

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

**ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΦΥΤΙΚΗΣ  
& ΖΩΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ**  
Αριθ. Πρωτοκ. 165  
Ημερομηνία 27-9-2001.

**Επίπεδα υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στα εδάφη και  
στα νερά της περιοχής δημιουργίας του νέου  
ταμιευτήρα της Κάρλας και πιθανότητα ρύπανσής του  
εξ' αρχής.**

**ΚΟΝΤΟΥ ΖΩΗ**

**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.: 1097/1

Ημερ. Εισ.: 06-10-2003

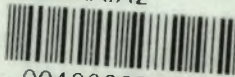
Δωρεά:

Ταξιθετικός Κωδικός: ΠΤ ΓΦΖΠ

2001

ΚΟΝ

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ



004000070320

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 εξ' αρχής.

**KONTOY ZΩH**

Εξεταστική επιτροπή

Λόλας Π.Χ.  
Επιβλέπων

Μήτσιος Ι.Κ.  
Μέλος

Τσιρόπουλος Ν.Γ.  
Μέλος

ΒΟΛΟΣ 2001

Αφιερωμένο  
στους γονείς μου

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την παρούσα εργασία αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Πέτρο Χ. Λόλα, για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του κατά τη διάρκεια πραγματοποίησης της εργασίας αλλά και για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων καθώς και για τις πολύτιμες διορθώσεις και υποδείξεις του.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Επίκουρο Καθηγητή κ. Ν. Γ. Τσιρόπουλο για την καθοδήγησή του κατά την εκχύλιση και χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων αλλά και για τις χρήσιμες διορθώσεις της εργασίας μου.

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 εργασίας, ως μέλους της εξεταστικής επιτροπής.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μεταπτυχιακό φοιτητή Φωτιάδη Λευτέρη και την συμφοιτήτρια και φίλη μου Καλλιμπάνη Ουρανία για την πολύτιμη συνεργασία και συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια αυτής της πτυχιακής εργασίας.

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

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στις μέρες μας ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της σύγχρονης ανθρωπότητας είναι η υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος. Η σύγχρονη γεωργία στην προσπάθειά της να εξασφαλίσει ένα ικανοποιητικό εισόδημα στο γεωργό, είναι υποχρεωμένη να χρησιμοποιεί μέσα και μεθόδους που αυξάνουν και διατηρούν τη γεωργική παραγωγή σε υψηλά επίπεδα. Η μη ορθή και αλόγιστη χρήση των γεωργικών φαρμάκων, με σκοπό την ανάπτυξη, επέκταση και εντατικοποίηση των γεωργικών καλλιεργειών, έχει ως συνέπεια τη διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας, τη ρύπανση εδαφών, υδάτων και του περιβάλλοντος γενικότερα.

Στην περιοχή δημιουργίας του νέου ταμιευτήρα της πρώην λίμνης Κάρλας, έγινε δειγματοληψία εδάφους και υδάτων με σκοπό την ανίχνευση τυχόν υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων και πιθανότητα ρύπανσης του νέου ταμιευτήρα εξ αρχής. Η δειγματοληψία εδάφους έλαβε χώρα δυο διαφορετικές εποχές, η πρώτη έγινε την Άνοιξη (Μάρτιος-Απρίλιος) του 2000 και η δεύτερη το Φθινόπωρο (Οκτώβριος-Νοέμβριος) του ίδιου έτους. Τα δείγματα εδάφους ελήφθησαν από 5 διαφορετικούς αγρούς και σε 5 βάθη (0-10, 10-20, 20-30, 30-40 και 40-50cm), μέσα στα όρια της περιοχής που πρόκειται να δημιουργηθεί ο ταμιευτήρας. Επιπλέον στη δεύτερη δειγματοληψία πάρθηκαν δείγματα (από περιοχή που είχαν ήδη ξεκινήσει τα έργα) από εδάφη που ήταν σκαμμένα 1, 2 και 2,5 μέτρα. Το χώμα από αυτά τα βάθη είχε απομακρυνθεί με εκσκαφή για τη δημιουργία του αναχώματος-περιμετρου του νέου ταμιευτήρα. Στα δείγματα εδάφους που πάρθηκαν την Άνοιξη μελετήθηκε η τυχόν ανίχνευση των ζιζανιοκτόνων prometryn, atrazine, terbuthylazine, cyanazin, trifluralin, pendimethalin και alachlor, ενώ σε αυτά του Φθινοπώρου οι μετρήσεις αφορούσαν πάλι τα ίδια ζιζανιοκτόνα με τη διαφορά αντί prometryn και cyanazin εξατάστηκε το ethafluralin και το metolachlor.

Ο προσδιορισμός των υπολειμμάτων των παραπάνω ζιζανιοκτόνων στο έδαφος έγινε με αέριο χρωματογραφία με ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (GC-NPD) μετά από εκχύλιση των εδαφοδειγμάτων με οξικό αιθυλεστέρα. Η

εκχύλιση των δειγμάτων νερού έγινε μετά από διήθηση για διαύγεια, με την τεχνική της εκχύλισης της στερεάς φάσης.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι από τα 9 ζιζανιοκτόνα που ήταν τα μόρια-στόχος των μετρήσεων, τελικά ανιχνεύτηκαν μόνο τα 6. Στα δείγματα εδάφους της Άνοιξης ανιχνεύτηκαν τα trifluralin, atrazine, terbuthylazine και prometryn ενώ στα δείγματα του Φθινοπώρου τα trifluralin, pendimethalin, atrazine και alachlor.

Στα δείγματα νερού βρέθηκε μόνο το prometryn σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (0,08-0,18ppb).

Τα επίπεδα των υπολειμμάτων όλων των παραπάνω ζιζανιοκτόνων στα εδάφη ήταν πολύ μικρά (της τάξης του ppb). Συμπεραίνεται ότι μάλλον δεν υπάρχει κίνδυνος να εκβραστούν στα ύδατα σε επίπεδα επικίνδυνα ώστε να ζημιώνουν κάποιους οργανισμούς, όταν γίνει η κατάκλυση της λίμνης.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	σελ. 1
2. Η ΛΙΜΝΗ ΚΑΡΛΑ.....	σελ. 4
2.1 Ιστορικά.....	σελ. 4
2.2 Παρούσα κατάσταση.....	σελ. 5
2.3 Ο νέος ταμιευτήρας.....	σελ. 7
3. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ-ΥΔΑΤΩΝ ΑΠΟ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ.....	σελ. 10
3.1 Γενικά.....	σελ. 10
3.2 Ρύπανση εδαφών.....	σελ. 11
3.3 Ρύπανση υδάτων.....	σελ. 15
4. ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΛΙΜΝΩΝ ΣΤΙΣ ΗΠΑ ΚΑΙ ΒΡΑΖΙΛΙΑ.....	σελ. 19
4.1 Η λίμνη Paranao.....	σελ. 19
4.2 Η λίμνη Arolka.....	σελ. 20
5. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	σελ. 22
5.1 Ρύπανση εδαφών από ζιζανιοκτόνα.....	σελ. 22
5.1.1 Προσρόφηση ζιζανιοκτόνων.....	σελ. 22
5.1.2 Μετακίνηση ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.....	σελ. 24
5.1.3 Διάσπαση-Αποσύνθεση ζιζανιοκτόνων.....	σελ. 25
5.1.4 Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.....	σελ. 27
5.2 Ρύπανση υδάτων.....	σελ. 29
5.2.1 Έκπλυση ζιζανιοκτόνων.....	σελ. 29
5.2.2 Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στα νερά.....	σελ. 30
6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	σελ. 34
6.1 Τοποθεσίες και χαρακτηριστικά των αγρών εδαφοληψίας.....	σελ. 34
6.2 Δειγματοληψία και μεταχείριση δειγμάτων.....	σελ. 34
6.3 Χημικά αντιδραστήρια και πρότυπα διαλύματα.....	σελ. 36
6.4 Μέθοδος εκχύλισης.....	σελ. 37
6.5 Χρωματογραφική ανάλυση.....	σελ. 38
6.5.1 Ποιοτική ανάλυση.....	σελ. 38
6.5.2 Ποσοτική ανάλυση.....	σελ. 38
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	σελ. 40
7.1 Έδαφος.....	σελ. 40
7.1.1 Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στα εδάφη της τέως λίμνης Κάρλας.....	σελ. 41
7.2 Νερό.....	σελ. 45
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	σελ. 47
9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	σελ. 48



## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το έδαφος, τα πετρώματα και το νερό συμπεριλαμβανομένου και του χιονιού, αποτελούν τα τρία υλικά που καλύπτουν την επιφάνεια της γης. Το έδαφος είναι απαραίτητο υλικό για πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες. Από την στιγμή που ο άνθρωπος εμφανίστηκε στη γη μέχρι σήμερα προκειμένου να επιβιώσει στην αρχή και αργότερα για να καλυτερεύσει τη ζωή του, εκμεταλλεύτηκε και χρησιμοποίησε το έδαφος και γενικότερα το περιβάλλον μέσα στο οποίο έζησε. Έτσι σήμερα πολλοί υποστηρίζουν ότι η αρχή της μόλυνσης και ρύπανσης-υποβάθμισης του περιβάλλοντος συμπίπτει με την εμφάνιση του ανθρώπου πάνω στη γη, ο οποίος κάθε φορά που χρειαζόταν τροφή, στέγη ή προστασία υποβάθμιζε ένα μέρος του περιβάλλοντος.

Η καθημερινή υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος είναι ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα της σύγχρονης ανθρωπότητας. Σε πολλές περιοχές της γης τα περιβαλλοντικά προβλήματα έχουν λάβει πλέον εκρηκτικές διαστάσεις και απαιτείται η άμεση αντιμετώπισή τους. Η εντατικοποίηση των γεωργικών δραστηριοτήτων έχει σαν αποτέλεσμα την υπερεκμετάλλευση των φυσικών πόρων, τη ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, τη διάβρωση των εδαφών και τη διατάραξη των οικοσυστημάτων.

Η σύγχρονη γεωργία στην προσπάθειά της να καλύψει τις ολοένα αυξανόμενες ανάγκες διατροφής του συνεχώς αυξανόμενου πληθυσμού και παράλληλα να εξασφαλίσει ένα ικανοποιητικό εισόδημα στο γεωργό είναι υποχρεωμένη να χρησιμοποιεί μέσα και μεθόδους που αυξάνουν και διατηρούν τη γεωργική παραγωγή σε υψηλά επίπεδα. Η υπερβολική όμως και αλόγιστη μερικές φορές χρήση λιπασμάτων και γεωργικών φαρμάκων προκαλεί δυσμενείς οικολογικές επιπτώσεις.

Ο κύριος άμεσος ή έμμεσος αποδέκτης των γεωργικών φαρμάκων είναι η αγροτική γη αλλά και τα επιφανειακά υδατοσυστήματα (λίμνες, ποτάμια, υδατορέματα). Ορισμένα όμως από τα γεωργικά φάρμακα δρούν όχι μόνο στους στόχους για τους οποίους προορίζονται αλλά και στις άλλες μορφές

ζωής που εκτίθενται ποικιλοτρόπως σε αυτά. Αναλόγως των ιδιοτήτων τους και των συνθηκών του περιβάλλοντος αποικοδομούνται ή παραμένουν για μικρό ή μεγάλο χρονικό διάστημα και ορισμένα μετακινούνται από τα σημεία εφαρμογής τους σε ευρύτερα τμήματα του περιβάλλοντος, όπου πλέον η διάχυσή τους διαφεύγει τον οποιοδήποτε έλεγχο.

Στη χώρα μας γίνεται χρήση γεωργικών φαρμάκων με σκοπό την ανάπτυξη, επέκταση και εντατικοποίηση μεγάλου αριθμού καλλιεργειών. Η μη ορθή και αλόγιστη χρήση όμως των ουσιών αυτών καθώς και των λιπασμάτων, έχει ως συνέπεια την διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας, την παραμονή υπολειμμάτων στα γεωργικά προϊόντα, τη ρύπανση του αβιοτικού μέρους του περιβάλλοντος (έδαφος, νερό, ατμόσφαιρα). Η μη ορθή και αλόγιστη χρήση των αγροχημικών μπορεί επίσης να επιδράσει τοξικά στους ωφέλιμους οργανισμούς μη στόχους (πτηνά, υδρόβιοι μικροοργανισμοί, μικροοργανισμοί εδάφους κ.α.)

Στη Ν. Ανατολική Θεσσαλία υπήρχε η λίμνη Κάρλα ή Βοιβηίς η οποία πρίν την αποξήρανσή της το 1962 αποτελούσε έναν από τους οικολογικά σπουδαιότερους υγροτόπους της χώρας μας. Ευνοούσε την ανάπτυξη υδρόβιας βλάστησης και επέτρεπε υψηλούς ρυθμούς πρωτογενούς παραγωγής σε φυτομάζα, που αποτελούσαν τροφή για μια τεράστια ποικιλία ζωικών οργανισμών όπως ψάρια και υδρόβια πουλιά.

Με την αποξήρανση όμως της λίμνης το 1962 με στόχο την αύξηση των αγροτικών εκτάσεων, δημιουργήθηκαν σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα. Το μικροκλίμα της περιοχής άλλαξε και έγινε δυσμενέστερο (εμφάνιση παγετών), ενώ τμήματα των αποκαλυφθέντων εδαφών παρουσιάστηκαν να είναι προβληματικά (αλατωμένα). Πολλές καλλιέργειες χάνονται, λόγω έλλειψης νερού άρδευσης και σταδιακά ο ευρύτερος χώρος της Κάρλας μετατρέπεται σε προβληματικά ερημικά εδάφη

Στην ευρύτερη περιοχή της Κάρλας η γεωργία είναι η κύρια απασχόληση, με αποτέλεσμα να έχουμε πολλές εισροές γεωργικών φαρμάκων και λιπασμάτων. Όμως η μονόπλευρη και υπερβολική χρήση των βιομηχανικών λιπασμάτων και η εγκατάλειψη της προσθήκης στο έδαφος οργανικών ουσιών καταστρέφουν την παραγωγικότητα των εδαφών και την ποιότητα του φυσικού περιβάλλοντος. Οι υπερβολικές λιπάνσεις, η άρδευση

με νερό μεγάλης περιεκτικότητας σε άλατα και η κακή στράγγιση των εδαφών συμβάλουν στη δημιουργία παθογενών εδαφών.

Οι αρδευόμενες καλλιέργειες και ειδικά το βαμβάκι αυξήθηκαν υπέρμετρα στην περιοχή της λίμνης τα τελευταία χρόνια σε σχέση με το διαθέσιμο αρδευτικό νερό. Η έλλειψη νερού σε συνδυασμό με το υψηλό εισόδημα των ποτιστικών καλλιεργειών οδηγούν τους αγρότες σε υπερεκμετάλλευση των υπογείων νερών στην περιοχή της τέως λίμνης Κάρλας με τρομακτικές συνέπειες για την τύχη της ποιότητας αυτών των υδάτων (Θάνος 1993).

Η αποξήρανση της Κάρλας και οι συνέπειες που προέκυψαν από την μη ολοκλήρωση του έργου με την κατασκευή του Ταμιευτήρα, μας δίνει το μήνυμα ότι η επέμβαση στο φυσικό περιβάλλον πρέπει να γίνεται με προσοχή για να το προστατεύουμε όσο το δυνατόν καλύτερα. Έτσι, ας ελπίσουμε, ότι η ανασύσταση της λίμνης Κάρλας θα προχωρήσει γρήγορα για να προλάβουμε περισσότερο δυσάρεστες καταστάσεις.

Σκοπός της εργασίας αυτής, ήταν να εξετασθεί εάν υπάρχουν υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στα εδάφη της περιοχής της τέως λίμνης Κάρλας, μέσα στα όρια που πρόκειται να δημιουργηθεί ο νέος ταμιευτήρας, ώστε να προκύψει δυνατότητα εκτίμησης της πιθανής επιβάρυνσης στο νερό, όταν γίνει η κατάκλυση της λίμνης.

## 2. Η ΛΙΜΝΗ ΚΑΡΛΑ

### 2.1 Ιστορικά

Η λίμνη Κάρλα ή αρχαία Βοιβηίς που καταλάμβανε μέχρι το 1962 το χαμηλότερο τμήμα της Θεσσαλικής πεδιάδας, αποτελούσε έναν από τους σπουδαιότερους υδροτόπους της Ελλάδας. Για την ιστορία της φυσικής δημιουργίας της τέως λίμνης Κάρλας έχουν γραφεί στο παρελθόν, από ειδικούς επιστήμονες, πολλές απόψεις που σχεδόν συμφωνούν μεταξύ τους.

