

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



Πτυχιακή εργασία

ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ
ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΟΣ ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟΥ
ΑΖΟΧΥΣΤΡΟΒΙΝ ΣΤΑ ΚΥΠΡΙΑΚΑ ΕΛΔΑΦΗ

Σωτηρία Νικολάου

Λεμεσός 2016

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΥΠΡΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΤΕΧΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Πτυχιακή εργασία

ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΕΜΠΟΡΙΚΟΥ
ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΟΣ ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΟΥ
ΑΖΟΧΥΣΤΡΟΒΙΝ ΣΤΑ ΚΥΠΡΙΑΚΑ ΕΔΑΦΗ

Σωτηρία Νικολάου

Σύμβουλος καθηγητής
Δρ. Κώστας Ανδρέου

Λεμεσός 2016

Πνευματικά δικαιώματα

Copyright © Σωτηρία Νικολάου, 2016

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Η έγκριση της πτυχιακής εργασίας από το Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου δεν υποδηλώνει απαραίτητως και αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα εκ μέρους του Τμήματος.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή συγγράφηκε στα πλαίσια της πτυχιακής μου εργασίας, η οποία υλοποιήθηκε στα Εργαστήρια του Τμήματος Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τεχνολογικού Πανεπιστημίου Κύπρου. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στον υπεύθυνο καθηγητή μου Δρ. Κώστα Ανδρέου για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το συγκεκριμένο θέμα και να διευρύνω τις γνώσεις μου στον τομέα αυτό. Με την καθοδήγηση και την υποστήριξή του καθ' όλη την διάρκεια της χρονιάς, με βοήθησε στην ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για τις χρήσιμες συμβουλές και πληροφορίες που μου παρείχε καθώς και για τον πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στους γονείς μου που με βοήθησαν σε κάθε προσπάθειά μου αλλά και για την στήριξή τους σε κάθε μου βήμα. Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους φίλους μου όπου ο καθένας με την ξεχωριστή ιδιότητά του και με τον δικό του τρόπο με βοήθησε στην ολοκλήρωση της προσπάθειάς μου αυτής και κυρίως τον Ιωσήφ Μποράη και Σοφία Γεωργίου. Η συμπαράσταση και η κατανόηση τους ήταν πολύ σημαντική.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρέμβαση του ανθρώπου και η καταστροφή του οικοσυστήματος γίνεται με ολοένα αυξανόμενους ρυθμούς. Αυτό αποτελεί ένα από τα κύρια προβλήματα και ανησυχίες για το πού θα μας οδηγήσει τελικά; Ο άνθρωπος βασίζεται στο έδαφος για την επιβίωσή του και μέσω αυτού εξασφαλίζει το σημαντικότερο μέρος της τροφής του. Υπάρχει η πεποίθηση ότι η χρήση φυτοφαρμάκων είναι η κατάλληλη μέθοδος για την αύξηση της παραγωγικότητας των καλλιεργειών και την καταπολέμηση των διαφόρων εχθρών των φυτών. Κατά την εφαρμογή όμως του φυτοφαρμάκου, κατά ένα μέρος θα επιτύχει τον στόχο του, ενώ το υπόλοιπο θα κινηθεί πέραν από το φυτό. Η κατάληξη ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως τα συστατικά του εδάφους, τους μικροοργανισμούς, τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, τα ποσοστά υγρασίας, τη ρόφιση και τις ιδιότητες του εδάφους.

Για την εκτέλεση των πειραματικών διαδικασιών συλλέχθηκαν 3 δείγματα εδάφους από διάφορες περιοχές της ελεύθερης Αμμοχώστου. Τα δύο εδάφη από τις περιοχές Βρυσούλλων και Κάππαρη έχουν αμμώδες τύπου έδαφος ενώ το έδαφος από την περιοχή Δερύνειας που συλλέχθηκε είναι αμμοπηλώδες. Παράλληλα, το pH για την κάθε περιοχή έχει τιμές 8,16, 8,29 και 8,16 αντίστοιχα και τα εδάφη χαρακτηρίζονται ως μετρίως αλκαλικά. Τα ποσοστά οργανικής ουσίας κυμαίνονται από 1,25% έως και 2,6%.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη της συμπεριφοράς δύο διαφορετικών εμπορικών σκευασμάτων μυκητοκτόνου Azoxystrobin σ' αυτά τα δείγματα εδάφους. Η περιεκτικότητα των σκευασμάτων σε Azoxystrobin ήταν 20% β/ο και 25% β/ο. Αρχικά, αφού έγινε η εισαγωγή των ρυπαντών στα εδάφη, στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με την βοήθεια οργανικού διαλύτη ακετόνης. Τα δείγματα από το κάθε έδαφος συλλέχθηκαν σε χρονικά διαστήματα των 5 ημερών μέχρι 102 ημέρες. Η ανίχνευση της ουσίας πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο. Τα αποτελέσματα συγκεντρώθηκαν σε πίνακες και αναλύθηκαν με κατάλληλα διαγράμματα, ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την συμπεριφορά τους στο έδαφος. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μυκητοκτόνο με 20% Azoxystrobin έχει μια σταθερή πορεία και τα ποσοστά εξαγωγής του παραμένουν σχεδόν ίδια από την πρώτη μέτρηση μέχρι και την τελευταία. Αυτή η διαφορά στην συμπεριφορά

τους πιθανόν να οφείλεται στο ότι το σκεύασμα αυτό εκτός από την Azoxystrobin περιέχει ακόμα μια δραστική ουσία, το Difenoconazole, το οποίο με την παρουσία του επηρεάζει την προσρόφιση της ουσίας στο έδαφος. Αντιθέτως το μυκητοκτόνο με 25% Azoxystrobin παρατηρήθηκε ότι έχει μια σημαντική μείωση στα ποσοστά εξαγωγής της ουσίας σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση που εφαρμόστηκε. Αυτό αποδεικνύει ότι ένα μέρος της ουσίας παραμένει προσροφημένο στο έδαφος ή διασπάται.

