

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ: ΓΕΩΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΕΛΕΤΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΛΑΦΟΥΣ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΩΝ
ΑΠΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ



ΚΙΖΛΑΡΗ ΕΛΛΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

Αν. Καθηγητής ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ

ΧΑΝΙΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2004

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αν. Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και επιβλέποντα της παρούσας εργασίας κ. Βασίλειο Περδικάτση, για τις πολύτιμες πληροφορίες που μου προσέφερε, την καθοδήγηση και την άψογη συνεργασία κατά τη διεκπεραίωση αυτής της εργασίας.

Αισθάνομαι επίσης την ανάγκη να ευχαριστήσω το Λέκτορα κ. Νίκο Πασαδάκη για τις γνώσεις και την εμπειρία που μου μετέδωσε σχετικά με την αναλυτική χημεία. Χωρίς τη δική του συμβολή, η διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας θα ήταν αδύνατη.

Επίσης ευχαριστώ ιδιαίτερα την Πεντάρη Δέσποινα και την Κανελλοπούλου Γεωργία για το χρόνο που μου διέθεσαν και την πολύτιμη βοήθειά τους. Ευχαριστώ ακόμη τους γεωπόνους κ.κ. Κληρονομάκη και Ψωματάκη, καθώς και τους γεωργούς που μας διέθεσαν δείγματα εδάφους από τα θερμοκήπιά τους. Επίσης ευχαριστώ το φίλο μου Αντώνη Μπάτσαλα για τη βοήθειά του στις δειγματοληψίες.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τη Μακρή Παγώνα, την Παντελάκη Όλγα, τη Χαμηλάκη Ελένη, το Μωραΐτη Δανιήλ και τη Ροτόντο Πάολα για τη βοήθειά τους σε διάφορες εργαστηριακές μετρήσεις.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Α ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ.....	1
1.1.1 Γεωργική δραστηριότητα στην Ελλάδα.....	2
1.1.2 Λιπάσματα	3
1.1.3 Φυτοφάρμακα	6
1.1.4 Θερμοκήπια	9
1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ	10
1.3 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ	11
1.4 ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	11
 2. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	13
2.1 ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	14
2.1.1 Αειφόρος χρήση των φυτοφαρμάκων.....	15
2.1.2 Ποιότητα του πόσιμου νερού.....	17
2.1.3 Προστασία του εδάφους	17
2.2 ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	19
 3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ	
ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	20
3.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ	20
3.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	21
3.2.1 Διαλυτότητα στο νερό.....	22
3.2.2 Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-ύδατος, K_{ow}	22
3.2.3 Σταθερά ιονισμού οξέος-βάσεως, pK_a	23

3.2.4 Τάση ατμών	24
3.2.5 Σταθερά του νόμου του Henry, H ή K_H	24
3.2.6 Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα, K_{oc}	24
3.2.7 Χρόνος ημιζωής στο έδαφος, $T_{0,5}$ ή $t_{1/2}$	25
3.2.8 Δείκτης κινητικότητας, GUS	26
3.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	26
3.3.1 Φυτοφάρμακα στο έδαφος.....	26
3.3.2 Φυτοφάρμακα σε υπόγεια νερά	30
3.3.3 Φυτοφάρμακα στα ποτάμια	32
3.3.4 Φυτοφάρμακα σε νερά της βροχής και σε λίμνες.....	33
3.3.5 Φυτοφάρμακα σε υδρόβιους οργανισμούς	34
4. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΠΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	
ΤΩΝ ΑΝΘΡΩΠΩΝ	35
4.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ	35
4.1.1 Οξεία τοξικότητα	36
4.1.2 Χρόνια τοξικότητα.....	37
4.2 ΕΠΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ.....	37
4.2.1 Οξεία τοξικότητα	38
4.2.2 Χρόνια τοξικότητα.....	39
<u>Β ΜΕΡΟΣ</u>	
5. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ.....	40
5.1 ΠΕΡΙΟΧΗ.....	40
5.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ	40

5.3 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ	45
6. ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟ ΚΑΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	50
7. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	53
7.1 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	53
7.1.1 Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα.....	53
7.1.2 Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Laser	54
7.1.3 pH, αγωγιμότητα και ευδιάλυτα άλατα	55
7.1.4 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα	56
7.1.5 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD).....	58
7.1.6 Φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF).....	60
7.1.7 Προσδιορισμός Ca με Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής (Φλογοφωτομετρία)	60
7.1.8 Προσδιορισμός συνολικού και οργανικού C με στοιχειακό αναλυτή CHN.....	61
7.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ	62
7.2.1 Αέρια χρωματογραφία- Φασματοσκοπία μάζας (GC-MS)	62
7.2.2 Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Microextraction – SPME)	65
7.2.3 Συνδυασμός SPME με GC-MS.....	70
7.2.4 SPME για την ανάλυση φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα	72
8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ	74
8.1 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΚΟΣΚΙΝΑ	74
8.2 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ LASER.....	78

8.3 pH, ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΥΔΙΑΛΥΤΑ ΑΛΑΤΑ	81
8.4 ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ	82
8.5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	82
8.6 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ	91
8.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ Ca	93
8.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ C	93
9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	94
9.1 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	94
9.1.1 Φυτοφάρμακα	94
9.1.2 Όργανα και αντιδραστήρια	96
9.1.3 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα	96
9.2 ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	97
9.2.1 Βήμα 1 ^ο : Άμεση εισαγωγή δραστικών ουσιών και σκευασμάτων	97
9.2.2 Βήμα 2 ^ο : Ανάλυση SPME σε υδατικά διαλύματα	98
9.2.3 Βήμα 3 ^ο : Εμβολιασμός εδάφους με σκευάσματα και ανάλυση με SPME	100
9.2.4 Βήμα 4 ^ο : Εμβολιασμός εδάφους με δραστικές ουσίες και ανάλυση SPME.....	101
9.2.5 Βήμα 5 ^ο : SPME στα πραγματικά δείγματα	103
9.3 ΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ-ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ	103
9.3.1 Δραστική ουσία cyromazine	103
9.3.2 Δραστική ουσία dichlofluanid	107
9.3.3 Δραστική ουσία fenamiphos	112
9.3.4 Δραστική ουσία triadimefon	116
9.3.5 Δραστική ουσία pyriproxyfen (όνομα σκευάσματος admiral)	120
9.3.6 Δραστική ουσία vinclozolin (όνομα σκευάσματος ronilan)	123

9.3.7 Ομαδοποίηση των έξι φυτοφαρμάκων	127
9.4 ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	132
9.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ	141
10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	143
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	146
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	152

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1-1. Τρεις κύριες κατηγορίες φυτοφαρμάκων και μερικά παραδείγματα της κάθε κατηγορίας με τους μοριακούς τους τύπους.	7
Πίνακας 2-1. Ανώτερα επιτρεπτά όρια για ορισμένα φυτοφάρμακα στο πόσιμο νερό, καθώς και οι επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία	19
Πίνακας 3-1. Κύριες ομάδες και υπό-ομάδες φυτοφαρμάκων.	21
Πίνακας 3-2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων που εντοπίζονται σε υπόγεια νερά.	30
Πίνακας 3-3. Φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη σε ποσότητες πάνω από 50-500 τόνους το χρόνο, τα οποία χαρακτηρίζονται ως ύποπτα για ρύπανση των υπόγειων νερών.....	33
Πίνακας 4-1. Ταξινόμηση επικινδυνότητας φυτοφαρμάκων.....	36
Πίνακας 4-2. Σύγκριση τιμών LD ₅₀ για πειραματόζωα (μέσω κατάποσης) με πιθανές θανατηφόρες δόσεις για τον άνθρωπο.	37
Πίνακας 5-1. Φυτοφάρμακα που εφαρμόστηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν τη Δειγματοληψία Α.....	45
Πίνακας 5-2. Φυτοφάρμακα που εφαρμόστηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν τη Δειγματοληψία Β.	45
Πίνακας 5-3. Φυτοφάρμακα που εφαρμόστηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν τη Δειγματοληψία Γ.	45
Πίνακας 5-4. Φυτοφάρμακα που εφαρμόστηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν τη Δειγματοληψία Δ.	46
Πίνακας 5-5. Τεμάχια φυτοφαρμάκων που αγοράστηκαν το διάστημα από 01/07/2002 έως 30/06/2003 από το γεωργικό συνεταιρισμό Κουντούρας.....	47
Πίνακας 5-6. Φυτοφάρμακα με την οργανική δραστική ουσία τους.....	48

Πίνακας 5-7. Φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία που εφαρμόστηκαν στο θερμοκήπιο 1 πριν από κάθε δειγματοληψία.....	48
Πίνακας 5-8. Φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία που εφαρμόστηκαν στο θερμοκήπιο 2 πριν από κάθε δειγματοληψία.....	49
Πίνακας 5-9. Φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία που εφαρμόστηκαν στο θερμοκήπιο 3 πριν από κάθε δειγματοληψία.....	49
Πίνακας 5-10. Φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία που εφαρμόστηκαν στο θερμοκήπιο 4 πριν από κάθε δειγματοληψία.....	49
Πίνακας 7-1. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα ορισμένων αργιλικών ορυκτών.	58
Πίνακας 7-2. Εμπορικά διαθέσιμα υλικά επικάλυψης ινών SPME.....	69
Πίνακας 7-3. Παραδείγματα προσδιορισμού φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα με SPME.	73
Πίνακας 8-1. pH, αγωγιμότητα και ευδιάλυτα άλατα σε διάλυμα 1:1 για τα τέσσερα θερμοκήπια.	81
Πίνακας 8-2. pH για τα τέσσερα θερμοκήπια σε διάλυμα 1:2.	81
Πίνακας 8-3. pH για τα τέσσερα θερμοκήπια σε διάλυμα 1:10.	81
Πίνακας 8-4. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα για τα τέσσερα θερμοκήπια (δύο μετρήσεις για κάθε ένα).....	82
Πίνακας 8-5. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα για τα τέσσερα δείγματα (μέσος όρος).....	82
Πίνακας 8-6. Ορυκτολογική ανάλυση του 1 ^{ου} θερμοκηπίου.....	83
Πίνακας 8-7. Ορυκτολογική ανάλυση του 2 ^{ου} θερμοκηπίου.....	85
Πίνακας 8-8. Ορυκτολογική ανάλυση του 3 ^{ου} θερμοκηπίου.....	87
Πίνακας 8-9. Ορυκτολογική ανάλυση του 4 ^{ου} θερμοκηπίου.....	89
Πίνακας 8-10. Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για τα τέσσερα δείγματα.	92
Πίνακας 8-11. Ποσοστά CaO για τα τέσσερα δείγματα.	93

Πίνακας 8-12. Ποσοστά συνολικού και οργανικού C για τα τέσσερα δείγματα.....	93
Πίνακας 9-1. Φυτοφάρμακα με τα οποία έχουν ψεκασθεί τα τέσσερα θερμοκήπια το διάστημα από 25/09 έως 05/12.	94
Πίνακας 9-2. Οι τέσσερις δραστικές ουσίες που επιλέχθηκαν.	95
Πίνακας 9-3. Τα δύο σκευάσματα φυτοφαρμάκων που επιλέχθηκαν.	95
Πίνακας 9-4. Συστατικά που αναλύθηκαν στο πρώτο βήμα και οι χρόνοι έκλουσής τους.	98
Πίνακας 9-5. Συστατικά που αναλύθηκαν στο δεύτερο βήμα και οι χρόνοι έκλουσής τους.	100
Πίνακας 9-6. Συστατικά που αναλύθηκαν στο τρίτο βήμα, οι χρόνοι έκλουσής τους και το εμβαδόν των κορυφών που προκύπτει από τον εμβολιασμό του εδάφους.	101
Πίνακας 9-7. Εμβαδά κορυφών για τις τέσσερις δραστικές ουσίες που προκύπτουν από τον εμβολιασμό του εδάφους.....	102
Πίνακας 9-8. Συστατικά που αναλύθηκαν στο τέταρτο βήμα και οι χρόνοι έκλουσής τους.	103
Πίνακας 9-9. Φυσικοχημικές ιδιότητες του cyromazine	104
Πίνακας 9-10. Μέθοδοι ανάλυσης του cyromazine.	106
Πίνακας 9-11. Φυσικοχημικές ιδιότητες του dichlofluanid	108
Πίνακας 9-12. Συγκέντρωση με την οποία εμβολιάστηκαν τα δείγματα, ανάκτηση και όριο ανίχνευσης για τα έξι συστατικά	110
Πίνακας 9-13. Μέθοδοι ανάλυσης του dichlofluanid.....	111
Πίνακας 9-14. Φυσικοχημικές ιδιότητες του fenamiphos	114
Πίνακας 9-15. Μέθοδοι ανάλυσης του fenamiphos.	115
Πίνακας 9-16. Φυσικοχημικές ιδιότητες του triadimefon.	117
Πίνακας 9-17. Μέθοδοι ανάλυσης του triadimefon.	119

Πίνακας 9-18. Εξίσωση και συντελεστής συσχέτισης για τις τέσσερις δραστικές ουσίες.	120
Πίνακας 9-19. Φυσικοχημικές ιδιότητες του pyriproxyfen	121
Πίνακας 9-20. Μέθοδοι ανάλυσης του pyriproxyfen.	123
Πίνακας 9-21. Φυσικοχημικές ιδιότητες του vinclozolin	124
Πίνακας 9-22. Μέθοδοι ανάλυσης του vinclozolin.	126
Πίνακας 9-23. Φυσικοχημικές ιδιότητες των έξι φυτοφαρμάκων.....	128
Πίνακας 9-24. Συστατικά που έχουν αναλυθεί στη βιβλιογραφία και εύρος συγκεντρώσεων.....	130
Πίνακας 9-25. Όρια ποσοτικοποίησης για τα έξι φυτοφάρμακα.....	130
Πίνακας 9-26. Υπολείμματα των έξι δραστικών ουσιών για το θερμοκήπιο 1 και για τις δειγματοληψίες Α, Β, Γ και Δ.....	137
Πίνακας 9-27. Δραστικές ουσίες με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 1.....	137
Πίνακας 9-28. Υπολείμματα των έξι δραστικών ουσιών για το θερμοκήπιο 2 και για τις δειγματοληψίες Α, Β, Γ και Δ.....	138
Πίνακας 9-29. Δραστικές ουσίες με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 2.....	138
Πίνακας 9-30. Υπολείμματα των έξι δραστικών ουσιών για το θερμοκήπιο 3 και για τις δειγματοληψίες Α, Β, Γ και Δ.....	139
Πίνακας 9-31. Δραστικές ουσίες με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 3.....	139
Πίνακας 9-32. Υπολείμματα των έξι δραστικών ουσιών για το θερμοκήπιο 4 και για τις δειγματοληψίες Α, Β, Γ και Δ.....	140
Πίνακας 9-33. Δραστικές ουσίες με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 4.....	140
Πίνακας 10-1. Τιμές των παραμέτρων των τεσσάρων δειγμάτων που καθορίζουν την ικανότητα του κάθε εδάφους να προσροφά φυτοφάρμακα.	143

Πίνακας 10-2. Φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια και τις τέσσερις δειγματοληψίες.	144
---	-----

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1-1. Καλλιεργούμενες εκτάσεις σε εθνική και ευρωπαϊκή κλίμακα σε ποσοστά επί του συνολικού εδάφους.....	3
Σχήμα 1-2. Ποσότητα λιπασμάτων (σε kg/ha) και αγροτική παραγωγή (σε tons/ha) σε περιοχές του πλανήτη.....	5
Σχήμα 1-3. Διαχρονική εξέλιξη της χρήσης λιπασμάτων αζωτούχων, φωσφορούχων, καλιούχων καθώς και του συνόλου του (σε χιλιάδες τόνους) στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1950-90.....	5
Σχήμα 1-4. Διαχρονική εξέλιξη της χρήσης των διάφορων κατηγοριών φυτοφαρμάκων καθώς και του συνόλου τους (σε τόνους) στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1980-90.....	8
Σχήμα 1-5. Κατανομή έκτασης θερμοκηπίων ανά γεωγραφικό διαμέρισμα.....	10
Σχήμα 3-1. Το «μονοπάτι» της αποδόμησης της ατραζίνης στο έδαφος.....	29
Σχήμα 3-2. Κορεσμένη και μη κορεσμένη ζώνη.....	31
Σχήμα 5-1. Η προετοιμασία του εδάφους (Δειγματοληψία Α).....	41
Σχήμα 5-2. Άδεια δοχεία φυτοφαρμάκων έξω από κάποιο θερμοκήπιο.....	42
Σχήμα 5-3. Καλλιεργητική περίοδος (Δειγματοληψία Β).....	42
Σχήμα 5-4. Μετά τη σπορά των φυτών.....	43
Σχήμα 5-5. Τα φυτά μεγαλώνουν (Δειγματοληψία Γ).....	43
Σχήμα 5-6. Οι πρώτες ντομάτες.....	44
Σχήμα 5-7. Πριν την πρώτη συγκομιδή (Δειγματοληψία Δ).....	44
Σχήμα 6-1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Κουντούρας.....	51
Σχήμα 7-1. Διάταξη της συσκευής κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Laser.....	55
Σχήμα 7-2. Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου.....	62
Σχήμα 7-3. Τυπικό διάγραμμα φασματογράφου μάζας.....	64

Σχήμα 7-4. Εμπορική συσκευή SPME (a) Συσκευή υποστήριξης ίνας SPME (b) Διάταξη υποδοχής ίνας SPME- τομή.....	67
Σχήμα 7-5. Μορφές SPME: (a) Στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος (headspace), (b) Απευθείας δειγματοληψία υγρής φάσης (direct immersion).....	68
Σχήμα 7-6. Σύγκριση των μηχανισμών απορρόφησης και προσρόφησης (τομές της επικαλυμμένης ίνας).....	70
Σχήμα 7-7. Απεικόνιση της διαδικασίας SPME και του εξοπλισμού ανάλυσης του δείγματος.....	71
Σχήμα 8-1. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 1.....	74
Σχήμα 8-2. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 1 και τα κλάσματα $-2 + 1$ έως $-0,063$ mm.....	75
Σχήμα 8-3. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 2.....	75
Σχήμα 8-4. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 2 και τα κλάσματα $-2 + 1$ έως $-0,063$ mm.....	76
Σχήμα 8-5. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 3.....	76
Σχήμα 8-6. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 3 και τα κλάσματα $-2 + 1$ έως $-0,063$ mm.....	77
Σχήμα 8-7. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 4.....	77
Σχήμα 8-8. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 4 και τα κλάσματα $-2 + 1$ έως $-0,063$ mm.....	78
Σχήμα 8-9. Κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος $<0,063$ mm για το θερμοκήπιο 1..	79
Σχήμα 8-10. Κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος $<0,063$ mm για το θερμοκήπιο 2.....	79
Σχήμα 8-11. Κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος $<0,063$ mm για το θερμοκήπιο 3.....	80

Σχήμα 8-12. Κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος <0,063 mm για το θερμοκήπιο 4.....	80
Σχήμα 8-13. Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση για το θερμοκήπιο 1.....	84
Σχήμα 8-14. Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση για το θερμοκήπιο 2.....	86
Σχήμα 8-15. Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση για το θερμοκήπιο 3.....	88
Σχήμα 8-16. Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση για το θερμοκήπιο 4.....	90
Σχήμα 9-1. Ο συντακτικός τύπος του cyromazine.....	104
Σχήμα 9-2. Το φάσμα μάζας του cyromazine.....	105
Σχήμα 9-3. Καμπύλη βαθμονόμησης του cyromazine.....	106
Σχήμα 9-4. Ο συντακτικός τύπος του dichlofluanid.....	107
Σχήμα 9-5. Το φάσμα μάζας του dichlofluanid.....	108
Σχήμα 9-6. Καμπύλη βαθμονόμησης του dichlofluanid.....	112
Σχήμα 9-7. Ο συντακτικός τύπος του fenamiphos.....	113
Σχήμα 9-8. Το φάσμα μάζας του fenamiphos	114
Σχήμα 9-9. Καμπύλη βαθμονόμησης του fenamiphos.....	115
Σχήμα 9-10. Ο συντακτικός τύπος του triadimefon.....	117
Σχήμα 9-11. Το φάσμα μάζας του triadimefon	117
Σχήμα 9-12. Καμπύλη βαθμονόμησης του triadimefon.....	120
Σχήμα 9-13. Ο συντακτικός τύπος του pyriproxyfen.....	121
Σχήμα 9-14 . Το φάσμα μάζας του pyriproxyfen.....	122
Σχήμα 9-15. Ο συντακτικός τύπος του vinclozolin.....	124
Σχήμα 9-16. Το φάσμα μάζας του vinclozolin	125

ΜΕΛΕΤΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Έλλη Γ. Κιζλάρη

Πολυτεχνείο Κρήτης

Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων

Επιβλέπων: Αναπληρωτής Καθηγητής Περδικάκης Βασίλειος

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκε η ρύπανση των εδαφών των θερμοκηπίων από τη χρήση φυτοφαρμάκων. Ο βαθμός ρύπανσης μελετήθηκε σε σχέση τόσο με την εδαφολογική-ορυκτολογική όσο και με την κοκκομετρική σύσταση του εδάφους.

Η βιβλιογραφική αναζήτηση που πραγματοποιήθηκε αφορούσε το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο σχετικά με τα φυτοφάρμακα, τις κατηγορίες στις οποίες διακρίνονται, τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά, την περιβαλλοντική συμπεριφορά, καθώς και την τοξικότητά τους.

Σε ότι αφορά το πειραματικό μέρος της εργασίας, η περιοχή όπου έγιναν οι δειγματοληψίες είναι η Κουντούρα και βρίσκεται στο νοτιοδυτικό άκρο του νομού Χανίων. Επιλέχθηκαν τέσσερα θερμοκήπια και πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δειγματοληψίες. Στα θερμοκήπια χρησιμοποιήθηκαν 18 φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία. Από αυτά επιλέχθηκαν τα έξι για αναλυτικό προσδιορισμό. Οι δραστικές ουσίες που αναλύθηκαν είναι οι εξής: cyromazine, dichlofluanid, fenamiphos, triadimefon, pyriproxyfen και vinclozolin. Η επιλογή έγινε με βάση τη συχνότητα χρήσης, την τοξικότητά τους και την ποσότητα που χρησιμοποιείται σε μία καλλιεργητική περίοδο. Η ανάλυση των φυτοφαρμάκων πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC-MS). Ως μέθοδος εκχύλισης επιλέχθηκε η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid phase microextraction- SPME).

Αναπτύχθηκαν μέθοδοι ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των έξι φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Τα όρια ανίχνευσης είναι ικανοποιητικά χαμηλά και συγκρίσιμα με αυτά της βιβλιογραφίας, ενώ για πρώτη φορά γίνεται ανάλυση με SPME

σε εδαφικά δείγματα με τις συγκεκριμένες δραστικές ουσίες. Τα 16 δείγματα (τέσσερα θερμοκήπια και τέσσερις δειγματοληψίες από το καθένα) αναλύθηκαν ως προς τα έξι φυτοφάρμακα.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις εδάφους. Συγκεκριμένα, αυτές περιλαμβάνουν: κοκκομετρική ανάλυση, μέτρηση του pH και της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, ορυκτολογική ανάλυση, προσδιορισμός συνολικού και οργανικού άνθρακα.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων διαπιστώθηκε πως τα θερμοκήπια με τη μεγαλύτερη ικανότητα για προσρόφηση φυτοφαρμάκων (μεγάλη τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, υψηλό ποσοστό οργανικού άνθρακα, αργιλικού κλάσματος από την ορυκτολογική ανάλυση ή λεπτόκοκκου κλάσματος από την κοκκομετρική ανάλυση) είναι αυτά που παρουσιάζουν και συστηματική σχέση ανάμεσα στους ψεκασμούς που γίνονται και τις ποσότητες που ανιχνεύονται στο έδαφος. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι για την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων χρονικά αλλά και χωρικά (δειγματοληψία σε βάθος χρόνου και μη σημειακή).

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΓΕΩΡΓΙΚΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑ

Τα φυτά παρέχουν άμεσα ή έμμεσα την κύρια πηγή τροφής για τον άνθρωπο, τα ζώα και ένα πλήθος κατώτερων οργανισμών. Χάρης στην ανάπτυξη της γεωργίας κατά τον εικοστό αιώνα, η κατά κεφαλή παραγωγή τροφής έχει αυξηθεί, παρά τη θεαματική αύξηση του πληθυσμού. Οι ρυθμοί αύξησης της παραγωγής εντούτοις, διαφέρουν σημαντικά από ήπειρο σε ήπειρο και από χώρα σε χώρα. Από τη δεκαετία του 40 έως τη δεκαετία του 90, η αγροτική παραγωγή στις Η.Π.Α. τριπλασιάστηκε, λόγω της εντατικοποίησης της γεωργίας, παρά το γεγονός ότι η έκταση των καλλιεργούμενων περιοχών μειώθηκε κατά το ένα πέμπτο. Την ίδια περίοδο, μειώθηκε η ολική και η κατά κεφαλή αγροτική παραγωγή στην Αφρική και την Κεντρική Αμερική. Οι αναπτυσσόμενες χώρες παρείχαν μόνο το 30% της παγκόσμιας ζήτησης για τροφή, παρόλο που στέγαζαν πάνω από το μισό πληθυσμό της γης και η γεωργία συνεισέφερε στο εθνικό τους εισόδημα κατά ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 70% (Oudejans, 1991).

Η μηχανοποίηση, η επέκταση των αρδευτικών συστημάτων και η εκτεταμένη χρήση χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων έδωσαν μεγάλη ώθηση στην παραγωγικότητα των καλλιεργειών. Ταυτόχρονα, όμως, δημιουργήθηκε και ένας μεγάλος κύκλος σοβαρών περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τη γεωργία, οι οποίες επεκτείνονται όχι μόνο σε τοπικό αλλά και σε παγκόσμιο επίπεδο.

Η αποδοτικότερη εφαρμογή των νέων μεθόδων προϋποθέτει συνήθως εκτεταμένες πεδινές εκτάσεις. Σε συνδυασμό με την αυξημένη ζήτηση γεωργικών προϊόντων παρατηρείται μιας παγκόσμιας κλίμακας γεωγραφική ανακατανομή των καλλιεργειών, που έχει κύριο χαρακτηριστικό την εντεινόμενη επέκταση σε βάρος πεδινών, τροπικών κυρίως δασών. Η καταστροφή των δασών διασπά τη φυσική ανακύκλωση των θρεπτικών συστατικών με τελικό αποτέλεσμα την υποβάθμιση του εδάφους.

Ταυτόχρονα με την επέκταση των αποδοτικών καλλιεργειών παρατηρείται και η εγκατάλειψη των ορεινών και ημιορεινών εκμεταλλεύσεων, που δεν ευνοούν τη μηχανοποίηση. Τμήμα αυτών επανέρχεται στην προηγούμενη δασική του μορφή, αλλά το σημαντικότερο υφίσταται τις συνέπειες της εγκατάλειψης των παραδοσιακών μεθόδων διαχείρισης του εδάφους και οδηγείται στην ερημοποίηση. Μία τέτοια

κατάσταση παρατηρείται στο μεσογειακό χώρο, όπου συνυπάρχουν η ανάκτηση ορεινών δασών με την ερημοποίηση ημιορεινών περιοχών ηπειρωτικών και κυρίων νησιωτικών.

Η ανάγκη για καλύτερη αξιοποίηση των μηχανών οδήγησε επίσης σε σταδιακή αύξηση του μεγέθους και ομαλοποίηση του σχήματος των χωραφιών, με αντίστοιχα σταδιακή κατάργηση των διαχωριστικών φραχτών από θάμνους και δενδρύλλια και έτσι δημιουργήθηκε ένα «ανοιχτό» αγροτικό πεδίο. Η καθεαυτή χρήση βαρέων μηχανημάτων και χημικών είχε πρώτα απ' όλα επιπτώσεις στο ίδιο το έδαφος προκαλώντας τον εκφυλισμό του και μετατρέποντάς το σε λεπτή σκόνη. Μέσα στο νέο ανοιχτό αγροτικό τοπίο ο άνεμος και η βροχή ολοκληρώνουν πιο εύκολα την επιφανειακή διάβρωση του εδάφους.

Η αλόγιστη επέκταση των αρδευόμενων εκτάσεων οδηγεί σε υπερεκμετάλλευση καθώς και σε εναλάτωση των εδαφών, που προέρχεται είτε από την ίδια την άρδευση είτε από την υπερβολική άντληση υπόγειων νερών.

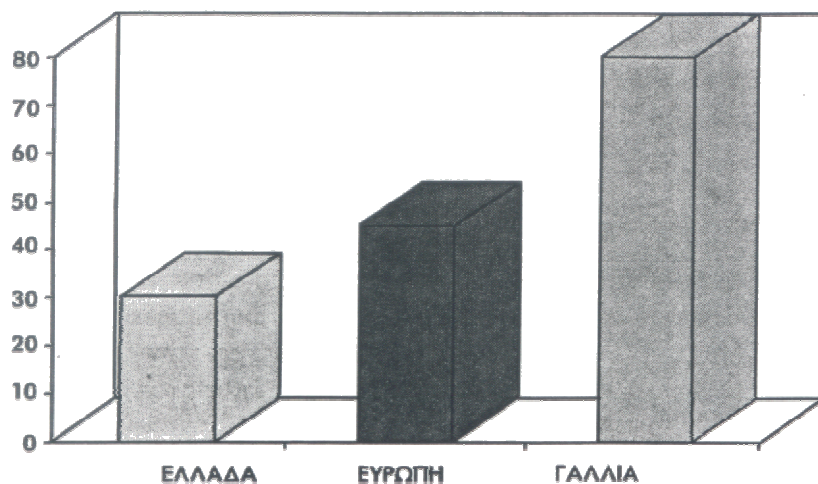
Η χρήση χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων οδηγεί στη ρύπανση του εδάφους και κατ' επέκταση του υδροφόρου ορίζοντα, ενώ δεν πρέπει να παραγνωρίζονται και οι συνέπειές της στην υγεία των καλλιεργητών αλλά και των καταναλωτών (Νικολάου κ. ά., 1999).

1.1.1 Γεωργική δραστηριότητα στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, η γεωργία ασκείται στο 30% και η κτηνοτροφία στο 65% της συνολικής έκτασης της χώρας. Στη γεωργική δραστηριότητα και κυρίως στην άρδευση καταναλώνεται περισσότερο από το 80% των χρησιμοποιούμενων υδατικών πόρων. Είναι λοιπόν δεδομένο ότι η γεωργική δραστηριότητα έχει περιβαλλοντικές επιπτώσεις, οι οποίες εντοπίζονται κυρίως στα νερά και στο έδαφος.

Η συνολικά καλλιεργούμενη έκταση στη Ελλάδα είναι μικρή (εξ αιτίας του ορεινού της εδάφους) σε σχέση με τις υπόλοιπες χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (σχήμα 1-1). Κατά συνέπεια, η γεωργική ρύπανση είναι σχετικά μικρότερη σε εθνικό επίπεδο, αλλά, επειδή συγκεντρώνεται στις πεδινές περιοχές της χώρας, δημιουργεί σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση τοπικά και περιφερειακά. Ο τοπικός (και περιφερειακός)

χαρακτήρας της γεωργικής ρύπανσης φαίνεται και από την κατανομή του ποσοστού της αρδευόμενης έκτασης κατά περιοχή: η Μακεδονία και η Θεσσαλία κατέχουν το 50% των αρδευόμενων εκτάσεων της χώρας, ενώ το άθροισμά της έκτασής τους είναι μόνο το 36% της Ελλάδας.



Σχήμα 1-1. Καλλιεργούμενες εκτάσεις σε εθνική και ευρωπαϊκή κλίμακα σε ποσοστά επί του συνολικού εδάφους (Πηγή: Νικολάου κ. ά., 1999).

Το ποσοστό άρδευσης μπορεί να θεωρηθεί και ως συγκριτικός δείκτης ρύπανσης των διαφόρων περιοχών, διότι οι αρδευόμενες περιοχές περιλαμβάνουν συνήθως εντατικές καλλιέργειες και κατά συνέπεια η ρύπανση του εδάφους, των επιφανειακών και υπόγειων νερών είναι μεγαλύτερη (Νικολάου κ. ά., 1999).

1.1.2 Λιπάσματα

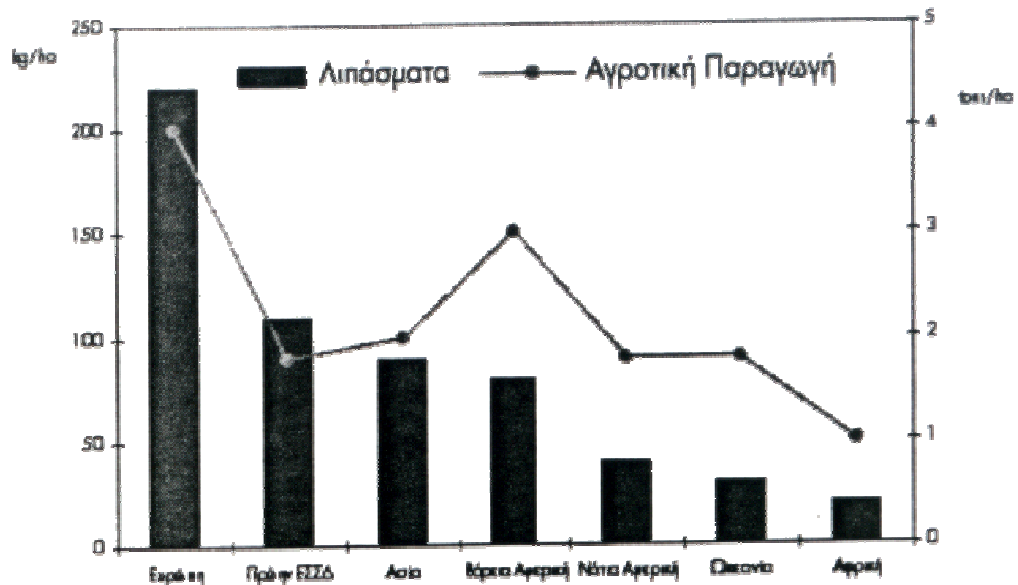
Τα φυτά χρειάζονται για την ανάπτυξή τους (εκτός από νερό, ήλιο και CO₂) μικρές ποσότητες από ανόργανα θρεπτικά συστατικά. Τα σημαντικότερα από αυτά είναι το άζωτο (N), το κάλιο (K), ο φώσφορος (P), το ασβέστιο (Ca), το μαγνήσιο (Mg) και το θείο (S). Από τα στοιχεία αυτά, η ύπαρξη N, K και P στο έδαφος είναι συχνά ο καθοριστικός παράγοντας για τη δυνατότητα ανάπτυξης των φυτών. Έτσι, η προσθήκη των τριών αυτών στοιχείων με μορφή λιπασμάτων στο έδαφος βοηθάει την ανάπτυξη των φυτών και αυξάνει τη σοδειά των αγροτικών καλλιεργειών.

Είναι χαρακτηριστικό ότι η παγκόσμια αγροτική παραγωγή διπλασιάστηκε κατά την περίοδο 1950-90 και αυτό αποδίδεται, σε μεγάλο βαθμό, στην αυξανόμενη χρήση λιπασμάτων. Συγκεκριμένα, το 1950 η χρήση λιπασμάτων ήταν κατά μέσο όρο

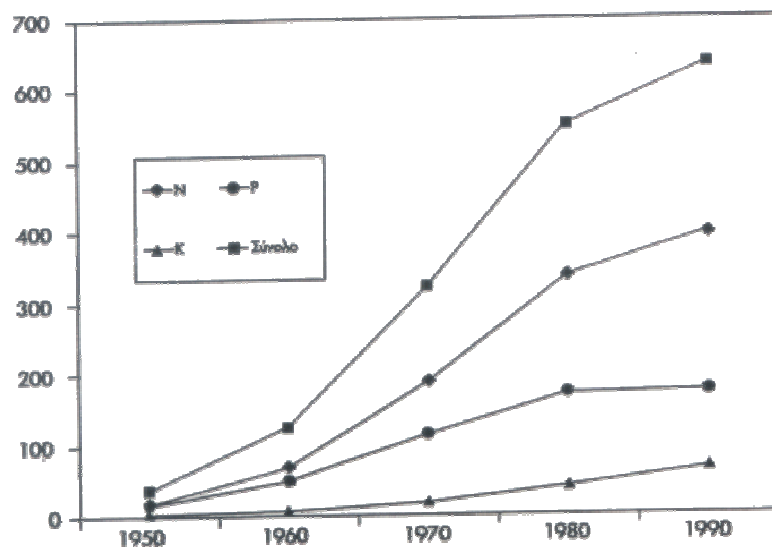
παγκοσμίως 20 kg/ha (κιλά ανά εκτάριο) και το 1990 έφτασε τα 91 kg/ha. Είναι πολύ σημαντικό το γεγονός ότι ενώ αυξήθηκε κατά 4,5 φορές η ποσότητα των λιπασμάτων, η απόδοση των αγροτικών καλλιεργειών αυξήθηκε κατά 2 φορές. Η διαφορά αυτή οφείλεται στην υπερλίπανση των εδαφών που προορίζονται για καλλιέργεια, επειδή αγνοείται από τους καλλιεργητές η πραγματική ανάγκη του εδάφους σε θρεπτικά συστατικά.

Η διάσταση του προβλήματος της υπερλίπανσης σε παγκόσμιο επίπεδο παρουσιάζεται στο σχήμα 1-2, όπου απεικονίζεται η χρήση λιπασμάτων (σε kg/ha), καθώς και η αντίστοιχη αγροτική παραγωγή (σε ton/ha) για επτά περιοχές του πλανήτη. Η Ευρώπη, παρ' όλο που χρησιμοποιεί υπερδιπλάσια ποσότητα λιπασμάτων ανά εκτάριο σε σχέση με τη Βόρεια Αμερική, δεν παρουσιάζει αναλογικά μεγαλύτερη αγροτική παραγωγή. Το ίδιο ισχύει και για τις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης καθώς και της Ασίας. Η Ελλάδα παρά το γεγονός ότι παρουσιάζει χρήση λιπασμάτων σχετικά μικρότερη από το μέσο όρο των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης (περίπου 87% του ευρωπαϊκού μέσου όρου), εμφανίζει φαινόμενα υπερλίπανσης. Στο σχήμα 1-3 παρουσιάζεται η χρήση λιπασμάτων αζωτούχων, φωσφορούχων, καλιούχων καθώς και του συνόλου τους (σε χιλιάδες τόνους) στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1950-90. Το σύνολο των λιπασμάτων αυξήθηκε 18 φορές κατά την περίοδο 1950-90 και οφείλεται κυρίως στη μεγάλη αύξηση των αζωτούχων λιπασμάτων (23 φορές στην ίδια περίοδο).

Το φαινόμενο της υπερλίπανσης οδηγεί στη συσσώρευση κυρίως αζωτούχων και φωσφορούχων ουσιών στο έδαφος. Οι ουσίες αυτές είναι κυρίως νιτρικά και φωσφορικά άλατα, τα οποία με τα νερά της βροχής διαλυτοποιούνται και μεταφέρονται είτε σε υπόγεια είτε σε επιφανειακά νερά (ποταμών, λιμνών, θαλασσών), μεταφέροντας με τον τρόπο αυτό τη ρύπανση από το έδαφος στα νερά (Νικολάου κ. ά., 1999).



Σχήμα 1-2. Ποσότητα λιπασμάτων (σε kg/ha) και αγροτική παραγωγή (σε tons/ha) σε περιοχές του πλανήτη (Πηγή: Νικολάου κ. ά., 1999).



Σχήμα 1-3. Διαχρονική εξέλιξη της χρήσης λιπασμάτων αζωτούχων, φωσφορούχων, καλιούχων καθώς και του συνόλου του (σε χιλιάδες τόνους) στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1950-90 (Πηγή: Νικολάου κ. ά., 1999).

1.1.3 Φυτοφάρμακα

Η καλλιέργεια του εδάφους και η αναμενόμενη καλή σοδειά συχνά παρεμποδίζονται από την παρουσία οργανισμών που μειώνουν την ποιότητα, τη δυνατότητα ή και την αξία της αγροτικής παραγωγής. Τέτοιοι οργανισμοί χαρακτηρίζονται ως παράσιτα. Σύμφωνα με στοιχεία του 1991, η παγκόσμια απώλεια εξ αιτίας των εντόμων, των ζιζανίων και των ασθενειών των φυτών ανερχόταν σε 300 δις. δολάρια Αμερικής το χρόνο (Oudejans, 1991). Για αυτό το λόγο αναπτύχθηκαν διάφορες χημικές ουσίες που στόχο έχουν να εξουδετερώσουν τη δράση τους. Οι ουσίες αυτές ονομάζονται παρασιτοκτόνα ή φυτοφάρμακα, όπως είναι ευρύτερα γνωστά.

Τα φυτοφάρμακα διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες με βάση τον οργανισμό που στοχεύουν να εξουδετερώσουν: ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα. Μικρότερες κατηγορίες αποτελούν τα ακαρεοκτόνα, τα τρωκτικοκτόνα, τα νηματοδοκτόνα και τα απολυμαντικά εδάφους. Στη συνέχεια γίνεται μία σύντομη περιγραφή των τριών μεγάλων κατηγοριών, ενώ στον πίνακα 1-1 παρουσιάζονται παραδείγματα από κάθε κατηγορία με τους μοριακούς τους τύπους.

Τα *ζιζανιοκτόνα* είναι η μεγαλύτερη κατηγορία φυτοφαρμάκων αποτελώντας π.χ. στις Η.Π.Α. τα 2/3 περίπου του συνόλου των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων. Περιλαμβάνουν διάφορες οργανικές ενώσεις (paraquat, dinoseb, atrazine κ.λπ.) που καθαρίζουν τα εδάφη από ζιζάνια, επιτρέποντας έτσι την εντατική μονοκαλλιέργεια. Τα εδάφη όμως που καθαρίζουν με τέτοια μέθοδο παρουσιάζουν σημαντικό βαθμό διάβρωσης.

Τα *εντομοκτόνα* περιλαμβάνουν ανόργανες χημικές ουσίες (ενώσεις του υδραργύρου, του μολύβδου, του αρσενικού), οργανοχλωριωμένες ενώσεις (DDT, aldrin, dieldrin κ.λπ.), οργανοφωσφορικές ενώσεις (parathion, malathion, diazinon κ.λπ.) και διάφορες άλλες οργανικές ουσίες. Τα εντομοκτόνα είναι η δεύτερη μεγαλύτερη κατηγορία φυτοφαρμάκων. Τα εντομοκτόνα, παρ' όλο που χρησιμοποιούνται σε μικρότερες ποσότητες από τα ζιζανιοκτόνα, προκαλούν μεγαλύτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα, λόγω της αυξημένης τοξικότητάς τους.

Τα *μυκητοκτόνα* είναι χημικές ενώσεις (dichlofluanid, carbendazim, triadimefon κ.λπ.) που χρησιμοποιούνται ιδίως για την προστασία των φρούτων και λαχανικών. Εξαιτίας

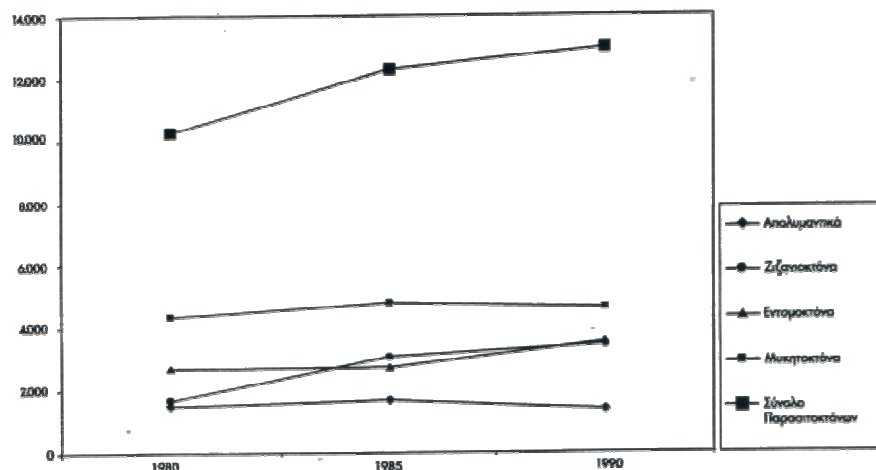
της χρήσης τους, είτε πριν είτε μετά τη συγκομιδή, η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (Environmental protection Agency, EPA) έχει εντάξει επτά μυκητοκτόνα στον κατάλογο με τα δέκα επιβλαβέστερα για την υγεία φυτοφάρμακα. Τα άλλα τρία είναι δύο εντομοκτόνα και ένα ζιζανιοκτόνο.

Πίνακας 1-1. Τρεις κύριες κατηγορίες φυτοφαρμάκων και μερικά παραδείγματα της κάθε κατηγορίας με τους μοριακούς τους τύπους.

Κατηγορία φυτοφαρμάκων	Παραδείγματα	Μοριακός τύπος
Ζιζανιοκτόνα	Paraquat	$C_{12}H_{14}N_2$
	Dinoseb	$C_{10}H_{12}N_2O_5$
	Atrazine	$C_8H_{14}ClN_5$
Εντομοκτόνα	DDT	$C_{14}H_9Cl_5$
	Aldrin	$C_{12}H_8Cl_6$
	Dieldrin	$C_{12}H_8Cl_6O$
	Parathion	$C_{10}H_{14}NO_5PS$
	Malathion	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$
	Diazinon	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$
Μυκητοκτόνα	Dichlofluanid	$C_9H_{11}Cl_2FN_2O_2S_2$
	Carbendazim	$C_9H_9N_3O_2$
	Triadimefon	$C_{14}H_{16}ClN_3O_2$

Η χρήση των φυτοφαρμάκων ακολουθεί αυξητική διαχρονική τάση, αν και όχι τόσο έντονη όσο αυτή των λιπασμάτων. Στο σχήμα 1-4 παρουσιάζεται η χρήση των διάφορων φυτοφαρμάκων (εντομοκτόνων, μυκητοκτόνων, ζιζανιοκτόνων, απολυμαντικών εδάφους) καθώς και του συνόλου τους (σε τόνους) στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1980-90. Το σύνολο των φυτοφαρμάκων αυξήθηκε κατά την περίοδο 1980-90 και οφείλεται κυρίως στη μεγάλη αύξηση των ζιζανιοκτόνων και δευτερευόντως των εντομοκτόνων. Τα μυκητοκτόνα παρουσιάζουν σταθεροποίηση και τα απολυμαντικά μικρή μείωση.

Τα φυτοφάρμακα, όπως και τα λιπάσματα, μεταφέρονται με τα νερά της βροχής είτε σε υπόγεια νερά είτε σε επιφανειακά νερά (ποταμών, λιμνών, θαλασσών). Επιπλέον, εισέρχονται στα φυτά και στους καρπούς των καλλιεργειών με αποτέλεσμα να φτάνουν απευθείας στον άνθρωπο (Νικολάου κ. ά., 1999).



Σχήμα 1-4. Διαχρονική εξέλιξη της χρήσης των διάφορων κατηγοριών φυτοφαρμάκων καθώς και του συνόλου τους (σε τόνους) στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1980-90 (Πηγή: Νικολάου κ. ά., 1999).

1.1.4 Θερμοκήπια

Με τον όρο θερμοκήπιο αναφερόμαστε στην κατασκευή που (www.eie.gr):

- είναι ειδικά σχεδιασμένη ώστε να χρησιμεύει στην καλλιέργεια και/ή προστασία των φυτών επιτρέποντας την είσοδο της ηλιακής ακτινοβολίας κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες με σκοπό να βελτιώσει το περιβάλλον ανάπτυξης τους και
- έχει τέτοιο μέγεθος ώστε να επιτρέπει την εργασία ανθρώπων μέσα σε αυτή.

Τα προϊόντα που παράγονται στο θερμοκήπιο ανήκουν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- τρόφιμα (λαχανικά και φρούτα) και
- καλλωπιστικά φυτά (φυτά γλάστρας και κομμένα άνθη).

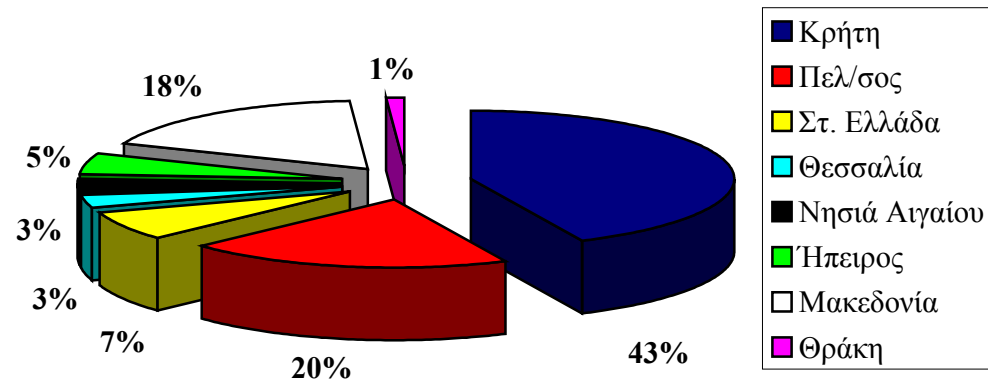
Στο θερμοκήπιο γίνεται προσπάθεια ώστε να τεθούν υπό έλεγχο όσοι περισσότεροι από τους παράγοντες που επηρεάζουν την παραγωγή είναι δυνατό, η εξέλιξη της προσπάθειας αυτής ήταν και είναι ανάλογη της προόδου του ανθρώπου τόσο στο χώρο των φυσικών όσο και των βιολογικών και τεχνικών επιστημών.

Τα θερμοκήπια έκαναν την εμφάνισή τους στην Ελλάδα στα μέσα της δεκαετίας του 1950. Η σημαντική όμως εξάπλωσή τους αρχίζει μετά το 1960 με τη χρήση των πλαστικών φύλλων ως υλικού κάλυψης και έκτοτε παρατηρείται μια συνεχής αύξηση της έκτασης των θερμοκηπίων που σήμερα φτάνει τα 50.000 στρέμματα περίπου.

Οι κλιματολογικές συνθήκες αποτελούν τον καθοριστικό παράγοντα εξάπλωσης και ανάπτυξης των θερμοκηπίων. Τα περισσότερα θερμοκήπια είναι συγκεντρωμένα στις περιοχές που χαρακτηρίζονται από ήπιο -χωρίς παγετούς- χειμώνα επειδή μειώνονται σημαντικά οι ανάγκες για θέρμανση. Η κατανομή έκτασης των θερμοκηπίων ανά γεωγραφικό διαμέρισμα της Ελλάδας, σύμφωνα με στοιχεία του 1998 παρουσιάζεται στο σχήμα 1-5.

Το 79% της συνολικής έκτασης θερμοκηπίων χρησιμοποιείται για την καλλιέργεια λαχανοκομικών και το 10% για ανθοκομικά προϊόντα. Τα κυριότερα είδη που καλλιεργούνται είναι η ντομάτα και το αγγούρι από τα λαχανοκομικά ενώ από τα ανθοκομικά τα γλαστρικά φυτά, τα γαρύφαλλα και τα τριαντάφυλλα.

Σε ότι αφορά τη μέση παραγωγή, ενδεικτικά αναφέρεται ότι φτάνει τους 10 τόνους ανά στρέμμα για τη ντομάτα (διπλάσια της παραγωγής στην ύπαιθρο). Αξίζει εδώ να αναφερθεί ότι η αντίστοιχη απόδοση για την ντομάτα στην Ολλανδία φτάνει τους 60 τόνους ανά στρέμμα.



Σχήμα 1-5. Κατανομή έκτασης θερμοκηπίων ανά γεωγραφικό διαμέρισμα (Πηγή: www.eie.gr).

1.2 ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Τις τελευταίες δεκαετίες η αυξημένη ζήτηση κηπευτικών καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, τόσο στην Ελλάδα όσο και στο Εξωτερικό, έχει συμβάλει στη ραγδαία αύξηση των θερμοκηπιακών καλλιεργειών. Με στόχο την αύξηση των αποδόσεων και των εισοδημάτων γίνεται συχνά υπερβολική χρήση φυτοφαρμάκων. Τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων ρυπαίνουν το έδαφος και τελικά καταλήγουν σε υδατικούς αποδέκτες με αρνητικές συνέπειες στο ευρύτερο περιβάλλον.