Σύμφωνα με θεωρίες ειδικών επιστημόνων η λίμνη Κάρλα ήταν το υπόλειμμα μιας μεγαλύτερης βαθιάς λίμνης στην έκταση της Ανατολικής Θεσσαλίας που είχε δημιουργηθεί κατά το πλειόκαινο (Γεωλογική Περίοδο πριν από 10 περίπου εκατομμύρια χρόνια) όταν προκλήθηκε το τεκτονικό βύθισμα, στην ευρύτερη τούτη περιοχή. Αργότερα, στο τεταρτογενές (Γεωλογική Περίοδο πριν από 5 περίπου εκατομμύρια χρόνια) επακολούθησαν άλλα γεωλογικά και τεκτονικά φαινόμενα, με ανύψωση των γεωλογικών στρωμάτων του πυθμένα της υπάρχουσας τότε λιμνοθάλασσας, με άνοιγμα του φαραγγιού των Τεμπών και διαφυγή των νερών της λεκάνης προς τη θάλασσα, πλην του χαμηλότερου τμήματος της περιοχής που ήταν η τέως λίμνη Κάρλα (Θάνος Μ., 1993).

Η λίμνη απλωνόταν στο νοτιοανατολικό τμήμα του θεσσαλικού κάμπου. Εκτός από τα νερά της λεκάνης απορροής της, δεχόταν και μέρος της πλημμυρικής παροχής του ποταμού Πηνειού, εξαιτίας του χαμηλότερου υψομέτρου της έναντι του ποταμού. Η είσοδος πλημμυρικών νερών στη λίμνη από τον Πηνειό και την γύρω ορεινή ζώνη σε συνδυασμό με τον αργό ρυθμό απομάκρυνσής τους από αυτή, με την εξάτμιση και τη βαθιά διήθηση, είχε ως αποτέλεσμα η στάθμη της να αυξομειώνεται συνεχώς και να παρουσιάζει κάθε φορά διαφορετική επιφάνεια και όγκο. Έτσι το εμβαδόν της μεταβάλλονταν ανάλογα με τη σχέση εισροών και εκροών από 4500 έως 18000 ha (Ζαλίδης et al., 1995).

Η παγίδευση πλημμυρικών υδάτων στη λίμνη συνοδεύονταν από την κατάκλιση μεγάλων γεωργικών εκτάσεων γύρω από αυτή, ενώ παράλληλα

προκαλούσε προβλήματα στράγγισης και αλατότητας στα εδάφη της γύρω περιοχής. Η δημιουργία αλατούχων εδαφών οφειλόταν στο γεγονός ότι κατά την περίοδο των βροχοπτώσεων η υπόγεια στάθμη ανέβαινε στην επιφάνεια ενώ κατά τους θερμούς μήνες, με την πτώση της υπόγειας στάθμης του νερού και την άνοδο της θερμοκρασίας, το νερό εξατμιζόταν και παρέμεναν στα ανώτερα στρώματα του εδάφους τα άλατα, που περιείχε το νερό σε διάλυση (ΤΕΕ Μαγνησίας, 1999).

Η λίμνη Κάρλα είχε μικρό σχετικά βάθος (4-6m), το οποίο ευνοούσε την ανάπτυξη υδρόβιας βλάστησης. Η παραγωγή πλούσιας φυτομάζας αποτελούσε τροφή τόσο για τα ψάρια όσο και για τα υδρόβια πουλιά, που απαντούσαν σε μεγάλη πυκνότητα πληθυσμών. Η ποικιλότητα των ενδιαιτημάτων της λίμνης όπως ανοιχτά νερά, επιπλέουσα βλάστηση, αβαθή έλη με βούρλα και τύφες, εκτεταμένοι καλαμώνες, γειτονικά όρη με βράχους και εκτεταμένα δάση, αποτελούσαν βάση για τον πλούτο των ειδών της πανίδας και της ορνιθοπανίδας. Ο συνολικός αριθμός των 430.000 πουλιών που είχε καταγραφεί, είναι μοναδικός για την Ελλάδα και αν σήμερα υπήρχε η λίμνη θα είχε κυρηχθεί ως «Υγρότοπος Ramsar Διεθνούς Σημασίας» (ΤΕΕ Μαγνησίας, 1999).

## **2.2 Παρούσα κατάσταση**

Η ανάγκη για την αντιπλημμυρική προστασία των παρακάρλιων περιοχών και την απόκτηση γεωργικών εκτάσεων, το ανεξέλεγκτο της αβαθούς λίμνης καθώς και το υφάλμυρο των νερών της, ήταν μερικά από τα κριτήρια σύμφωνα με τα οποία η Πολιτεία αποφάσισε το 1955 την αποξήρανση της λίμνης με σήραγγα προς τον Παγασητικό Κόλπο και στη συνέχεια κατασκευή Ταμιευτήρα 42.000 στρεμμάτων.

Η κατασκευή της σήραγγας η οποία άρχισε το 1957 και ολοκληρώθηκε το 1960, θα χρησίμευε αρχικά για την πλήρη αποξήρανση της λίμνης και στη συνέχεια να διοχετεύει προς τη θάλασσα τα επιβλαβή για την άρδευση ύδατα, τα οποία θα προέρχονταν από τη στράγγιση παθογενών εδαφών και επομένως θα ήταν ακατάλληλα για τα φυτά. Η σήραγγα διανοίγεται με επιτυχία και αρχίζει να λειτουργεί αδειάζοντας τα νερά της λίμνης στον

Παγασητικό. Έτσι η λίμνη αρχίζει να συρρικνώνεται σιγά-σιγά, και τελικά το 1962 ολοκληρώθηκε η αποξήρανσή της.

Μετά την αποξήρανση της λίμνης, η ευρύτερη περιοχή της Κάρλας καταλαμβάνει έκταση περίπου 425.000 στρέμματα από τα οποία το 80% ανήκει στο Νομό Λάρισσας και το 20% στο Νομό Μαγνησίας. Από την παραπάνω έκταση 345.000 στρέμματα καλλιεργούνται και ανήκουν σε ιδιώτες, ενώ τα 60.000 στρέμματα αποτελούν τις εκτάσεις που αποκαλύφθηκαν από την αποξήρανση της λίμνης και ανήκουν στο ελληνικό δημόσιο (ΤΕΕ Μαγνησίας, 1999).

Όλα τα εδάφη της λεκάνης είναι βαριά αργιλώδη με πλημμελή ως πολύ πλημμελή στράγγιση. Το pH κυμαίνεται από 7,2-10,4 και παρατηρείται μέτρια περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και πλούσια σε ανθρακικά άλατα. Τα περισσότερα εδάφη καλλιεργούνται με χειμερινά σιτηρά λόγω έλλειψης αρδευτικού νερού. Σε περιοχές όπου υπάρχει νερό καλλιεργούνται και οι δυναμικές καλλιέργειες όπως τεύτλα και βαμβάκι. Σε μικρότερη έκταση καλλιεργείται μηδική, αραβόσιτος, αμυγδαλιές, αμπέλια και οπωροφόρα δέντρα. Τα κύρια ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται στις καλλιεργούμενες εκτάσεις της περιοχής είναι το prometryn στο βαμβάκι, το alachlor στο βαμβάκι και στο καλαμπόκι, το atrazine στο καλαμπόκι, τα ethafluralin και trifluralin στο βαμβάκι και το flamprop isorpropyl στο σιτάρι.

Οι αλλαγές του οικοσυστήματος, οι κλιματικές μεταβολές και η διατάραξη της διαίτας των υδάτων στην ευρύτερη περιοχή αποτελούν τις κυριότερες επιπτώσεις στο φυσικό περιβάλλον, από την αποξήρανση της λίμνης. Σε σημαντικό βαθμό έχει μεταβληθεί και η οικολογία της περιοχής, αφού έχουμε εντατική καλλιέργεια της πρώην λίμνης και επομένως χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες ποσότητες γεωργικών φαρμάκων και λιπασμάτων.

Η Κάρλα είχε ήπιο κλίμα, χωρίς παγετούς και αυξημένες βροχοπτώσεις, όπως δείχνουν τα στοιχεία από τους βροχομετρικούς σταθμούς της περιοχής. Η αποξήρανση της λίμνης επιδείνωσε το μικροκλίμα της περιοχής, αλλοιώνοντας τα μικροκλιματικά δεδομένα της με μείωση των βροχοπτώσεων, με συνέπεια σοβαρές επιπτώσεις στις καλλιέργειες. Παράλληλα εμφανίζονται

παγετοί που συνήθως έχουν σαν συνέπεια την καταστροφή της αμυγδαλοκαλλιέργειας.

Η εξαφάνιση της λίμνης δημιούργησε προβλήματα στην υπόγεια υδροφορία. Η άμεση παροχέτευση προς τη θάλασσα μεγάλου ποσοστού ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων, είχε ως επακόλουθο την απώλεια υδατικών πόρων στην περιοχή. Το αποτέλεσμα επομένως του περιορισμού του εμπλουτισμού των υπόγειων νερών, είναι η στάθμη της υπόγειας υδροφορίας να παρουσιάζει μεγάλη πτώση. Οι ανεξέλεγκτες γεωτρήσεις που γίνονται όλο και πιο βαθιές και σήμερα ξεπερνούν τα 200 μέτρα, οδήγησαν στην υπερεκμετάλλευση του υπόγειου υδροφορέα.

Η μεγάλη πτώση της υπόγειας υδροφορίας και η υπεράντληση μέσω των γεωτρήσεων, είναι τα κύρια αίτια της εμφάνισης ρηγμάτων στον ευρύτερο χώρο της Κάρλας. Το υπόγειο υδατικό δυναμικό της περιοχής, εξαντλήθηκε σε επικίνδυνο βαθμό με άμεσο κίνδυνο την είσοδο θαλασσινού νερού. Το νερό της θάλασσας αρχίζει να εισχωρεί στην υπόγεια υδροφορία της Κάρλας, αφού αυτή βρίσκεται ήδη κάτω από τη στάθμη της θάλασσας. Έτσι, δημιουργούνται προβλήματα αλάτωσης ύδατος καθώς και πιθανής ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από τυχόν διείσδυση λιπασμάτων και γεωργικών φαρμάκων.

Από τα παραπάνω γίνεται φανερό, ότι η αποξήρανση της Κάρλας είναι χαρακτηριστική περίπτωση επέμβασης του ανθρώπου στο φυσικό περιβάλλον, χωρίς την απαραίτητη λήψη προστατευτικών μέτρων, για τον περιορισμό των δυσμενών επιπτώσεων στο περιβάλλον.

### **2.3 Ο νέος Ταμιευτήρας**

Το μέλλον της περιοχής της πρώην λίμνης Κάρλας, αλλά και της ευρύτερης περιοχής, όπως υποστηρίζουν αρκετοί ειδικοί επιστήμονες εξαρτάται αποκλειστικά από την ανασύσταση της λίμνης με την κατασκευή του μεγάλου ταμιευτήρα των 42.000 στεμμάτων. Ο ταμιευτήρας αυτός δεν κατασκευάστηκε μέχρι σήμερα για διάφορους λόγους. Οι λόγοι αυτοί προέρχονται από αντιρρήσεις όσον αφορά την αντιμετώπιση της ρύπανσης του Παγασητικού, τη θέση όπου θα εγκατασταθεί και το κατά πόσο εκτός από την αντιπλημμυρική προστασία θα χρησιμεύει και για την αποθήκευση νερού.

Για την αντιμετώπιση του πολυσύνθετου αυτού προβλήματος, ακολούθησαν μελέτες, που είχαν ως σκοπό την αναζήτηση λύσεων που θα καθιστούσαν το έργο της δημιουργίας του ταμιευτήρα ευρύτερα αποδεκτό.

Όλες οι τεχνικές μελέτες που έχουν εκπονηθεί μέχρι σήμερα, είχαν ως κύριο αντικείμενο, η δημιουργία του ταμιευτήρα να αποσκοπεί μόνο για αντιπλημμυρική προστασία και αποταμίευση νερού, χωρίς όμως ταυτόχρονη μέριμνα όσον αφορά την αποκατάσταση των πολύτιμων λειτουργιών του υγροτόπου που χάθηκαν. Το Ελληνικό Κέντρο Βιοτόπων/Υγροτόπων, είναι φυσικό να επιθυμεί, η κατασκευή του ταμιευτήρα να συμβάλει και στην ολοκληρωμένη αποκατάσταση του συστήματος. Για την πραγματοποίηση αυτού του σκοπού, απαιτείται να μελετηθούν οι νέες κοινωνικοοικονομικές και περιβαλλοντικές συνθήκες (υδρολογική κατάσταση, ρύποι, άλατα). Η μελέτη αυτή σε συνδιασμό με την εξέταση των λειτουργιών του υγροτόπου που υπήρχαν, θα συμβάλει στον επιτυχή σχεδιασμό του νέου συστήματος.

Ο ταμιευτήρας, θα χωροθετηθεί στο χαμηλότερο τμήμα της πρώην λίμνης Κάρλας, κοντά στο χωριό Κανάλια και θα καταλαμβάνει έκταση 42.000 στρέμματα. Τα εδάφη που θα κατακλύσει είναι υποβαθμισμένα και κατώτερης ποιότητας από γεωργική άποψη. Θα διαμορφωθεί με την κατασκευή δυο αναχωμάτων (δυτικό, ανατολικό) συνολικού μήκους 13,5 Km. Τέλος, ο ταμιευτήρας θα τροφοδοτείται από την λεκάνη απορροής της Κάρλας, από τις βροχοπτώσεις και με πρόσθετα νερά από τον ποταμό Πηγιό με άντληση.

Η κατασκευή του Ταμιευτήρα είναι αναγκαία και επιβάλλεται το ταχύτερο η έναρξη εργασιών κατασκευής και λειτουργίας του, για να προλάβει την παρατηρούμενη και συνεχιζόμενη μείωση και ποιοτική υποβάθμιση των υπόγειων νερών στην ευρύτερη παρακάρλιο περιοχή.

Η κατασκευή του θα επιδράσει θετικά στην ποσοτική και ποιοτική βελτίωση των υπόγειων νερών και θα συντελέσει έτσι, στην ανακούφιση των αρδευτικών αναγκών και στην επίλυση του οξύτατου υδρευτικού προβλήματος. Επίσης, θα σταματήσει η εξαντλητική άντληση υπογείων στρωμάτων και έτσι ο υπόγειος υδροφόρος ορίζοντας θα ανέλθει και θα αποκατασταθεί αντίστοιχα το υπόγειο δυναμικό.

Επιπλέον η κατασκευή του ταμιευτήρα θα αποκαταστήσει μερικώς τη χλωρίδα και την πανίδα. Αναμένεται επανεμφάνιση υδροβίων πουλιών και



θεωρείται πιθανή η ανάπτυξη μέσα στον ταμιευτήρα αξιόλογων ιχθυοπληθυσμών. Από οικολογική-ορνιθολογική άποψη η έστω και μερική αποκατάσταση της λίμνης Κάρλας θα ήταν επιθυμητή, για να επανεγκατασταθούν αναπαραγόμενα πουλιά με παρυδάτια συμπεριφορά (ερωδιοί, ίβιδες) και για να χρησιμοποιηθεί ως σταθμός για τα μεταναστευτικά υδρόβια πουλιά που πετούν κατά μήκος της ανατολικής ακτής της ηπειρωτικής Ελλάδας, μιας ζώνης χωρίς καθόλου υγροτόπους.

Ο ταμιευτήρας διπλού σκοπού, τον οποίο μπορούμε να ονομάσουμε λίμνη Νέο-Βοιβηίδα, θα επιλύσει το πρόβλημα της ρύπανσης του Παγασητικού, διότι το μέγεθός του θα καλύπτει τις πλημμυρικές παροχές της Κάρλας, εκτός εξαιρετικών περιπτώσεων που κάποια νερά μέσω του υπερχειλιστή, θα διαφεύγουν στον Παγασητικό μέσω της σήραγγας, τα οποία όμως θα είναι λιγότερο βεβαρυμένα από τα σημερινά. Επίσης, θα υποχωρήσει το μέτωπο θαλασσινού νερού που έχει εισχωρήσει στο εδαφικό στρώμα και έχει επηρεάσει τους υδροφόρους ορίζοντες. Τέλος, θα συμβάλει στο να αποκατασταθεί μερικώς το μικροκλίμα της περιοχής αλλά και η χλωρίδα και η πανίδα.

Η δημιουργία της λίμνης Νέο-Βοιβηίδας θα αποτελέσει μοναδικό παράδειγμα αποκατάστασης υγροτόπων τόσο για τη χώρα μας όσο και για την ευρύτερη λεκάνη της Μεσογείου.

### 3. ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΔΑΦΩΝ-ΥΔΑΤΩΝ ΑΠΟ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ

#### 3.1 Γενικά

Στη σύγχρονη γεωργία η χρήση των ζιζανιοκτόνων είναι απαραίτητη για μια ασφαλή, αποτελεσματική και οικονομική γεωργική παραγωγή. Χωρίς αμφιβολία, σήμερα οι μεγάλες αποδόσεις στη γεωργία πετυχαίνονται μόνο με την αποτελεσματική αλλά και συγχρόνως οικονομική καταπολέμηση των ζιζανίων. Ο πιο διαδεδομένος τρόπος είναι η χρήση ζιζανιοκτόνων, που σταδιακά αντικαθιστούν τα μηχανικά μέσα. Η γενίκευση της χρήσης τους όμως έχει προκαλέσει αρκετές αντιδράσεις, αφού πολλοί υποστηρίζουν ότι παρουσιάζει σοβαρούς κινδύνους για τη μόλυνση, ρύπανση και υποβάθμιση του περιβάλλοντος.