Κάθε φυτοφάρμακο έχει διαφορετική συμπεριφορά στο έδαφος, η οποία ρυθμίζεται βάσει των πολύπλοκων φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Το σημαντικότερο σημείο για την προστασία του περιβάλλοντος είναι ο χρόνος παραμονής του φυτοφαρμάκου μετά την εφαρμογή του στο έδαφος. Τα φυτοφάρμακα συγκρατούνται από το έδαφος σε διαφορετικό χρονικό διάστημα αναλόγως με τις φυσικοχημικές ιδιότητες, το είδος και τη σύνθεσή τους. Η μέθοδος είναι άξια εμπιστοσύνης για την εξαγωγή Azoxystrobin με εκχύλιση από διαλύτη ακετόνης.

ABSTRACT

The intervention and the destruction of the ecosystem from people is becoming an increasing rate. This is one of the main problems and concerns at the moment about where this will lead eventually. Human is based on the ground for survival and thereby ensures the major part of his food. For increasing crop productivity and combating pests many people believed that the use of pesticides was the appropriate method. In the application of the pesticide a part will achieve the target but the remainder will move beyond it. The terminus of a pesticide in the soil is influenced by many factors such as soil components, microorganisms, environmental factors, moisture content, and sorption properties of soils.

For the implementation of the experimental procedures were collected three soil samples from different areas of free area of Famagusta. The two territories from Vrysoulles and Kapparis region, there is a sandy type of soil and the soil from Dherinia area is sandy loam. The pH value of each soil sample was 8.16, 8.29 and 8.16 respectively, which indicated all soils as moderately alkalines. The organic substance percentages where ranging from 1.25% to 2.6%.

This project aimed to study the behavior of two different commercial fungicide formulations Azoxystrobin in these soil samples. The content of the formulations in Azoxystrobin was 20% w / v and 25% w / v. Initially was the introduction of contaminants in soils, then extraction with the organic solvent acetone assistance. Samples of soil were taken at specific time intervals of 5 days up to 102 days for the determination of the remaining contaminant concentration. The detection of the substance was performed with a gas chromatograph. In this study the results of the experimental data were utilized in tables and analyzed with

appropriate charts, in order to indicate the conclusion of the behavior in the soil. The results showed that the fungicide 20% Azoxystrobin has a steady course and extraction rates remain almost identical to the first measurement to the last. These discrepancies may be related to an active substance (Difenoconazole) apart from Azoxystrobin, which results the effect of the adsorption of the substance (Azoxystrobin) in soil. Instead the fungicide Azoxystrobin 25% was observed to have a significant reduction in the exhaust rate of the substance compared to the initial concentration that was added. Base on the previous possibility, a part of the substance remains adsorbed or decomposes in the soil.

Each pesticide has different behavior in the soil which is adjusted based on the complex physical, chemical and biological processes. The most important point for the environmental protection is the residence time of the pesticide after application to the soil. Pesticides are secured by the terrain at different time, depending on the physicochemical properties, nature and their composition. It is important to mention the efficiency of Azoxystrobin's extraction with acetone.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	iv
ABSTRACT	vi
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ	viii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	xi
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ	xii
ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	xiii
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ.....	xiv
ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ.....	xvi
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	xvii
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο	1
1.1 Έδαφος	1
1.1.1 Ταξινόμηση εδαφών	2
1.1.2 Υποβάθμιση του εδάφους.....	2
1.2 Φυτοφάρμακα.....	3
1.2.1 Χρήση και εφαρμογές	3
1.2.2 Έδαφος και φυτοφάρμακα.....	4
1.2.3 Ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων	6
1.2.4 Φυσικές και Χημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων	7
1.3 Νομοθετικό πλαίσιο για τα Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα.....	9
1.4 Μυκητοκτόνο Azoxystrobin.....	10
1.4.1 Τοξικότητα	11
1.4.2 Βασικά φυσικοχημικά γνωρίσματα.....	13
1.4.3 Τρόπος δράσης	14
1.4.4 Συμπεριφορά στο έδαφος και περιβάλλον	15

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος	19
2.1 Επιλογή εδάφους	19
2.2 Προετοιμασία δειγμάτων.....	20
2.3 Μέτρηση pH και αγωγιμότητας	20
2.4 Μέτρηση Εδαφικής Υγρασίας.....	22
2.5 Υπολογισμός Υδατοχωρητικότητας-Υδατοϊκανότητας	23
2.5.1 Πειραματική Διαδικασία:	24
2.6 Προσδιορισμός οργανικής ουσίας.....	25
2.6.1 Πειραματική διαδικασία.....	26
2.7 Μηχανική σύσταση του εδάφους	27
2.7.1 Κοκκομετρική σύσταση του εδάφους	28
2.7.2 Μέθοδος Βουγιούκου	30
2.8 Ανάλυση εδάφους.....	34
2.8.1 Προετοιμασία δειγμάτων.....	34
2.8.2 Εκχύλιση.....	35
2.9 Αεριοχρωματογραφική ποιοτική και ποσοτική ανάλυση (GC)	35
2.9.1 Αρχή της μεθόδου	35
2.9.2 Μέρη και συνθήκες λειτουργίας GC για την ανίχνευση AZX από δείγματα εδάφους	36
2.10 Στατιστική ανάλυση	37
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων	38
3.1 Φυσικά Χαρακτηριστικά Εδάφους.....	38
3.1.1 Μέτρησεις pH και αγωγιμότητας	38
3.1.2 Υδατοχωρητικότητα – Υδατοϊκανότητα	39
3.1.3 Οργανική ουσία	40
3.1.4 Μηχανική Σύσταση	41

