ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Νιζάμης Δημήτριος

Μετακίνηση και υπολείμματα alachlor και ethalfluralin στο έδαφος και στο φασόλι (*Phaseolus vulgaris* L.)

Πτυχιακή διατριβή που υποβλήθηκε στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής και Ζωικής Παραγωγής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ως μερική υποχρέωση για τη λήψη του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην Κατεύθυνση **«Σύγχρονη Φυτοπροστασία»**

Βόλος 2000

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Νιζάμης Δημήτριος

Μετακίνηση και υπολείμματα alachlor και ethalfluralin στο έδαφος και στο φασόλι (*Phaseolus vulgaris* L.)

Εξεταστική επιτροπή

Λόλας Π. Χ.	Μήτσιος Ι. Κ.	Τσιρόπουλος Ν. Γ.
Καθηγητής	Καθηγητής	Επίκ. Καθηγητής
Επιβλέπων	Μέλος	Μέλος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Πέτρο Λόλα, Διευθυντή του Εργαστηρίου Ζιζανιολογίας, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε με την ανάθεση της παρούσας εργασίας. Η συνεχής καθοδήγηση στο σχεδιασμό και πραγματοποίηση του πειραματικού μέρους της καθώς και οι υποδείξεις, παρατηρήσεις και διορθώσεις του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής βοήθησαν στην επιτυχή ολοκλήρωσή της.

Ευχαριστώ τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Τσιρόπουλο για την ουσιαστική βοήθειά του όσον αφορά το αναλυτικό μέρος της εργασίας και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Οι υποδείξεις του κατά την απασχόλησή μου στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένων Βιολογικών και Χημικών Επιστημών και οι διορθώσεις του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής ήταν πολύτιμες.

Ευχαριστώ τον Καθηγητή κ. Ιωάννη Μήτσιο, Διευθυντή του Εργαστηρίου Εδαφολογίας για τη διάθεση του εργαστηρίου όπου πραγματοποιήθηκαν οι εδαφολογικές αναλύσεις και τις χρήσιμες διορθώσεις του ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες κυρίους Βασίλη Ράπτη και Φώτη Γάτσιο καθώς και το προσωπικό του Εργαστηρίου Ζιζανιολογίας για τη βοήθεια τους. Ευχαριστώ το συνάδελφο κ. Αντώνη Πασιούδη για τη βοήθειά του κατά το πειραματικό στάδιο. Η Γεωπόνος κα Ειρήνη Τάτση συνέβαλε στην αρτιότερη εμφάνιση της εργασίας και την ευχαριστώ. Ευχαριστώ τους φίλους μου για την συμπαράστασή τους.

Ευχαριστώ θερμά την οικογένεια μου για την αγάπη, την κατανόηση και την αμέριστη συμπαράστασή της καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ

Ο Νιζάμης Δημήτριος

Γεννήθηκε στο Βόλο στις 29 Ιουνίου 1973.

Ολοκλήρωσε τις σπουδές του στη Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση στο 1° Γενικό Λύκειο Βόλου.

Μετά από τη συμμετοχή του στις Γενικές Εξετάσεις του 1991 εισήχθει στο Τμήμα Γεωπονίας, της Σχολής Γεωτεχνικών Επιστημών, του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Ακολούθησε την Κατεύθυνση «Φυτικής Παραγωγής» και εκπόνησε την πτυχιακή του διατριβή με τίτλο «Επίδραση του θρεπτικού υποστρώματος, της συγκέντρωσης αυξίνης και της ποιότητας φωτός στην ιστοκαλλιέργεια των υποκειμένων μηλιάς East Malling 27 και Malling Merton 106» στο Εργαστήριο Δενδροκομίας.

Πραγματοποίησε την πρακτική του άσκηση στο Ινστιτούτο Υποτροπικών Φυτών και Ελαίας Χανίων Κρήτης όπου ασχολήθηκε με τον πολλαπλασιασμό μοσχευμάτων μπανάνας με την τεχνική της ιστοκαλλιέργειας.

Ολοκλήρωσε με επιτυχία τις σπουδές του και έλαβε το πτυχίο του Γεωπόνου στις 11 Ιουλίου 1997 με χαρακτηρισμό «Λίαν Καλώς» και βαθμό «6,89».

Εργάστηκε στο Περιφερειακό Κέντρο Προστασίας Φυτών και Ποιοτικού Ελέγχου Βόλου με σχέση εργασίας ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου από 30/7/98 - 30/11/98. Αντικείμενο της εργασίας του ήταν ο προσδιορισμός υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε δείγματα ελιάς και ελαιολάδου. Ασχολήθηκε επίσης με τον ποιοτικό έλεγχο σε διάφορα αγροτικά προϊόντα.

Τον Οκτώβριο του 1998 εισήχθει μετά από εξετάσεις στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στην κατεύθυνση «Σύγχρονη Φυτοπροστασία».

Η Μεταπτυχιακή του διατριβή με τίτλο «Μετακίνηση και υπολείμματα alachlor και ethalfluralin στο έδαφος και το φασόλι (*Phaseolus vulgaris L.*)», εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Ζιζανιολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και παρουσιάστηκε στο 11° Επιστημονικό Συνέδριο της Ελληνικής Ζιζανιολογικής Εταιρίας, στο Βόλο στις 2-3 Δεκεμβρίου 1999.

Στα πλαίσια των Μεταπτυχιακών σπουδών του, ένα από τα καθήκοντά του στο Εργαστήριο Ζιζανιολογίας, ήταν η προετοιμασία και διεξαγωγή των

Εργαστηριακών ασκήσεων των μαθημάτων «Φυσιολογία Φυτού» και «Συστηματική Βοτανική» κατά το Ακαδημαϊκό Έτος 1999 – 2000.

Από τον Απρίλιο του 2000 μέχρι σήμερα εργάζεται ως Γεωπόνος στη Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Μαγνησίας, με σχέση εργασίας ιδιωτικού δικαίου ορισμένου χρόνου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μελετήθηκε σε δύο πειράματα στον αγρό η μετακίνηση και τα υπολείμματα του alachlor σε σκεύασμα μικροκάψουλας και του ethalfluralin σε σκεύασμα γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα στο έδαφος και στο φασόλι (*Phaseolus vulgaris* L.). Το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκε τους μήνες Απρίλιο-Ιούνιο 1999 στο Δημήνι, σε αγρό παραγωγού και το δεύτερο τους μήνες Αύγουστο-Νοέμβριο του ιδίου έτους στο Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας στο Βελεστίνο. Για τη μέτρηση των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος έγινε δειγματοληψία σε βάθος 0-10 cm αμέσως πριν και μετά την εφαρμογή τους, καθώς και στις 10, 20, 30, 60 και 80 μέρες από την εφαρμογή (ΜΑΕ) και σε βάθος 10-20 cm στις 60 και 80 ΜΑΕ. Η μέτρηση των υπολειμμάτων έγινε με τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας και ανιχνευτή NPD. Για τη μετακίνηση και τυχόν υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων στα φυτά του φασολιού έγινε δειγματοληψία φύλλων στις 10, 20, 30, 60, 80 ΜΑΕ και χλωρών λοβών στις 60, 70, 80 ΜΑΕ. Η μέτρηση των υπολειμμάτων έγινε με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή ECD.

Στο πρώτο πείραμα ο χρόνος ημιζωής για το alachlor και το ethalfluralin στο έδαφος ήταν περίπου 35 και 55 ημέρες, αντίστοιχα. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του alachlor δεν ακολούθησε μια σταθερή τάση αλλά παρουσίασε αυξομειώσεις. Για το ethalfluralin, η γενική τάση ήταν μια μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του σε σχέση με το χρόνο ενώ στις 60 και 80 ΜΑΕ μετρήθηκαν υψηλότερες από τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις του ζιζανιοκτόνου. Στο τέλος της καλλιέργειας (80 ΜΑΕ), η συγκέντρωση του alachlor σε βάθος εδάφους 0-10 cm ήταν 0,67 mg/kg και του ethalfluralin 0,42 mg/kg ή 41% και 39% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή, αντίστοιχα. Η συγκέντρωση που μετρήθηκε σε βάθος 10-20 cm στις 80 ΜΑΕ ήταν για το alachlor 0,07 mg/kg και το ethalfluralin 0,04 mg/kg ή 4,6% και 3,7% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή, αντίστοιχα.

Στο δεύτερο πείραμα ήδη από την πρώτη δειγματοληψία, 10 ΜΑΕ, η συγκέντρωση και των δύο ζιζανιοκτόνων στα 0-10 cm μειώθηκε στο μισό της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή. Σε όλες τις δειγματοληψίες παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων σε σχέση με το χρόνο,

αλλά με βραδύτερο ρυθμό. Στην τελευταία δειγματοληψία, 80 ΜΑΕ, η συγκέντρωση του alachlor ήταν 0,26 mg/kg και του ethalfluralin 0,07 mg/kg ή 8,5% και 12% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή, αντίστοιχα. Για κανένα ζιζανιοκτόνο δεν παρατηρήθηκε μετακίνηση σε βάθος 10-20 cm.

Δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα στους χλωρούς λοβούς για κανένα από τα δύο ζιζανιοκτόνα. Στα φύλλα υπολείμματα βρέθηκαν για το alachlor μόνο στο πρώτο πείραμα στις 10 και 20 ΜΑΕ.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στα δέκα χιλιάδες χρόνια περίπου από τότε που ο άνθρωπος άρχισε να καλλιεργεί τα φυτά, η γεωργία αποτέλεσε την αρχή της ανάπτυξης και τη βάση για την εξέλιξη του πολιτισμού της ανθρωπότητας. Δικαιολογημένα λοιπόν η γεωργία από τους αρχαίους χρόνους αποκαλείται «Μήτηρ και τροφός πάσης επιστήμης και τέχνης».

Η γεωργία στην ευρύτερή της έννοια αποτελεί για τη χώρα μας το βασικότερο τομέα της οικονομίας, αφού απασχολεί περίπου το 22% του ενεργού πληθυσμού, παράγει το 15% του ΑΕΠ και συμμετέχει στις εξαγωγές κατά 30%[1]. Πέρα από τα οικονομικά οφέλη, η γεωργία έχει και κοινωνική σημασία αν ληφθεί υπόψη ότι για λόγους εθνικούς και περιβαλλοντικούς επιβάλλεται να μη μείνουν ακατοίκητες μια σειρά από ορεινές, προβληματικές και νησιώτικες περιοχές όπου η κύρια ενασχόληση είναι η γεωργία.

Η συνολική καλλιεργούμενη έκταση της Ελλάδας είναι περίπου 39.000.000 στρέμματα[2]. Το ένα τέταρτο περίπου των εκτάσεων καταλαμβάνουν οι δενδρώδεις καλλιέργειες με κυριότερη την ελιά ενώ σημαντικές εκτάσεις καλλιεργούνται με σιτηρά και βαμβάκι. Η εκτάσεις που καλλιεργούνται με λαχανικά είναι περίπου 1.250.000 στρέμματα και αποτελούν το 3,5% της συνολικής γεωργικής γης[2]. Η ετήσια παραγωγή είναι μεγαλύτερη από 5.000.000 τόννους και το εισόδημα που αποφέρουν τα λαχανικά αποτελεί περίπου το 20% του συνολικού γεωργικού εισοδήματος[3]. Το ακαθάριστο εισόδημα από την καλλιέργεια των λαχανικών είναι από τα υψηλότερα στη γεωργία και η ζήτηση είναι μεγάλη καθ' όλες τις εποχές του έτους. Η ανάπτυξη της διαιτητικής επιστήμης συντέλεσε στην ενημέρωση των καταναλωτών για τη θρεπτική αξία των λαχανικών με αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της κατανάλωσης.

Στα λαχανικά ανήκουν και τα χλωρά φασολάκια που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία. Με συνολική έκταση 120.000 στρέμματα[2] αποτελούν περίπου το 9,5% των εκτάσεων που καλλιεργούνται με λαχανικά και η ετήσια παραγωγή τους είναι περίπου 25.000 τόννοι[3]. Διατίθενται στην αγορά για «νωπή» κατανάλωση ή στις γεωργικές βιομηχανίες ως «πρώτη ύλη» για κονσερβοποίηση, κατάψυξη, ή άλλου είδους επεξεργασία. Οι λαχανοκομικές καλλιέργειες χαρακτηρίζονται ως εντατικές

1. Βακάκης, Φ. 1996. Ελληνική γεωργία. Εκδόσεις Γεωργική Τεχνολογία, σελ. 19-20.
2. Εθνική Στατιστική Υπηρεσία της Ελλάδος. 1998. Εκτάσεις γεωργικών καλ/γειών κατά είδος.
3. Εθνική Στατιστική Υπηρεσία της Ελλάδος. 1999. Γεωργική στατιστική της Ελλάδος έτους 1996.

διότι απαιτούν μεγάλη επένδυση σε τεχνολογικά μέσα παραγωγής π.χ. σπόρους, λιπάσματα, γεωργικά φάρμακα, εργαλεία και μηχανήματα αλλά και σε εργασία η οποία σε μεγάλο βαθμό πρέπει να είναι ειδικευμένη. Στην καλλιέργεια του φασολιού απαραίτητη προϋπόθεση για μια ικανοποιητική παραγωγή είναι και η επιτυχής αντιμετώπιση των ζιζανίων.

Τα ζιζάνια σήμερα είναι ίσως το μεγαλύτερο πρόβλημα στη γεωργία. Σε αντίθεση με τα έντομα και τις αρρώστιες, τα ζιζάνια εμφανίζονται στα αγροοικοσυστήματα κάθε χρόνο και εάν δεν ελεγχθούν, τότε όχι μόνο μειώνουν τις αποδόσεις αλλά επηρεάζουν και την ποιότητα των γεωργικών προϊόντων. Στην καλλιέργεια του φασολιού για την αντιμετώπιση των ζιζανίων μπορούν να χρησιμοποιηθούν προληπτικά μέτρα, όπως βοτάνισμα δηλαδή αφαίρεση των ζιζανίων με το χέρι καθώς και μηχανικά μέσα ήτοι κατεργασία του εδάφους ή χορτοκοπτικές μηχανές ενώ σε περίπτωση χρήσης κοπριάς, αυτή να είναι χωρίς σπόρους ή αναπαραγωγικά όργανα ζιζανίων. Η συνηθέστερη όμως μέθοδος είναι η χημική καταπολέμηση και αυτό διότι τα ζιζανιοκτόνα δίνουν λύση στο πρόβλημα της έλλειψης εργατικών χεριών και μειώνουν το συνολικό κόστος παραγωγής.

Το alachlor είναι ένα προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται στην καλλιέργεια του φασολιού για να ελέγξει τα ετήσια αγρωστώδη ζιζάνια καθώς και μερικά κοινά πλατύφυλλα. Τελευταία κυκλοφόρησε το σκεύασμα της μικροκάψουλας το οποίο μελετήθηκε και στην παρούσα εργασία, με σκοπό τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα, ασφάλεια στο χειρισμό και μείωση των περιβαλλοντικών κινδύνων. Στην καλλιέργεια αυτή επίσης χρησιμοποιείται το ethalfluralin ένα προσπαρτικό ενσωματούμενο ζιζανιοκτόνο για τον έλεγχο των συνηθισμένων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων.

Ένα ζιζανιοκτόνο πρέπει να παραμένει στο έδαφος για όσο χρόνο απαιτείται ώστε να ελέγξει τα ζιζάνια για τα οποία προορίζεται. Η παραμονή του όμως στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα είναι πιθανό να ζημιώσει τις καλλιέργειες που θα ακολουθήσουν την ίδια ή την επόμενη χρονιά. Τυχόν υπολείμματα στην ίδια την καλλιέργεια εμπεριέχουν κινδύνους για την υγεία του καταναλωτή. Οι απαιτήσεις των καταναλωτών για προϊόντα απαλλαγμένα υπολειμμάτων αυξάνουν διαρκώς. Η ευαισθητοποίηση αυτή στη χώρα μας είναι δικαιολογημένη για τους παρακάτω λόγους:

α) εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας των γεωργικών προϊόντων

β) το διαιτολόγιο των καταναλωτών είναι πλούσιο σε φρούτα και λαχανικά

γ) σε αρκετές περιπτώσεις η χρήση γεωργικών φαρμάκων είναι εντατική εξαιτίας του γρήγορου ρυθμού ανάπτυξης των εντόμων, ασθενειών και ζιζανίων εξαιτίας των ευνοϊκών κλιματικών συνθηκών της χώρας μας.

Η εντατική χρήση των γεωργικών φαρμάκων μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της ποιότητας των επιφανειακών και υπόγειων νερών. Οι νομοθετικές διατάξεις που έχουν θεσπιστεί καθώς και ο καθορισμός ανωτάτων επιτρεπτών ορίων υπολειμμάτων στο πόσιμο νερό αποδεικνύουν έμπρακτα το ενδιαφέρον των καταναλωτών και γενικότερα της κοινωνίας για τη σοβαρότητα της προκαλούμενης ρύπανσης.

Μελέτη όσον αφορά την τύχη του alachlor στο έδαφος έχει γίνει σε μεγάλη έκταση στο εξωτερικό εξαιτίας της ευρείας χρήσης του αλλά και της συχνής ανίχνευσης-παρουσίας του στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Αντίθετα, περιορισμένη είναι η σχετική έρευνα για το ethalfluralin. Στην Ελλάδα ερευνητικά δεδομένα υπάρχουν για το alachlor, αν και είναι σαφώς λιγότερα συγκριτικά με τα προερχόμενα από τη διεθνή βιβλιογραφία. Η συμπεριφορά του ethalfluralin στο έδαφος δεν έχει μελετηθεί στη χώρα μας. Επίσης, παρόλο που και τα δύο χρησιμοποιούνται στη χώρα μας για τη ζιζανιοκτονία στα χλωρά φασολάκια, η τύχη τους στο ίδιο το φυτό αν και παρουσιάζει ενδιαφέρον εντούτοις δεν έχει μελετηθεί.

Σκοπός της εργασίας ήταν η μελέτη στις Ελληνικές εδαφοκλιματικές συνθήκες της μετακίνησης και των υπολειμμάτων στο έδαφος και στο φασόλι του alachlor σε σκεύασμα μικροκάψουλας και του ethalfluralin σε σκεύασμα γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα.

2. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

2.1. alachlor

Το alachlor είναι ένα προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες καλαμποκιού, σόγιας, αραχίδας, βαμβακιού, ηλίανθου, φασολιών καθώς και μερικών λαχανικών όπως λάχανου, κουνουπιδιού, μαρουλιού, αρακά και μπιζελιού. Ανήκει στις ανιλίδες και μερικές φυσικοχημικές ιδιότητές του φαίνονται στον Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του alachlor (Πηγή: WSSA, 1994)

Χημική ονομασία	2-chloro-2′,6′-diethyl-n-(methoxymethyl) acetanilide
Εμπειρικός τύπος	$C_{14}H_{20}CLNO_2$
Μοριακό βάρος	269,8 g
Ειδικό βάρος	1.133 g/ml (25 °C)
Υδατοδιαλυτότητα	242 mg/L (25 °C)
Σημείο τήξεως	40,5-41,5 °C
Σημείο ζέσεως	135 °C (στα 0,3 mm Hg)
Πτητικότητα	Μη πτητικό
Εμφάνιση	Κρυσταλλική, άοσμο, κίτρινο προς κόκκινο (τεχνικό προϊόν)

Χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση ορισμένων ετησίων αγρωστωδών ζιζανίων (μουχρίτσα, αιματόχορτο, σετάριες), μερικών κοινών πλατύφυλλων (βλήτο, λουβουδιά, γλυστρίδα) και της κύπερης. Όπως σχεδόν όλα τα προφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα, έτσι και το alachlor πρέπει να εφαρμοσθεί σε ελαφρά υγρό έδαφος, διαφορετικά για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα συνιστάται ελαφρό πότισμα αμέσως μετά την εφαρμογή. Μπορεί να ενσωματωθεί ελαφρά (2-3 cm) σε ξηρικές συνθήκες ή όπου δε μπορεί να ακολουθήσει πότισμα ή βροχή. Μεταφυτρωτική εφαρμογή είναι αποτελεσματική μόνο εάν γίνει πολύ νωρίς, όταν τα ζιζάνια έχουν 1-3 πραγματικά φύλλα.

Παρέχει ικανοποιητικό έλεγχο των ζιζανίων για 6-10 εβδομάδες από το χρόνο εφαρμογής, αυτό όμως ποικίλει ανάλογα με τις εδαφοκλιματικές συνθήκες. Το alachlor γενικότερα είναι αποτελεσματικό κάτω από ένα μεγάλο εύρος εδαφικής υγρασίας. Ελαφρά ενσωμάτωση στα επιφανειακά 3-5 cm βελτιώνει την αποτελεσματικότητα του ενάντια στην κύπερη (*Cyperus esculentus)* ιδιαίτερα σε

ξηρικές συνθήκες. Η ενσωμάτωση όμως θα πρέπει να αποφεύγεται σε αμμώδη εδάφη με ξηρικές συνθήκες γιατί αν μετά την ενσωμάτωση ακολουθήσει βροχή μειώνεται η αποτελεσματικότητα του ζιζανιοκτόνου (Lasso, Technical Bulletin).

Η αποτελεσματικότητά του αυξάνει ελαφρά σε αλκαλικό περιβάλλον. Ακόμη και σε εξαιρετικά υψηλές φωσφορικές λιπάνσεις, η ζιζανιοκτόνος δράση του μειώνεται ελάχιστα. Σε εδάφη με υψηλό ποσοστό οργανικής ουσίας, έως και 5-10 %, το alachlor χάνει μικρό μόνο ποσοστό της αποτελεσματικότητάς του, το οποίο μπορεί να αντισταθμιστεί με αύξηση της δοσολογίας. Υψηλότερη, αν και περιορισμένης διάρκειας, δραστικότητα παρατηρείται στα αμμώδη εδάφη συγκριτικά με τα βαριά (Lasso, Technical Bulletin).

Στην Ελλάδα κυκλοφορεί με πολλά εμπορικά ονόματα όπως, Alachlor-I.Pi.Ci. 48EC, Alanex 48CS, Alanex 48EC, Lasso 10G, Lasso 15G, Lasso 48EC, Lasso 48CS, Λακόρν 48EC, Φιλαχλώρ 48EC. Μπορεί να αναμιχθεί με άλλα ζιζανιοκτόνα για ταυτόχρονη εφαρμογή. Έτοιμο σκεύασμα με ατραζίνη είναι το Lasso-AT για το καλαμπόκι, το Alazine, Κόμπι, Φιλαχλώρ AT, κ.α.

2.1.1. Τύχη - συμπεριφορά στο έδαφος

Η απώλειες του alachlor στο έδαφος οφείλονται κύρια στη δραστηριότητα των μικροοργανισμών. Άλλες οδοί απωλειών με αποδόμηση όπως η φωτόλυση και η χημική αποσύνθεση και με μετακίνηση όπως η εξάτμιση, η έκπλυση, η επιφανειακή απορροή και η πρόσληψη από το φυτό είναι δευτερεύουσες διαδικασίες. Όμως, ακόμη και περιορισμένης έκτασης έκπλυση και επιφανειακή απορροή μπορεί να εμπεριέχουν κινδύνους για το περιβάλλον. Οι καιρικές συνθήκες, η καλλιεργητική πρακτική καθώς και η προσρόφηση, σύσταση, θερμοκρασία και υγρασία του εδάφους μπορούν να μεταβάλουν σημαντικά το ρυθμό αποδόμησης του alachlor όπως φαίνεται και στις παρακάτω μελέτες.