Η μείωση των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων στα καλλιεργούμενα εδάφη συνεπάγεται μείωση της μεταφοράς υπολειμμάτων στο περιβάλλον και επομένως μείωση του βαθμού ρύπανσής τους. Η μείωση αυτή μπορεί να επιτευχθεί με τη γνώση της συμπεριφοράς του εδάφους, αναλόγως της σύστασής του, στα διάφορα φυτοφάρμακα.

Υπάρχουν αρκετές εργασίες σχετικά με αναλύσεις φυτοφαρμάκων στον ευρύτερο Ελληνικό χώρο και ειδικότερα στην Κρήτη σε επιφανειακά και υπόγεια νερά, ενώ δεν υπάρχει κάτι ανάλογο για αναλύσεις φυτοφαρμάκων στο έδαφος.

1.3 ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της ρύπανσης των εδαφών των θερμοκηπίων από τη χρήση φυτοφαρμάκων. Ο βαθμός ρύπανσης μελετήθηκε σε σχέση τόσο με την εδαφολογική-ορυκτολογική όσο και την κοκκομετρική σύσταση του εδάφους. Η μελέτη έγινε στην περιοχή Κουντούρα Παλαιόχωρας, νότια του Νομού Χανίων, όπου υπάρχουν έντονες θερμοκηπιακές καλλιέργειες. Αναλύθηκαν δείγματα εδάφους, για τον προσδιορισμό των φυτοφαρμάκων, σε όλα τα στάδια των καλλιεργειών, από την προετοιμασία του εδάφους (Σεπτέμβριος) έως την περίοδο της πρώτης συγκομιδής (Δεκέμβριος). Στόχος της εργασίας είναι η μελέτη των μηχανισμών ρύπανσης και προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος.

1.4 ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Το **A Μέρος** της παρούσας εργασίας (θεωρητικό μέρος) αφορά στη μελέτη του ισχύοντος νομοθετικού πλαισίου σχετικά με τα φυτοφάρμακα, στην καταγραφή της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς τους και των επιπτώσεων τους στην ανθρώπινη υγεία, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία.

Πιο συγκεκριμένα, στο **Κεφάλαιο 2** περιγράφεται το ισχύον νομοθετικό πλαίσιο στην Ευρώπη σε ότι αφορά την αειφόρο χρήση των φυτοφαρμάκων, τα επιτρεπτά όρια στο πόσιμο νερό και την προστασία του εδάφους. Επιπλέον γίνεται αναφορά και στην Αμερικανική νομοθεσία σχετικά με τα φυτοφάρμακα.

Το **Κεφάλαιο 3** αφορά στις χημικές ομάδες των φυτοφαρμάκων, τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά και την περιβαλλοντική τους συμπεριφορά, όταν αυτά βρεθούν στο έδαφος, σε υπόγεια νερά, σε ποτάμια, σε λίμνες και νερά της βροχής, καθώς και σε υδρόβιους οργανισμούς.

Το **Κεφάλαιο 4** αναφέρεται στην τοξικότητα των φυτοφαρμάκων στους ανθρώπους, τα ζώα και το περιβάλλον γενικότερα. Επίσης αναφέρονται πιθανές επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων στην ανθρώπινη υγεία.

Το **B Μέρος** της παρούσας εργασίας (πειραματικό μέρος) αφορά στο σχεδιασμό των δειγματοληψιών, τη γεωλογία της περιοχής που επιλέχθηκε, την αναλυτική

μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, τα αποτελέσματα των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν, τη συζήτηση των αποτελεσμάτων και τα συμπεράσματα.

Πιο συγκεκριμένα, στο **Κεφάλαιο 5** περιγράφεται ο σχεδιασμός των δειγματοληψιών: ποια περιοχή επιλέχθηκε, κάθε πότε πραγματοποιούνταν δειγματοληψίες και ποια φυτοφάρμακα έχουν χρησιμοποιηθεί.

Το **Κεφάλαιο 6** αφορά στο γεωμορφολογικό και γεωλογικό περίγραμμα της περιοχής μελέτης. Το **Κεφάλαιο 7** αναφέρεται στην αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, η οποία περιλαμβάνει αναλύσεις εδάφους και αναλύσεις φυτοφαρμάκων. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών παρουσιάζονται στα **Κεφάλαια 8 και 9** αντίστοιχα.

Τέλος στο **Κεφάλαιο 10** παρουσιάζεται η συζήτηση των αποτελεσμάτων και τα συμπεράσματα.

2. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι τα φυτοφάρμακα έχουν συνεισφέρει σημαντικά στην αποτελεσματική προστασία της γεωργίας και της ζωικής παραγωγής ενάντια σε βλαβερούς οργανισμούς, καθώς και στον έλεγχο των εντόμων που μεταδίδουν ασθένειες. Εν τούτοις, οι ίδιες χημικές ουσίες, λόγω των τοξικών τους ιδιοτήτων, θέτουν σε ενδεχόμενο κίνδυνο τους χρήστες των φυτοφαρμάκων, το περιβάλλον και τους καταναλωτές των τροφίμων. Αυτοί οι κίνδυνοι πρέπει να ελαχιστοποιηθούν με τη σωστή και ασφαλή χρήση των φυτοφαρμάκων.

Η όλο και μεγαλύτερη δραστικότητα και πολυπλοκότητα των φυτοφαρμάκων, καθώς και η αυξανόμενη ανησυχία της κοινής γνώμης σχετικά με τις παρενέργειές τους, έχουν οδηγήσει τις κυβερνήσεις στο να θέσουν κανόνες και όρια σχετικά με την κατάλληλη χρήση τους και να παρέχουν συνεχή υποστήριξη από την κατασκευή έως την τελική χρήση των φυτοφαρμάκων.

Ο στόχος της σχετικής με τα φυτοφάρμακα νομοθεσίας είναι να προστατεύσει την κοινωνία από τις βλαβερές συνέπειες της ακατάλληλης χρήσης φυτοφαρμάκων, δίνοντάς της τη δυνατότητα να επωφεληθεί από τα πλεονεκτήματά τους.

Οι νόμοι και τα κριτήρια που έχουν διαμορφωθεί αφορούν (Oudejans, 1991):

Τους χρήστες: Τους αγρότες ενδιαφέρει κυρίως η αποτελεσματικότητα των φυτοφαρμάκων και οι πιθανοί κίνδυνοι που συνδέονται με τη χρήση τους. Χρειάζονται ενημέρωση σε σχέση με τη συνιστώμενη δόση, το στάδιο κατά το οποίο πρέπει να πραγματοποιηθεί η εφαρμογή, τις μεθόδους εφαρμογής, καθώς και τα μέτρα ασφαλείας.
Το κοινό: Τα παιδιά και γενικότερα το κοινό πρέπει να προστατεύονται από την έκθεσή τους σε φυτοφάρμακα εξ αιτίας ακατάλληλης απόρριψης ή διαχείρισης από τους χρήστες.

Τους καταναλωτές: Η ασφάλεια των τροφίμων είναι εξαιρετικής σημασίας για τη δημόσια υγεία. Έτσι υπάρχει η ανάγκη για θέσπιση ορίων σχετικά με τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε τρόφιμα και στο πόσιμο νερό.

Τη σοδειά και τα φυτά: Η ακατάλληλη χρήση φυτοφαρμάκων μπορεί να προκαλέσει φυτοτοξικότητα στη σοδειά και να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στο έδαφος των καλλιεργούμενων εκτάσεων, με αποτέλεσμα η σοδειά να είναι χαμηλής ποιότητας.

Το περιβάλλον: Οι αρνητικές επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων σε έντομα που δε βλάπτουν τη σοδειά, στην άγρια ζωή, σε οργανισμούς του εδάφους και των νερών είναι ευρέως γνωστές. Η ρύπανση του εδάφους, του αέρα, των επιφανειακών και υπόγειων νερών πρέπει να αποφεύγεται κατά το δυνατόν.

Τους αγοραστές: Οι αγοραστές πρέπει να προστατεύονται από την κυκλοφορία στην αγορά χαμηλής ποιότητας προϊόντων καθώς και από προϊόντα που φέρουν λάθος σήμανση.

Τους παρασκευαστές: Οι παρασκευαστές πρέπει να γνωρίζουν τις απαιτήσεις καταλληλότητας των προϊόντων που παρασκευάζουν.

Το διεθνές δίκτυο δράσης ενάντια στη χρήση φυτοφαρμάκων PAN (Pesticide Action Network) οργανώνει συνέδρια και εκστρατείες σε όλο τον κόσμο, ενώ έχει θεσπίσει την 3^η Δεκεμβρίου σαν ημέρα μη χρήσης φυτοφαρμάκων. Είναι η μαύρη επέτειος του ατυχήματος που συνέβη στο Μποπάλ της Ινδίας το 1984, όταν εξ αιτίας διαρροής τοξικών αερίων σε εργοστάσιο φυτοφαρμάκων σκοτώθηκαν 3.800 άνθρωποι και άλλοι 2.720 καταδικάστηκαν σε μόνιμες αναπηρίες (www.pan-international.org, www.bhopal.com).

2.1 ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση πραγματοποιείται συνεχής ανανέωση του νομοθετικού πλαισίου που σχετίζεται με τα φυτοφάρμακα. Μέχρι το 1990 η νομοθεσία για τα φυτοφάρμακα θεσπιζόταν μόνο σε εθνικό επίπεδο. Από το 1991 η νομοθεσία όλων των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης εναρμονίζεται σε ένα κοινό πλαίσιο (van der Hoff and van Zoonen, 1999).

2.1.1 Αειφόρος χρήση των φυτοφαρμάκων

Η θεματική στρατηγική σχετικά με την αειφόρο χρήση των φυτοφαρμάκων [COM(2002)349] αποσκοπεί στον περιορισμό των επιπτώσεων των φυτοφαρμάκων στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον και, γενικότερα, σε μία πιο βιώσιμη χρήση των φυτοφαρμάκων εξασφαλίζοντας, εκ παραλλήλου, την αναγκαία προστασία των καλλιεργειών.

Ορισμοί

Ο όρος «φυτοφάρμακα» αποτελεί γενική ονομασία που καλύπτει όλες τις ουσίες ή προϊόντα που προσβάλλουν επιβλαβείς οργανισμούς. Μεταξύ των φυτοφαρμάκων πρέπει να είναι σαφής η διάκριση ανάμεσα στα φυτοφαρμακευτικά προϊόντα (ΦΦΠ) και τα βιοκτόνα, καθώς τα βιοκτόνα χρησιμοποιούνται σε μη γεωργικούς τομείς, όπως για τη συντήρηση/ προστασία του ξύλου, την απολύμανση ή ορισμένες οικιακές χρήσεις (europa.eu.int).

Χρήση των ΦΦΠ: ποσότητα, πλεονεκτήματα και κίνδυνοι που συνδέονται με τη χρήση τους.

Ποσότητα: Η γεωργία αποτελεί τον μεγαλύτερο χρήστη ΦΦΠ. Με 320.000 τόνους περίπου δραστικών ουσιών που πωλούνται κάθε χρόνο, η Ευρωπαϊκή Ένωση (ΕΕ) αντιπροσωπεύει, σήμερα, το ένα τέταρτο της παγκόσμιας αγοράς. Οι κυριότεροι τύποι προϊόντων είναι τα μυκητοκτόνα (43% περίπου της αγοράς), ακολουθούμενοι από τα ζιζανιοκτόνα (36%), τα εντομοκτόνα (12%) και τα άλλα φυτοφάρμακα (9%). Η ευρωπαϊκή βιομηχανία ΦΦΠ αποτελεί έναν σημαντικό εργοδότη στην Ευρώπη (περίπου 35.000 άτομα).

Πλεονεκτήματα: Η χρήση των ΦΦΠ αποφέρει σημαντικά οικονομικά οφέλη. Οι αγρότες τα χρησιμοποιούν για να βελτιώσουν ή να διατηρήσουν τα επίπεδα των αποδόσεων, καθώς και για τον περιορισμό των αναγκαίων εργατικών χεριών. Επίσης, τα ΦΦΠ εξασφαλίζουν κάθε χρόνο μία αξιόπιστη τροφοδοσία σε γεωργικά προϊόντα σε χαμηλές τιμές, γεγονός που τα καθιστά προσιτά σε όλους τους καταναλωτές. Επιπλέον, η χρήση των ΦΦΠ περιορίζει τη ζήτηση εκτάσεων γης για καλλιέργειες διατροφής. Έτσι, απελευθερώνονται εκτάσεις για άλλες χρήσεις όπως η ψυχαγωγία, τα φυσικά πάρκα ή η προστασία της βιοποικιλότητας.

Κίνδυνοι που σχετίζονται με τη χρήση τους: Οι κίνδυνοι για την υγεία του ανθρώπου και των ζώων έγκεινται στην υψηλή τοξικότητα ορισμένων ΦΦΠ. Οι κίνδυνοι μπορούν να προέλθουν είτε από απευθείας έκθεση (βιομηχανικοί εργάτες που παράγουν τα φυτοφάρμακα και χρήστες) είτε έμμεση έκθεση (καταναλωτές και πρόσωπα παρόντα στους τόπους χρήσης). Οι χρόνιες επιπτώσεις της έκθεσης στα ΦΦΠ είναι αυτές που συνδέονται με τη συσσώρευση και την ανθεκτικότητα (δυσανοδομησιμότητα) των ουσιών, με τις μη αναστρέψιμες επιδράσεις τους, όπως είναι η καρκινογένεση, η μεταλλαξιογένεση, η γονιδιοτοξικότητα ή οι αρνητικές επιδράσεις τους στο ανοσοποιητικό ή στο ενδοκρινικό σύστημα των θηλαστικών, των ιχθύων ή πτηνών.

Σε ό,τι αφορά τους περιβαλλοντικούς κινδύνους, η απόπλυση και η επιφανειακή ροή αποτελούν σημαντικές πηγές ανεξέλεγκτης διασποράς ΦΦΠ στο περιβάλλον, που επιφέρουν ρύπανση των υδάτων και του εδάφους. Επίσης, η χρήση ΦΦΠ μπορεί να έχει έμμεσες επιπτώσεις στα συστήματα, όπως η μείωση της βιοποικιλότητας (europa.eu.int).

Στόχοι θεματικής στρατηγικής

- Περιορισμός στο ελάχιστο των κινδύνων που προέρχονται από τη χρήση των ΦΦΠ για την υγεία και το περιβάλλον.
- Ενίσχυση των ελέγχων όσον αφορά τη χρήση και τη διάθεση/ διανομή των ΦΦΠ.
- Περιορισμός των επιπέδων των επιβλαβών δραστικών ουσιών, ιδίως με την αντικατάσταση των πλέον επικίνδυνων εξ αυτών από ασφαλέστερες εναλλακτικές.
- Ενθάρρυνση της στροφής σε γεωργικές πρακτικές χρήσεως περιορισμένων ή και μηδενικών ποσοτήτων φυτοφαρμάκων, ιδίως μέσω της περαιτέρω ευαισθητοποίησης των χρηστών, της προαγωγής και υιοθέτησης δεοντολογικών κωδίκων και της προαγωγής της ανάλυσης των δυνατοτήτων που παρέχονται από τη χρήση χρηματοδοτικών μέσων.
- Εγκατάσταση διαφανούς συστήματος κοινοποίησης και παρακολούθησης της προόδου που επιτυγχάνεται και καθορισμός κατάλληλων δεικτών για την παρακολούθηση και τον καθορισμό ποσοτικών στόχων.

2.1.2 Ποιότητα του πόσιμου νερού

Η Οδηγία 98/83/EK αποσκοπεί στην προστασία της υγείας του κοινού με την καθιέρωση κριτηρίων υγιεινής και καθαριότητας στα οποία πρέπει να ανταποκρίνεται το πόσιμο νερό στην Κοινότητα.

Η Οδηγία ισχύει για όλα τα νερά που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, εξαιρουμένων των φυσικών μεταλλικών νερών και των θεραπευτικών νερών. Τα κράτη-μέλη μεριμνούν ώστε το πόσιμο νερό (europa.eu.int):

- να μην περιέχει μικροοργανισμούς, παράσιτα ή άλλη ουσία σε τέτοια συγκέντρωση ώστε να δημιουργήσει κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων.
- να τηρεί τις ελάχιστες απαιτήσεις (микροβιολογικές, χημικές και ραδιενεργές παράμετροι) που καθορίζονται στην Οδηγία.

Η νομοθεσία σχετικά με τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο πόσιμο νερό είναι πολύ αυστηρή. Τόσο η Οδηγία 98/83/EK (Νοέμβριος 1998) όσο και η προηγούμενή της 80/778/ΕΟΚ (Ιούλιος 1980) ορίζουν ως ανώτερο επιτρεπτό όριο για κάθε φυτοφάρμακο το 0,1 ppb, ενώ το σύνολο των φυτοφαρμάκων δεν πρέπει να ξεπερνά το 0,5 ppb.

2.1.3 Προστασία του εδάφους

Ένας από τους στόχους του έκτου προγράμματος δράσης για το περιβάλλον είναι η προστασία του εδάφους από τη διάβρωση και τη ρύπανση. Ως έδαφος ορίζεται το ανώτερο στρώμα του φλοιού της γης που αποτελείται από ανόργανα και οργανικά συστατικά, νερό, αέρα και ζωντανούς οργανισμούς.

Στη θεματική στρατηγική για την προστασία του εδάφους [COM(2002)179], το έδαφος εξετάστηκε ως προς τις λειτουργίες που επιτελεί (europa.eu.int):

- παράγει τρόφιμα
- αποθηκεύει, διηθεί και μετατρέπει τα ανόργανα συστατικά, το νερό, τα οργανικά συστατικά, τα αέρια, κ.λπ.
- είναι πηγή πρώτων υλών
- χρησιμεύει ως πλατφόρμα της ανθρώπινης δραστηριότητας.

Επιπλέον επισημάνθηκαν οι μεγαλύτεροι κίνδυνοι από τους οποίους απειλείται το έδαφος στην Ευρώπη: διάβρωση, μείωση της περιεκτικότητας σε οργανική ύλη, ρύπανση, αδιαβροχοποίηση (εξ αιτίας της κατασκευής οδών, κατοικιών και άλλων υποδομών), καθίζηση (εξ αιτίας συμπίεσης από βαριά μηχανήματα, υπερβόσκηση, αθλητικών δραστηριοτήτων), μείωση της βιοποικιλότητας, αλάτωση (υπερσυσσώρευση διαλυτών αλάτων νατρίου, μαγνησίου και ασβεστίου), πλημμύρες και κατολισθήσεις. Όλα αυτά τα φαινόμενα δημιουργούνται ή επιτείνονται ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας, ορισμένα μάλιστα παρουσιάζουν σοβαρή επιδείνωση τις τελευταίες δεκαετίες. Τεράστιες είναι οι οικονομικές συνέπειες και το κόστος επανόρθωσης που συνδέονται με τους κινδύνους οι οποίοι απειλούν το έδαφος.

Εξετάζονται επίσης τα μέσα που θεσπίζει η διεθνής κοινότητα για να αντιμετωπίσει την υποβάθμιση του εδάφους, καθώς και εκείνα που εφαρμόζονται από τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης και τις υποψήφιες χώρες. Όσο για τη δραστηριότητα της ίδιας της Ένωσης, υπογραμμίζεται ότι δεν υπάρχει χωριστή πολιτική για το έδαφος, αλλά ότι τα μέτρα που λαμβάνονται στο πλαίσιο άλλων πολιτικών (περιβαλλοντικής, γεωργικής, περιφερειακής, μεταφορών, έρευνας) αφορούν και την προστασία του εδάφους.

Κρίνεται λοιπόν απαραίτητο να υπάρξει μία θεματική κοινοτική στρατηγική. Μία τέτοια στρατηγική θα συνεκτιμά τις αρχές της προφύλαξης, της πρόβλεψης και της περιβαλλοντικής ευθύνης και θα έχει ως άξονες πρωτοβουλίες που ήδη αναλαμβάνονται στο πλαίσιο των περιβαλλοντικών πολιτικών, μία πληρέστερη ενσωμάτωση της προστασίας του εδάφους σε άλλες πολιτικές, την επιτήρηση των εδαφών και νέες δράσεις που θα βασίζονται στα αποτελέσματα της επιτήρησης.

Στο πλαίσιο της Κοινής Γεωργικής Πολιτικής (ΚΓΠ), θα προωθηθούν η βιολογική γεωργία, η προστασία των αναβαθμίδων, η πιο ακίνδυνη χρησιμοποίηση των φυτοφαρμάκων, η χρησιμοποίηση πιστοποιημένου κοπροχώματος, η δασοκομία, η δάσωση και άλλα μέτρα που θα αποσκοπούν σε προστασία του εδάφους. Κατά την αναθεώρηση της ΚΓΠ, η Επιτροπή προτίθεται να αυξήσει τους πόρους που θα διατεθούν για την ανάπτυξη της υπαίθρου και για την προστασία του εδάφους (europa.eu.int).

2.2 ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Στις Η.Π.Α. η Ομοσπονδιακή Δράση για τα Εντομοκτόνα, Μυκητοκτόνα και Τρωκτικοκτόνα (Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act, FIFRA) δημοσιοποίησε για πρώτη φορά επιτρεπτά όρια φυτοφαρμάκων το 1947. Το 1996 η FIFRA αντικαταστάθηκε από τη Δράση Προστασίας της Ποιότητας των Τροφίμων (Food Quality Protection Act, FQPA), η οποία έθεσε αυστηρότερα όρια ασφαλείας των φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα, δίνοντας ιδιαίτερη έμφαση στην προστασία της υγείας των παιδιών και των βρεφών.

Η FQPA συνεργάζεται με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), η οποία έχει την ευθύνη της καταγραφής των φυτοφαρμάκων, ανάλογα με τη χρήση τους και έχει το δικαίωμα να απαγορεύσει την κυκλοφορία κάποιου φυτοφαρμάκου, αν από τις υπάρχουσες πληροφορίες προκύπτει ότι η χρήση του θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον (van der Hoff and van Zoonen, 1999- www.epa.gov/pesticides). Στον πίνακα 2-1 παρουσιάζονται ενδεικτικά τα ανώτερα επιτρεπτά όρια που έχουν τεθεί από την EPA για μεμονωμένες ουσίες, καθώς και οι πιθανές επιπτώσεις που μπορεί να έχουν στην υγεία του ανθρώπου μετά από πολύχρονη έκθεση.

Πίνακας 2-1. Ανώτερα επιτρεπτά όρια για ορισμένα φυτοφάρμακα στο πόσιμο νερό, καθώς και οι επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία (Πηγή: www.epa.gov/safewater).

Φυτοφάρμακο	Ανώτερο επιτρεπτό όριο (µg/L ή ppb)	Δυνατές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου
Alachlor	2	καρκινογένεση
Atrazine	3	προβλήματα στο καρδιαγγειακό σύστημα και αναπαραγωγής
Carbofuran	40	προβλήματα στο αίμα, στο νευρικό ή αναπαραγωγικό σύστημα
Endrin	2	προβλήματα στο συκώτι
Heptachlor	0,4	καρκινογένεση και προβλήματα στο συκώτι
Lindane	0,2	προβλήματα στο συκώτι και τα νεφρά
Toxafen	3	καρκινογένεση και προβλήματα στο συκώτι, τα νεφρά και το θυρεοειδή

3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Στις μέρες μας είναι γνωστή για όλα σχεδόν τα φυτοφάρμακα η αγρονομική τους αποτελεσματικότητα και η τοξικότητά τους για τον άνθρωπο. Είναι όμως δύσκολο να προβλέψουμε την περιβαλλοντική συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων. Η κατακράτηση από το έδαφος διαφέρει από τη μία δραστική ουσία στην άλλη και από τον ένα τύπο εδάφους στον άλλο. Οι ρυθμοί αποδόμησης ποικίλλουν και μερικές ουσίες μπορούν να αποδομηθούν από τους μικροοργανισμούς του εδάφους ενώ άλλες αποδομούνται κυρίως από αβιοτικές διαδικασίες. Εντούτοις, παρά την πολυπλοκότητα της συμπεριφοράς των 400-600 δραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στις διάφορες χώρες, η συμπεριφορά επηρεάζεται ισχυρά από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τη διαλυτότητα στο νερό, την πολικότητα και την πτητικότητα που είναι χαρακτηριστικές του κάθε συστατικού. Η χημική δομή και η λειτουργικότητα είναι σημαντικοί δείκτες, ενώ υπάρχει ομοιότητα στη συμπεριφορά κάποιων συστατικών που σχετίζονται δομικά μεταξύ τους. Έτσι, είναι σημαντικό να γίνει μία ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων σε χημικές ομάδες ή ομάδες συστατικών (Barcelo and Hennion, 1997).

3.1 ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Η ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων σε κατηγορίες αποσκοπεί στην ευκολότερη μελέτη τους. Οι κύριες κατηγορίες φυτοφαρμάκων παρουσιάζονται στον πίνακα 3-1. Η κάθε ομάδα περιέχει διαφορετικό αριθμό ενώσεων, έχει διαφορετική χρήση και εφαρμόζεται σε διαφορετικές ποσότητες. Έτσι για παράδειγμα η ομάδα των οργανοφωσφορικών περιλαμβάνει πάνω από 80 χημικές ενώσεις, σε αντίθεση με τις ιμιδαζολινόνες που περιέχουν πολύ λίγες. Οι αζόλες χρησιμοποιούνται κυρίως σαν μυκητοκτόνα, ενώ τα οργανοφωσφορικά και τα οργανοχλωριωμένα χρησιμοποιούνται κυρίως σαν εντομοκτόνα, ακαρεοκτόνα ή νηματοδοκτόνα (Barcelo and Hennion, 1997).

Πίνακας 3-1. Κύριες ομάδες και υπό-ομάδες φυτοφαρμάκων (Πηγή: Barcelo and Hennion, 1997).

Ομάδες	Υπό-ομάδες
αμίδια	ακυλαναλίνη, χλωροακετανιλίδια, διχλωροανιλίδια
αζόλες	τριαζόλες, κοναζόλες
αρυλοξυαλκανοικά οξέα	φαινοξυακετικά οξέα και άλατα
δινιτροανιλίνες	
διαζίνες	
καρβαμικά	καρβαμικά, θιοκαρβαμικά, διθιοκαρβαμικά, διμεθυλδιθιοκαρβαμικά
διφενyl-αιθέρες	
ιμιδαζολινόνες	
οργανοχλωριωμένα	
οργανοφωσφωρικά	phosphate, phosphonate, phosphorothioate, phosphorodithioate, phosphoroamidate
πυρεθρίνες	
πυριμιδίνες	
σουλφονυλουρέα	
τριαζίνες	1,3,5-τριαζίνη, 1,3,5-τριαζινόνη, 1,2,4-τριαζίνη
ουρίες	φαινυλουρία
διάφορα	αναλύτες χωρίς συγκεκριμένη δομή (παράγωγα βενζοϊκού οξέος) ή που περιέχουν πολλές δραστικές ομάδες

3.2 ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων μετρώνται σύμφωνα με πρωτόκολλα αναγνωρισμένα από εθνικές και διεθνείς υπηρεσίες (οδηγίες U.S. EPA, πρωτόκολλα της Ευρωπαϊκής Ένωσης κ.ά.). Οι κυριότερες παράμετροι που βοηθούν στην πρόβλεψη της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς ενός φυτοφαρμάκου είναι οι εξής (Barcelo and Hennion, 1997):

- Διαλυτότητα στο νερό
- Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-ύδατος, K_{ow}
- Σταθερά ιονισμού οξέος-βάσεως, pK_a

- Τάση ατμών
- Σταθερά του νόμου του Henry, H ή K_H
- Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα, K_{oc}
- Χρόνος ημιζωής στο έδαφος, $T_{0,5}$ ή $t_{1/2}$
- Δείκτης κινητικότητας, GUS

3.2.1 Διαλυτότητα στο νερό

Είναι η συγκέντρωση σε g/l μιας χημικής ουσίας που είναι διαλυμένη στο νερό, όταν το νερό βρίσκεται σε επαφή και σε ισορροπία με την καθαρή ουσία. Η γνώση της τιμής της διαλυτότητας είναι απαραίτητη στην ανάλυση φυτοφαρμάκων στο νερό. Σαν γενικός κανόνας, ουσίες με μεγάλη διαλυτότητα (πάνω από μερικά g/l) δεν εκχυλίζονται εύκολα από το νερό με τις υπάρχουσες διαδικασίες εκχύλισης. Ουσίες με πολύ μικρή διαλυτότητα στο νερό (μικρότερη από 0,5-1 mg/l) είναι δύσκολο να αναλυθούν σε επίπεδα ιχνών γιατί έχουν την τάση να προσροφώνται παντού, ιδιαίτερα στα γυάλινα τοιχώματα των φιαλιδίων. Ταυτόχρονα, η τιμή της διαλυτότητας δείχνει την τάση ενός φυτοφαρμάκου να απομακρύνεται από το έδαφος, με τη βοήθεια του νερού της απορροής ή της άρδευσης, και να φτάνει έτσι στα επιφανειακά νερά. Επιπλέον, είναι ένας δείκτης της τάσης για καθίζηση στην επιφάνεια του εδάφους (Barcelo and Hennion, 1997).

3.2.2 Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-ύδατος, K_{ow}

Η παράμετρος αυτή συνήθως δίνεται σε λογαριθμική μορφή, σαν $\log K_{ow}$. Ορίζεται ως ο λόγος των συγκεντρώσεων ισορροπίας ενός διαφασικού συστήματος που αποτελείται από νερό και η-οκτάνιο. Ο συντελεστής χρησιμοποιήθηκε αρχικά στη φαρμακευτική βιομηχανία, σαν ένδειξη της συμπεριφοράς ενός φαρμάκου σε ένα οργανισμό, γιατί η κατανομή μιας ουσίας ανάμεσα στο νερό και στην οκτανόλη μοιάζει με την κατανομή ανάμεσα στην υδατική και τη λιπόφιλη φάση του οργανισμού. Η παράμετρος αυτή είναι χαρακτηριστική της λιποφιλικότητας του μορίου και δίνει μία ένδειξη για την τάση του συστατικού να συσσωρεύεται σε βιολογικές μεμβράνες και ζωντανούς οργανισμούς. Θεωρείται γενικά ότι ουσίες με τιμή $\log K_{ow}$ μεγαλύτερη από 3 μπορεί να παρουσιάζουν βιοσυσσωρευση. Ο κίνδυνος αυτός μετράται πειραματικά με συντελεστές βιοσυγκέντρωσης σε υδρόβιους οργανισμούς.

Η πολικότητα ενός μορίου σχετίζεται με το συντελεστή K_{ow} . Η πολικότητα μιας ουσίας δείχνει σε ποιο βαθμό το φορτίο της είναι κατανεμημένο ασύμμετρα μέσα στο μόριο, καθώς επίσης και την παρουσία πολικών ομάδων σε αυτό. Σαν γενικός κανόνας, μη-πολικές ουσίες χαρακτηρίζονται από τιμές $\log K_{ow}$ μεγαλύτερες από 4-5, ενώ οι πολικές ουσίες έχουν $\log K_{ow}$ κάτω από 1 με 1,5. Ανάμεσα σε αυτές τις τιμές, τα συστατικά ταξινομούνται ως μέτρια πολικά.

Ο συντελεστής K_{ow} εκτός του ότι επιτρέπει την πρόβλεψη της βιοσυσώρευσης σε υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς, έχει αποδειχθεί χρήσιμος και στην πρόβλεψη της παραμονής και κινητικότητας σε εδάφη, καθώς και τη ρόφηση σε αυτά. Εντούτοις, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης- ύδατος από μόνος του δεν οδηγεί σε ασφαλή συμπεράσματα, καθώς αντιπροσωπεύει μία κατανομή ανάμεσα σε δύο φάσεις μη αναμίξιμες, ενώ οι πραγματικές διαδικασίες ρόφησης στο έδαφος περιλαμβάνουν άλλους μηχανισμούς όπως η κατανομή, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα, η συμπλοκοποίηση και η καθίζηση.

Κατά τη μέτρηση του K_{ow} έχουν παρατηρηθεί ασάφειες και αβεβαιότητες και αυτό αποδίδεται στη δυσκολία αλλά και στους διάφορους τρόπους προσδιορισμού του συντελεστή (Barcelo and Hennion, 1997).

3.2.3 Σταθερά ιονισμού οξέος-βάσεως, pKa

Είναι σημαντικό να γνωρίζουμε ποια φυτοφάρμακα έχουν τη δυνατότητα να ιονίζονται μέσα στα φυσιολογικά όρια του pH για το έδαφος και το νερό του περιβάλλοντος, που είναι μεταξύ 5 και 8. Το έδαφος έχει την τάση να φορτίζεται αρνητικά με αποτέλεσμα να κατακρατούνται ισχυρά οι κατιοντικές ενώσεις σε αυτό, σε αντίθεση με τις ανιοντικές ενώσεις που εκχυλίζονται.

Τα όξινα φυτοφάρμακα με τιμές pKa μικρότερες από 3-4 παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα, σε αντίθεση με τα βασικά φυτοφάρμακα με τιμές pKa μεγαλύτερες από 10 που κατακρατούνται περισσότερο από το έδαφος. Οι τιμές pKa των προϊόντων αποδόμησης των φυτοφαρμάκων μπορεί αν διαφέρουν σημαντικά από αυτές των μητρικών ενώσεων (Barcelo and Hennion, 1997).

3.2.4 Τάση ατμών

Πρόκειται για τη μερική πίεση μιας χημικής ουσίας στην αέρια κατάσταση, όταν αυτή είναι σε ισορροπία με το καθαρό στερεό ή υγρό. Η τάση ατμών εξαρτάται από τη θερμοκρασία. Εκφράζεται σε Pa ή mmHg (Barcelo and Hennion, 1997).

3.2.5 Σταθερά του νόμου του Henry, H ή K_H

Η σταθερά του νόμου του Henry H ή K_H είναι ένας συντελεστής κατανομής που ορίζεται σαν ο λόγος της συγκέντρωσης μιας ουσίας στην αέρια φάση προς τη συγκέντρωσή της στην υδατική φάση, όταν οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία.

Οι τιμές H αποτελούν καλύτερη ένδειξη της πτητικότητας των φυτοφαρμάκων από ότι η τάση ατμών. Έτσι μία μικρή τιμή τάσης ατμών δεν συνεπάγεται και αμελητέα πτητικότητα. Για παράδειγμα το DDT έχει μικρή τάση ατμών αλλά και μικρή διαλυτότητα στο νερό, έτσι η πτητικότητά του δεν είναι αμελητέα. Ουσίες που έχουν υψηλή τιμή της σταθεράς H έχουν και υψηλή πτητικότητα (Barcelo and Hennion, 1997).

3.2.6 Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα, K_{oc}

Μία από τις πιο σημαντικές παραμέτρους στην αποτίμηση της κινητικότητας του φυτοφαρμάκου στο έδαφος είναι η κατανομή ανάμεσα στη στερεή και υγρή φάση του εδάφους. Η κατανομή αυτή αποτελεί ένα δύσκολο πρόβλημα καθώς οι τύποι εδάφους στο περιβάλλον ποικίλλουν πάρα πολύ. Μία πρώτη εκτίμηση επιτυγχάνεται με τη μέτρηση του γραμμικού συντελεστή προσροφήσεως K_d . Ο συντελεστής K_d δίνεται από την εξίσωση:

$$K_d = \frac{q_e}{C} \quad (3.1)$$

όπου q_e είναι η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου στην επιφάνεια του εδάφους και C είναι η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου στο διάλυμα.

Ο συντελεστής K_d ενός ρύπου διαφέρει σημαντικά (τάξεις μεγέθους), ανάλογα με τη φύση του εδάφους, αλλά, σε γενικές γραμμές, συσχετίζεται γραμμικά με το κλάσμα οργανικού άνθρακα του εδάφους. Στην περίπτωση αυτή, η προσρόφηση του φυτοφαρμάκου οφείλεται στην κατανομή του στην οργανική ύλη και όχι σε κάποια άλλη ειδική αλληλεπίδραση με την ανόργανη επιφάνεια. Έτσι ο γραμμικός συντελεστής

προσρόφησης κανονικοποιείται για να λάβει υπ' όψιν το διαφορετικό περιεχόμενο οργανικού άνθρακα και οι τιμές K_d εκφράζονται ανά μονάδα οργανικού άνθρακα σαν K_{oc} . Ισχύει η σχέση:

$$K_{oc} = 100 K_d / (\% \text{ οργανικός άνθρακας}) \quad (3.2)$$

Ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα K_{oc} μετράται σε μονάδες cm^3/g . Φυτοφάρμακα με τιμές $K_{oc} < 50$ παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα, αυτά που έχουν τιμές μεταξύ 150 και 500 παρουσιάζουν μέτρια κινητικότητα, ενώ τιμές > 2000 συνεπάγονται μικρή κινητικότητα του φυτοφαρμάκου (Βουδριάς, 2000).

3.2.7 Χρόνος ημιζωής στο έδαφος, $T_{0,5}$ ή $t_{1/2}$

Η αποικοδόμηση ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος καθορίζεται από τη σχέση:

$$C_t = C_0 \exp[-k (t-t_0)] \quad (3.3)$$

όπου C_t και C_0 η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου σε χρόνο t και t_0 αντίστοιχα και k μία σταθερά χρόνου. Ο χρόνος ημιζωής $T_{0,5}$ είναι ο χρόνος που απαιτείται για να διασκορπιστεί ή να αποδομηθεί η μισή από την αρχική συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου. Οι τιμές που παίρνει ο χρόνος ημιζωής εξαρτώνται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (έδαφος, κλίμα, δράση των μικροοργανισμών του εδάφους, τοποθεσία). Έχουν γίνει μετρήσεις του χρόνου ημιζωής για πολλά φυτοφάρμακα σε συνθήκες εργαστηρίου και στο πεδίο. Οι πρώτες έχουν το πλεονέκτημα ότι γίνονται σε καλά καθορισμένες συνθήκες υγρασίας, θερμοκρασίας και φωτός αλλά έχουν το μειονέκτημα ότι απέχουν από τις πραγματικές συνθήκες περιβάλλοντος. Οι δεύτερες είναι πιο αξιόπιστες γιατί περιλαμβάνουν και διαδικασίες βιοτικής και αβιοτικής αποδόμησης, προσρόφησης από τα φυτά, εκχύλισης, απορροής κ.ά. (Barcelo and Hennion, 1997).

3.2.8 Δείκτης κινητικότητας, GUS

Πρόκειται για το δείκτη GUS (Groundwater Ubiquity Score), που προτάθηκε από τον Gustafson και δίνεται από την εξίσωση:

$$GUS = \log T_{0,5} (4 - \log K_{oc}) \quad (3.4)$$

όπου $T_{0,5}$ ο χρόνος ημιζωής στο έδαφος και K_{oc} ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα.

Ο Gustafson μελέτησε 22 φυτοφάρμακα για τα οποία ήταν διαθέσιμα κάποια φυσικοχημικά και περιβαλλοντικά δεδομένα και πρότεινε το δείκτη GUS, δημιουργώντας έτσι μία ταξινόμηση εκχύλισης βασισμένη στο χρόνο ημιζωής στο έδαφος και στο K_{oc} . Όταν η τιμή του GUS είναι μεγαλύτερη από 2,8, τότε το φυτοφάρμακο θα εκχυλιστεί από το έδαφος. Όταν η τιμή του GUS είναι μικρότερη από 1,8, το φυτοφάρμακο δεν θα εκχυλιστεί, ενώ όταν η τιμή του GUS είναι μεταξύ 1,8 και 2,8, τότε είναι πιθανό να εκχυλιστεί στα υπόγεια νερά (Barcelo and Hennion, 1997).

3.3 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

3.3.1 Φυτοφάρμακα στο έδαφος

Μετά την εφαρμογή, μία ποσότητα από το φυτοφάρμακο ενδέχεται να παραμείνει στο έδαφος για μεγάλο χρονικό διάστημα. Γι' αυτό είναι σημαντική η γνώση της τοξικότητας και της σταθερότητας των χημικών αυτών ουσιών στο έδαφος. Το ίδιο το έδαφος παίζει ένα σημαντικό ρόλο στον προσδιορισμό της τύχης των ρυπαντών.

Η κινητικότητα των φυτοφαρμάκων στο έδαφος σχετίζεται με την εκχύλισή τους, την πτητικότητά τους και τη βιο-διαθεσιμότητά τους στη χλωρίδα και το έδαφος. Η κινητικότητα των φυτοφαρμάκων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τις διαδικασίες ρόφησης που οφείλονται σε μία ποικιλία μηχανισμών. Αυτές οι διαδικασίες εξαρτώνται από τη λιποφιλικότητα των φυτοφαρμάκων, την ορυκτολογία του εδάφους και το περιεχόμενο οργανικής ύλης, καθώς επίσης και από την υγρασία του εδάφους. Σε γενικές γραμμές, όσο μειώνεται η περιεχόμενη υγρασία αυξάνεται η προσρόφηση και μειώνεται η κινητικότητα, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία μειώνεται η προσρόφηση και αυξάνεται η κινητικότητα, όσο αυξάνεται το περιεχόμενο σε αργιλικά ορυκτά και το περιεχόμενο οργανικής ύλης, αυξάνεται η προσρόφηση και μειώνεται έτσι η

κινητικότητα. Τέλος, η φυτοκάλυψη αυξάνει το μεταβολισμό των φυτοφαρμάκων και μειώνει την εκχύλιση.

Έχει αποδειχθεί ότι ο τύπος του εδάφους επηρεάζει σημαντικά την παραμονή των φυτοφαρμάκων στο έδαφος, καθώς και τα προϊόντα αποδόμησής τους. Το pH του εδάφους για παράδειγμα είναι μία σημαντική παράμετρος που καθορίζει την παραμονή των χημικά ασταθών φυτοφαρμάκων, ειδικά αυτών που ανήκουν στις ομάδες των οργανοφωσφορικών και καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων. Η κινητικότητα και η προσρόφηση αλληλοσχετίζονται και η κινητικότητα εξαρτάται από το βαθμό αλληλεπίδρασης ανάμεσα στο μόριο του φυτοφαρμάκου και τα συστατικά του εδάφους. Η κινητικότητα των όξινων ζιζανιοκτόνων, των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων και της ατραζίνης εξαρτάται από το pH, με υψηλές τιμές κινητικότητας σε εδάφη με υψηλές τιμές pH (Barcelo and Hennion, 1997).

Η οργανική ύλη και η θερμοκρασία είναι δύο από τις παραμέτρους που επηρεάζουν σημαντικά το σχηματισμό παραπροϊόντων στα εδαφικά δείγματα. Γενικά, όσο αυξάνεται το περιεχόμενο της οργανικής ύλης και η θερμοκρασία προωθείται η αποδόμηση. Όταν αυξάνεται το περιεχόμενο της οργανικής ύλης, αυξάνεται η βιομάζα του ενεργού μικροβιακού πληθυσμού και επίσης και η αποδόμηση των φυτοφαρμάκων. Σε ότι αφορά τη θερμοκρασία, οι υψηλές θερμοκρασίες των τροπικών οικοσυστημάτων οδηγούν σε γρηγορότερη αποδόμηση των φυτοφαρμάκων. Για παράδειγμα, ο χρόνος ημιζωής του φυτοφαρμάκου terbutylazine κυμαίνεται από 38 ημέρες στους 25 °C σε 14 ημέρες στους 35 °C.

Ο ρόλος της οργανικής ύλης στα εδάφη είναι πολύ σημαντικός. Έχει αποδειχτεί ότι τα πιο ισχυρά σύμπλοκα είναι αποτέλεσμα του σχηματισμού ομοιοπολικών δεσμών ανάμεσα στα φυτοφάρμακα και τη χουμική ύλη του εδάφους ή την άργιλο. Τα φυτοφάρμακα που είναι πιο πιθανό να σχηματίσουν δεσμό με το έδαφος είναι αυτά που έχουν παρόμοια χημική λειτουργικότητα με τα συστατικά του χούμου. Το χουμικό υλικό προέρχεται από τα κατάλοιπα της αποσύνθεσης φυτών, ζώων και μικροοργανισμών και αποτελείται κυρίως από χουμικά και φουλβικά οξέα. Τα φαινολικά συστατικά αποτελούν το 30% περίπου κατά βάρος του χουμικού πολυμερούς.

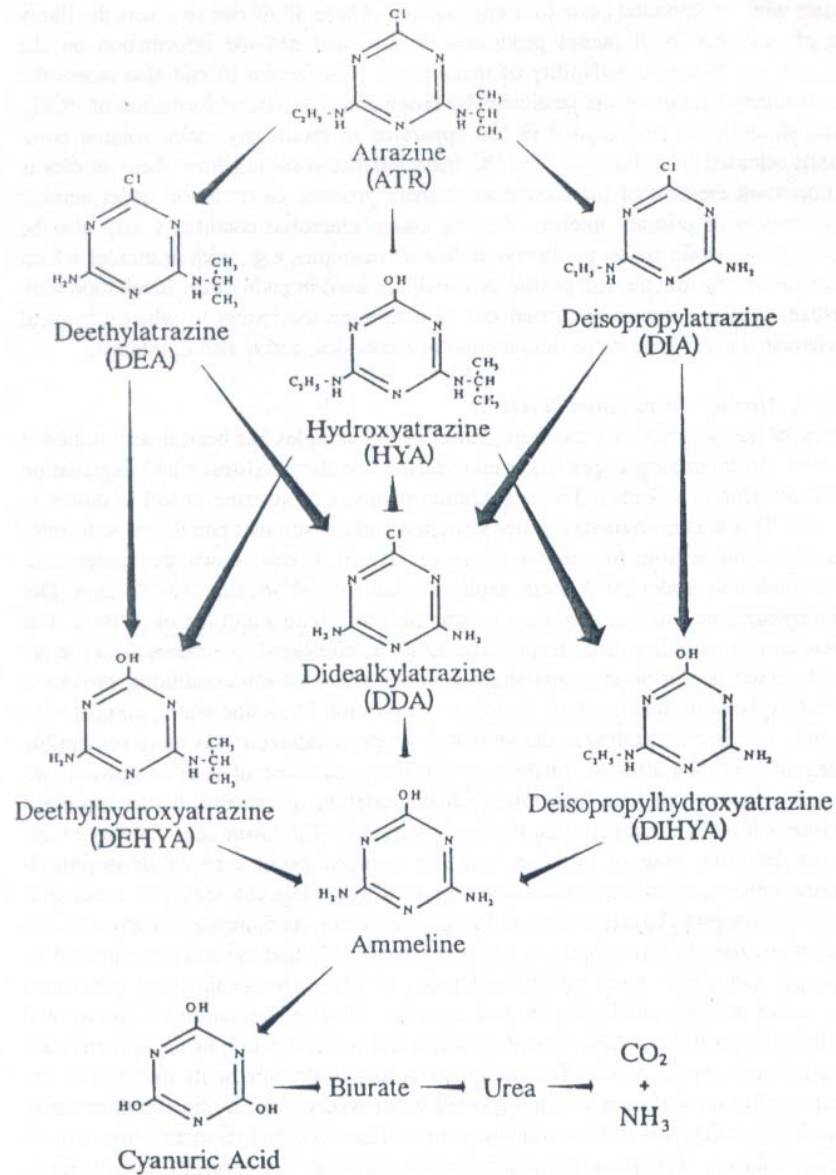
Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα είναι μία ακόμη παράμετρος που πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν στην πρόβλεψη της κινητικότητας των φυτοφαρμάκων. Συγκεκριμένα, μεγάλες τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας συνεπάγονται μικρή κινητικότητα. Περισσότερα για την παράμετρο αυτή αναφέρονται στην παράγραφο 7.1.4.

Τέλος, η προσρόφηση συνδέεται συχνά με το περιεχόμενο αργίλου των εδαφών και τα ορυκτολογικά κλάσματα της αργίλου παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση. Η οργανική ύλη επηρεάζει περισσότερο την προσρόφηση και την κινητικότητα των φυτοφαρμάκων. Εντούτοις, η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων στην άργιλο είναι σημαντική γιατί τα εδάφη περιέχουν πολύ περισσότερη άργιλο από ότι οργανική ύλη και η άργιλος συμβάλει σημαντικά στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα (Barcelo and Hennion, 1997).

Το παράδειγμα της αποδόμησης της ατραζίνης στο έδαφος

Ένα από τα φυτοφάρμακα του οποίου η αποδόμηση στο έδαφος έχει μελετηθεί πολύ είναι η ατραζίνη. Το «μονοπάτι» της αποδόμησης της ατραζίνης παρουσιάζεται στο σχήμα 3-1. Η αποδόμηση μελετήθηκε σε κορεσμένες και μη κορεσμένες συνθήκες, και σε εδαφικά δείγματα από τέσσερα βάθη, έως και τα 120 cm. Αποδείχθηκε ότι σε κορεσμένες συνθήκες και σε βάθος 90-120 cm ο χρόνος ημιζωής της ατραζίνης είναι 87 ημέρες.

Η αποδόμηση της ατραζίνης στο έδαφος καθορίζεται από τρεις παράγοντες: τη βιολογική αποδόμηση, τη χημική αποδόμηση και την εξάτμιση. Η μετατροπή της ατραζίνης στον κύριο μεταβολίτη της, που είναι η αιθυλατραζίνη, οφείλεται κυρίως στη μεταβολική δραστηριότητα των βακτηρίων και των μυκήτων του εδάφους. Η χημική αποδόμηση, με διαδικασίες όπως η υδρόλυση, είναι πιο σημαντική από τη βιολογική σε αμμώδη εδάφη με οργανικό περιεχόμενο μέχρι 4,3 %. Έχει αναφερθεί ότι η συγκέντρωση της ατραζίνης στον ίδιο τύπο εδάφους είναι ανάλογη με το περιεχόμενο του εδάφους σε οργανική ύλη και άργιλο, με την οργανική ύλη να έχει σαν αποτέλεσμα την ακινητοποίηση της ατραζίνης.



Σχήμα 3-1. Το «μονοπάτι» της αποδόμησης της ατραζίνης στο έδαφος (Πηγή: Barcelo and Hennion, 1997).

Τέλος, η εξάτμιση της ατραζίνης φαίνεται να είναι δευτερεύουσας σημασίας, σε σχέση με τα άλλα δύο μονοπάτια αποδόμησης. Αυτό οφείλεται στην πολύ μικρή τιμή της τάσης ατμών της ατραζίνης, μόλις 0,00004 Pa. Πάντως, παρόλο που η εξάτμιση δεν παίζει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση της ατραζίνης από το έδαφος, ωστόσο επηρεάζει το χρόνο ημιζωής σε περιοχές όπου η θερμοκρασία μεταβάλλεται σημαντικά από τους καλοκαιρινούς στους χειμερινούς μήνες (Barcelo and Hennion, 1997).

Ένας σημαντικός παράγοντας που πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψιν κατά την πρόβλεψη της συμπεριφοράς της ατραζίνης στο έδαφος είναι η μόνιμη ρύπανση. Έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία ότι όταν εφαρμοστούν στο έδαφος περίπου 25 ppm ατραζίνης, τότε το 30 % της αρχικής ποσότητας παραμένει ένα χρόνο περίπου μετά την εφαρμογή της. Κατά μία θεωρία το ποσοστό αυτό αποδίδεται στο χουμικό υλικό, το οποίο αποτελείται από πολύ σταθερές πολυμερικές δομές. Χαρακτηριστικό των δομών αυτών είναι ότι περιέχουν κενά διαφορετικών μοριακών διαστάσεων, στα οποία μπορεί να παγιδευτούν τα μόρια της ατραζίνης και των προϊόντων αποδόμησής της. Από την άλλη, κάποιои συγγραφείς διατυπώνουν την άποψη ότι αυτή η μόνιμη ρύπανση του εδάφους οφείλεται στον τρόπο προσρόφησης της ατραζίνης, που μετατρέπεται με αργούς ρυθμούς από φυσική σε χημική (Barcelo and Hennion, 1997).

