

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Σχολή Γεωπονικών Επιστημών

Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής & Αγροτικού Περιβάλλοντος

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΦΥΤΙΑΤΡΙΚΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ
ΦΑΡΜΑΚΟΛΟΓΙΑΣ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«Αποικοδόμηση Επιλεγμένων Φυτοπροστατευτικών Ουσιών Σε Εδαφικά
Μίγματα»**

Χασκή Χριστίνα

ΒΟΛΟΣ, 2020

«Αποικοδόμηση Επιλεγμένων Φυτοπροστατευτικών Ουσιών Σε Εδαφικά Μίγματα»

Χασκή Χριστίνα

Τριμελής Συμβουλευτική Επιτροπή

Τσιρόπουλος Νικόλαος (Επιβλέπων)

Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

Αντωνιάδης Βασίλειος (Μέλος)

Αναπληρωτής Καθηγητής Εδαφολογίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Καρκάνης Ανέστης (Μέλος)

Επίκουρος Καθηγητής Ζιζανιολογίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Copyright © Χασκή Χριστίνα, 2020.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας διατριβής, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης.

Η έγκριση της Μεταπτυχιακής Διατριβής Ειδίκευσης από το Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δε δηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα.

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με θέμα τους ρυθμούς αποικοδόμησης επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε εδαφομίγματα εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Η διατριβή αυτή αποτελεί μια προσπάθεια μελέτης της αποδόμησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών σε επιλεγμένα εδαφικά μίγματα χρησιμοποιώντας παραπροϊόντα είτε από την γεωργική παραγωγή είτε από άλλες δραστηριότητες για να αποκτήσουν υπεραξία. Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της μεταπτυχιακής μου διατριβής κ. Ν. Τσιρόπουλο, Καθηγητή και Διευθυντή του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, τόσο για την ανάθεση του θέματος, τη συνεχή καθοδήγηση του κατά την εκτέλεση του πειράματος όσο και για τις πολύτιμες συμβουλές κατά τη συγγραφή του κειμένου της διατριβής. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Β. Αντωνιάδη, Αναπληρωτή Καθηγητή Εδαφολογίας, και τον κ. Α. Καρκάνη, Επίκουρο Καθηγητή Ζιζανιολογίας για την συμμετοχή τους στην τριμελή εξεταστική επιτροπή και για τις χρήσιμες υποδείξεις τους. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για τη συμβολή και τη συμπαράσταση τους σε κάθε μου προσπάθεια.

Περίληψη

Η εφαρμογή εδαφοβελτιωτικών αποτελεί μια διαδεδομένη καλλιεργητική τεχνική, η οποία επιδρά θετικά στην ανάπτυξη των φυτών. Ωστόσο, η χρήση τους σε εδαφικά μίγματα μπορεί να επιφέρει αλλαγές στην τύχη και στη συμπεριφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε σε εργαστηριακά πειράματα η αποδόμηση δύο ζιζανιοκτόνων μιας τριαζίνης (terbuthylazine) και μιας φαινιουρίας (linuron), στο έδαφος και στα διάφορα εδαφικά μίγματα. Τα εδαφομίγματα που μελετήθηκαν περιείχαν, σε ποσοστό 10% w/w, ορυκτό λιγνίτη (άνθρακα), κοπριά, υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος (μίγμα από φύλλα και στελέχη), υπολείμματα από την έκθλιψη σπόρων αγριαγκινάρας (πίτα) και ζεόλιθο. Ο προσδιορισμός των δύο ζιζανιοκτόνων στα εδαφομίγματα πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους (HPLC–UV). Από τη μαθηματική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προέκυψαν οι καμπύλες αποδόμησης των δύο ουσιών που σε όλες τις περιπτώσεις περιγράφονται ικανοποιητικά με κινητική πρώτης τάξης και ακολούθως υπολογίστηκαν οι ρυθμοί αποδόμησης και οι χρόνοι ημιζωής των δύο ζιζανιοκτόνων σε κάθε περίπτωση. Η ταχύτερη αποδόμηση και για τα δύο ζιζανιοκτόνα καταγράφηκε στα εδαφομίγματα του εκκοκκισμένου βάμβακος με χρόνους ημιζωής $26,0 \pm 1,1$ ημέρες για το terbuthylazine και $37,8 \pm 6,9$ ημέρες για το linuron. Για το terbuthylazine καταγράφηκε στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ του χρόνου ημιζωής του terbuthylazine στο εδαφομίγμα με τα υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος και αυτού στο έδαφος, ενώ δεν καταγράφηκε παρομοίως στατιστικώς σημαντική διαφορά για το linuron. Οι ρυθμοί αποδόμησης στα εδαφομίγματα της μελέτης ακολουθούν την ίδια αύξουσα σειρά και για τα δύο ζιζανιοκτόνα με υψηλότερους ρυθμούς να παρατηρούνται στο υπόστρωμα με τα υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος και να ακολουθούν την εξής αύξουσα σειρά: εδαφομίγμα με κοπριά < εδαφομίγμα με ζεόλιθο < εδαφομίγμα με άνθρακα \leq έδαφος < εδαφομίγμα με υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας < εδαφομίγμα με υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος.

Λέξεις κλειδιά : terbuthylazine, linuron, εδαφομίγματα, υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος, χρόνος ημιζωής.

Summary

The use of soil improvers is a widespread cultivation technique, which positively affects plant growth. However, their use in soil mixtures can lead to changes in the fate and behavior of plant protection products in the environment. In the present study the degradation of two herbicides (a triazine –terbuthylazine- and a phenylurea –linuron-) was examined in laboratory experiments in soil (clay soil with pH=8.1) and in various soil mixtures. The studied soil mixtures contained 10% w/w mineral lignite (carbon), manure, cotton gin residues (a mixture of leaves and stems), residues from pressing cardoon's seeds (pie) or zeolite. The determination of the two herbicide residues in the various soil mixtures was performed by high performance liquid chromatography with ultraviolet detector after substrates extraction with methanol and degradation curves of the two substances for all substrates were produced. In all cases the degradation was satisfactorily described by first-order kinetics and then half-lives of the two herbicides in each substrate were calculated. The fastest degradation for both herbicides was recorded in soil mixtures containing cotton gin residues with half-lives of 26.0 ± 1.1 days for terbuthylazine and 37.8 ± 6.9 days for linuron, almost two times less than those recorded in soil. The degradation rate presented the following increasing order: manure mixture < zeolite soil mixture < carbon soil mixture \leq soil < soil mixture with cardoon's seeds residues < soil mixture with cotton gin residues for both herbicides.

Key words: terbuthylazine, linuron, cotton gin residues, half- life.

Εγώ, η Χασκή Χριστίνα, είμαι η συγγραφέας αυτής της Μ.Δ.Ε. Αυτή η Μ.Δ.Ε. αντικατοπτρίζει την έρευνα που έγινε από εμένα και δεν έχει υποβληθεί (εξ ολοκλήρου ή μέρος της) σαν Μ.Δ.Ε. ή ως μέρος Διδακτορικής Διατριβής σε αυτό ή άλλο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Ιδρυμάτων Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης του εσωτερικού ή εξωτερικού.

Όποια συνεργασία καθώς και το μέγεθος αυτής δηλώνονται επακριβώς στο αντίστοιχο πεδίο αυτής της διατριβής. Επίσης έχω διαβάσει όλες τις βιβλιογραφικές αναφορές που παρατίθενται στο τέλος.

ΥΠΟΓΡΑΦΗ

Ως επιβλέπων της έρευνας που περιγράφεται σε αυτή τη διατριβή, δηλώνω ότι όλοι οι όροι του Εσωτερικού Κανονισμού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών του Τμήματος Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος έχουν τηρηθεί από την κα. Χασκή Χριστίνα.

ΥΠΟΓΡΑΦΗ

*Στους γονείς μου, Γεώργιο και Δήμητρα
και στα αδέρφια μου, Παναγιώτη και Ζωίτσα...*

Περιεχόμενα

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
1.1	Διεργασίες αποδόμησης και απομάκρυνσης φυτοφαρμάκων	12
1.1.1	Φωτοδιάσπαση	12
1.1.2	Υδρόλυση	13
1.1.3	Μικροβιακή Διάσπαση.....	14
1.1.4	Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις	15
1.1.5	Προσρόφηση	16
1.1.6	Πτητικοποίηση	16
1.1.7	Έκπλυση (leaching).....	17
1.1.8	Επιφανειακή απορροή (runoff).....	18
1.1.9	Απορρόφηση από τα φυτά.....	18
1.2	Χρόνος ημιζωής	19
1.3	Ταξινόμηση ζιζανιοκτόνων	19
1.4	Αποδόμηση φυτοφαρμάκων.....	20
1.5	Οργανικά υλικά ως εδαφοβελτιωτικά	21
1.5.1	Χρήση οργανικών υλικών για τη βελτίωση ρυπασμένων εδαφών από υδρογονάνθρακες	22
1.5.2	Αποδόμηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε οργανικά υποστρώματα	23
1.5.3	Προσθήκη αποβλήτων που προήλθαν από την παραγωγή ελαιολάδου	23
1.5.4	Προσθήκη αποβλήτων από πεύκο και βελανιδιά για την αποδόμηση του terbuthylazine	25
1.6	Ζιζανιοκτόνα	26
1.6.1	Τριαζίνες.....	27
1.6.2	Φαινιλουρίες.....	28
1.6.3	Φυτοπροστατευτικά προϊόντα της μελέτης μας	28
2.	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ.....	32
2.1	Έδαφος	32
2.2	Εδαφοβελτιωτικά.....	32
2.3	Αντιδραστήρια.....	34
2.4	Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων	36
2.5	Υλικά και όργανα	36
2.6	Προετοιμασία και φόρτιση εδαφομιγμάτων.....	37
2.7	Εκχύλιση και χρωματογραφική ανάλυση.....	38

2.7.1 Εκχύλιση.....	38
2.7.2 Χρωματογραφική ανάλυση	40
2.8 Πειράματα ανάκτησης.....	42
2.9 Στατιστική ανάλυση	42
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	43
3.1 Ποιοτική ανάλυση – Χρόνος κατακράτησης (Retention time, t_R).....	43
3.2 Ποσοτική ανάλυση – Έλεγχος αναλυτικής μεθόδου.....	44
3.3 Αποτελέσματα αποδόμησης linuron.....	45
3.4 Αποτελέσματα αποδόμησης terbuthylazine	53
3.5 Συμπεράσματα.....	67
4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	70
4.1 Ξένη Βιβλιογραφία.....	70
4.2 Ελληνική Βιβλιογραφία.....	79
4.3 Πληροφορία σε ηλεκτρονική μορφή	80

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η συνεχής αύξηση της παγκόσμιας χρήσης φυτοφαρμάκων από το 1950 έχει ως αποτέλεσμα αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις (Rathore and Nollet, 2012). Γι' αυτό το λόγο, απαιτείται γνώση της τύχης και της συμπεριφοράς των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον, καθώς η διαφορετική χημική σύσταση και οι ποικίλες φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών δημιουργούν πληθώρα αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και των εδαφών (Gagne et al., 2011). Σύμφωνα με την οδηγία 414/91 της Ε.Ε., σαν φυτοπροστατευτικά προϊόντα (plant protection products) νοούνται οι δραστικές ουσίες και τα σκευάσματα τα οποία περιέχουν μια ή περισσότερες δραστικές ουσίες και προορίζονται για να:

- προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδος επιβλαβείς οργανισμούς ή να προλαμβάνουν τη δράση τους
- επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών (εκτός αν πρόκειται για θρεπτικές ουσίες)
- διατηρούν τα φυτικά προϊόντα (εκτός και αν πρόκειται για ουσίες που κατατάσσονται στα συντηρητικά)
- καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά
- καταστρέφουν μέρη των φυτών, να επιβραδύνουν ή να παρεμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξή τους.

Το έδαφος αποτελεί έναν από τους κύριους παράγοντες στη γεωργία όπου θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη σημασία καθώς αποτελεί τη "βάση" για την ανάπτυξη της γεωργικής παραγωγής. Το γεωργικό έδαφος είναι ένας πόρος υψηλής αξίας και επομένως πρέπει να αποφευχθεί η μη αναστρέψιμη υποβάθμισή του για να εξασφαλιστεί η γονιμότητα του και η σημερινή και μελλοντική του αγρονομική αξία. Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση γεωργικών υπολειμμάτων στις καλλιέργειες καθώς παρέχουν τόσο μακροθρεπτικά όσο και μικροθρεπτικά συστατικά, αυξάνοντας έτσι την ικανότητα συγκράτησης του νερού και ταυτόχρονα συμβάλλοντας στη βελτίωση των φυσικών και χημικών συνθηκών του εδάφους για φυτική παραγωγή (Goss et al., 2013).

Ένας σημαντικός λόγος όπου η εφαρμογή των γεωργικών υπολειμμάτων κρίνεται απαραίτητη είναι ότι έχουν τη δυνατότητα να αντισταθμίσουν τη φυσική μείωση της

οργανικής ύλης (λόγω φυσικών διεργασιών) και να ενισχύουν τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των αρόσιμων εδαφών. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της επιφανειακής εφαρμογής τους καθώς έχουν την ικανότητα να μπορούν να βελτιώσουν περιεκτικότητα του εδάφους σε C και N στα πρώτα 5 cm του εδάφους (Peacock et al., 2001).

1.1 Διεργασίες αποδόμησης και απομάκρυνσης φυτοφαρμάκων

Μετά την εφαρμογή ενός φυτοφαρμάκου στα φυτά ή στο έδαφος αρχίζουν να δημιουργούνται μια σειρά από φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες οι οποίες επηρεάζουν άμεσα την δράση του και την παραμονή του στο περιβάλλον. Οι χημικές και βιολογικές διεργασίες αποδόμησης ευθύνονται για την απομείωση των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον. Οι διεργασίες αποδόμησης και απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων είναι (Παπακιούτας, 2000):

- I. Φωτοδιάσπαση
- II. Υδρόλυση
- III. Μικροβιακή διάσπαση
- IV. Οξειδωση- Αναγωγή
- V. Προσρόφηση
- VI. Πτητικοποίηση
- VII. Έκπλυση
- VIII. Επιφανειακή απορροή
- IX. Απορρόφηση από τα φυτά

1.1.1 Φωτοδιάσπαση

Η φωτοχημική αποδόμηση οργανικών ρύπων είναι μια πολύ σημαντική διεργασία τόσο στα υδατικά συστήματα όσο και σε επιφάνειες εδαφών. Οι φωτολυτικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια του εδάφους με επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας, συχνά επικρατούν άλλων χημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στην κύρια εδαφική μάζα. Οι σημαντικότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διεργασία της φωτολυτικής αποδόμησης στο έδαφος είναι: α) το βάθος της φωτόλυσης, β) οι αντιδράσεις φωτοευαισθητοποίησης και γ) οι διεργασίες

μεταφοράς (προσρόφηση, πτητικοποίηση, έκπλυση,, επιφανειακή απορροή, απορρόφηση από τα φυτά) (Heiz et al., 1994). Η διεισδυτικότητα της ηλιακής ακτινοβολίας στο έδαφος περιορίζεται σημαντικά, εξαιτίας της παρουσίας ισχυρών χρωμοφόρων ομάδων του εδάφους, όπως οι χουμικές και φουλβικές ενώσεις. Στα εδάφη, οι φωτοχημικές αντιδράσεις περιορίζονται μόνο σε μία λεπτή επιφανειακή ζώνη, και το βάθος αυτής της ζώνης εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του εδάφους και το μηχανισμό της φωτοαντίδρασης.

1.1.2 Υδρόλυση

Χημική διάσπαση είναι η αποδόμηση ενός ζιζανιοκτόνου με καθαρά χημικές αντιδράσεις χωρίς την επίδραση των μικροοργανισμών του εδάφους. Η υδρόλυση, η οξείδωση και η αναγωγή θεωρούνται οι σπουδαιότερες αντιδράσεις απομάκρυνσης ορισμένων ζιζανιοκτόνων από το έδαφος. Η υδρόλυση αποτελεί τη σημαντικότερη αντίδραση χημικής διάσπασης στο περιβάλλον, είτε στα επιφανειακά νερά είτε στο έδαφος (Λόλας, 2007). Σχεδόν όλες οι φυτοπροστατευτικές ουσίες μπορούν να υδρολυθούν και οι αναμενόμενοι χρόνοι ημιζωής κυμαίνονται από μερικά λεπτά (εστέρες του φωσφορικού οξέος) έως αρκετούς μήνες (αμίδια). Οι υδρολυτικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν υποκαταστάσεις μιας ομάδας στο μόριο της φυτοπροστατευτικής ουσίας από OH^- ή H^+ προερχόμενα από το νερό και οι αντιδράσεις αυτές καταλύονται σε όξινο ή αλκαλικό περιβάλλον. Η όξινη αντίδραση περιλαμβάνει αντικατάσταση με ιόντα H^+ ενώ στην αλκαλική υδρόλυση OH^- αντικαθιστούν εστερικές ομάδες στο μόριο της φυτοπροστατευτικής ουσίας (Boulding and Ginn, 2004).

Η υδρολυτική διάσπαση των φυτοφαρμάκων εξαρτάται από το pH, τη θερμοκρασία, την παρουσία καταλυτικών επιφανειών στο έδαφος, την περιεχόμενη οργανική ύλη και τα μεταλλικά ιόντα. Ο ρυθμός υδρόλυσης αυξάνεται με την παρουσία οργανικής ύλης στο νερό ή στο έδαφος σε ορισμένες κατηγορίες φυτοφαρμάκων, όπως οι τριαζίνες, μέσω αλληλεπίδρασης τους με τις ομάδες $-\text{COOH}$ των χουμικών μορίων. Αντίθετα σε άλλες ομάδες φυτοφαρμάκων όπως το 2,4-D η διαλυμένη οργανική ύλη επιβραδύνει τη βασική υδρόλυση (Κωνσταντίνου, 2000).

1.1.3 Μικροβιακή Διάσπαση

Η βιολογική αποδόμηση (biodegradation) είναι η διάσπαση των οργανικών χημικών ενώσεων από μικροοργανισμούς σε μικρότερες-απλούστερες ενώσεις. Οι μικροοργανισμοί μετασχηματίζουν τις χημικές αυτές ενώσεις μέσω μεταβολικών ή ενζυματικών διαδικασιών. Οι διαδικασίες βιοδιάσπασης ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό, αλλά, τις περισσότερες φορές, τελικό προϊόν της αποδόμησης είναι το διοξείδιο του άνθρακα (CO₂) ή το μεθάνιο (<http://www.toxics.usgs.gov>).

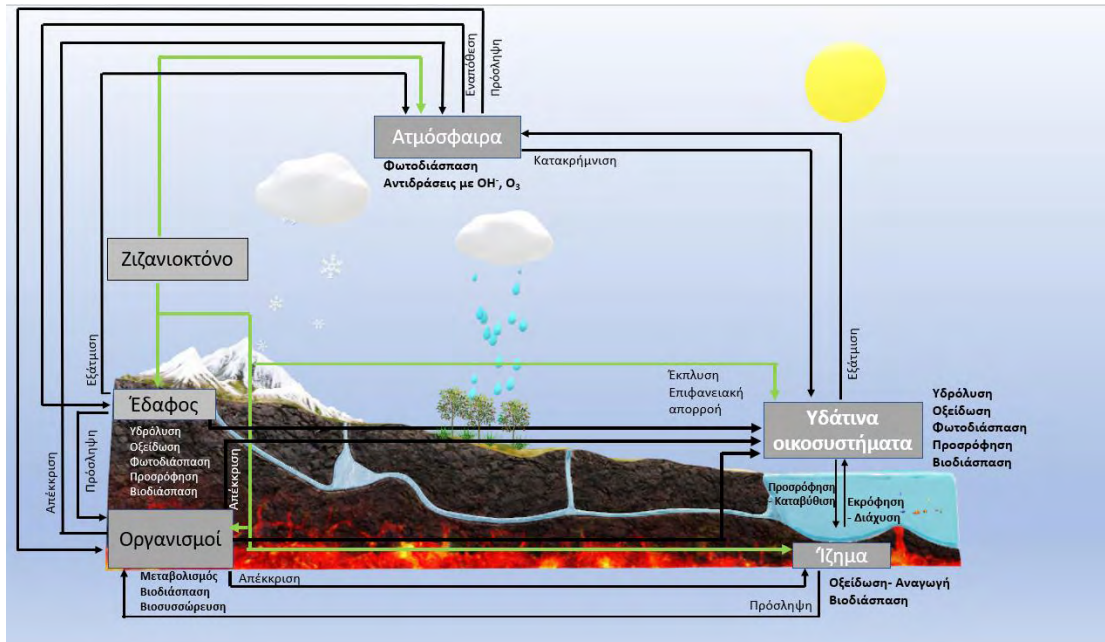
Θεωρείται ότι η αποδόμηση με τη βοήθεια μικροοργανισμών είναι υπεύθυνη για το 90% των συνολικών αντιδράσεων αποδόμησης των φυτοπροστατευτικών ουσιών στο περιβάλλον (Alexander, 1981; Kearny and Karns, 1987). Οι μικροοργανισμοί του εδάφους, που έχει αποδειχθεί ότι συμμετέχουν στη μικροβιακή διάσπαση οργανικών ουσιών, ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες όπως μύκητες, βακτήρια, ακτινομύκητες και φύκη. Η αποδόμηση μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας, μπορεί να οφείλεται στη δράση ενός μικροοργανισμού, συνήθως όμως οφείλεται σε κοινότητες (consortia) μικροοργανισμών, όπου κάθε είδος παράγει ένζυμα ικανά να καταλύσουν ένα συγκεκριμένο στάδιο στην πορεία αποδόμησης του μητρικού μορίου (Golovlieva et al., 1990).

Η βιολογική αποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων στο νερό και στο έδαφος μπορεί να προκληθεί είτε από καταβολικές διεργασίες δηλαδή ο ρύπος να χρησιμοποιείται ως η κύρια πηγή ενέργειας ή C (πρωτογενές υπόστρωμα) και τελικά παράγεται ενέργεια, είτε σαν διεργασίες συμεταβολισμού, δηλαδή να απαιτείται η παρουσία άλλου πρωτογενούς υποστρώματος και το μητρικό μόριο-ρύπος διασπάται ταυτόχρονα (δευτερογενές υπόστρωμα) από τα ένζυμα που παράγονται, ενώ τελικά δεν παράγεται ενέργεια. Η υψηλή θερμοκρασία η αυξημένη υγρασία και ένα πλούσιο υπόστρωμα σε οργανικά συστατικά ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών δηλαδή τη βιοδιάσπαση. Αντίθετα η μείωση της θερμοκρασίας ή του pH επιβραδύνει τον ρυθμό αποσύνθεσης καθώς έτσι μειώνεται η μικροβιακή δραστηριότητα. Η οργανική ύλη (Organic Matter, OM) θεωρείται το πιο σημαντικό κλάσμα στα εδάφη λόγω της αυξημένης συγκράτησης υγρασίας θρεπτικών και της συγκέντρωσης οργανικού C και συνεπώς αποτελεί κύριο υπόστρωμα για τη μικροβιακή δραστηριότητα (Gill and Garg, 2014).

Σε εδάφη με χαμηλή μικροβιακή δραστηριότητα, όπως τα βαθύτερα εδαφικά στρώματα, η διάσπαση των φυτοπροστατευτικών ουσιών πραγματοποιείται κυρίως με αβιοτικές διεργασίες. Σε αυτές περιλαμβάνονται η υδρόλυση, η οξείδωση, η αναγωγή, η αφυδρογόνωση, η αφαλογόνωση αλλά και η φωτόλυση για επιφανειακά στρώματα (Wolfe et al., 1990; Kookana et al., 1998).

1.1.4 Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις

Με τις αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής το μόριο μιας φυτοπροστατευτικής ουσίας μπορεί να χάνει ή να λαμβάνει ηλεκτρόνια αντίστοιχα. Κατά την οξείδωση οι ενώσεις γίνονται πιο ασταθείς καθώς μετά την απώλεια ηλεκτρονίων μεταβάλλεται η ενεργειακή τους κατάσταση. Κατά την αναγωγή, που είναι το αντίθετο της οξείδωσης και πραγματοποιείται κάτω από αναερόβιες συνθήκες, τα μόρια των χημικών ουσιών, λαμβάνοντας e, οξειδώνονται και έπειτα αποδομούνται με κατάλληλες αντιδράσεις (Korder et al., 1995).