Η ημιζωή του alachlor ήταν 24 ημέρες χωρίς σημαντική επίδραση της κατεργασίας ή των καλλιεργητικών φροντίδων (Weed et al. 1985), 18 έως 45 ημέρες εξαρτώμενη από το χρόνο εφαρμογής και τον τύπο του εδάφους (Walker et al. 1992), και 1 έως 39 ημέρες σε ακαλλιέργητο έδαφος εξαρτώμενη από τις καιρικές συνθήκες (Helling et al., 1988). Άλλες μελέτες βρήκαν ημιζωή 6 ημέρες τόσο σε ακαλλιέργητο όσο και σε καλλιεργούμενο έδαφος (Wienhold et al. 1994), 20 έως 40 ημέρες εξαρτώμενη από των αριθμό των προηγούμενων εφαρμογών alachlor (Walker et al.,

1991) και περίπου 7 έως 20 ημέρες με ελαφρά ταχύτερη αποδόμηση σε μη καλλιεργούμενο ή καλυμμένο με άχυρο έδαφος και βραδύτερη σε καλλιεργημένο ή γυμνό έδαφος (Jones Jr. et al. 1990). Οι Yen et al., (1994) υπολόγισαν την ημιζωή σε ένα αργιλοπηλώδες έδαφος στις 31 ημέρες για τα 0-15 cm ενώ στα 60-75 cm αυτή ήταν 63 ημέρες.

Στις περισσότερες μελέτες φαίνεται ότι η αποδόμηση του alachlor είναι ταχύτερη τις πρώτες 4-5 εβδομάδες από την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου ακολουθούμενη στη συνέχεια από ένα βραδύτερο ρυθμό (Lasso, Technical Bulletin).

Ο χρόνος παραμονής του alachlor στο έδαφος είναι σχετικά μικρός και δεν παρατηρούνται προβλήματα κατά την αμειψισπορά. (WSSA, 1994). Σε συνθήκες αγρού η τύχη του ζιζανιοκτόνου επηρεάζεται από ποικίλους παράγοντες μεταξύ των οποίων οι κυριότεροι κατά τη βιβλιογραφία είναι: εδαφικός τύπος, μικροβιακή αποσύνθεση, θερμοκρασία, υγρασία, χημική αποσύνθεση, φωτοαποδόμηση, πτητικότητα, έκπλυση και επιφανειακή απορροή.

α) Εδαφικός τύπος

Μελέτες που έγιναν σε εκτάσεις καλλιεργούμενες με αραβόσιτο έδειξαν ότι οι «απώλειες» λόγω προσρόφησης μπορεί να είναι διπλάσιες σε βαριά αργιλώδη ή σε πηλώδη εδάφη σε σχέση με άλλους τύπους εδαφών. Αυτό εξαιτίας της υψηλής προσρόφησης από τα βαριά αργιλώδη εδάφη που οδηγεί σε μικρότερη συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο εδαφικό διάλυμα (Lasso, Technical Bulletin).

Πέρα από το ποσοστό της αργίλου, η προσρόφηση επηρεάζεται από το ποσοστό της οργανικής ουσίας καθώς και από την ειδική επιφάνεια των κολλοειδών του εδάφους (Peter et al. 1985). Αρχικά η δέσμευση του alachlor στο έδαφος είναι ταχύτατη, η απελευθέρωση (εκρόφηση) όμως του ζιζανιοκτόνου από τα εδαφικά κολλοειδή είναι αργή και ατελής (Bosetto et al. 1993; Pignatello et al. 1991). Οι Xue et al. (1995) θεωρούν ότι κάποιο από το ποσοστό του alachlor που δεν μπόρεσαν να ανακτήσουν με εκρόφηση, στην πραγματικότητα διασπάσθηκε από τους μικροοργανισμούς. Αν η υπόθεσή τους είναι σωστή, τότε η προσρόφηση και η αποδόμηση είναι αδιαχώριστες διαδικασίες σε συνθήκες αγρού.

β) Μικροβιακή δραστηριότητα

Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας προκύπτει ότι η κύρια οδός αποδόμησης του alachlor είναι η διάσπαση από τους μικροοργανισμούς. Οι Tiedje et al. (1975) αναφέρουν ότι μεγάλη είναι η συμβολή του μύκητα *Chaetomium globosum*.

Σε αποστειρωμένα εδάφη οι ανιλίδες είναι περίπου 50 φορές σταθερότερες συγκριτικά με εκείνα στα οποία παρατηρείται μία φυσιολογική δράση των μικροοργανισμών όταν οι υπόλοιπες συνθήκες είναι παρόμοιες.

Η μικροβιακή αποδόμηση του alachlor συνήθως ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως, και η ημιζωή κυμαίνεται από 8 έως 40 ημέρες (Beestman et al. 1974; Chesters et al. 1989; Walker et al. 1991). Η αποδόμηση είναι ταχύτατη στην αρχή και συνεχίζεται με βραδύτερο ρυθμό σαν αποτέλεσμα μειωμένης διαθεσιμότητας του ζιζανιοκτόνου εξαιτίας της προσρόφησης / δέσμευσης στο έδαφος (Workman et al. 1995). Παραλλακτικότητα στο ποσοστό εδαφικής υγρασίας, οργανικής ουσίας, θερμοκρασίας εδάφους, και μικροβιακής σύνθεσης μπορούν να επηρεάσουν την αποδόμηση από τους μικροοργανισμούς σημαντικά.

γ) Θερμοκρασία, υγρασία εδάφους

Η θερμοκρασία και η εδαφική υγρασία παίζουν ένα έμμεσο ρόλο στην αποδόμηση του alachlor καθώς επηρεάζουν τη μικροβιακή δραστηριότητα στο έδαφος. Σε κανονικές συνθήκες ανάπτυξης των καλλιεργειών, τα επίπεδα της θερμοκρασίας, και υγρασίας εδάφους θεωρούνται αρκετά υψηλά ώστε να μην εμποδίζουν την αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζεται η επίδραση των δύο αυτών παραγόντων στη διάρκεια ημιζωής του alachlor.

Πίνακας 2. Επίδραση της εδαφικής υγρασίας και της θερμοκρασίας στην ημιζωή του alachlor. (Πηγή: Lasso, Technical Bulletin).

Εδαφική υγρασία	Θερμοκρασια 21 ^{O}C	Θερμοκρασια 35 ^{O}C
8.3%*	204 ημέρες	43 ημέρες
16.7%	58 ημέρες	12,8 ημέρες
25.0%	32 ημέρες	10 ημέρες

* Ποσοστό εδαφικής υγρασίας 8,3% είναι κατά πολύ χαμηλότερο από το επίπεδο που επιτρέπει τη βλάστηση και την ανάπτυξη των φυτών.

δ) Χημική διάσπαση, φωτοαποδόμηση

Έρευνα από τον Parochetti (1978) έδειξε ότι μόνο ένα 2% των απωλειών σε συνθήκες αγρού οφείλεται σε χημική διάσπαση. Η φωτοαποδόμηση επίσης του ζιζανιοκτόνου κυμάνθηκε στα ίδια πολύ χαμηλά επίπεδα. Οι απώλειες εξαιτίας της φωτοαποδόμησης θεωρούνται αμελητέες με την ημιζωή του να κυμαίνεται στις 80 ημέρες στο έδαφος και >239 ημέρες στο νερό.

ε) Πτητικότητα

Απώλειες του alachlor λόγω πτητικότητας παρατηρούνται σε ξηρικές συνθήκες με ισχυρούς ανέμους, συνήθως όμως τέτοιες συνθήκες είναι μόνο παροδικές άρα και οι απώλειες μικρές. Η πτητικότητα του alachlor μπορεί να επηρεάζεται σημαντικά από το ποσοστό υγρασίας της επιφάνειας του εδάφους και από την ποσότητα που έχει προσροφηθεί από τα εδαφικά κολλοειδή.

Οι Beestman et al. (1974) βρήκαν ότι η ημιζωή του alachlor όταν αυτό ψεκάσθηκε στην επιφάνεια στεγνού εδάφους κυμαίνονταν από 108 έως 203 ημέρες και εξαρτώνταν από τον εδαφικό τύπο. Αντίθετα, σε εδάφη σχεδόν κορεσμένα με νερό η ημιζωή του κυμάνθηκε μεταξύ 12 και 27 ημερών. Η προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου μειώνει ακόμη περισσότερο την πτητικότητα. Περίπου το 50% του εφαρμοζόμενου alachlor εξατμίσθηκε από μία γυάλινη επιφάνεια μετά από 8 ημέρες, όμως μόνο ένα 0,1% χάθηκε από την επιφάνεια του εδάφους (Peter et al. 1985).

$ε_1$) Κατεργασία του εδάφους ή σύστημα ακαλλιέργειας. Επίδραση στην πτητικότητα του alachlor

Τα συστήματα της μειωμένης κατεργασίας ή της ακαλλιέργειας εφαρμόζονται από πολλούς καλλιεργητές ως μέσα προστασίας των υδατικών και εδαφικών πόρων. Αυτές οι πρακτικές τροποποιούν την επιφάνεια του εδάφους και είναι πιθανό να επηρεάζουν την αποδόμηση ενός γεωργικού φαρμάκου. Η επίδραση της κατεργασίας του εδάφους ή της κάλυψης του με υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας (σύστημα της ακαλλιέργειας) δεν είναι απόλυτα καθορισμένες. Συγκριτικά με τη συμβατική κατεργασία του εδάφους, το σύστημα της μειωμένης κατεργασίας ή της ακαλλιέργειας πιθανόν να αυξήσει τις απώλειες λόγω πτητικότητας, διότι το alachlor ψεκάζεται στα φυτικά υπολείμματα αντί να ενσωματώνεται στο έδαφος.

Οι αυξημένες απώλειες στο σύστημα της ακαλλιέργειας, θα μπορούσαν επίσης να αποδοθούν στην έκπλυση διαμέσου ευκολότερων ροών (preferential flow), όπως είναι οι ρωγμές του εδάφους, οι πόροι που δημιουργούνται από γαιοσκώληκες ή φυτικές ρίζες αλλά και ρωγμές που οφείλονται σε διάφορα μηχανικά αίτια διατάραξης του εδάφους. Μπορεί επίσης να λαμβάνει χώρα διάσπαση από τους μικροοργανισμούς οι οποίοι σε αυτές τις περιπτώσεις είναι και περισσότεροι εξαιτίας του μεγαλύτερου ποσοστού οργανικής ουσίας που περιέχεται στα ανώτερα στρώματα του εδάφους (Sadeghi et al., 1997). Αν ο ψεκασμός γίνει σε ηλιόλουστη ημέρα, η ταχύτητα πνοής του ανέμου κοντά στην επιφάνεια του εδάφους καθώς και οι υψηλές θερμοκρασίες του αέρα και του εδάφους θα αυξήσουν την πτητικότητα. Όταν όμως η ποσότητα των υπολειμμάτων της προηγούμενης καλλιέργειας είναι μεγάλη, αυτό θα αυξήσει την τραχύτητα της επιφάνειας του εδάφους, μειώνοντας έτσι την ταχύτητα του αέρα κοντά σε αυτή και επομένως θα προκαλέσει μείωση στις απώλειες λόγω πτητικότητας.

Ωστόσο, αντίθετα με τα παραπάνω, η εδαφοκάλυψη με υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας και το υψηλότερο ποσοστό υγρασίας του εδάφους στο σύστημα της ακαλλιέργειας, είναι πιθανό να μειώσουν την προσρόφηση του alachlor στο έδαφος και οι απώλειες λόγω πτητικότητας να λάβουν χώρα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Είναι όμως εξίσου πιθανό, τα φυτικά υπολείμματα να σκιάσουν το έδαφος και να μειώσουν τη θερμοκρασία της επιφάνειάς του, άρα και τις απώλειες λόγω πτητικότητας. Από τις εργασίες που ακολουθούν φαίνεται ότι είναι δύσκολο να γίνουν σχετικά ακριβείς εκτιμήσεις της πτητικότητας στον αγρό γνωρίζοντας μόνο το σύστημα κατεργασίας και την ποσότητα υπολειμμάτων πάνω στο έδαφος.

Ο Tremwel (1985) δεν παρατήρησε απώλειες μία ημέρα μετά την εφαρμογή του alachlor όταν αυτό εφαρμόσθηκε στην επιφάνεια του γυμνού εδάφους. Όμως περίπου το 33% της συγκέντρωσης του alachlor που εφαρμόσθηκε σε έδαφος το οποίο ήταν σχεδόν εξ' ολοκλήρου καλυμμένο με υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας, χάθηκε στο ίδιο χρονικό διάστημα. Οι μισές από τις απώλειες αποδόθηκαν στην εξάτμιση του alachlor πάνω στα υπολείμματα της καλλιέργειας. Μετά από 7 ημέρες χωρίς βροχόπτωση, το 92% του alachlor που εφαρμόσθηκε σε ξηρό έδαφος παρέμεινε εκεί, ενώ μόνο ένα 48% του ζιζανιοκτόνου παρέμεινε στο καλυμμένο με φυτικά υπολείμματα έδαφος.

Ένας μεγαλύτερος από τον προσδοκώμενο ρυθμός αποδόμησης σε ακαλλιέργητο έδαφος αποδίδεται από ορισμένους ερευνητές στο ότι το alachlor ψεκάσθηκε στα φυτικά υπολείμματα όταν οι θερμοκρασίες ήταν πολύ υψηλές φθάνοντας τους 32° C (Helling et al., 1988). Το alachlor εξατμίσθηκε ταχύτερα σε υγρό έδαφος όταν η ηλιακή ακτινοβολία αύξησε τη θερμοκρασία του εδάφους και την πνοή του ανέμου κοντά στην επιφάνεια του εδάφους. Οι απώλειες λόγω πτητικότητας από ένα ξηρό έδαφος ήταν σαφώς μικρότερες. Μεγαλύτερος ρυθμός πτητικότητας παρατηρήθηκε τη νύχτα όταν σχηματίσθηκε στην επιφάνεια του εδάφους δροσιά (Glotfelty et al., 1984,1989).

Σε μία άλλη μελέτη, μία εβδομάδα μετά την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου, η εξάτμιση από ένα μη καλλιεργούμενο έδαφος ήταν ελαφρά ταχύτερη συγκριτικά με ένα που καλλιεργούνταν. Όμως 35 ημέρες μετά, τα αποτελέσματα αντιστράφηκαν. Περίπου το 9% του alachlor που εφαρμόσθηκε εξατμίσθηκε από το μη καλλιεργούμενο έδαφος, ενώ ένα 14% εξατμίσθηκε από την επιφάνεια του καλλιεργούμενου. (Wienhold et al. 1994).

στ) Έκπλυση και επιφανειακή απορροή

Οι απώλειες του alachlor με έκπλυση και επιφανειακή απορροή είναι μικρές, παρουσιάζουν όμως μεγάλο ενδιαφέρον γιατί επηρεάζουν την ποιότητα του νερού. Γενικά, το alachlor σε αμμώδη και ιλυώδη εδάφη, εκπλύνεται στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής και μπορεί να ρυπάνει τα υπόγεια νερά. (U. S. Environmental Protection Agency, 1987).

Το alachlor έχει μέτρια υδατοδιαλυτότητα (242 mg/L), αλλά το ενδεχόμενο για έκπλυση και επιφανειακή απορροή αντισταθμίζεται από τους γρήγορους ρυθμούς της αποδόμησής του, την πτητικότητα και την προσρόφηση (Guo et al. 1993). Στις περισσότερες μελέτες αναφέρεται ότι παραμένει στα επιφανειακά 10-20 cm του εδάφους και δεν παρουσιάζει σημαντική μετακίνηση στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής (Beestman et al. 1974; Buhler et al., 1993; Jones Jr. et al., 1990). Μικρές ποσότητες (<1%) μπορεί να εκπλυθούν κάτω από το ριζόστρωμα αμέσως μετά την εφαρμογή (Weed et al., 1995). Αν όμως μετά την εφαρμογή ακολουθήσουν δυνατές βροχές και επιφανειακή απορροή, το ζιζανιοκτόνο μπορεί να μεταφερθεί σε γειτονικά ποτάμια και λίμνες. Η παρουσία του στα νερά των πηγών ήταν μεγαλύτερη

στις περιοχές εκείνες όπου το alachlor χρησιμοποιούταν συχνότερα (Holden et al. 1992).

Συγκριτικά με τη συμβατική κατεργασία του εδάφους, το σύστημα της ακαλλιέργειας είναι πιθανό να ευνοήσει την έκπλυση αμέσως μετά την εφαρμογή του alachlor. Οι μακροπόροι του εδάφους και το δίκτυο των ευκολότερων ροών (preferential flow) είναι καλύτερα ανεπτυγμένοι ενώ το ζιζανιοκτόνο σε αυτή την περίπτωση δεν ενσωματώνεται. Αυτοί οι παράγοντες αυξάνουν την πιθανότητα μεταφοράς του alachlor από τα επιφανειακά στρώματα του εδάφους στο βάθος του ριζοστρώματος.

ζ) Άλλες μελέτες

Πολλοί ακόμη ερευνητές έχουν ασχοληθεί με την τύχη του alachlor στο έδαφος. Οι Mueller et al. (1999) μελέτησαν την αποδόμηση του στο επιφανειακό έδαφος (βάθος 0-10 cm) σε τρία εδάφη (ιλυοπυλώδες, πυλώδες, πυλώδες). Η μέση διάρκεια ημιζωής του alachlor σε κάθε έδαφος ήταν 5,5 ημέρες, 7,5 ημέρες και 6 ημέρες, αντίστοιχα. Η γρήγορη αποδόμησή του, αποδόθηκε στο μεγάλο ποσοστό υγρασίας του εδάφους (ευνοϊκή για τη μικροβιακή δραστηριότητα) λόγω των σημαντικών βροχοπτώσεων που σημειώθηκαν σε σύντομο χρονικό διάστημα από την εφαρμογή καθώς και στις υψηλές θερμοκρασίες. Σημαντικό ρόλο πιθανώς έπαιξαν και η ελαφρά σύσταση του εδάφους, η μικρή προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου, ίσως και έκπλυση σε βάθος μεγαλύτερο από τα 10 cm η οποία όμως δε μετρήθηκε. Η μείωση της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου περιγράφονταν καλύτερα από κινητική πρώτης τάξεως. Οι Zimdahl et al. (1982) προσδιόρισαν την ημιζωή του σε αρδευόμενα, καλλιεργούμενα εδάφη μεταξύ 9 και 11 ημερών, ενώ οι Walker et al. (1985) ανέφεραν βραδύτερη αποδόμηση με ημιζωή μεταξύ 11 και 24 ημερών. Ο Walker (1987) αναφέρει ότι από τη στιγμή που το ζιζανιοκτόνο μετακινείται μέσα στο έδαφος, η αποδόμησή του μεταβάλλεται σημαντικά καθόσον μειώνεται η εξάτμιση και η φωτοαποδόμηση.

Οι Peter et al. (1985) αναφέρουν ότι η προσρόφηση του alachlor σχετίζεται ισχυρά θετικά με το ποσοστό της οργανικής ουσίας του εδάφους, το ποσοστό της αργίλου και την ειδική επιφάνεια. Αντίθετα ο Parochetti (1973) σε συνθήκες αγρού όπου το ποσοστό της οργανικής ουσίας κυμαίνονταν από 4,8 έως 17%, δε βρήκε σημαντική διαφορά στην ποσότητα του alachlor που απαιτούνταν για τον έλεγχο της

σετάριας (*Setaria viridis*). Δε συνέβη όμως το ίδιο και στο θερμοκήπιο όπου η δοσολογία του ζιζανιοκτόνου για ικανοποιητικό έλεγχο της σετάριας σχετίζονταν θετικά με το ποσοστό της οργανικής ουσίας. Σχετικά με το ποσοστό της αργίλου οι Ballard et al. (1973) βρήκαν ότι δεν είχε σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα, ενώ αντίθετα ο Eshel (1969) βρήκε ότι το υψηλό ποσοστό αυτής αδρανοποιούσε σημαντικά το alachlor.

Οι Jones et al. (1990) μελέτησαν την επίδραση της κάλυψης της επιφάνειας του εδάφους με άχυρο (υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας), της καλλιέργειας του εδάφους και της άρδευσης, στην μετακίνηση και αποδόμηση του alachlor σε ένα αμμοπηλώδες έδαφος καθώς και την επίδραση του βάθους εδάφους στο ρυθμό της αποδόμησής του. Τη μία χρονιά η μετακίνηση του alachlor ήταν μεγαλύτερη στα καλλιεργούμενα εδάφη συγκριτικά με αυτά που δεν καλλιεργήθηκαν. Αυτό αποδόθηκε στους μεγαλύτερους πόρους κοντά στην επιφάνεια του εδάφους για τα καλλιεργηθέντα εδάφη, κάτι που επέτρεψε την ταχύτερη μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου καθώς αυτό δεν ήταν σε άμεση επαφή με τα εδαφικά κολοειδή τη μία χρονιά. Η μικρότερη μετακίνηση του alachlor στα καλλιεργηθέντα εδάφη συγκριτικά με αυτά που δεν είχαν καλλιεργηθεί πιθανώς να οφείλεται σε μία βροχόπτωση την νύχτα πριν την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου. Η επιφάνεια του εδάφους ήταν αρκετά υγρή και ίσως έτσι εξηγούνται οι διαφορές για τις δύο χρονιές. Η εδαφοκάλυψη με άχυρο ελάχιστα επηρέασε τη μετακίνησή του. Η αποδόμηση στο έδαφος ήταν ταχύτερη στα πειραματικά τεμάχια όπου δεν είχαν απομακρυνθεί τα υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας και δεν καλλιεργήθηκαν. Ο ρυθμός αποδόμησης στο χωράφι ήταν ο ίδιος για όλα τα βάθη δειγματοληψίας ήτοι 0-20 cm , 20-45 cm και 45-68 cm ενώ δε συνέβη το ίδιο στο εργαστήριο όπου ο ρυθμός αποδόμησης ήταν 0-20 cm > 20-45 cm = 45-68 cm.

Στα ακαλλιέργητα εδάφη τα υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας είναι πιθανό να επηρεάσουν τη μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Ένα σημαντικό ποσοστό του ζιζανιοκτόνου δε φθάνει ποτέ, ή φθάνει πολύ καθυστερημένα στην επιφάνεια του εδάφους (Banks et al. 1986). Η κάλυψη του εδάφους με άχυρο αυξάνει τη διήθηση του νερού και μειώνει την εξάτμισή του από το έδαφος. Κατά συνέπεια ευνοεί τη μετακίνηση του νερού σε βάθος. Ο όγκος του πορώδους είναι μεγαλύτερος στα καλλιεργούμενα στρώματα του εδάφους. Αντίθετα οι πόροι είναι περισσότερο συνεχείς στα μη καλλιεργούμενα εδάφη (Douglas, et al.

1980). Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη δράση από τους γαιοσκώληκες, στον ελεύθερο χώρο που αφήνουν οι αποσυντηθέμενες ρίζες και στις ρωγμές ανάμεσα στα εδαφικά συσωματώματα στα επικλινή εδάφη τα οποία διαφορετικά θα καταστρέφονταν με την καλλιέργεια του εδάφους.

Οι Sadeghi et al. (1997) μελέτησαν τη συμπεριφορά του alachlor όπως αυτή επηρεάζεται από το σύστημα κατεργασίας (καλλιέργεια του εδάφους και ακαλλιέργεια) και τη βροχόπτωση. Δύο εβδομάδες μετά την εφαρμογή η συγκέντρωση του alachlor στα υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας μειώθηκε κατά 83%. Πιθανή βροχόπτωση ιδίως σε σύντομο χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή έχει ως αποτέλεσμα «ξέπλυμα» του ζιζανιοκτόνου από τα φυτικά υπολείμματα και σημαντικές απώλειες. Στο ακαλλιέργητο έδαφος το 90% του alachlor χάθηκε μέσα στις 4 πρώτες εβδομάδες ενώ διπλάσιος χρόνος χρειάστηκε για το έδαφος στο οποίο γινόταν κατεργασία.