3.2	Αποτελέσματα μετρήσεων GC.....	42
3.2.1	Καμπύλη βαθμονόμησης.....	42
3.2.2	Έδαφος περιοχής Βρυσούλλων.....	42
3.2.3	Έδαφος περιοχής Δερύνειας.....	44
3.2.4	Έδαφος περιοχής Κάππαρη.....	45
3.3	Σύγκριση αποτελεσμάτων εξαγωγής μυκητοκτόνου που περιέχει 20% και 25% AZX στα 3 εδάφη.....	47
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	52
	ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	57
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	59

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Φυτικοχημικά χαρακτηριστικά του καθαρού Azoxystrobin	13
Πίνακας 2: Ταξινόμηση τεμαχιδίων βάσει μεγέθους για Ευρωπαϊκό σύστημα.....	28
Πίνακας 3 Ταξινόμηση τεμαχιδίων βάσει μεγέθους για Αμερικάνικο σύστημα	28
Πίνακας 4 Χρόνος πτώσης σωματιδίων σε στήλη ανάλογα με το ρυθμό καθίζησης	31
Πίνακας 5: pH και Ηλεκτρική αγωγιμότητα σε δείγματα εδάφους	38
Πίνακας 6: Μετρήσεις υγρασίας	38
Πίνακας 7: Μετρήσεις Υδατοϊκανότητας.....	39
Πίνακας 8: Μέσος όρος οργανικής ουσίας σε δείγματα εδάφους.....	40
Πίνακας 9: Προσδιορισμός κοκκομετρικής σύστασης στα δείγματα εδάφους.....	41

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1: Ποσοστιαία Οργανική Ουσία στα δείγματα εδάφους	40
Γράφημα 2: Ποσοστιαία κοκκομετρική ανάλυση για τα δείγματα εδάφους	41
Γράφημα 3: Προσδιορισμός καμπύλης βαθμονόμησης.....	42
Γράφημα 4: Γραφική αναπαράσταση του ποσοστού εξαγωγής AZX ως προς την αρχική συγκέντρωση στο έδαφος των Βρυσούλλων (Μέσος όρος \pm Τυπικό σφάλμα).....	44
Γράφημα 5: Γραφική αναπαράσταση του ποσοστού εξαγωγής AZX ως προς την αρχική συγκέντρωση στο έδαφος της Δερύνειας (Μέσος όρος \pm Τυπικό σφάλμα).	45
Γράφημα 6: Γραφική αναπαράσταση του ποσοστού εξαγωγής AZX ως προς την αρχική συγκέντρωση στο έδαφος του Κάππαρη (Μέσος όρος \pm Τυπικό σφάλμα).	47
Γράφημα 7: Γραφική αναπαράσταση του ποσοστού εξαγωγής AZX από το εμπορικό σκεύασμα με 20% AZX ως προς την αρχική συγκέντρωση σε σχέση με το χρόνο και για τα τρία εδάφη (Μέσος όρος \pm Τυπικό σφάλμα).....	50
Γράφημα 8: Γραφική αναπαράσταση του ποσοστού εξαγωγής AZX από το εμπορικό σκεύασμα με 25% AZX ως προς την αρχική συγκέντρωση σε σχέση με το χρόνο και για τα τρία εδάφη (Μέσος όρος \pm Τυπικό σφάλμα).....	51

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Συσκευή μέτρησης pH και αγωγιμότητας	21
Εικόνα 2: Διαδικασία διήθησης με διαβροχή του εδάφους.....	25
Εικόνα 3: Κάψες πριν τοποθετηθούν στο φούρνο	27
Εικόνα 4: Τρίγωνο μηχανικής σύστασης για την κατάταξη των εδαφών σε κατηγορίες	34
Εικόνα 5: Μέρη που αποτελείται ένα σύστημα GC.....	37

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

AZX	Azoxystrobin
EE	Ευρωπαϊκή Ένωση
DT ₂₅	Χρονική περίοδος για να υποβαθμιστεί 25% της μητρική ένωσης στο έδαφος
DT ₅₀ :	Χρονική περίοδος για να υποβαθμιστεί 50% της μητρική ένωσης στο έδαφος
EC ₅₀ :	Συγκέντρωση πρόκλησης αποτελέσματος σε 50% του οργανισμού-πειραματόζωου
CAS:	Chemical abstracts service
IUPAC:	Ονοματολογία οργανικών ενώσεων
Kd:	Σταθερά ισορροπίας που μετρά την τάση διαχωρισμού μεγαλύτερου μορίου προς μικρότερα συστατικά (σταθερά διαστάσεως)
ISO:	International Organization for Standardization
LD ₅₀ :	Θανατηφόρος δόση 50%
NOAEL:	επίπεδο με μη παρατηρούμενες αρνητικές συνέπειες
ATP:	Τριφωσφορική αδενοσίνη
MB:	Μοριακό βάρος
Kow:	Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού

Kf:	Συντελεστής διήθησης
Koc:	Συντελεστής διαχωρισμού οργανικού άνθρακα εδάφους-νερού
WHO	Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας
LC ₅₀ :	Θανατηφόρος συγκέντρωση 50%
H ₂ O ₂	Υπεροξειδίου του υδρογόνου
Ec:	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα
CALGON:	Διάλυμα εξαμεταφωσφορικού νατρίου 0,1 N
CO ₂ :	Διοξείδιο του άνθρακα

ΑΠΟΔΟΣΗ ΟΡΩΝ

Time points	Χρονικά σημεία
Auto sampler	Αυτόματος δειγματολήπτης
Column length:	Μήκος στήλης
Inner Diameter:	Εσωτερική διάμετρος
Film thickness:	Πάχος φιλμ
R234886:	Azoxystrobin οξύ
Hold time	Χρόνος συγκράτησης

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το έδαφος είναι ένα από τα σημαντικότερα συστατικά της βιόσφαιρας αφού καταλαμβάνει μεγάλο μέρος της επιφάνειας της γης και αποτελεί μέσο στήριξης, διατροφής και διατήρησης της ζωής των φυτών. Είναι γεγονός ότι με τις διάφορες αγροτικές και βιομηχανικές εφαρμογές το περιβάλλον έχει επηρεαστεί αρνητικά. Η χρήση φυτοφαρμάκων στην γεωργία έχει αναπτυχθεί ραγδαία τα τελευταία χρόνια. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί ως θετική ή και αρνητική εξέλιξη (V, 1992; Forero-mendieta, Castro-vargas, Parada-alfonso, & Guerrero-dallos, 2012).