Η παρουσία μιας ποσότητας ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος για περισσότερο από το χρόνο που χρειάζεται για τον έλεγχο των ζιζανίων συνιστά τα υπολείμματά του (*residues*), που είναι ανεπιθύμητα από γεωργική και περιβαλλοντική άποψη. Η διάρκεια ζωής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος, διαφέρει για τα διάφορα ζιζανιοκτόνα, επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες και σε πολλές περιπτώσεις ενδέχεται να έχει καταστρεπτικά αποτελέσματα.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάρκεια ζωής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος, μπορούν να καταταγούν σε τρεις ομάδες : εδαφικούς, κλιματικούς και ιδιότητες ζιζανιοκτόνου. Οι εδαφικοί παράγοντες διακρίνονται σε φυσικούς (μηχανική σύσταση, οργανική ουσία), χημικούς (pH) και βιοτικούς (μικροοργανισμοί). Από τους κλιματικούς σημασία έχουν κυρίως η υγρασία, θερμοκρασία και ηλιοφάνεια, ενώ από τις ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου ενδιαφέρον έχουν κυρίως η υδατοδιαλυτότητα, η έκπλυση, η προσρόφηση, η αποσύνθεση, η πτητικότητα, ο τρόπος εφαρμογής, η χημική σύσταση και η μορφή σκευάσματος. Αλληλεπιδράσεις αυτών των παραγόντων αυξάνουν ή ελαττώνουν την υπολειμματική δράση των ζιζανιοκτόνων.

Τα υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων εδάφους είναι ανεπιθύμητα γιατί μπορεί να βλάψουν ωφέλιμους μικροοργανισμούς και έτσι να μειώσουν την γονιμότητα του εδάφους. Ένα άλλο πρόβλημα της μεγάλης παραμονής ενός

ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, είναι η συγκέντρωσή του (ίσως και σε ανεπιτήρητα επίπεδα) στα γεωργικά προϊόντα που παράγονται στο ίδιο έδαφος αργότερα. Τέλος, μεγάλη υπολειμματική δράση ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, σημαίνει μεγαλύτερο κίνδυνο και πιθανότητα μετακίνησής του μέσα στο περιβάλλον και κυρίως έκπλυσή του στα υπόγεια νερά.

Είναι όμως σχετικά εύκολο, η υπολειμματικότητα των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος να προληφθεί, να διαγνωσθεί και σε ορισμένες περιπτώσεις να αντιμετωπισθεί.

Η διάρκεια ζωής ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, μπορεί να προληφθεί λαμβάνοντας διάφορα μέτρα, όπως την εφαρμογή της ενδεικνυόμενης δόσης, την μέθοδο και τον χρόνο εφαρμογής των διάφορων ζιζανιοκτόνων. Ενσωματούμενα καθώς επίσης και όσα ζιζανιοκτόνα εφαρμόζονται αργά, παραμένουν περισσότερο στο έδαφος. Άλλα μέτρα πρόληψης, είναι η καλλιέργεια εδάφους (βαθιά οργώματα αδρανοποιούν τα υπολείμματα με την προσρόφησή τους στα εδαφικά κολλοειδή) καθώς επίσης και η χρήση ζιζανιοκτόνων που προσλαμβάνονται και διασπώνται από τις καλλιέργειες.

### 3.1 Ρύπανση εδαφών

Ένα ζιζανιοκτόνο από τη στιγμή που θα φύγει από τον ψεκαστήρα αρχίζει να δέχεται τις επιδράσεις από διάφορους εξωτερικούς παράγοντες. Από αυτούς άλλοι αποσυνθέτουν το ζιζανιοκτόνο και άλλοι το μετακινούν στο έδαφος, στα νερά, φυτά ή την ατμόσφαιρα. Ένα ζιζανιοκτόνο μετά την είσοδό του στο περιβάλλον μπορεί είτε να καταστραφεί κατά τρεις τρόπους : α) φωτοχημικά, β) βιολογικά (από μικροοργανισμούς, φυτά και ζώα) και γ) χημικά, είτε να μετακινηθεί στο περιβάλλον με α) προσρόφηση στα εδαφικά κολλοειδή, β) έκπλυση στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και τα υπόγεια νερά, γ) εξαέρωση στην ατμόσφαιρα, δ) επιφανειακή μετακίνηση με τη διάβρωση, τον άνεμο ή το νερό, ε) πρόσληψη από τα φυτά και στ) απομάκρυνση με την συγκομιδή.

Για την καλύτερη και ευκολότερη κατανόηση των όσων συμβαίνουν στα ζιζανιοκτόνα μετά την εφαρμογή τους στο έδαφος, είναι απαραίτητο να

αναφέρουμε ορισμένες βασικές γνώσεις από την εδαφολογία και τις φυσικές-χημικές ιδιότητες των ζιζανιοκτόνων.

Σε κάθε έδαφος διακρίνουμε τέσσερις φάσεις : στερεή, η οποία αποτελεί το 50% του εδάφους, υγρή, αέρια και ζώσα. Η ζώσα φάση περιλαμβάνει τους μικροοργανισμούς του εδάφους (βακτήρια, μύκητες, ακτινομύκητες). Χωρίς τη δράση αυτών η διάσπαση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος θα ήταν αδύνατη, με αποτέλεσμα την αχρήστευση των χωραφιών αφού τα υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων μετά από λίγα χρόνια, δεν θα επέτρεπαν την ανάπτυξη καμιάς καλλιέργειας. Η υγρή φάση είναι απαραίτητη για την φυτική αύξηση, την ανάπτυξη μικροοργανισμών και επίσης βοηθάει στην αποτελεσματική δράση των ζιζανιοκτόνων. Η αέρια φάση συμβάλει στην αύξηση και ανάπτυξη των φυτών (αναπνοή ριζών), καθώς και των μικροοργανισμών του εδάφους (αερόβιοι).

Το ενεργό μέρος του εδάφους είναι εκείνο που βρίσκεται στην κολλοειδή κατάσταση (μέγεθος σωματιδίου  $< 0,002 \text{ mm}$ ). Τα κολλοειδή συστατικά του εδάφους διακρίνονται στα ανόργανα συστατικά που είναι γνωστά σαν άργιλος, και στα οργανικά που είναι γνωστά σαν χούμος. Ο χούμος είναι προϊόν της αποσύνθεσης των οργανικών ουσιών στο έδαφος. Τα οργανικά κολλοειδή, είναι ο εδαφικός παράγοντας που περισσότερο από κάθε άλλον συνδέεται με την συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.

Η τύχη και συμπεριφορά ενός ζιζανιοκτόνου στο έδαφος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό όχι μόνο από τις ιδιότητες των εδαφικών κολλοειδών αλλά και από τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες, όπως το είδος των χημικά ενεργών ομάδων του, την οξύτητα ή αλκαλικότητά του, την ικανότητα ιονισμού του, την ικανότητα προσρόφησης, την υδατοδιαλυτότητά του, την πτητικότητα του, το ηλεκτρικό φορτίο κ.α. Από αυτές τις ιδιότητες μεγαλύτερη σπουδαιότητα παρουσιάζουν ο ιονισμός, η υδατοδιαλυτότητα και η πτητικότητα.

Πολλά ζιζανιοκτόνα ανάλογα με την χημική τους σύσταση, όταν βρεθούν στο εδαφικό διάλυμα ιονίζονται και μπορούν να σχηματίσουν κατιόντα, ανιόντα ή μόρια. Τα μη ιονιζόμενα ζιζανιοκτόνα προσροφούνται στα κολλοειδή του εδάφους και συγκρατούνται από αυτά πολύ χαλαρά με φυσικές

δυνάμεις ή με πολύ ασθενείς δεσμούς (υδροφιλοι, υδροφοβοι). Η υδατοδιαλυτότητα είναι μια σπουδαία ιδιότητα κάθε ζιζανιοκτόνου αφού επηρεάζει τη δραστικότητα και εκλεκτικότητά του τον ιονισμό, τον βαθμό προσρόφησής στο έδαφος και κατά συνέπεια την έκπλυσή του. Εξίσου σημαντική ιδιότητα των ζιζανιοκτόνων είναι και η πτητικότητά τους και αυτό φαίνεται από το ότι πολλές φορές οι απώλειες λόγω πτητικότητας κατά και μετά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων μπορεί να φτάσουν το 50%. Επίσης η αποτελεσματικότητα εναντίον των ζιζανίων μειώνεται αφού με τη διαφυγή ενός μέρους του ζιζανιοκτόνου στην ατμόσφαιρα ελαττώνεται η πραγματικά εφαρμοζόμενη δόση εφαρμογής.

Τα ζιζανιοκτόνα καταλήγουν στο έδαφος είτε με απευθείας εφαρμογή είτε με αποσύνθεση (αποσύνθεση ψεκασμένων φυτών) των φυτικών ιστών, είτε με μετακίνηση επιφανειακά από ένα μέρος σε άλλο. Στη συνέχεια τα ζιζανιοκτόνα μετακινούνται στο έδαφος με διάφορες διεργασίες όπως προσρόφηση, έκπλυση, επιφανειακή μετακίνηση ή πρόσληψη από τα φυτά και κατόπιν έκκριση στο έδαφος από το ριζικό τους σύστημα.

**Προσρόφηση.** Η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων στα ανόργανα και οργανικά κolloειδή, είναι ο σπουδαιότερος παράγοντας της τύχης και συμπεριφοράς των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Η διεργασία αυτή είναι ένα φυσικοχημικό φαινόμενο που επηρεάζει την ποσότητα του ζιζανιοκτόνου στο εδαφικό διάλυμα και καθορίζει τη βιολογική του δράση, την μικροβιακή αποσύνθεση, την μετακίνησή του στο έδαφος και την εξάτμισή του στην ατμόσφαιρα. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση στο έδαφος είναι :

- A) Το είδος των εδαφικών κolloειδών ( οργανικά ή αργιλούχα ).
- B) Εάν το ζιζανιοκτόνο είναι κατιόν, ανιόν ή ουδέτερο μόριο.
- Γ) Το pH του εδάφους, το οποίο επηρεάζει τον ιονικό χαρακτήρα του ζιζανιοκτόνου (βασικών ή όξινων) και επομένως την προσρόφησή του.
- Δ) Η εδαφική υγρασία.

Η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων στα κolloειδή του εδάφους , με κριτήριο ποιες δυνάμεις είναι υπεύθυνες, διακρίνεται σε φυσική και χημική προσρόφηση.

**Φυσική προσρόφηση.** Χαρακτηρίζεται από χαμηλή θερμότητα προσρόφησης (2-10 Kcal/mole) και οφείλεται σε ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις τύπου van der waals όπως δεσμούς υδρογόνου, έλξη ανάμεσα σε δίπολα και δυνάμεις London. Φυσική προσρόφηση στο έδαφος παρουσιάζουν τα ζιζανιοκτόνα χωρίς φορτίο όπως οι ουρίες, δινιτροανιλίνες, τα αμίδια, οι ανιλίδες.

**Χημική προσρόφηση.** Χαρακτηρίζεται από μεγάλη θερμότητα προσρόφησης (>10 Kcal/mole) και οφείλεται σε ισχυρούς χημικούς δεσμούς ανάμεσα στα θετικά ή αρνητικά φορτισμένα μόρια των ζιζανιοκτόνων και τα αρνητικά ή θετικά φορτία στην επιφάνεια των κolloειδών του εδάφους. Χημική προσρόφηση στο έδαφος παρουσιάζουν τα ζιζανιοκτόνα που υφίστανται ιονισμό.

**Έκπλυση.** Είναι μια άλλη, εξίσου σημαντική με την προσρόφηση διεργασία μετακίνησης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Ένα ζιζανιοκτόνο είναι δυνατόν να μετακινηθεί με το νερό μέσα στο έδαφος στα βαθύτερα στρώματα. Η προς τα κάτω αυτή φυσική μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου (leaching- έκπλυση) έχει πολύ μεγάλη σημασία στην πράξη, γιατί μπορεί να μετακινήσει το ζιζανιοκτόνο από την επιφάνεια στη ζώνη του εδάφους όπου βρίσκονται οι ζιζανιοσποριοί και έτσι να δράσει καλύτερα. Επίσης, μπορεί να βοηθήσει στην απομάκρυνση του ζιζανιοκτόνου από το επιφανειακό στρώμα, μειώνοντας έτσι τον κίνδυνο φυτοτοξικότητας σε ευαίσθητες καλλιέργειες από την υπολειμματική δράση του ζιζανιοκτόνου.

**Επιφανειακή μετακίνηση.** Τα ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονται στο έδαφος, μπορούν να μετακινηθούν εκτός από τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και επιφανειακά. Όσα από αυτά είναι προσροφημένα στα εδαφικά κolloειδή, μετακινούνται μαζί με αυτά με τον αέρα ή το νερό, όπως σε περιπτώσεις διαβρώσεων ή δυνατών ανέμων, σε ελαφρά εδάφη. Αυτό το είδος μετακίνησης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος δεν παρουσιάζει γενικά μεγάλη σημασία. Το ποσοστό είναι πολύ μικρό (κάτω από 1%) σε ζιζανιοκτόνα με μικρή υδατοδιαλυτότητα και 0,5 έως 5% σε ζιζανιοκτόνα που είναι σχετικά υδατοδιαλυτά. Προφανώς, διάφοροι παράγοντες όπως κλίση εδάφους, βροχή παίζουν μεγάλο ρόλο.

**Πρόσληψη από τα φυτά.** Η πρόσληψη ζιζανιοκτόνων από τα φυτά και κατόπιν η έκκρισή τους μέσω του ριζικού τους συστήματος ή η απομάκρυνσή τους από το έδαφος με τη συγκομιδή είναι μια άλλη τύχη που μπορεί να έχει ένα ζιζανιοκτόνο όταν εφαρμοστεί στο έδαφος. Η διεργασία όμως αυτή μετακίνησης των ζιζανιοκτόνων, δεν έχει ιδιαίτερη σημασία. Έτσι, πολλά από τα ζιζανιοκτόνα εδάφους, μετά την πρόσληψή τους από τα υπόγεια μέρη του φυτού (ρίζες κυρίως αλλά και ριζώματα, κόνδυλοι, βλαστοί) μεταφέρονται με το νερό της διαπνοής στα υπέργεια μέρη του φυτού και είτε απομακρύνονται προσωρινά (εφόσον τα υπέργεια μέρη παραμένουν στο χωράφι) είτε απομακρύνονται οριστικά (εφόσον τα υπέργεια μέρη του φυτού συγκομίζονται). Σε μερικά ζιζανιοκτόνα (2,4D glyphosate κ.α) τα οποία μετακινούνται πολύ εύκολα μέσα στο φυτό, μετά την πρόσληψή τους και εφόσον μετακινηθούν στα υπέργεια μέρη του φυτού, στη συνέχεια κατεβαίνουν με τους θρεπτικούς χυμούς στο ριζικό σύστημα και εκκρίνονται πάλι στο έδαφος.

### **3.2 Ρύπανση υδάτων**

Η ρύπανση των νερών και ιδιαίτερα των επιφανειακών υδατικών αποδεκτών (λιμνών, ποταμών, θαλασσών, υδατορρευμάτων) που προέρχονται από περιοχές με αγροτική δραστηριότητα, αποτελεί σημαντική συνιστώσα της ρύπανσης του περιβάλλοντος. Οι αγροτικές δραστηριότητες προκαλούν τη γένεση ρυπαντικών ουσιών, που συσσωρεύονται στην επιφάνεια του εδάφους. Οι σπουδαιότεροι από αυτούς τους ρύπους, όσον αφορά τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις, είναι τα θρεπτικά στοιχεία (ιδιαίτερα το άζωτο και ο φώσφορος) και τα γεωργικά φάρμακα (κυρίως ζιζανιοκτόνα). Η βροχή και η απορροή, που προκαλείται από τη βροχή, μετακινεί αυτούς τους ρύπους με συνέπεια την τελική τους κατάληξη στον αποδέκτη της λεκάνης.

Τα προβλήματα που συνεπάγεται η ρύπανση ενός αποδέκτη, είναι ο κίνδυνος της ανθρώπινης υγείας από κατανάλωση ύδατος ή επαφή με αυτό, ο κίνδυνος υποβάθμισης ή και σε ακραίες περιπτώσεις καταστροφής του

οικοσυστήματος του αποδέκτη, ο κίνδυνος ακαταλληλότητας του ύδατος για άρδευση, το υψηλό κόστος καθαρισμού και η υποβάθμιση της αισθητικής εικόνας του αποδέκτη.

