

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ
& ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
Αριθ. Πρωτ. 178
Παράρτημα 24-10-2001

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Συμπεριφορά δινιτροανιλίνων σε διάφορους τύπους εδαφών

Πολυμέρου Αικατερίνη

Πτυχιακή διατριβή που υποβλήθηκε στο τμήμα Γεωπονίας Φυτικής και Ζωικής Παραγωγής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ως μερική υποχρέωση για τη λήψη του πτυχίου του Γεωπόνου.

ΒΟΛΟΣ 2001



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

Αριθ. Εισ.: 2158/1

Ημερ. Εισ.: 07-10-2003

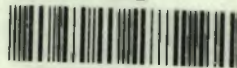
Δωρεά:

Ταξιδετικός Κωδικός: ΠΤ ΓΦΖΠ

2001

ΠΟΛ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000070324

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Συμπεριφορά δινιτροανιλίνων σε διάφορους τύπους εδαφών

Πολυμέρου Αικατερίνη

Εξεταστική επιτροπή

Λόλας Π.Χ.
Καθηγητής
Επιβλέπων

Τζώρτζιος .Σ.
Α. Καθηγητής
Μέλος

Τσιρόπουλος Ν.Γ.
Επικ. Καθηγητής
Μέλος

ΒΟΛΟΣ 2001

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή κ. Πέτρο Λόλα, Διευθυντή του Εργαστηρίου Ζιζανιολογίας, για την ανάθεση αυτής της εργασίας. Η καθοδήγηση στο σχεδιασμό της, οι παρατηρήσεις και διορθώσεις του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής βοήθησαν ουσιαστικά στην ολοκλήρωσή της.

Θερμές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ν. Τσιρόπουλο για την ουσιαστική βοήθειά του στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας τόσο κατά την απασχόλησή μου στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένων Βιολογικών και Χημικών Επιστημών για την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων, όσο και για τις υποδείξεις και διορθώσεις του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Σ. Τζώρτζιο για την κριτική ανάγνωση της διατριβής και τις διορθώσεις του για τη βελτίωσή της, ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον συνάδελφο κ. Π. Παντελάκο για την βοήθειά του στο πειραματικό μέρος.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένειά μου και τους φίλους μου για την υποστήριξη, την υπομονή και την ηθική συμπαράστασή τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
3. ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ	4
3.1. Γενικά	4
3.2. Τύχη και συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος	6
3.2.1. Διεργασίες διάσπασης – αποσύνθεσης των ζιζανιοκτόνων	7
3.2.2. Διεργασίες μετακίνησης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος	8
3.2.3. Διάρκεια ζωής – Υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων	11
4. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ	13
5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	16
5.1. Ζιζανιοκτόνα	16
5.2. Τοποθεσίες και χαρακτηριστικά των πειραματικών αγρών	16
5.3. Εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων	17
5.4. Δειγματοληψία εδάφους	17
5.5. Εκχύλιση δειγμάτων εδάφους	18
5.6. Χρωματογραφικές συνθήκες	18
5.7. Ποιοτική ανάλυση	18
5.8. Ποσοτική ανάλυση	19
6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	21
6.1 Trifluralin	21
6.2. Pendimethalin	25
7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	31
8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	32

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Πειράματα αγρού έλαβαν χώρα κατά την καλλιεργητική περίοδο 1997-98 για την εκτίμηση του ρυθμού αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων pendimethalin και trifluralin σε εδάφη που καλλιεργήθηκαν με βαμβάκι, σε τρεις περιοχές της Θεσσαλίας. Δειγματοληψίες εδάφους για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων, έγιναν αμέσως πριν και μετά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων, στις 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150 και 180 ημέρες από την εφαρμογή για το βάθος 0-10cm. Επίσης έγιναν ενδεικτικά και κάποιες δειγματοληψίες για το βάθος 10-20cm, ώστε να διαπιστωθεί τυχόν έκπλυση των ζιζανιοκτόνων.

Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των δύο ζιζανιοκτόνων στο έδαφος έγινε με χρήση αέριου χρωματογράφου με ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (GC-NPD) μετά από εκχύλιση των εδαφοδειγμάτων με οξικό αιθυλεστέρα. Έγινε έλεγχος της ακρίβειας και της επαναληψιμότητας της μεθόδου.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων (0-10cm) έδειξαν ότι η απομάκρυνση των ζιζανιοκτόνων από το έδαφος ήταν πιο έντονη τις πρώτες ημέρες μετά την εφαρμογή. Μετά από 20 ημέρες οι απώλειές ήταν 20-21% και 22-40% των αρχικών συγκεντρώσεων για το trifluralin και το pendimethalin, αντίστοιχα. Η συγκέντρωση των υπολειμμάτων και των δύο ζιζανιοκτόνων μειώνονταν με το πέρασμα του χρόνου. Η μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έδειξε πως σε όλες τις περιπτώσεις η αποδόμηση των pendimethalin και trifluralin ακολούθησε κινητική πρώτης τάξεως. Επίσης από τις καμπύλες αποδόμησης βρέθηκε πως το trifluralin έχει διάρκεια ημιζωής 79 ημέρες στο Ριζόμυλο και 89 στην Καρδίτσα ενώ το pendimethalin 55, 58 και 51 ημέρες στο Ριζόμυλο, στην Καρδίτσα και στην Κυψέλη αντίστοιχα. Στους έξι μήνες είχε παραμείνει στο έδαφος το 20-25% της αρχικής απόθεσης του trifluralin και το 11% περίπου του pendimethalin.

Σε καμία περιοχή δεν παρατηρήθηκε έκπλυση των ζιζανιοκτόνων σε βάθος μεγαλύτερο των 10cm, αφού δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα στα δείγματα εδάφους των 10-20 cm.

2. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η Γεωργία ως επιστήμη αποτέλεσε έναν από τους σημαντικότερους παράγοντες εξέλιξης της ανθρωπότητας. Βέβαια, οι ρυθμοί προόδου της αυξήθηκαν αλματωδώς κατά την διάρκεια του προηγούμενου αιώνα, εξαιτίας της σύγχρονης ανάπτυξης κι άλλων επιστημών όπως της πληροφορικής, της χημείας, της εκμηχάνισης των καλλιεργειών, τον τρόπο διάθεσης των προϊόντων κ.α.. Και στην Ελλάδα, η Γεωργία παρουσίασε παρόμοια εξέλιξη ,ιδιαίτερα στον τομέα της φυτικής παραγωγής, με αποτέλεσμα την βελτίωση και την αύξηση τόσο της ποιότητας όσο και της ποσότητας των καλλιεργούμενων ειδών.

Η καλλιεργούμενη έκταση της χώρας μας καλύπτει περίπου το 30% της συνολικής της επιφάνειας. Το 40% αυτής καταλαμβάνουν τα σιτηρά, το 22% οι υπόλοιπες ετήσιες καλλιέργειες και το 30% οι μόνιμες φυτείες. Ιδιαίτερα στον Θεσσαλικό κάμπο μία από τις κυρίαρχες καλλιέργειες είναι αυτή του βαμβακιού. Περισσότερο από το 50% του βαμβακιού της Ελλάδας παράγεται στην Θεσσαλία, και είναι γνωστό ότι είναι το πρώτο προϊόν από άποψη συναλλαγματικής αξίας. Στην καλλιέργειά του απαραίτητη προϋπόθεση για ικανοποιητική παραγωγή είναι ο έλεγχος των ζιζανίων.

Τα ζιζάνια είναι γενικά αποδεκτό ότι αποτελούν ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα στη Γεωργία. Με τον όρο ζιζάνια εννοούμε όλα τα φυτά, αυτοφυή ή καλλιεργούμενα, που φυτρώνουν εκεί που δεν τα σπέρνουν, δηλαδή μεγαλώνουν σε θέσεις που δεν χρειάζονται ή στη θέση άλλων χρήσιμων φυτών, ή σε θέσεις όπου δεν επιθυμείται κανένα φυτό (δρόμοι, γραμμές τρένων, βιομηχανικοί χώροι, αποστραγγιστικά και αρδευτικά κανάλια). Σε αντίθεση με τα έντομα και τις ασθένειες, εμφανίζονται στα αγροοικοσυστήματα κάθε χρόνο και αν δεν ελεγχθούν, τότε μειώνουν τις αποδόσεις αλλά και την ποιότητα των γεωργικών προϊόντων. Έτσι, για να πετύχουμε υψηλές αποδόσεις, δεν αρκεί η καλή λίπανση, η άρδευση και η προστασία από ασθένειες και έντομα αλλά απαιτείται απαραίτητα και η αποτελεσματική και οικονομική καταπολέμηση των ζιζανίων.

Σήμερα ,για την αντιμετώπισή τους είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν διάφορες μέθοδοι, όπως πρόληψη, όργωμα, σκάλισμα, αμειψισπορά, ηλιοθέρμανση και χημική καταπολέμηση. Η χημική καταπολέμηση γίνεται με τα ζιζανιοκτόνα, τα οποία αντικαθιστούν όλο και περισσότερο τα μηχανικά μέσα.

Η χρήση των ζιζανιοκτόνων απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή και αρκετές γνώσεις για την πρόληψη ή και την αποφυγή σοβαρών επιπτώσεων στο περιβάλλον, μιας και αρκετοί υποστηρίζουν ότι παρουσιάζει σοβαρούς κινδύνους για την ρύπανση και υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Η παρουσία ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος περισσότερο από το χρόνο που χρειάζεται για την καταπολέμηση των ζιζανίων αποτελεί τα υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου που είναι ανεπιθύμητα τόσο γιατί είναι δυνατό να επιβαρύνουν με την έκπλυσή τους τα υπόγεια νερά όσο και για την πιθανότητα να προκαλέσουν βλάβες σε μικροοργανισμούς ή και σε ευαίσθητες καλλιέργειες που τυχόν θα καλλιεργηθούν στο ίδιο χωράφι την ίδια ή την επόμενη καλλιεργητική περίοδο. Είναι απαραίτητο λοιπόν για τη σωστή χρήση ενός ζιζανιοκτόνου να είναι γνωστό το είδος της δραστικής ουσίας του, η τύχη και η συμπεριφορά του στο έδαφος καθώς και οι παράγοντες που την επηρεάζουν.

Έτσι και στην παρούσα εργασία μελετάται η συμπεριφορά δύο ζιζανιοκτόνων τα οποία ανήκουν στις Δινιτροανιλίνες που χρησιμοποιούνται ευρέως στην βαμβακοκαλλιέργεια για τον έλεγχο των κυριότερων ετήσιων αγρωστωδών και ορισμένων πλατύφυλλων ζιζανίων. Συγκεκριμένα γίνεται μελέτη αποδόμησης του pendimethalin και του trifluralin, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές περιοχές της Θεσσαλίας που καλλιεργήθηκαν με βαμβάκι.

3. ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ

3.1. Γενικά

Ως ζιζανιοκτόνα αναφέρονται όλες εκείνες οι χημικές ουσίες, οργανικές ή ανόργανες, οι οποίες είτε ψεκάζονται άμεσα στα φυτά (ζιζανιοκτόνα φυλλώματος), είτε έμμεσα (ζιζανιοκτόνα εδάφους), και εμποδίζουν ή μεταβάλλουν την κανονική αύξηση-ανάπτυξη των φυτών, νεκρώνουν ή γενικά ζημιώνουν τα ανεπιθύμητα φυτά σε ένα αγροοικοσύστημα.

Σήμερα κυκλοφορούν στο εμπόριο 200 ζιζανιοκτόνα και αρκετά βρίσκονται σε κάποιο στάδιο μελέτης ώστε να εγκριθεί στο μέλλον η κυκλοφορία τους. Είναι απόλυτα απαραίτητο να ταξινομηθούν όλες αυτές οι ουσίες, σε διάφορες κατηγορίες προκειμένου να μελετηθούν. Έτσι, ανάλογα με το που εφαρμόζονται διακρίνονται σε ζιζανιοκτόνα εδάφους ή ζιζανιοκτόνα φυλλώματος.

