σταθεροποίησης της κομπόστας. Η μέγιστη τιμή θερμοκρασίας που μετρήθηκε ήταν 59 °C και σημειώθηκε 4 ημέρες από τη τοποθέτηση των ελαιόφυλλων στο κάδο. Η πορεία της θερμοκρασίας στη διάρκεια της θερμόφιλης φάσης κομποστοποίησης μετρήθηκε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού θερμομέτρου επαφής.



Διάγραμμα 2.1. Η πορεία της θερμοκρασίας κατά τη κομποστοποίηση φύλλων ελιάς

2.2.3. Λιγνοκυτταρινούχα υποστρώματα

Το **άχυρο** λειτουργεί ως πρόσθετη πηγή τροφής για τους μικροοργανισμούς. Προσφέρει λιγνίνη για τους λιγνολυτικούς πληθυσμούς που παράγουν ένζυμα ικανά για να καταλύουν μεγάλο εύρος χημικών ουσιών. Το άχυρο του σιταριού αποτελεί το μεγαλύτερο παραπροϊόν και κάθε χρόνο το πλεόνασμα στις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης κυμαίνεται γύρω στα 24 εκατομμύρια τόνους. Στην Ελλάδα η μέση ετήσια παραγωγή άχυρου μόνο από σίτο και από κριθάρι υπολογίζεται περίπου στους 1,4 εκατομμύρια τόνους. Από τη προαναφερθείσα ποσότητα ένα μικρό μέρος χρησιμοποιείται στη κτηνοτροφία (περίπου 40.000 τόνοι), ενώ ένα πολύ μεγάλο μέρος της συνολικής παραγωγής καίγεται στον αγρό. Επιπρόσθετα μεγάλες

ποσότητες απορροφούνται από τη βιομηχανία παραγωγής μανιταριών και εταιρίες κομποστοποίησης. Ποσότητα άχυρου από σίτο συλλέχθηκε στον αγρό αποθηκεύτηκε και ακολούθησε τεμαχισμός ώστε τα τεμαχίδια που σχηματίστηκαν να περνούν εύκολα από κόσκινο με μέγεθος οπών 4,75 cm.

Τα **ελαιόφυλλα** του πειράματος μας προέρχονταν από μονάδα στην περιοχή Ιωλκού Βόλου. Η συλλογή πραγματοποιήθηκε κατά το αρχικό στάδιο καθαρισμού των ελαιοκάρπων που προορίζονται για παραγωγή ελαιόλαδου. Τα φύλλα τεμαχίστηκαν με τη βοήθεια οικιακού τεμαχιστή σε μέγεθος μικρότερο από 4,75 cm

Πίνακας 2.2. Φυσικοχημικές ιδιότητες των λιγνοκυτταρινούχων υποστρωμάτων και της κομπόστας από φύλλα ελιάς της μελέτης μας

Υποστρώματα	Ειδικό βάρος (g/L)	pH	Οργανικός C (%)	Ολικό N (%)	Λιγνίνη (%)	Ολικά φαινολικά (mg/g)	C/N
Κομπόστα	-	7,51	24,4	3,15	14,2	0,13	7,8
Άχυρο	0,11	7,3	42,9	0,56	17,7	1,56	76,6
Φύλλα ελιάς	0,61	5,68	42,7	1,72	16,6	32,9	24,8

2.3. Παρασκευή εδαφομιγμάτων - βιομιγμάτων

Τα προαναφερθέντα υλικά είτε στην αρχική τους μορφή ή μετά από κομποστοποίηση τεμαχίστηκαν και κοσκινίστηκαν με τρόπο ώστε να πληρούνται κάποιες προϋποθέσεις. Το παραγόμενο υλικό να είναι ομοιόμορφο ως προς τη σύσταση του και το μέσο μέγεθος κόκκων ή συστατικών να ανταποκρίνεται στο μέσο μέγεθος των υλικών. Αυτή ήταν η αιτία που αποφεύχθηκε ο θρυμματισμός των υλικών όπως επίσης και η επιλογή του μεγέθους οπών του κόσκινου ήταν κατάλληλη ώστε η κατά βάρος αναλογία των συστατικών που διαπερνούν το κόσκινο να ανταποκρίνεται τουλάχιστο στο 70% της συνολικής ποσότητας που κοσκινίζεται. Τα διάφορα υποστρώματα παραμένουν σε αποθήκευση κάτω από συνθήκες περιβάλλοντος και η περιεχόμενη υγρασία όλων των υλικών μειώνεται κάτω από το 5%. Στη συνέχεια μετά τη συλλογή ήρθε η διαδικασία της ανάμιξης των υλικών, η οποία πραγματοποιήθηκε σε πλαστικές σακκούλες και με τη βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα.

Πίνακας 2.3. Ογκομετρική αναλογία υλικών και φυσικοχημικές ιδιότητες των βιομιγμάτων που σχηματίστηκαν για τα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης.

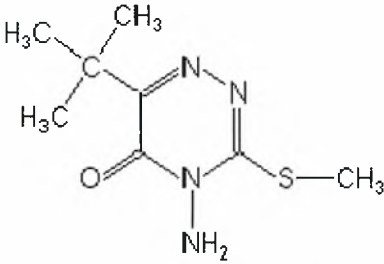
	Ογκομετρική αναλογία			pH	Οργανικός C (%)	Ολικό N (%)	WHC
Βιομίγμα 1	Κομπόστα (25%)	Άχυρο (50%)	Έδαφος (25%)	7,36	10,76	0,98	149,4
Βιομίγμα 2	Κομπόστα (25%)	Ελαιόφυλλα (50%)	Έδαφος (25%)	7,32	13,82	-	119,5

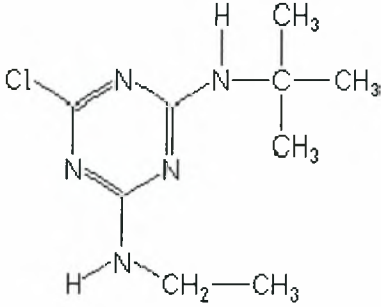
2.4. Φυτοπροστατευτικές ουσίες και συγκέντρωση εφαρμογής

Οι φυτοπροστατευτικές ουσίες που επιλέχθηκαν για τις δοκιμές προσρόφησης είναι τα ζιζανιοκτόνα terbuthylazine και metribuzin (**Πίνακας 2.4**). Η επιλογή και η χρησιμοποίηση των ανωτέρω ουσιών πραγματοποιήθηκε με τα εξής κριτήρια:

- Τη κατηγοριοποίηση τους σε μετρίου ή υψηλού κινδύνου ουσίες για έκπλυση σύμφωνα με τον δείκτη έκπλυσης GUS (**Πίνακας 2.5 και 2.6**)
- Τη συχνή ανίχνευση υπολειμμάτων των ουσιών αυτών σε υδάτινα συστήματα

Πίνακας 2.4. Μόρια και κύριοι μεταβολίτες των metribuzin και terbuthylazine.

Ονομασία	Είδος	Τυπος	Κυριότεροι μεταβολίτες	Toxicity class
Metribuzin	Ζιζανιοκτόνο (τριαζινόνη)		Diketo metribuzin, deaminated diketo metribuzin, deaminated metribuzin	III

terbuthylazine	Ζιζανιοκτόνο (τριαζίνη)		Desethyl terbuthylazine, 2-hydroxy- terbuthylazine, 2- hydroxydesethyl- terbuthylazine	III
----------------	----------------------------	---	--	-----

Πίνακας 2.5. Φυσικοχημικές ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου terbuthylazine

Ονομασία μορίου	6-chloro- <i>N</i> -(1,1-dimethylethyl)- <i>N</i> '-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine		
Περιγραφή	Ζιζανιοκτόνο, τριαζίνη		
Μοριακό βάρος	229,7		
Μορφή	Άχρωμη σκόνη		
Πίεση ατμών (25°C)	0,15 mPa		
K _{ow} logP (pH 7, 20°C)	3,21		
Πυκνότητα (g/mL)	1,188		
Διαλυτότητα στο νερό	8,5 mg/L		
pKa	2		
Αποδόμηση στο έδαφος (ημέρες)	Αγρό	46	
	Εργαστήριο (20°C)	88	
Φωτόλυση στο νερό (ημέρες)	—		
Υδατική υδρόλυση (ημέρες)	84		
GUS index	2,74		
K _{oc} (mL/g)	220		

ADI (mg/kg/day)	0,003
WHO classification	U
EPA toxicity class	III
Καλλιέργειες	Αραβόσιτος
Τυποποίηση*	SC, WG

* Σκευάσματα με έγκριση κυκλοφορίας στην Ελλάδα

Πίνακας 2.6. Φυτικοχημικές ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου metribuzin

Όνομα (IUPAC)	4-amino-6-tert-butyl-4,5-dihydro-3-methylthio-1,2,4-triazin-5-one	
Περιγραφή	ζιζανιοκτόνο- Τριαζίνες (αναστολέας της φωτοσυνθεσης)	
Μοριακό βάρος	214,28	
Μορφή	Λευκή, κρυσταλλική ουσία	
Πίεση ατμών (25 °C)	0.121	
K _{ow} logP	1.6021	
Πυκνότητα (g/mL)	1,26	
Διαλυτότητα (mg/L)	1165	
pKa	13	
Αποδόμηση στο έδαφος (ημέρες)	Αγρό	19
	Εργαστήριο (20°C)	11,5 (5,3-17)
Φωτόλυση στο νερό (ημέρες)		0,2
Υδατική υδρόλυση (ημέρες)	Σταθερό στην υδρόλυση	
GUS index	2,57	
K _d	0,959 (0,018-1,9)	
K _{oc} (mL/g)	38 (3,14-81,5)	
ADI (mg/kg/day)	0,013	
WHO classification	II	

EPA toxicity class

III

Καλλιέργειες

Καρότο, υπαίθρια τομάτα, πατάτα, σόγια, μηδική, κριθάρι, σπαράγγι

Τυποποίηση

48 SC, 70 WP, 70 WG

Δόση εφαρμογής

Ψεκασμός εδάφους επιφανειακά ή ψεκασμός φυλλώματος (μεταφυτρωτικά) σε δόση 40-100 γρ σκευ./στρ με 40-50 λίτρα ψεκαστικού υγρού ανά στρέμμα

Για να είναι δυνατή η άμεση σύγκριση των συντελεστών προσρόφησης μεταξύ των διαφορετικών φυτοπροστατευτικών ουσιών που επιλέχθηκαν για τη δοκιμή αυτή το εύρος των συγκεντρώσεων μελέτης είναι σταθερό και κυμαίνεται μεταξύ 2 και 10 $\mu\text{g/mL}$, ανεξάρτητα από τη δόση εφαρμογής κάθε ουσίας στον αγρό.

