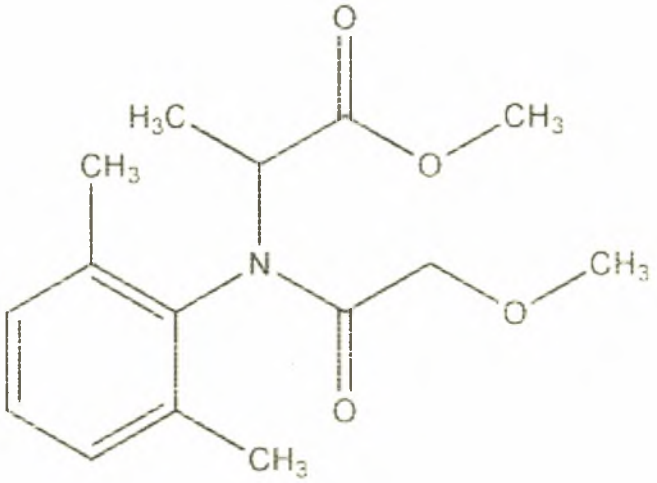
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος
Αριθμ. Πρωτ. 321
Ημερομηνία 4-10-10

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



"ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ (ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ - ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ) ΤΟΥ ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟΥ *METALAXYL-M* ΣΕ ΒΙΟΜΙΓΜΑΤΑ ΜΕ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ ΒΑΜΒΑΚΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ"

ΜΠΕΚΙΩΤΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΦΠΑΠ

ΒΟΛΟΣ 2010

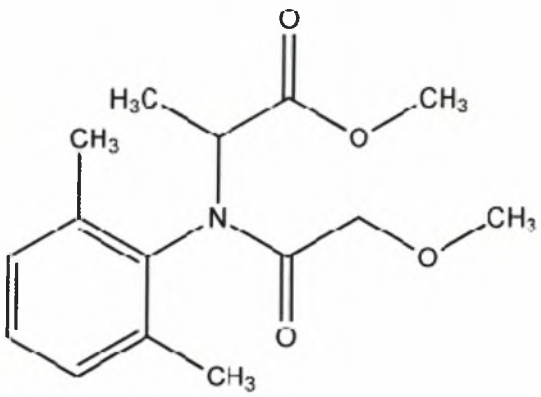
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ & ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Αριθμ. Πρωτοκ. _____
Ημερομηνία _____

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



"ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ (ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ - ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ) ΤΟΥ ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟΥ *METALAXYL-M* ΣΕ ΒΙΟΜΙΓΜΑΤΑ ΜΕ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ ΒΑΜΒΑΚΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ"

ΜΠΕΚΙΩΤΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΒΟΛΟΣ 2010

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

Αριθ. Εισ.: 9182/1
Ημερ. Εισ.: 22-11-2010
Δωρεά: Συγγραφέας
Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ – ΦΠΑΠ
2010
ΜΠΕ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

"Εκτίμηση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς (προσρόφησης - εκρόφησης) του μυκητοκτόνου *metalaxyl-M* σε βιομίγματα με παραπροϊόντα βαμβακοκαλλιέργειας"

Μπεκιώτης Βασίλειος

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Τσιρόπουλος Ν. - Αναπληρωτής Καθηγητής (Επιβλέπων)

Δημήρκου Α. - Αναπληρώτια Καθηγήτρια (Μέλος)

Καρπούζας Δ. - Επίκουρος Καθηγητής (Μέλος)

ΒΟΛΟΣ 2010

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα της πτυχιακής μου διατριβής κ. Τσιρόπουλο Νικόλαο, Αναπληρωτή Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, για τη συνεχή καθοδήγηση κατά την εκτέλεση του πειράματος και τη συγγραφή του κειμένου της διατριβής μου, καθώς και για το χρόνο που διέθεσε για τη διόρθωση του κειμένου. Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Α. Δημήρκου, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Π.Θ και τον κ. Δ. Καρπούζα, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Βιοχημείας και Βιοτεχνολογίας του Π.Θ. για τη συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και για τις χρήσιμες υποδείξεις τους. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαιτέρα τον υποψήφιο διδάκτορα του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας, κ. Καρανάσιο Ευάγγελο, για την πολύτιμη βοήθεια του, την υπομονή του και τις σημαντικές του συμβουλές και απαντήσεις στις συνεχείς ερωτήσεις και απορίες μου σχετικά με τη διεξαγωγή του πειράματος και τη συγγραφή της εργασίας. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου και την αρραβωνιαστικιά μου, για τη στήριξη και συμπαράστασή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της πτυχιακής αυτής εργαστηριακής άσκησης, επιχειρήθηκε μια προσέγγιση της φυσικοχημικής συμπεριφοράς της μυκητοκτόνου φυτοπροστατευτικής ουσίας *metalaxyl–M* σε δύο διαφορετικά βιομίγματα, προερχόμενα από παραπροϊόντα καλλιέργειας βάμβακος.

Στο θεωρητικό μέρος της εργασίας (βιβλιογραφική ανασκόπηση), περιγράφεται αρχικά η τύχη και η συμπεριφορά, γενικά, των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον και ιδιαίτερα στο έδαφος και στα υδάτινα οικοσυστήματα. Ιδιαίτερη αναφορά γίνεται στις διαδικασίες της αποδόμησης (degradation), της προσρόφησης (absorption) και εκρόφησης (desorption), της φωτοαποδόμησης, καθώς και στην επιφανειακή απορροή (runoff) των διαλυμένων στο νερό χημικών ουσιών. Στη συνέχεια, γίνεται αναφορά στις βιοκλίνες (biobeds), που αποτελούν μια πολλά υποσχόμενη μέθοδο για την απορρύπανση αποβλήτων που εμπεριέχουν υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών και, ειδικότερα, για την προστασία των επιφανειακών και υπόγειων υδάτινων πόρων. Υπογραμμίζεται η ιστορική διαδρομή των βιοκλινών στο χρόνο, η χρησιμότητα τους, ο τρόπος λειτουργίας τους, καθώς και οι διάφοροι τύποι και παραλλαγές τους ανάλογα με το χρόνο και την περιοχή όπου κατασκευάζονται.

Το πειραματικό μέρος, πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια του ακαδημαϊκού έτους 2009-2010, κυρίως στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας, αλλά και σε άλλους ειδικούς χώρους, του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Επιχειρήθηκε ο προσδιορισμός του ποσοστού προσρόφησης και εκρόφησης (φυσικοχημικής συμπεριφοράς) του *metalaxyl-M* σε βιομίγμα από υπολείμματα βαμβακοκαλλιέργειας (βιομίγμα 1) και σε βιομίγμα από βαμβακόσπορο (βιομίγμα 2). Για τον προσδιορισμό του *metalaxyl-M*, χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος εξοπλισμένος με ανιχνευτή αζώτου φωσφόρου (NPD). Ο μέσος χρόνος κατακράτησης της ουσίας ήταν 11,12 λεπτά και η γραμμικότητα της καμπύλης αναφοράς ήταν μεγαλύτερη από 0,999 (τιμές $r^2 > 0,98$ θεωρούνται αποδεκτές) στο εύρος των συγκεντρώσεων του πρότυπου διαλύματος (0,2 έως 10 μg /mL). Οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των υπολειμμάτων ήταν υψηλότερες του 88 %, με ανεκτή παραλλακτικότητα μεταξύ των επαναλήψεων σε όλα τα επίπεδα συγκεντρώσεων. Για την εκτίμηση του χρόνου ισορροπίας, που υπολογίστηκε στις 4

ώρες, πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων με χρησιμοποίηση του κριτηρίου Duncan ($p<0,01$). Για λόγους ασφαλείας επιλέχθηκε ως χρόνος συνεχούς ανακίνησης οι 14 ώρες για τη διευκόλυνση της διεξαγωγής του πειράματος. Η προσρόφηση του *metalaxyl-M* στα δύο βιομίγματα περιγράφηκε καλύτερα από την εξίσωση του Freundlich ($r^2>0.89$). Ο συντελεστής προσρόφησης υπολογίστηκε 9,64 και 8,60 mL/g για τα βιομίγματα 1 και 2 αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε η υψηλότερη προσρόφηση της ουσίας στα δύο βιομίγματα σε σχέση με το έδαφος. Η εκρόφηση του *metalaxyl-M* στα υποστρώματα εμφάνισε ένα ποσοστό περίπου 10% επί της προσροφηθείσας ποσότητας. Τέλος, η ύπαρξη του φαινομένου της υστέρησης ήταν εμφανής και στα δύο υποστρώματα της δοκιμής.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 7

1. ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ 8

1.1 Τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος 8

1.1.1. Μικροβιακή ή Βιολογική αποδόμηση (microbial degradation ή biodegradation). 10

1.1.2. Χημική – αβιοτική αποδόμηση (chemical degradation-abiotic degradation) 11

1.1.3. Προσρόφηση (absorption) 14

1.1.4. Εκρόφηση (desorption) 18

1.1.5.Υστέρηση (Hysterisis) 19

1.2. Είσοδος των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον 20

1.2.1. Επιφανειακή απορροή και διάβρωση (run off) 21

1.2.2 Έκπλυση (leaching) 21

2. ΒΙΟΚΛΙΝΕΣ (BIOBEDS) 23

2.1.Ιστορική διαδρομή-ορισμός-χρησιμότητα βιοκλινών 23

2.2 Περιγραφή του συστήματος 24

2.2.1 Τρόπος και αρχή λειτουργίας βιοκλινών 25

2.3 Τύποι βιοκλινών 26

2.3.1 Οριοθετημένες βιοκλίνες (lined biobeds) 26

2.3.2 Μη οριοθετημένες βιοκλίνες (unlined biobeds) 28

2.4 Παραλλαγές του αρχικού συστήματος βιοκλινών 29

2.4.1 Βιοφίλτρα (Biofilters) 29

2.4.2. Biomassbed 30

2.4.3. Phytobac/biobac 31

2.5 Εικόνες διαφόρων τύπων βιοκλινών 32

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 34

3. ΣΚΟΠΟΣ 35

4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ 36

4.1. Υποστρώματα 36
4.1.1. Έδαφος 36
4.1.2. Κομπόστες 36
4.1.3. Άχυρο 39
4.2. Σχηματισμός εδαφομιγμάτων 39
4.3. Φυτοπροστατευτικές ουσίες και εμπορικά σκευάσματα 40
4.4. Παρασκευή διαλυμάτων 42
4.5. Διαλύτες 42
4.6. Υλικά-σκεύη-όργανα 43
4.7. Δοκιμές προσρόφησης 44
4.7.1. Προσρόφηση 44
4.7.2. Εκρόφηση 44
4.7.3. Υπολογισμός ποσοστιαίας προσρόφησης και ποσοστού εκρόφησης 44
4.8. Ανάπτυξη της μεθόδου ανάλυσης του *metalaxyl-M* 46
4.8.1. Εκχύλιση SPE 46
4.8.2. Χρωματογραφική ανάλυση 46
4.8.3. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου 47
4.8.4. Μέτρηση οργανικού άνθρακα και ευδιάλυτου οργανικού άνθρακα 47
4.8.5. Μέτρηση αζώτου 47
4.8.6. Μέτρηση υγρασίας και υδατοχωρητικότητας 48
4.8.7. Προσδιορισμός pH 49
5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ 50
5.1. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου 50
5.2. Υπολογισμός του χρόνου ισορροπίας 53
5.3. Προσρόφηση-εκρόφηση του metalaxyl-M στα 2 βιομίγματα με βάση διαφορετικής προέλευσης κομπόστες. 55
6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ 59
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 61

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΤΥΧΗ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (Φ.Π.) στη γεωργία, τα τελευταία περίπου 50 χρόνια, είχε σημαντική συμβολή στην αποτελεσματική προστασία της φυτικής παραγωγής και χωρίς τη χρήση αυτών, δύσκολα θα μπορούσαν να επιτευχθούν οι σημερινές αποδόσεις ανά στρέμμα, σε οποιαδήποτε μορφή καλλιέργειας. Αν και μέσω της χρήσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, αρχικό ζητούμενο ήταν η λύση του επισιτιστικού προβλήματος της ανθρωπότητας, κάτι τέτοιο δεν επιτεύχθηκε και σήμερα ανακαλύπτονται οι σοβαρές αρνητικές συνέπειες των φυτοφαρμάκων και οι άμεσες επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου και του οικοσυστήματος. Οι κίνδυνοι που εγκυμονούν, σχετίζονται κυρίως με την οξεία και τη χρόνια τοξικότητα των δραστικών τους ουσιών.

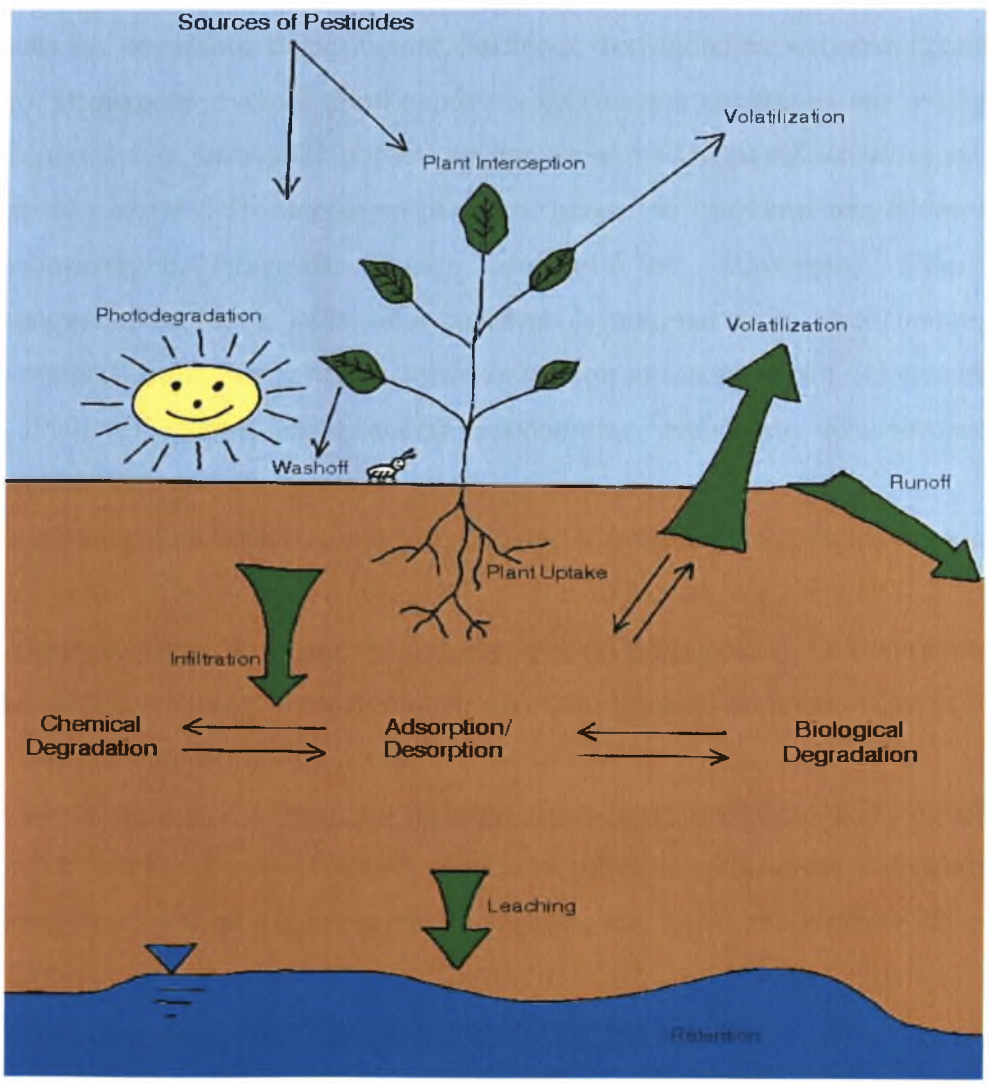
Σύμφωνα με την ελληνική νομοθεσία, γεωργικό φάρμακο ή φυτοφάρμακο είναι κάθε ουσία η μίγμα ουσιών που χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση των ασθενειών και των εχθρών των φυτών ή βελτιώνει την αποτελεσματικότητα των παραπάνω ουσιών. Στα γεωργικά φάρμακα κατατάσσονται επίσης: οι φυτορμόνες, τα αποφυλλωτικά, τα εντομοελκυστικά, τα χημειοστειρωτικά των εντόμων, τα εντομοαπωθητικά κ.ά.. Έχει επικρατήσει όμως, με τον όρο γεωργικά φάρμακα ή φυτοφάρμακα να εννοούνται κυρίως τα παρασιτοκτόνα. Τα παρασιτοκτόνα επιδρούν στο βιολογικό υπόστρωμα (φυτικό ή ζωικό οργανισμό) και μεταβάλλουν τη φυσιολογική του συμπεριφορά με τελικό αποτέλεσμα το θάνατο του ζωντανού οργανισμού, εχθρού ή ασθένειας (μυκήτων, εντόμων, ζιζανίων κ.τ.λ). Από όλες τις κατηγορίες παρασιτοκτόνων, εκείνες που χρησιμοποιούνται πιο πολύ είναι τα ζιζανιοκτόνα, τα εντομοκτόνα και τα μυκητοκτόνα (Μπαλαγιάννης, 1985). Τα φυτοφάρμακα μετά την εφαρμογή τους στα φυτά ή στο έδαφος, υφίστανται μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών, όπου και αρχίζουν να επιβαρύνουν το έδαφος, τα νερά των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών.

1.1 Τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών (φ.ο.) στο έδαφος

Η τύχη των φ.ο. στα εδαφικά οικοσυστήματα εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, οι οποίοι σχετίζονται με αβιοτικούς μηχανισμούς, όπως είναι η φωτοχημική διάσπαση, η προσρόφηση στο έδαφος και η απορρόφηση από τα φυτά αλλά ο παράγοντας όμως που καθορίζει σε σημαντικότερο βαθμό την τύχη τους είναι οι διεργασίες αποδόμησης στο έδαφος από τον υπάρχοντα μικροβιακό πληθυσμό

(**Εικόνα 1**). Ειδικότερα, οι διεργασίες από τις οποίες επηρεάζεται η τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος είναι οι παρακάτω (Walker, 1994) :

- η χημική και βιολογική αποδόμηση ή διάσπαση (chemical and microbial degradation)
- η προσρόφηση-εκρόφηση (adsorption-desorption)
- η πτητικοποίηση (volatilization)
- η έκπλυση (leaching)
- η επιφανειακή απορροή (run off)
- η πρόσληψη από τα φυτά (plant uptake)
- η φωτοδιάσπαση (photodegradation)



Εικόνα 1. Η τύχη των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο έδαφος (www.qwickstep.com)

1.1.1. Μικροβιακή ή Βιολογική αποδόμηση (microbial degradation ή biodegradation).

Η βιολογική αποδόμηση (biodegradation) είναι η διάσπαση των οργανικών χημικών ενώσεων από μικροοργανισμούς σε μικρότερες-απλούστερες ενώσεις. Οι μικροοργανισμοί μετασχηματίζουν τις χημικές αυτές ενώσεις μέσω μεταβολικών ή ενζυματικών διαδικασιών. Οι διαδικασίες βιοδιάσπασης ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό, αλλά, τις περισσότερες φορές, τελικό προϊόν της αποδόμησης είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) ή το μεθάνιο (http://www.toxics.usgs.gov).

Θεωρείται ότι η αποδόμηση με τη βοήθεια μικροοργανισμών είναι υπεύθυνη για το 90% των συνολικών αντιδράσεων αποδόμησης των φ.ο. στο περιβάλλον (Alexander, 1981; Kearny and Karns, 1987). Οι μικροοργανισμοί του εδάφους, που έχει αποδειχθεί ότι συμμετέχουν στη μικροβιακή διάσπαση οργανικών ουσιών, ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες όπως μύκητες, βακτήρια, ακτινομύκητες και φύκη (Levanon, 1993). Οι μικροοργανισμοί αυτοί παράγουν ένζυμα που καταλύουν την αντίδραση αποδόμησης των οργανικών μορίων με σχηματισμό CO_2, μεταβολικού νερού και ανόργανων αλάτων. Η αποδόμηση μιας φ.ο. μπορεί να οφείλεται στη δράση ενός μικροοργανισμού, συνήθως όμως οφείλεται σε κοινότητες (consortia) μικροοργανισμών, όπου κάθε είδος παράγει ένζυμα ικανά να καταλύσουν ένα συγκεκριμένο στάδιο στην πορεία αποδόμησης του μητρικού μορίου (Golovlieva et al., 1990). Η πλήρης αυτή πορεία αποδόμησης ονομάζεται ανοργανοποίηση (mineralization).