Τα ζιζανιοκτόνα που παραμένουν στο σημείο εισόδου των φυτών στα οποία δρουν, χαρακτηρίζονται ως μη μετακινούμενα, ενώ όσα κινούνται και δρουν σε άλλη θέση του φυτού χαρακτηρίζονται ως μετακινούμενα. Παρόμοια κατάταξη είναι και αυτή που διαχωρίζει τα ζιζανιοκτόνα σε επαφής και διασυστηματικά. Επαφής είναι αυτά που η δράση τους εκδηλώνεται στα σημεία του φυτού με τα οποία έρχεται σε επαφή και σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή. Αντιθέτως, όταν η δράση τους ή η φυτοτοξικότητά τους εκδηλώνεται σε θέσεις ή τμήματα των φυτών που βρίσκονται μακριά από το σημείο εισόδου τους μετά από την πάροδο κάποιου χρονικού διαστήματος από την εφαρμογή τους, τότε χαρακτηρίζονται ως διασυστηματικά.

Ανάλογα με το εύρος φάσματος των φυτών που επηρεάζουν, τα ζιζανιοκτόνα διακρίνονται σε εκλεκτικά όταν είναι τοξικά σε ένα ή περισσότερα ζιζάνια, χωρίς να ζημιώνουν την καλλιέργεια, και σε μη εκλεκτικά, όταν προκαλούν την ίδια περίπου ζημιά σε οποιοδήποτε φυτό με το οποίο έρχονται σε επαφή.

Άλλη μια χρήσιμη κατάταξη των ζιζανιοκτόνων είναι αυτή που γίνεται με βάση τη μορφή που έχει το εμπορικό τους σκεύασμα. Τα υγρά σκευάσματα διακρίνονται σε υδατοδιαλυτά (SL, EW), γαλακτώματα (EC, EW), αιωρήματα (SC, FL) και αιωρήματα μικροκαψουλών (CS, MC), ενώ τα στερεά σε κοκκώδη (G), βρέξιμοι κόκκοι (WG, DG), αιωρηματοποιήσιμοι κόκκοι (DF), διαλυτοί κόκκοι (SG), βρέξιμη σκόνη (WP) και υδατοδιαλυτή σκόνη (WSP, SP).

Για την μελέτη της τύχης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος χρήσιμη είναι και η κατάταξή τους με κριτήριο τον ιονισμό τους ή όχι. Έτσι διακρίνονται σε ιονιζόμενα και μη ιονιζόμενα.

Η καλύτερη όμως διάκριση των ζιζανιοκτόνων είναι αυτή που γίνεται με βάση το χρόνο εφαρμογής τους σε τρεις κατηγορίες: 1) προφυτευτικά ή προσπαρτικά, τα οποία εφαρμόζονται πριν τη σπορά ή την μεταφύτευση των φυτών καλλιέργειας. Σχεδόν όλα τα ζιζανιοκτόνα αυτής της κατηγορίας απαιτούν ενσωμάτωση για το λόγο ότι είναι πολύ πτητικά ή φωτοαποσυνθέτονται. 2) προφυτρωτικά, δηλαδή τα ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται μετά την σπορά, πριν όμως να φυτρώσουν τα ζιζάνια ή τα καλλιεργούμενα φυτά. 3) μεταφυτρωτικά, και είναι αυτά που εφαρμόζονται μετά το φύτευμα των ζιζανίων και/ή των φυτών καλλιέργειας στο έδαφος ή το φύλλωμα ανάλογα με το στάδιο ανάπτυξης.

Καμία όμως από τις προηγούμενες κατατάξεις δεν είναι επιστημονικά ικανοποιητική, αφού δεν υπάρχει ζιζανιοκτόνο που να ανήκει απόλυτα σε μία και μόνο κατηγορία. Γι' αυτό το λόγο έχει επικρατήσει, και χρησιμοποιείται παγκοσμίως σήμερα η χημική κατάταξη των ζιζανιοκτόνων σε οικογένειες με κριτήριο τη χημική σύσταση και δομή του μορίου τους. Τα ζιζανιοκτόνα της ίδιας χημικής οικογένειας έχουν κοινό το κύριο μέρος του μορίου τους και διαφέρουν στις πλευρικές, χημικά ενεργές ομάδες. Όλα τα μέλη μιας τέτοιας οικογένειας έχουν παρόμοιες ιδιότητες, συμπεριφορά και χρήση. Εκτός από ελάχιστα, όλα τα υπόλοιπα ζιζανιοκτόνα είναι οργανικές ουσίες.

Στην παρούσα εργασία μελετώνται δύο ζιζανιοκτόνα το trifluralin και το pendimethalin, που ανήκουν στην οικογένεια των Δινιτροανιλίνων. Οι Δινιτροανιλίνες έχουν ως πυρήνα τους την ανιλίνη με δύο νιτροομάδες στις θέσεις 2 και 6 του φαινυλικού δακτυλίου. Οι πλευρικές, χημικά ενεργές ομάδες μπορεί να είναι $-CF_3$ στη θέση 4, $-SO_2$, $-CH_3$, $-H$, NH_2 ή CH_3 στη θέση 3 και στη θέση 1 (πάνω στο N) έχουν το ίδιο ή διαφορετικά αλκύλια ή $-H$. Χαρακτηριστικό είναι το κίτρινο – πορτοκαλί τους χρώμα στα υδατικά τους διαλύματα. Χρησιμοποιούνται σε γενικές γραμμές σαν προσπαρτικά ενσωματούμενα ζιζανιοκτόνα. Καταπολεμούν κυρίως τα πιο συνηθισμένα ετήσια αγρωστώδη ζιζάνια αλλά και κάποια πλατύφυλλα. Εισέρχονται από τις ρίζες και τους βλαστούς των νεαρών φυτών, αλλά η μετακίνησή τους μέσα σ' αυτά είναι περιορισμένη. Όσον αφορά τον τρόπο δράσης τους, αναστέλλουν την κυτταρική διαίρεση των μεριστωμάτων, γι' αυτό είναι γνωστές και ως δηλητήρια της μίτωσης.

Προσροφούνται στα εδαφικά κολλοειδή με φυσικές δυνάμεις και εκπλύνονται ελάχιστα λόγω της μικρής τους υδατοδιαλυτότητας. Η απομάκρυνσή τους από το έδαφος επηρεάζεται κυρίως από την πτητικότητα, την φωτοαποσύνθεση, την χημική και μικροβιακή αποσύνθεση.

Ειδικότερα το trifluralin έχει μοριακό τύπο:

2,6 dinitro-N, N-dipropyl-4- (trifluoromethyl) benzenamine.

Χρησιμοποιείται ως προσπαρτικό ενσωματούμενο, εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο στο βαμβάκι, την αραχίδα, τον ηλιάνθο, τα φασόλια, την μπάμια και άλλα. Επίσης χρησιμοποιείται πριν τη μεταφύτευση, και πάλι με ενσωμάτωση, στην καλλιέργεια του λάχανου, του κουνουπιδιού, της πιπεριάς και της τομάτας. Είναι σχετικά πτητικό και πρέπει να ενσωματώνεται στο έδαφος σε λιγότερο από 24 ώρες μετά την εφαρμογή του. Είναι αποτελεσματικό και σε οργανικά εδάφη. Είναι δυνατό να συνδυαστεί με πολλά ζιζανιοκτόνα. Η υπολειμματική του διάρκεια είναι 6 – 8 μήνες.

Το pendimethalin έχει μοριακό τύπο:

N-(1-ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitrobenzenamine

Χρησιμοποιείται ως προσπαρτικό ενσωματούμενο ζιζανιοκτόνο στο βαμβάκι, στα φασόλια, την αραχίδα, και ως προφυτρωτικό στο καλαμπόκι, την πιπεριά, το λάχανο, τα χειμερινά σιτηρά, τα ρεβύθια και το σκόρδο. Στον καπνό χρησιμοποιείται ως αντιφυλλιζιακό. Μίγμα pendimethalin-atrazine είναι αποτελεσματικό για την καταπολέμηση πολλών ζιζανίων στην καλλιέργεια καπνού. Είναι κι αυτό αποτελεσματικό σε εδάφη με οργανική ουσία μέχρι και 10%.

3.2. Τύχη και συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος

Η τύχη και η συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος καθώς και οι παράγοντες που την επηρεάζουν είναι απαραίτητο να μας είναι γνωστά καθώς σχετίζονται με την αποτελεσματικότητα της καταπολέμησης των ζιζανίων, με την διάρκεια ζωής και την υπολειμματική τους δράση αλλά και την κατάληξή τους στο περιβάλλον. Κάθε ζιζανιοκτόνο, από την στιγμή της εφαρμογής του δέχεται επιδράσεις από διάφορους εξωτερικούς παράγοντες. Άλλοι από αυτούς το αποσυνθέτουν ή το διασπούν και άλλοι το μετακινούν στο έδαφος, στα φυτά ή στην ατμόσφαιρα.

Σημαντικό ρόλο στην συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων διαδραματίζουν ακόμη οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες. Μεγαλύτερη σπουδαιότητα παρουσιάζουν ο ιονισμός, η υδατοδιαλυτότητα και η πτητικότητα. Ο ιονισμός επηρεάζει την

προσρόφηση από τα εδαφικά κολλοειδή. Οι Δινιτροανιλίνες ανήκουν στην κατηγορία των μη ιονιζόμενων ζιζανιοκτόνων. Η υδατοδιαλυτότητα είναι επίσης μία βασική ιδιότητα κάθε ζιζανιοκτόνου, αφού επηρεάζει την δραστικότητά του, την εκλεκτικότητά του, την έκπλυσή του καθώς και την πτητικότητά του. Τόσο το trifluralin όσο και το pendimethalin έχουν μικρή υδατοδιαλυτότητα. Τέλος, το pendimethalin είναι σχετικά πτητικό ενώ το trifluralin έχει μεγάλη πτητικότητα με αποτέλεσμα να απαιτείται η ενσωμάτωσή τους στο έδαφος κατά την εφαρμογή τους ώστε να μειώνονται οι απώλειές τους λόγω διαφυγής τους στην ατμόσφαιρα.

3.2.1. Διεργασίες διάσπασης. – αποσύνθεσης των ζιζανιοκτόνων

1. Βιολογική αποσύνθεση

Βιολογική αποσύνθεση είναι η διάσπαση και/ή αποσύνθεση ενός ζιζανιοκτόνου από ζώντες οργανισμούς, δηλαδή φυτά, ζώα ή μικροοργανισμούς. Μεγαλύτερη σημασία έχει η μικροβιακή αποσύνθεση που πραγματοποιείται κατά μεγάλο ποσοστό από βακτήρια, μύκητες και ακτινομύκητες μέσα στο έδαφος. Η μικροβιακή αποσύνθεση είναι ο δεύτερος σε σπουδαιότητα παράγοντας, μετά την προσρόφηση στο έδαφος, που καθορίζει την συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων σε ένα αγροοικοσύστημα.

Υπάρχουν ζιζανιοκτόνα που δεν μεταβολίζονται από τους μικροοργανισμούς, άλλα που αποσυντίθενται πολύ εύκολα, και μερικά που αποσυντίθενται κάτω από ορισμένες συνθήκες. Βέβαια, οι απαραίτητες προϋποθέσεις για την βιολογική αποσύνθεση ενός ζιζανιοκτόνου είναι αυτό να βρίσκεται σε μεταβολίσιμη μορφή και να είναι διαθέσιμο στους μικροοργανισμούς, να υπάρχουν ή να είναι δυνατό να αναπτυχθούν οι απαραίτητοι μικροοργανισμοί που το μεταβολίζουν. Το έδαφος να είναι αρκετά γόνιμο, θερμό, υγρό, καλά αεριζόμενο, χωρίς ακραίες τιμές pH μιας κι αυτές είναι οι ευνοϊκές συνθήκες ανάπτυξης των μικροοργανισμών αλλά και των ενζύμων που είναι υπεύθυνα για την αποσύνθεση.

Οι κυριότερες βιοχημικές αντιδράσεις που εξηγούν πως γίνεται η μικροβιακή αποσύνθεση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι η απαλκυλίωση, η απαλογόνωση, η οξείδωση - αναγωγή, η υδρόλυση, η υδροξυλίωση και η ρήξη αρωματικού δακτυλίου. Οι Δινιτροανιλίνες αποσυντίθενται με απαλκυλίωση ή με οξείδωση – αναγωγή.