3.3.2 Φυτοφάρμακα σε υπόγεια νερά

Η πιθανότητα να εκχυλιστεί ένα φυτοφάρμακο στα υπόγεια νερά εξαρτάται από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες. Η USEPA αξιολόγησε περίπου 800 δραστικές ουσίες φυτοφαρμάκων, με σκοπό να εντοπίσει εκείνες που είναι πιθανό να ρυπάνουν τα υπόγεια νερά. Όταν ένα φυτοφάρμακο είχε φυσικοχημικά χαρακτηριστικά παρόμοια με αυτά του πίνακα 3-2, τότε οι πιθανότητες να ρυπάνει τα υπόγεια νερά ήταν αυξημένες.

Πίνακας 3-2. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων που εντοπίζονται σε υπόγεια νερά (Πηγή: Barcelo and Hennion, 1997).

Χαρακτηριστικά	Κριτήρια εκχείλισης
Διαλυτότητα στο νερό	>30 ppm
Σταθερά του νόμου του Henry	$<10^3 \text{ Pa m}^{-3} \text{ mol}^{-1}$
Χρόνος ημιζωής υδρόλυσης	>25 εβδομάδες
Χρόνος ημιζωής φωτόλυσης	>1 εβδομάδα
Γραμμικός συντελεστής προσρόφησης, K_d	<1-5
Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα, K_{oc}	<300-500
Χρόνος ημιζωής σε αερόβιο έδαφος	>2-3 εβδομάδες

Επιπλέον, η πιθανότητα ενός φυτοφαρμάκου να ρυπάνει τα υπόγεια νερά εξαρτάται και από τις συνθήκες του πεδίου που δίνονται από τις παραμέτρους με τα αρχικά DRASTIC, τα οποία συμβολίζουν:

D: βάθος υδροφόρου ορίζοντα (Depth)

R: επαναφόρτιση υπογείων νερών με καταβύθιση και άρδευση (Recharge)

A: το υδροφόρο μέσο (Aquifer medium)

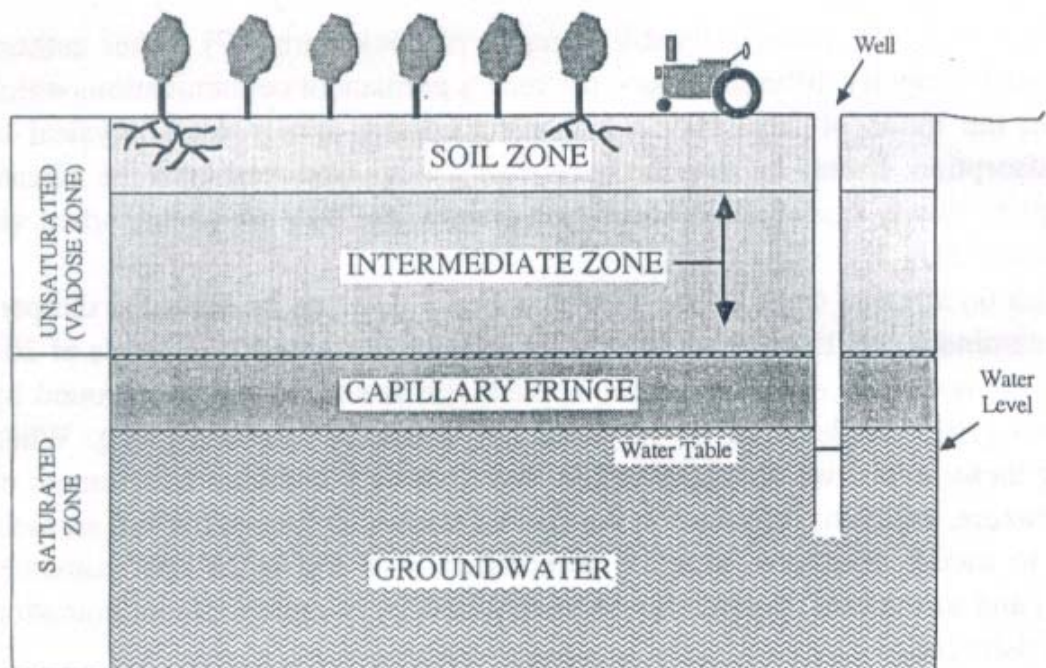
S: το έδαφος (Soil medium)

T: την τοπογραφία, την κλίση (Topography)

I: την επίδραση της μη κορεσμένης ζώνης (Impact of the vadose zone)

C: την αγωγιμότητα (Conductivity)

Η μη κορεσμένη ζώνη (vadose zone), όπως φαίνεται στο σχήμα 3-2, είναι μία περιοχή στο υπέδαφος όπου βρίσκονται οι ρίζες των φυτών και των δέντρων. Έχει αρκετά μεγάλη περιεκτικότητα σε οξυγόνο και είναι περιοχή δράσης πολλών μικροοργανισμών.



Σχήμα 3-2. Κορεσμένη και μη κορεσμένη ζώνη (Πηγή: Barcelo and Hennion, 1997).

Όταν το άθροισμα των παραμέτρων DRASTIC έχει τιμή μεγαλύτερη από 150, όταν η επαναφόρτιση των υπόγειων νερών είναι μεγαλύτερη από 25 cm/χρόνο και όταν πρόκειται για εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε νιτρικά, τότε υπάρχει πιθανότητα ρύπανσης των υπόγειων νερών από τα φυτοφάρμακα.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει προτείνει μία λίστα φυτοφαρμάκων τα οποία, βάσει των φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων και της ποσότητας που χρησιμοποιείται, θεωρούνται ύποπτα για ρύπανση των υπόγειων νερών. Η λίστα παρουσιάζεται στον πίνακα 3-3. Τα φυτοφάρμακα που είναι υπογραμμισμένα είναι αυτά που χρησιμοποιούνται σε ποσότητες μεγαλύτερες από 500 τόνους/χρόνο. Τα φυτοφάρμακα με έντονα γράμματα είναι αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στα χωράφια που επιλέχθηκαν στην παρούσα εργασία (Κεφάλαιο 5).

Εκτιμάται ότι τα υπόγεια νερά αποτελούν το 90 % του πόσιμου νερού στις αγροτικές περιοχές και το 75 % στις πόλεις των Η.Π.Α. Ανάλογα είναι και τα ποσοστά στην Ευρώπη. Είναι λοιπόν προφανείς οι αρνητικές συνέπειες της ρύπανσης των υπόγειων νερών (Barcelo and Hennion, 1997).

3.3.3 Φυτοφάρμακα στα ποτάμια

Τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνταν στο παρελθόν είχαν μεγάλο δυναμικό βιοσυσσώρευσης. Τέτοια ήταν τα οργανοχλωριωμένα ζιζανιοκτόνα, όπως το DDT. Αντίθετα η νέα γενιά φυτοφαρμάκων, που κυκλοφορεί σήμερα, έχει μικρότερους χρόνους ημιζωής και πολύ μικρό δυναμικό βιοσυσσώρευσης.

Τα φυτοφάρμακα εφαρμόζονται κάθε χρόνο και σε όλο τον κόσμο στη γεωργική γη. Πολλά από τα χημικά αυτά μεταφέρονται στα επιφανειακά νερά με διάφορους μηχανισμούς, όπως μη-σημειακή ρύπανση, επαναφόρτιση υπόγειων νερών ή ατμοσφαιρική απόθεση. Σημαντικές ποσότητες φυτοφαρμάκων είναι παρούσες στα επιφανειακά νερά και προέρχονται από τις αγροτικές περιοχές της κάθε χώρας. Επιπλέον, σε σιδηροδρόμους και εθνικές οδούς γίνεται συχνά εφαρμογή φυτοφαρμάκων, κυρίως ζιζανιοκτόνων. Τα ποτάμια που βρίσκονται κοντά είναι συχνά αποδέκτες της ρύπανσης λόγω της μη-γεωργικής αυτής εφαρμογής (Barcelo and Hennion, 1997).

Πίνακας 3-3. Φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη σε ποσότητες πάνω από 50-500 τόνους το χρόνο, τα οποία χαρακτηρίζονται ως ύποπτα για ρύπανση των υπόγειων νερών (Πηγή: Barcelo and Hennion, 1997).

<u>Alachlor</u>	Dinoseb	<u>Methabenzthiazuron</u>
Aldicarb	<u>Diuron</u>	Methiocarb
Amitrole	DNOC	Oxydemeton methyl
<u>Atrazine</u>	EPTC	Phenmedipham
<u>Benazolin</u>	Ethofumesate	<u>Prochloraz</u>
<u>Bentazone</u>	Ethoprophos	Propham
Bromofenoxim	Fenamiphos	Prometryn
<u>Carbaryl</u>	Fluoroxypyr	<u>Propiconazole</u>
Carbendazim	Iprodione	Propyzamide
<u>Carbetamide</u>	<u>Isoproturon</u>	<u>Pyrethrin</u>
<u>Chloridazon</u>	Linuron	Simazine
Chlorpyrifos	<u>Maneb</u>	Terbuthylazine
<u>Chlortoluron</u>	<u>MCPA</u>	Terbutryn
Cyanazine	<u>MCPP</u>	Triadimenol
2,4-D	Metamitron	Trichlorfon
Dalapon	<u>Metazachlor</u>	<u>Trichloroacetic acid</u>
Diazinon	<u>Metam-sodium</u>	Vinclozolin
Dichlobenil	<u>Metolachlor</u>	Ziram
<u>Dimethoate</u>		

3.3.4 Φυτοφάρμακα σε νερά της βροχής και σε λίμνες

Οι λίμνες είναι αποδέκτες για πολλά από τα φυτοφάρμακα και ανακλούν την ποιότητα του περιβάλλοντος γύρω από τη λίμνη. Η σύνθεση και οι ιδιότητές τους επηρεάζονται λιγότερο από τις χρονικές διακυμάνσεις σε σχέση με τα ποτάμια και τα ρυάκια. Τα δείγματα βροχής και χιονιού αναλύονται επίσης ως προς τα φυτοφάρμακα. Στην Ελβετία, η εξάτμιση αλλά και η διάβρωση εδάφους από περιοχές όπου χρησιμοποιούνταν τα ζιζανιοκτόνα τριαζίνες ρύπαναν κάποιες λίμνες σε απομακρυσμένες περιοχές μέσω ατμοσφαιρικής μεταφοράς και απόθεσης. Επίσης, ρύπανση λιμνών σε άλλες περιπτώσεις αποδόθηκε στη μη-γεωργική χρήση των φυτοφαρμάκων σε δρόμους και σιδηροδρόμους.

Τα επίπεδα των φυτοφαρμάκων στο νερό της βροχής εξαρτώνται από την τάση ατμών των φυτοφαρμάκων και την ποσότητα εφαρμογής τους. Από τη στιγμή που ένα φυτοφάρμακο θα βρεθεί στην ατμόσφαιρα, διάφορες διεργασίες μετασχηματισμού λαμβάνουν χώρα, όπως για παράδειγμα η φωτόλυση. Σε γενικές γραμμές πάντως, τα φυτοφάρμακα συνεισφέρουν σε μικρό μόνο ποσοστό στο οργανικό φορτίο της βροχής, σε σύγκριση με άλλους ρυπαντές, όπως για παράδειγμα οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Barcelo and Hennion, 1997).

3.3.5 Φυτοφάρμακα σε υδρόβιους οργανισμούς

Η βιοσυσσωρευση των φυτοφαρμάκων σχετίζεται με κάποιες φυσικοχημικές τους ιδιότητες, όπως η διαλυτότητα στο νερό, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης- ύδατος K_{ow} , η μοριακή μάζα και η τάση ατμών. Κυρίως όμως καθορίζεται από το συντελεστή K_{ow} . Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ουσίες με τιμή $\log K_{ow}$ μεγαλύτερη από 3 ενδέχεται να παρουσιάζουν συσσωρευση.

Οι συντελεστές βιοσυσσωρευσης παρουσιάζουν μία γραμμική σχέση με τον $\log K_{ow}$, μέχρι μία τιμή του $\log K_{ow}$ 5-6. Τα φυτοφάρμακα νέας γενιάς παρουσιάζουν μικρότερες τιμές του $\log K_{ow}$ σε σχέση με τα παλαιότερα και έτσι έχουν μικρότερο δυναμικό βιοσυσσωρευσης. Οι τριαζίνες για παράδειγμα έχουν τιμές του $\log K_{ow}$ μεταξύ 1,95 και 3,38, ενώ τα οργανοφωσφορικά και τα καρβαμιδικά μεταξύ 0,7 και 5,9 (Barcelo and Hennion, 1997).

4. ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΩΝ ΑΝΘΡΩΠΩΝ

4.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Πολλά φυτοφάρμακα είναι τοξικά όχι μόνο για τους οργανισμούς για τους οποίους προορίζονται, αλλά και σε ένα ορισμένο βαθμό και για τον άνθρωπο, τα ζώα και το περιβάλλον.

Όταν αναφερόμαστε στον άνθρωπο ή τα ζώα γίνεται διάκριση ανάμεσα στην οξεία και τη χρόνια τοξικότητα (Γιδαράκος, 2003):

- Η **οξεία τοξικότητα** μιας χημικής ουσίας είναι η δυνατότητά της να προκαλέσει βλάβη μετά από βραχυχρόνια έκθεση (λιγότερο από 30 ημέρες).
- Η **χρόνια τοξικότητα** περιλαμβάνει μακροχρόνια έκθεση κατά την οποία η τοξική ουσία συσσωρεύεται στο σώμα, κάνοντας την ανάπτυξη και την παρακολούθηση της απόκρισης αρκετά πιο περίπλοκη.

Μία από τις κυριότερες δυσκολίες στην εκτίμηση της τοξικότητας των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον είναι η ταξινόμησή τους. Δεν υπάρχει συναίνεση για το πώς να εκτιμηθεί ποσοτικά η επικινδυνότητα των διαφόρων φυτοφαρμάκων στην ανθρώπινη υγεία και στον αντίκτυπο που έχουν αυτά στα οικοσυστήματα. Για παράδειγμα, κάποια φυτοφάρμακα παρουσιάζουν υψηλότερη επικινδυνότητα για τον άνθρωπο και άλλα για την υδρόβια ζωή. Λαμβανομένου υπ' όψιν όλων των διαφορετικών παραγόντων που επηρεάζουν την ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων, αναπτύχθηκε στην Καλιφόρνια το ονομαζόμενο πολυκριτηριακό μοντέλο ταξινόμησης (multi-attribute ranking model). Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιεί 13 κριτήρια, ανάμεσα στα οποία η τοξικότητα στα αρθρόποδα και η οξεία τοξικότητα στους αγρότες, τις μέλισσες και τα πουλιά. Η τοξικότητα στους καταναλωτές και η ρύπανση των υπόγειων υδάτων έχουν μικρή σχετικά βαρύτητα σε αυτό το μοντέλο. Στον πίνακα 4-1 παρουσιάζεται η λίστα ταξινόμησης της επικινδυνότητας των φυτοφαρμάκων, όπου λαμβάνεται υπ' όψιν ο αντίκτυπος των φυτοφαρμάκων στην ανθρώπινη υγεία, στην υδρόβια ζωή και ο πολυκριτηριακός αντίκτυπος των φυτοφαρμάκων. Η ταξινόμηση είναι διαφορετική σε κάθε περίπτωση, παρ' όλο που κάποια φυτοφάρμακα όπως το chlorpyrifos είναι παρόντα σε όλες τις λίστες (Barcelo and Hennion, 1997).

Πίνακας 4-1. Ταξινόμηση επικινδυνότητας φυτοφαρμάκων (Πηγή: Barcelo and Hennion, 1997).

Θέση	Αντίκτυπος στην ανθρώπινη υγεία (αγρότες)	Αντίκτυπος στην υδρόβια ζωή	Πολυκριτηριακός αντίκτυπος
1	Sulfur	Trifluralin	Sulfur
2	Propargite	Chlorpyrifos	Copper hydroxide
3	Glyphosate	Propargite	Chlorpyrifos
4	Methomyl	Azinphos methyl	Propargite
5	Chlorine	Endosulfan	Cryolite
6	Chlorpyrifos	Diazinon	Dimethoate
7	Parathion	Methyl bromide	Chlorothalonil
8	Methyl bromide	Permethrin	Maneb
9	Aluminium phosphide	Methomyl	Diazinon
10	Mevinphos	Carbofuran	Copper sulfate

4.1.1 Οξεία τοξικότητα

Για τον καθορισμό της σχετικής τοξικότητας ενός φυτοφαρμάκου χρησιμοποιείται η τιμή LD₅₀ (Lethal Dose δηλ. θανατηφόρα δόση). Είναι η δόση (ποσότητα) που προκαλεί το θάνατο στο 50% των πειραματόζων. Μία τιμή LD₅₀ περιλαμβάνει το είδος του πειραματόζου που εξετάστηκε, το μονοπάτι της χημικής διαδρομής (κατάποση, εισπνοή ή δερματική επαφή), τη χημική καθαρότητα, το επίπεδο δόσης ανά μονάδα βάρους σώματος και το διάστημα εμπιστοσύνης (Γιδαράκος, 2003). Όσο πιο μικρή είναι η τιμή του LD₅₀, τόσο πιο τοξικό είναι το φυτοφάρμακο (πίνακας 4-2).

Η σχετική τοξικότητα εκφράζεται και με την τιμή LC₅₀ (Lethal Concentration δηλ. θανατηφόρα συγκέντρωση). Πρόκειται για τη συγκέντρωση που προκαλεί το θάνατο στο 50% των πειραματόζων. Η τιμή LC₅₀ χρησιμοποιείται για παράδειγμα στην περίπτωση της έκφρασης της τοξικότητας ενός φυτοφαρμάκου στα ψάρια, όταν το φυτοφάρμακο εφαρμόζεται στο νερό ή έχει ρυπάνει τα επιφανειακά ύδατα.

Πίνακας 4-2. Σύγκριση τιμών LD₅₀ για πειραματόζωα (μέσω κατάποσης) με πιθανές θανατηφόρες δόσεις για τον άνθρωπο (Πηγή: Oudejans, 1991).

LD ₅₀ (σε mg/kg)	Εκτιμώμενη θανατηφόρα δόση για έναν ενήλικα μέσω κατάποσης
κάτω από 5	λίγες σταγόνες υγρού ή ένας κόκκος στερεού
5-50	κάτω από 5 ml
50-500	5-10 ml
500-5000	30-470 ml
5000-15000	470-950 ml

4.1.2 Χρόνια τοξικότητα

Η μακροχρόνια έκθεση ενός οργανισμού στα φυτοφάρμακα (ανθρώπου ή ζώου) μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις. Για την αποφυγή τέτοιων επιπτώσεων και τη θέσπιση μέγιστων επιτρεπτών ορίων (σε τρόφιμα, στο πόσιμο νερό, στο έδαφος) είναι απαραίτητη η γνώση του ορίου στο οποίο δεν παρατηρείται καμία επίπτωση καθώς και της αποδεκτής ημερήσιας δόσης.

- Όριο στο οποίο δεν παρατηρείται καμία επίπτωση (No Observed Effect Level- NOEL): Είναι η μεγαλύτερη συγκέντρωση που δεν έχει καμία επίπτωση σε κανένα από τα πειραματόζωα, τα οποία εκτέθηκαν στο φυτοφάρμακο. Εκφράζεται σε mg_{φυτοφαρμάκου}/kg_{οργανισμού}/ημέρα.
- Αποδεκτή ημερήσια δόση (Acceptable Daily Intake- ADI): Είναι το πηλίκο του προηγούμενου δείκτη με ένα παράγοντα ασφαλείας που κυμαίνεται μεταξύ 10 και 1000 (συνήθως 100) (pmer.cce.cornell.edu).

4.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Τα φυτοφάρμακα είναι εξ' ορισμού τοξικά σε κάποιες μορφές ζωής. Το αν ένα συγκεκριμένο φυτοφάρμακο π.χ. στο υπόγειο νερό είναι επικίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία ή όχι εξαρτάται από (pmer.cce.cornell.edu):

- τη συγκέντρωσή του
- το κατά πόσο έχει απορροφηθεί από το νερό
- τη διάρκεια της έκθεσης
- το πόσο γρήγορα μεταβολίζεται και εκκρίνεται από το σώμα

Στους ανθρώπους ο κίνδυνος οξείας τοξικότητας είναι μεγαλύτερος για εκείνους που ασχολούνται επαγγελματικά με την παρασκευή, διανομή και εφαρμογή των φυτοφαρμάκων. Ο κίνδυνος χρόνιας τοξικότητας όμως είναι ορατός για το ευρύ κοινό, εξ αιτίας της ύπαρξης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε τρόφιμα, στο πόσιμο νερό και στο περιβάλλον γενικότερα.

4.2.1 Οξεία τοξικότητα

Μετά από βραχυχρόνια έκθεση στα φυτοφάρμακα είναι δυνατόν να προκληθούν συμπτώματα όπως αναπνευστικά προβλήματα, διαταραχές του νευρικού συστήματος ή επιδείνωση προβλημάτων που προϋπήρχαν, όπως για παράδειγμα το άσθμα. Τα συμπτώματα ποικίλουν από ελαφριές ενοχλήσεις έως το θάνατο. Τα φυτοφάρμακα μπορεί να επιφέρουν ακόμα ενοχλήσεις στα μάτια, τη μύτη και το λαιμό, εξανθήματα, φαγούρα, κάψιμο, ναυτία, βήχα, πονοκέφαλο και γενική αδιαθεσία. Επειδή τα συμπτώματα αυτά μοιάζουν πολύ ή είναι ίδια με αυτά άλλων ασθενειών, σε πολλές περιπτώσεις γίνεται λανθασμένη διάγνωση της οξείας δηλητηρίασης από φυτοφάρμακα.

Το 1997 αναφέρθηκαν στο εθνικό δίκτυο των Κέντρων Ελέγχου Δηλητηριάσεων των Η.Π.Α. (Poison Control Centers) 88.255 επείγοντα περιστατικά λόγω της έκθεσης σε φυτοφάρμακα. Την ίδια περίοδο, 14 θάνατοι αποδόθηκαν σε δηλητηρίαση από φυτοφάρμακα. Πάνω από το 50% των περιπτώσεων που αναφέρθηκαν αφορούν παιδιά κάτω των έξι ετών. Πιστεύεται πάντως ότι πολλές περιπτώσεις δηλητηρίασης από φυτοφάρμακα δεν καταγράφονται. Αυτό οφείλεται είτε στην έλλειψη πρόσβασης σε κάποιο ιατρικό κέντρο είτε στο φόβο απώλειας της εργασίας.

Δεδομένου ότι τα περισσότερα περιστατικά δηλητηρίασης λαμβάνουν χώρα στον αναπτυσσόμενο κόσμο (αν και η κατανάλωση φυτοφαρμάκων σε αυτές τις χώρες είναι μικρότερη), είναι επιτακτική η ανάγκη για ρυθμιστικούς ελέγχους, για εκπαίδευση και ενημέρωση των καλλιεργητών, καθώς και για ενίσχυση της ιατρικής υποδομής στις αγροτικές περιοχές (Solomon et al., 2000).

4.2.2 Χρόνια τοξικότητα

Σύμφωνα με εργαστηριακές έρευνες ορισμένα φυτοφάρμακα συνδέονται με προβλήματα στο ανοσοποιητικό και νευρολογικό σύστημα, δερματικές ασθένειες, αναπνευστικά προβλήματα, όπως το άσθμα κ.α. Επιπλέον μπορεί να προκαλέσουν μεταλλαξογένεση (φυσική αλλαγή στα χρωμοσώματα ή βιοχημική αλλαγή στα γονίδια), τερατογένεση (γενετικές ανωμαλίες στο έμβρυο) ή καρκινογένεση (υπερβολική αύξηση κυττάρων).

Έτσι για παράδειγμα η πολιτεία της Καλιφόρνια κατατάσσει 40 φυτοφάρμακα στη λίστα με τα χημικά που πιστεύεται ότι προκαλούν καρκίνο στα ζώα. Παράλληλα, τα περιστατικά καρκίνου του εγκεφάλου σε παιδιά έχουν αυξηθεί κατά 30% τα τελευταία 20 χρόνια. Τα παιδιά με καρκίνο στον εγκέφαλο έχουν πάνω από διπλάσια πιθανότητα να έχουν εκτεθεί σε φυτοφάρμακα από ότι τα υγιή παιδιά.

Είναι παρ' όλα αυτά γεγονός ότι οι χρόνιες επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων είναι δύσκολο να μελετηθούν καθώς οι περισσότεροι άνθρωποι εκτίθενται σε μικρές ποσότητες πολλών φυτοφαρμάκων και οι αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία που εμφανίζονται μετά από καιρό δεν μπορούν να συνδεθούν εύκολα με παλαιότερη έκθεση σε φυτοφάρμακα (Solomon et al., 2000).

5. ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ

5.1 ΠΕΡΙΟΧΗ

Η περιοχή που επιλέχθηκε για να γίνει η μελέτη είναι η Κουντούρα και βρίσκεται στο νοτιοδυτικό άκρο του νομού Χανίων. Στην περιοχή υπάρχουν έντονες θερμοκηπιακές καλλιέργειες. Καλλιεργούνται περίπου 1.350 στρέμματα και η παραγωγή είναι 12-13 τόνου/ στρέμμα. Η περιοχή παράγει ντομάτα, αγγούρια, πιπεριές και μελιτζάνα.

5.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ

Για τη δειγματοληψία επιλέχθηκαν τέσσερα θερμοκήπια ντομάτας. Για λόγους ευκολίας ονομάστηκαν θερμοκήπιο 1, 2, 3 και 4. Η επιλογή των θερμοκηπίων έγινε μετά από συζήτηση με τον υπεύθυνο γεωπόνο της περιοχής κ. Ψωματάκη:

- Το θερμοκήπιο 1 πρωτοκαλλιεργείται.
- Το θερμοκήπιο 2 καλλιεργείται εδώ και δεκαετία.
- Το θερμοκήπιο 3 καλλιεργείται τα τελευταία 15 χρόνια.
- Στο θερμοκήπιο 4 πραγματοποιούνταν βιολογική καλλιέργεια τα τέσσερα τελευταία χρόνια, ενώ κατά την περίοδο Σεπτέμβριο-Δεκέμβριο 2003 χρησιμοποιήθηκαν φυτοφάρμακα.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιούνταν με τη βοήθεια δειγματολήπτη εδάφους. Το δείγμα λαμβάνονταν από το ίδιο σημείο του θερμοκηπίου κάθε φορά. Το σημείο αυτό βρίσκονταν κοντά σε ρίζα φυτού και σε βάθος 50 cm περίπου.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν το διάστημα μεταξύ 25/09/2003 και 05/12/2003. Η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν σε συνεννόηση με τον υπεύθυνο γεωπόνο της περιοχής μετά από κάθε ψεκασμό. Έγιναν τέσσερις συνολικά δειγματοληψίες (ονομάστηκαν για λόγους ευκολίας δειγματοληψία Α, Β, Γ και Δ):

- Δειγματοληψία Α: Πραγματοποιήθηκε στις 25/09. Τα δύο θερμοκήπια δεν είχαν ψεκαστεί με κανένα φυτοφάρμακο (θερμοκήπια 1 και 2), ενώ τα άλλα δύο (θερμοκήπια 3 και 4) είχαν ψεκαστεί (πίνακας 5-1).
- Δειγματοληψία Β: Πραγματοποιήθηκε στις 20/10. Είχε προηγηθεί ο πρώτος ψεκασμός (πίνακας 5-2).

- Δειγματοληψία Γ: Πραγματοποιήθηκε στις 11/11. Είχε προηγηθεί ο δεύτερος ψεκασμός (πίνακας 5-3).
- Δειγματοληψία Δ: Πραγματοποιήθηκε στις 05/12. Τα δύο θερμοκήπια δεν έχουν ψεκαστεί με κάποιο φυτοφάρμακο (θερμοκήπια 1 και 4), ενώ τα άλλα δύο (θερμοκήπια 2 και 3) έχουν ψεκαστεί (πίνακας 5-4).

Τα σχήματα 5-1 έως 5-7 παρουσιάζουν φωτογραφίες από τα τέσσερα θερμοκήπια και από τις τέσσερις δειγματοληψίες. Το σχήμα 5-2 απεικονίζει άδεια δοχεία φυτοφαρμάκων, που βρίσκονταν έξω από κάποιο θερμοκήπιο. Τα δοχεία αυτά ενδέχεται να αποτελέσουν εστία ρύπανσης του εδάφους, καθώς περιέχουν υπολείμματα φυτοφαρμάκου.



Σχήμα 5-1. Η προετοιμασία του εδάφους (Δειγματοληψία Α).



Σχήμα 5-2. Άδεια δοχεία φυτοφαρμάκων έξω από κάποιο θερμοκήπιο.



Σχήμα 5-3. Καλλιεργητική περίοδος (Δειγματοληψία Β).



Σχήμα 5-4. Μετά τη σπορά των φυτών.



Σχήμα 5-5. Τα φυτά μεγαλώνουν (Δειγματοληψία Γ).



Σχήμα 5-6. Οι πρώτες ντομάτες.



Σχήμα 5-7. Πριν την πρώτη συγκομιδή (Δειγματοληψία Δ).

5.3 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Τα φυτοφάρμακα τα οποία έχουν χρησιμοποιηθεί στα τέσσερα θερμοκήπια το διάστημα μεταξύ 25/09 και 05/12 παρουσιάζονται στους πίνακες 5-1 έως 5-4. Κάθε ένας από τους πίνακες αναφέρεται στα φυτοφάρμακα που εφαρμόστηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν την κάθε δειγματοληψία.

Πίνακας 5-1. Φυτοφάρμακα που εφαρμόστηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν τη Δειγματοληψία Α.

Θερμοκήπιο	Φυτοφάρμακα
1	Κανένα
2	Κανένα
3	Laisol Vapam
4	Coperil

Πίνακας 5-2. Φυτοφάρμακα που εφαρμόστηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν τη Δειγματοληψία Β.

Θερμοκήπιο	Φυτοφάρμακα
1	Nemacur
2	Tamaron, Confidor, Carbendazim-Cequisa
3	Nemathorin, Calypso
4	Admiral, Savona, Coperil, Dipel

Πίνακας 5-3. Φυτοφάρμακα που εφαρμόστηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν τη Δειγματοληψία Γ.

Θερμοκήπιο	Φυτοφάρμακα
1	Vydate, Antracol-Bayleton
2	Confidor, Savona, Admiral, Evisect, Ronilan, Carbendazim-Cequisa, Euparen
3	Antracol-Bayleton, Profil, Evisect, Confidor, Laisol Vapam, Plenum, Kocide
4	Trigard

Πίνακας 5-4. Φυτοφάρμακα που εφαρμόστηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν τη Δειγματοληψία Δ.

Θερμοκήπιο	Φυτοφάρμακα
1	Κανένα
2	Evisect, Kocide
3	Recover, Calypso
4	Κανένα

Στον πίνακα 5-5 παρουσιάζεται ο αριθμός των τεμαχίων των παραπάνω φυτοφαρμάκων που αγοράστηκαν από τον γεωργικό συνεταιρισμό Κουντούρας το διάστημα μεταξύ 01/07/2002 και 30/06/2003. Υπολογίζεται ότι περίπου 60-70% των φυτοφαρμάκων που εφαρμόζονται στην περιοχή προμηθεύονται από το γεωργικό συνεταιρισμό της Κουντούρας.

Όπως φαίνεται και από τον πίνακα, τα πέντε φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται περισσότερο στην περιοχή είναι το Laisol Varam με 850 τεμάχια, το Kocide με 750 τεμάχια, το Antracol-Bayleton με 540 τεμάχια, το Euparen με 530 τεμάχια και το Admiral με 292 τεμάχια. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι κάποια από τα φυτοφάρμακα, όπως το Calypso, είναι καινούργια και για το λόγο αυτό δεν έχει πουληθεί κανένα τεμάχιο.

Από τα φυτοφάρμακα του πίνακα 5-5 κάποια έχουν σαν δραστική ουσία κάποιο ανόργανο συστατικό (για παράδειγμα το Kocide έχει δραστική ουσία το υδροξείδιο του Cu), το Dipel έχει σαν δραστική το βάκιλλο *Thurigiensis* της φυλής *Kurstaki*, ενώ όλα τα υπόλοιπα έχουν κάποια οργανική ουσία σαν δραστική. Στον πίνακα 5-6 παρουσιάζονται τα φυτοφάρμακα με τις οργανικές δραστικές τους ουσίες. Στην παρούσα εργασία η μελέτη περιορίστηκε στα φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία.

Πίνακας 5-5. Τεμάχια φυτοφαρμάκων που αγοράστηκαν το διάστημα από 01/07/2002 έως 30/06/2003 από το γεωργικό συνεταιρισμό Κουντούρας.

Φυτοφάρμακο	Τεμάχια
Admiral	292
Antracol-Bayleton	540
Calypso	0
Carbendazim-Cequisa	16
Confidor	250
Coperil	250
Dipel	32
Euparen	530
Evisect	290
Kocide	750
Nemacur	125
Nemathorin	107
Laisol Vapam	850
Plenum	100
Profil	7
Recover	0
Ronilan	0
Savona	35
Tamaron	137
Trigard	280
Vydate	149

Πίνακας 5-6. Φυτοφάρμακα με την οργανική δραστική ουσία τους.

Εμπορικό όνομα σκευάσματος	Όνομα δραστικής ουσίας
Admiral	Pyriproxyfen
Antracol-Bayleton	Propineb-Triadimefon
Calypso	Thiacloprid
Carbendazim-Cequisa	Carbendazim
Confidor	Imidacloprid
Euparen	Dichlofluanid
Evisect	Thiocyclam-Hydrogen oxalate
Laisol Vapam	Metam sodium
Nemacur	Fenamiphos
Nemathorin	Fosthiazate
Plenum	Pymetrozine
Profil	Acetamiprid
Recover	Cymoxanil
Ronilan	Vinclozolin
Trigard	Cyromazine
Tamaron	Methamidophos
Vydate	Oxamyl

Στους πίνακες 5-7 έως 5-10 παρουσιάζονται τα φυτοφάρμακα με οργανικές δραστικές ουσίες που εφαρμόστηκαν ανά θερμοκήπιο.

Πίνακας 5-7. Φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία που εφαρμόστηκαν στο θερμοκήπιο 1 πριν από κάθε δειγματοληψία.

Δειγματοληψία	Φυτοφάρμακα
A	Κανένα
B	Nemacur
Γ	Vydate, Antracol-Bayleton
Δ	Κανένα

Πίνακας 5-8. Φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία που εφαρμόστηκαν στο θερμοκήπιο 2 πριν από κάθε δειγματοληψία.

Δειγματοληψία	Φυτοφάρμακα
A	Κανένα
B	Tamaron, Confidor, Carbendazim-Cequisa
Γ	Confidor, Admiral, Evisect, Ronilan, Carbendazim-Cequisa, Euparen
Δ	Evisect

Πίνακας 5-9. Φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία που εφαρμόστηκαν στο θερμοκήπιο 3 πριν από κάθε δειγματοληψία.

Δειγματοληψία	Φυτοφάρμακα
A	Laisol Vapam
B	Nemathorin, Calypso
Γ	Antracol-Bayleton, Profil, Evisect, Confidor, Laisol Vapam, Plenum
Δ	Recover, Calypso

Πίνακας 5-10. Φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία που εφαρμόστηκαν στο θερμοκήπιο 4 πριν από κάθε δειγματοληψία.

Δειγματοληψία	Φυτοφάρμακα
A	Κανένα
B	Admiral
Γ	Trigard
Δ	Κανένα

6. ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟ ΚΑΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Η περιοχή της Κουντούρας βρίσκεται στο νοτιοδυτικό άκρο του νομού Χανίων, 7 km περίπου δυτικά της Παλαιόχωρας και χαρακτηρίζεται από σχετικά ήπιο μορφολογικό ανάγλυφο σε σύγκριση με τις νότιες παρυφές των Λευκών Ορέων που δεσπόζουν στην ευρύτερη περιοχή, σχηματίζοντας ένα ελαφρά επικλινές πλάτωμα με διεύθυνση κλίσης προς τη θάλασσα. Συγκεκριμένα, η περιοχή μελέτης οριοθετείται στα νότια από το εκκλησάκι του Αγ. Γεωργίου, στα ανατολικά από τον λόφο Τρούλα, στα δυτικά από την περιοχή Πλάτες και στα βόρεια από το εκκλησάκι του Αρχ. Μιχαήλ. Στα δυτικά της επαρχιακής οδού που κατευθύνεται στο Βουτά βρίσκονται τα θερμοκήπια από τα οποία πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία εδάφους.

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που παρατηρούνται στην περιοχή μελέτης είναι:

Τεταρτογενείς αποθέσεις που δημιουργούν κατά θέσεις ένα μικρού πάχους εδαφικό κάλυμμα και αποτελούνται

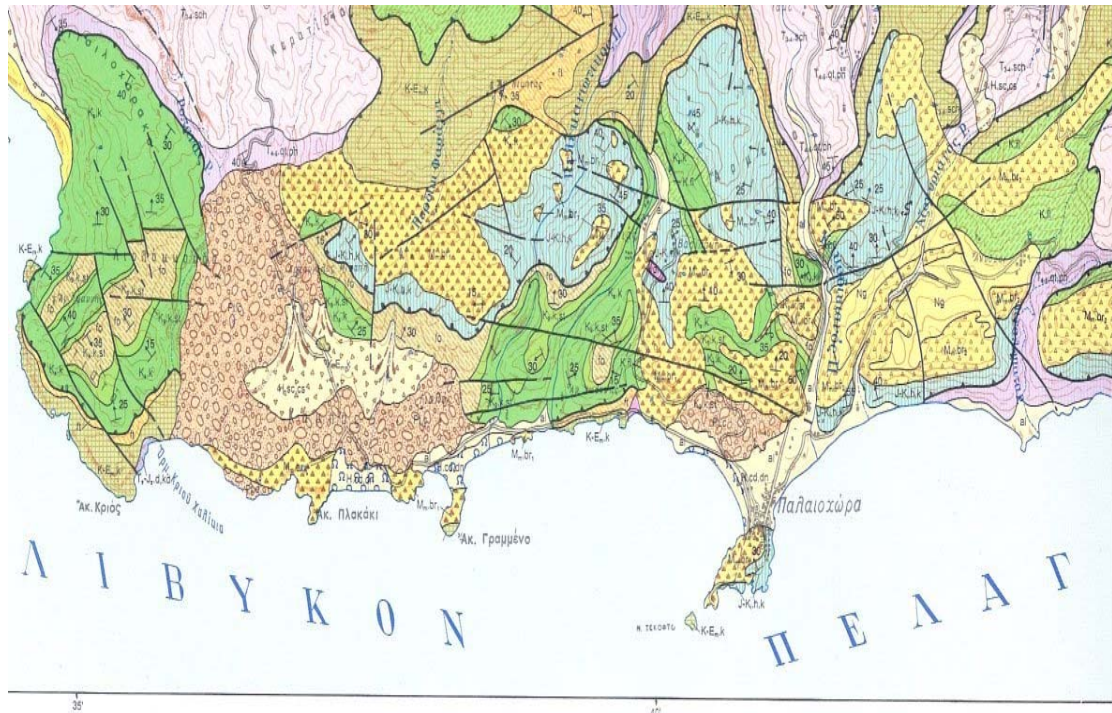
- α) Από ολοκαινικής ηλικίας άμμους ακτών και συνδεδεμένα κροκαλοπαγή ακτών,
- β) Αλλουβιακές αποθέσεις που αποτελούνται είτε από αργιλοαμμώδη υλικά και κροκάλες χαλαρής συνεκτικότητας, που εμφανίζονται σε μικρής κλίμακας υπολεκάνες, είτε σχηματίζουν κώνους κορημάτων και πλευρικά κορήματα από τους παράπλευρους λόφους, με λατύπες ποικίλου μεγέθους ανθρακικής και χαλαζιακής σύστασης που είναι αναμεμιγμένες με ερυθροίλυ, εν μέρη ασύνδετες και εν μέρη χαλαρά συνδεδεμένες.

Οι Πλειστοκαινικές ποταμοχερσαίες αποθέσεις είναι ο σχηματισμός που κυριαρχεί, καταλαμβάνοντας την μεγαλύτερη έκταση στην περιοχή μελέτης. Αποτελούνται από κροκάλες και λατύπες ποικίλου μεγέθους και λιθολογικής σύστασης, κατά θέσεις κροκαλοπαγή που εναλλάσσονται με ψαμμίτες, αργίλους και πηλούς, με μέγιστο πάχος το εκατό περίπου μέτρα.

Οι Νεογενείς σχηματισμοί στην περιοχή αντιπροσωπεύονται από Τορτονίου – Πλειοκαινικής ηλικίας πετρώματα που αποτελούνται από παχυστρωματώδεις έως άστρωτες αποθέσεις παχυστρωματωδών έως άστρωτων μαργαϊκών ασβεστολίθων λευκού έως υποκίτρινου χρώματος που στρωματογραφικά εξελίσσονται σε αργιλομαργαϊκούς με διαστρώσεις από ιλύ και άμμους.

Προς βορρά η περιοχή μελέτης οριοθετείται από φυλλιτικούς-χαλαζιτικούς σχηματισμούς του Φυλλιτικού Καλύμματος ενώ ανατολικά και δυτικά από τις

ανθρακικές ακολουθίες του Καλύμματος της Ζώνης της Πίνδου. Ακολουθεί ο γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Κουντούρας μαζί με το υπόμνημα.



Σχήμα 6-1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Κουντούρας.

ΥΠΟΜΝΗΜΑ

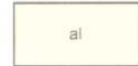
ΤΕΤΑΡΤΟΓΕΝΕΣ

ΟΛΟΚΑΙΝΟ

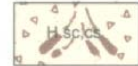
Άμμοι ακτών, θίνες και beach rocks.



Αλλουθιακές αποθέσεις: αργιλοσαμμώδη υλικά σε μικρές εσωτερικές λεκάνες και ασύνδετα υλικά από άργιλο, άμμο και κροκαλολατύπες στις κοίτες και τις εκβολές των χειμάρρων.



Κώνοι κορημάτων και πλευρικά κορήματα: λατύπες ανθρακικής και φυλλιτικής σύστασης, ποικίλου μεγέθους, αναμεμειγμένες με ερυθρογή, χαλαρές και κατά θέσεις ελαφρά συγκολλημένες.



ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟ

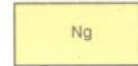
Ποταμοχερσαίες αποθέσεις: κροκάλες και λατύπες ποικίλου μεγέθους και λιθολογικής σύστασης, κατά θέσεις κροκαλοπαγή που εναλλάσσονται με ψαμμίτες, αργίλους και πηλούς. Πάχος: φθάνει τα 100m περίπου.



ΝΕΟΓΕΝΕΣ

ΤΟΡΤΟΝΙΟ-ΠΛΕΙΟΚΑΙΝΟ

Αδιαίρετοι νεογενείς σχηματισμοί: παχυστρωματώδεις μέχρι άστρωτοι, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, χρώματος λευκού μέχρι λευκοκίτρινου, που προς τα πάνω εξελίσσονται σε αργιλομαργαϊκούς σχηματισμούς, χρώματος τεφροκίτρινου με διαστρώσεις από ιλύ και άμμους.

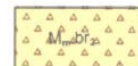


Απολιθώματα:

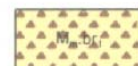
Ηλικία: Τορτόνιο-Πλειόκαινο (από βιβλιογραφικά δεδομένα).
Μέγιστο πάχος: 350m περίπου.

ΣΕΡΡΑΒΑΛΙΟ

Λατυποπαγή Τοπολίων: λατύπες προερχόμενες μόνο από τους σχηματισμούς των ζωνών Τρίπολης και Πίνδου πολύ καλά συγκολλημένες με συνδετικό υλικό ασβεστίτικο. Μέγιστο πάχος: 350m περίπου.



Στρώματα Λυαρού: κροκάλες και λατύπες των προνεογενών σειρών συγκολλημένες μεταξύ τους με ασβεστίτικο και μαργαϊκό υλικό. Εμφανίζονται μόνο στο ΝΑ τμήμα του φύλλου. Μέγιστο πάχος: 150m περίπου.



7. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει αναλύσεις εδάφους και αναλύσεις φυτοφαρμάκων. Οι αναλύσεις εδάφους έγιναν στα τέσσερα δείγματα της πρώτης δειγματοληψίας, ενώ οι αναλύσεις φυτοφαρμάκων και στα 16 δείγματα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα κεφάλαια 8 και 9 αντίστοιχα.

α) Αναλύσεις εδάφους:

- κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα
- κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος $<0,063 \mu\text{m}$ χρησιμοποιώντας μετρητή μεγέθους κόκκων με περίθλαση ακτίνων Laser
- pH, αγωγιμότητα και ευδιάλυτα άλατα
- ιοντοεναλλακτική ικανότητα
- ορυκτολογική ανάλυση χρησιμοποιώντας περιθλασίμετρο ακτίνων-X
- χημική ανάλυση χρησιμοποιώντας φασματομέτρο ακτίνων-X
- προσδιορισμός Ca χρησιμοποιώντας ατομική απορρόφηση
- προσδιορισμός συνολικού και οργανικού C χρησιμοποιώντας το στοιχειακό αναλυτή CHN

β) Αναλύσεις φυτοφαρμάκων:

Η ανάλυση των φυτοφαρμάκων στα 16 δείγματα πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC-MS). Ως μέθοδος εκχύλισης επιλέχθηκε η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid phase microextraction- SPME).

7.1 ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΕΛΑΦΟΥΣ

7.1.1 Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα

Χρησιμοποιήθηκαν τα κόσκινα με διάμετρο οπής 4,75- 2- 1- 0,5- 0,25- 0,125- 0,063 mm. Το κάθε κόσκινο ζυγίστηκε σε ζυγαριά με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου. Μία ποσότητα περίπου 500 gr επιλέγονταν από το κάθε δείγμα. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετούνταν στα κόσκινα και αυτά στο δονητή κοσκίνου για 7,5 λεπτά. Έπειτα, ζυγίζονταν το κόσκινο μαζί με το περιεχόμενό του. Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται στα σχήματα 8-1 έως 8-8.

7.1.2 Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτίνων Laser

Μία από τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής ταξινόμησης του υλικού είναι η κοκκομετρική ανάλυση με χρήση δέσμης ακτίνων Laser, η οποία μετρά την ισοδύναμη διάμετρο σφαίρας με όγκο ίσο με αυτό του σωματιδίου (dv).

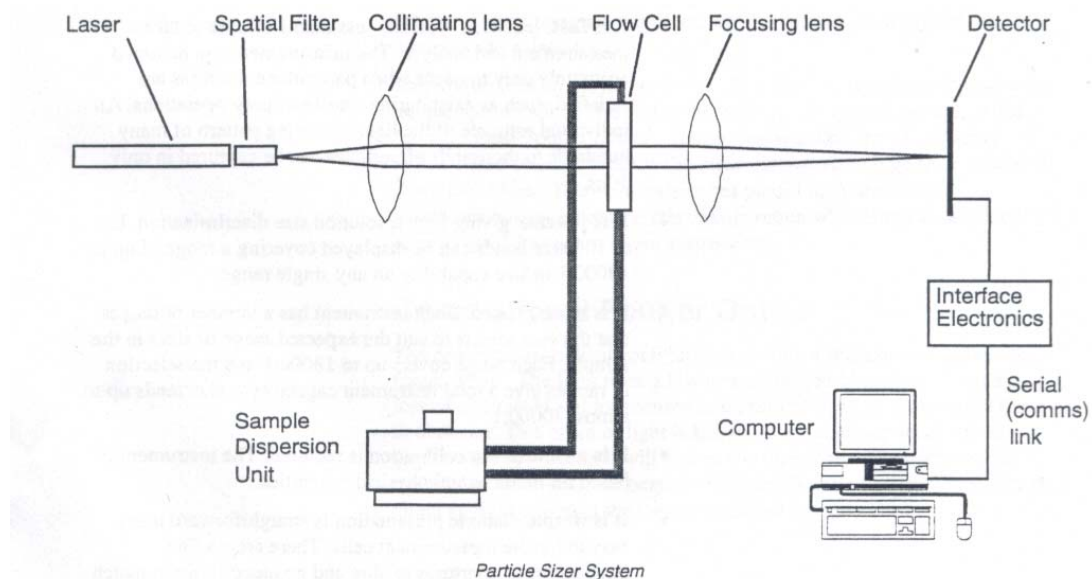
Αντίθετα, στην κλασική κοσκίνηση, μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας (da) που έχει την ίδια προβαλλόμενη επιφάνεια σε οριζόντιο επίπεδο με το υπό εξέταση σωματίδιο. Το εύρος των μεγεθών που μπορεί να μετρηθεί με δέσμη Laser είναι 63-0,1 μm και περιλαμβάνει πολύ λεπτά σωματίδια που δεν υπολογίζονται εύκολα με τις γνωστές μεθόδους. Αντίθετα στην κοσκίνηση το εύρος κυμαίνεται μεταξύ 500.000 και 63 μm (Σταμπολιάδης, 1994).

Η μέθοδος στηρίζεται στη διάχυση και διάθλαση των ακτίνων Laser από αιωρούμενα σωματίδια. Αναλυτικά λοιπόν, καθώς η ακτίνα Laser διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα ανακλάται σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι (σχήμα 7-1). Το εύρος των γωνιών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται. Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, η διέλευση της ακτίνας Laser εξαρτάται και από την πυκνότητά τους.

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων αποτελείται από τις εξής βασικές μονάδες:

- Πηγή Laser ως πηγή φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Το Laser είναι τύπου He-Ne ($\lambda=0,63 \mu\text{m}$).
- Ανιχνευτής. Συνήθως υπάρχει ένα τεμάχιο από φωτοευαίσθητη σιλίκονη με ένα αριθμό μη συνεχόμενων ανιχνευτών. Χρησιμοποιείται ένας βέλτιστος αριθμός ανιχνευτών, χωρίς να σημαίνει ότι ο μεγάλος αριθμός δηλώνει καλύτερη ανάλυση (Κανελλοπούλου, 2003).

Οι μετρήσεις έγιναν με τη συσκευή Mastersizer S της Malvern Instruments. Αναλύθηκε το κλάσμα $<0,063 \text{ mm}$, που προέκυψε από τη διαδικασία της κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα. Τα αποτελέσματα της μέτρησης παρουσιάζονται στα σχήματα 8-9 έως 8-12.



Σχήμα 7-1. Διάταξη της συσκευής κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτίνων Laser (Πηγή: Mastersizer Reference Manual).

7.1.3 pH, αγωγιμότητα και ευδιάλυτα άλατα

Η μέτρηση του pH είναι μια από τις πιο ενδεικτικές μετρήσεις των χημικών ιδιοτήτων ενός δείγματος. Η τιμή του pH επηρεάζει σημαντικά τη διαλυτότητα των διαφόρων ενώσεων, τη σχετική ικανότητα των ιόντων να δεσμεύονται και να ανταλλάζουν θέσεις καθώς και τη δραστηριότητα ποικίλων μικροοργανισμών. Σε ότι αφορά τα εδάφη έχουν επιλεγεί τρεις περιοχές του pH για την κατάταξή τους (Περδικάτσης και Πεντάρη, 2003):

- pH <4 δηλώνει την παρουσία ελευθέρων οξέων προερχόμενα κυρίως από την οξείδωση σουλφιδίων
- pH <5,5 δηλώνει την πιθανή ύπαρξη ανταλλάξιμου Al
- pH μεταξύ 7,8 και 8,2 δηλώνει την παρουσία CaCO_3 .

Η μέτρηση του pH έγινε ποτενσιομετρικά με το όργανο InoLab WTW Model 370 pH/mV meter σε διαλύματα 1:1, 1:2 και 1:10. Η ποτενσιομετρία είναι μία ηλεκτρική μέθοδος ανάλυσης, όπου μετράται η διαφορά δυναμικού ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου. Το ηλεκτροχημικό στοιχείο που χρησιμοποιήθηκε αποτελείται από ένα ηλεκτρόδιο υάλου και ένα αναφοράς συνδυνασμένα σε ένα στέλεχος. Τα αποτελέσματα της μέτρησης του pH παρουσιάζονται στους πίνακες 8-1 έως 8-3.

Η αγωγιμότητα εκφράζει την ικανότητα ενός υλικού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Είναι ένα μέγεθος αντίστροφο της αντίστασης του υλικού και δίνει σημαντικές πληροφορίες για τη φύση του. Η αγωγιμότητα καθώς και τα ευδιάλυτα άλατα μετρήθηκαν με το όργανο Hach CO 150 Conductivity Meter. Η μέτρηση της αγωγιμότητας και των ευδιάλυτων αλάτων έγινε στο διήθημα διαλύματος 1:1. Πραγματοποιήθηκε διήθηση υπό κενό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 8-1.