Οι κυριότεροι παράγοντες, από τους οποίους εξαρτάται η μικροβιακή αποδόμηση είναι:

- οι περιβαλλοντικές συνθήκες: κυρίως υγρασία και θερμοκρασία. Όσο πιο υγρό και θερμό είναι το κλίμα, τόσο περισσότερο ευνοείται η μικροβιακή δραστηριότητα και επομένως η βιοαποδόμηση των φ.π.
- οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, όπου καταλήγουν τα Φ.Π., δηλαδή η οργανική ουσία, η συγκέντρωση διαλυτού οξυγόνου (επαρκές πορώδες), η περιεκτικότητα του σε ανόργανα στοιχεία, καθώς και το pH του εδάφους (Singh et al., 2003).
- η ύπαρξη επαρκούς μικροβιακού πληθυσμού στο έδαφος και
-η φύση του οργανικού μορίου και τα ιδιαίτερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του.

1.1.2. Χημική – αβιοτική αποδόμηση (chemical degradation-abiotic degradation)

Χημική αποδόμηση είναι η διάσπαση μιας φ.ο. με καθαρά χημικές αντιδράσεις και χωρίς τη συμμετοχή ή συμβολή των μικροοργανισμών του εδάφους (Λόλας, 2003). Οι σπουδαιότερες αντιδράσεις για τη χημική διάσπαση ρυπογόνων οργανικών ενώσεων είναι η υδρόλυση, η οξείδωση, η αναγωγή και η φωτοαποδόμηση ή φωτόλυση.

1.1.2.1.Υδρόλυση

Με τον όρο υδρόλυση περιγράφεται η αντίδραση των φ.ο. με το νερό. Οι αντιδράσεις αυτές αποτελούν το πρώτο απαραίτητο βήμα πριν τη μικροβιακή αποδόμηση των χημικών ουσιών και ταυτόχρονα μια από τις πιο καθοριστικές διεργασίες αποδόμησης τους. Σχεδόν όλες οι κατηγορίες φ.ο. μπορούν να υποστούν υδρόλυση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αβιοτικής υδρόλυσης είναι η χημική αποδόμηση, στο έδαφος, ζιζανιοκτόνων των ομάδων των τριαζινών (*atrazine*), των ισοξαζολών (*isoxaflutole*) και των σουλφονυλουριών (*chlorsulfuron*) (Λόλας, 2003).

Οι ρυθμοί υδρόλυσης περιγράφονται συνήθως από κινητική εξίσωση δευτέρου βαθμού, όπου ο ρυθμός υδρόλυσης μπορεί να προβλεφθεί μέσω της εξίσωσης :

$$dC/dt=-k_H \cdot C_T$$

Όπου:

dC/dt: ο ρυθμός υδρόλυσης

k_H: η σταθερά υδρόλυσης

C_T: η συγκέντρωση της ουσίας που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα και της προσροφημένης στα κολλοειδή του εδάφους (Boulding and Ginn, 1994).

1.1.2.2. Οξείδωση- αναγωγή

Με τις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής το μόριο μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας μπορεί να χάνει ή να λαμβάνει ηλεκτρόνια αντίστοιχα. Κατά την οξείδωση οι ενώσεις γίνονται πιο ασταθείς καθώς μετά την απώλεια ηλεκτρονίων μεταβάλλεται η ενεργειακή τους κατάσταση. Κατά την αναγωγή, που είναι το αντίθετο της οξείδωσης και πραγματοποιείται κάτω από αναερόβιες συνθήκες, τα μόρια των χημικών ουσιών, λαμβάνοντας e^-, οξειδώνονται και έπειτα αποδομούνται με κατάλληλες αντιδράσεις (Korder et al., 1995). Όσον αφορά παραδείγματα αβιοτικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων, πολλά οργανοφωσφορικά και καρβαμιδικά εντομοκτόνα, όπως τα *terbufos, isophenphos, aldicarb, phorate* μπορούν να αποτελέσουν υποστρώματα για

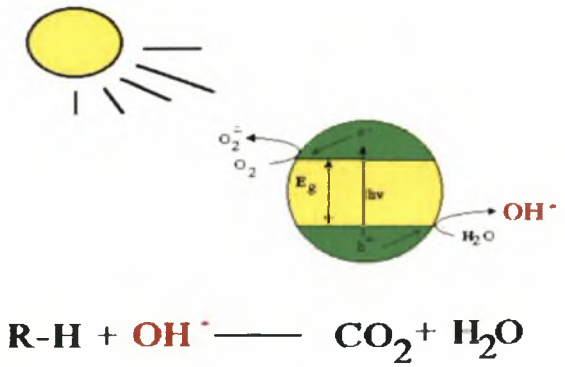
σημαντικές οξειδωτικές αντιδράσεις σε αερόβια εδάφη. Επίσης οργανοχλωριωμένα και οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα με νιτρο-ομάδα στο μόριο τους (*parathion, fenitrothion*) μπορούν να αποδομηθούν σε μεγάλο βαθμό κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Πρέπει να σημειωθεί, ότι καθώς αυξάνεται το βάθος της εδαφικής κατατομής οι αναγωγικές αντιδράσεις κυριαρχούν των οξειδωτικών, λόγω της βαθμιαίας μείωσης του διαθέσιμου οξυγόνου που υπάρχει στο έδαφος. Επιπλέον, οι οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις εξαρτώνται και από τον τύπο του εδάφους. Για παράδειγμα τα αμμώδη εδάφη εμφανίζουν ισχυρότερες οξειδωτικές συνθήκες καθώς περιέχουν μεγαλύτερα επίπεδα οξυγόνου σε σχέση με τα ιλυώδη και αργιλώδη.

1.1.2.3.Φωτοαποδόμηση (φωτόλυση)

Στα πλαίσια αναζήτησης νέων αποτελεσματικών φιλικών προς το περιβάλλον μεθόδων επεξεργασίας και αδρανοποίησης των ρυπαντών μπορεί να ενταχθεί και το αυξανόμενο ενδιαφέρον για την χρησιμοποίηση των Προχωρημένων Οξειδωτικών Μεθόδων Αντιρρύπανσης όπως είναι η οζονόλυση, η ετερογενής φωτοκατάλυση, η ομογενής φωτοκατάλυση κ.α.. Η αποτελεσματικότητα τους στηρίζεται στην δημιουργία ριζών του υδροξυλίου οι οποίες έχουν την δυνατότητα να οξειδώνουν πρακτικά όλες τις οργανικές ενώσεις προς διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και επιπλέον δεν ρυπαίνουν το περιβάλλον Πρόκειται για μεθόδους οι οποίες, εκτός του ότι αξιοποιούν ουσιαστικά τις ήπιες μορφές ενέργειας, συμβάλλουν επιπλέον, όχι απλώς στην επιβράδυνση (π.χ. μη οξειδωτικές μέθοδοι), αλλά και στην αναστροφή της τάσης υποβάθμισης του περιβάλλοντος. Η φωτοκαταλυτική οξείδωση (ομογενής ή ετερογενής), ως μέθοδος αντιρρύπανσης, παρουσιάζει, σε σχέση με τις υπόλοιπες οξειδωτικές μεθόδους (O_3, H_2O_2/UV), το μεγάλο πλεονέκτημα, ότι η απαραίτητη για την ενεργοποίηση του καταλύτη φωτεινή ενέργεια προέρχεται από το κοντινό υπεριώδες και την ορατή περιοχή του φάσματος (300-450 nm). Το γεγονός αυτό καθιστά ικανή την ενεργοποίηση του καταλύτη εξίσου αποτελεσματικά και με τη βοήθεια του ηλιακού φωτός, κάτι πολύ σημαντικό σε περιοχές με μεγάλη ηλιοφάνεια

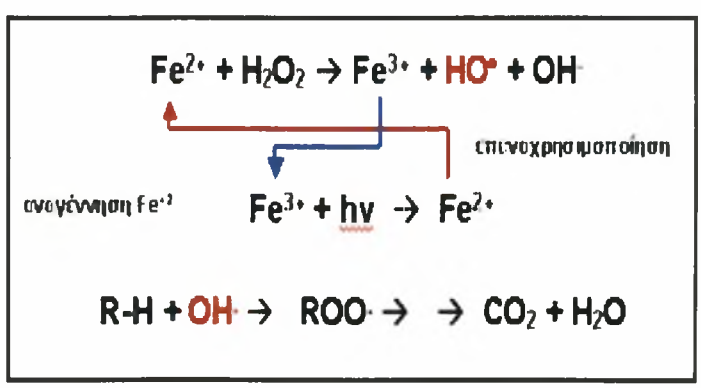
Φωτοαποδόμηση ενός Φ.Π. είναι η χημική αντίδραση διάσπασης του που πραγματοποιείται μόνο παρουσία φωτός. Η διεργασία μπορεί να πραγματοποιηθεί τόσο στο έδαφος όσο και σε υδάτινα περιβάλλοντα. Η **ετερογενής φωτοκατάλυση** είναι μια μέθοδος που πρακτικά μιμείται την φύση. Η ανάμειξη του προς απομάκρυνση αποβλήτου με έναν ημιαγώγιμο καταλύτη, ο οποίος είναι βιολογικά και χημικά αδρανής π.χ. TiO_2, και ο φωτισμός του συστήματος με τεχνητό ή ηλιακό

φως μετά από μια σειρά αντιδράσεων, οδηγεί στη δημιουργία ριζών υδροξυλίου ($OH^{\cdot}$), μέσω των οποίων, είναι δυνατή η προσβολή πρακτικά όλων των οργανικών ρύπων που συναντώνται στην στερεή, υγρή ή αέρια φάση. Η παρεμβολή του καταλύτη επιταχύνει τη διαδικασία διάσπασης κινητικά κατά πολλές τάξεις μεγέθους.



Εικόνα 2. Ετερογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση

Ομογενής φωτοκατάλυση: Το αντιδραστήριο Fenton (μίγμα Fe^{+2} και H_2O_2) είναι γνωστό για την ικανότητα του να οξειδώνει μία σειρά οργανικών ρύπων στα υγρά απόβλητα, λόγω της δημιουργίας ελευθέρων ριζών $OH^{\cdot}$. Μειονεκτήματα της μεθόδου είναι η κατανάλωση σημαντικών ποσοτήτων από τα προαναφερθέντα αντιδραστήρια, η δημιουργία μεγάλων ποσοτήτων λάσπης, καθώς και η μερική μόνο οξείδωση πολλών οργανικών ρύπων. Η αποτελεσματικότητα και η απόδοση όμως της συγκεκριμένης μεθόδου μπορεί να αυξηθεί εντυπωσιακά με φωτισμό του συστήματος (λ<450 nm) , με τεχνητό ή ηλιακό φως (αντιδραστήριο Photo-Fenton). Αποτέλεσμα του φωτισμού είναι η επιπλέον δημιουργία ριζών του $OH^{\cdot}$, η μικρότερη ποσότητα λάσπης λόγω της ανακύκλωσης του καταλύτη, καθώς και η πλήρης οξείδωση των περισσοτέρων οργανικών ενώσεων.



Εικόνα 3. Ομογενής φωτοκαταλυτική οξείδωση

1.1.3. Προσρόφηση (absorption)

Όταν ένα φυτοφάρμακο βρεθεί στο έδαφος, ένα μέρος αυτού θα προσκολληθεί στα μόρια του εδάφους μέσω μια διαδικασίας που ονομάζεται προσρόφηση (absorption) και ένα μέρος θα παραμείνει διαλυμένο στο εδαφικό διάλυμα. Καθώς όλο και περισσότερο νερό εισέρχεται στο έδαφος, μέσω της βροχής ή της άρδευσης, μέρος της προσροφημένης στα κολλοειδή του εδάφους φ.ο. είναι δυνατό να επαναδιαλυθεί στο εδαφικό διάλυμα μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται εκρόφηση (desorption). Η διαλυτότητα ενός φυτοφαρμάκου και η προσρόφηση του στο έδαφος σχετίζονται αντιστρόφως, δηλαδή η αυξανόμενη διαλυτότητα οδηγεί σε μικρότερη προσρόφηση (Rao and Hornsby, 2001).

Οι φ.ο. είναι δυνατόν να καταλήξουν με διάφορους τρόπους στο έδαφος. Η ανθεκτικότητα των φ.ο. και γενικά των οργανικών ρυπαντών στο έδαφος, η μεταφορά τους στα υπόγεια νερά και η εκτίμηση του βαθμού ρύπανσης τόσο του εδάφους όσο και των υπογείων νερών είναι προβλήματα που αφορούν τις περιβαλλοντικές μελέτες και απαιτούν γνώση της ικανότητας προσρόφησης των ουσιών, που είναι συνάρτηση του τύπου του εδάφους και πιο συγκεκριμένα των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του (Weber et al., 1991). Η προσρόφηση επίσης επηρεάζει την πτητικότητα (Spencer et al., 1979; Jury et al., 1990), τη βιοδιαθεσιμότητα, τη βιοδραστικότητα (Harris, 1966) και τη φυτοτοξικοτητά (Upchurch et al., 1966; Watkin and Sagar, 1971; Weber and Peter, 1982) των οργανικών ρυπαντών, καθώς και τις χημικές και μικροβιακές μεταβολές τους (Burns and Auduns, 1970; Gaston et al., 1996).

Η συγκράτηση των μορίων της ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού μπορεί να οφείλεται είτε στον υδρόφοβο χαρακτήρα τους που καθορίζεται από την (πολύ μικρή) διαλυτότητα της ουσίας στο συγκεκριμένο διαλύτη, είτε στην ελκτική επίδραση διαφόρων δυνάμεων, όπως δεσμών υδρογόνου, αλληλεπιδράσεων διπόλων και μοριακών δυνάμεων Van der Waals μεταξύ μορίων ουσίας και προσροφητικού υλικού. Στην περίπτωση της συγκράτησης ιόντων με ηλεκτροστατικές δυνάμεις έλξης πραγματοποιείται η διεργασία της ιοντοανταλλαγής. Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται στις ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις Van der Waals ονομάζεται φυσική προσρόφηση και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια και παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες.

Στη φυσική προσρόφηση, τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, χωρίς κάποιο συγκεκριμένο σημείο

συγκράτησής τους και η συγκράτηση είναι αντιστρεπτή. Στην περίπτωση που δημιουργείται χημικός δεσμός μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας προσρόφησης, τότε λαμβάνει χώρα χημική προσρόφηση, που χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες και είναι μη αντιστρεπτή. Στα περισσότερα συστήματα που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση οφείλεται σε ένα συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών.

Εάν η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή, όπως είναι η προσρόφηση πολλών ουσιών από τον ενεργό άνθρακα, τα μόρια των διαλυμένων ουσιών συνεχίζουν να συγκεντρώνονται στην επιφάνεια, έως ότου η ταχύτητα της αντίδρασης προσρόφησης εξισωθεί με την ταχύτητα της αντίστροφης αντίδρασης εκρόφησης (desorption-περιγράφεται αναλυτικότερα παρακάτω), οπότε επέρχεται κατάσταση δυναμικής ισορροπίας. Σε σταθερές συνθήκες δεν πραγματοποιείται περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφημένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού ή μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος.

1.1.3.1 Ισόθερμες προσρόφησης

Για 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. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μαθηματική εξίσωση συσχετισμού αυτών των μεγεθών (q_e και C_e) είναι η εξίσωση Freundlich (AWWA,1990; Λέκκας, 1996). Άλλες συχνά χρησιμοποιούμενες μαθηματικές σχέσεις είναι οι ισόθερμες Langmuir και η γραμμική (**Εικόνα 4**).Η εξίσωση Freundlich είναι μια εμπειρική εξίσωση πολύ χρήσιμη διότι περιγράφει με ακρίβεια πολλά πειραματικά δεδομένα.

Η εξίσωση αυτή παριστάνεται:

$$q_e = K_f \cdot C^{1/n} \quad \textbf{(1)}$$

Η εξίσωση (1) μετατρέπεται σε γραμμική με λογαρίθμηση:

$$\text{Log } q_e = \log K_f + (1/n) \log C_e$$

Όπου:

q_e: προσροφημένη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (kg δ.ο./kg ή moles δ.ο /kg) στην κατάσταση ισορροπίας.

C_e: Η συγκέντρωση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας στην υγρή φάση (kg δ.ο /m^3 ή moles δ.ο /kg)

K_f: σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού υλικού για την ουσία (mL/g).

n: σταθερά προσρόφησης, που σχετίζεται με την ισχύ του δεσμού προσρόφησης.

Οι μονάδες των K_f και n καθορίζονται από τις αντίστοιχες μονάδες των qe και Ce. Όταν το n είναι μεγάλο, το 1/n είναι μικρό, ο δεσμός προσρόφησης είναι ισχυρός και το qe βάσει της εξίσωσης (1) γίνεται ανεξάρτητο της συγκέντρωσης Ce. Η ισόθερμη καμπύλη (q_e, C_e) γίνεται οριζόντια και η προσρόφηση ονομάζεται μη αντιστρεπτή. Όταν το n είναι μικρό, το 1/n γίνεται μεγάλο, ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και το q_e εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του C_e (**Εικόνα 4**). Η εξίσωση Freundlich δεν εφαρμόζεται για όλες τις τιμές του C_e. Με την αύξηση του C_e, το q_e αυξάνεται μόνον κατά την προσέγγιση της κατάστασης κορεσμού του προσροφητικού. Στην κατάσταση κορεσμού, το q_e είναι μια σταθερά, ανεπηρέαστη από παραπέρα αυξήσεις της C_e και επομένως η εξίσωση Freundlich δεν ισχύει πλέον. Επίσης, δεν είναι βέβαιο ότι τα δεδομένα προσρόφησης μπορούν να περιγραφούν από την εξίσωση αυτή για όλες τις συγκεντρώσεις που είναι μικρότερες από αυτήν του κορεσμού. Η κατασκευή των ισόθερμων καμπυλών για διαλύματα πολλών ουσιών, όπως είναι τα φυσικά νερά, γίνεται με τη χρήση παραμέτρων ολικής συγκέντρωσης ουσιών του διαλύματος, όπως συγκέντρωσης ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC), χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD), ολικών διαλυμένων οργανικών αλογόνων (TOX), απορρόφησης υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και φθορίου (AWWA, 1990).

Η εξίσωση του Langmuir παριστάνεται από την εξίσωση 2:

$$q_e = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \qquad \textbf{(2)}$$

Όπου :

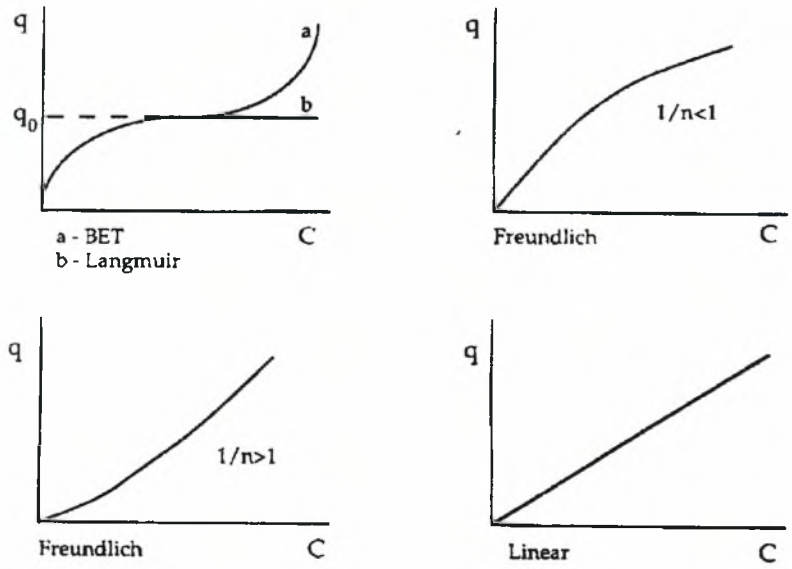
q_e : η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

C_e: η υπολειμματική συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (mg/L)

Q_{max}: η μέγιστη ποσότητα της ουσίας ανά μονάδα βάρους προσροφητικού μέσου για το σχηματισμό ενός πλήρους μονομοριακού στρώματος στο προσροφητικό μέσο (mg/g)

Οι τιμές των Q_{max}, b μπορούν να προσδιοριστούν μετά από γραφική απεικόνιση των παραγόντων C_e/q_e και C_e (Γιαννοπούλου Ε., Εταιρίδου Κ., μεταπτυχιακή διατριβή, 2005).