2. Χημική αποσύνθεση

Τα ζιζανιοκτόνα μπορούν να απομακρυνθούν από το έδαφος και με χημική διάσπαση δηλαδή με καθαρά χημικές αντιδράσεις χωρίς τη συμμετοχή μικροοργανισμών. Η χημική διάσπαση μπορεί να έχει σαν αποτέλεσμα και την ενεργοποίηση ζιζανιοκτόνου. Οι σημαντικότερες αντιδράσεις που συντελούν στη χημική αποσύνθεση είναι η οξείδωση, η αναγωγή και η υδρόλυση. Μικρότερη σημασία έχουν ο σχηματισμός αλάτων, χημικών συμπλόκων ή ελευθέρων ριζών στο εδαφικό διάλυμα. Σε μερικές Δινιτροανιλίνες και στο Trifluralin, κυρίως σε αναερόβιες συνθήκες, παρατηρήθηκε χημική αποσύνθεση η οποία αποδίδεται σε αναγωγή των NO_2 ομάδων σε NH_2 .

3. Φωτοαποσύνθεση

Η φωτοαποσύνθεση είναι μια από τις τρεις διεργασίες που αποσυνθέτουν ένα ζιζανιοκτόνο πάνω στο έδαφος, στο φυτό ή την ατμόσφαιρα. Ορισμένα ζιζανιοκτόνα όταν εκτεθούν στο ήλιο παθαίνουν, εξαιτίας της ηλιακής ενέργειας που απορροφούν, φωτοχημικές αντιδράσεις, με αποτέλεσμα την μερική ή ολική ανενεργοποίησή τους. Μόνο η υπεριώδης ακτινοβολία προκαλεί φωτοαποσύνθεση. Η ηλιακή ενέργεια μετά την απορρόφησή της από ένα μόριο ζιζανιοκτόνου προκαλεί διάσπαση η/και σχηματισμό χημικών δεσμών, φθορισμό ή σχηματισμό ελεύθερων ριζών. Αυτές οι ρίζες αντιδρούν με διάφορα μόρια και σχηματίζουν με ισομερισμό, αντικατάσταση ή οξείδωση άλλα προϊόντα χωρίς ζιζανιοκτόνο δράση. Η φωτοχημική διάσπαση είναι ένας μηχανισμός καταστροφής των ζιζανιοκτόνων με μεγάλη σπουδαιότητα και αποτελεί έναν ακόμη λόγο για την ενσωμάτωση ορισμένων από αυτά. Οι Δινιτροανιλίνες είναι ζιζανιοκτόνα ευαίσθητα στη φωτοδιάσπαση

3.2.2. Διεργασίες μετακίνησης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος

1. Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία προσέλκυσης και συγκράτησης των ιόντων ή μορίων των ζιζανιοκτόνων από τις επιφάνειες των ανόργανων (άργιλος) και των οργανικών (χούμος) κολλοειδών του εδάφους. Η προσρόφηση θεωρείται από πολλούς ως η σημαντικότερη διεργασία που επηρεάζει τη συγκέντρωση του κάθε ζιζανιοκτόνου στο εδαφικό διάλυμα, και κατ' επέκταση την μετακίνησή του στο έδαφος, την εξάτμιση-εξάχνωσή του, καθώς και την βιολογική του αποσύνθεση.

Η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων στα κολλοειδή του εδάφους, ανάλογα με τις δυνάμεις που είναι υπεύθυνες, είναι δυνατό να διακριθεί σε φυσική και χημική προσρόφηση. Φυσική προσρόφηση παρουσιάζουν τα ζιζανιοκτόνα χωρίς φορτίο ενώ χημική αυτά που υφίστανται ιονισμό ή πρωτονίωση.

Με κριτήριο το είδος του δεσμού ανάμεσα στο προσροφούμενο μόριο ζιζανιοκτόνου και το προσροφητικό κολλοειδές διακρίνουμε τους εξής μηχανισμούς προσρόφησης: κατιονική, ανιονική, πρωτονιοντική και μοριακή προσρόφηση. Οι τρεις πρώτοι μηχανισμοί αφορούν σε ζιζανιοκτόνα που στο εδαφικό διάλυμα ιονίζονται (θετικά ή αρνητικά) ή συμπεριφέρονται σαν ασθενείς βάσεις ή οξέα αντίστοιχα. Σπουδαίοι παράγοντες για αυτές τις προσροφήσεις είναι το pH του εδάφους και η οργανική ουσία.

Μοριακή προσρόφηση είναι η προσρόφηση στα εδαφικά κολλοειδή μορίων ζιζανιοκτόνων με φυσικές δυνάμεις δηλαδή με διαμοριακές δυνάμεις τύπου van der Waals, με δεσμούς υδρογόνου, με υδρόφοβους δεσμούς ή με χειλικούς. Και σ' αυτή την περίπτωση η οργανική ουσία εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς της είναι το κύριο μέσο προσρόφησης για τα ζιζανιοκτόνα, των οποίων το μόριο όσο μεγαλύτερο είναι τόσο μεγαλύτερη είναι και η προσρόφηση. Τα ουδέτερα ζιζανιοκτόνα, ανάμεσα σ' αυτά και οι Δινιτροανιλίνες, προσροφούνται μ' αυτό το μηχανισμό.

Γενικά, η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων επηρεάζεται από τον ιονισμό των ζιζανιοκτόνων, το είδος των εδαφικών κολλοειδών (οργανικά ή αργιλούχα), το pH του εδάφους αλλά και την υγρασία του μιας και το νερό ανταγωνίζεται το εκάστοτε ζιζανιοκτόνο για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης ενυδατώνοντας τα κολλοειδή.

2. Έκπλυση

Έκπλυση είναι η διεργασία με την οποία ένα ζιζανιοκτόνο μετακινείται κάθετα μέσα στο έδαφος, στα βαθύτερα στρώματα με το νερό. Είναι πολύ σημαντική αφού καθορίζει την εκλεκτικότητα και την αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων και μπορεί να εξηγήσει περιπτώσεις φυτοτοξικότητας αλλά και αποφυγή της. Τέλος η υπερβολική έκπλυση εγκυμονεί κινδύνους ρύπανσης των υπογείων νερών.

Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση των ζιζανιοκτόνων είναι:

α) η υδατοδιαλυτότητα του ζιζανιοκτόνου. Τα ζιζανιοκτόνα που είναι ευδιάλυτα στο νερό και δεν προσροφούνται ισχυρά από τα εδαφικά κολλοειδή εκπλύνονται εύκολα.

Επίσης, για τα ζιζανιοκτόνα της ίδιας οικογένειας όσο μεγαλύτερη είναι η υδατοδιαλυτότητα τόσο μεγαλύτερη είναι και η έκπλυση.

β) το ύψος και η συχνότητα βροχόπτωσης και άρδευσης.

γ) το είδος, η δομή και η διαπερατότητα του εδάφους. Ελαφρά εδάφη επιτρέπουν την ευκολότερη έκπλυση, ενώ αντίθετα βαριά εδάφη, πλούσια σε άργιλο ή οργανική ουσία περιορίζουν την έκπλυση εξαιτίας της προσρόφησης.

δ) ο βαθμός και το είδος του ιονισμού του ζιζανιοκτόνου καθορίζει ως ένα βαθμό την έκπλυσή του.

Ο πιο σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την έκπλυση των ζιζανιοκτόνων είναι η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων. Οι Δινιτροανιλίνες παρουσιάζουν μικρό βαθμό έκπλυσης.

3. Πτητικότητα

Πτητικότητα είναι η διαφυγή των μορίων μιας ουσίας από τη στερεή ή υγρή φάση στην αέρια με τη μορφή ατμών. Πολλά από τα ζιζανιοκτόνα έχουν μεγάλο βαθμό πτητικότητας και για αυτό απαιτείται η ενσωμάτωσή τους κατά την εφαρμογή. Διαφορετικά, μειώνεται η αποτελεσματικότητά τους και είναι δυνατό να προκαλέσουν με τους ατμούς τους ρύπανση της ατμόσφαιρας, ακόμη και φυτοτοξικότητα σε γειτονικές καλλιέργειες.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την πτητικότητα των ζιζανιοκτόνων είναι:

α) η πίεση ατμών του ζιζανιοκτόνου. Τα ζιζανιοκτόνα με πίεση ατμών μεγαλύτερη από 10^{-5} mmHg πρέπει να ενσωματώνονται στο έδαφος για μια ικανοποιητική καταπολέμηση των ζιζανίων. Τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα που ανήκουν στις Δινιτροανιλίνες είναι λίγο πτητικά (πίεση $10^{-4} - 10^{-6}$ mmHg).

β) η θερμοκρασία, δηλαδή όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία κατά τη εφαρμογή τόσο μεγαλύτερη και η πτητικότητα των ζιζανιοκτόνων. Αν, λοιπόν, κατά την εφαρμογή των πτητικών ζιζανιοκτόνων επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες τότε η ενσωμάτωσή τους πρέπει να γίνει το συντομότερο δυνατό.

γ) η υγρασία εδάφους. Τα πτητικά ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται σε υγρά εδάφη παρουσιάζουν μεγάλες απώλειες, αφού τα μόρια του νερού ανταγωνίζονται τα μόρια των ζιζανιοκτόνων για τις θέσεις προσρόφησης στα εδαφικά κolloειδή.

δ) η προσρόφηση στο έδαφος.

ε) το pH του εδάφους.

4. Πρόσληψη από τα φυτά και απομάκρυνση με συγκομιδή.

Ένας άλλος τρόπος με τον οποίο ένα ζιζανιοκτόνο μπορεί να απομακρυνθεί από το σημείο εφαρμογής του είναι η πρόσληψή του από τα καλλιεργούμενα φυτά ή τα ζιζάνια. Πολλά από τα ζιζανιοκτόνα μετά από την πρόσληψή τους από τα υπόγεια μέρη του φυτού μεταφέρονται με τη διαπνοή στα υπέργεια μέρη του. Η απομάκρυνση από το έδαφος είναι δυνατό να είναι προσωρινή αν τα υπέργεια τμήματα παραμείνουν στο χωράφι, ή να είναι οριστική αν τα φυτά συγκομισθούν.

5. Επιφανειακή μετακίνηση

Πολλά από τα ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται ή καταλήγουν στο έδαφος είναι δυνατό να μετακινηθούν όχι μόνο σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους αλλά και επιφανειακά. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την επιφανειακή μετακίνηση ενός ζιζανιοκτόνου είναι η υδατοδιαλυτότητα, η μορφή σκευάσματος, η διάρκεια ζωής του, η προσρόφηση από το έδαφος, οι καιρικές συνθήκες και η κλίση εδάφους.

3.2.3. Διάρκεια ζωής – Υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων

Ένα καλό ζιζανιοκτόνο θα πρέπει να καταπολεμά εκλεκτικά μόνο τα ζιζάνια για τα οποία εφαρμόστηκε δίχως να βλάπτει την καλλιέργεια ή άλλους οργανισμούς, να μην έχει δυσμενείς αλληλεπιδράσεις με άλλα γεωργικά φάρμακα, να παραμένει στη ζώνη εφαρμογής του και να αποσυντίθεται εύκολα και γρήγορα μετά την εκπλήρωση του σκοπού του. Όπως γίνεται κατανοητό από τα προηγούμενα είναι πολλοί αυτοί οι παράγοντες που επηρεάζουν την διάρκεια ζωής ενός ζιζανιοκτόνου. Διάρκεια ζωής ή υπολειμματικότητα του ζιζανιοκτόνου είναι το χρονικό διάστημα που παραμένει στο έδαφος αμετάτρεπτο και βιολογικά ενεργό.

Στην πραγματικότητα, αν όχι όλα, τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα (ποσότητες αυτών) παραμένουν στο έδαφος για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα απ' αυτό που απαιτείται για την καταπολέμηση των ζιζανίων. Αυτές οι ποσότητες αποτελούν τα υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων, τα οποία και είναι ανεπιθύμητα.

