

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

**Μουζακίτης Χρήστος**

*Αποδόμηση, σε σχέση με την θερμοκρασία αέρος και την υγρασία εδάφους, των ζιζανιοκτόνων atrazine, pendimethalin και trifluralin σε εδάφη με πολύχρονη εφαρμογή atrazine.*

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

*Στην οικογένεια μου*

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

**Μουζακίτης Χρήστος**

Αποδόμηση, σε σχέση με την θερμοκρασία αέρος και την υγρασία εδάφους, των ζιζανιοκτόνων atrazine, pendimethalin και trifluralin σε εδάφη με πολύχρονη εφαρμογή atrazine.

Εξεταστική Επιτροπή

Π.Χ.Λόλας

Ν.Γ.Τσιρόπουλος

Α.Δημήρκου

Καθηγητής

Αν.Καθηγητή

Αν.Καθηγήτρια

**Επιβλέπων**

**Μέλος**

**Μέλος**

Βόλος, 2008

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Εκφράζονται σε όλους όσους βοήθησαν με οποιοδήποτε τρόπο για την ολοκλήρωση της παρούσης διατριβής.

Ειδικές ευχαριστίες οφείλονται στον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Πέτρο Λόλα για την επιστημονική καθοδήγησή του σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου στο Εργαστήριο Ζιζανιολογίας της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Η συμβολή του και η ενθάρρυνσή του για την ενασχόλησή μου με θέματα Ζιζανιολογίας υπήρξε καθοριστική.

Οι παρατηρήσεις του, οι συμβουλές του αλλά κυρίως η υπομονή με την οποία στάθηκε δίπλα μου, μου έδωσαν την απαραίτητη δύναμη ώστε να ξεκινήσω, να συνεχίσω και τελικά να ολοκληρώσω με επιτυχία τη μεταπτυχιακή μου διατριβή. Η παρουσία του ήταν πάντα αισθητή και μου πρόσφερε συνεχή και ηθική στήριξη. Τον ευχαριστώ για όλα όσα μου προσέφερε.

Ειδικές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Αν.Καθηγητή Ν.Γ. Τσιρόπουλο, για την καθοδήγησή του καθ'όλα τα στάδια της μεταπτυχιακής μου διατριβής, και την κριτική ανάγνωση της εργασίας αλλά και τις υποδείξεις για την βελτιστοποίηση της παρούσας εργασίας.

Επίσης ευχαριστίες εκφράζονται στην Αν.Καθηγήτρια Α.Δημήρκου, για την κριτική ανάγνωση της παρούσας εργασίας, ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

Ευχαριστίες εκφράζω στους Διδάκτορες κ Hamaad Ambeer, καθώς επίσης και στον Υποψήφιο Διδάκτορα κ. Βαγγέλη Καραβίσιο για την ηθική συμπαράσταση και παρότρυνση που μου προσέφεραν κατά τη διάρκεια της συγγραφής της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου που με στήριξαν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, για την ηθική συμπαράσταση τους κατά την διάρκεια αυτής της μεταπτυχιακής διατριβής.

## 1.ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν εδαφικά δείγματα με διαφορετικό ιστορικό χρήσης atrazine (2, 9, 12 & 16 ετών) από την περιοχή Δεσκάτη Γρεβενών. Τα εδάφη ψιλοχωματίστηκαν, κοσκινίστηκαν και τοποθετήθηκαν σε φυτοδοχεία (500g). Για να προσδιοριστεί η επίδραση της θερμοκρασίας αέρος και της υγρασίας του εδάφους, στον ρυθμό αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου atrazine πραγματοποιήθηκε πείραμα σε θαλάμους ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Στο έδαφος κάθε φυτοδοχείου (500g) έγιναν εφαρμογές ανάλογα με την επέμβαση των συνιστώμενων δόσεων του atrazine, *trifluralin* και *pendimethalin*. Η ανάλογη ποσότητα κάθε ζιζανιοκτόνου ενσωματώθηκε στο έδαφος, (πρώτα σε πλαστική σακούλα, όπου έγινε και ανακίνηση των εδαφικών δειγμάτων, για καλύτερη κατανομή των ζιζανιοκτόνων). Έγιναν δειγματοληψίες εδάφους στις 0, 30, 60, 90, 120, 150 ημέρες από την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων. Εδαφικά δείγματα βάρους 40-50g λαμβάνονταν από πολλές θέσεις και τοποθετήθηκαν σε φυτοδοχεία, όπου προστέθηκε ικανή ποσότητα νερού, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή υγρασία 25% και 75% της υδατοικανότητας των εδαφών. Για κάθε εφαρμογή, τα φυτοδοχεία τοποθετήθηκαν σε δυο θαλάμους σταθερής θερμοκρασίας, 30 °C και 15 °C αντίστοιχα. Σε τακτά χρονικά διαστήματα τα δείγματα ζυγίζονταν και προσθέτονταν η κατάλληλη ποσότητα νερού, ώστε να διατηρούν την αντίστοιχη επιθυμητή εδαφική υγρασία. Για κάθε δυνατό συνδυασμό διαδοχικών ετών atrazine, θερμοκρασίας και υγρασίας υπήρχαν 3 επαναλήψεις.

Από τα αποτελέσματα πρόεκυψε ότι η αποδόμηση και των 3 ζιζανιοκτόνων ήταν ταχύτερη στις συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υγρασίας, από ότι σε εδάφη με χαμηλότερη υγρασία και θερμοκρασία. Στα εδάφη με περισσότερα έτη διαδοχικής εφαρμογής atrazine, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος.

Το **atrazine** εμφάνισε μια μικρή υπολειμματικότητα και ημιζωή. Στις 150 ημέρες, υπήρχε στο έδαφος ποσότητα γύρω στο 10% της αρχικής δόσης εφαρμογής και ημιζωή στις 17 ημέρες. Την μεγαλύτερη τιμή ημιζωής, που αντιστοιχούσε σε 32 ημέρες, την εμφανίζει η μεταχείριση 2 χρόνια, 75% υγρασίας, 15 °C και την μικρότερη, που αντιστοιχούσε σε 17 ημέρες, στα 16 χρόνια, 75% υγρασία και θερμοκρασία 30 °C.

Το **trifluralin** παρουσίασε ταχύ ρυθμό αποδόμησης για τις πρώτες 120 ημέρες, ενώ από τις 120 έως τις 150 η αποδόμηση έγινε με βραδύ ρυθμούς. Η ημιζωή του **trifluralin** που μετρήθηκε στις συνθήκες της παρούσας έρευνας κυμάνθηκε από 58 έως 83 ημέρες. Παρουσιάστηκε μια διακύμανση των τιμών της ημιζωής, αλλά και μια θετική συσχέτιση τους, σύμφωνα με την θερμοκρασία εδάφους, την υγρασία, αλλά και τα διαδοχικά έτη εφαρμογής **atrazine**. Συγκεκριμένα σε εδάφη με 2 έτη διαδοχικής εφαρμογής 25% υγρασίας και 15 °C η ημιζωή βρέθηκε στις 83 ημέρες, ενώ για 16 έτη, 75% υγρασίας και 30 °C στις 58 ημέρες. Ο μεγαλύτερος ρυθμός μείωσης της ημιζωής, της τάξης του 18%, παρατηρήθηκε σε εδάφη με 16 έτη διαδοχικής εφαρμογής **atrazine**, 75% υγρασίας και 30 °C.

Η αποδόμηση του **pendimethalin** παρουσίασε εμφανώς μια θετική συσχέτιση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών του **atrazine** στο έδαφος, όπως επίσης και με την αύξηση της υγρασίας και της θερμοκρασίας. Η ημιζωή του **pendimethalin** στην παρούσα έρευνα κυμάνθηκε από 49 ως 84 ημέρες. Όπως το **trifluralin**, έτσι και το **pendimethalin** εμφάνισε μια διακύμανση των τιμών της ημιζωής, αλλά και μια θετική συσχέτιση τους, σύμφωνα με τη θερμοκρασία εδάφους, την υγρασία, αλλά και τα διαδοχικά έτη εφαρμογής **atrazine**. Συγκεκριμένα οι μετρήσεις έδειξαν ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η εδαφική υγρασία αλλά και τα έτη διαδοχικής εφαρμογής τόσο μειώνεται ο χρόνος ημιζωής. Έτσι σε εδάφη με 2 έτη διαδοχικής εφαρμογής, 25% υγρασίας και 15 °C η ημιζωή βρέθηκε στις 81 ημέρες, ενώ για 16

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

έτη, 75% υγρασίας και 30 °C η ημιζωή ήταν 49 ημέρες. Παρατηρήθηκε μια μείωση της τάξης του 39% (32 ημέρες).

Η ημιζωή του *pendimethalin*, ήταν μικρότερη από αυτή του trifluralin (49d-58d) και ο ρυθμός αποδόμησης του *pendimethalin*, ήταν εμφανώς πιο μεγάλος, από τον αντίστοιχο του trifluralin (22%-18%).

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το **atrazine**, εμφανίζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης, μετά από προηγούμενες εφαρμογές, με διαφορές που εμφανίζονται σημαντικές για τους 4 διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας. Για το **trifluralin** συγκρίνοντας τον χρόνο ημιζωής της βιβλιογραφίας, που κυμαίνεται από 25 έως και 201 ημέρες παρατηρήθηκε μια σημαντική μείωση των υπολειμμάτων του, η οποία επηρεάστηκε σημαντικά από τον αριθμό των διαδοχικών ετών εφαρμογής atrazine, αλλά και από τους 4 διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας, καθώς κυμάνθηκε από 58 έως 83 ημέρες. Τα συμπεράσματα αυτά είναι αντικρουόμενα με τα συμπεράσματα που πρόεκυψαν από τη μελέτη της Τσιλιγκαρίδου Μ. (2003), καθώς απέδειξε ότι η αυξημένη υπολειμματικότητα του trifluralin, δεν φάνηκε να επηρεάζεται από τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών. Η διαφορά αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στην ύπαρξη 4 συνδυασμών θερμοκρασίας και υγρασίας. Για το **pendimethalin**, συγκρίνοντας τον χρόνο ημιζωής της βιβλιογραφίας που κυμαίνεται γύρω στις 40 ημέρες, παρατηρήθηκε μια διακύμανση των τιμών της ημιζωής της μελέτης μας, αλλά και μια θετική συσχέτιση σύμφωνα με τη θερμοκρασία του εδάφους, την υγρασία αλλά και τα διαδοχικά έτη atrazine. Για το *pendimethalin*, μπορούμε να αποφανθούμε, όχι όμως με βεβαιότητα, ότι δεν παρουσίασε το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης καθώς οι ημέρες ημιζωής κυμάνθηκαν από 81 έως 49 ημέρες, καθώς απουσίαζε η παρουσία μάρτυρα, όπως άλλωστε και στο trifluralin.

#### ΠΕΡΙΛΗΨΗ

# ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ</b> .....	<b>3</b>
2.1.Υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος .....	3
2.1.1. Εδαφικοί παράγοντες.....	4
2.1.2. Κλιματικοί παράγοντες. ....	5
2.1.3. <i>Ιδιότητες ζιζανιοκτόνων.</i> ....	6
2.2. <i>Γενικές ιδιότητες ζιζανιοκτόνων μελέτης.</i> .....	7
<b>2.2.1.atrazine</b> .....	<b>7</b>
2.2.2. Τύχη και συμπεριφορά atrazine στο έδαφος.....	8
2.2.3.Αποδόμηση στο έδαφος.....	8
2.2.4.Θερμοκρασία αέρος .....	11
2.2.5. Υγρασία εδάφους.....	13
2.2.6. Υπολειμματικότητα του atrazine στο έδαφος.....	14
<b>2.3.1.trifluralin</b> .....	<b>15</b>
2.3.2. Τύχη και συμπεριφορά trifluralin στο έδαφος.....	16
2.3.2.1. Αποδόμηση στο έδαφος. ....	18
2.3.2.2. Θερμοκρασία αέρος. ....	20
2.3.2.3. Υγρασία εδάφους.....	21
2.3.3. Υπολειμματικότητα των trifluralin στο έδαφος. ....	22
<b>2.4.1 pendimethalin</b> .....	<b>23</b>
2.5.Επιταχυνόμενη αποδόμηση.....	25
2.5.1 Εισαγωγή.....	25
2.5.2. Ιστορικό προηγούμενων εφαρμογών .....	28
2.6.3. Αποδομηση Ζιζανιοκτόνων μελέτης .....	29
2.6.3.1.atrazine .....	29
2.6.3.2.trifluralin .....	30
2.6.3.3 pendimethalin .....	31



<b>3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ .....</b>	<b>32</b>
3.1 Γενικά .....	32
3.2 Δειγματοληψία εδάφους στον αγρό .....	34
3.3. Εφαρμογή ζιζανιοκτόνων .....	34
3.4 Συνθήκες πειράματος.....	35
3.5.Δειγματοληψια δειγμάτων εδάφους.....	35
3.6.Φυσικοχημικές ιδιότητες εδαφών.....	35
3.7 Αναλυτική μεθοδολογία .....	36
3.7.1 Χημικά αντιδραστήρια .....	36
3.7.2. Πρότυπα διαλύματα .....	37
3.7.3 Μέθοδος εκχύλισης.....	37
3.7.4 Χρωματογραφική ανάλυση.....	38
3.8. Προσδιορισμός της ημιζωής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.....	39
3.9. Στατιστική ανάλυση .....	40
<b>4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>41</b>
4.1. atrazine .....	41
4.2 trifluralin .....	46
4.3 pendimethalin.....	50
<b>5. Συμπεράσματα .....</b>	<b>55</b>
<b>6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....</b>	<b>58</b>
<b>Παράρτημα.....</b>	<b>64</b>

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σήμερα, η χρήση των ζιζανιοκτόνων κρίνεται αναγκαία στην ανάπτυξη της σύγχρονης γεωργίας καθώς τα ζιζάνια θεωρούνται από πολλούς ότι είναι ίσως ο σημαντικότερος εχθρός των καλλιεργειών. Σε αντίθεση με τους μύκητες και τα έντομα, τα ζιζάνια εμφανίζονται στο αγροοικοσύστημα κάθε χρόνο και ο ανεπαρκής έλεγχος τους, οδηγεί σε μειωμένη απόδοση και παραγωγή των καλλιεργειών. Για την αντιμετώπιση των ζιζανίων, έχει επικρατήσει η χρήση των ζιζανιοκτόνων, αφού είναι από τις πιο οικονομικές και αποτελεσματικές μεθόδους.

Η χρήση των ζιζανιοκτόνων μείωσε τις απαιτήσεις σε ανθρώπινη εργασία και συνέβαλε στην αύξηση της παραγωγικότητας των καλλιεργειών. Η χρήση των ζιζανιοκτόνων όμως είναι ενδεχόμενο να προκαλέσει και ανεπιθύμητες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Σε κάθε χρήση ενός οποιουδήποτε ζιζανιοκτόνου ένα ποσοστό (όλο στα ζιζανιοκτόνα εδάφους) από την εφαρμοζόμενη δόση θα φτάσει στο έδαφος. Μια σημαντική τύχη για την επακόλουθη συμπεριφορά του ζιζανιοκτόνου είναι ο χρόνος για τον οποίο τα υπολείμματα του παραμένουν και είναι βιολογικά ενεργά στο έδαφος. Το χρονικό διάστημα που ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει ενεργό στο έδαφος ονομάζεται διάρκεια ζωής ή υπολειμματικότητα. Αυτό είναι ιδιαίτερα πιο σημαντικό για ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται στο έδαφος, τα οποία θα πρέπει να παραμείνουν ενεργά στο έδαφος για όσο χρονικό διάστημα χρειάζεται να ελέγχουν τα ζιζάνια. Ενώ αυτό είναι επιθυμητό για το χημικό έλεγχο των ζιζανίων κατά την διάρκεια της περιόδου που εφαρμόστηκαν δεν είναι επιθυμητό να παραμένουν και να επηρεάζουν τις καλλιέργειες που θα ακολουθήσουν.

Οποιοσδήποτε παράγοντας επηρεάζει την διάσπαση ή την απομάκρυνση επηρεάζει και την παραμονή ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος.

Πολλά ζιζανιοκτόνα παραμένουν στο έδαφος περισσότερο από όσο διαρκεί η καλλιεργητική περίοδος και είναι ενδεχόμενο να ζημιώσουν ευαίσθητες

καλλιέργειες που ακολουθούν την ίδια ή την επόμενη χρόνια. Συχνά αναφέρονται ζημιές μεταξύ διάφορων ευαίσθητων καλλιεργειών από υπολείμματα ζιζανιοκτόνων που παραμένουν στο έδαφος από την προηγούμενη καλλιέργεια. Η παραμονή των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι μια σύνθετη αλληλεπίδραση μεταξύ των ιδιοτήτων των ζιζανιοκτόνων, των ιδιοτήτων του εδάφους και των κλιματικών συνθηκών. Έτσι, για να προσδιοριστούν τα ασφαλή διαστήματα επανασποράς μιας καλλιέργειας για κάποιο συγκεκριμένο ζιζανιοκτόνο, θα πρέπει να διερευνηθούν η δόση εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου, οι ιδιότητες του εδάφους και οι κλιματικές συνθήκες της περιοχής.

Σκοπός της εργασίας και μεταπτυχιακής διατριβής, ήταν να μελετηθεί η επίδραση της διαδοχικής χρήσης του ζιζανιοκτόνου atrazine, στον ρυθμό αποδόμησης των υπολειμμάτων και την ημιζωή των ζιζανιοκτόνων: *trifluralin* (trifluralin 48C), *pendimethalin* (stomp 330E), *atrazine* (atrazine 14.4 SC) και πως επιδρούν σε αυτά δυο διαφορετικές θερμοκρασίες εδάφους (15°C & 30°C) και δυο υγρασίες 25% και 75% της υδατοικανότητας.

## 2.ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

### 2.1. Υπολειμματικότητα ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.

Η υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων, είναι το χρονικό διάστημα που ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει στο έδαφος, αδιάσπαστο και βιολογικά ενεργό. Παρουσιάζει μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον αλλά και γεωργικό, αφού τα ζιζανιοκτόνα έχουν ως σκοπό εφαρμογής τον έλεγχο των φυτικών εχθρών των καλλιεργειών κατά την εποχή εφαρμογής, ενώ η επιπλέον χρονική περίοδος, μετά τον έλεγχο των ζιζανίων που παραμένει το ζιζανιοκτόνο στο έδαφος είναι ανεπιθύμητη, εξαιτίας των ζημιών που μπορεί να προκαλέσει στην επόμενη καλλιέργεια. Μεγάλη παραμονή ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος μπορεί επίσης να προκαλέσει:

- Ανεπιθύμητες συγκεντρώσεις του ζιζανιοκτόνου, στα γεωργικά προϊόντα, πάνω από τα επιτρεπόμενα MRL
- Ζημιά στους μικροοργανισμούς του εδάφους και μείωση της γονιμότητας.
- Συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, με απώτερες συνέπειες, υψηλή συγκέντρωση σε υπόγεια νερά, λόγω του φαινομένου της έκπλυσης.

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

Οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν και καθορίζουν το χρονικό διάστημα παραμονής (υπολειμματικότητα) ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος ανήκουν σε τρεις κατηγορίες, **τους εδαφικούς, τους κλιματολογικούς** και **τις ιδιότητες των ζιζανιοκτόνων** που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους (Walker, 1987).

### 2.1.1. Εδαφικοί παράγοντες

Οι σπουδαιότεροι εδαφικοί παράγοντες που επηρεάζουν την παραμονή των ζιζανιοκτόνων είναι, οι φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους και η μικροβιακή δραστηριότητα.

Η σύσταση του εδάφους είναι ένας φυσικός παράγοντας και προσδιορίζεται από την σχετική ποσότητα της άμμου, της ιλύς και της αργίλου που υπάρχουν στο έδαφος όπως και από την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Η σύσταση του εδάφους επηρεάζει την δράση των ζιζανιοκτόνων και την παραμονή τους διαμέσου της προσρόφησης, της έκπλυσης και της πτητικότητας. Γενικά, σε εδάφη με υψηλό ποσοστό σε άργιλο και οργανική ουσία, ή και τα δυο, αυξάνεται η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων στα κολλοειδή του εδάφους και μειώνονται οι απώλειες του ζιζανιοκτόνου διαμέσου της έκπλυσης και της εξάτμισης. Η προσρόφηση έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της απορρόφησης των ζιζανιοκτόνων από τα φυτά και της ζιζανιοκτόνου δράσης. Γενικά, μέσης ή λεπτής σύστασης εδάφη με περιεκτικότητα σε οργανική ουσία περισσότερο από 3% έχουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα να δεσμεύουν ή συγκρατούν τα ζιζανιοκτόνα (Harper, 1994). Η αυξημένη προσρόφηση έχει σαν αποτέλεσμα την μακρά παραμονή ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, αυξάνοντας τη πιθανότητα να επηρεαστεί η ανάπτυξη μιας ευαίσθητης καλλιέργειας που θα ακολουθήσει. Κάτω από ορισμένες συνθήκες, ωστόσο παραμονή των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων στην επόμενη καλλιεργητική περίοδο μπορεί να συμβεί σε οποιοδήποτε τύπο εδάφους (Curran, 2001).

Το pH του εδάφους είναι μια χημική ιδιότητα που επηρεάζει την υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος ειδικά των Τριαζινών και των Σουλφονουλουριών. Η χημική και η μικροβιακή διάσπαση, δυο από τους μηχανισμούς διάσπασης-μεταβολισμού των ζιζανιοκτόνων επηρεάζονται από το

pH το εδάφους. Ο ρυθμός της χημικής διάσπασης των Τριαζινών και των Σουλφονυλουριών επιβραδύνεται σε υψηλό εδαφικό pH (Walker, 1987).

Η αποσύνθεση από τους μικροοργανισμούς του εδάφους πιθανόν είναι ο πιο σημαντικό μηχανισμός διάσπασης ορισμένων ζιζανιοκτόνων. Το είδος των μικροοργανισμών (μύκητες, βακτηρία, πρωτόζωα) και το μέγεθος του πληθυσμού τους καθορίζουν το ρυθμό διάσπασης των ζιζανιοκτόνων αυτών. Οι μικροοργανισμοί απαιτούν συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες για άριστη ανάπτυξη και διάσπαση οποιουδήποτε ζιζανιοκτόνου. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την μικροβιακή δράση είναι η υγρασία, η θερμοκρασία, το pH, το οξυγόνο και τα ανόργανα θρεπτικά στοιχεία. Συνήθως σε ένα θερμό, καλά αεριζόμενο γόνιμο έδαφος με pH κοντά στο ουδέτερο ευνοείται η μικροβιακή ανάπτυξη και κατά συνέπεια η διάσπαση των ζιζανιοκτόνων (Curran, 2001).

### **2.1.2. Κλιματικοί παράγοντες**

Οι κυριότερες κλιματικές μεταβλητές που επηρεάζουν την διάσπαση των ζιζανιοκτόνων είναι η *υγρασία*, η *θερμοκρασία* και η *ακτινοβολία*. Ο ρυθμός διάσπασης των ζιζανιοκτόνων γενικά αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία και η εδαφική υγρασία διότι ο ρυθμός της χημικής και της μικροβιακής αποσύνθεσης αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και επίπεδα υγρασίας. Ψυχρές και ξηρικές συνθήκες μειώνουν την διάσπαση των ζιζανιοκτόνων. Τα προβλήματα μεταφοράς ζιζανιοκτόνων από μια χρόνια στην επόμενη είναι πάντοτε μεγαλύτερα σε χρονιές μετά από ξηρασία. Εάν ο χειμώνας του προηγούμενου έτους είναι υγρός και ήπιος και ακολουθείτε από ένα υγρό καλοκαίρι μειώνεται η πιθανότητα για μεγάλη παραμονή των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων (Walker, 1987).