Στο πρώτο μέρος της παρούσας εργασίας, γίνεται συνοπτική αναφορά για τις επιδράσεις των φυτοφαρμάκων στο έδαφος αλλά και για τα χαρακτηριστικά του μυκητοκτόνου το οποίο χρησιμοποιήθηκε. Για την προστασία της γεωργικής παραγωγής και για την απομάκρυνση των διαφόρων παρασίτων ή των βλαβερών οργανισμών που εμποδίζουν την ανάπτυξη των φυτών, χρησιμοποιούνται διαφόρων τύπων φυτοφάρμακα με διάφορους τρόπους. Αυτά, καταλήγουν στο έδαφος με την άμεση εφαρμογή του φυτοφαρμάκου στην επιφάνεια του εδάφους, μέσω αεροψεκασμών ή μέσω τοποθέτησης φυτικών απορριμμάτων. Είναι σημαντικό τα φυτοφάρμακα που τοποθετούνται να έχουν όσο το δυνατό λιγότερη επίδραση στο περιβάλλον αφού μετά την εφαρμογή τους στα φυτά ή στο έδαφος αυτά υφίστανται μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διαδικασιών. Το έδαφος της κάθε περιοχής έχει τα δικά του χαρακτηριστικά δηλαδή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη, ποσότητα αργίλου, υφή, υγρασία και pH οπότε το φυτοφάρμακο θα έχει διαφορετική επίδραση. Επίσης ο χρόνος παραμονής τους στο έδαφος διαφέρει αναλόγως με τις χημικές ιδιότητες, τις συγκεντρώσεις που τοποθετούνται, τη συχνότητα, τον ρυθμό και τον τρόπο εφαρμογής τους. Η ρόφιση στο έδαφος αποτελεί για τα φυτοφάρμακα μια θεμελιώδη διαδικασία καθορισμού της τύχης τους στο περιβάλλον επιδρώντας στην διαθεσιμότητά τους στο εδαφικό διάλυμα (Forero-mendieta et al., 2012; Pose-juan et al., 2015).

Επιπρόσθετα, για τον έλεγχο μυκητιακών ασθενειών υπάρχουν και σχηματισμοί μιγμάτων των μυκητοκτόνων που χρησιμοποιούνται όπως της AZX και του Difenoconazole. Το Azoxystrobin αποτελεί ένα συστηματικό μυκητοκτόνο ευρέου φάσματος το οποίο ελέγχει τους παθογόνους μύκητες των καλλιεργειών. Παρά το γεγονός ότι, αυτό το μυκητοκτόνο είναι ασφαλές ενάντια σε πολλούς οργανισμούς μη-στόχους, έχει τη δυνατότητα απορροής

και μετατόπισης από τις περιοχές εφαρμογής ως αποτέλεσμα καταλήγει στα υπόγεια ύδατα και προκαλεί τοξικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς.

Στο δεύτερο μέρος, γίνεται αναφορά στις εργαστηριακές μεθόδους και τεχνολογίες που εφαρμόστηκαν για τον φυσικό-χημικό χαρακτηρισμό των εδαφών. Όπως επίσης, και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης που εξάγεται από τα υπό μελέτη εδάφη. Στη συνέχεια, στο τρίτο κεφάλαιο αναγράφονται τα αποτελέσματα και η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από το προηγούμενο κεφάλαιο.

Η εμμονή του μυκητοκτόνου καθορίζει τη δυνατότητα προσρόφησης και συγκράτησής του στο έδαφος όταν γίνεται εκχύλιση με διαλύτη ακετόνης. Μελέτες έδειξαν ότι η συγκέντρωση του AZX που προστίθεται, παίζει σημαντικό ρόλο για την τοξικότητα που θα προκαλέσει και η ρόφηση των περισσότερων οργανικών χημικών ουσιών πραγματοποιείται αρχικά με γρήγορους ρυθμούς όπου το μεγαλύτερο μέρος της ροφάται και στη συνέχεια με μικρότερους ρυθμούς (Lo et al. 2008). Η διασπορά της ουσίας στο περιβάλλον εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητές της καθώς, με βάση τα αποτελέσματα παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση του μυκητοκτόνου με 20% AZX στα εδάφη παραμένει σχεδόν αμετάβλητη, με μια ελάχιστη χρονική μείωσή της, ενώ για το μυκητοκτόνο με 25% AZX παρατηρείται σταδιακή μείωση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

1.1 Έδαφος

Το έδαφος διαδραματίζει θεμελιώδες ρόλο για το οικοσύστημα και ο άνθρωπος βασίζεται σ' αυτό για την επιβίωσή του, είναι το στρώμα από χαλαρά ανόργανα ή οργανικά υλικά το οποίο καλύπτει την επιφάνεια της ξηράς. Μέσω του εδάφους, το οποίο διαχωρίζει την ατμόσφαιρα με την λιθόσφαιρα, μπορεί να διέρχεται νερό ή άλλες ουσίες που καταλήγουν στους υπόγειους υδροφορείς. Το έδαφος έτσι είναι δυνατό να λειτουργεί ως φίλτρο για την ποιότητα των υπόγειων υδάτων (Παναγιωτόπουλος Κ., 2011). Θεωρείται ως μη ανανεώσιμη πηγή αφού για να δημιουργηθεί χρειάζεται πάρα πολύς καιρός και είναι απαραίτητος πόρος για την ανθρωπότητα (Baruck et al. 2016). Πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες βασίζονται στο έδαφος, γι' αυτό και αποτελεί ένα αναγκαίο υλικό. Το έδαφος χρησιμοποιείται με πολλούς και διάφορους τρόπους, ο καθένας με την δική του αντίληψη μπορεί να εξηγήσει με διαφορετικό τρόπο τι σημαίνει έδαφος. Παρέχει τροφή, βιομάζα, πρώτες ύλες, στήριξη στα φυτά, νερό και θρεπτικά. Το έδαφος αποτελεί βασικό συστατικό για το τοπίο και αποθηκεύει ποσότητες άνθρακα ανάμεσα στα άλλα φιλτράρει και μετασχηματίζει ουσίες όπως το νερό, θρεπτικές ουσίες και άνθρακα (Ajmone-marsan et al. 2016; Baruck et al. 2016).