Η εξίσωση αυτή φτάνει σε ισορροπία όταν ο ρυθμός με τον οποίο προσροφώνται τα μόρια στην επιφάνεια είναι ίδιος με αυτόν με τον οποίο αποδεσμέυονται από την επιφάνεια (Metcalf and Eddy, 1991).



Εικόνα 4: Γραφικές παραστάσεις εξισώσεων Langmuir και Freundlich (Δρίλλια, 2005).

Η προσρόφηση υδρόφοβων και σχετικά άπολων ουσιών στα συστατικά του εδάφους είναι συχνά ανάλογη της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία. Για το λόγο αυτό ο συντελεστής προσρόφησης (k_d ή k_f) κανονικοποιείται ως προς την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία, προκειμένου να αποσυνδεθεί η σταθερά προσρόφησης από τον τύπο του εδάφους:

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

$$K_{foc} = \frac{K_f}{\%OC} \times 100$$

Ο συντελεστής K_{oc} ή K_{foc} χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα ως μέτρο της πιθανότητας μετακίνησης των φ.ο. στο έδαφος.

1.1.3.2. Συντελεστής κατανομής (Partition Coefficient, PC)

Ένας από τους πιο χρήσιμους δείκτες για τον ποσοτικό προσδιορισμό της προσρόφησης των φ.ο. στο έδαφος είναι ο συντελεστής κατανομής (Partition Coefficient, PC). Ως συντελεστής κατανομής ορίζεται ο λόγος της συγκέντρωσης μιας φ.ο. που βρίσκεται προσροφημένο (το οποίο είναι συνδεδεμένο στα μόρια του εδάφους) προς τη συγκέντρωση που βρίσκεται διαλυμένο (Rao and Hornsby, 2001). Κατά συνέπεια, για μια δεδομένη ποσότητα φ.ο. που εφαρμόζεται, όσο μικρότερος είναι ο συντελεστής κατανομής, τόσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση φυτοφαρμάκου στη φάση της διάλυσης. Ο συντελεστής καταμερισμού καθιστά δυνατό να αξιολογηθεί η πιθανότητα απώλειας ενός συγκεκριμένου φυτοφαρμάκου, μέσω της απορροής ή της έκπλυσης, σε ένα συγκεκριμένο έδαφος, μέσω του τύπου:

$$K = (PC) \cdot (\%OM) \cdot (0{,}0058)$$

Όπου :

-K: ο δείκτης προσρόφησης μιας φ.ο. σε ένα συγκεκριμένο έδαφος,

-OM(%): το επί τοις εκατό ποσοστό της οργανικής ουσίας στο έδαφος, όπως καθορίζεται από τη χημική ανάλυση του εδάφους , και

-PC: είναι ο συντελεστής καταμερισμού της φ.ο.

Σημειώνεται ότι, για τις φ.ο. που δεν προσροφώνται στο έδαφος, το PC είναι ίσο με μηδέν και ως εκ τούτου, K = 0. Τα ανόργανα ιόντα, όπως το νιτρικό άλας και τα ιόντα χλωρίου, δεν προσροφούνται από τα περισσότερα εδάφη. Κατά συνέπεια, τα Φ.Π. με PC ή K = 0, θα συμπεριφέρονται κατά τρόπο παρόμοιο με το νιτρικό άλας ή τα ιόντα χλωρίου.

1.1.4. Εκρόφηση (desorption)

Εκρόφηση (desorption) είναι η αντίστροφη διεργασία της προσρόφησης κατά την οποία τα μόρια της χημικής ουσίας που είναι προσροφημένα στα συστατικά της στερεής φάσης απελευθερώνονται και επαναδιαλύονται στην υδατική φάση. Η εκρόφηση ενός Φ.Π. έχει σημαντική συνεισφορά στον έλεγχο της βιοδιαθεσιμότητας του στο εδαφικό σύστημα. Η εκρόφηση μπορεί να οφείλεται, είτε στην παρουσία άλλων ανταγωνιζόμενων ουσιών, είτε στην ελάττωση της συγκέντρωσης του εισερχόμενου διαλύματος (chromatographic effect). Η ποσότητα της ουσίας που

εκροφάται λόγω μείωσης της συγκέντρωσής της στο διάλυμα, αυξάνεται με την αύξηση του συντελεστή διάχυσής της ουσίας και της ποσότητας που έχει ήδη προσροφηθεί και με την ελάττωση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητικού μέσου.

1.1.4.1 Ισόθερμες εκρόφησης

Η ισόθερμη εκρόφησης μπορεί να αποδοθεί με δύο τρόπους:

-με διαδοχικές εκροφήσεις σε διαφορετικούς χρόνους (successive desorptions), για εκρόφηση σε δεδομένο επίπεδο συγκέντρωσης Φ.Π. σε κατάσταση ισορροπίας (παραδοσιακός τρόπος), και

-με τη σχέση μεταξύ της προσροφημένης και της εν διαλύσει ποσότητας μιας ουσίας σε δεδομένο χρόνο αντίδρασης και σε σταθερή θερμοκρασία (time-dependent desorption).

1.1.5.Υστέρηση (Hysterisis)

Η διαδικασία της προσρόφησης είναι αρκετές φορές αντιστρεπτή αλλά πολύ συχνά παρατηρείται το φαινόμενο της υστέρησης όπου υπάρχει διαφορά μεταξύ του ρυθμού της προσρόφησης και της εκρόφησης, και ένα μέρος της προσροφούμενης ουσίας παραμένει ισχυρά συνδεμένο με τη στερεή επιφάνεια χωρίς να εκροφάται. Το φαινόμενο της υστέρησης μπορεί να οφείλεται στη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών με την επιφάνεια του εδάφους, στις παράλληλες αλληλεπιδράσεις της οργανικής ένωσης με πολλαπλές θέσεις προσρόφησης, σε στερεοχημική παρεμπόδιση κατά την προσρόφηση ή την εκρόφηση και σε αλλαγές του προσροφητικού μέσου που προκαλούνται από την προσροφούμενη ουσία κι είναι δυνατόν να αυξήσουν την ενέργεια προσρόφησης (Pignatello and Xing, 1996).

Επιπλέον, πειραματικά σφάλματα, όπως προσρόφηση σε διαλυτά ή αιωρούμενα σωματίδια, καθώς και αποδόμηση μπορούν να προκαλέσουν τη μη αντιστρεπτή ρόφηση (Koskinen and Harper, 1990; Huang and Weber, 1997). Το μέγεθος της υστέρησης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες που αφορούν τόσο στις ιδιότητες του στερεού και της ουσίας, όσο και στις συνθήκες που επικρατούν (Huang and Weber, 1997; Kan and Tomson., 1994; Washington et al., 2003; Lesan and Bhandari, 2003; Zhu and Selim, 2000). Γενικά στους προσροφητές που εμφανίζεται η μεγαλύτερη προσρόφηση, παρατηρείται και η μικρότερη εκρόφηση. Έχει αποδειχθεί,

ότι το περιεχόμενο του εδάφους σε άργιλο και οργανικό φορτίο παίζουν πολύ σημαντικό ρόλο στην εκρόφηση (Δρίλλια Γ.,2005).

Οι Huang et al., (1998), ορίσανε το δείκτη υστέρησης από τη σχέση:

$$Hysteresis\ Index = \left.\frac{q_e^d - q_e^s}{q_e^s}\right|_{T.C_e}$$

Οι δείκτες d και s αναφέρονται στη συγκέντρωση της φ.ο. στο προσροφητικό μέσο, στη φάση της εκρόφησης (desorption) και της προσρόφησης (adsorption) αντίστοιχα, ενώ οι δείκτες T και C_e αναφέρονται σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης της φ.ο. στην υδατική φάση. Αρνητική τιμή του δείκτη υστέρησης αποδεικνύει ότι η υστέρηση προσρόφησης - εκρόφησης είναι αμελητέα. Με τη σχέση αυτή, υπολογίζεται η εκρόφηση σε όλες τις συγκεντρώσεις ισορροπίας και για συγκεκριμένο χρόνο αντίδρασης *(single point desorption isotherm).*

1.2. Είσοδος των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον

Οι φυτοπροστατευτικές ουσίες είναι δυνατό να εισέλθουν στο υδάτινο περιβάλλον με δύο τρόπους:

-μέσω μη σημειακών πηγών (diffuse sources)

-μέσω σημειακών πηγών (point sources)

Ως σημειακές εισροές φυτοπροστατευτικών ουσιών στο νερό, ορίζονται αυτές που προέρχονται από συγκεκριμένη τοποθεσία ή περιορισμένο αριθμό τοποθεσιών, ενώ ως μη σημειακές, αυτές που προέρχονται από εφαρμογές φυτοπροστατευτικών προϊόντων στον αγρό (Carter, 2000).

Η μετακίνηση και είσοδος των φ.ο. στο νερό μπορεί να πραγματοποιηθεί με τους παρακάτω τρόπους (Arnold, 1995):

α) με έκπλυση (leaching) προς τα αβαθή και βαθιά υπόγεια νερά

β) με επιφανειακή απορροή (run off) με ταυτόχρονη διάβρωση εδαφών, προς τα επιφανειακά νερά

γ) με μεταφορά ψεκαστικού υγρού, κατά το ψεκασμό, σε μεγάλες αποστάσεις (drift)

δ) με εξάτμιση των φ.ο. από τις ψεκαζόμενες επιφάνειες, μεταφορά αυτών δια της ατμόσφαιρας και επαναφορά στη γη μέσω των κατακρημνίσεων (βροχή, χιόνι).

1.2.1. Επιφανειακή απορροή και διάβρωση (run off)

Επιφανειακή απορροή καλείται η οριζόντια μετακίνηση του νερού και των διαλυμένων σ' αυτό συστατικών του στην επιφάνεια του εδάφους. Οι Squillance και Thurman (1992) υπολόγισαν ότι οι ποσότητες των φ.ο. που ρυπαίνουν τον ποταμό Cedar της Iowa, προέρχονται από επιφανειακή απορροή και υπόγεια στράγγιση εδαφών. Για τις φ.ο. *alachlor, atrazine, cyanazine, metolachlor* και *metribuzin* βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις τους στο νερό του ποταμού ήταν <0.1 μg/L, όταν τον κύριο όγκο του νερού συνιστούσαν νερά που προέρχονταν από υπόγεια στράγγιση εδαφών. Σε άλλες περιπτώσεις, όταν ο κύριος όγκος του νερού προερχόταν από νερά επιφανειακής απορροής, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις υπερέβαιναν τα 50 μg/L. Συνεπώς η διάβρωση εδαφών με την επιφανειακή απορροή νερού συνιστά την σημαντικότερη μη σημειακή πηγή ρύπανσης επιφανειακών υδατοσυστημάτων. Τα νερά απορροής αγροτικών περιοχών δεν είναι οι μοναδικές πηγές ρύπανσης ποταμών. Οι Kimbourgh και Litke (1996), μελετώντας τη διακύμανση των συγκεντρώσεων φ.ο. στα νερά δύο παραποτάμων του ποταμού Plate του Colorado (από τους οποίους ο ένας συνέλεγε τα νερά απορροής αγροτικών περιοχών και ο άλλος τα αντίστοιχα νερά κατοικημένων περιοχών) διαπίστωσαν ότι και οι δύο παραπόταμοι περιείχαν σημαντικό αριθμό φ.ο. (30 φ.ο. βρέθηκαν στα νερά του παραποτάμου που διέσχιζε αγροτική περιοχή και 22 σε εκείνον που διέσχιζε αστική περιοχή). Οι συγκεντρώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και στις δύο περιπτώσεις ήταν υψηλότερες κατά το καλοκαίρι (εποχή εφαρμογής των Φ.Π.) και κυρίως μετά από καταιγίδα.

Πρέπει να τονιστεί ότι η επιφανειακή απορροή για τις περισσότερες φ.ο. είναι πολύ πιο σημαντικός παράγοντας απομάκρυνσης τους σε σχέση με τη διάβρωση.

1.2.2 Έκπλυση (leaching)

Η κάθετη μετακίνηση των φ.ο. και λοιπών οργανικών και ανόργανων (νιτρικά) ρύπων στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα ονομάζεται έκπλυση και έχει ως συνέπεια τη ρύπανση των υπόγειων υδροφόρων συστημάτων. Η πιθανότητα έκπλυσης ενός Φ.Π. στα υπόγεια νερά εξαρτάται :

1) από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της φ.ο. (υδατοδιαλυτότητα, πτητικότητα)

2) από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους (σύσταση εδάφους, οργανική ουσία, pH)

3) από τα υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά του εδάφους (βάθος υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα)

4) από τις κλιματικές συνθήκες (ύψος βροχόπτωσης, θερμοκρασία) και

5) από τις αγροτικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται (είδος καλλιέργειας, τρόπος και χρόνος εφαρμογής).

Η έκπλυση είναι η δεύτερη πιο σημαντική διαδικασία απομάκρυνσης των Φ.Π. από το έδαφος, μετά την προσρόφηση. Το φαινόμενο της έκπλυσης σχετίζεται άμεσα με τη διαλυτότητα της εκάστοτε χημικής ουσίας και την προσρόφηση της ουσίας αυτής στο έδαφος. Γενικά όσο λιγότερο ισχυρά προσροφάται ένα γεωργικό φάρμακο στο έδαφος και όσο περισσότερο υδατοδιαλυτό είναι αυτό, τόσο μεγαλύτερος είναι ο κίνδυνος έκπλυσης αυτού προς τα υπόγεια ύδατα. Αντίθετα φυτοπροστατευτικές ουσίες που προσροφούνται ισχυρά στο έδαφος και χαμηλής υδατοδιαλυτότητας, εκπλένονται ελάχιστα. Έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετοί δείκτες οι οποίοι παρέχουν μια εκτίμηση του κινδύνου έκπλυσης (leaching potential assessment). Αναφορικά, μερικοί από αυτούς είναι ο GUS index και ο Leaching index (LI). Και στους δύο παραπάνω δείκτες για τον υπολογισμό του κινδύνου έκπλυσης, χρησιμοποιούνται μόνο παράγοντες που έχουν να κάνουν με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των φ.ο. (χρόνος ημιζωής ουσίας, σταθερά προσρόφησης, διαλυτότητα της ουσίας στο νερό, πίεση ατμών). Πιο σύνθετοι δείκτες ενσωματώνουν εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες και περιβαλλοντικούς παράγοντες του εδάφους και υπεδάφους, όπως για παράδειγμα η παρακάτω σχέση :

$$AF=EXP(-0,693 \cdot d \cdot R_F \cdot \Theta_{Fc} / q \cdot t_{0,5})$$

Όπου:

AF: ο δείκτης έκπλυσης (attenuation factor)

d: το βάθος

Θ_{Fc}: η περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό

q: ο μέσος ρυθμός επαναφοράς

$t_{0,5}$:ο χρόνος ημιζωής της φυτοπροστατευτικής ουσίας

R_F:ο παράγοντας καθυστέρησης που είναι ίσος με:

$$RF=1+ (\rho_b \cdot f_{oc} \cdot K_{oc}) / \Theta_{Fc}$$

Όπου:

ρ_b: το ειδικό βάρος του εδάφους(bulk density)

f_{oc}: η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα

K_{oc}: ο συντελεστής κατανομής.

2. ΒΙΟΚΛΙΝΕΣ (BIOBEDS)

2.1.Ιστορική διαδρομή-ορισμός-χρησιμότητα βιοκλινών

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην προστασία του περιβάλλοντος και ειδικότερα στην προστασία των υπόγειων και επιφανειακών υδάτινων πόρων από τη χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η έγκριση και άδεια χρήσης των Φ.Π. από την Ε.Ε. απαιτεί τη διεξαγωγή μακροχρόνιων μελετών σε ότι αφορά την επικινδυνότητα των ουσιών αυτών στο περιβάλλον, στον άνθρωπο καθώς και στο αγροτικό οικοσύστημα γενικότερα κατά τη διάρκεια της χρήσης τους από τους γεωργούς.

Η ρύπανση των υδάτινων πόρων με φ.ο. προκαλείται, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, από μη σημειακές και σημειακές πηγές. Πειραματικά δεδομένα από χώρες τις Βόρειας Ευρώπης αποδεικνύουν ότι το πλύσιμο των ψεκαστήρων όπως και η απόρριψη του πλεονάζοντος ψεκαστικού υγρού αποτελεί σημαντική σημειακή πηγή ρύπανσης με φ.ο.

Οι βιοκλίνες (biobeds) εφαρμόστηκαν για πρώτη φορά στη Σουηδία, με σκοπό την ανάγκη εύρεσης εύκολων και αποτελεσματικών μεθόδων για την ελαχιστοποίηση της σημειακής ρύπανσης του περιβάλλοντος από φ.ο. Πιο συγκεκριμένα, οι Stenberg και Torstensson και Castillo ήταν οι εφευρέτες της μεθόδου των βιοκλινών, ενώ από το 1993 συστήματα βιοκλινών βρίσκονται ήδη σε χρήση στη Σουηδία. Τα συστήματα των βιοκλινών και τα υποσχόμενα περιβαλλοντικά τους οφέλη απέσπασαν το ενδιαφέρον και την προσοχή πολλών χωρών για την εφαρμογή τους στις τοπικές συνθήκες κάθε χώρας. Κατά συνέπεια σήμερα, το σύστημα των βιοκλινών έχει τροποποιηθεί περισσότερο ή λιγότερο και μερικές φορές έχει μετονομαστεί, όπως για παράδειγμα στην Ιταλία ονομάζεται "biomassbed" (Fait et al., 2007), στο Βέλγιο "biofilter" (Pussemier et al. 1998)., στη Γαλλία "phytobac" ή "biobac" (Jones et al. 1999). Αρκεί να τονιστεί ότι σήμερα υπάρχουν περισσότερες από 1500 βιοκλίνες σε χρήση μόνο στη Σουηδία (Castillo et al., 2008).

2.2 Περιγραφή του συστήματος

Στην τυπική και πιο απλή της μορφή η βιοκλίνη αποτελείται από μία τάφρο, δηλαδή είναι μια οριοθετημένη εδαφική περιοχή, από την οποία έχει αφαιρεθεί τμήμα του υπέργειου εδάφους. Η τάφρος αυτή, έχει βάθος περίπου 60cm, και από κάτω προς τα πάνω αποτελείται από :

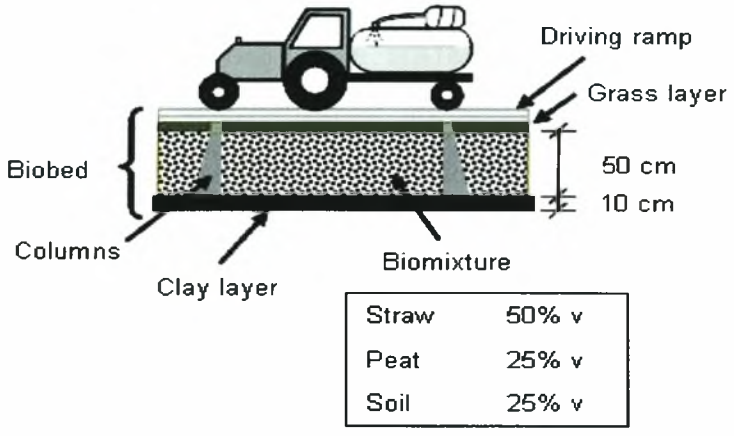
-ένα στρώμα αργίλου **(clay layer)** ύψους περίπου 10cm

-ένα υπόστρωμα **(βιομίγμα, biomix)** που αποτελείται από άχυρο (straw), τύρφη (peat) ή κομπόστα (compost) και έδαφος (topsoil) σε ογκομετρική αναλογία 50%:25%:25% αντίστοιχα.