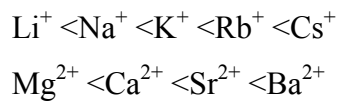
7.1.4 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα

Η ιοντοεναλλαγή είναι ένα είδος φαινομένου προσρόφησης/ εκρόφησης που εφαρμόζεται κυρίως σε υλικά με πλέγμα πόρων που περιέχει σταθερά φορτία. Τα αργιλικά ορυκτά είναι οι συχνότεροι ιοντοεναλλάκτες. Τα προσροφημένα στις φορτισμένες επιφάνειες κατιόντα μπορούν να εναλλάσσονται ποσοτικά με κατιόντα του εδαφικού δείγματος. Η διεργασία της εναλλαγής είναι αμφίδρομη και στοιχειομετρική. Ένα n-σθενές κατιόν εναλλάσσεται με n μονοσθενή για να διατηρείται η ηλεκτρική ουδετερότητα. Όλα τα κατιόντα μπορούν να εναλλάσσονται με το μηχανισμό αυτό, αλλά η ένταση της εναλλαγής εξαρτάται από την ένταση με την οποία κάθε ένα από τα εναλλασσόμενα κατιόντα προσροφάται στη φορτισμένη επιφάνεια. Σύμφωνα με το νόμο του Coulomb, ο ιοντικός δεσμός είναι ισχυρότερος όσο πλησιέστερα βρίσκονται τα ηλεκτρικά φορτία και μεταβάλλεται αντίστροφα προς το τετράγωνο της αποστάσεως μεταξύ των φορτίων. Η δέσμευση είναι επίσης ισχυρότερη όσο μεγαλύτερο είναι το φορτίο (σθένος) του ιόντος. Συνεπώς τα τρισθενή κατιόντα συγκρατούνται ισχυρότερα από τα δισθενή και αυτά με τη σειρά τους ισχυρότερα από τα μονοσθενή. Ο βαθμός ενυδατώσεως του ιόντος επηρεάζει την ένταση του δεσμού. Τα περισσότερα ενυδατωμένα κατιόντα προσεγγίζουν λιγότερο την αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια του κολλοειδούς αργιλικού ορυκτού λόγω του παχύτερου κελύφους ενυδατώσεως (Μπόβη, 1990).

Αν πάρουμε ένα δείγμα μιας σχιστολιθικής αργίλου και το εκχυλίσουμε με NH_4Cl τότε τα προσροφημένα κατιόντα θα απελευθερωθούν στο εκχύλισμα αφού αντικατασταθούν από άλλα κατιόντα. Για κάθε ισοδύναμο κατιόν που αντικαθίσταται από την επιφάνεια της αργίλου ένα ισοδύναμο κατιόν προσροφάται στην επιφάνεια του αργιλικού συμπλόκου ώστε να υπάρχει διατήρηση του ηλεκτροστατικού φορτίου. Στην παραπάνω περίπτωση αν 10 χιλιοϊσοδύναμα Ca^{+2} απομακρυνθούν από την επιφάνεια της αργίλου τότε 10 χιλιοϊσοδύναμα NH_4^+ πρέπει να απορροφηθούν από την επιφάνεια της αργίλου.

Αν συνεχίσουμε την εκχύλιση τότε όλα τα εναλλακτικά κατιόντα του Ca^{+2} θα εκδιωχθούν και τη θέση τους θα καταλάβουν τα ιόντα NH_4^+ . Στην περίπτωση αυτή η άργιλος είναι κεκορεσμένη με ιόντα NH_4^+ . Επειδή υπάρχει ανώτατο όριο κορεσμού οδηγούμαστε στην έννοια της μέγιστης εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων η οποία εκφράζεται σε χιλιοϊσοδύναμα ανά μονάδα βάρους (Φώσκολος, 1998).

Κατιόντα προσροφούμενα ασθενώς εναλλάσσονται εύκολα και αντίθετα κατιόντα προσροφούμενα ισχυρά εναλλάσσονται δύσκολα. Με βάση τη σχετική ικανότητα για αντικατάσταση ο Hofmeister καθιέρωσε την ακόλουθη ομώνυμη σειρά.



Αύξηση της σχετικής ικανότητας
αντικαταστάσεως

Ο κανόνας αυτός δεν είναι γενικός γιατί και η δομή του αργιλικού ορυκτού επηρεάζει την ένταση δεσμεύσεως. Αυτό ισχύει ιδιαίτερα στην περίπτωση εναλλαγής του K^+ . Τα μεγαλομοριακά κατιόντα τείνουν να δεσμεύονται ισχυρότερα από ότι τα μικρά κατιόντα. Οι διαμίνες π.χ. συγκρατούνται ισχυρότερα από τις αντίστοιχες απλές αμίνες, ενώ το τεταρτοταγές αμμώνιο συγκρατείται ακόμη ισχυρότερα.

Η σχετική ικανότητα ενός κατιόντος να αντικαταστήσει κάποιο άλλο προσροφημένο δεν εξαρτάται μόνο από τη φύση του αλλά και από τη συγκέντρωση, ακριβέστερα από την ενεργότητα αυτού και των υπολοίπων ιόντων στο εδαφικό διάλυμα. Όταν οι συγκεντρώσεις των ιόντων στο εδαφικό διάλυμα είναι μικρές προσεγγίζουν τις ενεργότητές τους. Σε υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίζονται αποκλίσεις από την προβλεπόμενη συμπεριφορά των αραιών διαλυμάτων, λόγω ενδομοριακών δυνάμεων και σχηματισμού συνενωμένων ιόντων, υπό τις συνθήκες αυτές των υψηλών συγκεντρώσεων στο εδαφικό διάλυμα (Μπόβη, 1990).

Μερικές τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας αργιλικών ορυκτών φαίνονται στον πίνακα 7-1. Η μελέτη της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των αργιλικών ορυκτών έχει μεγάλη σημασία διότι επηρεάζει τη φυσικοχημική συμπεριφορά τους (Κελεπερτζής, 1993).

Πίνακας 7-1. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα ορισμένων αργιλικών ορυκτών (Πηγή: Κελεπερτζής, 1993).

Ορυκτά	Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (meq/100g)
Καολινίτης	3-15
Αλλοϋσίτης	5-50
Μοντμοριλλονίτης	80-150
Ιλλίτης	10-40
Χλωρίτης	10-40
Βερμικουλίτης	100-150

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα μετρήθηκε με κορεσμό με οξικό αμμώνιο. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες 8-4 και 8-5. Για κάθε ένα από τα τέσσερα θερμοκήπια πραγματοποιήθηκαν δύο μετρήσεις. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 8-4, ενώ ο πίνακας 8-5 παρουσιάζει το μέσο όρο των δύο μετρήσεων.

7.1.5 Περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD)

Με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-X (X-Ray Diffraction) προσδιορίζονται οι γωνίες και οι εντάσεις των ανακλάσεων των ακτίνων-X πάνω στα πλεγματικά επίπεδα των κρυστάλλων διαφόρων ορυκτών. Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτίνων-X μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της δομής των κρυσταλλικών ουσιών και την ταυτοποίησή τους (Κωστάκης, 1992).

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο κλάσμα -2 mm, καθώς και στα κλάσματα -2 + 1, -1 + 0,5, -0,5 + 0,25, -0,25 + 0,125, -0,125 + 0,063 και -0,063 mm. Χρησιμοποιήθηκε το γωνιόμετρο περιθλασιμετρίας κόνεος ακτίνων-X D500 της εταιρίας Siemens, με λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Για την ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε λογισμικό της εταιρίας Socabim, Diffrac plus και η βάση δεδομένων Powder Diffraction File (PDF). Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Rietveld (πρόγραμμα Autoquan). Τα αποτελέσματα για τα τέσσερα θερμοκήπια παρουσιάζονται στα σχήματα 8-13 έως 8-16 και στους πίνακες 8-6 έως 8-9. Ακολουθεί μία σύντομη περιγραφή των βασικών αρχών της μεθόδου Rietveld.

Τα τελευταία χρόνια δύο γεγονότα έκαναν δυνατή την επίλυση κρυσταλλικής δομής με μετρήσεις κόνεως:

- α) Η κατασκευή αυτόματων περιθλασιμέτρων κόνεως με ηλεκτρονικούς υπολογιστές, που επιτρέπουν γρήγορες και καλές μετρήσεις.
- β) Η χρήση της μεθόδου Rietveld, η οποία δεν είναι μέθοδος άμεσης επίλυσης κρυσταλλικής δομής αλλά εκλέπτυνσής της.

Βασική αρχή της μεθόδου Rietveld είναι ότι κάθε σημείο μέτρησης ($\Delta 2\theta$) είναι μία ανεξάρτητη παρατήρηση. Με αυτή την αρχή το πρόβλημα της αλληλοκάλυψης ανακλάσεων λύνεται και δεν αποτελεί ιδιαίτερη δυσκολία. Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων για κάθε σημείο ($\Delta 2\theta$) υπολογίζεται μία ένταση μέσω της εκλέπτυνσης των παραμέτρων της κρυσταλλικής δομής, του θορύβου και των παραμέτρων της μορφής των ανακλάσεων, έως ότου το υπολογισμένο γωνιόγραμμα, με βάση ένα μοντέλο δομής, ταυτιστεί πλήρως με το πειραματικά μετρημένο γωνιόγραμμα.

Τα πλεονεκτήματα της ποσοτικής ανάλυσης με τη μέθοδο Rietveld είναι τα ακόλουθα:

- Η εκλέπτυνση και κατ' επέκταση η ποσοτική ανάλυση γίνεται με μοντέλο που ανταποκρίνεται στον πραγματικό χημισμό, τις σταθερές πλέγματος, το εύρος των ανακλάσεων και λοιπών σταθερών κάθε κρυσταλλικής φάσης.
- Η αλληλοκάλυψη ανακλάσεων των διαφόρων φάσεων δεν παίζει κανένα ρόλο, αφού επιλύεται από την αρχή λειτουργίας της μεθόδου.
- Χρησιμοποιείται όλο το γωνιόγραμμα, άρα όλες οι ανακλάσεις, και όχι μεμονωμένες όπως στην περίπτωση της κλασικής ποσοτικής ανάλυσης.
- Προβλήματα προσανατολισμού λαμβάνονται υπ' όψιν και επιλύονται.

Σήμερα η καλύτερη ποσοτική ανάλυση γίνεται με τη μέθοδο Rietveld διότι δίνει τα ακριβέστερα αποτελέσματα. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι απαιτεί αρκετά καλές γνώσεις κρυσταλλογραφίας και τη γνώση των κρυσταλλικών δομών των φάσεων που θα αναλυθούν (Περδικάτσης, 2003).

7.1.6 Φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού (XRF)

Το χαρακτηριστικό φάσμα που εκπέμπουν τα στοιχεία όταν τους προσδώσουμε ενέργεια έχει χρησιμοποιηθεί πριν από πολλά χρόνια για την αναγνώρισή τους. Οι μέθοδοι μελέτης του εκπεμπόμενου φάσματος έχουν προοδεύσει σημαντικά και έχουν αντικαταστήσει την κλασσική υγροχημική ανάλυση. Η μέθοδος της φασματοσκοπίας ακτίνων-X φθορισμού (X-Ray Fluorescence- XRF) ανήκει στις μεθόδους αυτές.

Η φασματοσκοπία ακτίνων-X φθορισμού αποτελεί μία από τις βασικές αναλυτικές μεθόδους γεωλογικού υλικού. Είναι μη καταστρεπτική μέθοδος, εφ' όσον το δείγμα αναλύεται σε στερεά κατάσταση, συνήθως κονιοποιημένο, δίχως χημικές επεξεργασίες και διαλυτοποιήσεις (Περδικάτης και Πεντάρη, 2003).

Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο κοκκομετρικό κλάσμα -2 mm. Χρησιμοποιήθηκε το όργανο Siemens SRS 400 και λυχνία Rh. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 8-10.

7.1.7 Προσδιορισμός Ca με Φασματομετρία Ατομικής Εκπομπής (Φλογοφωτομετρία)

Το μέγεθος που μετράται στους προσδιορισμούς με φασματομετρία ατομικής εκπομπής είναι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία από τα διεγερμένα άτομα του υπό προσδιορισμό στοιχείου. Επειδή η διέγερση των ατόμων για πολλές εφαρμογές επιτυγχάνεται με φλόγα χρησιμοποιείται ο όρος φλογοφωτομετρία.

Η μέθοδος στηρίζεται στο ότι ενώσεις ορισμένων στοιχείων, όταν εισαχθούν με τη μορφή νέφους σε μία φλόγα, εκπέμπουν ακτινοβολία, χαρακτηριστικού μήκους κύματος για κάθε στοιχείο, η ένταση της οποίας είναι ανάλογη του αριθμού των ατόμων που διεγείρονται από τη φλόγα, ανάλογη της συγκέντρωσης με την οποία το προσδιοριζόμενο στοιχείο βρίσκεται στο προς ανάλυση διάλυμα. Έτσι από το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας γίνεται η ποιοτική ανάλυση του δείγματος, ενώ από την ένταση της γίνεται η ποσοτική ανάλυση (Περδικάτης και Πεντάρη, 2003).

Με τη φλογοφωτομετρία προσδιορίστηκε το ασβέστιο. Πραγματοποιήθηκε διαλυτοποίηση του δείγματος με σύντηξη. Σαν συντηκτικό μέσο χρησιμοποιήθηκε

H₃BO₃ και Li₂CO₃ και ακολούθησε διαλυτοποίηση του τήγματος με HNO₃. Στη συνέχεια, χρησιμοποιήθηκε το όργανο Perkin Elmer AAnalyst 100 και λυχνία Ca. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 8-11.

7.1.8 Προσδιορισμός συνολικού και οργανικού C με στοιχειακό αναλυτή CHN

Ο προσδιορισμός C σε στερεά δείγματα με τον αναλυτή CHN της Leco στηρίζεται για τον προσδιορισμό του άνθρακα στην μέτρηση της απορροφούμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας. Για τον προσδιορισμό, μια ποσότητα δείγματος 100-200 mg καίγεται σε ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου σε θερμοκρασία 950 °C. Από την καύση παράγονται τα αέρια CO₂, H₂O, NO_x, N₂ και SO_x. Τα οξείδια του θείου αντιδρούν, κατά τη διάρκεια μιας δευτερογενούς καύσης, με CaO με το οποίο είναι εφοδιασμένη η συσκευή, για να μην αντιδράσουν με τους υδρατμούς και παραχθεί θειικό οξύ το οποίο θα έφθειρε τη συσκευή. Τα υπόλοιπα αέρια διοχετεύονται σε δοχείο γνωστού όγκου και αναμειγνύονται πλήρως.

Για τον προσδιορισμό του άνθρακα, ορισμένος όγκος των αερίων διοχετεύεται σε διάταξη της συσκευής από την οποία δέχεται υπέρυθρη ακτινοβολία. Από τη μέτρηση της ακτινοβολίας που απορροφάται στα μήκη κύματος που αντιστοιχούν στο διοξείδιο του άνθρακα, γίνεται ο υπολογισμός του άνθρακα. Η πηγή της υπέρυθρης ακτινοβολίας που χρησιμοποιείται απαρτίζεται από σύρμα νικελίου- χρωμίου που θερμαίνεται στους 850 °C. Το αποτέλεσμα δίνεται σε ποσοστό επί τοις εκατό (Περδικάτσης και Πεντάρη, 2003).

Για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση όλου του ανόργανου άνθρακα με HCl 5-10% και θέρμανση. Τα ποσοστά του συνολικού και του οργανικού άνθρακα παρουσιάζονται στον πίνακα 8-12.

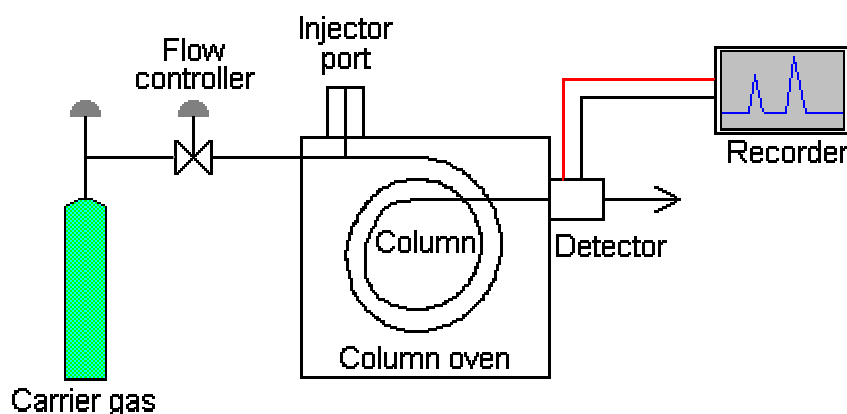
7.2 ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

7.2.1 Αέρια χρωματογραφία- Φασματοσκοπία μάζας (GC-MS)

Η ανάλυση των φυτοφαρμάκων πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο με ανιχνευτή φασματογράφο μάζας (GC-MS). Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας FISIONS Instruments GC 8000 series MD 800. Στη συνέχεια περιγράφεται η αρχή λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου και του φασματογράφου μάζας.

Αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία είναι μία από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές χημικής ανάλυσης οργανικού υλικού που χρησιμοποιούνται σήμερα. Ως κινητή φάση (φέρων μέσον) χρησιμοποιείται ένα αδρανές αέριο, ενώ η στάσιμη φάση μπορεί να είναι ένα στερεό προσροφητικό υλικό ή ένα υγρό σε μορφή λεπτού υμένα πάνω σε στερεή επιφάνεια. Ένα αέριο χρωματογραφικό σύστημα παρουσιάζεται στο σχήμα 7-2.



Σχήμα 7-2. Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου (Πηγή: www.shu.ac.uk).

Το φέρον αέριο πρέπει να είναι χημικά αδρανές. Συνήθως χρησιμοποιείται άζωτο, ήλιο, αργό ή υδρογόνο. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από το είδος του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή και τη φύση των συστατικών του μίγματος που αναλύεται. Η παροχή ρυθμίζεται ώστε να είναι σταθερή διότι επηρεάζει το χρόνο συγκράτησης των συστατικών. Επιπρόσθετα η παροχή επιλέγεται ώστε να εξασφαλίζεται η μέγιστη διαχωριστική ικανότητα της στήλης σε συνδυασμό με το είδος του αερίου και τη θερμοκρασία της ανάλυσης.

Το δείγμα εισάγεται σε θερμαινόμενο θάλαμο σε αέρια κατάσταση ή εξαερώνεται στιγμιαία στο σύστημα εισαγωγής. Στη συνέχεια διοχετεύεται στη στήλη από το φέρον

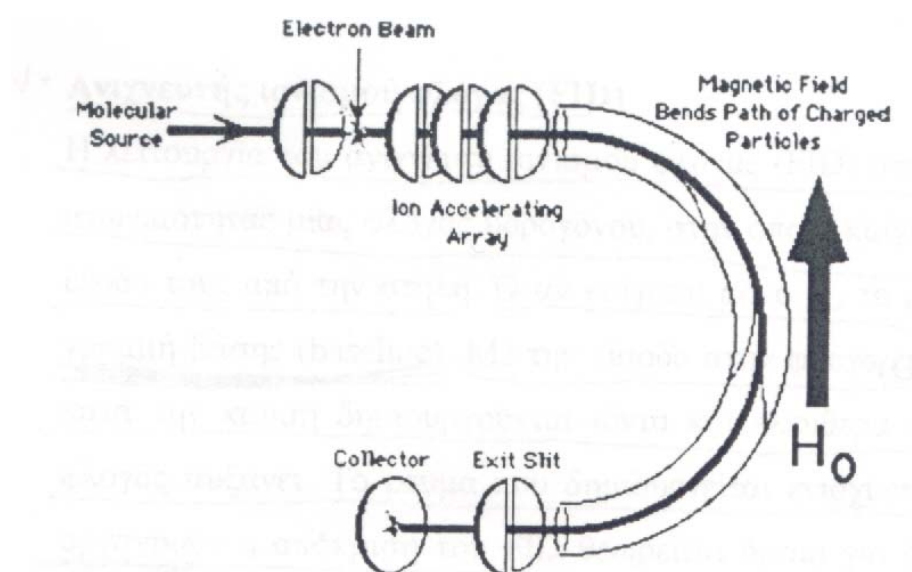
αέριο που το παρασύρει. Η στήλη είναι επικαλυμμένη εσωτερικά από τη στάσιμη φάση, οπότε τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται ανάμεσα σε αυτή και την κινητή φάση. Οι στήλες στην αέρια χρωματογραφία διακρίνονται σε πεπληρωμένες (packed) και τριχοειδείς (capillary). Οι πεπληρωμένες στήλες κατασκευάζονται από μεταλλικό σωλήνα διαμέτρου 1/8'' έως 3/8'' και μήκους έως 20 m και πληρώνονται με αδρανές υλικό μεγάλης ειδικής επιφάνειας. Το υλικό αυτό συνήθως καλύπτεται με υμένα της υγρής φάσης. Οι τριχοειδείς στήλες κατασκευάζονται από γυαλί, μέταλλο ή οργανικά πολυμερή και έχουν διάμετρο από 0,2 έως 1,2 mm και μήκος έως 100 m. Συνήθως η υγρή στάσιμη φάση είναι προσκολλημένη στην εσωτερική επιφάνεια με πάχος του υμένα μερικά μικρόμετρα.

Ο χρόνος που απαιτείται για να διατρέξει τη στήλη το κάθε συστατικό του δείγματος είναι χαρακτηριστικός και ανάλογος με το βαθμό συγκράτησής του από τη στάσιμη φάση. Έτσι συστατικά που έχουν μεγαλύτερη χημική συγγένεια με τη στάσιμη φάση συγκρατούνται ισχυρά από αυτή, οπότε εξέρχονται από τη στήλη σε μεγαλύτερο χρόνο. Αντίθετα συστατικά με μικρή χημική συγγένεια εξέρχονται ταχύτερα από τη στήλη.

Τελικά όλα τα συστατικά εισάγονται στον ανιχνευτή, ο οποίος χρησιμοποιεί κάποια ιδιότητά τους (θερμική αγωγιμότητα, ικανότητα να ιονίζονται, δημιουργία συγκεκριμένων ιόντων) και τη μετατρέπει σε σήμα το οποίο καταγράφεται. Έτσι προκύπτει το τελικό χρωματογράφημα, στο οποίο κάθε κορυφή αντιστοιχεί σε ένα συστατικό του δείγματος. Ο χρόνος που εμφανίζεται κάθε κορυφή είναι χαρακτηριστικός για τις ουσίες του δείγματος με την προϋπόθεση ότι οι συνθήκες της ανάλυσης παραμένουν σταθερές και αμετάβλητες. Το μέγεθος της κάθε κορυφής είναι ανάλογο με την ποσότητα που περνά από τον ανιχνευτή (συγκέντρωση ή μάζα). Οι πιο διαδεδομένοι ανιχνευτές είναι οι ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας υδρογόνου (FID), ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας (TCD), ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίου (ECD), ο ανιχνευτής αζώτου- φωσφόρου (NPD) και ο φασματογράφος μάζας (MS) (Πασαδάκης, 2001 και Βλαμάκη, 2001).

Φασματοσκοπία μάζας

Η φασματοσκοπία μάζας (Mass Spectroscopy) είναι αναλυτική μέθοδος η οποία στηρίζεται στην παραγωγή ιόντων από τα μόρια των συστατικών, όταν αυτά «βομβαρδίζονται» από μία δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια ικανή να τα διασπάσει. Τα θραύσματα (fragments) που παράγονται επιταχύνονται σε συνθήκες κενού με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Κάθε θραύσμα έχει μία συγκεκριμένη σχέση μάζας προς φορτίο (m/z) και επειδή το σύνολο σχεδόν των παραγόμενων θραυσμάτων έχουν μοναδιαίο φορτίο, η τιμή m/z είναι ισοδύναμη του «μοριακού βάρους» του θραύσματος. Σχηματικά, ένας φασματογράφος μάζας παρουσιάζεται στο σχήμα 7-3.



Σχήμα 7-3. Τυπικό διάγραμμα φασματογράφου μάζας (Πηγή: Πασαδάκης, 2001).

Ο συνηθέστερος τρόπος ιονισμού είναι αυτός του ιονισμού με ηλεκτρόνια (electron impact- EI). Τα μόρια του δείγματος εισέρχονται στο χώρο ιονισμού, όπου επικρατεί κενό της τάξης των 10^{-2} έως 10^{-5} Torr. Το ηλεκτρικό νήμα παράγει θερμαινόμενο ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται και η δέσμη συγκρούεται με το ρεύμα των μορίων του δείγματος. Η ενέργεια της δέσμης είναι συνήθως 50-70 eV. Τα ιόντα που δημιουργούνται από τις συγκρούσεις επιταχύνονται από τα ηλεκτρικά πεδία που δημιουργούνται μεταξύ των πλακών (focusing lens) και εισέρχονται στον αναλυτή. Άλλοι τρόποι ιονισμού είναι ο χημικός ιονισμός (chemical ionization, CI) και ο ιονισμός πεδίου (field ionization, FI).

Η διαδρομή του κάθε ιόντος στον αναλυτή καθορίζεται από την τιμή m/z και την ένταση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Στα σύγχρονα μηχανήματα οι αναλυτές έχουν ευθύγραμμο σχήμα και σημαντικά μικρότερο μέγεθος από τις κλασσικές διατάξεις των φασματογράφων. Η λειτουργία τους στηρίζεται στη μεταβολή του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου που δημιουργείται μεταξύ μεταλλικών ράβδων (quadrupole) με αποτέλεσμα κάθε χρονική στιγμή μόνο ιόντα με μία τιμή m/z να περνούν από το τετράπολο χωρίς να συγκρούονται με τα τοιχώματά του. Τα ιόντα αυτά φθάνουν στον ανιχνευτή όπου το ηλεκτρικό σήμα ενισχύεται και καταγράφεται.

Ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας με τη φασματοσκοπία μάζας δημιουργεί ένα ισχυρό αναλυτικό σύστημα, δεδομένου ότι η χρωματογραφία εξασφαλίζει τον διαχωρισμό των συστατικών ενός μίγματος και η φασματοσκοπία ταυτοποιεί κάθε ένα από τα συστατικά αυτά. Η συλλογή δεδομένων σε μία ανάλυση GC-MS πραγματοποιείται είτε σαρώνοντας μία ολόκληρη περιοχή μαζών (Total Ion Chromatogram- TIC) είτε καταγράφοντας την ένδειξη μόνο κάποιων συγκεκριμένων ιόντων (Single Ion Chromatogram- SIC). Στη δεύτερη περίπτωση η ευαισθησία του αναλυτικού σήματος αυξάνει, αλλά είναι εφαρμόσιμη μόνο όταν είναι γνωστό το είδος των συστατικών που αναλύονται (Πασαδάκης, 2001).

7.2.2 Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Microextraction – SPME)

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Microextraction – SPME) αποτελεί μια μέθοδο που αναπτύχθηκε και αναφέρθηκε πρώτα από τους Pawliszyn και Arthur το 1990 και σήμερα είναι ευρέως αποδεκτή και διαδεδομένη. Τα πρώτα πειράματα έγιναν με χρήση οπτικών ινών από οξείδιο του πυριτίου ή επικαλυμμένες με μια πολυιμιδιακή στατική φάση. Η SPME είναι μια καινούργια προσέγγιση στις μεθόδους εκχύλισης και αποκλείει εξολοκλήρου την χρήση οργανικών διαλυτών. Έχει το πλεονέκτημα της απλότητας και εμφανίζει γενικά υψηλότερα όρια ανίχνευσης από την εκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Extraction- SPE), γιατί η εκχύλιση δεν είναι εξαντλητική (Prosen and Zupancic–Kralj, 1999).

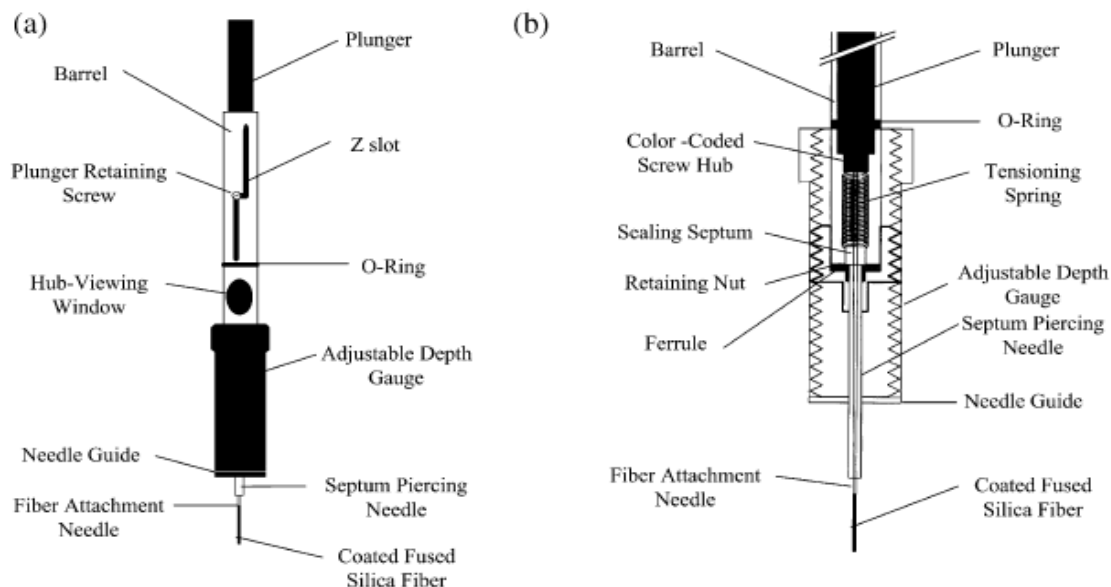
Η SPME έχει κερδίσει ευρεία αναγνώριση τα τελευταία χρόνια. Έχει εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό ενός μεγάλου φάσματος συστατικών σε μία ποικιλία από μήτρες. Η πιο διαδεδομένη εφαρμογή της όμως είναι η ανάλυση πτητικών και ημιπτητικών ενώσεων στο νερό, όπως για παράδειγμα ο προσδιορισμός υποκατάστατων βενζολικών

ενώσεων, πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), πολυχλωριομένων διφαινυλίων (PCBs), φυτοφαρμάκων, φαινολών, λιπαρών οξέων και μολύβδου (Gorecki et al., 1999).

Η διαδικασία της SPME περιλαμβάνει δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο η επικαλυμμένη ίνα εκτίθεται στο δείγμα ή στον υπερκείμενο χώρο του και ακολουθεί η προσρόφηση των προσδιοριζόμενων συστατικών από τη μήτρα του δείγματος επάνω στην ίνα. Στο δεύτερο στάδιο, η ίνα, μεταφέροντας τα συστατικά, οδηγείται στο αναλυτικό όργανο, όπου πραγματοποιούνται η εκρόφηση, ο διαχωρισμός και η ποσοτικοποίηση των συστατικών (Alpendurada, 2000).

Η συσκευή SPME που είναι διαθέσιμη στο εμπόριο παρουσιάζεται στο σχήμα 7-4. Μιας μικρής διαμέτρου ίνα τηγμένου SiO_2 , επικαλυμμένη με το προσροφητικό υλικό, είναι τοποθετημένη σε μια συσκευή που μοιάζει με σύριγγα για προστασία και ευκολία στη χρήση. Η βελόνα εξυπηρετεί στη διάτρηση του διαφράγματος κατά τη διάρκεια της εκχύλισης του δείγματος, αλλά και κατά τη διάρκεια των διαδικασιών εκρόφησης. Με τη χρήση του μηχανισμού σύριγγας, η ίνα μπορεί να εξαχθεί από τη βελόνα, ώστε να εκτεθεί η φάση της εκχύλισης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος ή μέσα σε αυτό. Μετά την δειγματοληψία, με τη χρήση του ίδιου μηχανισμού η ίνα αποσύρεται από το δείγμα και εισάγεται στο εσωτερικό της βελόνας. Κατά τη διάρκεια των περιόδων εκχύλισης και εκρόφησης, η ίνα παραμένει εκτεθειμένη έξω από τη βελόνα. Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς της συσκευής SPME στη διάταξη εκρόφησης, το πολυμερές υλικό της ίνας βρίσκεται μέσα στην βελόνα.

Η μεταφορά των προς ανάλυση συστατικών από το περιβάλλον του δείγματος στο μέσο εκχύλισης ξεκινάει από τη στιγμή που η επικαλυμμένη ίνα έρθει σε επαφή με αυτό. Η εκχύλιση SPME θεωρείται ότι ολοκληρώνεται όταν η συγκέντρωση των προς ανάλυση ενώσεων έχει φτάσει σε δυναμική ισορροπία μεταξύ του περιβάλλοντος του δείγματος και της επικαλυμμένης ίνας. Πρακτικά, αποκατάσταση της ισορροπίας σημαίνει ότι η ποσότητα που εκχυλίζεται είναι σταθερή, μέσα στα όρια του πειραματικού λάθους, και ανεξάρτητη του περαιτέρω χρόνου εκχύλισης (Mester et al., 2001).

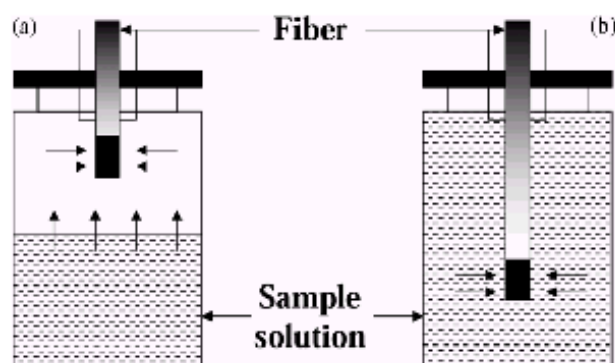


Σχήμα 7-4. Εμπορική συσκευή SPME (a) Συσκευή υποστήριξης ίνας SPME (b) Διάταξη υποδοχής ίνας SPME- τομή (Πηγή: Mester et al., 2001).

Μορφές SPME

Στην εκχύλιση SPME μπορούν να διακριθούν δύο μορφές: απευθείας εκχύλιση (direct extraction) και εκχύλιση στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος (headspace extraction), όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 7-5.

Στην απευθείας εκχύλιση, η επικαλυμμένη ίνα εισάγεται στο δείγμα και τα προσδιοριζόμενα συστατικά μεταφέρονται από τη μήτρα του δείγματος στην επικάλυψη της ίνας. Για να επιτευχθεί γρήγορη εκχύλιση, απαιτείται κάποια ανάδευση, ώστε να ενταθεί η μεταφορά των στοιχείων από το διάλυμα στην περιοχή της ίνας. Για αέρια δείγματα, η φυσική μεταφορά και διάχυση στο μέσο είναι αρκετή για να επιτευχθεί γρήγορα ισορροπία. Για υγρά δείγματα, απαιτούνται τεχνικές ανάδευσης, όπως γρήγορη ροή του δείγματος, μηχανική ανάδευση, γρήγορη κίνηση της ίνας ή της φιάλης που περιέχει το δείγμα. Αυτές οι κινήσεις γίνονται για να ενισχύσουν τη διάχυση των συστατικών σε υγρά δείγματα.



Σχήμα 7-5. Μορφές SPME: (a) Στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος (headspace), (b) Απευθείας δειγματοληψία υγρής φάσης (direct immersion) (Πηγή: Mester et al., 2001).

Στην περίπτωση της εκχύλισης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος, τα προσδιοριζόμενα συστατικά μεταφέρονται στην ίνα μέσα από ένα στρώμα αέρα. Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται αρχικά η προστασία της ίνας από βλάβες που μπορούν να προκαλέσουν σε αυτή συστατικά υψηλού μοριακού βάρους και άλλα μη πτητικά συστατικά που βρίσκονται στο υγρό περιβάλλον του δείγματος, όπως πρωτεΐνες ή χουμικά υλικά. Αυτού του τύπου η εκχύλιση επιτρέπει ακόμα τη μετατροπή διαφόρων συνθηκών του περιβάλλοντος και κυρίως του pH, χωρίς την καταστροφή της ίνας (Mester et al., 2001).

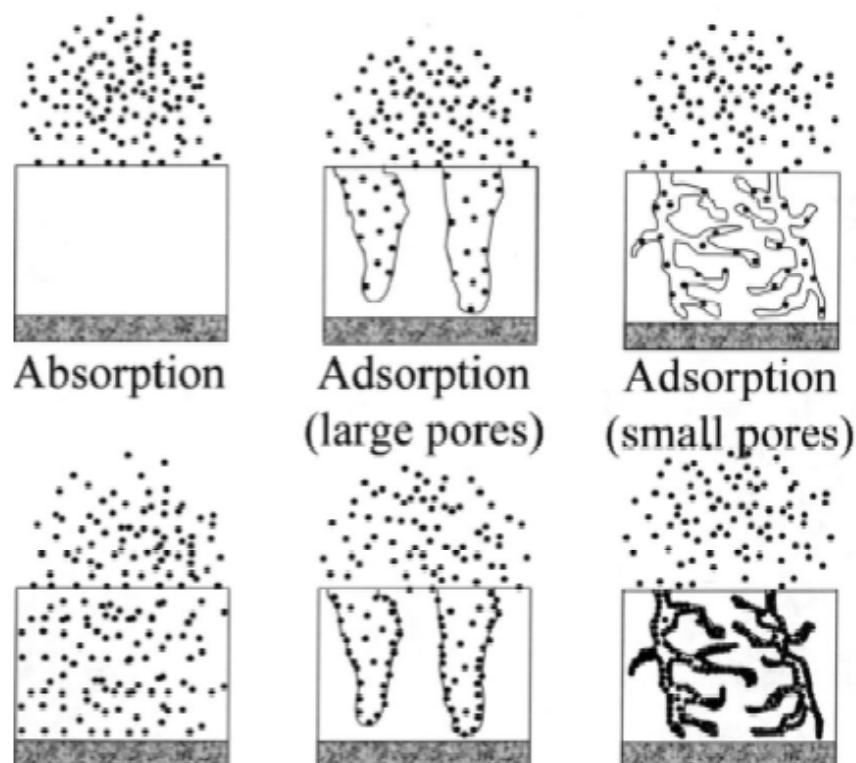
Υλικά επικάλυψης της ίνας SPME

Στις μέρες μας έχει ερευνηθεί μια ποικιλία πειραματικών υλικών επικάλυψης για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Έχουν αναπτυχθεί, εκτός από τα υγρά πολυμερή υλικά επικάλυψης, όπως το Polydimethylsiloxane PDMS για γενικές εφαρμογές, και άλλα πιο εξειδικευμένα υλικά. Στον Πίνακα 7-2 παρουσιάζονται κάποια από τα διαθέσιμα στο εμπόριο υλικά επικάλυψης ινών SPME από την Supelco, Bellefonte, PA και οι προτεινόμενες χρήσεις τους (Mester et al., 2001).

Πίνακας 7-2. Εμπορικά διαθέσιμα υλικά επικάλυψης ινών SPME (Πηγή: Mester et al., 2001).

Stationary phase	Recommended use
<i>Polydimethylsiloxane (PDMS)</i>	
100 μm /non-bonded	Volatiles
30 μm /non-bonded	Non-polar semivolatiles
7 μm /bonded	Moderately polar to non-polar semivolatiles
<i>Polydimethylsiloxane / divinylbenzene (PDMS / DVB)</i>	
65 μm /partially crosslinked	Polar volatiles
60 μm /partially crosslinked	General purpose (for HPLC only)
<i>Polydimethylsiloxane / Carboxen (PDMS / Carboxen)</i>	
75 μm /partially crosslinked	Trace-level volatiles
<i>Carbowax / divinylbenzene (CW / DVB)</i>	
65 μm /partially crosslinked	Polar analytes
<i>Carbowax / templated resin (CW / TPR)</i>	
50 μm /partially	Cross-linked surfactants (for HPLC)
<i>Polyacrylate</i>	
85 μm /partially crosslinked	Polar semivolatiles

Οι βασικοί τύποι υλικών επικάλυψης που είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο είναι δύο. Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος είναι το PDMS, που είναι υγρό υλικό επικάλυψης. Παρόλο που μοιάζει με στερεό είναι στην πραγματικότητα ένα υψηλού ιξώδους υγρό. Το PA είναι ένα στερεό υλικό επικάλυψης που μετατρέπεται σε υγρό σε θερμοκρασίες εκρόφησης. Και τα δύο υλικά εκχειλίζουν τα στοιχεία με απορρόφηση. Τα υπόλοιπα υλικά επικάλυψης, όπως το PDMS-DVB (divinylbenzene), το Carbowax-DVB, το Carbowax-TR (επίστρωση ρητίνης-DVB με ομοιόμορφο μέγεθος πόρων) και το Carbonex είναι μείγματα υλικών, στα οποία η κύρια φάση εκχύλισης είναι ένα στερεό πορώδες υλικό, το οποίο εκχειλίζει τα προσδιοριζόμενα συστατικά με προσρόφηση. Στο σχήμα 7-6 φαίνονται τα στάδια της αρχικής φάσης και της φάσης αποκατάστασης της ισορροπίας της διαδικασίας εκχύλισης για υλικά επικάλυψης με βάση την προσρόφηση αλλά και την απορρόφηση (Gorecki et al., 1999).

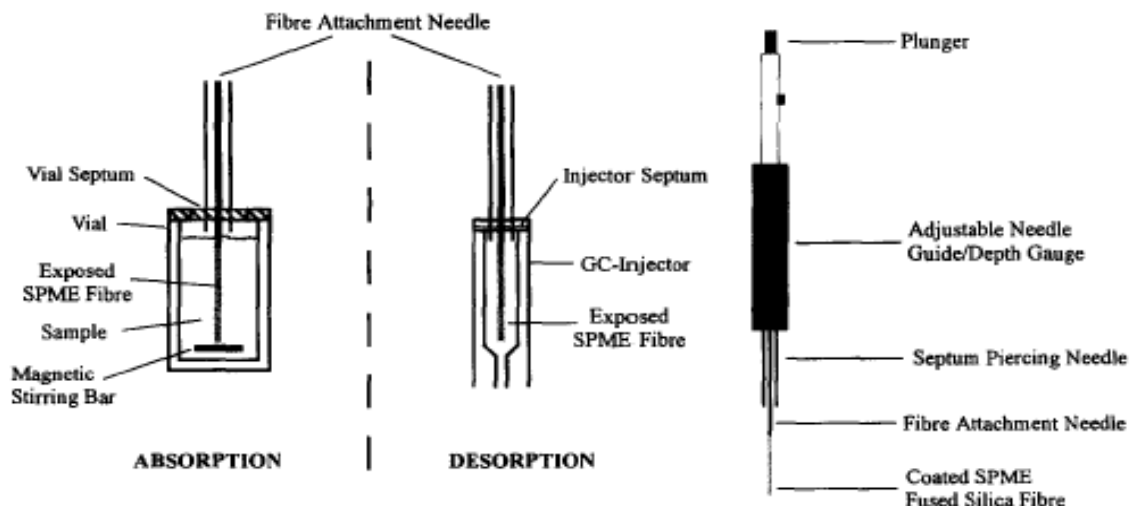


Σχήμα 7-6. Σύγκριση των μηχανισμών απορρόφησης και προσρόφησης (τομές της επικαλυμμένης ίνας). Τα πάνω διαγράμματα απεικονίζουν το αρχικό στάδιο της διαδικασίας και τα κάτω διαγράμματα την μόνιμη κατάσταση– κατάσταση ισορροπίας (Πηγή: Lord and Pawliszyn, 2000).

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η χημική φύση των προσδιοριζόμενων συστατικών καθορίζει τον τύπο του πολυμερούς υλικού που θα χρησιμοποιηθεί στην εκχύλιση. Η επιλογή του υλικού επικάλυψης βασίζεται πρωταρχικά στην πολικότητα και την πτητικότητα των προς ανάλυση συστατικών.

7.2.3 Συνδυασμός SPME με GC-MS

Η συνηθέστερη αναλυτική οργανολογία που συνδυάζεται με την μέθοδο SPME είναι η αέρια χρωματογραφία. Στην SPME αρχικά γίνεται η απορρόφηση του δείγματος από την ίνα και στη συνέχεια η εκρόφηση του προσδιοριζόμενου συστατικού από το πολυμερικό στρώμα στο αέριο στρώμα του θερμαινόμενου εισαγωγέα του GC. Και τα δύο αυτά στάδια παρουσιάζονται στο σχήμα 7-7.



Σχήμα 7-7. Απεικόνιση της διαδικασίας SPME και του εξοπλισμού ανάλυσης του δείγματος (Πηγή: Eisert and Levsen, 1996).

Τα πλεονεκτήματα του συνδυασμού της μικροεκχύλισης στερεής φάσης SPME με την αέρια χρωματογραφία (GC) στην περίπτωση υδατικών δειγμάτων είναι τα ακόλουθα :

- Η εκχύλιση πραγματοποιείται χωρίς την χρήση διαλυτών
- Οι μέθοδοι είναι πολύ απλές και γρήγορες
- Εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία και επιλεκτικότητα
- Η μέθοδος δεν επηρεάζεται από τη μήτρα αν ελεγχθούν κάποιες από τις παραμέτρους, όπως η ιονική ισχύς και το pH. Έτσι, σχετικά υψηλά περιεχόμενα άλλων οργανικών δεν επηρεάζουν την εκχύλιση
- Χρειάζεται μόνο ένας πολύ μικρός όγκος δείγματος για την ανάλυση, περίπου 1–10 ml
- Οι ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν επανειλημμένα (σε αντίθεση με την SPE που το στοιχείο φίλτρου καταστρέφεται μετά από κάθε χρήση)

Ο μικρός όγκος που απαιτείται κατά τον συνδυασμό των δύο μεθόδων εξυπηρετεί την χρήση τους σε ένα πλήθος εφαρμογών, στις οποίες ο όγκος του δείγματος είναι αναγκαστικά περιορισμένος, π.χ. ανάλυση σε νέφη, βροχή, νερό ιζήματος. Η SPME μπορεί να συνδυαστεί με έναν απλό αέριο χρωματογράφο, αλλά αν πρόκειται να προσδιοριστούν οργανικοί ρύποι στην περιοχή του ppt, ο συνδυασμός με GC–MS εμφανίζει μεγαλύτερη ευαισθησία και επιλεκτικότητα. Έτσι, στην περίπτωση των φυτοφαρμάκων ο συνδυασμός SPME με GC–MS μπορεί να επαληθεύσει τα πολύ

χαμηλά μέγιστα επιτρεπόμενα όρια που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για το πόσιμο νερό (βλ. παράγραφο 2.1.2) (Eisert and Levsen, 1996).

7.2.4 SPME για την ανάλυση φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα

Δεν υπάρχουν πολλές αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με τον προσδιορισμό φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα με SPME. Ο Πίνακας 7-3 δίνει πληροφορίες σχετικά με μεθόδους που εφαρμόστηκαν από ορισμένους συγγραφείς.

Οι περισσότερες εφαρμογές στηρίζονται στην προετοιμασία ενός μίγματος εδάφους με απεσταγμένο νερό και απευθείας εκχύλιση. Τυπικές μάζες εδαφών που χρησιμοποιούνται είναι 20 με 500 mg τα οποία αναμιγνύονται με μερικά ml απεσταγμένου νερού. Δίνεται ιδιαίτερη προσοχή κατά την ανάπτυξη της μεθόδου στα αρνητικά αποτελέσματα της μήτρας εδάφους στην αποτελεσματικότητα του SPME και το χρωματογραφικό διαχωρισμό.

Παρόλο που οι περισσότερες εφαρμογές βασίζονται σε απευθείας εκχύλιση, οι Ng et al. το 1999 ανέπτυξαν μία μέθοδο εκχύλισης SPME στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος για τον ποσοτικό προσδιορισμό οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα.

Ο προσδιορισμός των φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα με SPME παρουσιάζει δύο μειονεκτήματα. Πρώτον, η παρουσία οργανικής ύλης στο έδαφος επηρεάζει ποσοτικά και ποιοτικά την ανάκτηση των συστατικών από αυτό. Έτσι για παράδειγμα, η χουμική ύλη του εδάφους κατακρατεί φυτοφάρμακα. Δεύτερον, η ποσοτική εφαρμογή του SPME στα εδαφικά δείγματα δεν επιτρέπει την άμεση χρήση καμπυλών βαθμονόμησης εξωτερικού προτύπου, καθιστώντας απαραίτητη τη χρήση ποσοτικοποίησης εσωτερικού προτύπου (internal standard) ή γνωστής προσθήκης (standard addition). Σε κάθε περίπτωση, οι συγγραφείς των αναφορών του πίνακα 7-3 θεωρούν ότι η τεχνική SPME έχει ισχυρή δυναμική σαν μία μέθοδος γρήγορη, απλή και χαμηλού κόστους για τον προσδιορισμό των φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα (Beltran et al., 2000).

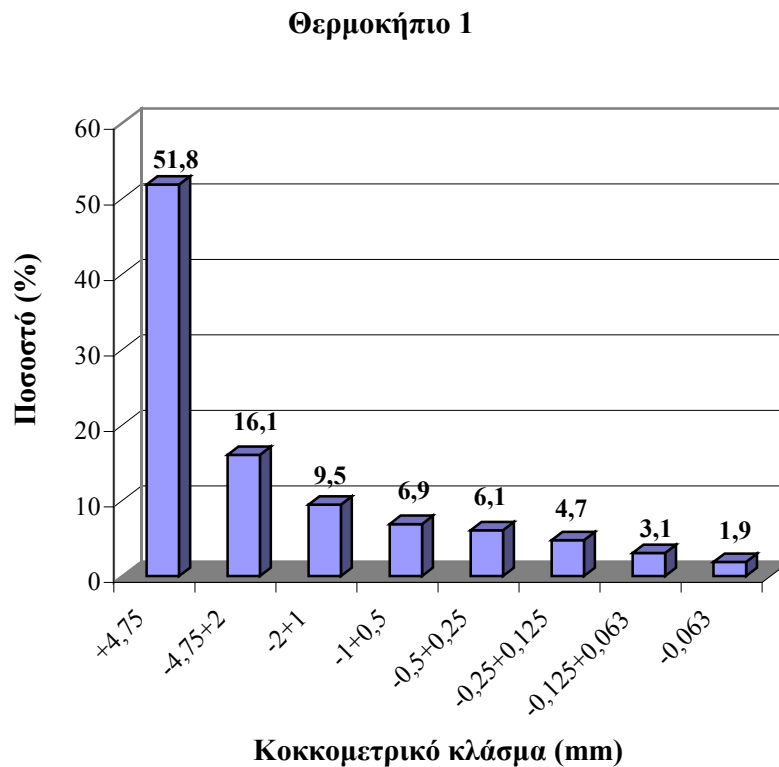
Πίνακας 7-3. Παραδείγματα προσδιορισμού φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα με SPME (Πηγή: Beltran et al., 2000).