Η ηλιοφάνεια είναι μερικές φορές σημαντικός παράγοντας στην διάσπαση των ζιζανιοκτόνων. Η φωτοαποδόμηση ή φωτοαποσύνθεση η οποία προκαλείται από την ηλιακή ακτινοβολία έχει αναφερθεί για πολλά ζιζανιοκτόνα κυρίως σε υγρά

διαλύματα ή σε φυλλική επιφάνεια. Όμως, για τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται στο έδαφος, οι απώλειες είναι μικρές. Μεταξύ των πτητικών και φωτοδιασπόμενων ζιζανιοκτόνων ανήκουν και οι Δινιτροανιλίνες, που περιλαμβάνουν το trifluralin, όπου οι απώλειες που παρουσιάζουν είναι μεγάλες, ιδίως εάν παραμείνουν στην επιφάνεια του εδάφους για μια παρατεταμένη περίοδο χωρίς ενσωμάτωση. Η ευαισθησία στην ηλιακή ακτινοβολία και οι απώλειες λόγω πτητικότητας, αποτελούν τους κύριους λόγους για την ενσωμάτωση των περισσότερων Δινιτροανιλινών κατά την εφαρμογή τους (Weber, 1990).

### 2.1.3. Ιδιότητες ζιζανιοκτόνων

Σημαντικό ρόλο στην παραμονή των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος παίζουν και οι *φυσικές* και *χημικές* του ιδιότητες, ο *τύπος του σκευάσματος* και η *δόση εφαρμογής* τους. Στις ιδιότητες αυτές περιλαμβάνονται η υδατοδιαλυτότητα, η πίεση ατμών και η ευαισθησία του μορίου σε χημική ή μικροβιακή διάσπαση.

Η υδατοδιαλυτότητα παίζει σημαντικό ρόλο στην συγκράτηση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος και κυρίως στο βαθμό έκπλυσης που μπορεί να συμβεί. Γενικά, τα ζιζανιοκτόνα που είναι λιγότερο διαλυτά συγκρατώνται ισχυρότερα στο έδαφος από τα εδαφικά κολλοειδή, και εμφανίζουν λιγότερες πιθανότητες να εκπλυθούν. Η πίεση ατμών καθορίζει την πτητικότητα του ζιζανιοκτόνου. Τα πτητικά ζιζανιοκτόνα μπορούν εύκολα να διαφύγουν στην ατμόσφαιρα με την μορφή ατμών κυρίως σε υψηλές θερμοκρασίες, για αυτό συνιστάται η ενσωμάτωση τους έτσι ώστε να αποφεύγονται οι απώλειες. Η μικροβιακή και η χημική διάσπαση συσχετίζεται με τη χημική δομή του ζιζανιοκτόνου. Ορισμένα ζιζανιοκτόνα αποδομούνται ταχύτατα από τους μικροοργανισμούς του εδάφους, ενώ άλλα είναι περισσότερο επιρρεπή στις χημικές αντιδράσεις. Η μορφή του σκευάσματος συνδέεται με την διάρκεια παραμονής όχι όμως απαραίτητα με την φυτοτοξική υπολειμματικότητα (Λόλας, 2007). Η μεγάλη δόση εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων

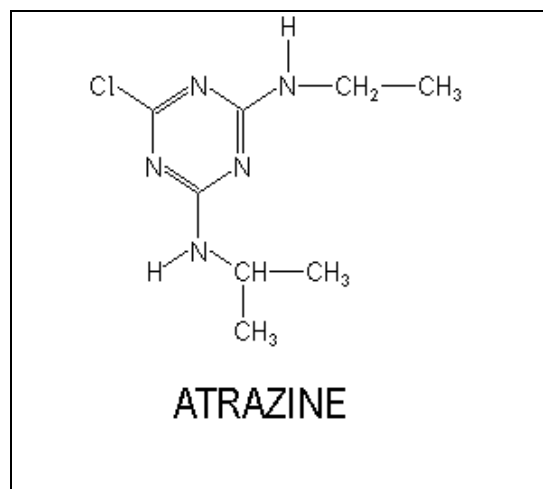
αυξάνει συνήθως και την υπολειμματική διάρκεια ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος μειώνοντας τον αριθμό των μικροοργανισμών που τα αποσυνθέτουν.

Η παρούσα μελέτη ασχολήθηκε με τρία ζιζανιοκτόνα, το atrazine, το pendimethalin και το trifluralin και για το καθένα από αυτά παρουσιάζεται στην συνέχεια εκτεταμένη ανασκόπηση της σχετικής βιβλιογραφίας.

## 2.2. Γενικές ιδιότητες ζιζανιοκτόνων μελέτης.

### 2.2.1 atrazine

Η χημική οικογένεια των s-τριαζίνων περιλαμβάνει ένα μεγάλο αριθμό από ζιζανιοκτόνα με ευρεία χρήση στη γεωργική πρακτική για προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό έλεγχο ζιζανίων. Το ζιζανιοκτόνο *atrazine*, η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη Τριαζίνη, χρησιμοποιήθηκε παγκόσμια σε μεγάλη κλίμακα από την δεκαετία του 1960, αλλά μετά το 1990 η χρήση της άρχισε να περιορίζεται λόγω κυρίως της σχετικά μεγάλης παραμονής της στο περιβάλλον. (Konda and Pásztor, 2001).



Σχήμα 1. Χημικός τύπος του atrazine



Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται ο χημικός τύπος του atrazine. Οι Τριαζίνες είναι μια ομάδα ζιζανιοκτόνων που ανιχνεύονται συχνά τόσο σε εδάφη, όσο σε υπόγεια και επιφανειακά νερά. Θεωρούνται από τις σημαντικότερες απειλές για το περιβάλλον, γι' αυτό και έχουν γίνει πολλές μελέτες για τα διάφορα μέλη αυτής της ομάδας, ώστε να διευκρινιστεί η συμπεριφορά τους στο έδαφος και στο περιβάλλον γενικότερα.

Το atrazine ανιχνεύεται συχνότερα σε σχέση με τις υπόλοιπες Τριαζίνες και γι' αυτό αποτελεί το σημαντικότερο κίνδυνο για τη ρύπανση του περιβάλλοντος.

Το ζιζανιοκτόνο atrazine είναι γνωστό με διάφορα εμπορικά ονόματα στην Ελλάδα: Ατραζίνη, Atrazol, Cornazine, Sanazin, Ατραχλώρ, Atrin, Atrazine-Agan, Γκεζαπρίμ, (Αγρότυπος, Γεωργικά φάρμακα, 1994).

### **2.2.2. Τύχη και συμπεριφορά atrazine στο έδαφος.**

Η διάρκεια ζωής ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες. Σπουδαιότεροι από αυτούς είναι οι ιδιότητες του εδάφους, η δόση εφαρμογής, η ημερομηνία εφαρμογής και οι περιβαλλοντικές συνθήκες. Η διάρκεια ζωής των ζιζανιοκτόνων των τριαζινών αυξάνεται σημαντικά όταν το εδαφικό pH είναι μεγαλύτερο από 7. Οι ζημιές από αυτά τα ζιζανιοκτόνα σχετίζονται στενά με τις διαφοροποιήσεις των τιμών του pH ακόμη και στον ίδιο αγρό. Όσο αργότερα εφαρμόζεται ένα ζιζανιοκτόνο κατά την διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου τόσο αυξάνεται το ενδεχόμενο για ζημιές από τα υπολείμματα που παραμένουν στο χωράφι.

### **2.2.3 Αποδόμηση στο έδαφος.**

Η χημική υδρόλυση και η διάσπαση από μικροοργανισμούς ευθύνονται για το μεγαλύτερο ποσοστό της αποδόμησης του atrazine στο έδαφος. Η υδρόλυση είναι ταχεία σε όξινα περιβάλλοντα και βραδύτερη σε εδαφη με ουδέτερες τιμές pH

(Graebing *et al.*, 2003). Η αύξηση της οργανικής ουσίας αυξάνει επίσης το ρυθμό της υδρόλυσης (Armstrong and Chesters, 1968).

Το atrazine διασπάται αρχικά σε desethylatrazine και desisopropylatrazine ή hydroxyatrazine μέσω διαφορετικών αντιδράσεων. Ο χούμος του εδάφους και τα ανόργανα στοιχεία της αργίλου μπορούν να καταλύσουν την χημική υδρόλυση του atrazine και το σχηματισμό του hydroxyatrazine. Διάφοροι μικροοργανισμοί μεταβολίζουν το atrazine σε desethylatrazine και desisopropylatrazine. Οι Benki και Khan (1986) ανέφεραν ότι ένα γένος του βακτηρίου *Pseudomonas putina* αποχλωριώνει υδρολυτικά το atrazine και παράγεται hydroxyatrazine. Σε πειράματα που έγιναν σε ελεγχόμενες συνθήκες σε τρεις τύπους εδάφους υπολογίστηκε η παραμονή του atrazine και ο σχηματισμός των παραγώγων με βιοτικό και αβιοτικό τρόπο (Qiao, *et al.*, 1996). Η παραμονή των υπολειμμάτων του atrazine στο έδαφος μετρήθηκε με τον υπολογισμό της ημιζωής. Οι ερευνητές βρήκαν ότι όταν η θερμοκρασία του εδάφους αυξήθηκε από τους 10 °C στους 25 °C ο μέσος όρος της ημιζωής του atrazine και στα τρία εδάφη μειώθηκε από 103 στις 29 ημέρες. Αυτό δείχνει ότι στις υψηλότερες θερμοκρασίες το atrazine διασπάται 3 με 4 φορές γρηγορότερα. Αλλά ο ρυθμός διάσπασης στα διάφορα εδάφη διέφερε σημαντικά. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι η μικροβιακή διάσπαση παίζει σημαντικό ρόλο στα αλκαλικά εδάφη, όπου βρέθηκε μικρή ποσότητα hydroxyatrazine (HOA), και η χημική υδρόλυση παίζει σημαντικό ρόλο στα όξινα εδάφη, όπου το κύριο προϊόν της διάσπασης ήταν το HOA. Έτσι στο αλκαλικό έδαφος η αποστείρωση του εδάφους αύξησε σημαντικά την ημιζωή του atrazine στη χαμηλότερη θερμοκρασία, ενώ στην υψηλότερη θερμοκρασία η ημιζωή του atrazine ήταν σημαντικά μικρότερη. Αυτό οφείλεται στο ότι σε υψηλότερη θερμοκρασία σε αποστειρωμένο έδαφος ο μικροβιακός πληθυσμός μπορεί να επανέλθει πιο γρήγορα. Αντίθετα στα όξινα εδάφη η ημιζωή ήταν παρόμοια και σε αποστειρωμένα και σε μη αποστειρωμένα εδάφη (Qiao, *et al.*, 1996).

Σε πειράματα αγρού που έγιναν στην Ισπανία σε οπωρώνα (Redondo *et al.*, 1997) παρατηρήθηκε ότι τα υπολείμματα του atrazine μειωνόταν γρήγορα κατά την διάρκεια των πρώτων 15 έως 20 ημερών από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου αυτού. Το atrazine ήταν πιο κινητικό στο έδαφος σε σχέση με το simazine, εξαιτίας της πιο μεγάλης του διαλυτότητας στο νερό. Η καμπύλη παραμονής του atrazine εμφάνισε δυο μορφές γρήγορη υποβάθμιση των επιπέδων των υπολειμμάτων, στην αρχή της περιόδου, ενώ στην συνέχεια εμφάνισε πιο βραδεία διάσπαση. Η διάρκεια της ημιζωής υπολογίστηκε από το πρώτο μέρος της καμπύλης που ακολουθούσε ικανοποιητικά κινητική εξίσωση πρώτου βαθμού και προσδιορίστηκε σε 11 ημέρες. Ο μέσος όρος ημιζωής σε συνθήκες αγρού που αναφέρεται για το atrazine είναι 60 ημέρες. Όμως, η παραμονή του αυξάνεται σε εδάφη με υψηλά pH αλλά και κάτω από ψυχρές και ξηρές εδαφικές συνθήκες (WSSA, Herbicide Handbook, 2002). Έτσι, έχουν αναφερθεί διάφορες τιμές για την ημιζωή του atrazine σε συνθήκες αγρού και σε διαφορετικές περιοχές. Σε πειράματα αγρού που έγιναν από τον Dinelli *et al.*, (2000) στην Ιταλία για τρία χρόνια σε ένα αμμοπηλώδες έδαφος που καλλιεργήθηκε με καλαμπόκι, ο μέσος όρος της ημιζωής που υπολογίστηκε για το atrazine ήταν 36 ημέρες. Τα υπολείμματα του atrazine που παρέμειναν μετά από 140 ημέρες από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου ήταν το 10% της αρχικής δόσης. Σε μετρήσεις αγρού στη Βόρεια Ιταλία (Carpi *et al.*, 1993) σε τρεις διαφορετικές περιοχές η ημιζωή που μετρήθηκε για το atrazine ήταν από 9,2 έως 17,7 ημέρες ενώ μετά από 194 ημέρες από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου τα υπολείμματα που παρέμειναν ήταν 1,4 έως 1,8% της αρχικής δόσης.

Σε έρευνες στο εργαστήριο η ημιζωή εκτιμήθηκε σε 37 ημέρες. Ενώ σε έδαφος που είχε δεχθεί εφαρμογές atrazine για 12 συνεχή χρόνια εμφάνισε 2 φορές μικρότερη ημιζωή (Jenks *et al.*, 1998). Η ημιζωή που υπολόγισαν οι Isense και Sadeghi (1991) σε σχέση με της κατεργασία του εδάφους κυμαίνονταν από 26 έως 35 ημέρες. Οι Walker και Welch (1991) δεν παρατήρησαν διαφορά στον ρυθμό

διάσπασης σε σχέση με έδαφος που είχε δεχτεί πριν εφαρμογή με *atrazine*. Σε αντίθεση, οι Assaf and Turco (1994) απομόνωσαν μικροοργανισμούς ικανούς να επιταχύνουν την διάσπαση του *atrazine* από έδαφος που για 18 χρόνια καλλιεργούνταν με καλαμπόκι. Οι ερευνητές παρατήρησαν αυξημένο ρυθμό διάσπασης του *atrazine* όταν εμβολίαζαν το χώμα με τους μικροοργανισμούς που είχαν απομονώσει.

Σε έρευνα που έγινε στην Ισπανία σε δυο μεγάλες περιοχές όπου καλλιεργείται καλαμπόκι, μελετήθηκε η υπολειμματικότητα *atrazine* σε σχέση με το χρόνο. Πάρθηκαν δείγματα από 50 τυχαίους αγρούς, για 10 μήνες μετά την εφαρμογή του *atrazine*. Σε περισσότερο από το 70% των αγρών τα υπολείμματα ήταν χαμηλότερα από 0,05 mg/kg, ενώ στο 20% των αγρών τα υπολείμματα ήταν σε επίπεδα υψηλότερα από 0,1 mg/kg. Αυτά τα επίπεδα των υπολειμμάτων μπορεί να είναι φυτοτοξικά για ευαίσθητες καλλιέργειες που χρησιμοποιούνται στην αμειψισπορά με το καλαμπόκι. Τα επίπεδα των υπολειμμάτων έδειξαν θετική συσχέτιση με το εδαφικό pH και το ποσοστό της αργίλου στο έδαφος (Obrador *et al.*, 1991).

Το *atrazine* είναι μετρία έως υψηλά μετακινούμενο σε εδάφη με χαμηλό ποσοστό αργίλου ή οργανικής ουσίας. Επειδή, σε αυτά τα εδάφη δεν προσροφάται ισχυρά στα κολλοειδή του εδάφους και η ημιζωή του κυμαίνεται από μέτρια έως υψηλή υπάρχει σημαντικό ενδεχόμενο να ρυπάνει τα υπόγεια νερά, παρόλη τη μέτρια διαλυτότητα του στο νερό (Graebing *et al.*, 2003.).

#### **2.2.4. Θερμοκρασία αέρος.**

Από πολλούς ερευνητές αναφέρεται ότι η επίδραση της θερμοκρασίας στην παραμονή των υπολειμμάτων του *atrazine* στο έδαφος είναι πολύ σημαντική. Σε έρευνες που πραγματοποιήθηκαν σε ελεγχόμενες συνθήκες εργαστηρίου από τους Rocha και Walker (1995) σε εδάφη από διάφορες περιοχές της Ισπανίας

παρατήθηκε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας μείωνε την παραμονή του atrazine στο έδαφος. Η ημιζωή που υπολογίστηκε στους 10°C ήταν 65 ημέρες και μειώθηκε σε 25 ημέρες με την αύξηση της θερμοκρασίας στους 30°C. Η επίδραση της θερμοκρασίας στην αποδόμηση του atrazine ήταν μεγαλύτερη στα αμμώδη σε σχέση με τα αργιλώδη εδάφη. Συμπερασματικά, οι ερευνητές ανέφεραν ότι η μείωση της θερμοκρασίας κατά 10 °C μπορεί να αυξήσει την ημιζωή δυο με τρεις φορές. Σε παρόμοια πειράματα από τους Dinelli *et al.*, (2000) που έγιναν σε εργαστηριακές συνθήκες βρέθηκε ότι σε εύρος θερμοκρασίας από 5°C έως 35°C και υγρασία 100% της υδατοϊκανότητας του εδάφους η ημιζωή κυμάνθηκε από 407 έως 23 ημέρες. Οι ίδιοι ερευνητές ανέφεραν επίσης, ότι από τους 5°C έως τους 15°C μεγάλη επίδραση είχε η θερμοκρασία ενώ από τους 15°C έως τους 35°C μεγαλύτερη επίδραση είχε η υγρασία του εδάφους. Με την βοήθεια ενός μαθηματικού μοντέλου υπολόγισαν ότι η παραμονή των υπολειμμάτων του atrazine σε θερμοκρασία μικρότερη από τους 10 °C ανεξαρτήτως της υγρασίας, ήταν μεγαλύτερη από 30 ημέρες ενώ σε θερμοκρασίες υψηλότερες από τους 28°C και υγρασία πάνω από το 40% της υδατοϊκανότητας του εδάφους η ημιζωή του atrazine ήταν μικρότερη από 30 ημέρες. Σε ερευνά που έγινε στην Βραζιλία (Laabs *et al.*, 2000) σε τροπική περιοχή η ημιζωή που μετρήθηκε για το atrazine ήταν 6,3 ημέρες. Η γρήγορη μείωση των υπολειμμάτων σε τροπικά κλίματα σε σχέση με τα εύκρατα αποδόθηκε στην αυξημένη χημική και μικροβιακή διάσπαση εξαιτίας της υψηλότερης θερμοκρασίας εδάφους. Έχει αναφερθεί (Walker, 1987), ότι σε περιοχές της νότιας Ευρώπης η αποδόμηση το χειμώνα είναι τέσσερις με πέντε φορές πιο αργή σε σχέση με το καλοκαίρι ενώ την άνοιξη και το φθινόπωρο επικρατεί μια ενδιάμεση κατάσταση. Ενώ σε περιοχές που επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες για αρκετούς μήνες όπως στον Καναδά, δεν παρατηρείται αποδόμηση κατά την διάρκεια του χειμώνα αλλά μόνο το καλοκαίρι (Walker, 1987).

### **2.2.5 Υγρασία εδάφους.**

Όπως και με τη θερμοκρασία έτσι πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για να μελετήσουν την επίδραση της εδαφικής υγρασίας στη παραμονή των Τριαζινών στο έδαφος. Ο Walker (1987) αναφέρει ότι η σχέση μεταξύ των επιπέδων της εδαφικής υγρασίας και της διάσπασης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι πιο πολύπλοκη συγκριτικά με την επίδραση της θερμοκρασίας. Σε εργαστηριακές συνθήκες υπολογίστηκε η επίδραση της εδαφικής υγρασίας στην παραμονή του atrazine σε εδάφη από διάφορες περιοχές της Ισπανίας. Η αύξηση της υγρασίας από 20% σε 60% της υδατοϊκανότητας του εδάφους, σε σταθερή θερμοκρασία 10 °C, μείωσε την ημιζωή του atrazine από 70 σε 58 ημέρες (Rocha and Walker, 1997).

Σε παρόμοια πειράματα που έγιναν στον Καναδά από τους Torpp *et al.*, (1994) βρήκαν ότι σε εδαφική υγρασία 50 % της υδατοϊκανότητας του εδάφους, σε ένα αργιλοπηλώδες έδαφος και σε δυο θερμοκρασίες 25°C και 35°C, ο ρυθμός αποδόμησης του atrazine ήταν μικρότερος σε σχέση με εδαφική υγρασία 70% και 100% της υδατοϊκανότητας του εδάφους.

Ο Ράπτης (2004) αναφέρει ότι η υψηλότερη θερμοκρασία σε συνδυασμό την μεγάλη υγρασία εδάφους (75% της υδατοικανότητας) έδειξαν γρηγορότερο ρυθμό μείωσης των υπολειμμάτων atrazine σε σχέση με την χαμηλότερη θερμοκρασία και την υγρασία του εδάφους.

### **2.2.6 Υπολειμματικότητα atrazine στο έδαφος.**

Το ενδεχόμενο για ζημίες από υπολείμματα που παραμένουν στο έδαφος στις καλλιέργειες που θα ακολουθήσουν δεν εξαρτάται μόνο από την ποσότητα του ζιζανιοκτόνου που υπάρχει στο έδαφος αλλά και από την ευαισθησία των καλλιεργειών που ακολουθούν και τις συνθήκες ανάπτυξης της καλλιέργειας κυρίως στην αρχή της περιόδου. Εξαιτίας της αλληλεπίδρασης αυτών των παραγόντων είναι δύσκολο να προβλεφθεί με ακρίβεια η πιθανότητα να συμβεί ζημία σε ένα συγκεκριμένο χωράφι. Ο παραγωγός μπορεί να ελαττώσει την πιθανότητα για

προβλήματα στο χωράφι, ή την υποψία να έχει προβλήματα μεταφοράς, εάν ελαττώσει τις άλλες καταπονήσεις οι οποίες αδυνατίζουν την καλλιέργεια κατά την εγκατάσταση της. Παράδειγμα, εφαρμόζοντας καλλιεργητικές τεχνικές όπως, αποφεύγοντας την πολύ πρώιμη σπορά, επιλέγοντας υβρίδια ή ποικιλίες με καλή ζωτικότητα στην αρχή της περιόδου, και επιλέγοντας ζιζανιοκτόνα με ασφαλή περιθώρια μεταφοράς των ζιζανιοκτόνων.

Σοβαρές ζημίες από υπολείμματα *atrazine* παρατηρήθηκαν στο Καναδά μεταξύ των ετών 1962-1966 κυρίως σε καλλιέργεια ζαχαρότευτλων που είχαν σαν αποτέλεσμα την μείωση την παραγωγής ή ακόμη και την καταστροφή της καλλιέργειας (Frank, 1966). Σε έδαφος που έγινε εφαρμογή *atrazine* και *alachlor*, πάρθηκαν εδαφικά δείγματα στις 15, 30, 60, 90 και 120 μέρες μετά την εφαρμογή. Στα δείγματα εδάφους σπάρθηκαν 10 σπόροι ελαιοκράμβη (*Brassica napus*). Παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στο φύτρωμα και στην ανάπτυξη των φυτών μέχρι και 90 ημέρες μετά την εφαρμογή ενώ μετά από 90 ημέρες δεν παρατηρήθηκαν αρνητικές επιπτώσεις στην καλλιέργεια (Oliveira, 2001).

