

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**

**Επίπεδα υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στα εδάφη και στα  
Νερά της περιοχής δημιουργίας του νέου ταμιευτήρα της Κάρλας  
και πιθανότητα ρύπανσής του εξαρχής**

**ΚΑΛΤΙΜΠΑΝΗ ΟΥΡΑΝΙΑ**

**Πτυχιακή διατριβή που υποβλήθηκε στο τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής  
ως μερική υποχρέωση για τη λήψη του πτυχίου του Γεωπόνου.**

**ΒΟΛΟΣ 2001**





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

Αριθ. Εισ.: 80/1

Ημερ. Εισ.: 05-09-2003

Δωρεά:

Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ - ΓΦΖΠ

2001

ΚΑΛ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000070231

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Πτυχιακή διατριβή

Επίπεδα υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στα εδάφη και στα νερά της περιοχής  
δημιουργίας του νέου ταμιευτήρα της Κάρλας και πιθανότητα  
ρύπανσής του εξαρχής

ΚΑΛΤΙΜΠΑΝΗ ΟΥΡΑΝΙΑ

Εξεταστική επιτροπή

Λόλας Π.Χ.  
Επιβλέπων



Μήτσιος Ι.Κ.  
Μέλος

Τσιρόπουλος Ν.Γ.  
Μέλος



ΒΟΛΟΣ 2001

*Αφιερωμένο  
στους γονείς μου*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ όλους όσους βοήθησαν με τις γνώσεις τους στην πραγματοποίηση αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Ειδικότερα, οφείλω να ευχαριστήσω τον Καθηγητή κ. Πέτρο Χ.Λόλα, επιβλέποντα της εργασίας, για την υπόδειξη του θέματος, την καθοδήγηση και τις συμβουλές του καθ'όλη τη διάρκεια πραγματοποίησης της εργασίας, την ερμηνεία των αποτελεσμάτων αλλά και τις πολύτιμες διορθώσεις και συμβουλές του.

Επίσης, ειδικές ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ν.Γ.Τσιρόπουλο για την καθοδήγησή του κατά την εκχύλιση και χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων αλλά και για την κριτική ανάγνωση της εργασίας και τις υποδείξεις του για τη βελτίωση της παρουσίασής της.

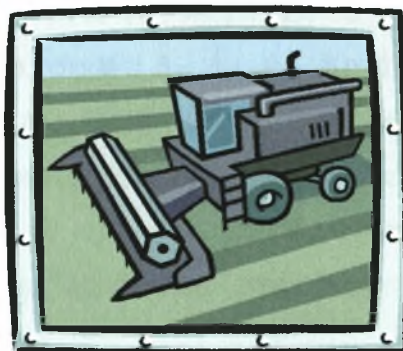
Ανάλογες ευχαριστίες εκφράζονται και στον Καθηγητή κ. Ι.Κ.Μήτσιο για την διάθεση του Εργαστηρίου Εδαφολογίας του Τμήματος Φυτικής Παραγωγής, όπου έγιναν οι εδαφολογικές αναλύσεις αλλά και για την κριτική ανάγνωση της πτυχιακής αυτής εργασίας ως μέλους της εξεταστικής επιτροπής.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μεταπτυχιακό φοιτητή Φωτιάδη Λευτέρη αλλά και την συμφοιτήτριά μου Κοντού Ζωή για την αδιάκοπη συνεργασία τους και συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια αυτής της πτυχιακής εργασίας.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου και σε όλους τους φίλους μου για την ηθική συμπαράστασή τους.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή.....	σελ 1.
2. Η λίμνη Κάρλα ( η αρχαία Βοϊβηίς).....	σελ 5.
2.1 Ιστορικά.....	σελ 5.
2.2 Παρούσα κατάσταση.....	σελ 6.
2.3 Ο νέος ταμιευτήρας.....	σελ 7.
3. Ρύπανση εδαφών και υδάτων από ζιζανιοκτόνα.....	σελ 9.
3.1 Γενικά.....	σελ 9.
3.2 Ρύπανση εδαφών.....	σελ 10.
3.3 Ρύπανση υδάτων.....	σελ 14.
4. Περιπτώσεις λιμνών στις Η.Π.Α και Βραζιλία.....	σελ 17.
4.1 Λίμνη Paranao.....	σελ 17.
4.2 Λίμνη Aporka.....	σελ 18.
5. Ανασκόπηση βιβλιογραφίας.....	σελ 20.
5.1 Έδαφος	
5.1.1 Προσρόφηση ζιζανιοκτόνων.....	σελ 20.
5.1.2 Αποσύνθεση ζιζανιοκτόνων.....	σελ 22.
5.1.3 Υπολειμματικότητα ζιζανιοκτόνων.....	σελ 23.
5.1.4 Μετακίνηση ζιζανιοκτόνων.....	σελ 26.
5.2 Νερό	
5.2.1 Υπολειμματικότητα ζιζανιοκτόνων.....	σελ 27.
5.2.2 Έκπλυση ζιζανιοκτόνων.....	σελ 30.
6. Υλικά και μέθοδοι.....	σελ 32.
6.1 Τοποθεσίες και χαρακτηριστικά των αγρών δειγματοληψίας.....	σελ 32.
6.2 Δειγματοληψία και μεταχείριση δειγμάτων.....	σελ 32.
6.3 Μέθοδος εκχύλισης.....	σελ 34.
6.4 Χρωματογραφική ανάλυση.....	σελ 35.
6.4.1 Αέριος χρωματογράφος.....	σελ 35.
6.4.2 Πρότυπα διαλύματα.....	σελ 36.
6.4.3 Ποιοτική ανάλυση.....	σελ 36.
6.4.4 Ποσοτική ανάλυση.....	σελ 36.
7. Αποτελέσματα και συζήτηση.....	σελ 38.
7.1 Έδαφος.....	σελ 38.
7.2 Νερό.....	σελ 43.
8. Συμπεράσματα.....	σελ 44.
9. Βιβλιογραφία.....	σελ 45.





## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ρύπανση είναι η επιβάρυνση του περιβάλλοντος με χημικές ουσίες και ακτινοβολία, σε βαθμό που το καθιστά ακατάλληλο και επιβλαβές για εκμετάλλευση. Στη γεωργία τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα μεταξύ των οποίων τα ζιζανιοκτόνα, που είναι τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα γεωργικά φάρμακα, σε πολλές περιπτώσεις επιβαρύνουν το περιβάλλον και ειδικότερα την αγροτική γη και τα υδάτινα συστήματα αφήνοντας υπολείμματα στα εδάφη, στα νερά αλλά και στα γεωργικά προϊόντα. Σε αυτό συμβάλλει και ο ίδιος ο άνθρωπος όταν χρησιμοποιεί αλόγιστα αυτά τα χημικά σκευάσματα λόγω του υπέρμετρου ζήλου να παράγει και να κερδίζει περισσότερο.

Άλλοτε πάλι ο άνθρωπος επεμβαίνει και αλλάζει τη φύση, επιβαρύνοντας το περιβάλλον του. Ένα τέτοιο παράδειγμα είναι η λίμνη Κάρλα στη Νοτιοανατολική Θεσσαλία. Η αποξήρανση του μεγαλύτερου όγκου της λίμνης μετάβαλλε την τοπογραφία, το μικροκλίμα και τα χαρακτηριστικά της περιοχής. Σήμερα ένας νέος ταμιευτήρας θα κατασκευαστεί στην λεκάνη απορροής της τέως λίμνης με κατάκλιση πολλών καλλιεργούμενων εκτάσεων στα οποία επί δεκαετίες εφαρμόζονταν αδιάκοπα φυτοπροστατευτικά προϊόντα και κυρίως ζιζανιοκτόνα. Στόχος αυτής της εργασίας ήταν η ανίχνευση τυχόν υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στα εδάφη και στα νερά της θέσης κατασκευής του νέου ταμιευτήρα, ώστε να προσδιοριστούν τα επίπεδα ρύπανσης σ' αυτά.

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες εδάφους τον Μάρτιο-Απρίλιο του 2000 και τον Οκτώβριο-Νοέμβριο του 2000. Κατά την πρώτη δειγματοληψία πάρθηκαν δείγματα από πέντε αγρούς (  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$ ,  $\Delta_4$ ,  $\Delta_5$  ) και για πέντε βάθη ( 0-10, 10-20, 20-30, 30-40, 40-50cm) καθώς επίσης δείγματα νερού από τα σημεία  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$  . Κατά την δεύτερη πάρθηκαν δείγματα από τα σημεία  $\Delta_1$ ,  $\Delta_3$ ,  $\Delta_5$  και για τα ίδια βάθη. Επιπλέον από δύο σκαμμένα σημεία ( αφού είχαν αρχίσει τα έργα κατασκευής) γύρω από το  $\Delta_3$  πάρθηκαν δείγματα βάθους 1, 2 και 2.5m. Στη συνέχεια μετά την επεξεργασία των εδαφοδειγμάτων και την κατάλληλη προετοιμασία τους ακολουθούσε

ανάλυση τους με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή NPD με στόχο την ανίχνευση και τον προσδιορισμό υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων.

Τα ζιζανιοκτόνα στόχοι για ανίχνευση στα δείγματα του Μαρτίου ήταν τα trifluralin, atrazine, terbutylazine, cyanazine, prometryn, alachlor και metolachlor. Από αυτά τελικά βρέθηκαν στα δείγματα τα trifluralin, atrazine, terbutylazine και prometryn αλλά σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, της τάξεως των  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Στα δείγματα της δεύτερης δειγματοληψίας τα ζιζανιοκτόνα στόχοι ήταν τα trifluralin, pendimethalin, ethafluralin, atrazine, terbutylazine, alachlor και metolachlor. Υπολείμματα βρέθηκαν για τα alachlor και atrazine, επίσης σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Στα νερά βρέθηκε μόνο prometryn σε επιτρεπτά όρια για επιφανειακά νερά.

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων και τα επίπεδα των υπολειμμάτων που μετρήθηκαν στην εργασία αυτή συμπεραίνεται ότι δεν υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης εξαρχής του νέου υπό δημιουργία ταμιευτήρα.



# 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η γη αποτελεί το περιβάλλον, το χώρο μέσα στο οποίο ο άνθρωπος επιβιώνει, δημιουργεί, αναπτύσσεται. Από την πρώτη στιγμή που εμφανίστηκε το ανθρώπινο είδος, η γη ήταν και είναι η πηγή ζωής, το ανεκτίμητο μέσο που προσφέρει όλα τα υπάρχοντα για την ευημερία του ανθρώπου. Ο άνθρωπος από την πρώτη στιγμή της παρουσίας του στη γη, για να επιβιώσει στην αρχή και στη συνέχεια για να καλυτερεύσει τη ζωή του ανέπτυξε δραστηριότητες, τροποποίησε, εκμεταλλεύτηκε και χρησιμοποίησε το περιβάλλον μέσα στο οποίο ζούσε. Η επέμβαση του ανθρώπου στη φύση κάθε φορά που χρειάζονταν τροφή, στέγη ή προστασία οδήγησε στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος σε σημείο που σήμερα η ρύπανση του περιβάλλοντος να απαγορεύει σε κάποιο βαθμό τη χρήση του και η έννοια του πολιτισμένου κόσμου να συνεπάγεται υποβαθμισμένο περιβάλλον.

Η ρύπανση δεν αποτελεί φαινόμενο που εμφανίστηκε ξαφνικά. Η σταδιακή υποβάθμιση του περιβάλλοντος, οφείλεται στη συσσώρευση οργανικών και ανόργανων ουσιών, φυσικής και χημικής προέλευσης με ιδιαίτερο αποτέλεσμα τη ρύπανση των εδαφών, των υδάτων και της ατμόσφαιρας.

Ρύπανση στο νερό προκαλούν ουσίες φυσικής προέλευσης καθώς και ουσίες που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, λιπάσματα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, απορρυπαντικά, απορρίμματα κ.α. Από αυτές τις χιλιάδες χημικές ουσίες, ένα μέρος είναι πολύ τοξικές, ενώ πολλές από τις υπόλοιπες είναι ανεπιθύμητες ως επικίνδυνοι ρύποι. Οι χημικές ουσίες που ρυπαίνουν το νερό διακρίνονται σε οργανικές και σε ανόργανες.

**Οργανικές ουσίες.** A) Φυσικής προέλευσης. Τα περισσότερα οργανικά συστατικά φυσικής προέλευσης που ρυπαίνουν το νερό προέρχονται κυρίως από τα απόβλητα σφαγείων ή βιομηχανικών τροφίμων. Οι ουσίες αυτές διασπώνται εύκολα ή αποσυντίθεται εύκολα παρουσία  $O_2$  από ειδικά βακτήρια, με αποτέλεσμα την κατανάλωση του οξυγόνου που είναι διαλυμένο στο νερό, το οποίο είναι απαραίτητο για να διατηρηθούν ζωντανοί οι διάφοροι υδρόβιοι ζωικοί

και φυτικοί οργανισμοί. Ανάλογα με τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, το νερό χαρακτηρίζεται ως ρυπανθέν όταν αυτή πέσει κάτω από 6mg/L. ( Μανουσάκης Γ. 1994).

B) Τεχνητής προέλευσης. Κάθε χρόνο μια τεράστια ποσότητα συνθετικών οργανικών ουσιών ( της τάξεως των τρισεκατομμυρίων χιλιόγραμμων) καταλήγει σε ποταμούς, σε λίμνες και σε θάλασσες και αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα ρυπάνσεως του νερού. Οι σπουδαιότεροι ρυπαντές της κατηγορίας αυτής είναι τα λιπάσματα, τα απορρυπαντικά, τα διάφορα φυτοφάρμακα ( τα ζιζανιοκτόνα, τα εντομοκτόνα, τα μυκητοκτόνα), τα λιπαντικά κ.α.

Η υπέρμετρη χρήση λιπασμάτων και απορρυπαντικών έχει ως συνέπεια τον εμπλουτισμό των νερών με θρεπτικά υλικά και την ανάπτυξη του φαινομένου του ευτροφισμού. Εξαιτίας της ύπαρξης θρεπτικών συστατικών παρατηρείται υπέρμετρη ανάπτυξη ορισμένων φυτών με καταστροφή πολλών άλλων ειδών. Υπάρχουν λίμνες οι οποίες κυριολεκτικά “νεκρώθηκαν” λόγω του ευτροφισμού. Επιπλέον τα απορρυπαντικά δημιουργούν ένα μόνιμο αφρισμό στην επιφάνεια των νερών που εμποδίζει την οξυγόνωση του νερού γιατί εμποδίζεται η διάλυση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου από την οποία προέρχεται το οξυγόνο του νερού. Σήμερα γίνεται προσπάθεια να παρασκευαστούν απορρυπαντικά που να βιοαποικοδομούνται από τους μικροοργανισμούς του νερού.

Τα γεωργικά φάρμακα αποτελούν μια άλλη μεγάλη ομάδα συνθετικών οργανικών ουσιών. Ορισμένα από αυτά είναι ουσίες πολύ τοξικές και έχουν ποικίλες βλαβερές δράσεις. Για παράδειγμα τα υπολείμματα πολλών γεωργικών φαρμάκων παραμένουν για πολύ μεγάλες περιόδους, από μήνες μέχρι χρόνια, στο περιβάλλον. Ορισμένα γεωργικά φάρμακα δρουν όχι μόνο σε στόχους αλλά και σε άλλες μορφές ζωής. Ανάλογα με τις συνθήκες του περιβάλλοντος και τις ιδιότητές τους τα γεωργικά φάρμακα αποικοδομούνται ή παραμένουν και ορισμένα μετακινούνται από τα σημεία εφαρμογής τους σε ευρύτερα τμήματα του περιβάλλοντος.

**Ανόργανες ουσίες.** Τα ανόργανα συστατικά που προκαλούν ρύπανση στο νερό είναι ορυκτά οξέα, ανόργανα άλατα, μεταλλικές ενώσεις ή και μέταλλα ( κυρίως υδράργυρος, κάδμιο, μόλυβδος κ.α.). Οι παραπάνω ουσίες μπορεί να

προκαλέσουν μεταβολή της οξύτητας, αύξηση της τοξικότητας ή ακόμα και εμφάνιση ραδιενέργειας. Πολλά βιομηχανικά απόβλητα περιέχουν ανόργανα άλατα που αυξάνουν την αλκαλικότητα των νερών. Τα άλατα αυτά συσσωρεύονται στο έδαφος και δημιουργούν προβλήματα στις καλλιέργειες. Έτσι τα απόβλητα των βιομηχανιών είναι από τις σοβαρότερες αιτίες ρύπανσης των νερών.