Το κυριότερο πρόβλημα που δημιουργούν τα υπολείμματα είναι η υπολειμματική φυτοτοξικότητα. Πρόκειται για τη ζημιά ή καταστροφή της ίδιας ή άλλης καλλιέργειας που ακολουθεί την ίδια ή τις επόμενες χρονιές. Είναι δυνατό να υπάρχουν προβλήματα τόσο σε περιπτώσεις αμειψισποράς όσο και μονοκαλλιέργειας μετά από μακροχρόνια χρήση του ίδιου ζιζανιοκτόνου μειώνοντας την απόδοση της καλλιέργειας.

Η μεγάλη διάρκεια ζωής ενός ζιζανιοκτόνου καθώς και οι συνεχείς εφαρμογές τους στο έδαφος, αποτελούν πηγή ρύπανσης του περιβάλλοντος. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για τα ζιζανιοκτόνα τα οποία εκπλύνονται σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους με αποτέλεσμα να υποβαθμίζουν την ποιότητα των νερών (πόσιμων και αρδευτικών). Τέλος τα υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων είναι δυνατό να βλάψουν διάφορους ωφέλιμους οργανισμούς και να μειώσουν τη γονιμότητα του εδάφους.

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν δύο ζιζανιοκτόνα της ομάδας των Δινιτροανιλινών στις συνθήκες της Θεσσαλικής πεδιάδας. Ερευνήθηκε ο ρυθμός αποδόμησής τους και η δυνατότητα έκπλυσης. Το trifluralin και το pendimethalin χρησιμοποιούνται ευρέως για τον έλεγχο ζιζανίων στην καλλιέργεια βαμβακιού που είναι και η κυριότερη αυτής της περιοχής.

4. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

Τα ζιζανιοκτόνα pendimethalin και trifluralin ανήκουν στην ομάδα των Δινιτροανιλίνων, (μια από τις παλιότερες και σημαντικότερες ομάδες), και χρησιμοποιούνται για το έλεγχο ετήσιων αγρωστωδών ζιζανίων και μερικών πλατύφυλλων τόσο στην καλλιέργεια του βαμβακιού όσο και σε πολλές άλλες. Απορροφούνται κυρίως από τις ρίζες και εμποδίζουν την διαίρεση των κυττάρων.

Το trifluralin έχει μοριακό τύπο $C_{13}H_{16}N_3O_4$ και μοριακό βάρος 335,3, ενώ το pendimethalin έχει $C_{13}H_{19}N_3O_4$ και 281,3 αντίστοιχα. Η καθαρή ουσία και των δύο είναι κρυσταλλικό πορτοκαλί στερεό. (The pesticide manual, 1994)

Το pendimethalin έχει σχετικά χαμηλή πτητικότητα (4 mPa στους 25°C), ενώ το trifluralin είναι περισσότερο πτητικό (9,5 mPa στους 25°C). Γι' αυτό το λόγο και το trifluralin παρουσιάζει μεγάλες απώλειες από την επιφάνεια εδάφους προς την ατμόσφαιρα. Το trifluralin απαιτεί ενσωμάτωση και εφαρμόζεται προσπαρτικά ενώ το pendimethalin μπορεί να εφαρμοστεί και προφυτρωτικά.

Οι Grover et al (1988) παρατήρησαν ότι μετά από 67 ημέρες από την εφαρμογή του trifluralin το 23,7% των απωλειών του οφείλονταν στην πτητικότητα και οι μισές από αυτές έλαβαν χώρα τις πρώτες 7 ημέρες.

Οι Walker and Bond (1977) απέδειξαν ότι το 60% του pendimethalin είχε παραμείνει στο έδαφος τρεις μήνες μετά την εφαρμογή του με ενσωμάτωση, ενώ στην περίπτωση που αυτή παραλήφθηκε μόνο το 20%.

Σε μελέτη που έγινε σε τρεις δινιτροανιλίνες το pendimethalin, trifluralin, και flucloralin παρατηρήθηκε ότι το trifluralin παρουσιάζει τις μεγαλύτερες απώλειες τις τρεις πρώτες μέρες από την επιφάνεια του εδάφους σε συνθήκες ζέστης και ηλιοφάνειας. Όμως το 70% της αρχικής απόθεσης και των τριών χάθηκε στην περίπτωση που η ενσωμάτωσή τους καθυστέρησε για επτά ημέρες (Savage and Jordan, 1980)

Η διαλυτότητά τους στο νερό είναι μικρή και ίση με 0,3 mg/l, με αποτέλεσμα να χαρακτηρίζονται ως μη εκπλύσιμα. Δεν εμφανίστηκαν υπολείμματα του pendimethalin σε βάθος μεγαλύτερο των 10 cm στην περιοχή του Saskatchewan του Καναδά 479 ημέρες μετά την εφαρμογή του σε EC μορφή και 379 ημέρες μετά την εφαρμογή του σε μορφή G (Smith et al, 1995). Το pendimethalin προσροφάται ισχυρά από τα εδαφικά κolloειδή. (Zheng et al, 1993)

Ένα χρόνο μετά την εφαρμογή του trifluralin σε καλλιέργεια σιταριού, το 85% από τα υπολείμματα που βρέθηκαν ήταν στα 0 – 7,5 cm του εδάφους και τα υπόλοιπα 15% στη ζώνη των 7,5 – 10 cm (Grover et al, 1998).

Η φωτοδιάσπαση είναι ακόμη ένας τρόπος απομάκρυνσης αυτών των ζιζανιοκτόνων από το έδαφος κυρίως τις πρώτες μέρες της εφαρμογής τους. (Parochetti and Dec, 1978, Savage and Jordan, 1980).

Η αποσύνθεση – διάσπαση, επομένως και η υπολειμματική διάρκεια των δύο αυτών δινιτροανιλίνων, εξαρτάται από το εδαφικό τύπο, την θερμοκρασία και την υγρασία του εδάφους (Walker and Bond, 1977, Zimdahl et al, 1984). Βέβαια για το pendimethalin αποδείχθηκε ότι ο εδαφικός τύπος είναι ένας παράγοντας που ελάχιστα επηρεάζει τον ρυθμό αποδόμησής του. Οι Jacques and Harvey, 1979, ανέφεραν ότι η διάρκεια ζωής των δινιτροανιλίνων που ενσωματώνονται στο έδαφος εξαρτιόνταν από τη θερμοκρασία εδάφους και την υγρασία. Κάτω από δροσερές και υγρές συνθήκες τα ζιζανιοκτόνα έμεναν περισσότερο βιολογικά ενεργά, ενώ σε υγρές και ζεστές τα υπολείμματά τους μειώνονταν δραστικά.

Οι Walker and Bond (1977) σε συνθήκες θερμοκρασίας 30°C και 75% υδατοχωρητικότητας υπολόγισαν τον χρόνο ημιζωής του pendimethalin σε $98 \pm 3,2$ ημέρες. Στις ίδιες συνθήκες υπολογίστηκε 42, 45 και 54 ημέρες για αργιλώδες, αμμοπηλώδες και αργιλοπηλώδες έδαφος αντίστοιχα. Ο χρόνος ημιζωής βρέθηκε να είναι ανεξάρτητος από τη δόση εφαρμογής (Zimdahl et al, 1984). Την ανεξάρτητη σχέση μεταξύ δόσης εφαρμογής και χρόνου ημιζωής του pendimethalin, την παρατήρησαν και οι Tsiropoulos and Miliadis (1998) σε μελέτη στον αγρό που καλλιεργούνταν με κρεμμύδι. Ο Zheng et al (1993) υπολόγισε το χρόνο ημιζωής του pendimethalin σε 35 ημέρες.

Οι περισσότεροι ερευνητές θεωρούν ότι ο ρυθμός αποδόμησης, και ο χρόνος ημιζωής του pendimethalin εκφράζεται καλύτερα με εξίσωση κινητικής πρώτου βαθμού. Ο Zimdahl et al (1984,1994), όμως υποστηρίζουν ότι μοντέλο εξίσωσης δευτέρου βαθμού περιγράφει την διάσπασή του με μεγαλύτερη ακρίβεια. Και τέλος η αποδόμηση του trifluralin καλύτερα περιγράφεται με εκθετική εξίσωση (La Fleur et al, 1978).

Ο χρόνος ημιζωής του trifluralin σε έδαφος καλλιεργούμενο με σιτάρι υπολογίστηκε σε 99 ± 8 ημέρες και το $26 \pm 12\%$ της αρχικής ποσότητας είχε παραμείνει στο έδαφος μετά από 160 ημέρες (Grover et al, 1988). Ο Berger et al

(1996), υπολόγισαν την ημιζωή του trifluralin από 250 ως 320 ημέρες, γεγονός που το απέδωσαν στις χαμηλές θερμοκρασίες που επικράτησαν το χειμώνα.

Ο Smith et al, (1994) υπολόγισαν ότι το $33 \pm 12\%$ του trifluralin είχε παραμείνει στο έδαφος την επόμενη άνοιξη από αυτή της εφαρμογής του, ενώ για το pendimethalin σε παρόμοια εργασία σε δυο τύπους εδαφών της ίδιας περιοχής, βρέθηκε ότι το $28 \pm 6\%$ και $12 \pm 4\%$ των αρχικών αποθέσεων δεν είχε αποδομομηθεί μετά από 479 ημέρες (Smith et al, 1995).

Σε δύο τύπους εδαφών τα οποία καλλιεργούνταν επί 10 χρόνια με βαμβάκι και γινόταν εφαρμογή trifluralin, μετρήθηκαν 0,05 ppm και 0,13 ppm αυτού 30 μήνες μετά την τελευταία εφαρμογή. Οι χρόνοι ημιζωής κατά το τελευταίο έτος του πειράματος υπολογίστηκαν 10,1 και 11,2 μήνες. (Corbin et al, 1994).

Το trifluralin διασπάται σε δύο φάσεις. Η πρώτη χαρακτηρίζεται από έναν γρήγορο ρυθμό (36% της αρχικής ποσότητας διασπάται τις 7 πρώτες μέρες) και ακολουθείται από την δεύτερη με αισθητά πιο αργό ρυθμό διάσπασης (Grover et al, 1988). Τη διάσπαση και των δύο ζιζανιοκτόνων σε δύο φάσεις την παρατήρησαν και οι Savage and Jordan (1980).



5. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1. Ζιζανιοκτόνα

1. **Stomp 33 EC.** Το σκεύασμα είναι γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα. Η δραστική ουσία είναι το pendimethalin και η περιεκτικότητα του σκευάσματος σε αυτή είναι 33% w/v.

2. **Treflan 48 EC.** Το σκεύασμα είναι γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα. Η δραστική ουσία είναι το trifluralin και η περιεκτικότητά του σκευάσματος σε αυτή είναι 48% w/v.

5.2 Τοποθεσίες και χαρακτηριστικά των πειραματικών αγρών

Τα πειράματα προσδιορισμού των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων pendimethalin και trifluralin, πραγματοποιήθηκαν κατά την καλλιεργητική περίοδο 1997-1998, σε τρεις περιοχές της Θεσσαλίας, στην Κυψέλη Λάρισας, στο Ριζόμυλο Μαγνησίας και στην Καρδίτσα. Οι πειραματικοί αγροί καλλιεργήθηκαν με βαμβάκι, με τις συνήθειες καλλιεργητικές τεχνικές. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 3. Τα τελευταία χρόνια τόσο στην Κυψέλη όσο και στο Ριζόμυλο οι εν λόγω αγροί καλλιεργούνταν με βαμβάκι ενώ στην Καρδίτσα με σιτηρά. Επίσης δεν είχε γίνει καμία εφαρμογή τις δύο τελευταίες καλλιεργητικές περιόδους με τις δινιτροανιλίνες που μελετήθηκαν.

Πίνακας 3: Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους των πειραματικών αγρών.