Τα γεωργικά φάρμακα και ειδικότερα τα ζιζανιοκτόνα είναι δυνατόν να καταλήξουν στα νερά και στη συνέχεια να προκαλέσουν την ρύπανση αυτών με διάφορους τρόπους. Έτσι, τα νερά ρυπαίνονται είτε με έκπλυση, είτε με εξάτμιση (πτητικότητα) των ζιζανιοκτόνων και διαφυγή στα επιφανειακά νερά, είτε με επιφανειακή μετακίνηση με τη διάβρωση του εδάφους, είτε με μετακίνηση ψεκαστικού υγρού κατά την εφαρμογή, με τον αέρα ή με εκρόφησή τους από τα εδαφικά κολλοειδή στα οποία ήταν προσροφημένα.

**Έκπλυση.** Είναι ο κύριος μηχανισμός ρύπανσης των υπόγειων νερών. Όταν οι ετήσιες βροχοπτώσεις ή οι αρδεύσεις εφοδιάζουν το έδαφος με ποσότητες νερού που υπερβαίνουν την εξατμισοδιαπνοή, η επιπλέον ποσότητα νερού ή απομακρύνεται με την επιφανειακή απορροή, ή κινείται στα βαθύτερα στρώματα της εδαφικής κατατομής. Μαζί με το νερό όμως εκπλύνεται λιγότερο ή περισσότερο και το ζιζανιοκτόνο που βρίσκεται στο έδαφος, το οποίο μετακινείται στα υπόγεια στρώματα και καταλήγει στα υπόγεια νερά με αποτέλεσμα να προκαλεί τη ρύπανση αυτών. Οι σπουδαιότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση είναι:

- Η υδατοδιαλυτότητα του ζιζανιοκτόνου. Όσο περισσότερο ευδιάλυτο είναι ένα ζιζανιοκτόνο τόσο ευκολότερα εκπλύνεται, εφόσον δεν το εμποδίζουν άλλοι παράγοντες.
- Η ποσότητα νερού που διέρχεται μέσα στο έδαφος (ποσότητα, ένταση ή συχνότητα της βροχής ή των ποτισμάτων).
- Το είδος και η υφή-δομή του εδάφους. Ελαφρά εδάφη επιτρέπουν ευκολότερη έκπλυση απ'ότι τα βαριά εδάφη, πλούσια σε άργιλο ή οργανική ουσία.
- Ο ιονισμός του ζιζανιοκτόνου. Ο βαθμός ιονισμού και το είδος των ιόντων ενός ζιζανιοκτόνου καθορίζουν εάν αυτό εκπλύνεται και σε τι βαθμό, λόγω του ότι επηρεάζουν την προσρόφησή του στο έδαφος.

**Πτητικότητα.** Πολλά από τα ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιούνται στη γεωργία έχουν μεγάλη πτητικότητα. Αυτά τα ζιζανιοκτόνα εάν μετά την εφαρμογή τους



δεν ενσωματωθούν χάνονται κατά ένα μεγάλο μέρος στην ατμόσφαιρα και είναι δυνατή η επιστροφή τους στο έδαφος και τα επιφανειακά νερά με τη βοήθεια της βροχής. Παρόμοια δράση έχουν και άλλοι φυσικοί παράγοντες όπως η ομίχλη, το χιόνι, ή το χαλάζι. Από περιβαλλοντική άποψη, η τύχη αυτών των ζιζανιοκτόνων είναι πολύ σημαντική γιατί αποτελεί το μηχανισμό ρύπανσης οικοσυστημάτων μακριά από τον τόπο εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων.

Η πτητικότητα των ζιζανιοκτόνων έχει σαν συνέπεια την μείωση της αποτελεσματικότητάς τους, λόγω της απώλειάς τους, με την διαφυγή των ατμών στην ατμόσφαιρα. Έτσι, για την αποφυγή ή μείωση των δυσμενών συνεπειών από την πτητικότητα των ζιζανιοκτόνων, είναι απαραίτητο να γνωρίζει κανείς τους παράγοντες που την επηρεάζουν. Οι σημαντικότεροι από αυτούς είναι : α) η πίεση ατμών του ζιζανιοκτόνου, β) η θερμοκρασία (όσο μεγαλύτερη είναι η θερμοκρασία τόσο μεγαλύτερη είναι και η κινητική ενέργεια των μορίων των ζιζανιοκτόνων και κατά συνέπεια η πτητικότητά τους) γ) η προσρόφηση στο έδαφος, δ) το pH του εδάφους και ε) η υγρασία του εδάφους.

**Μετακίνηση ψεκαστικού υγρού ή ατμών ζιζανιοκτόνου.** Σε κάθε εφαρμογή ζιζανιοκτόνου (με εξαίρεση τα κοκκώδη) σωματίδια ή σταγόνες από το ψεκαστικό υγρό μπορούν να παρασυρθούν από τον αέρα και να μεταφερθούν σε μέρη άλλα από εκείνα του ψεκασμού όπως γειτονικές καλλιέργειες και επιφανειακά νερά. Τόσο η κατεύθυνση όσο και η απόσταση από το σημείο εφαρμογής καθώς επίσης και το ποσό του ζιζανιοκτόνου που μετακινείται μέσα στην ατμόσφαιρα επηρεάζονται από πολλούς και διάφορους παράγοντες. Οι σπουδαιότεροι από αυτούς είναι : α) το μέγεθος των σωματιδίων ή σταγόνων του ζιζανιοκτόνου, β) το είδος του ψεκαστικού υγρού, γ) οι προσθετικές ουσίες στο σκεύασμα του ζιζανιοκτόνου, δ) τα ψεκαστικά μηχανήματα, ε) η πίεση του ψεκαστικού υγρού, στ) το ύψος του ακροφυσίου από την επιφάνεια ψεκασμού και ζ) η κατεύθυνση και ταχύτητα του αέρα.

Σήμερα τέτοιες διαφυγές και μετακινήσεις ζιζανιοκτόνων στην ατμόσφαιρα περιορίζονται με τη χρήση ειδικών προσθετικών ( διαβρεκτικών )

ουσιών στα σκευάσματα των ζιζανιοκτόνων καθώς και με τις κατάλληλες προσθήκες και αλλαγές στα ψεκαστικά μηχανήματα.

**Επιφανειακή απορροή.** Είναι δυνατό ύστερα από υπερβολική άρδευση ή βροχοπτώσεις με ισχυρή ένταση, να έχουμε επιφανειακή μετακίνηση της πλεονάζουσας ποσότητας νερού. Υπάρχει περίπτωση όμως μαζί με το νερό να μεταφέρονται και ζιζανιοκτόνα, διαλυμένα ή αιωρούμενα στο τρεχούμενο νερό και επομένως να προκληθεί ρύπανση γειτονικών υδάτινων όγκων. Ο μηχανισμός όμως αυτός της ρύπανσης των υδάτων δεν έχει ιδιαίτερη σημασία, αφού το ποσοστό της ποσότητας του ζιζανιοκτόνου που μετακινείται κατά αυτό τον τρόπο, είναι ελάχιστο για ζιζανιοκτόνα με μικρή υδατοδιαλυτότητα (<1%) και μικρό για ζιζανιοκτόνα που είναι σχετικά υδατοδιαλυτά (0,5-5%).

## 4. ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ ΛΙΜΝΩΝ ΣΤΙΣ ΗΠΑ ΚΑΙ ΒΡΑΖΙΛΙΑ

### 4.1 Η λίμνη Paranoa

Η λίμνη Paranoa της Βραζιλίας δημιουργήθηκε το 1959. Είχε έκταση 38Km<sup>2</sup> και λεκάνη απορροής 1046 Km<sup>2</sup> από τα οποία το 8% ήταν καλλιεργούμενες εκτάσεις.

Το 1985 η κυβέρνηση της Βραζιλίας απαγόρευσε τη χρήση οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων στη γεωργία, ωστόσο όμως αυτά χρησιμοποιούνταν παράνομα για πολλά χρόνια αργότερα. Έτσι τα γεωργικά φάρμακα, μέσω της επιφανειακής απορροής κυρίως αλλά και άλλων μηχανισμών μετακίνησης, είχαν συγκεντρωθεί στα νερά της λίμνης. Η ρύπανση της λίμνης από τα γεωργικά φάρμακα έκανε την κυβέρνηση και τους ειδικούς επιστήμονες να ανησυχήσουν για τις επιπτώσεις που θα επέφερε στο περιβάλλον, αλλά και στην υγεία των κατοίκων της περιοχής, οι οποίοι τρέφονται με τα ψάρια της λίμνης.

Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε ερευνητικό πρόγραμμα, σκοπός του οποίου ήταν ο προσδιορισμός του κατώτερου επιπέδου των οργανοχλωριωμένων που βλάπτει την υγεία όσων εκτίθενται σε αυτά καθώς και ο προσδιορισμός του επιπέδου συγκέντρωσης των γεωργικών φαρμάκων (κυρίως εντομοκτόνων και PCBs) στα νερά της λίμνης.

Για την διεκπεραίωση της έρευνας έγιναν δειγματοληψίες από 5 περιοχές της λίμνης, σε νερά (σε διάφορα βάθη), σε ιζήματα και σε 7 είδη ψαριών της λίμνης. Τα δείγματα νερού και ιζήματος πάρθηκαν τόσο κατά την ξηρή περίοδο (Ιούλιος του 1995) όσο και κατά την βροχερή περίοδο (Φεβρουάριος του 1996). Η λήψη δειγμάτων ψαριού έγινε από τον Αύγουστο μέχρι τον Οκτώμβριο του 1995 (ξηρή περίοδο) και από το Μάρτιο μέχρι το Μάιο του 1996 (βροχερή περίοδο).

Οι αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν με αέριο χρωματογράφο ενώ σε όσα δείγματα ανιχνεύτηκαν ποσότητες φαρμάκων έγινε μια δεύτερη ανάλυση με CG-Master αέριο χρωματογράφο. Οι αναλύσεις αφορούσαν τα εντομοκτόνα α-HCH, β-HCH, γ-HCH (lindane), 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 των αναλύσεων έδειξαν ότι από τα ορανοχλωριωμένα εντομοκτόνα μόνο τα HCH βρέθηκαν στο νερό, το p-p'DDE μόνο στα ιζήματα, ενώ το 98% της ποσότητας του DDT ανιχνεύτηκε στα ψάρια. Τα επίπεδα DDT που μετρήθηκαν στα ψάρια διέφεραν μεταξύ των ειδών των ψαριών, λόγω των διαφορετικών διατροφικών συνηθειών τους.

Τα αποτελέσματα από την έρευνα στη λίμνη Paranoa έδειξαν ότι δεν υπήρχε συσχέτιση μεταξύ των επιπέδων των υπολειμμάτων στα ψάρια, στα ιζήματα και στο νερό με τα σημεία της δειγματοληψίας. Τα επίπεδα των οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων στη λίμνη, ήταν σχετικά χαμηλά με αποτέλεσμα η κατανάλωση ψαριών από αυτό το υδάτινο οικοσύστημα να μην θέτει σε σοβαρό κίνδυνο την υγεία των καταναλωτών. Ωστόσο όμως τα προγράμματα έρευνας συνεχίζονται με σκοπό τον έλεγχο και την διατήρηση της ποιότητας στο περιβάλλον της λίμνης.

## 2.2 Η λίμνη Arolka

Η λίμνη Arolka βρίσκεται στη Φλόριντα των ΗΠΑ και αποτελούσε σημαντικό υγρότοπο χιλιάδων άγριων πουλιών, μέχρι τα νερά της να ρυπανθούν με υψηλά επίπεδα από παρασιτοκτόνα.

Η τοπική υπηρεσία διαχείρισης νερού οργάνωσε ένα σχέδιο αποκατάστασης της λίμνης, κόστους 100 εκατομμυρίων δολαρίων. Έτσι αγόρασε 13.000 εκτάρια αγροτικής γης γύρω από τη λίμνη, με σκοπό την υπερχειλίση και την κατάκλυση αυτής με νερό. Το σχέδιο ολοκληρώθηκε τον Ιούλιο του 1998, χωρίς όμως οι υπεύθυνοι του σχεδίου να λάβουν υπ'όψη τους την επικινδυνότητα των παρασιτοκτόνων παρά τις προειδοποιήσεις ειδικών επιστημόνων.

Η «Υπηρεσία Ψαριών και Άγριας Ζωής» (Fish and Wildlife Service) των ΗΠΑ έκανε κάποιες προκαταρκτικές μελέτες οι οποίες έδειξαν ότι το έδαφος της περιοχής που θα κατακλυζόταν είχε υψηλές συγκεντρώσεις υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων και κυρίως dieldrin, DDT και toxaphene. Οι επιστήμονες προειδοποίησαν για τα επικίνδυνα αποτελέσματα αυτής της

ενέργειας, στα άγρια είδη της περιοχής αλλά και στα χιλιάδες αποδημητικά πουλιά που θα τρέφονταν με ψάρια. Η Υπηρεσία Ψαριών και Άγριας Ζωής, ενημερώνει ότι τα θηλαστικά, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου, που έρχονται σε απ'ευθείας επαφή με το έδαφος της περιοχής είναι δυνατό να επηρεαστούν. Προειδοποιεί ότι οι άνθρωποι, δεν πρέπει να έρχονται σε επαφή με κάθε άρρωστο ή νεκρό πουλί, καθώς επίσης να αποφεύγουν να τρώνε ψάρια από τη γύρω περιοχή.

Οι επιπτώσεις αυτής της ενέργειας δεν άργησαν να φανούν. Έτσι το Νοέμβρη του ίδιου έτους (1998), πουλιά τα οποία τρέφονταν με ψάρια βρέθηκαν νεκρά σε πολύ μεγάλους πληθυσμούς. Στις αρχές του 1999 τα 13.000 εκτάρια γης αποξηράνθηκαν και τα νερά επέστρεψαν στη λίμνη. Για αρκετό χρονικό διάστημα όμως οι αρχές της Φλόριντα δέχονταν αναφορές ότι άσπροι πελεκάνοι έπεφταν από τον ουρανό, ενώ τα πουλιά γύρω από την περιοχή της λίμνης σιγά-σιγά άρχισαν να εξαφανίζονται.

## 5. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

### 5.1 Ρύπανση εδαφών από ζιζανιοκτόνα.

Η ανασκόπηση αφορά κυρίως τα ζιζανιοκτόνα atrazine, alachlor, trifluralin και prometryn που είναι μεταξύ των στόχων της μελέτης μας αλλά και κάποιων άλλων όπως το fluometuron, metribuzin και metolachlor.

#### 5.1.1 Προσρόφηση ζιζανιοκτόνων.

Η προσρόφηση είναι ο σπουδαιότερος παράγοντας της τύχης και συμπεριφοράς των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Η διεργασία αυτή, επηρεάζει την ποσότητα του ζιζανιοκτόνου στο εδαφικό διάλυμα και καθορίζει την μετακίνησή του στο έδαφος. Έχουν γίνει αρκετές μελέτες σχετικά με την προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος, μερικές από τις οποίες θα αναφερθούν παρακάτω.

Σε πείραμα που έγινε από τους L.S. Sonon και A.P. Schwab ( 1995 ) στο Κάνσας μελετήθηκε η προσρόφηση της ατραζίνης και του alachlor. Τα δείγματα εδάφους πάρθηκαν από τρεις εδαφικούς ορίζοντες και είχαν διαφορετική υφή και περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η προσρόφηση της ατραζίνης ήταν γραμμική με παρόμοια συγκέντρωση για όλους τους εδαφικούς ορίζοντες, ενώ για το alachlor ήταν μη γραμμική στους περισσότερους ορίζοντες. Επίσης, βρέθηκε ότι ο βαθμός προσρόφησης της ατραζίνης, στους ορίζοντες με λεπτή κοκκομετρική σύσταση, ήταν μεγαλύτερος σε σύγκριση με τους ορίζοντες με χονδρόκοκη σύσταση. Για το alachlor δεν παρατηρήθηκαν διαφορές στην προσρόφηση σε σχέση με την υφή του εδάφους.

Σε παρόμοια εργαστηριακή μελέτη που έγινε από τους B.M. Jenks et al. (1998) στη Νεμπράσκα των ΗΠΑ , προσδιορίστηκε η επίδραση των εδαφικών ιδιοτήτων (pH, οργανική ουσία) στην προσρόφηση της ατραζίνης. Η μελέτη έγινε σε έξι εδαφικά βάθη ιλυοαργιλοπηλώδους σύστασης. Βρέθηκε ότι η προσρόφηση ήταν υψηλότερη σε επιφανειακά εδάφη με χαμηλά pH και υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, σε σύγκριση με μεγαλύτερα εδαφικά βάθη.