Οι Πατακιούτας κ.α. (1999) βρήκαν ότι ο χρόνος ημιζωής του alachlor σε έδαφος με καλλιέργεια αραβοσίτου σε σχέση με άλλα πιλοτικά τεμάχια χωρίς καλλιέργεια ήταν 9,8 ημέρες και 15,6 ημέρες, αντίστοιχα. Οι Helling et al. (1988) βρήκαν ότι σε έδαφος καλυμένο με υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας (καλαμπόκι), το alachlor είχε σχετικά μικρή ημιζωή και μόνο ίχνη ανιχνεύθηκαν ένα χρόνο μετά την εφαρμογή. Πρέπει ωστόσο να επισημανθεί ότι στη μελέτη αυτή, αμέσως μετά την εφαρμογή παρουσιάστηκαν σημαντικές απώλειες του alachlor ιδίως όταν αυτό εφαρμόσθηκε ως γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα. Σε διαδοχικές δειγματοληψίες οι Isensee et al. (1988) βρήκαν μικρές ποσότητες alachlor σε υπόγεια νερά αμέσως μετά την εφαρμογή. Αυτή η μετακίνηση του alachlor αποδόθηκε στις ευκολότερες ροές (preferential flow) κατά τη διάρκεια των βροχών.

Οι Petersen et al. (1988) μελέτησαν στο εργαστήριο αλλά και σε συνθήκες αγρού την αποτελεσματικότητα αλλά και τη δραστικότητα ορισμένων ανιλίδων όπως αυτή επηρεάζεται από το σκεύασμα αλλά και την εδαφοκάλυψη με υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας. Η μελέτη έδειξε ότι το ξέπλυμα από την καλαμιά ελαχιστοποιήθηκε όταν τα ζιζανιοκτόνα εφαρμόσθηκαν σε ξηρό, μερικά αποσυντεθιμένο άχυρο συγκριτικά με αυτά που εφαρμόσθηκαν σε νωπό (μη αποσυντεθιμένο) άχυρο. Ωστόσο οι απώλειες μειωνόταν συνεχώς με την πάροδο του χρόνου ενώ δεν επηρεάστηκαν από τον τύπο του σκευάσματος. Τα ψυχρότερα

εδάφη κάτω από το στρώμα των υπολειμμάτων καλλιεργειών μπορούν να αυξήσουν το χρόνο παραμονής ενός ζιζανιοκτόνου.

Σε πολλές περιπτώσεις παρατηρήθηκε μεγαλύτερη μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου σε ακαλλιέργητα εδάφη συγκριτικά με εκείνα που είχαν καλλιεργηθεί. Οι Clay et al. (1990) μελέτησαν την μετακίνηση του alachlor διαμέσου αδιατάρακτων στηλών εδάφους, προερχόμενων από δύο περιοχές με διαφορετικά συστήματα κατεργασίας. Οι στήλες με τα αδιατάρακτα δείγματα εδάφους προέρχονταν από το επιφανειακό έδαφος βάθους 0-10 cm αλλά και από βάθος 10-20 cm. Διπλάσια ποσότητα alachlor εκπλύθηκε διαμέσου των στηλών εδάφους που προέρχονταν από τα 0-10 cm του ακαλλιέργητου εδάφους συγκριτικά με το έδαφος που είχε καλλιεργηθεί. Οι διαφορές στην έκπλυση μπορούν να αποδοθούν στην επίδραση της κατεργασίας στις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους. Η καλλιεργητική πρακτική επηρεάζει πολλούς παράγοντες όπως την κατανομή της οργανικής ουσίας στο έδαφος, το pH, τους μικροβιακούς πληθυσμούς, το πορώδες και τη μετακίνηση του νερού (Koskinen et al. 1986).

Οι Zins et al. (1991) χρησιμοποιώντας στήλες που γεμίστηκαν με εδάφος, μελέτησαν στο θερμοκήπιο την επίδραση των ριζών της μηδικής (*Medicago sativa*) στη μετακίνηση του alachlor στο έδαφος. Η μηδική είναι μία βαθύριζη καλλιέργεια και η δημιουργία μακροπόρων στο έδαφος πιθανώς να ευνοούσε τη μετακίνηση σε βάθος μέχρι και τα υπόγεια νερά. Πράγματι σε εδάφη που είχαν καλλιεργηθεί με μηδική, όταν οι ρίζες αυτής αποσυντέθηκαν, το πορώδες που σχηματίσθηκε ευνόησε τη μετακίνηση του alachlor στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής. Παρουσία των ριζών, (πριν γίνει αποσύνθεση αυτών), υψηλότερα ποσά του ζιζανιοκτόνου συγκρατήθηκαν στα μικρότερα βάθη. Η δέσμευση του ζιζανιοκτόνου στην οργανική ουσία των ριζών είναι πιθανόν να επιβραδύνει τη μετακίνηση του με το νερό, αντισταθμίζοντας έτσι την αυξημένη μετακίνηση από την αύξηση του πορώδους που προκαλείται από τις ρίζες. Η αποδόμηση δεν παρουσίασε διαφορά σε εδάφη με, ή χωρίς παρουσία των ριζών. Η γενίκευση όμως των αποτελεσμάτων για πραγματικές συνθήκες παρουσιάζει αρκετές δυσκολίες. Στη συγκεκριμένη μελέτη βελτιστοποιήθηκαν οι πιθανότητες για έκπλυση, δηλαδή θεωρήθηκε ότι δεν υπήρχε καθόλου αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου κατά τη διάρκεια του πειράματος, καθόσον εφαρμόσθηκαν μεγάλες ποσότητες νερού αμέσως μετά την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου.

Συχνά η αποδόμηση ενός ζιζανιοκτόνου σε συνθήκες αγρού είναι διαφορετική από ότι αυτή σε συνθήκες εργαστηρίου (Walker, 1978). Ίσως η βραδύτερη αποδόμηση στο εργαστήριο οφείλεται στους χειρισμούς αλλά και τις συνθήκες διατήρησης του εδάφους. Στο εργαστήριο το ποσοστό υγρασίας αλλά και η θερμοκρασία διατηρούνται σταθερά, εξασφαλίζοντας αδρανείς συνθήκες στους εδαφικούς πόρους. Αντίθετα σε συνθήκες αγρού το οξυγόνο και το νερό ανανεώνονται συνεχώς λόγο των κύκλων διύγρανσης και ξήρανσης αλλά και θέρμανσης και ψύξης, προάγοντας έτσι τη μικροβιακή δραστηριότητα.

Πολλά ζιζανιοκτόνα τα οποία τοποθετήθηκαν σε βάθος 8, 23 και 38 cm σε 12 διαφορετικά εδάφη αποδομήθηκαν ταχύτερα στα επιφανειακά 8 cm και βραδύτερα στα 38 cm. (Harris et al. 1969). Αυτό αποδόθηκε στη χαμηλότερη θερμοκρασία ή μειωμένη μικροβιακή δραστηριότητα με την αύξηση του βάθους. Άλλοι ερευνητές βρήκαν ότι οι μικροβιακοί πληθυσμοί και η δραστηριότητα τους μειώνονταν με αύξηση του βάθους. Για τους λόγους αυτούς, γρήγορη αρχική μετακίνηση στο έδαφος ίσως να επιβραδύνει την αποδόμηση και να ευνοεί την έκπλυση σε βαθύτερα στρώματα.

Οι Guo et al. (1999) μελέτησαν την αποδόμηση του alachlor σε τρία εδάφη που είχαν δεχθεί προσθήκη μηδικής, κοπριάς και λάσπης από κατεργασμένα απόβλητα αντίστοιχα και σε ένα τέταρτο που δεν είχε δεχθεί καμία προσθήκη (μάρτυρας). Η αποδόμηση για τα τέσσερα εδάφη μελετήθηκε τόσο σε σταθερές συνθήκες επώασης (αερόβιες συνθήκες όπου όμως δε διοχετεύθηκε νερό και άρα δε έλαβε χώρα μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου) όσο και σε στήλες εδάφους στις οποίες διοχετεύθηκαν ποσότητες νερού (λαμβάνει χώρα μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου που ενδέχεται να επηρεάσει την αποδόμηση). Και στις δύο πειραματικές συνθήκες, συγκριτικά με το μάρτυρα, ο ρυθμός αποδόμησης ήταν ταχύτερος στα εδάφη που δέχθηκαν εφαρμογή μηδικής ή κοπριάς, πιθανόν λόγω της αυξημένης μικροβιακής δραστηριότητας από την επάρκεια θρεπτικών στοιχείων που περιέχεται στα ανωτέρω οργανικά υλικά. Η προσθήκη λάσπης από κατεργασμένα απόβλητα είχε ως αποτέλεσμα βραδύτερο ρυθμό αποδόμησης πιθανότατα λόγω μεγαλύτερης προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου. Οι συντελεστές αποδόμησης ήταν διπλάσιοι στις στήλες εδάφους στις οποίες διοχετεύθηκαν ποσότητες νερού σε σχέση με τις σταθερές συνθήκες επώασης. Αυτό δείχνει ότι η αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου

επηρεάζεται σημαντικά από τη μετακίνηση και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη όταν γίνεται εκτίμηση της πιθανότητας μόλυνσης των υπόγειων υδάτων.

η) Το σκεύασμα της μικροκάψουλας

Τα περισσότερα εμπορικά σκευάσματα του alachlor είναι γαλακτωματοποιήσιμα συμπυκνώματα. Το σκεύασμα της μικροκάψουλας αναπτύχθηκε με σκοπό τη μεγαλύτερη ασφάλεια στο χειρισμό, αποτελεσματικότητα, εκλεκτικότητα και μείωση των περιβαλλοντολογικών κινδύνων (Marrs et al. 1990; Marrs et al. 1978; Mc Farlane et al. 1978). Κατά την εφαρμογή ενός ζιζανιοκτόνου ένα σημαντικό ποσοστό της δραστικής ουσίας αρχικά παραμένει στην επιφάνεια του εδάφους. Μία δυνατή βροχόπτωση αμέσως μετά την εφαρμογή εμπεριέχει σημαντικούς κινδύνους για έκπλυση του ζιζανιοκτόνου. Ειδικά για το alachlor που υπολείμματά του ανιχνεύονται συχνά στα υπόγεια νερά (Cohen et al., 1986; Macomber et al., 1992; Potter et al, 1995), το σκεύασμα της μικροκάψουλας που μελετάται και στην παρούσα εργασία φαίνεται να έχει πολλά πλεονεκτήματα. Άλλα πιθανά οφέλη είναι η ελεγχόμενη απελευθέρωση και η επιμήκυνση του χρόνου δράσης. Από την άλλη, επειδή η απελευθέρωση της δραστικής ουσίας γίνεται με βραδύτερο ρυθμό η αποτελεσματικότητα του ζιζανιοκτόνου τουλάχιστον στα αρχικό στάδιο μετά την εφαρμογή είναι πιθανό να είναι μικρότερη.

Οι Fleming et al. (1992) μελέτησαν στον αγρό και σε συνθήκες εργαστηρίου (στήλες που γεμίστηκαν με έδαφος) τη μετακίνηση και την αποτελεσματικότητα του alachlor σε ένα αμμώδες έδαφος όπως αυτή επηρεάζεται από τη μορφή του σκευάσματος. Το σκεύασμα της εμπορικής μικροκάψουλας του alachlor (σφαιρίδια πολυουρίας) συγκριτικά με το γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα και δύο άλλες μικροκάψουλες αμύλου, παρουσίασε τη μεγαλύτερη συγκράτηση του ζιζανιοκτόνου στην επιφάνεια του εδάφους τόσο στον αγρό όσο και στο εργαστήριο. Πιθανά αίτια ήταν μικρότερη αποδόμηση και/ή εξάτμιση. Παρόλα αυτά το σκεύασμα της εμπορικής μικροκάψουλας δε μείωσε την έκπλυση κάτω από τα 5 cm καθώς αυτή ήταν η ίδια για όλα τα σκευάσματα. Τα σκευάσματα ελεγχόμενης απελευθέρωσης συγκριτικά με το γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα δε διέφεραν σημαντικά στον έλεγχο των ζιζανίων και τη ζημιά στη σόγια. Οι απώλειες του alachlor αποδόθηκαν κατά κύριο λόγο στην αποδόμηση από τους μικροοργανισμούς ενώ οι απώλειες λόγω έκπλυσης ήταν ελάχιστες.

Οι Vasilakoglou et al. (1997) μελέτησαν την δραστικότητα, προσρόφηση, κινητικότητα, αποτελεσματικότητα και παραμονή του alachlor όπως αυτές επηρεάζονται από τη μορφή του σκευάσματος. Τόσο σε ένα αμμώδες έδαφος, όσο και σε ένα ιλυοαργιλοπηλώδες το γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα (EC) είχε μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα συγκριτικά με τα τρία διαφορετικά εμπορικά σκευάσματα της μικροκάψουλας (ME) που μελετήθηκαν. Η μεγάλη παραλλακτικότητα στη διάμετρο της μικροκάψουλας, το υλικό που χρησιμοποιήθηκε και η λεπτότητα του κελύφους μεταξύ των σκευασμάτων μικροκάψουλας είναι πιθανό να επηρεάζει την απελευθέρωση της δραστικής ουσίας (Deasy, 1984) και να εξηγεί τις διαφορές μεταξύ του EC και των ME καθώς και τις διαφορές μεταξύ των ME. Περισσότερο alachlor προσροφήθηκε στο έδαφος ή παρέμεινε εγκλωβισμένο στη μικροκάψουλα (όχι βιολογικά διαθέσιμο) σε σχέση με το γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα. Η έκπλυση στο ιλυοαργιλοπηλώδες ήταν μεγαλύτερη για το EC. Βιολογικά διαθέσιμο alachlor δεν ανιχνεύθηκε σε βάθος εδάφους μεγαλύτερο από τα 15 cm και 10 cm μετά από εφαρμογή EC και ME αντίστοιχα. Παρόμοια αποτελέσματα αναφέρθηκαν και από τους Patruno et al. (1990), οι οποίοι σε μελέτες με στήλες εδάφους βρήκαν ότι το ME είχε μικρότερη κινητικότητα από το EC. Αντίθετα οι Huang et al. (1991) βρήκαν υπολείμματα του alachlor από ME και EC στα 10-20 cm ενός αμμοπηλώδους εδάφους, ενώ η κινητικότητα του alachlor δεν επηρεάστηκε από τη δοσολογία ή τον τύπο του σκευάσματος. Οι Vasilacoglou et al. (1997) βρήκαν ότι ο χρόνος παραμονής δεν επηρεάστηκε από τον τύπο του σκευάσματος, ενώ τριάντα ημέρες από την εφαρμογή δεν ανιχνεύθηκε βιολογικά διαθέσιμο alachlor στα επιφανειακά 0-10 cm.

Οι Petersen et al. (1988) αναφέρουν ότι το σκεύασμα της μικροκάψουλας εφαρμοζόμενο σε υπολείμματα της προηγούμενης καλλιέργειας είναι πιθανό να αυξήσει τη μεταφορά του ζιζανιοκτόνου μέσω της καλαμιάς, να μειώσει την προσρόφηση σε αυτή και να αυξήσει την παραμονή στο έδαφος εξαιτίας της βαθμιαίας διάχυσης και απελευθέρωσης της δραστικής ουσίας. Το σκεύασμα της μικροκάψουλας είχε μεγαλύτερο χρόνο παραμονής στο έδαφος από αυτόν του γαλακτωματοποιήσιμου συμπυκνώματος σε θερμοκρασία 24 °C και ποσοστό υγρασίας 33% (w/w). Η αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων επηρεάστηκε περισσότερο από την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 15 στους 25 °C παρά από την αύξηση του ποσοστού υγρασίας από το 15 στο 33%.

2.1.2. Τύχη – συμπεριφορά στο φυτό

Συμπτωματολογία: Τα περισσότερα ευαίσθητα αγρωστώδη και πλατύφυλλα ζιζάνια αποτυγχάνουν να φυτρώσουν. Τα ευαίσθητα μονοκοτυλήδονα που καταφέρνουν να φυτρώσουν είναι παραμορφωμένα με φύλλα συστραμένα. Τα φύλλα δεν εμφανίζονται κανονικά από την κολεοπτύλη, ενώ μπορεί να εμφανισθούν φύλλα υπόγεια. Τα πλατύφυλλα νεαρά φυτά μπορεί να έχουν ελαφρά συστραμένα ή ζαρωμένα φύλλα όπου η κεντρική νεύρωση έχει μικρότερο μήκος (WSSA, 1994).

***Πρόσληψη / μεταφορά*:** Απορροφάται πρωταρχικά από το νεοεμφανιζόμενο βλαστίδιο (κολεοπτύλη στα αγρωστώδη, υποκοτύλη ή επικοτύλη στα πλατύφυλλα) και δευτερευόντως από το ριζίδιο των φυταρίων (στα πλατύφυλλα). Φυτά πέρα από το στάδιο του φυταρίου απορροφούν το alachlor μέσο των ριζών και το μεταφέρουν στα αναπτυσσόμενα μεριστώματα διαμέσου των βλαστών, με πρωταρχική συσσώρευση στα αναπτυσσόμενα και λιγότερο στα αναπαραγωγικά όργανα (WSSA, 1994). Το alachlor όπως και οι υπόλοιπες ανιλίδες, όταν απορροφούνται από τις ρίζες, μετακινούνται εύκολα στα ανώτερα τμήματα των νεαρών φυτών διά μέσω του αποπλάστη. Αντίθετα όταν εφαρμόζονται στο φύλλωμα των φυτών απορροφούνται εύκολα αλλά δε μετακινούνται με την ίδια ευκολία μέσα σε αυτά (Worthing et al., 1982; Ashton et al. 1991). Η μετακίνηση στα εγκατεστημένα φυτά είναι άσχετη με το μηχανισμό δράσης καθώς το alachlor είναι αποτελεσματικό μόνο στα νεοεμφανιζόμενα φυτάρια (WSSA, 1994).

***Μηχανισμός δράσης*:**Το alachlor δεν αναστέλλει το φύτρωμα των σπόρων των ζιζανίων, αλλά παρεμβαίνει στη διαίρεση ή την επιμήκυνση των κυττάρων τους, με αποτέλεσμα την αναστολή της αύξησης των νεαρών φυτών και ειδικότερα της επιμήκυνσης της ρίζας τους. Συνήθως τα νεαρά ευαίσθητα φυτά αποτυγχάνουν να βγουν από το έδαφος (Worthing et al., 1982; Ashton et al. 1991).

***Μεταβολισμός στα φυτά*:** Η αποδόμηση γίνεται μέσω της δημιουργίας συμπλόκων με τη γλουταθειόνη (GSH), ή πιθανότατα σε συγκεκριμένα όσπρια με την ομογλουταθειόνη. Ο σχηματισμός συμπλόκων πιθανόν λαμβάνει χώρα με ημιζωή μερικών ωρών ή και λιγότερο. Η συμμετοχή της τρανσφεράσης της γλουταθειόνης δεν έχει επιβεβαιωθεί. Τα σύμπλοκα με τη γλουταθειόνη στη συνέχεια μεταβολίζονται σχηματίζοντας σύμπλοκα με τη μαλονιλκυστεΐνη (WSSA, 1994).

Στα φυτά το alachlor μετατρέπεται σε δύο κύριες κατηγορίες μεταβολιτών. Η μία κατηγορία περιέχει την 2,6-diethylaniline και η άλλη την 2-ethyl-6-(1-hydroxyethyl) aniline οι οποίες αναφέρονται και ως DEA και HEEA αντίστοιχα. Ο σχηματισμός της HEEA δείχνει ότι μέρος των μεταβολικών μετατροπών του alachlor στα φυτά συμπεριλαμβάνει οξειδώσεις και υδροξυλιώσεις (Sharp, 1988). Η αναλογία των DEA και HEEA είναι περίπου 1:3 στη σόγια και την αραχίδα. Τα φυτά του καλαμποκιού δε φαίνεται να σχηματίζουν το ίδιο υψηλό ποσοστό μεταβολιτών που περιέχουν HEEA όπως τα όσπρια. Στα μπιζέλια, τα φασόλια και άλλα όσπρια το επίπεδο των υπολειμμάτων των μεταβολιτών είναι χαμηλό, συνήθως μη ανιχνεύσιμο (Sharp, 1988). Στο φασόλι τα ανώτατα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων του alachlor είναι 0,1 mg/kg (Λέντζα-Ρίζου, 1987).

2.1.3. Παρουσία του alachlor στα επιφανειακά και υπόγεια νερά

Το ενδεχόμενο ρύπανσης των υπογείων νερών από ένα ζιζανιοκτόνο εξαρτάται από πολλούς παράγοντες μεταξύ των οποίων η δόση εφαρμογής, το βάθος των υπογείων νερών, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, οι κλιματικές μεταβλητές (όπως η κατανομή της βροχόπτωσης και η θερμοκρασία) και οι χημικές ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου όπως η προσρόφηση και η ημιζωή (Tillotson et al., 1995).

Το alachlor, εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης του, πολύ συχνά ανευρίσκεται στα υπόγεια αλλά και στα επιφανειακά νερά σε πολλές περιοχές της γης. Το ίδιο το ζιζανιοκτόνο αλλά και μεταβολίτες του ανιχνεύθηκαν σε δείγματα υπόγειων νερών σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από 0,02 έως και 1000 μg/L (Cohen et al., 1986; Macomber et al., 1992; Potter et al, 1995).

Οι Ritter et al. (1994) αναφέρουν ότι το alachlor μετακινήθηκε ταχύτατα προς τα υπόγεια νερά, όταν ακολούθησε σημαντική βροχόπτωση σε σύντομο χρονικό διάστημα από την εφαρμογή του. Δεν υπήρχαν σημαντικές διαφορές στη μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου όταν γινόταν κατεργασία του εδάφους ή αυτό παρέμενε ακαλλιέργητο.

Μελέτες όσον αφορά την παρουσία του alachlor στα επιφανειακά ή υπόγεια νερά έχουν γίνει και στην Ελλάδα. Οι Readman et al. (1993) αναφέρουν ότι σημαντικές συγκεντρώσεις ορισμένων ζιζανιοκτόνων μεταξύ των οποίων και το alachlor έχουν μετρηθεί στο Θερμαϊκό αλλά και τον Αμβρακικό κόλπο. Οι

συγκεντρώσεις στα νερά των ποταμών που εκβάλουν στους ανωτέρω κόλπους είναι παρόμοιες ή και χαμηλότερες από τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν σε άλλους ποταμούς της γης. Η συγκέντρωση των ζιζανιοκτόνων παρουσιάζει μία μείωση από τις περιοχές των γλυκών νερών προς τις θάλασσες διαμέσου των εκβολών των ποταμών.

Οι Albanis et al. (1994) μελέτησαν τη μεταφορά διαφόρων ζιζανιοκτόνων από τις καλλιεργούμενες εκτάσεις στο Θερμαϊκό κόλπο μέσω των ποταμών Αξιού, Λουδία και Αλιάκμονα. Το alachlor βρέθηκε στα ιζήματα στις εκβολές των ποταμών Αξιού και Λουδία με μέγιστες τιμές τα 184 μg/kg και 173 μg/kg, αντίστοιχα. Το ποσοστό που μεταφέρθηκε μέσω των ποταμών ήταν 1,7 και 0,78% της ποσότητας του alachlor που εφαρμόσθηκε για το 1993 και το 1992, αντίστοιχα.

Παρόμοια μεταφορά διαφόρων ζιζανιοκτόνων στον Αμβρακικό κόλπο μέσω των ποταμών Λούρου και Άραχθου έχει επίσης παρατηρηθεί. Και σε αυτή την περίπτωση το alachlor βρέθηκε σε δείγματα νερών τόσο στις εκβολές των ποταμών όσο και στον ίδιο τον Αμβρακικό σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από μη ανιχνεύσιμες μέχρι 1,65 μg/kg. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετρήθηκαν κατά την περίοδο Μαρτίου-Αυγούστου. Σημαντικές ποσότητες του ζιζανιοκτόνου βρέθηκαν επίσης σε ιζήματα από τις εκβολές των ποταμών όσο και από τον ίδιο τον Αμβρακικό σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονταν από μη ανιχνεύσιμες μέχρι 71 μg/kg (Albanis et al., 1995).

Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων βρέθηκαν σε επιφανειακά και υπόγεια νερά στην περιοχή της Ημαθίας. Η μελέτη περιελάμβανε δειγματοληψίες από τους ποταμούς Αλιάκμονα, Λουδία, Τριπόταμο, Αραπίτσα και το Κανάλι 66, από πηγές στο όρος Βέρμιο, από σταθμούς συλλογής βρόχινου νερού καθώς και από υπόγεια σημεία. Στα υπόγεια νερά το alachlor ήταν στα συχνότερα εμφανιζόμενα γεωργικά φάρμακα. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν κατά το διάστημα Μαΐου-Ιουνίου ακολουθώντας την εποχιακή εφαρμογή, ενώ παρατηρήθηκε σημαντική μείωση κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και χειμώνα. Όσον αφορά τα επιφανειακά νερά η επιβάρυνση ήταν μεγαλύτερη κοντά στις εκβολές των ποταμών αποδεικνύοντας ότι πολλά από τα ζιζανιοκτόνα μεταφέρονται σε σημαντικές αποστάσεις από το σημείο εφαρμογής τους. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις του alachlor μετρήθηκαν τον Μάιο και Ιούνιο αμέσως μετά την εφαρμογή (Albanis et al. 1998).

Από τις παραπάνω αναφορές φαίνεται ότι ο κίνδυνος παρουσίας του alachlor στα επιφανειακά και υπόγεια νερά είναι υπαρκτός. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, το MCL (Maximum Contaminant Level) στο πόσιμο νερό τα 2 μg/L. Τα MCLs έχουν νομική ισχύ σύμφωνα με το Safe Drinking Water Act των ΗΠΑ. Πρέπει ωστόσο να αναφερθεί ότι τα MCLs των φυτοπροστατευτικών προϊόντων που εφαρμόζονται στις Ηνωμένες Πολιτείες είναι από 2 μέχρι 7000 φορές μεγαλύτερα από το ισχύον ενιαίο όριο της ΕΕ στο πόσιμο νερό που είναι 0,1 μg/L. Συνεπώς στατιστικά για την αξιολόγηση της ποιότητας των υπογείων νερών, δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα με αντίστοιχα δεδομένα Ευρωπαϊκών Κρατών λόγω ακριβώς της ανωτέρω ανισοτιμίας των ορίων αναφοράς (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1998). Στα επιφανειακά νερά η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει ως μέγιστο ανεκτό όριο υπολειμμάτων για όλα τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα τα 3 μg/L (E. C. Council Directive, 1980).

Σε άλλες μελέτες που έγιναν στην Αμερική, το alachlor δεν βρέθηκε σε δείγματα υπόγειων νερών που πάρθηκαν από περιοχές όπου γινόταν μία ορθολογική χρήση - εφαρμογή μόνο κατά ζώνες, εφαρμογή στο σωστό χρόνο και μειωμένη δοσολογία - για ένα διάστημα 5 ετών (Clay et al., 1997). Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η προσρόφηση από το έδαφος, οι διαδικασίες αποδόμησης καθώς και μια σωστή διαχείριση μπορούν να περιορίσουν σημαντικά ή ακόμα και να μηδενίσουν ανεπιθύμητα γεγονότα που εγκυμονούν κινδύνους για τον άνθρωπο όσο και το περιβάλλον.

2.2. ethalfluralin

Το ethalfluralin είναι ένα προσπαρτικό ενσωματούμενο ζιζανιοκτόνο και χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες βαμβακιού, φασολιού, σόγιας, αραχίδας, ηλίανθου και κολοκυθιού. Στο τελευταίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί και προφυτρωτικά. Ελέγχει τα συνηθισμένα αγρωστώδη και πλατύφυλλα ζιζάνια καθώς και την αγριοντομάτα. Ανήκει στις δινιτροανιλίνες και μερικές φυσικοχημικές του ιδιότητες φαίνονται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Φυσικοχημικές ιδιότητες του ethalfluralin. (Πηγή WSSA, 1994)

Χημική ονομασία	n-ethyl-n-(2-methyl-2-propenyl)-2,6-dinitro-4-(trifluoromethyl) benzenamine
Εμπειρικός τύπος	$C_{13}H_{14}F_3N_3O_4$
Μοριακό βάρος	333,3 g
Ειδικό βάρος	1.32 g/ml
Υδατοδιαλυτότητα	0.3 mg/L στους 25 ^{0}C και pH 7
Σημείο τήξεως	57 ^{0}C
Σημείο ζέσεως	256 ^{0}C
Πτητικότητα	Πολύ πτητικό
Εμφάνιση	Κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα, κρυστάλλινη, ασθενής οσμή αμίνης

Οι δινιτροανιλίνες είναι μία ομάδα με χαρακτηριστικό το κίτρινο-πορτοκαλί χρώμα (ανιλίνης) στα υδατικά διαλύματα. Εισέρχονται στα φυτά από τη ρίζα ή το βλαστό, καθώς αυτός μεγαλώνει και εξέρχεται από το έδαφος. Προσροφούνται ισχυρά στο έδαφος και έχοντας ταυτόχρονα πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα εκπλύνονται ελάχιστα ή σχεδόν καθόλου.

Στην Ελλάδα το ethalfluralin κυκλοφορεί με το εμπορικό όνομα Sonalan 33,3 EC σαν γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα.

2.2.1. Τύχη - συμπεριφορά στο έδαφος

Το ethalfluralin δεσμεύεται ισχυρά στα εδαφικά κολλοειδή και για το λόγο αυτό πρακτικά δεν εκπλύνεται στα βαθύτερα στρώματα. Παρουσιάζει μεγαλύτερη προσρόφηση στην οργανική ουσία από ότι στην άργιλο. Αν παραμείνει στην

επιφάνεια του εδάφους για πολλές ημέρες και κάτω από υψηλές θερμοκρασίες, παρατηρούνται μεγάλες απώλειες λόγω φωτοαποδόμησης καθώς και πτητικότητας. Πιθανόν να διασπάται και από μικρόβια αν και δεν έχουν αναφερθεί εξειδικευμένοι οργανισμοί στο έδαφος που να διασπούν το ζιζανιοκτόνο.

Η ημιζωή στο έδαφος κυμαίνεται από 20 έως 60 ημέρες ανάλογα με τις εδαφοκλιματικές συνθήκες. Σε δοσολογία 1,1 kg δ.ο./ ha ζημίωσε τα τεύτλα που φυτεύτηκαν 1 χρόνο από την εφαρμογή. (Ανακοίνωση σε Συνέδριο. Μη διαθέσιμα στοιχεία για εδαφικό τύπο και χώρα). Παρόμοια προβλήματα ελαχιστοποιούνται αν πριν τη φύτευση μιας ευαίσθητης καλλιέργειας γίνει βαθύ όργωμα (WSSA, 1994). Υπολείμματα του ethalfluralin μπορούν να μεταφερθούν στο νερό μέσω της διάβρωσης του εδάφους, η συγκέντρωσή του όμως σε αυτό μειώνεται ταχύτατα με ημιζωή 1-2 ημερών.

2.2.2. Τύχη-συμπεριφορά στο έδαφος. Άλλες μελέτες

Ο Savage (1978) μελέτησε σε συνθήκες εργαστηρίου αλλά και στο θερμοκήπιο την επίδραση της εδαφικής υγρασίας στην πτητικότητα διαφόρων δινιτροανιλινών. Οι συνολικές απώλειες από πτητικότητα ακολουθούσαν τη σειρά: trifluralin = ethalfluralin > fluchloralin >> pendimethalin. Στο εργαστήριο σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες εξατμίσθηκαν από το έδαφος σε μια περίοδο 8 ημερών όταν το ποσοστό υγρασίας ήταν ισοδύναμο με την υδατοχωρητικότητα παρά όταν το έδαφος είχε υποστεί αεροξήρανση ή κατάκλιση (flooding). Παρόμοια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν σε μια περίοδο 2 ημερών στο θερμοκήπιο. Η κατάκλιση και πάλι είχε ως αποτέλεσμα σημαντική μείωση στις απώλειες λόγω πτητικότητας συγκριτικά με εδάφη ευρισκόμενα στην υδατοχωρητικότητα ή αεροξηραθέντα. Η πτητικότητα του ethalfluralin ήταν στα ίδια επίπεδα με του trifluralin. Η κατάκλιση συγκριτικά με την υδατοχωρητικότητα μείωσε σημαντικά την πτητικότητα του ethalfluralin και trifluralin. Η ποσότητα του ethalfluralin που εξατμίσθηκε από το έδαφος όταν αυτό ήταν στην υδατοχωρητικότητα ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή του trifluralin για τις ίδιες συνθήκες. Για τα δύο ζιζανιοκτόνα η πτητικότητα ήταν μεγαλύτερη στην αρχή. Από την εργασία αυτή προκύπτει ότι η γρήγορη αποδόμηση αυτών των ζιζανιοκτόνων από το έδαφος που είχε υποστεί κατάκλιση δεν προήλθε εξαιτίας της πτητικότητας.

Η βιβλιογραφία όσον αφορά τη συμπεριφορά του ethalfluralin στο έδαφος είναι πολύ περιορισμένη. Οι Bardsley et al. (1968) μελετώντας το trifluralin βρήκαν ότι η πτητικότητα αυξανόταν με αύξηση της δόσης εφαρμογής και του ποσοστού υγρασίας και μειώνονταν με την ενσωμάτωση στο έδαφος. Οι Savage et al. (1969) μελετώντας την ενσωμάτωση βρήκαν ότι η πτητικότητα μειωνόταν με αύξηση του βάθους αυτής. Τα παραπάνω αποτελέσματα σε μεγάλο βαθμό φαίνεται να ισχύουν και για το ethalfluralin που ανήκει στην ίδια οικογένεια.

2.2.3. Τύχη – Συμπεριφορά στο φυτό

Συμπτωματολογία: Τα περισσότερα ευαίσθητα ετήσια αγρωστώδη και πλατύφυλλα ζιζάνια με μικρούς σπόρους αποτυγχάνουν να εμφανισθούν, εξαιτίας της αναστολής της ανάπτυξης της κολεοπτύλης ή της απαγκίστρωσης της υποκοτύλης. Δεν εμποδίζεται το φύτρωμα των σπόρων. Η αναστολή της επιμήκυνσης της ρίζας είναι χαρακτηριστικό σύμπτωμα στα εμφανιζόμενα φυτάρια ή εγκατεστημένα φυτά, ειδικά στην ανάπτυξη πλευρικών και δευτερευόντων ριζών. Οι ρίζες εμφανίζονται κοντόχοντρες με τα άκρα τους διογκωμένα. Η βάση του βλαστού των αγρωστωδών διογκώνεται και εμφανίζεται βολβώδης, και η υποκοτύλη πιθανόν να διογκωθεί στα πλατύφυλλα. Οι βλαστοί μπορεί να είναι παραμορφωμένοι και εύθραυστοι (WSSA, 1994).

Πρόσληψη / μεταφορά: Απορροφάται πρωταρχικά από τους εμφανιζόμενους βλαστούς (κολεοπτύλη των αγρωστωδών, υποκοτύλη ή επικοτύλη των πλατύφυλλων) και δευτερευόντως από τα ρίζες των φυταρίων. Οι ατμοί του ethalfluralin μπορούν να απορροφηθούν από το φύλλωμα ή τις κοτυληδόνες (Willis et al., 1985). Οι Vandeventer et al. (1986) μελετώντας την πρόσληψη και μεταφορά του ethalfluralin σε φυτά του γένους *Solanum*, βρήκαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στις ρίζες από ότι στους βλαστούς όταν αυτό προστέθηκε στο θρεπτικό διάλυμα. Η συγκέντρωση του ethalfluralin στις ρίζες ήταν μεγαλύτερη στις 24 ώρες από την εφαρμογή σε σχέση με τις 72 ώρες από την εφαρμογή. Οι Willis et al. (1985) βρήκαν ότι περίπου το 30% του απορροφηθέντος ethalfluralin μετακινήθηκε στις ρίζες σε σπορόφυτα αγγουριού. Στην τελευταία εργασία ωστόσο, η μετακίνηση ήταν μικρή όταν αυτό εφαρμόσθηκε στο φύλλωμα. Κατά συνέπεια, το ethalfluralin φαίνεται να έχει μέτρια μετακίνηση στο Ξύλωμα, ενώ η μετακίνηση στο Φλοίωμα είναι ελάχιστη.

Μηχανισμός δράσης: Οι δινιτροανιλίνες είναι γνωστές και ως δηλητήρια της μίτωσης. Εμποδίζουν την κυτταροδιαίρεση παρεμβαίνοντας στην πρόφαση της μίτωσης, μη επιτρέποντας τον πολυμερισμό της πρωτεΐνης τουμπουλίνη. Η τουμπουλίνη είναι απαραίτητη για τους μικροσωλινίσκους που χρειάζονται κατά τη διαίρεση των κυττάρων και το σχηματισμό του κυτταρικού τοιχώματος. Τα ζιζάνια δε μπορούν να σχηματίσουν κανονικό ριζικό σύστημα (ρίζες λίγες και κοντόχοντρες), η αύξηση τους σταματά και τελικά νεκρώνονται (WSSA, 1994).

Μεταβολισμός στα φυτά: Οι Vandeventer et al. (1986) μελέτησαν μεταβολισμό του ethalfluralin 24 και 72 ώρες από την εφαρμογή σε φυτά του γένους *Solanum*. Στους βλαστούς, 24 ώρες από την εφαρμογή το 35% του απορροφηθέντος ethalfluralin μετατράπηκε σε υδατοδιαλυτούς μεταβολίτες, ενώ στις 72 ώρες από την εφαρμογή το ποσοστό των υδατοδιαλυτών μεταβολιτών έφθασε το 55%. Στο ριζικό σύστημα, το ποσοστό των υδατοδιαλυτών μεταβολιτών 24 ώρες από την εφαρμογή ήταν 20% του απορροφηθέντος ethalfluralin, ενώ 72 ώρες από την εφαρμογή το ποσοστό των υδατοδιαλυτών μεταβολιτών αυξήθηκε στο 30%. Δεν ανιχνεύθηκαν σημαντικά επίπεδα των μεταβολιτών του ζιζανιοκτόνου σε ξερά φασόλια, σόγια, αραχίδα ή βαμβάκι (WSSA, 1994).

Στα ξερά φασόλια, τα μπιζέλια, τη σόγια και τα γένη της οικογένειας Cucurbitaceae, τα ανεκτά όρια υπολειμμάτων για το ethalfluralin είναι 0,05 mg / kg. Υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου μπορεί να βρεθούν σε προϊόντα που προορίζονται για ζωοτροφές. Για το λόγο αυτό, θα πρέπει να αποφεύγεται η βοσκή ή η καλλιέργεια ειδών που προορίζονται για ζωοτροφές σε έδαφος που έχει δεχθεί πρόσφατη εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου. Θα πρέπει επίσης να αποφεύγεται η συγκομιδή τέτοιων προϊόντων για την παραγωγή σανού ή νωπών ζωοτροφών (Internet).

3. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

3.1. Ζιζανιοκτόνα

1. **Lasso 48 CS**. Το σκεύασμα είναι αιώρημα από μικροκάψουλες. Η δραστική ουσία είναι το alachlor και η περιεκτικότητα του σκευάσματος σε αυτή είναι 48% βάρος κατά όγκο (w/v).
2. **Sonalan 33,3 EC**. Το σκεύασμα είναι γαλακτωματοποιήσιμο συμπύκνωμα. Η δραστική ουσία είναι το ethalfluralin και η περιεκτικότητα του σκευάσματος σε αυτή είναι 33,3% βάρος κατά όγκο (w/v).

3.2. Χημικά αντιδραστήρια

1. Πρότυπες ουσίες alachlor καθαρότητας 99,5% w/w (προσφορά της Monsanto) και ethalfluralin καθαρότητας 99% (προσφορά της Dow Ellanco).
2. Οξικός αιθυλεστέρας (Ethyl acetate) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan) για την εκχύλιση των δειγμάτων εδάφους.
3. Άνυδρο θειϊκό νάτριο (Na_2SO_4) για την κατακράτηση της υγρασίας του εκχυλίσματος.
4. Ακετόνη (Aceton) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan) για την εκχύλιση των φύλλων και χλωρών λοβών.
5. Διχλωρομεθάνιο (Dichloromethanium) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan) για την εκχύλιση των φύλλων και χλωρών λοβών.
6. Πετρελαϊκός αιθέρας (Petroleum ether) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan) για την εκχύλιση των φύλλων και χλωρών λοβών.

3.3. Πρότυπα διαλύματα

Για την παρασκευή προτύπων διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι παραπάνω πρότυπες ουσίες alachlor και ethalfluralin. Για το alachlor παρασκευάστηκε ένα πυκνό πρότυπο διάλυμα (stock solution) συγκέντρωσης 1000 mg/L από το οποίο με διαδοχικές αραιώσεις παρασκευάσθηκαν πρότυπα διαλύματα με συγκέντρωση 1, 2, 4, 10, 14, 20, 30 και 40 mg/L. Για το ethalfluralin χρησιμοποιήθηκε αντίστοιχα ένα πυκνό πρότυπο διάλυμα (stock solution) συγκέντρωσης 1000 mg/L. Από αυτό με διαδοχικές αραιώσεις παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα με συγκεντρώσεις 0.44, 1.1, 2.2, 4.4, 6.6, 8.25, 11 και 55 mg/L. Αυτά τα πρότυπα διαλύματα

χρησιμοποιήθηκαν για τη βαθμονόμηση (calibration) του σήματος των ανιχνευτών στον αέριο χρωματογράφο.

3.4. Πειράματα στον αγρό

Το πρώτο πείραμα πραγματοποιήθηκε στο Διμήνι, λίγο έξω από το Βόλο, σε αγρό και συνθήκες παραγωγού κατά τη χρονική περίοδο Απρίλιος - Ιούνιος 1999. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους παρουσιάζονται στον Πίνακα 4. Στις αναλύσεις για τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων του εδάφους, χρησιμοποιήθηκαν αεροξηραθέντα εδαφικά δείγματα που ελήφθησαν πριν την εφαρμογή για βάθη 0-10 cm και 10-20cm. Η μηχανική σύσταση του εδάφους, που υπολογίστηκε με την μέθοδο της κοκκομετρικής ανάλυσης με το υδρόμετρο Βουγιούκου, ήταν αμμώδες. Η οργανική ουσία του εδάφους υπολογίστηκε με τη μέθοδο WALKLEY-BLACK, που στηρίζεται στην οξείδωσή της με διχρωμικό κάλιο (1 M).

Πίνακας 4: Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους στην περιοχή Διμηνίου*.

Άργιλος	**7,9 %**
Ιλύς	**7,4 %**
Άμμος	**84,7 %**
Τύπος εδάφους	**Αμμώδες, (S)**
Οργανική ουσία	**11,3 %**
$CaCO_3$	**5 %**
pH (1:1 H_2O)	**7,1**
CEC (meq / 100 gr)	**15,7**

* Πηγή: Εργαστήριο Εδαφολογίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ήταν επιλογή του ιδιώτη να κάνει πολλές λιπάνσεις με κοπριά για αυτό και το ποσοστό της οργανικής ουσίας ήταν τόσο υψηλό όπως φαίνεται και από τον Πίνακα 4. Το pH προσδιορίστηκε με την μέθοδο του νερού-εδάφους σε αναλογία 1:1. Για τον προσδιορισμό της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (C.E.C.) έγινε έκπλυση του εδάφους με εκχυλιστικό διάλυμα CH_3COONH_4 1M (pH=7).

Τα τρία πειραματικά τεμάχια, ένα για κάθε ζιζανιοκτόνο και ένα ακόμη που χρησιμοποιήθηκε ως μάρτυρας ήταν διαστάσεων 20 x 1 m. Το πειραματικό σχέδιο

ήταν σχέδιο με ομάδες με 2 επαναλήψεις και 3 επεμβάσεις (alachlor, ethalfluralin και μάρτυρας). Πριν τη μεταφύτευση το έδαφος οργώθηκε σε βάθος περίπου 20 cm και στη συνέχεια έγινε φρεζάρισμα. Η ποικιλία φασολιού που χρησιμοποιήθηκε ήταν η MATRAS, τύπου αναρριχώμενη. Η μεταφύτευση των φυταρίων που μέχρι τότε διατηρούνταν σε πλαστικά γλαστράκια στο θερμοκήπιο, έγινε στις 17 Απριλίου 1999 και στα νεαρά φυτά είχε αρχίσει να εμφανίζεται η έλικα που βοηθά το φυτό στην αναρρίχηση. Η μεταφύτευση έγινε σε γραμμές με αποστάσεις 50 cm επί της γραμμής και 90 cm μεταξύ των γραμμών. Τα ζιζανιοκτόνα εφαρμόσθηκαν με ψεκαστήρα πλάτης, ο οποίος είχε μπεκ τύπου σκούπας. Επειδή το ethalfluralin έπρεπε να ενσωματωθεί, ψεκάσθηκε μία ημέρα πριν από τη μεταφύτευση σε δοσολογία 1,33 kg δ.ο./ha. Το alachlor ψεκάσθηκε αμέσως μετά τη μεταφύτευση με κατευθυνόμενο ψεκασμό στο έδαφος. Η δόση εφαρμογής ήταν 3,33 kg δ.ο./ha. Για ελαφρά ενσωμάτωση του alachlor, λίγες ώρες μετά τον ψεκασμό έγινε κατάκλιση του εδάφους. Οι συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος αμέσως μετά την εφαρμογή, υπολογίσθηκαν με βάση τη φαινομενική πυκνότητα του εδάφους (1,33 gr/m^3) και βρέθηκαν 2,57 mg/kg και 1,1 mg/kg για το alachlor και το ethalfluralin, αντίστοιχα. Μετά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων γίνονταν αρδεύσεις με σύστημα στάγδην ανά δύο τρεις ημέρες.

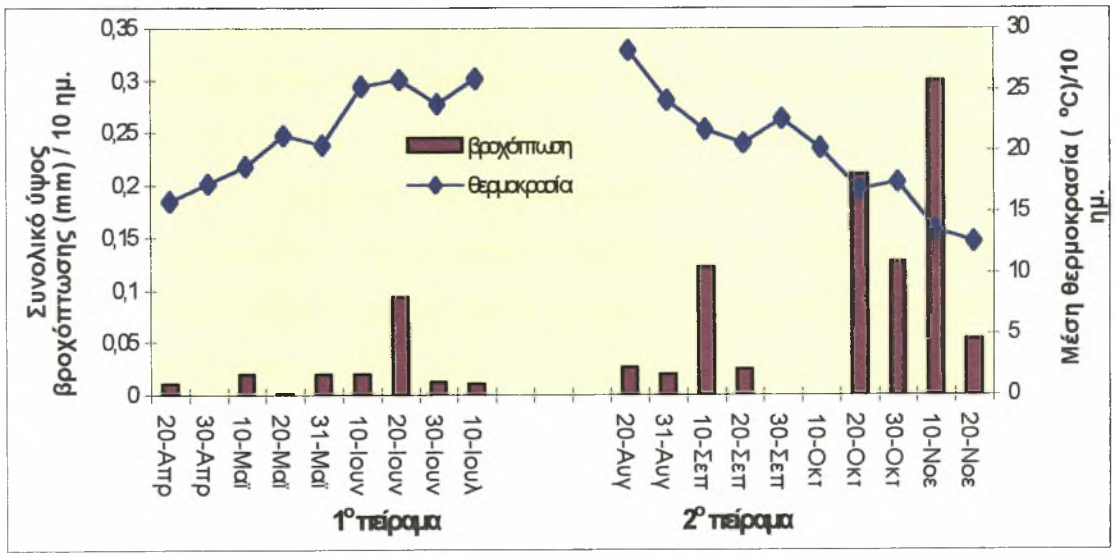
Το δεύτερο πείραμα πραγματοποιήθηκε στο Βελεστίνο, στο Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, κατά τη χρονική περίοδο Αύγουστος-Νοέμβριος 1999. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους φαίνονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5: Φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους στο Αγρόκτημα του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, στο Βελεστίνο *

Άργιλος	**35 %**
Ιλύς	**28%**
Άμμος	**37 %**
Τύπος εδάφους	**Αργιλοπυλώδες, (CL)**
Οργανική ουσία	**1,4 %**
$CaCO_3$	**2,8 %**
pH (1:1 H_2O)	**7,9**
CEC (meq / 100 gr)	**24,2**

* Πηγή: Εργαστήριο Εδαφολογίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Τα πειραματικά τεμάχια ήταν διαστάσεων 10 x 1 m. Το πειραματικό σχέδιο ήταν πλήρεις τυχαιοποιημένες ομάδες (RCB) με 3 επαναλήψεις και 3 επεμβάσεις (alachlor, ethalfluralin και μάρτυρας). Πριν τη μεταφύτευση το έδαφος οργώθηκε σε βάθος περίπου 20 cm και ακολούθησε φρεζάρισμα. Τα νεαρά φυτά διατηρούνταν σε πλαστικά γλαστράκια στο θερμοκήπιο. Η μεταφύτευση έγινε στις 18 Αυγούστου 1999 σε γραμμές, με αποστάσεις 50 cm επί της γραμμής και 75 cm μεταξύ των γραμμών. Τα ζιζανιοκτόνα εφαρμόσθηκαν μία ημέρα πριν τη μεταφύτευση με ψεκαστήρα πλάτης, ο οποίος είχε μπεκ τύπου σκούπας. Οι δόσεις ήταν οι συνιστώμενες, ίδιες με το προηγούμενο πείραμα. Το ethalfluralin ενσωματώθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή με φρεζάρισμα σε βάθος έως 10 cm. Το alachlor δεν ενσωματώθηκε. Συγκριτικά με το πρώτο πείραμα, οι θερμοκρασίες κατά τη μεταφύτευση και την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων στο δεύτερο πείραμα ήταν σημαντικά υψηλότερες. Η μέση θερμοκρασία (°C) ανά δεκαήμερο και το συνολικό ύψος βροχόπτωσης (mm) ανά δεκαήμερο κατά τη χρονική περίοδο που έλαβαν χώρα τα δύο πειράμματα φαίνονται στο Σχήμα 1. Μετά την εγκατάσταση του πειράματος γίνονταν αρδεύσεις ανά τρεις-τέσσερις ημέρες με καταιονισμό.