2.5. Παρασκευή διαλυμάτων μελέτης

Αρχικά παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα παρακαταθήκης από τις πρότυπες δραστικές ουσίες σε συγκέντρωση 1 mg/mL σε διαλύτη ακετόνη. Τα συγκεκριμένα διαλύματα διατηρήθηκαν σε καταψύκτες στους -20°C και ο μέγιστος χρόνος διατήρησης τους στις συνθήκες αυτές ήταν δύο χρόνια. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήσαμε και αραιά διαλύματα των πρότυπων ουσιών, τα οποία παρασκευάστηκαν από τα πυκνά πρότυπα παρακαταθήκης με διαδοχικές αραιώσεις σε ακετόνη. Επίσης παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα σε εκχυλίσματα των υποστρωμάτων. Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για το προσδιορισμό του χρόνου συγκράτησης κάθε ουσίας μετά από έκχυση τους στον αέριο χρωματογράφο και για το σχηματισμό της καμπύλης βαθμονόμησης του ανιχνευτή. Τα συγκεκριμένα διαλύματα αποθηκεύτηκαν και διατηρήθηκαν για διάστημα τριών έως τεσσάρων μηνών στη κατάψυξη στους -20°C .

Από τα πρότυπα διαλύματα παρακαταθήκης παρασκευάστηκαν επίσης διαλύματα εργασίας σε CaCl_2 0,01M για κάθε μια από τις υπό μελέτη δραστικές ουσίες και σε εύρος συγκεντρώσεων από 2 – 10 $\mu\text{g/mL}$. Τα διαλύματα αυτά αποθηκεύτηκαν στους 4°C στο σκοτάδι. Σε κάθε περίπτωση τα διαλύματα εργασίας χρησιμοποιούνται εντός μιας εβδομάδας από την παρασκευή τους. Αυτός ο χρόνος επιλέχθηκε για να εξασφαλιστεί η χημική σταθερότητα των δραστικών συστατικών.

2.6. Υλικά, Σκεύη και Όργανα

Τα παρακάτω υλικά και σκεύη χρησιμοποιήθηκαν για την επιτυχή ολοκλήρωση του πειράματος της προσρόφησης και της εκρόφησης.

- Μικροπιπέτες Pasteur μιας χρήσης
- Φιαλίδια χρωματογραφίας των 1,5 mL για την τοποθέτηση του αινέσιμου διαλύματος
- Μικροστήλες εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) πληρωμένα με 500 mg C18 (EC), Isolute, IST
- Σφαιρικές φιάλες των 50 mL
- Γυάλινες σύριγγες των 3, 5 και 10 mL
- Μικροσύριγγες υψηλής ακρίβειας των 10-500 μ L
- Σιφώνια πλήρωσεως των 1-25 mL
- Ογκομετρικές φιάλες των 1-1000 mL
- Υάλινοι σωλήνες φυγοκέντρωσης
- Υάλινα φιαλίδια των 40 mL
- Ζυγός ακριβείας 2 δεκαδικών της εταιρίας Santorius (Kern ALS 220-4)
- Περιστρεφόμενος εξατμιστήρας συνδεδεμένος με αντλία κενού
- Συσκευή φυγοκέντρωσης Sigma 2-15 Labocentrifugen GmbH, με μέγιστη ταχύτητα περιστροφής 4500rpm
- Οριζόντιος αναδευτήρας τύπου KS 10, Edmund Buhler (Edmund Buhler Swip, KS- 10)
- Ψυγεία με θερμοκρασία λειτουργίας 4-8 °C
- Γυάλινη συσκευή τοποθέτησης μικροστηλών συνδεδεμένη με αντλία κενού
- Καταψύκτες με μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας -22 °C
- Οικιακή συσκευή τεμαχισμού και ομογενοποίησης Izzy

Στα διάφορα αναλυτικά στάδια της παραλαβής των φυτοπροστατευτικών ουσιών και του σχηματισμού των προτύπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι διαλύτες: methanol, ethyl acetate υψηλού βαθμού καθαρότητας Analytical Reagent ή Pestiscan, Fluka, Riedel – de Haen, Germany.

2.7. Δοκιμές προσρόφησης και εκρόφησης

2.7.1. Προσδιορισμός χρόνου ισορροπίας

Το πρώτο μέλημα μας ήταν ο προσδιορισμός του χρόνου ισορροπίας (equilibration time) των δύο ζιζανιοκτόνων. Ο χρόνος στον οποίο επέρχεται ισορροπία ανάμεσα στις ποσότητες του terbutylazine και του metribuzin που είναι προσροφούνται στη στερεά φάση των εδαφικών υποστρωμάτων (βιομιγμάτων) και της ποσότητας των ουσιών που βρίσκεται διαλυμένη στην υδατική φάση, καλείται χρόνος ισορροπίας. Για τον ακριβή προσδιορισμό του χρόνου ισορροπίας, χρησιμοποιήθηκαν υδατικά διαλύματα των δύο ουσιών terbutylazine και metribuzin σε συγκέντρωση 5 $\mu\text{g/mL}$ σε 0,01M CaCl_2 . Η πορεία από το στάδιο αυτό μέχρι την χρωματογραφική ανάλυση των υπολειμμάτων αναφέρεται παρακάτω

2.7.2. Προσρόφηση

Σε υάλινα φιαλίδια των 40 mL μεταφέρθηκε ποσότητα 2g βιομίγματος και 10 mL διαλύματος εργασίας που περιέχει την υπό εξέταση φυτοπροστατευτική ουσία σε συγκέντρωση από 2 έως 10 $\mu\text{g/mL}$. Ακολούθησε η τοποθέτηση των δειγμάτων σε οριζόντιο αναδευτήρα για 12 ώρες ώστε να υπάρξει ισορροπία μεταξύ υγρής και στερεής φάσης. Αυτό το χρονικό διάστημα των 12 ωρών επιλέχθηκε ως σημείο απομάκρυνσης των δειγμάτων από τον αναδευτήρα για πρακτικούς λόγους. Με την αποπεράτωση του χρονικού αυτού διαστήματος τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν για φυγοκέντρωση για 10 λεπτά στις 4500 rpm. Ακολούθησε η απομάκρυνση της υπερκείμενης υγρής φάσης, η ογκομέτρηση και η ανάλυση της για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φυτοπροστατευτικών ουσιών σε αυτή όπως περιγράφεται παρακάτω.

2.7.3. Εκρόφηση

Στο δεύτερο κομμάτι του πειραματικού τεμαχίου μας μελετήσαμε και προσδιορίσαμε το βαθμό εκρόφησης του terbutylazine και του metribuzin στα διάφορα υποστρώματα. Με το πέρας της δοκιμής προσρόφησης προστίθεται ποσότητα διαλύματος CaCl_2 ισοδύναμη με αυτή που αφαιρέθηκε από τα φιαλίδια κατά τη δοκιμή προσρόφησης. Στη συνέχεια τα φιαλίδια ανακινούνται για 12 ώρες σε οριζόντιο ανακινητή. Ακολουθεί η φυγοκέντρωση των φιαλιδίων και το υπερκείμενο

διάλυμα ογκομετρείται και αναλύεται για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φυτοπροστατευτικών ουσιών σε αυτό.

2.8. Εκχύλιση υδατικών δειγμάτων με τη βοήθεια μικροστηλών SPE

Η εκχύλιση των υδατικών δειγμάτων που παρελήφθησαν στις δοκιμές προσρόφησης και εκρόφησης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μικροστηλών εκχύλισης στερεάς φάσης SPE (C18). Κάθε στήλη είχε προηγουμένως ενεργοποιηθεί με 2 mL μεθανόλης και 2 mL απιονισμένου νερού. Η όλη διαδικασία εκχύλισης των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε ειδική συσκευή τοποθέτησης των μικροστηλών, με ικανότητα για ταυτόχρονο χειρισμό 12 φυσιγγίων C18. Η συσκευή αυτή ήταν συνδεδεμένη με ειδική αντλία κενού, ενώ μεταξύ των στηλών SPE και των υποδοχών της συσκευής τοποθετήθηκαν πλαστικοί ρυθμιστές ροής. Προσοχή δόθηκε ώστε οι μικροστήλες να μην στεγνώσουν κατά την ενεργοποίηση και τη μεταφορά του δείγματος. Μετά το πέρασμα του υδατικού δείγματος, οι στήλες αφέθηκαν να στεγνώσουν επάνω στη συσκευή (τουλάχιστο για 30 λεπτά). Στη συνέχεια, οι ουσίες εκλούστηκαν με οξικό αιθυλεστέρα μέχρι παραλαβής 2 mL. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν με τη βοήθεια μικροπιπέτας σε φιαλίδια χρωματογραφίας και αποθηκεύθηκαν στον καταψύκτη μέχρι την ανάλυση τους για τον προσδιορισμό των ουσιών

2.9. Χρωματογραφική ανάλυση

Για τη χρωματογραφική ανάλυση των εκχυλισμάτων των υδατικών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος εξοπλισμένος με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (NPD) ενώ ο διαχωρισμός των ουσιών πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της στήλης μέσης πολικότητας BPX-35. Η θερμοκρασία του εγχυτή ήταν 250°C και με υποβοηθούμενη πίεση 60 psi (*pulsed splitless mode*) με άνοιγμα της βαλβίδας purge σε χρόνο 1,10 λεπτά. Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου που επιλέχθηκε για τις αναλύσεις καθώς και οι ροή μεταφοράς της κινητής φάσης αναφέρονται στον **Πίνακα 2.7**. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή NPD ορίστηκε στους 310°C ενώ η ροή των καυσίμων αέρας και υδρογόνο, καθώς και του φέροντος αερίου (He) ήταν 3, 60 και 6 mL/min αντίστοιχα.