Ομάδα φυτοφαρμάκων	Τύπος ίνας	Μορφή SPME	Όργανο	Διαδικασία	Όριο ανίχνευσης (μg kg ⁻¹)	Επαναληψιμότητα (%)
Καρβαμιδικά φυτοφάρμακα	CW-TPR	Direct immersion	HPLC-MS	Εκχύλιση σε υλύ που αποτελείται από 200 g εδάφους και 4 ml νερού για 60 λεπτά, εκρόφιση με 50 μl μεθανόλης	10-1000	-
Μυκητοκτόνα	PA	Direct immersion	GC-MS	10 g εδάφους εκχυλύνονται με 20 ml ακετονιτριλίου- νερού (70:30, v/v) για 30 λεπτά, 200 μl από το υπερκείμενο αραιώνονται με 7 ml νερού, 4 ml δείγματος κορεσμένο σε NaCl εκχυλίζεται για 45 λεπτά με ανάδευση, εκρόφιση στους 300 °C για 10 λεπτά	10	12-14
Ζιζανιοκτόνα, οργανοχλωριωμένα και οργανοφωσφωρικά φυτοφάρμακα	PDMS	Direct immersion	GC-MS	0,5 g εδάφους με προσθήκη 4 ml νερού εκχυλύνονται με ανάδευση για 50 λεπτά, εκρόφιση στους 230 °C για 5 λεπτά	-	-
Χλωροφαινολικά συστατικά	PA	Direct immersion	GC-MS	40 mg εδάφους διαλυτοποιημένα σε τελικό όγκο 50 ml ρυθμιστικού διαλύματος με pH 1 με προσθήκη 5 M KCl, 25 ml δείγματος εκχυλύνονται με ανάδευση για 40 λεπτά, εκρόφιση στους 290 °C για 2 λεπτά	-	5-9
Οργανοφωσφωρικά φυτοφάρμακα	PA	Headspace	GC-FID GC-MS	3,5 g εδάφους και 3,5 ml απεσταγμένου νερού εκχυλύνονται για 60 λεπτά στους 80 °C, εκρόφιση στους 250 °C για 3 λεπτά	29-143 (FID) 14-29 (MS)	5-20
Τριαζίνες (ζιζανιοκτόνα)	CW-TPR	Direct immersion	HPLC-MS	Εκχύλιση σε υλύ που αποτελείται από 200 g εδάφους και 4 ml νερού για 60 λεπτά, εκρόφιση με 50 μl μεθανόλης	2-10	-
Ζιζανιοκτόνα	CW-DVB	Direct immersion	GC-MS	5 g εδάφους εκχυλύνονται με 5 ml μεθανόλης με θέρμανση με μικροκύματα για 1,5 λεπτό (στο 20% της μέγιστης δύναμης), 2 ml του υπερκείμενου αραιώνονται με 18 ml νερού, 3 ml δείγματος με NaCl 10% εκχυλύνονται για 30 λεπτά με ανάδευση, εκρόφιση στους 240 °C για 5 λεπτά	1-60	3-20

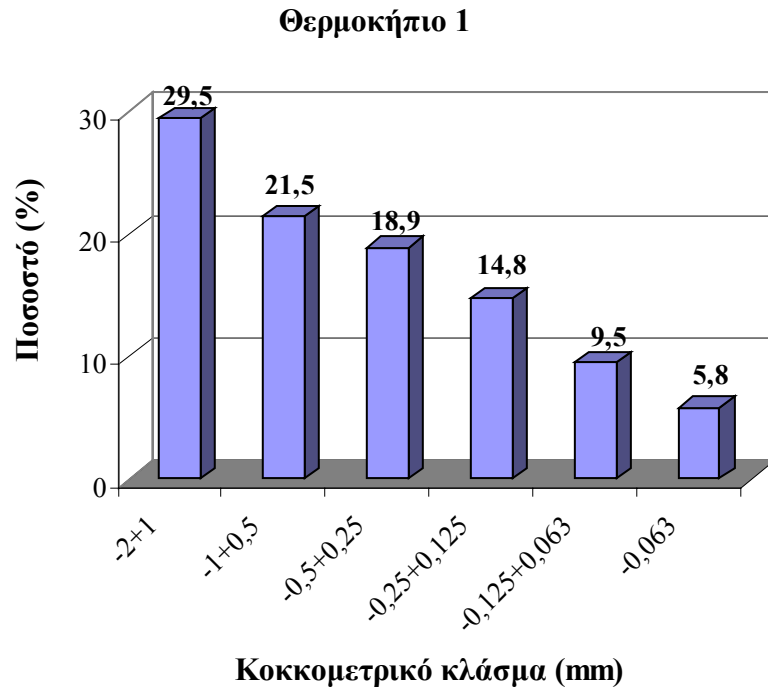
8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΛΑΦΟΥΣ

8.1 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΚΟΣΚΙΝΑ

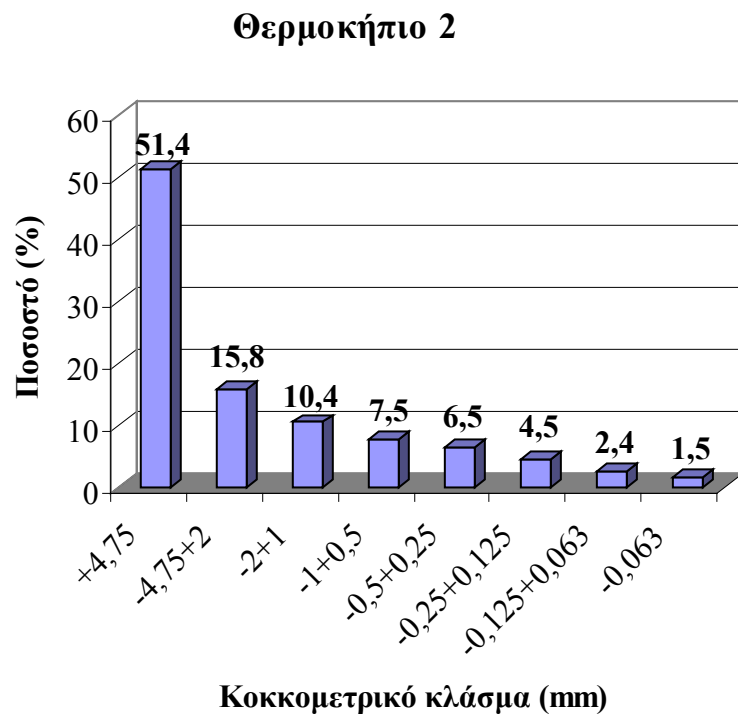
Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα παρουσιάζονται στα σχήματα 8-1 έως 8-8. Για κάθε θερμοκήπιο η κοκκομετρική ανάλυση παρουσιάζεται πρώτα για τα κλάσματα: +4,75, -4,75 + 2, -2 + 1, -1 + 0,5, -0,5 + 0,25, -0,25 + 0,125, -0,125 + 0,063, -0,063 mm (σχήματα 8-1, 8-3, 8-5 και 8-7) και ύστερα κανονικοποιημένη στα κλάσματα -2 + 1 έως -0,063 mm (σχήματα 8-2, 8-4, 8-6 και 8-8).



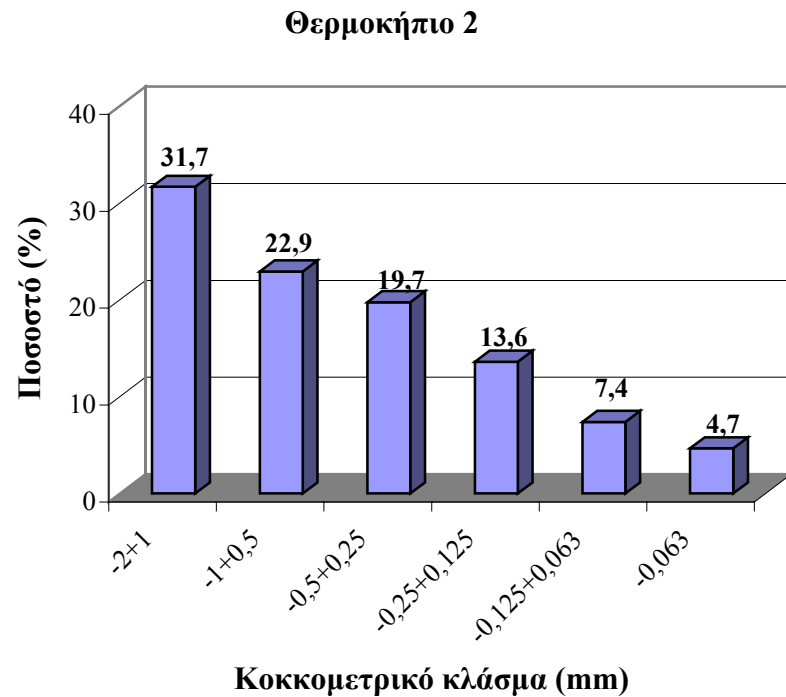
Σχήμα 8-1. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 1.



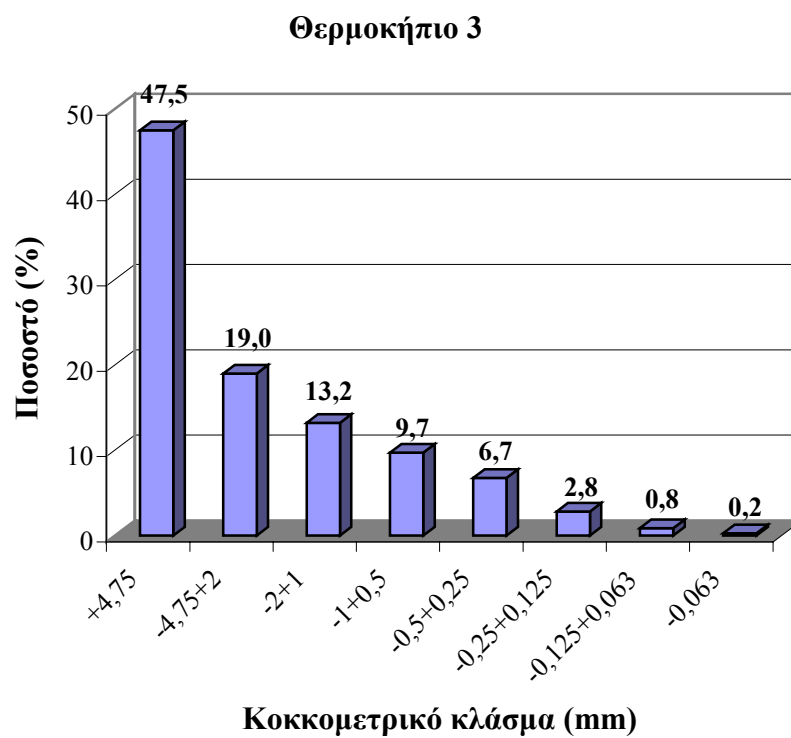
Σχήμα 8-2. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 1 και τα κλάσματα $-2 + 1$ έως $-0,063$ mm.



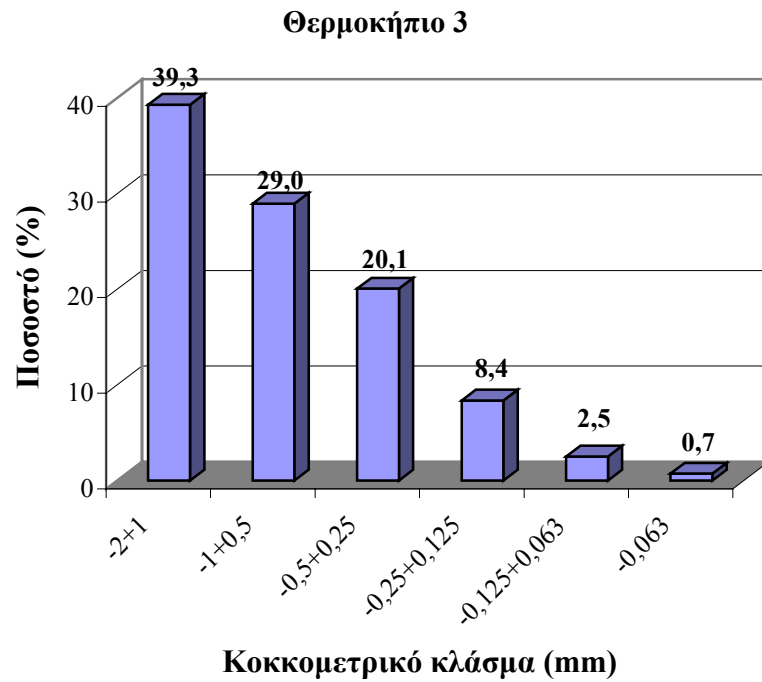
Σχήμα 8-3. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 2.



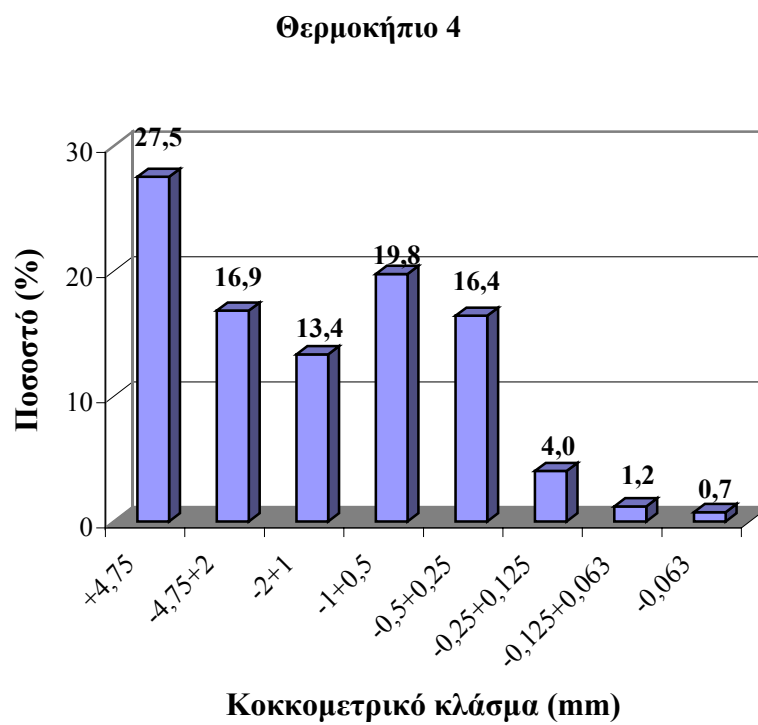
Σχήμα 8-4. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 2 και τα κλάσματα $-2 + 1$ έως $-0,063$ mm.



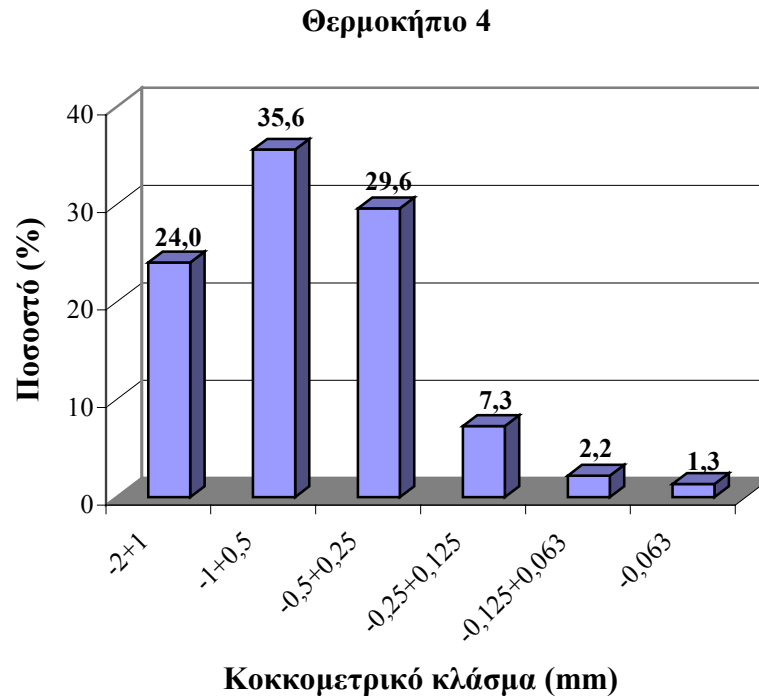
Σχήμα 8-5. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 3.



Σχήμα 8-6. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 3 και τα κλάσματα $-2 + 1$ έως $-0,063$ mm.



Σχήμα 8-7. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 4.



Σχήμα 8-8. Κοκκομετρική ανάλυση για το θερμοκήπιο 4 και τα κλάσματα $-2 + 1$ έως $-0,063$ mm.

8.2 ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ LASER

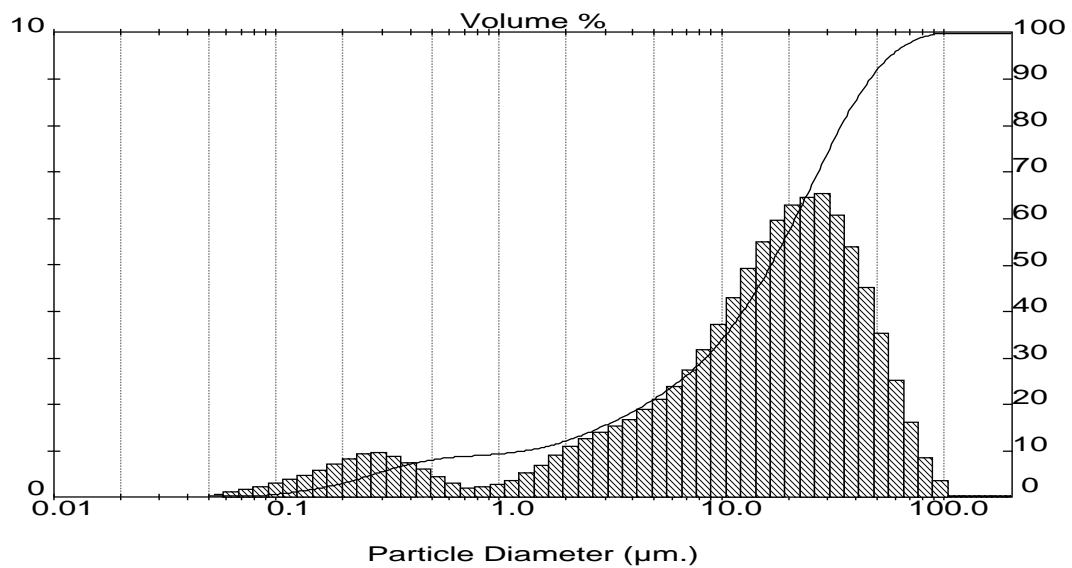
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων από την κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος $<0,063$ mm χρησιμοποιώντας μετρητή μεγέθους κόκκων με περίθλαση ακτίνων Laser, παρουσιάζονται στα σχήματα 8-9 έως 8-12. Και στα τέσσερα σχήματα η καμπύλη έχει δύο μέγιστα, ένα στα $0,3$ μm και ένα στα 30 μm . Ακολουθεί μία σύντομη ερμηνεία των καμπυλών για τα τέσσερα δείγματα.

Δείγμα 1^ο: Από την καμπύλη του σχήματος 8-9 προκύπτει για παράδειγμα ότι το 13% των κόκκων <63 μm έχει μέγεθος κάτω των 2 μm , το 35% έχει μέγεθος κάτω των 10 μm και το 62% έχει μέγεθος κάτω των 20 μm .

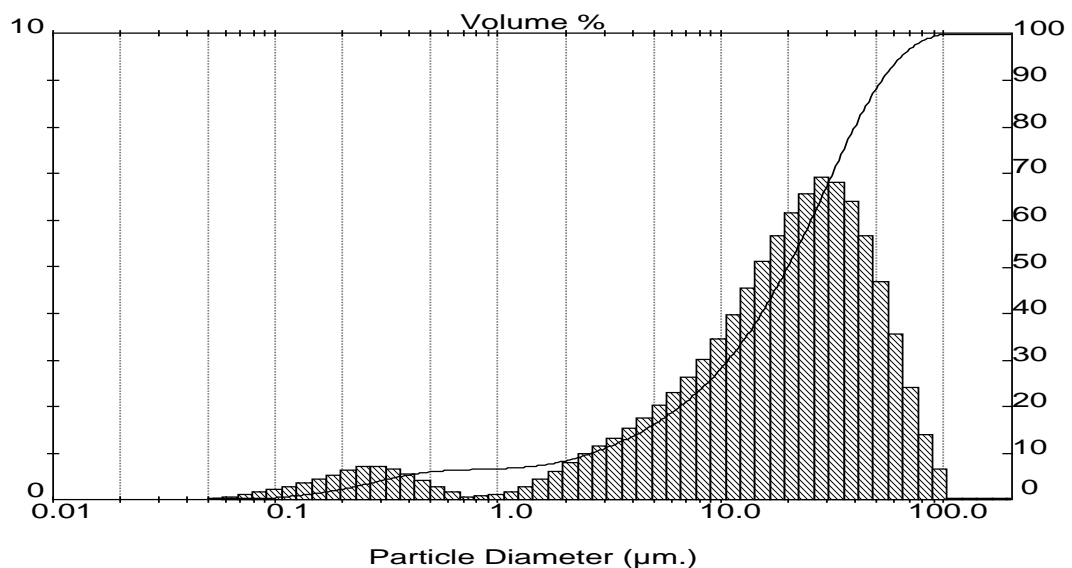
Δείγμα 2^ο: Από την καμπύλη του σχήματος 8-10 προκύπτει για παράδειγμα ότι το 9% των κόκκων <63 μm έχει μέγεθος κάτω των 2 μm , το 29,3% έχει μέγεθος κάτω των 10 μm και το 54,8% έχει μέγεθος κάτω των 20 μm .

Δείγμα 3^ο: Από την καμπύλη του σχήματος 8-11 προκύπτει για παράδειγμα ότι το 8,4% των κόκκων <63 μm έχει μέγεθος κάτω των 2 μm , το 29,8% έχει μέγεθος κάτω των 10 μm και το 50% έχει μέγεθος κάτω των 20 μm .

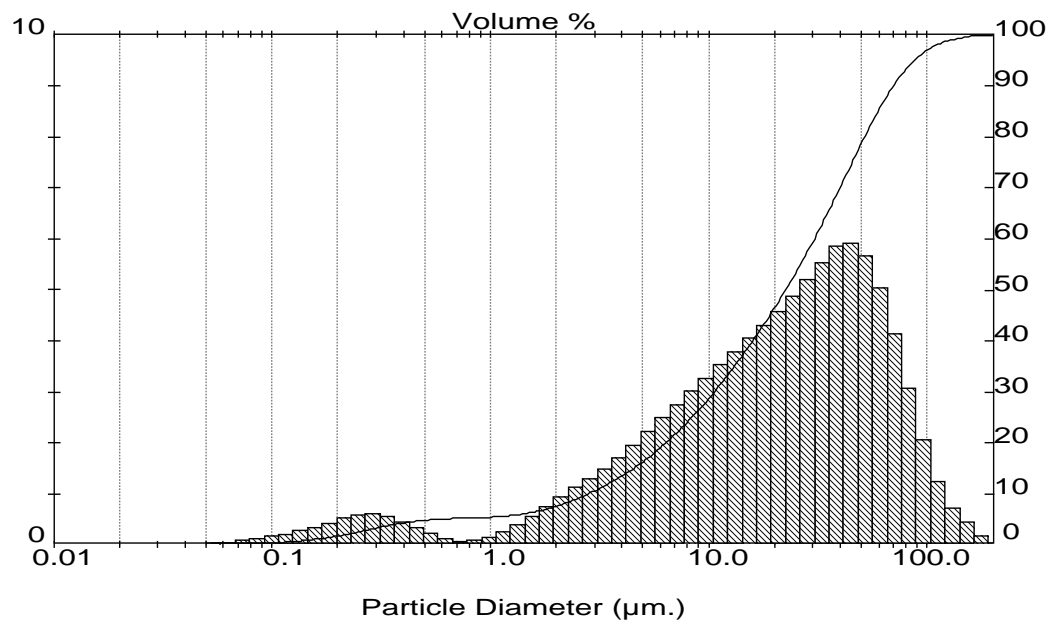
Δείγμα 4^ο: Από την καμπύλη του σχήματος 8-12 προκύπτει για παράδειγμα ότι το 10,5% των κόκκων <63 μm έχει μέγεθος κάτω των 2 μm , το 32,5% έχει μέγεθος κάτω των 10 μm και το 51% έχει μέγεθος κάτω των 20 μm .



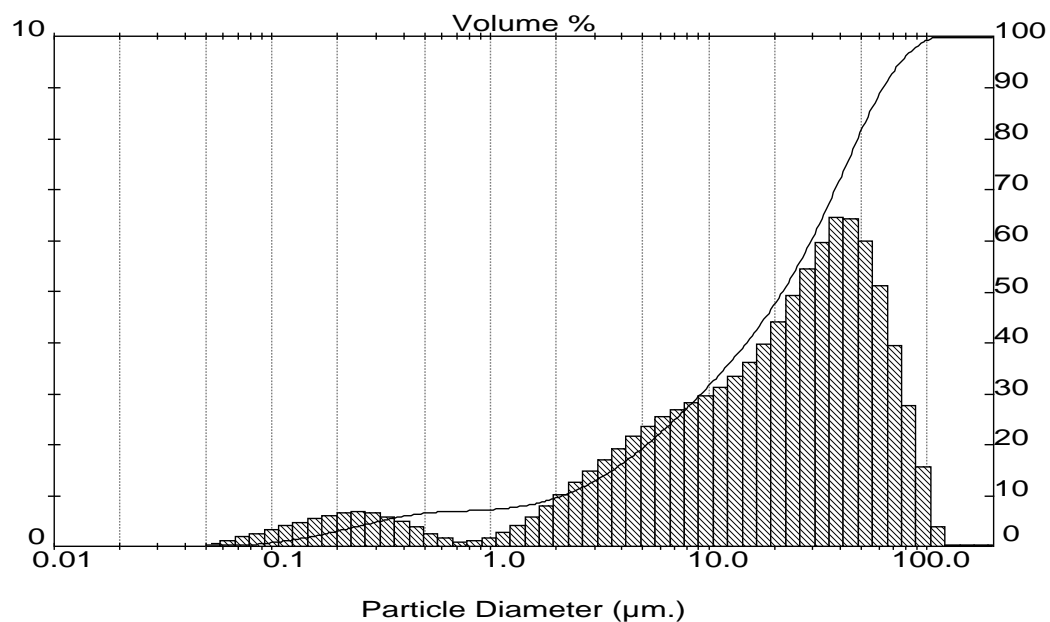
Σχήμα 8-9. Κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος <0,063 mm για το θερμοκήπιο 1.



Σχήμα 8-10. Κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος <0,063 mm για το θερμοκήπιο 2.



Σχήμα 8-11. Κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος <0,063 mm για το θερμοκήπιο 3.



Σχήμα 8-12. Κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος <0,063 mm για το θερμοκήπιο 4.

8.3 pH, ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΥΔΙΑΛΥΤΑ ΑΛΑΤΑ

Στον πίνακες 8-1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης του pH, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας και των ευδιάλυτων αλάτων σε διάλυμα 1:1. Στους πίνακες 8-2 και 8-3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης του pH σε διαλύματα 1:2 και 1:10 αντίστοιχα.

Πίνακας 8-1. pH, αγωγιμότητα και ευδιάλυτα άλατα σε διάλυμα 1:1 για τα τέσσερα θερμοκήπια.

Δείγμα	pH	Αγωγιμότητα (μS)	Ευδιάλυτα άλατα (mg/l)
1	8,0	372	181
2	7,9	472	287
3	7,3	6160	3280
4	7,6	3060	1570

Πίνακας 8-2. pH για τα τέσσερα θερμοκήπια σε διάλυμα 1:2.

Δείγμα	pH
1	7,8
2	8,2
3	7,3
4	7,7

Πίνακας 8-3. pH για τα τέσσερα θερμοκήπια σε διάλυμα 1:10.

Δείγμα	pH
1	8,7
2	8,9
3	7,5
4	8,1

8.4 ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ

Στον πίνακα 8-4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της μέτρησης της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας για τα τέσσερα θερμοκήπια. Για κάθε δείγμα έγιναν δύο μετρήσεις. Ο μέσος όρος των μετρήσεων αυτών παρουσιάζεται στον πίνακα 8-5.

Πίνακας 8-4. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα για τα τέσσερα θερμοκήπια (δύο μετρήσεις για κάθε ένα).

Δείγμα	CEC meq/100g
1A	9,8
1B	12,4
2A	9,5
2B	8,9
3A	17,8
3B	14,7
4A	7,0
4B	8,8

Πίνακας 8-5. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα για τα τέσσερα δείγματα (μέσος όρος).

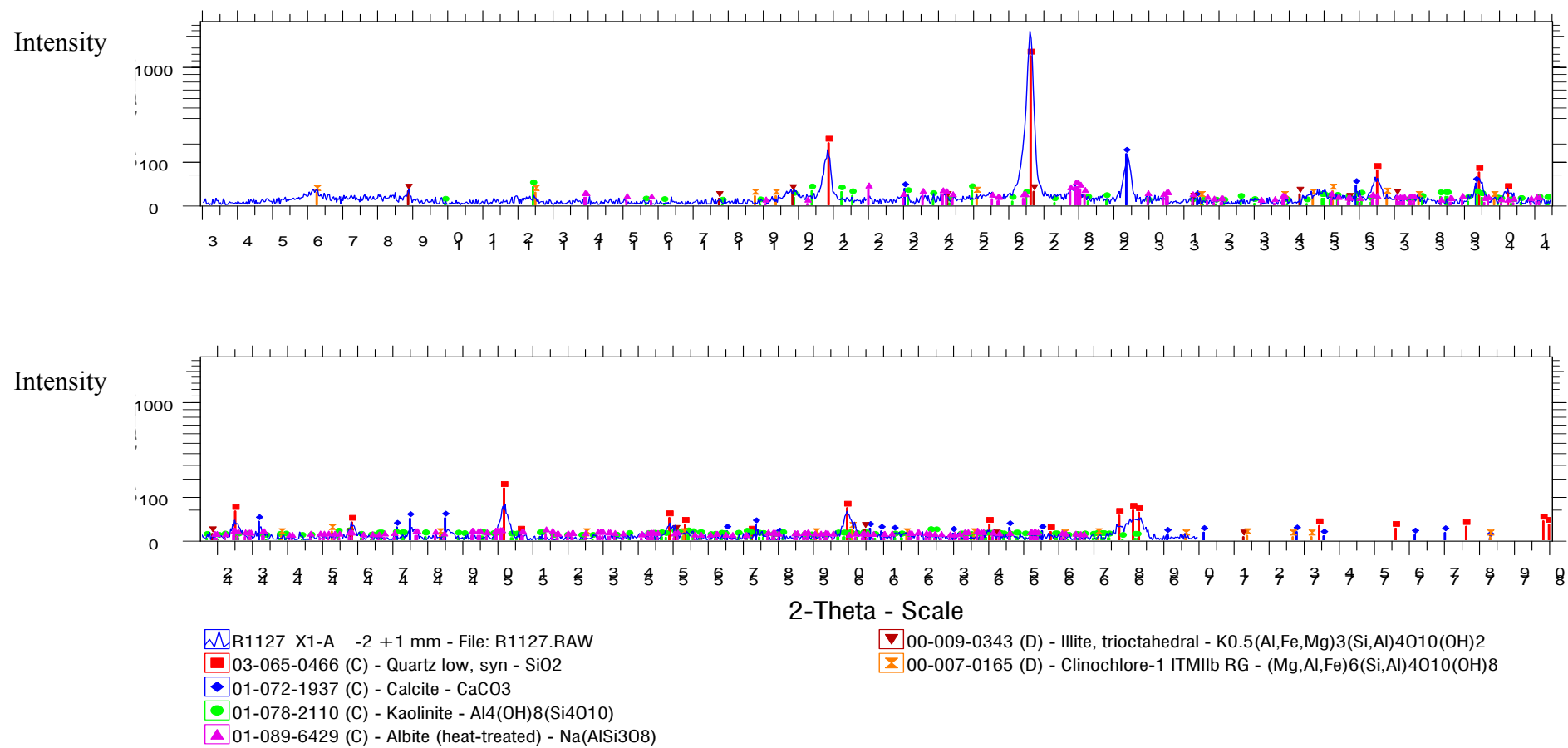
Δείγμα	CEC meq/100g
1	11,1
2	9,2
3	16,3
4	7,9

8.5 ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Στα σχήματα 8-13 έως 8-16 παρουσιάζεται η ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση για τα τέσσερα θερμοκήπια. Στους πίνακες 8-6 έως 8-9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής ορυκτολογικής ανάλυσης για τα τέσσερα θερμοκήπια και για τα κλάσματα – 2 + 1, -1 + 0,5, -0,5 + 0,25, -0,25 + 0,125, -0,125 + 0,063, -0,063 mm.

Πίνακας 8-6. Ορυκτολογική ανάλυση του 1^{ου} θερμοκηπίου.

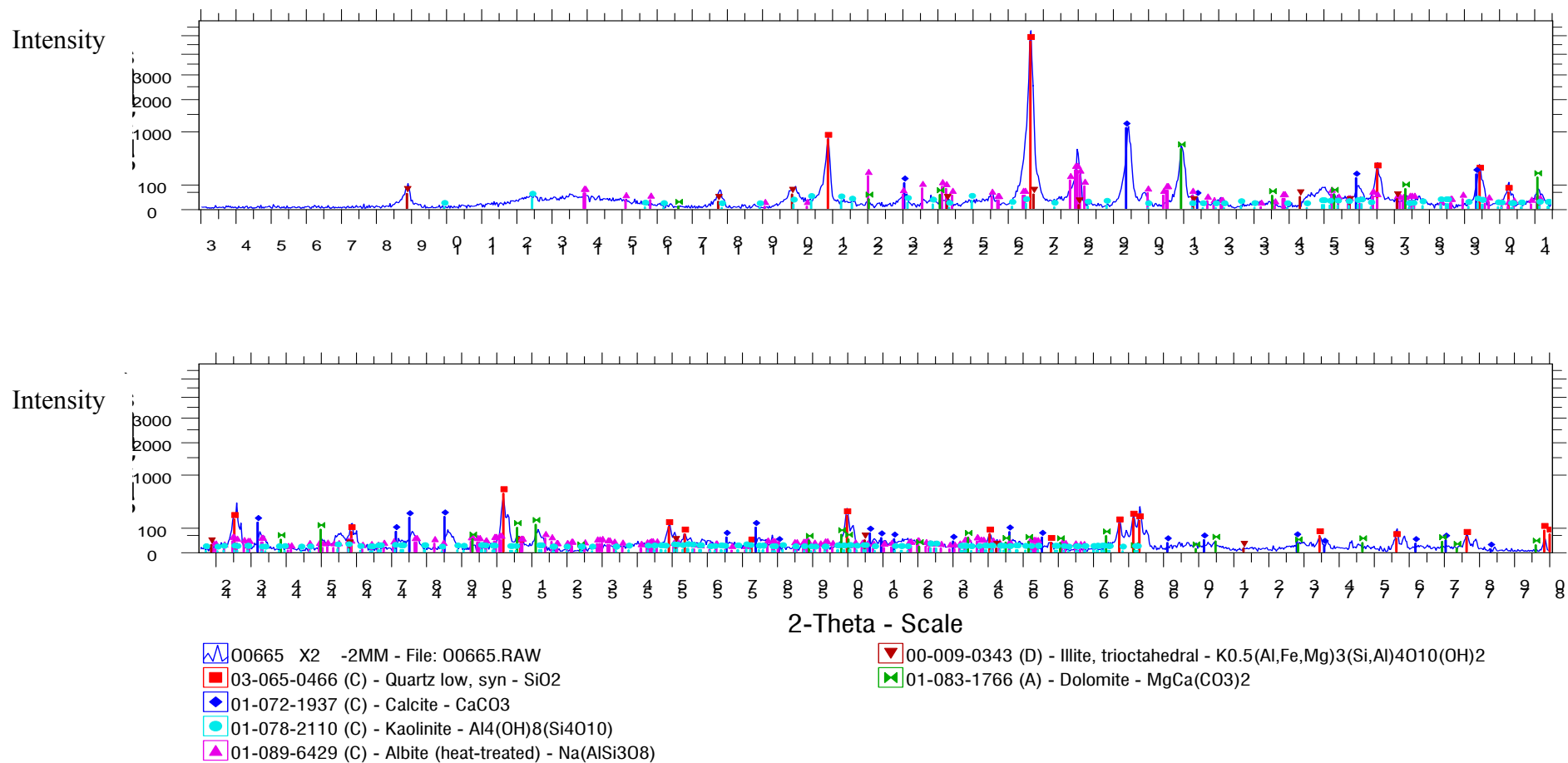
Ορυκτό	Ποσοστό (%)					
	Κλάσμα -2+1	Κλάσμα -1+0,5	Κλάσμα -0,5+0,25	Κλάσμα -0,25+0,125	Κλάσμα -0,125+0,063	Κλάσμα -0,063
Ασβεστίτης	9,5 ± 1,7	6,5 ± 1,5	7,3 ± 1,1	6,0 ± 1,3	8,8 ± 1,4	6,8 ± 0,9
Χλωρίτης	8,9 ± 2,5	5,2 ± 2,1	5,7 ± 1,8	7,9 ± 1,9	8,1 ± 2,3	3,6 ± 1,44
Καολινίτης	9,3 ± 3,9	14,6 ± 4,2	12,0 ± 3,0	16,8 ± 9,9	9,8 ± 3,9	25,8 ± 4,5
Ιλλίτης	12,5 ± 2,2	13,8 ± 2,2	13,8 ± 2,1	13,4 ± 2,6	13,7 ± 2,7	19,7 ± 3,6
Αλβίτης	6,4 ± 1,4	6,5 ± 2,5	6,6 ± 1,5	6,1 ± 1,9	9,0 ± 2,8	5,8 ± 1,2
Χαλαζίας	53,6 ± 3,6	53,4 ± 3,9	54,7 ± 3,0	49,9 ± 6,6	50,6 ± 3,6	38,4 ± 2,5



Σχήμα 8-13. Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση για το θερμοκήπιο 1.

Πίνακας 8-7. Ορυκτολογική ανάλυση του 2^{ου} θερμοκηπίου.

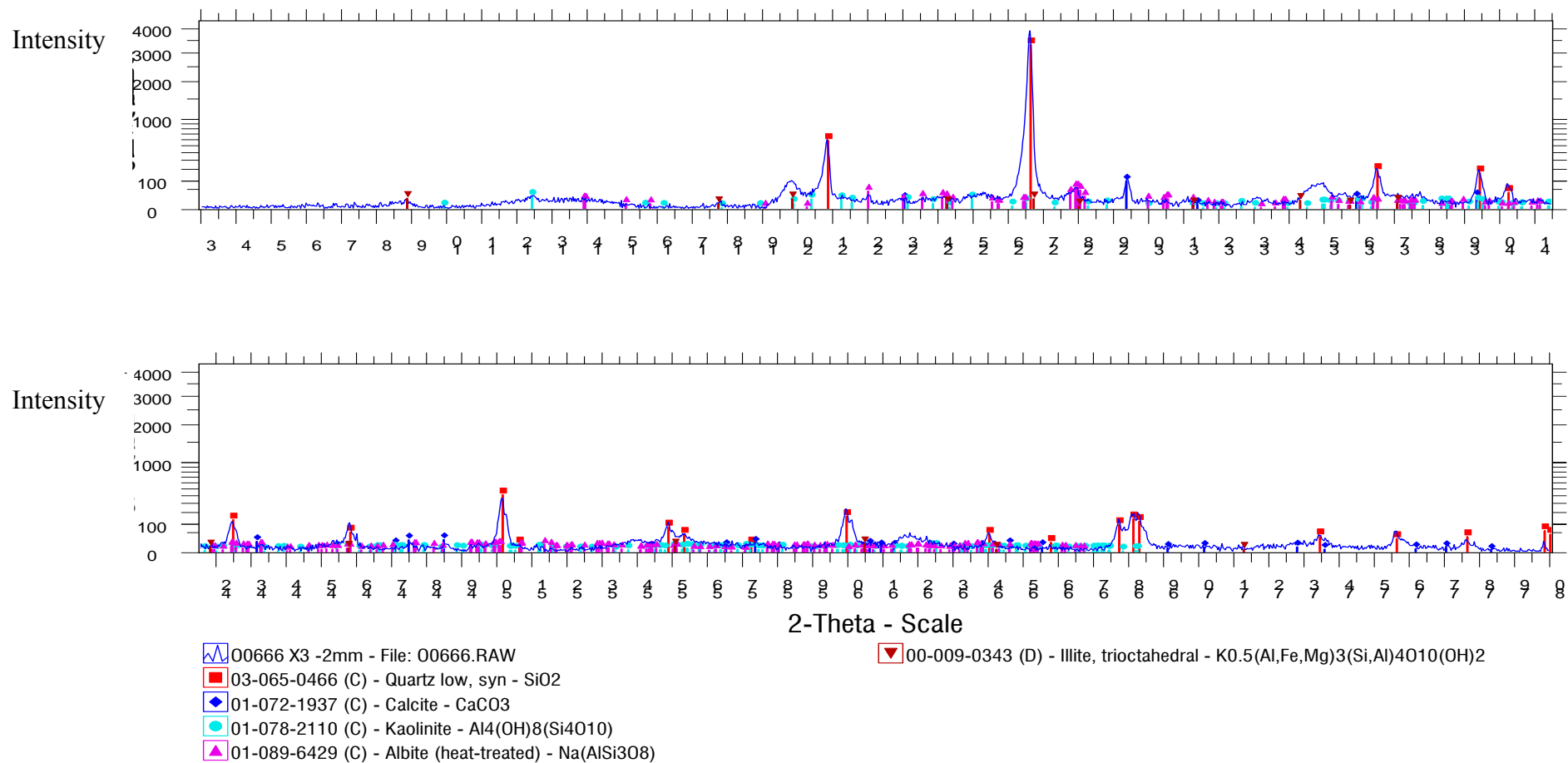
Ορυκτό	Ποσοστό (%)					
	Κλάσμα –2+1	Κλάσμα –1+0,5	Κλάσμα –0,5+0,25	Κλάσμα –0,25+0,125	Κλάσμα –0,125+0,063	Κλάσμα –0,063
Ασβεστίτης	13,8 ± 1,6	11,8 ± 1,5	10,9 ± 1,4	9,3 ± 1,5	9,8 ± 1,6	15,2 ± 1,2
Δολομίτης	6,4 ± 1,6	7,1 ± 1,2	5,8 ± 1,6	4,3 ± 1,3	6,3 ± 2,6	7,5 ± 1,1
Καολινίτης	-	3,6 ± 2,2	3,5 ± 2,0	3,7 ± 1,7	4,3 ± 2,6	21,6 ± 4,5
Ιλλίτης	28 ± 3,9	29,1 ± 3,3	26,9 ± 3,3	22,4 ± 3,3	26,0 ± 3,6	23,5 ± 2,8
Αλβίτης	2,4 ± 0,9	3,3 ± 1,5	6,7 ± 1,4	8,9 ± 2,3	6,8 ± 2,0	3,4 ± 1,1
Χαλαζίας	44,9 ± 3,0	44,4 ± 2,9	44,9 ± 2,7	48,9 ± 3,0	45,2 ± 3,3	28,2 ± 2,0



Σχήμα 8-14. Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση για το θερμοκήπιο 2.

Πίνακας 8-8. Ορυκτολογική ανάλυση του 3^{ου} θερμοκηπίου.

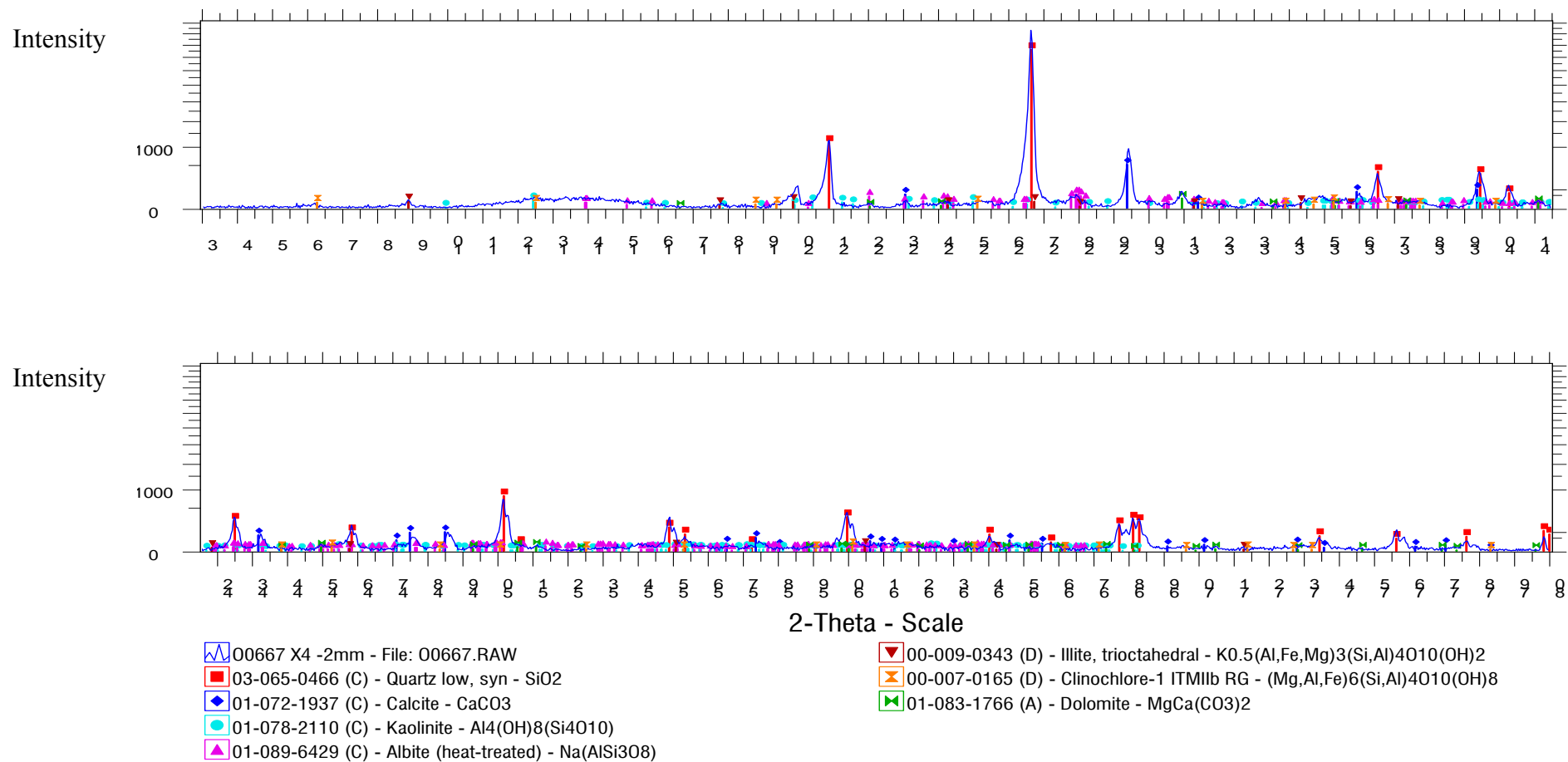
Ορυκτό	Ποσοστό (%)					
	Κλάσμα -2+1	Κλάσμα -1+0,5	Κλάσμα -0,5+0,25	Κλάσμα -0,25+0,125	Κλάσμα -0,125+0,063	Κλάσμα -0,063
Ασβεστίτης	2,5 ± 1,0	1,4 ± 1,0	0,9 ± 0,8	1,9 ± 0,9	2,0 ± 1,2	5,9 ± 1,0
Χλωρίτης	5,3 ± 3,3	10,9 ± 3,3	7,1 ± 2,9	6,3 ± 3,3	7,3 ± 3,6	3,9 ± 3,3
Καολινίτης	11,6 ± 3,6	13,9 ± 3,9	15,4 ± 3,9	11,7 ± 3,6	10,5 ± 3,3	10,7 ± 2,5
Ιλλίτης	18,6 ± 2,7	18,4 ± 2,9	16,8 ± 2,8	18,3 ± 3,0	18,6 ± 3,3	26,6 ± 3,6
Αλβίτης	6,3 ± 2,1	4,0 ± 2,6	6,8 ± 2,0	7,2 ± 2,5	8,8 ± 2,7	4,3 ± 1,6
Χαλαζίας	55,8 ± 3,6	51,3 ± 3,9	52,8 ± 3,9	54,2 ± 3,9	52,1 ± 4,2	46,3 ± 2,8



Σχήμα 8-15. Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση για το θερμοκήπιο 3.

Πίνακας 8-9. Ορυκτολογική ανάλυση του 4^{ου} θερμοκηπίου.

Ορυκτό	Ποσοστό (%)					
	Κλάσμα -2+1	Κλάσμα -1+0,5	Κλάσμα -0,5+0,25	Κλάσμα -0,25+0,125	Κλάσμα -0,125+0,063	Κλάσμα -0,063
Ασβεστίτης	9,9 ± 1,7	5,8 ± 1,3	6,2 ± 1,2	6,8 ± 2,4	8,7 ± 1,3	9,7 ± 1,4
Χλωρίτης	6,0 ± 1,9	4,9 ± 1,7	2,2 ± 1,8	4,6 ± 2,2	7,6 ± 2,3	4,4 ± 1,4
Δολομίτης	2,9 ± 1,6	4,3 ± 1,3	4,7 ± 1,5	-	3,5 ± 1,7	4,2 ± 1,1
Καολινίτης	3,7 ± 2,0	2,0 ± 1,6	-	-	3,5 ± 2,1	-
Ιλλίτης	16,2 ± 2,3	14,6 ± 1,8	13,1 ± 2,0	17,8 ± 5,7	20,8 ± 2,3	24,0 ± 4,2
Αλβίτης	2,9 ± 1,5	4,7 ± 1,7	2,3 ± 1,8	2,8 ± 1,8	5,4 ± 2,0	6,1 ± 1,7
Χαλαζίας	58,4 ± 3,3	63,7 ± 2,9	70,8 ± 3,0	58,9 ± 18,6	50,5 ± 2,9	45,4 ± 5,4



Σχήμα 8-16. Ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση για το θερμοκήπιο 4.

8.6 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 8-10. Τα τέσσερα εδάφη χαρακτηρίζονται από την υψηλή περιεκτικότητα σε SiO_2 (58,17, 48,93, 56,5 και 64,9 % για το 1^ο, το 2^ο, το 3^ο και το 4^ο αντίστοιχα θερμοκήπιο). Χαρακτηριστική είναι και η χαμηλή περιεκτικότητα σε CaO (5,37, 12,17, 1,96 και 7,84 % για τα τέσσερα θερμοκήπια αντίστοιχα). Τα ιδιαίτερα χαμηλά ποσοστά του CaO ήταν η αιτία για τη μέτρηση του Ca με φασματομετρία ατομικής εκπομπής για λόγους σύγκρισης. Οι τιμές, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 8-31 είναι πολύ κοντά μεταξύ τους. Η τελευταία στήλη του πίνακα αντιπροσωπεύει το άθροισμα των προηγούμενων στηλών. Μαζί με το CO_2 και το H_2O το άθροισμα είναι 100%.

Πίνακας 8-10. Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για τα τέσσερα δείγματα.

Δείγμα	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Σύνολο
1 ^ο	6,73	0,22	0,72	5,37	2,21	58,17	13,02	2,62	0,06	0,80	89,92
2 ^ο	5,98	0,1	0,73	12,17	2,58	48,93	14,13	5,22	0,21	1,01	91,06
3 ^ο	8,10	0,26	0,66	1,96	2,64	56,5	13,93	1,37	0,34	0,84	86,6
4 ^ο	5,06	0,13	0,58	7,84	1,76	64,9	8,35	4,18	0,23	0,96	93,99

8.7 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ Ca

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη παράγραφο η μέτρηση αυτή πραγματοποιήθηκε για λόγους σύγκρισης. Στον πίνακα 8-11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα δοσμένα σε ποσοστό % CaO. Στο 1^ο δείγμα το ποσοστό CaO είναι 5,13 % (έναντι 5,37% σύμφωνα με τα αποτελέσματα του πίνακα 8-30), στο 2^ο δείγμα 10,09 % (έναντι 12,17 %), στο 3^ο δείγμα 2,22 % (έναντι 1,96 %) και στο 4^ο δείγμα 6,22 % (έναντι 7,84 %).

Πίνακας 8-11. Ποσοστά CaO για τα τέσσερα δείγματα.

Δείγμα	CaO (%)
1	5,13
2	10,09
3	2,22
4	6,22

8.8 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ C

Ο πίνακας 8-12 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της μέτρησης του συνολικού και οργανικού C για τα τέσσερα δείγματα. Ο συνολικός άνθρακας αντιπροσωπεύει το 1,62 % του 1^{ου} δείγματος, το 3,26 % του 2^{ου}, το 1,94 % του 3^{ου} και το 2,95 % του 4^{ου}. Ο οργανικός άνθρακας αντιπροσωπεύει το 0,41 % του 1^{ου} δείγματος, το 0,64 % του 2^{ου}, το 1,79 % του 3^{ου} και το 1,49 % του 4^{ου}.

Πίνακας 8-12. Ποσοστά συνολικού και οργανικού C για τα τέσσερα δείγματα.