Σε έρευνα αγρού που πραγματοποιήθηκε από τον Frank, (1983) βρέθηκε ότι 12 ευαίσθητες καλλιέργειες μπορούν να ανεχτούν υπολείμματα *atrazine* 0,1 mg/kg. Όπου τα υπολείμματα ξεπερνούσαν τα 0,1 mg/kg η σοβαρότητα της ζημίας εξαρτιόνταν από την συγκέντρωση των υπολειμμάτων, τον τύπο εδάφους, το είδος της καλλιέργειας και τις κλιματικές συνθήκες. Ορατές ζημίες παρατηρήθηκαν στα σιτηρά (κριθάρι, βρώμη και σιτάρι) στα ψυχανθή (μηδική, φασολιά και σόγια) και στα σολανώδη (πιπεριές, καπνός και τομάτα) που αναπτύσσονταν σε εδάφη με συγκέντρωση από 0,1 έως 0,3 mg/kg. Μόνο η πατάτα έδειξε να ανέχεται αυτά τα επίπεδα υπολειμμάτων, αλλά σε συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων μεγαλύτερες από 0,3 mg/kg και αυτή ζημιώνονταν. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0,3 mg/kg και στις 12 ευαίσθητες καλλιέργειες παρατηρήθηκε νέκρωση των φυτών. Το ζιζάνιο

*Salvia reflexa* ελέγχθηκε (85-100%) μόνο όταν τα διαθέσιμα υπολείμματα του atrazine ήταν μεγαλύτερα από 0,1 mg/kg (Walker, *et al.*, 1997).

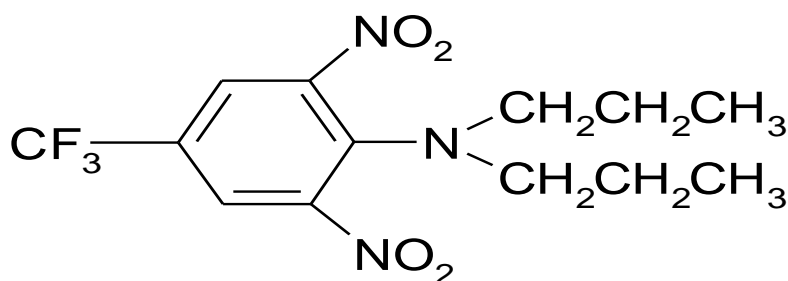
Σε πειράματα αγρού που έγιναν στην Αυστραλία σε ένα αλκαλικό έδαφος, η ημιζωή του atrazine υπολογίστηκε σε 62 ημέρες με την μέθοδο της βιοδοκιμής. Μετά από ένα χρόνο από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου το atrazine είχε αποδομηθεί σε όλα τα βάθη εκτός από το βάθος 10-20 cm όπου παρέμειναν επίπεδα υπολειμμάτων ίσα με 2,7% της εφαρμοζόμενης δόσης που αντιστοιχούσαν σε συγκέντρωση υπολειμμάτων 0,02 mg/kg στο έδαφος. Τα επίπεδα αυτά των υπολειμμάτων ήταν αρκετά χαμηλότερα από τα επίπεδα που αναφέρονται ότι μπορεί να προκαλέσουν ζημία σε ευαίσθητες καλλιέργειες που θα ακολουθήσουν στο χωράφι. Σε πειράματα θερμοκηπίου μελετήθηκε η σχέση υπολειμμάτων του atrazine και θνησιμότητας των σπορόφυτων, 75 ποικιλιών του χειμερινού σιταριού (*T. aestivum*). Το atrazine σε επίπεδο υπολειμμάτων 0,15 mg/kg στο εδάφος προκαλούσε νέκρωση των φυτών του σιταριού (Bacon *et al.*, 1986). Στον αγρό παρατηρήθηκε φυτοτοξικότητα σε καλλιέργειες, τριφυλλίου (*M. sativa*), κριθαριού (*H. vulgare*) και χειμερινού σιταριού (*T. aestivum*) όταν τα υπολείμματα του atrazine ήταν 0,11-0,33, 0,17-0,43, 0,17-0,31 mg/kg, αντίστοιχα (Frank *et al.*, 1983). Τα αποτελέσματα από αυτό το πείραμα έδειξαν ότι σε ελαφριάς σύνθεσης, ισχυρά αλκαλικά εδάφη και κάτω από τις κλιματικές συνθήκες της περιοχής η ανοιξιάτικη εφαρμογή του atrazine είναι απίθανο να δημιουργήσει ζημία σε αυτές της καλλιέργειες κατά την επόμενη καλλιεργητική περίοδο (Stork, 1997).

### 2.3.1 trifluralin

Το trifluralin ανήκει στην χημική οικογένεια των Δινιτροανιλινών. Είναι εκλεκτικό, προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο, που εφαρμόζεται στο έδαφος για τον έλεγχο πολλών ετήσιων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων. Χρησιμοποιείται σε πολλές καλλιέργειες, κυρίως στο βαμβάκι, αραχίδα, ηλίανθο, κουνουπίδι, λάχανο,



φασόλια, μπάμια, και σε μεγάλο αριθμό δενδροκομικών καλλιεργειών. Ο χημικός τύπος του *trifluralin* παρουσιάζεται στο σχήμα 3..



**trifluralin (Treflan)**

Σχήμα 2. Χημικός τύπος του *trifluralin*

### 2.3.2 Τύχη και συμπεριφορά του *trifluralin* στο έδαφος.

#### α) Διαδικασίες αποδόμησης

Το *trifluralin* μπορεί να διασπαστεί στο έδαφος με υδρόλυση, φωτοδιάσπαση και χημική ή βιολογική διάσπαση.

Η υδρόλυση δεν είναι σημαντικός τρόπος διάσπασης αυτών των ζιζανιοκτόνων αφού είναι υδρολυτικά σταθερά σε τιμές του pH από 3 έως 9 (Grover *et al.*,1997).

Η φωτοδιάσπαση παίζει σημαντικό ρόλο στην αποδόμηση του *trifluralin*. Έχει παρατηρηθεί μείωση της βιοδιαθεσιμότητας σε εδάφη που ψεκάστηκαν με *trifluralin* όταν εκτέθηκαν στην ηλιακή ακτινοβολία για αρκετές ώρες. Αυτή η μείωση αποδόθηκε στην αστάθεια των ενώσεων στην ηλιακή ακτινοβολία και λόγω των απωλειών από εξάτμιση (Prost *et al.*,1975; Helling, 1976.)

Η βιολογική-χημική διάσπαση είναι ο κυρίως τρόπος διάσπασης των Δινιτροανιλινών στο έδαφος. Έχουν αναγνωρισθεί πολλοί μικροοργανισμοί που έχουν την ικανότητα να αδρανοποιούν και να μεταβολίζουν τις Δινιτροανιλίνες

(Prost *et al.*,1975; Helling, 1976). Στο έδαφος το *trifluralin* διασπάται γρηγορότερα κάτω από αναερόβιες συνθήκες από ότι σε σχέση με αερόβιες συνθήκες. Οι Camper *et al.*, (1980) ανέφεραν ότι η σχετική διάσπαση του *trifluralin* κάτω από αναερόβιες και αερόβιες συνθήκες σε τρία εδάφη (0,5 έως 5% οργανική ουσία ) ήταν ισχυρά εξαρτώμενη από τον τύπο του εδάφους και το χρονικό διάστημα επώασης.

## **β) Μετακίνηση**

Προσρόφηση-εκρόφηση Οι Δινιτροανιλίνες είναι από τα ζιζανιοκτόνα που προσροφούνται ισχυρά από την οργανική ουσία του εδάφους. Αύξηση της οργανικής ουσίας προκαλεί μείωση της διαθέσιμης ποσότητας του ζιζανιοκτόνου (Grover *et al.*,1997).

Έκπλυση. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των Δινιτροανιλινών καθώς και πολυάριθμες μελέτες σε εργαστήρια και σε πειράματα αγρού κάτω από πραγματικές αγρονομικές συνθήκες τα καθιστούν ουσιαστικά αμετακίνητα στο έδαφος (Helling 1976; Grover *et al.*,1997).

Επιφανειακή απορροή. Φαίνεται ο πιθανότερος τρόπος μετακίνησης των Δινιτροανιλινών. Παρόλα αυτά οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν στα νερά απορροής ήταν μικρές. Σε μελέτες που έγιναν για το trifluralin οι απώλειες με την επιφανειακή απορροή ήταν λιγότερο από το 1% της εφαρμοζόμενης δόσης. Ενώ η συγκέντρωση στο νερό απορροής ήταν συνήθως μικρότερη από 1μg L<sup>-1</sup>. Υψηλότερες συγκεντρώσεις σε νερά απορροής είναι σπάνιο να βρεθούν και όταν βρεθούν οφείλονται σε περιοδικά η προσωρινά φαινόμενα (Grover *et al.*,1997).

Εξάτμιση. Η εξάτμιση είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για την απομάκρυνση των ζιζανιοκτόνων των δινιτροανιλινών από το έδαφος. Διάφοροι ερευνητές αναφέρουν ότι το ποσοστό του trifluralin που χάνεται διάμεσου της εξάτμισης σε πραγματικές συνθήκες αγρού είναι υψηλό. Όταν εφαρμόστηκε στην επιφάνεια του εδάφους το ποσοστό που χάνονταν με την εξάτμιση κυμαίνονταν σε

50 έως 90% της αρχικής δόσης σε διάστημα μερικών ωρών ή ημερών (Glotfelty 1981; Glotfelty *et al.*, 1984; Majeswki *et al.*, 1993). Αντίθετα, το ποσοστό απώλειας του ζιζανιοκτόνου μειώθηκε σε 25 έως 27 % της αρχικής δόσης όταν το ζιζανιοκτόνο ενσωματώθηκε στο έδαφος (White *et al.*, 1977; Grover *et al.*, 1988). Όλες οι έρευνες κατέληξαν ότι το ποσοστό του ζιζανιοκτόνου που θα χαθεί εξαρτάται από το χρόνο εφαρμογής, το βάθος ενσωμάτωσης, την οργανική ουσία του εδάφους και την υγρασία του εδάφους.

### 2.3.2.1 Αποδόμηση στο έδαφος

Οι μελέτες αγρού δίνουν αντικρουόμενες πληροφορίες για την αποδόμηση του trifluralin που περιλαμβάνουν τις απώλειες λόγω εξάτμισης και φωτοδιάσπασης στο επιφανειακό έδαφος και της χημικής και βιολογικής διάσπασης στην ζώνη του εδάφους που ενσωματώνεται (Grover *et al.*, 1997).

Η παραμονή του trifluralin στο έδαφος εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως το βάθος της ενσωμάτωσης, την εδαφική υγρασία, τη θερμοκρασία, τον αερισμό του εδάφους και την οργανική ουσία του εδάφους.

Η ημιζωή του trifluralin κάτω από ποικίλες περιβαλλοντικές συνθήκες κυμαίνεται από 25 έως και περισσότερες από 201 μέρες (WSSA, Herbicides Handbook, 2002). Σε πειράματα αγρού (Στάθη, 1999) στην περιοχή της Θεσσαλίας η ημιζωή του trifluralin κυμάνθηκε από 64-79 ημέρες.

Πολλές προσπάθειες έχουν γίνει για τον προσδιορισμό του ρυθμού αποδόμησης του trifluralin και του υπολογισμού της ημιζωής σε εδάφη κάτω από συνθήκες αγρού και θερμοκηπίου. Οι Stollen και Wax (1977) προσδιόρισαν την σχετική ημιζωή διάφορων ζιζανιοκτόνων μεταξύ των οποίων και του trifluralin, σε δύο εδάφη, ένα αργιλοπηλώδες (5,14% org. ουσία) και πηλοαργιλώδες (1,62% org. ουσία) χρησιμοποιώντας βιοδοκιμές. Κάτω από αυτές τις συνθήκες η ημιζωή υπολογίστηκε μεταξύ 4,9 έως 6,2 μήνες και 4,5 έως 5,2 μήνες για τα δυο εδάφη,

αντίστοιχα. Ο Savage (1978) μελέτησε την αποδόμηση του trifluralin σε ένα αργιλώδες έδαφος (4,2% org. Ουσία) και σε ένα πηλοαμμώδες έδαφος (1,5% org. ουσία) κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες και βρήκε ότι ο ρυθμός αποδόμησης του trifluralin στην αρχή ήταν ταχύτερος από ότι αργότερα και η ημιζωή υπολογίστηκε σε 91 και 50 ημέρες αντίστοιχα για τα δυο εδάφη. Για να περιγράψει ο ρυθμός διάσπασης ενός ζιζανιοκτόνου χρησιμοποιείται ο υπολογισμός της ημιζωής. Συχνά η διάσπαση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος περιγράφεται από μια πρώτης τάξης διαφορική εξίσωση κινητικής. Η εξίσωση αυτή μετά από ολοκλήρωση και λογαριθμική μετατροπή, μετατρέπεται σε ευθύγραμμη εξίσωση η οποία ελέγχεται εύκολα με ανάλυση συσχέτισης. Από την κλίση της ευθείας υπολογίζεται ο χρόνος της ημιζωής που περιγράφει επαρκώς την διάσπαση των ζιζανιοκτόνων ως συνάρτηση του χρόνου (Reyes and Zimdahl, 1989).

Σε έρευνα από τους Zimdahl and Gwynn, (1977) βρέθηκε ότι η κινητική πρώτης τάξης περιέγραψε ικανοποιητικά την διάσπαση του trifluralin στους 15 °C σε ένα πηλοαμμώδες και ένα πηλώδες έδαφος σε συνθήκες εργαστηρίου και η ημιζωή που υπολογίστηκε ήταν 12,5 και 9,1 μήνες, αντίστοιχα. Στους 30 °C ημιζωή που υπολογίστηκε με την κινητική πρώτης τάξης ήταν 3 και 2,5 μήνες αντίστοιχα, αρκετά μικρότερη σε σχέση με τη θερμοκρασία των 15 °C. Ωστόσο η κινητική πρώτης τάξης δεν περιέγραφε τις μετρούμενες τιμές στους 30 °C, οι οποίες έδειχναν μια ταχεία μείωση στην αρχή ενώ στην συνέχεια ο ρυθμός διάσπασης μειώνονταν. Καλύτερη προσαρμογή έδειξε η εξίσωση του δεύτερου βαθμού (quadratic) όπου η ημιζωή που υπολογίστηκε ήταν λίγο μικρότερη σε σχέση με αυτή που υπολογίστηκε από την κινητική πρώτης τάξης.

Η μείωση των υπολειμμάτων του trifluralin σε δυο φάσεις έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες (Savage, 1978; LaFleur *et al.*, 1978). Οι LaFleur *et al.*, (1978) ανέφεραν ότι η αρχική αποδόμηση του trifluralin που εφαρμόστηκε σε τρία επίπεδα δόσεων κάτω από συνθήκες αγρού ήταν σχετικά γρήγορη, με την ημιζωή στο

πρώτο στάδιο να είναι 19 ημέρες, ενώ ακολουθούσε δεύτερο στάδιο με αρκετά πιο αργό ρυθμό αποδόμησης που διαρκούσε για περισσότερο από ένα χρόνο. Οι Duseja και Holmes (1978) υπολόγισαν την ημιζωή σε ένα αργιλώδες (2,5% οργ. ουσία) και ένα πηλώδες έδαφος σε 25,7 και 35,8 ημέρες, αντίστοιχα, ωστόσο μόνο το ένα τρίτο από την εφαρμοζόμενη ποσότητα του ζιζανιοκτόνου βρέθηκε στα 0-10 cm στην πρώτη δειγματοληψία 9 ημέρες μετά την εφαρμογή. Οι Jacques & Harvey (1979) ανέφεραν για το trifluralin ημιζωή σε ένα αμμοπηλώδες έδαφος (4,8% οργ. ουσία) που κυμαίνονταν από 40 έως 75 ημέρες και εξαρτιόταν από τα έτη διαδοχικής εφαρμογής. Ο Rüdell (1997) ανέφερε ότι το 64% της εφαρμοζόμενης δόσης χάνονταν διάμεσου της εξάτμισης από την επιφάνεια του εδάφους σε 24 ώρες και σε θερμοκρασία 20°C. Αυτές οι μελέτες έδειξαν μια αρχική φάση γρήγορης μείωσης των υπολειμμάτων, με κύριους τρόπους απωλειών διάμεσου της εξάτμισης και διάσπασης και μια δεύτερη φάση με σημαντικά μικρότερο ρυθμό μείωσης. Σε πειράματα το trifluralin με ρηχή ενσωμάτωση παρουσίαζε μικρότερη διάρκεια ζωής προφανώς και λόγω απωλειών από την μερική εξάτμιση (Oliver, 1968; Savage, 1969).

Διάφορες μελέτες στον αγρό και στο θερμοκήπιο προσπάθησαν να εξηγήσουν τις διαφορές στην αποδόμηση του trifluralin σε σχέση με την εδαφική υγρασία, την ποσότητα της βροχόπτωσης και το βάθος ενσωμάτωσης (Probst *et al.*, 1975). Η επίδραση από αυτούς και άλλους παράγοντες όπως ο εδαφικός τύπος και η θερμοκρασία έχουν αναφερθεί και από άλλους ερευνητές.

### **2.3.2.2 Θερμοκρασία αέρος**

Η αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων των Δινιτροανιλινών έχει αναφερθεί ότι είναι γρηγορότερη σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Messersmith *et al.*, 1971; Zimdahl and Gwynn, 1977). Οι Jacques και Harvey (1979b) ανέφεραν ότι το trifluralin παραμένει βιολογικά ενεργό περισσότερο κάτω από ξηρικές και κρύες συνθήκες. Σε μελέτες που έγιναν στις Βόρειες περιοχές του Καναδά η ημιζωή κυμαίνονταν, από

126 έως πάνω από 190 ημέρες στις ατλαντικές περιοχές (Jensen and Kimball 1980; Jensen *et al.*, 1983), 63 έως 173 ημέρες στο βόρειο Οντάριο (Gaynor, 1985) και 94 ημέρες στις πεδιάδες (Grover *et al.*, 1988). Σε μελέτη που έγινε στην Βραζιλία (Laabs *et al.*, 2000) η ημιζωή για το trifluralin υπολογίστηκε σε λιγότερο από μια ημέρα (0,9 ημέρες). Η πολύ γρήγορη μείωση των υπολειμμάτων του trifluralin αποδόθηκε στις πολύ αυξημένες απώλειες λόγω της εξάτμισης, που οφείλονται στην υψηλή πίεση ατμών του ζιζανιοκτόνου και τις τροπικές συνθήκες της περιοχής, όπου οι μέγιστες θερμοκρασίες ήταν μεταξύ 35 και 45°C. Οι Parochetti *et al.*, (1976) μέτρησαν το ποσοστό των Δινιτροανιλινών που χάνεται διάμεσου της εξάτμισης από ένα πηλοαμμώδες έδαφος και βρήκαν αύξηση του ποσοστού που εξατμίζεται με την αύξηση της θερμοκρασίας από 30 σε 50 °C.

### **2.3.2.3. Υγρασία του εδάφους.**

Τα υπολείμματα του trifluralin στο έδαφος διασπώνται πιο γρήγορα σε υγρά από ότι σε ξηρά περιβάλλοντα (Romanowski and Libik, 1978). Σε πειράματα που έγιναν από τους Johnstone *et al.*, (1998) για 8 χρόνια σε τρεις διαφορετικές περιοχές βρέθηκε ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της βροχόπτωσης και της παραμονής των υπολειμμάτων του trifluralin στο έδαφος. Μεγαλύτερη παραμονή των υπολειμμάτων παρατηρήθηκε στις χρονιές όπου η βροχόπτωση ήταν μικρότερη. Ενώ βρήκαν ισχυρή επίδραση της βροχόπτωσης στην αποδόμηση του trifluralin κυρίως κατά τους δυο πρώτους μήνες μετά την εφαρμογή του. Οι Jolley και Johnstone (1994) βρήκαν αύξηση στο ρυθμό αποδόμησης του trifluralin όταν αυξάνονταν η υγρασία του εδάφους και παρατήρησαν μεγάλη παραμονή των υπολειμμάτων του trifluralin όταν το έδαφος ήταν πολύ ξερό. Η εδαφική υγρασία και ο αερισμός του εδάφους έδειξαν ότι επηρεάζουν την αποδόμηση του trifluralin. (Parr and Smith, 1973)

### 2.3.3. Υπολειμματικότητα του trifluralin στο έδαφος

Οι Δινιτροανιλίνες όπως φαίνεται από την βιβλιογραφία παραμένουν για αρκετό διάστημα στο έδαφος. Προβλήματα από την παραμονή εμφανίζονται κυρίως στις επόμενες καλλιέργειες αφού στο έδαφος μετακινούνται δύσκολα και είναι απίθανο να μετακινηθούν στα υπόγεια νερά. Το ενδεχόμενο να παρατηρηθεί φυτοτοξικότητα στην επόμενη καλλιέργεια που θα ακολουθήσει στον αγρό από τα υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων καθορίζεται κυρίως από την διάρκεια ζωής του ζιζανιοκτόνου και την ευαισθησία της επόμενης καλλιέργειας (Hartzel, 1989).

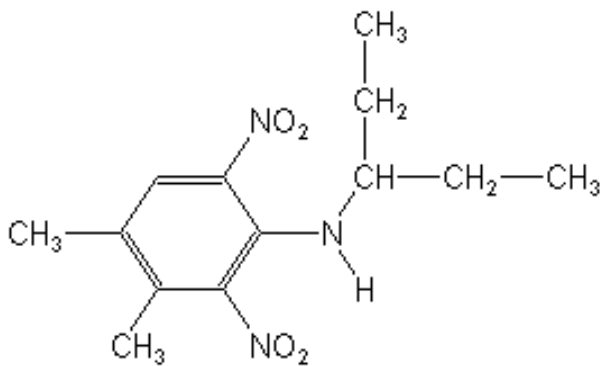
Γενικά, η μεταφορά υπολειμμάτων στην επόμενη καλλιεργητική περίοδο δεν είναι πρόβλημα με τις Δινιτροανιλίνες στις καλλιέργειες που σπέρνονται την επόμενη άνοιξη εάν επικρατήσουν κατάλληλες συνθήκες (υγρασία, θερμοκρασία) για την διάσπαση των Δινιτροανιλινών. Υπολειμματική δράση έχει παρατηρηθεί κυρίως για το *trifluralin* όταν εφαρμόζεται αργά στην καλλιεργητική περίοδο και εάν ευαίσθητες καλλιέργειες σπέρνονται το επόμενο φθινόπωρο ή επικρατήσουν συνθήκες που ευνοούν την παραμονή των υπολειμμάτων όπως χαμηλή θερμοκρασία και ξηρασία (Weber, 1990).