Σχήμα 1. Μέση θερμοκρασία (°C) και συνολικό ύψος βροχόπτωσης (mm) κατά τη χρονική περίοδο που πραγματοποιήθηκαν τα δύο πειράματα

3.5. Δειγματοληψία εδάφους

Δείγματα εδάφους για βάθος 0-10 cm πάρθηκαν αμέσως πριν και μετά την εφαρμογή καθώς και στις 10, 20, 30, 60 και 80 μέρες από την εφαρμογή (ΜΑΕ). Οι μετρήσεις στα εδαφοδείγματα αμέσως πριν την εφαρμογή επιβεβαίωσαν ότι δεν υπήρχαν υπολείμματα alachlor και ethalfluralin στο έδαφος πριν την εγκατάσταση των πειραμάτων τα οποία θα μπορούσαν να αλλοιώσουν τα αποτελέσματα της έρευνας. Οι 80 ΜΑΕ ήταν η ημερομηνία συγκομιδής των τελευταίων χλωρών λοβών φασολιού, κατά συνέπεια θεωρείται ότι ήταν το τέλος της καλλιέργειας. Για τη μελέτη της τυχόν μετακίνησης των δύο ζιζανιοκτόνων σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους, πάρθηκαν δείγματα εδάφους σε βάθος 10-20 cm στις 60 και 80 ΜΑΕ. Η βιβλιογραφία αναφέρει ότι η μετακίνηση του ethalfluralin στο έδαφος είναι περιορισμένη ενώ το alachlor ήταν σε σκεύασμα μικροκάψουλας κάτι το οποίο περιορίζει σημαντικά την έκπλυση. Κατά συνέπεια για κανένα από τα δύο ζιζανιοκτόνα δεν αναμένονταν σημαντική μετακίνηση και για το λόγο αυτό δεν πάρθηκαν δείγματα εδάφους σε βάθος 10-20 cm και σε ημερομηνίες προγενέστερες από εκείνες των 60 και 80 ΜΑΕ.

Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν αδιατάρακτου εδάφους με διάμετρο 6.5 cm και ύψος 15 cm. Σε κάθε δειγματοληψία στους χρόνους που προαναφέρθηκαν, κάθε δείγμα αποτελούνταν από τρία υποδείγματα που παίρνονταν από τυχαία σημεία. Τα δείγματα εδάφους μεταφέρονταν στο εργαστήριο όπου απλώνονταν και αφήνονταν να αεροξηρανθούν για δύο περίπου ημέρες σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια λειοτρίβονταν με γουδί και περνούσαν από κόσκινο με οπές 2 mm. Μέχρι να γίνει η εκχύλιση τα εδαφικά δείγματα διατηρούνταν στην κατάψυξη στους –20 °C.

3.6. Δειγματοληψία φύλλων και χλωρών λοβών

Για τη μελέτη της τυχόν παρουσίας και μετακίνησης των δύο ζιζανιοκτόνων μέσα στο φυτό, πάρθηκαν δείγματα φύλλων στις 10, 20, 30, 60, 80 ΜΑΕ. Δεν έγινε δειγματοληψία φύλλων νωρίτερα από τις 10 ημέρες, ούτως ώστε να προλάβει να γίνει κάποια πιθανή μετακίνηση μέσα στο φυτό. Φύλλα συλλέγονταν από όλα τα φυτά. Η συλλογή γίνονταν από τη βάση (παλαιότερα φύλλα), το μέσο (μέσης ηλικίας) και την κορυφή (νεότερα φύλλα) κάθε φυτού ώστε να είναι κατά το δυνατόν πιο αντιπροσωπευτική. Τα φύλλα ομογενοποιούνταν σε ομογενοποιητή και

τοποθετούνταν σε ειδικά αποστειρωμένα σακουλάκια. Μέχρι να γίνει η εκχύλιση διατηρούνταν στην κατάψυξη στους –20 °C.

Δείγματα χλωρών λοβών πάρθηκαν στις 60 ημέρες από την εφαρμογή που συνέπιπταν με την έναρξη της εμπορικής συγκομιδής καθώς και στις 70 και 80 ΜΑΕ. Σε κάθε δειγματοληψία οι λοβοί ήταν συνολικού βάρους περίπου 1 kg και προέρχονταν από τη βάση, το μέσο, και την κορυφή κάθε φυτού. Ομογενοποιούνταν σε ομογενοποιητή και τοποθετούνταν όπως τα φύλλα σε ειδικά αποστειρωμένα σακουλάκια. Μέχρι να γίνει η εκχύλιση διατηρούνταν στην κατάψυξη στους –20 °C.

3.7. Εκχύλιση δειγμάτων εδάφους

Γινόταν εκχύλιση 20 gr από το κάθε εδαφικό δείγμα με 2 X 90 ml Οξικού αιθυλεστέρα. Η υπερκείμενη φάση του εκχυλίσματος διηθούνταν από φίλτρο Whatman N_0 1, που περιείχε μικρή ποσότητα άνυδρου Na_2SO_4 για κατακράτηση της υγρασίας. Στα συνολικά εκχυλίσματα ακολουθούσε συμπύκνωση σε περιστροφικό εξατμιστήρα περίπου μέχρι ξηρού και ακολούθως το συμπήκνωμα μεταφέρονταν σε ογκομετρική φιάλη μέχρι τελικού όγκου 1 ml. Το τελικό διάλυμα φέρονταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας και ακολουθούσε έγχυση 2 μl στον αέριο χρωματογράφο.

3.8. Εκχύλιση χλωρών λοβών και φύλλων

Για τη μέτρηση των υπολειμμάτων των δύο ζιζανιοκτόνων στους χλωρούς λοβούς και τα φύλλα λαμβάνονταν 15 gr λοβών από αυτά που είχαν προηγουμένως ομογενοποιηθεί και διατηρούνταν στην κατάψυξη. Στη συνέχεια γινόταν ομογενοποίηση σε Ultra Turrax των 15 gr ιστού με 30 ml ακετόνη (Ac) στις 8000 στροφές / min για μισό λεπτό. Προσθέτονταν 30 ml διχλωρομεθάνιο (DCM) και 30 ml πετρελαϊκού αιθέρα (PE) και γινόταν νέα ομογενοποίηση στις 8000 στροφές / min για άλλο μισό λεπτό (Ministry of Public Health, Welfare and Sport, 1996). Ακολουθούσε διήθηση μέσω πτυχωτού φίλτρου στο οποίο είχε προστεθεί μικρή ποσότητα άνυδρου θεϊκού νατρίου για κατακράτηση της υγρασίας. Από το λαμβανόμενο διήθημα 25 ml συμπυκνώνονταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα σε θερμοκρασία 35 °C μέχρι πριν το ξηρό στάδιο. Το συμπύκνωμα παραλαμβάνονταν με 3 ml διαλύματος τριμεθυλοπεντάνιου / τολουόλιου (TMP / TL) (9:1). Το τελικό διάλυμα φέρονταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας και ακολουθούσε έγχυση 2μl στον αέριο χρωματογράφο.

Για τη μέτρηση των υπολειμμάτων των δύο ζιζανιοκτόνων στα φύλλα, λαμβάνονταν 15 gr φύλλων και ακολουθούνταν η ίδια διαδικασία με τους χλωρούς λοβούς. Η μόνη διαφορά ήταν ότι μετά τη συμπύκνωση μέχρι ξηρού, η παραλαβή γινόταν αντί για 3 ml με 5ml διαλύματος TMP / TL (9:1). Το τελικό διάλυμα φέρονταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας και ακολουθούσε έγχυση 2μl στον αέριο χρωματογράφο.

3.9. Χρωματογραφικές συνθήκες

Στις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν δύο χρωματογραφικά συστήματα. Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων των δύο ζιζανιοκτόνων στο έδαφος χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή NPD. Η ευαισθησία του ανιχνευτή ήταν ικανοποιητική για μετρήσεις στο έδαφος, ακόμη και για τα εδαφικά δείγματα των τελευταίων ημερών όπου η συγκέντρωση των υπολειμμάτων των δύο ζιζανιοκτόνων είχε μειωθεί αισθητά. Στα φύλλα και τους χλωρούς λοβούς η συγκέντρωση των υπολειμμάτων των δύο ζιζανιοκτόνων αναμένονταν να είναι πολύ χαμηλότερη συγκριτικά με το έδαφος. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ECD του οποίου η ευαισθησία είναι μεγαλύτερη από αυτή του ανιχνευτή NPD.

Ο αέριος χρωματογράφος (GC) με ανιχνευτή NPD ήταν τύπου HP 6890 της Hewlett Packard. Η τριχοειδής στήλη ήταν τύπου HP-1 με πάχος υμενίου 0,25 μm και διαστάσεις 30 m X 0.32 mm. Ο αέριος χρωματογράφος (GC) με ανιχνευτή ECD ήταν επίσης τύπου HP 6890 της Hewlett Packard. Η τριχοειδής στήλη ήταν τύπου HP EC–5 με πάχος υμενίου 0.25 μm και διαστάσεις 30 m X 0.25 mm.

Οι χρωματογραφικές συνθήκες στα δύο χρωματογραφικά συστήματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

3.10. Ποιοτική ανάλυση

Η ταυτοποίηση των δύο ζιζανιοκτόνων στα δείγματα εδάφους, φύλλων και χλωρών λοβών έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησης του alaclor και του ethalfluralin στα προτύπα διαλύματα. Τα δείγματα του μάρτυρα για το έδαφος και τους φυτικούς ιστούς όπως αναμένονταν δεν εμφάνισαν κορυφές στους χρόνους κατακράτησης των κορυφών των προτύπων διαλυμάτων.

Πίνακας 6: Χρωματογραφικές συνθήκες στα δύο χρωματογραφικά συστήματα

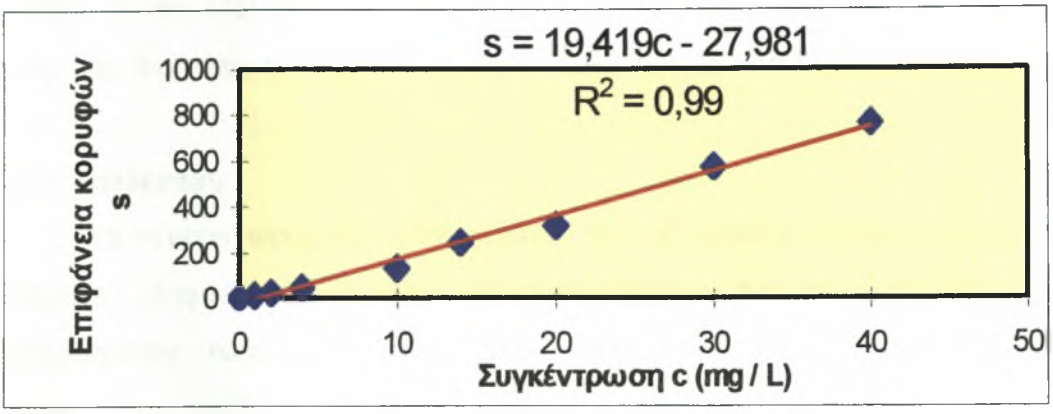
Χρωματογραφικές Παράμετροι	*Χρωματογραφικό σύστημα με ανιχνευτή NPD*	*Χρωματογραφικό σύστημα με ανιχνευτή ECD*
Έγχυση	Με το χέρι	αυτόματη
Ρύθμιση εισαγωγέα	Splitless	pulsed splitless
Θερμοκρασία εισαγωγέα	270 °C	270 °C
Θερμοκρασιακό πρόγραμμα	60 °C (1 min), 10 °C / min μέχρι 150 °C, 3 °C / min μέχρι 165 °C, 10 °C / min μέχρι 220 °C, 30 °C / min μέχρι 280 °C (2 min)	85 °C (2 min), 10 °C / min μέχρι 230 °C (1 min), 30 °C / min μέχρι 280 °C (10 min)
Θερμοκρασία ανιχνευτή	300 °C	300 °C
Ροή φέροντος αερίου (He) *Σύστημα σταθερής ροής*	3 ml / min	0,5 ml / min
Ροή υδρογόνου (H_2)	4,5 ml / min	-
Ροή αέρα	61 ml / min	-
Ροή αζώτου (make up)	-	60 ml / min
Ροή Ηλίου (Άνοδος)	-	6 ml / min

3.11. Ποσοτική ανάλυση

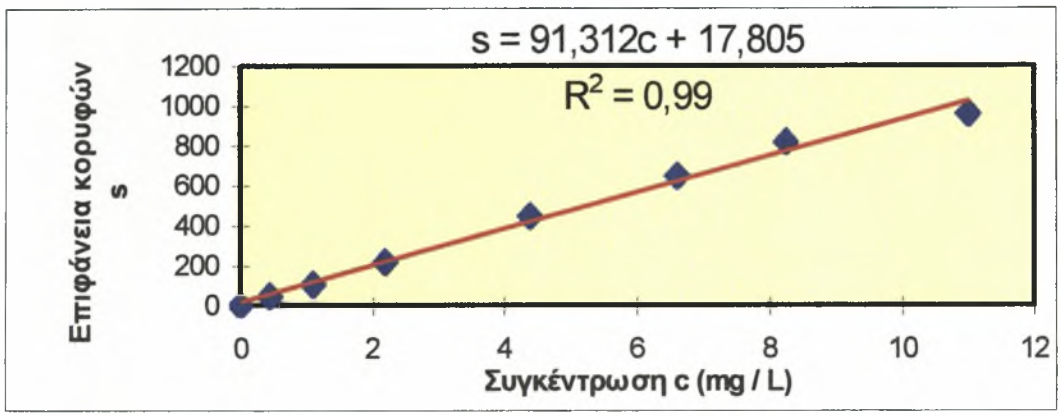
Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ζιζανιοκτόνων πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς. Η καμπύλη αναφοράς κατασκευάστηκε με πρότυπα διαλύματα του alachlor και του ethalfluralin διαφορετικών συγκεντρώσεων, όπως προαναφέρθηκε. Οι καμπύλες αναφοράς για τα δύο ζιζανιοκτόνα δίνονται στα Σχήματα 2 και 3 όπου:

s: η επιφάνεια της κορυφής του δείγματος στο χρωματογράφημα,

c: η συγκέντρωση του δείγματος όπως υπολογίζεται από το χρωματογράφημα.



Σχήμα 2. Καμπύλη αναφοράς για το alachlor



Σχήμα 3. Καμπύλη αναφοράς για το ethalfluralin

Η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου για κάθε δείγμα υπολογίσθηκε από την επιφάνεια των κορυφών του alachlor και ethalfluralin στα χρωματογραφήματα εδάφους, φύλλων και χλωρών λοβών χρησιμοποιώντας παράλληλα την καμπύλη αναφοράς. Η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο αεροξηραθέν χώμα εκφράζεται σε mg δ.ο. / kg ξηρού χώματος (ppm w/w) ενώ η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στα φύλλα και τους λοβούς εκφράζεται σε mg δ.ο. / kg χλωρού ιστού (ppm w/w).

Η αναφερόμενη μέθοδος εκχύλισης για τα δύο ζιζανιοκτόνα στα εδαφικά δείγματα δοκιμάστηκε στο εργαστήριο. Η ανάκτηση για το alachlor και το ethalfluralin στο έδαφος ήταν ~ 80 % που θεωρείται αποδεκτή για ανάλυση υπολειμμάτων. Στα φύλλα και τους λοβούς η ανάκτηση ήταν >90 %. Η ανάκτηση υπολογίζεται ως εξής: δείγματα μάρτυρα φορτίζονται με γνωστή συγκέντρωση ζιζανιοκτόνου και ακολουθεί η προαναφερθείσα μέθοδος εκχύλισης και ανάλυσης.

Αν η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου όπως υπολογίζεται από την ανάλυση είναι μεταξύ 75 και 110% της συγκέντρωσης με την οποία φορτίστηκε το δείγμα, η ανάκτηση θεωρείται αποδεκτή και τα αποτελέσματα αξιόπιστα (Greve, 1984).

3.12. Αποδόμηση

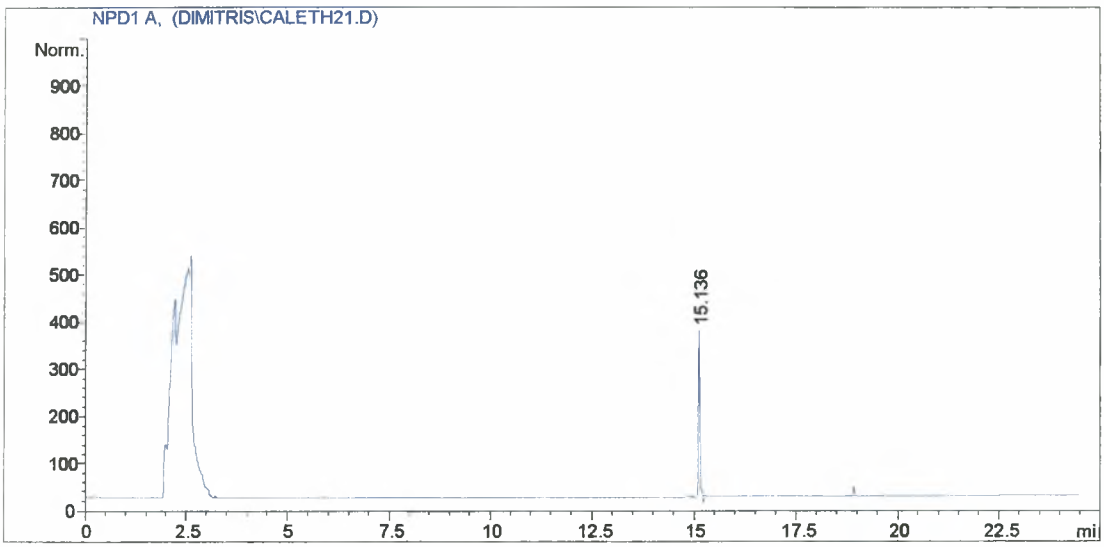
Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων που βρέθηκαν στα δείγματα εδάφους και φύλλων χρησιμοποιήθηκαν για τη δημιουργία των διαγραμμάτων αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων. Σε αυτά παρουσιάζεται η παραμένουσα ποσότητα του ζιζανιοκτόνου εκφρασμένη σε mg/kg σε σχέση με τις μέρες από την εφαρμογή (ΜΑΕ).

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

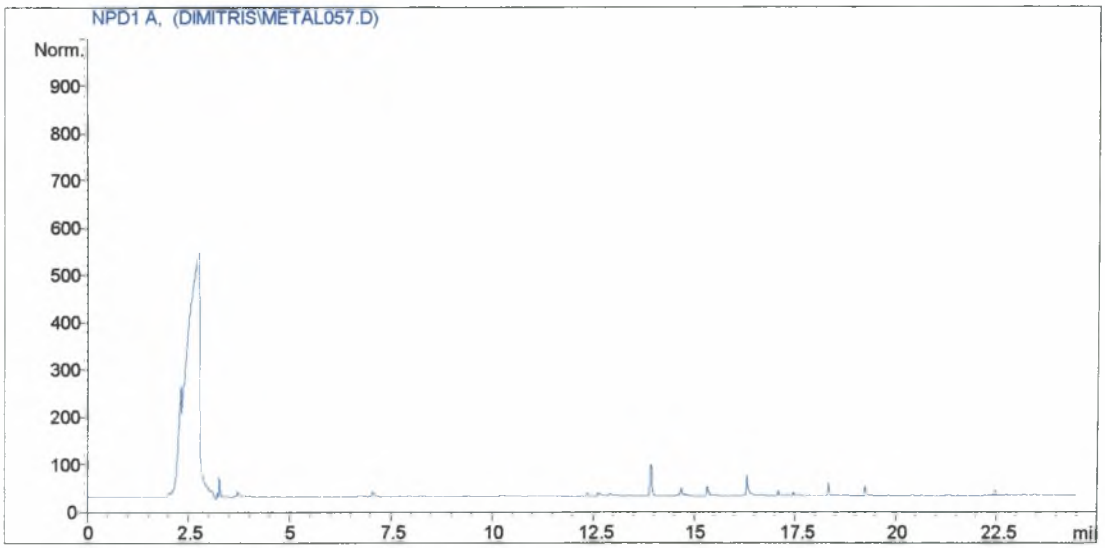
4.1. Αποτελέσματα

4.1.1. Μέτρηση υπολειμμάτων στο έδαφος

Στα Σχήματα 4 και 5 δίδονται τα χρωματογραφήματα ενός προτύπου διαλύματος ethalfluralin συγκέντρωσης 11 mg/L καθώς και ενός δείγματος μάρτυρα για το έδαφος. Ο χρόνος κατακράτησης για το ethalfluralin όπως διαπιστώνεται από το πρότυπο διάλυμα (Σχήμα 4) ήταν 15.14 min. Αντίστοιχη κορυφή στον ίδιο χρόνο για το δείγμα του μάρτυρα (Σχήμα 5) δεν εμφανίζεται. Αυτό επιβεβαιώνει την αξιοπιστία της ταυτοποίησης του ethalfluralin.