Εκτός από τη χημική ρύπανση του νερού υπάρχει και η θερμική ρύπανση. Η θερμική ρύπανση προκαλείται από την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού εξαιτίας της χρησιμοποίησής του ως ψυκτικό μέσο. Λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας του νερού, ελαττώνεται το διαλυμένο οξυγόνο του με αρνητικές συνέπειες στους υδρόβιους οργανισμούς. Επιπλέον η θερμική ρύπανση ευνοεί και τη χημική γιατί στο θερμό νερό επιταχύνονται οι χημικές αντιδράσεις.

Η επικινδυνότητα της διαμορφούμενης κατάστασης είναι τέτοια ώστε απαιτείται συνεχής έλεγχος των επιπέδων ρύπανσης στο περιβάλλον. Τα νερά, στα οποία το πρόβλημα της ρύπανσης είναι ιδιαίτερα αυξημένο, αποτελούν απαραίτητο στοιχείο για την ίδια τη ζωή. Σήμερα υπάρχουν μέθοδοι καθαρισμού των νερών από τα γεωργικά φάρμακα ( φίλτρα κοκκώδους ενεργού άνθρακα, επίδραση όζοντος ή όζοντος / ( υπεροξειδίου του υδρογόνου), όμως αδυνατούν να απομακρύνουν τα υπολείμματα όλων των φαρμάκων από τα νερά, ενώ λόγω του υψηλού κόστους τους, η εφαρμογή τους είναι οικονομικά ασύμφορη.

Τα ζιζανιοκτόνα, μια από τις κύριες κατηγορίες γεωργικών φαρμάκων, είναι απαραίτητα για μια ασφαλή, αποτελεσματική και οικονομική γεωργική παραγωγή. Η γενετική ανθεκτικότητα ζιζανίων σε ζιζανιοκτόνα, η φυτοτοξικότητα σε καλλιέργειες γειτονικών χωραφιών ή σε επόμενες καλλιέργειες που μεγαλώνουν στο ίδιο χωράφι, τα επιβλαβή υπολείμματα στις τροφές, στα σιτηρέσια, στα νερά, στο έδαφος, στα φυτά και στην άγρια ζωή, η ρύπανση και η υποβάθμιση του περιβάλλοντος είναι μερικά από τα προβλήματα και τους κινδύνους της εφαρμογής ζιζανιοκτόνων στη γεωργία. Έτσι, προκειμένου να αποφύγουμε προβλήματα που μπορεί να προξενήσει η χρήση τους είναι απαραίτητη η γνώση της τύχης τους στο περιβάλλον.

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής διατριβής ήταν η μελέτη και ο προσδιορισμός υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στην περιοχή της τέως λίμνης Κάρλας με στόχο την εκτίμηση πιθανών επιπτώσεων από τη γεωργική πρακτική στα νερά και τα εδάφη, στα οποία θα επαναδημιουργηθεί ο νέος ταμιευτήρας και το ενδεχόμενο ρύπανσής του εξαρχής.



## 2. Η ΛΙΜΝΗ ΚΑΡΛΑ ( Η ΑΡΧΑΙΑ ΒΟΙΒΗΙΣ)

### 2.1 Ιστορικά

Η λίμνη Κάρλα, η οποία καταλάμβανε μέχρι το 1962 το νοτιοανατολικό τμήμα της ανατολικής Θεσσαλικής λεκάνης, ήταν μέρος της τεράστιας θεσσαλικής λίμνης που υπήρχε στο χώρο της Θεσσαλίας από το νεογενές και αποτελούσε ένα από τους πλουσιότερους υγροτόπους της Ελλάδας. Η θέση της ήταν στο χαμηλότερο σημείο του θεσσαλικού κάμπου ενώ τα φυσικά όριά της καθορίζονταν από τον ποταμό Πηνειό και το όρος Κίσαβο στα βόρεια, το όρος Πήλιο στα ανατολικά, το όρος Μαυροβούνιο στα νότια και το όρος Διγατζή στα δυτικά. Η Κάρλα αποτελούσε τόπο συγκέντρωσης υδάτινων όγκων υφάλμυρου νερού, αφού εκτός της λεκάνης απορροής της, ήταν δέκτης μέρους της πλημμυρικής απορροής του Πηνειού. Το εμβαδόν της κυμαίνονταν μεταξύ 40000 και 180000 στρ., με βάση τη σχέση εισροών και εκροών που καθόριζαν την διαφορετική επιφάνεια και όγκο της λίμνης λόγω της αυξομείωσης της στάθμης της. Σε ανομβρία η έκτασή της ήταν 45000 στρ. ενώ μετά από έντονες βροχοπτώσεις καταλάμβανε 180000 στρ., με αποτέλεσμα πολλές παρακάρλιες κοινότητες να πλημμυρίζουν επανειλημμένα (Ζαλίδης Γ.Χ., 1995).

Χαρακτηριστικό υδρολογικό γνώρισμα της Κάρλας ήταν το πολύ μικρό βάθος της (4-6 μέτρα) χάρη στο οποίο ευνοήθηκε η ανάπτυξη υδρόβιας βλάστησης λόγω της ευνοϊκής συγκέντρωσης  $O_2$  καθόλη τη διάρκεια του έτους. Η υψηλή παραγωγή φυτομάζας οδήγησε στη συγκέντρωση μεγάλων πληθυσμών ασπόνδυλων, ιχθυοπανίδας, ορνιθοπανίδας στην Κάρλα με αποτέλεσμα την αναγνώριση της ως ένα από τους σημαντικότερους υγροτόπους της χώρας. Τα ανοιχτά νερά, η επιπλέουσα βλάστηση, τα αβαθή έλη με βούρλα και τύφες, οι εκτεταμένοι καλαμώνες, οι βραχώδεις νησίδες, οι καλλιεργούμενες πεδινές εκτάσεις, τα γειτονικά βουνά με τα εκτεταμένα δάση και τα ανθρωπογενή ενδιαιτήματα που είχε η λίμνη και η γειτονική της περιοχή ευνόησαν την πλούσια πανίδα και τη συγκέντρωση σπάνιων ειδών υδρόβιων πουλιών, πολλά από τα οποία σήμερα αποτελούν "προστατευόμενα" είδη ώστε αν υπήρχε σήμερα η

λίμνη Κάρλα θα ανακηρύσσονταν “Υγρότοπος Ramsar Διεθνούς σημασίας” ( ΤΕΕ Μαγνησίας, 1999).

Στην περιοχή της Κάρλας, οι κάτοικοι είχαν ως κύρια ενασχόληση τη γεωργία ή την αλιεία, ανάλογα με το αν ζούσαν στις πεδινές ή στις ορεινές περιοχές γύρω από τη λίμνη. Οι κύριες καλλιέργειες ήταν τα σιτηρά, οι αμυγδαλιές (περιοχή Καναλιών) και τα κηπευτικά, ενώ σε κάποιες περιοχές υπήρχαν και ελαιώνες. Το νερό της λίμνης ήταν ακατάλληλο για πόση και άρδευση λόγω των αλάτων, ενώ τους καλοκαιρινούς μήνες οι κάτοικοι υπέφεραν από τα σμήνη κουνουπιών που συγκεντρώνονταν στην περιοχή και προκαλούσαν ελονοσία ( ΤΕΕ Μαγνησίας, 1999).

## 2.2 Παρούσα κατάσταση

Η λίμνη Κάρλα σήμερα αποτελεί παρελθόν. Το 1955 η πολιτεία αποφάσισε την αποξήρανσή της η οποία ολοκληρώθηκε το 1962. Διάφοροι λόγοι οδήγησαν σ’αυτή την απόφαση, όπως το πρόβλημα της ελονοσίας, η ανάγκη για νέες καλλιεργούμενες εκτάσεις, το υφάλμυρο νερό της λίμνης καθώς και η ανάγκη για αντιπλημμυρική προστασία. Το έργο της αποξήρανσης περιελάμβανε την κατασκευή αποστραγγιστικών και αντιπλημμυρικών έργων, την αποξήρανση της λίμνης μέσω σήραγγας που θα οδηγούσε τα νερά της στον Παγασητικό κόλπο και τη δημιουργία ενός ταμειυτήρα, μικρότερης επιφάνειας και μεγαλύτερου όγκου, σε κάποιο σημείο της πρώην λίμνης, για τη συγκέντρωση νερού για άρδευση και για ανάσχεση πλημμύρων. Η αποστραγγιστική σήραγγα προς τον Παγασητικό, μήκους 10.5 Km και παροχευτικής ικανότητας  $8.5\text{m}^3/\text{sec}$  ολοκληρώθηκε το 1960, οπότε άρχισε η εκκένωση της λίμνης ( Ζαλίδης Γ.Χ., 1995).

Μετά το 1962 τα εδάφη της ευρύτερης περιοχής της Κάρλας καλύπτουν έκταση 425000 στρ. Από αυτά, το 80% ανήκουν στο Ν. Λάρισας ενώ το 20% στο Ν. Μαγνησίας. Από την συνολική αυτή έκταση τα 34500 στρ. ανήκουν σε ιδιώτες και καλλιεργούνται, ενώ τα 60000 στρ. ανήκουν στο κράτος (προέρχονται από την αποξηραμένη περιοχή) και από αυτά τα 40000 στρ. καλλιεργούνται ενώ τα υπόλοιπα κάθε χρόνο κατακλύζονται από τα νερά. Τα εδάφη είναι κατά κύριο

λόγο αλατούχα –αλκαλιωμένα, βαριά αργιλώδη με πλημμυλή ως πολύ πλημμυλή στράγγιση, με pH από 7.2 ως 10.4 ενώ είναι πλούσια σε ανθρακικά άλατα ( Ζαλίδης Γ.Χ.,1995).

Τα περισσότερα εδάφη καλλιεργούνται με σιτηρά χειμερινά λόγω έλλειψης νερού. Στις περιοχές όπου υπάρχει διαθέσιμο νερό καλλιεργούνται βαμβάκι και τεύτλα. Επίσης σε μικρότερες εκτάσεις καλλιεργούνται μηδική, καλαμπόκι, πατάτα, ηλίανθος, δένδρα σπρωροφόρα, σταφύλια, αμυγδαλιές, λαχανικά και βίκος. Η αρδευόμενη έκταση αποτελεί μόνο το 35% της ολικής καλλιεργούμενης έκτασης. Τα κύρια ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται στην περιοχή είναι τα prometryn, alachlor στο βαμβάκι, metolachlor, atrazine στο καλαμπόκι, ethafluralin, trifluralin στο καλαμπόκι, flamprop isopropyl στα σιτηρά.

### **2.3 Ο νέος ταμιευτήρας**

Το σχέδιο της αποξήρανσης της Κάρλας περιελάμβανε εκτός από τη δημιουργία της σήραγγας και την κατασκευή ενός νέου ταμιευτήρα. Παρότι η λίμνη αποξηράνθηκε, ο ταμιευτήρας δεν έγινε λόγω διαφορών ως προς την έκταση του, τη θέση που θα καταλάμβανε στην περιοχή και το ρόλο του στην αντιπλημμυρική προστασία και τις αρδεύσεις. Εξαιτίας της αναστολής στην κατασκευή του ταμιευτήρα δημιουργήθηκαν σοβαρά προβλήματα στο περιβάλλον, ανεπάρκεια στο αρδευτικό νερό, πτώση στάθμης υπόγειων νερών, ρύπανση Παγασσητικού κόλπου, πλημμυλής στράγγιση, πλημμύρες, ενώ χάθηκε λόγω της αποξήρανσης της λίμνης ο σπάνιος υγρότοπος της Κάρλας (ΤΕΕ Μαγνησίας, 1999).

Σήμερα, μετά από χρόνια μελέτης έχει τεθεί σε εφαρμογή το πρόγραμμα δημιουργίας του νέου ταμιευτήρα, ο οποίος θα συμβάλλει στην αποκατάσταση των λειτουργιών του υγροτόπου στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό. Ο νέος αυτός ταμιευτήρας θα είναι διπλού σκοπού, θα χρησιμοποιηθεί για αντιπλημμυρική προστασία αλλά και για άρδευση των καλλιεργούμενων εκτάσεων και θα ονομαστεί Νέα-Βοιβηίδα. Η έκτασή του θα είναι 42.000στρ. και η θέση του κοντά στα Κανάλια, στο χαμηλότερο τμήμα της τέως λίμνης. Τα εδάφη που θα κατακλυστούν ανήκουν στο δημόσιο και είναι κατώτερης ποιότητας από άποψη

γεωργικής χρήσης. Ο ταμιευτήρας θα δέχεται τα νερά από την λεκάνη απορροής της ευρύτερης περιοχής της Κάρλας, τον Πηνειό και από τις βροχοπτώσεις. Μαζί με τον ταμιευτήρα θα κατασκευαστούν συλλεκτήρες και αντλιοστάσια, ενώ το συνολικό κόστος του έργου ανέρχεται σε 30 δις δραχμές (ΤΕΕ Μαγνησίας, 1999).

Στόχος της πολιτείας με την κατασκευή του ταμιευτήρα είναι η βελτίωση των κοινωνικών, περιβαλλοντικών και οικονομικών συνθηκών της περιοχής. Με το σχηματισμό της Νέο-Βοϊβηίδας θα βελτιωθεί η ποιότητα του νερού, θα ελαχιστοποιηθεί η άντληση υπόγειων νερών, θα ανέβει η στάθμη του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα, θα περιοριστούν οι ζημιές από τις πλημμύρες, θα προστατευθεί ο Παγασητικός κόλπος, θα υποχωρήσει το θαλασσινό νερό που έχει προσχωρήσει στο εδαφικό στρώμα στην περιοχή του Παγασητικού και θα αποκατασταθεί η πανίδα και χλωρίδα της περιοχής ώστε να αναβιώσει ο πλούσιος υγρότοπός της.



## 3. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ ΚΑΙ ΥΔΑΤΩΝ ΑΠΟ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ

### 3.1 Γενικά

Τα ζιζανιοκτόνα είναι συνθετικές ουσίες, οργανικές ή ανόργανες, που εφαρμόζονται στην γεωργική εκμετάλλευση, είτε άμεσα στα φυτά είτε έμμεσα στο έδαφος σε μικρές σχετικά ποσότητες, με σκοπό τον έλεγχο και περιορισμό των ζιζανίων καθώς και των ζημιών που προκαλούν στις αγροτικές καλλιέργειες. Η χρήση των χημικών αυτών σκευασμάτων πλεονεκτεί έναντι των άλλων μεθόδων καταπολέμησης των ζιζανίων γιατί είναι εύκολη, γρήγορη, οικονομική, πιο αποτελεσματική ακόμα και για πολυετή ζιζάνια, ενώ μπορεί να εφαρμοστεί εκεί που οι άλλες μέθοδοι δεν μπορούν. Το ύψος των ζημιών στην παραγωγή λόγω της ύπαρξης ζιζανίων υπαγορεύει την χρήση ζιζανιοκτόνων στη γεωργία.

Ανεξάρτητα όμως από τα πλεονεκτήματα και την αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων στην καταπολέμηση των ζιζανίων, πρόκειται για χημικές ουσίες, οι οποίες στην πράξη επιφέρουν και αρνητικές επιπτώσεις. Μη εκλεκτικά ζιζανιοκτόνα προκαλούν τοξικότητα σε φυτά μη στόχους ενώ η δράση των ζιζανιοκτόνων είναι ασταθής και επηρεάζεται από περιβαλλοντικές συνθήκες. Είδη ζιζανίων αναπτύσσουν ανθεκτικότητα σε ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα, ενώ λόγω της ικανότητας τους να ελέγχουν όχι όλα αλλά ορισμένα ζιζάνια άλλα είδη, που πριν ήταν δευτερεύοντες εχθροί, καθίστανται κύριοι εχθροί των καλλιεργειών.

Ιδιαίτερη σημασία παρουσιάζει η διάρκεια ζωής των ζιζανιοκτόνων. Ο λόγος που υπαγορεύει την χρήση των ζιζανιοκτόνων είναι ο έλεγχος των ζιζανίων. Με βάση πειραματικά δεδομένα τα ζιζάνια πρέπει να ελέγχονται ανάλογα με την καλλιέργεια και τις εδαφοκλιματικές συνθήκες για 4-8 βδομάδες ( κριτική περίοδος) μετά την σπορά ή την μεταφύτευση της καλλιέργειας, γιατί τότε μπορεί αυτή να ζημιωθεί από τα ζιζάνια. Έτσι μας ενδιαφέρει, τόσο από γεωργική όσο και από περιβαλλοντική άποψη, πόσο χρονικό διάστημα ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει αμετάτρεπτο και βιολογικά ενεργό( διάρκεια ζωής-persistence) όσο

και η επιπλέον χρονική περίοδος, μετά τον έλεγχο των ζιζανίων, που παραμένει το ζιζανιοκτόνο στο έδαφος ( υπολείμματα-residues). Παραμονή ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος πέρα από την κριτική περίοδο πιθανόν να προκαλέσει:

- ◆ Ζημιά ή καταστροφή στην επόμενη καλλιέργεια στο ίδιο χωράφι.
- ◆ Συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στα γεωργικά προϊόντα πάνω από τα επιτρεπτά όρια.
- ◆ Ζημιά στους μικροοργανισμούς του εδάφους και μείωση της γονιμότητάς τους εδάφους.
- ◆ Συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος αλλά και σε υπόγεια νερά εξαιτίας του φαινομένου της έκπλυσης.