Έχουν αναφερθεί αρκετές περιπτώσεις που δημιουργήθηκαν προβλήματα στην επόμενη καλλιέργεια από υπολείμματα του *trifluralin*. Ο Fink (1972) βρήκε ότι η ζημία από την υπολειμματική δράση του *trifluralin* στο καλαμπόκι, στο σιτάρι και στο σόργο αυξήθηκε όταν εφαρμόστηκε λιγότερο εντατική μέθοδος κατεργασίας του εδάφους για την προετοιμασία της σποροκλίνης στην καλλιέργεια της αμειψισποράς. Το σιτάρι είναι αρκετά ανθεκτικό σε υπολείμματα του *trifluralin* αλλά όχι τόσο ανθεκτικό όσο το κριθάρι (O'Sullivan, 1985). Μετά από καλλιέργεια με ελαιούχους σπόρους μεγάλες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων του *trifluralin* παρέμειναν στο έδαφος και μπορεί να προκαλέσουν τοξικότητα στην καλλιέργεια του σιταριού που ακολουθεί (Morrison *et al.*, 1989). Ακόμη προβλήματα από τα

υπολείμματα του trifluralin αναφέρθηκαν στα ζαχαρότευτλα, όπως και σε πρόσφατα εγκατεστημένους χλοοτάπητες με τα είδη *Festuca pratensis* και *Phleum pratense* (Solbakken *et al.*, 1982).

### 2.4.1 pendimethalin

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



Σχήμα 3. Χημικός τύπος του *pendimethalin*

**Εμπορικό όνομα.** Κυκλοφορεί στην χώρα μας, μομο του ή σε συνδιασμό με άλλα ζιζανιοκτόνα τα ονόματα, Acotab, Go-Go-San, Herbadox, Penoxalin, Prowl, Sipaxol, Sovereign, και Stomp. Η δραστική ουσία pendimethalin υπάρχει διαθέσιμη και σε έτοιμα μίγματα με άλλα ζιζανιοκτόνα.

**Χημική οικογένεια.** Ανήκει στις Δινιτροανιλίνες.

**Μορφή σκευάσματος.** Η δραστική ουσία κυκλοφορεί σε συμπυκνωμένο γαλακτοποιήσιμο διάλυμα, βρέξιμη σκόνη ή κοκκώδες σκεύασμα.



### **ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ**

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

### **ΦΥΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ**

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

### **Είσοδος στα φυτά – Τρόποι δράσης**

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

### **Συμπεριφορά στο έδαφος**

Το pendimethalin είναι μέτρια υπολειμματικό στο έδαφος με ημιζωή γύρω στις 40 ημέρες. Οι Walker και Bond (1977) βρήκαν ότι είναι περισσότερο υπολειμματικό όταν ενσωματωθεί παρά όταν μένει στην επιφάνεια του εδάφους. Πάνω από 60%

του pendimethalin παρέμεινε στο έδαφος το Σεπτέμβριο όταν είχε εφαρμοστεί και ενσωματωθεί τον Απρίλιο, ενώ μόνο το 20% παρέμεινε στο έδαφος όταν το pendimethalin δεν ενσωματώθηκε, πιθανότατα λόγω αυξημένης εξάτμισης και φωτοαποδόμησης. Στην ίδια έρευνα βρέθηκε ότι ο χρόνος ημιζωής του pendimethalin σε ιλυοαμμώδη εδάφη με 75% υδατοικανότητα εξαρτάται αντιστρόφως από τη θερμοκρασία. Στους 10° C η ημιζωή 409 ημέρες, ενώ στους 30° C 98 μέρες και στους 25° C η ημιζωή αυξάνεται με μείωση της εδαφικής υγρασίας. Επιπλέον σε όλα τα εδάφη που μελέτησαν οι Walker και Bond (1977) παρατηρήθηκε μείωση του ρυθμού διάσπασης με αύξηση της περιεκτικότητας σε οργανική ουσία και η ημιζωή κυμάνθηκε από 72 έως 172 μέρες. Τα αποτελέσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τους Zimdahl *et al.* (1984) στην εργασία των οποίων ο χρόνος ημιζωής του pendimethalin σε αργιλοπηλώδες έδαφος και υγρασία ίση με το 75% της υδατοικανότητας του εδάφους, αυξήθηκε από τις 54 στις 101 ημέρες καθώς η θερμοκρασία μειώθηκε από τους 30° C στους 10° C.

## **2.3.Επιταχυνόμενη αποδόμηση**

### **2.3.1 Εισαγωγή**

Οι Kaufman και Kearney (1976) αναφέρουν ότι η επιταχυνόμενη αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων είναι το φαινόμενο κατά το οποίο σε διαδοχικές εφαρμογές στο έδαφος, τα ευκόλως βιοδιασπώμενα ζιζανιοκτόνα αποδομούνται συνήθως πιο γρήγορα και χωρίς να παρουσιάζουν την αρχική φάση υστέρησης. Πιθανότατα οι μικροοργανισμοί του εδάφους να προσαρμόζονται στο ζιζανιοκτόνο και στο εδαφικό περιβάλλον το οποίο διαμορφώνεται λόγω της προηγούμενης έκθεσης τους σε αυτό, με αποτέλεσμα να συντελούν στην ταχύτερη αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου κατά τις επόμενες εφαρμογές. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να χαρακτηριστεί ως μια μέθοδος αντίδρασης και αντοχής των μικροοργανισμών ώστε να επιβιώνουν ή να ευνοηθούν από την πίεση που δέχονται λόγω συνεχούς εφαρμογής ζιζανιοκτόνου. Παρόλο που το φαινόμενο της επιταχυνόμενης

αποδόμησης περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1949 από τον Aundus, το ενδιαφέρον που παρουσίαζε μέχρι πρότινος ήταν καθαρά επιστημονικό. Τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα, για τα οποία είχε αναφερθεί ότι παρουσιάζουν το φαινόμενο αυτό, ήταν είτε φυλλώματος (όπως το 2,4-D και το MCPA), είτε άνηκαν σε αυτά που κατά πάσα πιθανότητα δεν εφαρμόζονταν επανειλημμένως στον ίδιο αγρό.

Σήμερα η γεωργία είναι πιο εξειδικευμένη και τα ζιζανιοκτόνα πιο αποτελεσματικά, με συνέπεια οι μονοκαλλιέργειες και οι διετείς αμειψισπορές να αποτελούν κοινή πρακτική. Για το λόγο αυτό πολύ συχνά το ίδιο ή παρόμοιο ζιζανιοκτόνο εφαρμόζεται σε ετήσια βάση στον ίδιο αγρό για 2, 3, 4, 5 ή και περισσότερα χρόνια συνεχόμενα. Η βιολογική αντίδραση σε αυτήν την συνεχιζόμενη πίεση επιλογής πιθανώς να οδηγήσει σε ανάπτυξη ανθεκτικών ζιζανίων σε ζιζανιοκτόνα, μεταβολές στους πληθυσμούς ζιζανίων, καθώς και πιθανή επιτάχυνση της αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων. Η επιτάχυνση της αποδόμησης μπορεί να παρουσιαστεί συντομότερα από ότι η ανθεκτικότητα και η μεταβολή των πληθυσμών των ζιζανίων, καθώς ο πολλαπλασιασμός των μικροοργανισμών του εδάφους, στους οποίους αποδίδεται κατά κύριο λόγο το φαινόμενο, είναι ταχύς εξαιτίας του σύντομου κύκλου ζωής τους.

Το φαινόμενο αυτό πρωτοεμφανίστηκε ύστερα από επαναλαμβανόμενες εφαρμογές του 2,4-D. Επίσης έχει παρατηρηθεί και σε άλλα γνωστά ζιζανιοκτόνα, όπως EPTC, butylate, vernolate, dalapon και chlorpropham. Οι Hurle και Rademacher (1970), συνέκριναν τη διάσπαση των DNOC και 2,4-D σε εδάφη στα οποία πραγματοποιήθηκε εφαρμογή του σκευάσματος για πρώτη φορά και σε εδαφικά τεμάχια στα οποία είχαν πραγματοποιηθεί ετήσιες εφαρμογές για διάστημα 12 ετών. Η αποδόμηση του 2,4-D ήταν ταχύτερη σε εδάφη που είχαν ιστορικό εφαρμογών σε σχέση με τα εδάφη στα οποία είχε γίνει εφαρμογή για πρώτη φορά. Αντίθετα, ο ρυθμός αποδόμησης του DNOC δεν έδειξε να επηρεάζεται από προγενέστερες εφαρμογές. Παρόμοια επιτάχυνση του ρυθμού αποδόμησης

παρατηρήθηκε και σε άλλες περιπτώσεις με το 2,4-D, αλλά και με τα 2,4,5-T, MCPA, endothal και dalapon. Ωστόσο, το φαινόμενο δεν έχει παρατηρηθεί με τα ζιζανιοκτόνα simazine και linuron.

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

Άλλα ζιζανιοκτόνα, για τα οποία έχει παρατηρηθεί ότι είναι ευαίσθητα στο φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης, είναι τα: amitrole, chloramben, dalapon, diphenamid, 2,4DB, 2,4D, MCPA, monolinuron, nitralin, propham, pyrazon και thiofencarb. Αντίθετα, ζιζανιοκτόνα που αναφέρεται ότι δεν παρουσιάζουν επιταχυνόμενη αποδόμηση, είναι: 2,4,5-T, 2,4DP, linuron, simazine, trifluralin, alachlor, atrazine και cycloate.

Έρευνα των L. Pussemier *et al.*(1997) σε εδάφη τα οποία ελήφθησαν από αγρούς καλαμποκιού του Βελγίου, παρουσίασε ότι η επαναλαμβανόμενη εφαρμογή του atrazine, στο έδαφος οδηγεί στην ανάπτυξη προσαρμοσμένων στο νέο περιβάλλον μικροοργανισμών με ικανότητα να το αποδομούν πολύ γρηγορότερα. Τα εδάφη αυτά διέφεραν ως προς το ιστορικό εφαρμογών του ζιζανιοκτόνου, το pH, την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία καθώς και το είδος της λίπανσης. Βρέθηκε ότι στο 60% των εδαφών, ο χρόνος ημιζωής ήταν κάτω από τις 10 ημέρες. Η ταχεία αυτή αποδόμηση αποδόθηκε στις διαδοχικές εφαρμογές του atrazine, καθώς και στις υψηλές τιμές pH (από ουδέτερα έως αλκαλικά εδάφη). Η μικρή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία ίσως να συνέβαλε στην εκδήλωση του φαινομένου αλλά σε

μικρότερο βαθμό. Το συμπέρασμα των ερευνητών ήταν ότι οι επαναλαμβανόμενες εφαρμογές του atrazine ευνοούσαν την επιτάχυνση του ρυθμού διάσπασης του εξαιτίας της προσαρμογής των μικροοργανισμών στο περιβάλλον που διαμορφώνονταν, ενώ διαπιστώθηκε ότι τα όξινα εδάφη εμπόδιζαν την προσαρμογή αυτή των μικροοργανισμών.

### **2.3.2 Ιστορικό προηγούμενων εφαρμογών**

Αν και το φαινόμενο είναι δυνατόν να εκδηλωθεί μετά από μια και μόνο εφαρμογή, ωστόσο επιπρόσθετες εφαρμογές μπορεί να το επιτείνουν (Obrigawitch *et al.*, 1982). Οι Dowler *et al.* (1984), παρατήρησαν μικρή διαφορά στην αποδόμηση του butylate σε εδάφη με ιστορικό προηγούμενων εφαρμογών από 1 έως 5 χρόνια. Στην περίπτωση του napromide, ο ρυθμός αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου αυξήθηκε σημαντικά μετά από μια και μόνο εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου (Walker and Welch, 1992). Οι Pussemier *et al.* (1997) σε 36 αγρούς με καλαμπόκι που διέφεραν ως προς το ιστορικό εφαρμογής του atrazine (3-4 χρόνια) βρέθηκε ότι η ημιζωή του atrazine στο 60% των εδαφών ήταν μικρότερη από 10 ημέρες, σε σχέση με όπου το atrazine χρησιμοποιούνταν για πρώτη φορά.

Σε πείραμα του Εργαστηρίου Ζιζανολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας από την Τσιλιγκαρίδου (2003) μελετήθηκε η αποδόμηση των alachlor, pendimethalin και trifluralin έπειτα από επανειλημμένη εφαρμογή τους σε διάφορους αγρούς βαμβακιού. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι μόνο το alachlor και το pendimethalin εμφάνισαν επιτάχυνση στην αποδόμηση τους μετά από διαδοχικές εφαρμογές στους ίδιους αγρούς. Η ημιζωή του alachlor μετά από μία εφαρμογή ήταν 49 ημέρες, ενώ όταν εφαρμόστηκε για 3 και 6 χρόνια ήταν 34 και 32 ημέρες αντίστοιχα. Η ημιζωή του pendimethalin μετά από μία εφαρμογή ήταν 82,5 ημέρες, ενώ μετά από 2, 4 και 19 χρόνια διαδοχικών εφαρμογών ήταν 35, 55 και 50 ημέρες αντίστοιχα. Όμως σε παρόμοιο πείραμα από την Καλλιμπάνη (2003) επιβεβαιώνεται ισχυρά ότι το alachlor, pendimethalin και trifluralin παρουσιάζουν το φαινόμενο

της επιταχυνόμενης αποδόμησης μετά από συνεχόμενες εφαρμογές στους ίδιους αγρούς.

Κατά πόσο η μη εκδήλωση του φαινομένου σε ορισμένα εδάφη οφείλεται στην απουσία των κατάλληλων μικροοργανισμών, σε ακατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες, στην παρουσία ανασταλτικών παραγόντων ή στην ταχύτερη επαναφορά στη φυσιολογική κατάσταση, σπανίως έχει προσδιοριστεί. Ωστόσο, η επαναλαμβανόμενη εφαρμογή σε ένα έδαφος ενός ευαίσθητου ζιζανιοκτόνου αυξάνει τις πιθανότητες να προκληθεί επιτάχυνση στην αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου (Roeth, 1986).

### **2.3.3 Αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων μελέτης.**

#### **2.3.3.1 atrazine**

Δεν υπάρχουν σχετικές αναφορές στη βιβλιογραφία για το αν το atrazine παρουσιάζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης μετά από επαναλαμβανόμενες εφαρμογές στον ίδιο αγρό. Η Sinclair (1999) μελέτησε στο εργαστήριο την αποδόμηση του atrazine σε εδάφη που καλλιεργούνταν με καλαμπόκι και είχαν δεχθεί για 1 και 2 χρόνια συνεχόμενες εφαρμογές atrazine, καθώς και σε εδάφη που δεν είχαν δεχθεί καμία προηγούμενη εφαρμογή. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι τόσο στο εργαστήριο όσο και στον αγρό παρατηρήθηκε επιτάχυνση στην αποδόμηση του atrazine στα εδάφη που είχαν δεχθεί επαναλαμβανόμενες εφαρμογές, κάτι το οποίο δεν διαπιστώθηκε στα εδάφη χωρίς προηγούμενο ιστορικό εφαρμογών atrazine.

Σε αγρούς με καλαμπόκι στο Βέλγιο που διέφεραν ως προς το ιστορικό εφαρμογής του atrazine, το pH, την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και την λίπανση (οργανική και ανόργανη) βρέθηκε ότι η ημιζωή είναι μικρότερη από 10 ημέρες. Η αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου ήταν μεγαλύτερη στα εδάφη που είχαν δεχθεί διαδοχικές εφαρμογές, με υψηλό pH, μικρή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία,

χωρίς να έχουν δεχθεί ανόργανη λίπανση (Pussemier *et al.*1997). Σε πείραμα στον αγρό και στο εργαστήριο εξετάστηκε το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να εμφανίσει το atrazine το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης μετά από επαναλαμβανόμενες εφαρμογές. Πραγματοποιήθηκε ετήσια εφαρμογή του atrazine στα μισά πειραματικά τεμάχια που καλλιεργούνταν συνεχώς με καλαμπόκι, ενώ στα άλλα μισά τεμάχια που πραγματοποιούνταν αμειψισπορά καλαμπόκι – βαμβάκι η εφαρμογή γινόταν κάθε δεύτερο χρόνο. Μετά από 5 χρόνια παρατηρήθηκε επιτάχυνση στην αποδόμηση του atrazine, ενώ η ημιζωή ήταν 8 ημέρες στα πειραματικά τεμάχια που καλλιεργούνταν με καλαμπόκι, 9 ημέρες όταν πραγματοποιούνταν αμειψισπορά καλαμπόκι – βαμβάκι και 16 ημέρες σε έδαφος που δεν είχε ιστορικό προηγούμενων εφαρμογών. Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι το atrazine παρουσίασε το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης σε λιγότερο από 5 χρόνια (Ktutz *et al.* 2005).

### **2.3.3.2 trifluralin**

Η υπάρχουσα βιβλιογραφία δίνει αντικρουόμενες απάντησεις στο ερώτημα αν το trifluralin παρουσιάζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης ή όχι. Ο Helling (1976) αναφέρει ότι το trifluralin παρουσιάζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης μετά από διαδοχικές εφαρμογές στον ίδιο αγρό. Ομοίως οι Parka και Tere (1969) υποστηρίζουν ότι το trifluralin δεν συσσωρεύεται μετά την συνεχόμενη εφαρμογή στο έδαφος, αλλά η συγκέντρωση του μειώνεται σταθερά με την πάροδο του χρόνου. Ο Savage (1973) αναφέρει ότι το trifluralin δεν παρουσιάζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης μετά από επαναλαμβανόμενες εφαρμογές. Οι Miller *et al.* (1978) αναφέρουν ότι δεν παρατηρείται επιτάχυνση στην αποδόμηση του trifluralin στο ανώτερο εδαφικό στρώμα αγρού που καλλιεργείται με βαμβάκι μετά από 5 έως 6 επαναλαμβανόμενες εφαρμογές για 1 χρόνο. Μετά από 1-2 χρόνια μετά την τελευταία εφαρμογή τα

επίπεδα υπολειμμάτων του trifluralin ήταν μη ανιχνεύσιμα. Οι Solbakken *et al.* (1982) διαπίστωσαν ότι τα συμπτώματα φυτοτοξικότητας ήταν εντονότερα στα εδάφη που χρησιμοποιούνταν διαδοχικές εφαρμογές του trifluralin, παρά σε εδάφη που εφαρμόζονταν για πρώτη φορά. Οι Jolley και Johnstone (1994) αναφέρουν ότι η ημιζωή του trifluralin σε τρία διαφορετικά εδάφη είναι 100-214 ημέρες, ενώ μετά από 9 χρόνια συνεχούς χρήσης, η ημιζωή είναι 250-300 ημέρες σε ιλυσπηλώδη εδάφη και 330-460 ημέρες σε αργιλώδη εδάφη.

### **2.3.3.3 pendimethalin**

Η υπάρχουσα βιβλιογραφία είναι αρκετά περιορισμένη για την εμφάνιση του φαινομένου της επιταχυνόμενης αποδόμησης στο pendimethalin. Οι Kulshretha *et al.* (2000) μελέτησαν την επίδραση της μακροχρόνιας εφαρμογής του pendimethalin σε αγρό με αμειψισπορά καλλιεργειών καλαμπόκι-σιτάρι στην αποδόμηση του. Μετά από 5 χρόνια συνεχόμενων εφαρμογών στον αγρό είχε απομείνει μόνο το 3% της αρχικής συγκέντρωσης σε σχέση με το 18% στο τέλος του πρώτου χρόνου. Σε πείραμα εργαστηρίου βρέθηκε ότι το pendimethalin παρουσιάζει επιτάχυνση στην αποδόμηση του μετά από 5 χρόνια διαδοχικών εφαρμογών στον ίδιο αγρό.

Σε πείραμα στο εργαστήριο Ζιζανολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας από την Τσιλιγκαρίδου (2003) βρέθηκε ότι το pendimethalin παρουσιάζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης έπειτα από 2, 4 και 10 χρόνια επανειλημμένων εφαρμογών σε αγρούς βαμβακιού. Μάλιστα η ημιζωή του pendimethalin μετά από 10 χρόνια διαδοχικών εφαρμογών ήταν 50 ημέρες, σε αντίθεση με τα εδάφη στα οποία εφαρμόστηκε για πρώτη φορά όπου η ημιζωή ήταν 82.5 ημέρες. Όμως σε πείραμα από την Καλιμπάνη (2003) δεν επιβεβαιώνεται ότι το pendimethalin εμφανίζει επιτάχυνση στην αποδόμηση του μετά από 2, 3, 5 και 11 χρόνια συνεχόμενων εφαρμογών στους ίδιους αγρούς βαμβακιού.



### 3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

#### 3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Το πείραμα έγινε σε εδάφη από αγρούς στο εργαστήριο Ζιζανιολογίας, σε συνεργασία με το εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Σκοπός του πειράματος ήταν να γίνει προσομοίωση των συνθηκών του αγρού στο εργαστήριο, με στόχο την μέτρηση της μεταβολής των υπολειμμάτων με το χρόνο, τον ρυθμό αποδήμησης και την ημιζωή των ζιζανιοκτών:

- ❖ *atrazine*
- ❖ *trifluralin*
- ❖ *pendimethalin*

σε εδάφη τα οποία είχαν δεχθεί στον αγρό διαδοχικές εφαρμογές *atrazine* για 2,9,12 και 16 συνεχόμενα έτη. Τα σκευάσματα των ζιζανιοκτόνων που χρησιμοποιήθηκαν στα εδαφικά δείγματα στο εργαστήριο ήταν τα παρακάτω:

**Trifluralin 48 EC.** Γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα, με δραστική ουσία το *trifluralin* και περιεκτικότητα του σκευάσματος σε αυτή 48% βάρος κατά όγκο (w/v).

**Stomp 330 E.** Γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα, με δραστική ουσία το *pendimethalin* και περιεκτικότητα του σκευάσματος σε αυτή 33% βάρος κατά όγκο (w/v).

**Atrazine 14.4 SC.** Συμπυκνωμένο αιώρημα, με δραστικές ουσίες είναι το alachlor και atrazine σε συγκεντρώσεις 33,6% και 14,4% βάρος κατά όγκο (w/v), αντίστοιχα.

Το πείραμα περιλάμβανε είκοσι μεταχειρίσεις, για το *atrazine* και δεκαέξι για καθένα από τα άλλα δυο *trifluralin* και *pendimethalin*. Κάθε μεταχείριση είχε 3 επαναλήψεις.

Το πειραματικό σχέδιο που χρησιμοποιήθηκε ήταν εντελώς τυχαιοποιημένες ομάδες (**Complete Randomised Design - CRD**) Οι 20 μεταχειρίσεις για το atrazine φαίνονται στον παρακάτω πίνακα. Αξίζει να σημειωθεί ότι για το trifluralin και pendimethalin δεν υπήρχε μεταχείριση για 0 έτη αλλά για 2 έτη, προηγούμενων εφαρμογών.