Εικόνα 1. Τύχη και συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων στο περιβάλλον (προσαρμογή από Κωνσταντίνου, 2000)

1.1.5 Προσρόφηση

Όταν ένα φυτοφάρμακο βρεθεί στο έδαφος, ένα μέρος αυτού θα προσκολληθεί στα μόρια του εδάφους μέσω μια διαδικασίας που ονομάζεται προσρόφηση (absorption) και ένα μέρος θα παραμείνει διαλυμένο στο εδαφικό διάλυμα. Καθώς όλο και περισσότερο νερό εισέρχεται στο έδαφος, μέσω της βροχής ή της άρδευσης, μέρος της προσροφημένης στα κolloειδή του εδάφους φυτοπροστατευτικής ουσίας, είναι δυνατό να εκροφηθεί και να επαναδιαλυθεί στο εδαφικό διάλυμα. Η διαλυτότητα ενός φυτοφαρμάκου και η προσρόφηση του στο έδαφος σχετίζονται αντιστρόφως, δηλαδή αυξανόμενη διαλυτότητα οδηγεί σε μικρότερη προσρόφηση (Rao and Hornsby, 2001) και ισχυρότερη εκρόφηση.

Η ικανότητα προσρόφησης ενός μέσου εξαρτάται από διάφορες ιδιότητές του, όπως η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, το pH, η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και τα ανόργανα συστατικά (κolloειδή του εδάφους) (Delle Site, 2001), καθώς και από τις ιδιότητες της ουσίας που προσροφάται σε αυτό, όπως η στερεοχημική της δομή, ο βαθμός ιονισμού της, η κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου, η υδατοδιαλυτότητα, το μέγεθος του μορίου και η πολικότητα (Walker, 1989). Όσον αφορά στις μη πολικές φυτοπροστατευτικές ουσίες, πρωταρχικό ρόλο στο βαθμό προσρόφησης τους διαδραματίζει το ποσοστό της οργανικής ουσίας του εδάφους ή του προσροφητικού μέσου (Coquet, 2002), ενώ η προσρόφηση των ασθενών οργανικών οξέων επηρεάζεται κυρίως από το pH του εδάφους (Clausen and Fabricius, 2002). Από τη σύγκριση της επίδρασης των διάφορων εδαφικών παραμέτρων σε πειράματα προσρόφησης προέκυψαν και καθιερώθηκαν οι ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης των ουσιών για διάφορους τύπους εδαφών (Boivin et al., 2005).

1.1.6 Πτητικοποίηση

Η μεταφορά ενός φυτοφαρμάκου από το έδαφος, τα φύλλα των φυτών και το νερό, στον αέρα γίνεται κατά κύριο λόγο μέσω της διαδικασίας της πτητικοποίησης. Ως πτητικά χαρακτηρίζονται τα φυτοφάρμακα που μεταφέρονται ταχύτερα λόγω υψηλής τάσης ατμών και εμφανίζουν υψηλότερες τιμές του συντελεστή Henry. Η υψηλή θερμοκρασία προκαλεί αύξηση της ταχύτητας πτητικοποίησης, όχι όμως στον βαθμό

που γίνεται η εξάτμιση του εδαφικού νερού καθώς με τη μείωση της υγρασίας ελευθερώνονται θέσεις προσρόφησης στις οποίες προσροφούνται μόρια του πτητικού ζιζανιοκτόνου. Οι απώλειες λόγω της πτητικοποίησης των ζιζανιοκτόνων συχνά ανέρχονται στο 20-50% της αρχικής δόσης τους. Για τη μείωση των απωλειών αυτών, προτείνεται η χρησιμοποίηση ζιζανιοκτόνων σε κοκκώδη μορφή ή σε αιωρήματα μικροκαψουλών, η εφαρμογή τους με ενσωμάτωση στο έδαφος και η εφαρμογή τους υπό ευνοϊκές κλιματολογικές συνθήκες (θερμοκρασία, ταχύτητα του αέρα, υγρασία και τύπος του εδάφους) (Ελευθεροχωρινός, 2014).

1.1.7 Έκπλυση (leaching)

Έκπλυση ονομάζεται η μετακίνηση ενός φυτοφαρμάκου με τη ροή του νερού από την επιφάνεια του εδάφους προς τα βαθύτερα στρώματα. Η καθοδική έκπλυση, είναι η πιο συνηθισμένη μορφή έκπλυσης των φυτοφαρμάκων, η οποία συμβαίνει ταυτόχρονα με την κίνηση- διήθηση του νερού στο έδαφος μετά από βροχόπτωση ή άρδευση. Η έκπλυση μπορεί να είναι και ανοδική δηλαδή ουσίες που έχουν εκπλυθεί να επανέρχονται σε ανώτερα στρώματα του εδάφους μέσω της τριχοειδούς κίνησης του νερού, η οποία συμβαίνει όταν επικρατούν συνθήκες ξηρασίας.

Οι σπουδαιότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την έκπλυση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι η διαλυτότητα στο νερό, η έκταση της προσρόφησης στα κολλοειδή του εδάφους, το pH, η οργανική ουσία, ο τύπος του εδάφους, η μορφή σκευάσματος και η ένταση της βροχόπτωσης ή άρδευσης. Έτσι, τα υδατοδιαλυτά ζιζανιοκτόνα εκπλένονται ευκολότερα, ενώ η έκπλυση είναι μεγαλύτερη όταν το έδαφος είναι αμμώδες καθώς έχει χαλαρή δομή και μεγάλη διαπερατότητα στο νερό σε αντίθεση με τα αργιλοπηλώδη (Gavrilescu, 2005). Η έκπλυση των μη ιονιζόμενων ζιζανιοκτόνων γίνεται δυσκολότερα σε εδάφη με μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, ενώ εάν το ζιζανιοκτόνο ανήκει στα ασθενή οξέα η έκπλυση μειώνεται σε εδάφη με όξινο pH λόγω αύξησης της προσρόφησης της μοριακής μορφής.

Για την αξιολόγηση της πιθανότητας έκπλυσης χρησιμοποιείται ο δείκτης GUS (Groundwater Ubiquity Score), ο οποίος συνδυάζει το χρόνο ημιζωής ($t_{1/2}$) των φυτοπροστατευτικών ουσιών και τον συντελεστή προσρόφησης K_{oc} μέσω της σχέσης

$$GUS = \log_{10}(t_{1/2}) \times (4 - \log_{10}(K_{oc})).$$

Με βάση τον συντελεστή GUS οι φυτοπροστατευτικές ουσίες κατηγοριοποιούνται ως προς το δυναμικό έκπλυσης τους σε μικρής (<1,8), ενδιάμεσης (1,8-2,8) και μεγάλης (>2,8) έκπλυσης (Gustafson, 1989). Όταν ο συντελεστής K_{oc} λαμβάνει μικρές τιμές η έκπλυση αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ουσιών στην υδατική φάση (Rao and Hornsby, 2001).

Η υπερβολική έκπλυση των ζιζανιοκτόνων, κυρίως μετά από επεισόδια έντονης βροχόπτωσης, προκαλεί κινδύνους ρύπανσης του περιβάλλοντος και συγκεκριμένα των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων (Blasioli et al., 2011).

1.1.8 Επιφανειακή απορροή (runoff)

Εκτός από τη μετακίνηση στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους τα φυτοφάρμακα μπορούν να μεταφερθούν και με επιφανειακή απορροή. Η τάση των οργανικών ενώσεων να μεταφέρονται από τα εδάφη με τις επιφανειακές απορροές είναι στενά συνδεδεμένη με τη διαλυτότητα τους στο νερό και το δυναμικό προσρόφησης τους (Weil and Brady, 2017). Η επιφανειακή μεταφορά λαμβάνει χώρα κυρίως μετά από βροχοπτώσεις που δημιουργούν άμεσες απορροές αποτελούμενες από την υδατική φάση και τη φάση των μικρό-σωματιδίων και κολλοειδών και οι οποίες καταλήγουν σε κοντινούς υδάτινους αποδέκτες. Στις πιο έντονες βροχοπτώσεις λαμβάνει χώρα μεγαλύτερη μεταφορά σωματιδιακής ύλης από τη διάβρωση του εδάφους και προκαλείται μεγαλύτερη μεταφορά των φυτοφαρμάκων στην προσροφημένη φάση.

Το μέγεθος της απορροής εξαρτάται από τη χρονική διάρκεια, το ύψος, τη διάρκεια της βροχόπτωσης, τη μορφολογία, τον τύπο και την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους (Πατακιούτας, 2000), τη διαλυτότητα του φυτοφαρμάκου, το είδος της καλλιέργειας και τον χρόνο εφαρμογής του φυτοφαρμάκου.

1.1.9 Απορρόφηση από τα φυτά

Η παρουσία του καλλιεργούμενου φυτού επιδρά άμεσα στην απομάκρυνση ενός φυτοφαρμάκου από το έδαφος. Το μέγεθος της επίδρασης είναι αδύνατο να μετρηθεί και αυτό οφείλεται στη δυσκολία της απομόνωσης των έμμεσων επιδράσεων του φυτού στη θερμοκρασία, την υγρασία και μικροχλωρίδα του εδάφους, παράγοντες

από τους οποίους επηρεάζεται σημαντικά η διάσπαση ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος. (Ελευθεροχωρινός, 1996). Μία ποσότητα ενός φυτοφαρμάκου απορροφάται από τα φυτά και μεταβολίζεται μέσα σ' αυτά σε ανενεργό μορφή. Η ποσότητα αυτή με βάση την ποσότητα του διαπνευόμενου νερού από μια καλλιέργεια και τον βαθμό προσρόφησης του από το έδαφος μπορεί να κυμαίνεται από 2,5 μέχρι 25% της αρχικής δόσης του φυτοφαρμάκου (Λόλας, 2007).

1.2 Χρόνος ημιζωής

Ο ρυθμός αποικοδόμησης ενός φυτοφαρμάκου εκφράζεται με το χρόνο ημιζωής. Ο χρόνος ημιζωής πιο συγκεκριμένα αναφέρεται στον χρόνο που χρειάζεται ένα φυτοφάρμακο για να φτάσει κατά το ήμισυ της αρχικής του συγκέντρωσης που είχε κατά τη στιγμή της εφαρμογής. Ο χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$) επηρεάζεται από τη μηχανική σύσταση και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους [όπως το pH και τον οργανικό άνθρακα (OC)], τις βιολογικές ιδιότητες (δραστηριότητα και κατανομή μικροοργανισμών) και τις περιβαλλοντικές συνθήκες που ελέγχουν τη θερμοκρασία του εδάφους καθώς και την περιεκτικότητα του σε υγρασία. (Walker et al., 2001). Τα φυτοφάρμακα που έχουν σύντομο χρόνο ημιζωής δεν παραμένουν στο έδαφος για αρκετό καιρό οπότε δεν υπάρχει λόγος ανησυχίας για τη πιθανή διέλευσή τους στα υπόγεια ύδατα. Ο δείκτης GUS (Groundwater Ubiquity Score), ο οποίος χρησιμοποιείται για την αξιολόγηση της πιθανότητας έκπλυσης όπως έχει παραπάνω αναφερθεί, συνδυάζει το χρόνο ημιζωής ($t_{1/2}$) των φυτοπροστατευτικών ουσιών και τον συντελεστή προσρόφησης K_{oc} . Οι χημικές ουσίες με μεγάλο χρόνο ημιζωής είναι ιδιαίτερα έμμονες (ανθεκτικές) και έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να φτάσουν στα υπόγεια ύδατα (Mahler et al., 1997).

1.3 Ταξινόμηση ζιζανιοκτόνων

Υπάρχουν διάφορα μοντέλα ταξινόμησης και κατηγοριοποίησης των ζιζανιοκτόνων. Η ταξινόμησή τους μπορεί να γίνει βάσει της χημικής δομής και των δραστικών ομάδων που αυτά φέρουν ή του τρόπου και μηχανισμού δράσης τους, ή ακόμη και του τρόπου πρόσληψής τους από το φυτό. Ένας επιπλέον τρόπος κατηγοριοποίησης γίνεται με βάση τον χρόνο εφαρμογής τους σε σχέση με την

φύτευση ή φύτευση του καλλιεργούμενου φυτού. Έτσι διακρίνονται σε: 1) προφύτευσης, τα οποία εφαρμόζονται στο έδαφος πριν την σπορά της καλλιέργειας, 2) προ-φυτρωτικά, τα οποία εφαρμόζονται στο έδαφος μετά την σπορά και πριν την φύτευση της καλλιέργειας και 3) μετα-φυτρωτικά, τα οποία εφαρμόζονται στο έδαφος ή στο φύλλωμα μετά τη φύτευση της καλλιέργειας. Με βάση τον τρόπο δράσης τους τα ζιζανιοκτόνα διαχωρίζονται σε επτά κύριες ομάδες ζιζανιοκτόνων: 1) αναστολείς σύνθεσης αμινοξέων, 2) ρυθμιστές ανάπτυξης, 3) αναστολείς φωτοσύνθεσης, 4) αναστολείς σύνθεσης λιπιδίων, 5) απορυθμιστές της κυτταρικής μεμβράνης, 6) αναστολείς φυτικών χρωστικών. Η δράση ενός ζιζανιοκτόνου μπορεί να είναι εξειδικευμένη (τοξική σε μερικά είδη) ή όχι και να εμφανίζεται μετά από επαφή (δρουν όταν έρχονται σε επαφή με το φύλλωμα των φυτών), ή μετά τη μετακίνηση του στο όργανο-στόχο, όταν απορροφάται από το έδαφος ή δια μέσου του φυλλώματος και μετακινείται στα ξυλώδη αγγεία και στο φλοιώμα των φυτών. Αναλόγως της δραστικής ένωσης και του μηχανισμού δράσης του ζιζανιοκτόνου, συναντάται μια μεγάλη ποικιλομορφία του μοριακού μηχανισμού δράσης που στοχεύει σε διαφορετικά ένζυμα, πρωτεΐνες ή βιοχημικά μονοπάτια. Αν και η χορήγηση ζιζανιοκτόνων προορίζεται για την καταπολέμηση ανεπιθύμητων φυτών, μεγάλες ποσότητες αυτών μπορούν να αποβούν επιζήμιες και να παρουσιάσουν τοξικότητα και σε άλλα είδη ακόμα και στον άνθρωπο (Benachour and Séralini, 2009).

1.4 Αποδόμηση φυτοφαρμάκων

Παράλληλα με την προσρόφηση, η αποδόμηση είναι η δεύτερη πιο σημαντική διαδικασία που χρησιμοποιείται για την πρόβλεψη της τύχης των φυτοφαρμάκων στα εδάφη (Boesten and Linden, 1991). Για την εκτίμηση του ρυθμού αποδόμησης (που συχνά εκφράζεται ως χρόνος ημιζώης) πραγματοποιούνται είτε εργαστηριακές μελέτες είτε μελέτες πεδίου. Οι ρυθμοί αποδόμησης επηρεάζονται κυρίως από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους [όπως το pH και ο οργανικός άνθρακας (OC)], τις βιολογικές ιδιότητες (δραστηριότητα και κατανομή μικροοργανισμών) και τις περιβαλλοντικές συνθήκες που ελέγχουν τη θερμοκρασία του εδάφους και την υγρασία και φυσικά από τις ιδιότητες της χημικής ουσίας. Πολλές μελέτες έχουν δείξει στοιχεία μεταβλητότητας στο ποσοστό αποδόμησης καθώς και διαφορετική

διακύμανση από πεδίο σε πεδίο στους ρυθμούς αποδόμησης των φυτοφαρμάκων (Walker et al., 2001), όπως και μεταξύ εργαστηριακών και μελετών πεδίου.

Οι διεργασίες προσρόφησης ενδέχεται να επηρεάσουν τη βιοαποικοδόμηση, κυρίως επηρεάζοντας τη βιοδιαθεσιμότητα των ουσιών. Έχει αναφερθεί θετική σχέση μεταξύ του συντελεστή προσρόφησης (K_d) και του χρόνου ημιζωής για πολλά ιονίζοντα φυτοφάρμακα (Kah and Brown, 2006). Ωστόσο καθώς διάφοροι παράγοντες ενδέχεται να αντισταθμίσουν την επίδραση της ρόφησης στην αποδόμηση και έτσι η σχέση μεταξύ της ρόφησης και της αποδόμησης δεν είναι πάντα προφανής (Radosevich et al., 1996; Barriuso et al., 1997). Μερικές φορές παρατηρήθηκαν αντικρουόμενα αποτελέσματα για τις ίδιες ενώσεις. Ακόμη και μια αδύναμη συσχέτιση μεταξύ της ρόφησης και της αποδόμησης επηρεάζει σημαντικά την πιθανότητα της έκπλυσης μέσω του εδάφους και μειώνει την προβλεπόμενη έκταση της έκπλυσης (Beulke and Brown, 2006). Ωστόσο η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα δεν θα πρέπει να θεωρηθεί το μόνο κριτήριο που καθορίζει την ικανότητα ενός εδάφους για προσρόφηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, αφού τόσο η φύση όσο και η ποιότητα της οργανικής ουσίας παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση. Γενικά, έχει παρατηρηθεί ότι ο χρόνος παραμονής των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος αυξάνεται με το βαθμό χουμοποίησης της οργανικής ουσίας του εδάφους (Kozak et al., 1983).

1.5 Οργανικά υλικά ως εδαφοβελτιωτικά

Η διαχείριση των οργανικών αστικών, γεωργικών και βιομηχανικών αποβλήτων έχει καταστεί πλέον ως απαραίτητη προϋπόθεση στις μέρες μας ώστε να πραγματοποιείται η ανακύκλωση υλικών και με τη κατάλληλη οργανική τροποποίηση τους να εξασφαλίζεται η προστασία του περιβάλλοντος (Moreno-Casco and Moral-Herrero, 2008). Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μία αύξηση στη χρήση εδαφικών μιγμάτων, ιδιαίτερα με υποστρώματα που αποτελούνται από οργανικά παραπροϊόντα-απόβλητα καθώς βελτιώνουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών (Fenoll et al., 2014). Η προσθήκη οργανικών υλικών τροποποιεί τόσο τους ρυθμούς όσο και τις οδούς αποικοδόμησης φυτοφαρμάκων στα εδάφη.

1.5.1 Χρήση οργανικών υλικών για τη βελτίωση ρυπασμένων εδαφών από υδρογονάνθρακες

Συχνό φαινόμενο της σύγχρονης εποχής είναι η ρύπανση των εδαφών από υδρογονάνθρακες πετρελαίου εξαιτίας της διαδεδομένης χρήσης του πετρελαίου όπου χρησιμοποιείται ως κύρια πηγή ενέργειας. Η απόρριψη υδρογονανθράκων στο περιβάλλον αποτελεί σημαντική πηγή περιβαλλοντικής ρύπανσης (Holliger et al., 1997). Αυτοί οι ρύποι στρεβλώνουν συνήθως τη φυσική ισορροπία μεταξύ των έμβιων οργανισμών και του φυσικού τους περιβάλλοντος. Η ρύπανση από υδρογονάνθρακες στο περιβάλλον προκαλεί ανησυχία, επειδή ορισμένοι από αυτούς τους υδρογονάνθρακες είναι γνωστό ότι είναι καρκινογόνοι, μεταλλαξιογόνοι και νευροτοξικοί (Das and Chandran, 2011; Iwegbue et al., 2019). Το Δέλτα του Νίγηρα για παράδειγμα, είναι μια πυκνοκατοικημένη περιοχή πλούσια σε πετρέλαιο (Etuk et al., 2013). Οι επιπτώσεις του αργού πετρελαίου στις ιδιότητες του εδάφους και τα φυτά επηρεάζονται από τη συγκέντρωσή του στο έδαφος. Η ρύπανση αργού πετρελαίου μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τη δομή του pH του εδάφους, το πορώδες, στον αερισμό και στη διαθεσιμότητα των θρεπτικών συστατικών και στην πρόσληψη τους από τα φυτά (Ekundayo et al., 2001; Uquetan et al., 2017).

Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε ρυπασμένα εδάφη με καλλιέργεια αραβόσιτου με χρήση οργανικών αποβλήτων (κοπριά αγελάδας, απόβλητα πουλερικών και απόβλητα φοινικέλαιου) στη συγκεκριμένη περιοχή, έδειξε ότι τροποποίησε τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ρυπασμένων με αργό πετρέλαιο εδαφών και βελτίωσε τη διατροφική τους κατάσταση (Egobueze et al., 2019).

Γενικά η προσθήκη οργανικής ουσίας μπορεί να προκαλέσει δύο διαφορετικά αποτελέσματα στη συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων. Μπορεί να επιδράσει στην εμμονή του στο έδαφος, λόγω της αυξημένης προσρόφησης, αλλά μπορεί επίσης να ενισχύσει τη βιοαποικοδόμηση των ζιζανιοκτόνων, λόγω της αύξησης των ειδών και της ποσότητας των μικροοργανισμών εδάφους ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου και την πηγή της οργανικής ουσίας που ενσωματώνεται (Johnson et al., 1997; Worrall et al., 2001; Briceño et al., 2007).

1.5.2 Αποδόμηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε οργανικά υποστρώματα

Η προσθήκη οργανικών αποβλήτων είναι μια κοινή αγρονομική πρακτική που χρησιμοποιείται σε ορισμένες περιοχές της Μεσογείου, όπου καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες αγροχημικών, για την αύξηση της οργανικής ύλης του εδάφους. Σε εργασία των Pérez-Lucas (2020) αναφέρεται ότι χρησιμοποιήθηκαν στήλες εδάφους για να αξιολογηθεί η επίδραση τριών διαφορετικών οργανικών υλικών (απορρίμματα αγροδασοκομίας, αγροβιομηχανικά απόβλητα και κοπριά ζώων) στη δυνατότητα έκπλυσης οκτώ επίμονων ζιζανιοκτόνων (metribuzin, terbuthylazine, chlorotoluron, isoproturon, aclonifen, oxyfluorfen, trifluralin και pendimethalin). Τα δείγματα εδάφους είχαν αργιλώδη σύσταση. Η προσθήκη στο έδαφος οργανικών υλικών, όπως i) δασοκομικά απορρίμματα (φυτικές ίνες κοκοφοίνικα) ii) αγροβιομηχανικά απόβλητα (χρησιμοποιημένοι κόκκοι βύνης, σκόνη από δημητριακά και ζύμες) και iii) κοπριά (κοπριά αιγοπροβάτων) έγινε με σκοπό να αυξηθεί η οργανική ουσία των εδαφών κατά 3% και να μελετηθεί η επίδραση των παραπάνω υλικών στην υπολειμματικότητα και στην έκπλυση επίμονων ζιζανιοκτόνων, μεταξύ των οποίων το terbuthylazine. Η προσθήκη αγροβιομηχανικών αποβλήτων στο έδαφος προκάλεσε αξιοσημείωτη μείωση της ημιζωής του ζιζανιοκτόνου ($t_{1/2}=58$ ημέρες) σε σχέση με την προσθήκη των δασοκομικών απορριμμάτων ($t_{1/2}=120$ ημέρες) και με τα απορρίμματα κοπριάς ($t_{1/2}=116$ ημέρες). Συνοπτικά, οι συγγραφείς καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη μερικών οργανικών υλικών (αγροβιομηχανικών αποβλήτων) μείωσε την εμμονή τους λόγω της ενισχυμένης αποδόμησης που αποδόθηκε κυρίως στην αύξηση του είδους και της ποσότητας μικροοργανισμών που αναπτύχθηκαν στα οργανικά υλικά. Τα ευρήματα δείχνουν μια σημαντική επίδραση των οργανικών αποβλήτων στη συμπεριφορά και στην τύχη των ζιζανιοκτόνων αυξάνοντας την προσρόφηση και μειώνοντας την έκπλυση τους προκειμένου να μειωθεί το φορτίο τους στους πόρους των υπόγειων υδάτων που αποτελούν πηγή πόσιμου νερού (Pérez-Lucas et al., 2020).