Περιοχή	Αργίλος (%)	Γλύς (%)	Άμμος (%)	Τύπος εδάφους	Οργανική Ουσία (%)	PH	Αγωγιμότητα (ms/cm)
Κυψέλη	52.00	19.44	28.56	C	2.00	8.0	0.281
Ριζόμυλος	38.00	30.72	31.28	CL	2.80	8.1	0.377
Καρδίτσα	35.26	12.08	52.66	SCL	1.84	7.7	

Σε κάθε πειραματικό αγρό ορίστηκε πειραματικό τεμάχιο διαστάσεων 12mX80m και επιπλέον αυτό χωρίστηκε σε τρία επί μέρους τεμάχια Α, Β, Γ, 200m² περίπου το καθένα. Στα τελευταία εφαρμόστηκαν τα ζιζανιοκτόνα που μελετήθηκαν. Ανάμεσά τους υπήρχε διαχωριστική ζώνη σχεδόν 5m. Και τέλος ως μάρτυρες

ορίστηκαν άλλα πειραματικά τεμάχια στα οποία δεν εφαρμόστηκαν τα εν λόγω ζιζανιοκτόνα.

5.3. Εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων.

Στην Κυψέλη έγινε ψεκασμός μετασπαρτικά με pendimethalin στις 21 Απριλίου 1997 σε δόση 1.32 Kg δ.ο./ha Την μεθεπόμενη ημέρα ο αγρός ποτίστηκε για την καλύτερη δυνατή ενσωμάτωση του pendimethalin. Στο Ριζόμυλο ο ψεκασμός με trifluralin έγινε προσπαρτικά και σε δόση 1.2 Kg δ.ο./ha. Αυτός δε του pendimethalin έγινε μετασπαρτικά στις 22 Απριλίου 1997 και σε δόση 1.1 Kg δ.ο./ha. Την επόμενη μέρα ο αγρός ποτίστηκε για την ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου. Στην Καρδίτσα ο ψεκασμός έγινε προσπαρτικά στις 25 Απριλίου συγχρόνως με pendimethalin και trifluralin σε δόσεις 0.96 και 0.6 Kg δ.ο./ha αντίστοιχα. Τις επόμενες μέρες ακολούθησαν βροχοπτώσεις οι οποίες θεωρήθηκαν αρκετές ώστε να ενσωματωθούν τα ζιζανιοκτόνα.

Οι δόσεις εφαρμογής (Kgδ.ο./ha) με βάση τη φαινομενική πυκνότητα του εδάφους ($1,33\text{gr/m}^2$) είναι δυνατό να μετατραπούν σε mg δ.ο./kg εδάφους δηλαδή σε ppm.

5.4. Δειγματοληψία εδάφους

Πριν από την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων έγινε μια πρώτη δειγματοληψία ώστε να επιβεβαιωθεί ότι δεν υπήρχαν υπολείμματα pendimethalin και trifluralin τα οποία θα αλλοίωναν τα αποτελέσματα του πειράματος. Στη συνέχεια, έλαβαν χώρα εννέα δειγματοληψίες σε βάθος 0-10cm, η πρώτη λίγες ώρες μετά την εφαρμογή (ημέρα 0) και οι υπόλοιπες 10, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 180 ημέρες μετά από την εφαρμογή. Έγιναν κάποιες ενδεικτικές δειγματοληψίες σε βάθος 10-20cm για να διαπιστωθεί η μετακίνηση ή όχι των ζιζανιοκτόνων σε βάθος. Ήταν γνωστό βέβαια ότι πρακτικά δεν εκπλύνονται.

Η δειγματοληψία γινόταν με εδαφολήπτη αδιατάρακτου εδάφους. Από το κάθε υποτεμάχιο Α, Β, Γ, λαμβάνονταν τέσσερα "καρότα" εδάφους και αυτά αποτελούσαν το εκάστοτε δείγμα. Δηλαδή από κάθε αγρό δημιουργούνταν τρία δείγματα χώματος τα οποία μεταφέρονταν στο εργαστήριο και απλώνονταν σε σκοτεινό και σκιερό μέρος για δύο με τρεις μέρες ώστε να αεροξηρανθούν. Στη συνέχεια ακολουθούσε ομογενοποίηση μέσω του ψιλοχωματισμού του δείγματος

καθώς και του κοσκινίσματος με κόσκινο των 2mm. Τέλος 20gr από αυτό το χώμα αποτελούσε και το αναλυτικό δείγμα προς εκχύλιση.

5.5. Εκχύλιση δειγμάτων εδάφους.

Έγινε η εκχύλιση των δύο ζιζανιοκτόνων από τα δείγματα του εδάφους με χρήση του οξικού αιθυλεστέρα ως διαλύτη. Συγκεκριμένα γινόταν εκχύλιση 20gr δείγματος με 100 ml οξικού αιθυλεστέρα μέσα σε κωνική φιάλη η οποία ανακινούνταν σε παλινδρομικό ανακινήτηρα. Μετά την ανακίνηση το υπερκείμενο υγρό διηθούνταν σε φίλτρο Whatman No1 στο οποίο είχε προστεθεί και Na_2SO_4 για να συγκρατήσει την υγρασία. Το εκχύλισμα συλλεγόταν σε σφαιρική φιάλη. Η όλη διαδικασία επαναλαμβανόταν. Και τελικά το εκχύλισμα συμπυκνωνόταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα περίπου μέχρι ξηρού. Το συμπύκνωμα μεταφέρονταν σε ογκομετρική φιάλη με οξικό αιθυλεστέρα μέχρι τελικού όγκου 1 ml. Το τελευταίο μεταφέρονταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας και ακολουθούσε η έγχυση στον αέριο χρωματογράφο.

5.6. Χρωματογραφικές συνθήκες.

Για την ανάλυση και τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των δύο ζιζανιοκτόνων χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (GC) τύπου Hewlett Packard 6890 με ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (NPD). Η τριχοειδής στήλη ήταν τύπου HP-5 με πάχος υμενίου 0,25 μm και διαστάσεις 30m X 0.32mm. Η έγχυση γινόταν αυτόματα με μικροσύριγγα, Τέλος οι χρωματογραφικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για την ανάλυση των ζιζανιοκτόνων παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

5.7. Ποιοτική ανάλυση.

Η ταυτοποίηση των ζιζανιοκτόνων στα δείγματα εδάφους έγιναν με βάση τους χρόνους κατακράτησης στα χρωματογραφήματα των προτύπων διαλυμάτων που είχαν παρασκευασθεί στο εργαστήριο. Ο χρόνος κατακράτησης για το trifluralin ήταν 14.18 min ενώ για το pendimethalin ήταν 22,18 min. Από την ανάλυση των εδαφοδειγμάτων που αφορούν στους μάρτυρες δεν προέκυψαν κορυφές στους ίδιους χρόνους οι οποίες θα δημιουργούσαν προβλήματα, τόσο στην ποιοτική όσο και στην ποσοτική ανάλυση.

Πίνακας 4: Χρωματογραφικές συνθήκες ανάλυσης.

<i>Χρωματογραφικές παράμετροι</i>	<i>Συνθήκες ανάλυσης</i>
<i>Ρύθμιση εισαγωγέα</i>	Splitless mode
<i>Θερμοκρασία εισαγωγέα</i>	270°C
<i>Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα</i>	60°C(1min), 10°C/min έως 150°C, 3°C/min έως 165°C, 10 C/min έως 220°C, 30°C/min έως 280°C.
<i>Θερμοκρασία ανιχνευτή</i>	300°C
<i>Ροή φέροντος αερίου (He)</i>	2,8 ml/min

5.8. Ποσοτική ανάλυση.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ζιζανιοκτόνων πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου και χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς δημιουργήθηκε με την χρήση πρότυπων διαλυμάτων των ζιζανιοκτόνων σε διάφορες συγκεντρώσεις. Η απόκριση του (NPD) παρουσιάστηκε γραμμική σε όλη την περιοχή των συγκεντρώσεων που εξετάστηκαν. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο αρχικό βάρος κάθε εδαφοδείγματος να υπολογίζεται με βάση την επιφάνεια των κορυφών στα αντίστοιχα χρωματογραφήματα, και την καμπύλη αναφοράς. Τελικά η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου εκφραζόταν σε mg δ.ο./Kg ξηρού χώματος (ppm w/w).

Η αναλυτική μέθοδος εκχύλισης για τα δύο ζιζανιοκτόνα μελετήθηκε και ως προς την ανάκτησή της και ως προς την επαναληψιμότητά της. Δείγματα μάρτυρα (20gr) φορτίστηκαν με κατάλληλες ποσότητες πρότυπων διαλυμάτων pendimethalin και trifluralin έτσι ώστε να προκύψουν δείγματα εδάφους φορτισμένα με συγκεντρώσεις 0.1, 0.5 και 1 mg/Kg. Στη συνέχεια ακολούθησε η προαναφερθείσα μεθοδολογία εκχύλισης και ανάλυσης των δειγμάτων. Τέλος προσδιορίστηκαν οι ποσότητες ζιζανιοκτόνων που ανακτήθηκαν και έγινε σύγκριση με αυτές που εφαρμόστηκαν. Το πείραμα επαναλήφθηκε τέσσερις φορές και τα αποτελέσματά του δίνονται στον πίνακα 5.

Οι τιμές ανάκτησης που προέκυψαν είναι ικανοποιητικές, καθώς είναι γνωστό ότι όταν η ανάκτηση κυμαίνεται μεταξύ 75% και 110% της συγκέντρωσης με την οποία φορτίστηκε ο μάρτυρας τότε τα αποτελέσματα της μεθόδου είναι αξιόπιστα.

Πίνακας 5: Μέση ανάκτηση και σχετική τυπική απόκλιση των ζιζανιοκτόνων σε τρία επίπεδα.

pendimethalin				trifluralin			
<i>Επίπεδο</i>	<i>Μέση</i>	<i>STD</i>	<i>RSD</i>	<i>Επίπεδο</i>	<i>Μέση</i>	<i>STD</i>	<i>RSD(%)</i>
<i>φόρτισης</i>	<i>ανάκτηση</i>	<i>(%)</i>	<i>(%)</i>	<i>φόρτισης</i>	<i>ανάκτηση</i>	<i>(%)</i>	
<i>(mg/Kg)</i>	<i>(%)</i>			<i>(mg/Kg)</i>	<i>(%)</i>		
0.1	84	10	9.5	0.1	81	8	9.8
0.5	79	6	7.6	0.5	91	4	4.3
1.0	88	8	9.1	1.0	86	9	10.5

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Τα αποτελέσματα της μεταβολής της συγκέντρωσης των δύο ζιζανιοκτόνων στις τρεις τοποθεσίες, όπως προέκυψαν από τις αναλύσεις των δειγμάτων για το βάθος 0-10cm, παρουσιάζονται στους πίνακες 5, 6, 7, 8 και 9, καθώς και στα σχήματα 1,3,5,7,9.

Ειδικότερα, στους πίνακες δίνονται αναλυτικά οι μέσοι όροι των τιμών των συγκεντρώσεων (C) σε συνάρτηση με τις αντίστοιχες τυπικές τους αποκλίσεις STD (εκφρασμένες και σε ποσοστό επί τοις %), οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις RSD, και οι φυσικοί λογάριθμοι των μέσων όρων των συγκεντρώσεων lnC. Τα παραπάνω εκφράζονται σε σχέση με τον χρόνο δειγματοληψίας.

Στα σχήματα 2,4,6,8 και 10 παρουσιάζονται οι καμπύλες αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων. Είναι φανερό ότι ο ρυθμός αυτής ακολουθεί ικανοποιητικά σε όλες τις περιπτώσεις κινητική αντιδράσεων πρώτης τάξεως που περιγράφεται από την εξίσωση $Y = ax + b$ δηλαδή $\ln C = at + b$ (1), όπου $Y = \ln C$ ο νεπέριος λογάριθμος της συγκέντρωσης, $x = t$ ο χρόνος, και a η κλίση της ευθείας. Χρησιμοποιώντας την κλίση αυτή υπολογίζεται για κάθε περίπτωση ο χρόνος ημιζωής $t_{1/2}$ του ζιζανιοκτόνου από την εξίσωση $t_{1/2} = -0.693/a$ (2).