Η διάρκεια ζωής ενός ζιζανιοκτόνου σχετίζεται με ποικίλους εδαφικούς (pH, μηχανική σύσταση, οργανική ουσία, μικροοργανισμούς) και κλιματικούς παράγοντες (υγρασία, θερμοκρασία, ηλιοφάνεια) καθώς επίσης και με τις ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου, δηλαδή την χημική σύσταση, τη δόση, τον τρόπο εφαρμογής, την πτητικότητα, την αποσύνθεση, την προσρόφηση, τον ιονισμό, την έκπλυση και την υδατοδιαλυτότητα. Έχει βρεθεί επίσης ότι και η μορφή του σκευάσματος επηρεάζει τη διάρκεια ζωής ενός ζιζανιοκτόνου (Λόλας Π., 2000).

### 3.2 Ρύπανση εδαφών

Το έδαφος, ένα από τα τρία υλικά που καλύπτουν την επιφάνεια της γης, είναι αποτέλεσμα της χημικής και φυσικής αποσάθρωσης των πετρωμάτων καθώς και διεργασιών που σχετίζονται με τα φυτά, τα ζώα και τους μικροοργανισμούς. Είναι απαραίτητο για ανθρώπινες δραστηριότητες, ενώ αποτελεί το φυσικό στήριγμα και το μέσο θρέψης για τα φυτά ( Μήτσιος Ι., 1999). Το έδαφος διακρίνεται σε τέσσερις φάσεις:

- **Στερεή φάση.** Αποτελείται από ανόργανα και οργανικά συστατικά που είναι η πηγή των θρεπτικών για την ανάπτυξη των φυτών, των μικροοργανισμών και των ζωικών οργανισμών του εδάφους. Η ανόργανη ουσία του είναι η άμμος, η ιλύς, το χαλίκι, οι λίθοι και η άργιλος, ενώ η οργανική τα φυτικά και ζωικά υπολείμματα.

- **Υγρή φάση.** Καλείται και εδαφικό διάλυμα, καταλαμβάνει τους εδαφικούς πόρους και αποτελείται από τα κολλοειδή και διαλυμένα άλατα.
- **Αέρια φάση.** Είναι τα απαραίτητα αέρια  $O_2$  και  $CO_2$  για την αναπνοή των ριζών των φυτών και των μικροοργανισμών του εδάφους.
- **Ζώσα φάση.** Έτσι λέγονται οι μικροοργανισμοί που ζουν στο έδαφος, δηλαδή οι μύκητες, τα βακτήρια, τα φύκη, οι ακτινομύκητες, τα πρωτόζωα και οι μυξομύκητες. Η ζώσα φάση παίζει καθοριστικό ρόλο εκτός των άλλων (γονιμότητα εδάφους) και στη διάσπαση και αποσύνθεση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος

Το πιο ενεργό μέρος ενός εδάφους είναι τα κολλοειδή συστατικά του, που είναι σωματίδια μεγέθους της τάξης  $<2\mu$ . Τα κολλοειδή χωρίζονται σε οργανικά και ανόργανα. Η άργιλος, πυριτική και υδροξειδία της, αποτελεί τα ανόργανα κολλοειδή, ενώ ο χούμος τα οργανικά.

Τα περισσότερα γεωργικά εδάφη δέχονται κάθε χρόνο αρκετές ποσότητες ζιζανιοκτόνων. Τα ζιζανιοκτόνα σε πολλές περιπτώσεις δεν παραμένουν στο σημείο εφαρμογής τους αλλά μετακινούνται με διάφορους μηχανισμούς. Κάποιοι από αυτούς τους μηχανισμούς αποτελούν μηχανισμούς ρύπανσης του εδάφους.

**Προσρόφηση.** Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις κυριότερες διεργασίες μετακίνησης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος και είναι κύρια αιτία ρύπανσης του εδάφους λόγω συγκράτησης μορίων ζιζανιοκτόνου. Τα κολλοειδή συστατικά του εδάφους είναι υπεύθυνα για την προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων και παίζουν βασικό ρόλο στην τύχη και συμπεριφορά τους στο έδαφος. Πρόκειται για ένα φυσικοχημικό φαινόμενο το οποίο επηρεάζει την διαθέσιμη ποσότητα του ζιζανιοκτόνου για την καταπολέμηση των ζιζανίων, επομένως και την αποτελεσματικότητά του, καθορίζει τη βιολογική του δράση, την μικροβιακή του αποσύνθεση καθώς και την εξάτμιση-εξάχνωση του στην ατμόσφαιρα.

Η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική και χημική ανάλογα με τις δυνάμεις που την προκαλούν.

**Φυσική προσρόφηση.** Οφείλεται σε ασθενείς φυσικές δυνάμεις όπως London, δεσμούς  $H_2$ , έλξη ανάμεσα σε δύο δίπολα, έλξη ανάμεσα σε δίπολο και ένα άλλο που σχηματίζεται λόγω επαγωγής ή σε υδρόφιλους και υδρόφοβους

δεσμούς. Τα ζιζανιοκτόνα που δεν έχουν φορτίο είναι αυτά που παρουσιάζουν φυσική προσρόφηση. Πρόκειται για μια διεργασία αντιστρεπτή, εξώθερμη και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης (2-10 kcal/mole).

**Χημική προσρόφηση.** Οφείλεται σε ισχυρούς δεσμούς ανάμεσα στα θετικά ή αρνητικά ιονισμένα μόρια του ζιζανιοκτόνου και θετικά ή αρνητικά αντίστοιχα φορτία των κολλοειδών. Τα ζιζανιοκτόνα που υφίστανται ιονισμό παρουσιάζουν αυτό το είδος προσρόφησης, η οποία είναι ενδόθερμη, μη αντιστρεπτή και έχει υψηλή ενέργεια προσρόφησης (>10Kcal/mole).

Ανάλογα με το είδος του δεσμού ανάμεσα στο προηγούμενο μόριο και το προσροφητικό κολλοειδές, η προσρόφηση διακρίνεται στους εξής 4 μηχανισμούς ( Λόλας Π., 1999):

**Κατιοντική προσρόφηση.** Είναι η προσρόφηση θετικών φορτισμένων ιόντων ζιζανιοκτόνου, που προκύπτουν από τον ιονισμό τους στο εδαφικό διάλυμα, σε αρνητικά ιόντα της αργίλου και της οργανικής ουσίας του εδάφους.

**Ανιοντική προσρόφηση.** Είναι η προσρόφηση όξινων ζιζανιοκτόνων, των οποίων οι υδροξυλικές ή καρβοξυλικές ομάδες ιονίζονται στο εδαφοδιάλυμα ιδίως σε υψηλά pH. Οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτό το είδος προσρόφησης είναι το pH του εδάφους και η οργανική του ουσία.

**Πρωτονιοντική προσρόφηση.** Είναι η προσρόφηση πρωτονιομένων μορίων ζιζανιοκτόνων στα αρνητικά φορτία αργίλου και οργανικής ουσίας του εδάφους. Τα πρωτονιομένα αυτά μόρια προκύπτουν από ζιζανιοκτόνα τα οποία αντιδρούν σαν ασθενείς βάσεις στο εδαφικό διάλυμα και δέχονται ένα πρωτόνιο. Η πρωτονίωση εξαρτάται από το pH του εδάφους και γίνεται όταν το pH είναι μικρότερο από 6 γιατί τότε υπάρχουν άφθονα  $H^+$ . Όταν το pH είναι ίσο με τον  $pK_a$ , τον αρνητικό λογάριθμο της σταθεράς διάστασης του ζιζανιοκτόνου, τότε η πρωτονίωση είναι μεγάλη.

**Μοριακή προσρόφηση.** Είναι η προσρόφηση μορίων του ζιζανιοκτόνου στα κολλοειδή συστατικά του εδάφους. Οφείλεται σε φυσικές δυνάμεις, δεσμούς  $H_2$ , χειλικούς δεσμούς και υδρόφοβους δεσμούς. Για τις οργανικές βάσεις για να υπάρχει μοριακή μορφή πρέπει το pH να είναι πάνω από 6, ενώ για τα όξινα ζιζανιοκτόνα πρέπει το pH να είναι όσο το δυνατό χαμηλότερο. Εκτός από το pH



η μοριακή προσρόφηση εξαρτάται από το μέγεθος του μορίου του ζιζανιοκτόνου και όσο μεγαλύτερο είναι αυτό, τόσο ισχυρότερη είναι και η προσρόφηση.

Η διεργασία της προσρόφησης επηρεάζεται από το είδος του ζιζανιοκτόνου και το είδος του μορίου που σχηματίζει, από το είδος των κολλοειδών (οργανικά ή ανόργανα), από το pH του εδάφους και την εδαφική υγρασία, αφού το H<sub>2</sub>O ανταγωνίζεται τα μόρια των ζιζανιοκτόνων για την προσρόφηση στα κολλοειδή, αλλά και ενυδατώνει τα προσροφητικά μόρια με αποτέλεσμα να περιορίζεται η προσρόφηση.

**Αποσύνθεση φυτικών ιστών.** Τα ζιζανιοκτόνα εφαρμόζονται προσπαρτικά, προφυτρωτικά ή μεταφυτρωτικά. Μπορεί να ψεκάζονται σε όλη την έκταση του χωραφιού ή κατευθυνόμενα, είτε σε μεμονωμένα ζιζάνια ή σε κηλίδες ζιζανίων. Έτσι και η καλλιέργεια στο χωράφι μπορεί να δεχτεί ζιζανιοκτόνα. Μετά την συγκομιδή, τα υπολείμματα του συγκομιζόμενου προϊόντος παραμένουν στο χωράφι, αφού συμβάλλουν στην αύξηση της οργανικής ουσίας του εδάφους. Όμως έτσι παραμένουν και τα υπολείμματα του ζιζανιοκτόνου, ιδίως εάν αυτό έχει μεγάλη διάρκεια ζωής, οπότε κατά την αποσύνθεση των φυτών μόρια ζιζανιοκτόνου ή μεταβολιτών του μένουν στο έδαφος και το ρυπαίνουν.

**Επιφανειακή μετακίνηση.** Τα ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται στο έδαφος και προσροφούνται στα κολλοειδή είναι δυνατό λόγω του ανέμου και της διάβρωσης να μετακινηθούν επιφανειακά και να ρυπάνουν άλλα εδάφη σε σημεία αρκετά μακριά από τη θέση εφαρμογής τους. Βεβαία αυτός ο τρόπος ρύπανσης δεν έχει ιδιαίτερη σημασία γιατί τα ποσοστά της εφαρμοζόμενης ποσότητας του ζιζανιοκτόνου που μετακινείται με αυτό τον τρόπο είναι μικρά.

**Έκπλυση.** Είναι η διαδικασία κατά την οποία τα ζιζανιοκτόνα μαζί με νερό μετακινούνται σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους, με αποτέλεσμα να ρυπαίνεται το έδαφος όχι μόνο επιφανειακά. Η έκπλυση επηρεάζεται κύρια από την υδατοδιαλυτότητα του ζιζανιοκτόνου και την διαδικασία προσρόφησης.

### 3.3 Ρύπανση υδάτων

Το νερό αποτελεί πολύτιμη πηγή ζωής. Είναι απαραίτητο για τη διαβίωση του ανθρώπινου γένους, της χλωρίδας και της πανίδας. Ωκεανοί, θάλασσες, ποτάμια, λίμνες, υπόγειοι υδροφόροι ορίζοντες αποτελούν τον υδάτινο όγκο της γης. Τα φυτά χρειάζονται νερό για την αύξηση και την ανάπτυξή τους το οποίο προσλαμβάνουν μέσω του ριζικού συστήματος τους. Μεγάλο ποσοστό της καταναλώσιμης ποσότητας νερού παρέχεται στην γεωργία.

Τα ζιζανιοκτόνα, τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα γεωργικά φάρμακα, χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την ιδιότητά τους να διαλύονται λιγότερο ή περισσότερο στο νερό ( υδατοδιαλυτότητα). Μετά την εφαρμογή ενός ζιζανιοκτόνου, μηχανισμοί μετακίνησης μπορούν να οδηγήσουν σε συγκέντρωση ζιζανιοκτόνων στο νερό και να προκαλέσουν ρύπανση του. Η παρουσία ζιζανιοκτόνου στο νερό εξαρτάται από:

- ❖ Την υδατοδιαλυτότητά του.
- ❖ Τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, όπως τον τύπο του εδάφους, την εποχή, τις καιρικές συνθήκες.
- ❖ Την απόσταση του σημείου εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου από μια υδάτινη πηγή.
- ❖ Τον τρόπο εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου και άλλες καλλιεργητικές πρακτικές που σχετίζονται μ'αυτή.

Επίσης η ύπαρξη ή μη καλλιέργειας στο χωράφι και το στάδιο της ανάπτυξης αυτής επηρεάζουν την συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο νερό.

- Μεγάλα φυτά καταναλώνουν περισσότερο νερό με αποτέλεσμα να μειώνεται η πιθανότητα τα ζιζανιοκτόνα να μετακινηθούν μέσω αυτού.
- Μεγάλα φυτά έχουν μεγάλες ρίζες, οπότε εμπλουτίζεται το έδαφος με μικροοργανισμούς γ'αυτό και ενισχύεται η βιολογική αποσύνθεση του χημικού αυτού σκευάσματος.

**Έκπλυση.** Είναι ο κύριος μηχανισμός ρύπανσης των υπόγειων νερών. Λόγω υψηλών βροχοπτώσεων ή υπερβολικής άρδευσης η ποσότητα νερού στο έδαφος υπερβαίνει την εξατμισοδιαπνοή και το επιπλέον νερό κινείται στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατανομής. Μαζί με το νερό εκπλύνεται μέσα στο

έδαφος και το ζιζανιοκτόνο. Όμως μ'αυτό τον τρόπο ζιζανιοκτόνο μπορεί να συγκεντρωθεί στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες και από εκεί να φτάσει στις θάλασσες ή με τις γεωτρήσεις να καταλήξει στα σπίτια για πόση.

Η έκπλυση είναι ένα φαινόμενο που συμβαίνει στο μέρος του ζιζανιοκτόνου που βρίσκεται στο εδαφικό διάλυμα. Όσο πιο υδατοδιαλυτό είναι ένα ζιζανιοκτόνο, τόσο ευκολότερα εκπλύνεται και τόσο μεγαλύτερος κίνδυνος ελλοχεύει από την εφαρμογή του. Σημασία για την έκπλυση έχει, εκτός από την ποσότητα νερού που διέρχεται από το έδαφος, και η ένταση ή η συχνότητα των βροχοπτώσεων ή της άρδευσης. Είναι γνωστό ότι ελαφριά εδάφη δεν συγκρατούν πολύ νερό, αλλά αυτό εκπλύνεται μαζί με ζιζανιοκτόνα εύκολα λόγω των μεγάλων πόρων, σε αντίθεση με βαριά πλούσια σε άργιλο ή οργανική ουσία εδάφη τα οποία λόγω της συνεκτικότητάς τους και της προσρόφησης του ζιζανιοκτόνου στα κολλοειδή εμποδίζουν ή περιορίζουν την έκπλυση. Ο βαθμός ιονισμού και το είδος των ιόντων ενός ζιζανιοκτόνου, τα οποία επηρεάζουν την προσρόφηση του στο έδαφος, καθορίζουν αν αυτό εκπλυθεί ή όχι.

**Επιφανειακή απορροή.** Εκτός από το φαινόμενο της έκπλυσης, της σε βάθος μετακίνησης της πλεονάζουσας ποσότητας νερού, υπάρχει και η επιφανειακή μετακίνηση του νερού κατά την οποία μεταφέρεται και ζιζανιοκτόνο, διαλυμένο ή αιωρούμενο στο τρεχούμενο νερό. Με την μεταφορά αυτή μπορεί να μολυνθούν γειτονικοί υδάτινοι όγκοι και έτσι να προκληθεί ρύπανση. Βέβαια σε κανονικές συνθήκες το ποσοστό της ποσότητας του ζιζανιοκτόνου που μετακινείται με αυτό τον τρόπο είναι ελάχιστο για ζιζανιοκτόνα με μικρή υδατοδιαλυτότητα (<1%) και μικρό για τα ζιζανιοκτόνα που είναι σχετικά υδατοδιαλυτά (0.5-5%).