Πίνακας 2.7. Μεταβολές στις συνθήκες θερμοκρασίας και ροής κατά τη διάρκεια της χρωματογραφικής ανάλυσης των δειγμάτων

Θερμοκρασία στήλης			Ροή		
Ρυθμός μεταβολής (°C·min ⁻¹)	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος παραμονής (min)	Ρυθμός μεταβολής (mL·min ⁻²)	Ροή (mL·min ⁻¹)	Χρόνος παραμονής (min)
	80	1		1,5	12,5
14	200	0	0,2	2,5	15
10	240	0			
30	280	12			

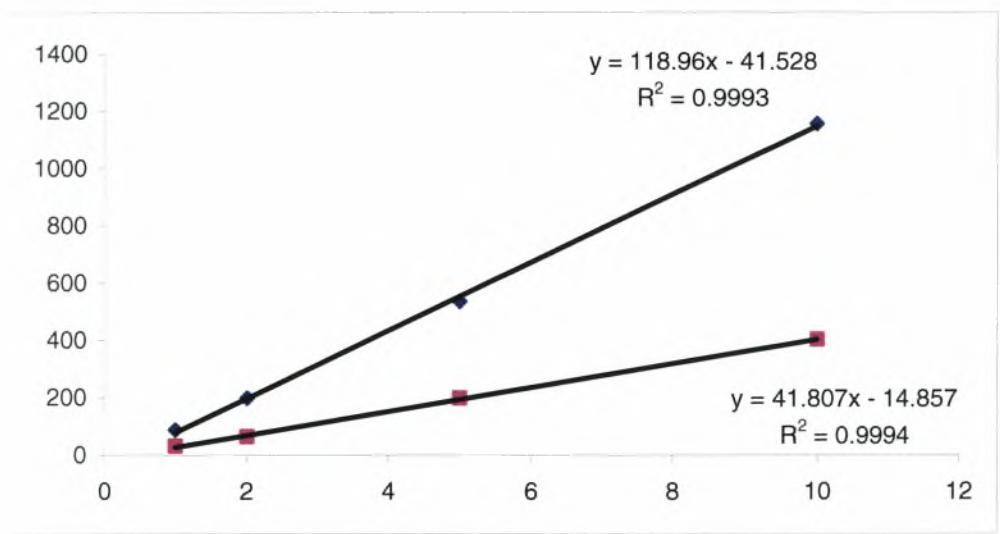
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου

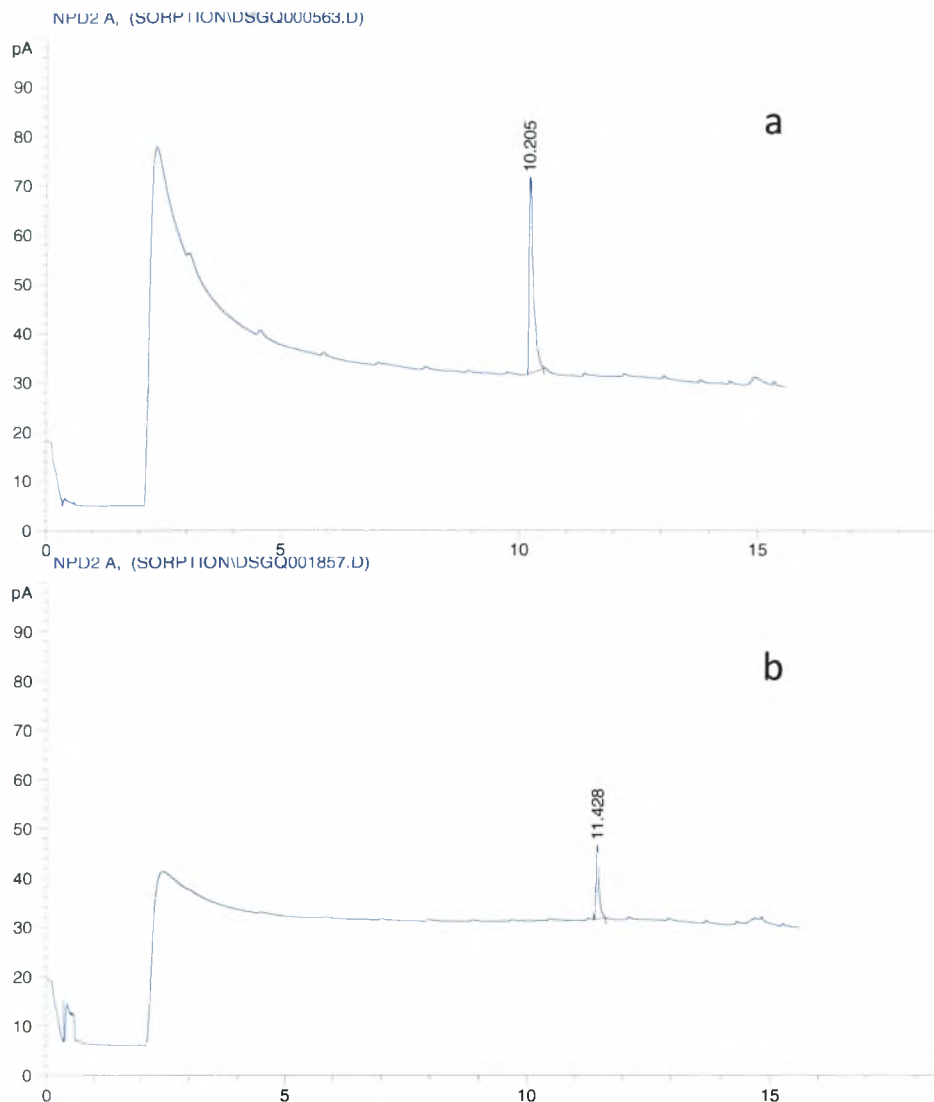
Για το χρωματογραφικό προσδιορισμό των δύο τριαζινικών ζιζανιοκτόνων της δοκιμής χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος εξοπλισμένος με τον εκλεκτικό ανιχνευτή NPD. Ο χρόνος συγκράτησης κάθε ουσίας στις χρωματογραφικές συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν 10,2 και 11,4 για το terbuthylazine και το metribuzin, αντίστοιχα (Πίνακας 3.2 – Εικόνα 3.1). Στην Εικόνα 3.1 εμφανίζεται η καταγραφή του χρωματογραφικού σήματος μετά από έκχυση καθενός από τα πρότυπα διαλύματα σε επίπεδο συγκέντρωσης 2 µg/mL.

Για τον έλεγχο της αξιοπιστίας των μετρήσεων υπολογίστηκαν οι παραμέτροι γραμμικότητας της απόκρισης του ανιχνευτή, ορθότητα και ακρίβεια της μεθόδου μέτρησης και επίσης προσδιορίστηκαν τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης κάθε ουσίας.

Όσον αφορά τις καμπύλες αναφοράς, ο συντελεστής r^2 παρουσίασε τιμή μεγαλύτερη από 0,999 επιβεβαιώνοντας την πολύ καλή γραμμικότητα της απόκρισης του ανιχνευτή για τις δύο ουσίες στο εύρος των συγκεντρώσεων της δοκιμής (0,2 έως 10 µg/mL) (Διάγραμμα 3.1)



Διάγραμμα 3.1. Πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης του ανιχνευτή για τις ουσίες terbuthylazine (♦) και metribuzin (■)



Εικόνα 3.1. Η χρωματογραφική καταγραφή του σήματος των ουσιών terbutylazine (a) και metribuzin (b) με τη βοήθεια του ανιχνευτή NPD μετά από έκχυση πρότυπων διαλυμάτων συγκέντρωσης 2μg/mL

Τα αποτελέσματα των των πειραμάτων ανάκτησης για τις δοκιμές ορθότητας της μεθόδου προσδιορισμού των υπολειμμάτων των 2 ουσιών της δοκιμής παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.1**. Σε κάθε περίπτωση οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των υπολειμμάτων είναι υψηλότερες του 87% με τη μέση ποσοστιαία ανάκτηση να είναι 89,6 και 103,1 για το terbutylazine και το metribuzin αντίστοιχα. Επίσης η παραλλακτικότητα μεταξύ των επαναλήψεων ήταν ικανοποιητική ($RSD\% < 10$) και για τις δύο φυτοπροστατευτικές ουσίες και σε όλα τα επίπεδα συγκεντρώσεων της δοκιμής.

Πίνακας 3.1. Αποτελέσματα πειραμάτων ανάκτησης για τον προσδιορισμό των terbuthylazine και metribuzin στα υδατικά διαλύματα.