Δείγμα	Συνολικός C (%)	Οργανικός C (%)
1	1,62	0,41
2	3,26	0,64
3	1,94	1,79
4	2,95	1,49

9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ**9.1 ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ****9.1.1 Φυτοφάρμακα**

Τα θερμοκήπια που επιλέχθηκαν έχουν ψεκάσθει το διάστημα μεταξύ 25/09/2003 και 05/12/2003 με τα 17 φυτοφάρμακα του πίνακα 9-1. Από τις 18 δραστικές ουσίες (το antracol-bayleton έχει δύο δραστικές ουσίες) επιλέχθηκαν και αγοράστηκαν οι τέσσερις (πίνακας 9-2).

Πίνακας 9-1. Φυτοφάρμακα με τα οποία έχουν ψεκάσθει τα τέσσερα θερμοκήπια το διάστημα από 25/09 έως 05/12.

Εμπορικό όνομα σκευάσματος	Όνομα δραστικής ουσίας	Ποσοστό συμμετοχής της δραστικής ουσίας στο σκεύασμα (%)
Profil	Acetamiprid	20
Carbendazim-Cequisa	Carbendazim	50
Recover	Cymoxanil	4,2
Trigard	Cyromazine	75
Euparen	Dichlofluanid	50
Nemacur	Fenamiphos	10
Nemathorin	Fosthiazate	10
Confidor	Imidacloprid	20,6
Laisol Vapam	Metam sodium	40
Tamaron	Methamidophos	61
Vydate	Oxamyl	24
Antracol-Bayleton	Propineb	65
Plenum	Pymetrozine	25
Admiral	Pyriproxyfen	10
Calypso	Thiacloprid	48
Evisect	Thiocyclam-Hydrogen oxalate	50
Antracol-Bayleton	Triadimefon	2
Ronilan	Vinclozolin	50

Η επιλογή των δραστικών ουσιών έγινε με βάση την τοξικότητά τους, τη συχνότητα χρήσης και την ποσότητα που χρησιμοποιείται σε μία καλλιεργητική περίοδο. Η επιλογή πραγματοποιήθηκε μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση και προσωπική επικοινωνία με τους υπεύθυνους γεωπόνους της περιοχής κ.κ. Κληρονομάκη και Ψωματάκη. Η προμήθεια των δραστικών ουσιών έγινε από τα εργαστήρια Dr. Ehrenstorfer- Schafers (Augsburg, Γερμανία).

Επιπλέον, αγοράστηκαν και δύο σκευάσματα φυτοφαρμάκων από τον γεωργικό συνεταιρισμό Κουντούρας στην Παλαιόχωρα. Τα δύο σκευάσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 9-3. Η επιλογή έγινε ξανά με βάση τη συχνότητα χρήσης και την τοξικότητά τους. Από εδώ και στο εξής, για να είναι σαφής ο διαχωρισμός ανάμεσα στα φυτοφάρμακα– σκευάσματα και στα φυτοφάρμακα- δραστικές ουσίες, θα αναφέρονται ως σκεύασμα και δραστική ουσία αντίστοιχα.

Πίνακας 9-2. Οι τέσσερις δραστικές ουσίες που επιλέχθηκαν.

Όνομα δραστικής ουσίας	Εμπορικό όνομα σκευάσματος	Ποσοστό καθαρότητας (%)
Cyromazine	Trigard	99,5
Dichlofluanid	Euparen	97,5
Fenamiphos	Nemacur	94,5
Triadimefon	Antracol-Bayleton	99,5

Πίνακας 9-3. Τα δύο σκευάσματα φυτοφαρμάκων που επιλέχθηκαν.

Εμπορικό όνομα σκευάσματος	Όνομα δραστικής ουσίας	Ποσοστό συμμετοχής της δραστικής ουσίας στο σκεύασμα (%)
Admiral	Pyriproxyfen	10
Ronilan	Vinclozolin	50

Στην παράγραφο 9.3 παρουσιάζονται αναλυτικά τα έξι φυτοφάρμακα που επιλέχθηκαν για αναλυτικό προσδιορισμό και τεκμηριώνεται η επιλογή τους.

9.1.2 Όργανα και αντιδραστήρια

Για την ανάλυση των φυτοφαρμάκων επιλέχθηκε η μέθοδος της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction- SPME), σύμφωνα και με τα όσα αναφέρονται στις παραγράφους 7.2.2 έως 7.2.4. Στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα και αντιδραστήρια:

- Ίνες SPME. Η ίνα που επιλέχθηκε είναι η PA 85μm από τη Supelco. Πριν από την πρώτη χρήση, η ίνα προετοιμάζονταν κατάλληλα σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή (conditioning). Η επιλογή της ίνας αιτιολογείται στην παράγραφο 9.3.7
- Φιαλίδια των 10 ml από τη Supelco
- Σύριγγες των 500 μl και του 1 μl
- Μεθανόλη (quality upgraded) της εταιρίας Fluka, διχλωρομεθάνιο για αέρια χρωματογραφία (suprasolv) και ακετόνη (lichrosolv) από την εταιρία Merck
- NaCl
- Νερό διπλά απιονισμένο
- Οριζόντιος αναταράκτης
- Θερμαινόμενη πλάκα
- Φούρνος και ξηραντήρας
- GC-MS της εταιρίας FISIONS Instruments GC 8000 series MD 800 με στήλη G & W scientific DB-5MS 30×0,32×0,25 mm

9.1.3 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων με άμεση εισαγωγή διαλυμάτων και με SPME περιγράφεται στη συνέχεια:

Για την ανάλυση με άμεση εισαγωγή διαλυμάτων 1μl

250 °C θερμοκρασία του εισαγωγέα

split με ρυθμό ροής 1/100

40 °C για 2 min, στη συνέχεια με 20 °C/min ως τους 300 °C για 30 min

Για την ανάλυση με SPME

250 °C θερμοκρασία του εισαγωγέα

4 min splitless mode, μετά split με ρυθμό ροής 1/40

40 °C για 2 min, στη συνέχεια με 20 °C/min ως τους 300 °C για 30 min εκρόφηση της ίνας για 2 min στους 250 °C

9.2 ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Η ανάλυση των φυτοφαρμάκων πραγματοποιήθηκε σε πέντε βήματα:

Βήμα 1^ο: Άμεση εισαγωγή διαλυμάτων δραστικών ουσιών και σκευασμάτων σε μεθανόλη.

Βήμα 2^ο: Ανάλυση SPME σε υδατικά διαλύματα φυτοφαρμάκων.

Βήμα 3^ο: Εμβολιασμός εδάφους με διαλύματα σκευασμάτων και ανάλυση με SPME.

Βήμα 4^ο: Εμβολιασμός εδάφους με διαλύματα δραστικών ουσιών και ανάλυση με SPME.

Βήμα 5^ο: Ανάλυση SPME στα πραγματικά δείγματα

9.2.1 Βήμα 1^ο: Άμεση εισαγωγή δραστικών ουσιών και σκευασμάτων

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιήθηκε άμεση εισαγωγή διαλυμάτων σκευασμάτων και δραστικών ουσιών για να τεκμηριωθεί η δυνατότητα προσδιορισμού των συστατικών και να εντοπιστούν οι χρόνοι έκλουσής τους.

Σε ότι αφορά τα σκευάσματα, παρασκευάστηκαν διαλύματα σε μεθανόλη σε τέτοια συγκέντρωση ώστε η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας να είναι 5 ppm. Αναλύθηκαν με άμεση εισαγωγή 1 μl στο GC-MS. Πραγματοποιήθηκαν οι εξής αναλύσεις:

- Διάλυμα admiral (δραστική ουσία pyriproxyfen 10%) 44 ppm [ανάλυση 1-SIC]
- Διάλυμα ronilan (δραστική ουσία vinclozolin 50%) 11 ppm [ανάλυση 2-SIC]

Τα χρωματογραφήματα που προκύπτουν από τις παραπάνω αναλύσεις παρατίθενται στο παράρτημα.

Σε ότι αφορά τις δραστικές ουσίες, παρασκευάστηκαν διαλύματα των τεσσάρων δραστικών ουσιών σε μεθανόλη και σε συγκέντρωση περίπου 1000 ppm (stock solutions). Στη συνέχεια με αραιώσεις παρασκευάστηκαν μίγματα σε διάφορες συγκεντρώσεις (περίπου 20, 10, 7, 5, 1, 0,5 και 0,1 ppm) και αναλύθηκαν με άμεση

εισαγωγή 1 µl στο GC-MS. Με τον τρόπο αυτό, κατασκευάστηκαν και οι καμπύλες βαθμονόμησης για τις τέσσερις δραστικές ουσίες που παρουσιάζονται στην παράγραφο 9.3. Στον πίνακα 9-4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του βήματος αυτού, ενώ στο παράρτημα παρατίθενται τα χρωματογραφήματα για την υψηλότερη συγκέντρωση (περίπου 20 ppm) [ανάλυση 3-TIC, 3α (cyromazine)-SIC, 3β (dichlofluanid)-SIC, 3γ (fenamiphos)-SIC και 3δ (triadimefon)-SIC]. Στον πίνακα 9-6 παρουσιάζεται το εύρος συγκεντρώσεων όπου η απόκριση είναι γραμμική, όπως φαίνεται και από τα σχήματα 9-3, 9-6, 9-9 και 9-12.

Πίνακας 9-4. Συστατικά που αναλύθηκαν στο πρώτο βήμα και οι χρόνοι έκλουσής τους.

Συστατικό	Συγκέντρωση (ppm)	Χρόνος έκλουσης (min)	Ιόν
Pyriproxyfen	4,4	14,87	136
Vinclozolin	5,5	11,59	187
Cyromazine	1,1 έως 21,4	10,91	151
Dichlofluanid	0,1 έως 24,5	11,94	123
Fenamiphos	3,6 έως 14,3	12,89	154
Triadimefon	0,1 έως 19,7	12,14	57

9.2.2 Βήμα 2^ο: Ανάλυση SPME σε υδατικά διαλύματα

Κατά το στάδιο αυτό διερευνήθηκε η δυνατότητα ανάλυσης των δραστικών ουσιών από υδατικά διαλύματα με SPME. Αυτό είναι πολύ σημαντικό λόγω της ύπαρξης της εδαφικής υγρασίας.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά το βήμα αυτό περιλαμβάνει τα παρακάτω: 3 ml υδατικού διαλύματος σε κάποιο από τα φυτοφάρμακα τοποθετείται σε φιαλίδιο των 10 ml. Προστίθενται 0,6 gr NaCl (20%) και ακολουθεί ανάλυση SPME με ανάδευση για 60 λεπτά με θέρμανση στους 60 °C. Η θερμοκρασία και ο χρόνος εκχύλισης επιλέχθηκαν μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση. Το NaCl τοποθετήθηκε για μία νύχτα στο φούρνο στους 300 °C, με σκοπό να απομακρυνθούν τυχόν πτητικά οργανικά συστατικά. Στη συνέχεια διατηρήθηκε σε ξηραντήρα (Hernandez et al., 2000).

Η προσθήκη NaCl βελτιώνει συχνά την ανάκτηση της ανάλυσης SPME, ειδικά στην περίπτωση πολικών (υδρόφιλων) συστατικών. Το 2002 οι Zambonin et al. χρησιμοποίησαν μικροεκχύλιση στερεάς φάσης για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων τριαζολών στο κρασί και τις φράουλες. Μετά από σειρά πειραμάτων απέδειξαν ότι η προσθήκη 0,2 g/ml NaCl σε υδατικά διαλύματα αυξάνει την απόδοση εκχύλισης κατά δύο με τρεις φορές. Δεδομένου ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση NaCl αυξάνει ελάχιστα την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, η τιμή αυτή επιλέχθηκε σαν η βέλτιστη.

Με τη διαδικασία που περιγράφηκε πραγματοποιήθηκαν οι εξής αναλύσεις:

- Διάλυμα πέντε φυτοφαρμάκων [ανάλυση 4- TIC]: cyromazine, fenamiphos [ανάλυση 4α- SIC], triadimefon [ανάλυση 4β- SIC], admiral (δραστική ουσία pyriproxyfen) [ανάλυση 4γ- SIC] και ronilan (δραστική ουσία vinclozolin) [ανάλυση 4δ- SIC]. Η συγκέντρωση και για τα πέντε φυτοφάρμακα ήταν 10 ppm στην περίπτωση των δραστικών ουσιών, 20 ppm στην περίπτωση του ronilan και 100 ppm στην περίπτωση του admiral (10 ppm σε δραστική ουσία). Το cyromazine δεν ανιχνεύεται.
- Διάλυμα 1,3 ppm dichlofluanid [ανάλυση 5- SIC]. Η συγκέντρωση είναι μικρή γιατί η διαλυτότητα του dichlofluanid στο νερό είναι μόλις 1,3 mg/l.

Τα χρωματογραφήματα που προκύπτουν από τις παραπάνω αναλύσεις παρατίθενται στο παράρτημα. Στον πίνακα 9-5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του βήματος αυτού.

Πίνακας 9-5. Συστατικά που αναλύθηκαν στο δεύτερο βήμα και οι χρόνοι έκλουσής τους.

Συστατικό	Συγκέντρωση (ppm)	Χρόνος έκλουσης (min)	Ιόν
Pyriproxyfen	10	14,85	136
Vinclozolin	10	11,59	187
Dichlofluanid	1,3	11,94	123
Fenamiphos	10	12,88	154
Triadimefon	10	12,16	57

9.2.3 Βήμα 3^ο: Εμβολιασμός εδάφους με σκευάσματα και ανάλυση με SPME

Στο στάδιο αυτό της πειραματικής διαδικασίας επιλέχθηκε έδαφος από την περιοχή ως δείγμα αναφοράς. Το έδαφος που επιλέχθηκε αναλύθηκε ως προς τα έξι φυτοφάρμακα και δεν ανιχνεύθηκε κανένα από αυτά.

Το δείγμα κοσκινίστηκε και επιλέχθηκε το κλάσμα <2 mm. Έπειτα τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα για μία νύχτα ώστε να μην υπάρχει υγρασία. Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- Ζυγίστηκαν 1,5 gr εδάφους σε φιαλίδιο των 10 ml
- Προστέθηκαν 0,1 ml διαλύματος των δύο φυτοφαρμάκων σε διχλωρομεθάνιο
- Ανάδευση σε οριζόντιο αναταράκτη για 30 λεπτά
- Ισορροπία για δύο ώρες
- Προστέθηκε 1,5 ml διπλά απιονισμένο νερό
- Ανάλυση SPME για μία ώρα με θέρμανση στους 60 °C

Στο βήμα αυτό χρησιμοποιήθηκε 1,5 gr εδάφους ενώ στα επόμενα 3. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη δείγματος, καθώς το βήμα αυτό ήταν το τελευταίο χρονικά.

Οι Ng et al. το 1999 ανέλυσαν οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα στο έδαφος με εκχύλιση SPME από την υπερκείμενη φάση. Αφού εκτέλεσαν την παραπάνω διαδικασία σε τέσσερα δείγματα (εμβολιασμός εδάφους με διάλυμα του φυτοφαρμάκου diazinon σε διχλωρομεθάνιο, ανάδευση για 30 λεπτά και ισορροπία για δύο ώρες) προσέθεσαν στα δύο από αυτά νερό τόσο ώστε το περιεχόμενο της

υγρασίας να είναι 50%. Παρατηρήθηκε ότι το εμβαδόν του diazinon στα χρωματογραφήματα στην περίπτωση της προσθήκης νερού είναι μεγαλύτερο κατά 14 φορές από το εμβαδόν στην περίπτωση που δεν είχε προστεθεί νερό. Στη δεύτερη περίπτωση το φυτοφάρμακο απορροφήθηκε στο έδαφος. Φαίνεται πως η προσθήκη του νερού αυξάνει την ευαισθησία της ανάλυσης από την υπερκείμενη φάση γιατί διευκολύνει την απελευθέρωση υδρόφοβων φυτοφαρμάκων.

Με τη διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε η παρακάτω ανάλυση:

- Διάλυμα των δύο φυτοφαρμάκων [ανάλυση 6- TIC]: admiral (δραστική ουσία pyriproxyfen) 200 ppm [ανάλυση 6α- SIC] και ronilan (δραστική ουσία vinclozolin) 30 ppm [ανάλυση 6β- SIC]

Στην παραπάνω ανάλυση παρασκευάστηκε διάλυμα σκευασμάτων σε τέτοια συγκέντρωση ώστε η συγκέντρωση της δραστικής ουσίας στο έδαφος να είναι 1 ppm. Τα χρωματογραφήματα που προκύπτουν από την παραπάνω ανάλυση παρατίθενται στο παράρτημα. Στον πίνακα 9-6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του βήματος αυτού.

Πίνακας 9-6. Συστατικά που αναλύθηκαν στο τρίτο βήμα, οι χρόνοι έκλουσής τους και το εμβαδόν των κορυφών που προκύπτει από τον εμβολιασμό του εδάφους.

Συστατικό	Συγκέντρωση (ppm)	Χρόνος έκλουσης (min)	Ιόν	Εμβαδόν ($\times 10^3$)
Pyriproxyfen	1,3	14,85	136	46,2
Vinclozolin	1	11,58	187	37,4

9.2.4 Βήμα 4^ο: Εμβολιασμός εδάφους με δραστικές ουσίες και ανάλυση SPME

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιήθηκε εμβολιασμός εδάφους με μίγμα των τεσσάρων δραστικών ουσιών σε διχλωρομεθάνιο και σε τελικές συγκεντρώσεις στο έδαφος περίπου 7, 0,7, 0,35 και 0,07 ppm. Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση του cyromazine οι τελικές συγκεντρώσεις στο έδαφος είναι 3,6, 0,4, 0,2 και 0,04 ppm. Στην περίπτωση του dichlofluanid, οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις είναι 7,2, 0,7, 0,4 και 0,07 ppm. Σε ότι αφορά το fenamiphos, οι συγκεντρώσεις είναι 5,2, 0,5, 0,3 και 0,05 ppm. Τέλος στην περίπτωση του triadimefon, οι τελικές συγκεντρώσεις στο

έδαφος είναι 9,5, 1, 0,5 και 0,1 ppm. Στο εξής θα αναφέρονται ως συγκέντρωση α, β, γ και δ, όπου α είναι η μεγαλύτερη από τις τέσσερις συγκεντρώσεις και δ η μικρότερη. Ως έδαφος αναφοράς χρησιμοποιήθηκε το ίδιο δείγμα με το βήμα 3^ο.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε έχει ως εξής:

- Ζυγίστηκαν 3 gr εδάφους μέσα σε φιαλίδιο των 10 ml
- Προστέθηκαν 0,1 ml διαλύματος
- Ανάδευση σε οριζόντιο αναταράκτη για 30 λεπτά
- Ισορροπία για δύο ώρες
- Προστέθηκε 1,5 ml διπλά απιονισμένο νερό
- Ανάλυση SPME για μία ώρα με θέρμανση στους 60 °C

Με τον τρόπο αυτό, κατασκευάστηκαν και οι καμπύλες βαθμονόμησης για τις δραστικές ουσίες που παρουσιάζονται στην παράγραφο 9.3. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών προκύπτουν τα εμβαδά κορυφών του πίνακα 9-7. Στον πίνακα 9-8 παρουσιάζονται και οι χρόνοι έκλουσης, ενώ τα σχετικά χρωματογραφήματα (για τη συγκέντρωση α) παρατίθενται στο παράρτημα [ανάλυση 7- TIC, 7α (dichlofluanid)- SIC, 7β (fenamiphos)- SIC και 7γ (triadimefon)- SIC]. Το cyromazine δεν ανιχνεύεται στο έδαφος.

Πίνακας 9-7. Εμβαδά κορυφών για τις τέσσερις δραστικές ουσίες που προκύπτουν από τον εμβολιασμό του εδάφους.

Δραστική ουσία	Εμβαδόν ($\times 10^3$)			
	Συγκέντρωση α	Συγκέντρωση β	Συγκέντρωση γ	Συγκέντρωση δ
Cyromazine	-	-	-	-
Dichlofluanid	87,5	29,7	-	-
Fenamiphos	16,9	-	-	-
Triadimefon	502,5	187,2	68,3	60

Πίνακας 9-8. Συστατικά που αναλύθηκαν στο τέταρτο βήμα και οι χρόνοι έκλουσής τους.

Συστατικό	Συγκέντρωση (ppm)	Χρόνος έκλουσης (min)	Ιόν
Dichlofluanid	0,7 έως 7,2	11,94	123
Fenamiphos	0,5 έως 5,2	12,87	154
Triadimefon	0,1 έως 9,5	12,14	57

9.2.5 Βήμα 5^ο: SPME στα πραγματικά δείγματα

Τα 16 δείγματα κοσκινίστηκαν και επιλέχθηκε το κλάσμα <2 mm. Έπειτα τοποθετήθηκαν στο φούρνο για μία νύχτα στους 28 °C (θερμοκρασία περιβάλλοντος). Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- Ζυγίστηκαν 3 gr δείγματος μέσα σε φιαλίδιο των 10 ml
- Προστέθηκε 2 ml διπλά απιονισμένου νερού
- Ανάλυση SPME για μία ώρα με θέρμανση στους 60 °C

Τα χρωματογραφήματα αυτού του βήματος παρατίθενται στην παράγραφο 9.4, μετά από μία συνοπτική παρουσίαση των τεσσάρων δραστικών ουσιών και των δύο σκευασμάτων (παράγραφος 9.3).

9.3 ΔΡΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ-ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΑ

9.3.1 Δραστική ουσία cyromazine

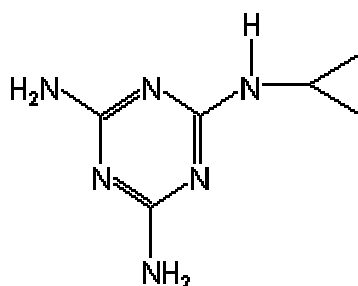
Το cyromazine (χημικό όνομα: N-κυκλοπροπυλ-1,3,5-τριαζίνη-2,4,6-τριαμίνη) ανήκει σε μία τάξη φυτοφαρμάκων που δρουν σαν ρυθμιστές της ανάπτυξης των εντόμων. Όπως συμβαίνει και με άλλα φυτοφάρμακα, το cyromazine δεν είναι τοξικό μόνο για τους οργανισμούς για τους οποίους προορίζεται αλλά και για τον άνθρωπο και για το περιβάλλον. Επιπλέον, η μελαμίνη (χημικό όνομα: 1,3,5-τριαζίνη-2,4,6-τριαμίνη), πιθανό προϊόν αποδόμησης ή μεταβολίτης του cyromazine είναι καρκινογόνος ουσία (Toth and Bardalaye, 1987).

Το cyromazine είναι σταθερό στην υδρόλυση, ενώ η φωτόλυση είναι ο βασικός μηχανισμός φυσικοχημικής αποδόμησης. Η δραστική ουσία δεν έχει καταστροφική

επίδραση στους μικροοργανισμούς του εδάφους. Παρουσιάζει χαμηλή με μέση κινητικότητα σε αμμώδη εδάφη ή σε ιλύ.

Το φυτοφάρμακο trigard περιέχει τη δραστική ουσία cyromazine σε ποσοστό 75%. Το φυτοφάρμακο είναι σε μορφή σκόνης. Περίπου 50 gr σκόνης διαλύονται σε 100 lt νερού. Εφαρμόζονται 70-100 kg ανά στρέμμα με ψεκασμό στο φύλλωμα του φυτού.

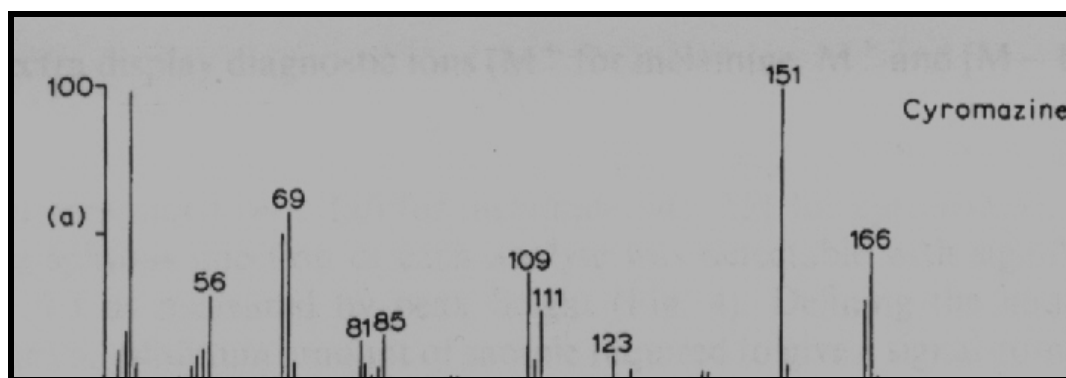
Η δραστική ουσία cyromazine έχει μοριακό τύπο $C_6H_{10}N_6$ και μοριακό βάρος 166,2. Ο συντακτικός τύπος της ουσίας παρουσιάζεται στο σχήμα 9-1. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του cyromazine παρουσιάζονται στον πίνακα 9-9, ενώ το σχήμα 9-2 απεικονίζει το φάσμα μάζας της ουσίας. Η τιμή του LD50 (σε αρουραίους και σε mg/kg) είναι 3387 (pmep.cce.cornell.edu).



Σχήμα 9-1. Ο συντακτικός τύπος του cyromazine (Πηγή: www.alanwood.net/pesticides).

Πίνακας 9-9. Φυσικοχημικές ιδιότητες του cyromazine (Πηγή: www.pesticideinfo.org)

Χημική ομάδα	Τριαζίνες
Χρήση	Εντομοκτόνο
Διαλυτότητα στους 20 °C (g/l)	11
Τάση ατμών (mPa) στους 20 °C	<0,13
t _{1/2} (ημέρες) αερόβια εδάφη	63
t _{1/2} (ημέρες) αναερόβια εδάφη	97
K _{oc} (cm ³ /g)	756



Σχήμα 9-2. Το φάσμα μάζας του cyromazine (Πηγή: Toth and Bardalaye, 1987).

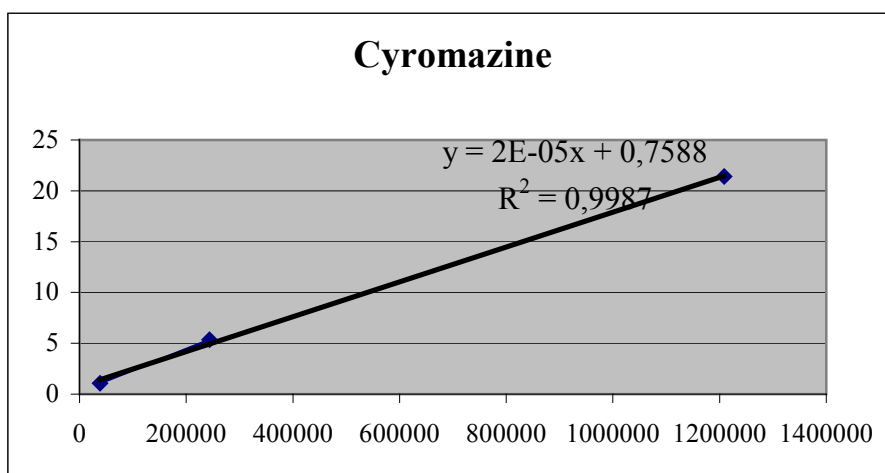
Το 1987 οι Toth και Bardalaye μελέτησαν τη συμπεριφορά του cyromazine και της μελαμίνης με άμεση εισαγωγή 1 μl διαλύματος σε GC-MS. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης, το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection- LOD) χρησιμοποιώντας Single Ion Monitoring (SIM) είναι 300 pg (on-column) και για τις δύο χημικές ενώσεις. Αντίθετα, χρησιμοποιώντας πεπληρωμένη στήλη (στην προηγούμενη περίπτωση η στήλη ήταν τριχοειδής) και ανιχνευτή αζώτου- φωσφόρου το όριο ανίχνευσης είναι 3 ng (on-column). Η γραμμικότητα μελετήθηκε σε ένα εύρος τιμών από 500 pg έως 50 ng, χρησιμοποιώντας το φυτοφάρμακο ametryn σαν εσωτερικό πρότυπο. Η σχετική τυπική απόκλιση (RSD) ήταν μικρότερη από 12% και για τα δύο προσδιοριζόμενα συστατικά σε όλες τις συγκεντρώσεις. Μία γραμμική καμπύλη βαθμονόμησης κατασκευάστηκε και στις δύο περιπτώσεις.

Η EPA προτείνει για την ανάλυση του cyromazine στα αυγά τη μέθοδο εκχύλισης AG-403 (1983) με όργανο το HPLC-UV, ενώ το εκτιμώμενο όριο ανίχνευσης είναι 0,3 ppm. Στην τροφή πουλερικών η προτεινόμενη μέθοδος είναι η AG-376 (1982) με όργανο το GC-NPD, ενώ το όριο ανίχνευσης της μεθόδου δεν είναι διαθέσιμο (Index of Residue Analytical Methods, U.S.EPA). Ο πίνακας 9-10 παρουσιάζει συνοπτικά τις μεθόδους ανάλυσης του cyromazine σύμφωνα με τη βιβλιογραφική αναζήτηση και γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Το cyromazine δεν ανιχνεύθηκε στο έδαφος στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 9-10. Μέθοδοι ανάλυσης του cyromazine.

Πηγή	Μήτρα	Μέθοδος εκχύλισης	Όργανο	Όριο ανίχνευσης (ppb)	Όριο ποσοτικοποίησης (ppb)
Toth και Bardalaye, 1987	(άμεση εισαγωγή)		GC-MS	300	μη διαθέσιμο
EPA, 1983	αυγά	AG-403	HPLC-UV	300	μη διαθέσιμο
EPA, 1982	τροφή πουλερικών	AG-376	GC-NPD	μη διαθέσιμο	μη διαθέσιμο
Παρούσα εργασία	(άμεση εισαγωγή)		GC-MS	500	1500

Από την ανάλυση με άμεση εισαγωγή προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης του σχήματος 9-3. Η δραστική ουσία ανιχνεύεται σε χρόνο 10,89 λεπτά (για συγκέντρωση 21,4 ppm) και με ιόν το 151.

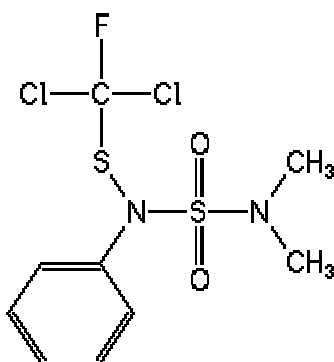
**Σχήμα 9-3.** Καμπύλη βαθμονόμησης του cyromazine.

9.3.2 Δραστική ουσία dichlofluanid

Το dichlofluanid είναι πολύ ασταθές στην υδατική φάση και στο έδαφος. Μεταβολίζεται αρχικά στο dimethylsulfanilide και στη συνέχεια αποδομείται περαιτέρω. Το όριο περιβαλλοντικού κινδύνου (Environmental Risk Limit- ERL) για το έδαφος είναι 0,19 mg/kg. Τα ERLs αντιπροσωπεύουν τον πιθανό κίνδυνο μιας ουσίας στο οικοσύστημα και προκύπτουν από δεδομένα σχετικά με την (οικο)τοξικότητα και την περιβαλλοντική χημεία (Wezel and Vlaardingen, 2004).

Το φυτοφάρμακο euparen περιέχει τη δραστική ουσία dichlofluanid σε ποσοστό 50%. Το φυτοφάρμακο είναι σε μορφή σκόνης. Περίπου 200 gr σκόνης διαλύονται σε 100 lt νερού. Εφαρμόζονται 70-100 kgr ανά στρέμμα με ψεκασμό στο φύλλωμα του φυτού.

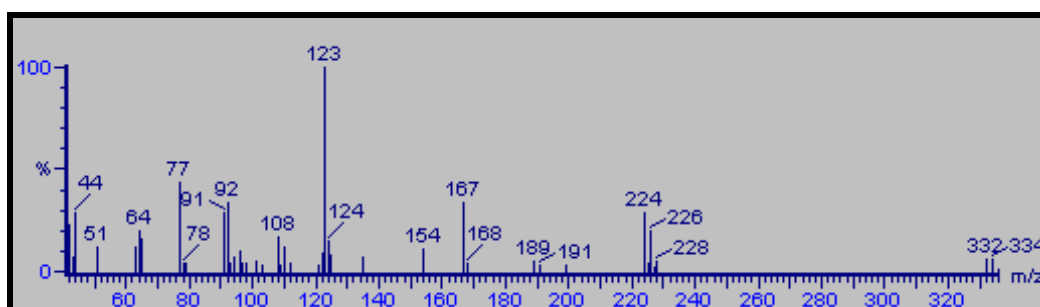
Η δραστική ουσία dichlofluanid έχει μοριακό τύπο $C_9H_{11}Cl_2FN_2O_2S_2$ και μοριακό βάρος 333,23. Ο συντακτικός τύπος της ουσίας παρουσιάζεται στο σχήμα 9-4. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του dichlofluanid παρουσιάζονται στον πίνακα 9-11, ενώ το σχήμα 9-5 απεικονίζει το φάσμα μάζας της ουσίας. Η τιμή του LD50 (σε αρουραίους και σε mg/kg) είναι μεγαλύτερη από 5000.



Σχήμα 9-4. Ο συντακτικός τύπος του dichlofluanid (Πηγή: www.alanwood.net/pesticides).

Πίνακας 9-11. Φυσικοχημικές ιδιότητες του dichlofluanid (Πηγή: Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).

Χημική ομάδα	φαινυλσουλφαμίδιο
Χρήση	Μυκητοκτόνο -Ακαρεοκτόνο
Διαλυτότητα στους 20 °C (g/l)	0,0013
Τάση ατμών (mPa) στους 20 °C	0,016
log K _{ow} στους 21 °C	3,7
K _{oc}	1100



Σχήμα 9-5. Το φάσμα μάζας του dichlofluanid (Πηγή: WILEY Library).

Οι Lambropoulou et al. το 2000 ανέπτυξαν μία μέθοδο για την ανάλυση εφτά μυκητοκτόνων σε υδατικά δείγματα, ανάμεσα σε αυτά και το dichlofluanid. Ως μέθοδος εκχύλισης επιλέχθηκε η SPME, ενώ ο προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με GC-ECD και MS. Για την ανάπτυξη της μεθόδου εμβολιάστηκαν τέσσερα φυσικά ύδατα: υπόγειο νερό, θαλασσινό νερό, νερό λίμνης και ποταμού σε συγκεντρώσεις 0,1- 10 µg/l. Το όριο ανίχνευσης του dichlofluanid ήταν 0,015 µg/l, στην περίπτωση που αυτό αναλύθηκε με GC-MS και χρησιμοποιήθηκε η ίνα PA 85 µm, ενώ η σχετική τυπική απόκλιση ήταν 10%. Η ανάκτηση των εφτά φυτοφαρμάκων κυμαίνονταν μεταξύ 70 και 124%. Συγκεκριμένα για το dichlofluanid, η ανάκτηση στα τέσσερα δείγματα ήταν μεταξύ 71 και 108%.

Οι Stajnbaher και Zupancic-Kralj το 2003 ανέπτυξαν μία μέθοδο για την ανάλυση 90 φυτοφαρμάκων με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες σε φρούτα και λαχανικά. Ανάμεσα σε αυτά περιλαμβάνονταν και το dichlofluanid, το triadimefon και το vinclozolin. Η μέθοδος περιλαμβάνει μία γρήγορη διαδικασία εκχύλισης με ακετόνη και αναδευτήρα περιδίνησης. Για την προσυγκέντρωση των φυτοφαρμάκων από το αραιωμένο στο νερό εκχύλισμα ακετόνης χρησιμοποιήθηκε εκχύλιση στερεάς φάσης

(SPE). Τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων προσδιορίστηκαν με GC-MS. Στην πλειοψηφία των αναλύσεων σε διάφορα φρούτα και λαχανικά η ανάκτηση ήταν μεγαλύτερη από 80% σε ένα εύρος συγκεντρώσεων από 0,01 έως 0,50 mg/kg. Τα πολύ πολικά φυτοφάρμακα δεν μπορούσαν να προσδιοριστούν με αυτή τη μέθοδο. Το όριο ποσοτικοποίησης για τα περισσότερα φυτοφάρμακα ήταν 0,01 mg/kg με την πλειοψηφία των σχετικών τυπικών αποκλίσεων να είναι μικρότερες από 10%.

Το 2002 οι Sanchez-Brunete et al. ανέπτυξαν μία μέθοδο για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό 14 μυκητοκτόνων στο έδαφος (ανάμεσα σε αυτά το dichlofluanid και το triadimefon). Η εκχύλιση από το έδαφος, που είχε τοποθετηθεί σε μικρές στήλες, πραγματοποιούνταν με υπερήχους με οξικό αιθύλιο. Τα υπολείμματα του συστατικού προσδιορίστηκαν στο έδαφος με GC-ECD και NPD. Για την ταυτοποίηση των υπολειμμάτων χρησιμοποιήθηκε GC-MS παρακολουθώντας ένα μόνο ιόν (SIM). Η ανάκτηση μελετήθηκε για κάθε μυκητοκτόνο στα παρακάτω επίπεδα συγκεντρώσεων 0,5, 0,1 και 0,05 µg/g. Η μέση ανάκτηση κυμαίνονταν μεταξύ 80 και 104% με σχετική τυπική απόκλιση 1-8 %. Η μέθοδος είναι γραμμική στην περιοχή που επιλέχθηκε (0,5-0,05 µg/g) και το όριο ανίχνευσης ποικίλει μεταξύ 2 και 10 µg/kg.

Οι Soleas et al. το 2000 ανέπτυξαν μία μέθοδο για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό 17 φυτοφαρμάκων στο κρασί. Ανάμεσα σε αυτά περιλαμβάνονταν και το dichlofluanid, το triadimefon και το vinclozolin. Η εκχύλιση στερεάς φάσης 0,5 ml δείγματος κρασιού ακολουθούνταν από άμεση εισαγωγή 1 µl στο GC-MS. Το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης ήταν περίπου 2 και 10 µg/l αντίστοιχα, με εμφάνιση γραμμικότητας σε συγκεντρώσεις πάνω από 3 mg/l. Η ανάκτηση ήταν μεγαλύτερη από 80% σε όλες τις περιπτώσεις, ενώ η σχετική τυπική απόκλιση ήταν μικρότερη από 18%.

Το 1995 οι Fillion et al. ανέπτυξαν μία μέθοδο για την ανάλυση 199 φυτοφαρμάκων σε φρούτα και λαχανικά. Η εκχύλιση των υπολειμμάτων πραγματοποιούνταν με ακετονιτρίλιο, ενώ η ανάλυση των φυτοφαρμάκων γινόταν με GC-MS, παρακολουθώντας ένα μόνο ιόν (SIM). Τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα αναλύονται με υγρό χρωματογράφο. Η ανάκτηση υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τρεις μήτρες: αχλάδια, καρότα και μπανάνες, τα οποία εμβολιάστηκαν με φυτοφάρμακα σε συγκεντρώσεις 0,1- 0,5 ppm. Η μέθοδος αποδείχθηκε ικανοποιητική και για την

ανάλυση μιας σειράς από άλλα φρούτα και λαχανικά, όπως μήλο, φράουλα, πορτοκάλι, ανανά, ντομάτες κ.α. Ανάμεσα στα 199 φυτοφάρμακα ήταν και το dichlofluanid, fenamiphos, triadimefon και vinclozolin. Στον πίνακα 9-12 παρουσιάζεται η συγκέντρωση με την οποία εμβολιάστηκε το δείγμα, η μέση ανάκτηση (σε περίπου 10 αναλύσεις) και το όριο ανίχνευσης για τα έξι συστατικά που προαναφέρθηκαν. Στον πίνακα 9-13 παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέθοδοι ανάλυσης του dichlofluanid, με βάση τη βιβλιογραφία και γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

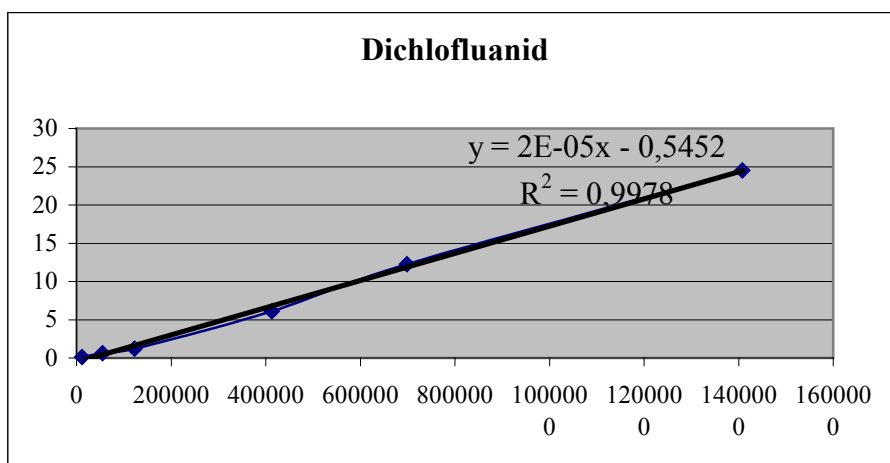
Πίνακας 9-12. Συγκέντρωση με την οποία εμβολιάστηκαν τα δείγματα, ανάκτηση και όριο ανίχνευσης για τα έξι συστατικά (Πηγή: Fillion et al., 1995).

Προσδιοριζόμενο συστατικό	Συγκέντρωση εμβολιασμού (ppm)	Μέση ανάκτηση (%)	Όριο ανίχνευσης (ppm)
dichlofluanid	0,1	69	0,16
fenamiphos	0,1	79	0,03
triadimefon	0,1	97	0,03
vinclozolin	0,1	97	0,03

Πίνακας 9-13. Μέθοδοι ανάλυσης του dichlofluanid.

Πηγή	Μήτρα	Μέθοδος εκχύλισης	Όργανο	Όριο ανίχνευσης (ppb)	Όριο ποσοτικοποίησης (ppb)
Lambropoulou et al., 2000	υδατικά δείγματα	SPME (ίνα PA 85 μm)	GC-MS	0,015	μη διαθέσιμο
Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003	φρούτα και λαχανικά	με ακετόνη	GC-MS	μη διαθέσιμο	10
Sanchez-Brunete et al., 2002	έδαφος	με υπερήχους	GC-ECD και NPD	2- 10	μη διαθέσιμο
Soleas et al., 2000	κρασί	SPE	GC-MS	2	10
Fillion et al., 1995	φρούτα και λαχανικά	με ακετονιτρίλιο	GC-MS	160	μη διαθέσιμο
Παρούσα εργασία	(άμεση εισαγωγή)		GC-MS	30	100
Παρούσα εργασία	έδαφος	SPME (ίνα PA 85 μm)	GC-MS	720	2.100

Από την ανάλυση με άμεση εισαγωγή προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης του σχήματος 9-6. Η δραστική ουσία ανιχνεύεται σε χρόνο 11,95 λεπτά (για συγκέντρωση 24,5 ppm) και με ιόν το 123.



Σχήμα 9-6. Καμπύλη βαθμονόμησης του dichlofluanid.

9.3.3 Δραστική ουσία fenamiphos

Το fenamiphos είναι ένα οργανοφωσφορικό φυτοφάρμακο. Τα χημικά αυτά αρχικά δημιουργήθηκαν για να χρησιμοποιηθούν στο Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο σαν αέρια νεύρων. Σήμερα, περίπου 450 τόνοι fenamiphos χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο στις Η.Π.Α. Το φυτοφάρμακο εφαρμόζεται κυρίως σε σταφύλια, πορτοκάλια, φιστίκια και καπνά, αλλά και σε ένα πλήθος άλλων καλλιεργειών όπως οπωροκηπευτικά ή ακόμα και σε γήπεδα γκολφ για την προστασία του γρασιδιού.

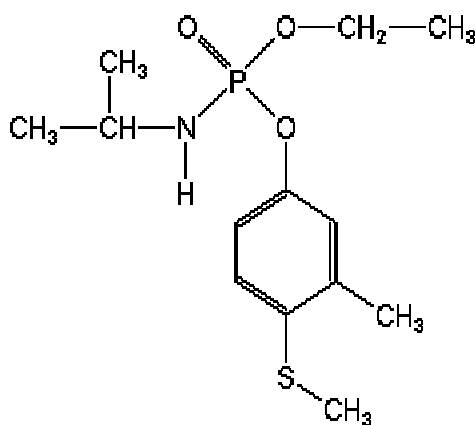
Το fenamiphos χρησιμοποιείται ως εντομοκτόνο και νηματοδοκτόνο. Το ενεργό συστατικό του απορροφάται στους ιστούς του φυτού ή προσλαμβάνεται από τις ρίζες. Έρευνα σχετικά με υπολείμματα συστηματικών εντομοκτόνων στα τρόφιμα έχει δείξει ότι δεν λαμβάνει χώρα αποδόμηση πριν τις 30 ή 40 ημέρες μετά την εφαρμογή. Το fenamiphos έχει την ιδιότητα να παραμένει στο έδαφος και έτσι παρατείνεται ο χρόνος κατά τον οποίο υπολείμματα του φυτοφαρμάκου ανιχνεύονται στο φυτό. Το fenamiphos είναι σχετικά σταθερό στην υδρόλυση, με μέτρια παραμονή στο νερό, παρόλο που όταν εκτίθεται στο ηλιακό φως αποδομείται γρήγορα. Το fenamiphos είναι πιθανό να ρυπάνει τα υπόγεια ύδατα αλλά και να παραμείνει σε αυτά για μεγάλο χρονικό διάστημα δεδομένου ότι το ηλιακό φως δεν εισχωρεί στον υπόγειο υδροφόρα.

Σε ότι αφορά την παραμονή του φυτοφαρμάκου στο έδαφος, το fenamiphos αποδομείται σε αερόβιο έδαφος με χρόνο ημιζωής 15,7 ημέρες. Ένα κύριο προϊόν αποδόμησης, το fenamiphos sulfoxide, αποδομείται με χρόνο ημιζωής 62 ημέρες, ενώ

το fenamiphos sulfon phenol, ένα δεύτερο προϊόν αποδόμησης, έχει χρόνο ημιζωής 147 ημέρες. Τέλος, ο χρόνος ημιζωής του fenamiphos σε αναερόβιες συνθήκες είναι 89 ημέρες. Σχετικά με την κινητικότητα του φυτοφαρμάκου στο έδαφος, το fenamiphos δεν δεσμεύεται στα σωματίδια του εδάφους και έτσι εμφανίζει αυξημένη κινητικότητα. Αυτό τα χαρακτηριστικό αυξάνει την πιθανότητα για ρύπανση των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων (www.abcbirds.org).

Το φυτοφάρμακο nemacur περιέχει τη δραστική ουσία fenamiphos σε ποσοστό 10%. Το φυτοφάρμακο είναι σε μορφή σκόνης. Περίπου 5-8 kgf σκόνης ανά στρέμμα εφαρμόζονται απ' ευθείας στο έδαφος πριν τη φύτευση για την καταπολέμηση των νηματοειδών.

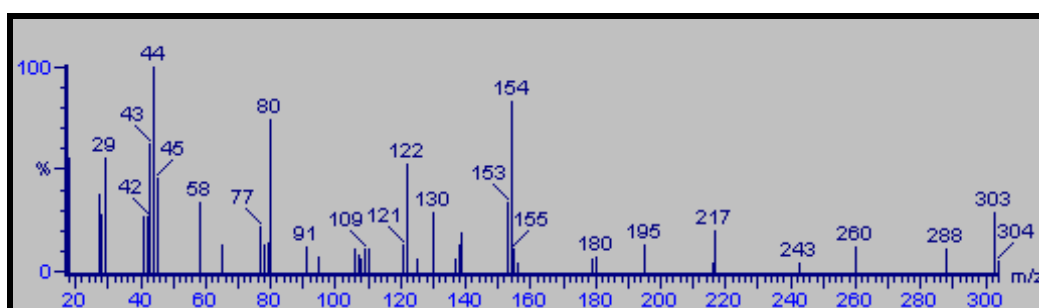
Η δραστική ουσία fenamiphos έχει μοριακό τύπο $C_{13}H_{22}NO_3PS$ και μοριακό βάρος 303,3. Ο συντακτικός τύπος της ουσίας παρουσιάζεται στο σχήμα 9-7. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του fenamiphos παρουσιάζονται στον πίνακα 9-14, ενώ στο σχήμα 9-8 παρουσιάζεται το φάσμα μάζας της ουσίας. Η τιμή του LD50 (σε αρουραίους και σε mg/kg) είναι 5.



Σχήμα 9-7. Ο συντακτικός τύπος του fenamiphos (Πηγή: www.alanwood.net/pesticides).

Πίνακας 9-14. Φυσικοχημικές ιδιότητες του fenamiphos (Πηγή: Barcelo and Hennion, 1997).

Χημική ομάδα	Οργανοφωσφορικά
Χρήση	Εντομοκτόνο- Νηματοδοκτόνο
Διαλυτότητα στους 20 °C (g/l)	0,4
Τάση ατμών (mPa) στους 20 °C	0,12
log K _{ow}	3,3
t _{1/2} (ημέρες)	16
K _{oc} (cm ³ /g)	267
GUS index	1,89

**Σχήμα 9-8.** Το φάσμα μάζας του fenamiphos (Πηγή: WILEY Library).

Οι Schellin al. το 2004 ανέπτυξαν μία μέθοδο για την ανάλυση οκτώ οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων (ανάμεσα σε αυτά και το fenamiphos) σε υδατικά δείγματα. Ως μέθοδος εκχύλισης επιλέχθηκε η υγρή εκχύλιση με χρήση μεμβράνης (membrane-assisted solvent extraction) σε συνδυασμό με GC-MS. Το όριο ανίχνευσης στην περίπτωση του fenamiphos ήταν 20 ng/l με συντελεστή τυπικής απόκλισης 12%. Η εφαρμοσιμότητα της μεθόδου ελέγχθηκε εμβολιάζοντας δείγματα κόκκινου κρασιού, άσπρου κρασιού και χυμού μήλου με 0,5 µg/l φυτοφαρμάκου. Στην περίπτωση του fenamiphos το όριο ανίχνευσης κυμαίνονταν μεταξύ 0,46 και 0,62 µg/l και η ανάκτηση μεταξύ 93 και 124%.

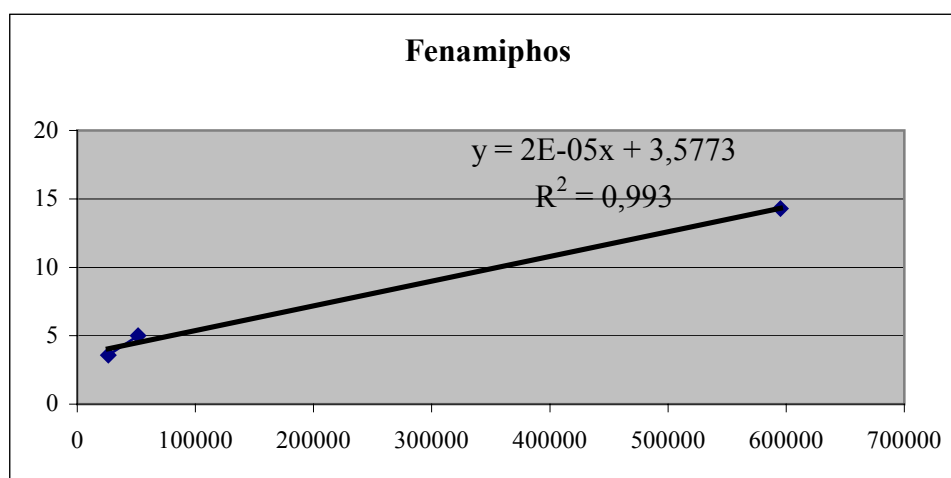
Η EPA προτείνει για την ανάλυση του fenamiphos στο έδαφος και το νερό τη μέθοδο εκχύλισης 426749-02 (1991) με όργανο το GC-NPD και όριο ανίχνευσης 10 και 0,2 ppb αντίστοιχα (Index of Environmental Chemistry Methods, U.S.EPA). Στον πίνακα 9-15 παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέθοδοι ανάλυσης του fenamiphos, με βάση τη

βιβλιογραφία (βλ. και παράγραφο 9.3.2) και γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 9-15. Μέθοδοι ανάλυσης του fenamiphos.