1.5.3 Προσθήκη αποβλήτων που προήλθαν από την παραγωγή ελαιολάδου

Καθώς το terbuthylazine αποτελεί ένα από τα πιο κοινά ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιούνται στους ελαιώνες για την καταπολέμηση των ζιζανίων, επιστημονικές έρευνες έχουν διεξαχθεί σχετικά με την αποδόμηση του σε εδάφη, τα

οποία είχαν δεχθεί απόβλητα από ελαιοτριβεία. Η Ισπανία, η Ιταλία, η Ελλάδα και η Πορτογαλία αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 70% της παραγωγής ελαιολάδου, μια από τις πιο παραδοσιακές και οικονομικά σημαντικές γεωργικές βιομηχανίες στις περισσότερες χώρες της Μεσογείου. Ωστόσο, περισσότερα από 11 εκατομμύρια τόνοι απορριμμάτων ελαιοτριβείου παράγονται ετησίως σε χώρες της Μεσογείου τα οποία πρέπει να αντιμετωπιστούν σωστά για την αποφυγή αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων. (Owen et al., 2000).

Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε σε ελαιώνα στη περιοχή του Έλβας της Πορτογαλίας με εφαρμογή των αποβλήτων από ελαιοτριβείο για 7 συνεχόμενα χρόνια σε ποσοστό 0,7%, 1,4% και 0% και αξιολογήθηκε η υπολειμματικότητα του terbutylazine τον τελευταίο χρόνο και 2 χρόνια μετά την εφαρμογή των αποβλήτων. Επίσης πραγματοποιήθηκαν και εργαστηριακά πειράματα όπου εφαρμόστηκαν απόβλητα στο έδαφος σε ποσοστά 5% και 10% w/w. Στη περίπτωση των εδαφών στα οποία εφαρμόστηκαν απόβλητα στο εργαστήριο, η προσθήκη αποβλήτων αύξησε σημαντικά τον χρόνο ημιζωής ($t_{1/2}$) του terbutylazine από 6,6 σε 60 και 89 ημέρες για το έδαφος χωρίς απόβλητα, το μίγμα εδάφους-αποβλήτων 5% και αυτό με 10%, αντίστοιχα. Ο χρόνος ημιζωής του terbutylazine ήταν σημαντικά μικρότερος στα εδάφη στο πεδίο απ' ότι στα εργαστηριακά εδάφη. Έτσι, οι προσθήκες αποβλήτων αύξησαν σημαντικά το $t_{1/2}$ του terbutylazine από 6,6 για το έδαφος χωρίς απόβλητα σε 9,5 και 15,7 ημέρες για το έδαφος με απόβλητα σε ποσοστό 0,7%, και το 1,4% στο τελευταίο έτος της εφαρμογής των αποβλήτων και από 6,8 έως 8,3 και 11,2 ημέρες μετά από 2 χρόνια από την εφαρμογή τους (López-Piñeiro et al., 2011).

Αυτά τα αποτελέσματα συνάδουν με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές ότι η αποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων σε τροποποιημένα εδάφη περιορίζεται από την αύξηση της προσρόφησης φυτοφαρμάκων, η οποία ειδικότερα μπορεί να μειώσει τη διαθεσιμότητα του terbutylazine στο διάλυμα εδάφους για μικροβιακή αποσύνθεση (Delgado-Moreno and Peña, 2009) και ότι η οργανική τροποποίηση μπορεί να έχει τοξική επίδραση στον μικροβιακό πληθυσμό του εδάφους (Albarrán et al., 2003). Ένα άλλο πείραμα έδειξε ότι η δραστηριότητα της αφυδρογονάσης, η οποία θεωρείται μέτρο της μικροβιολογικής δραστηριότητας του εδάφους, μειώθηκε σημαντικά μετά την εφαρμογή φρέσκων αποβλήτων ελαιοτριβείου στα τροποποιημένα σε ποσοστό 5% και 10% εδάφη. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν και διαφορετικές απόψεις πάνω σε αυτό το θέμα καθώς σε άλλες εργασίες έχουν περιγραφεί μια θετική επίδραση των

οργανικών υλικών στην αποδόμηση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος λόγω της διεγερτικής μικροβιακής δραστηριότητάς τους (Gatenga, 2003).

Σε εργασία του Delgado-Moreno and Peña αναφέρεται ότι στην Ισπανία χρησιμοποιούν το κύριο απόβλητο από τη φυγοκέντρωση του ελαιολάδου, την πίτα ελαιοπυρήνα (τα υπολείμματα δηλαδή του ελαιοπυρήνα μετά την παραλαβή πυρηνελαίου) για την παραγωγή βιοαιθανόλης ή για τη βιοδιάλυση ρυπασμένου εδάφους από φυτοφάρμακα. Σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε στην περιοχή Iznalloz (Νότια Ισπανία) χρησιμοποιήθηκαν τα υλικά i) πίτα ελαιοπυρήνα ii) κόμποστ από πίτα ελαιοπυρήνα iii) βερμικόμποστ από πίτα ελαιοπυρήνα για τη δυνατότητα απορρύπανσης εδαφών από διάφορες τριαζίνες, μεταξύ των οποίων και το terbuthylazine . Το συμπέρασμα ήταν ότι η προσθήκη εξωγενούς οργανικής ύλης, που προέρχεται από την ελαιοβιομηχανία, έχει διαφοροποιημένη επίδραση στην υποβάθμιση των διαφόρων τριαζινών ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού που προστίθεται. Η προσθήκη βερμικόμποστ από πίτα ελαιοπυρήνα και κόμποστ από πίτα ελαιοπυρήνα στο έδαφος προκάλεσε ταχύτερη μείωση της συγκέντρωσης ζιζανιοκτόνων κατά την πρώτη εβδομάδα επώασης, γεγονός που αποδόθηκε στη διέγερση μικροοργανισμών που αύξησαν την αποδόμηση τριαζινών. Αντίθετα, η χρήση της πίτας του ελαιοπυρήνα διέγειρε αφ' ενός τον γενικό μικροβιακό πληθυσμό και τη μικροβιακή δραστηριότητα, χωρίς όμως να προκαλέσει την ταυτόχρονη αύξηση του ρυθμού αποικοδόμησης των ζιζανιοκτόνων, υποδηλώνοντας ότι η διέγερση δεν αφορούσε τους συγκεκριμένους μικροβιακούς πληθυσμούς που είναι υπεύθυνοι για την αποικοδόμηση των ζιζανιοκτόνων. Επομένως, σύμφωνα με τους συγγραφείς, δεν είναι δυνατόν να γενικευτεί η προσέγγιση ότι η προσθήκη οργανικής ύλης ενισχύει την αποικοδόμηση ζιζανιοκτόνων, επειδή ο ρυθμός αποδόμησης εξαρτάται και από τον τύπο της εξωγενούς τροποποίησης και από τις ιδιότητες των ζιζανιοκτόνων (Delgado-Moreno and Peña, 2009).

1.5.4 Προσθήκη αποβλήτων από πεύκο και βελανιδιά για την αποδόμηση του terbuthylazine

Σε πείραμα εργαστηρίου που πραγματοποιήθηκε στην Ασίζη της Ιταλίας χρησιμοποιήθηκε έδαφος (200 g), στο οποίο έγινε εφαρμογή του terbuthylazine (αρχική συγκέντρωση $1,5 \text{ mg kg}^{-1}$) και στη συνέχεια προστέθηκαν κατάλοιπα πεύκου

και βελανιδιάς σε ποσοστό 5% w/w. Στο πείραμα εξετάστηκε η αποδόμηση του terbutylazine στα εξής εδαφομίγματα: αποστειρωμένο έδαφος (SST), έδαφος (ST), εδαφομίγμα εδάφους και πεύκου (SPT) και εδαφομίγμα εδάφους και βελανιδιάς (SOT). Οι χρόνοι ημιζωής που προέκυψαν από τις καμπύλες αποδόμησης με κινητική πρώτης τάξης ήταν: 257 ± 27 ημέρες ($r^2 = 0,90$) για το αποστειρωμένο έδαφος SST, $<105 \pm 10$ ημέρες ($r^2 = 0,94$) για το έδαφος ST, $<161 \pm 38$ ημέρες ($r^2 = 0,75$) για το εδαφομίγμα εδάφους και πεύκου (SPT) και $<95 \pm 7$ ημέρες ($r^2 = 0,93$) για το εδαφομίγμα εδάφους και βελανιδιάς (SOT). Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας έδειξαν ότι γενικά η μικροβιακή κοινότητα είχε σημαντικό ρόλο στην αποικοδόμηση του TBA καθώς και ότι α) η ελαφρά μείωση της συγκέντρωσης του TBA στις αποστειρωμένες συνθήκες οφείλεται πιθανώς μόνο στη χημική υδρόλυση, β) ο αργός ρυθμός αποδόμησης που βρέθηκε στο μη τροποποιημένο έδαφος οφείλεται στα εγγενή χαρακτηριστικά του αργιλώδη πηλού του, όπως η υφή και η ορυκτολογία (π.χ. το κλάσμα του μοντμοριλονίτη), το οποίο κατέστησε το ζιζανιοκτόνο λιγότερο διαθέσιμο τόσο για τις αβιοτικές όσο και για τις βιοτικές διεργασίες αποδόμησης. Στο έδαφος που δεν έγινε προσθήκη καταλοίπων, το ζιζανιοκτόνο ήταν αρκετά έμμοно ($t_{1/2} = 95-105$ ημέρες) και στο τέλος του πειράματος (ημέρα 64), οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ζιζανιοκτόνων που παρατηρήθηκαν ήταν στα εδάφη που δεν τροποποιήθηκαν (ST) και στα τροποποιημένα με βελανιδιά (SOT) (Grenni et al., 2012).

1.6 Ζιζανιοκτόνα

Τα ζιζάνια αποτελούν ίσως τον σοβαρότερο ανταγωνιστικό παράγοντα σε κάθε αγρο-οικοσύστημα της συμβατικής γεωργίας καθώς επηρεάζουν την οικονομική βιωσιμότητα μιας αγροτικής επιχείρησης. Με τον όρο «ζιζάνια» νοούνται τα φυτά της αυτοφυούς χλωρίδας που βλαστάνουν και αναπτύσσονται ανάμεσα στα φυτά μιας καλλιέργειας. Τα φυτά αυτά έχουν συνήθως υψηλότερους ρυθμούς πολλαπλασιασμού και ανάπτυξης από τα καλλιεργούμενα, καθώς και μεγάλη προσαρμοστικότητα σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι να ανταγωνίζονται ισχυρά τα καλλιεργούμενα φυτά για πόρους (θρεπτικά, νερό, φως) και ζωτικό χώρο και να περιορίζουν έτσι τις αποδόσεις των τελευταίων (Δημόπουλος, 2010). Για τον έλεγχο των ζιζανίων στα καλλιεργούμενα εδάφη χρησιμοποιούνται

καλλιεργητικές τεχνικές, βιολογικές μέθοδοι και η εφαρμογή χημικών ουσιών που είναι γνωστές ως ζιζανιοκτόνα.

Τα ζιζανιοκτόνα περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό δραστικών ουσιών και αποτελούν το 40% της παγκόσμιας κατανάλωσης παρασιτοκτόνων, με αποτέλεσμα το ενδιαφέρον για τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον να είναι αυξημένο. Η δράση των ζιζανιοκτόνων παρεμποδίζει εξειδικευμένα σημαντικές κυτταρικές λειτουργίες ή μεταβολικές διεργασίες των ζιζανίων όπως τη φωτοσύνθεση, τη βιοσύνθεση των αμινοξέων, τη βιοσύνθεση λιπαρών οξέων, τη βιοσύνθεση συστατικών του κυτταρικού τοιχώματος, τη βιοσύνθεση βιταμινών, το φυτοορμονικό σύστημα και τη διαίρεση και αύξηση των κυττάρων (Ζιώγας και Μαρκόγλου, 2010). Στην Ελλάδα το 2010 είχαν αποκτήσει έγκριση κυκλοφορίας 93 δραστικές ουσίες σε περισσότερα από 350 σκευάσματα (Ζιώγας και Μαρκόγλου, 2010) και το 2006 αποτελούσαν σχεδόν το 24% της συνολικής κατανάλωσης παρασιτοκτόνων (FAOSTAT, 2013). Σύμφωνα με το υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων το έτος 2020 κυκλοφορούν στην Ελλάδα 484 διαφορετικά σκευάσματα ζιζανιοκτόνων. Τα ζιζανιοκτόνα αποτελούν την πιο κοινή κατηγορία αγροχημικών στον κόσμο (48% των συνολικών δαπανών) και στην Ευρώπη (43%) ξεπερνώντας τα μυκητοκτόνα (35%) και τα εντομοκτόνα (14%) (Blasioli et al., 2011).

1.6.1 Τριαζίνες

Οι τριαζίνες αποτελούν μία από τις πιο σημαντικές κατηγορίες ζιζανιοκτόνων που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο ζιζανίων. Η συχνή χρήση τους όμως έχει προκαλέσει μεγάλη ανησυχία λόγω της έντονης κινητικότητας και της διαλυτότητάς τους στο νερό καθώς επίσης και της έντονης απορρόφησης τους από το έδαφος (Shen and Lee, 2003). Οι τριαζίνες ανήκουν στην ομάδα των ζιζανιοκτόνων που αναστέλλουν τη φωτοσύνθεση στο φωτοσύστημα II. Διακρίνονται αρχικά σε συμμετρικές και ασύμμετρες τριαζίνες, ανάλογα με τη θέση των ατόμων N στον τριαζινικό δακτύλιο. Οι συμμετρικές τριαζίνες διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με τον υποκαταστάτη στη θέση 2:

- A) χλωροτριαζίνες (-CL) με κατάληξη -zine
- B) θειαλκυλο-τριαζίνες (-SR) με κατάληξη -trine

Γ) μεθοξυ-τριαζίνες (-OCH₃) με κατάληξη -ton

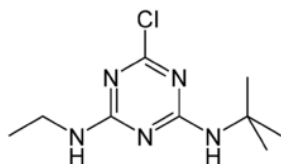
Οι χλωροτριαζίνες κατά τη χημική τους διάσπαση σε εδάφη με όξινο pH, χάνουν το Cl, το οποίο αντικαθίσταται από ένα υδροξύλιο και μετατρέπονται σε υδροξυτριαζίνες, που είναι περισσότερο υδατοδιαλυτές, αυξάνοντας έτσι τον κίνδυνο έκπλυσης τους. Σε εδάφη με ουδέτερο ή αλκαλικό pH, όπου ευνοείται η βακτηριακή δραστηριότητα, οι τριαζίνες υπόκεινται σε αντιδράσεις N-απαλκυλίωσης από τους μικροοργανισμούς με αποτέλεσμα να διασπάται πλήρως ο τριαζινικός αρωματικός τους δακτύλιος (Καρπούζας, 2003).

1.6.2 Φαινυλουρίες

Η προσρόφηση των παραγώγων ουρίας στο έδαφος θεωρείται σχετικά αργή ωστόσο, καθορίζεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της κάθε ουσίας αλλά και από τα χαρακτηριστικά του εδάφους (Hussain et al., 2015). Επηρεάζεται από το pH, από την περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό, σε οργανικό άνθρακα, σε άργιλο (Berglöf et al., 2000) από το συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού (LogPow) (Sánchez-Camazano et al., 2003) και σε μικρότερο βαθμό από την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Liu et al., 2010). Τέλος, η έκπλυση των φαινυλουριών επηρεάζεται από την υγρασία, τη θερμοκρασία, την οργανική ουσία και τη δομή του εδάφους (Hussain et al., 2015).

1.6.3 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα της μελέτης μας

1.6.3.1 Terbutylazine



Εικόνα 2. Χημική δομή του terbutylazine

Τύπος: C₉H₁₆ClN₅, Μοριακή μάζα: 229,71 g/mol

Οι τριαζίνες αποτελούν μια ευρύτερη κατηγορία φυτοφαρμάκων όπου χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων καθώς ακόμη και για μη γεωργικούς σκοπούς όπως για παράδειγμα στην δασοκομία και στην συντήρηση των οδών. Πρόκειται για ένα προφυτρωτικό και μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που ανήκει στις χλωροτριαζίνες, μια υποομάδα των τριαζινών και αρχικά εισήχθη ως υποκαταστάτης της ατραζίνης (Guzzella et al., 2003). Απορροφάται από τις ρίζες των φυτών, αναστέλλει την αντίδραση Hill και την απορρόφηση CO₂ κατά τη φωτοσύνθεση. Χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων και παρουσιάζει άμεση επίδραση και εκλεκτικότητα (Cabrera et al., 2007).

Το terbuthylazine, ένα ευρέως χρησιμοποιούμενο ζιζανιοκτόνο, έχει αναγνωριστεί ως χημική ουσία ενδοκρινικής διαταραχής (EDC) και είναι τοξική για τους μικροοργανισμούς (Andrea et al., 2018). Το terbuthylazine είναι μέλος της οικογένειας ζιζανιοκτόνων χλωρο- δ-τριαζίνης. Θεωρείται ως επικίνδυνος ρύπος και δημιουργεί ανησυχία εξαιτίας της συχνής του εμφάνισης στα φυσικά ύδατα (Navarro et al., 2004).

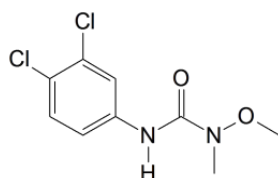
Τα τριαζινικά ζιζανιοκτόνα (στα οποία ανήκει και το terbuthylazine) συμπεριφέρονται ως ασθενείς βάσεις και στα συνήθη εδαφικά pH βρίσκονται σε μη ιονική μορφή, με συνέπεια η προσρόφησή τους να καθορίζεται από την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία (Beck and Jones, 1996). Επίσης, το terbuthylazine είναι σχετικά ένα υδρόφοβο μόριο (8,5 mg/L διαλυτότητα στο νερό) και ως εκ τούτου η προσρόφηση του έχει άμεση σχέση με την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό άνθρακα (Calvet, 1989; Arienzo et al., 1994).

Σύμφωνα με τον κανονισμό Νο 396/2005 της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα Μέγιστα Επιτρεπτά Όρια Υπολειμμάτων (MRLs) για το terbuthylazine, σε διάφορα διατροφικά είδη, κυμαίνονται από 0,05 mg/kg έως 0,1 mg/kg. Πιο συγκεκριμένα, για όλες τις κατηγορίες διατροφικών ειδών ισχύει η τιμή 0,05 mg/kg, εκτός από τα εσπεριδοειδή, τα μηλοειδή, τα σταφύλια, τις πατάτες, το γλυκό καλαμπόκι, το σόργο, τα φασόλια, τις φακές, τον αρακά, τα έλαια σπόρων και ορισμένα μπαχαρικά για τα οποία ισχύει η τιμή 0,1 mg/kg (<https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN&pestResidueId=385>). Η συμπεριφορά των προϊόντων μεταβολισμού των τριαζινών είναι λιγότερο

γνωστή και το ενδιαφέρον για τη σταθερότητα, την κινητικότητα και την τοξικότητα που παρουσιάζουν, υπήρξε συνεχώς αυξανόμενο (Adams and Thurman, 1991; Thurman et al., 1992; Squillace et al., 1993).

Τα πιο σημαντικά προϊόντα μικροβιακής αποδόμησης του terbutylazine, στο έδαφος και στα υπόγεια και επιφανειακά νερά, είναι οι μεταβολίτες που προκύπτουν έπειτα από αντιδράσεις απαλκυλίωσης. Ο κύριος μεταβολίτης της ουσίας είναι το terbutylazine-desethyl (2-N-tert-butyl-6-chloro-1,3,5-triazine-2,4-diamine) (Navarro et al., 2000). Οι μεταβολίτες του terbutylazine που προκύπτουν από απαλκυλίωση και υδροξυλίωση, καθώς και η μητρική ουσία, έχουν ανιχνευθεί στα υπόγεια ύδατα και θεωρούνται ουσίες επικίνδυνες για τους υδρόβιους οργανισμούς (Cabrera et al., 2008). Τα προϊόντα απαλκυλίωσης παρουσιάζουν μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα και υπολειμματική δράση από τις μητρικές τους ουσίες (Guzzella et al., 2003).

1.6.3.2 Linuron



Εικόνα 3. Χημική δομή του Linuron

Τύπος: $C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$, Μοριακή μάζα: 249,093 g/mol

Το linuron αποτελεί μία από τις πιο διαδεδομένες ουρίες και δρα αποτελεσματικά έναντι των νεαρών φυτών. Ως χρόνος ημιζωής της παραπάνω ουσίας υπολογίζεται από 38 έως 67 ημέρες (EPA/NCEPI,1995). Στη χώρα μας έχει εγκριθεί το σκεύασμα Linagan 50 SC, το οποίο εφαρμόζεται κυρίως σε κηπευτικές καλλιέργειες. Ορισμένα ζιζάνια που αντιμετωπίζονται είναι η αντράκλα (*Portulaca oleracea*), το σινάπι (*Sinapis arvensis*), τα βλήτα (*Amaranthus spp*). Ωστόσο έχουν αναφερθεί και ανθεκτικά ζιζάνια όπως ο αγριοβίκος (*Vicia spp.*), η αγριοβρώμη (*Avena spp.*), η

μεγαλόκαρπη κολλητσίδα (*Galium aparine*). Η δόση εφαρμογής κυμαίνεται από 90-190 g ανά στρέμμα και η επιλογή της δόσης εξαρτάται από το είδος της καλλιέργειας και τον τύπο του εδάφους. Υπάρχουν αυξημένοι κίνδυνοι εμφάνισης φυτοτοξικότητας στις μεταφυτρωτικές εφαρμογές όταν επικρατεί ζεστός καιρός όπως και στις προφυτρωτικές εφαρμογές σε αμμώδη, αβαθή εδάφη (Ζιώγας και Μάρκογλου, 2010).

Το linuron δρα στα φυτά στόχους αναστέλλοντας το κέντρο αντίδρασης του φωτοσυστήματος II, με την απόφραξη της μεταφοράς ηλεκτρονίων να είναι υπεύθυνη για τη διακοπή της φωτοσύνθεσης (Jurado et al., 2011). Χρησιμοποιείται ως ζιζανιοκτόνο πριν και μετά την εμφάνιση για τον έλεγχο των ετήσιων και πολυετών πλατύφυλλων και χλοώδους ζιζανίων σε περιοχές καλλιέργειας και εκτός καλλιέργειας. Η χρήση του πρέπει να αποφεύγεται σε αμμώδη εδάφη με πλούσια οργανική ύλη για την αποφυγή προβλημάτων φυτοτοξικότητας. Σύμφωνα με τους Dittmar and Boyd (2015) εφαρμογή του linuron μεταφυτρωτικά σε νεαρή καλλιέργεια μαϊντανού έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση φυτοτοξικότητας.

Το linuron είναι ένωση, ελαφρώς διαλυτή στο νερό, εμφανίζει συντελεστή κατανομής σε οκτανόλη/νερό περίπου 3,2 (Machatha and Yalkowsky, 2005). Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA, 2010), τα δεδομένα σχετικά με τα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά, την τύχη και τα χαρακτηριστικά μεταφοράς του linuron υποδηλώνουν ότι αυτό το ζιζανιοκτόνο είναι ανθεκτικό, μέτρια κινητό και ημι-πηκτικό στο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, έχουν προταθεί μέτρα σχετικά με την απαγόρευση της χρήσης σε εδάφη που είναι ευάλωτα στην έκπλυση και τον περιορισμό της συχνότητας εφαρμογής ετησίως για τη μείωση των οικολογικών κινδύνων (EPA, 2010).

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Η παραδοσιακή έρευνα για την αποδόμηση των φυτοφαρμάκων πραγματοποιείται συχνά σε πειράματα κατά παρτίδες (batch experiments) στο εργαστήριο, όπου μειώνεται η επίδραση άλλων διαδικασιών όπως η έκπλυση ή η πτητικοποίηση. Το πλεονέκτημα της χρήσης των δειγμάτων μικτού εδάφους-εδαφικών μιγμάτων είναι η σχετική ευκολία χειρισμού πολλών δειγμάτων ταυτόχρονα καθώς επίσης και η μειωμένη διακύμανση των αποτελεσμάτων.