	Ανάκτηση								
	0,2μg/mL			2μg/mL			5μg/mL		
	%		RSD ^a	%		RSD	%		RSD
terbuthylazine	87,7		3,5	90,1		8,4	91,1		5,5
metribuzin	99,4		9,9	102,7		4,2	107,1		4,9

^a Σχετική τυπική απόκλιση εκφρασμένη ως ποσοστό %

Για τον ορισμό των ορίων ποσοτικοποίησης της μεθόδου ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν τα μικρότερα επίπεδα συγκεντρώσεων στα οποία η δοκιμάστηκε η ορθότητα της μεθόδου. Τα όρια της ανίχνευσης της μεθόδου ορίστηκαν ως το τριπλάσιο του θορύβου που παρουσίασαν τα χρωματογραφήματα στις αναλύσεις μη φορτισμένων υδατικών εκχυλισμάτων των δύο βιομιγμάτων της δοκιμής. Το όριο ποσοτικοποίησης LOQ κάθε ουσίας ορίστηκε το τριπλάσιο του ορίου ανίχνευσης της. (Πίνακας 3.2.)

Πίνακας 3.2. Χρόνος συγκράτησης (*t_R*), γραμμικότητα και τα όρια ανίχνευσης και προσδιορισμού των δύο φυτοπροστατευτικών ουσιών της

	Χρόνος συγκράτησης <i>t_R</i>	Γραμμικότητα		LOQ (μg/g)	LOD (μg/g)
		Εύρος (μg/mL)	<i>r</i> ²		
terbuthylazine	10,199	0,5-10	0,999	0,2	0,07
metribuzin	11,411	0,5-10	0,999	0,2	0,07

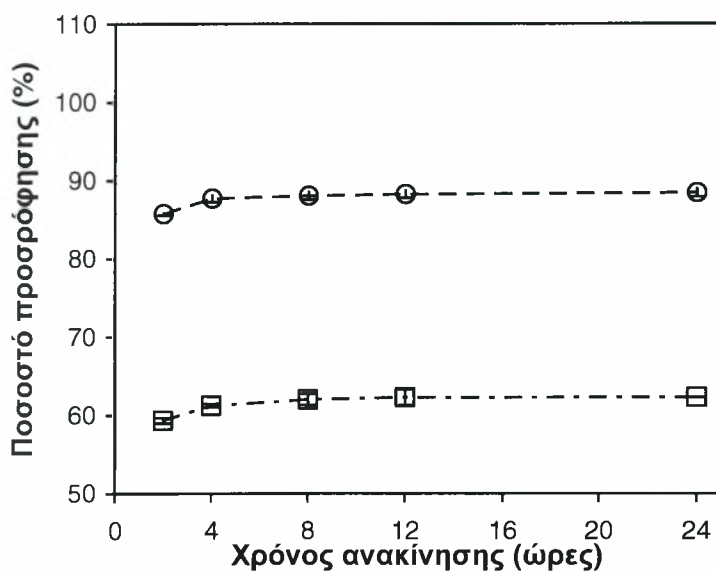
3.2. Υπολογισμός του χρόνου ισορροπίας

Για τον προσδιορισμό του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας στην κατανομή των terbuthylazine και metribuzin μεταξύ της υδατικής φάσης και του στερεού εδαφομίγματος (βιομίγματος) πραγματοποιήθηκε ανάδευση των φιαλιδίων που περιείχαν 10g βιομίγμα και υδατικό διάλυμα CaCl₂ σε συγκεντρωση 5μg/mL για χρονικό διάστημα από 0 έως 24 ώρες και ποσοτικοποιήθηκε η παραμένουσα συγκέντρωση στο υδατικό διάλυμα. Τα αποτελεσματα της δόκιμης απεικονίστηκαν σε διάγραμμα ποσοστιαίας προσρόφησης της μάζας κάθε φυτοπροστατευτικής ουσίας και χρόνου συνεχούς ανακίνησης των φιαλιδίων.

Πίνακας 3.3. Ποσοστιαία προσρόφηση φυτοπροστατευτικών ουσιών στο βιομίγμα σε σχέση με το χρόνο ανακίνησης σε δοκιμές πειραμάτων προσρόφησης.

Παρασιτοκτόνα	χρόνος (ώρες)				
	2	4	8	12	24
terbuthylazine	85,7%	87,6%	88,0%	88,2%	88,4%
metribuzin	59,3%	61,2%	62,0%	62,2%	62,3%

Δύο ώρες μετά την έναρξη της ανάδευσης παρατηρήθηκε στατιστικά σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων των ουσιών στο υδατικό διάλυμα (**Πίνακας 3.3**), αφού η προσροφημένη ποσότητα στο βιομίγμα βρέθηκε να είναι το 86% και 59% της ποσότητας του terbuthylazine και του metribuzin στο υδατικό διάλυμα. Στις υπόλοιπες μετρήσεις από το χρονικό αυτό σημείο μέχρι το τέλος του χρόνου παρακολούθησης οι συγκεντρώσεις του terbuthylazine και του metribuzin παρουσίασαν στατιστικά μη σημαντικές διαφορές. Επομένως η ισορροπία (equilibrium plateau) του συστήματος υπόστρωμα-υδατική φάση επιτυγχάνεται μετά από 2 ώρες συνεχούς ανακίνησης. Στην πράξη ο χρόνος ανακίνησης που επιλέχθηκε ήταν 12 ώρες για διευκόλυνση στη διεξαγωγή των πειραμάτων της προσρόφησης και της εκρόφησης (**Διάγραμμα 2.1**). Στο χρονικό διάστημα των 12 ωρών καμία σημαντική μείωση στη συγκέντρωση των ουσιών λόγω αποδόμησης δεν παρατηρήθηκε.



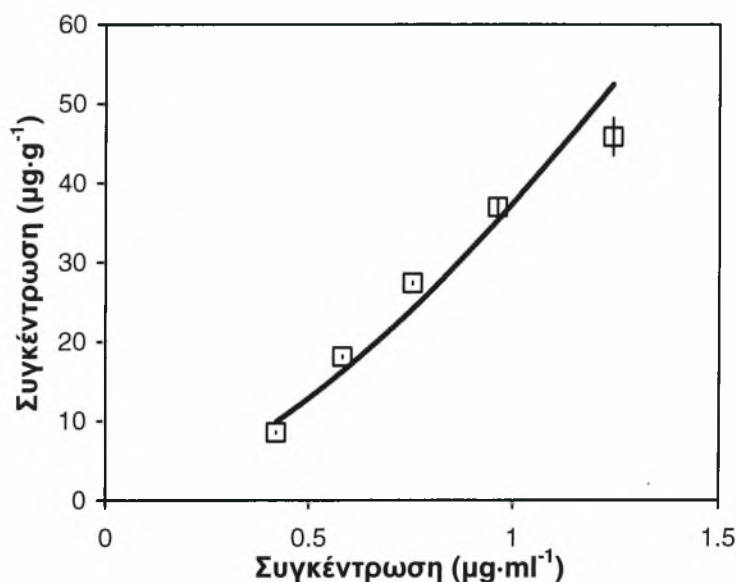
Διάγραμμα 3.2. Διάγραμμα της ποσοστιαίας προσρόφησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών terbuthylazine (○) και metribuzin (□) σε διάφορους χρόνους ανακίνησης σε δοκιμαστικά πειράματα προσρόφησης. Κάθε σημείο αποτελεί το μέσο όρο 3 επαναλήψεων

3.3. Προσρόφηση στο βιομίγμα 1

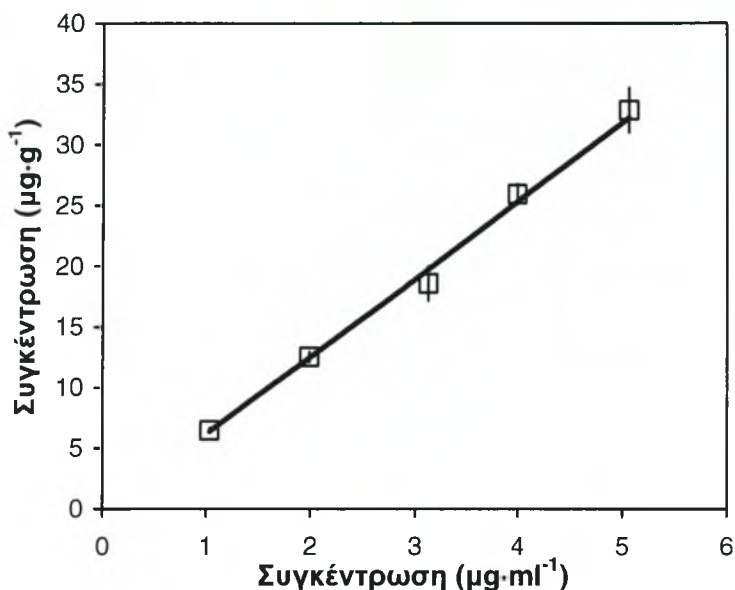
Στο πρώτο μέρος του πειράματος μας ασχοληθήκαμε με τη προσρόφηση του βιομίγματος που περιέχει κομπόστα ελιάς (25 %v/v), έδαφος (25 %v/v) και άχυρο (50 %v/v). Η ταυτοποίηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών του terbuthylazine και του metribuzin στα εκχυλίσματα της υδατικής φάσης έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησης τους στη χρωματογραφική ανάλυση. Η χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων μάρτυρα (χωρίς την παρουσία των αναλυτών) δεν έδωσαν κορυφές στους χρόνους κατακράτησης των ουσιών της δοκιμής και επομένως δεν υπήρξε δυσκολία στην επεξεργασία των χρωματογραφημάτων.