-ένα λεπτό στρώμα γρασιδιού **(grass layer)**

-ένα μηχανικό σύστημα με ράμπες ή σχάρες εισόδου για την μετακίνηση των ψεκαστικών μηχανημάτων ακριβώς πάνω στη βιοκλίνη **(driving ramp).**

Τα παραπάνω απεικονίζονται στην εικόνα που ακολουθεί **(Εικόνα 5)**:



Εικόνα 5. Τα συστατικά - στρώματα που αποτελούν μια τυπική βιοκλίνη (Castillo et al., 2008).

Η μεταφορά του επιβαρυμένου με φ.ο. νερού από τη δεξαμενή του ψεκαστικού (ψεκαστικό υγρό που διαφεύγει κατά τη φόρτωση του δοχείου ή υπολείμματα από την πλύση των δεξαμενών) προς τη βάση της βιοκλίνης πραγματοποιείται αποκλειστικά και μόνο με τη βαρύτητα. Τέλος, στη βάση της βιοκλίνης μπορεί να υπάρχει αντλία, η οποία χρησιμοποιείται για την ανακύκλωση του νερού που στραγγίζεται.

2.2.1 Τρόπος και αρχή λειτουργίας βιοκλινών

Οι φυτοπροστατευτικές ουσίες καθώς διέρχονται από τη βιοκλίνη είτε προσροφούνται από τα συστατικά του βιομίγματος είτε διασπώνται μικροβιακά καθως η σύσταση των βιομιγμάτων που χρησιμοποιούνται για την πλήρωση των βιοκλινών είναι τέτοια που ευνοεί τη μικροβιακή αποδόμηση τους (Torstensson, 2000; Torstensson, L.; Castillo, M. d. P., 1997).

Πιο αναλυτικά για κάθε στρώμα θα μπορούσε να αναφερθεί ότι:

Το **βιομίγμα (biomixture)** είναι υπεύθυνο τόσο για την προσρόφηση-συγκράτηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών όσο και για τη μικροβιακή αποδόμηση τους στη βιοκλίνη. Ειδικότερα, **η τύρφη** παρέχει πολλές θέσεις για την προσρόφηση των χημικών ουσιών, ενώ εξαιτίας της ικανότητας της τύρφης να συγκρατεί υψηλές συγκεντρώσεις νερού, ευνοεί τη διατήρηση υγρασίας και αερόβιων συνθηκών στο βιομίγμα (De Wilde et al., 2007; Fogg et al., 2004). Με τη πάροδο του χρόνου και με τη σταδιακή διαφοροποίηση των βιοκλινών από την τυπική τους μορφή στη Σουηδία το 1993 όταν πρωτοεμφανίστηκαν, η τύρφη αντικαταστάθηκε από την **κομπόστα** σε πολλές χώρες. Η κομπόστα είναι πολύ πιο φθηνή και η παρασκευή της δεν επιβαρύνει το περιβάλλον, σε αντίθεση με την τύρφη που έχει υψηλό κοστολόγιο αγοράς και της οποίας η χρήση στη γεωργική πρακτική ενέχει κινδύνους υποβάθμισης του φυσικού περιβάλλοντος (καταστροφή βαλτωδών οικοσυστημάτων απ' όπου εξορύσσεται η τύρφη) (Fogg et al., 2003). Όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητες η τύρφη έχει μικρότερο ειδικό βάρος, χαμηλότερο pH, υψηλότερη υδατοχωρητικότητα, μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε άνθρακα (C) και μικρότερη περιεκτικότητα στα μακροστοιχεία N, P, K σε σύγκριση με την κομπόστα.

Το **έδαφος (soil),** παρέχει μικροοργανισμούς στο βιομίγμα και θέσεις προσρόφησης στις φυτοπροστατευτικές ουσίες. Πιο κατάλληλο έδαφος για τη σύνθεση του βιομίγματος είναι αυτό που έχει χαμηλή περιεκτικότητα σε άργιλο και προέρχεται από την ίδια περιοχή στην οποία κατασκευάζεται η βιοκλίνη, καθώς είναι πιθανό να περιέχει μικροβιακό πληθυσμό ενεργοποιημένο για την αποδόμηση φυτοπροστατευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται ευρέως στη συγκεκριμένη περιοχή (επιταχυνόμενη αποδόμηση).

Το **άχυρο (straw)**, λειτουργεί ως πρόσθετη πηγή τροφής για τους μικροοργανισμούς και ενεργοποιεί ένζυμα για την διάσπαση της λιγνίνης, επιταχύνοντας έτσι την αποδόμηση των ουσιών που εισέρχονται στη βιοκλίνη.

Αποτελεί σημαντικό τμήμα (30-50% κατ. όγκο) των τροποποιημένων συστημάτων βιοκλινών όπως τα βιοφίλτρα και τα phytobac/biobac, τα οποία θα αναφερθούν παρακάτω.

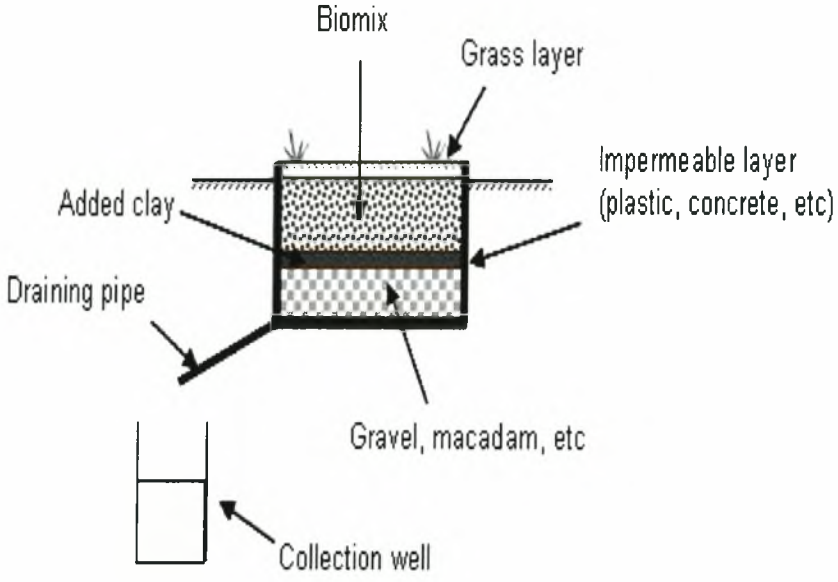
Το **στρώμα γρασιδιού (grass layer),** στην επιφάνεια της βιοκλίνης, συμβάλλει στη διατήρηση της κατάλληλης υγρασίας και θερμοκρασίας στο εσωτερικό της βιοκλίνης για την μικροβιακή δραστηριότητα και επομένως συντελεί, με αυτόν τον τρόπο, στη βιοαποδόμηση των φυτοπροστατευτικών ουσιών. Επίσης μπορεί να χρησιμεύσει και ως δείκτης διαρροών (spillages) από ψεκαστικά μηχανήματα που τοποθετούνται ακριβώς πάνω από τη βιοκλίνη (De Wilde et al, 2007).

Το **στρώμα αργίλου (clay layer),** στην κάτω επιφάνεια της βιοκλίνης, περιορίζει την έκπλυση του νερού, σχηματίζοντας ένα αδιαπέραστο στρώμα, με αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου παραμονής και της ικανότητας συγκράτησης του νερού και των διαλυμένων σ' αυτό ουσιών στη βιοκλίνη.

2.3 Τύποι βιοκλινών

2.3.1 Οριοθετημένες βιοκλίνες (lined biobeds)

Αναφέρονται και ως *Βιοκλίνες χωρίς απορροή ή Βιοκλίνες με μονωμένο πυθμένα.* Πρόκειται για μια τροποποίηση του αρχικού σουηδικού σχεδίου, κατά την οποία μεταξύ του πυθμένα της βιοκλίνης και του εδάφους τοποθετείται ένα στρώμα συνθετικού υλικού (πλαστικό, γεωμεμβράνη) πάχους 1,5 mm ή σπανιότερα ένα στρώμα τσιμέντου. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται η δυνατότητα έκπλυσης των φ.ο προς τα υπόγεια νερά, καθώς τα απόνερα αποστραγγίζονται και μεταφέρονται σε ειδικά φρεάτια μέσω ειδικών σωληνώσεων. Τα οριοθετημένα συστήματα χρησιμοποιούνται κυρίως στο Ηνωμένο Βασίλειο.



Εικόνα 6. Βιοκλίνη χωρίς απορροή (Castillo et al., 2008).

2.3.1.1. Βιοκλίνες Άμεσης Συλλογής (direct / drive over system)

Πρόκειται για συστήματα επί των οποίων πραγματοποιείται η διαδικασία γεμίσματος, απόχυσης ή ξεπλύματος των ψεκαστικών μηχανημάτων. Η πρόσβαση του ψεκαστήρα επί της βιοκλίνης υποβοηθείται από μεταλλικές δοκούς ή πλαίσιο υποστήριξης, με σκοπό τη μείωση του κινδύνου συμπίεσης του βιομίγματος (**Εικόνα 7**).

Εικόνα 7. direct / drive over system

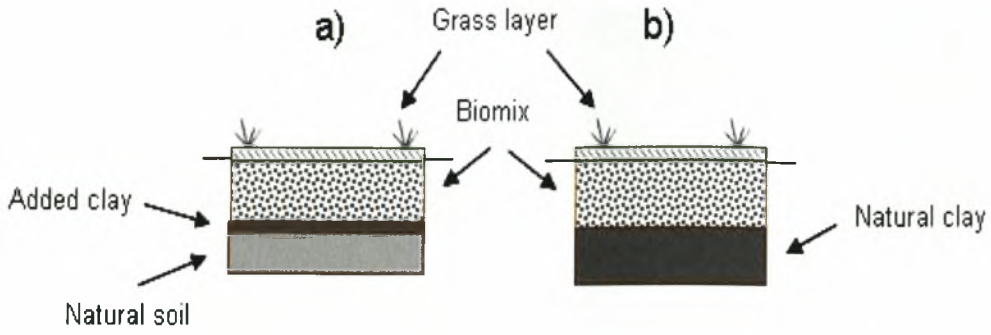
2.3.1.2 Βιοκλίνες Έμμεσης Συλλογής (indirect/ offset system)

Πρόκειται για συστήματα, στα οποία η συλλογή των υπολειμμάτων των απόνερων που δημιουργούνται κατά το πλύσιμο των ψεκαστήρων γίνεται σε παρακείμενο ειδικά διαμορφωμένο χώρο συλλογής και στη συνέχεια οδηγούνται στο κύριο σώμα της βιοκλίνης. Όλα τα υγρά διοχετεύονται μέσω υδραυλικού συστήματος σε παρακείμενη βιοκλίνη ή παρόμοιο αποθηκευτικό χώρο με τη βοήθεια αντλίας ή της βαρύτητας (**Εικόνα 8**).

Εικόνα 8. indirect/ offset system

2.3.2 Μη οριοθετημένες βιοκλίνες (unlined biobeds)

Αναφέρονται και ως *Βιοκλίνες με μη μονωμένο πυθμένα*. Πρόκειται για βιοκλίνες οι οποίες απαρτίζονται μόνο από τα βασικά μέρη-στρώματα της αρχικής βιοκλίνης που σχεδιάστηκε στη Σουηδία το 1993. Δεν υπάρχει σαφής οριοθέτηση της βιοκλίνης από το έδαφος καθώς δεν υπάρχει στρώμα συνθετικού υλικού και επομένως δεν πραγματοποιείται αποστράγγιση των απόνερων σε συγκεκριμένο χώρο. Το φαινόμενο της έκπλυσης και οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του μη οριοθετημένου συστήματος είχε ως αποτέλεσμα την περιθωριοποίηση του και την απαγόρευση του με ειδική νομοθεσία.



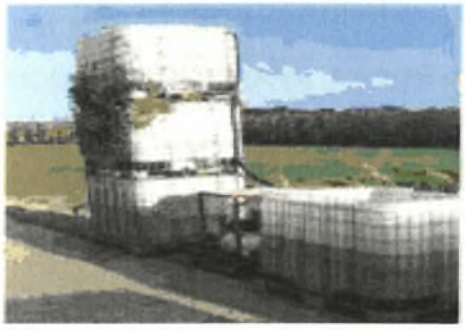
Εικόνα 9. Μη οριοθετημένη βιοκλίνη (Unlined biobed) με α) πρόσθετο ή β) φυσικό στρώμα αργίλου.

2.4 Παραλλαγές του αρχικού συστήματος βιοκλινών

Εδώ ανήκουν τα βιοφίλτρα (biofilters), τα biomassbeds, και τα biobacs – phytobacs. Στην εικόνα 10 παρουσιάζονται οι διάφορες παραλλαγές του αρχικού συστήματος της τυπικής σουηδικής βιοκλίνης καθώς και οι χώρες στις οποίες αναπτύχθηκαν και χρησιμοποιούνται περισσότερο.

2.4.1 Βιοφίλτρα (Biofilters)

Τα βιοφίλτρα (**Εικόνα 10α**) αναπτύχθηκαν κυρίως στο Βέλγιο. Αποτελούνται από μια σειρά δεξαμενών (2-4), τοποθετημένων η μία επί της άλλης και οι οποίες συνδέονται με σύστημα σωληνώσεων. Κάθε δεξαμενή περιέχει κατάλληλο βιομίγμα όπως έδαφος, άχυρο και τύρφη ή κομπόστα (όπως οι βιοκλίνες), ενώ μια παραλλαγή του συστήματος περιλαμβάνει ανάπτυξη φυτών στην τελευταία κατά σειρά δεξαμενή για έλεγχο της υγρασίας εντός του συστήματος (Debaer and Jaeken, 2006).Το σύστημα συνδυάζει χαρακτηριστικά τόσο των βιοκλινών όσο και των κλινών εξατμισοδιαπνοής. Χαρακτηριστικό των κλινών αυτών είναι η μεγάλη ελεύθερη επιφάνεια τους σε σχέση με τον όγκο νερού που δέχονται.



α

β

γ

δ

Εικόνα 10. Παραλλαγές του αρχικού συστήματος βιοκλίνης: **α)** βιοφίλτρο (biofilter) – Βέλγιο, **β)** biomassbed – Ιταλία, **γ)** phytobac – Γαλλία και **δ)** biobac – Γαλλία

Τα συστήματα που είναι εξοπλισμένα με τρεις δεξαμενές είναι κατάλληλα για χειρισμό μεγάλης ποσότητας ενεργών συστατικών (>100gr) και μεγάλου όγκου νερού (>3000L). Μειονέκτημα αποτελεί ότι το σύστημα των βιοφίλτρων δεν επιτρέπει ετήσιους χειρισμούς των δεξαμενών (De Wilde et al., 2007) .

2.4.2. Biomassbed

Στην Ιταλία βρίσκεται υπό δοκιμή ένα σύστημα, παραλλαγή του αρχικού σχεδίου του συστήματος, που υιοθετεί την χρήση φτηνών, και διαθέσιμων σε μεγάλες ποσότητες οργανικών παραπροϊόντων της γεωργικής και γεωργο-βιομηχανικής παραγωγής ως υποστρώματα (Coppola et al., 2007; Vischetti et al., 2004; Fait et al., 2007). Χαρακτηριστικό των biomassbeds (**Εικόνα 10β**) είναι η ύπαρξη υδραυλικού συστήματος ανακύκλωσης του νερού στον πυθμένα της βιοκλίνης. Με τον τρόπο αυτό το επιβαρυμένο νερό διοχετεύεται εκ νέου στο υπόστρωμα, όσες φορές απαιτείται ώστε τα περιεχόμενα σε αυτό υπολείμματα φυτοπροστατευτικών ουσιών να μειωθούν σε επιτρεπτό όριο. Στα συστήματα αυτά το υπόστρωμα καλύπτεται ώστε

να μην είναι δυνατή η είσοδος του νερού της βροχής. Η ξήρανση του υποστρώματος όμως αποφεύγεται καθώς το νερό που συλλέγεται στον πυθμένα της βιοκλίνης επανατροφοδοτεί το σύστημα. Επίσης το σύστημα μπορεί εύκολα να προσαρμοστεί στις ιδιαίτερες συνθήκες κάθε αγρού τόσο στη σύνθεση του υποστρώματος όσο και στο σχεδιασμό, έχει χαμηλό κόστος και γενικά είναι εύκολο στο χειρισμό (Fait et al., 2007).

2.4.3. Phytobac/biobac

Το σύστημα Phytobac (**Εικόνα 10γ**) αναπτύχθηκε από την εταιρία Bayer CropScience βασιζόμενο στην ιδέα της βιοκλίνης. Σκοπός του συστήματος Phytobac είναι ο χειρισμός του νερού που προκύπτει από υπολείμματα της δεξαμενής του ψεκαστικού συστήματος καθώς και διαρροών κατά την ανάμιξη, φόρτωση και καθαρισμό του ψεκαστικού εξοπλισμού (Castillo et al., 2008). Αποτελείται από μια λεκάνη βάθους 60 cm η οποία τοποθετείται σε ύψος 30 cm από την επιφάνεια του εδάφους. Το υλικό πλήρωσης της κατασκευής αποτελείται από τεμαχισμένο άχυρο και έδαφος σε ογκομετρική αναλογία 30% και 70% αντίστοιχα. Ένα κάλυμμα στην επιφάνεια του συστήματος παρεμποδίζει την είσοδο της βροχής ενώ στην επιφάνεια δεν υπάρχει στρώμα γρασιδιού. Επειδή η μοναδική έξοδος του νερού από το σύστημα βασίζεται στην εξάτμιση από την ελεύθερη επιφάνεια πρέπει να δίνεται προσοχή στην αποφυγή συνθηκών κατάκλισης ή ξήρανσης του ενεργού υποστρώματος. Το σύστημα biobac (**Εικόνα 10δ**) αναπτύχθηκε από την εταιρία INRA στη Γαλλία και στην τυπική του μορφή αποτελεί μια κλειστή δεξαμενή στο έδαφος, ενώ το ενεργό υπόστρωμα είναι μίγμα άχυρου και εδάφους. Σε σχέση με το σύστημα Phytobac παρέχει μεγαλύτερη ικανότητα ρύθμισης της υγρασίας και του αερισμού.

2.5 Εικόνες διαφόρων τύπων βιοκλινών

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ

Εικόνα 11. Διάφοροι τύποι βιοκλινών

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3. ΣΚΟΠΟΣ

Η συγκεκριμένη εργαστηριακή πειραματική άσκηση πραγματοποιήθηκε με κύριο στόχο την περιγραφή της φυσικοχημικής συμπεριφοράς του *metalaxyl-M* σε βιομίγματα στην παρασκευή των οποίων χρησιμοποιήθηκαν αντί της τύρφης προϊόντα μικρής έως μηδαμινής οικονομικής αξίας, όπως είναι τα υπολείμματα από βαμβακοκαλλιέργειες. Πράγματι, υλικά που προέρχονται από βαμβακόσπορο (χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή του βιομίγματος 2 της μελέτης) και από υπολείμματα βαμβακοκαλλιέργειας (χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή του βιομίγματος 1 της μελέτης), εκτός της μικρής χρησιμοποίησής τους ως κτηνοτροφή, δε φαίνεται να συμμετέχουν σε άλλες δραστηριότητες οικονομικής και παραγωγικής σημασίας. Επιπλέον, στην περιοχή της Θεσσαλίας, εξαιτίας της εξαντλητικής καλλιέργειας του βαμβακιού, παράγονται σε ετήσια βάση πολύ μεγάλες ποσότητες παραπροϊόντων καλλιέργειας βάμβακος. Επομένως, η πιθανή ευεργετική συμβολή τους σε συστήματα για την προστασία του περιβάλλοντος παρουσιάζει μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον για την περιοχή της Θεσσαλίας, όπου κυριαρχεί η εκτατική καλλιέργεια του βαμβακιού και σε πολλές περιπτώσεις γίνεται αλόγιστη χρήση φυτοπροστατευτικών ουσιών.