Η υλοποίηση του συγκεκριμένου πειράματος, της αποδόμησης του linuron και του terbutylazine στο έδαφος και σε μία σειρά εδαφικών μιγμάτων, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

2.1 Έδαφος

Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε στο συγκεκριμένο πείραμα συλλέχθηκε από τον Άγιο Γεώργιο Δομοκού και χαρακτηρίζεται ως αργιλώδες έδαφος με αλκαλικό pH (8,1) και 1,59% οργανικό άνθρακα. Μετά τη συλλογή του, το έδαφος μεταφέρθηκε απευθείας στο εργαστήριο για την κατάλληλη επεξεργασία του. Αρχικά το έδαφος αποξηράθηκε σε συνθήκες δωματίου, ακολούθησε λειοτρίβιση σε πορσελάνινο γουδί, κοσκίνισμα σε κόσκινο διαμέτρου 2mm και ομογενοποίηση με συνεχή ανάδευση.

2.2 Εδαφοβελτιωτικά

Η χρήση των εδαφοβελτιωτικών ολοένα και αυξάνεται καθώς έχει διαπιστωθεί ότι με την χρήση τους αυξάνεται η απόδοση των καλλιεργειών. Έχουν την ικανότητα να μειώνουν τον κίνδυνο έκπλυσης των φυτοπροστατευτικών ουσιών και να προσδίδουν τη καλύτερη δυνατή προσρόφηση. Επομένως κρίνεται απαραίτητη η μελέτη της των χρησιμοποιούμενων εδαφοβελτιωτικών, όπως η κοπριά και ο ζεόλιθος, αλλά και ορισμένων παραπροϊόντων και υπολειμμάτων καλλιεργούμενων φυτών που μπορούν δυνητικά να χρησιμοποιηθούν σε εδαφικά μίγματα (Λιάβα, 2018).

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία ως εδαφοβελτιωτικά για την παρασκευή των εδαφομιγμάτων είναι ο ορυκτός λιγνίτης (σε λεπτό διαμερισμό, παραπροϊόν της εξόρυξης λιγνίτη για χρήση σε θερμοηλεκτρικές μονάδες, που στο εξής στην παρούσα εργασία θα ονομάζεται άνθρακας), η πρόβεια κοπριά, ο ζεόλιθος, τα υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος (μίγμα από φύλλα και στελέχη) και το στερεό υπόλειμμα (πίτα) από την έκθλιψη σπόρων αγριαγκινάρας (που στο εξής θα αναφέρεται ως αγριαγκινάρα).



Εικόνα 4. Έδαφος



Εικόνα 5. Κοπριά



Εικόνα 6. Άνθρακας



Εικόνα 7. Υπολ. εκκοκκισμένου βάμβακος



Εικόνα 8. Ζεόλιθος



Εικόνα 9. Υπολ. σπόρων αγριαγκινάρας

2.3 Αντιδραστήρια

Διαλύτες

- Μεθανόλη, HPLC grade
- Νερό, HPLC grade
- Ακετόνη (technical grade). (Για τον καθαρισμό των υάλινων σκευών χρησιμοποιήθηκε ακετόνη).

Πρότυπες ουσίες

- Terbutylazine, καθαρότητας >97%
- Linuron, καθαρότητας >99,1%

Εμπορικά σκευάσματα

- Axion Puro SC 50
- Linagan SC 50

Πίνακας 1. Χαρακτηριστικά του terbuthylazine (University of Hertfordshire,2019)

TERBUTHYLAZINE		
ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΕΡΜΗΝΕΙΑ
Τύπος φυτοφάρμακος		Ζιζανιοκτόνο
Ομάδα ουσιών		Τριαζίνες
Διαλυτότητα - Σε νερό στους 20 ° C (mg l ⁻¹)	6,6	Χαμηλή
Συντελεστής Henry στους 25 ° C (Pa m ³ mol ⁻¹)	2,3x10 ⁻³	Μη πτητικό
Δείκτης GUS	2,19	Μεταβατικό στάδιο
Αποδόμηση στο έδαφος DT ₅₀ (στο εργαστήριο 20 ° C)	72	Μέτρια έμμοно
Αποδόμηση στο έδαφος DT ₅₀ (στο πεδίο)	21,8	Μη έμμοно
Συντελεστής LogP (pH 7, 20 ° C)	3,4	Υψηλός
Συντελεστής K _d	-	-
K _{oc}	-	-
K _f	5,1	Μέτρια κινητό
K _{foc}	231	
Freundlich 1/n	0,93	

Πίνακας 2. Χαρακτηριστικά του linuron (University of Hertfordshire,2019)

LINURON		
ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ	ΕΡΜΗΝΕΙΑ
Τύπος φυτοφάρμακος		Ζιζανιοκτόνο
Ομάδα ουσιών		Ουρία
Διαλυτότητα - Σε νερό στους 20 ° C (mg l ⁻¹)	63,8	Μέτριος
Συντελεστής Henry στους 25 ° C (Pa m ³ mol ⁻¹)	2,0x10 ⁻⁴	Μη πτητικό
Δείκτης GUS	2,11	Μεταβατικό στάδιο
Αποδόμηση στο έδαφος DT ₅₀ (στο εργαστήριο 20 ° C)	57,6	Μέτρια έμμοно
Αποδόμηση στο έδαφος DT ₅₀ (στο πεδίο)	48	Μέτρια έμμοно
Συντελεστής LogP (pH 7, 20 ° C)	3,0	Υψηλός
Συντελεστής K _d	15,7	Ελαφρώς κινητό
K _{oc}	842,8	
K _f	10,43	Ελαφρώς κινητό
K _{foc}	559	
Freundlich 1/n	0.87	

Η επιλογή των ουσιών έγινε με βάση τον δείκτη GUS και τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης-ύδατος (LogP) των ουσιών. Με βάση τους Πίνακες 1 και 2 παρατηρούμε ότι οι τιμές για το terbuthylazine είναι 2,19 και 3,4 και για το linuron είναι 2,11 και 3,0. Παρατηρούμε ότι οι τιμές δείχνουν ότι και τα δύο ζιζανιοκτόνα

κατηγοροποιούνται ως ουσίες με μέτριες πιθανότητες έκπλυσης όπως και ως ουσίες μέτριας-μικρής λιποδιαλυτότητας με αυξημένες πιθανότητες μετακίνησης στο έδαφος.

Το linuron εφαρμόζεται μεταξύ άλλων και στις εξής καλλιέργειες πράσο, σπαράγγι, αγκινάρα, ηλιάνθο, πατάτα, αραβόσιτος, φθινοπωρινά βολβώδη και αρωματικά φυτά. Το terbuthylazine εφαρμόζεται στις εξής καλλιέργειες: εσπεριδοειδή, μηλοειδή, σταφύλια, πατάτες, καλαμπόκι, σόργο, φασόλια, αρακά, έλαια σπόρων και φρούτων. Επιπλέον, οι δύο ουσίες επιλέχθηκαν καθώς σε μερικές από τις παραπάνω καλλιέργειες, είναι συχνή η χρήση των εδαφικών προσθέτων ως εδαφοβελτιωτικών.

2.4 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

Για την πραγματοποίηση του συγκεκριμένου πειράματος αναγκαία ήταν η χρήση πρότυπων διαλυμάτων για την παραγωγή των καμπύλων αναφοράς οι οποίες είναι απαραίτητες για την ποσοτικοποίηση του χρωματογραφικού σήματος. Τα πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης παρασκευάστηκαν από πρότυπα διαλύματα παρακαταθήκης (1000 µg/mL) έπειτα από διαδοχικές αραιώσεις με μεθανόλη. Ως αποτέλεσμα αυτών είχαμε την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων με τις εξής συγκεντρώσεις 0,2 – 0,5 – 1,0 – 2,0 – 5,0 µg/mL, τόσο για το terbuthylazine όσο και για το linuron.

2.5 Υλικά και όργανα

Για την επεξεργασία των δειγμάτων, την εκχύλιση και την παραλαβή των ουσιών από τα διάφορα δείγματα χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω σκεύη και όργανα:

- Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας (Kern, ALS 220-4)
- Υδατόλουτρο υπερήχων (Transsonic 460/H, Elma)
- Οριζόντιος αναδευτήρας (Edmund Bühler Swip, KS-10)
- Φυγόκεντρος (Hettich Universal)
- Γυάλινα φιαλίδια 40 mL με βιδωτά πώματα εσωτερικής επίστρωσης με Teflon
- Σιφόνια πλήρωσης 25 mL

- Μικροσύριγγες 50 µL
- Ογκομετρικές φιάλες 2 mL, 5 mL, 1000mL

Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση και τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων των δύο ζιζανιοκτόνων στα εδαφομίγματα της μελέτης χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) Hewlett Packard Agilent 1100

2.6 Προετοιμασία και φόρτιση εδαφομιγμάτων

Αρχικά ζυγίστηκαν 300 g εδάφους ή εδαφομίγματος και τοποθετήθηκαν σε λεκάνες απλωμένα σε όλη την επιφάνεια τους. Συγκεκριμένα για την προετοιμασία του κάθε εδαφομίγματος ζυγίστηκαν 270g εδάφους και προστέθηκαν 30 g από τα υπολείμματα αναμιγνύοντάς τα πολύ καλά. Η διαδικασία αυτή προετοιμασίας και παρασκευής των εδαφομιγμάτων του πειράματος εφαρμόστηκε για όλα τα εδαφομίγματα της μελέτης (με τον άνθρακα, τον ζεόλιθο, την πίττα αγριαγκινάρας καθώς και με την κοπριά). Η προετοιμασία των εδαφομιγμάτων για την τελική φάση του πειράματος ολοκληρώθηκε με την προσθήκη (με χρήση σιφωνίου 25 mL) σε κάθε ένα 86 mL νερού και την ανάδυσή τους (σε δύο χρόνους) ώστε να αποκτήσουν τη δομή ενός ομοιογενούς υλικού – εδαφομίγματος. Με αυτό τον τρόπο θεωρείται ότι κάθε μία μεταχείριση (εδαφομίγμα) αντικατοπτρίζει ένα φαινομενικό αγροτεμάχιο εργαστηρίου.

Για τη φόρτιση των εδαφομιγμάτων παρασκευάστηκαν σε ογκομετρικές φιάλες 1000 mL δύο υδατικά διαλύματα (ένα για το terbutylazine και ένα για το linuron), ξεκινώντας από τα αντίστοιχα σκευάσματα των ουσιών, σε συγκέντρωση που αντιστοιχεί στη προτεινόμενη συγκέντρωση ψεκασμού αγρού σύμφωνα με την ετικέτα του κάθε σκευάσματος. Ακολούθως με βάση τα παραπάνω διαλύματα παρασκευάστηκαν σε ογκομετρικές φιάλες 1000 mL δύο νέα υδατικά διαλύματα με αραιώση (ένα για το terbutylazine και ένα για το linuron) ώστε με την εφαρμογή 86 mL του νέου διαλύματος στα 300 g κάθε εδαφομίγματος να προκύψει η κατάλληλη συγκέντρωση ζιζανιοκτόνου στο εδαφομίγμα.

Ακολούθως τα φορτισμένα εδαφομίγματα αφέθηκαν για 6-8 ώρες σε σκιερό μέρος, ακολούθησε ήπια ανάδυσή τους και παραμονή τους για 16-18 ώρες σε

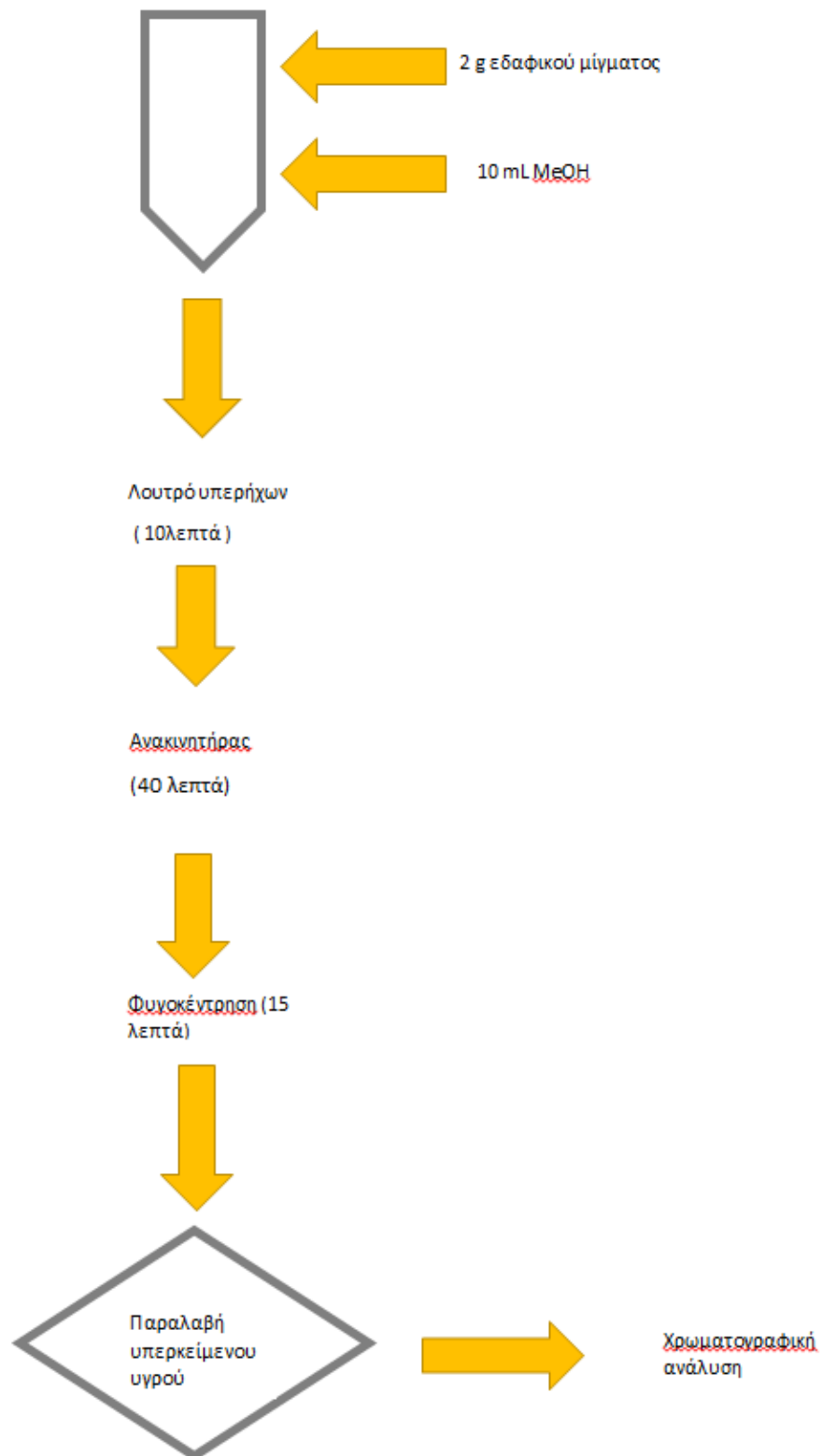
σκοτεινό μέρος πριν τη λήψη των δειγμάτων και την έναρξη των μετρήσεων για την καταγραφή του ρυθμού αποικοδόμησης των δύο ζιζανιοκτόνων σε κάθε ένα εδαφομίγμα. Για κάθε μεταχείριση ετοιμάστηκαν πλαστικά σακουλάκια με 10 g εδαφομίγματος το καθένα και αφέθηκαν σε σκοτεινό χώρο σε ελεγχόμενη σταθερή θερμοκρασία δωματίου. Συνολικά προβλέφθηκε να υπάρχει επαρκής αριθμός δειγμάτων για 8 μετρήσεις (με τρεις επαναλήψεις η κάθε μία) σε διαφορετικές χρονικές στιγμές στη διάρκεια του πειράματος. Συγκεκριμένα δείγματα λήφθηκαν στις 0-2-10-23-30-60-90-120 ημέρες μετά την εφαρμογή (HME) για το terbuthylazine και στις 0-4-7-14-30-60-90 για το linuron.

Το κάθε σακουλάκι έφερε οπές ώστε να υπάρχει ανταλλαγή αερίων (να μην δημιουργηθούν αναερόβιες συνθήκες) και κάθε εβδομάδα ζυγίζόταν και ακολουθούσε προσθήκη της ανάλογης ποσότητας ύδατος ώστε να παραμένει σταθερή η υγρασία καθόλη τη διάρκεια του πειράματος.

2.7 Εκχύλιση και χρωματογραφική ανάλυση

2.7.1 Εκχύλιση

Για την εκχύλιση των ζιζανιοκτόνων ουσιών 2g εδαφομίγματος ή εδάφους μεταφέρθηκαν σε γυάλινο φιαλίδιο 40 mL, προστέθηκαν 10mL μεθανόλης και ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Τα φιαλίδια τοποθετήθηκαν στο λουτρό υπερήχων για 10 λεπτά και έπειτα στον οριζόντιο ανακινητήρα για 40 λεπτά. Ακολούθησε φυγοκέντρηση για 15 λεπτά στις 2000 στροφές, ογκομέτρηση και συλλογή της υπερκείμενης μεθανολικής φάσης. Η διαδικασία της εκχύλισης περιγράφεται σχηματικά στην Εικόνα 10.



Εικόνα 10. Διάγραμμα διαδικασίας εκχύλισης δειγμάτων.

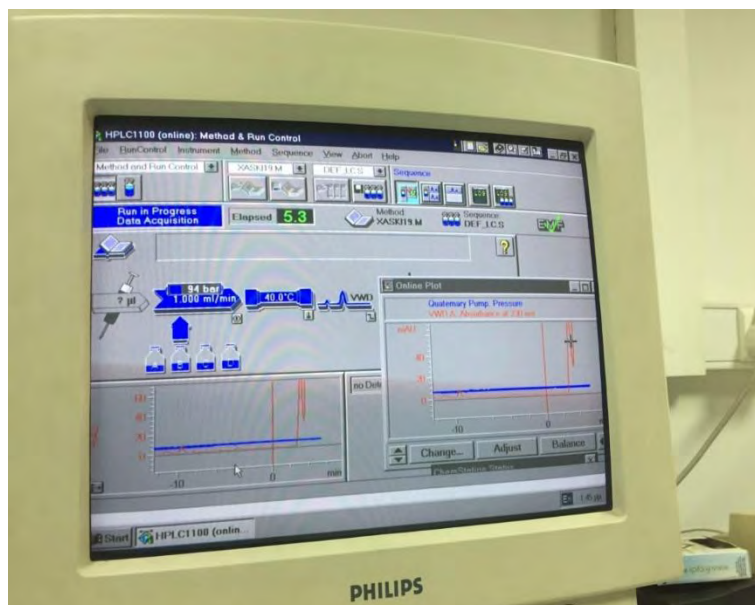
2.7.2 Χρωματογραφική ανάλυση

Για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των υπολειμμάτων των terbuthylazine και linuron στα μεθανολικά εκχυλίσματα χρησιμοποιήθηκε σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής απόδοσης (HPLC-High Performance Liquid Chromatography) Hewlett Packard Agilent 1100 με ανιχνευτή υπεριώδους (UV) και βρόγχο έγχυσης 20 μL . Η ανάλυση έγινε με χρωματογραφία αντίστροφης φάσης, χρησιμοποιώντας στήλη τύπου C-18 Reprosil Gold C18, 5 μm , 250x4.6 mm. Η θερμοκρασία της στήλης ήταν σταθερή στους 40°C και έκλυση ήταν ισοκρατική με σταθερή ροή 1mL/min. Οι χημικές ουσίες που εγχύονται στη στήλη κινούνται κατά μήκος της στήλης, διαχωρίζονται και ανιχνεύονται στην έξοδό τους από τον ανιχνευτή UV. Η καταγραφή και η επεξεργασία του χρωματογραφικού σήματος πραγματοποιήθηκε με την χρήση του προγράμματος Chem Station της Hewlett Packard. Η ανάλυση έγινε σε ισοκρατικές συνθήκες με κινητή φάση MeOH και νερό σε αναλογία 80/20 και το μήκος κύματος που επιλέχθηκε για την ανίχνευση των ουσιών είναι τα 230nm.

Τα δείγματα προς ανάλυση (εκχυλίσματα εδαφομιγμάτων πειράματος, εκχυλίσματα πειραμάτων ανάκτησης, πρότυπα διαλύματα) εκχύονταν στο χρωματογραφικό σύστημα και καταγράφονται ο χρόνος κατακράτησης, το εμβαδόν και το ύψος των κορυφών που αντιστοιχούσαν στα δύο ζιζανιοκτόνα.



Εικόνα 11. Σύστημα γρήρης χρωματογραφίας HPLC.



Εικόνα 12. Καταγραφή και επεξεργασία χρωματογραφικού σήματος.

2.8 Πειράματα ανάκτησης

Οι δοκιμές ανάκτησης του terbutylazine και linuron πραγματοποιήθηκαν σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης 1,0 και 5,0 mg/Kg, για κάθε ουσία και σε έξι υποστρώματα (έδαφος, έδαφος + υπολείμματα βάμβακος, έδαφος + κοπριά, έδαφος + άνθρακας, έδαφος + ζεόλιθος, έδαφος + πίτα αγριαγκινάρας). Για κάθε υπόστρωμα και για κάθε επίπεδο συγκέντρωσης ζυγίστηκαν 3 δείγματα των 2,0 g τα οποία τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια των 40 mL με βιδωτά πώματα. Για τη φόρτιση των υποστρωμάτων παρασκευάστηκαν από το μητρικό πρότυπο διάλυμα διαλύματα φόρτισης και κατάλληλος όγκος αυτών εμβολιάστηκαν στο υπόστρωμα σε κάθε φιαλίδιο ώστε να προκύψει το αντίστοιχο επίπεδο συγκέντρωσης. Έπειτα προστέθηκαν 10 mL MeOH στο κάθε φιαλίδιο και ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στην παράγραφο 2.7.1.

Προκαταρκτικές αναλύσεις των υποστρωμάτων πριν τη φόρτιση έδειξαν ότι δεν ανιχνεύτηκαν υπολείμματα από τις προς προσδιορισμό ουσίες.

2.9 Στατιστική ανάλυση

Η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων αποδόμησης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του προγράμματος MS Office Excel και του προγράμματος jamonί (ανάλυση παραλλακτικότητας με πίνακα ANOVA, Post Hoc Tests και Boxplot).

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η αποδόμηση των ουσιών terbutylazine και linuron σε εδαφικά μίγματα, τα οποία στη συνέχεια του κειμένου αναφέρονται και ως υποστρώματα. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε ήταν αργιλώδες με pH 8,1 και περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα 1,59%. Τα εδαφικά μίγματα περιείχαν, σε ποσοστό 10% w/w, ορυκτό λιγνίτη, ο οποίος θα αναφέρεται στη συνέχεια του κειμένου ως άνθρακας, κοπριά, υπολείμματα του εκκοκκισμένου βάμβακος (μίγμα από φύλλα και στελέχη), υπολείμματα από την έκθλιψη σπόρων αγριαγκινάρας (πίτα) και ζεόλιθο. Η συμπεριφορά των ουσιών αναμένεται να μεταβληθεί με τη χρήση των οργανικών υλικών, καθώς αυξάνεται η περιεκτικότητα των εδαφομιγμάτων σε οργανικό άνθρακα.

Στη συζήτηση που αναπτύσσεται παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα κυριότερα αποτελέσματα της μελέτης και αξιοποιούνται στοιχεία προηγούμενων ερευνών που αφορούν τη συμπεριφορά των υπό εξέταση ουσιών αλλά και ουσιών της ίδιας ομάδας τόσο σε εδάφη, όσο και σε εδαφικά μίγματα. Επιπλέον για τη συζήτηση αντλούνται βιβλιογραφικά στοιχεία όπου δίνεται έμφαση στην αξιοποίηση αγροτικών παραπροϊόντων και αποβλήτων όπως, κοπριά, φλοιοί πεύκων και βελανιδιάς, απορρίμματα αγροδασοκομίας, αγροβιομηχανικά απόβλητα, πίτα ελαιοπυρήνα, κόμποστ από πίτα ελαιοπυρήνα.