Με τα αποτελέσματα των χρωματογραφικών αναλύσεων οργανώθηκε σε διάγραμμα κατανομής της κάθε ουσίας στις δύο φάσεις και στη συνέχεια για τη γραφική αποτύπωση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η ισόθερμη Freundlich. Στα **γραφήματα 3.3** και **3.4**, παριστάνονται γραφικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων της προσρόφησης του terbuthylazine και του metribuzin στο βιομίγμα 1 μετά την επίτευξη ισορροπίας. Σε αυτά απεικονίζονται οι ισόθερμες καμπύλες, οι

οποίες συσχετίζουν τις προσροφημένες ποσότητες των δύο φυτοπροστατευτικών ουσιών στα σωματίδια της στερεάς φάσης του υποστρώματος (βιομίγμα 1), με τις αντίστοιχες ποσότητες τους που βρίσκονται διαλυμένες στην υδατική φάση. Στο σύνολο των περιπτώσεων το μοντέλο Freundlich παρουσίασε ισχυρή εφαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα, στο εύρος των συγκεντρώσεων της δοκιμής, εμφανίζοντας ένα μέσο συντελεστή R^2 μεγαλύτερο από 0,95.



Διάγραμμα 3.3. Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich του terbutylazine στο βιομίγμα 1



Διάγραμμα 3.4. Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich του metribuzin στο βιομίγμα 1

Η τιμή του συντελεστή K_f , που προσδιορίστηκε για κάθε μια από τις ουσίες της δοκιμής, συγκρίθηκε με τις αντίστοιχες τιμές που εμφανίζει η κάθε ουσία για το έδαφος όπως προσδιορίστηκαν σε προηγούμενη μελέτη στο εργαστήριο μας κάτω από τις ίδιες συνθήκες εκχύλισης και χρωματογραφικής ανάλυσης.

Για το terbutylazine η τιμή του συντελεστή προσρόφησης K_f στο έδαφος ήταν 4,39 mL/g. Παραπλήσια τιμή της ίδιας παραμέτρου έχει υπολογιστεί και προηγούμενη εργασία με τη χρήση εδάφους με διαφορετικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (Κραβαρίτη, 2010). Η εξομάλυνση της τιμής του συντελεστή προσρόφησης ως προς την περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (K_{oc}) έδωσε τιμή K_{oc} ίση με 244 mL/g. Η τιμή αυτή βρίσκεται στο μέσο του εύρους τιμών K_{oc} 151-333 mL/g που έχει αναφερθεί για τη συγκεκριμένη ουσία σε διάφορα εδάφη (Footprint, 2010). Η τιμή της παραμέτρου K_f που προσδιορίστηκε για την ίδια ουσία στο βιομίγμα 2 είναι αυξημένη κατά 8 φορές περίπου ($K_f = 35,73$). Επίσης η χρήση του συντελεστή K_{oc} για την μαθηματική έκφραση της προσρόφησης αντί του συντελεστή K_f οδήγησε σε σημαντική μείωση της απόκλισης της τιμής της προσρόφησης μεταξύ του οργανικού υποστρώματος και του εδάφους. Έτσι η τιμή K_{oc} (332 mL/g) που προσδιορίστηκε στο βιομίγμα 1 είναι λιγότερο από 2 φορές μεγαλύτερη της τιμής στο έδαφος ($K_{oc} = 244\text{ mL/g}$), ενώ η τιμή K_f στο βιομίγμα 1 είναι οκταπλάσια περίπου της

τιμής K_f του εδάφους ($K_f = 4,42$). Η μείωση αυτή της απόκλισης των αποτελεσμάτων στα δύο υποστρώματα (βιομίγμα και έδαφος) με τη χρήση του K_{oc} τονίζει τη σημαντική συνεισφορά του οργανικού άνθρακα στην προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου.

Η ισόθερμη Freundlich στην περίπτωση του βιομίγματος 1 ήταν τύπου S σύμφωνα με την κατάταξη κατά Gills. Αντίθετα στην περίπτωση του εδάφους η τιμή του συντελεστή καμπυλότητας $1/n$ ήταν πολύ κοντά στη μονάδα και η ισόθερμη ήταν τύπου C.

Η συμπεριφορά προσρόφησης του metribuzin στο έδαφος εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά με το έτερο τριαζινικό ζιζανιοκτόνο terbutylazine. Η ισόθερμη προσρόφησης είναι τυπική τύπου C ($1/n = 0,99$), ενώ η τιμή του συντελεστή προσρόφησης ($K_f = 4,42 \text{ mL/g}$) βρίσκεται κοντά στην αντίστοιχη τιμή για το terbutylazine. Στο βιομίγμα 1 η αντίστοιχη τιμή του συντελεστή K_f ήταν 6,18 ενώ η διόρθωση του συντελεστή ως προς τον περιεχόμενο οργανικό άνθρακα δίνει τιμή ($K_{oc} = 57$) που είναι πολύ μικρότερη της τιμής K_{oc} στο έδαφος της ίδιας περιοχής ($K_{oc} = 250$). Επομένως η συνάφεια της ουσίας metribuzin με την οργανική ουσία είναι πολύ μικρή γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη πολύ μικρή λιποφιλικότητα του μορίου ($K_{ow} \log P = 1,6$). Σε προηγούμενη εργασία η προσθήκη κομπόστας στο έδαφος οδήγησε σε μεγάλη παραλλακτικότητα στις εκτιμώμενες τιμές K_{oc} για το metribuzin γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της δοκιμής μας (Majumdar and Singh, 2007). Η σημαντική παραλλακτικότητα στις τιμές K_{oc} μεταξύ των μεταχειρίσεων είναι ενδεικτική αλληλεπιδράσεων μεταξύ βιομίγματος και φυτοπροστατευτικής ουσίας.

Το τελικό αποτέλεσμα αυτών των αλληλεπιδράσεων εξαρτάται από τα διαφορετικά χαρακτηριστικά (σχετική αναλογία σε χημικές ουσίες, αρωματικός χαρακτήρας και βαθμός χουμοποίησης της οργανικής ουσίας, αναλογία ευδιάλυτου οργανικού άνθρακα, τιμή pH) των συστατικών του βιομίγματος (Iglesias-Jimenez et al., 1997). Άλλος παράγοντας επηρεασμού της συμπεριφοράς προσρόφησης είναι η τιμή του pH του υποστρώματος καθώς έχει βρεθεί για το metribuzin να εμφανίζει τιμές K_d ευαίσθητες σε μεταβολές του pH (Ladlie et al., 1976). Στην περίπτωση μας, η τιμή του pH στο βιομίγμα 1 βρίσκεται στην ουδέτερη περιοχή και σε τέτοιες τιμές pH το ζιζανιοκτόνο βρίσκεται στην αδιάστατη μορφή του και επομένως η επίδραση του pH στην προσρόφηση είναι αμελητέα.

Πίνακας 3.4. Χαρακτηριστικά καμπύλων προσρόφησης που προέκυψαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης του terbuthylazine στο βιομίγμα 1 με το μοντέλο Freundlich (Διάγραμμα 3.3).

K_f	$1/n$	K_{oc}	R^2
35.73	1,85	332	0,99

Πίνακας 3.5. Χαρακτηριστικά καμπύλων προσρόφησης που προέκυψαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης του metribuzin στο βιομίγμα 1 με το μοντέλο Freundlich (Διάγραμμα 3.4).

K_f	$1/n$	K_{oc}	R^2
6.18	1,02	57	0,99

Επίσης, ο συντελεστής καμπυλότητας ($1/n$) του metribuzin στο βιομίγμα 1 βρίσκεται πολύ κοντά στη μονάδα, που δηλώνει ότι η συγκράτηση της ουσίας στα συστατικά των υποστρωμάτων δεν διαφοροποιείται σημαντικά με την τιμή της συγκέντρωσης εφαρμογής.

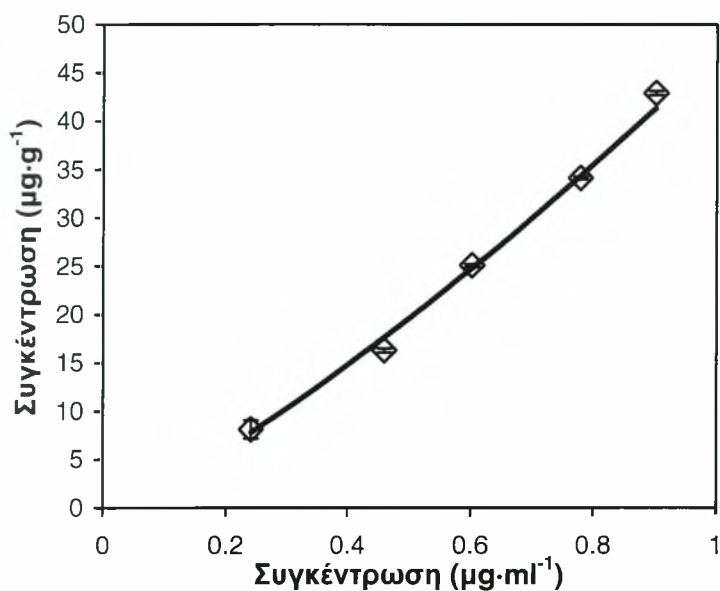
3.4. Εκρόφηση στο βιομίγμα 1

Το terbuthylazine εμφάνισε σχετικά μικρή τάση εκρόφησης του από τα συστατικά της οργανικής ουσίας στο βιομίγμα 1 καθώς μόλις το 7,66% της προσροφηθείσας ποσότητας επιστρέφει στο υδατικό διάλυμα (Πίνακας 3.6). Η αντίστοιχη τιμή της ποσοστιαίας εκρόφησης στο έδαφος σε προηγούμενη δοκιμή ήταν μεγαλύτερη του 40%. Η μικρή τιμή εκρόφησης του terbuthylazine σε συνδυασμό με την ισχυρή προσρόφηση του στα συστατικά του βιομίγματος 1 καθιστούν σχετικά δύσκολη την κάθετη μετακίνηση της ουσίας στο υπόστρωμα αυτό σε αντίθεση με το έδαφος που αδυνατεί να συγκρατήσει ισχυρά την ουσία καθιστώντας πιθανή την έκπλυση της ουσίας και επομένως την πιθανότητα ανίχνευσης της σε υπόγεια νερά.