Οι C.J.Peter και J.B.Weber ( 1985 ) σε μια έρευνά τους που έλαβε χώρα στη Β. Καρολίνα, μελέτησαν την προσρόφηση του alachlor και metolachlor σε σχέση με τις ιδιότητες του εδάφους. Βρέθηκε ότι η προσρόφηση συσχετίζεται θετικά με την περιεκτικότητα της οργανικής ουσίας στο έδαφος, την περιεκτικότητα σε άργιλο καθώς και με την ειδική επιφάνεια. Το alachlor προσροφήθηκε σε ελαφρώς μεγαλύτερα ποσά στο έδαφος σε σύγκριση με το metolachlor το οποίο όμως είχε μεγαλύτερη βιοδραστηριότητα στα αγροστώδη ζιζάνια.

Στο Τέξας των ΗΠΑ έγινε μια μελέτη από τους Obrigawitch et al. (1981), για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της προσρόφησης του metolachlor σε τρία εδάφη. Η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα αυτών των εδαφών ήταν μεταξύ 0,3-0,5% και το κλάσμα αργίλου κυμαινόταν από 16-33%. Τα αποτελέσματα έδειξαν 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.

Σε μια έρευνα που έγινε από τους J.B.Weber et al. ( 1982 ) στη Β. Καρολίνα μελετήθηκε η προσρόφηση των εξής ζιζανιοκτόνων : alachlor, metolachlor και acetochlor. Βρέθηκε ότι τα τρία ζιζανιοκτόνα έχουν τον ίδιο βαθμό προσρόφησης και ότι τόσο η μετακίνηση όσο και η προσρόφησή τους συνδέονται με την υδατοδιαλυτότητά τους. Επίσης, η προσρόφηση φάνηκε να σχετίζεται με την οργανική ουσία και το ποσοστό της αργίλου στο έδαφος.

Σε μια άλλη έρευνα όχι και τόσο πρόσφατη που έγινε από τους G.L.Jacques και R.G.Harvey (1979) μελετήθηκε η προσρόφηση 6 δινιτροανιλίνων μεταξύ των οποίων και του trifluralin, σε δέκα εδάφη. Βρέθηκε ότι η προσρόφηση αυτών των ζιζανιοκτόνων επηρεάστηκε από την οργανική ύλη και όχι από τις άλλες φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους. Σε μια περίοδο 17 ημερών παρατηρήθηκε ότι κανένα από τα ζιζανιοκτόνα δεν πέρασε τα 10 cm βάθος. Τέλος βρέθηκε ότι από τις δινιτροανιλίνες το πιο κινητικό στο έδαφος ήταν το trifluralin, όχι όμως και σε κορεσμένο από νερό έδαφος.

Σε μια έρευνα που έγινε από τους D.C.Bouchard et al. (1982) μελετήθηκε η προσρόφηση του fluometuron, metribuzin και metolachlor. Η

μελέτη πραγματοποιήθηκε σε δυο εδάφη ιλυοπηλώδους σύστασης που πάρθηκαν από διαφορετικές περιοχές και από βάθη 10-20 cm και 40-50 cm. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το fluometuron προσροφάται στο ίδιο ποσοστό με το metolachlor ενώ σε σύγκριση με το metribuzin έχει μεγαλύτερο βαθμό προσρόφησης. Επίσης παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση ήταν μεγαλύτερη στο βάθος των 10-20 cm απ'ότι στα 40-50 cm.

### **5.1.2 Μετακίνηση ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.**

Η μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος έχει μεγάλη σημασία, γιατί σχετίζεται με την αποτελεσματικότητα του ζιζανιοκτόνου, την βιολογική διαθεσιμότητά του και την υποβάθμιση του περιβάλλοντος γενικότερα και του αγροοικοσυστήματος ειδικότερα. Έτσι, θεωρείται σκόπιμο να αναφέρουμε κάποιες μελέτες που αφορούν την μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων.

Σε πείραμα που έγινε στον αγρό αλλά και στο χωράφι από τον R.E.Jones (1990), κατά την διάρκεια των ετών 1987 και 1988, μελετήθηκε η επίδραση διαφόρων κατεργασιών στο έδαφος (κάλυψη του εδάφους με άχυρο, καλλιέργεια του εδάφους και ακαλλιέργεια) στην μετακίνηση του alachlor και metribuzin, σε έδαφος αμμοπηλώδους σύστασης. Βρέθηκε ότι το metribuzin μετακινήθηκε περισσότερο από το alachlor και τις δυο χρονιές. Η μετακίνηση του alachlor ήταν μεγαλύτερη σε καλλιεργημένο έδαφος σε σύγκριση με το ακαλλιέργητο κατά το έτος 1988, ενώ το metribuzin μετακινήθηκε περισσότερο σε μη κατεργασμένο έδαφος. Τέλος βρέθηκε ότι η κάλυψη με άχυρο είχε μικρή επίδραση στην μετακίνηση του alachlor.

Σε παρόμοια έρευνα που έγινε από τον S.A.Clay (1991), μελετήθηκε η επίδραση της κατεργασίας του εδάφους στη μετακίνηση του alachlor. Έγινε εφαρμογή alachlor σε ποσότητα 3,3 kg/ha σε δυο διαφορετικά βάθη (0-10cm και 10-20cm) και σε δυο καλλιεργητικές πρακτικές (ακαλλιέργεια, συμβατική καλλιέργεια). Βρέθηκε ότι το alachlor μετακινήθηκε γρηγορότερα από την επιφάνεια του μη κατεργασμένου εδάφους σε σχέση με το έδαφος που είχε υποστεί κατεργασία.



Στο Τέξας των ΗΠΑ έγινε μια μελέτη από τους Obrigawitch et al. (1981) για τον προσδιορισμό της μετακίνησης του metolachlor σε τρία εδάφη. Οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα διάφορα βάθη, που αφορούσαν πιθανή έκπλυση, έδειξαν ότι το metolachlor είναι πολύ κινητό σε εδάφη με χαμηλή οργανική ουσία και ότι μπορεί να προκαλέσει φυτοτοξικότητα ή ακόμα και να χάσει τη δραστηριότητά του στον έλεγχο των ζιζανίων.

Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε τα έτη 1989 και 1990 από τον D.J.Burgard, μελετήθηκε η μετακίνηση του metolachlor σε έδαφος αμμοπηλώδους σύστασης, σε καλλιέργεια πατάτας κάτω από συνθήκες καταιωνισμού. Τα αποτελέσματα δεν έδειξαν ανιχνεύσιμη ποσότητα metolachlor πιο κάτω από το βάθος των 30cm, κατά τη διάρκεια και των δυο ετών. Το 1989 κανένα από τα δείγματα νερού που πάρθηκαν δεν περιείχε metolachlor, ενώ το 1990 το ζιζανιοκτόνο ανιχνεύτηκε σε 18 από τα 409 δείγματα νερού.

Σε πείραμα που έγινε από τους D.A.J.Weed et al. (1995), μελετήθηκε η μετακίνηση των atrazine, alachlor και metribuzin στο έδαφος, σε τρεις διαφορετικές καλλιεργητικές πρακτικές (άροση χωρίς αναστροφή, άροση με σχηματισμό σαμαριών και ακαλλιέργεια). Βρέθηκε ότι στην άροση με σαμάρια ανιχνεύτηκαν μικρά ποσά ατραζίνης, ενώ στη ακαλλιέργεια ανιχνεύτηκαν μικρά ποσά alachlor και metribuzin. Επίσης βρέθηκε ότι στο έδαφος που καλλιεργήθηκε, το 50-84% του alachlor και metribuzin παρέμειναν στα πρώτα 10cm, ενώ το 62% της ατραζίνης στα πρώτα 20cm.

### **5.1.3 Διάσπαση-Αποσύνθεση ζιζανιοκτόνων**

Η αποσύνθεση (χημική και βιολογική) είναι η σημαντικότερη διεργασία καταστροφής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Η αποσύνθεση είναι ταχύτερη στην επιφάνεια του εδάφους, λόγω υψηλότερης θερμοκρασίας, μεγαλύτερου ποσού οργανικής ουσίας και καλύτερου αερισμού (Harris et al., 1969).

Σε εργαστηριακές μελέτες που έγιναν από τους Yen P.Y et al. (1994), μελετήθηκε η αποσύνθεση του alachlor σε τέσσερα εδάφη διαφορετικής σύστασης (αργιλοπηλώδες, ιλοσηλώδες, ιλοαργιλοπηλώδες και αμμοπηλώδες) και διαφορετικού βάθους. Τα αποτελέσματα έδειξαν, ότι η

αποσύνθεση ποικίλει με τον τύπο και το βάθος των εδαφών. Βρέθηκε, ότι σε βάθος 60-75cm στο αργιλοπηλώδες έδαφος, η αποσύνθεση του alachlor ήταν βραδύτερη απ'ότι ήταν στην επιφάνεια του εδάφους. Έτσι, το alachlor αποσυντίθεται ταχέως στην επιφάνεια του εδάφους με χρόνο ημιζωής που κυμαίνεται από 2 έως 43 ημέρες.

Ο J.J.Kells (1980) έκανε μια έρευνα με σκοπό να μελετηθεί πως το pH της επιφάνειας του εδάφους και οι διάφορες καλλιεργητικές πρακτικές επηρεάζουν την διάσπαση της  $^{14}\text{C}$ -ατραζίνης σε συνθήκες αγρού. Βρέθηκε ότι το ποσοστό διάσπασής της ήταν μεγαλύτερο σε ακαλλιέργεια και αυξανόταν με μείωση του pH. Η αποσύνθεση της ατραζίνης ήταν ταχύτερη σε  $\text{pH}<5,0$  ενώ σε  $\text{pH}>6,5$  ήταν βραδύτερη.

Σε εργαστηριακή μελέτη που έγινε στο Βέλγιο από τους Pussemier et al. (1997) υπολογίστηκε ο βαθμός διάσπασης της ατραζίνης σε 36 διαφορετικά εδάφη που πάρθηκαν από εκτάσεις καλλιεργούμενες με καλαμπόκι. Σε περισσότερα από το 60% των δειγμάτων η διάρκεια ημιζωής βρέθηκε μικρότερη από 10 μέρες. Αυτή η ταχεία διάσπαση θα μπορούσε σε σημαντικό βαθμό να σχετίζεται με τις επαναλαμβανόμενες εφαρμογές ατραζίνης καθώς και με υψηλές τιμές του pH, οι οποίες ευνόησαν τη μικροβιακή προσαρμογή.

Σε μια έρευνα που έγινε από τους D.C.Bouchard et al. (1982) μελετήθηκε η αποσύνθεση των fluometuron, metribuzin και metolachlor σε δυο εδάφη ιλοπηλώδους σύστασης και σε βάθη 10-20cm και 40-50cm. Βρέθηκε ότι η αποσύνθεση και των τριων ζιζανιοκτόνων ήταν ταχύτερη με αύξηση της θερμοκρασίας και ότι το metribuzin ήταν το λιγότερο επίμονο. Ο χρόνος ημιζωής των metribuzin, fluometuron και metolachlor, σε βάθος 10-20cm και θερμοκρασία  $23^{\circ}\text{C}$  ήταν 2,6, 9,4 και 10,1 αντίστοιχα.

Ο K.E.Savage (1978) μελέτησε την επίδραση της εδαφικής υγρασίας στην συμπεριφορά των δινιτροανιλίνων, μεταξύ των οποίων και του trifluralin. Η διάρκεια ημιζωής αυτών των ζιζανιοκτόνων σε υγρό έδαφος κυμάνθηκε από 29-124 μέρες, ενώ μετά από κατάκλυση του εδάφους, το ποσοστό αποσύνθεσης του trifluralin αυξήθηκε πάρα πολύ.

Τέλος σε μια έρευνα που έγινε από τον B.R. Corbin (1994) μελετήθηκε η διάσπαση του fluometuron και trifluralin σε δυο εδάφη διαφορετικής σύστασης (ιλυοαργιλώδες και ιλυοπηλώδες). Βρέθηκε ότι στο ιλυοπηλώδες έδαφος το fluometuron διασπάστηκε σε 10 μήνες μετά την τελευταία εφαρμογή, ενώ στο ιλυοαργιλώδες υπήρχε ελάχιστο μετά από 28 μήνες. Το trifluralin δεν διασπάστηκε πλήρως αλλά οι συγκεντρώσεις του ήταν ελάχιστες (0,05ppm για το ιλυοπηλώδες και 0,13ppm για το ιλυοαργιλώδες) 30 μήνες μετά από την τελευταία εφαρμογή.

#### **5.1.4 Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.**

Τα ζιζανιοκτόνα εδάφους πρέπει να έχουν υπολειμματική διάρκεια τόση όση για να ελέγχουν την ανάπτυξη των ζιζανίων. Αυτή όμως θέτει σε κίνδυνο είδη που δεν αποτελούν στόχο ή μελλοντικές καλλιέργειες (Walker, A. 1987).

Σε πειράματα που διεξήχθησαν από τους Johnson D.H., et al. (1995), κατά το χρονικό διάστημα 1989-1991 έγινε εφαρμογή ζιζανιοκτόνων σε δυο ιλυοπηλώδη και σε δυο αργιλώδη χωράφια τα οποία ήταν καλλιεργημένα με βρώμη και μελετήθηκε η επίδρασή τους στην επόμενη καλλιέργεια που ήταν το ρύζι. Ανάμεσα στα ζιζανιοκτόνα ήταν το atrazine, alachlor, trifluralin και metolachlor. Βρέθηκε ότι το alachlor και metolachlor ζημίωσαν την καλλιέργεια του ρυζιού που ακολούθησε την επόμενη χρονιά. Στη Louisiana οι Griffin και Robinson παρατήρησαν ότι τα ζιζανιοκτόνα αυτά δεν έβλαψαν το ρύζι όταν αυτό φυτεύτηκε 9 μήνες μετά την εφαρμογή. Αυτό οφείλεται στους ελαφρύτερους χειμώνες και στις υψηλότερες βροχοπτώσεις στη Louisiana που προκαλούν γρηγορότερη διάσπαση. Τέλος βρέθηκε ότι το trifluralin δεν ζημίωσε το ρύζι εξαιτίας των πλημμύρων το χειμώνα.

Σε πείραμα που έγινε από τους J.H. Miller et al. (1976) στην Καλιφόρνια, μελετήθηκε η συγκέντρωση 10 ζιζανιοκτόνων, μεταξύ των οποίων ήταν τα: trifluralin, prometryn, fluometuron και linuron, σε πηλώδες έδαφος. Η εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων γινόταν για χρονικό διάστημα 5-6 χρόνια. Βρέθηκε ότι 6 μήνες μετά από κάθε ετήσια εφαρμογή τα υπολείμματα των trifluralin και prometryn είχαν συγκεντρωθεί στην εδαφική ζώνη που δέχτηκε την κατεργασία ενώ των fluometuron και linuron βρέθηκαν κάτω από τη ζώνη

αυτή. Στην επόμενη εφαρμογή, τα υπολείμματα στα πρώτα 15cm του εδάφους, για κάποια ζιζανιοκτόνα είχαν εξαφανιστεί, ενώ για άλλα είχαν ελαττωθεί πολύ. Ένα χρόνο μετά την τελευταία εφαρμογή, δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα για το trifluralin και prometryn κάτω από τη ζώνη κατεργασίας, ενώ βρέθηκαν για το fluometuron και linuron.

Οι A.Isensee & A.Sadeghi πραγματοποίησαν πειράματα σε αγρό στο Beltsville από το 1987 μέχρι το 1991 για να διαπιστώσουν τις επιδράσεις της καλλιέργειας και της βροχόπτωσης στα επίπεδα υπολειμμάτων του atrazine. Τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας δημοσιεύτηκαν το 1994 και σύμφωνα με αυτά, το ποσό του atrazine που ανακτήθηκε από το έδαφος μια με δυο εβδομάδες μετά την μεταχείριση κυμάνθηκε από 22 έως 59% και από 47 έως 73% του ποσού που εφαρμόστηκε για συνθήκες ακαλλιέργειας και συμβατικής καλλιέργειας, αντίστοιχα. Κατά μέσο όρο 2,6 φορές περισσότερη ποσότητα atrazine ανακτήθηκε στα 10cm από την επιφάνεια του εδάφους σε συνθήκες συμβατικής καλλιέργειας απ'ότι σε συνθήκες ακαλλιέργειας. Αλλά και γενικά σε όλα τα βάθη μέχρι τα 50cm που διεξήχθησαν τα πειράματα, η ατραζίνη βρέθηκε ότι ανακτάται σε μικρότερα ποσοστά στις συνθήκες ακαλλιέργειας.

Σε πείραμα που έγινε από τους O.C.Burnside και G.A.Wicks στη Νεμπράσκα κατά τη διάρκεια των ετών 1970-1976, μελετήθηκε η πορεία της ατραζίνης στο έδαφος σε χωράφια με μειωμένη ή καθόλου κατεργασία. Καλλιεργήθηκε βρώμη και η παραγωγή της έδειξε ότι τα υπολείμματα ατραζίνης είναι σε πολύ μικρά ποσά όταν σε χωράφια με μειωμένη κατεργασία εφαρμόζεται η κανονική ποσότητα της ατραζίνης.