Έχει αποδειχθεί ότι η μυκητοκτόνος φυτοπροστατευτική ουσία *metalaxyl-M* είναι δυνατό να επιβαρύνει το περιβάλλον εξαιτίας της μακράς παραμονής στο έδαφος, της μικρής προσρόφησης (adsorption), και της υψηλής υδατοδιαλυτότητας του μορίου της. Επομένως η πιθανότητα έκπλυσης (leaching) της ουσίας στους υπόγειους υδροφορείς και ως εκ τούτου η πιθανότητα ρύπανσης του περιβάλλοντος είναι μεγάλη. Έτσι, πειράματα προσρόφησης - εκρόφησης για τη συγκεκριμένη δραστική ουσία σε διάφορα βιομίγματα που εν δυνάμει μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συστήματα βιοκλινών είναι αναγκαία και σημαντικά.

Στα πλαίσια ανεύρεσης τεχνικών και συστημάτων φιλικών προς το περιβάλλον, όπως το σύστημα των βιοκλινών (biobeds) που αναπτύχθηκε στη Βόρεια Ευρώπη, ο πειραματισμός με διάφορα παραπροϊόντα καλλιεργειών για την παρασκευή εδαφικών βιομιγμάτων με πιθανώς καλές ιδιότητες στην κατακράτηση επικίνδυνων για το περιβάλλον φυτοπροστατευτικών ουσιών θεωρείται επιβεβλημένος.

4. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1. Υποστρώματα

4.1.1. Έδαφος

Για τη διεξαγωγή του πειράματος χρησιμοποιήθηκε έδαφος προερχόμενο από αγροτεμάχιο του αγροκτήματος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Βελεστίνο του Βόλου. Για τη συλλογή των δειγμάτων οριστήκαν 4-6 τυχαία σημεία εντός του κάθε αγροτεμαχίου και συλλέχθηκε έδαφος από τα πρώτα 20 εκατοστά (cm) επιφανειακού εδάφους (A horizon), ενώ η ποσότητα που λήφθηκε από κάθε σημείο δειγματοληψίας ήταν περίπου 2 κιλά (kg). Το σύνολο της ποσότητας του εδάφους αναμίχθηκε και μεταφέρθηκε σε πλαστικές σακουλές στο σημείο αποθήκευσης του. Για αξιόπιστα και ουσιώδη αποτελέσματα ήταν απαραίτητη μια αρχική προετοιμασία του δείγματος που περιελάβανε κοσκίνισμα και ομογενοποίηση. Ακολούθησε πέρασμα του εδάφους από κόσκινο με διάμετρο οπών 2 cm αποφεύγοντας οποιαδήποτε μεταχείριση δυνάμενη να οδηγούσε σε σπάσιμο των φυσικών συσσωματωμάτων των εδάφους. Ακολούθησε εκ νέου ανάμιξη του κοσκινισμένου δείγματος και μεταφορά σε πλαστικές σακούλες που επέτρεπαν τον αερισμό του δείγματος. Η αποθήκευση του εδάφους πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, αφού προηγουμένως απομακρύνθηκε η περίσσεια υγρασίας με αεροξήρανση σε θερμοκρασίες υπαίθρου.

Τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε αναφέρονται στον **Πίνακα 1.**

Πίνακας 1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του εδάφους που χρησιμοποιήθηκε.

	Μηχανική σύσταση (%)			**Χαρακτηρισμός εδάφους**	**pH**	**Ειδικό βάρος (g/mL)**	**Οργανικός C (%)**	**Συνολικό N (%)**
	Άμμος	**Ιλύς**	**Άργιλος**					
Έδαφος	47	30	23	Clay Loam (αργιλοπηλώδες)	7,57	1,19	1,50	0,16

4.1.2. Κομπόστες

Πολλά παραπροϊόντα και υπολείμματα γεωργικών βιομηχανιών και δραστηριοτήτων συχνά απορρίπτονται ως άχρηστα. Τις περισσότερες φορές, η

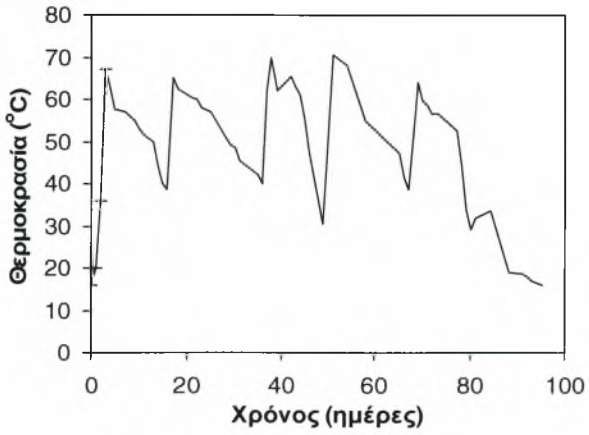
απόρριψη τέτοιων υλικών οδηγεί σε προβλήματα υποβάθμισης του φυσικού περιβάλλοντος. Πολλά από αυτά τα υλικά μετά από κατάλληλη επεξεργασία, συμπεριλαμβανομένης της κομποστοποίησης, μπορεί να μετατραπούν σε ασφαλή για το περιβάλλον προϊόντα, τα οποία ταυτόχρονα να προσδίδουν ωφελιμότητα στα κατά τα άλλα χωρίς οικονομική αξία υλικά.

Η επιλογή των υλικών προς κομποστοποίηση έγινε με κριτήρια:

- τη συνολική ποσότητα που παράγεται στον Ελλαδικό χώρο ετησίως
- την ευκολία ανεύρεσης τέτοιων υλικών
- τη μικρή οικονομική αξία των παραπροϊόντων αυτών.

4.1.2.1. Κομπόστα από βαμβακόσπορο

Ο βαμβακόσπορος είναι υποπροϊόν εκκόκκισης του βάμβακος, το οποίο μετά την απομάκρυνση του βαμβακέλαιου αποτελεί υλικό πολύ πλούσιο σε N (C/N: 7, %N: 5,5) που συνήθως χρησιμοποιείται ως ζωοτροφή. Ποσότητα αυτού του υλικού (90 kg) συλλέχθηκε από το εκκοκκιστήριο βάμβακος "Δακάρ", που εδρεύει στα Τρίκαλα και μεταφέρθηκε σε κάδο κομποστοποίησης χωρίς ανάμιξη με άλλο υλικό ή προσθήκη λίπανσης. Πολύ σύντομα μετά την ρύθμιση της υγρασίας στη σωρό, η θερμοκρασία του προϊόντος μεταβλήθηκε σημαντικά, πλησιάζοντας τους 70 βαθμούς Κελσίου (^{0}C) τρεις ημέρες μετά την εκκίνηση της ελεγχόμενης οξειδωτικής διεργασίας. Το αρχικό στάδιο του μη σταθεροποιημένου κομποστοποιημένου προϊόντος διήρκησε 3 μήνες μετά από διαδοχικές αναμοχλεύσεις και 6 διακριτούς θερμόφιλους κύκλους μέσης διάρκειας 16 ημερών, όπου η μέγιστη μετρούμενη θερμοκρασία ήταν περίπου 70 ^{0}C (**Διάγραμμα 1**).



Διάγραμμα 1. Καταγραφή της θερμοκρασίας στο εσωτερικό της σωρού κατά την κομποστοποίηση βαμβακόπιτας

4.1.2.2. Κομπόστα από υπολείμματα καλλιέργειας βάμβακος

Η κομπόστα αυτή παρασκευάστηκε το 2005 από το εργαστήριο Εδαφολογίας της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και μερική ποσότητα του παραγόμενου τελικού προϊόντος μας παραχωρήθηκε ευγενικά. Η κομπόστα αυτή αποτελεί το τελικό προϊόν βιο-οξείδωσης υποπροϊόντων απόχνωσης βαμβακόσπορου και περιλαμβάνει ξηρά φύλλα, κλαδιά και ίνες βάμβακος. Η όλη διεργασία κομποστοποίησης πραγματοποιήθηκε σε εξωτερικό χώρο και εντός δυο όμοιων τάφρων βάθους 1,5 μέτρων. Το συνολικό βάρος των υποπροϊόντων εκκόκκισης σε κάθε τάφρο ήταν περίπου 870 κιλά. Εξαιτίας της χαμηλής περιεκτικότητας των αρχικών υλικών σε άζωτο πραγματοποιήθηκε προσθήκη αζώτου με τη μορφή νιτρικής αμμωνίας σε αναλογία 23 g/kg. Το βάρος του σταθεροποιημένου τελικού μίγματος ήταν 550 κιλά ενώ στο τελικό προϊόν πραγματοποιήθηκε απεντόμωση με τη χρήση φωσφίνης. Η διεργασία κομποστοποίησης διήρκησε συνολικά 4 μήνες και υπό συνεχή παρακολούθηση, που περιελάβανε συνεχή άρδευση για διατήρηση της υγρασίας σε βέλτιστο επίπεδο, αναμόχλευση της σωρού για αερισμό και τακτική θερμομέτρηση (Γεωργιάδης, 2006). Τα κυριότερα χαρακτηριστικά της κομπόστας αυτής εμφανίζονται στον **Πίνακα 2.**

Εικόνα 12. (α) Κάδος κομποστοποίησης που χρησιμοποιήθηκε για την κομποστοποίηση των αρχικών υλικών, (β) κομπόστες από βαμβακόπιτα και (γ) υπολείμματα απόχνωσης βάμβακος.

Πίνακας 2. Κυριότερα χαρακτηριστικά των τελικών προϊόντων κομποστοποίησης

	pH	Οργανικός C (%)	Συνολικό N (%)	C/N
Υπολείμματα καλλιέργειας βάμβακος (κομπόστα 1)	6,76	10,6	1,52	7,0
Βαμβακόσπορος (κομπόστα 2)	7,37	30,1	6,21	4,9

4.1.3. Άχυρο

Ποσότητα άχυρου από σιτάρι συλλέχθηκε στον αγρό και αποθηκεύτηκε σε αποθήκες του εργαστηρίου Εντομολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Η προετοιμασία του άχυρου περιελάμβανε τεμαχισμό του με τη βοήθεια οικιακής συσκευής τεμαχισμού. Τελικώς επιλέχθηκαν τα τεμαχισμένα σωμάτια με μέγεθος 0,5-3 cm που μπορούν εύκολα να διέλθουν από κόσκινο με μέγεθος οπών 4,25 cm. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του άχυρου που χρησιμοποιήθηκε παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3**.

Πίνακας 3. Τα κυριότερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του άχυρου που χρησιμοποιήθηκε για το σχηματισμό του βιομίγματος.

	Ειδικό βάρος (g/L)	**pH**	**Οργανικός C (%)**	**Ολικό N (%)**	**C/N**
Άχυρο	0,11	7,30	42,9	0,56	76,61

4.2. Παρασκευή εδαφομιγμάτων (βιομιγμάτων)

Όλα τα υλικά, που αναφέρθηκαν προηγουμένως, είτε στην αρχική τους μορφή είτε μετά από κομποστοποίηση τεμαχίστηκαν ή/και κοσκινίστηκαν με τρόπο ώστε να πληρούνται δυο προϋποθέσεις:

α. Το παραγόμενο υλικό να είναι ομοιόμορφο ως προς τη σύσταση του και

β. το μέσο μέγεθος των κόκκων ή συστατικών να ανταποκρίνεται στο μέσο μέγεθος των υλικών που προέκυψαν μετά την κομποστοποίηση ή μετά τον αρχικό τεμαχισμό τους (άχυρο).

Για το λόγο αυτό αποφεύχθηκε ο θρυμματισμός των υλικών και επίσης η επιλογή του μεγέθους των οπών του κόσκινου ήταν κατάλληλη ώστε η κατά βάρος αναλογία των συστατικών που διαπερνούσαν το κόσκινο να ανταποκρίνονταν τουλάχιστο στο 70% της συνολικής ποσότητας που κοσκινίστηκε. Τα δύο υποστρώματα παρέμειναν σε αποθήκευση σε συνθήκες περιβάλλοντος και η περιεχόμενη υγρασία όλων των υλικών μειώθηκε κάτω από 5%. Η ανάμιξη των υλικών πραγματοποιήθηκε σε πλαστικές σακούλες και με τη βοήθεια πλαστικού ογκομετρικού σωλήνα χωρητικότητας 500 mL, ακολουθώντας τις ογκομετρικές αναλογίες που αναφέρονται στον **Πίνακα 4.**

Πίνακας 4. Ογκομετρική αναλογία υλικών και φυσικοχημικές ιδιότητες των βιομιγμάτων (εδαφομιγμάτων) που σχηματίστηκαν για τα πειράματα προσρόφησης.

	Ογκομετρική αναλογία			pH	OC%	N%[a]	WHC[b]
	κομπόστα	άχυρο	έδαφος				
Βιομίγμα 1	25%	50%	25%	6,74	8,68	0,60	141,1
Βιομίγμα 2	25%	50%	25%	7,29	11,52	1,61	144,5

[a]: ολικό άζωτο

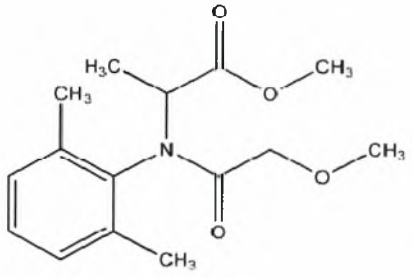
[b]: Υδατοχωρητικότητα ως ποσοστό του καθαρού βάρους του υποστρώματος

4.3. Φυτοπροστατευτικές ουσίες και εμπορικά σκευάσματα

Κατά την πραγματοποίηση της πειραματικής άσκησης, χρησιμοποιήθηκε πρότυπη ουσία υψηλής καθαρότητας, *metalaxyl-M* (99.1%). Το εμπορικό όνομα του σκευάσματος που χρησιμοποιήθηκε στον πειραματισμό και περιέχει ως δραστικό συστατικό την ουσία *metalaxyl-M* είναι το *Ridomil gold 48 SL, Sygenta.*

Metalaxyl-M

Χημικός τύπος:



Όνομα (IUPAC)	methyl *N*-(methoxyacetyl)-*N*-(2,6-xylyl)-*D*-alaninate	
Περιγραφή	Μυκητοκτόνο - ακυλαλανίνες	
Μοριακό βάρος	279,33	
Μορφή	Άχρωμη, κρυσταλλική μορφή	
Πίεση ατμών	3,3	
K_{ow} logP	1,71	
Πυκνότητα	1,13	
Διαλυτότητα (νερό)	26.000 mg/L	
Αποδόμηση στο έδαφος	*Αγρός*	39 (20-87)
(ημέρες)	*Εργαστήριο (20°C)*	33 (7-58)
pKa	—	

Υδατική υδρόλυση (ημέρες)	Σταθερό
GUS index	1,88
K_{oc} (mL/g)	660 (20-1299)
WHO classification	II
EPA toxicity class	III
Καλλιέργειες	Αραβόσιτος, βαμβάκι, ζαχαρότευτλα
Τυποποίηση (ελληνική αγορά)	35 WS, 350 ES, 48 EC, 48 SL
Δόση εφαρμογής	Εφαρμογή 100-120 mL/ στρ

Τοξικότητα: Δεν είναι τοξικό στα πουλιά, στις μέλισσες και στα κυριότερα είδη ωφέλιμων εντόμων. Είναι όμως πολύ τοξικό για τα ψάρια και τους υδρόβιους οργανισμούς. Η οξεία δια του στόματος τοξικότητα (ποντίκια) είναι 669 mg/kg (ενδιάμεση) και η δια του δέρματος LD50 είναι > 3100 mg/kg (χαμηλή). Υπάρχει ελαφρά τάση για βιοσυσσώρευση στο εδώδιμο τμήμα των ψαριών. Είναι πρακτικά μη τοξικό σε ψάρια και μέλισσες και ελαφρώς τοξικό σε ασπόνδυλα.

Αποδόμηση στο έδαφος : Σε συνθήκες αγρού το *metalaxyl-M* έχει ημιζωή 7-170 ημέρες στο έδαφος, με αντιπροσωπευτική τιμή σε υγρά εδάφη περίπου 70 ημέρες. Ο κύριος μεταβολίτης του προκύπτει από τη υδρόλυση του μεθυλεστέρα του μορίου του. Αυξημένη ηλιοφάνεια μπορεί να αυξήσει το ρυθμό αποδόμησης στο έδαφος (LD50 περίπου 2 εβδομάδες).

Η συμπεριφορά στο έδαφος: Προσροφάται ελαφρώς στα συστατικά του εδάφους και εμφανίζει μεγάλη υδατοδιαλυτότητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά σε συνδυασμό με τη σχετικά περιορισμένη παραμονή του μορίου στο έδαφος ($t_{1/2}$= 30-40 d) δείχνουν μεγάλο δυνητικό κίνδυνο ρύπανσης των υπόγειων υδάτων (GUS index =1,88). Εκπλένεται εύκολα σε αμμώδη εδάφη και η αυξημένη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία μειώνει την δυνατότητα έκπλυσης. Έχει ανιχνευτεί στα υπόγεια νερά πολλών κρατών σε συγκεντρώσεις από 0,27 έως 2,3 μg/L (http://sitem.herts.ac.uk). Η πιθανότητα ρύπανσης με metalaxyl-M οφείλεται κυρίως στην υδατοδιαλυτότητα του που συνεπάγεται ασθενή προσρόφηση και στην υπολειμματικότητα του καθώς διασπάται σχετικά γρήγορα και κυρίως μικροβιακά.

4.4. Παρασκευή διαλυμάτων

- **Πρότυπο διάλυμα παρακαταθήκης.** Παρασκευάστηκε από την πρότυπη δραστική ουσία σε συγκέντρωση 1000 μg/mL, σε διαλύτη ακετόνη. Το διάλυμα αυτό διατηρήθηκε σε καταψύκτες (-20°C) και ο μέγιστος χρόνος διατήρησης του στις συνθήκες αυτές ήταν 2 χρόνια.

- **Πρότυπα διαλύματα για πειράματα ανάκτησης.** Παρασκευάστηκαν από το πυκνό πρότυπο διάλυμα παρακαταθήκης με διαδοχικές αραιώσεις σε ακετόνη και σε συγκεντρώσεις 20-100 μg/mL. Τα διαλύματα αυτά διατηρήθηκαν για διάστημα 3-4 μηνών στην κατάψυξη (-20°C).

- **Πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης.** Παρασκευάστηκαν από το πρότυπο διάλυμα παρακαταθήκης με διαδοχικές αραιώσεις σε ακετόνη σε συγκεντρώσεις 0,2 έως 10 μg/mL. Επίσης παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα σε εκχύλισμα των υποστρωμάτων στις ίδιες συγκεντρώσεις. Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή της καμπύλης αναφοράς.

- **Πρότυπα διαλύματα εργασίας.** Από το πρότυπο διάλυμα παρακαταθήκης παρασκαυάστηκαν διαλύματα εργασίας για τη δραστική ουσία *metalaxyl-M* σε επίπεδα συγκέντρωσης από 2 έως 10 μg/mL, χρησιμοποιώντας ως διαλύτη υδατικό διάλυμα χλωριούχου ασβεστίου ($CaCl_2$) 0,01 M. Σε τέτοιες μεγάλες αραιώσεις η ποσότητα ακετόνης που περιέχονταν στα τελικά διαλύματα είναι πολύ μικρή (μικρότερη του ορίου 0,1% που ορίζεται από την οδηγία 106) και δεν μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά προσρόφησης της ουσίας. Τα διαλύματα αυτά αποθηκεύθηκαν στους 4°C στο σκοτάδι (συνθήκες απουσίας φωτός). Τα διαλύματα εργασίας χρησιμοποιήθηκαν εντός μιας εβδομάδας από την παρασκευή τους, σε χρόνο δηλαδή που εξασφαλίζει τη χημική σταθερότητα του δραστικού συστατικού.