Πίνακας 3.6. Χαρακτηριστικά καμπύλης εκρόφησης του terbuthylazine στο υπόστρωμα μελέτης.

Εκρόφηση (%)	K_{fdes}	$1/n_{des}$	R^2	HI_{2m}^*	HI_{10m}^*
7,66	43,33	1,24	0,95	0,92	0,10

* Δεικτης υστέρησης όπως υπολογίστηκε σε επίπεδο συγκέντρωσης 2 και 10 µg/ml



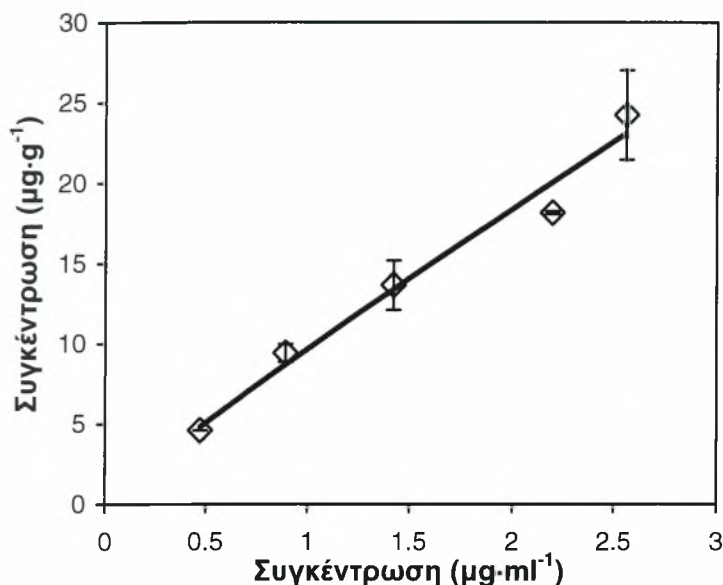
Διάγραμμα 3.5. Ισόθερμες εκρόφησης του terbutylazine στο βιομίγμα 1

Σε αντίθεση με το terbutylazine το metribuzin εμφάνισε τάση εντονότερης εκρόφησης από τα συστατικά του βιομίγματος 1 (Πίνακας 3.7). Επίσης ο συντελεστής K_{fdes} ήταν ελάχιστα υψηλότερος από τον συντελεστή K_f της προσρόφησης στο ίδιο υπόστρωμα. Σε αντίθεση με το terbutylazine η ισόθερμη Freundlich είναι C-τύπου (Διάγραμμα 3.6). Οι δείκτες υστέρησης εμφάνισαν σχετικά μικρές τιμές ($HI_{2m}=0,6$, $HI_{10m}=0,32$).

Πίνακας 3.7. Χαρακτηριστικά καμπύλων εκρόφησης του metribuzin στο υπόστρωμα μελέτης.

Εκρόφηση (%)	K_{fdes}	$1/n_{des}$	R^2	HI_{2m}^*	HI_{10m}^*
26,62	9,90	0,90	0,96	0,60	0,32

* Δεικτης υστέρησης όπως υπολογίστηκε σε επίπεδο συγκέντρωσης 2 και 10 μg/ml



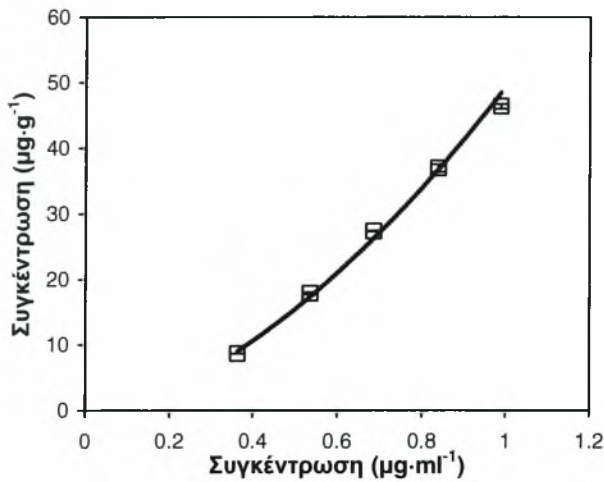
Διάγραμμα 3.6. Ισόθερμες εκρόφησης του metribuzin στο υπόστρωμα 1

3.5. Προσρόφηση στο βιομίγμα 2

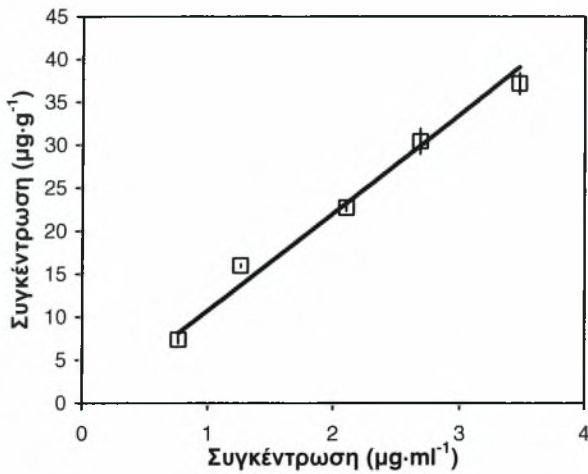
Στη συνέχεια του πειράματος μας ασχοληθήκαμε με την προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών της μελέτης στο βιομίγμα 2 που περιέχει κομπόστα ελιάς σε ποσοστό 25%, έδαφος σε ποσοστό 25% και ελαιόφυλλα αντίστοιχα 50%. Η ταυτοποίηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών του terbuthylazine και του metribuzin στα εκχυλίσματα της υδατικής φάσης έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησης τους. Η χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων μάρτυρα (χωρίς την παρουσία των αναλυτών) δεν έδωσαν κορυφές στους χρόνους συγκράτησης των ουσιών της δοκιμής και επομένως δεν υπήρξε δυσκολία στην επεξεργασία των χρωματογραφημάτων.

Με τα αποτελέσματα των χρωματογραφικών αναλύσεων οργανώθηκε διάγραμμα κατανομής της κάθε ουσίας στις δύο φάσεις και στη συνέχεια για τη γραφική αποτύπωση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε η ισόθερμη Freundlich. Στα **γραφήματα 3.7** και **3.8**, παριστάνονται γραφικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων της προσρόφησης του terbuthylazine και του metribuzin στο βιομίγμα 2 μετά την επίτευξη ισορροπίας. Σε αυτά απεικονίζονται οι ισόθερμες καμπύλες, οι οποίες συσχετίζουν τις προσροφημένες ποσότητες των δύο φυτοπροστατευτικών ουσιών στα σωματίδια της στερεάς φάσης του υποστρώματος (βιομίγμα 2), με τις αντίστοιχες ποσότητες τους που βρίσκονται διαλυμένες στην υδατική φάση. Στο

σύνολο των περιπτώσεων το μοντέλο Freundlich παρουσίασε ισχυρή εφαρμογή στα πειραματικά αποτελέσματα, στο εύρος των συγκεντρώσεων της δοκιμής, εμφανίζοντας ένα μέσο συντελεστή R^2 μεγαλύτερο από 0,95.



Διάγραμμα 3.7. Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich του terbutylazine στο βιομίγμα 2



Διάγραμμα 3.8. Ισόθερμη προσρόφησης Freundlich του metribuzin στο βιομίγμα 2

Για το terbutylazine η τιμή του συντελεστή προσρόφησης K_f στο έδαφος ήταν 4,39 mL/g. Παραπλήσια τιμή της ίδιας παραμέτρου έχει υπολογιστεί και προηγούμενη εργασία με τη χρήση εδάφους με διαφορετικά φυσικοχημικά

χαρακτηριστικά (Kravariti et al., 2010). Η εξομάλυνση της τιμής του συντελεστή προσρόφησης ως προς την περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (K_{oc}) έδωσε τιμή K_{oc} ίση με 244 mL/g. Η τιμή αυτή βρίσκεται στο μέσο του εύρους τιμών K_{oc} 151-333 mL/g που έχει αναφερθεί για την συγκεκριμένη ουσία σε διάφορα εδάφη (Footprint, 2010). Η τιμή της παραμέτρου K_f που προσδιορίστηκε για την ίδια ουσία στο βιομίγμα 2 είναι αυξημένη κατά 8 φορές περίπου ($K_f = 49,41$). Επίσης η χρήση του συντελεστή K_{oc} για την μαθηματική έκφραση της προσρόφησης αντί του συντελεστή K_f οδήγησε σε σημαντική μείωση της απόκλισης της τιμής της προσρόφησης μεταξύ του οργανικού υποστρώματος και του εδάφους. Έτσι η τιμή K_{oc} (358 mL/g) που προσδιορίστηκε στο βιομίγμα 2 είναι λιγότερο από 2 φορές μεγαλύτερη της τιμής στο έδαφος ($K_{oc} = 244$ mL/g), ενώ η τιμή της K_f στο βιομίγμα 2 είναι περίπου δεκαπλάσια της τιμής K_f του εδάφους ($K_f = 4,42$). Η μείωση αυτή της απόκλισης των αποτελεσμάτων στα δύο υποστρώματα (βιομίγμα 2 και έδαφος) με τη χρήση του K_{oc} τονίζει τη σημαντική συνεισφορά του οργανικού άνθρακα στην προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου.

Η ισόθερμη Freundlich στην περίπτωση του βιομίγματος 2 ήταν τύπου S σύμφωνα με την κατάταξη κατά Gills. Αντίθετα, στην περίπτωση του εδάφους η τιμή του συντελεστή καμπυλότητας $1/n$ ήταν πολύ κοντά στη μονάδα και η ισόθερμη ήταν τύπου C.