Σε μια έρευνα που έγινε σε θερμοκήπιο (Zins et al., 1991) μελετήθηκαν ταυτόχρονα η μετακίνηση του alachlor και του atrazine μέσα στο έδαφος σε σχέση με τις ρίζες της μηδικής. Το περισσότερο μέρος των ζιζανιοκτόνων παρέμεινε μέχρι το βάθος των 9cm. Από τις εδαφικές τους κατανομές διαπιστώθηκε ότι αυτά μετακινήθηκαν περισσότερο μέσα στις στήλες με ρίζες απ'ότι σε εκείνες χωρίς ρίζες. Εξάλλου τα μεγαλύτερα επίπεδα του alachlor και του atrazine φάνηκε να σημειώνονται στα μικρότερα βάθη.

Ένα πείραμα που έγινε στην Μινεσότα από τους B.A.Sorenson et al. (1993) είχε ως σκοπό να μελετήσει την κίνηση των προϊόντων δόμησης της ατραζίνης στα πρώτα 90cm για μια περίοδο πάνω από 16 μήνες, σε έδαφος

αργιλοπηλώδους σύστασης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι μετά το πέρας των 16 μηνών το 64% της εφαρμοζόμενης ατραζίνης βρέθηκε στα πρώτα 90cm. Ένα μήνα μετά την εφαρμογή η ατραζίνη κινήθηκε στα 70-80cm. Η υδροξυατραζίνη υπήρχε κυρίως στα πρώτα 10cm και η ποσότητά της μειώνονταν με αύξηση του βάθους σε αντίθεση με την διθυλατραζίνη (DEA) και την ατραζίνη.

## **5.2 Ρύπανση υδάτων.**

### **5.2.1 Έκπλυση ζιζανιοκτόνων.**

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.

Σε εργαστηριακή μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τον S.K.Chong (1996), αφού πάρθηκε ποικιλία δειγμάτων εδάφους από το χωράφι, εκτιμήθηκε η μεταφορά της ατραζίνης κάτω από συνθήκες διαβροχής. Τα δείγματα εδάφους που συλλέχθηκαν ήταν μη διαταραγμένα, ομοιόμορφα σε μέγεθος και σχήμα και αρκετά μεγάλα ώστε να αντιπροσωπεύουν τις καταστάσεις του χωραφιού. Για κάθε εδαφικό ορίζοντα εκτιμήθηκε η ποιότητα των μεγάλων εδαφικών κομματιών και έγινε σύγκριση με άλλα μικρότερα εδαφικά τεμάχια. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η υδραυλική αγωγιμότητα των μεγάλων τεμαχίων ήταν του ίδιου μεγέθους με αυτή των μικρών, εκτός από τον Α ορίζοντα, όπου η υδραυλική αγωγιμότητα των μεγάλων τεμαχίων ήταν περίπου δέκα φορές μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτή των μικρών.

Σε πειράματα στον αγρό που διεξήχθησαν από τον G.A.Chammas (1997), μελετήθηκε η μετακίνηση της ατραζίνης. Το πείραμα έλαβε χώρα σε έδαφος ιλυοπηλώδους σύστασης στο οποίο ψεκάστηκε ατραζίνη (1,1 kg/ha). Κατόπιν χρησιμοποίησαν εκτιμήσεις έκπλυσης και χημικά μοντέλα για να προσεγγίσουν την χημική μετακίνηση. Από την ψεκασμένη περιοχή, μετά από 6,5 cm βροχής, πήραν δείγματα από 6 βάθη (0-2cm, 2-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-21 cm, 21-30 cm) και υπολόγισαν τη συγκέντρωση της ατραζίνης. Από



την εφαρμοζόμενη στο έδαφος ατραζίνη, βρέθηκε το 26%. Η χαμηλή αυτή ανάκτηση της ατραζίνης ίσως να οφείλετε στην έκπλυση πέραν των 30 cm.

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

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 (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 γαλακτωματοποιησιμο 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. Έτσι οι μικροκάψουλες μειώνουν την έκπλυση του alachlor.

Σε έρευνα των A.R.Isensee και A.M.Sadeghi, 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 1988 και 1990 που μετά την εφαρμογή ατραζίνης σημειώθηκαν βροχοπτώσεις.

### **5.2.2 Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στα νερά.**

Την τελευταία δεκαετία έχουν παρουσιαστεί πολλές εργασίες που αφορούν τις συγκεντρώσεις ζιζανιοκτόνων στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Στις ΗΠΑ βρέθηκαν πάνω από 130 ζιζανιοκτόνα σε υπόγεια νερά από τα οποία τα 35 βρίσκονταν σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούσαν τα ανώτερα αποδεκτά όρια για πόσιμη χρήση (Wade et al., 1998).

Οι G.R.Wehtje et al. (1983) μελέτησαν τη συγκέντρωση της ατραζίνης σε υπόγεια νερά τα οποία πάρθηκαν κατά τη διάρκεια ενός έτους από 41 πηγάδια στην Πολιτεία της Νεμπράσκα. Οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν αρχικά κυμαίνονταν από 0,01-8,29μg/L. Κατά τη διάρκεια του έτους όμως οι συγκεντρώσεις μεταβάλλονταν συνεχώς, πράγμα που σημαίνει ότι η ατραζίνη διασπάται και στο νερό. Η μείωση της συγκέντρωσης μπορεί να οφείλεται σε αποσύνθεση, διασπορά ή προσρόφηση. Τελικά οι ερευνητές μέσω ενός προγράμματος γεωμετρικής περιόδου, οδηγήθηκαν στο συμπέρασμα ότι οι μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις αντικατοπτρίζουν μια σταθερή-μόνιμη κατάσταση μεταξύ της εφαρμοζόμενης ποσότητας της ατραζίνης και της αποσύνθεσης που γίνεται στο νερό.

Σε πείραμα που έγινε από τους R.P.Maas et al. (1995) στη βόρεια Καρολίνα, συλλέχθηκαν δείγματα νερού από 171 πηγάδια και έγινε ανάλυση για ανίχνευση ζιζανιοκτόνων. Στα δείγματα ανιχνεύτηκαν τα alachlor, atrazine, metolachlor και trifluralin με συχνότητες εμφάνισης 8,8%, 8,2%, 3,6%, 1,8%, αντίστοιχα. Από τα ζιζανιοκτόνα αυτά μόνο το alachlor βρέθηκε σε συγκεντρώσεις που ξεπερνούσαν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για πόσιμη χρήση.

Σε μια έρευνα που έγινε από τους H.F.Wade et al. (1998), αφορούσε 55 πηγάδια στα οποία διοχετεύονταν νερό για πόσιμη χρήση, σε διάφορα σημεία της βόρειας Καρολίνας. Βρέθηκε ότι οι συχνότητες εμφάνισης των atrazine, alachlor, cyanazine, metolachlor και simazine ήταν 11,7%, 0,8%, 0,3%, 1,0% και 1,6% αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις αυτών των ζιζανιοκτόνων ήταν χαμηλές και σπάνια ξεπερνούσαν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια.

Μια έρευνα που έγινε από το De Marco (1992) στην Αιόβα των ΗΠΑ έδειξε ότι από τις αναλύσεις 853 δειγμάτων πόσιμων νερών, το 12% (των δειγμάτων) περιείχε υπολείμματα του atrazine ενώ μόνο το 2,2% των δειγμάτων περιείχε alachlor ή metolachlor. Οι ανώτατες συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν σε ελάχιστα μόνο δείγματα για τα τρία ζιζανιοκτόνα ήταν 3,5 20,0 29,0 ppb αντίστοιχα.

Ανάλογη μελέτη που έγινε στη Γαλλία από τους Legrand et al. (1992), έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων atrazine και simazine που ανιχνεύτηκαν στα υπόγεια και επιφανειακά νερά κυμαίνονταν από 0,07 μέχρι

0,83 ppb. Σε μια άλλη έρευνα που έγινε από τους Croll et al. (1992), στα επιφανειακά πόσιμα νερά της Μεγάλης Βρετανίας έδειξε ότι υπήρχε μεγαλύτερο πρόβλημα ρύπανσης από ζιζανιοκτόνα σε σύγκριση με αυτά της Γαλλίας και της Αιόβας.

Τέλος, σε μια έρευνα που έγινε από τον Μηλιάδη (1996), προσδιορίστηκαν οι συγκενρώσεις ορισμένων γεωργικών φαρμάκων μεταξύ των οποίων και ζιζανιοκτόνων σε νερά της χώρας μας. Συγκεκριμένα έγινε έλεγχος κατά το χρονικό διάστημα 1991-1995 σε 250 δείγματα νερού της χώρας μας για οργανοχλωριωμένα, τριαζίνες και άλλα γεωργικά φάρμακα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε 34 δείγματα (14%) ανιχνεύτηκαν υπολείμματα και μόνο 3 δείγματα ξεπερνούσαν τα αποδεκτά όρια. Ενδιαφέρον προκαλεί το γεγονός ότι σε κανένα δείγμα νερού που προοριζόταν για πόσιμο τα υπολείμματα δεν ξεπερνούσαν τα αποδεκτά όρια.

Σχετικά με το ύψος των παρασιτοκτόνων ουσιών στα νερά η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει θεσπίσει το επίπεδο των 0,1 µg/L ή 0,1ppb έως μέγιστο ανεκτό όριο για το πόσιμο νερό και το επίπεδο των 1-3 µg/L για τα επιφανειακά νερά.

Σε έρευνα που έγινε από τη Μουρκίδου τη χρονική περίοδο 1993-1995 προσδιορίστηκε η παρουσία υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων, μεταξύ των οποίων και ζιζανιοκτόνων, σε υπόγεια νερά της λεκάνης Αξιού. Στο διάστημα αυτό έγιναν 6 δειγματοληψίες από ένα σύνολο 142 γεωτρήσεων πόσιμων νερών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε 78 γεωτρήσεις (ποσοστό 55%) ανιχνεύθηκαν υπολείμματα από ένα ή περισσότερα φυτοπροστατευτικά σε μια ή περισσότερες δειγματοληψίες, ενώ σε 31 γεωτρήσεις (ποσοστό 22%) η συγκέντρωση ενός ή περισσότερων φυτοπροστατευτικών ήταν μεγαλύτερη από 0,1 µg/L. Τα ζιζανιοκτόνα με τη μεγαλύτερη συχνότητα ανίχνευσης στις γεωτρήσεις ήταν τα metolachlor, trifluralin και ethofumesate.

Μια άλλη μελέτη που έγινε πάλι από τη Μουρκίδου την περίοδο 1996-1997 αφορούσε τη διερεύνηση παρουσίας 16 φυτοπροστατευτικών, μεταξύ των οποίων και ζιζανιοκτόνων, σε υπόγεια νερά περιοχών με εντατική καλλιέργεια αραβόσιτου των Ν. Πιερίας, Θεσσαλονίκης-Λαγκαδά, Καβάλας, Σερρών και Έβρου. Από την έρευνα προέκυψε ότι τα ζιζανιοκτόνα atrazine,



metolachlor και alachlor είχαν τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης και το μεγαλύτερο ποσοστό % δειγμάτων με συγκέντρωση  $>0,1$   $\mu\text{g/L}$ .

Η Μουρκίδου εκτός από την έρευνα υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών σε υπόγεια νερά πραγματοποίησε έρευνα και σε επιφανειακά νερά στους ποταμούς Λουδία, Στρυμόνα, Νέστο, Έβρο, Άρδα και Αλιάκμονα. Η παρακολούθηση της ποιότητας του νερού του Λουδία έγινε το 1996. Τα γεωργικά φάρμακα που ανιχνεύτηκαν σε σημαντικές συγκεντρώσεις στις αρχές της καλλιεργητικής περιόδου, ήταν τα ευρείας χρήσεως ζιζανιοκτόνα trifluralin, pendimethalin, prometryne, atrazine, metolachlor, alachlor και propanil. Στους υπόλοιπους ποταμούς έγιναν 5 δειγματοληψίες την περίοδο 1996-1997 και ανιχνεύτηκαν σε όλους υπολείμματα alachlor, atrazine, trifluralin, metolachlor και parathion methyl. Σε καμιά περίπτωση όμως οι συγκεντρώσεις δεν ήταν μεγαλύτερες από  $0,1$   $\mu\text{g/L}$ .

## 6. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

### 6.1 Τοποθεσίες και χαρακτηριστικά των αγρών δειγματοληψίας.

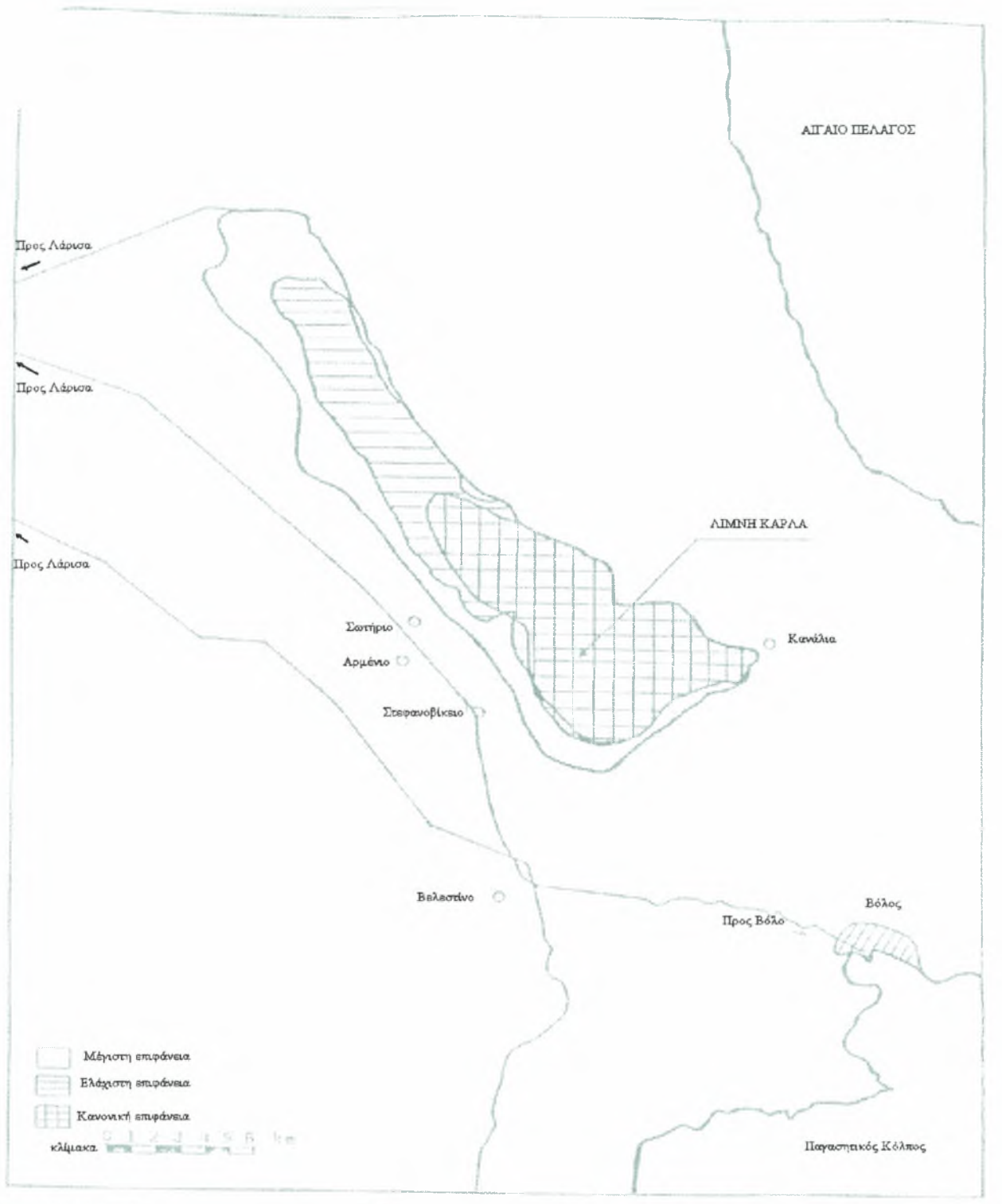
Στην λεκάνη απορροής της πρώην λίμνης Κάρλας και μέσα στα όρια που πρόκειται να δημιουργηθεί ο νέος ταμιευτήρας, έγινε δειγματοληψία εδάφους από πέντε διαφορετικούς αγρούς. Συγκεκριμένα πάρθηκαν δείγματα από τις τοποθεσίες Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub>, Δ<sub>4</sub>, Δ<sub>5</sub> (όπως φένεται στο χάρτη) σε δυο χρονικές περιόδους (Μάρτιος 2000 και Νοέμβριος 2000). Ο αγρός Δ<sub>1</sub> ο οποίος βρισκόταν στο κέντρο περίπου του ταμιευτήρα ήταν βοσκότοπος και λίγο μετά την πρώτη δειγματοληψία σπάρθηκε βαμβάκι, ενώ ο Δ<sub>2</sub> την προηγούμενη χρονιά (1999) είχε καλλιέργεια βαμβακιού και την τρέχουσα χρονιά ήταν ακαλλιέργητος. Το χωράφι Δ<sub>3</sub> που βρισκόταν στο ένα άκρο του ταμιευτήρα (δυτικό ανάχωμα) και το Δ<sub>5</sub> το οποίο ήταν στο ανατολικό άκρο του ταμιευτήρα είχαν καλλιέργεια σιταριού. Τέλος ο αγρός Δ<sub>4</sub> την προηγούμενη από τη δειγματοληψία χρονιά (1999) είχε βαμβάκι ενώ την τρέχουσα χρονιά είχε σιτάρι.