3.1 Ποιοτική ανάλυση – Χρόνος κατακράτησης (Retention time, t_R)

Η ταυτοποίηση των terbutylazine και linuron, πραγματοποιήθηκε με βάση τους χρόνο κατακράτησης των προτύπων διαλυμάτων, οι οποίοι ήταν 8,10 min και 6,64 min, αντίστοιχα. Τα δείγματα των μαρτύρων από τα εδαφικά μίγματα (υδατικά εκχυλίσματα) δεν παρουσίασαν κορυφές στους ανωτέρω χρόνους κατακράτησης, οπότε δεν υπήρξε δυσκολία στην επεξεργασία των χρωματογραφημάτων. Εξαιρεση αποτέλεσε το εκχύλισμα από το υπόστρωμα που περιείχε υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας, διότι εμφάνισε κορυφή στο χρόνο κατακράτησης του linuron και δεν ήταν δυνατός ο προσδιορισμός του στο συγκεκριμένο υπόστρωμα.

3.2 Ποσοτική ανάλυση – Έλεγχος αναλυτικής μεθόδου

Η ποσοτικοποίηση των ουσιών έγινε με την τεχνική του εξωτερικού προτύπου με παραγωγή για κάθε μια ουσία της καμπύλης αναφοράς με βάση την οποία υπολογίστηκε η συγκέντρωση της κάθε ουσίας στο υπόστρωμα.

Ο έλεγχος της αξιοπιστίας της αναλυτικής μεθοδολογίας προσδιορισμού των terbutylazine και linuron στα εδαφικά μίγματα πραγματοποιήθηκε με πειράματα ανάκτησης με φόρτιση των εδαφομυγμάτων σε δύο επίπεδα 1,0 και 5,0 mg/Kg και υπολογίστηκαν η ανάκτηση και η επαναληψιμότητα της αναλυτικής μεθόδου. Οι τιμές ανάκτησης κυμάνθηκαν από 82,6% έως 94,8% για το terbutylazine και από 87,2% έως 96,3% για το linuron, γεγονός που δείχνει παραπλήσιο βαθμό εκχυλισιμότητας και των δύο ζιζανιοκτόνων για όλα τα εδαφομίγματα. Ως προς τον έλεγχο της αναλυτικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε προέκυψαν αφενός ικανοποιητικές τιμές ανάκτησης, καθώς κυμαίνονται μεταξύ 70% και 110% και ως εκ τούτου η ορθότητα της μεθόδου θεωρείται αποδεκτή και τα αποτελέσματα αξιόπιστα (Council Directive 94/43/EC). Επίσης, καθώς οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων είναι <25% προκύπτει και ικανοποιητική ακρίβεια της αναλυτικής μεθόδου που εφαρμόστηκε στον προσδιορισμό των υπολειμμάτων των terbutylazine και linuron στα εδαφικά μίγματα.

Το όριο ποσοτικοποίησης (Limits of Quantitation, LOQ) για την κάθε ουσία ορίστηκε, αφενός με βάση το δεκαπλάσιο του θορύβου και κοντά στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των πειραμάτων ανάκτησης στις οποίες παρουσίασαν ικανοποιητική ορθότητα και ακρίβεια. Έτσι ως LOQ για τη χρησιμοποιούμενη μέθοδο ανάλυσης ορίζονται τα 0,01 µg a.i./mL και για το terbutylazine και το linuron.

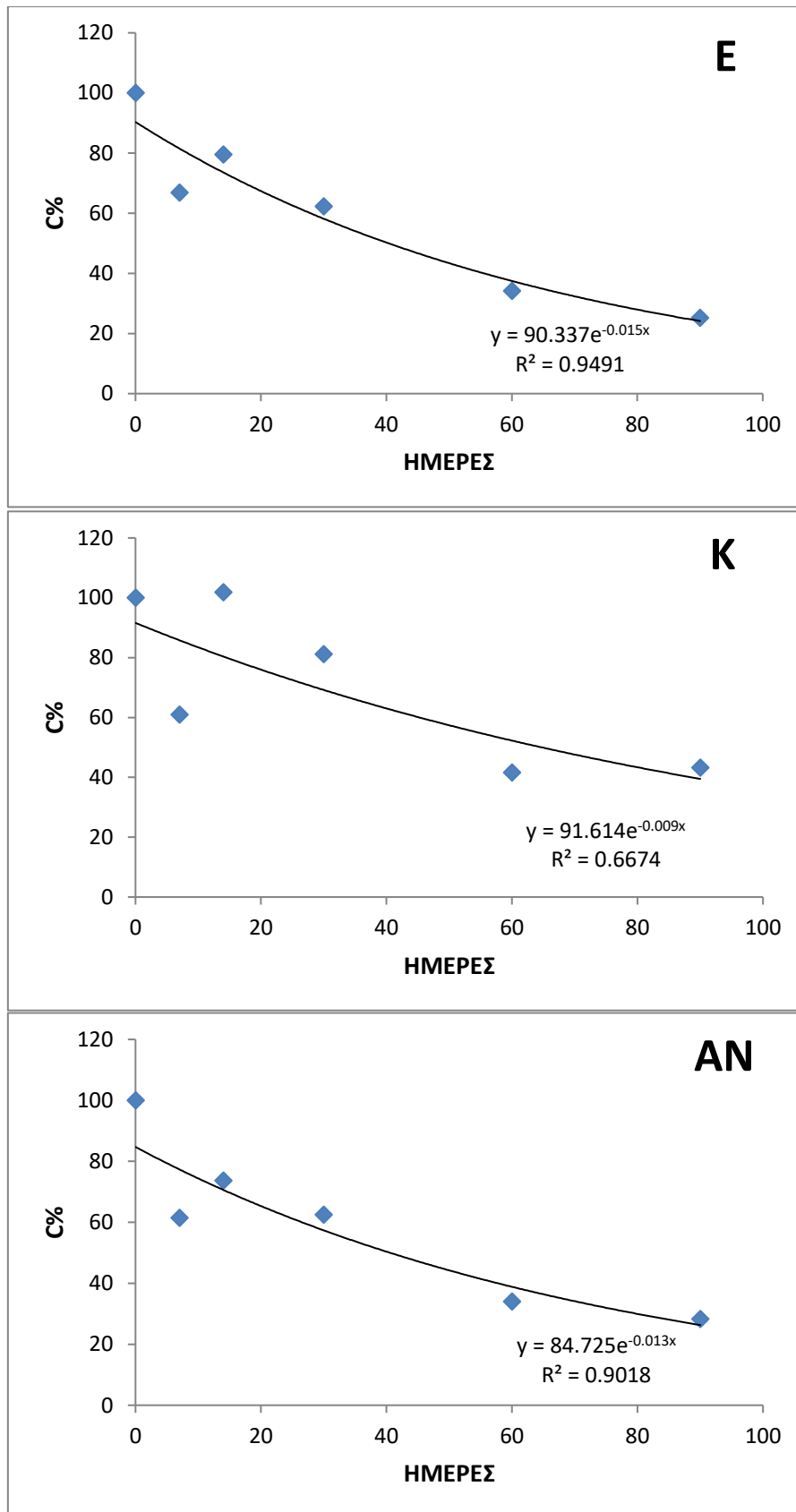
3.3 Αποτελέσματα αποδόμησης linuron

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις του linuron για κάθε εδαφομίγμα τις ημέρες 0-7-14-30-60-90 μετά από την εφαρμογή (HME). Η αρχική συγκέντρωση (0 HME) στα διάφορα εδαφομίγματα κυμαίνεται από 4,62 μg/g στο βαμβάκι έως 5,06 μg/g στο έδαφος, ενώ στο εδαφομίγμα με τον άνθρακα μετρήθηκε η υψηλότερη τιμή (6,48 μg/g). Για τη χρονική περίοδο της μελέτης η μείωση των υπολειμμάτων του linuron ακολουθεί διαφορετική πορεία για κάθε εδαφομίγμα. οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του ζιζανιοκτόνου στις 30, 60, 90 HME καταγράφονται στο εδαφομίγμα του εκκοκκισμένου βάμβακος όπου στο τέλος του πειράματος, στις 90 HME, παραμένει περίπου το 15% της αρχικής συγκέντρωσης του. Για όλα τα άλλα εδαφομίγματα η ποσότητα του linuron που παραμένει στις 90 HME ξεπερνά σαφώς το 20% της αρχικής συγκέντρωσης του, με την υψηλότερη τιμή να παρατηρείται στο εδαφομίγμα με την κοπριά (περίπου 40%).

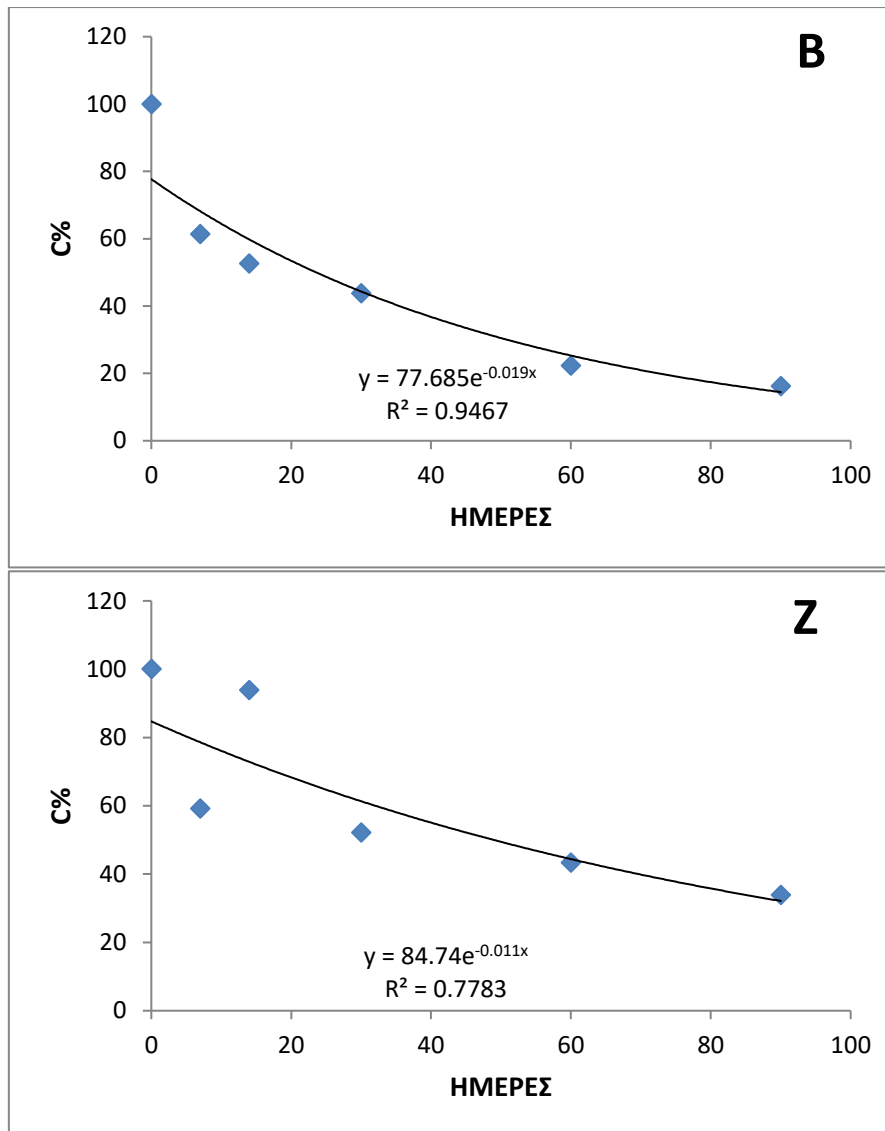
Πίνακας 3. Συγκεντρώσεις linuron (μg/g) [Μέσες τιμές και τυπική απόκλιση n=3] για τα εδαφομίγματα Έδαφος (E), Έδαφος-Κοπριά (K), Έδαφος-Άνθρακας (AN), Έδαφος-Βαμβάκι (B), Έδαφος-Ζεόλιθος (Z).

Ημέρες	E	K	AN	B	Z
0	5,06±0,52	4,86±0,71	6,48±1,97	4,62±0,60	4,94±0,98
7	3,39±1,02	2,96±0,96	3,98±0,56	2,84±0,23	2,92±0,27
14	4,03±1,50	4,95±0,64	4,77±0,31	2,43±0,46	4,64±0,62
30	3,16±0,33	3,94±0,95	4,05±0,39	2,02±0,35	2,58±0,65
60	1,73±0,32	2,02±0,11	2,21±0,34	1,03±0,15	2,14±0,21
90	1,27±0,21	2,10±0,36	1,83±0,30	0,75±0,16	1,67±0,32

Στα Γραφήματα 1 και 2 παρουσιάζονται οι καμπύλες αποδόμησης του linuron (% της αρχικής συγκέντρωσης για τις ημέρες 0-7-14-30-60-90) για τα εδαφομίγματα της μελέτης. Σε κάθε ένα από τα εδαφομίγματα η αποδόμηση του linuron περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική εξίσωση 1^{ης} τάξης και με έναν εξίσου ικανοποιητικό συντελεστή συσχέτισης που κυμαίνεται από 0,6674 στην κοπριά έως 0,9491 στο έδαφος. Στο εδαφομίγμα του εδάφους την τελευταία ημέρα του πειράματος (ημέρα 90) παρατηρείται συγκέντρωση μεγέθους 25% της αρχικής συγκέντρωσης του linuron, στην κοπριά 43%, στον άνθρακα 28%, στο βαμβάκι 16% και στον ζεόλιθο 34%.



Γράφημα 1. Καμπύλες αποδόμησης λινιuron σε εδαφομίγματα (% Αρχικής Συγκέντρωσης-Ημέρες) για τα εδαφομίγματα Έδαφος (E), Έδαφος-Κοπριά (K), Έδαφος-Ανθρακας (AN).

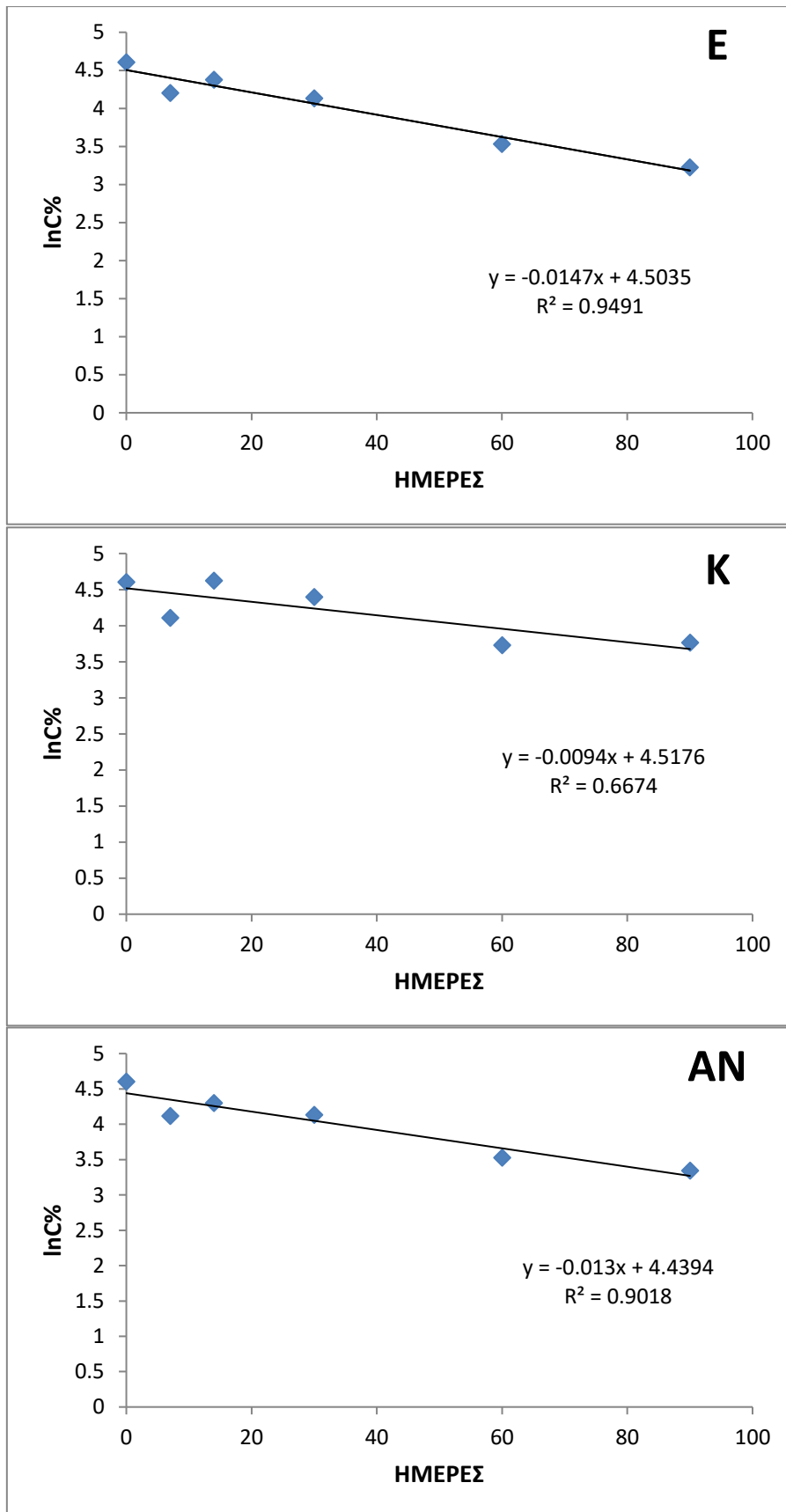


Γράφημα 2. Καμπύλες αποδόμησης linuron σε εδαφομίγματα (% Αρχικής Συγκέντρωσης-Ημέρες) για τα εδαφομίγματα Έδαφος-Βαμβάκι (B) και Έδαφος-Ζεόλιθος (Z).

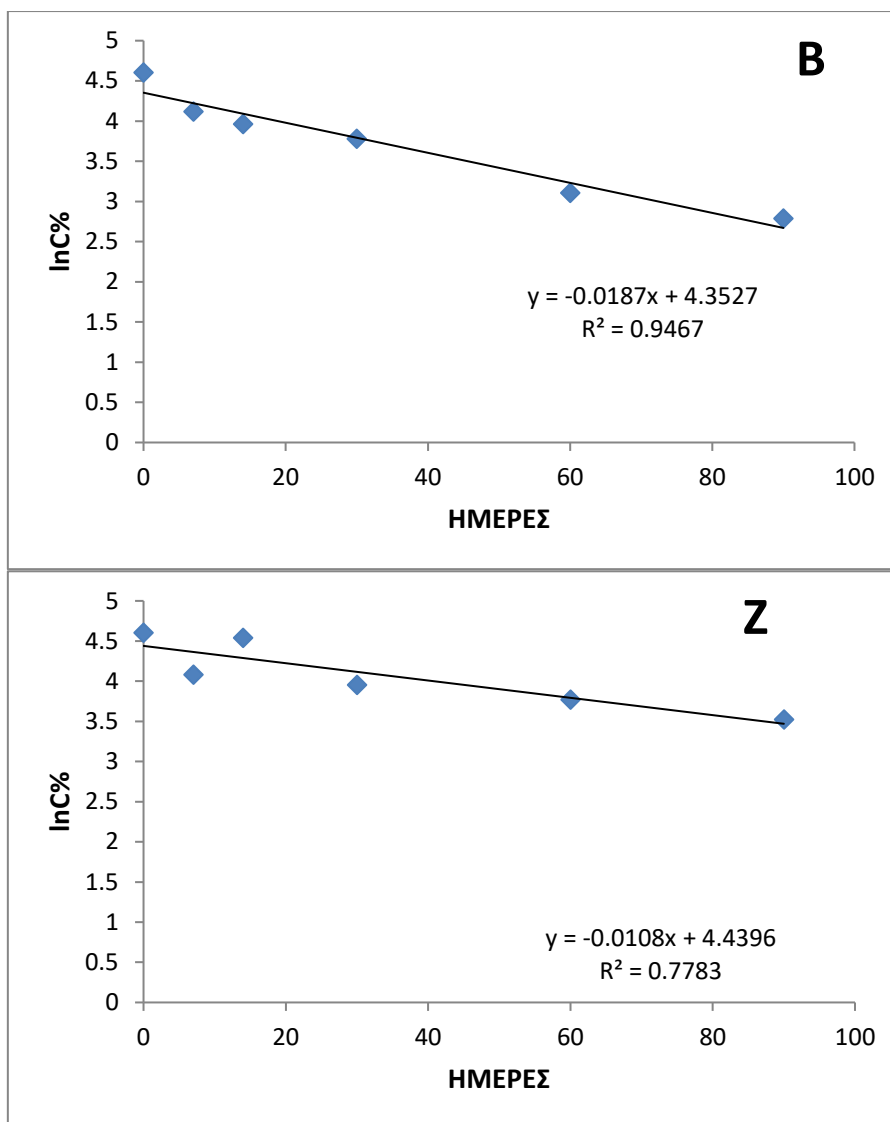
Στα Γραφήματα 3 και 4 παρουσιάζεται η ημιλογαριθμική απεικόνιση αποδόμησης του linuron για κάθε εδαφομίγμα για το χρονικό διάστημα 0-7-14-30-60-90 ΗΜΕ. Σε κάθε ένα από τα 5 υποστρώματα η αποδόμηση του linuron περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική εξίσωση 1^{ης} τάξης και με έναν εξίσου ικανοποιητικό συντελεστή συσχέτισης. Συγκρίνοντας τα δύο γραφήματα, είναι ευδιάκριτο ότι στο βαμβάκι παρατηρείται το μεγαλύτερο ποσοστό αποδόμησης του linuron σε σχέση με τα υπόλοιπα εδαφομίγματα. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στη μορφή αυτών των υπολειμμάτων (λεπτόκοκκη) η οποία έχει υψηλή οργανική ουσία και είναι ευδιάλυτη, εμπλουτίζοντας το υδατικό διάλυμα με άνθρακα. Κατά αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται ο συνολικός μικροβιακός πληθυσμός και ως αποτέλεσμα παρατηρείται μεγαλύτερη

αποδόμηση του lignin στο υπόστρωμα με τα υπολείμματα βαμβακιού σε σχέση με τα άλλα εδαφομίγματα.

Οι Grenni et al. (2009) σε εργασία τους μελέτησαν τις διαφοροποιήσεις που θα προέκυπταν από την εισαγωγή καταλοίπων (τεμάχια και πριονίδια ξύλου) βελανιδιάς και πεύκου στη μικροβιακή δραστηριότητα του εδάφους και στο δυναμικό της μικροβιακής κοινότητας για την αποδόμηση του lignin. Το έδαφος που χρησιμοποιήθηκε σε αυτή τη μελέτη προήλθε από αγρόκτημα της Σαλαμάνκας της δυτικής Ισπανίας όπου είχε καλλιεργηθεί με πατάτα και καλαμπόκι. Οι ημέρες δειγματοληψίας ήταν 0-2-7-14-30-50-66 ημέρες και οι τιμές ημιζωής του lignin έδειξαν βραδύτερο ρυθμό αποδόμησης σε εδάφη εμπλουτισμένα με κατάλοιπα πεύκου και βελανιδιάς. Η διαφοροποίηση αυτή αποδόθηκε αφενός στην υψηλότερη απορρόφηση του lignin από αυτά σε σύγκριση με τα εδάφη χωρίς κατάλοιπα και στη συνακόλουθη χαμηλότερη βιοδιαθεσιμότητα του ζιζανιοκτόνου για μικροβιακή αποδόμηση και αφετέρου στη χρήση των τεμαχίων πεύκου και της βελανιδιάς ως εναλλακτική πηγή άνθρακα. Με τα παραπάνω αποτελέσματα συμβαδίζουν και τα αποτελέσματα της παρούσης μελέτης που αναφέρονται στα εδαφομίγματα με κοπριά και άνθρακα. Έτσι ο βραδύτερος ρυθμός αποδόμησής τους μπορεί να αποδοθεί στην υψηλότερη προσρόφηση του lignin σε αυτά και στη χαμηλότερη βιοδιαθεσιμότητά του για μικροβιακή αποδόμηση.



Γράφημα 3. Ημιλογαριθμική απεικόνιση αποδόμησης λιπυρών (lnC%-Ημέρες) για τα εδαφομίγματα Έδαφος (E), Έδαφος-Κοπριά (K), Έδαφος-Άνθρακας (AN).



Γράφημα 4. Ημιλογαριθμική απεικόνιση αποδόμησης linuron (lnC%-Ημέρες) για τα εδαφομίγματα Έδαφος-Βαμβάκι (B) και Έδαφος-Ζεόλιθος (Z).