Η συμπεριφορά προσρόφησης του metribuzin στο έδαφος εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά με το έτερο τριαζινικό ζιζανιοκτόνο terbutylazine. Η ισόθερμη προσρόφησης είναι τυπική τύπου C ($1/n = 0,99$), ενώ η τιμή του συντελεστή προσρόφησης ($K_f = 4,42$ mL/g) βρίσκεται κοντά στην αντίστοιχη τιμή για το terbutylazine. Στο βιομίγμα 2 η αντίστοιχη τιμή του συντελεστή K_f ήταν 10,77 ενώ η διόρθωση του συντελεστή ως προς τον περιεχόμενο οργανικό άνθρακα δίνει τιμή ($K_{oc} = 78$) που είναι πολύ μικρότερη της τιμής K_{oc} στο έδαφος της ίδιας περιοχής ($K_{oc} = 250$). Επομένως η συνάφεια της ουσίας metribuzin με την οργανική ουσία είναι πολύ μικρή γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στη πολύ μικρή λιποφιλικότητα του μορίου. Σε προηγούμενη εργασία η προσθήκη κομπόστας στο έδαφος οδήγησε σε μεγάλη παραλλακτικότητα στις εκτιμώμενες τιμές K_{oc} για το metribuzin γεγονός που συμφωνεί με τα αποτελέσματα της δοκιμής μας (Majumdar and Singh, 2007). Η

σημαντική παραλλακτικότητα στις τιμές K_{oc} μεταξύ των μεταχειρίσεων είναι ενδεικτική αλληλεπιδράσεων μεταξύ βιομίγματος και φυτοπροστατευτικής ουσίας.

Πίνακας 3.8. Χαρακτηριστικά καμπύλων προσρόφησης που προέκυψαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης του terbutylazine στο βιομίγμα 2 με το μοντέλο Freundlich (**Διάγραμμα 3.7**)

K_f	$1/n$	K_{oc}	R^2
49,41	1,68	358	0,99

Πίνακας 3.9. Χαρακτηριστικά καμπύλων προσρόφησης που προέκυψαν από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων των πειραμάτων προσρόφησης του metribuzin στο βιομίγμα 2 με το μοντέλο Freundlich (**Διάγραμμα 3.8**)

K_f	$1/n$	K_{oc}	R^2
10,77	1,03	78	0,98

3.6. Εκρόφηση στο βιομίγμα 2

Το terbutylazine εμφάνισε σχετικά μικρή τάση εκρόφησης του από τα συστατικά της οργανικής ουσίας στο βιομίγμα 2 καθώς μόλις το 6,75% της προσροφηθείσας ποσότητας επιστρέφει στο υδατικό διάλυμα (**Πίνακας 3.10**). Η

αντίστοιχη τιμή της ποσοστιαίας εκρόφησης στο έδαφος σε προηγούμενη δοκιμή ήταν μεγαλύτερη του 60%. Η μικρή τιμή εκρόφησης του terbutylazine σε συνδυασμό με την ισχυρή προσρόφηση του στα συστατικά του βιομίγματος 2 καθιστούν σχετικά δύσκολη την κάθετη μετακίνηση της ουσίας στο υπόστρωμα αυτό σε αντίθεση με το έδαφος που αδυνατεί να συγκρατήσει ισχυρά την ουσία καθιστώντας πιθανή την έκπλυση της ουσίας και επομένως την πιθανότητα ανίχνευσης της σε υπόγεια νερά.

Πίνακας 3.10. Χαρακτηριστικά των καμπύλων εκρόφησης του terbutylazine στο βιομίγμα μελέτης.

Εκρόφηση (%)	K_{fdes}	$1/n_{des}$	R^2	HI_{2m}^*	HI_{10m}^*
6,75	68,07	1,39	0,98	0,85	0,38

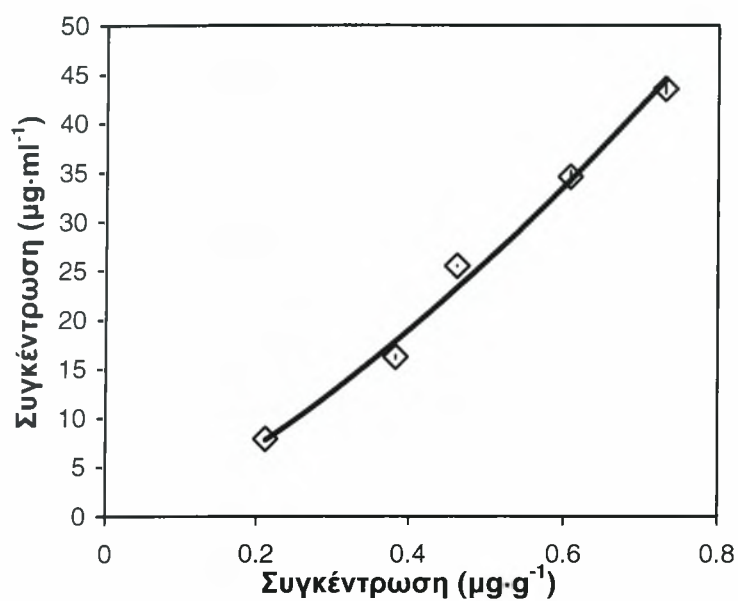
* Δεικτης υστέρησης όπως υπολογίστηκε σε επίπεδο συγκέντρωσης 2 και 10 $\mu\text{g/ml}$

Σε αντίθεση με το terbutylazine το metribuzin εμφάνισε τάση εντονότερης εκρόφησης (ποσοστιαία εκρόφηση 13,48%) από τα συστατικά του βιομίγματος 2 (Πίνακας 3.11). Ο συντελεστής K_{fdes} ήταν αρκετά υψηλότερος από τον συντελεστή K_f της προσρόφησης στο ίδιο υπόστρωμα. Σε αντίθεση με το terbutylazine η ισόθερμη Freundlich είναι C-τύπου (Διάγραμμα 3.10). Οι δείκτες υστέρησης ήταν $HI_{2m}=0,9$ και $HI_{10m}=1,28$.

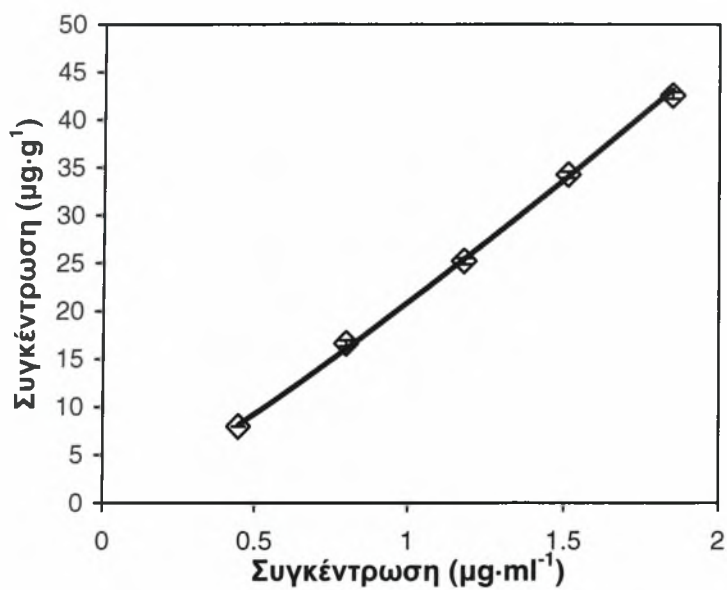
Πίνακας 3.11. Χαρακτηριστικά καμπύλων εκρόφησης του metribuzin στο βιομίγμα μελέτης

Εκρόφηση (%)	K_{fdes}	$1/n_{des}$	R^2	HI_{2m}^*	HI_{10m}^*
13,48	21,11	1,15	0,98	0,90	1,28

* Δεικτης υστέρησης όπως υπολογίστηκε σε επίπεδο συγκέντρωσης 2 και 10 $\mu\text{g/ml}$



Διάγραμμα 3.9. Ισόθερμες εκρόφησης του terbutylazine στο βιομίγμα 2



Διάγραμμα 3.10. Ισόθερμες εκρόφησης του metribuzin στο βιομίγμα 2

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συγκεκριμένη εργασία περιελάμβανε τη μελέτη και τη σύγκριση δύο διαφορετικών υποστρωμάτων των βιομιγμάτων 1 και 2 όσον αφορά τη προσρόφηση και την εκρόφηση δύο φυτοπροστατευτικών ουσιών σε αυτά. Χρησιμοποιήσαμε για τη μελέτη μας δύο διαφορετικά βιομίγματα. Το πρώτο αποτελούνταν από από κομπόστα ελαιόφυλλων σε ποσοστό 25%, έδαφος σε ποσοστό 25% και άχυρο αντίστοιχα 50% και το έτερο από κομπόστα ελιάς σε ποσοστό 25%, έδαφος σε ποσοστό 25% και ελαιόφυλλα αντίστοιχα 50%. Οι φυτοπροστατευτικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα μας ήταν δύο ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα που ανήκουν στην ομάδα των Τριαζινών, το terbutylazine και το metribuzin. Το παρόν πείραμα δε περιορίστηκε μόνο στην μελέτη δύο διαφορετικών υποστρωμάτων αλλά και στη μελέτη της προσρόφησης και της εκρόφησης σε πέντε διαφορετικά επίπεδα συγκεντρώσεων για την κάθε φυτοπροστατευτική ουσία.