Αντίστοιχα το έδαφος λειτουργεί ως ένα αποδοτικό φίλτρο που αποτρέπει την ελεύθερη μετακίνηση και μεταφορά των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, αυτό πραγματοποιείται με δύο βασικούς μηχανισμούς. Πρώτιστα μέσω των οργανισμών του εδάφους, των βακτηρίων, των μυκήτων και των γαιοσκωλήκων γίνεται βιο-διάσπασή τους σε μη επικίνδυνα προϊόντα ή τα χρησιμοποιούν ως τροφή. Οι ιδιότητες του εδάφους και οι χημικές ιδιότητές του φυτοφαρμάκου θα επηρεάσουν την διάσπασή του. Ο δεύτερος μηχανισμός είναι η προσρόφηση και η αδρανοποίησή τους από τα κolloειδή του εδάφους, όπου δημιουργούνται ισχυροί χημικοί δεσμοί ανάμεσα στο φυτοφάρμακο και την οργανική ουσία του εδάφους. Όταν η ισχύς του δεσμού είναι μεγάλη, τότε υπάρχει συγγένεια του φυτοφαρμάκου με τα κolloειδή του εδάφους άρα λιγότερη κινητικότητα και πιθανότατα να μην καταλήξει σε υπόγειους υδροφορείς (Παναγιωτόπουλος Κ., 2011). Ένα από τα μεγαλύτερα και σημαντικότερα προβλήματα που υπάρχει σε όλο τον κόσμο είναι η μη βιώσιμη διαχείριση του πόρου αυτού. Η υποβάθμιση του εδάφους λαμβάνει χώρα πολύ πιο γρήγορα από ό,τι το έδαφος μπορεί να αναπτυχθεί (Baruck et al. 2016).

1.1.1 Ταξινόμηση εδαφών

Κατά τον 18^ο αιώνα αναπτύχθηκαν πολλά στοιχεία του φυσικού κόσμου που ονομάζονται και ταξινομούνται με τη χρήση συστηματικής κατάταξης. Αρχικά επικεντρώθηκαν σε γεωλογικές έννοιες, σε μητρικά υλικά, στο κλίμα, την τοπογραφία, τους οργανισμούς και τη βλάστηση (Hartemink 2015). Οι περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες επεξεργάζονταν τα δικά τους συστήματα ταξινόμησης με βάση τις αρχές του Dokuchaev, από τον οποίο έγινε η πρώτη συστηματοποιημένη κατάταξη των εδαφών. Τα συστήματα βασίζονται σε εδαφογενετικούς παράγοντες και συμπεριλαμβάνουν χρήσιμα, γενικά στοιχεία για τον σχηματισμό των εδαφών και για τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του προφίλ του εδάφους. Σε περιπτώσεις όμως που το έδαφος έχει υποστεί κάποια διαταραχή θα πρέπει οι μελετητές μέσω διαφόρων υποθέσεων να καταλήξουν σε συμπεράσματα πριν διαταραχθεί η κατάσταση γιατί αυτό θα οδηγήσει σε μη αντικειμενικά αποτελέσματα. Στην προσπάθεια να υπάρξει μια ενιαία βάση επικοινωνίας μεταξύ όλων των εδαφολόγων-ταξινομών για όλες τις χώρες δημιουργήθηκε το 1998, το σύστημα ταξινομήσεως των εδαφών και ονομάστηκε World Reference Base (Παναγιωτόπουλος Κ., 2011). Το σύστημα αυτό σε σχέση με τα προηγούμενα κατατάσσει τα εδάφη με βάση τα παρατηρούμενα και ποσοτικά μετρήσιμα χαρακτηριστικά γνωρίσματα, όπως τους ορίζοντες και τις ιδιότητες.

Η ταξινόμηση των εδαφών έχει μεγάλη σημασία, το σύστημα αναπτύχθηκε ώστε να δοθούν πληροφορίες για το έδαφος, τις φυσικές τους ιδιότητες και τη χρήση τους για ορισμένους σκοπούς. Χωρίς την ύπαρξη του συστήματος θα ήταν δύσκολο να πραγματοποιηθεί και να κατανοηθεί η μελέτη του εδάφους. Τα διάφορα προφίλ και η σύσταση του εδάφους είναι ένα μέτρο σύγκρισης για την ταξινόμηση των εδαφών. Επομένως, μας επιτρέπει να μελετήσουμε τις σχέσεις μεταξύ των εδαφών και του περιβάλλοντος χώρου (Hartemink 2015; Michéli et al. 2016).