Στους Πίνακες 4 και 5 παρουσιάζονται οι χρόνοι ημιζωής του linuron στο κάθε εδαφομίγμα. Η πορεία μείωσης των υπολειμμάτων του linuron στις περιπτώσεις των εδαφομιγμάτων: έδαφος-άνθρακας, έδαφος-κοπριά και έδαφος-ζεόλιθος σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πειράματος φαίνεται να είναι βραδύτερη από αυτή στο έδαφος και αρκετά βραδύτερη από αυτή στο έδαφος –βαμβάκι.

Σύμφωνα με τους Πίνακες 4 και 5 ο μικρότερος χρόνος ημιζωής παρατηρήθηκε στο εδαφομίγμα με το βαμβάκι με τιμή $t_{1/2}$ $37,8 \pm 6,9$ ημέρες. Σε αυτό το εδαφομίγμα ο χρόνος ημιζωής του linuron ήταν χαμηλότερος σε σχέση με το έδαφος, δείχνοντας ότι η προσθήκη του συγκεκριμένου οργανικού υλικού συνεισφέρει στην αποδόμηση του

linuron. Στο εδαφομίγμα με τον άνθρακα παρατηρήθηκε ελαφρά μεγαλύτερος χρόνος ημιζωής με το έδαφος, ενώ υψηλότεροι χρόνοι ημιζωής παρατηρήθηκαν στα εδαφομίγματα με ζεόλιθο και κοπριά. Στο εδαφομίγμα με την κοπριά παρατηρήθηκε ο υψηλότερος χρόνος ημιζωής, σχεδόν διπλάσιος από αυτόν στο εδαφομίγμα με το βαμβάκι. Πιο συγκεκριμένα ο χρόνος ημιζωής για το βαμβάκι είναι $37,8 \pm 6,9$, για το έδαφος $44,1 \pm 2,2$, για τον άνθρακα $56,0 \pm 13,2$, για τον ζεόλιθο $67,5 \pm 17,6$ και για την κοπριά $78,0 \pm 19,2$ ημέρες.

Πίνακας 4. Ρυθμοί αποδόμησης (κλίση) και χρόνοι ημιζωής του linuron στα εδαφομίγματα (Έδαφος, Έδαφος-Κοπριά, Έδαφος-Άνθρακας) της μελέτης.

	E	K	AN
ΚΛΙΣΗ	0,0157±0,0008	0,0092±0,0022	0,0129±0,0034
T_{1/2}	44,1±2,2	78,0±19,2	56,0±13,2

Πίνακας 5. Ρυθμοί αποδόμησης (κλίση) και χρόνοι ημιζωής linuron στα εδαφομίγματα (Έδαφος-Βαμβάκι, Έδαφος-Ζεόλιθος) της μελέτης.

	B	Z
ΚΛΙΣΗ	0,0188±0,0037	0,0108±0,0033
T_{1/2}	37,8±6,9	67,5±17,6

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την ανάλυση παραλλακτικότητας οι χρόνοι ημιζωής του linuron στα εδαφομίγματα (μεταχειρίσεις) της μελέτης παρουσιάζονται στη παρακάτω Εικόνα 13. Πιο αναλυτικά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα που καταγράφονται στον πίνακα Post Hoc Tests δεν παρατηρείται στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ του χρόνου ημιζωής του linuron στα εδαφομίγματα της μελέτης σε σχέση με αυτόν στο έδαφος. Η μόνη στατιστικώς σημαντική διαφορά που παρατηρείται είναι μεταξύ του χρόνου ημιζωής του linuron στο εδαφομίγμα με την κοπριά σε σχέση με αυτόν στο εδαφομίγμα με τα υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος, δηλαδή μεταξύ της μεγαλύτερης και της μικρότερης τιμής του χρόνου ημιζωής που υπολογίστηκε από τις καμπύλες υποβάθμισης του linuron.

ANOVA

ANOVA

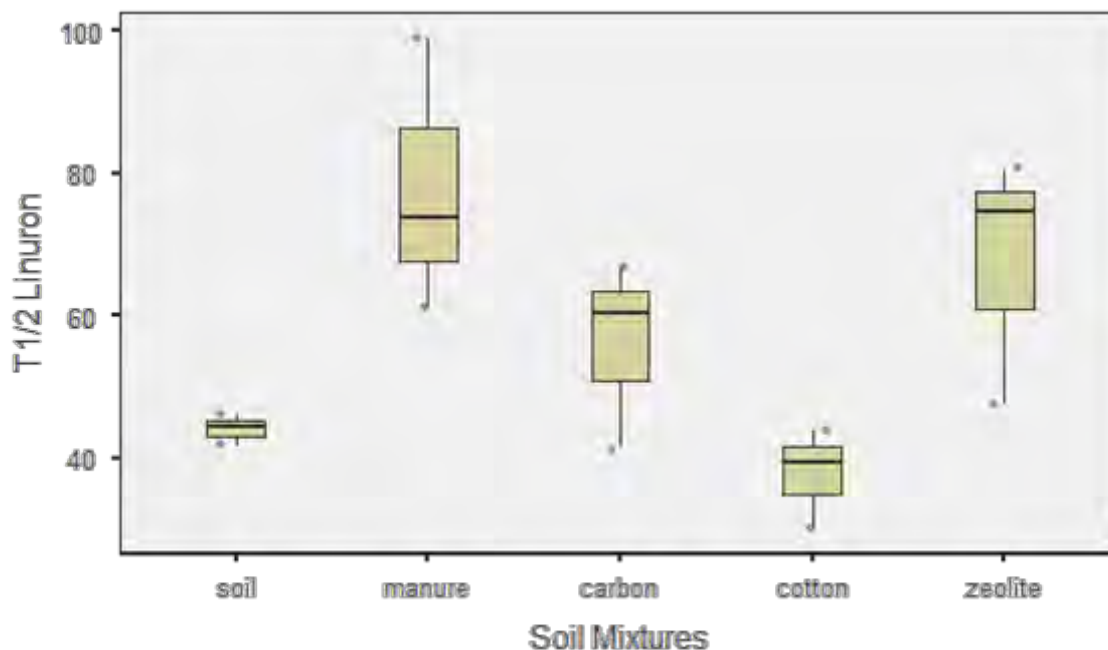
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	p
Soil Mixtures	3258	4	815	4.49	0.025
Residuals	1814	10	181		

Post Hoc Tests

Post Hoc Comparisons - Soil Mixtures

Comparison							
Soil Mixtures	Soil Mixtures	Mean Difference	SE	df	t	Ptukey	
soil	- manure	-33.89	11.0	10.0	-3.082	0.069	
	- carbon	-11.92	11.0	10.0	-1.084	0.811	
	- cotton	6.29	11.0	10.0	0.572	0.976	
	- zeolite	-23.40	11.0	10.0	-2.128	0.280	
manure	- carbon	21.97	11.0	10.0	1.998	0.332	
	- cotton	40.18	11.0	10.0	3.654	0.028	
	- zeolite	10.49	11.0	10.0	0.954	0.869	
carbon	- cotton	18.21	11.0	10.0	1.656	0.498	
	- zeolite	-11.48	11.0	10.0	-1.044	0.830	
cotton	- zeolite	-29.69	11.0	10.0	-2.700	0.124	

Εικόνα 13. Ανάλυση παραλλακτικότητας μεταξύ των εδαφομιγμάτων (μεταχειρίσεων) στον χρόνο ημιζωής του linuron.



Θηκόγραμμα 1. Βoxplot της ανάλυσης παραλλακτικότητας των εδαφομιγμάτων (μεταχειρίσεων) στον χρόνο ημιζωής του linuron.

Οι Grenni et al. (2009) μελετώντας την αποδόμηση του linuron παρατήρησαν ότι ο χρόνος ημιζωής για το αποστειρωμένο έδαφος ήταν πολύ μεγαλύτερος από αυτόν στο έδαφος αποδεικνύοντας τον βασικό ρόλο των βιοτικών διεργασιών στην αποικοδόμηση της φαινυλουρίας. Οι τιμές ημιζωής που αναφέρονται για το linuron σε άλλα πειράματα είναι πολύ μεταβλητές καθώς εμφανίζουν μεγάλο εύρος τιμών. Ωστόσο, το pH του εδάφους και η περιεκτικότητα σε άνθρακα αναφέρεται ότι επηρεάζουν τη βιοαποικοδόμηση, ελέγχοντας τη μεταβολική δραστηριότητα των μικροοργανισμών που αποικοδομούν τις φαινυλουρίες (Bending et al., 2003; Rasmussen et al., 2005; Rodríguez-Cruz, 2007).

3.4 Αποτελέσματα αποδόμησης terbuthylazine

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συγκεντρώσεις του terbuthylazine (μg/g) για κάθε εδαφομίγμα τις ημέρες 0-2-10-23-30-60-90-120 μετά από την εφαρμογή του. Στο εδαφομίγμα της αγριαγκινάρας από τις 90 ημέρες έως τη τελευταία ημέρα του πειράματος εξαιτίας αδιευκρίνιστων παρεμβολών στο

χρωματογραφικό σήμα υπήρξε αδυναμία καταγραφής της συγκέντρωσης του terbutylazine.

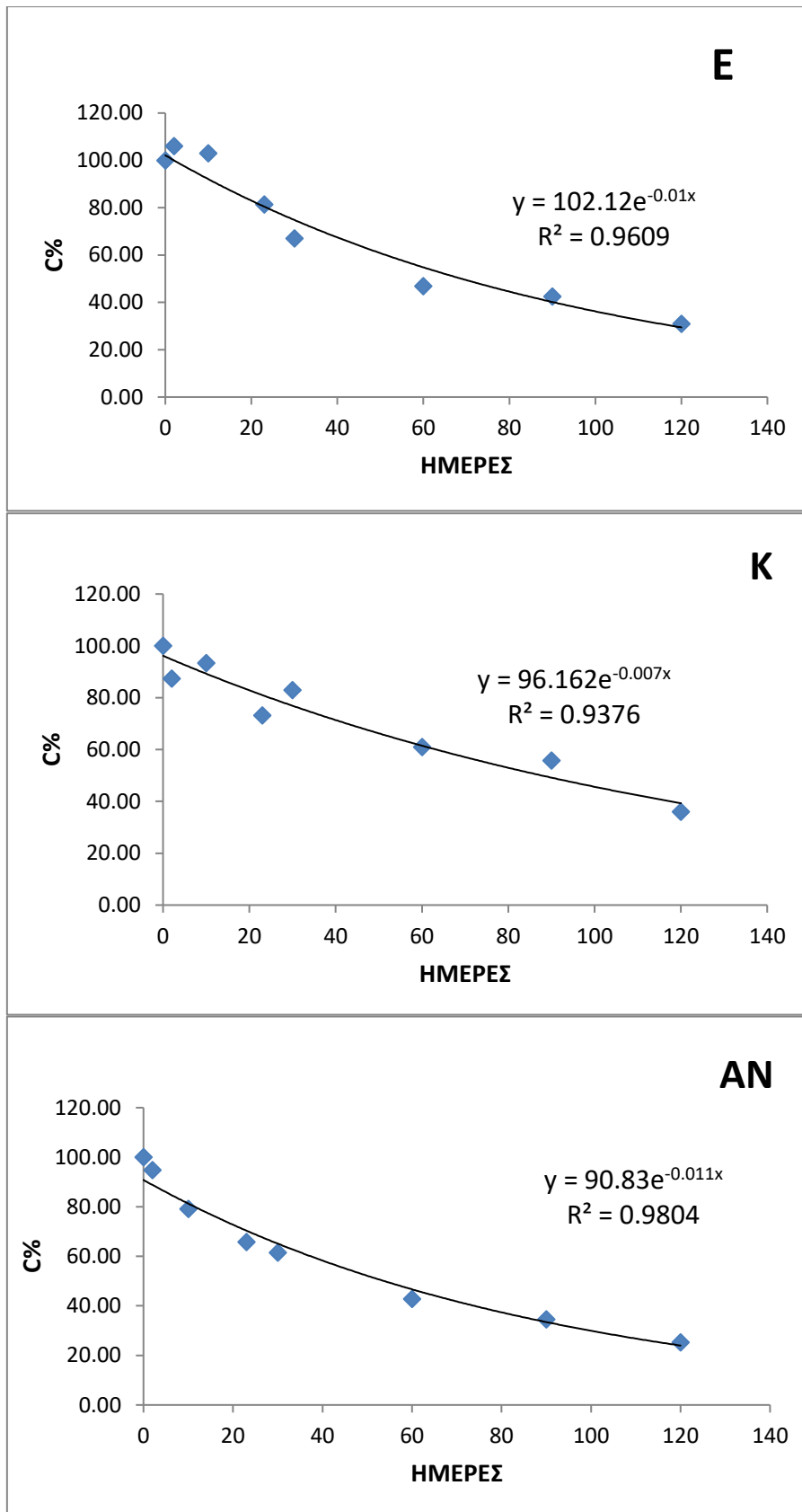
Πίνακας 6. Συγκεντρώσεις terbutylazine (μg/g) [Μέσες τιμές και τυπική απόκλιση n=3] για τα εδαφομίγματα Έδαφος (E) , Έδαφος-Κοπριά (K), Έδαφος-Άνθρακας (AN), Έδαφος-Βαμβάκι (B), Έδαφος-Ζεόλιθος (Z), Έδαφος-Αγριαγκινάρα (ΑΓ).

Ημέρες	E	K	AN	B	Z	ΑΓ
0	3,65±0,25	4,04±0,50	4,38±0,39	3,76±0,23	3,99±0,28	3,70±0,18
2	3,86±0,44	3,53±0,18	4,15±0,22	3,42±0,26	3,61±0,21	2,98±0,31
10	3,76±0,28	3,77±0,54	3,47±0,32	2,87±0,93	4,00±0,35	3,55±0,04
23	2,97±0,38	2,95±0,25	2,88±0,34	2,24±0,32	2,88±0,20	1,91±0,04
30	2,45±0,20	3,35±0,16	2,69±0,66	1,44±0,36	3,31±0,13	2,29±0,30
60	1,71±0,08	2,46±0,12	1,87±0,37	0,54±0,11	3,99±0,75	1,60±0,22
90	1,55±0,26	2,25±0,28	1,51±0,35	0,24±0,06	1,60±0,12	-
120	1,13±0,21	1,45±0,02	1,10±0,14	0,20±0,04	1,16±0,11	-

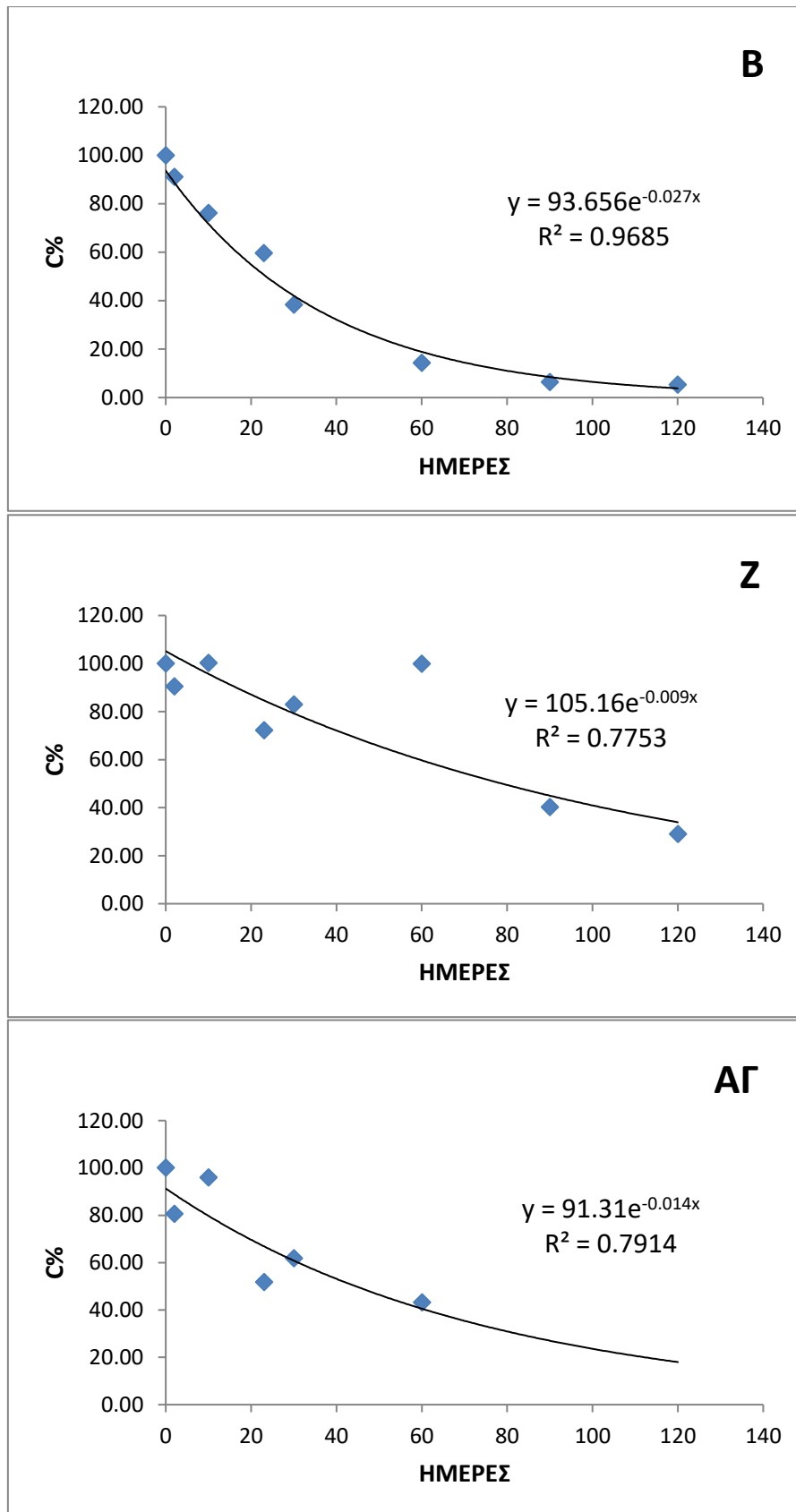
Η αρχική συγκέντρωση (0 ΗΜΕ) του terbutylazine που μετρήθηκε στα διάφορα εδαφομίγματα κυμαίνεται από 3,65 μg/g στο έδαφος έως 4,38 μg/g στο εδαφομίγμα με άνθρακα δείχνοντας παρόμοια εκχυλισιμότητα για όλα τα εδαφομίγματα της μελέτης. Στην εξέλιξη η μείωση των υπολειμμάτων ακολουθεί διαφορετική πορεία για κάθε εδαφομίγμα και σύμφωνα με τον Πίνακα 6 στα εδαφομίγματα εκκοκκισμένου βάμβακος και της πίτας από αγριαγκινάρα εμφανίζονται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του ζιζανιοκτόνου τόσο στις 30 ΗΜΕ όσο και στο τέλος του πειράματος, στις 120 ΗΜΕ.

Στα Γραφήματα 5 και 6 παρουσιάζεται η καμπύλη αποδόμησης του terbutylazine παρουσιάζοντας τα επίπεδα του ως % της αρχικής συγκέντρωσης για τις ημέρες 0-2-10-23-30-60-90-120. Σε κάθε ένα από τα έξι υποστρώματα η αποδόμηση του terbutylazine περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική εξίσωση 1^{ης} τάξης και με έναν εξίσου ικανοποιητικό συντελεστή συσχέτισης, που κυμαίνεται από 0,7753 στην στο εδαφομίγμα με ζεόλιθο έως 0,9804 στο εδαφομίγμα με άνθρακα. Στο έδαφος την

τελευταία ημέρα του πειράματος (ημέρα 120) παρατηρείται συγκέντρωση μεγέθους 30% της αρχικής συγκέντρωσης του terbutylazine, στην κοπριά 36%, στον άνθρακα 25%, στο βαμβάκι 6% και στον ζεόλιθο 29%. Στο εδαφομίγμα της αγριαγκινάρας αν και από τις 90 ημέρες έως τη τελευταία ημέρα του πειράματος υπήρξε αδυναμία καταγραφής της συγκέντρωσης του terbutylazine, παρατηρείται γενική μείωση της συγκέντρωσης του και συγκεκριμένα την 60^η ημέρα καταγράφηκε ποσοστό μεγέθους 43% της αρχικής συγκέντρωσης.

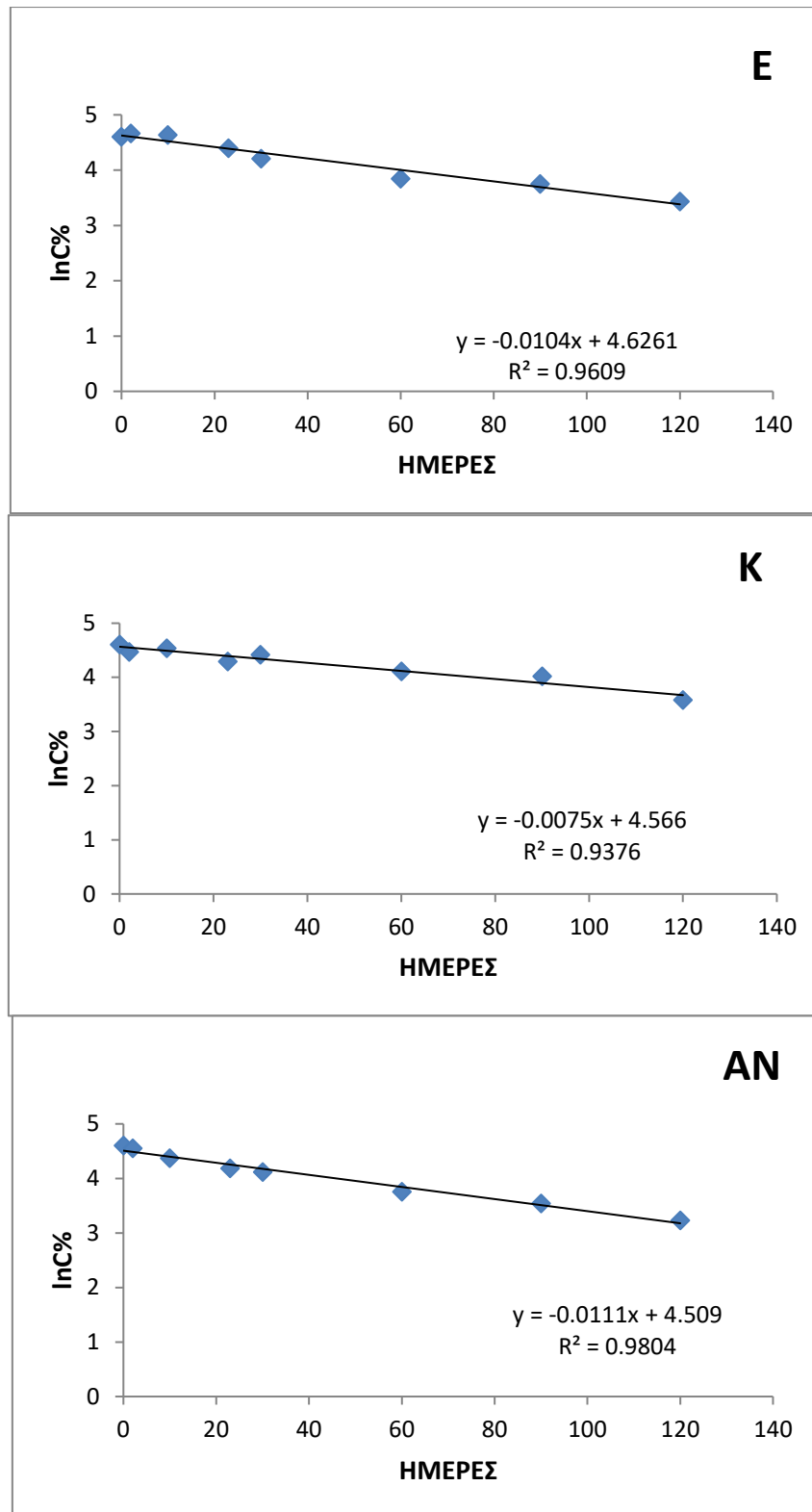


Γράφημα 5. Καμπύλες αποδόμησης terbutylazine σε εδαφομίγματα (% Αρχικής Συγκέντρωση - Ημέρες) για τα εδαφομίγματα Έδαφος (E) , Έδαφος-Κοπριά (K), Έδαφος-Άνθρακας (AN).