**Πίνακας.1.** Οι μεταχειρίσεις για τα ζιζανιοκτόνα μελέτης, σύμφωνα με το πειραματικό σχέδιο που εφαρμόστηκε.

<i>α/α</i>	<i>Έτη εφαρμογής atrazine</i>	<i>Υγρασία εδάφους (%)</i>	<i>Θερμοκρασία αέρος (°C)</i>
1	0	25	15
2	0	25	30
3	0	75	15
4	0	75	30
5	2	25	15
6	2	25	30
7	2	75	15
8	2	75	30
9	9	25	15
10	9	25	30
11	9	75	15
12	9	75	30
13	12	25	15
14	12	25	30
15	12	75	15
16	12	75	30
17	16	25	15
18	16	25	30

19	16	75	15
20	16	75	30

### 3.2 Δειγματοληψία εδάφους στον αγρό.

Το Νοέμβριο του 2004 έγινε δειγματοληψία εδαφών με διαφορετικό ιστορικό εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου *atrazine*. Τα δείγματα ήταν βάθους 0-30cm, σε αγρούς καλαμποκιού της περιοχής Δεσκατής Γρεβενών. Τα δείγματα πάρθηκαν από αγρούς που είχαν δεχθεί *atrazine* για 2,9,12 ή 16 συνεχόμενα έτη. Οι αγροί απείχαν μεταξύ τους το πολύ 800m. Σε κάθε αγρό, έδαφος, πάρθηκε από 15 σημεία το λιγότερο με 5 ή 6 δόσεις σε κάθε θέση. Τα εδαφικά δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο σε πλαστικές σακούλες και διατηρηθήκαν για 3 μήνες σε συνθήκες δωματίου. Στη συνέχεια ψιλοχωματίστηκαν, κοσκινίστηκαν, για την απομάκρυνση ξένων υλών, με κόσκινο διαμέτρου 4mm και τελικά μεταφέρθηκαν σε φυτοδοχεία, χωρητικότητας 0,5kg.

### 3.3 Εφαρμογή ζιζανιοκτόνων

Οι δόσεις των ζιζανιοκτόνων που εφαρμόστηκαν στα εδαφικά στο εργαστήριο, ήταν ίδιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στη γεωργική πρακτική. Σύμφωνα με την % συγκέντρωση της δραστικής ουσίας που αντιστοιχεί στη συγκεκριμένη ποσότητα εδαφικού δείγματος, υπολογίστηκε η αντίστοιχη ποσότητα σκευάσματος. Έτσι για το Trifluralin ήταν 5,2μL, για το Stomp 6,6μL, και για το Atrazine 11,6μL.

Για την ενσωμάτωση των ζιζανιοκτόνων, πρώτα το έδαφος απλώθηκε σε πλαστικούς δίσκους, μετά έγινε η εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων, αφού προηγουμένως είχε προηγηθεί αραιώση των ζιζανιοκτόνων σε 20ml νερό και στη συνέχεια τα εδαφικά δείγματα μεταφερθήκαν σε πλαστικές σακούλες, όπου και αναδεύτηκαν, μεταξύ των δυο χεριών με σκοπό την ομοιόμορφη κατανομή των ζιζανιοκτόνων στον όγκο του έδαφος.

### **3.4 Συνθήκες πειράματος**

Για να προσδιοριστεί η επίδραση της θερμοκρασίας αέρος και της υγρασίας του εδάφους, στην μεταβολή των υπολειμμάτων, στον ρυθμό αποδόμησης και στη μείωση κάθε ζιζανιοκτόνου, τα φυτοδοχεία (0,5kg εδάφους) τοποθετήθηκαν σε θαλάμους ελεγχόμενης θερμοκρασίας (15 και 30 °C). Σε κάθε φυτοδοχείο, τοποθετήθηκε η απαιτούμενη ποσότητα νερού, ανάλογα με την εξάτμιση, ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή υγρασία 25% ή 75% της υδατοικανότητας των εδαφών. Σε τακτά χρονικά διαστήματα, περίπου ανά 2 ή 3 ημέρες τα δείγματα ζυγίζονταν και προσθέτονταν η κατάλληλη ποσότητα νερού, ώστε να διατηρούν την αντίστοιχη επιθυμητή εδαφική υγρασία, 25% ή 75% της υδατοικανότητας των εδαφών.

### **3.5 Δειγματοληψία δειγμάτων εδάφους**

Πριν την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων και αμέσως μετά την εφαρμογή, που αντιστοιχούσε σε 0 ημέρες, ελήφθησαν εδαφικά δείγματα 30g εδάφους, σε 3 θέσεις από κάθε φυτοδοχείο. Δειγματοληψίες εδαφών έγιναν και στις 30, 60, 90, 120, 150 ημέρες από την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων. Τα δείγματα αμέσως μετά την δειγματοληψία τοποθετούνταν στην κατάψυξη (-20 °C) μέχρι την χρησιμοποίησή τους για ανάλυση της μεταβολής των υπολειμμάτων.

### **3.6 Φυσικοχημικές ιδιότητες εδαφών**

Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφικών δειγμάτων (πίν.2) προσδιορίστηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος. Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν αεροξηραθέντα εδαφικά δείγματα. Η μηχανική σύσταση του εδάφους, μετρήθηκε με την μέθοδο της

κοκκομετρικής ανάλυσης με το υδρόμετρο Βουγιούκου, η οργανική ουσία υπολογίστηκε με τη μέθοδο “WALKLEY-BLACK”, που στηρίζεται στην οξειδωσή της, με διχρωμικό κάλιο (IM), και το pH προσδιορίστηκε με τη μέθοδο νερού-εδάφους σε αναλογία 5:1.

**Πίνακας.2.** Μηχανική σύσταση εδάφους των βιοδοκιμών μελέτης

Έδαφος	Άργιλος (%)	Πλύς (%)	Άμμος (%)	Υφή (%) *	Οργανική ουσία (%)	pH
1	24,94	20,94	54,12	SCL	1,50	6,01
2	22,55	3,25	74,20	SCL	2,17	7,05
3	28,16	14,98	56,86	SCL	1,04	6,48
4	20,31	19,61	60,08	SCL	1,44	6,76
Μάρτυρας	23,53	17,80	58,67	SCL	1,71	7,52

\*SCL: Αμμοαργιλοπηλώδες, λεπτόκοκο έδαφος

### 3.7. Αναλυτική Μεθοδολογία

#### 3.7.1. Χημικά αντιδραστήρια

1. Πρότυπες ουσίες  
*trifluralin* καθαρότητας 99%, (Chem service),  
*pendimethalin* καθαρότητας 99,4%  
*atrazine* καθαρότητας 99,2%
2. Άνυδρο θειϊκό νάτριο (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
3. Οξικός αιθυλεστέρας (Ethyl acetate) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan) για την εκχύλιση των δειγμάτων εδάφους.

4. Ακετόνη (Aceton) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan) για την παρασκευή των μητρικών (πυκνών) προτύπων διαλυμάτων.

### 3.7.2. Πρότυπα διαλύματα

Για την παρασκευή προτύπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παραπάνω πρότυπες ουσίες *trifluralin*, *atrazine*, *pendimethalin*. Για την κάθε μια από αυτές τις πρότυπες ουσίες παρασκευάστηκε ένα πυκνό πρότυπο διάλυμα (stock solution) συγκέντρωσης 1000 mg/L από το οποίο με αραιώση παρασκευάστηκε μητρικό (πυκνό) ενδιάμεσο διάλυμα συγκέντρωσης 40 mg/L. Από αυτό το διάλυμα με διαδοχικές αραιώσεις παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα με συγκέντρωση 1, 2, 5 mg/L. Αυτά τα πρότυπα διαλύματα χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση (calibration) του σήματος των ανιχνευτών στον αέριο χρωματογράφο.

### 3.7.3. Μέθοδος εκχύλισης

Για τον προσδιορισμό των επιπέδων των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος ακολουθήθηκε η μέθοδος των Sanchez-Brunete et al. (1994) με μερικές τροποποιήσεις. Η εκχύλιση έγινε με οξικό αιθυλεστέρα (2 x 90mL). Σε κωνική φιάλη των 250mL με βιδωτό πώμα φέρονταν 20 g εδάφους και προστίθονταν 90mL οξικού αιθυλεστέρα. Αφού κλείνονταν καλά οι κωνικές φιάλες, τοποθετούνταν για ανακίνηση (για 12 h) σε παλινδρομικό ανακινητήρα και αφήνονταν να ηρεμήσουν. Ακολουθούσε διήθηση της υπερκείμενης φάσης σε φίλτρο Whatman No 1, που περιείχε μικρή ποσότητα άνυδρου Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Στη συνέχεια το φίλτρο ξεπλενόταν με οξικό αιθυλεστέρα και το διήθημα συλλέγονταν σε σφαιρική φιάλη. Ακολουθούσε η δεύτερη εκχύλιση των εδαφικών δειγμάτων με άλλα 90 mL οξικού αιθυλεστέρα, με ανακίνηση για 60min και στη συνέχεια η περιγραφείσα διαδικασία διήθησης. Το συνολικό διήθημα συμπυκνωνόταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα (40°C) και το συμπύκνωμα παραλαμβάνονταν με οξικό αιθυλεστέρα σε ογκομετρικές φιάλες μέχρι

τελικού όγκου 1 ή 2 mL. Ακολούθως το τελικό διάλυμα μεταφέρονταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας για έγχυση στον αέριο χρωματογράφο.

### 3.7.4. Χρωματογραφική ανάλυση

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος τύπου Hewlett Packard 6890 plus εφοδιασμένος με ανιχνευτή NPD. Επιπλέον, ο χρωματογράφος ήταν εξοπλισμένος με τριχοειδή στήλη τύπου Hp-35 με πάχος υμενίου 0,25μm και διαστάσεις 30m x 0.25mm. Οι χρωματογραφικές συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις των δειγμάτων είναι οι ακόλουθες:

<i>Χρωματογραφικές Παράμετροι</i>	<i>Χρωματογραφία σύστημα με ανιχνευτή NPD</i>
<i>Έγχυση</i>	<b>Με το χέρι (2 μL)</b>
<i>Ρύθμιση εισαγωγέα</i>	<b>Pused Splitless</b>
<i>Θερμοκρασία εισαγωγέα</i>	<b>240 °C</b>
<i>Θερμοκρασιακό πρόγραμμα</i>	<b>70 °C (1.5 min), 14 °C / min μέχρι 280 °C (20 min)</b>
<i>Θερμοκρασία ανιχνευτή</i>	<b>310 °C</b>
<i>Ροή φέροντος αερίου (He)</i>	<b>5 ml / min. Με σύστημα σταθερής ροής</b>
<i>Ροή υδρογόνου (H<sub>2</sub>)</i>	<b>3,2 ml / min</b>
<i>Ροή αέρα</i>	<b>3,2 ml / min</b>

Για τις μετρήσεις των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα trifluralin, atrazine, pendimethalin, για την βαθμονόμηση του σήματος των ανιχνευτών στον αέριο χρωματογράφο και τις χρωματογραφίες δοκιμασίες.

Κριτήριο ανίχνευσης των ουσιών στα διάφορα δείγματα ήταν ο χρόνος κατακράτησης της ουσίας στα πρότυπα διαλύματα, που για συγκεκριμένες συνθήκες ανάλυσης παραμένει σταθερός. Μια χρωματογραφία κορυφή ανιχνεύεται σαν μια ουσία, συγκρίνοντας το χρόνο κατακράτησης της κορυφής στο άγνωστο διάλυμα με το χρόνο κατακράτησης της ουσίας σένα πρότυπο διάλυμα που αναλύεται με τις ίδιες χρωματογραφίες συνθήκες.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων πραγματοποιήθηκε εκφράζοντας τα εμβαδά των κορυφών των ουσιών ως ποσοστά του εμβαδού της κορυφής των ουσιών στις 0 ημέρες μετά την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

### **3.8 Προσδιορισμός της ημιζωής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.**

Για τον υπολογισμό της ημιζωής των ζιζανιοκτόνων χρησιμοποιήθηκαν οι κινητικές εξίσωσης πρώτου βαθμού που φαίνεται να αποδίδουν ικανοποιητικά την αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων. Για την κατασκευή της ευθείας οι συγκεντρώσεις (C) των ζιζανιοκτόνων εκφράστηκαν ως ποσοστό επί τοις % της αρχικής συγκέντρωσης και λογαριθμήθηκαν. Ως αρχική συγκέντρωση πάρθηκε η συγκέντρωση που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων (0 ημέρες). Από την ημιλογαριθμική απεικόνιση του  $\log$  της συγκέντρωσης (C) ως προς το χρόνο προέκυψε η ευθεία που προέκυψε ήταν της μορφής  $\log(C) = at + b$ , όπου α η κλίση της ευθείας που αντιπροσωπεύει το ρυθμό αποδόμησης (k) και t ο χρόνος



από την ημέρα εφαρμογής. Ο υπολογισμός της ημιζωής έγινε με βάση την εξίσωση  $t_{1/2} = -\ln 2/k$  όπου  $k$  η κλίση της ευθείας. Όλα τα σχήματα, απεικονίζουν την % μεταβολή της υπολειμματικότητας των ζιζανιοκτόνων, από την αρχική συγκέντρωση, στις διαφορετικές συνθήκες κάθε φορά.

### **3.9. Στατιστική ανάλυση**

Για την παρουσίαση και την ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν τα στατιστικά πακέτα Excel και SAS 13. Οι μετρήσεις αναλύθηκαν για κάθε δειγματοληψία χωριστά. Οι στατιστική ανάλυση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τις απόλυτες τιμές και η σύγκριση των μέσων όρων έγινε με το κριτήριο Duncan.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Όπως προαναφέρθηκε, κύριος σκοπός του πειράματος, ήταν να μελετηθεί η ενδεχόμενη επιταχυνόμενη αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων *atrazine*, *pendimethalin* και *trifluralin* σε εδάφη από αγρούς καλαμποκιού, όπου είχε προηγηθεί εφαρμογή *atrazine* έως και 16 συνεχόμενων ετών, σε σχέση με δυο διαφορετικές θερμοκρασίες ( 15 °C και 30 °C) καθώς και δυο διαφορετικές συνθήκες εδαφικής υγρασίας (25% και 75% της υδατοϊκανότητας ) στο εργαστήριο.

### 4.1. atrazine

Στα Σχήματα 1, 2, 3 & 4 παρουσιάζεται η μεταβολή των υπολειμμάτων του *atrazine* ως ποσοστό της αρχικής δόσης εφαρμογής, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για το χρονικό διάστημα των 6 δειγματοληψιών, από 0-150 ημέρες, από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Όπως προκύπτει και στα 4 Σχήματα, το *atrazine* παρουσίασε μια αρκετά γρήγορη μεταβολή στα υπολείμματα και στην ημιζωή στο έδαφος, αφού στις 150 ημέρες, βρέθηκε στο έδαφος ποσότητα γύρω στο 10% της αρχικής δόσης εφαρμογής.

Αρχικά ο ρυθμός αποδόμησης των υπολειμμάτων του *atrazine* έως τις 60 ημέρες είναι σχετικά ταχύς, ανεξάρτητα την υγρασία του εδάφους και τη θερμοκρασία, καθώς κυμάνθηκε από 15% έως και 35%. Στη συνέχεια η μεταβολή των υπολειμμάτων έως και τις 150 ημέρες είναι πιο αργή. Τα υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου που προσδιορίστηκαν στις 150 ημέρες ήταν γύρω στο 10%. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα με διαδοχικές εφαρμογές *atrazine*, από 2 έως και τα 16 χρόνια παρουσίασαν μια ομαδοποίηση στον ρυθμό αποδόμησης. Τα 2 χρόνια είχαν μικρότερο ρυθμό αποδόμησης σε σχέση με τα 16 χρόνια, κάτι το οποίο φαίνεται και από τον πίνακα 4, από τις εξισώσεις κινητικής.

Ο ρυθμός αποδόμησης της μεταχείρισης με ιστορικό εφαρμογής 2 χρόνια, και στους 4 συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας, είναι βραδύτερος ( $\kappa=-0,0276$ ) σε σχέση με το ρυθμό αποδόμησης, των άλλων μεταχειρίσεων, με τα 16 χρόνια διαδοχικής εφαρμογής να εμφανίζουν τον ταχύτερο ρυθμό αποδόμησης ( $\kappa=-0,0399$ ).

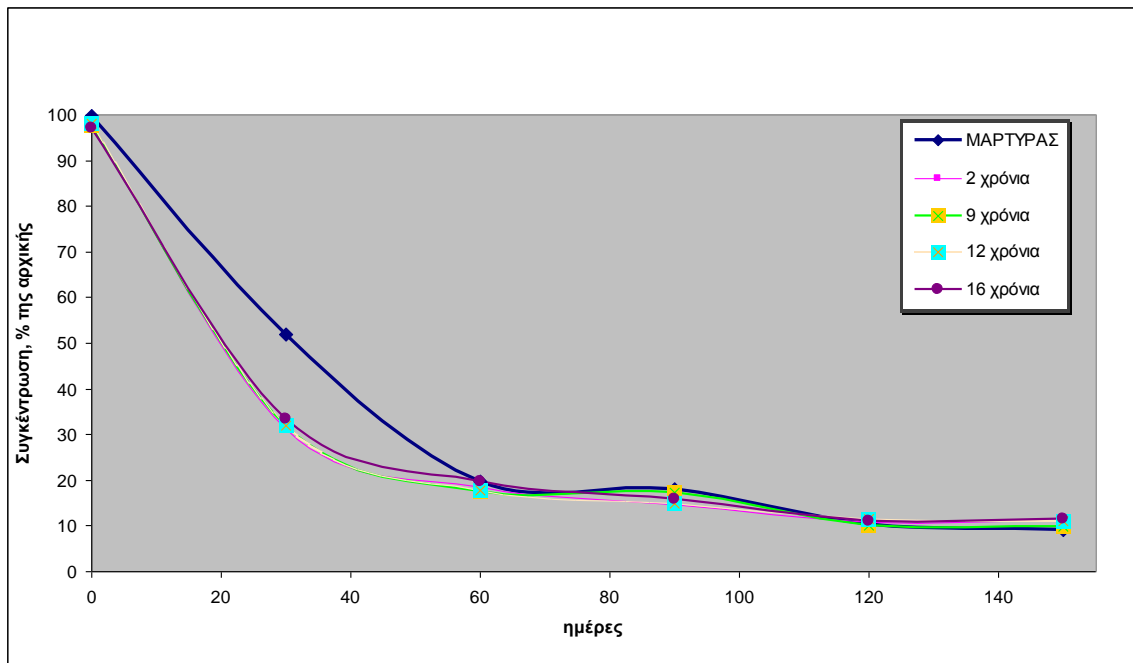
Όσον αφορά το μάρτυρα, εμφανίζει ταχύ ρυθμό αποδόμησης των υπολειμμάτων, στις πρώτες 60 ημέρες, και από εκεί και μετά μέχρι τις 150 ημέρες μια μικρή αναστολή του ρυθμού της αποδόμησης. Στο διάστημα από τις 120 μέχρι και τις 150 ημέρες δεν παρουσιάστηκε μεγάλη μεταβολή των υπολειμμάτων.

Στον Πίνακα 3 φαίνονται οι εξισώσεις κινητικής του *atrazine* πρώτου βαθμού, η ημιζωή, το  $R^2$  το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 0,87 και 0,97, και ο ρυθμός αποδόμησης  $\kappa$ . Οι γραφικές παραστάσεις της κινητικής εκφράζονται ικανοποιητικά από τις τιμές του  $R^2$

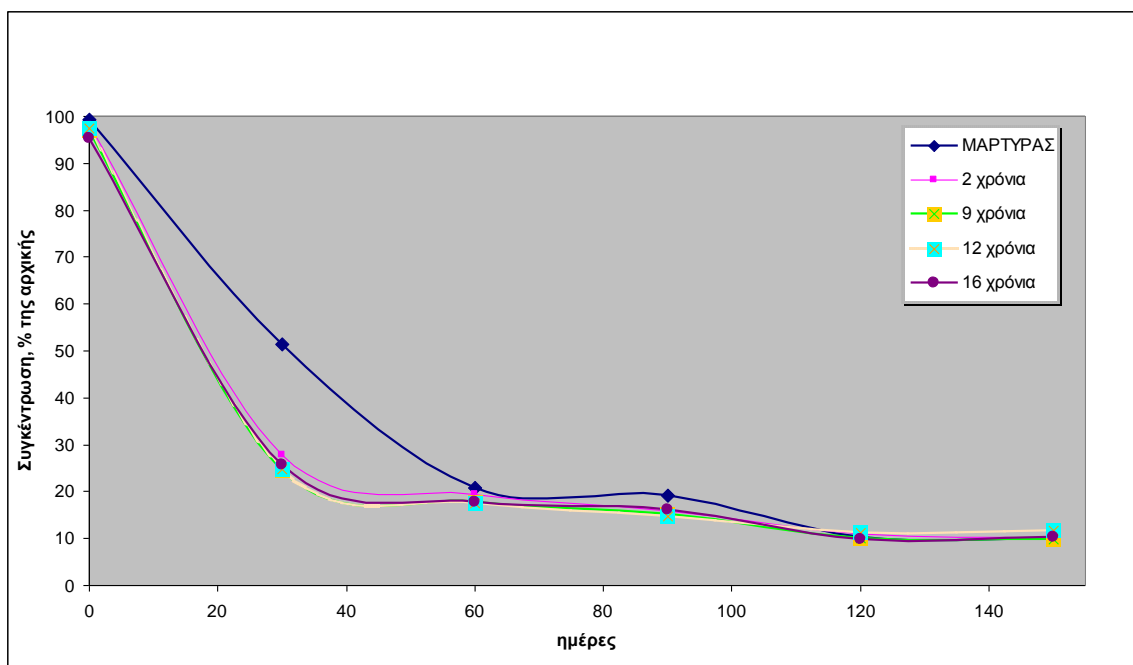
Το ποσοστό μείωσης του χρόνου ημιζωής, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3 είναι **18,7%** για 25% υγρασία και 15 °C, **37%** για 25% υγρασία και 30 °C, **25%** για 75% υγρασία και θερμοκρασία 15 °C και **46%** για 75% υγρασία και θερμοκρασία 30 °C

Την μεγαλύτερη τιμή για την ημιζωή (25 ημέρες) την εμφανίζουν στα 2 χρόνια 25% και 75% υγρασίας 15 °C και την μικρότερη (17ημέρες) στα 16 χρόνια, σε συνθήκες 75% υγρασίας και θερμοκρασία 30 °C. Εμφανίζεται γενικότερα μια τάση να μειώνεται η τιμή της ημιζωής σε σχέση με το ιστορικό διαδοχικών ετών εφαρμογής *atrazine*, με μεγαλύτερο ρυθμό σε υψηλή θερμοκρασία και υψηλή υγρασία.