4.5. Διαλύτες

Στα διαφορά αναλυτικά στάδια της παραλαβής της φυτοπροστατευτικής ουσίας και της παρασκευής των πρότυπων διαλυμάτων χρησιμοποιηθήκαν οι διαλύτες *methanol* και *ethyl acetate* βαθμού καθαρότητας *Analytical Reagent* ή *Pestiscan (Riedel-de Haen, Germany).*

4.6. Υλικά-σκεύη-όργανα

- Μικροπιπέτες Pasteur μιας χρήσης
- Μικροστήλες εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) πληρωμένες με 500 mg C18 (EC), Isolute, IST
- Γυάλινες σύριγγες των 3, 5 και 10 mL
- Σιφώνια πληρώσεως των 1-25 mL
- Ογκομετρικές φιάλες των 1-1000 mL
- Υάλινα βιδωτά φιαλίδια των 40 mL
- Υάλινοι σωλήνες φυγοκέντρησης
- Ποτήρια ζέσεως διαφόρων μεγεθών
- Ζυγός ακριβείας 2 δεκαδικών της εταιρίας Sartorius
- Συσκευή φυγοκέντρησης Sigma 2-15 Labocentrifugen Gmbh, με μέγιστη ταχύτητα περιστροφής 4500 rpm
- Οριζόντιος αναδευτήρας τύπου KS 10, Edmund Buhler
- Επιτραπέζιο χρονόμετρο
- Πεχάμετρο ακριβείας Metrohm 744 με συνδυασμένο ηλεκτρόδιο metrohm 6.0228.00
- Αυτόματες μικροπιπέτες διαφόρων διαμετρημάτων (10 μL – 1,2 mL)
- Ψυγεία με θερμοκρασία λειτουργίας $4^{o}C$
- Γυάλινη συσκευή τοποθέτησης μικροστηλων SPE συνδεδεμένη με αντλία κενού
- Θάλαμος ξήρανσης γυάλινων σκευών
- Απαγωγός εστία
- Ψυγείο με θερμοκρασία αποθήκευσης $4\text{-}8^{0}C$ για αποθήκευση των φιαλιδίων GC

Για τη χρωματογραφική ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των υπολειμμάτων του *metalaxyl-M* στα πειράματα προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας HP 6890 Series II εφοδιασμένο με :

-Αυτόματο δειγματολήπτη 8 θέσεων autosampler 6890 Series

-Σύστημα έκχυσης δείγματος με υποβοηθουμένη πίεση (pulsed splitless). Η ποσότητα δείγματος που οδηγήθηκε στον εγχυτή ήταν 1 μL

-Χρωματογραφική στήλη SGE BPX-35, διαστάσεων 30m x 0,32 mm x 0,25 μm με υλικό πλήρωσης *phenyl polysilphenylene-siloxane* 35% συνδεδεμένη με προστήλη 2-3 m χωρίς εσωτερική επικάλυψη στατικής φάσης

-Σύστημα ανίχνευσης αζώτου φωσφόρου (NPD)

-Σύνδεση με Η/Υ και δυνατότητα επεξεργασίας του χρωματογραφικού σήματος με το πρόγραμμα ChemStation.

4.7. Δοκιμές προσρόφησης

4.7.1. Προσρόφηση

Ποσότητα αεροξηραθέντος βιομίγματος ή εδάφους (2g) ζυγίστηκε σε κυλινδρικά, βιδωτά φιαλίδια των 40 mL και αναμίχθηκε με 10 mL διαλύματος εργασίας συγκεντρώσεων 2-10 μg/mL της ουσίας *metalaxyl-M* σε $CaCl_2$ 0,01 M. Για κάθε μεταχείριση χρησιμοποιήθηκαν κατάλληλα υάλινα φιαλίδια (σωλήνες φυγοκέντρησης) Τα φιαλίδια οδηγήθηκαν σε περιστρεφόμενο ανακινητή (200 rpm) που λειτούργησε για όλη τη διάρκεια της νύχτας (περίπου 14 ώρες). Κατόπιν τα φιαλίδια μεταφέρθηκαν στη συσκευή φυγοκέντρησης (4500 rpm για 10 λεπτά). Το υπερκείμενο διάλυμα συλλέχθηκε με τη βοήθεια μικροπιπέτας, ογκομετρήθηκε και αναλύθηκε όπως περιγράφεται παρακάτω.

4.7.2. Εκρόφηση

Σκοπός της δοκιμής αυτής ήταν η εκτίμηση του βαθμού εκρόφησης του *metalaxyl-M* από τα συστατικά των υποστρωμάτων. Με το τέλος της δοκιμής προσρόφησης όγκος διαλύματος $CaCl_2$, ίσος με αυτόν που αφαιρέθηκε από τις φιάλες κατά τη προηγούμενη δοκιμή προσρόφησης, προστέθηκε σε όλες τις φιάλες της προηγούμενης δοκιμής και μεταφέρθηκε σε οριζόντιο ανακινητή, όπου οι φιάλες αναδεύτηκαν (200 rpm) για χρονικό διάστημα 14 ωρών. Η πορεία της ανάλυσης των δειγμάτων περιγράφεται παρακάτω.

4.7.3. Υπολογισμός ποσοστιαίας προσρόφησης και ποσοστού εκρόφησης

Η ποσοστιαία προσρόφηση Α(%) καθορίστηκε σε κάθε χρόνο δειγματοληψίας με βάση την ονομαστική αρχική συγκέντρωση. Για τον υπολογισμό της ποσοστιαίας προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις :

$$A(\%) = \frac{m_s}{m_0} \cdot 100(\%)$$

$$m_0 = C_0 \cdot V_0$$

$$m_s = m_0 - C_{aq} \cdot V_0$$

Όπου:

m_s : η ποσότητα της προσροφημένης στο υπόστρωμα ουσίας μετά την επίτευξη ισορροπίας (μg)

m_0 : η αρχική ποσότητα της φ.ο. (μg)

C_0 : η αρχική συγκέντρωση της ουσίας στο υδατικό διάλυμα (μg/mL)

C_{aq} : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα μετά την επίτευξη ισορροπίας (μg/mL) και

V_0 : ο συνολικός όγκος του υδατικού διαλύματος (mL)

Το ποσοστό της ουσίας που εκροφήθηκε από το σύστημα και ανιχνεύθηκε στην υδατική φάση υπολογίστηκε με τη βοήθεια των παρακάτω εξισώσεων :

$$D(\%) = \frac{m_{aq}^{des}}{m_s} \cdot 100(\%)$$

$$m_{aq}^{des} = m_m^{des} \cdot \left(\frac{V_0}{V_r}\right) - m_{aq}^{A}$$

$$m_{aq}^{A} = m_{aq} \cdot \left(\frac{V_0 - V_R}{V_0}\right)$$

Όπου :

D(%): το ποσοστό εκρόφησης

m_{aq}^{des} : η ποσότητα της ουσίας που εκροφήθηκε σε χρόνο t (μg)

m_s : η ποσότητα της προσροφημένης στο υπόστρωμα φ.ο. μετά την επίτευξη ισορροπίας (μg)

m_{aq}^{A} : η ποσότητα της ουσίας που παρέμεινε στο φιαλίδιο μετά τη δοκιμή προσρόφησης (μg)

m_m^{des} : η ποσότητα της ουσίας που μετρήθηκε στο υδατικό διάλυμα μετά την ολοκλήρωση του πειράματος της εκρόφησης

V_0 : ο συνολικός όγκος του υδατικού διαλύματος (mL)

V_r : ο όγκος του υδατικού διαλύματος που αφαιρέθηκε από το φιαλίδιο για τη δοκιμή εκρόφησης (mL)

V_R : ο όγκος του υπερκείμενου διαλύματος που αφαιρέθηκε από το φιαλίδιο από μετά την επίτευξη ισορροπίας κατά τη δοκιμή προσρόφησης και αντικαταστάθηκε με ίση ποσότητα διαλύματος 0,01 M $CaCl_2$ (mL).

4.8. Ανάπτυξη της μεθόδου ανάλυσης του *metalaxyl-M*

4.8.1. Εκχύλιση SPE

Η εκχύλιση των υδατικών δειγμάτων που παρελήφθησαν στις δοκιμές προσρόφησης και εκρόφησης πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μικροστηλών 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 φυσιγγιών 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 20 λεπτά). Στη συνεχεία, οι ουσίες εκλούστηκαν με οξικό αιθυλεστέρα (ethyl acetate) 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 του *metalaxyl-M*.

4.8.2. Χρωματογραφική ανάλυση

Για τη χρωματογραφική ανάλυση του δείγματος χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος εξοπλισμένος με ανιχνευτή αζώτου - φωσφόρου (NPD), ενώ ο διαχωρισμός της ουσίας *metalaxyl-M* 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 η ροή μεταφοράς της κινητής φάσης αναφέρονται στον **Πίνακα 5.** Η θερμοκρασία του ανιχνευτή NPD ορίστηκε στους 310°C, ενώ η ροή των καυσίμων αέρα και υδρογόνου, καθώς και του υποστηρικτικού αερίου (He) ήταν 3, 60 και 6 mL/min αντίστοιχα. Στις χρωματογραφικές αυτές συνθήκες ο συνολικός χρόνος του προγράμματος ήταν 26,9 λεπτά.

Πίνακας 5. Συνθήκες θερμοκρασίας του φούρνου και ροής κατά τη διάρκεια της χρωματογραφικής ανάλυσης των δειγμάτων για τον προσδιορισμό του *metalaxyl-M*

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

4.8.3. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου

Για τη λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων ελέγχθηκε η ορθότητα και η ακρίβεια της μεθόδου, η γραμμικότητα του ανιχνευτή και προσδιορίστηκαν τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού της μεθόδου για το *metalaxyl-M*.

4.8.4. Μέτρηση οργανικού άνθρακα και ευδιάλυτου οργανικού άνθρακα

Για τη μέτρηση της οργανικής ουσίας και του ευδιάλυτου κλάσματος αυτής, χρησιμοποιήθηκε η τροποποιημένη μέθοδος υγρής καύσης όπως περιγράφηκε από τους Nelson και Sommers, (1982). Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίστηκε ο οργανικός άνθρακας έμμεσα με δυο διαδοχικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Η σχέση που συνδέει την εκατοστιαία περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (OC) και την οργανική ουσία (OM) για τα εδάφη δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$O.M.\% = (O.C.\%) \times 1,724$$

Ο συντελεστής 1,724 προκύπτει από τη θεωρητική προσέγγιση ότι η οργανική ουσία των εδαφών περιέχει 58% οργανικό άνθρακα.

4.8.5. Μέτρηση αζώτου

Για τη μέτρηση του συνολικού N στα εδαφομίγματα χρησιμοποιήθηκε η επίσημη μέθοδος AOAC (Official methods of Analysis, μέθοδος 976.06) Με την υγρή οξείδωση το άζωτο του δείγματος μετατράπηκε σε NH_4^+ με την εν θερμώ κατεργασία με το πυκνό θειικού οξέος (H_2SO_4) και δεσμεύτηκε από βορικό οξύ με τη μορφή

αμμωνίας. Η αμμωνία προσδιορίστηκε με τιτλοδότηση με τη χρήση αραιού διαλύματος H_2SO_4.

4.8.6. Μέτρηση υγρασίας και υδατοχωρητικότητας

Για τον προσδιορισμό της υγρασίας, ποσότητα (10 g) κάθε υποστρώματος (4 επαναλήψεις) ή μίγματος αυτών μεταφέρθηκε σε προζυγισμένο αλουμινένιο δοχείο. Τα δείγματα μετά τη ζύγιση μεταφέρθηκαν σε φούρνο στους 110° για 12 ώρες και με το πέρας των 12 ωρών επαναζυγίστηκαν. Η περιεχόμενη υγρασία προσδιορίστηκε από τον τύπο :

$$MC = \frac{W_1 - W_2}{W_1 - W_{cont}} \times 100\%$$

Όπου:

MC : η υγρασία του υποστρώματος

W_1 : το βάρος του δοχείου με το υπόστρωμα πριν την ξήρανση

W_2 : το βάρος του δοχείου με το υπόστρωμα μετά την ξήρανση και

W_{cont} : το βάρος του δοχείου.

Για τον προσδιορισμό της υδατοχωρητικοτητας των υποστρωμάτων ποσότητα αυτών (20g) τοποθετήθηκε σε γυάλινο χωνί, στο εσωτερικό του οποίου προσαρμόστηκε διηθητικό χαρτί. Το υπόστρωμα διαβρέχθηκε με επανειλημμένες εφαρμογές μεγάλων ποσοτήτων απεσταγμένου νερού μέχρι να επέλθει κορεσμός. Η ελεύθερη επιφάνεια του χωνιού καλύφθηκε, ώστε να αποκλειστεί η πιθανότητα απώλειας νερού μέσω εξάτμισης και το υπόστρωμα αφέθηκε να στραγγίσει την περίσσεια νερού. Η υδατοχωρητικότητα (WHC) υπολογίστηκε από τον τύπο :

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

Όπου :

B : το βάρος του υποστρώματος (20 g)

X :το ξηρό βάρος του υποστρώματος

W_1 :το βάρος χωνιού, διηθητικού χαρτιού και χωνιού προ της κατάκλισης

W_2: το βάρος χωνιού, διηθητικού χαρτιού και χωνιού μετά την κατάκλιση

Ο προσδιορισμός της ποσότητας νερού που έπρεπε να προστεθεί σε καθένα από τα δύο υποστρώματα MC, ώστε να προσαρμοστεί η υγρασία σε συγκεκριμένο ποσοστό της υδατοχωρητικότητας (x %), έγινε με τη βοήθεια της σχέσης :

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

Όπου :

Bx : το βάρος υποστρώματος με ποσοστιαία περιεχόμενη υγρασία ίση με x

B : το βάρος υποστρώματος σχετικής υγρασίας MC

WHC : η υδατοχωρητικότητα

4.8.7. Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε σε πάστα αεροξηραμένου υποστρώματος/νερού σε αναλογία 1:5 ή 1:10. Πιο συγκεκριμένα, σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL τοποθετήθηκαν 10 g κοσκινισμένου υποστρώματος και προστέθηκαν 50 mL απιονισμένου νερού. Ακολούθησε ανακίνηση σε επιτραπέζιο μαγνητικό αναδευτήρα για 10 λεπτά και παραμονή σε ηρεμία για 5 λεπτά.

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1. Επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου

Ο χρωματογραφικός προσδιορισμός του *metalaxyl-M* πραγματοποιήθηκε, όπως αναφέρθηκε, με τη βοήθεια αέριου χρωματογράφου εξοπλισμένου με τον εκλεκτικό ανιχνευτή NPD. Στις συνθήκες που περιγράφτηκαν προηγουμένως ο χρόνος κατακράτησης της ουσίας ήταν 11,12 λεπτά. Η απόκριση του ανιχνευτή σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της δραστικής ουσίας, που εισήλθε στο χρωματογραφικό σύστημα, ελέγχθηκε με τη χάραξη της πρότυπης καμπύλης αναφοράς και με τον υπολογισμό του συντελεστή γραμμικότητας r^2. Τιμές του συντελεστή παραλλακτικότητας μεγαλύτερες από 0,98 θεωρούνται αποδεκτές, αλλά ιδανικά η τιμή αυτή πρέπει να είναι >0,99. Ο συντελεστής r^2 παρουσίασε τιμή μεγαλύτερη από 0,998 (r^2 >0,998) επιβεβαιώνοντας την πολύ καλή **γραμμικότητα** της απόκρισης του ανιχνευτή (**Διάγραμμα 2**) στο εύρος των συγκεντρώσεων (**Πίνακας 6**) των προτύπων διαλυμάτων (0,2 έως 10 μg/mL) που μελετήθηκαν. Στην **Εικόνα 13** εμφανίζεται η καταγραφή του χρωματογραφικού σήματος μετά από έκχυση πρότυπου διαλύματος του *metalaxyl-M* σε επίπεδο συγκέντρωσης 2 μg/mL.

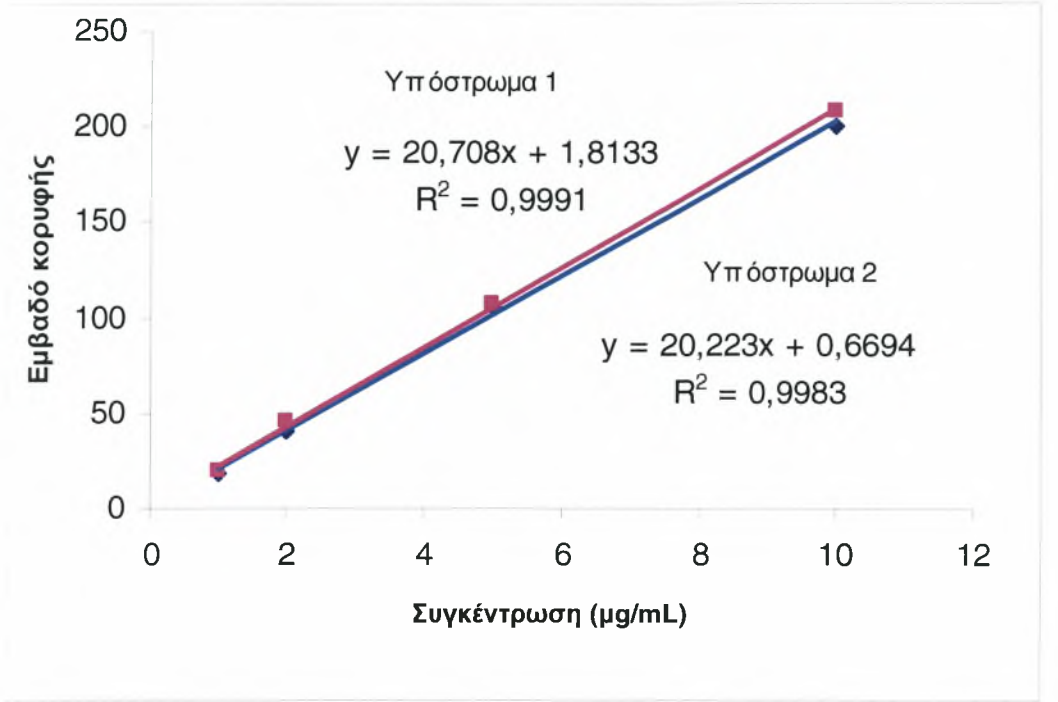
Το **όριο ανίχνευσης** (LOD) ορίζεται το ελάχιστο επίπεδο συγκέντρωσης του αναλύτη στο όποιο μπορεί να προσδιοριστεί αξιόπιστα ενώ **όριο ποσοτικού προσδιορισμού** (LOQ) είναι το ελάχιστο επίπεδο συγκέντρωσης του αναλύτη στο δείγμα το οποίο μπορεί αξιόπιστα να προσδιοριστεί ποσοτικά με αποδεκτή ορθότητα και ακρίβεια. Το όριο LOD προσδιορίστηκε ως η συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα που δίνει σήμα τριπλάσιο του θορύβου του χρωματογραφικού σήματος δηλαδή ο λόγος σήμα προς θόρυβο (signal to noise – S/N) είναι ίσος με 3,3. Αντιστοίχως για τα όρια προσδιορισμού εκτιμήθηκε η ποσότητα του αναλύτη που δίνει σήμα δεκαπλάσιο του θορύβου (S/N ίσος με 10). Οι τιμές των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης αναφέρονται στον **Πίνακα 6.**

Η **ορθότητα** της χρωματογραφικής μεθόδου ελέγχθηκε με πειράματα ανάκτησης. Ποσότητα διαλύματος $CaCl_2$ 0,01M εμβολιάστηκε με τη δραστική ουσία *metalaxyl-M* χρησιμοποιώντας πρότυπο διάλυμα σε ακετόνη. Το εμβολιασμένο διάλυμα εκχυλίστηκε και αναλύθηκε με χρωματογραφία όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Η ποσότητα της δραστικής ουσίας που προσδιορίστηκε εκφράστηκε ως ποσοστό της ονομαστικής συγκέντρωσης της ουσίας που προστέθηκε αρχικά στο αντίστοιχο επίπεδο εμβολιασμού. Η τιμή που υπολογίστηκε για κάθε επίπεδο ανάκτησης είναι η