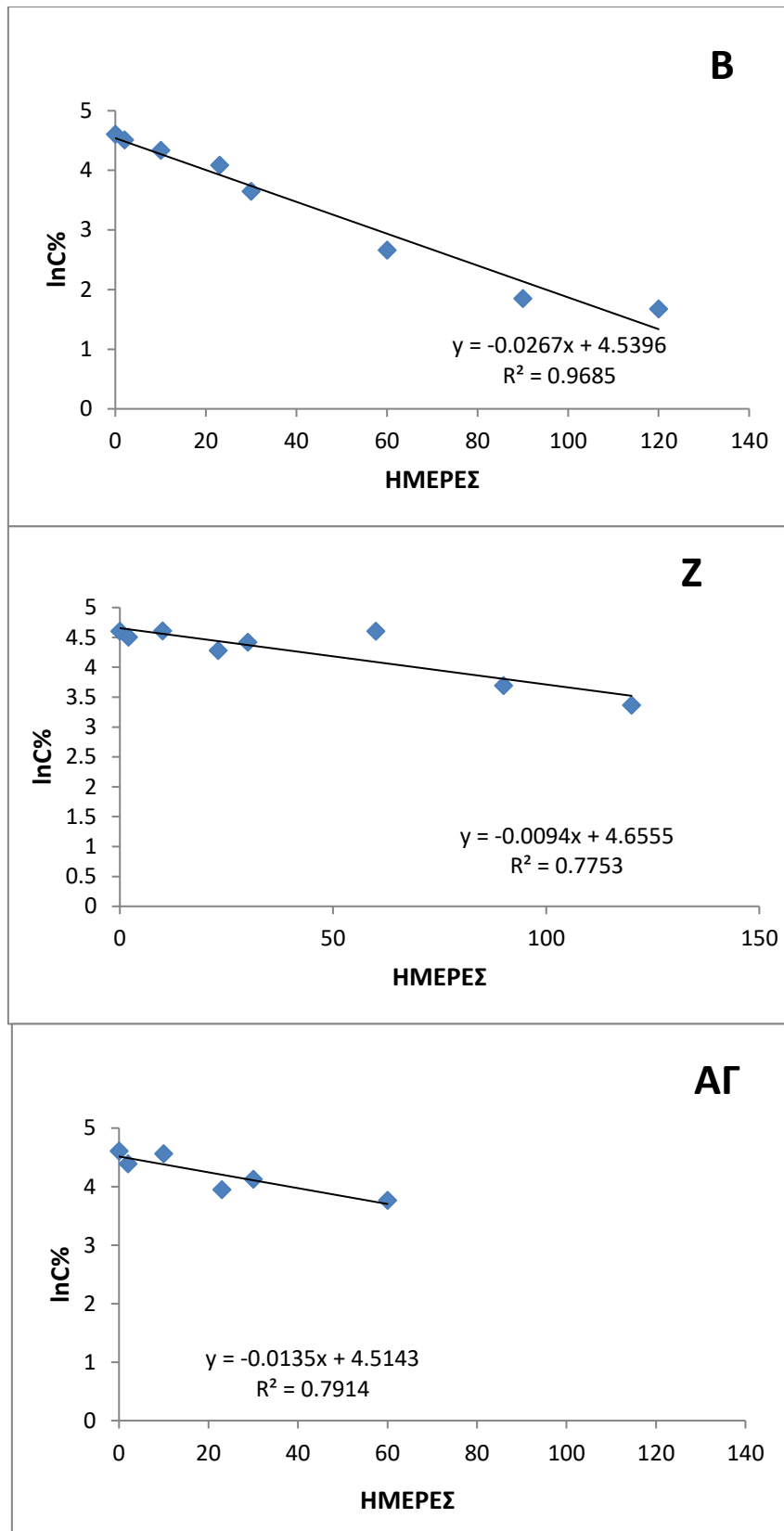


Γράφημα 6. Καμπύλες αποδόμησης terbutylazine σε εδαφομίγματα (% Αρχικής Συγκέντρωσης- Ημέρες) για τα εδαφομίγματα Έδαφος-Βαμβάκι (B), Έδαφος-Ζεόλιθος (Z), Έδαφος-Αγριαγκινάρα (ΑΓ).

Στα Γραφήματα 7 και 8 παρουσιάζεται η ημιλογαριθμική απεικόνιση αποδόμησης του terbutylazine για κάθε εδαφομίγμα για το χρονικό διάστημα 0-2-10-23-30-60-90-120 ΗΜΕ. Σε κάθε ένα από τα 6 υποστρώματα η αποδόμηση του terbutylazine περιγράφεται ικανοποιητικά από κινητική εξίσωση 1ης τάξης και με έναν εξίσου ικανοποιητικό συντελεστή συσχέτισης. Συγκρίνοντας τα δύο γραφήματα, είναι ευδιάκριτο ότι στο εδαφομίγμα με το βαμβάκι παρατηρείται ο υψηλότερος ρυθμός αποδόμησης του terbutylazine σε σχέση με τα υπόλοιπα εδαφομίγματα. Αυτό πιθανώς να οφείλεται στη μορφή αυτών των υπολειμμάτων (λεπτόκοκκη) αλλά και στα χαρακτηριστικά τους. Στην περίπτωση αυτή, θα μπορούσε να θεωρηθεί, ότι τα υπολείμματα του βαμβακιού εμπλουτίζουν περισσότερο το εδαφικό υδατικό διάλυμα με οργανική ουσία και κατά αυτόν τον τρόπο προκύπτει αύξηση του συνολικού μικροβιακού πληθυσμού που έχει ως αποτέλεσμα την ενισχυμένη βιοαποικοδόμηση του terbutylazine σε σχέση με τα άλλα εδαφομίγματα. Όπως αναφέρουν και οι Karanasios et al. (2010) σε βιομίγματα πλήρωσης βιοκλινών που περιείχαν κομπόστα βαμβακόπιτας το terbutylazine αποδομήθηκε ταχύτητα, με χρόνο ημιζωής 10 φορές μικρότερο σε σχέση άλλα βιομίγματα.



Γράφημα 7. Ημιλογαριθμική απεικόνιση αποδόμησης terbutylazine (lnC% - Ημέρες) για τα εδαφομίγματα Έδαφος (E), Έδαφος-Κοπριά (K), Έδαφος-Άνθρακας (AN).



Γράφημα 8. Ημιλογαριθμική απεικόνιση αποδόμησης terbutylazine (lnC%-Ημέρες) για τα εδαφομίγματα Έδαφος-Βαμβάκι (B), Έδαφος-Ζεόλιθος (Z), Έδαφος-Αγριαγκινάρα (ΑΓ).

Στους Πίνακες 7 και 8 παρουσιάζονται οι χρόνοι ημιζωής του terbutylazine στο κάθε εδαφομίγμα. Η πορεία μείωσης των υπολειμμάτων του terbutylazine στις περιπτώσεις των εδαφομιγμάτων έδαφος-άνθρακας, έδαφος-κοπριά και έδαφος-ζεόλιθος σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πειράματος παρατηρείται ότι είναι βραδεία και σε κάποιες περιπτώσεις το ποσοστό επί της αρχικής ποσότητας που αποδομήθηκε ήταν μικρότερο από το αντίστοιχο για το έδαφος.

Πίνακας 7. Ρυθμοί αποδόμησης (κλίση) και χρόνοι ημιζωής terbutylazine στα εδαφομίγματα (Έδαφος, Έδαφος-Κοπριά, Έδαφος-Άνθρακας) της μελέτης.

	Ε	Κ	ΑΝ
ΚΛΙΣΗ	0,0104±0,0015	0,0074±0,0009	0,0112±0,0010
T_{1/2}	67,4±10,3	94,2±11,7	62,4±5,7

Πίνακας 8. Ρυθμοί αποδόμησης (κλίση) και χρόνοι ημιζωής terbutylazine στα εδαφομίγματα (Έδαφος-Βαμβάκι, Έδαφος-Ζεόλιθος, Έδαφος-Αγριαγκινάρα) της μελέτης.

	Β	Ζ	ΑΓ
ΚΛΙΣΗ	0,0267±0,0012	0,0095±0,0002	0.0136±0.0030
T_{1/2}	26,0±1,1	73,2±1,2	52,5±10,6

Σύμφωνα με τους Πίνακες 7 και 8 ο μικρότερος χρόνος ημιζωής παρατηρήθηκε στο εδαφομίγμα με το βαμβάκι με τιμή t_{1/2} 26,0±1,1 ημέρες και ακολουθεί το εδαφομίγμα με την αγριαγκινάρα (52,5±10,6). Σε αυτά τα δύο εδαφομίγματα ο χρόνος ημιζωής του terbutylazine ήταν χαμηλότερος σε σχέση με το έδαφος, δείχνοντας ότι η προσθήκη αυτών των οργανικών υλικών συνεισφέρει στην επιτάχυνση της αποδόμησης του terbutylazine, ιδιαίτερα όταν το υλικό είναι τα υπολείμματα εκκοκκισμού του βαμβακιού. Στο εδαφομίγμα με τον άνθρακα παρατηρήθηκε παρόμοιος χρόνος ημιζωής με το έδαφος, ενώ υψηλότεροι χρόνοι ημιζωής παρατηρήθηκαν στα εδαφομίγματα με ζεόλιθο και κοπριά. Στο εδαφομίγμα με την κοπριά παρατηρήθηκε ο υψηλότερος χρόνος ημιζωής, σχεδόν 50% μεγαλύτερος από αυτόν στο έδαφος και περίπου τριπλάσιος-τετραπλάσιος από αυτό στο εδαφομίγμα με το βαμβάκι. Πιο συγκεκριμένα ο χρόνος ημιζωής για το βαμβάκι είναι 26,0±1,1, για την αγριαγκινάρα 52,5±10,6, για τον άνθρακα 62,4±5,7, για το έδαφος 67,4±10,3, για τον ζεόλιθο 73,2±1,2 και για την κοπριά 94,2±11,7 ημέρες. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι εκτός του ποσοστού της οργανικής ουσίας σημαντικό ρόλο στην αποδόμηση έχουν και άλλοι παράγοντες που σχετίζονται και με άλλα χαρακτηριστικά των πρόσθετων οργανικών υλικών. Ως τέτοια χαρακτηριστικά θα

μπορούσαν να αναφερθούν το είδος και ο αρχικός πληθυσμός του μικροβιακού φορτίου, η υδατοδιαλυτότητα της οργανικής ουσίας κάθε υλικού, όπως και το δυναμικό προσρόφησης κάθε υλικού.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από την ανάλυση παραλλακτικότητας οι χρόνοι ημιζωής του terbutylazine στα εδαφομίγματα (μεταχειρίσεις) της μελέτης παρουσιάζονται στη παρακάτω Εικόνα 14. Πιο αναλυτικά σύμφωνα με τα αποτελέσματα που αναγράφονται στον πίνακα Post Hoc Tests, παρατηρείται στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ του χρόνου ημιζωής του terbutylazine στο εδαφομίγμα με το βαμβάκι σε σχέση με αυτούς σε όλα τα άλλα εδαφομίγματα της μελέτης, όπως και με αυτόν στο έδαφος. Επιπλέον σημαντική στατιστικώς διαφορά παρατηρείται στον χρόνο ημιζωής του terbutylazine στο εδαφομίγμα με την κοπριά σε σχέση με αυτόν του χρόνου ημιζωής του terbutylazine στο έδαφος καθώς και με αυτόν στα εδαφομίγματα με τον άνθρακα και την αγριαγκινάρα.

ANOVA

:1:6: unexpected symbol 1: T1/2 Terbutylazine ^

ANOVA

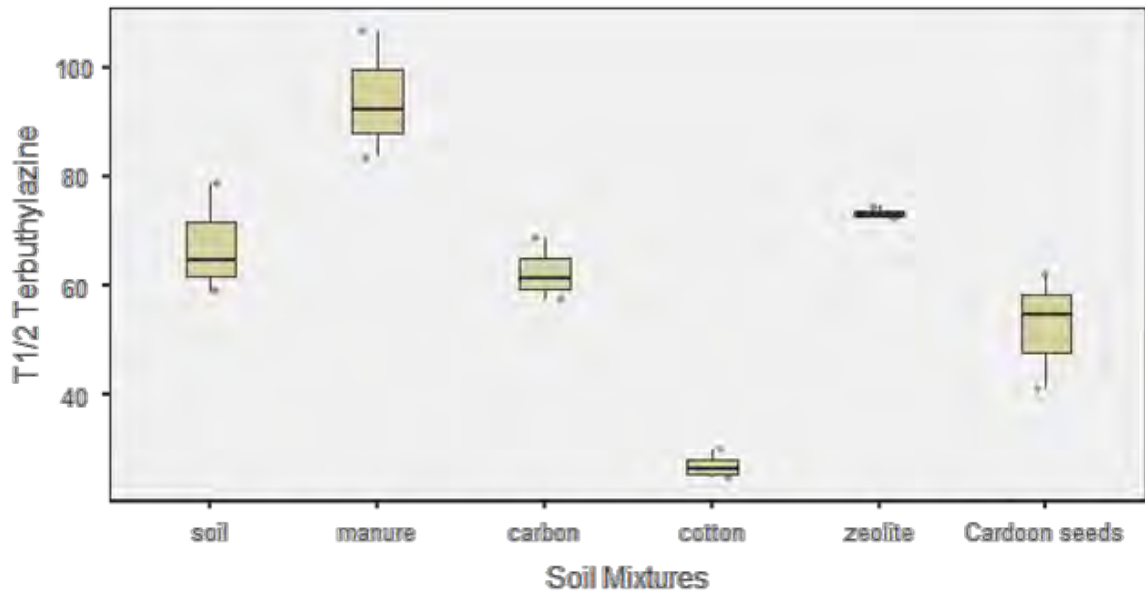
	Sum of Squares	df	Mean Square	F	p
Soil Mixtures	7502	5	1500.4	22.8	< .001
Residuals	790	12	65.9		

Post Hoc Tests

Post Hoc Comparisons - Soil Mixtures

Comparison							
Soil Mixtures	Soil Mixtures	Mean Difference	SE	df	t	Ptukey	
soil	- manure	-26.75	6.63	12.0	-4.037	0.016	
	- carbon	5.01	6.63	12.0	0.757	0.970	
	- cotton	40.40	6.63	12.0	6.096	< .001	
	- zeolite	-5.80	6.63	12.0	-0.876	0.945	
	- Cardoon seeds	14.93	6.63	12.0	2.253	0.283	
manure	- carbon	31.77	6.63	12.0	4.794	0.005	
	- cotton	67.15	6.63	12.0	10.133	< .001	
	- zeolite	20.95	6.63	12.0	3.161	0.069	
	- Cardoon seeds	41.68	6.63	12.0	6.290	< .001	
carbon	- cotton	35.38	6.63	12.0	5.339	0.002	
	- zeolite	-10.82	6.63	12.0	-1.632	0.595	
	- Cardoon seeds	9.92	6.63	12.0	1.496	0.673	
cotton	- zeolite	-46.20	6.63	12.0	-6.972	< .001	
	- Cardoon seeds	-25.47	6.63	12.0	-3.843	0.022	
zeolite	- Cardoon seeds	20.73	6.63	12.0	3.129	0.073	

Εικόνα 14. Ανάλυση παραλλακτικότητας μεταξύ των εδαφομιγμάτων (μεταχειρίσεων) στον χρόνο ημιζωής του terbutylazine.



Θηκόγραμμα 2. Βoxplot της ανάλυσης παραλλακτικότητας των εδαφομιγμάτων (μεταχειρίσεων) στον χρόνο ημιζώης του terbutylazine.

Παρόμοια αποτελέσματα ως προς την αύξηση του χρόνου ημιζώης του terbutylazine σε μερικές περιπτώσεις σε εδάφη με προσθήκη οργανικών υλικών έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες. Συγκεκριμένα, οι Grenni et al (2012) μελετώντας την αποδόμηση του terbutylazine παρατήρησαν ότι, η προσθήκη οργανικού υλικού (παραπροϊόντων ξυλείας από πεύκο και βελανιδιά) είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του χρόνου ημιζώης στα εδαφομίγματα αυτά (161 ημέρες) συγκριτικά με αυτόν στο έδαφος (105 ημέρες), όπως καταγράφηκε και στη παρούσα μελέτη την προσθήκη κοπριάς και άνθρακα. Ο αργός ρυθμός αποδόμησης που βρέθηκε στη μελέτη των Grenni et al (2012) στο έδαφος (αργιλώδης πηλός) αποδόθηκε στα εγγενή χαρακτηριστικά του, όπως η υφή και η ορυκτολογία (π.χ. το κλάσμα του μοντμοριλονίτη), το οποίο κατέστησε το ζιζανιοκτόνο λιγότερο διαθέσιμο τόσο για τις αβιοτικές όσο και για τις βιοτικές διεργασίες αποδόμησης.

Επίσης, μια άλλη παράμετρος, εκτός των άλλων, στην οποία μπορούν να αποδοθούν οι διαφορές που προέκυψαν στους χρόνους ημιζώης του terbutylazine στα διάφορα εδαφομίγματα της μελέτης μας είναι και η μικροβιακή δραστηριότητα του κάθε υποστρώματος, δραστηριότητα, η οποία δεν καταγράφηκε ούτε ποσοτικά ούτε ποσοτικά στη μελέτη μας. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία η προσθήκη στο έδαφος εξωγενούς οργανικής ύλης έχει διαφοροποιημένη επίδραση στην αποδόμηση

των διαφόρων τριαζινών ανάλογα με τις ιδιότητες της οργανικής ύλης που προστίθεται. Συγκεκριμένα, σε εργασία των Delgado-Moreno and Peña (2009) για τη μελέτη της απορρύπανσης εδαφών από διάφορες τριαζίνες, μεταξύ των οποίων και το terbutylazine, χρησιμοποιήθηκαν ως πρόσθετα στο έδαφος πίτα ελαιοπυρήνα, κομποστοποιημένη πίτα ελαιοπυρήνα και βερμικόμποστ από πίτα ελαιοπυρήνα και καταγράφηκε ως αποτέλεσμα η διαφοροποιημένη επίδραση τους στο ρυθμό αποδόμησης των διαφόρων τριαζινών. Σύμφωνα με τους ερευνητές τα αποτελέσματα του πειράματος έδειξαν ότι η προσθήκη βερμικόμποστ από πίτα ελαιοπυρήνα και κόμποστ από πίτα ελαιοπυρήνα στο έδαφος προκάλεσε ταχύτερη μείωση της συγκέντρωσης ζιζανιοκτόνων κατά την πρώτη εβδομάδα επώασης, μείωση που αποδόθηκε στη διέγερση μικροοργανισμών που αύξησαν την αποδόμηση τριαζινών. Αντίθετα, η χρήση της πίτας ελαιοπυρήνα διέγειρε αφ' ενός τον γενικό μικροβιακό πληθυσμό και τη μικροβιακή δραστηριότητα χωρίς όμως να προκαλέσει την ταυτόχρονη αύξηση στην αποικοδόμηση ζιζανιοκτόνων, υποδηλώνοντας ότι η διέγερση δεν αφορούσε στις ειδικές ομάδες μικροβιακών πληθυσμών που είναι υπεύθυνες για την αποικοδόμηση των τριαζινών.

Οι αναλογίες των πρόσθετων παραπροϊόντων στο έδαφος είναι ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει το ποσοστό αποδόμησης των ουσιών στα διάφορα υποστρώματα. Σε εργασία των Kravvariti et al. (2010) η ανάμιξη εδάφους και κομπόστας από υπολείμματα βαμβακοκαλλιέργειας σε αναλογία 50/50 v/v είχε οδηγήσει σε σημαντική μείωση της ικανότητας αποδόμησης του terbutylazine σε σχέση με αυτή του εδάφους. Προσθέτοντας περισσότερη ποσότητα κομπόστας αυξήθηκε η προσρόφηση και, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η αύξηση της προσρόφησης μείωσε τη διαθεσιμότητα του terbutylazine στο εδαφικό διάλυμα για μικροβιακή αποσύνθεση και ως εκ τούτου αυξάνει το χρόνο παραμονής του στο υπόστρωμα.

Επιπλέον, μελέτες έχουν δείξει ότι ο χρόνος ημιζωής μιας ουσίας διαφέρει ανάλογα με το αν έχει πραγματοποιηθεί στο πεδίο ή στο εργαστήριο καθώς περιορίζεται από την αύξηση της προσρόφησης φυτοφαρμάκων. Σε πείραμα που πραγματοποίησαν οι López-Piñeiro (2011) μετά από την προσθήκη αποβλήτων από ελαιοτριβείο σε έδαφος παρατήρησαν ότι ο χρόνος ημιζωής του terbutylazine ήταν σημαντικά μικρότερος στα εδάφη στο πεδίο απ' ότι στα εργαστηριακά εδάφη τροποποιημένα με απόβλητα, τα οποία έχουν υψηλότερη περιεκτικότητα οργανικής

ύλης και συντελεστές απορρόφησης. Τα συμπεράσματα αυτά συνάδουν με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές ότι η αποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων σε τροποποιημένα εδάφη περιορίζεται από την αύξηση της προσρόφησης φυτοφαρμάκων, η οποία ειδικότερα μπορεί να μειώσει τη διαθεσιμότητα του terbutylazine στο διάλυμα εδάφους για μικροβιακή αποσύνθεση (Delgado-Moreno και Peña, 2009) ή/και ότι η οργανική τροποποίηση μπορεί να έχει τοξική επίδραση στον μικροβιακό πληθυσμό του εδάφους (Albarrán et al., 2003). Βέβαια, άλλες δημοσιεύσεις έχουν περιγράψει μια θετική επίδραση των οργανικών τροποποιήσεων στην αποδόμηση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος την οποία εξηγούν με βάση την ενίσχυση της μικροβιακής δραστηριότητάς τους (Gatenga, 2003).

3.5 Συμπεράσματα

Στο πείραμα καταγράφηκαν τα δεδομένα ως προς το ρυθμό αποδόμησης του terbuthylazine και του linuron σε διαφορετικά εδαφικά μίγματα, που προέκυψαν από την ενσωμάτωση στο έδαφος, σε ποσοστό 10% β/β, οργανικών υλικών, όπως ορυκτό λιγνίτη (άνθρακα), κοπριά, υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος, υπολείμματα από την έκθλιψη σπόρων αγριαγκινάρας καθώς και ζεόλιθου. Από την παρουσίαση των αποτελεσμάτων και τη συζήτηση προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Στα εδαφομίγματα με προσθήκη κοπριάς παρατηρήθηκαν οι υψηλότεροι χρόνοι ημιζωής και για τα δύο ζιζανιοκτόνα σχεδόν κατά 50% αυξημένοι σε σχέση με αυτούς που καταγράφηκαν στο έδαφος δείχνοντας χαμηλούς ρυθμούς αποδόμησης και μεγαλύτερη εμμονή των ζιζανιοκτόνων στα εδαφομίγματα αυτά. Στην περίπτωση του terbuthylazine καταγράφηκε στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ του χρόνου ημιζωής του terbuthylazine στο εδαφομίγμα με την κοπριά και αυτού στο έδαφος, ενώ δεν καταγράφηκε παρομοίως στατιστικώς σημαντική διαφορά για το linuron μεταξύ εδάφους και εδαφομίγματος με υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος.
- Γενικά στην περίπτωση του terbuthylazine στα εδαφομίγματα με προσθήκη κοπριάς καταγράφηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές μεταξύ του χρόνου ημιζωής του terbuthylazine σε αυτό σε σχέση με όλα τα άλλα εδαφομίγματα εκτός αυτού με τον ζεόλιθο, ενώ στην περίπτωση του linuron μόνο με αυτόν στο εδαφομίγμα με τα υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος.
- Η προσθήκη ζεολίθου στο έδαφος δεν διαφοροποίησε ιδιαίτερα τους ρυθμούς αποδόμησης του terbuthylazine σε σχέση με το έδαφος, ενώ στην περίπτωση του linuron καταγράφηκε μικρότερος ρυθμός μείωσης σε σχέση με αυτόν στο έδαφος. Στα εδαφομίγματα αυτά οι χρόνοι ημιζωής των δύο ζιζανιοκτόνων ήταν ελαφρά υψηλότεροι από αυτούς στο έδαφος.
- Ο χρόνος ημιζωής των δύο ζιζανιοκτόνων στο εδαφομίγμα με άνθρακα κυμάνθηκε περίπου στις ίδιες τιμές με αυτές στο έδαφος. Θεωρείται ότι παρά την προσθήκη υψηλής οργανικής ουσίας, το υλικό (άνθρακας) που χρησιμοποιήθηκε δεν ενίσχυσε τη μικροβιακή κοινότητα σε τέτοιο βαθμό που

να προκαλέσει ενισχυμένη βιοαποικοδόμηση των ζιζανιοκτόνων ή/και, ταυτόχρονα, δέσμευσε ισχυρά τόσο το terbutylazine όσο και το linuron λόγω προσρόφησης τους με αποτέλεσμα τη μικρή βιοδιαθεσιμότητά τους στο εδαφικό διάλυμα.