6.1. Trifluralin

Στην περιοχή του Ριζόμυλου (έδαφος αργιλοπηλώδες), η θεωρητική δόση εφαρμογής του trifluralin ήταν 0.9 ppm όπως υπολογίσθηκε με βάση την φαινομενική πυκνότητα του εδάφους. Είναι φανερό από τον Πίνακα 5 ότι το trifluralin αμέσως μετά την εφαρμογή του ανακτήθηκε σε ποσοστό περίπου 100%, αφού η συγκέντρωσή του κατά την ημέρα 0 μετρήθηκε 0.84 ± 0.19 ppm. Μετά από 20 ημέρες παραμονής του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος τα υπολείμματα του trifluralin μειώθηκαν αρκετά σε ποσοστό της τάξης του 20% περίπου.

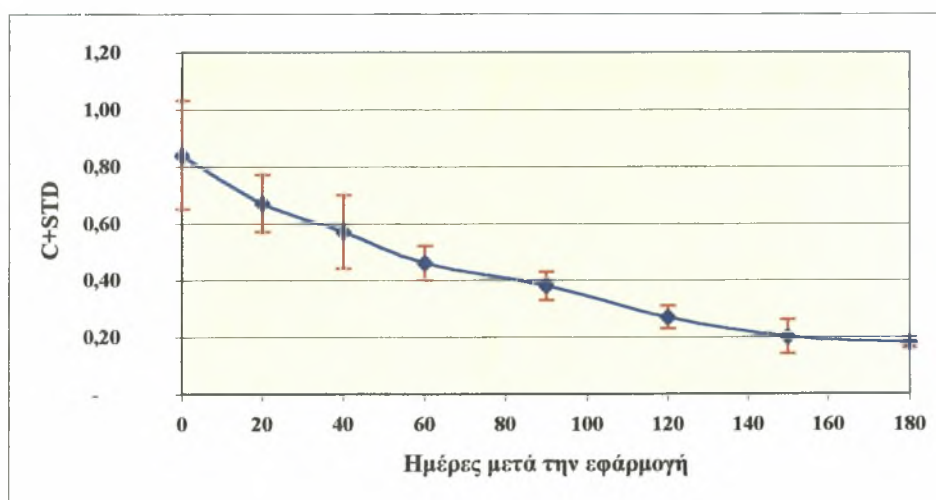
Η αποδόμηση του trifluralin έγινε με ένα γρήγορο σχετικά ρυθμό μέχρι τις 90 ημέρες μετά την εφαρμογή (0.38 ± 0.05 ppm) και ακολούθησε ένας πιο αργός μέχρι και τις 180 ημέρες που το πείραμα ολοκληρώθηκε (Σχ. 1). Στις 180 ημέρες τα υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου κυμαίνονταν στο επίπεδο των 0.18 ± 0.02 ppm, δηλαδή $21.17 \pm 2.61\%$ της αρχικής ποσότητας που εφαρμόστηκε.

Πίνακας 5: Μέση συγκέντρωση (C) σε mg δ.ο./Kg εδάφους ± STD του trifluralin για βάθος 0-10cm σε σχέση με το χρόνο δειγματοληψίας στην περιοχή του Ριζόμυλου

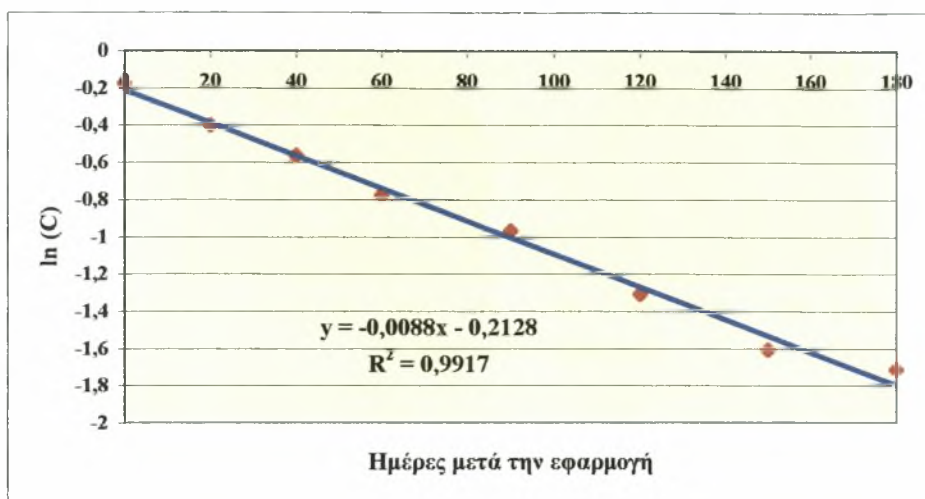
Ημέρες	C ± STD	RSD	% C ± STD	Ln C
0	0.84 ± 0.19	22.58	100.00 ± 22.6	-0.17435
20	0.67 ± 0.10	15.28	79.73 ± 12.18	-0.40048
40	0.57 ± 0.13	23.09	67.33 ± 15.67	-0.56512
60	0.46 ± 0.06	13.84	54.70 ± 7.57	-0.77653
90	0.38 ± 0.05	13.92	45.13 ± 6.28	-0.96758
120	0.27 ± 0.04	15.76	32.13 ± 5.06	-1.30933
150	0.20 ± 0.06	32.06	23.80 ± 7.63	-1.60944
180	0.18 ± 0.02	12.32	21.17 ± 2.61	-1.7148

Στο Σχ. 2 παρουσιάζεται η καμπύλη του ρυθμού αποδόμησης του trifluralin στην περιοχή του Ριζόμυλου καθώς και η ημιλογαριθμική εξίσωση που την περιγράφει. Ο συντελεστής συσχέτισης της εξίσωσης ($R^2 = 0,9917$) είναι στατιστικά σημαντικός, γεγονός που αποδεικνύει την πιστότητα της ευθείας. Η διάρκεια ημιζωής του ζιζανιοκτόνου όπως προκύπτει από την σχέση (2), και την κλίση της ευθείας ήταν 79 ημέρες.

Τέλος δεν παρατηρήθηκε μετακίνηση του trifluralin σε βάθος μεγαλύτερο από αυτό των 10 cm αφού με αναλύσεις δειγμάτων εδάφους βάθους 10 – 20 cm δεν βρέθηκαν ανιχνεύσιμα υπολείμματα του trifluralin.



Σχήμα 1: Μεταβολή της συγκέντρωσης (C) ± STD του trifluralin στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο, στην περιοχή του Ριζόμυλου.

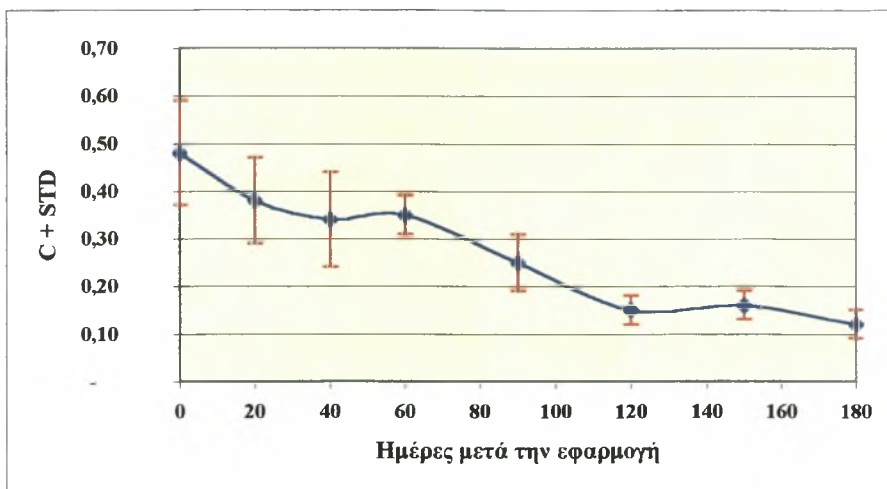


Σχήμα 2: Καμπύλη αποδόμησης του trifluralin σε σχέση με το χρόνο στη περιοχή του Ριζόμυλου.

Στην περιοχή της Καρδίτσας και σε έδαφος αμμοαργιλοπηλώδες, έγινε εφαρμογή trifluralin προσπαρτικά και σε συγκέντρωση 0.45 ppm. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6 το trifluralin ανακτήθηκε σε ποσοστό 100% αμέσως μετά την εφαρμογή του, αφού τα υπολείμματα στην πρώτη δειγματοληψία ήταν 0.48 ± 0.11 ppm. Στις 20 ημέρες μετά την εφαρμογή του ανιχνεύτηκε $78.23 \pm 19.68\%$ της αρχικής απόθεσης.

Πίνακας 6: Μέση συγκέντρωση (C) σε mg δ.ο./Kg εδάφους ± STD του trifluralin για βάθος 0-10cm σε σχέση με το χρόνο δειγματοληψίας στην περιοχή Καρδίτσας.

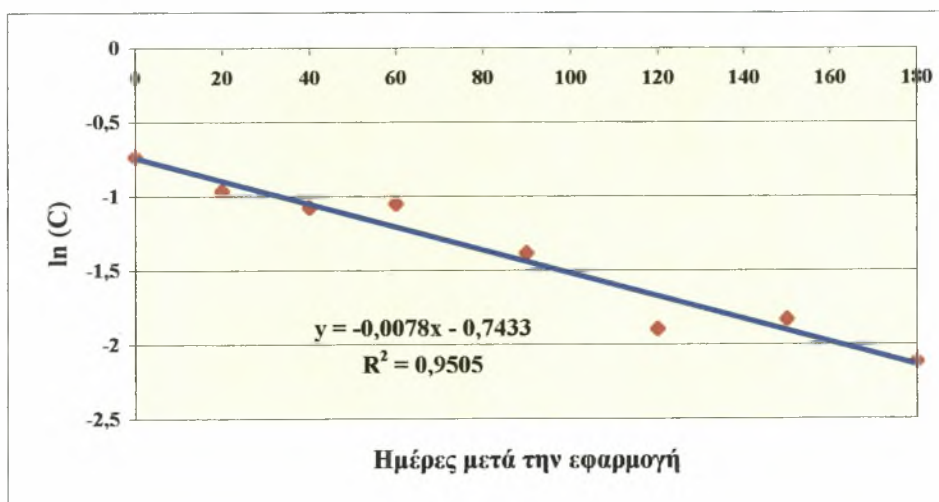
Ημέρες	C ± STD	RSD	% C ± STD	Ln C
0	0.48 ± 0.11	22.58	100.0±22.58	-0.73397
20	0.38 ± 0.09	25.16	78.23±19.68	-0.96758
40	0.34 ± 0.10	30.07	71.40±21.47	-1.07881
60	0.35 ± 0.04	10.89	73.33±7.62	-1.04982
90	0.25 ± 0.06	23.23	52.10±12.1	-1.38629
120	0.15 ± 0.03	18.19	31.27±5.69	-1.89712
150	0.16 ± 0.03	16.61	33.37±5.54	-1.83258
180	0.12 ± 0.03	24.62	25.10±6.18	-2.12026



Σχήμα 3: Μεταβολή της συγκέντρωσης (C) ± STD του trifluralin στο έδαφος, σε σχέση με το χρόνο στην περιοχή της Καρδίτσας.

Όπως φαίνεται από το Σχ. 3, παρουσιάστηκαν μικρές αυξομειώσεις στη συγκέντρωση του trifluralin στο έδαφος, τόσο στις 60 ημέρες όσο και στις 150. Αυτό οφείλεται μάλλον στην πιθανή ανομοιομορφη ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου μιας και αυτή έγινε μέσω της βροχόπτωσης που ακολούθησε μετά την εφαρμογή.

Στο Σχ. 4 αποδίδεται η καμπύλη αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου και η εξίσωση που την περιγράφει. Και σ' αυτή την περίπτωση ο ρυθμός διάσπασης ακολουθεί κινητική πρώτου βαθμού, με συντελεστή συσχέτισης $R^2 = 0.95$ (στατιστικά σημαντικός). Τέλος ο χρόνος ημιζωής με βάση την κλίση της ευθείας υπολογίστηκε στις 89 ημέρες.



Σχήμα 4: Καμπύλη αποδόμησης του trifluralin σε σχέση με το χρόνο στην περιοχή της Καρδίτσας.