1.1.2 Υποβάθμιση του εδάφους

Η κακή διαχείριση του φυσικού τοπίου (έδαφος, ύδατα, βλάστηση) οδήγησε στην υποβάθμιση του εδάφους δημιουργώντας πολλαπλές ανησυχίες σε παγκόσμια κλίμακα. Η υποβάθμιση του εδάφους, υποδηλώνει τη μειωμένη ικανότητα του εδάφους να παρέχει στο οικοσύστημα τα αγαθά και τις υπηρεσίες του όπως την εξασφάλιση των φυτών με θρεπτικά στοιχεία, νερό, οξυγόνο, την στήριξη και ανάπτυξη των ριζών (Krasilnikov et al. 2016). Είναι μια διαδικασία που τροφοδοτείται κυρίως από ανθρώπινες δραστηριότητες όπως η εισαγωγή της μεγάλης κλίμακας άρδευσης, η αποψίλωση των δασών και η βελτίωση της βιομηχανικής

ανάπτυξης. Η συνεχής αύξηση του πληθυσμού άρα και αύξηση της κατανάλωσης, η φτώχεια, οι κακές γεωργικές πρακτικές, η έλλειψη των κατάλληλων πολιτικών μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την παραγωγικότητα του εδάφους και την αποδοτικότητα της γεωργίας. Επομένως, για να καλυφθούν οι ανάγκες ενός διπλάσιου σε μέγεθος πληθυσμού και για τη μείωση του κινδύνου της ανθρώπινης ευημερίας, θα πρέπει να αυξηθεί η καλλιεργήσιμη γη.

Οι πιο σοβαρές διεργασίες υποβάθμισης είναι η διάβρωση, η μειωμένη περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία, η μειωμένη εδαφική βιοποικιλότητα, η συμπίεση του εδάφους, η ρύπανση, η αλάτωση/αλκαλίωση, η όξυνση και η κατακράτηση νερού. Όλες οι πιο πάνω διεργασίες υποβάθμισης δεν είναι ανεξάρτητες, αλλά αλληλεπιδρούν συχνά μεταξύ τους, με αποτέλεσμα πολλές φορές η μια διεργασία να οδηγεί στην άλλη. Η αλλαγή της ποιότητας του εδάφους έχει οδηγήσει σε αυξημένη χρήση ανόργανων λιπασμάτων. Ωστόσο, δεν αποτελεί βιώσιμη λύση η εφαρμογή των ανόργανων λιπασμάτων για τη βελτίωση της γονιμότητας του εδάφους. Αντιθέτως, μπορεί να προκαλέσει περιβαλλοντικά προβλήματα και υποβάθμιση του εδάφους λόγω ταχύτερης ανοργανοποίησης του οργανικού υλικού. Για την επίλυση των προβλημάτων απαιτείται σωστός σχεδιασμός και εφαρμογή των κατάλληλων στρατηγικών διαχείρισης της γης (Vågen et al. 2016; Agegnehu et al. 2016).

1.2 Φυτοφάρμακα

1.2.1 Χρήση και εφαρμογές

Τα φυτοφάρμακα είναι ενώσεις που χρησιμοποιούνται για να καταπολεμήσουν τους ζωικούς ή φυτικούς οργανισμούς που βλάπτουν τις καλλιέργειες. Η χρήση τους ξεκίνησε από τον 19^ο αιώνα λόγω της αύξησης του πληθυσμού των παρασίτων και της μείωσης της γονιμότητας του εδάφους (Tano 1996). Λαμβάνοντας υπόψη ότι σπάνια θα υπάρχουν οι ιδανικές συνθήκες στα εδάφη για να αναπτυχθούν τα φυτά, η χρήση των φυτοφαρμάκων βοήθησε στην αύξηση της γεωργικής παραγωγής. Αντιθέτως όμως, η χρήση τους στη γεωργία πιθανό να επηρεάσει και να αλλοιώσει το φυσικό περιβάλλον. Οι δόσεις που πρέπει να χρησιμοποιείται κάθε φυτοφάρμακο, είναι αυτές που αναγράφονται ή σε περίπτωση που δεν αναγράφονται να γίνονται με επιστημονική βοήθεια, ώστε να μην υπάρξει οποιαδήποτε επίδραση σε μικροοργανισμούς του εδάφους. Τα διάφορα φυτοφάρμακα είναι δυνατό να εφαρμοστούν με διάφορους τρόπους στο έδαφος, ορισμένα με κατευθείαν εφαρμογή μέρος των οποίων καταλήγει στο έδαφος ως σπόροι και άλλα μέσω του ψεκασμού.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

Αν και μερικά φυτοφάρμακα περιγράφονται να έχουν επιλεκτικό τρόπο δράσης, κατά την εφαρμογή τους, το 0,1% καταλήγει στον οργανισμό-στόχο ενώ το υπόλοιπο φθάνει στο περιβάλλον της γύρω περιοχής, προκαλώντας διαταραχή του οικοσυστήματος, μόλυνση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων και ανεπιθύμητες παρενέργειες. Αυτό οφείλεται στην ανεπαρκή διαχείριση τους. Η μεταφορά τους σε άλλα σημεία του περιβάλλοντος εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του υδάτινου συστήματος (επιφάνεια, βάθος, ροή), από την εγγύτητα τους με τα επιφανειακά ύδατα και από τις κλιματικές συνθήκες που επικρατούν (θερμοκρασία, υγρασία, άνεμο και βροχόπτωση). Επίσης εξαρτάται από την υφή του εδάφους, την ικανότητά του να συγκρατήσει το νερό, και στο ποσό της οργανικής ύλης που περιέχεται σε αυτό (Csanccara et al. 2016). Τα φυτοφάρμακα με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και μέτρια έως υψηλή υδροφοβικότητα μπορούν να απορροφηθούν περισσότερο από τα μόρια του εδάφους.

Σε πολλές περιπτώσεις γίνεται ταυτόχρονη εφαρμογή περισσότερων από ένα φυτοφάρμακα στο ίδιο έδαφος με αποτέλεσμα να γίνεται μίξη αυτών. Μέσω της αλληλεπίδρασης προκαλούνται διάφορες αντιδράσεις στον οργανισμό που έχει εκτεθεί σ' αυτά όπως αθροιστική, συνεργιστική ή ανταγωνιστική δράση (Narra 2016). Το ποσοστό υπολείμματος φυτοφαρμάκων που θα παραμείνει στο έδαφος μετά από την εφαρμογή του σ' αυτό, εξαρτάται από τις χημικές ιδιότητες και τις συγκεντρώσεις της προστιθέμενης ένωσης, τον ρυθμό εφαρμογής, τον τρόπο εφαρμογής αλλά και τις ιδιότητες του εδάφους. Η αποδόμηση, η προσρόφιση και η κινητικότητα είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την επιμονή των φυτοφαρμάκων στο έδαφος.