- Η προσθήκη στο έδαφος υπολειμμάτων εκκοκκισμένου βάμβακος (και για τα δύο ζιζανιοκτόνα) και πίτας αγριαγκινάρας (στην περίπτωση του terbutylazine) απέφερε ως αποτέλεσμα μείωση του χρόνου ημιζωής των ζιζανιοκτόνων, ιδιαίτερα αξιοσημείωτης στην περίπτωση του εδαφομίγματος των υπολειμμάτων βάμβακος. Στην περίπτωση του terbutylazine καταγράφηκε στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ του χρόνου ημιζωής του terbutylazine στο εδαφομίγμα με τα υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος και αυτού στο έδαφος, ενώ δεν καταγράφηκε παρομοίως στατιστικώς σημαντική διαφορά για το linuron μεταξύ εδάφους και εδαφομίγματος με υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος.
- Στην περίπτωση του terbutylazine καταγράφηκε στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ του χρόνου ημιζωής του terbutylazine στο εδαφομίγμα με τα υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος και του χρόνου ημιζωής σε όλα τα άλλα εδαφομίγματα της μελέτης,
- Οι ρυθμοί αποδόμησης των δύο ζιζανιοκτόνων στα εδαφομίγματα της μελέτης ακολουθούν την ίδια αύξουσα σειρά με υψηλότερους ρυθμούς να παρατηρούνται στο υπόστρωμα με τα υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος. Συγκεκριμένα ο ρυθμός αποδόμησης και των δύο ζιζανιοκτόνων ακολουθεί την εξής αύξουσα σειρά: εδαφομίγμα με κοπριά < εδαφομίγμα με ζεόλιθο < εδαφομίγμα με άνθρακα ≤ έδαφος < εδαφομίγμα με υπολείμματα σπόρων αγριαγκινάρας < εδαφομίγμα με υπολείμματα εκκοκκισμένου βάμβακος.
- Τα % ποσοστά στο τέλος του πειράματος στις 90 HME για το linuron κυμάνθηκαν από 16% στο βαμβάκι έως 43% στη κοπριά.
- Τα % ποσοστά στο τέλος του πειράματος στις 120 HME για το terbutylazine κυμάνθηκαν από 6% στο βαμβάκι έως 36% στη κοπριά.

Όπως τονίστηκε στις ενότητες 3,3 και 3,4, υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις που μπορούν να δικαιολογήσουν τα παραπάνω αποτελέσματα καθώς το ποσοστό της αποδόμησης ενός ζιζανιοκτόνου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως: από το μικροβιακό φορτίο του εδαφομίγματος, το ποσοστό προσρόφησης της ουσίας από τα εδαφομίγματα, τον τύπο του εδάφους καθώς και από τον τόπο διεξαγωγής του πειράματος όπου επηρεάζει έμμεσα την αποδόμηση των ουσιών μέσω της προσρόφησης και από την αναλογία των υπολειμμάτων στο έδαφος.

Το εύρος των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των υποστρωμάτων εξηγεί τις σημαντικές διαφοροποιήσεις της αποδομητικής ικανότητας των διαφορετικών εδαφομιγμάτων καθώς τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των εδαφομιγμάτων διαμορφώνονται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά των υλικών από τα οποία προέκυψαν. Σε πρακτικό επίπεδο, η εφαρμογή των οργανικών υλικών μπορεί να επιφέρει ισχυρότερη προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων και σε ορισμένες περιπτώσεις εντονότερη αποδόμηση τους, μειώνοντας τη μετακίνηση τους στο έδαφος και κατά συνέπεια τον κίνδυνο έκπλυσης των ουσιών και ρύπανσης του περιβάλλοντος. Επιπλέον, τα υλικά που αξιολογήθηκαν αποτελούν μια οικονομική λύση και δεν χρειάζονται ιδιαίτερη επεξεργασία πριν την εφαρμογή. Η χρήση τους ως εδαφοβελτιωτικά προσδίδει μια προστιθέμενη αξία στα υλικά αυτά.

Η συγκεκριμένη έρευνα δύναται να συνεχιστεί και να εμπλουτιστεί με περισσότερα αποτελέσματα. Παρακάτω αναφέρονται ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα: όπως η μελέτη της έντασης της μικροβιακής αποδόμησης μετρώντας ή εκτιμώντας τη μικροβιακή βιομάζα κάθε μίγματος και αξιολογώντας παράλληλα την αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου σε αποστειρωμένα εδαφομίγματα, η μελέτη περιπτώσεων με διαφορετικές αναλογίες ενσωμάτωσης οργανικών υλικών και τέλος η μελέτη περισσότερων ζιζανιοκτόνων ή και άλλων φυτοπροστατευτικών ουσιών που χρησιμοποιούνται σε καλλιέργειες στις οποίες συχνά ενσωματώνονται οργανικά υπολείμματα. Επίσης παράλληλα θα πρέπει να εκτιμάται και η φυτοτοξικότητα στις καλλιέργειες, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις όπου παρατηρείται μεγάλη εμμονή των φυτοπροστατευτικών ουσιών.

4. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

4.1 Ξένη Βιβλιογραφία

Adams, C.D., and Thurman, E.M. (1991). Formation and transport of deethylatrazine in the soil and vadose zone. *Journal of Environmental Quality* 20, 540-547.

Albarrán, A., Celis, R., Hermosín, M.C., López-Piñeiro, A., Ortega-Calvo, J.J. and Cornejo, J. (2003). Effects of solid-olive mill waste addition to soil on sorption, degradation and leaching of the herbicide simazine. *Soil Use Manage* 19,150-156.

Alexander, M. (1981). Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science .American Association for the Advancement of Science* 211, 132-138.

Arienzo, M., Crisanto, T., Sanchez- Camazano, M. and Sanchez- Martin, M.J. (1994). Effect of soil characteristics on adsorption and mobility of(14C)-diazinon. *Journal of Environmental Quality* 21, 359-367.

Barriuso, E.; Houot, S. and Serra-Wittling, C. (1997). Influence of compost addition to soil on the behaviour of herbicides. *Pest Management Science* 49, 65–75.

Beck, A.J. and Jones, K.C. (1996). The effect of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere* 32, 2345-2358.

Benachour, N. and Séralini, G.E. (2009). Glyphosate Formulations Induce Apoptosis and Necrosis in Human Umbilical, Embryonic, and Placental Cells. *Chemical Research in Toxicology* 22(1), 97-105.

Bending, G.D., Lincoln, S.D., Sørensen, S.R., Morgan, A.W., Aamand, J. and Walker A. (2003).In-field spatial variability in the degradation of the phenyl-urea herbicide isoproturon is the result of interactions between degradative *Sphingomonas* spp. and soil pH. *Applied and Environmental Microbiology* 69, 827-834.

- Berglöf, T., Koskinen, W., Brücher, J. and Kylin, H. (2000). Linuron Sorption–Desorption in Field-Moist Soils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48(8), 3718-3721.
- Beulke, S. and Brown, C.D. (2006). Impact of correlation between pesticide parameters on estimates of environmental exposure. *Pest Management Science* 62, 603–606.
- Blasioli, S., Braschi, I. and Gessa, C.E., (2011). The Fate of Herbicides in Soil. *Herbicides and Environment*. London:InTech. pp. 175-194.
- Boesten, J.J.T.I. and van der Linden, A.M.A. (1991). Modeling the Influence of Sorption and Transformation on Pesticide Leaching and Persistence. *Journal of Environmental Quality* 20, 425-435.
- Boivin, A., Cherrier, R., and Schiavon M. (2005). A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere* 61, 668-676.
- Boulding, J.R. and Ginn, J.S. (2004). Practical handbook of soil, vadose zone, and ground-water contamination assessment, prevention, and remediation. (Eds.) *CRC Press*, Florida.
- Briceño, G., Palma, G. and Durán, N. (2007). Influence of organic amendment on the biodegradation and movement of pesticides. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 37, 233-271.
- Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., and Cornejo J. (2008). Terbutylazine persistence in an organic amended soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 43, 713-716.
- Cabrera, A., Cox, L., Velarde, P., Koskinen, W. C., and Cornejo, J. (2007). Fate of diuron and terbutylazine in soils amended with two-phase olive oil mill waste. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55, 4828-4834.
- Calvet, R. (1989). Adsorption of organic chemicals in soils. *Environmental Health Perspectives* 83, 145- 177.

Clausen, L., and Fabricius, I. (2002). Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D and bentazone adsorption onto iron oxides. *Journal of Environmental Quality* 30 (3), 858-869.

Coquet, Y. (2002). Variation of pesticides sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest Management Science* 58 (1), 69-78.

Das, N. and Chandran, P. (2011). Microbial degradation of petroleum hydrocarbon contaminants: an overview. *Biotechnology Research International*. School of Biosciences and Technology, VIT University, Vellore, Tamil Nadu 632014, India.

Delgado-Moreno, L. and Peña, A. (2009) Compost and vermicompost of olive cake to bioremediate triazines-contaminated soil. *The Science of the Total Environment* 407 (5), 1489–1495.

Delle Site, A. (2001). Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30 (1), 187-439.

Dittmar, P. and Boyd N.S. (2015). *Weed Management in Parsley and Cilantro*. University of Florida. Horticultural Sciences Department, Gainesville.

Egobueze, F.E., Ayotamuno, J.M. and Iwegbue, C.M.A. et al. (2019). Effects of organic amendment on some soil physicochemical characteristics and vegetative properties of *Zea mays* in wetland soils of the Niger Delta impacted with crude oil. *International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture* 8, 423–435.

Ekundayo, E.O, Emede, T.O and Osayande, D.I (2001). Effects of crude oil spillage on growth and yield of *Zea mays* (*Zea mays* L.) in soils of midwestern Nigeria. *Plant Foods for Human Nutrition* 56(4), 313–324.

EPA (2010). Linuron Final Work Plan Registration Review December 2010 (EPA-HQ-OPP-2010-0228), Washington, DC.

Etuk, E.A., Ogboi, K.C. and Nwadinigwe, C.A. (2013) Bioremediation of hydrocarbon polluted soil in the lowland forest ecosystem in the Niger Delta through enhanced natural attenuation process (ENAP). *International Journal of Applied Science and Technology* 3(8), 128–137.

Fantke, P., Friedrich, R. and Jolliet, O. (2012). Health impact and damage cost assessment of pesticides in Europe. *Environment. International* 49, 9-17.

FAOSTAT (2013). Food and Agriculture Organization of the United Nations. *FAO Statistical Yearbook 2013*. Rome.

Fenoll, J., Garrido, I., Hellín, P., Flores, P., Vela, N. and Navarro S. (2014). Use of different organic wastes in reducing the potential leaching of propanil, isoxaben, cadusafos and pencycuron through the soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B* 49(8), 601-608.

Gagne, J.P., Gouteux, B., Djibril, Y. and Brindle, J. (2011). Sorption of Pesticides on Natural Geosorbents. *In Pesticides - Formulations, Effects, Fate*. IntechOpen, pp. 787-802.

Gatenga, Z.M. (2003). Enhanced mineralization of atrazine in compost-amended soil in laboratory studies. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 71,933–941.

Gavrilescu, M., (2005). Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation. *Engineering in Life Sciences* 5, 497-526.

Gill, H.K. & Garg, H. (2014). Pesticides: Environmental impacts and management strategies. *Pesticides Toxic Aspects*. IntechOpen 188-230.

Golovlela, A., Aharonson, N., Greenhalgh, R., Sethunathan, N. and Vonk, J.W. (1990). The role and limitations of microorganisms in the conversion of xenobiotics. *Pure and Applied Chemistry* 62, 351-364.

Goss, M.J., Tubeileh, A. and Goorahoo D. (2013). A review of the use of organic amendments and the risk to human health. *Advances in Agronomy* 120, 275-379.

Grenni, P., Barra-Caracciolo, A., Rodríguez-Cruz, M.S. and Sánchez-Martín, M.J. (2009). Changes in the microbial activity in a soil amended with oak and pine residues and treated with linuron herbicide, *Applied Soil Ecology* 41, 2-7.

Grenni, P., Rodríguez-Cruz, M.S. and Herrero-Hernández, E. Marín-Benito, J.M., Sánchez-Martín M.J. and Barra-Caracciolo A. (2012). Effects of Wood Amendments on the Degradation of Terbutylazine and on Soil Microbial Community Activity in a Clay Loam Soil. *Water, Air and Soil Pollution* 223, 5401–5412.

Gustafson, D. (1989). Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry* 8(4), 339-357.

Guzella, L., Rullo, S., Pozzoni, F., and Giuliano, G. (2003). Studies on mobility and degradation pathways of terbutylazine using lysimeters on a field scale. *Journal of Environmental Quality* 32, 1089-1098.

Heiz, G. R., Zepp, R. G., and Crosby, D. G., (1994). *Photocatalytic Treatment of Waters. Aquatic and Surface Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton.

Holliger, C., Gaspard, S., Glod, G., Heijman, C., Schumacher, W., Schwarzenbach, R.P. and Vazquez, F. (1997). Contaminated environments in the subsurface and bioremediation: organic contaminants. *FEMS Microbiol Reviews* 20(3–4), 517–523.

Hussain, S., Arshad, M., Springael, D., Sørensen, S., Bending, G., Devers-Lamrani, M., Maqbool, Z. and Martin-Laurent, F. (2015). Abiotic and Biotic Processes Governing the Fate of Phenylurea Herbicides in Soils: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45(18), 1947-1998.

Iwegbue, C.M.A., Iteku-Atata, E.C., Odali, E.W., Egobueze, F.E., Tesi, G.O., Nwajei, G.E. and Martincigh, B.S. (2019). Distribution, sources, and health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in household dusts from rural, semi-urban and urban areas in the Niger Delta, Nigeria. *Exposure and Health* 11(3), 209–225.

- Johnson, A. C., Worrall, F., White, C., Walker, A., Besien, T. J. and Williams, R. J. (1997). The potential of incorporated organic matter to reduce pesticide leaching. *Toxicological & Environmental Chemistry* 58, 47-61.
- Jurado, A.S., Fernandes, M.A.S., Videira, R.A., Peixoto, F.P. and Vicente, J.A.F. (2011). Herbicides: the face and the reverse of the coin. An in vitro approach to the toxicity of herbicides in non-target organisms. In: Kortekamp, A.E. (Ed.). *Herbicides and Environment*. IntechOpen 3–44.
- Kah, M. and Brown, C.D. (2006). Adsorption of Ionisable Pesticides in Soils. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 188, 149-217.
- Karanasios, E., Tsiropoulos, N., Karpouzas, D. and Ehaliotis, C. (2010). Degradation and Adsorption of Pesticides in Compost-Based Biomixtures as Potential Substrates for Biobeds in Southern Europe. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 58(16), 9147-9156.
- Kearny, P.C. and Karns, J.S. (1987). Microbial metabolism. In: *Fate of Pesticides in the Environment*, Biggar J.W., Seiber J.N. (Eds). University of California, publication 3320, pp 93–101.
- Kookana, R.S., Baskaran, S., and Naidu, R. (1998). Pesticide fate and behaviour in Australian soils in relation to contamination and management of soil and water: a review. *Australian Journal of Soil Research* 36, 715-64.
- Korder, W., Wahle, U., Knoche, H. and Hund, K. (1995). Degradation capacities of chlorotoluron and simazine in subsoil horizons, *The Science of the Total Environment* 171, 43-50.
- Kozak, J., Weber, J.B. and Sheets, T.J. (1983). Adsorption of prometryn and metolachlor by selected soil organic matter fractions. *Soil Science* 136, 94-101.
- Kravvariti, K., Tsiropoulos, N.G. and Karpouzas, D.G. (2010). Degradation and adsorption of terbuthylazine and chlorpyrifos in biobed biomixtures from composted cotton crop residues. *Pest Management Science* 66, 1122-1128.

- Liu, Y., Xu, Z., Wu, X., Gui, W. and Zhu, G. (2010). Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *Journal of Hazardous Materials* 178(1-3), 462-468.
- López-Piñeiro, A., Cabrera, D., Albarrán, Á. and Peña D. (2011). Influence of two-phase olive mill waste application to soil on terbuthylazine behaviour and persistence under controlled and field conditions. *Journal of Soils and Sediments* 11, 771–782.
- Machatha, S.G and Yalkowsky, S.H. (2005). Comparison of the octanol/water partition coefficients calculated by ClogP, ACDlogP and KowWin to experimentally determined values. *International Journal of Pharmaceutics* 294, 185-192.
- Mahler, R.L., Homan, H.W. and Carpenter, G.P. (1997). *Pesticides and their movement in soil and water*. University of Idaho. Moscow, S. No. 865, 1. Cooperative extension system.
- Moreno-Casco, J., and Moral-Herrero, R. (2008). Compostaje. *Ediciones Mundi-Prensa*. Madrid.
- Navarro S., Vela N., Garcia C., and Navarro G. (2003). Persistence of simazine and terbuthylazine in a semiarid soil after organic amendment with urban sewage sludge. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51, 7359-7365.
- Navarro, S., Vela, N., Giménez, M.J. and Navarro, G. (2004). Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of the Total Environment* 329 (1–3), 87-97.
- Peacock, A.D., Mullen, M.D., Ringelberg, D.B., Tyler, D.D., Hedrick, D.B., Gale, P.M. and White, D.C. (2001). Soil microbial community responses to dairy manure or ammonium nitrate applications. *Soil Biology and Biochemistry* 33, 1011–1019.

Pérez-Lucas, G., Gambín, M. and Navarro, S. (2020). Leaching behaviour appraisal of eight persistent herbicides on a loam soil amended with different composted organic wastes using screening indices. *Journal of Environmental Management* 273.

Radosevich, M.; Traina, S. J. and Tuovinen, O.H. (1996). Biodegradation of atrazine in surface soils and subsurface sediments collected from an agricultural research farm. *Biodegradation* 7, 137–149.

Rao P.S.C. and Hornsby A.G. (2001). Behavior of Pesticides In Soil And Water. University of Florida, *Institute of food and Agricultural sciences*. University of Florida, Gainesville, Fact Sheet SL40.

Rasmussen, J., Aamand, J., Rosenberg, P., Jacobsen, O.S. and Sørensen S.R. (2005). Spatial variability in the mineralisation of the phenylurea herbicide linuron within a Danish agricultural field: multivariate correlation to simple soil parameters. *Pest Management Science* 61,829-837.

Rathore, H.S. and Nollet L.M (2012). Pesticides. Evaluation of Environmental Pollution. *CRC Press*.

Rodríguez-Cruz, S., Andrades, M.S., Sánchez-Camazano, M. and Sánchez-Martín, M.J. (2007). Relationship between the adsorption capacity of pesticides by wood residues and the properties of woods and pesticides. *Environmental Science & Technology* 41, 3613-3619.

Sánchez, L., Romero, E., Sánchez-Rasero, F., Dios, G. and Peña, A. (2003). Enhanced soil sorption of methidathion using sewage sludge and surfactants. *Pest Management Science* 59(8), 857-864.

Sánchez-Camazano, M., Sánchez-Martín, M.J. and Delgado-Pascual, R. (2000). Adsorption and mobility of linuron in soils as influenced by soil properties, organic amendments, and surfactants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48, 3018-3026.

Santos, S.M.A., Videira, R. A., Fernandes, M.A.S., Santos, M.S., Moreno, A.J.M, Vicente, J.A.F. and Jurado A.S. (2014). Toxicity of the herbicide linuron as assessed by bacterial and mitochondrial model systems, *Toxicology in Vitro* 28, 932-939.

Shen, G. and Lee, H.K. (2003). Determination of triazines in soil by microwave-assisted extraction followed by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography* 985, 167-174.

Squillace P.J., Thurman M.E., and Furlong E.T. (1993). Ground water as a nonpoint source of atrazine and deethylatrazine in a river during base flow conditions. *Water Resources Research* 29, 1719-1729.

Tasca, A.L., Puccini, M. and Fletcher, A. (2018). Terbutylazine and desethylterbutylazine: Recent occurrence, mobility and removal techniques. *Chemosphere* 202, 94-104.

Thurman, M., Goolsby, A., Meyer, M. T., Mills, M. S., and Pomes M. L. (1992). A reconnaissance study of herbicides and their metabolites in surface water of the Midwestern United States using immunoassay and gas chromatography/mass spectrometry. *Environmental Science & Technology* 26, 2440-2447.

Uquetan, U.I., Osang, J.E., Egor, A.O., Essoka, P.A., Alozie, S.I. and Bawan, A.M. (2017). A case study of the effects of oil pollution on soil properties and growth of tree crops in Cross River State, Nigeria. *International Research Journal of Pure and Applied Physics* 5(2), 19–28.

USEPA Reregistration. Eligibility Decision (RED), Linuron. EPA/NCEPI (1995)

Walker, A. (1989). Factor influencing the variability in persistence soils. *Aspects of Applied Biology* 21, 159-172.

Walker, A., Jurado-Exposito, M., Bending, G.D. and Smith V.J.R. (2001). Spatial variability in the degradation rate of isoproturon in soil. *Environmental Pollution* 111, 407–415.

Weil, R.R and Brady, N.C. (2017). The Nature and Properties of Soils. 15th edition. *Prentice Hall International*: New Jersey.

Wolfe, N.L., Mingelgrin, U. and Miller, G. C. (1990). Abiotic transformations in water, sediments and soil. Pesticides in the Soil Environment, *Soil Science Society of America*, pp.103-168.

Worrall, F., Fernández-Pérez, M., Johnson, A.C., Flores-Cesperedes, F., and González-Pradas, E. (2001). Limitations on the role of incorporated organic matter in reducing pesticide leaching. *Journal of Contaminant Hydrology* 49,241-262.

4.2 Ελληνική Βιβλιογραφία

Δημόπουλος, Β. (2010). *Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα. Τρόποι δράσης και εφαρμογές στην Ελλάδα*. Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα.

Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. (1996). *Ζιζανιολογία*, Αθήνα.

Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. (2014). *Ζιζανιολογία*. 4η έκδοση, Αθήνα.

Ζιώγας, Β.Ν. και Μαρκόγλου, Α.Ν. (2010). *Γεωργική Φαρμακολογία. Βιοχημεία Μηχανισμοί Δράσης και Χρήσεις Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων*. Έκδοση Συγγραφέων, Αθήνα.

Καρπούζας, Δ.Γ. (2003). *Γεωργική Φαρμακολογία*, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος, Πανεπιστημιακές παραδόσεις.

Κωνσταντίνου, Ι. (2000). *Μελέτη της Φωτοδιάσπασης και Προσρόφησης Επιλεγμένων Σύγχρονων Ζιζανιοκτόνων σε Υδατικά και Εδαφικά Συστήματα*. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Λιάβα, Β. (2018). *Συμπεριφορά επιλεγμένων φυτοπροστατευτικών ουσιών σε εδαφικά μίγματα*. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Τμήμα Γεωπονίας Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος.

Λόλας, Π.Χ. (2007). *Ζιζανιολογία. Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα. Τύχη και Συμπεριφορά στο Περιβάλλον*. Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία, Θεσσαλονίκη.

Πατακιούτας, Γ. (2000). *Μελέτη της Διάσπασης, Κατανομής και Μεταφοράς των Υπολειμμάτων Νέων Φυτοφαρμάκων σε Εδαφικά και Υδατικά Συστήματα*. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

4.3 Πληροφορία σε ηλεκτρονική μορφή

<<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/419.htm>> University of Hertfordshire, 2019. Pesticide Properties Database.

<<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/623.htm>> University of Hertfordshire, 2019. Pesticide Properties Database.

<<http://www.toxics.usgs.gov>>

<<https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=pesticide.residue.CurrentMRL&language=EN&pestResidueId=385>>