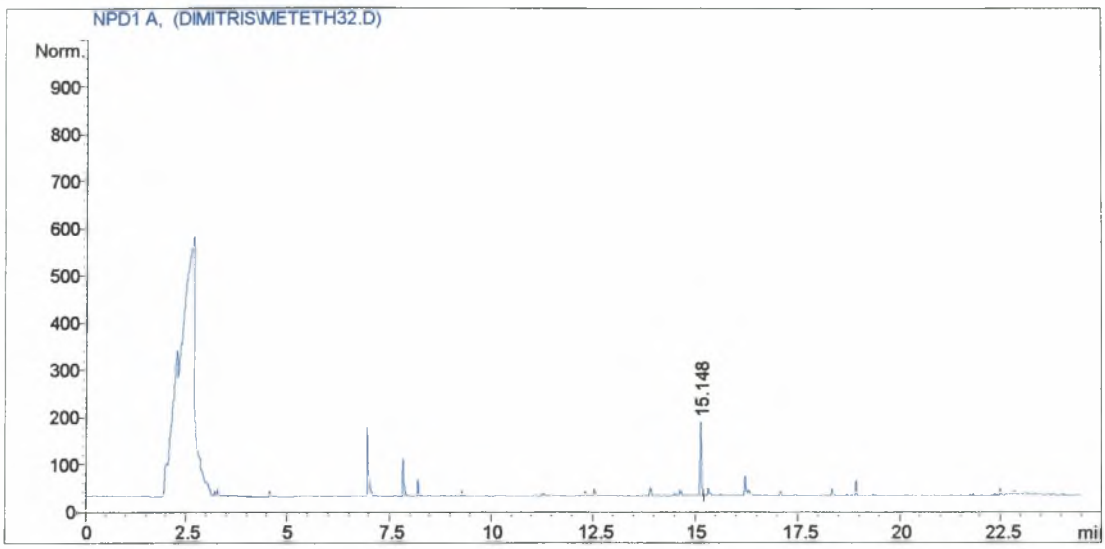


Σχήμα 4. Χρωματογράφημα προτύπου διαλύματος ethalfluralin συγκέντρωσης 11 mg/L



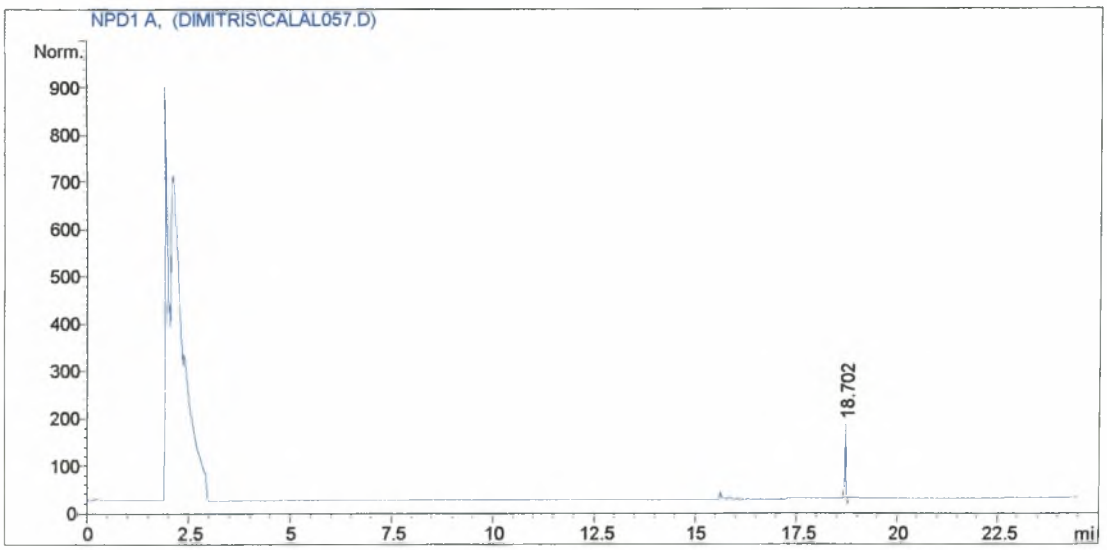
Σχήμα 5. Χρωματογράφημα δείγματος μάρτυρα για το έδαφος

Στο Σχήμα 6 δίδεται το χρωματογράφημα ενός δείγματος εδάφους στο οποίο είχε εφαρμοσθεί ethalfluralin. Η ταυτοποίηση του ζιζανιοκτόνου γίνεται από το χρόνο κατακράτησής του ο οποίος είναι ίδιος με το χρόνο κατακράτησης του προτύπου διαλύματος ethalfluralin που φαίνεται στο Σχήμα 4.



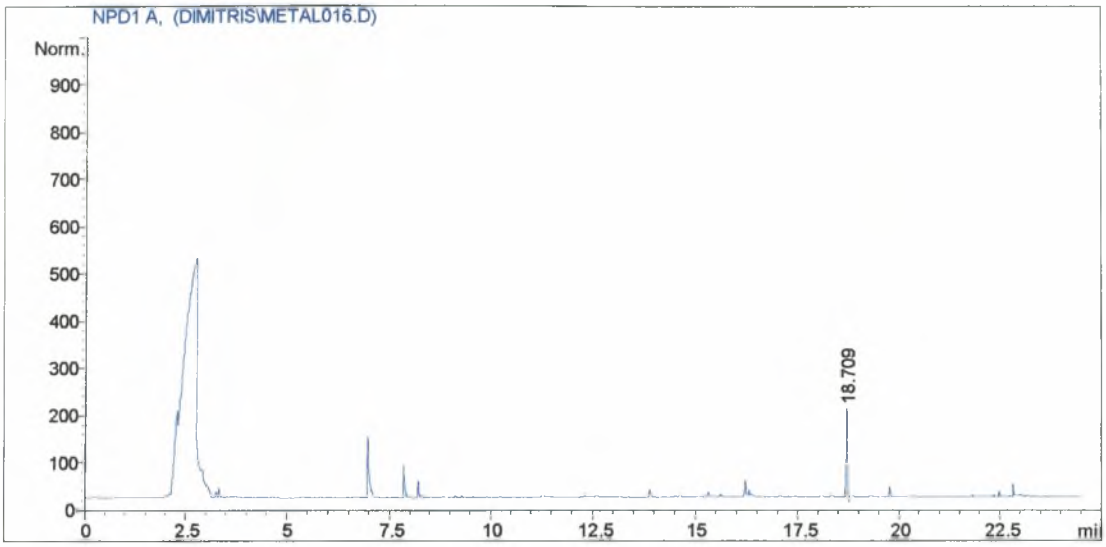
Σχήμα 6. Χρωματογράφημα δείγματος εδάφους στο οποίο είχε εφαρμοσθεί ethalfluralin

Στο Σχήμα 7 δίδεται το χρωματογράφημα ενός προτύπου διαλύματος alachlor συγκέντρωσης 20 mg/L. Ο χρόνος κατακράτησης για το alachlor όπως διαπιστώνεται από το πρότυπο διάλυμα (Σχήμα 7) ήταν 18,70 min. Αντίστοιχη κορυφή στον ίδιο χρόνο για το δείγμα του μάρτυρα (Σχήμα 5) δεν εμφανίζεται. Αυτό επιβεβαιώνει την αξιοπιστία της ταυτοποίησης του alachlor.



Σχήμα 7. Χρωματογράφημα ενός προτύπου διαλύματος alachlor συγκέντρωσης 20 mg/L

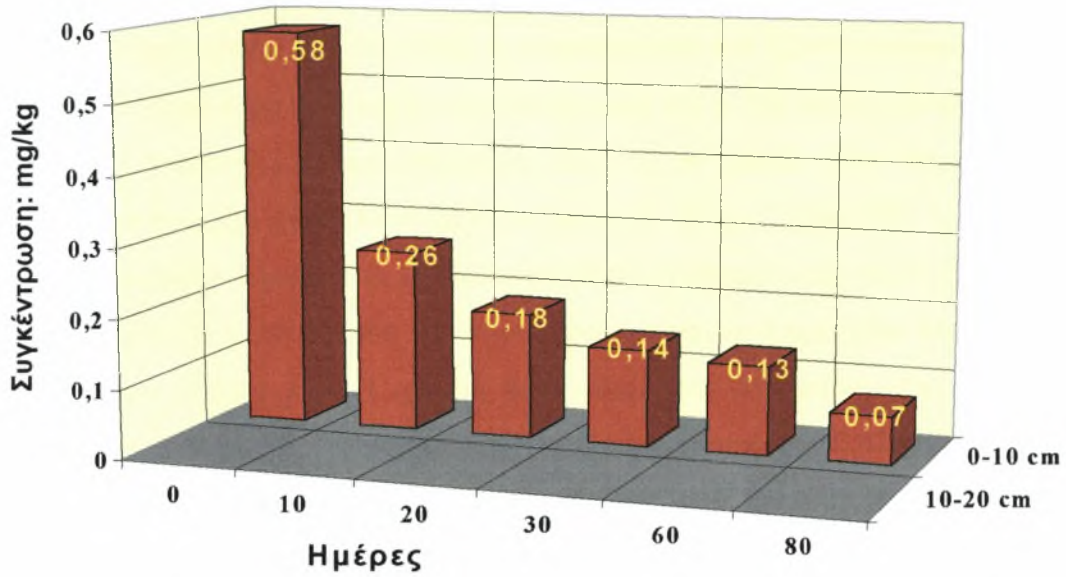
Στο Σχήμα 8 δίδεται το χρωματογράφημα ενός δείγματος εδάφους στο οποίο είχε εφαρμοσθεί alachlor. Η ταυτοποίηση του ζιζανιοκτόνου γίνεται από το χρόνο κατακράτησής του ο οποίος είναι ίδιος με το χρόνο κατακράτησης του προτύπου διαλύματος alachlor.



Σχήμα 8. Χρωματογράφημα δείγματος εδάφους στο οποίο είχε εφαρμοσθεί alachlor

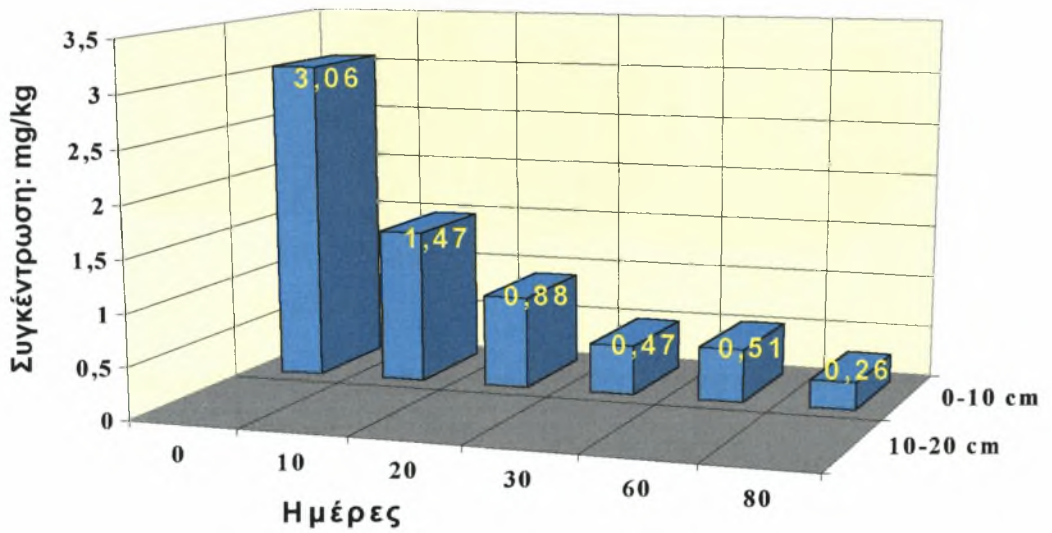
Στη συνέχεια, παρουσιάζεται πρώτα το δεύτερο πείραμα στο οποίο τα αποτελέσματα προσέγγισαν περισσότερο τα όσα αναφέρει η μέχρι σήμερα βιβλιογραφία, σχετικά με τη συμπεριφορά των δύο ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Ακολουθεί το πρώτο πείραμα όπου επισημαίνονται οι διαφορές σε σχέση με το δεύτερο, καθώς και μερικά πιθανά αίτια για αυτές.

Για το ethalfluralin στο επιφανειακό εδάφος βάθους 10 cm παρατηρείται μια συνεχής μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του σε σχέση με το χρόνο (Σχήμα 9). Οι τιμές των συγκεντρώσεων είναι ο μέσος όρος από τρεις επαναλήψεις. Τις πρώτες δέκα μέρες από την εφαρμογή, η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου έπεσε στο μισό (0,26 mg/kg) της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή (0 ΜΑΕ). Συνεπώς η ημιζωή του ethalfluralin ήταν 10 ημέρες. Από τις είκοσι ημέρες και έπειτα η μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων σε σχέση με το χρόνο συνεχίζεται αλλά με βραδύτερο ρυθμό. Στο τέλος της καλλιέργειας (80 ΜΑΕ), η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου σε βάθος εδάφους 0-10 cm ήταν 0,07 mg/kg που αντιστοιχεί στο 12% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή. Δεν παρατηρήθηκε μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου σε βάθος 10-20 cm (Σχήμα 9).



Σχήμα 9. Μεταβολή των υπολειμμάτων του ethalfluralin στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο στο 2° πείραμα.

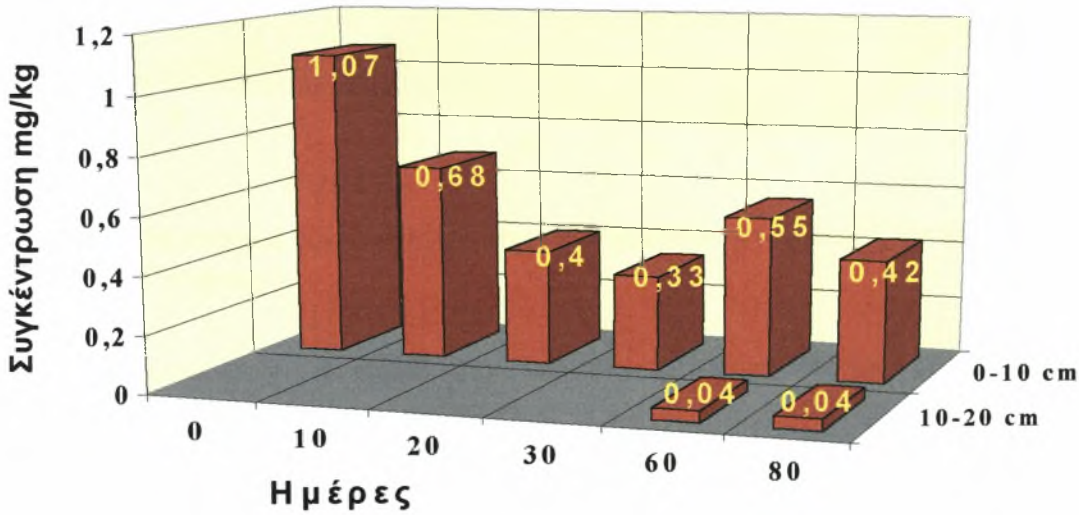
Μια συνεχή μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων σε σχέση με το χρόνο, παρατηρήθηκε επίσης και για το alachlor στο επιφανειακό έδαφος βάθους 10 cm (Σχήμα 10). Η συγκέντρωση των υπολειμμάτων τις πρώτες δέκα μέρες από την εφαρμογή μειώθηκε στο μισό της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή, συνεπώς και για το alachlor η ημιζωή ήταν 10 ημέρες.



Σχήμα 10. Μεταβολή των υπολειμμάτων του alachlor στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο στο 2° πείραμα.

Μετά τις 30 ΜΑΕ η μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων συνεχίζεται αλλά με βραδύτερο ρυθμό. Στις 80 ΜΑΕ η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου σε βάθος εδάφους 0-10 cm ήταν 0,26 mg/kg που αντιστοιχεί στο 8,5% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή. Και για το alachlor δεν παρατηρήθηκε μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου σε βάθος εδάφους 10-20 cm (Σχήμα 10).

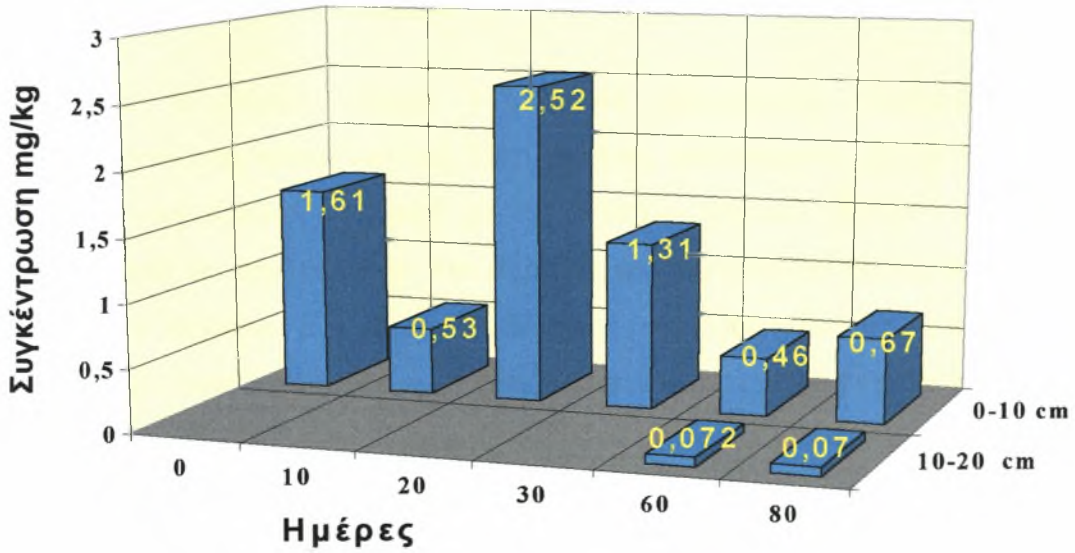
Στο πρώτο πείραμα στο επιφανειακό έδαφος βάθους10 cm, για το ethalfluralin η γενική τάση ήταν μία μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων του σε σχέση με το χρόνο (Σχήμα 11). Η ημιζωή ήταν γύρω στις 55 ημέρες. Στο τέλος της καλλιέργειας (80 ΜΑΕ) η συγκέντρωση των υπολειμμάτων ήταν 0,42 mg/kg, δηλαδή στο 39% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή. Σε αντίθεση με το δεύτερο πείραμα, στο πρώτο παρατηρήθηκε μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου σε βάθος. Στις 60 και 80 ΜΑΕ στο τέλος της καλλιέργειας, η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου σε βάθος εδάφους 10-20 cm ήταν 0.04 mg/kg που αντιστοιχεί στο 3,7% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή.



Σχήμα 11. Μεταβολή των υπολειμμάτων του ethalfluralin στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο στο 1° πείραμα.

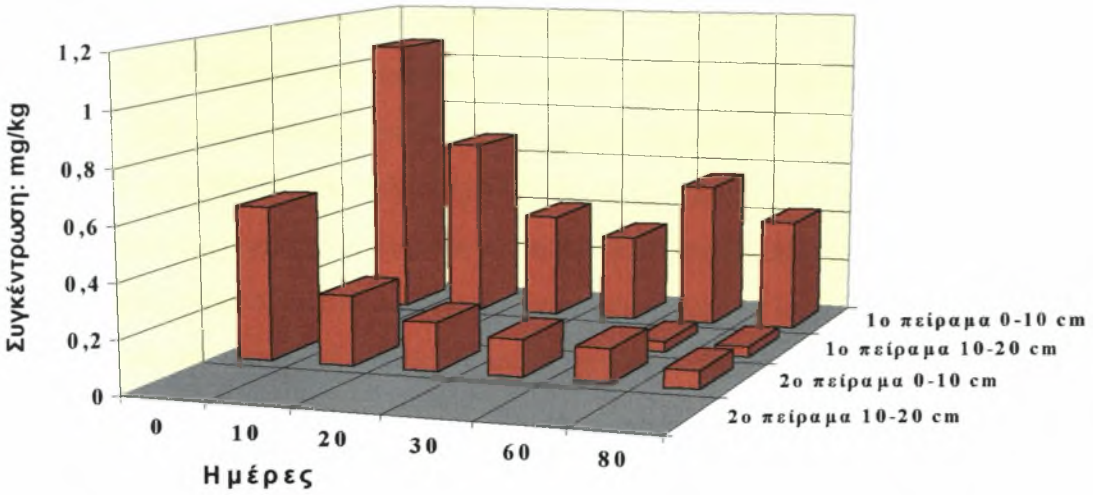
Γενικά, η μεταβολή των υπολειμμάτων του ethalfluralin στο δεύτερο πείραμα ήταν παρόμοια με εκείνη στο πρώτο, δηλαδή συνεχή μείωση με το χρόνο εκτός από τις 60 και 80 ΜΑΕ στο πρώτο πείραμα όπου μετρήθηκαν υψηλότερα υπολείμματα σε σχέση με τις προηγούμενες δύο δειγματοληψίες. Η συμπεριφορά του alachlor στο

πρώτο πείραμα ήταν διαφορετική από ότι στο δεύτερο και μη αναμενόμενη (Σχήμα 12). Η ημιζωή ήταν γύρω στις 35 ημέρες. Η μεταβολή των υπολειμμάτων του alachlor δεν ακολούθησε μία σταθερή τάση όπως παρατηρήθηκε στο πρώτο πείραμα. Στο τέλος της καλλιέργειας (80 ΜΑΕ) το ποσοστό των υπολειμμάτων στο επιφανειακό έδαφος βάθους 10 cm ήταν 0,67 mg/kg ή 41% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή. Παρατηρήθηκε μετακίνηση σε βάθος εδάφους 10-20 cm και στο τέλος της καλλιέργειας η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου σε βάθος 10-20 cm ήταν 0,07 mg/kg ή 3,7% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή.



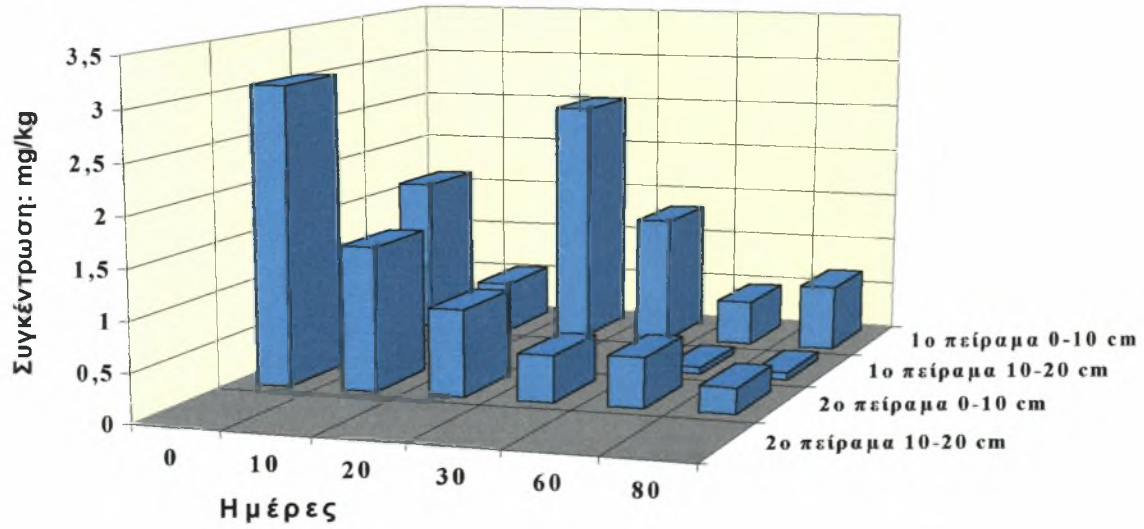
Σχήμα 12. Μεταβολή των υπολειμμάτων του alachlor στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο στο 1^{ο} πείραμα.

Όπως συμβαίνει σε πολλά πειράματα που επαναλαμβάνονται σε διαφορετικές περιοχές και χρονικές περιόδους, έτσι και εδώ παρατηρήθηκε διαφορετική συμπεριφορά του ίδιου ζιζανιοκτόνου στα δύο πειράματα. Για το ethalfluralin, ο ρυθμός αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου στο πρώτο πείραμα ήταν βραδύτερος σε σχέση με το δεύτερο (Σχήμα 13). Στο πρώτο πείραμα είχαμε μεγαλύτερη ημιζωή, μεγαλύτερη συγκέντρωση υπολειμμάτων στο τέλος της καλλιέργειας (80 ΜΑΕ) καθώς και μετακίνηση σε βάθος εδάφους 10-20 cm η οποία δεν παρατηρήθηκε στο δεύτερο πείραμα.



Σχήμα 13. Μεταβολή των υπολειμμάτων του ethalfluralin στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο στο 1° και 2° πείραμα.