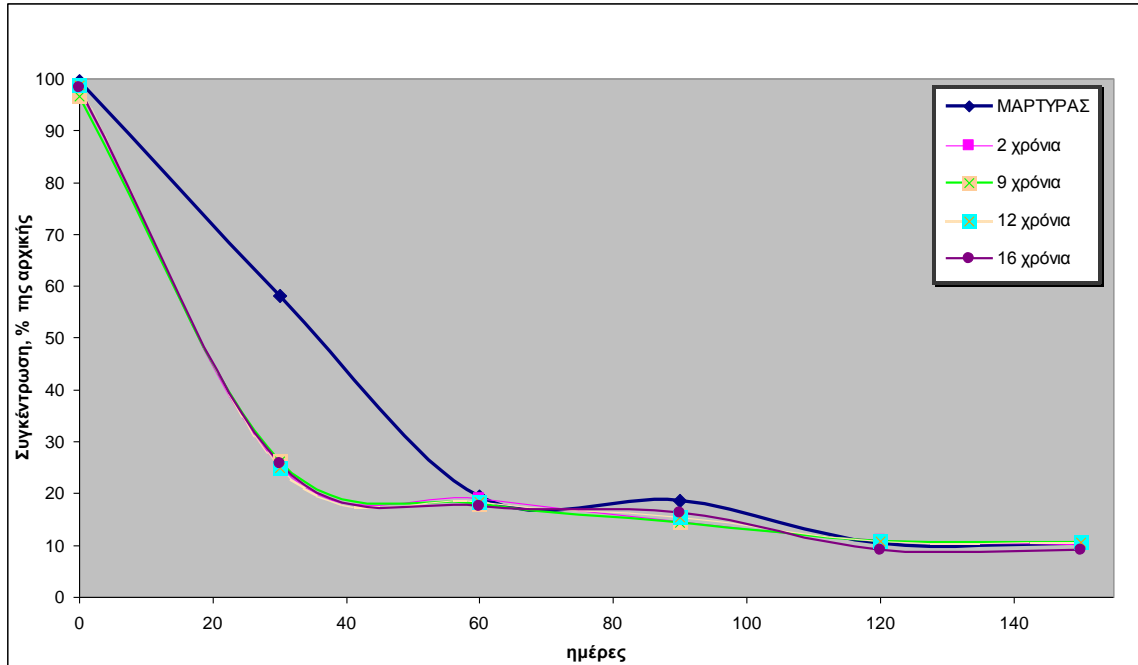
Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το *atrazine*, εμφανίζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης, μετά από προηγούμενες εφαρμογές, με διαφορές που εμφανίζονται σημαντικές για τους 4 διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας. Επίσης εμφανίζει αρκετά μικρή υπολειμματικότητα και ημιζωή με ποσοστό κάτω από το 10% της αρχικής δόσης εφαρμογής και ημιζωή στις 17 ημέρες.



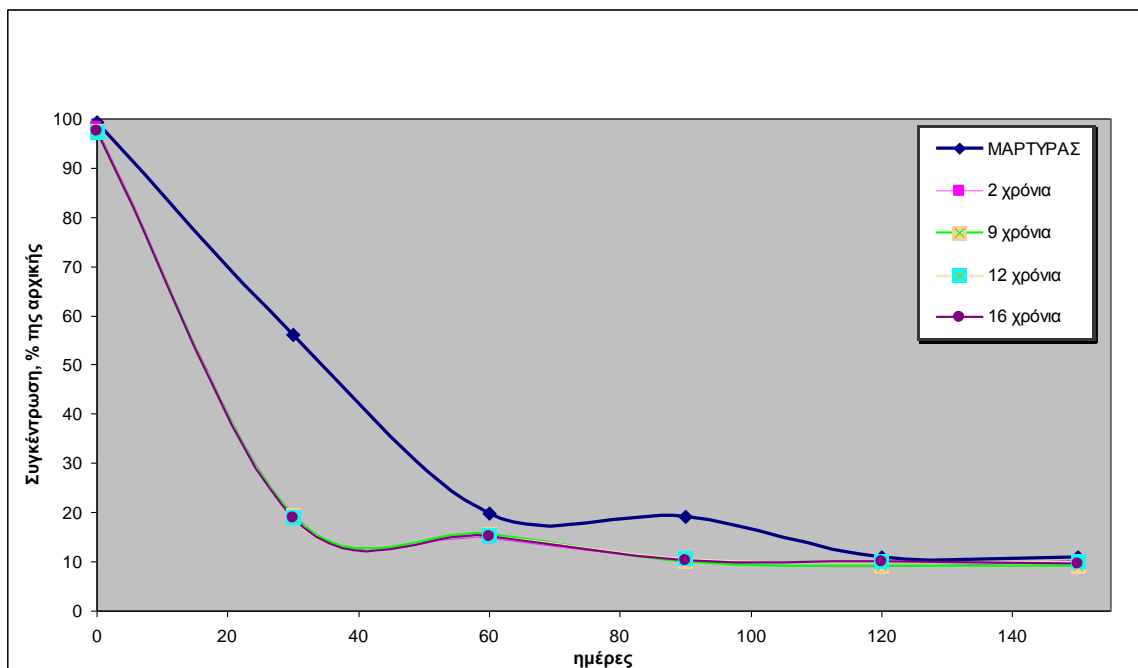
**Σχήμα 1:** Υπολείμματα του *atrazine* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 25% υγρασίας και θερμοκρασία 15 °C



**Σχήμα 2:** Υπολείμματα του *atrazine* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 25% υγρασίας και θερμοκρασία 30 °C



**Σχήμα 3:** Υπολείμματα του *atrazine* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 75% υγρασίας και θερμοκρασία 15 °C



**Σχήμα 4:** Υπολείμματα του *atrazine* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 75% υγρασίας και 30 °C

**Πίνακας 3.** Εξισώσεις αποδόμησης του *atrazine* σε διάφορα εδάφη σε σχέση με τα χρόνια των διαδοχικών εφαρμογών *atrazine*.

Ζιζανιοκτόνο-Συνθήκες	Έτη διαδοχικής εφαρμογής <i>atrazine</i>	Εξίσωση κινητικής	K	R <sup>2</sup>	Ημιζωή (ημέρες)
atrazine 25%- 15C	Μάρτυρας	$y = -0,0222x + 2,5318$	-0,0222	0,9749	32
	2	$y = -0,0276x + 2,2506$	-0,0276	0,8814	25
	9	$y = -0,0285x + 2,2568$	-0,0285	0,8936	24
	12	$y = -0,0285x + 2,2619$	-0,0285	0,8938	26
	16	$y = -0,0266x + 2,241$	-0,0266	0,8668	26

atrazine 25%- 30C	Μάρτυρας	$y = -0,0221x + 2,5103$	-0,0221	0,9786	32
	2	$y = -0,0323x + 2,2833$	-0,0323	0,9067	22
	9	$y = -0,0321x + 2,2465$	-0,0321	0,8888	22
	12	$y = -0,0334x + 2,2544$	-0,0334	0,8944	21
	16	$y = -0,0339x + 2,2475$	-0,0339	0,9061	20

atrazine 75%- 15C	Μάρτυρας	$y = -0,02202x + 2,5399$	-0,02202	0,9622	32
	2	$y = -0,0274x + 2,2506$	-0,0274	0,8746	25
	9	$y = -0,028x + 2,2629$	-0,028	0,9081	25
	12	$y = -0,028x + 2,2584$	-0,028	0,8801	25
	16	$y = -0,0287x + 2,2746$	-0,0287	0,9066	24

atrazine 75%- 30C	Μάρτυρας	$y = -0,0227x + 2,5296$	-0,0227	0,9735	32
	2	$y = -0,0368x + 2,2126$	-0,0368	0,8621	19
	9	$y = -0,0376x + 2,2641$	-0,0376	0,9425	18
	12	$y = -0,0388x + 2,1855$	-0,388	0,8324	18
	16	$y = -0,0399x + 2,1914$	-0,0399	0,8396	17

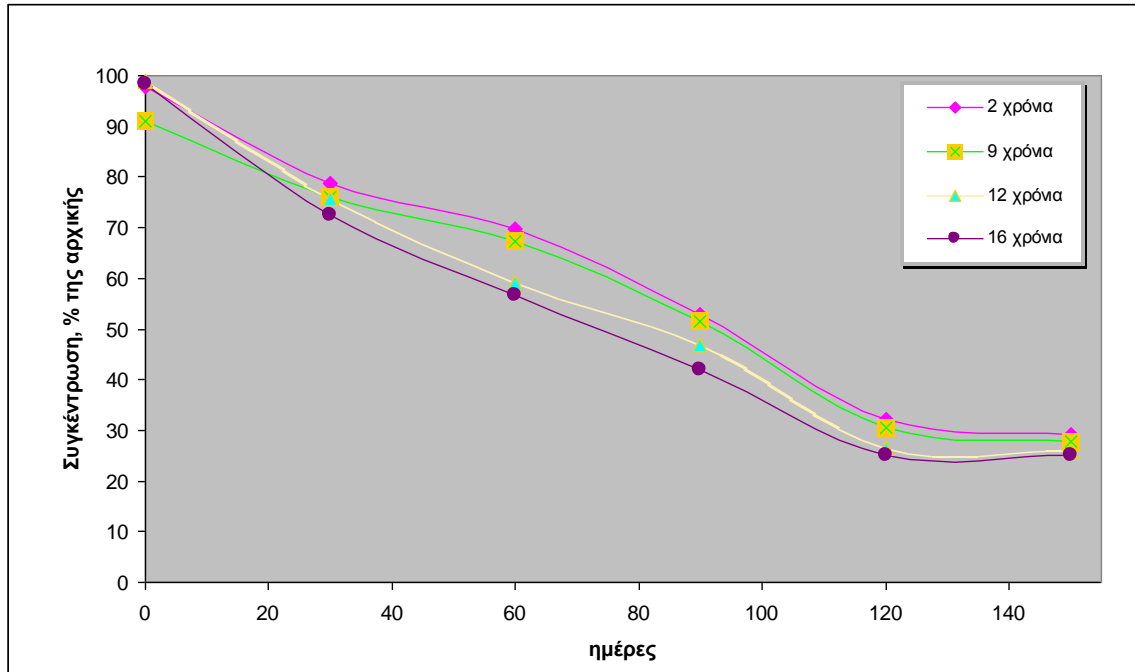
Τα αποτελέσματα της μεταπτυχιακής διατριβής, συμπίπτουν με τις μελέτες των Rocka and Walker (1997), Torp *et al.* (1994) που μελέτησαν την επίδραση της μείωσης της ημιζωής με την αύξηση του ποσοστού της υδατοικανότητας, αλλά και του Ράπτης (2004), όπου η υψηλότερη θερμοκρασία σε συνδυασμό με την μεγάλη υγρασία εδάφους, έδειξαν ταχύτερο ρυθμό, μείωσης των υπολειμμάτων, σε σχέση με τη χαμηλότερη θερμοκρασία και την υγρασία του εδάφους.

## 4.2.trifluralin

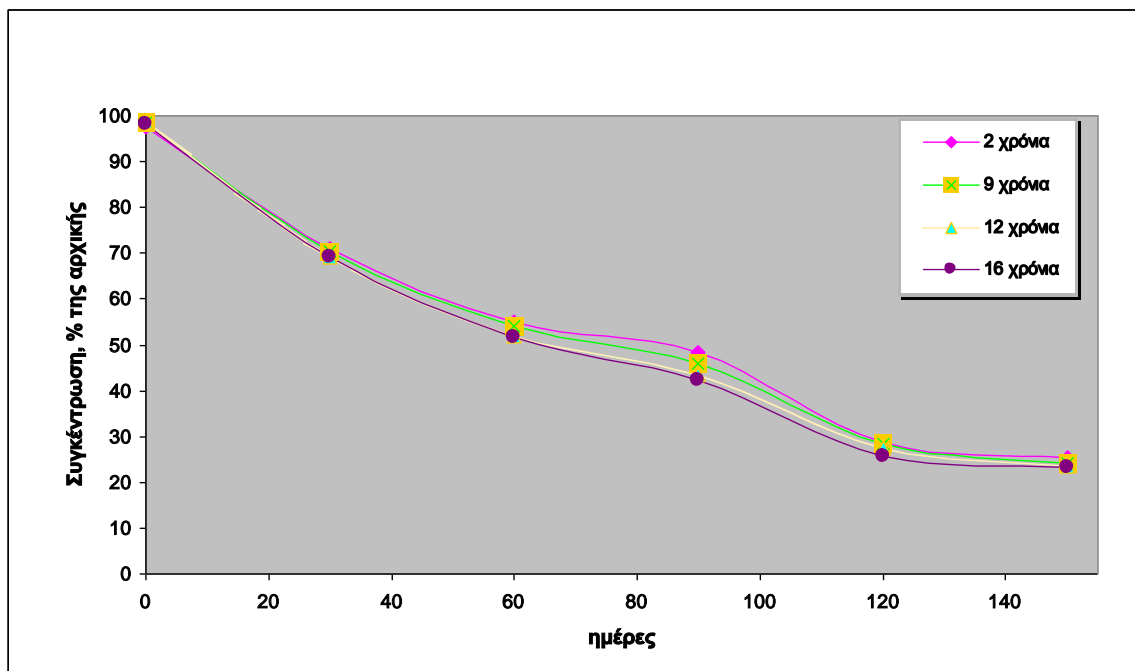
Στα Σχήματα 5, 6, 7, & 8 παρουσιάζεται για το *trifluralin* η αποδόμηση, εκφρασμένη ως ποσοστό επί τοις εκατό, της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για το χρονικό διάστημα των 6 δειγματοληψιών, από 0-150 ημέρες, από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

Σε όλα τα εδάφη με διαδοχική εφαρμογή *atrazine* παρατηρήθηκε ταχεία αποδόμηση του *trifluralin* για όλες τις 150 ημέρες, αφού οι τελικές τιμές των υπολειμμάτων που μετρήθηκαν, αντιπροσώπευαν από το 31% έως το 25% της αρχικής εφαρμοσμένης δόσης.

Όπως προκύπτει από τα Σχήματα 5 και 6 εμφανίζεται μια ομαδοποίηση στον ρυθμό αποδόμησης για τα έτη διαδοχικής εφαρμογής 2 και 9, αλλά και για τα 12 και 16 αντίστοιχα, για συνθήκες 25% υγρασίας και 15 °C, αλλά και για συνθήκες 75% υγρασίας και 15 °C. Στις συνθήκες 25% υγρασίας και 30 °C (Σχημ.6) εμφανίζεται ταχύτερος ρυθμός αποδόμησης από τις 30 έως και τις 60 ΗΜΕ, κάτι το οποίο φαίνεται και από τους συντελεστές της εξίσωσης κινητικής από τον Πίνακα 4 στις αντίστοιχες εξισώσεις. Η πιο αργή αποδόμηση (83 ημέρες) παρατηρήθηκε στο έδαφος 2 χρονών, σε συνθήκες 75% υγρασίας και 15 °C, ενώ η ταχύτερη (58 ημέρες) σε έδαφος 16 χρόνων, για συνθήκες 75% υγρασίας και 30 °C. Το ποσοστό μείωσης του χρόνου ημιζωής, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4 είναι **16%** για 25% υγρασία και 15 °C, **8%** για 25% υγρασία και 30 °C, **6%** για 75% υγρασία και θερμοκρασία 15 °C και **18%** για 75% υγρασία και θερμοκρασία 30 °C

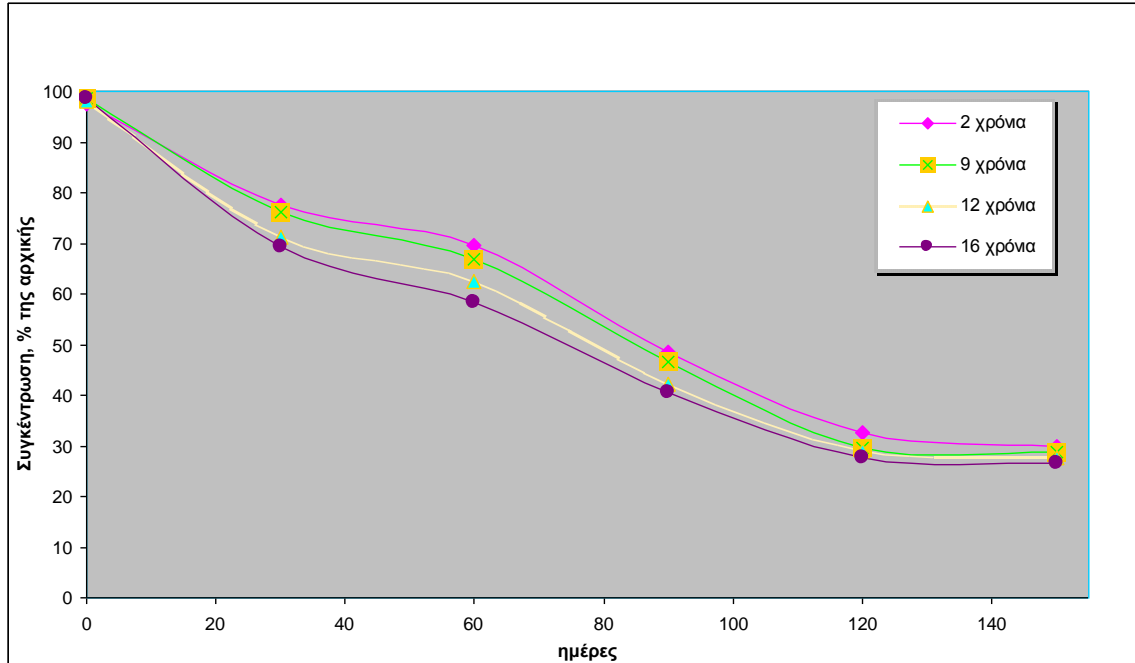


**Σχήμα 5:** Υπολείμματα του *trifluralin* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 25% υγρασία και θερμοκρασία 15 °C

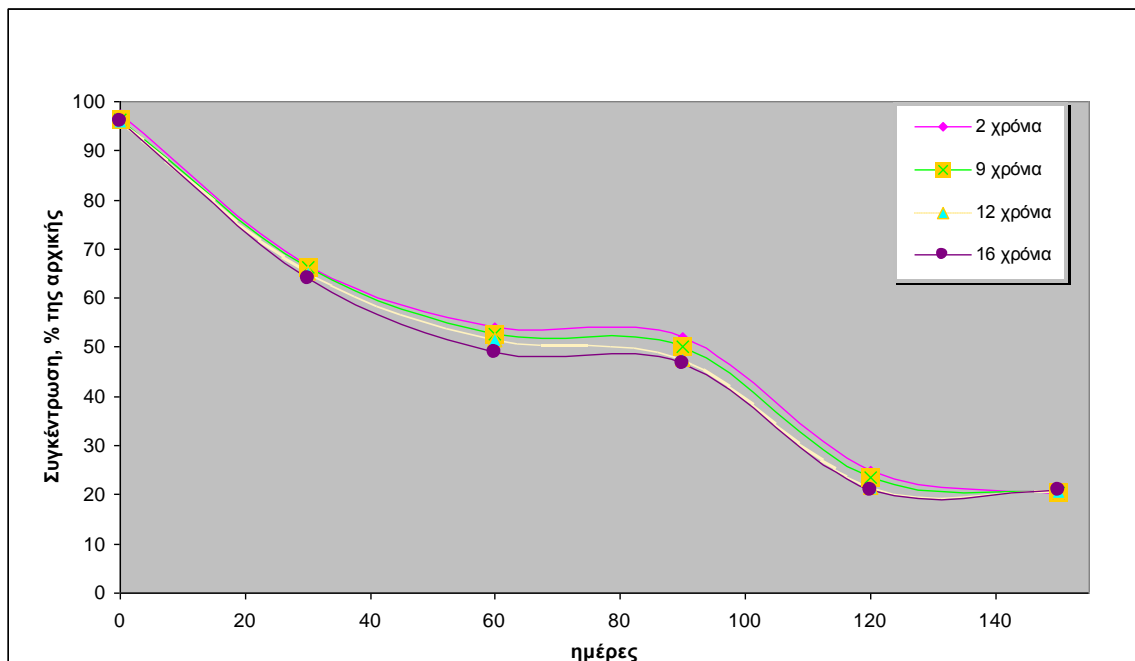


**Σχήμα 6:** Υπολείμματα του *trifluralin* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 25% υγρασία και θερμοκρασία 30 °C





**Σχήμα 7:** Υπολείμματα του *trifluralin* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 75% υγρασία και θερμοκρασία 15°C



**Σχήμα 8:** Υπολείμματα του *trifluralin* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 75% υγρασία και θερμοκρασία 30°C

Από τα Σχήματα 5, 6, 7, & 8 προκύπτει ότι στις 120 HME τη χαμηλότερη συγκέντρωση εμφανίζει το έδαφος με 16 έτη διαδοχικής εφαρμογής, και συγκεκριμένα σε συνθήκες 75% υγρασίας και 30°C βρίσκεται στο 18% της αρχικής συγκέντρωσης. Έτσι επιβεβαιώνεται η αρχική υποψία- στόχος του πειράματος, ότι η υψηλή υγρασία, η υψηλή θερμοκρασία και τα συνεχόμενα έτη διαδοχικής εφαρμογής αυξάνουν ενδεχομένως τον ρυθμό αποδόμησης του *trifluralin*

Στον Πίνακα 4 φαίνονται οι εξισώσεις κινητικής του *trifluralin* πρώτου βαθμού, η ημιζωή, το  $R^2$  το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 0,87 και 0,92, και ο ρυθμός αποδόμησης  $K$ . Οι γραφικές παραστάσεις της κινητικής εκφράζονται ικανοποιητικά από τις τιμές του  $R^2$

**Πίνακας 4.** Εξισώσεις αποδόμησης του *trifluralin* σε διάφορα εδάφη σε σχέση με τα χρόνια των διαδοχικών εφαρμογών *atrazine*.