1.2.2 Έδαφος και φυτοφάρμακα

Τα τελευταία χρόνια παρατηρούνται αρκετοί προβληματισμοί σχετικά με τα περιβαλλοντικά ζητήματα που προκύπτουν από τη γεωργική διαχείριση. Τα προβλήματα σχετίζονται κυρίως με τη χρήση φυτοφαρμάκων στα εδάφη για την καταπολέμηση ζιζανίων ή άλλων παρασίτων. Αναπόσπαστο κομμάτι της σύγχρονης γεωργίας αποτελεί η χρήση φυτοφαρμάκων για την προστασία των καλλιεργειών. Το έδαφος αποτελεί τον κύριο παραλήπτη των φυτοφαρμάκων. Ως φυτοφάρμακο ορίζεται μια ουσία ή ένα μείγμα ουσιών που προορίζεται για την πρόληψη, την καταστροφή, την απώθηση ή την μείωση παρασίτων και τον έλεγχο τυχόν επιβλαβών οργανισμών. Μια άλλη εκδοχή για το τι σημαίνει ο όρος φυτοφάρμακα από τον FAO (Food and Agriculture Organization) είναι ότι αποτελούν χημικές ουσίες που σκοπό έχουν την αντιμετώπιση των επιθέσεων διαφόρων παρασίτων και φορέων στις γεωργικές

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

καλλιέργειες. Με βάση αυτό συνεπάγεται ότι τα φυτοφάρμακα είναι τοξικές χημικές ουσίες και κυρίως οργανικές ενώσεις οι οποίες απελευθερώνονται σκόπιμα στο περιβάλλον για να καταπολεμήσουν τους εχθρούς των καλλιεργειών (Tano 1996). Επιπλέον, χρησιμοποιούνται ως ρυθμιστές των φυτών, ξηραντικά και σταθεροποιητές αζώτου. Παράλληλα, τα φυτοφάρμακα χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: τα ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα ή παρασιτοκτόνα.

Η κατάληξη ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως τα συστατικά του εδάφους, τους μικροοργανισμούς, τους περιβαλλοντικούς παράγοντες, τα ποσοστά υγρασίας, τη ρόφηση και τις ιδιότητες των εδαφών. Η ρόφηση στο έδαφος αποτελεί για τα φυτοφάρμακα μια θεμελιώδη διαδικασία καθορισμού της τύχης τους στο περιβάλλον επιδρώντας μ' αυτό τον τρόπο στην διαθεσιμότητά τους στο εδαφικό διάλυμα. Η διαθεσιμότητά τους αποτελεί παράγοντα καθορισμού της υποβάθμισης, της βιολογικής δράσης και της απώλειας έκπλυσης (Singh & Singh 2016).

Η αλόγιστη χρήση φυτοφαρμάκων, αν και στόχο έχει να προσφέρει τα πολλαπλά τους οφέλη στη γεωργία, παράλληλα μπορεί να οδηγήσει σε μόλυνση του εδάφους, του νερού και των τροφίμων. Ουσιαστικά τα φυτοφάρμακα εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα μέσω των γεωργικών προϊόντων. Η παρουσία υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στο έδαφος, μπορεί να οδηγήσει σε απορρόφησή τους από τα φυτά ή σε υποβάθμισή τους σε άλλες χημικές μορφές. Επίσης μεταφέρονται και ρυπαίνουν τα υπόγεια ύδατα μέσω των νερών που απορρέουν από το επιφανειακό στρώμα του εδάφους. Όλα τα πιο πάνω αποτελούν κίνδυνο για το περιβάλλον και για κάθε οργανισμό. Το έδαφος αποτελεί έτσι τον κυριότερο αποδέκτη της ανθρωπογενούς ρύπανσης (Antunes et al. 2010; Hamadache et al. 2016)

Η ανησυχία των τελευταίων χρόνων που προκύπτει από τη διαρροή φυτοφαρμάκων και επομένως τον κίνδυνο μόλυνσης των υπόγειων υδάτων, έχει οδηγήσει σε συνεχείς συζητήσεις. Λόγω της αύξησης της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ύλη, καταλήγουμε στην βελτίωση της συγκράτησης και υποβάθμισης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Ένας άλλος τρόπος να επιτευχθεί αυτό είναι η τροποποίηση του εδάφους με οργανικά υπολείμματα (Marín-benito et al. 2015).

Τα φυτοφάρμακα έχουν τόσο θετικές, όσο και αρνητικές επιδράσεις. Οδηγούν στην προστασία των φυτών, στην αυξημένη παραγωγή και ποιότητα γεωργικών προϊόντων, στη

μείωση των εντόμων και στον έλεγχο διαφόρων ασθενειών που μπορούν να μεταδοθούν από έντομα. Η τοξικότητα, η σταθερότητα και η επιμονή τους όμως, μπορεί να επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις στην παραγωγικότητα του εδάφους λόγω της συσσώρευσης αυτών των ενώσεων στο έδαφος. Έτσι, τα φυτοφάρμακα κατέχουν μια ξεχωριστή θέση μεταξύ των περιβαλλοντικών ρύπων λόγω της έντονης βιολογικής δραστηριότητας και της τοξικότητάς τους.