**Μετακίνηση ψεκαστικού υγρού (Spray drift).** Ζιζανιοκτόνα που έχουν ως τρόπο εφαρμογής τον ψεκασμό, μπορούν να παρασυρθούν μέσω του αέρα και να μεταφερθούν σε μέρη άλλα από εκείνα του σημείου ψεκασμού. Τα μετακινούμενα αυτά σωματίδια ή οι σταγόνες από το ψεκαστικό υγρό μπορεί να καταλήξουν σε επιφανειακά νερά ή ακόμα και σε γειτονικές καλλιέργειες και μέσω των φυτών στο έδαφος. Πειράματα έδειξαν ότι με ιδανικές συνθήκες μόνο ένα 2% του ψεκαστικού υγρού μετακινείται, ενώ με σφάλματα κατά την εφαρμογή το

ποσοστό φτάνει στο 4%. Σήμερα τέτοιες διαφυγές ζιζανιοκτόνων περιορίζονται με ειδικές διαβρεκτικές ουσίες που προστίθενται στα σκευάσματα ζιζανιοκτόνων αλλά και με βελτιωμένα ψεκαστικά μηχανήματα.

**Μετακίνηση ατμών ζιζανιοκτόνου ( Vapor drift).** Το φαινόμενο αυτό αποτελεί ένα τρόπο διαφυγής ζιζανιοκτόνου στην ατμόσφαιρα μέσω του οποίου μπορεί να ρυπανθούν υδάτινοι όγκοι και εδάφη. Πολλά από τα ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιούνται στη γεωργία χαρακτηρίζονται από μεγάλη πτητικότητα. Τα ζιζανιοκτόνα αυτά αν δεν ενσωματωθούν στο έδαφος, αμέσως μετά την εφαρμογή τους, χάνονται κατά ένα μεγάλο μέρος στην ατμόσφαιρα με μορφή ατμών. Οι ατμοί αυτοί μπορεί να διασκορπιστούν, ενώ είναι πιθανό να επιστρέψουν με τη βροχή, την ομίχλη, το χιόνι ή το χαλάζι στην επιφάνεια του εδάφους ή σε υδατοδεξαμενές ( φυσικές και τεχνητές).

## 4. ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΛΙΜΝΩΝ ΣΤΙΣ ΗΠΑ ΚΑΙ ΒΡΑΖΙΛΙΑ.

Δύο ανάλογες περιπτώσεις με αυτή της αποξήρανσης λίμνης Κάρλας και της κατασκευής νέου ταμιευτήρα είναι εκείνες των λιμνών Paranoa στη Βραζιλία και Aroroca στη Φλόριντα των Η.Π.Α.

### 4.1 Λίμνη Paranoa

Η λίμνη Paranoa, που κατασκευάστηκε το 1959, έχει έκταση 38km<sup>2</sup> και λεκάνη απορροής μεγέθους 1046km<sup>2</sup> από τα οποία το 8% ήταν καλλιεργούμενες εκτάσεις. Στην περιοχή γίνονταν αλόγιστη εφαρμογή γεωργικών φαρμάκων μεταξύ των οποίων και οργανοχλωριωμένων παρά την απαγόρευση χρήσης τους από την κυβέρνηση της Βραζιλίας. Οι διαδικασίες μετακίνησης των φαρμάκων και κυρίως η επιφανειακή απορροή προκάλεσε την συγκέντρωση οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων στα νερά της λίμνης, με αποτέλεσμα την έντονη ανησυχία της κυβέρνησης και των ειδικών επιστημόνων για τους κινδύνους παρουσίας αυτών των ουσιών στο περιβάλλον και τις επιπτώσεις τόσο στην υγεία των κατοίκων της περιοχής, οι οποίοι τρέφονται με ψάρια της λίμνης όσο και της πανίδας γενικότερα (Caldas E.D. et all, 1999).

Σκοπός του ερευνητικού προγράμματος, που ξεκίνησε εξαιτίας της παρουσίας των χημικών στα νερά, ήταν ο προσδιορισμός του κατώτερου επιπέδου οργανοχλωριωμένων που βλάπτει την υγεία όσων εκτίθεται σε αυτά και ο προσδιορισμός του επιπέδου συγκέντρωσης των φαρμάκων (εντομοκτόνων και PCBs) στα νερά της λίμνης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε ήταν δειγματοληψίες από διάφορα σημεία της λίμνης, σε νερά (σε διάφορα βάθη), σε ιζήματα και σε 7 είδη ψαριών της λίμνης σε δύο διαφορετικές χρονικές περιόδους, μια υγρή και μια ξηρή. Οι αναλύσεις για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ουσιών αυτών έγιναν με αέρια χρωματογραφία, ενώ σε όσα δείγματα ανιχνεύθηκαν ποσότητες φαρμάκων έγινε μια δεύτερη ανάλυση με διαφορετικές χρωματογραφικές συνθήκες. Οι αναλύσεις αφορούσαν τα εντομοκτόνα α-HCH, β-HCH, γ-HCH, p-p'DDE, o-p'DDT, p-p'DDT, p-p'DDD, eldrin, aldrin, dieldrin, endosulfan I, II και endosulfan sulfate καθώς και τα PCBs.



Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι από τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα μόνο τα HCHs βρέθηκε στο νερό, το p-p'DDE μόνο στα ιζήματα, ενώ το 98% της ποσότητας του DDT ανιχνεύθηκε στα ψάρια. Από όλα τα οργανοχλωριωμένα, το lindane ( $\gamma$ -HCH) βρέθηκε στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα ψάρια, σε επίπεδα όμως που δεν βλάπτουν την ανθρώπινη υγεία. Τα επίπεδα του DDT που μετρήθηκαν στα ψάρια διέφεραν μεταξύ ειδών, λόγω των διαφορετικών διατροφικών συνηθειών τους.

Το τελικό συμπέρασμα της μελέτης αυτής στην λίμνη Paranoa, έδειξε ότι δεν υπήρχε συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων των υπολειμμάτων στα ψάρια, στο νερό, στα ιζήματα με τα σημεία της δειγματοληψίας ή τα μέρη της λίμνης από όπου πάρθηκαν δείγματα. Τα επίπεδα των οργανοχλωριωμένων γεωργικών φαρμάκων στη λίμνη Paranoa ήταν χαμηλά και δεν υπάρχει κίνδυνος για τον άνθρωπο από τη διατροφή του με ψάρια της λίμνης.

## 4.2 Λίμνη Αροκκα

Η λίμνη Αροκκα βρίσκεται στη Φλόριντα των ΗΠΑ και αποτελούσε σημαντικό υγρότοπο χιλιάδων άγριων πουλιών, όπως πελεκάνων, κορμοράνων, πελαργών. Η τοπική υπηρεσία διαχείρισης νερού οργάνωσε σχέδιο αποκατάστασης της λίμνης, το οποίο περιελάμβανε την αγορά 130000 στρ. καλλιεργούμενης γης γύρω από τη λίμνη με στόχο την υπερχειλίση αυτής και την κατάκλιση της γης από νερό. Το σχέδιο ολοκληρώθηκε τον Ιούλιο του 1998, χωρίς οι υπεύθυνοι του σχεδίου να λάβουν υπόψη τους, παρά τις προειδοποιήσεις των επιστημόνων και να ελέγξουν το ενδεχόμενο τα νερά της λίμνης να επιβαρυνθούν σοβαρά από πιθανά υπολλείματα στα εδάφη που θα κατακλυστούν για τη δημιουργία της νέας λίμνης ( PANUPS).

Η “ Υπηρεσία Ψαριών και Άγριας Ζωής ” (Fish and Wildlife Service) των ΗΠΑ έκανε κάποιες προκαταρκτικές μελέτες με βάση τις οποίες υπήρχαν στην περιοχή, η οποία θα κατακλύζονταν, υψηλές συγκεντρώσεις οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων στα εδάφη και κυρίως DDT, dieldrin και toxaphene. Οι επιστήμονες προειδοποίησαν ότι μια τέτοια ενέργεια μπορεί να προκαλούσε προβλήματα στα άγρια είδη που ζούσαν ή μετανάστευαν στην περιοχή, ενώ

τόνισαν ότι το μεγαλύτερο κίνδυνο αντιμετώπιζαν τα πουλιά που τρέφονται από ψάρια. Η Υπηρεσία Ψαριών και Άγριας Ζωής, εξέφρασε ανησυχίες για τα θηλαστικά, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου, που ήρθαν σε επαφή με τα εδάφη αυτά και ενημέρωσε ότι πρέπει να αποφεύγονται ψάρια για τροφή από τη λίμνη, αλλά και οποιαδήποτε επαφή με νεκρά πουλιά.

Οι δυσμενείς επιπτώσεις εμφανίστηκαν από το Νοέμβριο του ίδιου έτους (1998) όταν πουλιά που τρέφονταν από ψάρια βρέθηκαν νεκρά σε πολύ μεγάλους πληθυσμούς. Στις αρχές του 1999 τελικά αποξηράνθηκαν τα 13.000 εκτάρια γης που είχαν κατακλυστεί και τα νερά τραβήχτηκαν πίσω στη λίμνη. Αναφορές για νεκρά πουλιά που έπεφταν από τον ουρανό, άρχισαν να γίνονται από άλλες περιοχές της Φλόριντα ενώ από την περιοχή της λίμνης Αροκα τα πουλιά άρχισαν να εξαφανίζονται.

## 5. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

Η ανασκόπηση αφορά κυρίως τα trifluralin, metolachlor, atrazine, alachlor που είναι μεταξύ των στόχων της μελέτης μας, αλλά και κάποιων άλλων ζιζανιοκτόνων όπως metribuzin, fluometuron, acetochlor, linuron, diuron, isoproturon, dimethoate, mecocrop, simazine.

### 5.1 Έδαφος

#### 5.1.1 Προσρόφηση

Η προσρόφηση αποτελεί τον σπουδαιότερο παράγοντα μετακίνησης ζιζανιοκτόνων στο έδαφος και κύρια αιτία συγκράτησης τους στο έδαφος.

Σε μελέτη που έγινε από τους B.M.Jenks et al. (1998) στις ΗΠΑ για την επίδραση των εδαφικών ιδιοτήτων στην προσρόφηση της ατραζίνης βρέθηκε ότι αυτή είναι μεγαλύτερη σε εδάφη με μικρό pH, ενώ ο πρωταρχικός παράγοντας που την καθορίζει είναι η υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Επίσης παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός αποσύνθεσης της ατραζίνης 84 μέρες μετά την εφαρμογή μειωνόταν με αύξηση του βάθους, με το μέγιστο ρυθμό στα 0-30cm και ελάχιστο στα 270-300cm βάθος ενώ ήταν πολύ γρηγορότερη σε εδάφη που είχαν δεχτεί ατραζίνη για πολλά χρόνια.

Στις ΗΠΑ οι L.S.Sonon et al. (1995) σε εδαφικά δείγματα από 3 ορίζοντες, με διαφορετική υφή και περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, μελέτησαν την προσρόφηση ατραζίνης και alachlor. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση δεν επηρεάστηκε από το βάθος και την περιεκτικότητα σε άργιλο ή οργανικό άνθρακα. Η προσρόφηση της ατραζίνης ήταν γραμμική με παρόμοια συγκέντρωση για όλους τους εδαφικούς ορίζοντες, ενώ για το alachlor ήταν μη γραμμική. Ο βαθμός προσρόφησης της ατραζίνης ήταν μεγαλύτερος σε όλους τους ορίζοντες με λεπτή κοκκομετρική σύσταση σε σύγκριση με τους ορίζοντες με χονδρή.

Μία μελέτη που διεξήχθη στις ΗΠΑ από τους B.A.Brown et al. (1994) αφορούσε την επίδραση των εδαφικών ιδιοτήτων που καθορίζονται από καλλιεργητικά συστήματα στην προσρόφηση του fluometuron σε εδάφη με pH

από 4.7 ως 6.5 και οργανική ουσία από 0.9 ως 2.5%. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση επηρεάστηκε από το έδαφος, τον τύπο κατεργασίας και την κάλυψη της καλλιέργειας. Στα βάθη από 0-4cm η προσρόφηση ήταν υψηλότερη στο έδαφος χωρίς κατεργασία και με κάλυψη βίκου. Υπήρχε θετική συσχέτιση με την οργανική ύλη και την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων του εδάφους. Η διάρκεια ημιζωής ήταν από 49 μέχρι 90 μέρες, γεγονός που δηλώνει ότι η κατεργασία και η κάλυψη του εδάφους μεταβάλλουν τις εδαφικές ιδιότητες που επηρεάζουν τους μικροοργανισμούς του εδάφους, άρα και το ρυθμό αποσύνθεσης του fluometuron.

Επίσης οι C.J.Peter et al. (1985) βρήκαν ότι η προσρόφηση των alachlor και metolachlor σχετίζεται θετικά με την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία, σε άργιλο, την ειδική επιφάνεια αλλά και την δράση των ζιζανιοκτόνων. Το alachlor προσροφήθηκε σε ελαφρώς μεγαλύτερα ποσά από το metolachlor, το οποίο όμως είχε μεγαλύτερη βιοδραστηριότητα στα αγρωστώδη, ενώ είχαν παρόμοια δράση στα πλατύφυλλα ζιζάνια. Το metolachlor εκπλύθηκε στο έδαφος σε λίγο μεγαλύτερα ποσά, ενώ διατηρήθηκε στην επάνω ζώνη του εδάφους σε μικρότερο ποσοστό σε σύγκριση με το alachlor.

Σε μία άλλη έρευνα των D.C.Bouchard et al. (1982) όπου μελετήθηκε η προσρόφηση των fluometuron, metribuzin και metolachlor βρέθηκε ότι η προσρόφηση ήταν μεγαλύτερη στα 10-20cm από ότι στα 40-50cm. Επίσης από τα 3 ζιζανιοκτόνα λιγότερο προσροφάται το metribuzin, το οποίο είναι και το λιγότερο επίμονο, ενώ τα άλλα δύο το ίδιο ισχυρά. Ο χρόνος ημιζωής βρέθηκε πως ήταν στα 10-20cm στους 23°C 2.6, 9.4, 10.1 βδομάδες για metribuzin, fluometuron και metolachlor, αντίστοιχα.

Μια παρόμοια έρευνα έγινε από τους J.B.Weber et al. (1982) που στόχο είχε τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών προσρόφησης των alachlor, metolachlor, acetochlor. Βρέθηκε ότι και τα τρία αυτά ζιζανιοκτόνα προσροφούνται σε ίδια ποσοστά και η προσρόφησης τους είναι αντίθετη προς την κινητικότητά τους, ενώ και τα δύο αυτά φαινόμενα συνδέονται με το μολλικό μέγεθος και την υδατοδιαλυτότητά τους. Η προσρόφηση βρέθηκε ότι οφείλεται σε

διαφορετικούς μηχανισμούς, μέσω του μοντμοριλονίτη και σχετίζεται με την οργανική ουσία και το ποσοστό αργίλου.

Στις ΗΠΑ οι T.Obrigawitch et al. (1981) ασχολήθηκαν με τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών προσρόφησης και μετακίνησης του metolachlor σε τρία είδη εδαφών. Το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα των εδαφών αυτών κυμαίνονταν από 0.3-0.5% και το κλάσμα αργίλου από 16-33%. Τα αποτελέσματα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η οργανική ύλη είναι το κυρίαρχο μέσο προσρόφησης του metolachlor, ενώ με βάση τις μετρήσεις σε διάφορα βάθη διαπιστώθηκε ότι το metolachlor είναι πολύ κινητό σε εδάφη με χαμηλή οργανική ουσία και ότι μπορεί να προκαλέσει φυτοτοξικότητα ή να χάσει την δραστηριότητά του στο έλεγχο ζιζανίων.

Οι G.L.Jacques et al. (1979) μελέτησαν την προσρόφηση δινιτροανιλίνων, μεταξύ των οποίων του trifluralin σε 10 εδάφη. Βρέθηκε ότι η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων αυτών επηρεάστηκε από την οργανική ύλη του εδάφους και όχι από τις άλλες φυσικοχημικές ιδιότητές του. Η διάχυση του trifluralin μειώθηκε όταν το νερό του εδάφους αυξήθηκε. Κανένα από τα ζιζανιοκτόνα δεν πέρασε τα 10mm βάθος κατά την περίοδο 17 ημερών. Το πιο κινητικό στο έδαφος ήταν το trifluralin, όχι όμως και σε κορεσμένο έδαφος.

### **5.1.2.Αποσύνθεση.**

Η αποσύνθεση και οι παράγοντες που την επηρεάζουν έχουν ιδιαίτερη σημασία για την τύχη των ζιζανιοκτόνων και την συμπεριφορά τους στο έδαφος, αλλά και την αποτελεσματικότητά τους στον έλεγχο των ζιζανίων καθώς καθορίζει το χρονικό διάστημα που ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει ενεργό.