Ζιζανιοκτόνο- Συνθήκες	Έτη διαδοχικής εφαρμογής <i>atrazine</i>	Εξίσωση κινητικής	$K$	$R^2$	Ημιζωή (ημέρες)
<i>trifluralin</i> 25%- 15C	2	$y = -0,0084x + 1,695$	-0,0084	0,8994	83
	9	$y = -0,0085x + 1,6424$	-0,0085	0,8855	82
	12	$y = -0,0099x + 1,6805$	-0,0099	0,8974	77
	16	$y = -0,0101x + 1,6737$	-0,0101	0,8894	69
<i>trifluralin</i> 25%- 30C	2	$y = -0,0092x + 1,6257$	-0,0092	0,9305	77
	9	$y = -0,0092x + 1,6282$	-0,0092	0,9072	75
	12	$y = -0,0096x + 1,6126$	-0,0096	0,9112	72
	16	$y = -0,0098x + 1,6232$	-0,0098	0,9109	71
<i>trifluralin</i> 75%- 15C	2	$y = -0,0083x + 1,6902$	-0,0083	0,8692	84
	9	$y = -0,0084x + 1,682$	-0,0084	0,8626	83
	12	$y = -0,0086x + 1,6321$	-0,0086	0,928	81
	16	$y = -0,0089x + 1,6377$	-0,0089	0,9176	79
<i>trifluralin</i> 75%- 30C	2	$y = -0,0098x + 1,6123$	-0,0098	0,8834	71
	9	$y = -0,0102x + 1,6264$	-0,0102	0,8775	69
	12	$y = -0,0111x + 1,6498$	-0,0111	0,8998	68
	16	$y = -0,0120x + 1,6399$	-0,0120	0,8694	58

Η ημιζωή του *trifluralin* που μετρήθηκε στην παρούσα έρευνα κυμάνθηκε από 58 έως 83 ημέρες. Όπως παρατηρούμε και από τον Πίνακα 4 υπάρχει μια διακύμανση των τιμών της ημιζωής, αλλά και μια θετική συσχέτιση της, σύμφωνα

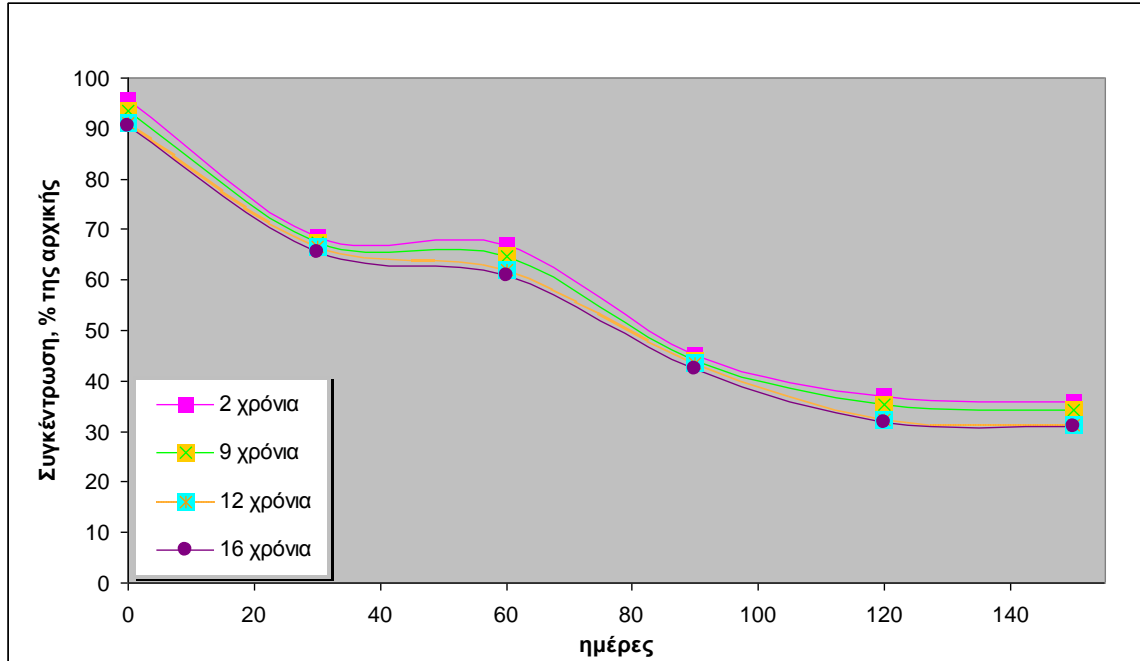
με την θερμοκρασία εδάφους , την υγρασία, αλλά και τα διαδοχικά έτη εφαρμογής *atrazine*. Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η εδαφική υγρασία αλλά και τα έτη διαδοχικής εφαρμογής τόσο μειώνεται ο χρόνος ημιζωής. Συγκεκριμένα για 2 έτη, 25% υγρασίας και 15 °C η ημιζωή βρέθηκε στις 83 ημέρες, ενώ για 16 έτη, 75% υγρασίας και 30 °C στις 58 ημέρες. Ο μεγαλύτερος ρυθμός μείωσης της ημιζωής παρατηρήθηκε για 16 έτη, 75% υγρασίας και 30 °C, της τάξης του 18%. (Πιν. 4)

Η ημιζωή του *trifluralin* στο έδαφος έχει μεγάλη παραλλακτικότητα και κυμαίνεται από 20 έως 132 ημέρες με μέσο όρο 45 ημέρες (WSSA, Herbicide Handbook 2002). Σε πειράματα αγρού έχουν αναφερθεί διάφοροι χρόνοι ημιζωής 19 ημέρες από τους La fleuer *et al.* (1978), 20 έως 35 ημέρες από τον Prost (1967), 37 έως 75 ημέρες από τους Jacques *et al.* (1979), και 132 ημέρες από τον Jury *et al.*, (1987).

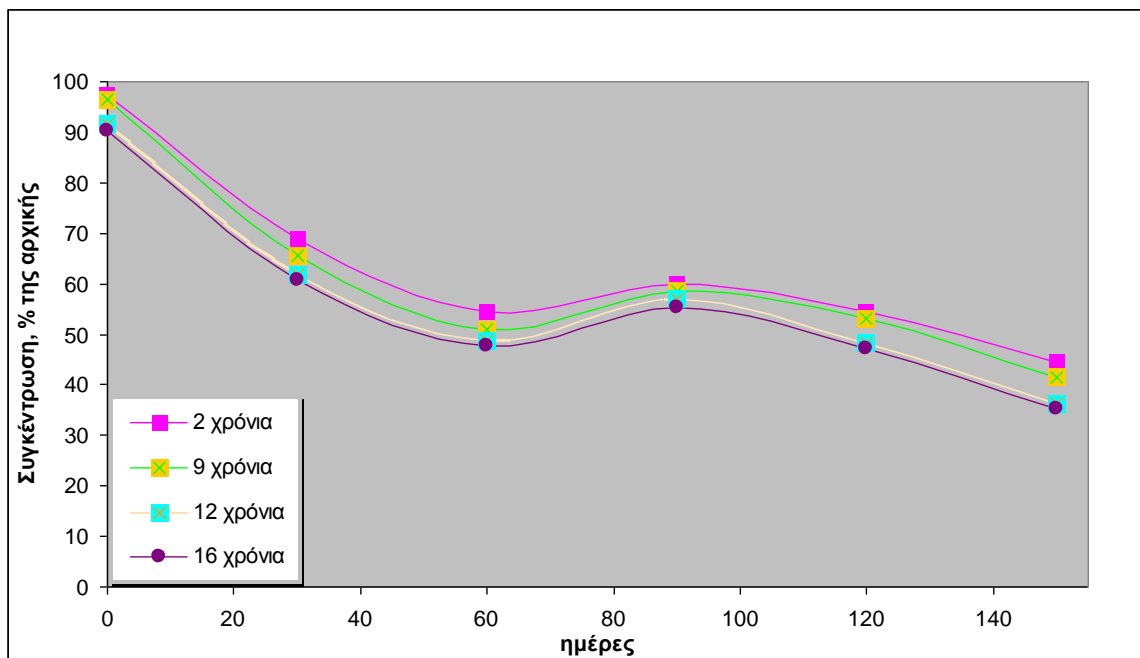
### **4.3. pendimethalin**

Στα Σχήματα 9, 10, 11, & 12 παρουσιάζεται η μεταβολή των υπολειμμάτων του *pendimethalin* εκφρασμένη ως ποσοστό επί τοις εκατό, της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για το χρονικό διάστημα των 6 δειγματοληψιών, από 0-150 ημέρες, από την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου.

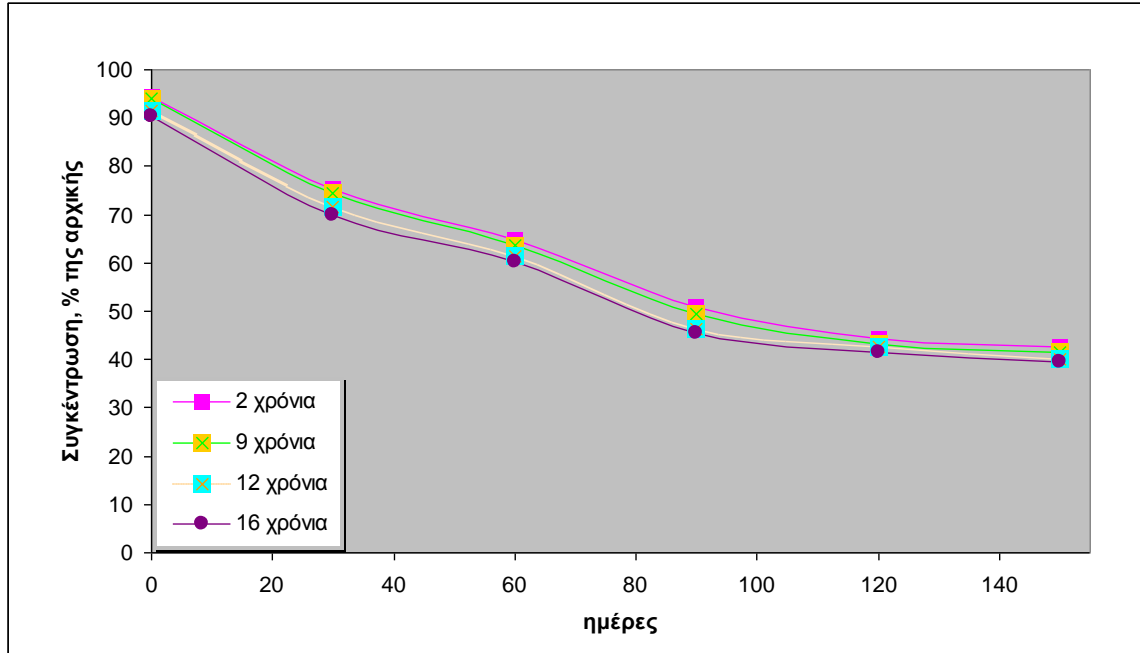
Όπως προκύπτει από τα Σχήματα 5, 6, 7 & 8 σε όλα τα εδάφη το *pendimethalin* παρουσίασε μέτρια υπολειμματικότητα καθώς και στις 4 μεταχειρίσεις για τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, στις 150 ημέρες η μέση τιμή της συγκέντρωσης κυμαίνεται στο 35-48% της αρχικής εφαρμοσμένης δόσης. Στον ρυθμό αποδόμησης εμφανίζεται μια ομαδοποίηση, μεταξύ 2 και 9 διαδοχικών ετών εφαρμογής και 12 και 16 αντίστοιχα. Η μεταχείριση των 16 χρόνων εμφανίζει την μικρότερη υπολειμματικότητα στις 60 ημέρες, ανεξάρτητα από τις διαφορετικές συνθήκες, και τη μεγαλύτερη τα 2 έτη διαδοχικής εφαρμογής.



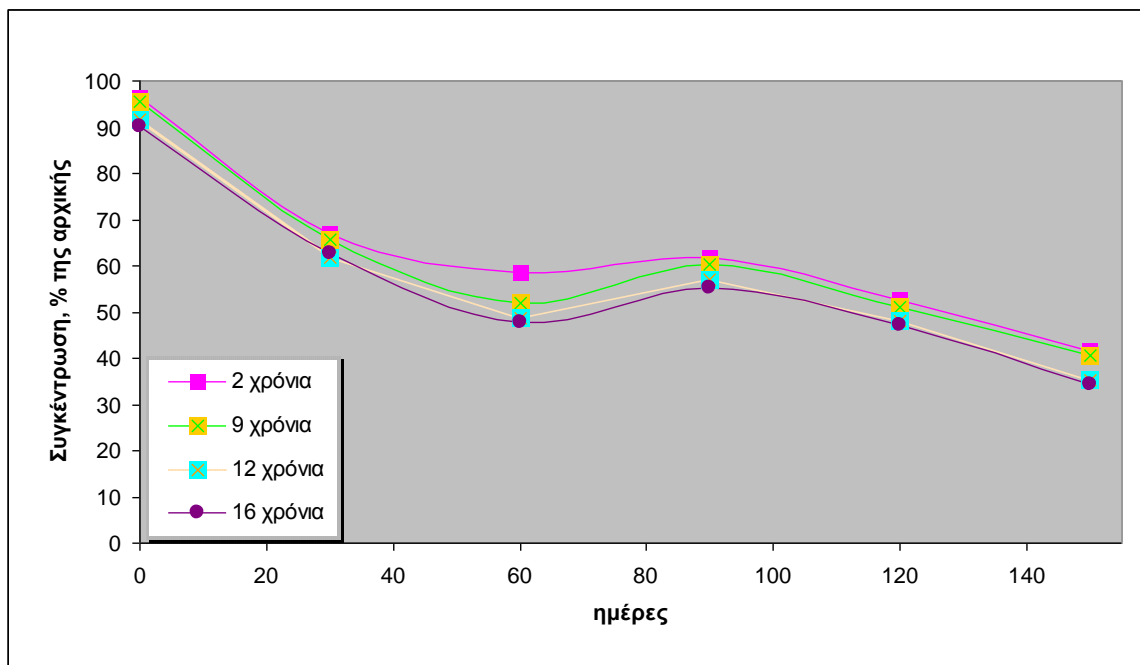
Σχήμα 9: Υπολείμματα του *pendimethalin* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 25% υγρασία και θερμοκρασία 15 °C



Σχήμα 10: Υπολείμματα του *pendimethalin* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 25% υγρασία και θερμοκρασία 30 °C



**Σχήμα 11:** Υπολείμματα του *pendimethalin* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 75% υγρασίας και θερμοκρασία 15 °C



**Σχήμα 12:** Υπολείμματα του *pendimethalin* εκφρασμένα ως ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης, σε σχέση με τα έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, για συνθήκες 75% υγρασίας και θερμοκρασία 30 °C

Η πιο αργή αποδόμηση παρουσιάστηκε σε συνθήκες 2 ετών 25% υγρασίας και θερμοκρασία 15 °C (Σχημ.9) και η πιο γρήγορη σε 16 έτη 75% υγρασίας και 30 °C (Σχήμ.12), κάτι που επιβεβαιώνεται και από τις εξισώσεις κινητικής στον Πίνακα 5.

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στις 60 ημέρες (Σχημ.10, 12) υπήρχαν μεταχειρίσεις (12 & 16 έτη) που τα υπολείμματα παρουσίασαν αύξηση σε σχέση με τις προηγούμενες ημέρες. Αυτά τα αποτελέσματα συμφωνούν με τους Walker και Bond (1977), σύμφωνα με τους οποίους 140 ημέρες μετά την ενσωμάτωση του *pendimethalin* το εδάφους διατηρεί το 80% της αρχικής δόσης εφαρμογής.

Στον Πίνακα 5 φαίνονται οι εξισώσεις κινητικής του *trifluralin* πρώτου βαθμού, η ημιζωή, το  $R^2$  το οποίο κυμαίνεται μεταξύ 0,86 και 0,91, και ο ρυθμός αποδόμησης  $K$ . Οι γραφικές παραστάσεις της κινητικής εκφράζονται ικανοποιητικά από τις τιμές του  $R^2$

Η ημιζωή του *pendimethalin* που μετρήθηκε στην παρούσα έρευνα κυμάνθηκε από 49 ως 84 μέρες. Όπως παρατηρούμε και από τον Πίνακα 5 υπάρχει μια διακύμανση των τιμών της ημιζωής, αλλά και μια θετική συσχέτιση της, σύμφωνα με την θερμοκρασία εδάφους, την υγρασία, αλλά και τα διαδοχικά έτη εφαρμογής *atrazine*. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η εδαφική υγρασία αλλά και τα έτη διαδοχικής εφαρμογής τόσο μειώνεται ο χρόνος ημιζωής. Συγκεκριμένα για 2 έτη, 25% υγρασίας και 15 °C η ημιζωή βρέθηκε στις 81 ημέρες, ενώ για 16 έτη, 75% υγρασίας και 30 °C στις 49 μέρες. Το ποσοστό μείωσης του χρόνου ημιζωής, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 5 είναι **12%** για 25% υγρασία και 15 °C, **21%** για 25% υγρασία και 30 °C, **16%** για 75% υγρασία και θερμοκρασία 15 °C και **23%** για 75% υγρασία και θερμοκρασία 30 °C

**Πίνακας 5.** Εξισώσεις αποδόμησης του *pendimethalin* σε διάφορα εδάφη σε σχέση με τα χρόνια των διαδοχικών εφαρμογών *atrazine*

Ζιζανιοκτόνο- Συνθήκες	Έτη διαδοχικής εφαρμογής <i>atrazine</i>	Εξίσωση κινητικής	K	R <sup>2</sup>	Ημιζωή (ημέρες)
<i>pendimethalin</i> 25%- 15C	2	$y = -0,0086x + 1,8936$	-0,0086	0,8994	81
	9	$y = -0,0092x + 1,7553$	-0,0092	0,8855	75
	12	$y = -0,0094x + 1,7305$	-0,0094	0,8974	74
	16	$y = -0,0098x + 1,7876$	-0,0098	0,8894	71
<i>pendimethalin</i> 25%- 30C	2	$y = -0,0130x + 1,8046$	-0,0130	0,8834	66
	9	$y = -0,0118x + 1,7793$	-0,0118	0,8775	59
	12	$y = -0,0136x + 1,7668$	-0,0136	0,8998	54
	16	$y = -0,0134x + 1,820$	-0,0134	0,8694	52
<i>pendimethalin</i> 75%- 15C	2	$y = -0,0088x + 1,8033$	-0,0088	0,8692	79
	9	$y = -0,0098x + 1,7903$	-0,0098	0,8626	71
	12	$y = -0,0132x + 1,761$	-0,0132	0,928	68
	16	$y = -0,0130x + 1,8199$	-0,0130	0,9176	66
<i>pendimethalin</i> 75%- 30C	2	$y = -0,0124x + 1,8046$	-0,0124	0,9305	63
	9	$y = -0,0132x + 1,7793$	-0,0132	0,9072	53
	12	$y = -0,0142x + 1,7668$	-0,0142	0,9112	50
	16	$y = -0,0144x + 1,820$	-0,0144	0,9109	49

Από τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης προκύπτει ότι η αποδόμηση του *pendimethalin* παρουσιάζει εμφανώς μια θετική συσχέτιση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών του *atrazine* στο έδαφος, καθώς όμως και με την αύξηση της υγρασίας και της θερμοκρασίας.

Επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων της μεταπτυχιακής μελέτης, και ταύτιση αυτών έγινε από τους Walker and Bond (1977) και Zimdahl *et al.* (1984), που παρατήρησαν μείωση του χρόνου ημιζωής με αύξηση θερμοκρασίας και αύξηση της εδαφικής υγρασίας.

## 5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα προέκυψε ότι η αποδόμηση και των 3 ζιζανιοκτόνων ήταν ταχύτερη στις συνθήκες υψηλής θερμοκρασίας και υγρασίας, από ότι σε εδάφη με χαμηλότερη υγρασία και θερμοκρασία. Στα εδάφη με περισσότερα έτη διαδοχικής εφαρμογής atrazine, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν μεγαλύτερος.

Το **atrazine** εμφάνισε μια μικρή υπολειμματικότητα και ημιζωή. Στις 150 ημέρες, υπήρχε στο έδαφος ποσότητα γύρω στο 10% της αρχικής δόσης εφαρμογής και ημιζωή στις 17 ημέρες. Η μεγαλύτερη τιμή για την ημιζωή την εμφανίζουν τα 2 χρόνια, 75% υγρασίας, 15 °C που αντιστοιχούσε σε 32 ημέρες και η μικρότερη στα 16 χρόνια, 75% υγρασία και θερμοκρασία 30 °C, που αντιστοιχούσε σε 17 ημέρες.

Το **trifluralin** παρουσίασε ρυθμός αποδόμησης ταχύς για τις πρώτες 120 ημέρες, ενώ από τις 120 έως τις 150 η αποδόμηση έγινε με βραδύ ρυθμούς. Η ημιζωή του **trifluralin** που μετρήθηκε στις συνθήκες της παρούσας έρευνας κυμάνθηκε από 58 έως 83 ημέρες. Παρουσιάστηκε μια διακύμανση των τιμών της ημιζωής, αλλά και μια θετική συσχέτιση των, σύμφωνα με την θερμοκρασία εδάφους, την υγρασία, αλλά και τα διαδοχικά έτη εφαρμογής **atrazine**. Συγκεκριμένα σε εδάφη με 2 έτη διαδοχικής εφαρμογής 25% υγρασίας και 15 °C η ημιζωή βρέθηκε στις 83 ημέρες, ενώ για 16 έτη, 75% υγρασίας και 30 °C στις 58 ημέρες. Ο μεγαλύτερος ρυθμός μείωσης της ημιζωής της τάξης του 18%, παρατηρήθηκε σε εδάφη με 16 διαδοχικής εφαρμογής atrazine, 75% υγρασίας και 30 °C.

Η αποδόμηση του **pendimethalin** παρουσίασε εμφανώς μια θετική συσχέτιση με τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών του **atrazine** στο έδαφος, καθώς όμως και με την αύξηση της υγρασίας και της θερμοκρασίας. Η ημιζωή του **pendimethalin** στην παρούσα έρευνα κυμάνθηκε από 49 ως 84 ημέρες. Όπως το trifluralin, έτσι



και το *pendimethalin* εμφάνισε μια διακύμανση των τιμών της ημιζωής, αλλά και μια θετική συσχέτιση της, σύμφωνα με την θερμοκρασία εδάφους, την υγρασία, αλλά και τα διαδοχικά έτη εφαρμογής *atrazine*. Συγκεκριμένα οι μετρήσεις έδειξαν ότι όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, η εδαφική υγρασία αλλά και τα έτη διαδοχικής εφαρμογής τόσο μειώνεται ο χρόνος ημιζωής. Έτσι σε εδάφη με 2 έτη διαδοχικής εφαρμογής, 25% υγρασίας και 15 °C η ημιζωή βρέθηκε στις 81 ημέρες, ενώ για 16 έτη, 75% υγρασίας και 30 °C η ημιζωή ήταν 49 ημέρες. Παρατηρήθηκε μια μείωση της τάξης του 39% (32 ημέρες).

Η ημιζωή του *pendimethalin*, ήταν μικρότερη από αυτή του *trifluralin* (49d-58d) και ο ρυθμός αποδόμησης του *pendimethalin*, ήταν εμφανώς πιο μεγάλος (22%-18%).

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το ***atrazine***, εμφανίζει το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης, μετά από προηγούμενες εφαρμογές, με διαφορές που εμφανίζονται σημαντικές για τους 4 διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας. Για το ***trifluralin*** συγκρίνοντας τον χρόνο ημιζωής της βιβλιογραφίας, που κυμαίνεται από 25 έως και 201 ημέρες παρατηρήθηκε μια σημαντική μείωση των υπολειμμάτων του, η οποία επηρεάστηκε σημαντικά από τον αριθμό των διαδοχικών ετών εφαρμογής *atrazine*, αλλά και από τους 4 διαφορετικούς συνδυασμούς θερμοκρασίας και υγρασίας, καθώς κυμάνθηκε από 83 έως 58 ημέρες. Τα συμπεράσματα αυτά είναι αντικρουόμενα με τα συμπεράσματα που πρόεκυψαν από την μελέτη της Τσιλιγκαρίδου Μ. (2003), καθώς απέδειξε ότι η αυξημένη υπολειμματικότητα του *trifluralin*, δεν φάνηκε να επηρεάζεται από τον αριθμό των διαδοχικών εφαρμογών. Η διαφορά αυτή είναι πιθανό να οφείλεται στην ύπαρξη 4 συνδυασμών θερμοκρασίας και υγρασίας. Για το ***pendimethalin***, συγκρίνοντας τον χρόνο ημιζωής της βιβλιογραφίας που κυμαίνεται γύρω στις 40 ημέρες, παρατηρήθηκε μια διακύμανση των τιμών της ημιζωής της μελέτης μας, αλλά και μια θετική συσχέτιση σύμφωνα με την θερμοκρασία του εδάφους, την υγρασία αλλά

και τα διαδοχικά έτη atrazine. Για το *pendimethalin*, μπορούμε να αποφανθούμε, όχι όμως με βεβαιότητα, ότι δεν παρουσίασε το φαινόμενο της επιταχυνόμενης αποδόμησης καθώς οι ημέρες ημιζωής κυμάνθηκαν από 81 έως 49 ημέρες, καθώς απουσίαζε η παρουσία μάρτυρα, όπως και στο trifluralin.