Πηγή	Μήτρα	Μέθοδος εκχύλισης	Όργανο	Όριο ανίχνευσης (ppb)	Όριο ποσοτικοποίησης (ppb)
Schellin al., 2004	υδατικά δείγματα	υγρή εκχύλιση με χρήση μεμβράνης	GC-MS	0,02	μη διαθέσιμο
Fillion et al., 1995	φρούτα και λαχανικά	με ακετονιτρίλιο	GC-MS	30	μη διαθέσιμο
EPA, 1991	έδαφος και νερό	426749-02	GC-NPD	10 και 0,2 αντίστοιχα	μη διαθέσιμο
Παρούσα εργασία	(άμεση εισαγωγή)		GC-MS	400	700
Παρούσα εργασία	έδαφος	SPME (ίνα PA 85 μm)	GC-MS	520	1500

Από την ανάλυση με άμεση εισαγωγή προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης του σχήματος 9-9. Η δραστική ουσία ανιχνεύεται σε χρόνο 12,89 λεπτά (για συγκέντρωση 14,3 ppm) και με ιόν το 154.



Σχήμα 9-9. Καμπύλη βαθμονόμησης του fenamiphos.

9.3.4 Δραστική ουσία triadimefon

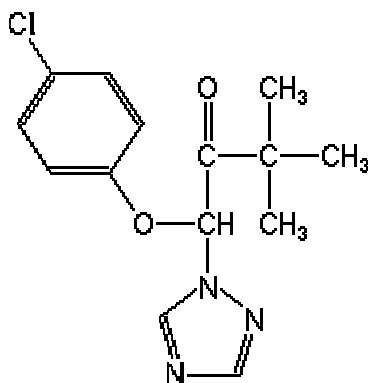
Το triadimefon είναι ένα συστηματικό μυκητοκτόνο, που ανήκει στην οικογένεια των τριαζολών. Χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες δημητριακών, φρούτων, λαχανικών, αλλά και στο γρασίδι, σε θάμνους και σε δέντρα.

Το triadimefon παρουσιάζει χαμηλή με μέση παραμονή στο έδαφος. Σε αμμώδη άργιλο ο χρόνος ημιζωής είναι 18 ημέρες, ενώ σε αργιλώδες έδαφος ο χρόνος είναι μικρότερος (περίπου 6 ημέρες). Σύμφωνα με άλλες πηγές ο χρόνος αυτός κυμαίνεται μεταξύ 14 και 60 ημέρες (βλ. και πίνακα 9-16), με μία μέση τιμή 26 ημέρες. Το triadimefon και τα υπολείμματά του παρουσιάζουν μέση κινητικότητα και έτσι υπάρχει η πιθανότητα για ρύπανση υπόγειων υδάτων.

Το triadimefon είναι πολύ σταθερό στο νερό και δεν υδρολύεται εύκολα. Σε νερά με pH 3, 6 ή 9 περίπου το 95% του συστατικού παρέμενε μετά από 28 εβδομάδες. Στα φυτά ένα πιθανό προϊόν αποδόμησης είναι το triadimenol, που έχει παρόμοια τοξικολογικά χαρακτηριστικά με το triadimefon (<http://extoxnet.orst.edu>).

Το φυτοφάρμακο antracol-bayleton περιέχει τη δραστική ουσία triadimefon σε ποσοστό 2%. Το φυτοφάρμακο είναι σε μορφή σκόνης. Περίπου 200 gr σκόνης διαλύονται σε 100 lt νερού. Εφαρμόζονται 70-100 kg ανά στρέμμα με ψεκασμό στο φύλλωμα του φυτού.

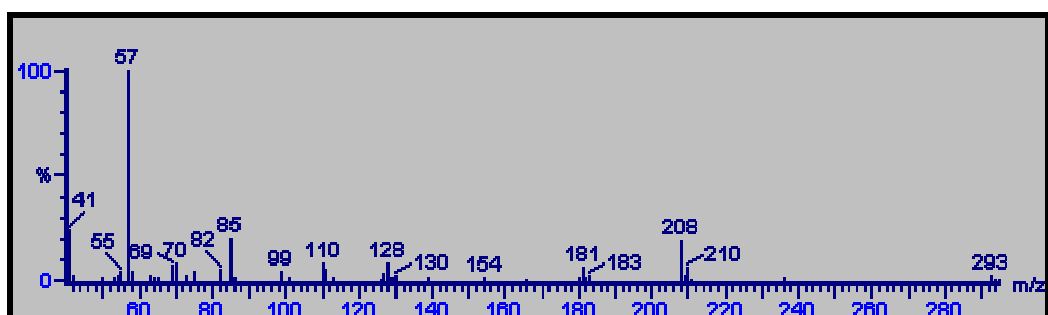
Η δραστική ουσία triadimefon έχει μοριακό τύπο $C_{14}H_{16}ClN_3O_2$ και μοριακό βάρος 293,8. Ο συντακτικός τύπος της ουσίας παρουσιάζεται στο σχήμα 9-10. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του triadimefon παρουσιάζονται στον πίνακα 9-16, ενώ το σχήμα 9-11 απεικονίζει το φάσμα μάζας της ουσίας. Η τιμή του LD50 (σε αρουραίους και σε mg/kg) είναι 1000.



Σχήμα 9-10. Ο συντακτικός τύπος του triadimefon (Πηγή: www.alanwood.net/pesticides).

Πίνακας 9-16. Φυσικοχημικές ιδιότητες του triadimefon (Πηγή: Barcelo and Hennion, 1997).

Χημική ομάδα	Αζόλες
Χρήση	Μυκητοκτόνο
Διαλυτότητα στους 20 °C (g/l)	0,26
Τάση ατμών (mPa) στους 20 °C	<0,1
log K _{ow}	3,11
t _{1/2} (ημέρες)	40
K _{oc} (cm ³ /g)	340
GUS index	2,35



Σχήμα 9-11. Το φάσμα μάζας του triadimefon (Πηγή: WILEY Library).

Μία τεχνική SPME σε συνδυασμό με GC-MS αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων τριαζολών (ανάμεσα σε αυτά και το triadimefon). Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία στην ανάλυση κρασιού και φραουλών. Η σχετική τυπική

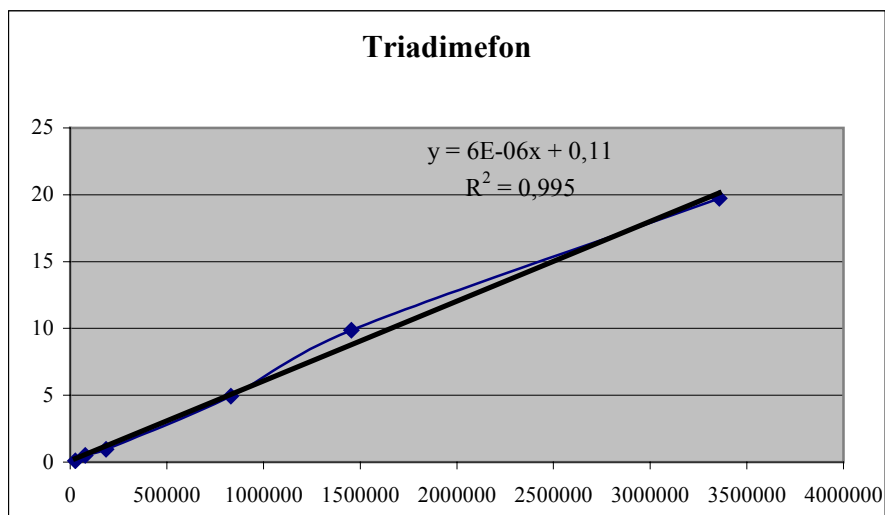
απόκλιση κυμαίνονταν μεταξύ 2-11% στην περίπτωση του κρασιού και 7-28% στην περίπτωση των φραουλών. Το όριο ανίχνευσης για το triadimefon ήταν 100 ng/kg (Zambonin et al., 2002).

Η EPA προτείνει για την ανάλυση του triadimefon στο γάλα και το συκώτι τη μέθοδο 69531 (1981) με όργανο το GC-MS, ενώ δεν είναι διαθέσιμο το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (Index of Residue Analytical Methods, U.S.EPA). Στον πίνακα 9-17 παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέθοδοι ανάλυσης του triadimefon, με βάση τη βιβλιογραφία (βλ. και παράγραφο 9.3.2) και γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 9-17. Μέθοδοι ανάλυσης του triadimefon.

Πηγή	Μήτρα	Μέθοδος εκχύλισης	Όργανο	Όριο ανίχνευσης (ppb)	Όριο ποσοτικοποίησης (ppb)
Zambonin et al., 2002	κρασί και φράουλες	SPME (ίνα PA 85µm)	GC-MS	0,1	μη διαθέσιμο
Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003	φρούτα και λαχανικά	με ακετόνη	GC-MS	μη διαθέσιμο	10
Sanchez-Brunete et al., 2002	έδαφος	με υπερήχους	GC-ECD και NPD	2- 10	μη διαθέσιμο
Soleas et al., 2000	κρασί	SPE	GC-MS	2	10
Fillion et al., 1995	φρούτα και λαχανικά	με ακετονιτρίλιο	GC-MS	30	μη διαθέσιμο
EPA, 1981	γάλα και συκώτι	69531	GC-MS	μη διαθέσιμο	μη διαθέσιμο
Παρούσα εργασία	(άμεση εισαγωγή)		GC-MS	100	300
Παρούσα εργασία	έδαφος	SPME (ίνα PA 85 µm)	GC-MS	950	3000

Από την ανάλυση με άμεση εισαγωγή προέκυψε η καμπύλη βαθμονόμησης του σχήματος 9-12. Η δραστική ουσία ανιχνεύεται σε χρόνο 12,14 λεπτά (για συγκέντρωση 19,7 ppm) και με ιόν το 57.



Σχήμα 9-12. Καμπύλη βαθμονόμησης του triadimefon.

Στον πίνακα 9-18 παρουσιάζονται οι εξισώσεις και ο συντελεστής συσχέτισης (R^2) για τις πέντε δραστικές ουσίες.

Πίνακας 9-18. Εξίσωση και συντελεστής συσχέτισης για τις τέσσερις δραστικές ουσίες.

Δραστική ουσία	Εξίσωση	Συντελεστής συσχέτισης (R^2)
cyromazine	$y = 2E-05x + 0,758$	0,9987
dichlofluanid	$y = 2E-05x + 0,5452$	0,9978
fenamiphos	$y = 2E-05x + 3,5773$	0,993
triadimefon	$y = 6E-06x + 0,11$	0,995

9.3.5 Δραστική ουσία pyriproxyfen (όνομα σκευάσματος admiral)

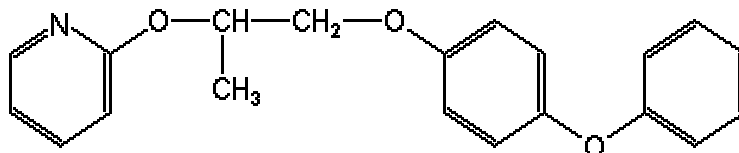
Το pyriproxyfen είναι ένα εντομοκτόνο που δρα σαν ρυθμιστής της ανάπτυξης των εντόμων. Πρόκειται για ένα σχετικά σταθερό αρωματικό συστατικό. Το φυτοφάρμακο αυτό χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση της μύγας, του κουνουπιού και των μυρμηγκιών. Το pyriproxyfen είναι μέτρια πτητικό, έχει χαμηλή διαλυτότητα στο νερό αλλά δεν προσροφάται εύκολα στην επιφάνεια του εδάφους.

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων σε μία μικρή λίμνη, όπου έχει γίνει εφαρμογή του φυτοφαρμάκου, αναμένεται να μειωθούν κατά 50% μέσα σε 24 ώρες. Σύμφωνα

με έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο πεδίο, τόσο το pyriproxyfen όσο και τα δύο βασικά προϊόντα αποδόμησης (4'-OH-Pyr και PYPAC) παραμένουν στο έδαφος για ένα περίπου χρόνο. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση pyriproxyfen βρέθηκε σε βάθος 0-15 cm, ενώ σε βάθος μεγαλύτερο από 30 cm δεν υπήρχαν υπολείμματα της ουσίας. Ο χρόνος ημιζωής στη ζώνη εδάφους 0-15 cm είναι 36 ημέρες (Sullivan, 2000).

Το φυτοφάρμακο admiral περιέχει τη δραστική ουσία pyriproxyfen σε ποσοστό 10%. Το φυτοφάρμακο είναι σε μορφή υγρού. Περίπου 50 gr διαλύονται σε 100 lt νερού. Εφαρμόζονται 70-100 kgr ανά στρέμμα με ψεκασμό στο φύλλωμα του φυτού.

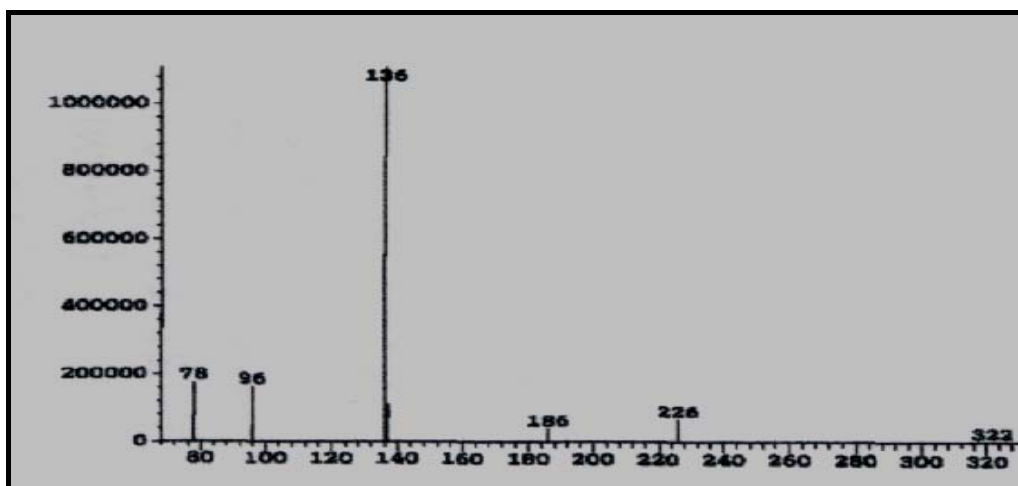
Η δραστική ουσία pyriproxyfen έχει μοριακό τύπο $C_{20}H_{19}NO_3$ και μοριακό βάρος 321,5. Ο συντακτικός τύπος της ουσίας παρουσιάζεται στο σχήμα 9-13. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του pyriproxyfen παρουσιάζονται στον πίνακα 9-19, ενώ το σχήμα 9-14 απεικονίζει το φάσμα μάζας της ουσίας. Η τιμή του LD50 (σε αρουραίους και σε mg/kg) είναι 4253 (greenhouse.ucdavis.edu/safety/msds).



Σχήμα 9-13. Ο συντακτικός τύπος του pyriproxyfen (Πηγή: www.alanwood.net/pesticides).

Πίνακας 9-19. Φυσικοχημικές ιδιότητες του pyriproxyfen (Πηγή: Sullivan, 2000).

Χημική ομάδα	-
Χρήση	Εντομοκτόνο
Διαλυτότητα (g/l)	$3,67 \cdot 10^{-4}$
Τάση ατμών (mPa) στους 20 °C	0,013
log K_{ow}	5,37
$t_{1/2}$ (ημέρες)	12,4



Σχήμα 9-14 . Το φάσμα μάζας του pyriproxyfen (Πηγή: Abdu et al., 2001).

Οι Abdu et al. το 2001 προσδιόρισαν υπολείμματα pyriproxyfen σε ιστούς καραβίδας, με στόχο τη διερεύνηση της τοξικότητας του εντομοκτόνου. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε με 5 ml η-εξανίου: ακετόνη (9:1 v/v). Το εκχύλισμα συγκεντρώθηκε με εξάτμιση, ξαναδιαλύθηκε με υδατικό διάλυμα μεθανόλης 25% και εφαρμόστηκε σε στήλη SPE. Στη συνέχεια το pyriproxyfen εκλούστηκε από τη στήλη με εξάνιο. Αμέσως πριν την ανάλυση με GC-MS το υπόλειμμα διαλύονταν σε 0,1 ml εξανίου. Το pyriproxyfen χορηγούνταν στις καραβίδες επί 119 ημέρες μέσω της τροφής τους, ενώ μελετήθηκαν τέσσερα διαφορετικά είδη ιστών.

Η EPA προτείνει για την ανάλυση του pyriproxyfen στο έδαφος τη μέθοδο 440369-16 (1996) με όργανο το GC-NPD, ενώ το όριο ανίχνευσης της μεθόδου 0,02 ppm (Index of Environmental Chemistry Methods, U.S.EPA). Στον πίνακα 9-20 παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέθοδοι ανάλυσης του pyriproxyfen, με βάση τη βιβλιογραφία και γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 9-20. Μέθοδοι ανάλυσης του pyriproxyfen.

Πηγή	Μήτρα	Μέθοδος εκχύλισης	Όργανο	Όριο ανίχνευσης (ppm)	Όριο ποσοτικοποίησης (ppm)
Abdu et al., 2001	ιστοί καραβίδας	η-εξάνιο και ακετόνη	GC-MS	μη διαθέσιμο	μη διαθέσιμο
EPA, 1996	έδαφος	440369-16	GC-NPD	0,02	μη διαθέσιμο
Παρούσα εργασία	(άμεση εισαγωγή)		GC-MS	0,15	0,4
Παρούσα εργασία	έδαφος	SPME (ίνα PA 85 μm)	GC-MS	0,2	0,5

Από την ανάλυση με άμεση εισαγωγή προέκυψε ότι η δραστική ουσία ανιχνεύεται σε χρόνο 14,87 λεπτά (για συγκέντρωση 4,4 ppm) και με ιόν το 136.

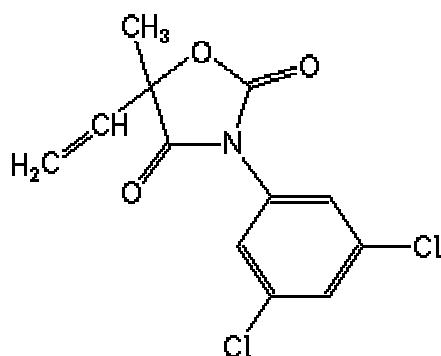
9.3.6 Δραστική ουσία vinclozolin (όνομα σκευάσματος ronilan)

Το vinclozolin είναι ένα μυκητοκτόνο που χρησιμοποιείται για τον έλεγχο ορισμένων τύπων μυκήτων στο σταφύλι, τις φράουλες, τα λαχανικά και τα φρούτα. Χρησιμοποιείται επίσης και για την προστασία του γρασιδιού. Η δράση του συνίσταται στην παρεμπόδιση της ανάπτυξης των σπόρων των μυκήτων.

Το vinclozolin παρουσιάζει χαμηλή με μέση παραμονή στο έδαφος. Διασπάται κατά ένα μόνο μέρος από τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Έχουν αναφερθεί χρόνοι ημιζωής από τρεις ημέρες έως πάνω από τρεις εβδομάδες. Έρευνες στο πεδίο έδειξαν πως το vinclozolin προσροφάται ισχυρά στα περισσότερα εδάφη με σημαντική αναλογία οργανικής ύλης και είναι απίθανο να υπάρξει σημαντική εκχύλιση. Σε ότι αφορά τη διάσπαση του φυτοφαρμάκου στο νερό, μπορεί να λάβει χώρα φωτόλυση και υδρόλυση. Η φωτόλυση και η υδρόλυση εξαρτώνται από το pH με τις μεγαλύτερες τιμές σε ουδέτερες ή ελαφρώς βασικές συνθήκες (<http://extoxnet.orst.edu>).

Το φυτοφάρμακο ronilan περιέχει τη δραστική ουσία vinclozolin σε ποσοστό 50%. Το φυτοφάρμακο είναι σε μορφή υγρού. Περίπου 50 gr διαλύονται σε 100 lt νερού. Εφαρμόζονται 70-100 kg ανά στρέμμα με ψεκασμό στο φύλλωμα του φυτού.

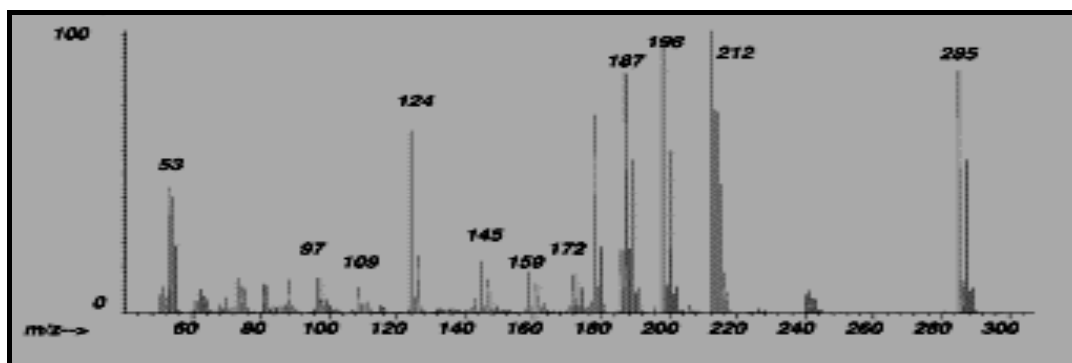
Η δραστική ουσία vinclozolin έχει μοριακό τύπο $C_{12}H_9Cl_2NO_3$ και μοριακό βάρος 286,1. Ο συντακτικός τύπος της ουσίας παρουσιάζεται στο σχήμα 9-15. Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του vinclozolin παρουσιάζονται στον πίνακα 9-21, ενώ το σχήμα 9-16 απεικονίζει το φάσμα μάζας της ουσίας. Η τιμή του LD50 (σε αρουραίους και σε mg/kg) είναι 10.



Σχήμα 9-15. Ο συντακτικός τύπος του vinclozolin (Πηγή: www.alanwood.net/pesticides).

Πίνακας 9-21. Φυσικοχημικές ιδιότητες του vinclozolin (Πηγή: Barcelo and Hennion, 1997).

Χημική ομάδα	Δικαρβοξιμίδιο
Χρήση	Μυκητοκτόνο
Διαλυτότητα στους 20-25 °C (g/l)	0,0034
Τάση ατμών (mPa) στους 20-25 °C	1,6E-5
log K_{ow}	3,0
$t_{1/2}$ (ημέρες)	30
K_{oc} (cm ³ /g)	267
GUS index	2,32



Σχήμα 9-16. Το φάσμα μάζας του vinclozolin (Πηγή: Sandra et al., 2001).

Οι Lambropoulou και Albanis το 2004 χρησιμοποίησαν το συνδυασμό μικροεκχύλισης στερεάς φάσης με εκχύλιση υπερήχων για τον προσδιορισμό δύο μυκητοκτόνων, του vinclozolin και του dicloran, σε εδαφικά δείγματα. Η εκχύλιση πραγματοποιούνταν με δύο τρόπους πριν από την ανάλυση του υδατικού εκχυλίσματος με SPME-GC-MS. Ο πρώτος τρόπος περιλαμβάνει ομοιογενοποίηση του δείγματος με υδατικό διάλυμα που περιείχε ακετόνη 5 % (v/v) και φυγοκέντριση. Σύμφωνα με το δεύτερο τρόπο, η εκχύλιση των μυκητοκτόνων από τα εδαφικά δείγματα πραγματοποιούνταν χρησιμοποιώντας ακετόνη σαν οργανικό διαλύτη. Ακολουθούσε αραίωση με νερό, έτσι ώστε η συγκέντρωση της ακετόνης να είναι 5 % (v/v) και ανάλυση SPME. Η ίνα που χρησιμοποιήθηκε ήταν η PA 85 μm . Η δεύτερη μέθοδος αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική, με καλή γραμμικότητα ($R^2 > 0,99$), συντελεστές διακύμανσης κάτω από 9 %, ανάκτηση υψηλότερη από 91 % και όριο ανίχνευσης μεταξύ 2 και 3 ng/g.

Οι Oliva et al. το 1999 ανέπτυξαν μία μέθοδο για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων πέντε φυτοφαρμάκων (ανάμεσα σε αυτά και το vinclozolin) στο σταφύλι, το μούστο και το κρασί. Η μήτρα εκχειλιζόταν με ένα μίγμα ακετόνης-διχλωρομεθανίου 1:1 (v/v). Ακολουθούσε διήθηση, συγκέντρωση και ανάλυση με GC-ECD. Ο συντελεστής συσχέτισης ήταν μεγαλύτερος από 0,997, η ανάκτηση κυμαίνονταν μεταξύ 78 και 101 %, ενώ το όριο ανίχνευσης στην περίπτωση του vinclozolin ήταν 0,001 mg/kg.

Η EPA προτείνει για την ανάλυση του vinclozolin στα αυγά και στο γάλα τη μέθοδο A9004 (1990) με όργανο το GC-ECD, ενώ το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι 0,003 και 0,01 ppm αντίστοιχα (Index of Residue Analytical Methods, U.S.EPA).

Στον πίνακα 9-22 παρουσιάζονται συνοπτικά οι μέθοδοι ανάλυσης του vinclozolin, με βάση τη βιβλιογραφία (βλ. και παράγραφο 9.3.2) και γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Πίνακας 9-22. Μέθοδοι ανάλυσης του vinclozolin.

Πηγή	Μήτρα	Μέθοδος εκχύλισης	Όργανο	Όριο ανίχνευσης (ppb)	Όριο ποσοτικοποίησης (ppb)
Lambropoulou et al., 2000	υδατικά δείγματα	SPME (ίνα PA 85 μm)	GC-MS	0,015	μη διαθέσιμο
Fillion et al., 1995	φρούτα και λαχανικά	με ακετονιτρίλιο	GC-MS	30	μη διαθέσιμο
Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003	φρούτα και λαχανικά	με ακετόνη	GC-MS	μη διαθέσιμο	10
Soleas et al., 2000	κρασί	SPE	GC-MS	5	10
Lambropoulou και Albanis, 2004	έδαφος	ακετόνη-SPME (ίνα PA 85 μm)	GC-MS	2	μη διαθέσιμο
Oliva et al., 1999	σταφύλι, μούστος και κρασί	με ακετόνη-διχλωρομεθάνιο	GC-ECD	1	μη διαθέσιμο
EPA, 1990	αυγά	A9004	GC-ECD	3	μη διαθέσιμο
Παρούσα εργασία	(άμεση εισαγωγή)		GC-MS	μη διαθέσιμο	μη διαθέσιμο
Παρούσα εργασία	έδαφος	SPME (ίνα PA 85 μm)	GC-MS	30	100

Από την ανάλυση με άμεση εισαγωγή προέκυψε ότι η δραστική ουσία ανιχνεύεται σε χρόνο 11,59 λεπτά (για συγκέντρωση 5,5 ppm) και με ιόν το 187.

9.3.7 Ομαδοποίηση των έξι φυτοφαρμάκων

Ο πίνακας 9-23 παρουσιάζει συγκεντρωμένες τις ιδιότητες των έξι φυτοφαρμάκων. Τα φυτοφάρμακα ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες, όπως φαίνεται και από τον πίνακα. Επιλέχθηκαν τρία μυκητοκτόνα που περιέχουν στο μόριό τους χλώριο (dichlofluanid, triadimefon και vinclozolin), ένα εντομοκτόνο που περιέχει φώσφορο (fenamiphos), καθώς και δύο εντομοκτόνα (cyromazine και pyriproxyfen) τα οποία δεν έχουν αναλυθεί με αέρια χρωματογραφία στη διεθνή βιβλιογραφία (πίνακας 9-24).

Η ίνα που επιλέχθηκε είναι η PA 85 µm. Οι περισσότερες εργασίες που αφορούν στην ανάλυση φυτοφαρμάκων με SPME περιγράφουν τη χρήση των ινών PDMS και PA, καθώς αυτές είναι και οι πρώτες SPME ίνες που χρησιμοποιήθηκαν (Beltran et al., 2000).

Κατά την επιλογή της ίνας δύο παράγοντες λαμβάνονται υπ' όψιν: ο χρόνος ισορροπίας και η ποσότητα της προσδιοριζόμενης ουσίας που εκχυλίζεται από την ίνα. Η ίνα PDMS προτιμάται για την εκχύλιση μη-πολικών φυτοφαρμάκων, με πολύ χαμηλές διαλυτότητες στο νερό, όπως τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα και κάποια από τα μη-πολικά οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα. Η πιο πολική PA ίνα φάνηκε πως είναι καταλληλότερη για τα πιο πολικά ζιζανιοκτόνα που περιέχουν άζωτο και για τις φαινόλες. Εντούτοις, η PA ίνα έχει κάποια συγγένεια και με τις μη-πολικές προσδιοριζόμενες ουσίες γιατί η δομή της επικάλυψης της ίνας PA αποτελείται από μία κύρια αλυσίδα υδρογονανθράκων με πλάγιες αλυσίδες αποτελούμενες από πολικούς εστέρες (Lambropoulou et al., 2000).

Πίνακας 9-23. Φυσικοχημικές ιδιότητες των έξι φυτοφαρμάκων.

Δραστική ουσία	Μοριακός τύπος	Χημική ομάδα	Χρήση	Διαλυτότητα στους 20 °C (g/l)	Τάση ατμών (mPa) στους 20 °C	log K _{ow}	t _{1/2} (ημέρες)	K _{oc} (cm ³ /g)	GUS index
Cyromazine	C ₆ H ₁₀ N ₆	Τριαζίνες	Εντομοκτόνο	11	<0,13	ΜΔ	63-97	756	ΜΔ
Dichlofluanid	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂	Φαινυλσουλφαμίδιο	Μυκητοκτόνο-Ακαρεοκτόνο	0,0013	0,016	3,7	ΜΔ	1100	ΜΔ
Fenamiphos	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	Οργανοφωσφορικά	Εντομοκτόνο-Νηματοδοκτόνο	0,4	0,12	3,3	16	267	1,89
Triadimefon	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	Αζόλες	Μυκητοκτόνο	0,26	<0,1	3,11	40	340	2,35
Pyriproxyfen	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	-	Εντομοκτόνο	3,67 *10 ⁻⁴	0,013	5,37	12,4	ΜΔ	ΜΔ
Vinclozolin	C ₁₂ H ₉ Cl ₂ NO ₃	Δικαρβοξυμίδιο	Μυκητοκτόνο	0,0034	1,6*10 ⁻⁵	3,0	30	267	2,32

ΜΔ= Μη Διαθέσιμο

Η επιλογή της ίνας PA 85 µm στην παρούσα εργασία έγινε για δύο βασικούς λόγους:

- η ικανοποιητική αποτελεσματικότητα εκχύλισης που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένες δραστικές ουσίες, σύμφωνα με την αναζήτηση στη διεθνή βιβλιογραφία. Όπως φαίνεται και από τους πίνακες 9-13, 9-17 και 9-22, στις περιπτώσεις όπου η μέθοδος εκχύλισης ήταν η SPME χρησιμοποιούνταν η ίνα PA 85 µm.
- η επαρκής αντίσταση της ίνας σε «δύσκολες» μήτρες, όπως είναι τα εδαφικά δείγματα (Lambropoulou and Albanis, 2004)

Ο πίνακας 9-24 συνοψίζει ποια από τα παραπάνω συστατικά έχουν αναλυθεί στη βιβλιογραφία με αέρια χρωματογραφία και σε τι συγκεντρώσεις, σύμφωνα με τα όσα αναφέρονται στους πίνακες 9-10, 9-13, 9-15, 9-17, 9-20 και 9-22. Το cyromazine έχει αναλυθεί στη βιβλιογραφία με άμεση εισαγωγή και όχι με εκχύλιση και ανάλυση σε αέριο χρωματογράφο. Επιπλέον, στον κατάλογο της EPA αναφέρεται πως έχει αναλυθεί το cyromazine στην τροφή πουλερικών με όργανο το GC-NPD.

Το pyriproxyfen από την άλλη πλευρά έχει αναλυθεί με GC-MS σε ιστούς καραβίδας. Εντούτοις δεν αναφέρονται πολλές πληροφορίες για την ανάλυση, καθώς αποτελεί μέρος μόνο της έρευνας σχετικά με τη δράση του pyriproxyfen και κάποιας άλλης ορμόνης στην αναπαραγωγή και τη θνησιμότητα της καραβίδας. Επιπλέον, στον κατάλογο της EPA αναφέρεται πως έχει αναλυθεί το pyriproxyfen στο έδαφος με όργανο το GC-NPD.

Πίνακας 9-24. Συστατικά που έχουν αναλυθεί στη βιβλιογραφία και εύρος συγκεντρώσεων.

Συστατικό	Εύρος συγκεντρώσεων (ppb) και μήτρα
Cyromazine	<i>δεν έχει αναλυθεί στη βιβλιογραφία</i>
Dichlofluanid	0,1-10 (υδατικά δείγματα), 10-500 (φρούτα και λαχανικά), 50-500 (έδαφος), 10-2000 (κρασί)
Fenamiphos	0,020-70 (υδατικά δείγματα)
Triadimefon	10-500 (φρούτα και λαχανικά), 50-500 (έδαφος), 10-2000 (κρασί)
Pyriproxyfen	<i>δεν έχει αναλυθεί στη βιβλιογραφία</i>
Vinclozolin	0,1-10 (υδατικά δείγματα), 10-500 (φρούτα και λαχανικά), 10-2000 (κρασί), 10-500 (έδαφος), 100-1000 (σταφύλια, μούστος και κρασί)

Στον πίνακα 9-25 παρουσιάζονται τα όρια ποσοτικοποίησης για τα έξι φυτοφάρμακα που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία.

Πίνακας 9-25. Όρια ποσοτικοποίησης για τα έξι φυτοφάρμακα.

Συστατικό	Όριο ποσοτικοποίησης (ppm)	
	Άμεση εισαγωγή	Ανάλυση SPME από έδαφος
Cyromazine	1,5	-
Dichlofluanid	0,1	2,1
Fenamiphos	0,7	1,5
Triadimefon	0,3	3,0
Pyriproxyfen	0,4	0,5
Vinclozolin	-	0,1

Στην περίπτωση του cyromazine, το όριο ανίχνευσης με άμεση εισαγωγή είναι 0,5 ppm, της ίδιας τάξης μεγέθους με τη βιβλιογραφία (0,3 ppm). Η ανίχνευση της δραστικής ουσίας με ανάλυση SPME δεν έγινε δυνατή, ενώ δεν υπάρχουν αντίστοιχες αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία.

Σε ότι αφορά το dichlofluanid, έχει αναλυθεί με SPME σε υδατικά δείγματα στη βιβλιογραφία και το όριο ανίχνευσης ήταν εξαιρετικά χαμηλό, μόλις 0,015 ppb. Στην παρούσα εργασία, το όριο ανίχνευσης ήταν 0,7 ppm, ενώ η δραστική ουσία δεν έχει αναλυθεί με SPME σε εδαφικά δείγματα στη βιβλιογραφία. Το όριο περιβαλλοντικού κινδύνου για το έδαφος είναι 0,19 ppm. Η μέθοδος που προτείνεται λοιπόν είναι κατάλληλη για αποτίμηση κινδύνου καθώς το όριο ανίχνευσης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το όριο περιβαλλοντικού κινδύνου.

Στην περίπτωση του fenamiphos, το όριο ανίχνευσης της μεθόδου που προτείνεται στην παρούσα εργασία είναι μιάμιση τάξη μεγέθους μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της βιβλιογραφίας (0,5 ppm έναντι 10 ppb), όταν η μήτρα ήταν το έδαφος. Και σε αυτή την περίπτωση, η δραστική ουσία δεν έχει αναλυθεί με SPME σε εδαφικά δείγματα στη βιβλιογραφία.

Σε ότι αφορά το triadimefon, έχει αναλυθεί με SPME σε κρασί και φράουλες στη βιβλιογραφία και το όριο ανίχνευσης ήταν 0,1 ppb. Στην παρούσα εργασία, το όριο ανίχνευσης ήταν 1 ppm. Το όριο αυτό ανίχνευσης δεν κρίνεται ικανοποιητικό. Εν τούτοις, η δραστική ουσία δεν έχει αναλυθεί με SPME σε εδαφικά δείγματα στη βιβλιογραφία.

Στην περίπτωση του pyriproxyfen υπάρχουν ελάχιστες βιβλιογραφικές αναφορές. Η EPA προτείνει μία μέθοδο ανάλυσης της δραστικής ουσίας στο έδαφος με όριο ανίχνευσης 20 ppb. Στην παρούσα εργασία το όριο ανίχνευσης ήταν μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερο, δηλ. 0,2 ppm. Και σε αυτή την περίπτωση, η δραστική ουσία δεν έχει αναλυθεί με SPME σε εδαφικά δείγματα στη βιβλιογραφία.

Τέλος, το vinclozolin είναι το μόνο, από τα έξι φυτοφάρμακα που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία, το οποίο έχει αναλυθεί στη βιβλιογραφία με SPME σε εδαφικά δείγματα. Το όριο ανίχνευσης ήταν 2 ppb, ενώ στην παρούσα εργασία είναι μία τάξη μεγέθους μεγαλύτερο (30 ppb).

Συνοπτικά λοιπόν, η μέθοδος ανάλυσης των έξι φυτοφαρμάκων που περιγράφεται στην παρούσα εργασία παρουσιάζει ικανοποιητικά όρια ανίχνευσης σε όλες τις περιπτώσεις

εκτός από το triadimefon. Για τα πέντε φυτοφάρμακα (εκτός από το vinclozolin) είναι η πρώτη φορά που αναλύονται με SPME από εδαφικά δείγματα.

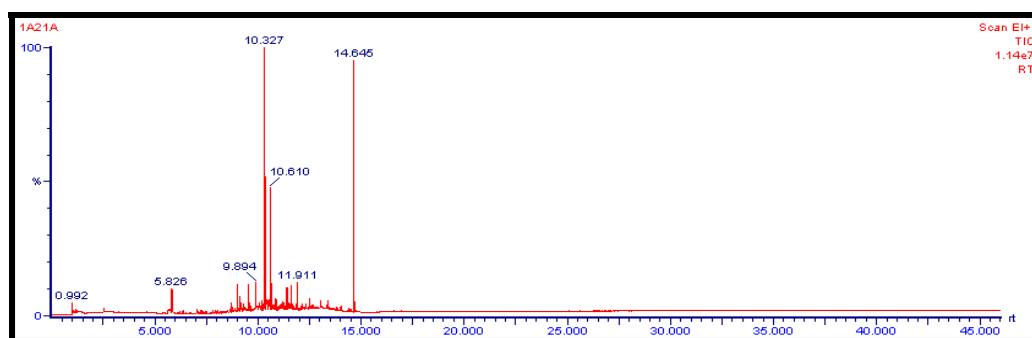
9.4 ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

Σύμφωνα και με τα όσα αναφέρονται στο Κεφάλαιο 5, επιλέχθηκαν τέσσερα θερμοκήπια στην Κουντούρα Παλαιόχωρας (θερμοκήπιο 1, 2, 3 και 4) και πραγματοποιήθηκαν τέσσερις δειγματοληψίες (δειγματοληψία Α, Β, Γ και Δ). Υπάρχουν λοιπόν συνολικά 16 εδαφικά δείγματα.

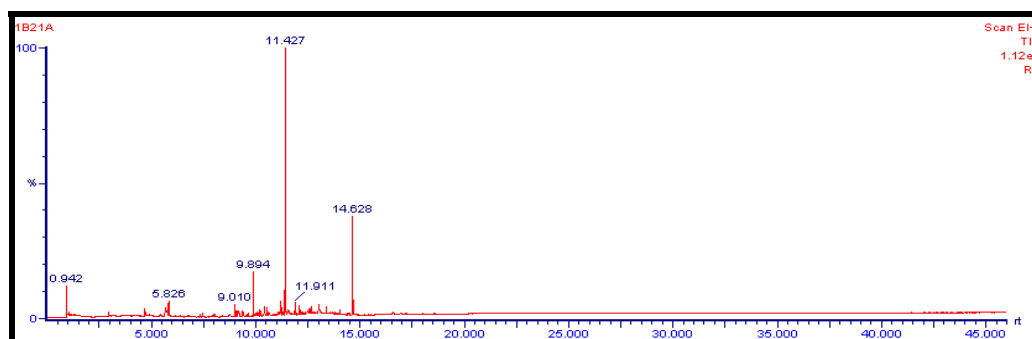
Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα 16 χρωματογραφήματα. Η διαδικασία που πραγματοποιήθηκε περιγράφεται στο Βήμα 5.

Θερμοκήπιο 1

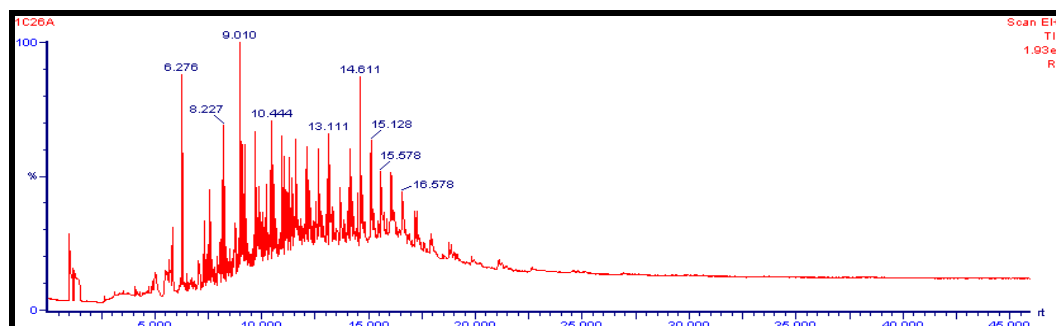
Δειγματοληψία Α



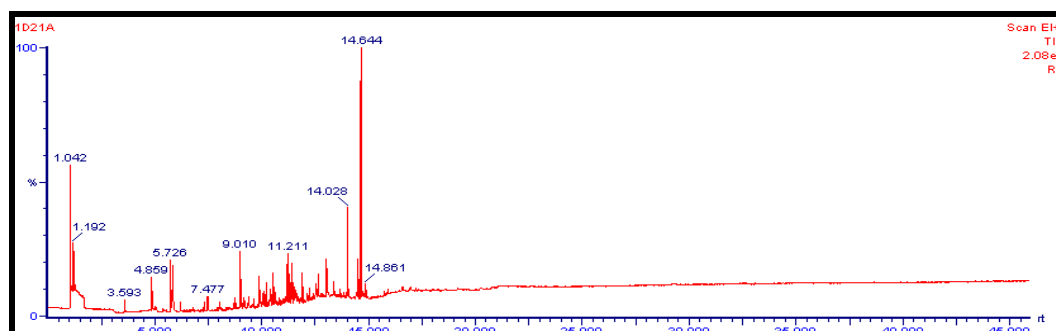
Δειγματοληψία Β



Δειγματοληψία Γ

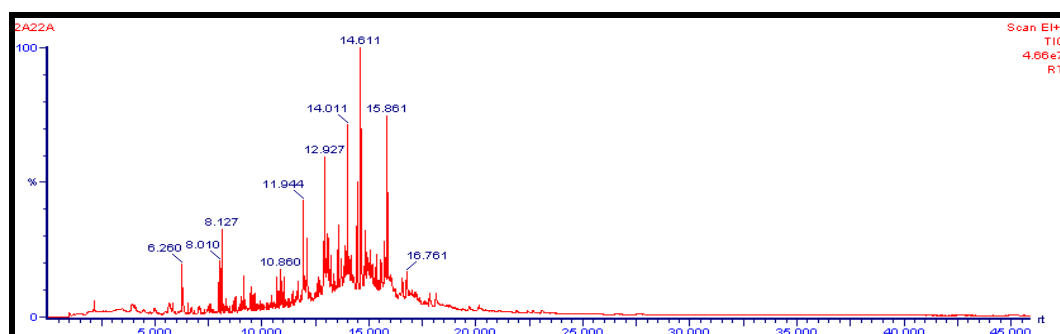


Δειγματοληψία Δ

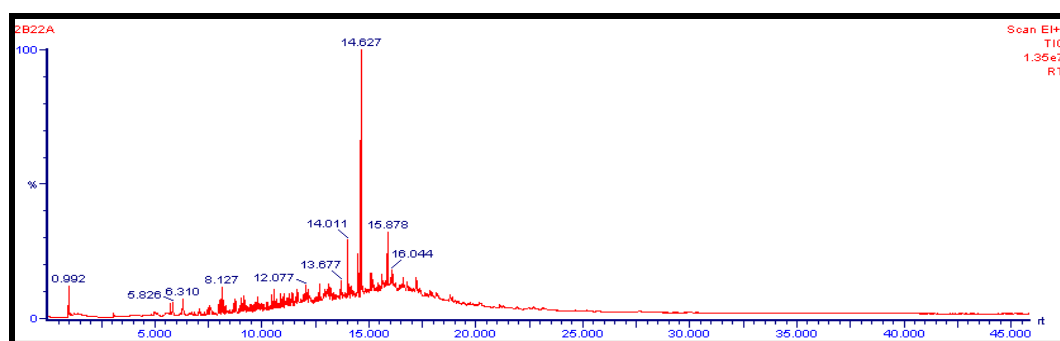


Θερμοκήπιο 2

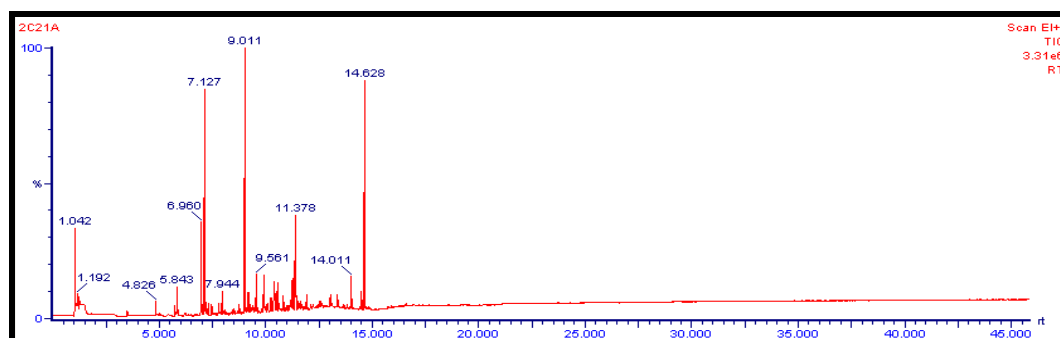
Δειγματοληψία Α



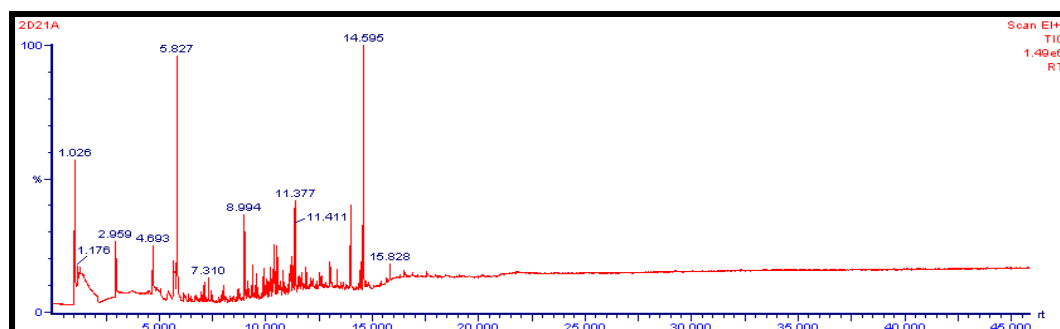
Δειγματοληψία Β



Δειγματοληψία Γ

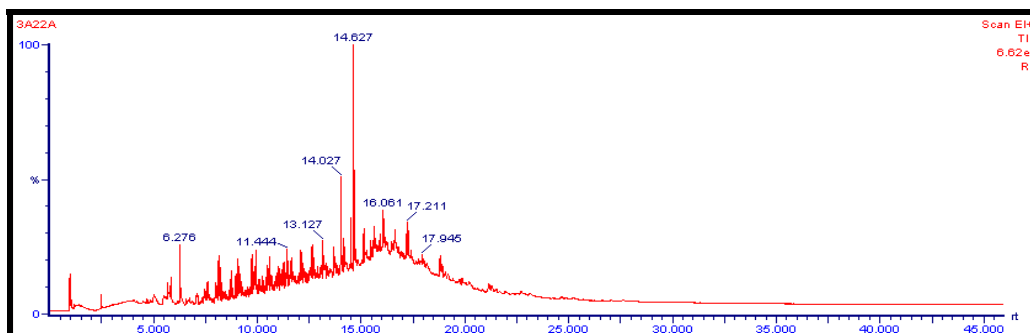


Δειγματοληψία Δ

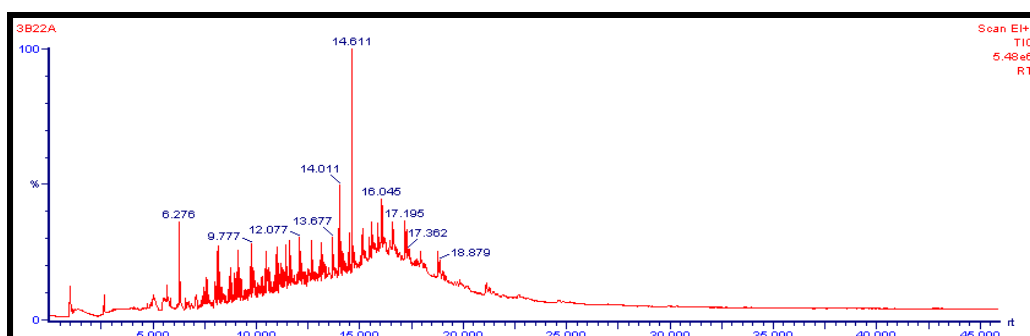


Θερμοκήπιο 3

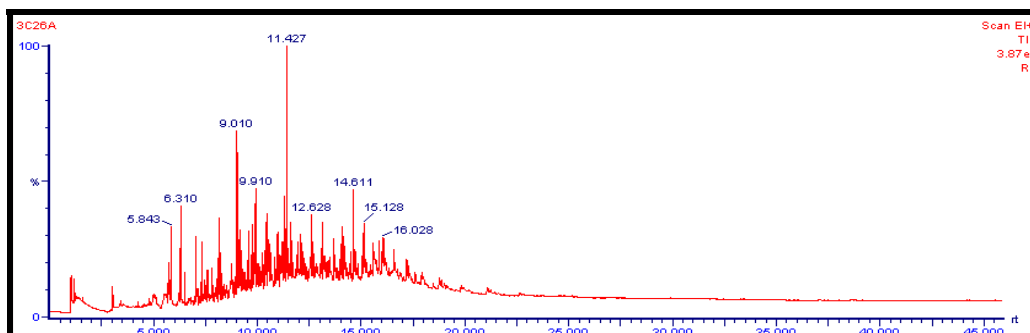
Δειγματοληψία Α



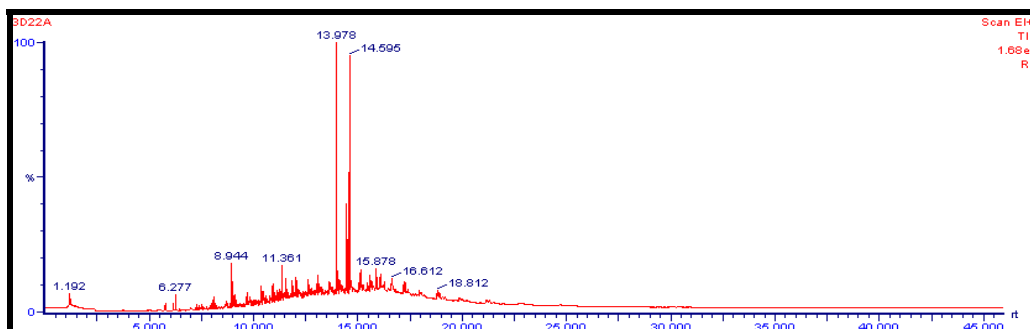
Δειγματοληψία Β



Δειγματοληψία Γ

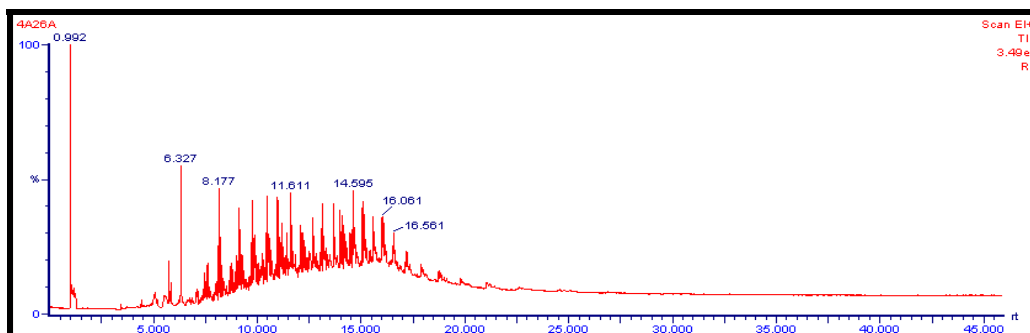


Δειγματοληψία Δ

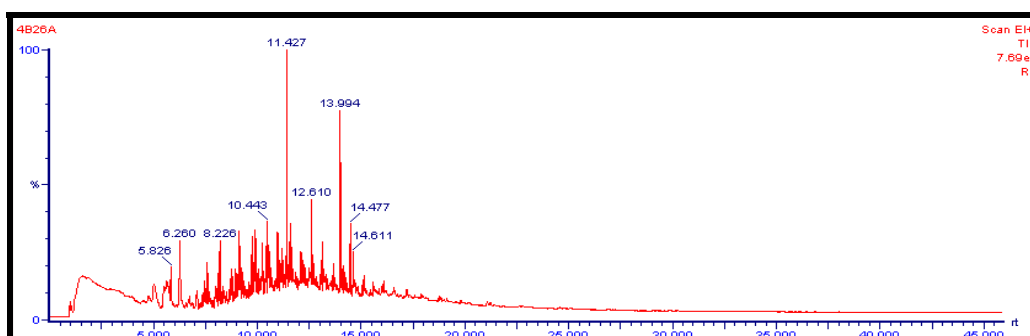


Θερμοκήπιο 4

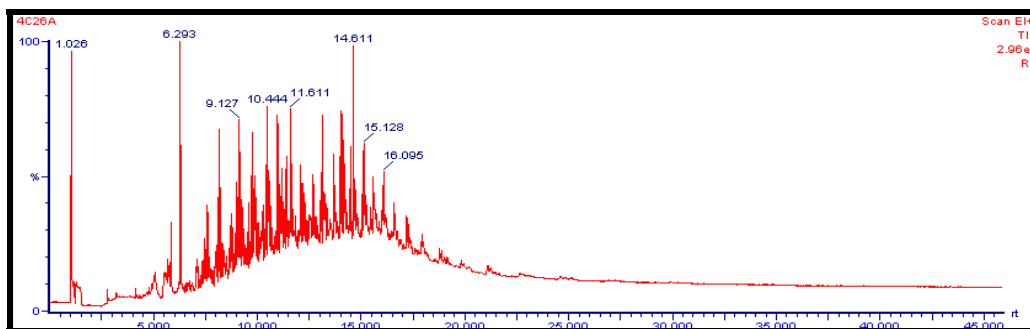
Δειγματοληψία Α



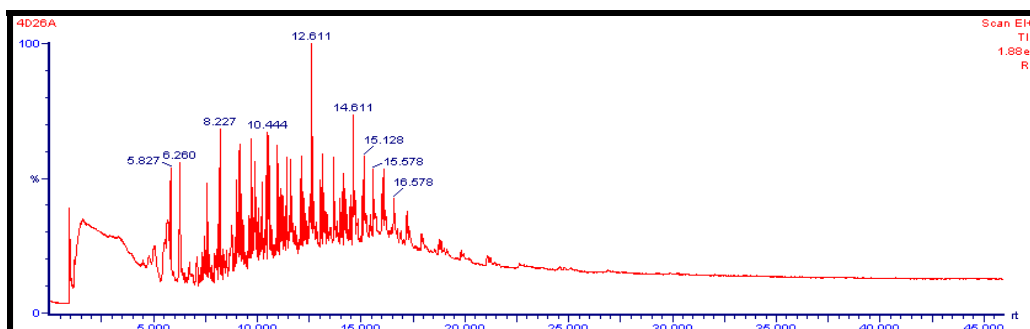
Δειγματοληψία Β



Δειγματοληψία Γ



Δειγματοληψία Δ



Στον πίνακα 9-26 παρουσιάζονται τα υπολείμματα των έξι φυτοφαρμάκων για το θερμοκήπιο 1 και τις τέσσερις δειγματοληψίες. Η βαθμονόμηση έγινε σύμφωνα με τα στοιχεία του πίνακα 9-7.