Από το πείραμα μας προέκυψε ότι η προσρόφηση του terbutylazine είναι πιο ισχυρή στο βιομίγμα 2 από ότι στο βιομίγμα 1. Αυτό αποδεικνύεται από τα διαγράμματα της προσρόφησης μέσω των ισόθερμων προσρόφησης σύμφωνα με το μοντέλο Freundlich και από το συντελεστή προσρόφησης ($K_f = 48,815$, ενώ $K_f = 37,113$ και $K_f = 68,065$, ενώ $K_f = 46,676$). Αντίστοιχα παρατηρήσαμε ότι και το metribuzin παρουσίασε προσρόφηση πιο ισχυρή στο υπόστρωμα με ελαιόφυλλα 50% από το αντίστοιχο με κομπόστα 25%.

Επιπρόσθετα, προέκυψε ότι η εκρόφηση είναι μεγαλύτερη στο υπόστρωμα που αποτελείται από κομπόστα ελιάς (25%), έδαφος (25%) και ελαιόφυλλα (50%) παρά σε αυτό που αποτελείται από κομπόστα ελιάς (25%), έδαφος (25%) και άχυρο (50%). Αυτό αποδεικνύεται από τις ισόθερμες εκρόφησης σύμφωνα με το μοντέλο Freundlich όπως εμφανίζεται στα διαγράμματα της εκρόφησης. Το ίδιο αποτέλεσμα προκύπτει και από το συντελεστή εκρόφησης ($K_f = 10,873$, ενώ $K_f = 6,3057$ και $K_f = 21,105$, ενώ $K_f = 9,8993$).

Από τα αποτελέσματα προέκυψε και το συμπέρασμα ότι το terbutylazine προσροφάται και εκροφάται ισχυρότερα από το metribuzin τόσο στο βιομίγμα που αποτελείται από κομπόστα ελιάς (25%), έδαφος (25%) και ελαιόφυλλα (50%), όσο

και στο βιομίγμα που αποτελείται από κομπόστα ελιάς (25%), έδαφος (25%) και άχυρο (50%).

Το συμπέρασμα της όλης μελέτης μας επιβεβαίωσε ότι το βιομίγμα κομπόστα ελιάς (25%), έδαφος (25%) και ελαιόφυλλα (50%) θα μπορούσε να αποτελέσει ιδανικό υποστρώμα για ενσωμάτωση σε σύστημα αντιρύπανσης που έχει σαν στόχο τον περιορισμό του κινδύνου σημειακής ρύπανσης από την εφαρμογή του terbutylazine στον αγρο. Αυτό προκύπτει από το γεγονός ότι σε αυτό το βιομίγμα η ουσία προσροφάται ισχυρά. Επιπρόσθετα στο ίδιο βιομίγμα προκύπτει και για το metribuzin ισχυρή προσρόφηση από το συγκεκριμένο υπόστρωμα του συστήματος της βιοκλίνης. Οπότε και για περιπτώσεις σημειακής ρύπανσης από το ζιζανιοκτόνο metribuzin χρησιμοποιείται στη βιοκλίνη το υπόστρωμα κομπόστα ελιάς σε ποσοστό 25%, έδαφος σε ποσοστό 25% και ελαιόφυλλα αντίστοιχα 50%.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

AWWA. (1990). Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies, 4th Edition, McGraw-Hill, USA, pp 135-145

Castillo M. P., Wiren- Lehr S., Scheunert I. and Torstensson L. (2001). Degradation of isoproturon by the white rot fungus *Pheanerochaete chrysosporium*. Biol. Fertil. Soils 33, 521-528

Castillo M.d.P. and Torstensson L. (2007) Effect of biobed composition, moisture and temperature on the degradation of pesticides. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55:5725–5733

Coppola L., Castillo M., Monacci E. and Vischetti C.. Adaptation of the biobed composition for chlorpyrifos degradation to southern Europe conditions. J. Agric. Good Chem.

De Wilde T., Spanoghe P., Debaer C., Ryckeboer J., Springael D. and Jaeken P. (2007). Review: Overview of on-farm bioremediation systems to reduce the occurrence of point source contamination. Pest Manag. Sci. 63, 111-128

Fait G., Nicelli N., Fragoulis G., Trevisan M. and Capri E. (2007). Reduction of point contamination sources of pesticide from a vineyard farm. Environ. Sci. Technol. 41, 3302-3308

Fogg P. (2001) . Biobeds: safe disposal of pesticides waste and washings. BCPC Symposium Proceedings: Pesticide behavior in soil and water

Fogg P., ABA. Boxall and A. Walker, (August 2000) Biobeds: The development and evaluation of a biological system for the disposal of pesticide waste and washings. Soil Survey and Land Research Centre report No PLO527, 80pp

Fogg P., ABA. Boxall, A. Jukes and A. Walker, (November 2003) Biobeds Phase 3: The development and evaluation of a biological system for the disposal of pesticide waste and washings. Cranfield research report No JA3763E, 61pp

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

Fogg P., Boxall A.B.A., Walker A. and Jukes A. (2004). Effect of different soil textures on leaching potential and degradation of pesticides in biobeds. J. Agric. Food Chem. 52, 5643-5652

Fogg P., Boxall A.B.A., Walker A. and Jukes A. (2004). Leaching of pesticides from biobeds: effect of biobed depth and water loading. J. Agric. Food Chem. 52, 6217-6227

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

Fogg P., Boxall ABA.. (2003) Degradation of pesticide in Biobeds: Effect of Concentration and Pesticide Mixtures. *J. Agric. Food Chem.* 51, 5344-4349

Fogg P. and Carter A.D. (1998) Biobeds: the development and evaluation of a biological system for the disposal of pesticide waste and washings. *British Crop Protection Council Symposium proceedings: Managing pesticide waste and packaging*, pp. 49-58

Gaston L.A., Locke M.A. and Zablotowicz R.M. (1996). Sorption and degradation of bentazon in conventional- and no-till dundee soil sorption and degradation of bentazon in conventional- and no-till dundee soil. *J. Environ. Qual.*, 25, 120-126.

Giles C.H., MacEwan T.J., Nakhwa S.N., Smith D. (1960) Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 786:3973-3993

Guidance on using a lined biobed to dispose of agricultural waste consisting of non-hazardous pesticide solutions or washings (Exemption 52) (April 2007). *Environment agency*

Iglesias-Jimenez E., Poveda E., Sanchez-Martin M.J., Sanchez-Camazano M. (1997) Effect of the nature of exogenous organic matter on pesticide sorption by the soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 33:117-124

Jones K.C. and Vogt P.D. (1999) Persistent organic pollutants (POPs): state of the science. *Environment Pollution*, 100:209-221

Ladlie J.S., Meggitt W.F., Penner D. (1976) Effect of soil pH on microbial degradation, adsorption, and mobility of metribuzin. *Weed Science*, 24:477-481

Majumdar K. and Singh N. (2007) Effect of soil amendments on sorption and mobility of metribuzin in soils. *Chemosphere*, 66:630-637

Morris R.C., Morrison D.P., Rose S.C. and Basford W.D. (2004). Agricultural pesticide handling and washdown areas. *Proceeding crop protection in Northern Britain*

Pesticide Handling areas and biobeds. (2006) The voluntary initiative. *Powerpoint presentation*

Pussemier L. and Elsen Y.V. (1998) Herbicide degradation and leaching potential in biobed material. *Proceedings from the 9th International Congress Pesticide Chemistry. The Food-Environment Challenge*, 2-7 August 1998, 6A-003.

Stenberg B, Castillo, M.d.P., Torstensson L. (1994) Biobeds minimise environmental risks when filling agricultural spray equipment. *7th International Congress Bacteriology and Applied Microbiology*, 3-8 July 1994.

Torstensson L. (2000) Experiences of biobeds in practical use in Sweden. *Pesticide Outlook*

Torstensson L. and Castillo M.d.P. (1996) Biobeds minimise environmental risks when filling agricultural spraying equipment. Proceedings of COST 66 Workshop, Stratford-upon-Avon, 223-224.

Torstensson L. and Castillo M.d.P. (1997) Use of biobeds in Sweden to minimise environmental spillages from agricultural spray equipment. Pesticide Outlook, 24-27.

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

Wiren- Lehr S., Castillo M. P., Torstensson L. and Scheunert I. (2001). Degradation of isoproturon in biobeds. Biol. Fertil. Soils 33, 535-540

Wiren- Lehr S., Scheunert I., Castillo M.P., Torstensson L.. The degradation of the herbicide isoproturon in biobeds

Βασιλάκογλου Ιωάννης. (2008) Σύγχρονη ζιζανιολογία.

Γιδαράκος Ε. (2007). Κομποστοποίηση (Λιπασματοποίηση). Πανεπιστημιακές σημειώσεις του μαθήματος «Διαχείριση και επεξεργασία αστικών απορριμμάτων»

Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. (2009). Ζιζανιολογία Ζιζάνια, ζιζανιοκτόνα, περιβάλλον, αρχές και μέθοδοι διαχείρισης.

Ζιώγας Βασίλειος Ν. – Μάρκογλου Αναστάσιος Ν. (2007). Γεωργική Φαρμακολογία Αθήνα, 1^η έκδοση

Ιστότοπος: <http://www.toxics.usgs.gov>

Καινοτόμα συστήματα διαχείρισης αποβλήτων ελαιουργείων. Πρόγραμμα ΝΑΙΑΣ

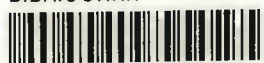
Κραββαρίτη Κ. (2009). Μεταπτυχιακή Διατριβή. Επίδραση οργανικού υποστρώματος στη διάσπαση και προσρόφηση επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε εδαφικά μείγματα.

Λόλας Π.Χ. (2007). Ζιζανιολογία, Ζιζάνια- Ζιζανιοκτόνα, τύχη και συμπεριφορά στο περιβάλλον. Δεύτερη έκδοση

Μουρκίδου - Παπαδοπούλου Ε. (1991). Γεωργικά Φάρμακα, Μέρος 1, Μέρος 2 Θεσσαλονίκη



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ



004000104267