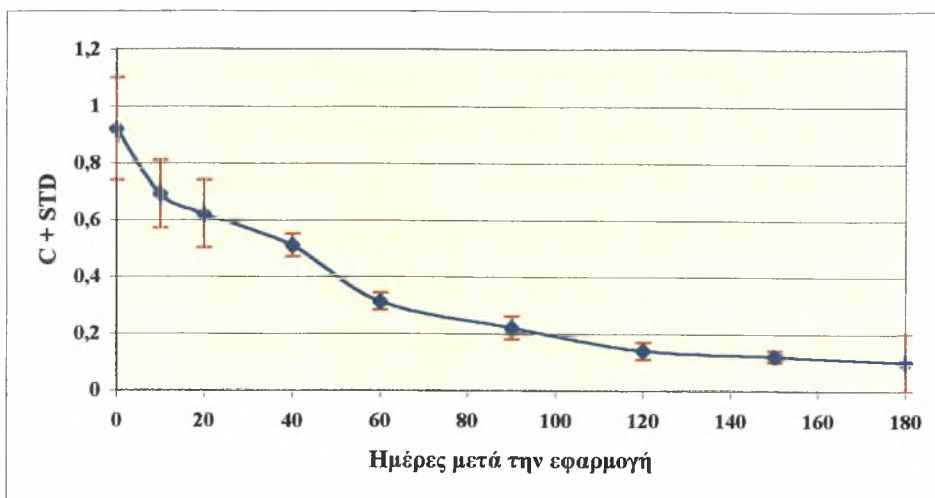
Το trifluralin δεν μετακινήθηκε σε βάθος μεγαλύτερο των 10 cm, αφού δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα στις αναλύσεις εδαφοδειγμάτων που πάρθηκαν από βάθος 10-20 cm παρά το γεγονός ότι έντονες βροχοπτώσεις είχαν λάβει χώρα κατά τις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή.

6.1.2. Pendimethalin

Το pendimethalin εφαρμόστηκε στην περιοχή του Ριζόμυλου μετασπαρτικά και σε δόση που αντιστοιχεί σε 0.83 ppm. Η συγκέντρωση των υπολειμμάτων που μετρήθηκαν την ημέρα 0 ήταν ίση με 0.92 ± 0.18 ppm. Ακολούθησε μία απότομη μείωση της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου κατά τις πρώτες 20 ημέρες, όπως φαίνεται από τον Πίνακα 7, όπου περίπου το 33% της αρχικής απόθεσης είχε αποδομηθεί. Ειδικότερα η αποδόμηση του pendimethalin με βάση το Σχ. 7 έγινε σε δύο στάδια. Το ζιζανιοκτόνο αποδομήθηκε αρχικά με ένα γρήγορο ρυθμό μέχρι τις 60 ημέρες και στη συνέχεια ακολούθησε ένας βραδύς ρυθμός. Στο τέλος της καλλιεργητικής περιόδου τα ανιχνεύσιμα υπολείμματα ήταν της τάξης του 10.87 ± 12.53 % της αρχικής εφαρμογής.

Πίνακας 7: Μέση συγκέντρωση (C) σε mg δ.ο./Kgr εδάφους \pm STD του pendimethalin για βάθος 0-10cm σε σχέση με το χρόνο δειγματοληψίας στην περιοχή του Ριζόμυλου.

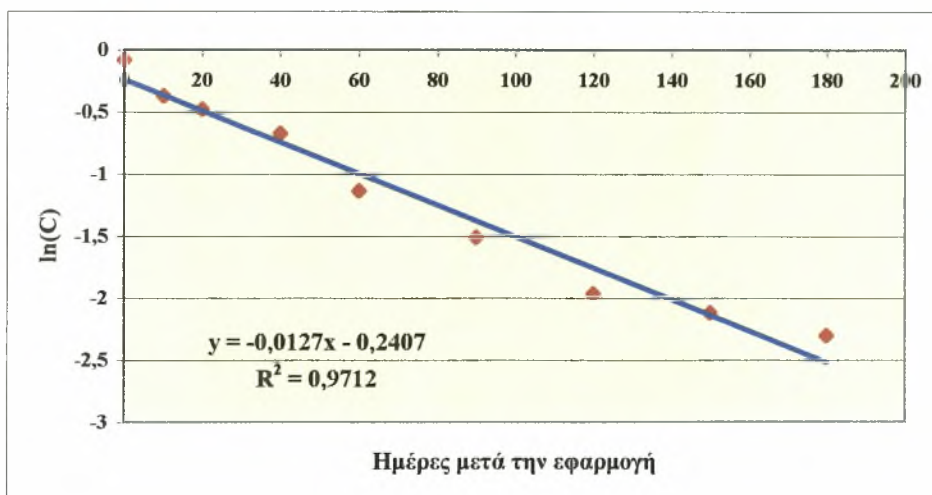
<i>Ημέρες</i>	<i>C \pm STD</i>	<i>RSD</i>	<i>% C \pm STD</i>	<i>Ln C</i>
0	0.92 \pm 0.18	19.33	100.03 \pm 19.33	-0.08338
10	0.69 \pm 0.12	0.75	75.33 \pm 13.81	-0.37106
20	0.62 \pm 0.12	19.43	67.33 \pm 13.08	-0.47804
40	0.51 \pm 0.04	8.69	55.47 \pm 4.82	-0.67334
60	0.32 \pm 0.03	10.64	34.80 \pm 3.70	-0.13943
90	0.22 \pm 0.04	19.02	23.67 \pm 4.50	-1.51413
120	0.14 \pm 0.03	25.07	15.17 \pm 3.80	-1.96611
150	0.12 \pm 0.02	19.57	13.10 \pm 19.57	-2.12026
180	0.10 \pm 0.01	12.53	10.87 \pm 12.53	-2.30259



Σχήμα 5: Μεταβολή της συγκέντρωσης \pm STD του pendimethalin στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο στην περιοχή του Ριζόμυλου.

Στο Σχ. 6 παρουσιάζεται η καμπύλη αποδόμησης του pendimethalin. Ο ρυθμός αποδόμησης του ακολουθεί, όπως και αυτός του trifluralin, κινητική εξίσωση πρώτου βαθμού και ο χρόνος ημιζωής καθορίστηκε στις 55 ημέρες με βάση την κλίση της ευθείας (-0.0127) και τη σχέση (2).

Το εν λόγω ζιζανιοκτόνο δεν παρουσίασε κινητικότητα σε βάθος μεγαλύτερο από αυτό των 10 cm αφού δεν μετρήθηκαν ανιχνεύσιμα υπολείμματα στα εδαφοδείγματα του βάθους 10-20 cm.



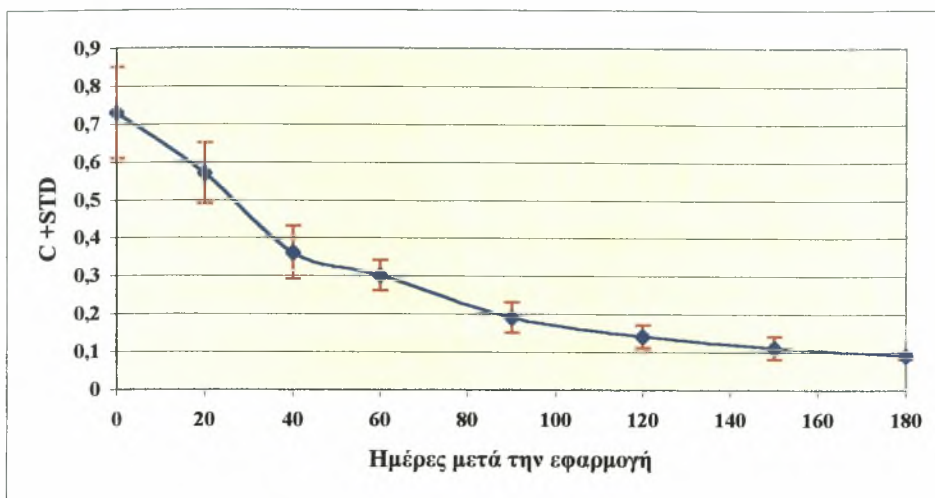
Σχήμα 6: Καμπύλη αποδόμησης του pendimethalin σε σχέση με το χρόνο στη περιοχή του Ριζόμυλου.

Στην περιοχή της Καρδίτσας (αργιλοπηλώδες έδαφος), εφαρμόστηκε το pendimethalin προσπαρτικά συγχρόνως με το trifluralin και σε δόση 0.72 ppm. Με βάση τις χρωματογραφικές αναλύσεις όπως αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 8, το pendimethalin ανακτήθηκε την ημέρα 0 σε ποσοστό 100% της δόσης εφαρμογής (0.73 ± 0.12 ppm). Στις 20 ημέρες τα υπολείμματα που μετρήθηκαν αντιπροσώπευαν το 78 % της αρχικής δόσης, ενώ μετά από τις 180 ημέρες που πραγματοποιήθηκε και η τελευταία δειγματοληψία τα ανιχνεύσιμα υπολείμματα ήταν στο επίπεδο του $11.83 \pm 1.67\%$ της αρχικής απόθεσης.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης σε συνάρτηση με τον χρόνο, όπως φαίνεται στο Σχ. 9, έλαβε χώρα σε δύο φάσεις, μία γρήγορου ρυθμού αποδόμησης μέχρι τις 90 ημέρες μετά την εφαρμογή, και μία αργού ρυθμού μέχρι και το τέλος της καλλιεργητικής περιόδου. Επίσης, τα ανιχνεύσιμα υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου μειώνονταν συνεχώς με το πέρασμα του χρόνου χωρίς να παρουσιαστούν αυξομειώσεις όπως συνέβει στα υπολείμματα του trifluralin στην ίδια περιοχή.

Πίνακας 8: Μέση συγκέντρωση (C) σε mg δ.ο./Kgr εδάφους \pm STD του pendimethalin για βάθος 0-10cm σε σχέση με το χρόνο δειγματοληψίας στην περιοχή της Καρδίτσας.

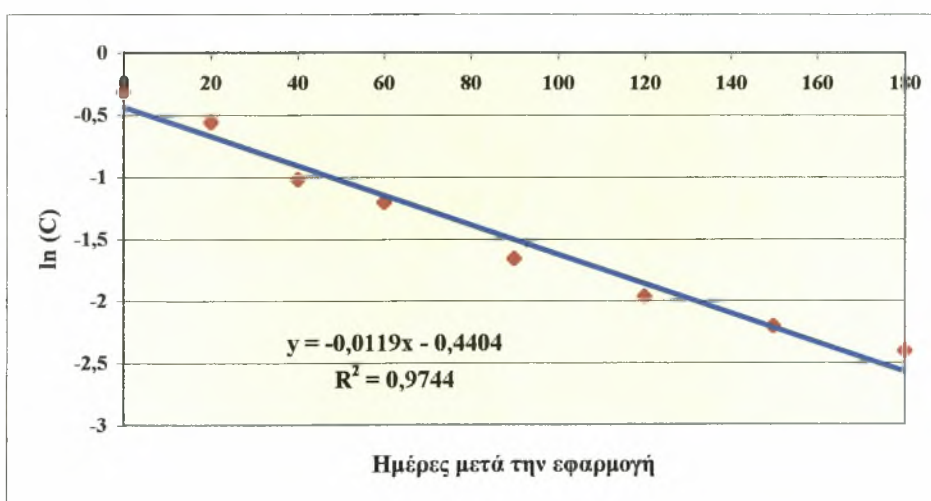
<i>Ημέρες</i>	<i>C \pm STD</i>	<i>RSD</i>	<i>% C \pm STD</i>	<i>Ln C</i>
0	0.73 \pm 0.12	17.05	100.0 \pm 17.05	-0.31471
20	0.57 \pm 0.08	17.06	78.13 \pm 11.07	-0.56212
40	0.36 \pm 0.08	22.90	49.27 \pm 11.28	-1.02165
60	0.30 \pm 0.04	13.90	41.13 \pm 5.72	-1.20397
90	0.19 \pm 0.04	20.78	26.20 \pm 5.44	-1.66073
120	0.14 \pm 0.03	21.04	18.67 \pm 3.93	-1.96611
150	0.11 \pm 0.03	28.10	14.47 \pm 4.06	-2.20227
180	0.09 \pm 0.01	14.07	11.83 \pm 1.67	-2.40795



Σχήμα 7: Μεταβολή της συγκέντρωσης $C \pm STD$ του pendimethalin στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο στην περιοχή της Καρδίτσας.