## 6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Armstrong, D. E., and G. Chesters, 1968. Adsorption catalyzed chemical hydrolysis of atrazine. *Environ. Sci. Technol.* **2**:683-689
- Assaf, N.A., and R.F. Turco, 1994. Accelerated biodegradation of atrazine by microbial consortium is possible in culture and soil. *Biodegradation.* **5**:29-32
- AuDus, L. J. 1949 Biological detoxification of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in soil. *Plant and Soil*, **2**, 31-36.
- Bacon, R. K., Collins, F.C., and T. L. Lavy 1986. Evaluation of wheat cultivars for seedling tolerance to atrazine. *Field Crops Res.* **14**:135-9
- Benki, R. M., Khan,S.U. 1986. Degradation of atrazine by Pseudomonas N-dealkylation and Dehalogenation of atrazine and its metabolites. *J. Agric. Food Chem.* **34**:746-749
- Capri E., M. Trevisan., E. Bergamaschi and A.A.M. De Re. 1993. Dissipation of acetanilide and triazine herbicides in italian soils field data sets. *Brighton Crop Protection Conference-Weeds* 795-802
- Camper, N.D., K. Stralka, H.D. Skipper, 1980. Aerobic and anaerobic degradation of profluralin and trifluralin J. Environm. *Sci. Health B15* (5):457-473
- Γεωργικά Φάρμακα. Γεωργία Κτηνοτροφία, Τεύχος 9/1994. Αγροτύπος Α.Ε
- Dinelli, G., C. Accinelli, A. Vicari, and P. Catizone, 2000. Comparison of the persistence of atrazine and metolachlor under field and laboratory conditions. *J. Agric. and Food Chem.* **2000**. 48 : 3037-3043.
- Fink, F.J. 1972. Effects of tillage method and incorporation on trifluralin carryover injury. *Agron. J.* **64**:75-77.
- Frank. R G.J Sirons and G. W. Anderson, 1983. Atrazine : The impact of persistent residues in soil on susceptible crop species. *Can. J. Soil Sci.* **63** :315-325
- Glotfelty D.E., A.W. Taylor, B.C. Turner, and W.H. Zoller, 1984. Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil. *J. Agric. Food Chem.* **32**:638-643
- Graebing, P., M.P. Frank, and J.S Chib, 2003. Soil photolysis of herbicides in a moisture and temperature-contolled environment. *J. Agric. and Food Chemistry.* **51**:4331-4337
- Grover, R., A.E., Smith, S.R. Shewchuk, A.J. Cessna, and J.H. Hunter.1988. Fate of trifluralin and triallate applied as a mixture to a wheat field. *J. Environ. Qual.* **17**: 543-550
- Grover R., Wolt. J. D., Cessa A.J.,and H.B. Sciefer, 1997. Enviromental fate of trifluralin. *Rev Environ Contam Toxicol.* **153**:1-64

- Hartzler, R.S., R.S. Fawcett, and M.D.K. Owen, 1989. Effect of tillage on trifluralin carryover injury to corn (*Zea mays*). *Weed Sci.* **37**:609-615
- Helling, C.S. 1979. Dinitroaniline herbicide in soils. *J. Environ. Qual.* **5**:1-15.
- Hurle, D. and Radermacher, 1970. The effect of repeated applications of 2,4-D and MCPA on their breakdown in soil. *Weed Res.* **10**: 159-164
- Jaques G., and R. Harvey. 1979. Adsorption and diffusion of dinitroaniline herbicide in soils. *Weed Sc* **27**, 450-455.
- Jenks, B.M., Roeth, F.W., Martin R. A., 1998. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. *Weed Sci.* **46**, :132-138
- Jensen, K.I.N., and E.R. Kimball. 1980. Persistence of dinitramine and trifluralin in Nova Scotia, Canada. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **24**:238-243.
- Johnstone P.K., A. V. Jolley., G.R. Cobe, M.R. Moerkerk and A. Corbett, 1998. Degradation of trifluralin in three Victorian soils-long term field trials. *Aust. J. Of Exper. Agr.* **38**:363-74
- Jolley A. V., and P.K. Johnstone. 1994. Degradation of trifluralin in three Victorian soils under field and laboratory conditions. *Aust. J. of Exper. Agr.* **34**:57-65.
- Kaufman, D. D. and Kearney, P. C.: 1976, 'Microbial Transformations in the Soil', in L. J. Audus (eds.), *Herbicides: Physiology, Biochemistry, Ecology* Vol. II, 2nd Ed. Academic Press, London, U.K., pp. 29-64.
- Kearny and D. D. Kaufman, ed. *Herbicides: Chemistry, Degradation and mode of action*, 2<sup>nd</sup> Ed. Marcel Dekker, Inc. New York.
- Konda L.N. and Z. Pásztor, 2001. Environmental distribution of acetolachlor, atrazine, chloropyrifos, and propisochlor under field conditions. *J Agric. Food Chem.* **49**:3859-63
- Κουλιμπάνη Ουρ., 2003. Αποδόμηση ζιζανιοκτόνων σε εδάφη από διάφορους αγρούς βαμβακιού σε σχέση με προηγούμενη χρήση, μικροοργανισμών και ενσωμάτωση βιομάζας. Μεταπτυχιακή Διατριβή Βόλος.
- Krutz, L.J. Zablotowicz, R.M., Reddy, K.N., Koger, C.H. & Weaver, M.A. 2005. Rapid development of enhanced Atrazine Degradation in Soil Under Two Cropping Systems: Continuous corn and Corn Cotton Rotation. Part of the presentation: Microbial Populations in the Soil Environment.
- Kulshrestha, G., Singh, S., Lal, S.P. & Yaduraju, N.T. 2000 Effect of long-term Field applications of pendimethalin: enhanced degradation in soil. *Pest Management Science* **56**:202-206
- Laads V. et al., 2000. Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an oxisol of the Brazilian cerrados. *Chemosphere* **41**:1441-1449
- La Fluer, K.S., W.R. McCaskill, and G.T. Gale. 1978. Trifluralin persistence on congoose soil. *Soil Sci.* **126**:285-289.

- Λόλας, Π.Χ., 2007. Ζιζάνιολογία, Ζιζάνια ζιζανιοκτόνα. Τύχη και συμπεριφορά στο περιβάλλον. Σύγχρονη παιδεία, Θεσ/κη
- Majewski et al., 1993. Field comparison of an eddy accumulation and aerodynamic-gradiend system for mesuaring pesticides volatilization fluxes .*J. Environm. Sci Techn.* **27**:121-178
- Messersmith, C.G., O.C. Burnside, and T.L. Lavy. 1971. Biological and non-biological dissipation of trifluralin from soil. *Weed Sci.* **19** :285-290
- Miller, J.H., Keeley, P.E., Thullen, R.J. & Carter, C.h. 1978. Persistence and movement of ten herbicides in soil. *Weed Sci.* **26**:20-27
- Morrison, I.N., K.M. Nawolsky, G.M. Marshall ,and A.E. Smith. 1989. Recovery of spring wheat (*Triticum aestivum*) injured by trifluralin. *Weed Sci.* **37**: 784-789.
- Newman, A.S. and J.R. Thomas, 1949 . Decomposition of 2,4 d in liquid media. *Proc Soil. Sci. Soc.Sm.***14**: 160-164.
- Newman, A.S., J.R. Thomas and R.L. Walker, 1952 Disappearance of 2, 4 D and 2,4,5 trichlorophenoxyacetic acid *Proc.Soil Sci. Am.* **16**:21-24
- Obrador, A., M. T. Matienzo, J.M. Garcia-Baudin, and J.L. Tadeo, 1991. Residual levels of atrazine in different soils of two corn production areas. *Brighton Crop Prot. Conf. Weeds.* 471-4476
- Obrigawitch, T., R.G. Wilson, A.R.Martin and F.W. Roeth, 1982. The Influence of Temperature, Moisture, and Prior EPTC Application on the Degradation of EPTC in Soils. *Weed Sci.* **30**:175-181.
- Oliver, L.R. and R.E. Frans. 1968. Inhibition of cotton and soybean roots from incorporated trifluralin and persistence in soil. *Weed Sci.* **16**:199-203
- Oliviera, R.S., 2001 Carryover of imazaquin and alachlor+atrazine fow the successional canola plantation crop. The Scient. *J. of Agric. Center. Fed. Univer. Of Santa Maria.* P. 219-224
- O’Sullivan, P.A., G.M. Weiss, and D. Friesen. 1985. Tolerance of spring wheat (*Triticum aestivum* L.) to trifluralin deep in coporated in the autumn or spring. *Weed Res.* **25**:275-280
- Parka S.J. & Tepe, J.B. 1969 The disappearance of trifluralin from field soil. *Weed Sci.* **17**:119-122.
- Parochetti J.V., G.W. Dec, and G.W. Burt. 1976. Volatility of eleven dinitroaniline herbicides. *Weed Sci.* **24** 529-532
- Parr, J. F., and S. Smith. 1973. Degradation of trifluralin under laboratory conditions and soil anaerobiosis. *Soil Sci.* **115**: 55-63
- Probst, G.W., T. Golab, and W.L Wright. 1975. Dinitroanoilines p 453—500 in P.C. Kearny and D. D. Kaufman, ed. *Herbicides: Chemistry, Degradation and mode of action*, 2<sup>nd</sup> Ed. Marcel Dekker, Inc. New York
- Prost, G.W., T. Golab, and W.L Wright. 1975. *Dinitroanoilines* p 453—500 in P.C.

- Pussemier., L., S. Goux, V. Vanderheyden, P. Debongnie, I. Tresinie and G. Foucart, 1997. Rapid dissipation of atrazine in soils taken from various maize fields. *Weed Res.* **37**:171-179.
- Qiao, X., L. Ma., H. Hummel, 1996. Persistence of atrazine and occurrence of its primary metabolites in three soils. *J. Agric Food Chem.* **44**: 2846-2849
- Redondo M.J., M.J. Ruiz., G. Font., R. Boluda, 1997. Dissipation and distribution of atrazine, simazine, chloryrifos and tetradifon residues in citrus orchard soil. *Archiv. of Environ. Contam. and Toxicol.* **32**:346-52,
- Reyes C., and R. Zimdahl, 1989. Mathematical description of trifluralin degradation in soil. *Weed Sci.* **37**: 604-608.,
- Robert L. Zimdahl, Pietro Catizone and Ann C. Butcher, 1984 Degradation of Pendimethalin in Soil, *Weed Science*, **32**:408-412
- Rocha, F., and A. Walker, 1995. Simulation of persistence of atrazine in soil in different sites in Portugal. *Weed Res.* **35**:179-189
- Rocha, F., and A. Walker, 1997. Simulation of persistence of atrazine in soil in different sites in Portugal. *Weed Res.* **35**:179-189
- Romanowski R.R, and A.W. Lidik, 1978. Soil persistence of isopropalin. nitralin and trifluralin. *Weed Sci.* **26**: 258-261
- Rüdel H., 1997. Volatilization of pesticides from soil and plant surfaces. *Chemosphere* **35**:143-152
- Ράπτης Β., 2004. Μετακίνηση και υπολειμματικότητα ζιζανιοκτόνων διαφόρων χημικών οικογενειών σε αντιπροσωπευτικούς τύπους εδαφών. Διδακτορική Διατριβή Βόλος.
- Savage, K E. and W. I. Barrentine. 1969. Trifluralin persistence as affected by depth of soil incorporation. *Weed Sci.* **17**:349-352.
- Savage, K.E. 1973. Nitralin and trifluralin persistence in soil. *Weed Sci.* **21**:285-288
- Savage K.E., 1978. Persistence of several dinitroaniline herbicides as affected by soil moisture. *Weed Sci.* **26**:465-471
- Sinclair , G.E. 1999 Enhanced degradation of atrazine: laboratory and field observations. National Library of Canada. Acquisitions and Bibliographic Services, 395 Wellington Street, Ottawa ONK1 A0N4, Canada
- Solbakken, E, H. Hole, O. Lode and T.A. Pedersen, 1982. Trifluralin persistence under two different soil and climatic conditions. *Weed Res.* **22**:319-328.
- Stollen E.W., and L.M. Wax, 1977. Persistence and activity of dinitroaniline herbicide in soil. *J. Environm. Qual.* **6**:124-127
- Stork, P. R., 1997. Field leaching and degradation of atrazine in a gradationally textured alkaline soil. *Aust. J. Agric. Res.* 1997, **48**:371-6
- Στάθη, Ε., Λόλας Π. και Ν. Τσιρόπουλος, 1999. Έκπλυση, επιφανειακή απορροή και ημιζωή του trifluralin στο έδαφος. Περίληψεις Ανακοιν. 11<sup>ο</sup> Επιστημονικό Συνέδριο Ε.Ζ.Ε. Βόλος 2-3 Δεκεμβρίου σελ .44

- Topp E., W. Smith, W. Reynolds, and S. Khan. 1994. Atrazine and metolachlor dissipation in soils incubated in undisturbed cores, repacked cores and flasks. *Journal Environment Quality.*, **23**, 693-700.
- Τσιλιγκαρίδου Μ., 2003. Αποδόμηση alachlor, pendimethalin και trifluralin έπειτα από επανειλημμένα εφαρμογή σε διάφορους αγρούς βαμβακιού. Μεταπτυχιακή Διατριβή Βόλος.
- Walker, A., 1987. Herbicide persistence in soil. Rev. *Weed Sci.* **3**:1-17
- Walker A, Bond W (1977) Persistence of the herbicide AC-92,553, N-(1-ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylydine in soils. *Pestic Sci* **8** : 359-369.
- Walker, S. R., G.R. Robinson, and P.A. Hargreaves, 1997. Weed control with atrazine and chlorsulfuron is determined by herbicide availability and persistence in soils. *Aust. J. Agric. Res.* **48**:1003-9.
- Walker, A. and S.J. Welch, 1991. Enhanced degradation of some applied herbicides. *Weed Res.* **31**:49-57
- Weber J. B., 1990. Behaviour of dinitroaniline herbicides in soils. *Weed Techn.* **4**:394-406
- White A.W., L.A. Harper, R.A. Leonard and J.W. Turnbull, 1977. Trifluralin volatilization from a soybean field. *J. Environm. Qual.* **6**:105-110
- WSSA Herbicide Handbook 8<sup>th</sup> Edition 2002 σελ 10-12, 27-30, 417, 440-443
- Zimdahl, R. L., and S. M. Gwynn. 1977. Soil degradation of three dinitroanilines. *Weed Sci.* **25**: 247-251.

# *ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ*



**Πίνακας 1.** Συγκέντρωση *atrazine* σε σχέση με έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, σε δυο διαφορετικές υγρασίες και δυο θερμοκρασίες, σε ημέρες μετά την εφαρμογή

Εφαρμογή	H.M.E. 0	H.M.E. 30	H.M.E. 60	H.M.E. 90	H.M.E. 120	H.M.E. 150
<b>0y, 25%, 15 °C</b>	11.54703 B A C	6.75203 A	2.2537 B A C	2.15635 B A	2.15635 B A	2.15635 B A
<b>0y, 25%, 30 °C</b>	11.61659 B A	6.51659 B	2.3014 B A	2.21289 A	2.21289 A	2.21289 A
<b>0y, 75%, 15 °C</b>	11.66325 A	6.47492 B	2.2864 B A C	2.09969 B A	2.09969 B A	2.09969 B A
<b>0y, 75%, 30 °C</b>	11.24686 F E	6.43203 B	2.4067 A	2.21955 A	2.21955 A	2.21955 A
<b>2y, 25%, 15 °C</b>	11.36037 D E C	2.91616 D	2.1981 B A C	1.69908 D	1.69908 D	1.69908 D
<b>2y, 25%, 30 °C</b>	11.38946 D E C	2.26893 E	1.6931 E	1.19350 E	1.19350 E	1.19350 E
<b>2y, 75%, 15 °C</b>	11.31492 D E C	2.91618 D	2.1551 B C	1.71622 D	1.71622 D	1.71622 D
<b>2y, 75%, 30 °C</b>	11.39654 B D E C	3.23339 C	2.2565 B A C	1.83291 D C	1.83291 D C	1.83291 D C
<b>9y, 25%, 15 °C</b>	11.21703 F E	3.04154 D	2.0845 B C	1.66789 D	1.66789 D	1.66789 D
<b>9y, 25%, 30 °C</b>	11.30387 D E	2.25488 E	1.8198 E D	1.16135 E	1.16135 E	1.16135 E
<b>9y, 75%, 15 °C</b>	11.32864 D E C	2.88393 D	2.0431 D C	1.99622 C	1.99622 B C	1.99622 B C
<b>9y, 75%, 30 °C</b>	11.24686 F E	2.85618 D	2.0550 B D C	1.76469 D	1.76469 D	1.76469 D
<b>12y, 25%, 15 °C</b>	11.44077 B D E C	2.89132 D	2.1364 B C	1.79074 D C	1.79074 D C	1.79074 D C
<b>12y, 25%, 30 °C</b>	11.29666 D E	2.19203 E	1.7848 E	1.24625 E	1.24625 E	1.24625 E
<b>12y, 75%, 15 °C</b>	11.37992 D E C	2.90879 D	2.2811 B A C	1.71622 D	1.71622 D	1.71622 D
<b>12y, 75%, 30 °C</b>	11.29353 D E	2.88100 D	2.0367 D C	1.70027 D	1.70027 D	1.70027 D
<b>16y, 25%, 15 °C</b>	11.40622 B D E C	2.98744 D	2.0379 D C	1.87622 D C	1.87622 D C	1.87622 D C
<b>16y, 25%, 30 °C</b>	11.32313 D E C	2.19744 E	1.7515 E	1.17802 E	1.17802 E	1.17802 E

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

<b>16y, 75%, 15°C</b>	11.26565 F E	2.94744 D	2.2811 B A C	1.84622 D C	1.84622 D C	1.84622 D C
<b>16y, 75%, 30°C</b>	11.06779 F	2.98037 D	2.0531 B D C	1.86114 D C	1.86114 D C	1.86114 D C
<b><i>C. V. %</i></b>	<b>26</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>15</b>	<b>18</b>	<b>16</b>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας 2.** Συγκέντρωση *trifluralin* σε σχέση με έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, σε δυο διαφορετικές υγρασίες και δυο θερμοκρασίες, σε ημέρες μετά την εφαρμογή

Συνθήκες	H.M.E. 0	H.M.E. 30	H.M.E. 60	H.M.E. 90	H.M.E. 120	H.M.E. 150
<b>2y, 25%, 15 °C</b>	5.0857 A	5.0857 A	3.63351 A	3.00438 B A C	1.67008 A	1.51429 B
<b>2y, 25%, 30 °C</b>	5.0692 B A	5.0692 B A	2.85541 C D	2.78046 E F D	1.48943 E D C	1.31870 E D F
<b>2y, 75%, 15 °C</b>	5.0758 A	5.0758 A	3.62097 A	3.14438 A	1.64841 A	1.66204 A
<b>2y, 75%, 30 °C</b>	5.0708 B A	5.0708 B A	2.80893 C D	2.71461 E F D G	1.30198 H I	1.04021 H
<b>9y, 25%, 15 °C</b>	4.7365 B	4.7365 B	3.57893 A	2.88104 B C D	1.58037 B A C	1.44929 C B
<b>9y, 25%, 30 °C</b>	5.1275 A	5.1275 A	2.80580 C D	2.81030 E F D	1.47532 E D F	1.07037 H
<b>9y, 75%, 15 °C</b>	5.0708 B A	5.0708 B A	3.09207 B	3.04271 B A	1.54400 B D C	1.54596 B
<b>9y, 75%, 30 °C</b>	5.0075 B A	5.0075 B A	2.79080 C D	2.70703 E F D G	1.22177 I	1.06037 H
<b>12y, 25%, 15 °C</b>	5.1425 A	5.1425 A	2.91226 C B D	2.85771 D C	1.37733 H G F	1.34763 E D
<b>12y, 25%, 30 °C</b>	5.0133 B A	5.0133 B A	2.77913 C D	2.73477 E F D	1.43398 E G F	1.22945 G F
<b>12y, 75%, 15 °C</b>	5.0981 A	5.0981 A	3.09207 B	2.82102 E F D C	1.61008 B A	1.49733 B
<b>12y, 75%, 30 °C</b>	4.9942 B A	4.9942 B A	2.73893 C D	2.53310 G	1.12398 J	1.07037 H
<b>16y, 25%, 15 °C</b>	5.1098 A	5.1098 A	2.95413 C B	2.79938 E F D	1.29675 H I	1.30929 E D F
<b>16y, 25%, 30 °C</b>	4.9900 B A	4.9900 B A	2.78723 C D	2.66386 E F G	1.33776 H G	1.20445 G
<b>16y, 75%, 15 °C</b>	5.1281 A	5.1281 A	2.92747 C B D	2.84177 E D C	1.54537 B D C	1.38067 C D
<b>16y, 75%, 30 °C</b>	4.9925 B A	4.9925 B A	2.70393 D	2.64052 F G	1.09143 J	1.25946 E G F
<b>C. V. %</b>	<b>15</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>24</b>	<b>26</b>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας 3.** Συγκέντρωση *pendimethalin* σε σχέση με έτη διαδοχικής εφαρμογής *atrazine*, σε δυο διαφορετικές υγρασίες και δυο θερμοκρασίες, σε ημέρες μετά την εφαρμογή

Συνθήκες	H.M.E. 0	H.M.E. 30	H.M.E. 60	H.M.E. 90	H.M.E. 120	H.M.E. 150
<b>2y, 25%, 15 °C</b>	6.3148 B A C	4.84331 B A C	4.84331 B A C	3.8438 B D A C	3.2321 C	2.56876 E
<b>2y, 25%, 30 °C</b>	6.4597 B A	4.67132 E D F	4.67132 E D F	3.7121 D C	2.9394 C	2.36347 F
<b>2y, 75%, 15 °C</b>	6.1647 B A C	4.77831 B C D	4.77831 B D C	3.7476 B D C	3.2571 C	2.53589 E
<b>2y, 75%, 30 °C</b>	6.2965 B A C	4.74847 E D C	4.74847 E D C	3.9463 B D A C	3.1971 C	2.54043 E
<b>9y, 25%, 15 °C</b>	6.1714 B A C	4.57998 G F	4.57998 G F	3.7038 D C	2.987 C	2.43709 F E
<b>9y, 25%, 30 °C</b>	6.2264 B A C	4.51966 G F	4.51966 G F	3.6517 D	3.076 C	2.31847 F
<b>9y, 75%, 15 °C</b>	6.2682 B A C	4.64831 E D F	4.64831 E D F	3.7404 B D C	2.9791 C	2.33543 F
<b>9y, 75%, 30 °C</b>	6.3764 B A C	4.59466 F	4.59466 F	3.7247 D C	2.9814 C	2.34154 F
<b>12y, 25%, 15 °C</b>	6.0164 B C	4.65831 E D F	4.65831 E D F	4.1271 B A C	3.6531 B A	2.91543 B A C
<b>12y, 25%, 30 °C</b>	5.9731 C	4.44482 G	4.44482 G	4.1491 B A	3.5497 B	2.94001 B A
<b>12y, 75%, 15 °C</b>	6.5064 A	4.66831 E D F	4.66831 E D F	4.1809 A	3.5991 B A	2.91709 B A C
<b>12y, 75%, 30 °C</b>	6.1064 B A C	4.59799 E F	4.59799 E F	3.8883 B D A C	3.7081 B A	2.98514 A
<b>16y, 25%, 15 °C</b>	6.2447 B A C	4.90998 B A	4.90998 B A	4.0554 B D A C	3.7238 B A	2.75543 D C
<b>16y, 25%, 30 °C</b>	6.2297 B A C	4.60466 E F	4.60466 E F	4.1491 B A	3.5664 B	2.75834 D C
<b>16y, 75%, 15 °C</b>	6.2247 B A C	4.95181 A	4.95181 A	4.2459 A	3.7571 B A	2.73209 D
<b>16y, 75%, 30 °C</b>	6.2864 B A C	4.79482 B D C	4.79482 B D C	4.1697 A	3.8981 A	2.79168 B D C
<b>C.V.%</b>	<b>17</b>	<b>24</b>	<b>22</b>	<b>6</b>	<b>5</b>	<b>4</b>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