Πίνακας 9-26. Υπολείμματα των έξι δραστικών ουσιών για το θερμοκήπιο 1 και για τις δειγματοληψίες Α, Β, Γ και Δ.

Δραστική ουσία	Υπολείμματα φυτοφαρμάκων (ppm)			
	Δειγματοληψία Α	Δειγματοληψία Β	Δειγματοληψία Γ	Δειγματοληψία Δ
Cyromazine	-	-	-	-
Dichlofluanid	Ανιχνεύεται, δεν ποσοτικοποιείται	-	-	-
Fenamiphos	-	-	-	-
Triadimefon	Ανιχνεύεται, δεν ποσοτικοποιείται	-	Ανιχνεύεται, δεν ποσοτικοποιείται	-
Pyriproxyfen	-	-	-	-
Vinclozolin	-	-	-	-

Στον πίνακα 9-27 παρουσιάζονται οι δραστικές ουσίες (από τις έξι που επιλέχθηκαν) με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 1 (βλ. και πίνακα 5-7), σύμφωνα με τον υπεύθυνο γεωπόνο.

Πίνακας 9-27. Δραστικές ουσίες με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 1.

Δραστική ουσία	Δειγματοληψία Α	Δειγματοληψία Β	Δειγματοληψία Γ	Δειγματοληψία Δ
Cyromazine				
Dichlofluanid				
Fenamiphos		√		
Triadimefon			√	
Pyriproxyfen				
Vinclozolin				

Στον πίνακα 9-28 παρουσιάζονται τα υπολείμματα των έξι φυτοφαρμάκων για το θερμοκήπιο 2 και τις τέσσερις δειγματοληψίες.

Πίνακας 9-28. Υπολείμματα των έξι δραστικών ουσιών για το θερμοκήπιο 2 και για τις δειγματοληψίες Α, Β, Γ και Δ.

Δραστική ουσία	Υπολείμματα φυτοφαρμάκων (ppm)			
	Δειγματοληψία Α	Δειγματοληψία Β	Δειγματοληψία Γ	Δειγματοληψία Δ
Cyromazine	-	-	-	-
Dichlofluanid	49,5	-	-	-
Fenamiphos	-	-	-	-
Triadimefon	-	-	-	-
Pyriproxyfen	-	-	-	-
Vinclozolin	-	-	-	-

Στον πίνακα 9-29 παρουσιάζονται οι δραστικές ουσίες (από τις έξι που επιλέχθηκαν) με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 2 (βλ. και πίνακα 5-8), σύμφωνα με τον υπεύθυνο γεωπόνο.

Πίνακας 9-29. Δραστικές ουσίες με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 2.

Δραστική ουσία	Δειγματοληψία Α	Δειγματοληψία Β	Δειγματοληψία Γ	Δειγματοληψία Δ
Cyromazine				
Dichlofluanid			√	
Fenamiphos				
Triadimefon				
Pyriproxyfen			√	
Vinclozolin			√	

Στον πίνακα 9-30 παρουσιάζονται τα υπολείμματα των έξι φυτοφαρμάκων για το θερμοκήπιο 3 και τις τέσσερις δειγματοληψίες.

Πίνακας 9-30. Υπολείμματα των έξι δραστικών ουσιών για το θερμοκήπιο 3 και για τις δειγματοληψίες Α, Β, Γ και Δ.

Δραστική ουσία	Υπολείμματα φυτοφαρμάκων (ppm)			
	Δειγματοληψία Α	Δειγματοληψία Β	Δειγματοληψία Γ	Δειγματοληψία Δ
Cyromazine	-	-	-	-
Dichlofluanid	5,9	-	-	-
Fenamiphos	-	-	-	-
Triadimefon	Ανιχνεύεται, δεν ποσοτικοποιείται	Ανιχνεύεται, δεν ποσοτικοποιείται	3	Ανιχνεύεται, δεν ποσοτικοποιείται
Pyriproxyfen	-	-	-	-
Vinclozolin	-	-	-	-

Στον πίνακα 9-31 παρουσιάζονται οι δραστικές ουσίες (από τις έξι που επιλέχθηκαν) με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 3 (βλ. και πίνακα 5-9), σύμφωνα με τον υπεύθυνο γεωπόνο.

Πίνακας 9-31. Δραστικές ουσίες με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 3.

Δραστική ουσία	Δειγματοληψία Α	Δειγματοληψία Β	Δειγματοληψία Γ	Δειγματοληψία Δ
Cyromazine				
Dichlofluanid				
Fenamiphos				
Triadimefon			√	
Pyriproxyfen				
Vinclozolin				

Στον πίνακα 9-32 παρουσιάζονται τα υπολείμματα των έξι φυτοφαρμάκων για το θερμοκήπιο 4 και τις τέσσερις δειγματοληψίες.

Πίνακας 9-32. Υπολείμματα των έξι δραστικών ουσιών για το θερμοκήπιο 4 και για τις δειγματοληψίες Α, Β, Γ και Δ.

Δραστική ουσία	Υπολείμματα φυτοφαρμάκων (ppm)			
	Δειγματοληψία Α	Δειγματοληψία Β	Δειγματοληψία Γ	Δειγματοληψία Δ
Cyromazine	-	-	-	-
Dichlofluanid	-	-	-	-
Fenamiphos	-	-	-	-
Triadimefon	Ανιχνεύεται, δεν ποσοτικοποιείται	Ανιχνεύεται, δεν ποσοτικοποιείται	Ανιχνεύεται, δεν ποσοτικοποιείται	Ανιχνεύεται, δεν ποσοτικοποιείται
Pyriproxyfen	-	-	-	-
Vinclozolin	-	-	-	-

Στον πίνακα 9-33 παρουσιάζονται οι δραστικές ουσίες (από τις έξι που επιλέχθηκαν) με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 4 (βλ. και πίνακα 5-10), σύμφωνα με τον υπεύθυνο γεωπόνο.

Πίνακας 9-33. Δραστικές ουσίες με τις οποίες έγινε ψεκασμός στο θερμοκήπιο 4.

Δραστική ουσία	Δειγματοληψία Α	Δειγματοληψία Β	Δειγματοληψία Γ	Δειγματοληψία Δ
Cyromazine			√	
Dichlofluanid				
Fenamiphos				
Triadimefon				
Pyriproxyfen		√		
Vinclozolin				

Συγκρίνοντας τον πίνακα 9-26 με τον 9-27, τον 9-28 με τον 9-29, τον 9-30 με τον 9-31 και τέλος τον πίνακα 9-32 με τον 9-33 παρατηρούμε πως δεν υπάρχει συστηματική σχέση ανάμεσα στις δραστικές ουσίες που ανιχνεύονται και στα φυτοφάρμακα με τα οποία έγινε ψεκασμός εντός της εβδομάδας. Εδώ βέβαια πρέπει να σημειωθεί ο μικρός αριθμός δειγμάτων και η σημειακή δειγματοληψία, που εμποδίζουν την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

Δεδομένου ότι δεν ανιχνεύθηκαν ποσότητες των φυτοφαρμάκων fenamiphos, pyriproxyfen και vinclozolin συμπεραίνουμε πως είναι μειωμένη η συγκράτηση των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων από το έδαφος. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί ότι η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν εντός δεκαπέντε ημερών από την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων. Ο χρόνος αυτός είναι μικρότερος από το χρόνο ημιζωής των δραστικών ουσιών που αναλύθηκαν στην παρούσα εργασία. Εξαίρεση αποτελεί το fenamiphos με χρόνο ημιζωής 16 ημέρες.

Παρατηρήθηκε ότι και στα τέσσερα δείγματα της πρώτης δειγματοληψίας ανιχνεύθηκαν ποσότητες από το dichlofluanid, το triadimefon ή και τα δύο. Αυτό ενδεχομένως να οφείλεται στη μόνιμη ρύπανση του εδάφους από τα συγκεκριμένα φυτοφάρμακα. Στην περίπτωση των θερμοκηπίων 1 (πρωτοκαλλιεργείται) και 4 (βιολογική καλλιέργεια τα τέσσερα τελευταία χρόνια), η ρύπανση οφείλεται ενδεχομένως στην απορροή που προέρχεται από θερμοκήπια που βρίσκονται ανάντη.

Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι σε τρία από τα 16 δείγματα που αναλύθηκαν, η συγκέντρωση του dichlofluanid ήταν μεγαλύτερη από το όριο περιβαλλοντικού κινδύνου (0,19 ppm).

9.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Στο Κεφάλαιο αυτό αναπτύχθηκαν μέθοδοι ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού έξι φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Οι δραστικές ουσίες που αναλύθηκαν είναι οι εξής: cyromazine, dichlofluanid, fenamiphos, triadimefon, pyriproxyfen και vinclozolin. Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυσή τους είναι τα παρακάτω:

- τα όρια ανίχνευσης είναι ικανοποιητικά χαμηλά και συγκρίσιμα με αυτά της βιβλιογραφίας (εξαίρεση αποτελεί το triadimefon).

- για πρώτη φορά γίνεται ανάλυση με SPME σε εδαφικά δείγματα με τις συγκεκριμένες δραστικές ουσίες (εξαίρεση αποτελεί το vinclozolin).
- απαιτείται βελτιστοποίηση των συνθηκών της ανάλυσης με SPME, καθώς η επιλογή της ίνας, η θερμοκρασία ανάλυσης και ο χρόνος της εκχύλισης επιλέχθηκαν σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα.
- για την εκτίμηση της ρύπανσης στα πραγματικά δείγματα και την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων απαιτείται μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων χρονικά αλλά και χωρικά (δειγματοληψία σε βάθος χρόνου και μη σημειακή).

10. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τις αναλύσεις εδάφους, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάστηκαν στο Κεφάλαιο 8, προκύπτει ο πίνακας 10-1. Σε αυτόν παρουσιάζονται συγκεντρωμένες οι τιμές του pH (διάλυμα 1:1) και της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, το ποσοστό του κλάσματος <0,063 mm από την κοκκομετρική ανάλυση (κανονικοποιημένη στα κλάσματα -2 + 1 έως -0,063 mm), καθώς και τα ποσοστά του οργανικού άνθρακα και των αργιλικών ορυκτών από την ορυκτολογική ανάλυση του κλάσματος <0,063 mm. Οι τιμές αυτές καθορίζουν και την ικανότητα ενός εδάφους να προσροφά φυτοφάρμακα.

Πίνακας 10-1. Τιμές των παραμέτρων των τεσσάρων δειγμάτων που καθορίζουν την ικανότητα του κάθε εδάφους να προσροφά φυτοφάρμακα.

Παράμετρος	Θερμοκήπιο 1	Θερμοκήπιο 2	Θερμοκήπιο 3	Θερμοκήπιο 4
Ποσοστό κλάσματος <0,063 mm (%)	5,8	4,7	0,7	1,3
pH	8,0	7,9	7,3	7,6
CEC (meq/100g)	11,1	9,2	16,3	7,9
Ποσοστό αργιλικών ορυκτών στο κλάσμα <0,063 mm (%)	49	45	41	28
Οργανικός C (%)	0,41	0,64	1,79	1,49

Από τον πίνακα προκύπτει πως το έδαφος στο θερμοκήπιο 1 έχει το υψηλότερο ποσοστό κλάσματος <0,063 mm (5,8 %), καθώς και το υψηλότερο ποσοστό αργιλικών ορυκτών (49,1 %). Η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι η δεύτερη υψηλότερη (11,1 meq/100g). Σε ότι αφορά το έδαφος του θερμοκηπίου 3, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (16,3 meq/100g) και το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικού άνθρακα (1,79 %). Τα δύο αυτά θερμοκήπια έχουν και τη μεγαλύτερη ικανότητα για προσρόφηση φυτοφαρμάκων.

Στον πίνακα 10-2 παρουσιάζονται οι ποσότητες των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύθηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια και τις τέσσερις δειγματοληψίες. Σε παρένθεση

παρουσιάζονται οι αντίστοιχες ποσότητες. Όπου δεν υπάρχει παρένθεση το φυτοφάρμακο ανιχνεύεται αλλά δεν ποσοτικοποιείται. Με πλάγια γράμματα είναι σημειωμένες οι δραστικές ουσίες που αντιστοιχούν σε ψεκασμό με το αντίστοιχο φυτοφάρμακο. Σε ότι αφορά τα φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στη δειγματοληψία Α, φαίνεται πως πρόκειται για μόνιμη ρύπανση του εδάφους.

Πίνακας 10-2. Φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια και τις τέσσερις δειγματοληψίες.

	Θερμοκήπιο 1	Θερμοκήπιο 2	Θερμοκήπιο 3	Θερμοκήπιο 4
Δειγματοληψία Α	Dichlofluanid, Triadimefon	Dichlofluanid (49,5 ppm)	Dichlofluanid (5,9 ppm), Triadimefon	Triadimefon
Δειγματοληψία Β	-	-	Triadimefon	Triadimefon (1,4 ppm)
Δειγματοληψία Γ	<i>Triadimefon</i>	-	<i>Triadimefon</i> (3ppm)	Triadimefon
Δειγματοληψία Δ	-	-	Triadimefon	Triadimefon

Στο θερμοκήπιο 1 πραγματοποιήθηκε ψεκασμός με fenamiphos πριν τη δειγματοληψία Β και με triadimefon πριν τη δειγματοληψία Γ (πίνακας 9-27). Η δραστική ουσία triadimefon ανιχνεύεται στην δειγματοληψία Γ. Αντίθετα, το fenamiphos δεν ανιχνεύθηκε. Αυτό αποδίδεται σε δύο λόγους:

- Το fenamiphos έχει το μικρότερο χρόνο ημιζωής στο έδαφος από τις ουσίες που επιλέχθηκαν (16 ημέρες). Η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν εντός δεκαπέντε ημερών από την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων. Τη στιγμή της δειγματοληψίας λοιπόν η μισή ποσότητα του φυτοφαρμάκου είχε ήδη αποδομηθεί.
- Η κινητικότητα των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων (στα οποία ανήκει το fenamiphos) εξαρτάται από το pH, με υψηλές τιμές κινητικότητας σε εδάφη με υψηλές τιμές pH. Το έδαφος στο θερμοκήπιο 1, όπως φαίνεται και στον πίνακα 10-1 έχει pH ίσο με 8, τιμή μεγαλύτερη από αυτή των υπολοίπων θερμοκηπίων.

Στο θερμοκήπιο 2 έγινε ψεκασμός με dichlofluanid, pyriproxyfen και vinclozolin πριν τη δειγματοληψία Γ (πίνακας 9-29). Εν τούτοις, ανιχνεύθηκαν ποσότητες dichlofluanid στη δειγματοληψία Α. Δεν υπάρχει λοιπόν σχέση συγκράτησης δραστικών ουσιών και ψεκασμών με το αντίστοιχο φυτοφάρμακο.

Στο θερμοκήπιο 3 έγινε ψεκασμός με triadimefon πριν τη δειγματοληψία Γ (πίνακας 9-31). Πράγματι, η ποσότητα αυτή ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται (3ppm). Η δραστική ουσία ανιχνεύεται βέβαια και στις τέσσερις δειγματοληψίες του θερμοκηπίου 3, αλλά στη δειγματοληψία Γ εμφανίζεται η κορυφή με το μεγαλύτερο εμβαδόν.

Στο θερμοκήπιο 4 πραγματοποιήθηκε ψεκασμός με pyriproxyfen πριν τη δειγματοληψία Β και με cyromazine πριν τη δειγματοληψία Γ. Η ανίχνευση του cyromazine στο έδαφος δεν είναι δυνατή με τη μέθοδο που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία. Σε ότι αφορά το pyriproxyfen, αυτό δεν ανιχνεύεται. Αντίθετα ανιχνεύθηκαν ποσότητες triadimefon σε όλες τις δειγματοληψίες. Όπως και στο θερμοκήπιο 2 έτσι και εδώ, δεν υπάρχει σχέση συγκράτησης και ψεκασμών.

Συγκρίνοντας τους πίνακες 10-1 και 10-2, παρατηρούμε πως τα θερμοκήπια 1 και 3, που έχουν τη μεγαλύτερη ικανότητα για συγκράτηση φυτοφαρμάκων είναι και αυτά στα οποία εμφανίζεται συστηματική σχέση ανάμεσα στους ψεκασμούς που γίνονται και τις ποσότητες που ανιχνεύονται στο έδαφος. Βέβαια η εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων απαιτεί μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων χρονικά αλλά και χωρικά.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΛΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

europa.eu.int/scadplus/leg/el/lvb/l21288.htm

europa.eu.int/scadplus/leg/el/lvb/l28079.htm

europa.eu.int/scadplus/leg/el/lvb/l28122.htm

extoxnet.orst.edu/pips/triadime.htm

extoxnet.orst.edu/pips/vinclozo.htm

greenhouse.ucdavis.edu/safety/msds/Distance.PDF

pmep.cce.cornell.edu/facts-slides-self/facts/pes-heef-grw85.html

pmep.cce.cornell.edu/profiles/insect-mite/cadusafos-cyromazine/cyromazine/insect-prof-cyromazine.html

www.abcbirds.org/pesticides/Profiles/fenamiphos.htm

www.alanwood.net/pesticides

www.bhopal.com/review.html

www.eie.gr/ex3/dia/sym/tsirogiannis/1.htm

www.epa.gov/pesticides/regulating/laws.htm

www.epa.gov/safewater/ccr/ccrguide.pdf

www.pan-international.org/campaignsEn.html

www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp?Rec_Id=PC33510

www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/chrom/gaschrom.htm

BΙΒΛΙΑ-ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

Βλαμάκη, Γ. (2001). *Ανίχνευση υπολειμμάτων τριαζινών στα επιφανειακά νερά του Νομού Χανίων*, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Χανιά.

Βουδριάς Ε. (2000), *Εξυγίανση Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνα Απόβλητα*, ΔΠΘ Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Ξάνθη.

Γιδαράκος, Ε. (2003), *Διάθεση και Επεξεργασία Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.

Κανελλοπούλου, Γ. (2003). *Γεωχημική και ορυκτολογική ανάλυση των ιζημάτων του κόλπου της Ελευσίνας*, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Κελεπερτζής, Α. (1993). *Εφαρμοσμένη γεωχημεία*, Αθήνα.

Κωστάκης, Γ. (1992). *Γενική ορυκτολογία*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Μπόβη, Κ.Π. (1990). *Θρέψη του φυτού Μέρος Πρώτο: Γονιμότητα του εδάφους*, Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

Νικολάου, Κ., Δ. Χριστούλας, Α.Ζ. Βάρφη, Ι. Κοϊμτζόγλου, Γ. Γιαννακούρου (1999). *Το Ανθρωπογενές Περιβάλλον*, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, Πάτρα.

Πασαδάκης, Ν. (2001). *Φυσικοχημικός χαρακτηρισμός ενεργειακών πρώτων υλών*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Περδικάτσης Β. (2003). *Αρχές της μεθόδου Rietveld*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Περδικάτσης, Β. και Δ. Πεντάρη (2003). *Εργαστηριακές ασκήσεις γεωχημείας*, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Σταμπολιάδης, Η. (2000). *Μηχανική των τεμαχιδίων*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Φώσκολος, Α. (1998). *Εισαγωγή στη γεωχημεία*, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Ξένη βιβλιογραφία

Abdu, U., A. Barki, I. Karplus, S. Barel, P. Takac, G. Yehezkel, H. Laufer, A. Sagi (2001). “Physiological effects of methyl farnesoate and pyriproxyfen on wintering female crayfish *Cherax quadricarinatus*”, *Aquaculture*, vol. 202, pp. 163-175.

Alpendurada, M. (2000) “Solid – phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis”, *Journal of Chromatography A*, vol. 889, pp. 3 – 14.

Barcelo, D. and M.C. Hennion (1997). *Trace determination of pesticides and their degradation products in water*, Elsevier

Beltran, J., F.J. Lopez, F. Hernandez (2000). “Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis”, *Journal of chromatography A*, vol. 885, pp. 389-404.

Eisert, R. and K. Levsen (1996). “Solid–phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water”, *Journal of Chromatography A*, vol. 733, pp. 143 – 157.

Gorecki, T., X. Yu, J. Pawliszyn (1999). “Theory of analyte extraction by selected porous polymer fibers”, *The Analyst*, vol. 124, pp. 643 – 649.

Hernandez, F., J. Beltran, F.J. Lopez, J.V. Gaspar (2000). “Use of Solid-Phase Microextraction for the Quantitative Determination of Herbicides in Soil and Water Samples”, *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 2313-2322.

Index of Environmental Chemistry Methods (ECM), U.S. EPA,
<http://www.epa.gov/oppbead1/methods/ecm12b.htm>

Index of Residue Analytical Methods (RAM), U.S.EPA,
<http://www.epa.gov/oppbead1/methods/ram12b.htm>

Lambropoulou, D.A. and T.A. Albanis (2004). “Determination of the fungicides vinclozolin and dicloran in soils using ultrasonic extraction coupled with solid-phase microextraction”, *Analytical Chimica Acta*, vol. 514, pp. 125-130.

Lambropoulou, D.A., I.K. Konstantinou, T.A. Albanis (2000). “Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas-chromatography coupled with electron-capture and mass spectrometric detection”, *Journal of chromatography A*, vol. 893, pp. 143-156.

Lord, H. and J. Pawliszyn (2000). “Evolution of solid-phase microextraction technology”, *Journal of Chromatography A*, vol. 885, pp. 153 – 193.

Mastersizer Reference Manual

Mester, Z., R. Sturgeon, J. Pawliszyn (2001). “Solid phase microextraction as a tool for trace element speciation”, *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 56, pp. 233 – 260.

Ng, W.F., M.J.K. Teo, H.A. Lakso (1999). “Determination of organophosphorus pesticides in soil by headspace solid-phase microextraction”, *Fresenius J Anal Chem*, vol. 363, pp. 673-679.

Oliva, J., S. Navarro, A. Barba, G. Navarro (1999). “Determination of chlorpyrifos, penconazole, fenarimol, vinclozolin and metalaxyl in grapes, must and wine by on-line microextraction and gas chromatography”, *Journal of chromatography A*, vol. 833, pp. 43-51.

Oudejans, J.H. (1991). *Agro-pesticides: properties and functions in integrated crop protection*, United Nations, Bangkok.

Prosen, H. and L. Zupancic-Kralj (1999) “Solid – phase microextraction”, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 18, pp. 272 – 281.

Sanchez-Brunete, C., E. Miguel, J.L. Tadeo (2002). “Multiresidue analysis of fungicides in soil by sonication-assisted extraction in small columns and gas chromatography”, *Journal of chromatography A*, vol. 976, pp. 319-327.

Sandra, P., B. Tienpont, J. Vercammen, A. Tredoux, T. Sandra, F. David (2001). “Stir bar sorptive extraction applied to the determination of dicarboximide fungicides in wine”, *Journal of chromatography A*, vol. 928, pp. 117-126.

Schellin, M., B. Hauser, P. Popp (2004). “Determination of organophosphorus pesticides using membrane-assisted solvent extraction combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry”, *Journal of chromatography A*, vol. 1040, pp. 251-258.

Soleas, G.J., J. Yan, K. Hom, D.M. Goldberg (2000). “Multiresidue analysis of seventeen pesticides in wine by gas chromatography with mass-selective detection”, *Journal of chromatography A*, vol. 882, pp. 205-212.

Solomon, G., O.A. Ogunseitan, J. Kirsch (2000). *Pesticides and Human Health, a resource for health care professionals*, www.psrla.org/pahk.pdf.

Stajnbaher, D. and L. Zupancic-Kralj (2003). “Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry”, *Journal of chromatography A*, vol. 1015, pp. 185-198.

Sullivan, J. (2000). *Environmental Fate of Pyriproxyfen*, Environmental Monitoring & Pest Management Branch, Department of Pesticide Regulation, <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emprm/pubs/fatememo/pyrprxfn.pdf>

Toth, J.P. and P.C. Bardalaye (1987). “Capillary gas chromatographic separation and mass spectrometric detection of cyromazine and its metabolite melamine”, *Journal of chromatography A*, vol. 408, pp. 335-340

Van der Hoff, G.R. and P. van Zoonen (1999). “Trace analysis of pesticides by gas chromatography, Review”, *Journal of chromatography A*, vol. 843, pp. 301-322.

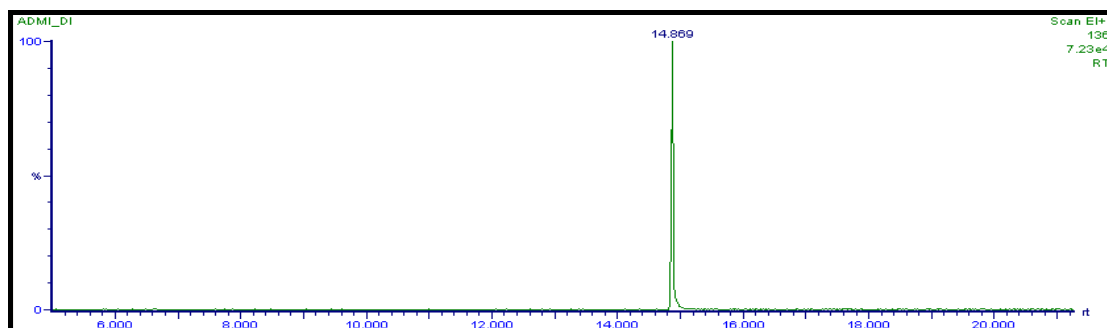
Wezel, A.P. and P. van Vlaardingen (2004). “Environmental risk limits for antifouling substances”, *Aquatic Toxicology*, vol. 66, pp. 427-444.

Wiley Library of mass spectra (ηλεκτρονική βιβλιοθήκη)

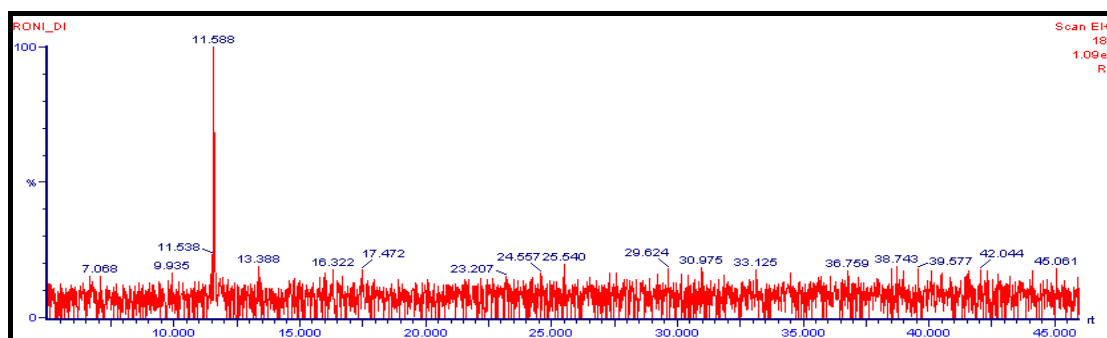
Zambonin, C.G., A. Cilenti, F. Palmisano (2002). “Solid- phase microextraction and gas chromatography- mass spectrometry for the rapid screening of triazole residues in wine and strawberries”, *Journal of chromatography A*, vol. 967, pp. 255-260.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

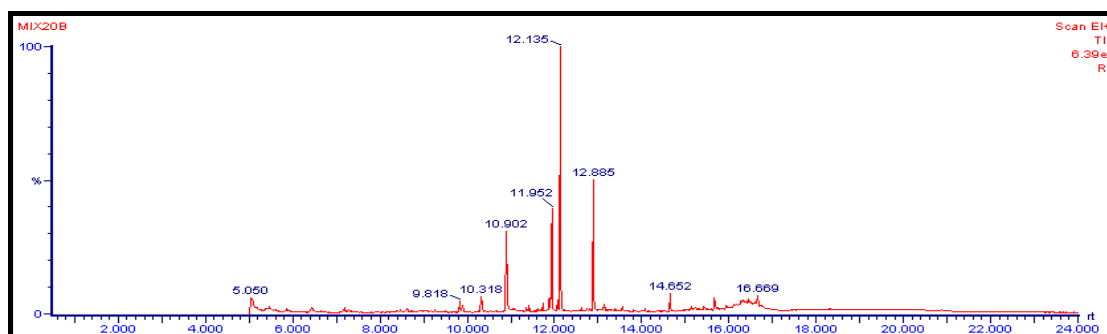
Ανάλυση 1 (pyriproxyfen)



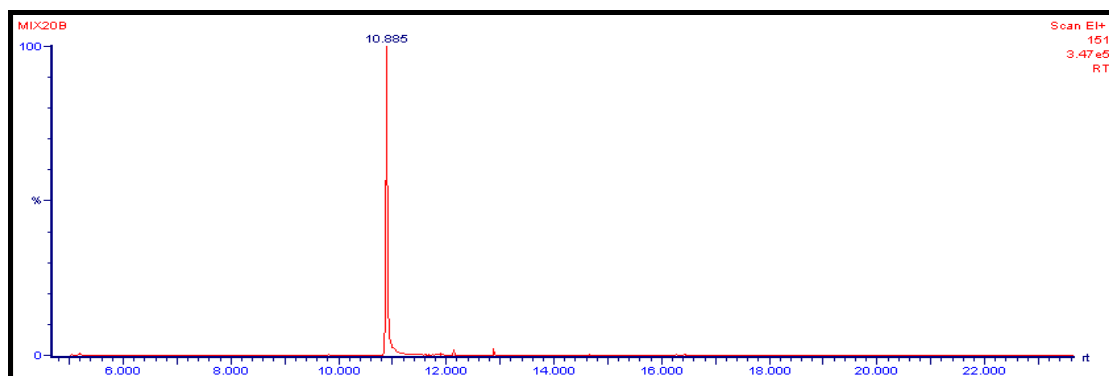
Ανάλυση 2 (vinclozolin)



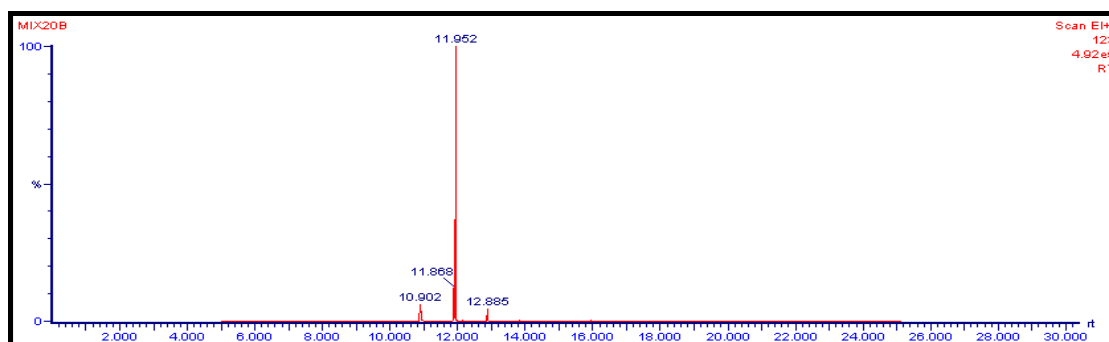
Ανάλυση 3



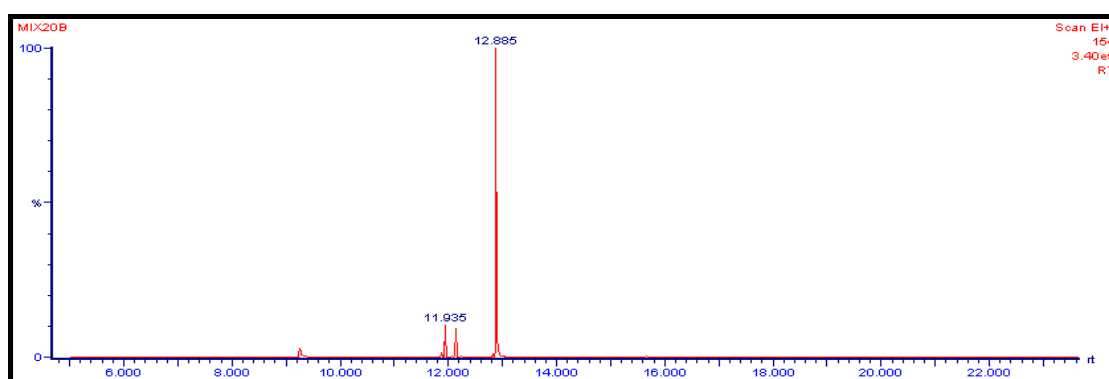
Ανάλυση 3α (cyromazine)



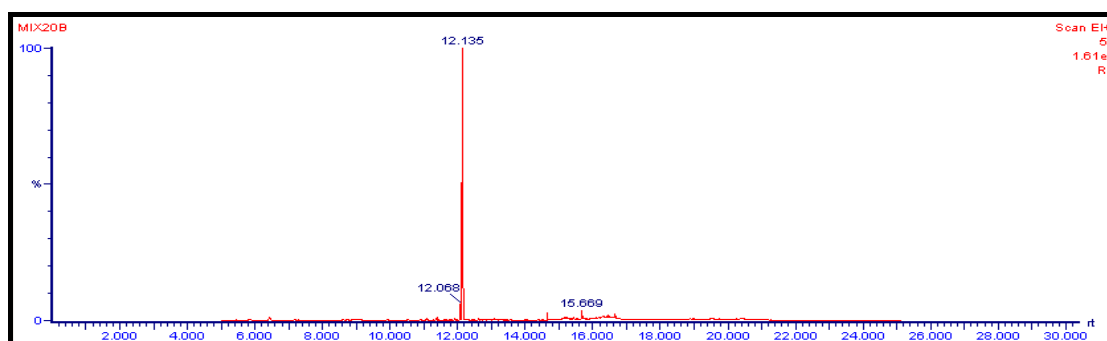
Ανάλυση 3β (dichlofluanid)



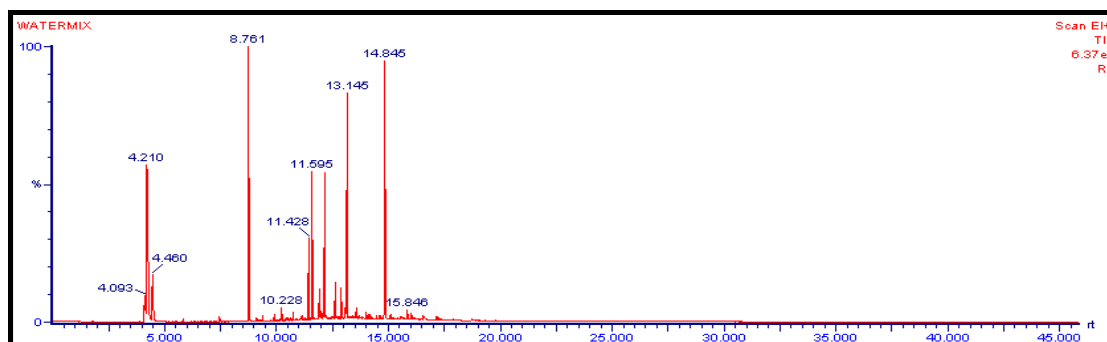
Ανάλυση 3γ (fenamiphos)



Ανάλυση 3δ (triadimefon)



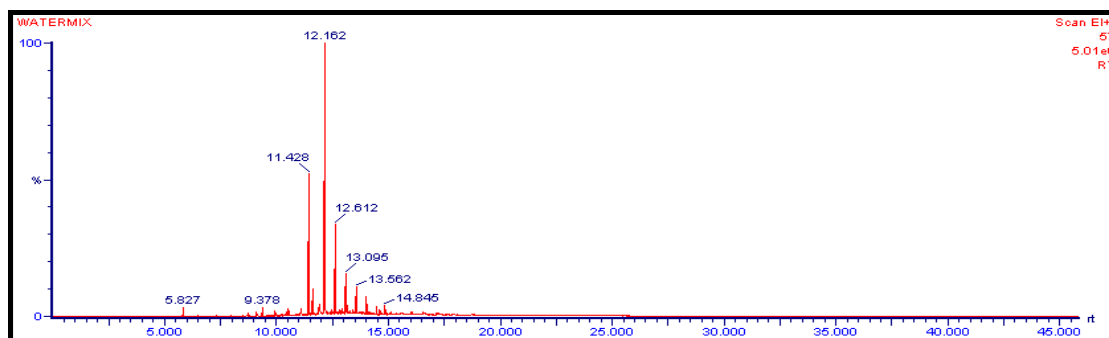
Ανάλυση 4



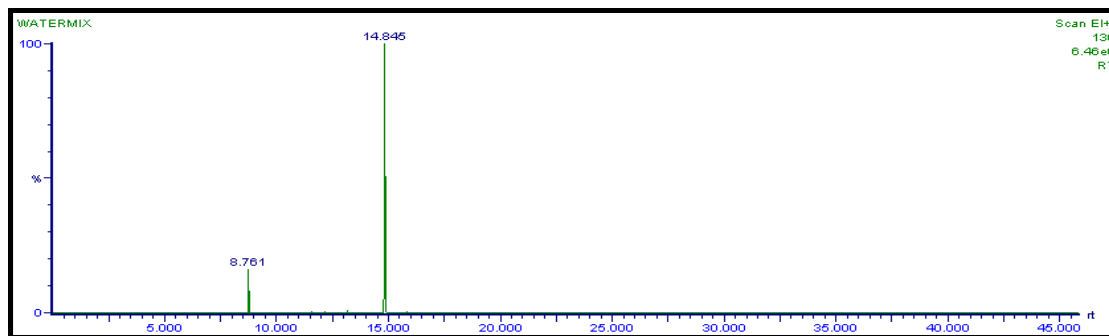
Ανάλυση 4α (fenamiphos)



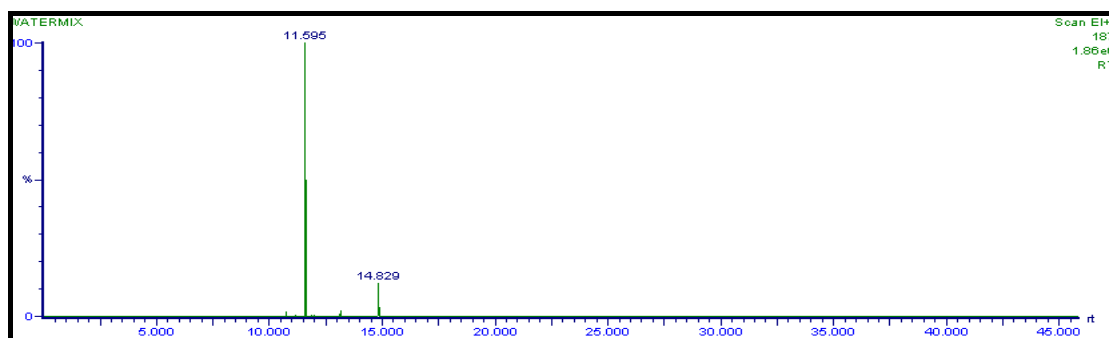
Ανάλυση 4β (triadimefon)



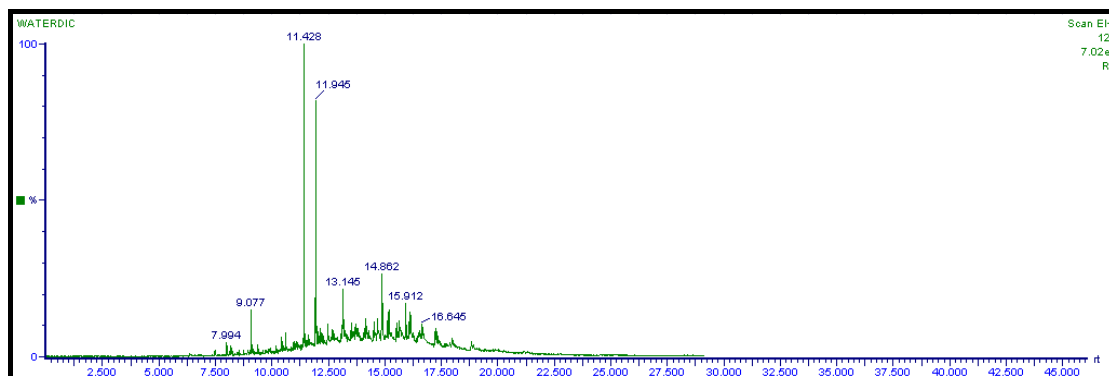
Ανάλυση 4γ (pyriproxyfen)



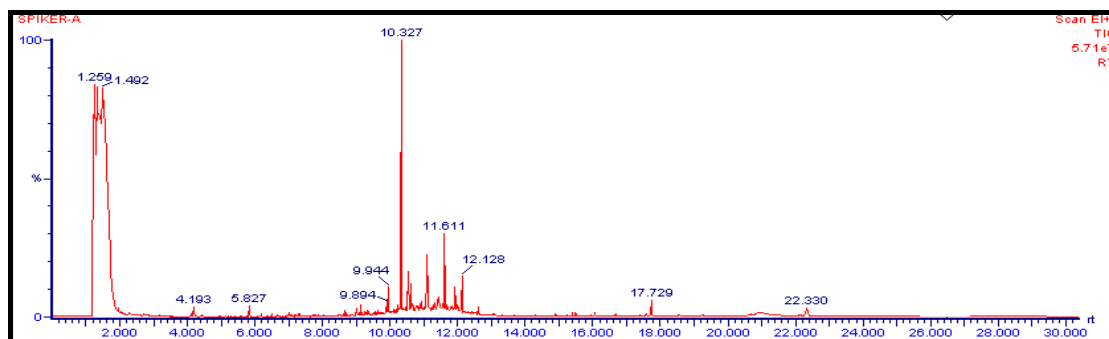
Ανάλυση 4δ (vinclozolin)



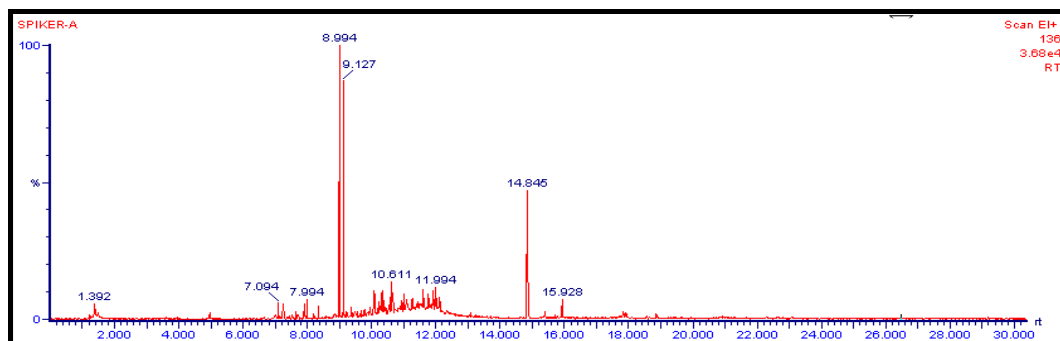
Ανάλυση 5 (dichlofluanid)



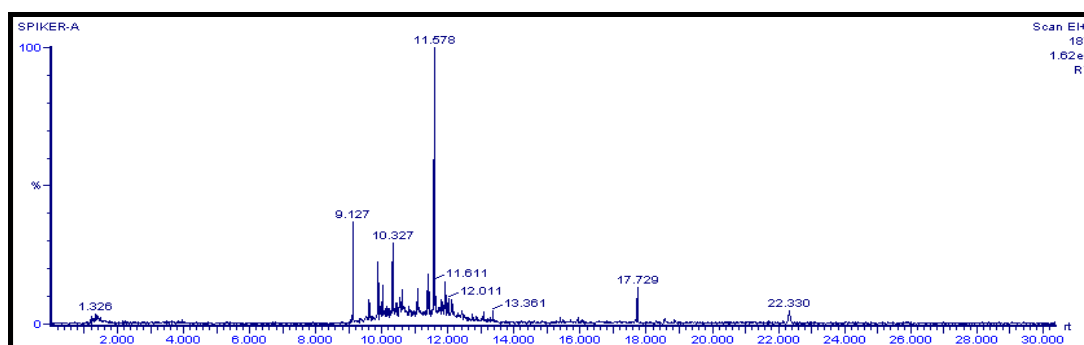
Ανάλυση 6



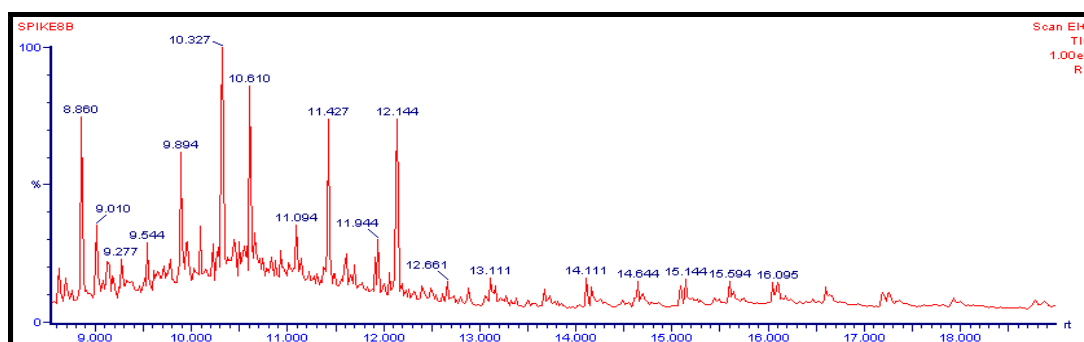
Ανάλυση 6α (pyriproxyfen)



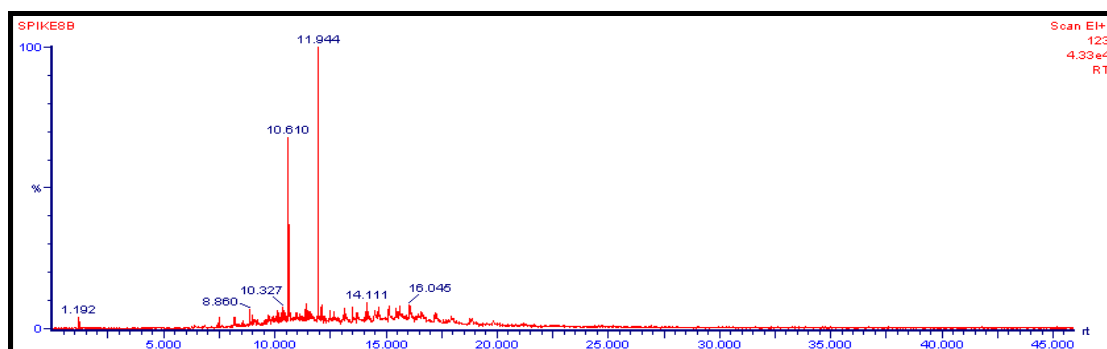
Ανάλυση 6β (vinclozolin)



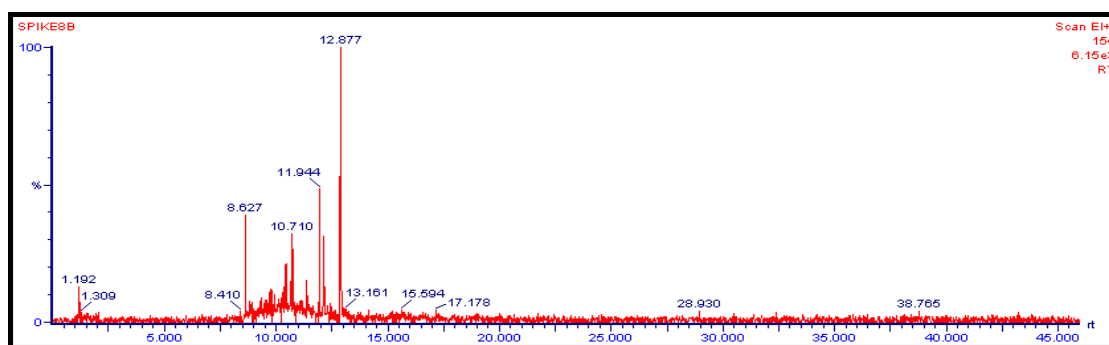
Ανάλυση 7



Ανάλυση 7α (dichlofluanid)



Ανάλυση 7β (fenamiphos)



Ανάλυση 7γ (triadimefon)