Σε μια έρευνα των D.A.J.Weed et al. (1995) μελετήθηκε η διαδικασία αποσύνθεσης του alachlor τόσο στο εργαστήριο αλλά και σε αγρό. Ταυτόχρονα μελετήθηκε η επίδραση δύο συστημάτων κατεργασίας ( υπεδαφοκαλλιέργεια και μη κατεργασία ) του εδάφους στην έκπλυση και αποσύνθεση του alachlor. Οι μετρήσεις έδειξαν ότι στα 30 πρώτα εκατοστά η διάρκεια ημιζωής ήταν το μέγιστο 3 μέρες, ενώ ο χρόνος αποσύνθεσης του 90% του alachlor μεταξύ 17-30 μέρες. Στο ακατέργαστο έδαφος το alachlor διασπάσθηκε γρηγορότερα και



μετακινήθηκε σε βάθος 10-30cm. Μόνο το 0.4% της εφαρμοζόμενης ποσότητας του alachlor εκπλύθηκε στο κατεργασμένο έδαφος, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό στο ακατέργαστο ήταν 1.6%. Το συμπέρασμα από την έρευνα αυτή ήταν ότι η κατεργασία δεν επηρέασε την αποσύνθεση ή την έκπλυση του alachlor.

Σε εργαστηριακές μελέτες που έγιναν από τους R.Y.Yen et al. (1994) προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά αποσύνθεσης του alachlor σε 4 διαφορετικά εδάφη ( ένα αργιλοπηλώδες, ένα ιλυοπηλώδες, ένα ιλυοαργιλοπηλώδες και ένα αμμοπηλώδες). Τα αποτελέσματα οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η αποσύνθεση ποικίλλει ανάλογα με τον τύπο και το βάθος των εδαφών, ενώ όσο μεγαλύτερο το βάθος τόσο πιο αργό ρυθμό έχει η αποσύνθεση του alachlor. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση του alachlor ήταν μέτρια και τα υπολείμματα ανάλογα τον τύπο του εδάφους. Η διάρκεια ημιζωής του στην επιφάνεια του εδάφους ήταν από 2-43 μέρες.

Σε μια άλλη έρευνα που αφορούσε το alachlor οι R.E.Jones et al. ( 1990) μελέτησαν την επίδραση της κάλυψης του εδάφους, της κατεργασίας του και της άρδευσης στο ρυθμό αποσύνθεσης και μετακίνησης ( βλ. Μετακίνηση) του alachlor καθώς επίσης και το ρυθμό αποσύνθεσής του σε σχέση με το βάθος. Ο ρυθμός αποσύνθεσης του alachlor βρέθηκε ότι ήταν μεγαλύτερος σε περιπτώσεις ακαλλιέργητου και καλυμμένου εδάφους, ενώ σε μικρότερα βάθη ήταν μεγαλύτερος σε σχέση με μεγαλύτερα βάθη.

Σε μια άλλη έρευνα ο K.E.Savage (1978) μελέτησε την επίδραση της εδαφικής υγρασίας στην αποσύνθεση των δινιτροανιλινών, μεταξύ των οποίων και του trifluralin. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διάρκεια ζωής των ζιζανιοκτόνων αυτών σε υγρό έδαφος κυμαίνεται από 29-124 μέρες, ενώ μετά από κατάκλιση του εδάφους το ποσοστό αποσύνθεσης του trifluralin αυξάνεται πάρα πολύ.

### **5.1.3.Υπολειμματικότητα**

Η υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων είναι το χρονικό διάστημα που ένα ζιζανιοκτόνο παραμένει αδιάσπαστο και βιολογικά ενεργό. Παρουσιάζει μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον αλλά και γεωργικό εξαιτίας των ζημιών που μπορεί να προκαλέσει στην επόμενη καλλιέργεια.

Σε έρευνα που έγινε από τους D.J.Burgard et al. (1993) κατά τα έτη 1989-1990 μελετήθηκε η τύχη του metolachlor σε αμμοπηλώδες έδαφος σε συνθήκες καταιονισμού. Η ποσότητα που εφαρμόστηκε κυμαίνονταν από 1.7 μέχρι 3.4kg/ha. Τα αποτελέσματα δεν έδειξαν ανιχνεύσιμη ποσότητα metolachlor πιο κάτω από το βάθος των 30cm κατά τη διάρκεια αυτών των δύο ετών. Ο χρόνος αποσύνθεσης του 50% του metolachlor κυμάνθηκε από 85 μέχρι 106 μέρες. Τα υπολείμματα που βρέθηκαν στο τέλος κάθε καλλιεργητικής περιόδου ήταν 44% και 64% για τα δύο έτη αντίστοιχα. Σε δείγματα νερού που πάρθηκαν κατά τα ίδια έτη, το 1989 δεν ανιχνεύθηκαν ποσότητες metolachlor, ενώ κατά το έτος 1990 βρέθηκαν σε 18 από 409 δείγματα με μέση ποσότητα 0.4μg/l.

Μία μελέτη που αφορούσε την επίδραση υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων έγινε από τους D.H.Johnson et al. (1995) κατά τα έτη 1989-1990 σε δύο ιλυοπηλώδη και δύο αργιλώδη εδάφη σε σύστημα αμειψισποράς. Ανάμεσα στα ζιζανιοκτόνα ήταν ατραζίνη, alachlor, trifluralin και metolachlor. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η επόμενη καλλιέργεια ανεξάρτητα από το είδος της ζημιώθηκε από τα υπολείμματα όταν η σπορά της έγινε ένα χρόνο μετά την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου. Συγκεκριμένα για τα υπολείμματα τη ατραζίνης βρέθηκε ότι ζημιώνουν την καλλιέργεια, ενώ αν η ατραζίνη εφαρμοστεί μετά τις 10 Ιουνίου πρέπει να περάσουν δύο χρόνια για μπει η επόμενη καλλιέργεια.

Μια παρόμοια μελέτη έγινε από τους B. R. Corbin et al. (1994) με σκοπό την εκτίμηση της τύχης των υπολειμμάτων των fluometuron και trifluralin μετά από συνεχή καλλιέργεια βαμβακιού για 9-10 χρόνια σε δύο τύπους εδαφών ένα ιλυοαργιλώδες και ένα ιλυοπηλώδες. Στα χρόνια αυτά είχε παρατηρηθεί μείωση των αποδόσεων του βαμβακιού ενώ κατά τη διάρκεια του πειράματος σταμάτησε η χρήση αυτών των ζιζανιοκτόνων. Παρατηρήθηκε ότι αυξήθηκε η απόδοση του βαμβακιού με τη διακοπή χρήσης των φαρμάκων αυτών, λόγω μείωσης των υπολειμμάτων στο έδαφος. Το fluometuron διασπάσθηκε από το ιλυοπηλώδες σε 10 μήνες, ενώ στο ιλυοαργιλώδες ανιχνεύθηκαν 0.2ppm μετά από 28 μήνες. Το trifluralin δεν διασπάσθηκε πλήρως αλλά οι συγκεντρώσεις του ήταν ελάχιστες (0.05 και 0.13 ppm αντίστοιχα) μετά από 30 μήνες.

Κατά τα έτη 1987-1991 οι A.R.Isensee et al. (1994) μελέτησαν την επίδραση της κατεργασίας του εδάφους και της βροχόπτωσης στην συγκέντρωση της ατραζίνης στο έδαφος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στο ακατέργαστο έδαφος η ποσότητα ατραζίνης στα 10cm βάθος ήταν πολύ μικρότερη από αυτή στο κατεργασμένο έδαφος μέχρι και 2.6 φορές, ενώ τα υπολείμματα της ατραζίνης σε όλα τα δείγματα από το ακατέργαστο έδαφος ήταν χαμηλότερα. Έκπλυση πέρα από τα 10 εκατοστά παρατηρήθηκε σε δείγματα από το ακατέργαστο έδαφος, ιδίως κατά τα έτη 1988 και 1990 γιατί μετά την εφαρμογή της ατραζίνης έβρεξε. Το συμπέρασμα ήταν ότι η κίνηση της ατραζίνης στο έδαφος σχετίζεται με τις δύο πρώτες βροχοπτώσεις μετά την εφαρμογή.

Σε μια παλιότερη μελέτη που έγινε από τους O.C.Burnside et al.(1980) μελετήθηκε η πορεία της ατραζίνης σε έδαφος με μειωμένη ή καθόλου κατεργασία και η επίδραση των υπολειμμάτων της σε καλλιέργεια βρώμης (*Avena sativa*) που καλλιεργήθηκε ένα χρόνο μετά την εφαρμογή της. Το συμπέρασμα από αυτό το πείραμα ήταν ότι εφόσον εφαρμόζονται οι συνιστώμενες ποσότητες ατραζίνης τα υπολείμματα είναι ελάχιστα και δεν επηρεάζουν την παραγωγή.

Οι N. D. Herman et al. (1983) μελέτησε σε δύο περιοχές της Β. Καρολίνας την αποτελεσματικότητα του alachlor στον έλεγχο των ζιζανίων αλλά και την υπολειμματικότητά του τόσο στην καλλιέργεια αλλά και στο έδαφος. Το alachlor εφαρμόστηκε σε ποσότητες 3.4 και 6.7kg/ha. Στην καλλιέργεια τα υπολείμματα ήταν κάτω από το όριο των 0.05ppm. Στο έδαφος που δέχτηκε 6.7kg/ha, αμέσως μετά την εφαρμογή βρέθηκαν υπολείμματα της τάξεως των 1.55ppm αλλά 16 βδομάδες μετά η συγκέντρωση του alachlor μειώθηκε στα 0.05ppm.

Οι Zins et al. το 1991 μελέτησαν την μετακίνηση των alachlor και atrazine μέσα στο έδαφος σε σχέση με τις ρίζες τις μηδικής. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι κανένα από τα ζιζανιοκτόνα αυτά δεν μετακινήθηκε πέρα από τα 9cm βάθος στα οποία βρέθηκαν οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Επίσης διαπιστώθηκε ότι μετακινήθηκαν περισσότερο γύρω από τις ρίζες.

Σε μια άλλη μελέτη οι J.H.Miller et al. (1978) ασχολήθηκαν με την υπολειμματικότητα 10 ζιζανιοκτόνων που εφαρμόζονταν σε πηλώδες έδαφος για

5-6 συνεχή χρόνια. Παρατηρήθηκε ότι έξι μήνες μετά κάθε ετήσια εφαρμογή τα υπολείμματα των trifluralin και prometryn συγκεντρώθηκαν στην εδαφική ζώνη που δέχτηκε κατεργασία, ενώ τα υπολείμματα των fluometuron, linuron, diuron βρέθηκαν κάτω από τη ζώνη αυτή. Κατά τη διάρκεια της νέας εφαρμογής, τα υπολείμματα της prometryn είχαν εξαφανιστεί ενώ των υπόλοιπων ζιζανιοκτόνων είχαν ελαττωθεί. Ένα χρόνο μετά την τελευταία εφαρμογή, υπολείμματα κάτω από τη ζώνη κατεργασίας δεν ανιχνεύθηκαν εκτός από κάποιες ποσότητες των fluometuron, diuron, linuron. Από την μελέτη αυτή δεν αποδείχθηκε ότι υπήρχε συσσώρευση ζιζανιοκτόνων στο έδαφος εξαιτίας των επαναλαμβανόμενων εφαρμογών.

Σε μια άλλη έρευνα που πραγματοποιήθηκε κατά τα έτη 1990-1992 οι D.A.J. Weed et al. (1995) μελέτησαν την πορεία των atrazine, alachlor, metribuzin σε τρία είδη κατεργασίας του εδάφους. Όλα τα ζιζανιοκτόνα εφαρμόστηκαν με ψεκασμό. Στα δείγματα όπου δεν υπήρξε κατεργασία του εδάφους, βρέθηκε το λιγότερο alachlor και metribuzin, ενώ στα εδάφη όπου είχαμε σχηματισμό σαμαριών βρέθηκε η λιγότερη ατραζίνη. Στα κομμάτια με άροση Moldboard βρέθηκαν τα υψηλότερα επίπεδα και στα τρία αυτά ζιζανιοκτόνα. Κατά τη διάρκεια της καλλιέργειας το 50-84% των alachlor και metribuzin παρέμειναν στα πρώτα 10cm βάθος, ενώ το 62% της ατραζίνης στα πρώτα 20cm. Επίσης προσδιορίστηκε ότι το 84-98% της ετησίως εφαρμοζόμενης ποσότητας των ζιζανιοκτόνων αποσυντίθεται. Η διάρκεια ημιζωής ήταν για το alachlor 36 μέρες, για τη ατραζίνη 55 μέρες και για το metribuzin 32. Για το alachlor βρέθηκε ότι με καλύτερη εφαρμογή η διάρκεια ημιζωής του είναι 24 μέρες.

#### 5.1.4 Μετακίνηση

Η μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος καθορίζει την αποτελεσματικότητα ενός ζιζανιοκτόνου αλλά και την τύχη του στο έδαφος.

Ένα πείραμα που έγινε από το Πανεπιστήμιο της Μινεσότα (B.A. Sorenson et al. 1994) είχε σκοπό τη μελέτη της μετακίνησης της  $^{14}\text{C}$ -ατραζίνης και των προιόντων αποσύνθεσής της στα 90 πρώτα εκατοστά ενός αργιλοπηλώδους για μια περίοδο μεγαλύτερη από 16 μήνες από το χρόνο εφαρμογής της. Μετά τους

16 μήνες το 64% της εφαρμοζόμενης ποσότητας υπήρχε ακόμα στα πρώτα 90cm. Σε ένα μήνα μετά την εφαρμογή η  $^{14}\text{C}$  μετακινήθηκε στα 70-80cm βάθος. Από τα προϊόντα αποσύνθεσης η υδροξυατραζίνη ήταν το κυρίαρχο προϊόν στα 10cm, ενώ η ποσότητά της ελαττώνονταν σε μεγαλύτερα βάθη σταδιακά σε αντίθεση με τα άλλα προϊόντα διθουλατραζίνη, δισοπροπυλατραζίνη, ατραζίνη τα οποία βρέθηκαν σε μεγαλύτερες ποσότητες στο έδαφος γεγονός που δηλώνει ότι αυτές οι ουσίες είναι πιο κινητές στο έδαφος από την υδροξυατραζίνη. Από τη στιγμή της εφαρμογής της  $^{14}\text{C}$ -ατραζίνης και μετά τους 16 μήνες παρατηρήθηκε αύξηση της ραδιενέργειας που δηλώνει ότι η ατραζίνη και τα προϊόντα αποσύνθεσής της παραμένουν για πολύ στο έδαφος, ενώ μετακινούνται εύκολα και έτσι μπορούν να ρυπάνουν τα υπόγεια νερά.

Οι R.E.Jones et al.(1990) κατά τα έτη 1987-1988 μελέτησαν την επίδραση της κάλυψης του εδάφους, της κατεργασίας και της άρδευσης στην μετακίνηση του alachlor και metribuzin. Βρέθηκε ότι το alachlor κινείται περισσότερο σε κατεργασμένο έδαφος (1988), αντίθετα με το metribuzin που κινήθηκε περισσότερο στο μη-κατεργασμένο. Η κάλυψη με άχυρο είχε μικρή επίδραση στην μετακίνηση του alachlor, αλλά η παρουσία άχυρου στην επιφάνεια του εδάφους αύξησε την προς τα κάτω κίνηση του metribuzin σε σύγκριση με το χωρίς κάλυψη έδαφος.



## 5.2 Νερό

### 5.2.1.Υπολειμματικότητα

Σε πείραμα που έλαβε χώρα στη Β. Αριζόνα από τους A.E.Springer et al.το 1998, μελετήθηκαν οι παράγοντες καθυστέρησης και διασκορπισμού των atrazine και alachlor. Τα νερά κάποιων αγρών παρακολούθηθηκαν έτσι ώστε να διαπιστωθεί πως οι ποσότητες των ζιζανιοκτόνων αυτών μειώνονται δια μέσου του υπόγειου ρεύματος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η απορόφηση του οργανικού άνθρακα προκαλούσε την καθυστερημένη μεταφορά της ατραζίνης και του alachlor.

Σε ένα πείραμα από τους R.P.Maas et al.(1995) έγινε προσπάθεια να ανιχνευθούν ποσότητες γεωργικών φαρμάκων σε δείγματα νερού που πάρθηκαν



από 171 πηγάδια της νοτιοανατολικής Καρολίνας. Σε πολλά δείγματα βρέθηκαν ατραζίνη, alachlor, metolachlor, trifluralin με συχνότητα εμφάνισης 8.2, 8.8, 3.6 και 1.8% αντίστοιχα. Το alachlor ανιχνεύθηκε σε συγκέντρωση στα όρια της μέγιστης επιτρεπτής συγκέντρωσης. Τα υπολείμματα της ατραζίνης δεν διέφεραν σε σχέση με την απόσταση εφαρμογής από το σημείο ή το βάθος των νερών, ενώ του alachlor ήταν περισσότερα σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Τα περισσότερα πηγάδια τα οποία είχαν υπολείμματα alachlor και atrazine ήταν σε χωράφια όπου δεν είχαν δεχτεί τα ζιζανιοκτόνα αυτά για τουλάχιστον τρία χρόνια, γεγονός που δηλώνει έντονη μετακίνηση αυτών των φαρμάκων στα νερά αλλά και μεγάλη υπολειμματική διάρκεια.