μέση τιμή τριών επαναλήψεων. Τα αποδεκτά όρια ανάκτησης βρίσκονται μεταξύ των ορίων 70 και 110%. Η ακρίβεια εκτιμήθηκε μέσω του υπολογισμού της σχετικής τυπικής απόκλισης των τιμών ανάκτησης για τις τρεις επαναλήψεις σε κάθε επίπεδο εμβολιασμού. Τα αποτελέσματα των δοκιμών ορθότητας της μεθόδου προσδιορισμού των υπολειμμάτων του *metalaxyl-M* σε υδατικά διαλύματα απεικονίζονται στον **Πίνακα 7**. Σε κάθε περίπτωση οι ποσοστιαίες ανακτήσεις των υπολειμμάτων ήταν υψηλότερες του 88,9% με ικανοποιητική τιμή παραλλακτικότητας (<11%) μεταξύ των επαναλήψεων σε όλα τα επίπεδα συγκεντρώσεων. Η μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή παραλλακτικότητας παρουσιάστηκε στο υψηλότερο επίπεδο φόρτισης ενώ η μικρότερη τιμή αφορούσε τη δοκιμή ανάκτησης σε επίπεδο συγκέντρωσης 2 μg/mL **(Πίνακας 7).**

Πίνακας 6. Η γραμμικότητα και τα όρια LOQ και LOD

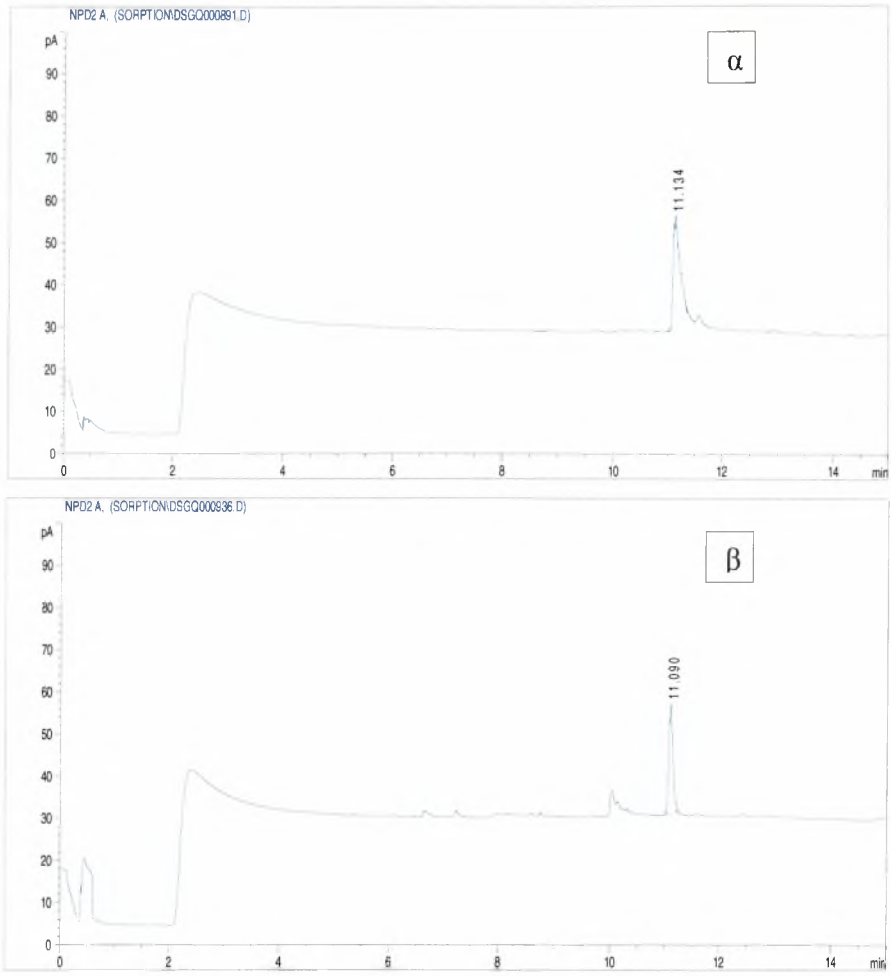
Χρόνος συγκράτησης t_R	**Γραμμικότητα**		**LOQ (μg/mL)**	**LOD (μg/mL)**
	Εύρος (μg/mL)	**R^2**		
11,12	0,2-10	0,999	0,2	0,07



Διάγραμμα 2. Καμπύλες αναφοράς για τα εκχυλίσματα των δύο βιομιγμάτων ανάλυσης

Πίνακας 7. Αποτελέσματα πειραμάτων ανάκτησης σε τρία επίπεδα για τον προσδιορισμό του *metalaxyl-M* σε υδατικά διαλύματα.

Ανάκτηση% και σχετική τυπική απόκλιση (RSD)					
0,2 (μg/mL)		**2 (μg/mL)**		**5 (μg/mL)**	
%	**RSD**	**%**	**RSD**	**%**	**RSD**
90,2	8,5	93,4	3,4	88,9	11,0



Εικόνα 13. Ανάλυση πρότυπου διαλύματος metalaxyl-M σε ακετόνη (α) και εκχυλίσματος δείγματος (βιομίγματος) του πειράματος (β) με αέρια χρωματογραφία (GC-NPD)

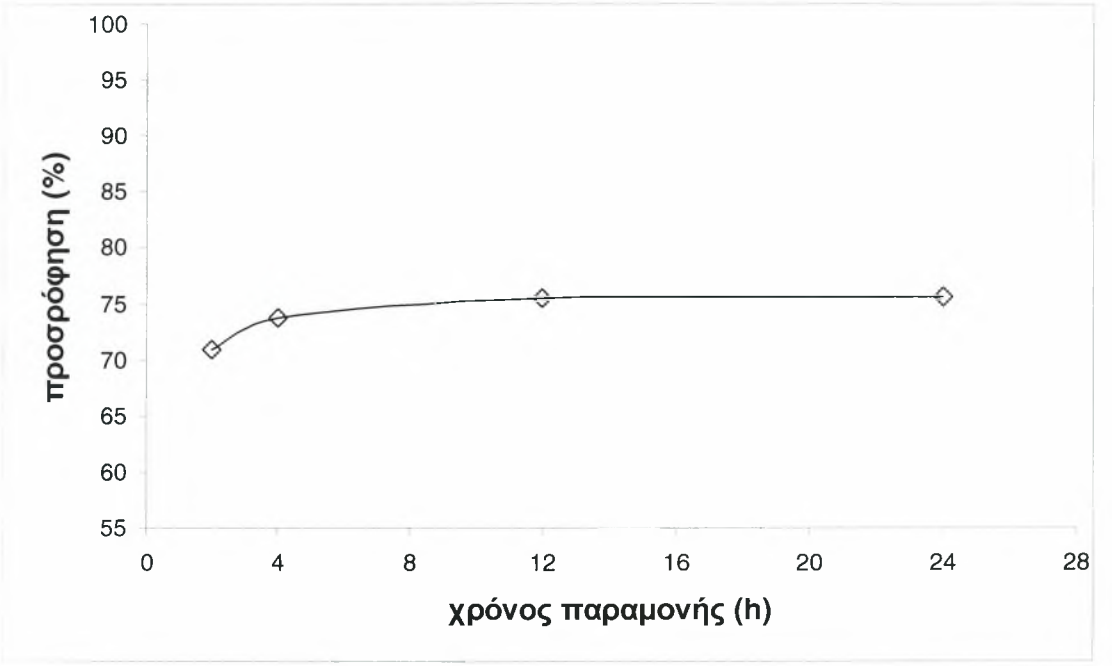
5.2. Υπολογισμός του χρόνου ισορροπίας

Η εκτίμηση του χρόνου ισορροπίας που απαιτείται για τη επίτευξη της προσρόφησης του *metalaxyl-M* για το σύστημα υποστρώματος μελέτης και υδατικού διαλύματος $CaCl_2$ 0,01M πραγματοποιήθηκε σε επίπεδο συγκέντρωσης (5 μg/mL), τιμή που βρίσκεται στο μέσο του εύρους των συγκεντρώσεων της δοκιμής.

Η τοποθέτηση σε διάγραμμα της ποσοστιαίας προσρόφησης (% A_t) του *metalaxyl-M* σε αντιπαράθεση με το χρόνο συνεχούς ανακίνησης των δειγμάτων εμφανίζεται στο **Διάγραμμα 3**, όπου κάθε σημείο αντιπροσωπεύει την μέση τιμή τριών επαναλήψεων. Για την εκτίμηση του χρόνου ισορροπίας πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων με σύγκριση των μέσων όρων ποσοστιαίας προσρόφησης στους 5 διαδοχικούς χρόνους ώστε να βρεθεί ο χρόνος στον οποίο δεν

εμφανίζεται καμιά στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση *(equilibrium plateau)*. Για τη σύγκριση αυτή χρησιμοποιήθηκε το κριτήριο Duncan ($p<0,01$).

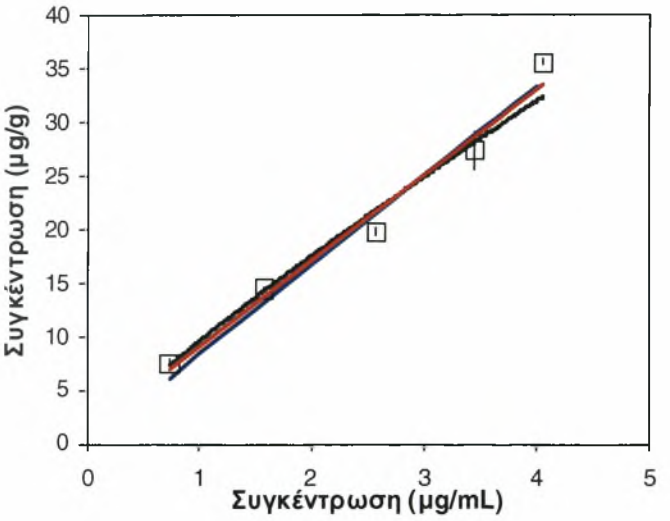
Από το διάγραμμα είναι προφανές ότι μείωση των υπολειμμάτων στο υδατικό διάλυμα άρα και η αύξηση της ποσότητας της ουσίας που προσροφάται στο υπόστρωμα ολοκληρώνεται μετά από 4 ώρες συνεχούς ανακίνησης. Με την επίτευξη αυτής της κατάστασης ισορροπίας οι μεταβολές στην κατανομή της ουσίας μεταξύ των δυο φάσεων είναι αμελητέες. Πράγματι η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων έδειξε ότι δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά ($p<0,01$) στο ποσοστό που προσροφάται, μεταξύ του χρόνου ανακίνησης 4 ωρών και των υπολοίπων σημείων μετά από το χρονικό αυτό σημείο έως και 24 ώρες ακόμη. Στην πράξη όμως επιλέχθηκε ως χρόνος συνεχούς ανακίνησης οι 14 αντί των 4 ωρών ώστε να διευκολυνθεί η διεξαγωγή του πειράματος. Στο χρονικό διάστημα των 14 ωρών καμιά σημαντική μεταβολή στη συγκέντρωση του *metalaxyl-M* στο υδατικό διάλυμα δεν παρατηρήθηκε.



Διάγραμμα 3. Ποσοστιαία προσρόφηση του *metalaxyl-M* στο χρόνο. Κάθε σημείο στο διάγραμμα αντιστοιχεί στο μέσο όρο τριών επαναλήψεων. Η σχετική τυπική απόκλιση βρέθηκε < 2,4 %

5.3. Προσρόφηση-εκρόφηση του *metalaxyl-M*

Για την περιγραφή της προσρόφησης του *metalaxyl-M* εφαρμόστηκαν οι ισόθερμες καμπύλες Freudlich, Langmuir καθώς και το γραμμικό μοντέλο (Linear). Ένα παράδειγμα γραφικής αποτίμησης των αποτελεσμάτων από τα τρία μοντέλα εμφανίζεται στο **Διάγραμμα 4**. Ο συντελεστής παραλλακτικότητας (r^2) που προκύπτει από τη χρήση κάθε ισόθερμης, χρησιμοποιήθηκε ως κριτήριο καταλληλότητας του μοντέλου. Στο σύνολο των περιπτώσεων το μοντέλο Freundlich παρουσίασε την βέλτιστη προσαρμογή στα αποτελέσματα, στο εύρος των συγκεντρώσεων της δοκιμής, εμφανίζοντας ένα μέσο συντελεστή r^2 μεγαλύτερο από 0,93. Η γραμμική εξίσωση περιέγραψε επίσης με ικανοποιητική ακρίβεια τα αποτελέσματα προσρόφησης για το βιομίγμα 2 καθώς η τιμή K_d 8,34 που προκύπτει βρίσκεται πολύ κοντά στην τιμή που προκύπτει από την εφαρμογή του μοντέλου Freundlich. Αντίθετα η γραμμική εξίσωση δεν περιγράφει ικανοποιητικά τα αποτελέσματα προσρόφησης για το πρώτο βιομίγμα. Στην περίπτωση αυτή ο συντελεστής παραλλακτικότητας είναι μικρότερος από 0,90.



μοντέλο	r^2
Γραμμικό	0,87
Freundlich	0,98
Langmuir	0,97

Διάγραμμα 4. Διαγραμματική απεικόνιση αποτελεσμάτων προσρόφησης του *metalaxyl-M* στο βιομίγμα 1 με χρήση γραμμικής ισόθερμης καμπύλης (—), ισόθερμης Freundlich (—) και ισόθερμης Langmuir (—).

Η μικρή ικανότητα προσρόφησης του *metalaxyl-M* στα κολλοειδή του εδάφους έχει διαπιστωθεί και σε προηγούμενες μελέτες. Η μελέτη της συμπεριφοράς προσρόφησης του *metalaxyl-M* σε εδάφη με διαφορετικά φυσικοχημικά

χαρακτηριστικά παρουσίασε ένα εύρος τιμών K_{oc} μεταξύ 20-1299 mL/g (Footprint, 2010). Σε προηγούμενες δοκιμές στο εργαστήριο με τη χρησιμοποίηση του ίδιου εδάφους με αυτό της μελέτης επιβεβαιώθηκε η ασθενής προσρόφηση του *metalaxyl-M* στα εδαφικά κολλοειδή (K_f 4,23). Στο πείραμα μας, οι τιμές του συντελεστή προσρόφησης K_f μετά από εφαρμογή του μοντέλου Freundlich ήταν 9,64 και 8,60 mL/g ενώ οι αντίστοιχες τιμές K_{oc} ήταν 112 και73 για τα βιομίγματα 1 και 2 (**Πίνακας 8**).

Μεγάλη διακύμανση των τιμών (6-23 φορές) K_{oc} για το *metalaxyl-M* σε 6 διαφορετικά οργανικά υποστρώματα έχουν αναφερθεί από τους De Wilde et al., (2009). Το μεγάλο αυτό εύρος τιμών K_{oc} μπορεί να αποδοθεί στη μικρή συνεισφορά της οργανικής ουσίας στην προσρόφηση του *metalaxyl-M* που εξαρτάται κυρίως από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της ουσίας και ιδιαίτερα στην υψηλή τιμή υδατοδιαλυτότητας της. Η μελέτη της συμπεριφοράς προσρόφησης του μορίου σε υποστρώματα υψηλής αναλογίας σε οργανική ύλη, στη δοκιμή μας, συμφωνεί με τη διαπίστωση αυτή αφού οι τιμές K_{oc} στα υποστρώματα της μελέτης κυμαίνονταν από 73 έως 112. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι η ποιότητα και τα χαρακτηριστικά της οργανικής ουσίας των βιομιγμάτων που αξιολογήθηκαν παίζουν σημαντικότερο ρόλο στην προσρόφηση του *metalaxyl-M* από ότι η % περιεκτικότητά του σε οργανική ουσία. Σε προηγούμενες δοκιμές στο εργαστήριο για το *metalaxyl-M* με βιομίγματα με βάση την τύρφη (τυπικό Σουηδικό βιομίγμα) παρατηρηθήκαν υψηλότεροι συντελεστές προσρόφησης σε σχέση με τα βιομίγματα κομπόστας της δοκιμής (K_f = 12,79 mL/g), γεγονός που μπορεί να εξηγηθεί μερικώς από την υψηλότερη περιεκτικότητα των υλικών αυτών σε οργανικό άνθρακα. Στο βιομίγμα 1 η ισόθερμη καμπύλη έδωσε τιμή 1/n σαφώς μικρότερη της μονάδας και αρκετά μικρότερη της αντίστοιχης τιμής της παραμέτρου στο δεύτερο βιομίγμα της δοκιμής (0,95).

Τα **χαρακτηριστικά εκρόφησης** της ουσίας στα υποστρώματα της δοκιμής παρουσιάζονται στον **Πίνακα 8**. Η καλή προσαρμογή των αποτελεσμάτων εκρόφησης με την ισόθερμη Freundlich αποδεικνύεται από τις υψηλές τιμές του συντελεστή παραλλακτικότητας (r^2>0,98). Η εκρόφηση του *metalaxyl-M* στα υποστρώματα εμφάνισε ένα ποσοστό περίπου 10% επί της προσροφηθείσας ποσότητας (**Πίνακας 9**).

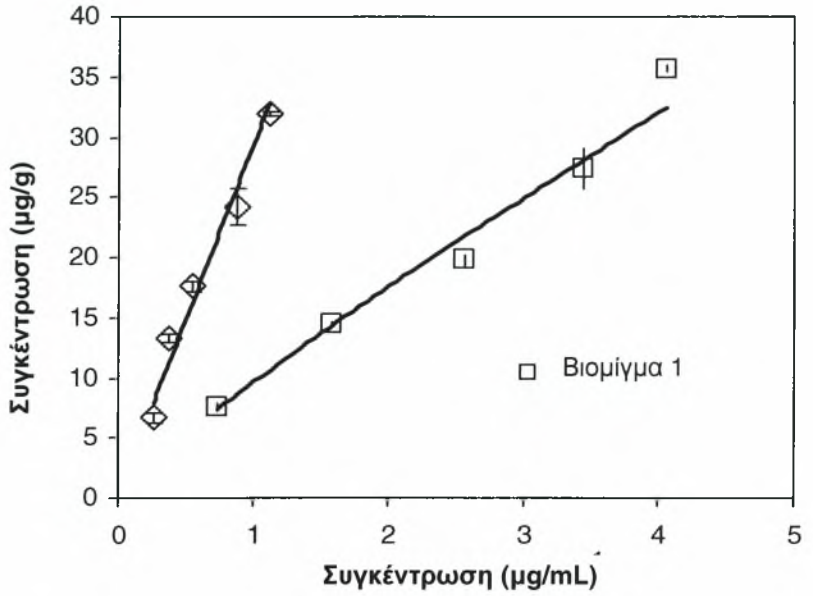
Πίνακας 8. Παράμετροι προσρόφησης του *metalaxyl-M* του στα δυο οργανικά υποστρώματα με βάση την κομπόστα από βαμβακοκαλλιέργεια (βιομιγμα 1 και βιομίγμα 2) και σύγκριση με έδαφος και τύρφη.