Τα χαρακτηριστικά του εδαφικού τύπου των αγρών δειγματοληψίας προσδιορίστηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας και βρέθηκε ότι είχαν αργιλώδη σύσταση. Το pH του εδάφους για όλους τους αγρούς ύστερα από ανάλυση βρέθηκε ότι ήταν μεγαλύτερο του 8 και επομένως τα εδάφη είναι αλκαλικά (Πιν. 1).

Η διεξαγωγή των παραπάνω αναλύσεων θα αναφερθεί με περισσότερες λεπτομέρειες στο κεφάλαιο Συζήτηση-Αποτελέσματα.

### 6.2 Δειγματοληψία και μεταχείριση δειγμάτων.

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε δυο φορές κατά τη χρονική διάρκεια ενός έτους. Συγκεκριμένα η πρώτη έγινε το Μάρτιο του 2000 και η δεύτερη το Νοέμβρη του ίδιου χρόνου. Στην πρώτη δειγματοληψία πάρθηκε έδαφος από τους αγρούς Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub>, Δ<sub>4</sub>, Δ<sub>5</sub> και σε 5 βάθη (0-10, 10-20, 20-30,



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

30-40και 40-50cm). Τη δεύτερη περίοδο πάρθηκε έδαφος από τους αγρούς Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>3</sub>, Δ<sub>5</sub> και σε βάθη όμοια με την πρώτη φορά. Επιπλέον στη δεύτερη δειγματοληψία ελήφθησαν δείγματα (από περιοχή κοντά στον αγρό Δ<sub>3</sub> που ήχαν ήδη ξεκινήσει τα έργα) από εδάφη που ήταν σκαμμένα σε βάθος 1, 2 και 2,5 μέτρα. Κάθε εδαφικό δείγμα είχε βάρος περίπου 2Kg και ήταν μικτό γιατί είχε προέλθει από τρία υποδείγματα του ίδιου αγρού. Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιήθηκε ήταν αδιατάρακτου εδάφους με διάμετρο 6,5cm και ύψος 15cm.

Τα δείγματα εδάφους αρχικά συλλέγονταν σε χάρτινες σακούλες και στη συνέχεια αφήνονταν απλωμένα σε συνθήκες δωματίου για 48 ώρες περίπου, για αεροξήρανση. Στα αεροξηραθέντα πλέον δείγματα γίνονταν ομογενοποίηση σε γουδί και πέρασμα από κόσκινο διαμέτρου 2mm για την απομάκρυνση χονδροκόκκων υλών. Τελικά τα δείγματα αποθηκεύονταν στην κατάψυξη στους -20°C μέχρι την ανάλυσή τους.

Από τους αγρούς Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub> που λήφθηκε το έδαφος πάρθηκαν σε τρεις διαφορετικές περιόδους (Μάρτιο, Μάιο, Νοέμβριο) και δείγματα νερού, από πλημμυρισμένες επιφάνειες αγρών, λιμνάζοντα νερά ή μικρά ρυάκια. Το βάρος του νερού που συλλέχθηκε ήταν περίπου 2lt. Μετά την δειγματοληψία το νερό αποθηκεύονταν στο ψυγείο μέχρι να γίνει η ανάλυση.

### **6.3 Χημικά αντιδραστήρια και πρότυπα διαλύματα.**

Για τις εργαστηριακές αναλύσεις των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος και στο νερό χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα χημικά αντιδραστήρια :

- 1) Ο οργανικός διαλύτης οξικός αιθυλεστέρας (Ethyl acetate) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan).
- 2) Ανυδρο θειικό νάτριο (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) για την κατακράτηση της υγρασίας του εκχυλίσματος.
- 3) Μεθανόλη (Methanol) υψηλής καθαρότητας (τύπου Pestiscan).
- 4) Νερό υψηλής καθαρότητας.
- 5) Φυσίγγια αντίστροφης φάσης (C-18).

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, metolachlor, atrazine, cyanazine, pendimethalin, ethalfluralin, prometryn, terbuthylazine, trifluralin σε συγκεντρώσεις 0,1- 0,5- 0,75 -1 -2- 3 4 -5 ppm.

#### 6.4 Μέθοδος εκχύλισης.

Η εκχύλιση των ζιζανιοκτόνων από τα εδαφικά δείγματα έγινε με οξικό αιθυλεστέρα και περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω. Σε κωνική φιάλη των 250ml φέρονταν 20gr από το κάθε εδαφικό δείγμα και 90ml οξικού αιθυλεστέρα. Αφού κλείνονταν καλά, τοποθετούνταν για ανακίνηση για 120min σε παλινδρομικό ανακινητήρα και αφήνονταν να ηρεμήσουν περίπου 12 ώρες. Στη συνέχεια ακολουθούσε διήθηση της υπερκείμενης φάσης με φίλτρο Whatman No 1, που περιείχε μικρή ποσότητα άνυδρου  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Το διήθημα συλλέγονταν σε σφαιρική φιάλη. Παράλληλα, ακολουθούσε δεύτερη εκχύλιση των εδαφικών δειγμάτων με 90ml οξικού αιθυλεστέρα και ανακίνηση για 60min στις ίδιες συνθήκες. Ακολουθούσε διήθηση της υπερκείμενης φάσης κάθε δείγματος από τα ίδια φίλτρα και συγκέντρωση στη σφαιρική φιάλη. Το συνολικό διήθημα συμπυκνωνόταν σε περιστροφικό εξατμιστήρα (σε θερμοκρασία  $35^\circ\text{C}$ ) μέχρι πριν το ξηρό στάδιο. Το συμπύκνωμα μεταφέρονταν με οξικό αιθυλεστέρα σε τελικό όγκο 1ml και ακολούθως το τελικό διάλυμα φέρονταν σε φιαλίδια χρωματογραφίας για έγχυση στον αέριο χρωματογράφο.

Η εκχύλιση δειγμάτων νερού έγινε μετά από διήθηση του νερού για διαύγαση, με την τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης σε υλικό αντίστροφης φάσης. Τα υπολείμματα παραλήφθηκαν με οξικό αιθυλεστέρα σε τελικό όγκο 1ml.

## 6.5 Χρωματογραφική ανάλυση.

Τα υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων αναλύθηκαν και προσδιορίστηκαν με αέριο χρωματογράφο (GC) τύπου Hewlett Packard 6890 και ανιχνευτή αζώτου-φωσφόρου (NPD). Ο χρωματογράφος ήταν εξοπλισμένος με τριχοειδή στήλη τύπου HP-5 (στατική φάση 5% φαίνυλο-μεθυλοσιλικόνη, 0,25μm πάχος υμενίου) και διαστάσεων 30m X 0,32mm. Κατά την έγχυση ο εισαγωγέας ακολουθούσε λειτουργία Pulsed splitless και η έγχυση (2μl) γινόταν με μικροσύριγγα.

Οι χρωματογραφικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν για τον διαχωρισμό και την ανάλυση των ζιζανιοκτόνων ήταν οι εξής :

- Θερμοκρασία εισαγωγέα 270°C.
- Θερμοκρασία ανιχνευτή 300°C.
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα 60°C (1min), 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 φέροντος αερίου ηλίου (He) 2,3 ml/min.
- Ροή αερίου υδρογόνου (H<sub>2</sub>) 3,1ml/min.
- Ροή αέρα 60 ml/min.

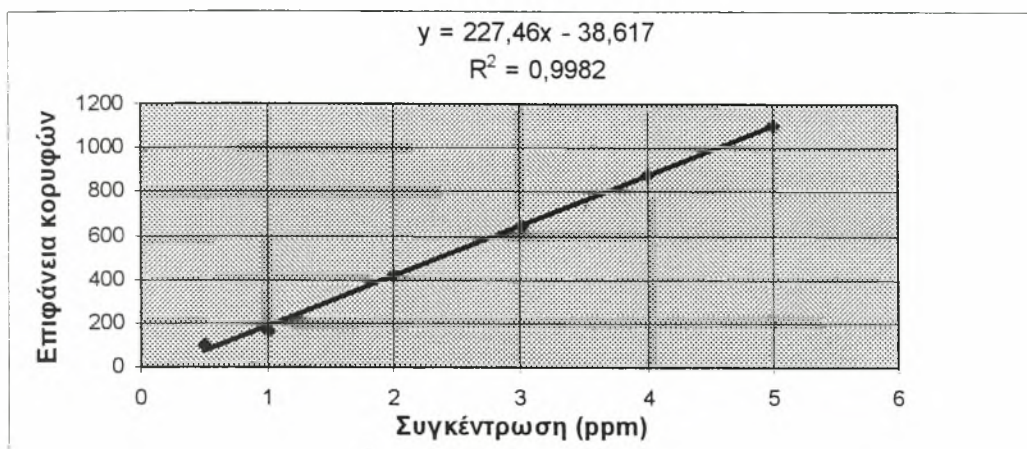
### 6.5.1 Ποιοτική ανάλυση

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 τεχνητή φόρτιση των υπό ανίχνευση ουσιών.

### 6.5.2 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 την χρησιμοποίηση της καμπύλης ανάφορας, υπολογίζεται η ποσότητα των ζιζανιοκτόνων στην ενέσιμη ποσότητα. Η ποσότητα αυτή αναφέρεται στο αρχικό βάρος του αεροξηραθέντος εδαφοδείγματος, με σκοπό τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος. Η περιεκτικότητα του αεροξηραθέντος χώματος σε ζιζανιοκτόνα εκφράζεται σε mg δ.ο./kg ξηρού χώματος (ppm w/w). Το όριο ποσοτικοποίησης για τα εδαφοδείγματα κυμαίνεται στα 15ppb w/w. Παρακάτω δίνεται η καμπύλη αναφοράς του atrazine.



**Σχήμα 2.** Καμπύλη αναφοράς χρωματογραφικής απόκρισης του atrazine.

## 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 7.1 Έδαφος

Τα αποτελέσματα της μέτρησης των συγκεντρώσεων των ζιζανιοκτόνων που ανιχνεύτηκαν στα εδάφη ( $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$ ,  $\Delta_3$ ,  $\Delta_4$  και  $\Delta_5$ ) της περιοχής της τέως λίμνης Κάρλας, όπου πρόκειται να δημιουργηθεί ο νέος ταμιευτήρας, κατά τις δυο χρονικές περιόδους (Άνοιξη 2000 και Φθινόπωρο 2000) παρουσιάζονται στους Πίνακες 2 και 3.

Στόχος της μελέτης ήταν η ανίχνευση 9 ζιζανιοκτόνων. Συγκεκριμένα την περίοδο της Άνοιξης εξετάστηκε η τυχόν ανίχνευση των prometryn, cyanazin, trifluralin, atrazine, terbuthylazine, alachlor και pendimethalin, ενώ την περίοδο του Φθινοπώρου εξετάστηκαν πάλι τα ίδια ζιζανιοκτόνα με τη διαφορά όμως αντί prometryn και cyanazin μελετήθηκε η τυχόν ανίχνευση των ethafluralin και metolachlor. Από την εξέταση των παραπάνω 9 ζιζανιοκτόνων τελικά ανιχνεύτηκαν οι δινιτροανιλίνες (trifluralin και pendimethalin), οι τριαζίνες (atrazine, terbuthylazine και prometryn) και οι ανιλίδες (alachlor). Στη παρούσα μελέτη θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα που αφορούν τις τριαζίνες.

Πριν γίνει αναφορά στην ανίχνευση των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος, θα αναφερθούν οι εδαφικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Εδαφολογίας του Τμήματος Γεωπονίας, με σκοπό τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών του εδαφικού τύπου και την μέτρηση της οργανικής ουσίας, του εδαφικού PH και της εδαφικής υγρασίας, των αγρών δειγματοληψίας της ευρύτερης περιοχής της τέως Λίμνης Κάρλας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.



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

Εδάφη	Εδαφικός τύπος	Άμμος %	Άργιλος %	Ιλύς %	Οργανική ουσία %	PH	Εδαφική υγρασία %
Δ <sub>1</sub>	αργιλώδης	37,64	50,36	12	4,14	8,4	5,3
Δ <sub>2</sub>	αργιλώδης	43,28	44,72	12	1,35	8,3	3,1
Δ <sub>3</sub>	αργιλώδης	39,64	44,36	16	1,35	8,3	3,1
Δ <sub>4</sub>	αργιλώδης	39,28	46,72	14	4,06	8,6	3,1
Δ <sub>5</sub>	αργιλώδης	41,84	40,16	12	2,70	8,4	3,1

Για τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκαν αεροξηραθέντα εδαφικά δείγματα των 5 αγρών δειγματοληψίας. Η μηχανική σύσταση του εδάφους, που υπολογίστηκε με την μέθοδο της κοκκομετρικής ανάλυσης με το υδρόμετρο Βουγιούκου, βρέθηκε αργιλώδης και για τα 5 εδάφη. Η οργανική ουσία του εδάφους υπολογίστηκε με την μέθοδο "WALKLEY-BLACK", που στηρίζεται στην οξειδωσή της με διχρωμικό κάλιο (1M) και βρέθηκε 4,14%, 1,35%, 1,35%, 4,06% και 2,7% για τα Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub>, Δ<sub>4</sub> και Δ<sub>5</sub> αντίστοιχα. Το PH του εδάφους προσδιορίστηκε με την μέθοδο 5:1 (νερό-έδαφος) και βρέθηκε μεγαλύτερο του 8 και για τα 5 εδάφη. Τέλος, η εδαφική υγρασία προσδιορίστηκε με ξήρανση σε κλίβανο στους 105°C για 24 ώρες και βρέθηκε 5,3% για το Δ<sub>1</sub> έδαφος και 3,1% για τα Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub>, Δ<sub>4</sub> και Δ<sub>5</sub> εδάφη.

#### 7.1.1. Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στα εδάφη της τέως λίμνης Κάρλας

Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των atrazine, terbutylazine και prometryn που ανιχνεύτηκαν στα εδαφικά δείγματα τα οποία πάρθηκαν την Άνοιξη του 2000 από τους αγρούς Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub> σε 5 βάθη (0-10, 10-20, 20-30, 30-40 και 40-50cm).

Τα παραπάνω ζιζανιοκτόνα ανήκουν στην οικογένεια των τριαζινών. Οι περισσότερες τριαζίνες, είναι προφυτρωτικά όχι ενσωματούμενα ζιζανιοκτόνα εδάφους, ενώ μερικές είναι μεταφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα φυλλώματος. Έχουν

μικρή υδατοδιαλυτότητα και για το λόγο αυτό δεν εκπλύνονται εύκολα. Στην πράξη δεν είναι καθόλου πτητικές (έχουν πίεση ατμών  $10^{-7}$  και πάνω). Το atrazine είναι προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό, με μεγάλη υπολειμματική διάρκεια δράσης, ενώ το prometryn (Gesagard) είναι προφυτρωτικό με μικρή υπολειμματική διάρκεια. Το πρώτο καταστρέφεται στο έδαφος λόγω χημικής υδρόλυσης η οποία είναι εντονότερη σε εδάφη όξινα ή αλκαλικά, ενώ η αποσύνθεση του prometryn είναι μικροβιακή.

**Πίνακας 2.** Υπολείμματα (mg/kg) ζιζανιοκτόνων στο έδαφος στην περιοχή της Κάρλας τον Μάρτιο του 2000.

$\Delta_1$					
	0-10cm	10-20cm	20-30cm	30-40cm	40-50cm
	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>
atrazine	–	–	–	<15	–
terbuthylazine	<15	–	–	–	–
prometryn	–	–	<15	–	–

$\Delta_2$					
	0-10cm	10-20cm	20-30cm	30-40cm	40-50cm
	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>
atrazine	–	<15	<15	–	<15
terbuthylazine	<15	–	–	–	ίχνη
prometryn	<15	–	–	ίχνη	–

$\Delta_3$					
	0-10cm	10-20cm	20-30cm	30-40cm	40-50cm
	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>
atrazine	–	<15	–	–	–
terbuthylazine	<15	–	–	–	–
prometryn	<15	ίχνη	–	–	–

Τα τρία ζιζανιοκτόνα (atrazine, prometryn, terbuthylazine) ανιχνεύθηκαν στα εδάφη και των τριών περιοχών δειγματοληψίας, όχι όμως σε όλα τα βάθη,

ενώ οι συγκεντρώσεις τους ήταν μικρότερες από το όριο ποσοτικοποίησης το οποίο όπως αναφέρθηκε στο ΚΕΦ. Υλικά και Μέθοδοι κυμαίνεται στα 15 ppb w/w. Το atrazine ανιχνεύτηκε σε βάθη μεγαλύτερα του 0-10cm. Το prometryn και terbutylazine βρέθηκαν κυρίως στο βάθος των 0-10cm, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη ανιχνεύτηκαν σε ίχνη ή δεν ανιχνεύτηκαν καθόλου.