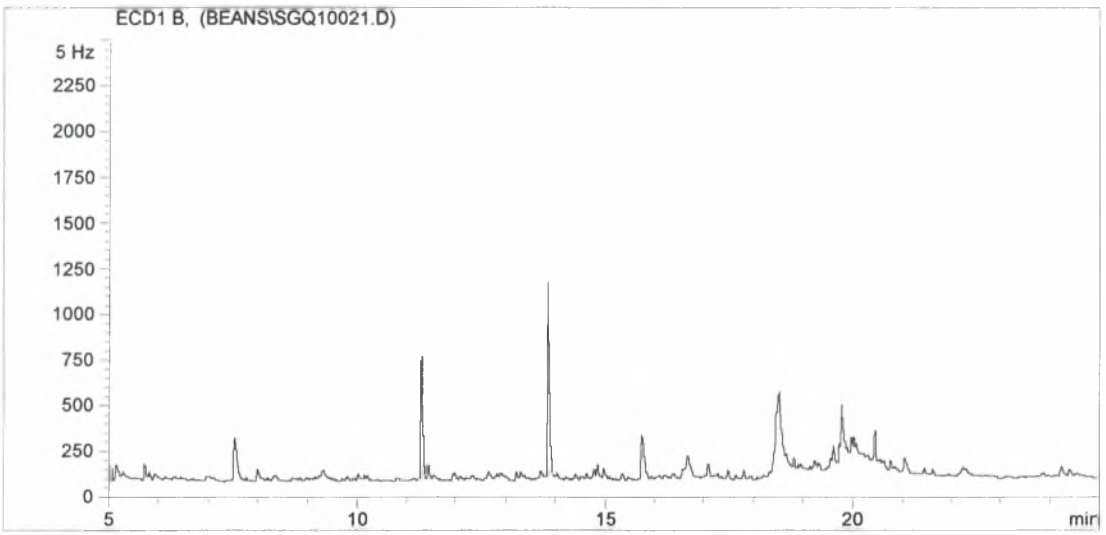
Για το alachlor (Σχήμα 14), η μη αναμενόμενη συμπεριφορά του ζιζανιοκτόνου στο πρώτο πείραμα θέτει πολλούς περιορισμούς και καθιστά πολύ δύσκολη οποιαδήποτε σύγκριση με το δεύτερο πείραμα. Κρίνοντας από τη συγκέντρωση των υπολειμμάτων στο τέλος της καλλιέργειας (80 ΜΑΕ), φαίνεται ότι στο πρώτο πείραμα ο ρυθμός αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου ήταν σχετικά βραδύτερος. Όπως συνέβη και με το ethalfluralin, έτσι και για το alachlor μετακίνηση σε βάθος εδάφους 10-20 cm παρατηρήθηκε μόνο στο πρώτο πείραμα.



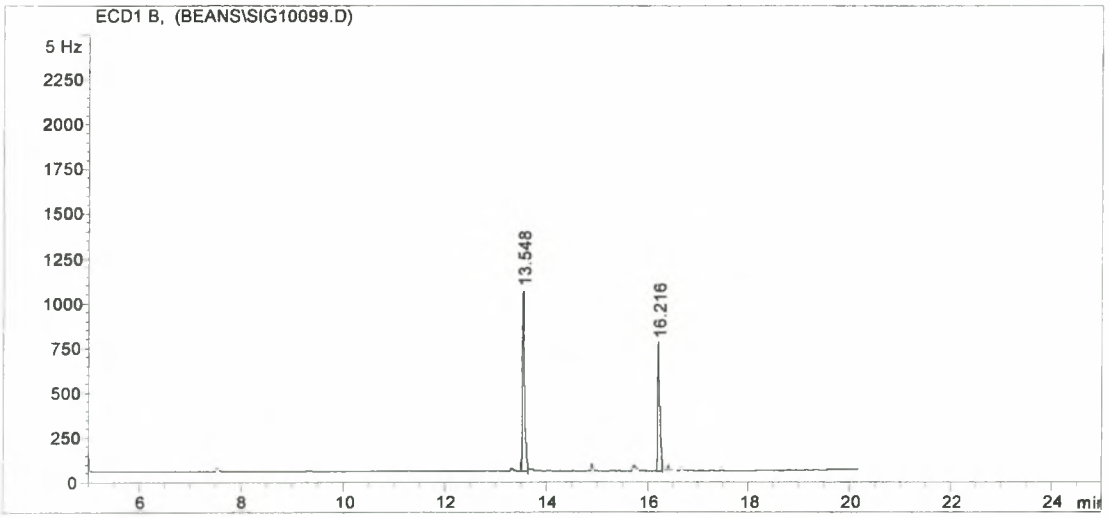
Σχήμα 14. Μεταβολή των υπολειμμάτων του alachlor στο έδαφος σε σχέση με το χρόνο στο 1° και 2° πείραμα.

4.1.2. Μέτρηση υπολειμμάτων στα φύλλα

Στο Σχήμα 15 φαίνεται το χρωματογράφημα ενός δείγματος μάρτυρα για τα φύλλα. Στο Σχήμα 16 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα ενός προτύπου διαλύματος alachlor και ethalfluralin συγκέντρωσης 0,14 μg/ml και 0,07 μg/ml, αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις αυτές αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις alachlor και ethalfluralin 0,1 και 0.05 mg/kg χλωρού ιστού αντίστοιχα, τα οποία είναι και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων των δύο ζιζανιοκτόνων στο φασόλι.



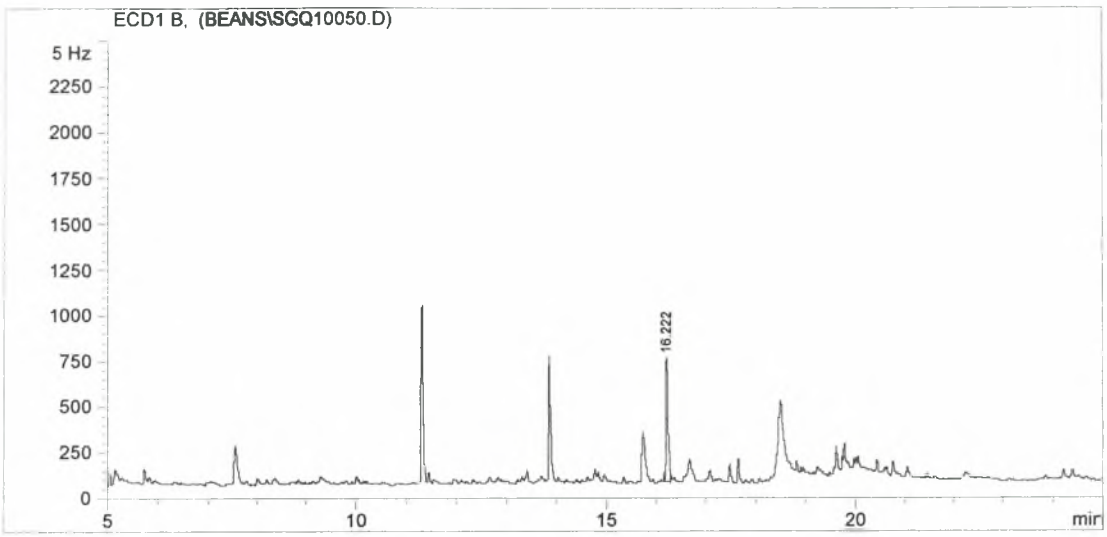
Σχήμα 15. Χρωματογράφημα δείγματος μάρτυρα για τα φύλλα



Σχήμα 16. Χρωματογράφημα προτύπου διαλύματος alachlor και ethalfluralin συγκέντρωσης 0,14 μg/ml και 0,07 μg/ml αντίστοιχα, που αντιστοιχεί σε συγκεντρώσεις 0,1 και 0.05 mg/kg χλωρού ιστού αντίστοιχα

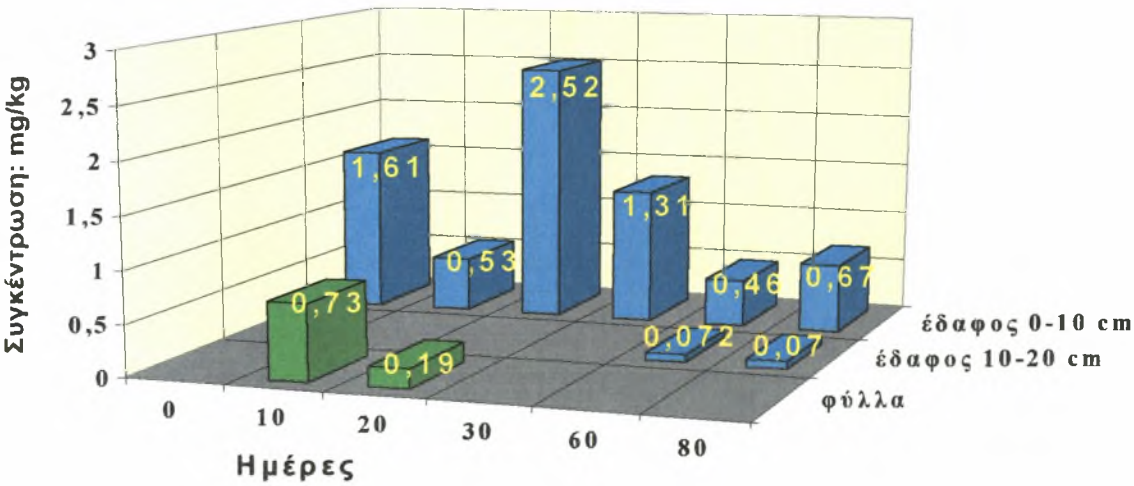
Από το Σχήμα 16 φαίνεται ότι οι χρόνοι κατακράτησης για το ethalfluralin και το alachlor ήταν 13,55 και 16,22 min αντίστοιχα. Αντίστοιχες κορυφές που θα

μπορούσαν να αλλοιώσουν τα αποτελέσματα δεν εμφανίζονται στο χρωματογράφημα του μάρτυρα (Σχήμα 15). Στο Σχήμα 17 φαίνεται η παρουσία υπολειμμάτων του alachlor σε δείγμα φύλλων που συλλέχθηκε στις 10 ΜΑΕ στο 1° πείραμα και αντστοιχούν σε συγκέντρωση 0,73 mg/kg χλωρού ιστού.



Σχήμα 17. Χρωματογράφημα δείγματος φύλλων στις 10 ΜΑΕ στο πρώτο πείραμα όπου βρέθηκαν υπολείμματα alachlor που αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 0,73 mg/kg χλωρού ιστού

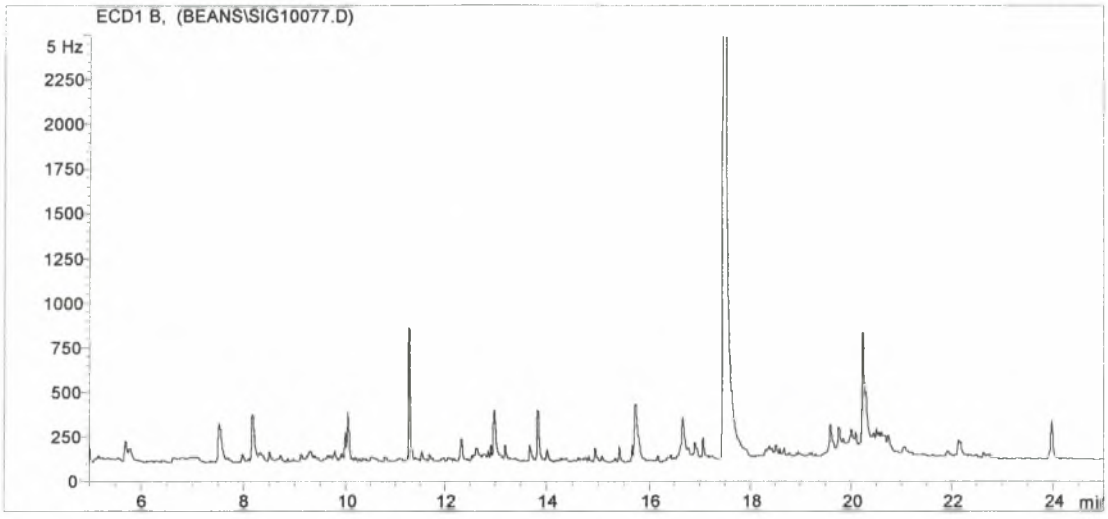
Υπολείμματα στα φύλλα βρέθηκαν μόνο για το alachlor στις δέκα και είκοσι μέρες από την εφαρμογή και τούτο μόνο στο πρώτο πείραμα (Σχήμα 18). Στο Σχήμα 18 φαίνονται γραφικά τα υπολείμματα του alachlor στα φύλλα και το έδαφος για το πρώτο πείραμα, ώστε να γίνει αντιληπτό το επίπεδο των υπολειμμάτων στους φυτικούς ιστούς για δεδομένη συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος.



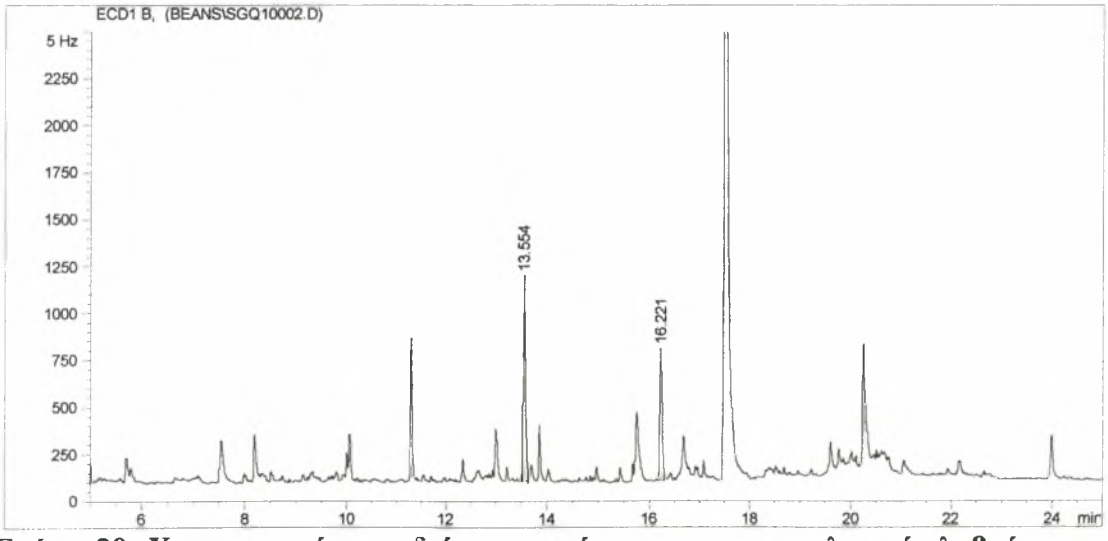
Σχήμα 18. Υπολείμματα alachlor στα φύλλα και το έδαφος στο 1° πείραμα

4.1.3. Μέτρηση υπολειμμάτων στους χλωρούς λοβούς φασολιού

Στο Σχήμα 19 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα ενός δείγματος μάρτυρα για τους χλωρούς λοβούς φασολιού. Στο Σχήμα 20 παρουσιάζεται το δείγμα μάρτυρα φορτισμένο με alachlor και ethalfluralin συγκέντρωσης 0,14 και 0,07 μg/ml, αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις αυτές αντιστοιχούν σε συγκεντρώσεις alachlor και ethalfluralin 0,1 και 0,05 mg/kg χλωρού ιστού αντίστοιχα, τα οποία είναι και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων του alachlor και ethalfluralin αντίστοιχα, στο φασόλι.



Σχήμα 19. Χρωματογράφημα δείγματος μάρτυρα για τους χλωρούς λοβούς



Σχήμα 20. Χρωματογράφημα δείγματος μάρτυρα για τους χλωρούς λοβούς που φορτίστηκε με alachlor και ethalfluralin συγκέντρωσης 0,14 και 0,07 μg/ml, αντίστοιχα

Οι χρόνοι κατακράτησης για το ethalfluralin και το alachlor ήταν 13,55 min και 16,22 min αντίστοιχα. Αντίστοιχες κορυφές που θα μπορούσαν να αλλοιώσουν τα

αποτελέσματα δεν εμφανίζονται στο χρωματογράφημα του μάρτυρα για τους χλωρούς λοβούς (Σχήμα 19). Αυτό επιβεβαιώνει την αξιοπιστία της ταυτοποίησης των δύο ζιζανιοκτόνων. Εντούτοις, υπολείμματα στους χλωρούς λοβούς δε μετρήθηκαν για κανένα από τα δύο ζιζανιοκτόνα ούτε στο πρώτο πείραμα, ούτε στο δεύτερο.

4.2. Συζήτηση

4.2.1. Συμπεριφορά στο έδαφος

Με εξαίρεση το alachlor για το πρώτο πείραμα, η συγκέντρωση των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος μειωνόταν συνεχώς σε σχέση με το χρόνο. Αυτό ήταν αναμενόμενο γιατί από τη στιγμή που ένα φυτοπροστατευτικό προϊόν εφαρμοσθεί στο έδαφος, διάφορες διεργασίες (βιολογική αποσύνθεση, χημική αποσύνθεση και φωτοαποσύνθεση) λαμβάνουν χώρα και έχουν ως αποτέλεσμα την αποδόμηση του. Άλλα πιθανά αίτια που μπορεί να ευθύνονται για τη μείωση της συγκέντρωσης των υπολειμμάτων στο έδαφος είναι η έκπλυση στα βαθύτερα στρώματα, η εξάτμιση, η πρόσληψη από τους οργανισμούς, η συγκράτηση από τη βλάστηση και στη συνέχεια απομάκρυνση με τη συγκομιδή καθώς και η επιφανειακή μετακίνηση με τη διάβρωση , τον άνεμο ή το νερό (Λόλας, 1999).

Σε οποιαδήποτε ερευνητική προσπάθεια, ένα πείραμα που δεν επαναλαμβάνεται στον τόπο και στο χρόνο δεν είναι ικανοποιητικά αξιόπιστο. Μελετώντας την τύχη ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, οι διαφορετικές εδαφοκλιματικές συνθήκες, τις περισσότερες φορές συνεπάγονται μεγάλες αποκλίσεις στη συμπεριφορά του. Για το ethalfluralin, στο πρώτο πείραμα (Σχήμα 11) η εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου έγινε τον Απρίλιο όπου οι μέσες θερμοκρασίες (Σχήμα 1) ήταν σημαντικά χαμηλότερες συγκριτικά με το δεύτερο πείραμα (Σχήμα 9) που ξεκίνησε τον Αύγουστο. Το ethalfluralin όπως όλες οι δινιτροανιλίνες είναι πολύ πτητικό ζιζανιοκτόνο. Παρά το ότι η δόση εφαρμογής ήταν η ίδια και για τα δύο πειράματα (1,33 kg δ.ο./ha), η συγκέντρωση των υπολειμμάτων στο έδαφος αμέσως μετά την εφαρμογή (0 ημέρες), ήταν σημαντικά χαμηλότερη στο δεύτερο πείραμα σε σχέση με το πρώτο. Μια πιθανή εξήγηση είναι ότι έλαβαν χώρα απώλειες λόγω πτητικότητας, αμέσως μετά την εφαρμογή και μέχρι τη στιγμή που έγινε η δειγματοληψία για τις 0 ημέρες. Οι απώλειες αυτές ήταν μεγαλύτερες στο δεύτερο πείραμα λόγω των υψηλότερων θερμοκρασιών.

Ο ρυθμός αποδόμησης του ethalfluralin στο δεύτερο πείραμα ήταν σαφώς ταχύτερος σε σχέση με το πρώτο. Οι πολύ υψηλές θερμοκρασίες, ιδιαίτερα του Αυγούστου (Σχήμα 1), μπορεί να ευθύνονται για αυτό. Ένα άλλο ενδεχόμενο είναι η μεγάλη διαφορά στο ποσοστό της οργανικής ουσίας του εδάφους (11,32% για το έδαφος στο πρώτο πείραμα, 1,44% για το έδαφος στο δεύτερο πείραμα). Η οργανική ουσία έχει την ιδιότητα να προσροφά τα μόρια των ζιζανιοκτόνων, «προστατεύοντάς

τα » από τις διεργασίες αποδόμησής τους. Έτσι είναι πιθανό και η οργανική ουσία να ευθύνεται για το μεγαλύτερο χρόνο παραμονής των υπολειμμάτων στο έδαφος στο πρώτο πείραμα. Ωστόσο, άλλοι ερευνητές (Sadeghi et al., 1997) αναφέρουν ότι η αύξηση του ποσοστού της οργανικής ουσίας του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα και άρα ταχύτερη αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων.

Για το ethalfluralin πέρα από το βραδύτερο ρυθμό αποδόμησης, στο πρώτο πείραμα παρατηρήθηκε μία μη αναμενόμενη υψηλότερη συγκέντρωση υπολειμμάτων στις 60 και 80 ΜΑΕ. Παρόμοια φαινόμενα δεν είναι σπάνια σε πειράματα αγρού και ίσως να οφείλονται σε κακή δειγματοληψία. Πιθανόν όμως, η αιτία να είναι διαφορετική. Γύρω στις 60 ΜΑΕ είναι η ημερομηνία συγκομιδής των πρώτων χλωρών λοβών φασολιού. Συνηθίζεται, λίγες μέρες νωρίτερα να γίνεται από τους παραγωγούς μια φωσφορική λίπανση ώστε να βοηθηθεί τόσο η ανθοφορία αλλά και η καρπόδεση. Τα φωσφωρικά ιόντα ίσως αντικατέστησαν κάποια ήδη προσροφημένα στα εδαφικά κολλοειδή μόρια του ζιζανιοκτόνου, τα οποία μετακινήθηκαν στο εδαφικό διάλυμα και είχαν ως αποτέλεσμα τις αυξημένες τιμές στη συγκέντρωση των υπολειμμάτων στις 60 και 80 ΜΑΕ.

Πέρα από τη μεγάλη τους πτητικότητα, οι περισσότερες δινιτροανιλίνες πρακτικά δεν εκπλύνονται στο έδαφος. Για το ethalfluralin, λαμβάνοντας υπόψη την ισχυρή δέσμευση του στο έδαφος αλλά και το υψηλό ποσοστό οργανικής ουσίας (11%) στο πρώτο πείραμα, θα αποκλείονταν εξαρχής κάθε ενδεχόμενο μετακίνησης σε βάθος. Παρόλα αυτά στο πρώτο πείραμα (Σχήμα 11) μετρήθηκαν υπολείμματα σε βάθος εδάφους 10-20 cm. Το πιθανότερο είναι ότι ήταν μεγάλο το βάθος ενσωμάτωσης. Το αρκετά υψηλό ποσοστό οργανικής ουσίας που δεσμεύει ισχυρά τα μόρια ενός ζιζανιοκτόνου καθώς επίσης και το γεγονός ότι όσο αυξάνει το βάθος ενσωμάτωσης τόσο βραδύτερη είναι η αποδόμηση ενός γεωργικού φαρμάκου, ίσως ευθύνονται για την παρουσία υπολειμμάτων στο βάθος 10-20 cm στις 60 και 80 ΜΑΕ.

Όσον αφορά το alachlor η μη αναμενόμενη συμπεριφορά του ζιζανιοκτόνου στο πρώτο πείραμα (Σχήμα 12) μπορεί να οφείλεται σε κακή εφαρμογή ή ακόμη και σε κακή δειγματοληψία. Όπως είδη αναφέρθηκε, στο πρώτο πείραμα λίγες ώρες μετά τον ψεκασμό ακολούθησε κατάκλιση για ελαφρά ενσωμάτωση του ζιζανιοκτόνου. Η κατάκλιση έγινε με διοχέτευση μεγάλης ποσότητας νερού με κατεύθυνση από τη μία

άκρη του πειραματικού τεμαχίου προς την άλλη. Εξαιτίας του νερού είναι πιθανό να είχαμε επιφανειακή απορροή του ζιζανιοκτόνου που οδήγησε σε ανομοιόμορφη κατανομή στο έδαφος. Σε μία τέτοια ανομοιόμορφη κατανομή του ζιζανιοκτόνου, παρά το ότι η δειγματοληψία ήταν τυχαία και έγινε σε πολλά σημεία του πειραματικού τεμαχίου, σε καμία περίπτωση δε μπορεί να θεωρηθεί αντιπροσωπευτική.