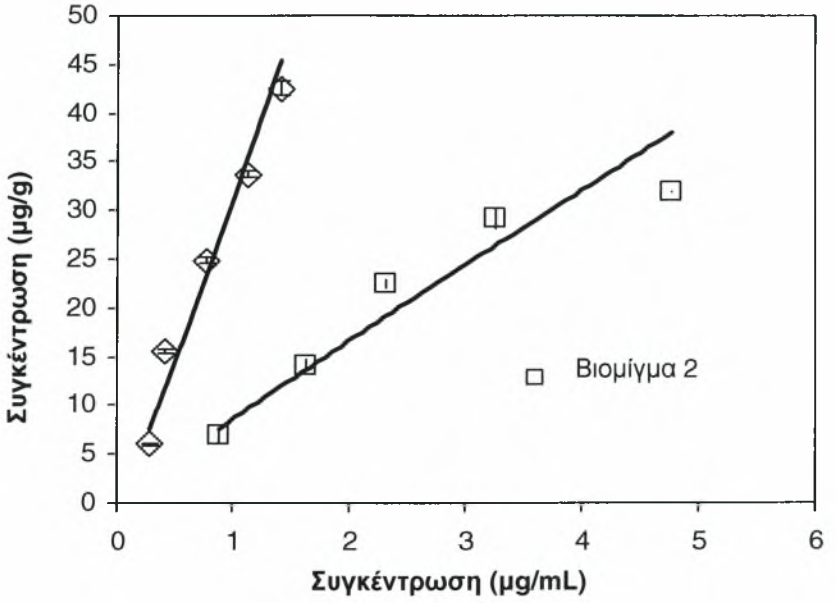
	Προσρόφηση					
	γραμμική		Freundlich			
	K_d	r^2	K_f	1/n	r^2	K_{oc}
Βιομίγμα 1	8,37	0,87	9,64	0,87	0,98	112
Βιομίγμα 2	8,34	0,94	8,60	0,95	0,95	73
Έδαφος	4,23	0,99	3,85	1,07	0,99	213
Τύρφη	12,79	0,92	15,07	0,84	0,96	127

Πίνακας 9. Παράμετροι εκρόφησης του *metalaxyl-M* στα δυο οργανικά υποστρώματα με βάση την κομπόστα από βαμβακοκαλλιέργεια (βιομιγμα 1 και βιομίγμα 2) και σύγκριση με έδαφος και τύρφη .

	Εκρόφηση					
	A_t(%)	K_{fdes}	$1/n_{des}$	r^2	HI_{2ppm}	HI_{10ppm}
Βιομίγμα 1	10,8	29,62	0,99	0,93	1,91	2,60
Βιομίγμα 2	10,5	31,17	1,11	0,89	2,61	2,82
Έδαφος	18,77	21,01	1,05	0,98	0,60	0,90
Τύρφη	9,57	34,28	1,05	0,93	1,04	1,96

Η ύπαρξη του **φαινόμενου της υστέρησης** ήταν εμφανής και στα δύο υποστρώματα της δοκιμής και ιδιαίτερα για το δεύτερο υπόστρωμα (βιομίγμα 2) όπου οι τιμές του δείκτη υστέρησης ήταν μεγαλύτερες του 2 ανεξάρτητα από το επίπεδο συγκέντρωσης. Και στις δύο περιπτώσεις η υστέρηση παρουσίασε μεγαλύτερες τιμές στα υψηλά παρά στα χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης.





Διάγραμμα 5. Ισόθερμες προσρόφησης (□) και εκρόφησης (◇) Freundlich του *Metalaxyl-M* στα οργανικά υποστρώματα με βάση την κομπόστα από βαμβακοκαλλιέργεια (βιομίγμα 1 και βιομίγμα 2).

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μέθοδος που εφαρμόστηκε για τον προσδιορισμό του metalaxyl-M επιβεβαιώθηκε ως προς τα κύρια χαρακτηριστικά της. Κατά το χρωματογραφικό προσδιορισμό του *metalaxyl-M* η γραμμικότητα της καμπύλης αναφοράς βρέθηκε μεγαλύτερη από 0,999 για τις διάφορες συγκεντρώσεις του πρότυπου διαλύματος. Τα όρια LOD και LOQ της μεθόδου υπολογίστηκαν σε 0,07 μg/mL και 0,2 μg/mL, τιμές που θεωρούνται αποδεκτές για την υλοποίηση των πειραμάτων προσρόφησης και εκρόφησης.

Οι ποσοστιαίες ανακτήσεις του *metalaxyl-M* ήταν μέσα στα αποδεκτά όρια (70-110%), γεγονός που επιβεβαιώνει την ορθότητα της μεθόδου ανάλυσης. Η παραλλακτικότητα μεταξύ των επαναλήψεων στα διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων βρέθηκε ικανοποιητική, με την μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή παραλλακτικότητας να παρουσιάζεται στο υψηλότερο επίπεδο φόρτισης (RSD=11,0), γεγονός που επιβεβαιώνει την ακρίβεια της μεθόδου.

Για την περιγραφή της προσρόφησης του *metalaxyl-M* στα δύο βιομίγματα και στο έδαφος, πιο αξιόπιστο αποδείχθηκε το μοντέλο Freundlich με συντελεστή r^2>0,93 και για τα δύο βιομίγματα . Το μοντέλο Langmuir προσαρμόστηκε καλά μόνο στην περιγραφή της προσρόφησης στο βιομίγμα 2 (βαμβακόσπορος).

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης του *metalaxyl-M* που πραγματοποιήθηκαν σε δύο βιομίγματα – εδαφομίγματα με άχυρο και κομπόστα προερχόμενη από υπολείμματα καλλιέργειας βαμβακιού, προκύπτει ότι το *metalaxyl-M* προσροφάται πιο ισχυρά στα βιομίγματα 1 και 2, απ' ότι στο έδαφος. Συγκεκριμένα, οι τιμές του συντελεστή προσρόφησης K_f , υπολογιζόμενες μετά από την εφαρμογή του μοντέλου Freundlich, βρέθηκαν 9,64 mL/g και 8,60 mL/g για τα βιομίγματα 1 και 2 αντίστοιχα Αντίθετα, σύμφωνα με τη βιβλιογραφική ανασκόπηση, όσον αφορά διαφόρους τύπους εδαφών, η τιμή του συντελεστή K_f για το *metalaxyl-M* είναι 3,85 mL/g , ενώ σε δοκιμές στο εργαστήριό μας στο έδαφος της δοκιμής ο συντελεστής προσρόφησης βρέθηκε 4,23 mL/g. Οι τιμές του συντελεστή K_{oc} που υπολογίστηκαν για τα δύο βιομίγματα ήταν 112 και 73 mL/g. Η μεγάλη απόκλιση στις τιμές K_{oc} για τα δύο βιομίγματα μπορεί να αποδοθεί στη μικρή συνεισφορά της οργανικής ουσίας στην προσρόφηση του *metalaxyl-M*. Αντίθετα, για το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στα πειραματικά μας βιομίγματα και

σε βιομίγμα με βάση την τύρφη (αντί κομπόστας) η τιμή του K_{oc} βρέθηκε 213 και 127 αντίστοιχα.

Όσον αφορά την εκρόφηση, η ισόθερμη εξίσωση του Freundlich έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα και για τα δύο βιομίγματα της μελέτης με τιμές του r^2 >0,89. Η ποσότητα του *metalaxyl-M* που εκροφήθηκε από τα δύο βιομίγματα με βάση την κομπόστα προερχόμενη από βαμβακοκαλλιέργεια αποτέλεσε το 10% της προσροφηθείσας ποσότητας.

Τέλος, το φαινόμενο της υστέρησης παρουσιάστηκε τόσο στο βιομίγμα 1, όσο και στο βιομίγμα 2. Πιο συγκεκριμένα, για το δεύτερο βιομίγμα (με κομπόστα από βαμβακόσπορο) η τιμές του δείκτη υστέρησης ήταν μεγαλύτερες του 2 σε όλα τα επίπεδα συγκέντρωσης του *metalaxyl-M* στα υδατικά διαλύματα. Στο βιομίγμα 1 (υπολείμματα βαμβακιού) οι τιμές του HI βρέθηκαν σχετικά υψηλές (1,91 για διαλύματα συγκέντρωσης 2 mg/L και 2,60 για συγκέντρωση ουσίας 10 mg/L), όμως βρέθηκαν αυξανόμενες ανάλογα με την αύξηση της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας. Το αποτέλεσμα αυτό (ο σχετικά υψηλός δείκτης υστέρησης) οφείλεται πιθανότατα στην αυξημένη ποσότητα οργανικής ουσίας των δύο βιομιγμάτων του πειραματισμού σε σχέση με το έδαφος, καθώς το *metalaxyl-M* παρουσιάζει μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρή προσρόφηση στα κολλοειδή του εδάφους, συμπεριφορά που δε δικαιολογεί από μόνη της την εμφάνιση του φαινομένου της υστέρησης.

Συμπερασματικά, η χρησιμοποίηση των παραπροϊόντων βαμβακοκαλλιέργειας ως υποστρώματα για την παρασκευή βιομιγμάτων αποδεικνύεται πιο αποτελεσματική για την προσρόφηση-συγκράτηση της φυτοπροστατευτικής ουσίας *metalaxyl-M*, σε σχέση με το έδαφος και επομένως. περιορίζονται σε ένα βαθμό οι αρνητικές επιπτώσεις της ουσίας αυτής στο περιβάλλον ως προς τη δυνατότητα έκπλυσης της. Το ερευνητικό αυτό συμπέρασμα σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος αγοράς και τη μεγάλη ποσότητα παραγωγής αυτών των παραπροϊόντων προδιαγράφουν μελλοντική αξιοποίηση τους σε στρατηγικές και τεχνολογίες απορρύπανσης όπως για παράδειγμα στη χρήση τους ως υλικά υποκατάστατα της τύρφης σε συστήματα βιοκλινών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

Alexander M. (1981). Biodegradation of chemicals of environmental concern. Science, 211-132.

Arnold D.J.S. (1995). Movement of pesticides in non-target areas. Eighth International Congress of Pesticide Chemistry, Options 2000, American Chemical Society,Washington DC.

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

Boulding J.R. and Ginn J.S. (1994). Practical handbook of soil, vadose zone and ground-water contamination assessment, prevention and remediation. (Eds.) CRC Press, Florida, pp.59-116.

Burns R.G. and Auduns L.J. (1970). Distribution and breakdown of paraquat in soil Weed Research., **10**, p.49

Carter A. (2000). How pesticides get into water and proposed reduction measures. Pesticide Outlook, 11:149-156

Castillo M.d.P., Torstensson L. and Stenström J. (2008). Biobeds for environmental protection from pesticide use A review. Journal of Agriculture and Food Chemistry,56:6206-6219

Castillo, M.d.P., Ander P. and Stenström, J. (1997). Lignin and manganese peroxidase activity in extracts from straw solid substrate fermentations. Biotechnology Techniques 11, 701-706.

Coppola L., Castillo M.d.P., Monaci E., Vischetti C. (2007) Adaptation of the biobed composition for chlorpyrifos degradation to southern Europe conditions. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 55:396–401.

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

De Wilde T., Spanoghe P., Ryckeboer J., Jaeken P. and Springael D. (2009). Sorption characteristics of pesticides on matrix substrates used in biopurification systems. Chemosphere, 75:100-108.

Debaer C. and Jaeken P. (2006). Modified bio filters to clean up leftovers from spray loading and cleaning; Experience from pilot installations. Aspects of Applied Biology, 77:247-252.

Fait G., Nicelli M., Fragoulis G., Trevisan M., Capri E (2007) Reduction of point contamination sources of pesticide from a vineyard farm. Environmental Science and Technology, 41:3302–3308.

Fait G., Nicelli M., Fragoulis G., Trevisan M., Capri E (2007) Reduction of point contamination sources of pesticide from a vineyard farm. Environmental Science and Technology, 41:3302–3308.

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

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. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 52:5643-5652.

Footprint. (2010). The FOOTPRINT Pesticide Properties DataBase, http://sitem.herts.ac.uk /aeru/footprint/en/index.htm

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. Journal of Environmental Quality, 25, 120-126.

Golovlela A., Aharonson N., Greenhalgh R., Sethunathan N. and Vonk J.W. (1990). The role and limitations of microorganisms in the conversion of xenobiotics. Pure and Applied Chemistry, 62:351-364..

Harris C.I. (1966). J. Econ. Entomol., 59, p.1221. Importance of surface properties in the adsorption of naturally occuring organics, J. Institute of Food and Agricultural

Sciences, University of Florida. Florida. U.S.A. Journal of Physical Chemistry, 94, 6620 – 6825.

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

Huang, W. and Weber Jr. (1997). A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10: Relationships between sorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. Environmental Science & Technology 31, 2562-2569.

Jones R.L., Gatzeiler E.G., Guyot C.N., Hardy I.A.J., Higginbotham S., Leake C.R., Arnold D.J.S., Idstien H., Feyerabend (1999) Research and monitoring studies of isoproturon movement to surface and ground water in Europe. Proceedings of the XI Symposium Pesticide Chemistry, 11-15 July 1999, pp: 21-27.

Jury W.A., Russo D., Streile G. and Elabd H. (1990). Evaluation of volatilization by organic-chemicals residing below the soil surface. Water Resour. Res., 26,13-20.

Kan A. T. and Tomson M. B. (1994). Adsorption-desorption hysteresis in organic pollutant and soil sediment interaction. Environmental Science and Technology, 28, 859-867.

Kearny P.C. and Karns J.S. (1987). Microbial metabolism. In: Fate of Pesticides in the Environment, Biggar J.W., Seiber J.N. (Eds). University of California, publication 3320.

Kimbrough R.A. and Litke D.W. (1996). Pesticides in streams draining agricultural and urban areas in Colorado. Environmental Science and Technology, 30:908-916

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

Koskinen W. C. and Harper S.S. (1990). The retention process: Mechanisms. Pesticides in the soil environment. In H.H. Cheng (ed.) SSSA Book Ser. 2. SSSA,Madison

Lesan H.M. and Bhandari A. (2003). Atrazine sorption on surface soils: timedependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. Water Res., **37**, 1644-1654.

Levanon D. (1993). Roles of fungi and bacteria in the mineralization of the pesticides atrazine, alachlor, malathion and carbofuran in soil, Soil Biology and Biochemistry, 25(8), 1097-1105

Metcalf and Eddy (1991). Wastewater Engineering, Treatment Disposal Reuse (third edition). New York.

Nelson D.W. and Sommers L.E. (1982). Total carbon, organic carbon and organic matter. In: Page, A.L. (Ed.), Methods of Soil Analysis Part II: American Society of Agronomers, Madison, pp. 539-579.

Pignatello J.J and Xing B. (1996). Mechanisms of Slow Sorption of Organic chemicals to natural particles. Environmental Science and Technology, 30:1-11

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.

Rao P.S.C.,και Hornsby A.G. (2001). «Behavior of Pesticides In Soil And Water».

Singh B.K., Walker A., Morgan J.A.W. and Wright D. J.(2003). Effects of soil pH on the biodegradation of chlorpyrifos and isolation of a chlorpyrifos-degrading bacterium. Applied and Environmental Microbiology 69, 5198-5206.

Spencer W.F., Shoup T.D., Cliath M.M., Farmer W.J. and Haque, R. (1979). Vaporpressures and relative volatility of ethyl and methyl parathion. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 27, 273-278.

Squillace P. J. and Thurman E.M. (1992). Herbicide transport in rivers : Importance of hydrology and geochemistry in non-point source contamination. Environmental Science and Technology 26:538-444.

Stenberg B, Castillo M.d.P. and 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 : 11, 206-212.

Torstensson L. and Castillo M. d. P. (1997). Use of biobeds in Sweden to minimize environmental spillages from agricultural spraying equipment. Pesticide Outlook 1997, 8, 24-27.

Upchurch R.P., Selman D.D., Mason D.D. and Kamprath E.J. (1966). Weeds, 14:42

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

Walker A. (1994). Herbicide behavior in Mediterranean climates. Proceedings 5th EWRS Mediterranean Symposium "Weed control in sustainable agriculture in the Mediterranean area", Perugia, Italy, 211-221.

Washington J.B., Pignatello J.J., Ravikovitch P.I., Neimark A.V. and Xing B. (2003). Sorption Hysteresis of Benzene in Charcoal Particles. Environmental Science and Technology, 37, 409-417.

Watkin E.M. and Sagar G.R. (1971). Residual activity of paraquat in soils .2.

Weber J.B. and Peter C.J. (1982). Adsorption, bioactivity, and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor, and metolachlor Weed Science 30, 14-20.

Weber W.J., McGinley P. M. and Katz L. E. (1991). Sorption phenomena in subsurface systems.

Zhu H. and Selim H.M. (2000). Hysteric behavior of metolachlor adsorptiondesorption in soils. Soil Science, 165(8), 632-645.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

Γεωργιάδης Μ.Ι. (2006) Κομποστοποίηση υπολειμμάτων εκκοκκισμένου βάμβακος και καλλιέργεια κηπευτικών σε υπόστρωμα κομπόστας βάμβακος. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Βόλος.

Γιαννοπούλου Ε. και Εταιρίδου Κ. (2005). Χρήση προσροφητικών υλικών μικρού κόστους για την απομάκρυνση Cd και Cu. Μεταπτυχιακή διατριβή υποβληθείσα στο Θεοφράστειο μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών.

Δρίλλια Γ. Π. (2005). Τύχη των φαρμακευτικών ουσιών κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με διεργασία ενεργού ιλύος και κατά τη διάθεσή τους σε υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος. Διδακτορική διατριβή υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών Του Πανεπιστημίου Πατρών.

Ζιώγας Β.Ν. και Μάρκογλου Α.Ν. (2007). Γεωργική Φαρμοκολογία. Βιοχημεία. Φυσιολογία, Μηχανισμοί Δράσης και Χρήσεις των Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων. Εκδόσεις Εκτυπωτική Αττικής.

Λέκκας Δ.Θ. (1996). Περιβαλλοντικη Μηχανική Ι. Διαχείριση Υδατικών Πόρων. Εκδόσεις Technograph, Αθήνα.

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

Μπαλαγιάννης Π. Γ. (1985). «Μαθήματα Γεωργικής Φαρμακολογίας». Εκδόσεις Γ. Π. Α.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΤΟΠΟΙ

http://www .biobeds.info

http://www envitop.co.kr/04chumdan/12/explanation.htm

http://www.hdc.org.uk/assets/pdf/33209010/10609.pdf

http://www .minagric.gr/greek/data/axios_1.pdf

http://www.photocatalysis.web.auth.gr/report_gr.htm

http://www.toxics.usgs.gov/definitions/biodegradation.htmL

http://sitem.herts.ac.uk

ΕΙΚΟΝΕΣ

http://www.amoosterbeekvof.nl/uk/biobedinstallatie.jpg

http:// www. biobeds.foodlab.com.cy

http://www.caribfruits.cirad.fr

http://www .cee.vt.edu/.../gwprimer/gw-pest/buggypic.jpg

http://www envitop.co.kr/04chumdan/12/img/soil-%204.jpg

http://www. fwi.co.uk

http://www.geosynthetic.co.uk/.../Reed-bed-lining-1.jpg

http://www. landnetwork.co.uk

http://www.qwickstep.com

http://www. systempublications.environment-agency.gov.uk/pdf/GEHO0407BMNS-e-e.pdf

http://www.odlingibalans.com

http://www. photocatalysis.web.auth.gr/report_gr.htm

http://www. toxics.usgs.gov/definitions/biodegradation.htmL

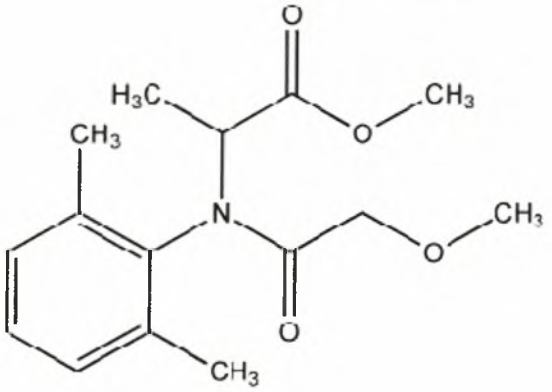
http://www.water-technology.net/.../glen_ord4.htmL

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ



"ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ (ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ - ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ) ΤΟΥ ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟΥ *METALAXYL-M* ΣΕ ΒΙΟΜΙΓΜΑΤΑ ΜΕ ΠΑΡΑΠΡΟΙΟΝΤΑ ΒΑΜΒΑΚΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ"

ΜΠΕΚΙΩΤΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΒΟΛΟΣ 2010

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΒΙΒΛΙΟΘΗΚΗ
004000105908