Μια έρευνα που έγινε από τον De Marco (1992) στην Αιόβα των ΗΠΑ σε 853 δείγματα πόσιμου νερού έδειξε ότι υπήρχαν υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στο 14.4% των αναλυθέντων δειγμάτων. Βρέθηκε ατραζίνη στο 12% των δειγμάτων, ενώ στο 2.2% των δειγμάτων ανιχνεύθηκε alachlor και metolachlor. Οι ανώτερες συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων αυτών που βρέθηκαν ήταν 3.5, 20 και 29ppb αντίστοιχα σε ελάχιστα όμως δείγματα.

Την ίδια περίοδο οι Croll et al.(1992) ανέλυσαν δείγματα νερού από επιφανειακά πόσιμα νερά στη Μεγάλη Βρετανία και βρήκαν υπολείμματα πολλών ζιζανιοκτόνων σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Μάλιστα το ζιζανιοκτόνο isoproturon ανιχνεύθηκε σε ορισμένα δείγματα σε συγκέντρωση 11.5ppb.

Αντίθετα προς τα αποτελέσματα της έρευνας στη Μ. Βρετανία, που ήταν πολύ απογοητευτικά για την ρύπανση των νερών από ζιζανιοκτόνα, στη Γαλλία ανάλογη μελέτη των Legrand et al.(1992), έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των atrazine, dimethoate, mecoprop και simazine κυμαίνονται από 0.07 μέχρι 0.83ppb.

Οι G.R.Wehtje et al.(1983) μελέτησαν τη συγκέντρωση ατραζίνης σε υπόγεια νερά που συλλέχθηκαν από 41 πηγάδια στην Νεμπράσκα για ένα χρόνο. Οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν αρχικά ήταν από 0.01-8.29μg/l. Κατά τη διάρκεια του έτους οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονταν συνεχώς, γεγονός που δηλώνει ότι η ατραζίνη διασπάται και στο νερό. Η μείωση της συγκέντρωσης μπορεί να οφείλεται σε αποσύνθεση, διασπορά ή προσρόφηση. Οι ερευνητές κατέληξαν

στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μια σταθερή κατάσταση μεταξύ της ποσότητας της ατραζίνης που εφαρμόζεται κάθε χρόνο και του ποσοστού που αποσυντίθεται στο νερό.

Μελέτες για τυχόν υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στα νερά έχουν διεξαχθεί και στη Ελλάδα.

Κατά τα έτη 1993-1995 και 1997 διενεργήθηκε από τη Ε.Παπαδοπούλου-Μουρκίδου μια ολοκληρωμένη μελέτη για την ποιότητα των υπογείων νερών στη λεκάνη Αξιού. Από ένα σύνολο 142 γεωτρήσεων πόσιμων νερών σε 78 γεωτρήσεις, ανιχνεύθηκαν υπολείμματα από ένα ή περισσότερα φυτοπροστατευτικά προϊόντα σε μια ή περισσότερες δειγματοληψίες, ενώ σε 31 γεωτρήσεις η συγκέντρωση ενός ή περισσότερων προϊόντων βρέθηκε μεγαλύτερη από 0.1ppb. Μεταξύ των ουσιών που ανιχνεύθηκαν με τη μεγαλύτερη συχνότητα στις γεωτρήσεις της λεκάνης του Αξιού ήταν τα ζιζανιοκτόνα metolachlor και trifluralin.

Κατά το έτος 1995 αναλύσεις δειγμάτων νερού από τον Αμβρακικό κόλπο και τον ποταμό Λούρο έδειξαν ότι υπήρχαν υπολείμματα ζιζανιοκτόνων σε μικρότερες συγκεντρώσεις συγκριτικά με τις προηγούμενες μελέτες του '88-'89. Τα ζιζανιοκτόνα που ανιχνεύθηκαν ήταν ατραζίνη (0.08-0.83ppb), alachlor (0.03-0.37ppb), simazine (0.01-0.21ppb) και trifluralin (0.02-0.06ppb) (Albanis and Hela, 1995).

Κατά τα έτη 1991-1995 ελέγχθηκαν 250 δείγματα νερού για οργανοχλωριωμένα, οργανοφωσφορικά, τριαζίνες και άλλα γεωργικά φάρμακα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε 34 δείγματα, ποσοστό 14%, ανιχνεύθηκαν υπολείμματα και μόνο σε 3, ποσοστό 1.2%, αυτά ξεπερνούσαν τα αποδεκτά όρια. Βέβαια σε δείγματα πόσιμου νερού τα υπολείμματα δεν ξεπερνούσαν τα αποδεκτά όρια (Μηλιάδης, 1996).

Κατά τη ίδια περίοδο (1992-1994) η Ε.Παπαδοπούλου-Μουρκίδου ερεύνησε τα νερά του ποταμού Αξιού για τυχόν υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του 1994 στο νερό του Αξιού ποταμού βρέθηκαν atrazine, alachlor, propachlor, metolachlor, trifluralin και terbutylazine. Οι συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών μεταβάλλονται ανάλογα με την εποχή του

έτους, ενώ οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ανιχνεύθηκαν την περίοδο Απριλίου-Ιουλίου. Η συνολική συγκέντρωση γεωργικών φαρμάκων την περίοδο αυτή δεν υπερβαίνει τα 3.5 ppb.

Σε μια άλλη έρευνα που γινόταν την ίδια περίοδο με την προηγούμενη (1992-1993) πάρθηκαν δείγματα νερού από τη λίμνη Υλίκη και από τον Πηνειό ποταμό. Στα νερά της λίμνης βρέθηκαν υπολείμματα lindane σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (2-15 ppt), ενώ στα νερά του Πηνειού βρέθηκαν υπολείμματα lindane, alachlor και parathion σε συγκεντρώσεις από 0.006-0.2ppb ( Μηλιάδης, 1996).

Παλιότερες ανάλογες έρευνες (1988-1989) που έγιναν στους ποταμούς Λουδία και Αξιό έδειξαν ότι υπήρχαν υπολείμματα ατραζίνης σε συγκεντρώσεις 0.1 ως 5.9ppb, προμετρίνης 0.1 ως 6.1ppb, alachlor σε συγκεντρώσεις από 0.1 μέχρι 9.3ppb, trifluralin σε συγκεντρώσεις από 0.05-0.95ppb και MCPA από 0.05 μέχρι 4.85ppb (Albanis, 1992).

### 5.2.2. Έκπλυση

Με τον όρο έκπλυση εννοείται η μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου με το νερό μέσα στο έδαφος και τα βαθύτερα στρώματα. Αυτή η διεργασία είναι σημαντική γιατί επηρεάζει την αποτελεσματικότητα του ζιζανιοκτόνου, εξηγεί περιπτώσεις φυτοτοξικότητας και ευθύνεται για την υποβάθμιση των υπόγειων υδάτων.

Οι G.A.Chammas et al. (1997), μελέτησαν τη μετακίνηση της ατραζίνης και των χλωριούχων στον αγρό. Το πείραμα έλαβε χώρα σε ιλυοπηλώδες έδαφος στο οποίο ψεκάστηκαν ατραζίνη ( 1,1 kg/ha ) και χλωριούχα ( 80 Kg/ha ). Από την ψεκασμένη περιοχή, μετά από 6,5 cm βροχής, πάρθηκαν δείγματα εδάφους από έξι βάθη ( 0-2cm, 2-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-21 cm, 21-30 cm ) και υπολογίστηκε η συγκέντρωση της ατραζίνης και των χλωριούχων. Από την εφαρμοζόμενη στο έδαφος ατραζίνη, ανιχνεύτηκε μόνο το 26% ενώ για τα χλωριούχα το 138%. Η χαμηλή αυτή συγκέντρωση σε ατραζίνη ίσως να οφείλετε στην έκπλυση της πέρα από τα 30 cm, ενώ η υπερβολική παρουσία των χλωριούχων αποδίδεται στην ήδη μεγάλη συγκέντρωσή τους στο έδαφος από προηγούμενα χρόνια.

Σε μια άλλη έρευνα από την Ε. Παπαδοπούλου- Μουρκίδου την περίοδο 1996-1997, που αφορούσε τη διερεύνηση παρουσίας 16 φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε υπόγεια νερά περιοχών με καλλιέργεια αραβόσιτου στους νομούς Πιερίας, Θεσσαλονίκης-Λαγκαδά, Καβάλας, Σερρών και Έβρου, προέκυψε ότι τα ζιζανιοκτόνα atrazine, alachlor, metolachlor έχουν τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης και το μεγαλύτερο ποσοστό δειγμάτων με συγκέντρωση μεγαλύτερη των 0.1 ppb. Το φαινόμενο της έκπλυσης από καλλιεργούμενες γεωργικές εκτάσεις ως διάχυτη πηγή ρύπανσης υπόγειων νερών παρατηρήθηκε μόνο στους νομούς Καβάλας και Έβρου.

Σε ένα πείραμα που έγινε στον αγρό, αλλά και σε εδαφικές στήλες στο εργαστήριο από τον G.F.Fleming ( 1992 ), προσδιορίστηκε η επίδραση των σκευασμάτων ελεγχόμενης ελευθέρωσης ( CRF: controlled release formulations ) στην έκπλυση του alachlor και metribuzin, σε αμμώδη εδάφη. Το CRF περιλαμβάνει δυο αμυλούχες κάψουλες των δυο ζιζανιοκτόνων, μια μικροκάψουλα και ένα γαλακτωματοποιήσιμο σκεύασμα του alachlor, καθώς επίσης και ένα συμπηκνωμένο εναιώρημα του alachlor και metribuzin. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι στις μικροκάψουλες παρατηρήθηκε μεγαλύτερη συγκράτηση του alachlor στην επιφάνεια του εδάφους τόσο στο χωράφι όσο και στις στήλες δηλαδή ότι οι μικροκάψουλες μειώνουν την έκπλυση του alachlor.

Σε έρευνα των A.R.Isensee et al. (1994), που έλαβε χώρα κατά την διάρκεια των ετών 1987-1991, μελετήθηκε η επίδραση της κατεργασίας του εδάφους και της βροχόπτωσης, στην έκπλυση της ατραζίνης στο έδαφος. Βρέθηκε ότι σε βάθος πέρα των 10cm, το ποσοστό έκπλυσης ήταν μεγαλύτερο. Επίσης παρατηρήθηκε ότι στις συνθήκες ακαλλιέργειας, η έκπλυση ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με τη συμβατική καλλιέργεια και κυρίως το διάστημα που μετά την εφαρμογή ατραζίνης σημειώθηκαν βροχοπτώσεις.

Στην έρευνα των C.J.Peter et al. ( 1985 ), μελετήθηκε, εκτός από την προσρόφηση των alachlor και metolachlor, και η έκπλυση των δυο αυτών ζιζανιοκτόνων. Βρέθηκε ότι το metolachlor εκπλύθηκε στο έδαφος σε λίγο μεγαλύτερα ποσοστά σε σύγκριση με το alachlor. Έτσι, το alachlor διατηρήθηκε στην επάνω ζώνη του εδάφους σε μεγαλύτερο ποσοστό απ'ότι το metolachlor.

## 6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 6.1 Τοποθεσίες και χαρακτηριστικά των αγρών δειγματοληψίας.

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε χωράφια στην λεκάνη απορροής της Κάρλας στην περιοχή μεταξύ του Στεφανοβίκειου και των Καναλιών. Τα σημεία δειγματοληψίας χαρακτηρίστηκαν ως τα Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub>, Δ<sub>4</sub>, Δ<sub>5</sub>. (Χάρτης, σελ.33).

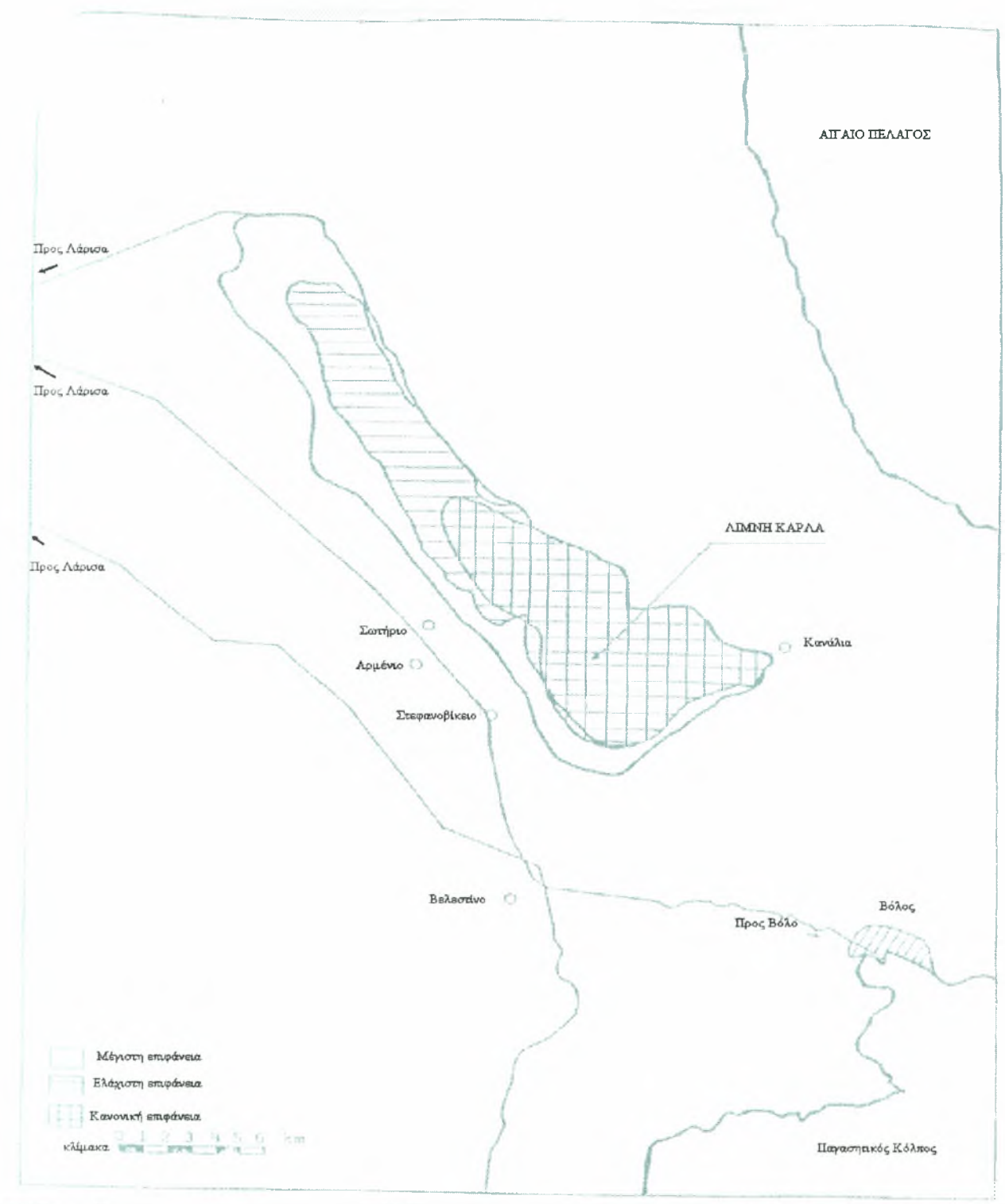
- Το Δ<sub>1</sub> ήταν βοσκότοπος κατά την πρώτη δειγματοληψία, ενώ κατά τη δεύτερη υπήρχε βαμβάκι.
- Το Δ<sub>2</sub> ήταν ακαλλιέργητο χωράφι, το οποίο την προηγούμενη χρονιά είχε βαμβάκι.
- Το Δ<sub>3</sub> ήταν σιταροχώραφο
- Το Δ<sub>4</sub> την τρέχουσα χρονιά είχε σιτάρι, ενώ την προηγούμενη καλλιέργεια βαμβακιού.
- Το Δ<sub>5</sub> καλλιεργούνταν με σιτάρι.

Όλα τα δείγματα βρέθηκε, μετά από αναλύσεις που έγιναν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, ότι ήταν αργιλώδη εδάφη, το pH τους κυμαίνονταν από 8.3 μέχρι 8.6 και η οργανική τους ουσία από 1.35% μέχρι 4.14%. Δείγματα νερού πάρθηκαν από τα ίδια σημεία με τα σημεία της εδαφοληψίας.