Κρίνοντας από το ποσοστό των υπολειμμάτων στο τέλος της καλλιέργειας (80 MAE), φαίνεται ότι στο πρώτο πείραμα ο ρυθμός αποδόμησης του alachlor ήταν βραδύτερος. Οι χαμηλότερες μέσες θερμοκρασίες συγκριτικά με το δεύτερο πείραμα πιθανώς ευθύνονται για το μεγαλύτερο χρόνο παραμονής του ζιζανιοκτόνου.

Στο πρώτο πείραμα παρατηρήθηκε μετακίνηση του alachlor στα 10-20 cm (Σχήμα 12). Ειδικά για το ζιζανιοκτόνο αυτό, έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις μετακίνησης στα βαθύτερα στρώματα ενώ έχει αναφερθεί και η παρουσία του στα υπόγεια νερά. Στη συγκεκριμένη περίπτωση όμως είχαμε το σκεύασμα της μικροκάψουλας. Η έκπλυση κατά συνέπεια δεν ήταν αναμενόμενη. Εντούτοις, οι Ritter et al. (1994) αναφέρουν ότι το alachlor μετακινήθηκε ταχύτατα προς τα υπόγεια νερά, όταν ακολούθησε σημαντική βροχόπτωση σε σύντομο χρονικό διάστημα από την εφαρμογή του. Η κατάκλιση που ακολούθησε την εφαρμογή στο πρώτο πείραμα ίσως να είχε ανάλογη επίδραση και να δικαιολογεί την παρουσία υπολειμμάτων alachlor σε βάθος 10-20 cm.

4.2.2. Παρουσία των δύο ζιζανιοκτόνων στο φυτό

Υπολείμματα στους χλωρούς λοβούς δε βρέθηκαν για κανένα ζιζανιοκτόνο ούτε στο πρώτο πείραμα, ούτε στο δεύτερο. Λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο χρονικό διάστημα που μεσολάβησε από την εφαρμογή τους μέχρι τη συγκομιδή, η μη παρουσία υπολειμμάτων ήταν πολύ πιθανή. Αυτό όμως έπρεπε και να επιβεβαιωθεί από τη στιγμή μάλιστα που και για τα δύο ζιζανιοκτόνα έχουν θεσπιστεί ανώτατα αποδεκτά όρια υπολειμμάτων στο φασόλι στα επίπεδα 0,1 και 0,05 mg / kg για το alachlor και το ethalfluralin, αντίστοιχα.

Από τις αναλύσεις στα φύλλα επιδιώχθηκε η μελέτη της κατανομής των δύο ζιζανιοκτόνων μέσα στους φυτικούς ιστούς, ιδιαίτερα στο χρονικό διάστημα που ακολουθεί την εφαρμογή. Αυτό διότι η συγκομιδή των πρώτων χλωρών λοβών γίνεται περίπου δύο μήνες μετά την εφαρμογή, διάστημα ικανό για πιθανό

μεταβολισμό των δύο ζιζανιοκτόνων. Υπολείμματα βρέθηκαν μόνο για το alachlor στο πρώτο πείραμα στις δέκα και είκοσι μέρες από την εφαρμογή. Όμως στο συγκεκριμένο πείραμα η μη αναμενόμενη συμπεριφορά του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος αλλά και η μη εύρεση υπολειμμάτων του alachlor στα φύλλα στο δεύτερο πείραμα δεν αφήνει περιθώρια για γενικεύσεις και εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων. Θα πρέπει επίσης να τονισθεί ότι η εφαρμογή του alachlor στο πρώτο πείραμα έγινε με κατευθυνόμενο ψεκασμό μετά τη μεταφύτευση των φυταρίων, ενώ στο δεύτερο πείραμα το alachlor εφαρμόσθηκε πριν τη μεταφύτευση. Είναι πιθανό, στο πρώτο πείραμα παρά τον κατευθυνόμενο ψεκασμό κάποια ποσότητα του ζιζανιοκτόνου να έπεσε και πάνω στα φύλλα. Σε αυτή την περίπτωση τα υπολείμματα του alachlor που μετρήθηκαν στα φύλλα στις 10 και 20 ΜΑΕ, προέρχονται από την απ' ευθείας εφαρμογή του στο φύλλωμα και όχι από απορόφηση του ζιζανιοκτόνου μέσω του ριζικού συστήματος. Όσο για το ethalfluralin, δε βρέθηκαν υπολείμματα στα φύλλα σε κανένα από τα δύο πειράματα. Το ζιζανιοκτόνο φαίνεται ότι μεταβολίζεται πολύ γρήγορα μέσα στο φυτό, πιθανότατα σε υδατοδιαλυτούς μεταβολίτες σύμφωνα και με τη βιβλιογραφία (Vandeventer et al., 1986).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η συγκέντρωση των υπολειμμάτων στο έδαφος και για τα δύο ζιζανιοκτόνα μειώνονταν συνεχώς σε σχέση με το χρόνο εκτός από την περίπτωση του alachlor στο 1° πείραμα. Για αυτή τη μη αναμενόμενη συμπεριφορά του ζιζανιοκτόνου, η κατάκλιση λίγο μετά την εφαρμογή ήταν το πιθανότερο αίτιο.

Η ημιζωή για το alachlor ήταν 10 και 35 ημέρες για το δεύτερο και το πρώτο πείραμα, αντίστοιχα. Για το ethalfluralin η ημιζωή ήταν 10 ημέρες για το δεύτερο πείραμα και 55 ημέρες για το πρώτο. Και για τα δύο ζιζανιοκτόνα η ημιζωή κυμάνθηκε μέσα στα όρια που αναφέρει η μέχρι τώρα βιβλιογραφία. Ο ρυθμός αποδόμησης των ζιζανιοκτόνων ποικίλει ανάλογα με τις εδαφοκλιματικές συνθήκες.

Στο τέλος της καλλιέργειας (80 ΜΑΕ) σε βάθος εδάφους 0-10 cm το ποσοστό υπολειμμάτων για το alachlor ήταν 8,5% και 41% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή για το δεύτερο και το πρώτο πείραμα, αντίστοιχα. Το 8,5% σε απόλυτη τιμή ήταν 0,26 mg/kg. Δεδομένου ότι πριν τη μετάβαση στην επόμενη καλλιέργεια ακολουθεί κάποιο όργωμα που συντελεί στην επιτάχυνση της περαιτέρω αποδόμησης του ζιζανιοκτόνου, στο δεύτερο πείραμα δε θα πρέπει να αναμένουμε προβλήματα στις καλλιέργειες που θα ακολουθήσουν. Στο πρώτο πείραμα, τα 0,67 mg/kg που μετρήθηκαν στο τέλος της καλλιέργειας είναι πιθανό να ζημιώσουν τυχόν ευαίσθητες καλλιέργειες που θα ακολουθήσουν.

Για το ethalfluralin το ποσοστό υπολειμμάτων ήταν 12% και 39% της συγκέντρωσης που μετρήθηκε αμέσως μετά την εφαρμογή για το δεύτερο και το πρώτο πείραμα, αντίστοιχα. Στο πρώτο πείραμα τα 0,42 mg/kg στις 80 ΜΑΕ, είναι πολύ πιθανό να ζημιώσουν ευαίσθητες καλλιέργειες που θα ακολουθήσουν. Αντίθετα τα 0,07 mg/kg στο τέλος της καλλιέργειας για το δεύτερο πείραμα εγκυμονούν σαφώς μικρότερους κινδύνους.

Στο πρώτο πείραμα οι χαμηλότερες μέσες θερμοκρασίες συγκριτικά με το δεύτερο πείραμα πιθανώς ευθύνονται και εξηγούν το μεγαλύτερο χρόνο παραμονής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος και το βραδύτερο ρυθμό μεταβολής των υπολειμμάτων.

Παρά το ότι δεν ήταν αναμενόμενο, στο πρώτο πείραμα βρέθηκαν υπολείμματα σε βάθος 10-20 cm και για τα δύο ζιζανιοκτόνα. Αυτό για το ethalfluralin πιθανόν οφείλεται στο μεγαλύτερο από το επιθυμητό βάθος

ενσωμάτωσης. Για το alachlor, ίσως ευθύνεται η κατάκλιση που ακολούθησε την εφαρμογή.

Δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα στους χλωρούς λοβούς για κανένα ζιζανιοκτόνο. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στους γρήγορους ρυθμούς αποδόμησης των δύο ζιζανιοκτόνων μέσα στο φυτό καθώς και στο σχετικά μεγάλο χρονικό διάστημα από την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων μέχρι τη συγκομιδή.

Στα φύλλα βρέθηκαν υπολείμματα μόνο για το alachlor στο πρώτο πείραμα. Όμως η περιορισμένη αξιοπιστία του εν λόγω πειράματος, το ενδεχόμενο να είχαμε απ' ευθείας εφαρμογή στα φύλλα, αλλά και η μη παρουσία υπολειμμάτων στο δεύτερο πείραμα δεν επιτρέπουν γενικεύσεις για αυτή τη συμπεριφορά του ζιζανιοκτόνου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Albanis, T. A., D. G. Hella, T. M. Sakellarides, and I. K. Konstantinou. 1998. Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography. **J. of Chrom. A 823:59-71**.
2. Albanis, T. A., T. G. Danis, and D. G. Hella. 1995. Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers (Amvrakikos Gulf, N. W. Greece). **The Science of The Total Environment 171:85-93**.
3. Albanis, T. A., T. G. Danis, and M. K. Kourgia. 1994. Transportation of pesticides in estuaries of Axios, Loudias and Aliakmon rivers (Thermaikos Gulf) Greece. **The Science of The Total Environment 156:11-22**.
4. Ashton, F. M., and T. J. Monaco. 1991. **Weed Science. Principles and Practices, 3rd ed. John Wiley & Sons, Inc. New York. 466 p**.
5. Ballard, J. L., and P. W. Santelman. 1973. Influence of selected soil properties on alachlor activity. **Proc. South. Weed Sci. Soc. 26:385-388**.
6. Banks, P. A., and E. L. Robinson.1986. Soil reception and activity of acetoloachlor, alachlor and metolachlor as affected by wheat (*Triticum aestivum*) straw and irrigation. **Weed Sci. 34:607-611**.
7. Bardsley, C. E., K. E. Savage, and J. C. Walker. 1968. Trifluralin behavior in soil. II. Volatilization as influenced by concentration, time, soil moisture content and placement. **Agron. J. 60:89-92**.
8. Beestman, G. B., and J. M. Deming. 1974. Dissipation of acetanilide herbicides from soils. **Agron. J. 66:308-311**.
9. Bosetto, M., P.Arfaioli, and P. Fussi. 1993. Interactions of alachlor with homoionic montomorillonites. **Soil Sci. 155 (2): 105-113**.
10. Buhler, D. B., G. W. Randall, W. C. Koskinen, and D. L. Wyse. 1993. Atrazine and alachlor losses from subsurface tile drainage of a clay loam soil. **J. Environ. Qual. 22:583-588**.
11. Buhler, D. B., W. C. Koskinen, M. M. Shreiber, and J. Gan. 1994. Dissipation of alachlor, metolachlor and atrazine from starch-encapsulated formulations in a sandy loam soil. **Weed Sci. 42:411-417**.

12. Chesters, G., G. V. Simsiman, J. Levy, B. J. Alhajjar, R. N. Fathulla, and J. M. Harkin. 1989. Environmental fate of alachlor and metolachlor. **Rev. Environ. Contam. Toxicol. 110:1-74**.

13. Clay, S. A.,K. Brix-Davis, D. E. Clay, K. A. Scholes, and T. E. Shumacher. 1997. Agrichemical management, movement and maize yield: Ridge-till vs. chisel-plow systems. **Soil Tillage Res.(in press.)**.

14. Clay, S. A., and W. C. Koskinen. 1990. Characterization of alachlor and atrazine desorption from soils. **Weed Sci. 38:74-80**.

15. Cohen, J. Z., E. Eiden, and M. N. Lorber. 1986. Monitoring groundwater for pesticides. p. 297-325. *In* W. Y. Garner et al. (ed.) Evaluation of pesticides in groundwater. **ASC Symp. Ser. 315. Am. Soc. Chem., Washington, DC**.

16. Deasy, P. B. 1984. Microencapsulation and Related Drug Processes. **New York: Marcel-Dekker, 361 p**.

17. Douglas, J. T., M. J. Goss, and D. Hill. 1980. Measurements of pore characteristics in a clay soil under ploughing and direct drilling, including use of a radioactive tracer (^{144}Ce) technique. **Soil and Tillage Res. 1:11-18**.

18. E. C. Council Directive relating to the quality of water intended for human consumption (1980/778/EEC). **Off J. Eur. Commun. No L 229/11-29**.

19. Eshel, Y. 1969. Phytotoxicity, leachability and site of uptake of 2-chloro-2′,6′-diethyl-N-(methoxymethyl) acetanilide. **Weed Sci. 17:441-444**.

20. Fleming, G. F., L. M. Wax, F. W. Simmons, and A. S. Felsot.1992. Movement of alachlor and metribuzin from contolled released formulations in a sandy soil. **Weed Sci. 40:606-613**.

21. Glotfelty, D. E., M. M. Leech, J. Jersey, and A. W. Taylor. 1989. Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene. **J. Agric. Food Chem. 37:546-551**.

22. 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**.

23. Greve, P. A. 1984. In **Pesticide Residue Analysis**. A. Ambrus & R. Greenhalg (Eds), WHO, Copenhagen, and FAO, Rome, **pp 281-303**.

24. Guo, L., and R. J. Wagenet.1999. Evaluation of alachlor degradation under transport conditions. **Soil Sci. Soc. Am. J. 63:443-449**.

25. Guo, L., T. J. Bicki, A. S. Felsot, and T. D. Hinesly.1993. Sorption and movement of alachlor in soil modified by carbon-rich wastes. **J. Environ. Qual. 22:186-194**.

26. Harris, C. I., E. A. Woolson, and B. E. Hummer. 1969. Dissipation of herbicides at three soil depths. **Weed Sci. 17:27-31**.

27. Harvey, R G.1987. Herbicide dissipation from soils with different herbicide use histories. **Weed Sci. 35:583-589**.

28. Helling, C. S., W. Zhuang, T. J. Gish, C. B. Coffman, A. R. Isensee, P. C. Kearney, D. R. Hoagland, and M. D. Woodward. 1988. Persistence and leaching of atrazine, alachlor and cyanazine under no-tillage practices. **Chemosphere 17(1):175-187**.

29. Holden, L., and J. A. Graham. 1992. Results of the National Alachlor Well Water Survey. **Environmental Science and Technology 26:935-943**.

30. Huang, Q. L., and J. F. Ahrens. 1991. Residues of alachlor in soil after application of controlled release and conventional formulations. **Bull. Environ. Contam. Toxicol. 47:362-367.**

31. Internet: **http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/herb-growthreg/dalapon-.../ herb -prof-ethalfluralin. htm)**.

32. Isensee, A. R., C. S. Helling, T. J. Gish, P. C. Kearney, C. B. Coffman, and W. Zhuang. 1988. Groundwater residues of atrazine, alachlor and cyanazine under no tillage practices. **Chemosphere 17: 165-174.**

33. Jones, Jr., R. E., P. A. Banks, and D. E. Radcliffe. 1990. Alachlor and metribuzin movement and dissipation in a soil profile as influenced by soil surface condition. **Weed Sci. 38:589-597**.

34. Koskinen, W. C., and C. G. Mc Whorter. 1986. Weed control in conservation tillage. **J. Soil Water Conserv. 41: 365-370**.

35. Lasso, Herbicide by Monsanto. **Technical Buletin. Monsanto Europe S.A. Agricultural Department**.

36. Λέντζα-Ρίζου, Χ. 1987. Ανώτατα αποδεκτά όρια υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε γεωργικά προϊόντα.

37. Λόλας, Π. Χ. 1999. **Ζιζανιολογία-Πανεπιστημιακές Σημειώσεις**. Τμήμα Γεωπονίας. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

38. Macomber, C., R. J. Bushway, L.B. Perkins, D. Baker, T. S. Fan, and B. S. Ferguson. 1992. Determination of the ethansulfonate metabolite of alachlor in water by high-performance liquid chromatography. **J. Agric. Food Chem. 40:1450-1452**.

39. Marrs, G. J., and H. B. Scher. 1990. Development of microencapsulation. ***In.* R. M. Wilkins, ed. Controlled Delivery of Crop-Protection Agents. London: Taylor and Francis, pp. 65-89**.

40. Marrs, G. J., and D. Seaman. 1978. Practical consideration in the control of bioavailability. **Pestic. Sci. 9:402-410**.

41. Mc Farlaine, N. R., and J. B. Pedley. 1978. Some fundamental considerations of controlled release. **Pestic. Sci. 9:411-424.**

42. Ministry of Pablic Health, Welfare and Sport (1996). Analytical Methods for Pesticide Residues in Foodstuffs, **6th Ed., P. Van Zoonen (Ed.) Bilthoven, The Nederlands, Part I, p. 4**.

43. Mueller, T. C., D. R. Shaw, and W. W. Witt. 1999. Relative dissipation of acetolachlor, alachlor, metolachlor and SAN 582 from three surface soils. **Weed Tech. 13:341-346**.

44. Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, Ε. 1998. Ρύπανση υπογείων και επιφανειακών νερών από φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Εξελίξεις σε Ελλάδα και Ευρώπη. **Πρακτικά 2ης Πανελλήνιας Συνάντησης Φυτοπροστασίας, Λάρισα 5-7 Μαϊου 1998, σελ. 153-168**.

45. Parochetti, J. V. 1973. Soil organic matter effect on activity of acetanilides, CDAA and atrazine. **Weed Sci. 21:157-159**.

46. Parochetti, J. V. 1978. Photodecomposition, volatility and leaching of atrazine, simazine, alachlor and metolachlor from soil and plant material. Abstr. **Weed Sci. Soc. Am., No. 17**.

47. Πατακιούτας, Γ., και Αλμπάνης, Τ. 1999. Επιφανειακή απώλεια των φυτοφαρμάκων alachlor, metolachlor και EPTC σε πειραματικές καλλιέργειες αραβοσίτου. **Πρακτικά 11ου Επιστημονικού Συνεδρίου ΕΖΕ, Βόλος 2-3 Δεκεμβρίου 1999, σελ. 43**.

48. Patruno, A., L. Cavazza, P. Catizone, P. Flori, G. Vitali, and A. Vicari. 1990. Use of microencapsulated herbicides. **Inf. Agrar. 17:47-50**.

49. Peter, C. J., and J. B. Weber.1985. Adsorption, mobility and efficacy of alachlor as influenced by soil properties. **Weed Sci. 33:874-881**.

50. Petersen, B. B., P. J. Shea, and G. A. Wicks.1988. Acetanilide activity and dissipation as influenced by formulation and wheat stubble. **Weed Sci. 36:243-249**.

51. Pignatello, J. J., and L. Q. Huang. 1991. Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. **J. Environ. Qual. 20: 222-228**.

52. Potter, T. L., and T. L. Carpenter. 1995. Occurrence of alachlor environmental degradation products in groundwater. **Environ. Sci. Technol. 29: 1557-1563**.

53. Readman, J. W., T. A. Albanis, D. Barcelo, S. Galassi, J. Tronczynski, and G. P. Gabrielides. 1993. Herbicide contamination of mediterranean estuarine waters: results from a med pol pilot survey. **Marine Polution Bulletin 26:613-619**.

54. Ritter, W. F., R. W. Scarborough, and A. E. M. Chirnside. 1994. Contamination of groundwater by triazines, metolachlor and alachlor. **J. of Contaminant Hydrology 15:73-92**.

55. Sadeghi, A. M., and A. R. Isensee. 1997. Alachlor and cyanazine persistance in soil under different tillage and rainfall regimes. **Soil Sci. 162:430-438**.

56. Savage, K. E.1978.Persistence of several dinitroaniline herbicides as affected by soil moisture. **Weed Sci. 5:465-471**.

57. Savage, K. E., and W. L. Barrentine. 1969. Trifluralin persistance as affected by depth of soil incorporation. **Weed Sci. 17:349-352**.

58. Sharp, D. B. 1988. Alachlor. p. 301-333. *In* P. C. Kearney and K. D. Kaufman (ed.) Herbicide chemistry, degradation, and mode of action. **Vol. 3. Marcel Dekker, New York**.

59. Tiedje, J. M., and M. L. Hagedorn. 1975. Degradation of alachlor by a soil fungus, Chaetomium globosum. **J. Agric. Food Chem. 23:77-81**.

60. Tillotson, P. M., D. D. Fontaine, E. J. Martin, D. A. Laskowski, and G. J. Mc Rae.1995. Probabilistic groundwater exposure assessment using GRASP (Geographically based risk analysis system for pesticides). p. 225-239. ***In* M. L.**

Leng et al. (ed.) Agrochemical environmental fate: State of the art. CRC Press, Boca Raton, FL.

61. Tremwel, T. K. 1985. Fate of broadcast herbicides used with conservation tillage systems. **M. S. thesis. Iowa State University, Ames**.
62. U. S. Environmental Protection Agency (1987). **Health Advisory, Office of Drinking Water**.
63. Vandeventer, J. W. et al. 1986. Absorption, translocation, and metabolism of ethalfluralin and trifluralin in *Solanum spp*. **Pestic. Sci. 17:380**.
64. Vasilacoglou, I. B., and I. G. Eleftherohorinos. 1997. Activity, adsorption, mobility, efficacy and persistence of alachlor as influenced by formulation. **Weed Sci. 45:579-585**.
65. Walker, A. 1978. Simulation of the persistance of eight soil-applied herbicides. **Weed Res. 18:305-313**.
66. Walker, A. 1987. Herbicide persistance in soil. **Weed Sci. 3:1-17**.
67. Walker, A., and P. A. Brown. 1985. The relative persistance in soil of five acetanilide herbicides. Bull. Environ. **Contam. Toxicol. 34:143-149**.
68. Walker, A., and S. J. Welch. 1991. Enhanced degradation of some soil-applied herbicides. **Weed Res. 31(1):49-57**.
69. Walker, A., Y. M. Moon, and S. J. Welch. 1992. Influence of temperature, soil moisture and soil characteristics on the persistence of alachlor. **Pest. Sci. 35:109-116**.
70. Weed, D. A. J., R. S. Kanwar, D. E. Stoltenberg, and R. L. Pfeiffer. 1995. Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile. **J. Environ. Qual. 24:68-79**.
71. WSSA, 1994: Weed Science Society of America.. **Herbicide Handbook. 7th Edition**.
72. Wienhold, B. J., and T. J. Gish. 1994. Effect of formulation and tillage practise on volatilization of atrazine and alachlor. **J. Environ. Qual. 23:292-298**.
73. Willis, M. D., and A. R. Putnam. 1985. Absorption and translocation of ^{14}C-ethalfluralin in cucumber (Cucumis sativus). **Weed Sci. 34:13-16**.

74. Workman, S. R., A. D. Ward, N. R. Fausey, and S. E. Nokes. 1995. Atrazine and alachlor dissipation rates from field experiments. **Transactions of the ASAE 38:1421-1425**.

75. Worting, C. R., W. G. Richardson, and W. A. Taylor. 1982. Properties of Herbicides. pp. 106-157. In H. A. Roberts (ed.). **Weed Control Handbook: Principles. 7th ed. Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, Edinburgh, Boston, Melbourne**.

76. Xue, S. K., and H. M. Selim. 1995. Modeling adsorption – desorption kinetics of alachlor in soils. **J. Environ. Qual.24: 896-903**.

77. Yen, P. Y., W. C. Koskinen, and E. E. Schweizer. 1994. Dissipation of alachlor in four soils as influenced by degradation and sorption processes. **Weed Sci. 42:223-240**.

78. Zimdahl, R. M., and S. K. Clark. 1982. Degradation of three acetanilide herbicides in soil. **Weed Sci. 30:545-548**.

79. Zins, A. B., D. L. Wise, and W. C. Koskinen.1991. Effect of alfalfa (Medicago sativa) roots on movement of atrazine and alachlor through soil. **Weed Sci. 39:262-269**.