Η αποδόμηση του pendimethalin ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης. Η καμπύλη αποδόμησης και η εξίσωση που την περιγράφει παρουσιάζονται στο Σχ. 8. Η διάρκεια ημιζωής του ζιζανιοκτόνου, με βάση την κλίση της ευθείας προέκυψε 58 ημέρες.

Αν και σε αυτή την περιοχή οι βροχοπτώσεις ήταν έντονες δεν παρουσιάστηκε μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου σε μεγαλύτερο βάθος από αυτό των 10 cm.



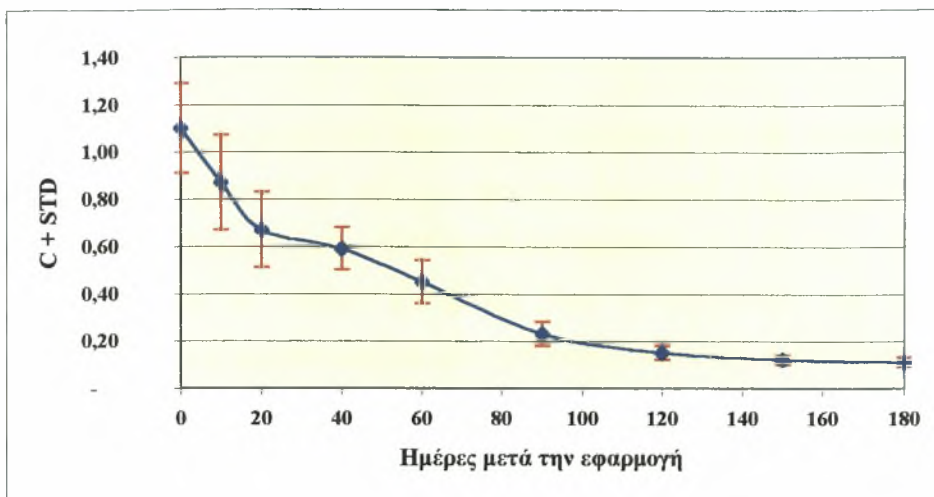
Σχήμα 8: Καμπύλη αποδόμησης του pendimethalin σε σχέση με το χρόνο στη περιοχή της Καρδίτσας.

Στην περιοχή της Κυψέλης (έδαφος αργιλώδες) το pendimethalin εφαρμόστηκε μετασπαρτικά και σε δόση 0.99 ppm. Κατά την πρώτη δειγματοληψία ανακτήθηκε σε ποσοστό 100% αφού με βάση τον Πίνακα 9 η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος την ημέρα 0 ήταν 1.1 ± 0.19 ppm. Ακολούθησε ένας γρήγορος ρυθμός αποδόμησης και μετά από 20 ημέρες είχε αποδομηθεί περίπου το 40% της αρχικής ποσότητας που εφαρμόστηκε. Στις 180 ημέρες μετά την εφαρμογή μετρήθηκαν 10.10 ± 1.42 % της αρχικής συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου.

Η μείωση των υπολειμμάτων στο έδαφος, όπως φαίνεται στο Σχ. 9, ακολούθησε αρχικά ένα γρήγορο ρυθμό μέχρι τις 90 ημέρες, αφού σ' αυτή τη χρονική στιγμή το 80% περίπου της αρχικής απόθεσης είχε αποδομηθεί. Στη συνέχεια ο ρυθμός αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου ήταν αρκετά αργός.

Πίνακας 9: Μέση συγκέντρωση (C) σε mg δ.ο./Kgr εδάφους \pm STD του pendimethalin για βάθος 0-10cm σε σχέση με το χρόνο δειγματοληψίας στην περιοχή της Κυψέλης.

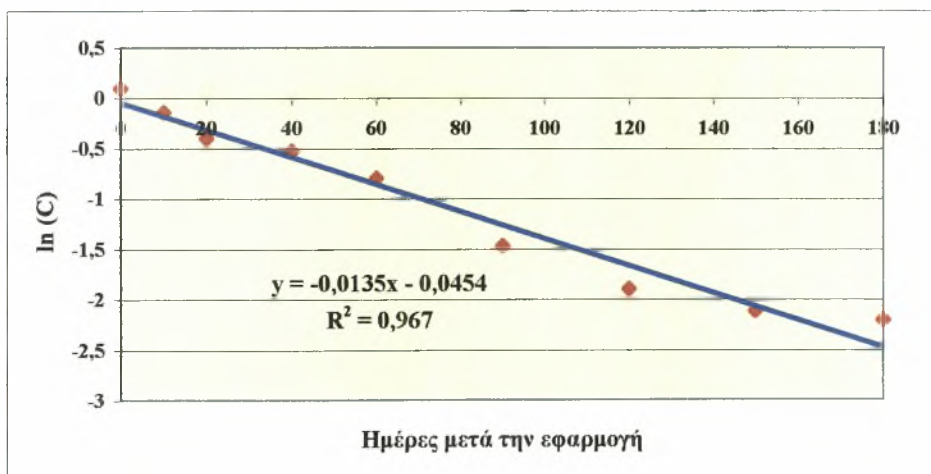
<i>Ημέρες</i>	<i>C \pm STD</i>	<i>RSD</i>	<i>% C \pm STD</i>	<i>Ln C</i>
0	1.10 \pm 0,19	17.53	100.03 \pm 17.53	+0.09531
10	0.87 \pm 0.20	23.14	79.10 \pm 18.31	-0.13926
20	0.67 \pm 0.16	23.21	60.90 \pm 14.13	-0.40048
40	0.59 \pm 0.09	15.91	53.67 \pm 8.54	-0.52763
60	0.45 \pm 0.09	19.23	40.90 \pm 7.86	-0.79851
90	0.23 \pm 0.05	22.82	20.90 \pm 4.77	-1.46968
120	0.15 \pm 0.03	18.72	13.67 \pm 2.56	-1.89712
150	0.12 \pm 0.02	12.55	11.30 \pm 1.42	-2.12026
180	0.11 \pm 0.02	16.36	10.10 \pm 1.65	-2.20727



Σχήμα 9: Μεταβολή της συγκέντρωσης C ± STD του pendimethalin στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο στην περιοχή της Κυψέλης.

Η καμπύλη αποδόμησης του pendimethalin καθώς και η εξίσωση που την περιγράφει παρουσιάζονται στο Σχ. 10. Η μείωση των υπολειμμάτων ακολουθεί κινητική πρώτου βαθμού και με βάση την κλίση της ευθείας η διάρκεια ημιζωής προέκυψε 51 ημέρες.

Το pendimethalin δεν μετακινήθηκε σε βάθος μεγαλύτερο των 10cm, αφού δεν μετρήθηκαν υπολείμματα ζιζανιοκτόνου στα δείγματα εδάφους 10-20 cm βάθους.



Σχήμα 10: Καμπύλη αποδόμησης του pendimethalin σε σχέση με το χρόνο στη περιοχή της Κυψέλης.

7. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα του πειράματος, προέκυψε ότι το trifluralin και το pendimethalin δεν παρουσίασαν απώλειες κατά την εφαρμογή τους, αφού και τα δύο ανακτήθηκαν σε ποσοστό περίπου 100% κατά την ημέρα 0.

Όσον αφορά το ρυθμό μεταβολής των υπολειμμάτων και των δύο ζιζανιοκτόνων, αρχικά παρουσιάστηκε μία γρήγορη μείωση της συγκέντρωσής τους στο έδαφος έως τις 90 ημέρες περίπου, ενώ στη συνέχεια ακολούθησε ένας αρκετά πιο αργός ρυθμός αποδόμησης μέχρι το τέλος της καλλιεργητικής περιόδου. Η αποδόμηση του trifluralin και του pendimethalin στο έδαφος (0-10cm) που καλλιεργούνταν με βαμβάκι ακολούθησε ικανοποιητικά σε όλες τις περιπτώσεις κινητική πρώτης τάξης.

Η διάρκεια ημιζωής από τις καμπύλες αποδόμησης υπολογίσθηκαν 79 και 89 ημέρες για το trifluralin και 51-58 ημέρες για το pendimethalin.

Ανεξάρτητα από τη δόση εφαρμογής και τον εδαφικό τύπο του πειράματος η υπολειμματική διάρκεια του κάθε ζιζανιοκτόνου παρέμεινε περίπου η ίδια. Η εμμονή του trifluralin στο έδαφος ήταν μεγαλύτερη από αυτή του pendimethalin. Στο τέλος της καλλιεργητικής περιόδου, 180 ημέρες μετά την εφαρμογή, τα υπολείμματα στο έδαφος κυμαίνονταν για το pendimethalin στο 11% της αρχικής απόθεσης, ενώ για το trifluralin στο 25%.

Τέλος, και τα δύο ζιζανιοκτόνα δεν μετακινήθηκαν σε βάθος εδάφους μεγαλύτερο των 10cm, αφού σε καμία περίπτωση δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματά τους στα δείγματα εδάφους 10-20cm βάθους.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Berger B. M., Bernd T., Menne H. J., Hackfeld U., and Siebert C. F., 1996. Effects of crop management on the fate of three herbicides in soil. *J Agric. Food Chem.*, 44, 1900-1905.
- British Crop Protection and Royal Society of Chemistry. *The Pesticide Manual* 10th ed., U. K., 1994.
- Corbin Billy R, JR., McClelland M., Frans R. E., Talbert R. E., and Horton D., 1994. Dissipation of fluometuron and trifluralin residues after long-term use; *Weed Sci.* 42,438-445.
- Grover R., Smith A. E., Shewchuk S. R., Cessna A. J. and Hunter J. H., 1988. Fate of trifluralin and triallate applied as a mixture to a wheat field. *J. Environ. Qual.* 17, 543-550.
- Jacques G. L., and Harvey R. G., 1979. Persistence of dinitroaniline herbicides in soil. *Weed Sci.* 27, 660-665.
- La Fleur K. S., McCasjill W. R., and Gale G. T., 1978. Trifluralin persistence in Congaree soil. *Soil Sci.* 126, 285-289.
- Λόλας Π., 1997. Ζιζανιολογία Ζιζάνια Ζιζανιοκτόνα Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.
- Parochetti J. V., and Dec G. W., 1978. Photodecomposition of eleven dinitroanilines herbicides. *Weed Sci.* 26, 153-156.
- Savage K. E. and Jordan T. N., 1980. Persistence of three dinitroaniline herbicides on the soil surface. *Weed Sci.* 28, 105-110.
- Smith A. E., Aubin A. J., 1994. Carry-over of granular and emulsifiable concentrate formulations of trifluralin in Saskatchewan. *Can. J. Soil Sci.*, 74, 439-442.
- Smith A. E., Aubin A. J., and McIntosh T. C., 1995. Field persistence studies with emulsifiable concentrate and granular formulations of the herbicide pendimethalin in Saskatchewan. *J. Agric. Food Chem.* 43, 2988-2991.
- Tsiropoulos N. G., and Miliadis G. E., 1998. Field persistence studies on pendimethalin residues in onions and soil after herbicide postemergence application in onion cultivation. *J. Agric. Food Chem.* 46, 291-295.
- Walker A. and Bond W., 1977. Persistence of the herbicide AC 92,553 N-(ethylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-xylidine in soils. *Pestic. Sci.* 8, 359-365.
- Zheng S. Q., Cooper J. F. and Fontanel P., 1993. Movement of pendimethalin of the South France. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 50, 492-498.

Zimdahl R. L., Cranmer B. K. and Stroup W. W., 1994. Use of empirical equations to describe dissipation of metribuzin and pendimethalin. Weed Sci. 42, 241-248.

Zimdahl R. L., Catizone P., and Butcher A. C., 1984. Degradation of pendimethalin in soil. Weed Sci. 32, 408-412.