### 6.2 Δειγματοληψία και μεταχείριση δειγμάτων.

Δείγματα πάρθηκαν δύο φορές. Η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τον Μάρτιο του 2000 ενώ η δεύτερη τον Οκτώβριο του ίδιου έτους. Κατά την πρώτη δειγματοληψία τα δείγματα πάρθηκαν από τα σημεία Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub>, Δ<sub>4</sub>, Δ<sub>5</sub>, ενώ κατά τη δεύτερη από τα Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>3</sub>, Δ<sub>5</sub> ( σχ. 1 ). Οι δειγματοληψίες έγιναν με δειγματολήπτη αδιατάραχτου εδάφους με διάμετρο 6.5cm και ύψος 15cm. Δείγματα εδάφους πάρθηκαν σε βάθη 0-10cm, 10-20cm, 20-30cm, 30-40cm και 40-50cm. Κατά τη δειγματοληψία που έγινε τον Οκτώβριο του 2000 είχαν αρχίσει τα έργα κατασκευής του νέου ταμιευτήρα και κάποια μέρη ήταν σκαμμένα. Από





Σχήμα 1. Χάρτης της περιοχής λίμνης Κάρλας όπου φαίνονται οι τοποθεσίες δειγματοληψίας.

τα μέρη αυτά ελήφθησαν δείγματα εδάφους βάθους 0-10cm σε εδάφη που είχαν σκαφτεί μέχρι 1m, 2m, 2.5m, βάθος. Ουσιαστικά κάθε εδαφικό δείγμα ήταν μικτό, επειδή προερχόταν από τρία σημεία του ίδιου αγρού. Το βάρος κάθε δείγματος ήταν περίπου 2kg. Τα δείγματα συλλέγονταν σε χάρτινες σακούλες μαναβικής. Στη συνέχεια, στο εργαστήριο αφήνονταν απλωμένα για αεροξήρανση σε σκιά για 1-4 μέρες ανάλογα με την υγρασία τους, ενώ στη συνέχεια ομογενοποιούνταν με γουδί και ακολουθούσε κοσκίνισμα με κόσκινο διαμέτρου 2mm, έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα χονδρόκοκκα υλικά. Τελικά τα κοσκινισμένα εδαφικά δείγματα αποθηκεύονταν σε κατάψυξη στους  $-20^{\circ}\text{C}$  μέχρι την εκχύλιση τους.

Τα δείγματα νερού πάρθηκαν στις ίδιες ημερομηνίες με τα εδαφικά δείγματα από τα σημεία Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub> σε δοχεία χωρητικότητας 2L και αποθηκεύονταν στο ψυγείο μέχρι την εκχύλιση τους.

### 6.3 Μέθοδος εκχύλισης

#### Χημικά αντιδραστήρια

Κατά τη μέθοδο της εκχύλισης χρησιμοποιήθηκαν:

- ✓ Ο οργανικός διαλύτης οξικός αιθυλεστέρας ( Ethyl acetate) υψηλής καθαρότητας ( τύπου Pestiscan).
- ✓ Άνυδρο  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  για τη δέσμευση υπολειμμάτων υγρασίας.
- ✓ Μεθανόλη ( Methanol) υψηλής καθαρότητας ( Pestiscan).
- ✓ Νερό υψηλής καθαρότητας ( Water HPLC).
- ✓ Εξάνιο ( n-Hexane 95%, HPLC).
- ✓ Φυσίγγιο αντίστροφης φάσης C-18.

Η διαδικασία της εκχύλισης των ζιζανιοκτόνων από τα εδαφικά δείγματα έγινε ως εξής: Λίγο πριν την έναρξη της ανάλυσης τα εδαφοδείγματα έβγαιναν από την κατάψυξη, έτσι ώστε να αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια σε κωνική φιάλη 250ml ζυγίζονταν 20gr μετά από καλή ανάμειξη του δείγματος και προσθέτονταν 90ml οξικού αιθυλεστέρα. Η κωνική, ερμητικά κλειστή, τοποθετούνταν για ανακίνηση σε παλινδρομικό ανακινητήρα για 120 λεπτά και αφήνονταν σε ηρεμία για 12 ώρες. Ακολούθησε διήθηση της υπερκείμενης φάσης με φίλτρο Whatman No 1 στο οποίο είχε προστεθεί άνυδρο θειικό νάτριο, ενώ

μετά τη διήθηση το φίλτρο ξεπλένονταν με 10ml οξικού αιθυλεστέρα. Το διήθημα συλλέγονταν σε σφαιρική φιάλη και συμπυκνώνονταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα σε θερμοκρασία 35°C μέχρι σημαντική μείωση του όγκου του. Παράλληλα τα εδαφοδείγματα επανεκχυλίζονταν με άλλα 90ml οξικού αιθυλεστέρα και με ανακίνηση για 70 λεπτά στις ίδιες συνθήκες. Στη συνέχεια επαναλαμβάνονταν η ίδια διαδικασία διήθησης στα ίδια φίλτρα και το διήθημα συγκεντρώνονταν στη σφαιρική φιάλη. Το ολικό εκχύλισμα συμπυκνώνονταν προσεκτικά μέχρι το στάδιο της σταγόνας με τη βοήθεια περιστροφικού εξατμιστήρα. Το συμπύκνωμα παραλαμβάνονταν με οξικό αιθυλεστέρα σε ογκομετρική φιάλη τελικού όγκου 1ml και μεταφέρονταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας, τα οποία διατηρούνταν στην κατάψυξη στους -20°C μέχρι την έγχυση τους στον αέριο χρωματογράφο.

Στα δείγματα νερού η εκχύλιση έγινε με την τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης σε υλικό αντίστροφης φάσης μετά από διήθησή τους για διαύγαση και κατακράτηση ξένων ουσιών. Το τελικό δείγμα όγκου 1ml μεταφέρονταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας για την έγχυσή τους στον αέριο χρωματογράφο.

## **6.4. Χρωματογραφική ανάλυση**

### **6.4.1. Αέριος χρωματογράφος**

Η ανάλυση και ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων έγινε με αέριο χρωματογράφο (GC) τύπου Hewlett Packard 6890 plus ο οποίος ήταν εφοδιασμένος με ανιχνευτή αζώτου- φωσφόρου ( NPD). Ο χρωματογράφος ήταν εξοπλισμένος με τριχοειδή στήλη τύπου HP-5 ( με στατική φάση 5% φαινυλομεθυλοσιλικόνη πάχους υμενίου 0.25mm) με μήκος 30m και εσωτερικής διαμέτρου 0.32mm. Η στήλη συνδέονταν με τον εισαγωγέα τύπου Pulsed splitless, ενώ η έγχυση γίνονταν με μικροσύριγγα. Οι ενέσιμες ποσότητες ήταν 2μl. Οι χρωματογραφικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά τον προσδιορισμό των ζιζανιοκτόνων ήταν:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα 270°C.
- Θερμοκρασία ανιχνευτή 300°C.

- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου: 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).
- Ροή υδρογόνου 3.1ml/ min.
- Ροή αέρα 60ml/ min.
- Ροή φέροντος αερίου (He) 2.3ml/ min.

#### 6.4.2 Πρότυπα διαλύματα

Για τον προσδιορισμό των ζιζανιοκτόνων παρασκευάστηκαν πρότυπα διαλύματα για τη βαθμονόμηση του σήματος του ανιχνευτή στον αέριο χρωματογράφο. Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα μικτά διαλύματα με τις ουσίες alachlor, atrazine, cyanazine, pendimethalin, prometryn, terbutylazine, trifluralin ethafluralin, metolachlor σε συγκεντρώσεις 0.1, 0.5, 0.75, 1, 2, 3, 4, 5 ppm.

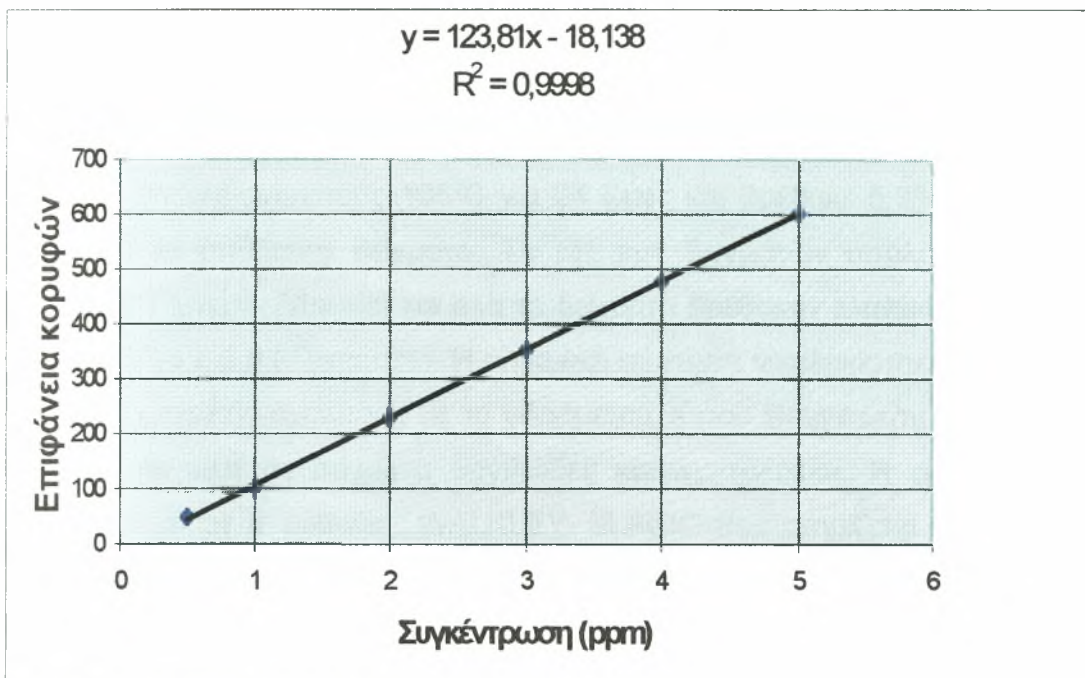
#### 6.4.3 Ποιοτική ανάλυση

Η ταυτοποίηση των ζιζανιοκτόνων έγινε με βάση τους χρόνους κατακράτησης των ουσιών που προέκυψαν από την ανάλυση των πρότυπων διαλυμάτων. Μια ουσία ανιχνεύεται από μια χρωματογραφική κορυφή μετά από σύγκριση του χρόνου κατακράτησης της κορυφής στο άγνωστο διάλυμα με το χρόνο κατακράτησης της ουσίας σ' ένα πρότυπο διάλυμα που αναλύεται με τις ίδιες χρωματογραφικές συνθήκες. Οι κορυφές επιβεβαιώθηκαν με τεχνική φόρτιση των υπό ανίχνευση ουσιών.

#### 6.4.4 Ποσοτική ανάλυση

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ζιζανιοκτόνων πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας τη μέθοδο του εξωτερικού προτύπου και χρησιμοποιώντας την καμπύλη αναφοράς. Από την επιφάνεια των κορυφών των ζιζανιοκτόνων στα δείγματα εδάφους, με τη χρησιμοποίηση της καμπύλης αναφοράς, υπολογίζεται η ποσότητα των ζιζανιοκτόνων στην ενέσιμη ποσότητα. Η ποσότητα αυτή αναφέρεται στο αρχικό βάρος του αεροξηρανθέντος εδαφοδείγματος με σκοπό τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Η

περιεκτικότητα σε ζιζανιοκτόνο εκφράζεται σε mg δ.ο/ kg ξηρού εδάφους (ppm w/w). Παρακάτω παρουσιάζεται ενδεικτικά η καμπύλη αναφοράς του trifluralin. Το όριο ποσοτικοποίησης για τα εδαφοδείγματα κυμαίνεται στα 15 ppb.



Καμπύλη αναφοράς του trifluralin



## 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 7.1 Έδαφος

Η αποτελεσματικότητα και η τύχη των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος επηρεάζεται από τον τύπο και τα χαρακτηριστικά του εδάφους. Η εδαφολογική ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας ( Πίνακας 1). Η εδαφική υγρασία των δειγμάτων προσδιορίστηκε με ξήρανση σε κλίβανο στους 105°C για 24 ώρες και βρέθηκε 5.3% για το Δ<sub>1</sub> και 3.1% για τα υπόλοιπα δείγματα. Το pH των δειγμάτων υπολογίστηκε με τη μέθοδο 1:1 ( νερό- έδαφος) και όλα τα δείγματα βρέθηκαν ελαφρώς αλκαλικά με pH από 8.3 ως 8.6 ( Πίνακας1). Η μηχανική σύσταση υπολογίστηκε με τη μέθοδο της κοκκομετρικής ανάλυσης με το υδρόμετρο τύπου Βουγιούκου και το έδαφος βρέθηκε σε όλα τα δείγματα αργιλώδες και λεπτόκοκκο. Η οργανική ουσία υπολογίστηκε με τη μέθοδο " WALKLEY- BLACK" που στηρίζεται στην οξειδωσή της με διχρωμικό κάλιο 1M και προσδιορίστηκε μεταξύ 1.35% και 4.14% ανάλογα με το δείγμα ( Πίνακας1).

**Πίνακας 1. Μερικά χαρακτηριστικά των εδαφών της δειγματοληψίας\***

Δείγμα	Εδαφική υγρασία %	pH	Αργίλος %	Ιλύς %	Άμμος %	Εδαφικός τύπος	Οργανική ουσία, %
Δ <sub>1</sub>	5.3	8.4	50.36	12	37.64	C**	4.14
Δ <sub>2</sub>	3.1	8.3	44.72	12	43.28	C**	1.35
Δ <sub>3</sub>	3.1	8.3	44.36	16	39.64	C**	1.35
Δ <sub>4</sub>	3.1	8.6	46.72	14	39.28	C**	4.06
Δ <sub>5</sub>	3.1	8.4	40.16	12	41.84	C**	2.70

\* Εργαστήριο Εδαφολογίας Τμ. Γεωπονίας Πανεπ. Θεσσαλίας.

\*\* Αργιλώδες, λεπτόκοκκο έδαφος.

Στα δείγματα που πάρθηκαν κατά την πρώτη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάρτιο 2000, στόχος μας ήταν να ανιχνεύσουμε τα ζιζανιοκτόνα trifluralin, atrazine, terbuthylazine, cyanazine, prometryn, alachlor και metolachlor.

Στην παρούσα πτυχιακή διατριβή θα παρουσιαστούν αποτελέσματα που αφορούν τρία ζιζανιοκτόνα τα alachlor, trifluralin, pendimethalin.

Το alachlor ανήκει στις ανιλίδες που είναι γνωστές και ως χλωροακεταμίδια. Το εμπορικό του όνομα είναι Lasso. Είναι προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο του καλαμποκιού, της σόγιας, της αραχίδας, του βαμβακιού ( με περιορισμούς), του ηλίανθου, των φασολιών και μερικών λαχανικών. Το Lasso παραμένει στο έδαφος για 6-10 βδομάδες και είναι αποτελεσματικό ακόμα και σε εδάφη σχετικά πλούσια σε οργανική ουσία (5-10%), ενώ δεν παρουσιάζει προβλήματα αμειψισποράς. Είναι λίγο πτητικό, μέτρια υδατοδιαλυτό (242 ppm), ενώ δεν προσροφάται ισχυρά στα κολλοειδή του εδάφους λόγω των ασθενών δεσμών που σχηματίζει με αυτά ( Λόλας 2001).

Το trifluralin ανήκει στην οικογένεια των δινιτροανιλινών. Στο εμπόριο κυκλοφορεί με πολλά εμπορικά ονόματα όπως Treflan. Είναι προσπαρτικό ενσωματούμενο ζιζανιοκτόνο, εκλεκτικό στο βαμβάκι, αραχίδα, μπάμια, λάχανο, κουνουπίδι αλλά χρησιμοποιείται και ως προφυτρωτικό στην ντομάτα, στην πιπεριά, στο λάχανο και το κουνουπίδι. Εκπλύνεται ελάχιστα γιατί είναι πολύ λίγο υδατοδιαλυτό και προσροφάται στα κολλοειδή με φυσικές δυνάμεις. Φωτοαποσυνθέεται εύκολα και είναι αρκετά πτητικό γι'αυτό η ενσωμάτωσή του δεν πρέπει να καθυστερεί πέρα από 24 ώρες. Είναι αποτελεσματικό ακόμα και σε εδάφη με υψηλή οργανική ουσία μέχρι 10%. Η διάρκεια ζωής του είναι 4 ως 6 μήνες.

Το pendimethalin (Stomp) ανήκει επίσης στις δινιτροανιλίνες. Χρησιμοποιείται προσπαρτικά στο βαμβάκι, στην αραχίδα και στα φασόλια, αλλά και μεταφυτρωτικά στο καλαμπόκι, στη μελιτζάνα, στο λάχανο, στα χειμερινά σιτηρά. Έχει τις ίδιες ιδιότητες με το trifluralin και είναι αποτελεσματικό σε ακόμα πιο ισχυρά οργανικά εδάφη από αυτό. Στην καλλιέργεια καλαμποκιού δεν πρέπει να γίνει ενσωμάτωση μετά την εφαρμογή.