Το atrazine εκπλύνεται δύσκολα όπως αναφέρθηκε παραπάνω, επομένως δεν μετακινείται εύκολα σε βάθος μεγαλύτερο του 10cm. Πιθανή εξήγηση για την ανίχνευσή του σε βαθιά εδαφικά στρώματα και στους 3 αγρούς, είναι ότι ίσως εφαρμόστηκε στο έδαφος όχι στο πρόσφατο παρελθόν αλλά σε παλιότερες καλλιεργητικές περιόδους, με αποτέλεσμα να πρόλαβε να μετακινηθεί σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Επίσης, μπορεί οι βροχοπτώσεις που συνήθως σημειώνονται κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου να βοήθησαν στη μεταφορά του βαθύτερα στο έδαφος.

Το γεγονός ότι η ατραζίνη βρέθηκε σε μικρές συγκεντρώσεις (της τάξης του ppb), ίσως να οφείλεται στη διάσπασή της στο έδαφος λόγω υψηλού PH, γιατί όπως αναφέρθηκε παραπάνω η χημική υδρόλυση μέσω της οποίας καταστρέφεται το atrazine στο έδαφος, είναι εντονότερη σε αλκαλικά εδάφη.

Το prometryn όπως φένεται και από τον πίνακα 2. εμφανίστηκε κυρίως σε επιφανειακά εδαφικά βάθη (0-10cm), αυτό δείχνει ότι εφαρμόστηκε στο έδαφος πολύ πρόσφατα, γιατί έχει μικρή υπολειμματική διάρκεια δράσης με αποτέλεσμα να μην παραμένει στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα ίχνη που βρέθηκαν σε βάθος μεγαλύτερο του 20cm δικαιολογούνται ίσως από παλιότερες εφαρμογές.

Κατά την πρώτη περίοδο δειγματοληψίας, εκτός από τις τριαζίνες για τις οποίες μιλήσαμε παραπάνω ανιχνεύτηκαν και δινιτροανιλίνες και συγκεκριμένα το trifluralin, σε συγκεντρώσεις αρκετά υψηλότερες σε σύγκριση με τις τριαζίνες και κυρίως στα δείγματα εδάφους Δ<sub>2</sub> (Καλιμπάνη, 2001)

Κατά τη δεύτερη δειγματοληψία (Οκτώμβριος-Νοέμβριος 2000) ελήφθησαν δείγματα από την περιοχή Δ<sub>1</sub> (στο κέντρο του μελλοντικού ταμιευτήρα), την περιοχή Δ<sub>3</sub> (κοντά στο δυτικό ανάχωμα) και την περιοχή Δ<sub>5</sub> (κοντά στο ανατολικό ανάχωμα). Κατά την περίοδο αυτή έγινε προσπάθεια να ανιχνευτεί μόνο το atrazine και terbutylazine από τις τριαζίνες. Τα αποτελέσματα αυτής της δειγματοληψίας παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.

**Πίνακας 3.** Υπολείμματα (mg/kg) ζιζανιοκτόνων στο έδαφος στην περιοχή της Κάρλας τον Οκτώβριο του 2000.

$\Delta_1$					
	0-10cm	10-20cm	20-30cm	30-40cm	40-50cm
	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>
atrazine	<15	–	–	–	–

$\Delta_3$					
	0-10cm	10-20cm	20-30cm	30-40cm	40-50cm
	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>
atrazine	–	<15	–	–	–

$\Delta_5$					
	0-10cm	10-20cm	20-30cm	30-40cm	40-50cm
	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>
atrazine	–	–	–	–	–

Από τον Πίνακα 3 φέρεται ότι ανιχνεύτηκε μόνο η ατραζίνη, όχι όμως σε όλα τα εδάφη αλλά μόνο στα  $\Delta_1$  και  $\Delta_3$  σε συγκεντρώσεις χαμηλές και σε επιφανειακά εδαφικά βάθη (0-10 και 10-20cm στα  $\Delta_1$  και  $\Delta_3$  αντίστοιχα).

Στον  $\Delta_1$  αγρό την Άνοιξη το atrazine ανιχνεύτηκε σε βάθος 30-40cm ενώ το Φθινόπωρο σε βάθος 0-10cm. Στον  $\Delta_3$  αγρό και την Άνοιξη και το Φθινόπωρο το παραπάνω ζιζανιοκτόνο ανιχνεύτηκε στο ίδιο βάθος (10-20cm), μόνο που εμφανίστηκε σε λίγο μεγαλύτερα επίπεδα τη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας. Πιθανή εξήγηση στα παραπάνω αποτελέσματα, ίσως να αποτελεί το φαινόμενο ότι η στάθμη του νερού το καλοκαίρι ανεβαίνει προς τα επάνω λόγω υψηλών θερμοκρασιών, με αποτέλεσμα μαζί με το νερό να μετακινήθηκαν και τα ζιζανιοκτόνα στα επιφανειακά στρώματα.

Την δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας ανιχνεύθηκε εκτός από την ατραζίνη και το alachlor σε επιφανειακά δείγματα εδάφους και σε πολύ μικρές

συγκεντρώσεις (Καλιμπάνη, 2001). Στα κατώτερα εδάφη δεν ανιχνεύτηκε ούτε alachlor ούτε ατραζίνη.

Επιπλέον κατά την δεύτερη δειγματοληψία ελήφθησαν δείγματα εδάφους και από βάθη 1, 2 και 2,5 μέτρα (από σημεία κοντά στον αγρό Δ<sub>3</sub>, όπου είχαν σκάψει τα μηχανήματα για τη δημιουργία του ταμειυτήρα). Ύστερα από ανάλυση των εδαφικών δειγμάτων τα αποτελέσματα έδειξαν ότι από τις τριαζίνες δεν ανιχνεύτηκε κανένα ζιζανιοκτόνο και σε κανένα βάθος. Αυτό είναι λογικό γιατί στον Δ<sub>3</sub> αγρό τόσο την περίοδο της Άνοιξης όσο και του Φθινοπώρου δεν ανιχνεύτηκαν τριαζίνες σε βάθος μεγαλύτερο του 20cm, όπως φένεται στους Πίνακες 2 και 3.

Επίσης φαίνεται, ότι δεν έγινε και υπόγεια μετακίνηση του atrazine κατά την οριζόντια κατεύθυνση με διάχυση, από σημεία όπου είχε εφαρμοσθεί η ατραζίνη στο παρελθόν.

## 7.2 Νερό

Από τις τρεις δειγματοληψίες νερού παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για την περίοδο της Άνοιξης (Μάρτιο-Απρίλιος 2000). Τα δείγματα νερού ελήφθησαν από λιμνάζοντα νερά, ρυάκια ή πλημμυρισμένα χωράφια, που βρίσκονταν κοντά στους αγρούς Δ<sub>1</sub>, Δ<sub>2</sub> και Δ<sub>3</sub>. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συγκέντρωσης των ζιζανιοκτόνων που ανιχνεύτηκαν στο νερό παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

**Πίνακας 4. Δείγματα υδάτων από την περιοχή της Κάρλας την περίοδο Μαρτίου-Απριλίου 2000.**

	Δ <sub>1</sub>	Δ <sub>2</sub>	Δ <sub>3</sub>
	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>	<u>ppb</u>
prometryn	-	0,18	0,08

Όπως φένεται και από τον παραπάνω πίνακα το prometryn ήταν το μόνο ζιζανιοκτόνο που ανιχνεύτηκε στα νερά των περιοχών Δ<sub>2</sub>, Δ<sub>3</sub> και σε

πολύ μικρές συγκεντρώσεις, ενώ στα νερά της περιοχής Δ<sub>1</sub> δεν ανιχνεύτηκε κανένα φάρμακο.

Το prometryn εκπλύνεται όχι σχετικά εύκολα γιατί έχει μέτρια υδατοδιαλυτότητα (<40ppm), (Λόλας, 1999) και επομένως δεν μετακινείται εύκολα στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Άρα, το ότι δεν εκπλύνεται εύκολα ίσως είναι ο λόγος που ανιχνεύτηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα νερά της ευρύτερης περιοχής της τέως λίμνης Κάρλας.

## 8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα των δειγματοληψιών της Άνοιξης και του Φθινοπώρου φέρεται ότι τα ζιζανιοκτόνα που εξετάστηκαν αυτές τις δυο εποχές, ανιχνεύτηκαν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (της τάξης του ppb) και όχι σε όλες τις περιοχές και σε όλα τα βάθη. Μόνο το trifluralin είχε μια σχετικά σημαντική παρουσία στα εδαφικά βάθη του αγρού Δ<sub>2</sub> που ελήφθησαν την Άνοιξη.

Συμπεραίνεται ότι τα ζιζανιοκτόνα trifluralin, pendimethalin, atrazine, prometryn, terbuthylazine και alachlor, δεν υπάρχει κίνδυνος να εκβραστούν στα ύδατα όταν γίνει η κατάκλυση της λίμνης, γιατί τα επίπεδα των υπολειμμάτων τους που ανιχνεύτηκαν στην περιοχή δημιουργίας του ταμιευτήρα, είναι ασήμαντα.

Σχετικά με τα επίπεδα υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων στα νερά, ανιχνεύτηκε μόνο το prometryn σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και όχι σε όλες τις περιοχές. Επομένως δεν υπάρχει κίνδυνος ούτε στα επιφανειακά νερά της περιοχής, γιατί το prometryn ανιχνεύτηκε σε συγκεντρώσεις αρκετά μικρότερες από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια, τα οποία όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία κυμαίνονται από 1 μέχρι 3 ppb.

## 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Bouchard D. C., Lavy T.L., Marx D.V., 1982. Fate of metribuzin metolachlor and fluometuron in soil. **Weed Sci.** **30:629-632.**
2. Burgard D.J., Koskinen W.C., Dowdy R.H., 1993. Metolachlor distribution in a sandy soil under irrigated potato production. **Weed Sci.** **41:648-655.**
3. Burnside O.C., Wicks G.A., 1980. Atrazine carryover in soil in a reduced tillage crop production system. **Weed Sci.** **28:661-666.**
4. Caldas E.D., Coelho., Sousa., 1999. Organochlorine pesticides in water, sediment and fish of Paranoa lake of Brasilia, Brazil.
5. Chammas G.A., Hutson J.L., Hart J.J., 1997. Mocoscale variability of atrazine and chloride leaching under field conditions. **Weed Techn.** **11:98-104.**
6. Chong S., Zhaos S., and Klubek B., 1996. Field extraction of large intact soil cores for leaching studies in the laboratory. **Weed Techn.** **10:210-216.**
7. Corbin B.R., Mcclelland M.,Frans R., 1994. Dissipation of fluometuron and trifluralin residues after long-term use. **Weed Sci.** **42:438-445.**
8. Croll B.T., Chadwick, Knight B., 1992. The removal of atrazine and other herbicides from water using granular activates carbon. **Water Supply** **10:111-120.**
9. De Marco J., 1992. The United States approach to pesticides. **Water Supply** **10: 111-120**
10. Fleming G.F., Wax L.M., Simmons F.W., 1992. Movement of alachlor and metribuzin from controlled release formulations in a sandy soil. **Weed Sci.** **40:606-613.**
11. Isensee A., Sadeghi A., 1994. Effects of tillage and rainfall on atrazine residue levels in soil. **Weed Sci.** **42:462-467.**
12. Jacques G.Z., Harvey R.G., 1979. Adsorption and diffusion of dinitroaniline herbicides in soils. **Weed Sci.** **27:450-455.**
13. Jenks B.M., Roeth F.W., Martin A.R., 1998. Influence of surface and subsurface soil properties on atrazine sorption and degradation. **Weed Sci.** **46:132-138.**



14. Johnson D.H., Beaty D.J., Horton D.K., 1995. Effects of rotational crop herbicides on rice (*Oryza sativa*). **Weed Sci.** **43:648-654.**
15. Jones R.E., 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.**
16. Kells J.J., Rieck C.E., Blevins R.L., 1980. Atrazine dissipation as affected by surface PH and tillage. **Weed Sci.** **28:101-104.**
17. Legrand M. F., 1992. Occurrence of 38 pesticides in various French surface and ground waters. **Water Supply** **10: 51-61.**
18. Λόλας Π., 1987. Τα γεωργικά φάρμακα και το περιβάλλον. **Σύγχρονη Γεωργική Τεχνολογία.**
19. Λόλας Π., 1995. Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων εδάφους και αμειψισπορά. **Γεωργική Τεχνολογία.**
20. Λόλας Π., 2000. **Ζιζανιολογία Ζιζάνια Ζιζανιοκτόνα-Πανεπιστημιακές Σημειώσεις.**
21. Maas R.P., Kucken D.J., Patch S.C., 1995. Pesticides in eastern North Carolina rural supply wells: land use factors and persistence. **J. Environ. Qual.** **24:426-431.**
22. Μηλιάδης Γ. Ε., 1996. Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα γεωργικά προϊόντα και στα επιφανειακά νερά της Ελλάδας. **Γεωργία- Κτηνοτροφία** **4:56-61.**
23. Μήτσιος Ι.Κ., 1999. **Εδαφολογία. Έκδοση 2<sup>η</sup>**
24. Miller J.H., Keeley P.E., Thullen R.J., 1978. Persistence and movement of ten herbicides in soil. **Weed Sci.** **26:20-26.**
25. 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.**
26. Obrigawitch T., Hons F.M., Abernathy J.R., 1981. Adsorption, desorption and mobility of metolachlor in soils. **Weed Sci.** **29:332-336.**
27. Pesticide Action Network Updates Service, PANUPS.  
**<http://www.panna.org/panna/panups/panup>**

28. 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.**
29. Pussemier L., Goux S., Vanderheyden V., 1997. Rapid dissipation of atrazine in soils taken from various maize fields. **Weed Res.** **37:171-179.**
30. Savage K.E., 1978. Persistence of several dinitroaniline herbicides as affected by soil moisture. **Weed Sci.** **26:465-470.**
31. Sonon L.S. and Schwab A.P., 1995. Adsorption characteristics of atrazine and alachlor in Kansas soil. **Weed Sci.** **43:461-466.**
32. Sorenson B.A., Koskinen W.C., Buhler D., 1994. Formation and movement of atrazine degradation products in a clay loam soil in the field. **Weed Sci.** **42:618-624.**
33. ΤΕΕ Μαγνησίας, 1999. **Λιμνη Κάρλα (Η αρχαία Βοιβής).**
34. Θάνος Μ., 1993. Η κατασκευή ταμιευτήρα 42.000 στρ. στην τεως λίμνη Κάρλα. Η θετική επίδραση στην ποσοτική και ποιοτική βελτίωση των υπόγειων νερών στην παρακάρλιο περιοχή. **Ημερίδα που οργάνωσε το ΓΕΩΤΕΕ για τον Ταμιευτήρα της Κάρλας στο Στεφανοβίκειο Μαγνησίας.**
35. Wade H.F., York A.C., Morey A.E., 1998. The impact of pesticide use on ground water in North Carolina. **J. Environ. Qual.** **27:1018-1026.**
36. Weber B.J., Peter C.J., 1982. Adsorption bioactivity and evaluation of soil tests for alachlor, acetochlor and metolachlor. **Weed Sci.** **30:14-20.**
37. Weed D.A.J., Kanwar R.S., Stoltenberg D.E., 1995. Dissipation and distribution of herbicides in the soil profile. **J. Environ. Qual.** **24:68-79.**
38. Wehtje G.R., Spalding R.F., Burnside O.C., 1983. Biological significance and fate of atrazine under aquifer conditions. **Weed Sci.** **31:610-618.**
39. Yen P.V., Koskinen W.C. and Schweizer E., 1994. Dissipation of alachlor in four soils as influenced by degradation and sorption processes. **Weed Sci.** **42:233-240.**
40. Ζαλίδης Γ.Χ., Δημητριάδης Ξ. Π., Χατζηγιαννάκης Σ. Λ., 1995. Ο Ιδεότυπος της τεως λίμνης Κάρλας. **Μουσείο Γουλανδρή Φυσικής Ιστορίας, Ελληνικό Κέντρο Βιοτόπων-Υγροτόπων.**

41. 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.**