Από αυτά τελικά βρέθηκαν στα δείγματα τα trifluralin, atrazine, terbutylazine και prometryn ( Κοντού, 2001) σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις της τάξεως των  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Τα αποτελέσματα για το trifluralin παρουσιάζονται παρακάτω στον πίνακα 2.

**Πίνακας 2. Υπολείμματα ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) trifluralin στο έδαφος στην περιοχή Κάρλας τον Μάρτιο 2000.**

Δείγμα	Ζιζανιοκτόνο	Βάθος, cm	Συγκέντρωση, $\mu\text{g}/\text{kg}$
$\Delta_1$	Trifluralin	0-10	16.8
		10-20	-
		20-30	Ίχνη
		30-40	-
		40-50	-
$\Delta_2$	Trifluralin	0-10	91
		10-20	97
		20-30	86
		30-40	22
		40-50	16.8
$\Delta_3$	Trifluralin	0-10	25.2
		10-20	-
		20-30	-
		30-40	-
		40-50	-

Βρέθηκε σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από τα υπόλοιπα ζιζανιοκτόνα και κυρίως στα βάθη 0-10, 10-20, 20-30cm, γεγονός που ερμηνεύεται από την υπάρχουσα βιβλιογραφία βάση της οποίας το trifluralin προσροφάται ισχυρά από τα κολλοειδή της οργανικής ουσίας και δεν εκπλύνεται. Στα δείγματα που

Στα δείγματα που πάρθηκαν από το σημείο Δ<sub>2</sub> οι συγκεντρώσεις του trifluralin είναι μεγαλύτερες από τα υπόλοιπα, παρόλο που δεν είχε αρχίσει η καλλιέργεια του αγρού με βαμβάκι. Αυτό δηλώνει υπολείμματα trifluralin από προηγούμενη καλλιεργητική περίοδο.

Στα δείγματα από τη δεύτερη δειγματοληψία ( Οκτώβριος 2000), τα ζιζανιοκτόνα που είχαμε στόχο να ανιχνεύσουμε ήταν τα trifluralin, pendimethalin, ethafluralin, atrazine, terbuthylazine, alachlor και metolachlor. Από αυτά ανιχνεύθηκαν υπολείμματα από τα alachlor και atrazine. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το alachlor.

**Πίνακας 3. Υπολείμματα alachlor στο έδαφος στην περιοχή της Κάρλας τον Οκτώβριο 2000.**

Δείγμα	Ζιζανιοκτόνο	Βάθος, cm	Συγκέντρωση, µg/kg
Δ <sub>1</sub>	Alachlor	0-10	Ίχνη
		10-20	-
		20-30	-
		30-40	-
		40-50	-
Δ <sub>5</sub>	Alachlor	0-10	-
		10-20	Ίχνη
		20-30	Ίχνη
		30-40	-
		40-50	-

Το alachlor βρέθηκε σε πολύ μικρή συγκέντρωση στο Δ<sub>1</sub>, στο Δ<sub>3</sub> και στο Δ<sub>5</sub> δεν ανιχνεύθηκε. Τα υπολείμματά του περιορίστηκαν μόνο στα πρώτα βάθη, το οποίο δικαιολογείται αφού το alachlor δεν μετακινείται πολύ και παραμένει σε

μικρά βάθη ( Zins et al .1991), ενώ η διάρκεια ζωής του είναι 1-3 μήνες ( Λόλας, 2000) που δικαιολογεί τις πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του. Το trifluralin δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα δείγμα κατά την δειγματοληψία του Οκτωβρίου. Αυτό ίσως να οφείλεται στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις στις οποίες βρέθηκε κατά την προηγούμενη δειγματοληψία, ήταν πολύ μικρές οπότε μπορεί να διασπάστηκε σε μη ανιχνεύσιμες μορφές.

Τον Οκτώβριο του 2000 πάρθηκαν επίσης δείγματα από σημεία όπου είχαν αρχίσει οι εργασίες κατασκευής του νέου ταμιευτήρα ( γύρω από το σημείο Δ<sub>3</sub>). Στα δείγματα αυτά βρέθηκαν υπολείμματα trifluralin και pendimethalin. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 4.

**Πίνακας 4. Υπολείμματα (μg/kg) ζιζανιοκτόνων από τα δείγματα βάθους που ελήφθησαν τον Οκτώβριο 2000.**

<b>Βάθος, m</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>2.5</b>
<b>Trifluralin</b>	Ίχνη	Ίχνη	-
<b>Pendimethalin</b>	Ίχνη	-	Ίχνη

Και τα δύο ζιζανιοκτόνα βρέθηκαν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούσαν τα όρια προσδιορισμού. Το trifluralin στα βάθη 1 και 2 μέτρα και το pendimethalin στα 1 και 2.5 μέτρα βάθος. Αυτό μπορεί να οφείλεται σε χρόνια εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων αυτών είτε στα ίδια σημεία είτε σε γειτονικά χωράφια, οπότε με κατακόρυφη ή οριζόντια μετακίνηση να βρέθηκαν σε τέτοια βάθη. Επιπλέον οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις (<15μg/kg) στα σκαμμένα αυτά σημεία μπορεί να οφείλονται σε μεταφορά εδαφικής ύλης με τα σκαπτικά μηχανήματα, σε επιφανειακή μετακίνηση από γύρω σημεία μετά τη δημιουργία των αναχωμάτων.



## 7.2 Νερό

Δείγματα νερού πάρθηκαν ταυτόχρονα με την πρώτη δειγματοληψία εδάφους τον Μάρτιο του 2000 από τα σημεία Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub>. Σκοπός των μετρήσεων ήταν να ανιχνεύσουμε τυχόν παρουσία trifluralin, atrazine, terbuthylazine, cyanazine, prometryn, alachlor και metolachlor. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.

**Πίνακας 5. Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων σε δείγματα νερού που ελήφθησαν τον Μάρτιο 2000.**

	Δ <sub>1</sub>	Δ <sub>2</sub>	Δ <sub>3</sub>
Prometryn	-	0.18ppb	0.08ppb

Η prometryn ανήκει στην οικογένεια των τριαζινών. Είναι γνωστή ως Gessagard. Είναι προφυτρωτικό εκλεκτικό στο βαμβάκι, στο οποίο χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με Stomp, Lasso, Treflan. Χαρακτηρίζεται από μικρή υπολειμματική διάρκεια και έτσι δεν υπάρχουν προβλήματα αμειψισποράς. Δεν εκπλύνεται πολύ, γιατί έχει μέτρια υδατοδιαλυτότητα. Οι συγκεντρώσεις στις οποίες βρέθηκε prometryn στα νερά ήταν πολύ μικρές. Αυτό ερμηνεύεται λογικά αφού βάση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας η τριαζίνη αυτή έχει μικρή υπολειμματική διάρκεια και αποσυνθέτεται αρκετά γρήγορα ώστε να μην υπάρχουν υπολείμματά της ανάμεσα σε δύο διαδοχικές εφαρμογές ( J.H.Miller et al 1978).

Όπως είναι γνωστό τα επιτρεπτά όρια για υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα επιφανειακά νερά κυμαίνονται από 1-3ppb, ενώ για το πόσιμο νερό τα όρια αυτά είναι 0.1 ppb.

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Κατά την πρώτη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Μάρτιο του 2000 ανιχνεύθηκαν υπολείμματα σε πολύ χαμηλά επίπεδα και μόνο για τις τριαζίνες atrazine, terbutylazine, prometryn και της δινιτροανιλίνης trifluralin.

Στη δεύτερη δειγματοληψία κατά το μήνα Οκτώβριο του ίδιου έτους και στα ίδια σημεία ανιχνεύτηκαν μόνο atrazine και alachlor στα ίδια χαμηλά επίπεδα. Οι συγκεντρώσεις τους ήταν επίσης πολύ χαμηλές.

Τα δείγματα από την πρώτη δειγματοληψία είχαν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε ζιζανιοκτόνα από τα αντίστοιχα της δεύτερης.

Όλα τα ζιζανιοκτόνα που ανιχνεύθηκαν είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα στην περιοχή για πολλά χρόνια γι'αυτό οι τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις είναι ενθαρρυντική ένδειξη για χαμηλά επίπεδα ρύπανσης στην περιοχή αλλά και την καλή ποιότητα των εδαφών που πρόκειται να κατακλυστούν.

Στα δείγματα νερού βρέθηκαν πολύ χαμηλά επίπεδα prometryn η οποία ήταν το μόνο ζιζανιοκτόνο που ανιχνεύτηκε. Τα επίπεδα των υπολειμμάτων της prometryn είναι χαμηλότερα από τα επιτρεπτά όρια για τα επιφανειακά νερά, ενώ μόνο στο Δ<sub>2</sub> ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια για το πόσιμο νερό.

## 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Albanis T.A. 1992. **Herbicide losses in runoff from the agricultural area of Thessaloniki in Thermaikos Gulf. Science of the total environment 114:59-71.**
2. Albanis T.A. and Hela D.G. 1995. **Fluxes of agrochemicals into Amvrakikos Gulf. Environment Workshop, Thessaloniki.**
3. Bouchard D.C., Lavy T.L. and Marx D.B. 1982. **Fate of metribuzin, metolachlor and fluometuron in soil. Weed sci. 30: 629-632.**
4. Brown B.A., Hayes R.M., Tyler D.D. and Mueller T.C. 1994. **Effect of tillage and cover crop on fluometuron adsorption and degradation under controlled conditions. Weed sci. 42: 629-634.**
5. Burgard D.J., Koskinen W.C., Dowdy R.H. and Cheng H.H. 1993. **Metolachlor distribution in a sandy soil under irrigated potato production. Weed sci. 41: 648-655.**
6. Burnside O.C. and Wicks G.A. 1980. **Atrazine carryover in soil in a reduced tillage crop production system. Weed sci. 28: 661-666.**
7. Caldas E.D., Coelho R., Sousa L.C.K.R., Siba S.C. 1999. **Organochlorine pesticides in water, sediment and fish of Paranoa lake of Brasilia, Brazil.**
8. Chammas G.A., Hutson J.L., Hart J.J., 1997. **Microscale variability of atrazine and chloride leaching under field conditions. Weed Techn. 11:98-104.**
9. Corbin B.C., JR, McClelland M., Frans R.E., Talbert R.E. and Horton D. 1994. **Dissipation of fluometuron and trifluralin residues after long-term use. Weed sci. 42: 438-445.**
10. Croll B.T., Chadwick and Knight B., 1992. **The removal of atrazine and other herbicides from water using granular activated carbon. Water Supply 10: 111-120.**
11. De Marko J. 1992. **The United States approach to pesticides. Water Supply 10:13-29.**

12. Fleming G.F., Wax L.M., Simmons F.W. and Felsot A.S. 1992. **Movement of alachlor and metribuzin from controlled release formulations in a sandy soil.** *Weed sci.* **40: 606-613.**
13. Herman N.D., Monaco T.J. and Sheets T.J. 1983. **Weed control with alachlor and residues in sweet potato (*Ipomoea batatas*) and soil.** *Weed sci.* **31:567-571.**
14. Isensee A.R. and Sadeghi A.M. 1994. **Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil.** *Weed sci.* **42: 462-467.**
15. Jacques G.L. and Harvey R.G. 1979. **Adsorption and diffusion of dinitroaniline herbicides in soils.** *Weed sci.* **27: 450-455.**
16. Jenks B.M., Roeth F.W., Martin A.R., McCallister D.L. 1998. **Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation.** *Weed sci.* **46: 132-138.**
17. Johnson D.H., Beaty J.D., Horton D.K., Talbert R.E., Guy C.B., Mattice J.D., Lavy T.L. and Smith R.J., JR 1995. **Effects of rotational crop herbicides on rice (*Oryza sativa*).** *Weed sci.* **43: 648-654.**
18. Jones R.E., JR, Banks P.A. and Radcliffe D.E. 1990. **Alachlor and metribuzin movement and dissipation in a soil profile as influenced by soil surface condition.** *Weed sci.* **38: 589-597.**
19. Kells J.J., Rieck C.E., Blevins R.L. and Muir W.M. 1980. **Atrazine dissipation as affected by surface pH and tillage.** *Weed sci.* **28: 101-104.**
20. Legrand M.F., Costentin and Bruchet A. 1992. **Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters.** *Water Supply* **10:51-61.**
21. Λόλας Π. 1987. **Τα γεωργικά φάρμακα και το περιβάλλον. Σύγχρονη γεωργική τεχνολογία 38A: 127-133.**
22. Λόλας Π. 1995. **Υπολειμματικότητα ζιζανιοκτόνων εδάφους και αμειψισπορά. Γεωργική τεχνολογία Μάιος 1995 48-53.**
23. Λόλας Π. 2000. **Σημειώσεις ζιζανιολογίας, ζιζάνια- ζιζανιοκτόνα. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος.**

24. Maas R.P., Kucken D.J., Patch S.C., Peek B.T. and Van Engelen D.L. 1995. **Pesticides in Eastern North Carolina rural supply wells: Land use factors and persistence. J.E.Q. 24: 426-431.**
25. Μανουσάκη Γ., Ασλανίδη Π., Μπόλου Χ. 1994. **Αρχές Γενικής Χημείας 404-423. Θεσσαλονίκη 1994.**
26. Miller J.H., Keeley P.E., Thullen R.J. and Carter C.H. 1978. **Persistence and movement of ten herbicides in soil. Weed sci. 26: 20-26.**
27. Μηλιάδης Γ. 1996. **Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα γεωργικά προϊόντα και στα επιφανειακά νερά της Ελλάδας. Πρακτικά 1<sup>ης</sup> Πανελληνίας Συνάντησης Φυτοπροστασίας, Λάρισα.**
28. Μήτσιος Ι.Κ. 1999. **Εδαφολογία 1-6 Έκδοση 2<sup>η</sup>. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος.**
29. Μουρκίδου- Παπαδοπούλου Ε. **Ρύπανση υπόγειων και επιφανειακών νερών από φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Εξελίξεις στην Ελλάδα και Ευρώπη. Πρακτικά 1<sup>ης</sup> Πανελληνίας Συνάντησης Φυτοπροστασίας, Λάρισα.**
30. Obrigawitch T., Hons F.M., Abernathy J.R. and Gipson J.R. 1981. **Adsorption, desorption and mobility of metolachlor in soils. Weed sci. 29: 332-336.**
31. Pesticide Action Network Updates Service, PANUPS.  
<http://www.panna.org/panna/panups/panup>
32. Peter C.J. and Weber J.B. 1985. **Adsorption mobility and efficacy of alachlor and metolachlor as influenced by soil properties. Weed sci. 33: 874-881.**
33. Savage K.E. 1978. **Persistence of several dinitroaniline herbicides as affected by soil moisture. Weed sci. 26: 465-470.**
34. Sonon L.S. and Schwab A.P. 1995. **Adsorption characteristics of atrazine and alachlor in Kansas soils. Weed sci. 43: 461-466.**
35. Sorenson B.A., Koskinen W.C., Buhler D.D., Wyse D.L., Lueschen W.E. and Jorgenson M.D. 1994. **Formation and movement of <sup>14</sup>C-Atrazine**



- degradation products in a clay loam soil in the field. *Weed sci.* 42: 618-624.
36. Springer A.E. and Bair E.S. 1998. Natural-Gradient transport of bromide, atrazine and alachlor in an organic carbon-rich aquifer. *J.E.Q.* 27:1200-1208.
37. ΤΕΕ Μαγνησίας. Λίμνη Κάρλα, η αρχαία Βοιβηίς. Βόλος 1999.
38. Weber J.B. and Peter C.J. 1982. Adsorption, bioactivity and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor and metolachlor. *Weed sci.* 30: 14-20.
39. Weed D.A.J., Kanwar R.S., Stoltenberg D.E. and Pfeiffer R.L. 1995. Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile. *J.E.Q.* 24: 68-79.
40. Weed D.A.J., Kanwar R.S., Cambardella C. and Moorman T.B. 1998. Alachlor dissipation in shallow cropland soil. *J.E.Q.* 27: 767-776.
41. Wehtje G.R., Spalding R.F., Burnside O.C., Lowry S.R. and Leavitt J.R.C.. 1983. Biological significance and fate of atrazine under aquifer conditions. *Weed sci.* 31: 610-618.
42. Yen P.Y., Koskinen W.C. and Schweizer E.E. 1994. Dissipation of alachlor in four soils as influenced by degradation and sorption processes. *Weed sci.* 42: 233-240.
43. Ζαλίδης Γ.Χ., Δημητριάδης Ξ.Π., Χατζηγιαννάκης Σ.Λ. 1995. Ο ιδεότυπος της τέως λίμνης Κάρλας.
44. Zins A.B., Wyse D.L. and Koskinen W.C. 1991. Effect of alfalfa ( *Medicago sativa*) roots on movement of atrazine and alachlor through soil. *Weed sci.* 39: 262-269.