Κάθε φυτοφάρμακο έχει διαφορετική συμπεριφορά στο έδαφος και αυτή ρυθμίζεται βάσει των πολύπλοκων φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών. Ανάμεσα τους συμπεριλαμβάνονται οι μηχανισμοί ρόφησης-εκρόφησης, η πτητικότητα, η χημική και βιολογική αποδόμηση και η πρόσληψη από τα φυτά. Με την εφαρμογή του φυτοφαρμάκου ακολουθούνται τρεις πιθανές διαδικασίες. Είτε θα απορροφηθεί από το φυτό για τον έλεγχο παρασίτων-στόχων ή θα παραμείνει στο υπόστρωμα μέχρι να υποβαθμιστεί από βιοτικές ή αβιοτικές διαδικασίες ή να μεταφερθεί σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους ή των υπόγειων υδάτων. Αναλόγως με τις φυσικοχημικές ιδιότητες, το είδος και τη σύνθεση του εδάφους τα φυτοφάρμακα συγκρατούνται από αυτό για διαφορετικό χρονικό διάστημα (Hern et al. 2007).

1.2.3 Ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων

Τα φυτοφάρμακα μπορούν να ταξινομηθούν ανάλογα με τον στόχο τους για παράδειγμα τα μυκητοκτόνα στοχεύουν τους μύκητες, τη χημική σύνθεση και τον τρόπο δράσης τους. Με βάση τη χημική σύνθεση κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη χημική φύση των δραστικών συστατικών. Η ταξινόμηση αυτή, είναι η πιο χρήσιμη κατάταξη για εκείνους που ασχολούνται περεταίρω με την έρευνα στον τομέα των φυτοφαρμάκων και του περιβάλλοντος αφού υποδηλώνει την αποτελεσματικότητα, τις φυσικές και τις χημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων. Η γνώση αυτών των πληροφοριών είναι απαραίτητη για τον τρόπο εφαρμογής, για τις προφυλάξεις που πρέπει να ληφθούν υπόψη κατά την διάρκεια της εφαρμογής και για τα ποσοστά εφαρμογής. Με βάση τον τρόπο δράσης τους, δηλαδή το πώς δρουν για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος χωρίζονται σε συστηματικά και μη συστηματικά φυτοφάρμακα. Ως μη συστηματικά ονομάζονται αυτά τα οποία δεν έχουν σημαντική διείσδυση στους ιστούς των φυτών και δεν μεταφέρονται εντός του συστήματος τους. Συνεπώς, αυτά θα επιφέρουν το επιθυμητό αποτέλεσμα μόνο όταν έρθουν σε επαφή με τα στοχευόμενα παράσιτα. Αντιθέτως ως συστηματικά ονομάζονται τα φυτοφάρμακα που

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

διεισδύουν αποτελεσματικά στους ιστούς των φυτών και κινούνται εντός του συστήματός τους για την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος (Tano 1996).

Συμπληρωματικά, τα φυτοφάρμακα έχουν κάποια επιπλέον συστήματα ταξινόμησης όπως το φάσμα δραστηριοτήτων των φυτοφαρμάκων, τον τρόπο σύνθεσης του σκευάσματος και την τοξικότητα. Σύμφωνα με το φάσμα δραστηριοτήτων, κατατάσσονται σε δύο ομάδες, τα ευρέου φάσματος και τα επιλεκτικά φυτοφάρμακα. Τα ευρέου φάσματος έχουν σχεδιαστεί προς επίδραση όχι μόνο των στοχευόμενων οργανισμών αλλά και των μη στοχευόμενων και τα οποία συχνά είναι θανατηφόρα για τα ερπετά, τα ψάρια, τα ζώα και τα πτηνά. Σε αντίθεση, τα επιλεκτικά φυτοφάρμακα επηρεάζουν μόνο συγκεκριμένη ομάδα παρασίτων χωρίς καμιά επίδραση στους υπόλοιπους οργανισμούς. Τα σκευάσματα βρίσκονται σε διάφορες μορφές όπως συμπύκνωμα, σκόνες, κόκκοι και δολώματα. Ανάλογα με την επικινδυνότητα για την ανθρώπινη υγεία, ο WHO (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας- World Health Organization) διαμόρφωσε ένα σύστημα ταξινόμησης των φυτοφαρμάκων σε 5 κατηγορίες: Class Ia: υπερβολικά επικίνδυνα, Class Ib: πολύ επικίνδυνα, Class II: αρκετά (μέτρια) επικίνδυνα, Class III: ελαφρώς επικίνδυνα και Class IV: προϊόντα που είναι απίθανο να παρουσιάσουν κίνδυνο όταν χρησιμοποιούνται κανονικά (Tano 1996).

1.2.4 Φυσικές και Χημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων

Ένα φυτοφάρμακο το οποίο καταλήγει στο σύνθετο σύστημα του εδάφους, αλληλεπιδρά με τις φυσικές, χημικές και βιολογικές δυνάμεις του, οι οποίες διαμορφώνουν την τύχη του φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον (Singh & Singh 2016). Η βιολογική δράση ενός φυτοφαρμάκου στους οργανισμούς στόχους εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητές του. Οι φυσικές ιδιότητες καθορίζουν τον τρόπο δράσης των φυτοφαρμάκων, τη δόση και τον τρόπο εφαρμογής τους. Το μοριακό βάρος (MB) μιας ουσίας είναι το άθροισμα των ατομικών βαρών που αποτελούν το μόριο και μέσω αυτού μπορεί να διαχωρίζεται το ένα φυτοφάρμακο από το άλλο. Παρ' όλα αυτά, για σύνθετα μόρια με μοριακό βάρος μεγαλύτερο από 500g/mol είναι δύσκολο να προβλεφθεί η κατάσταση (αέριο, υγρό και στερεό) και η μορφή τους. Μια άλλη φυσική ιδιότητα είναι η πίεση ατμού μιας ουσίας δηλαδή το πόσο εύκολα μπορεί να εξατμιστεί και να μετατραπεί σε ατμό. Η υψηλή πίεση ατμού μπορεί να προκαλέσει διαφυγή και μετατόπιση του φυτοφαρμάκου, άρα κατά συνέπεια και περιβαλλοντική ρύπανση. Ένα φυτοφάρμακο με χαμηλή πίεση ατμών δεν κινείται στον αέρα αλλά υπάρχει πιθανότητα να συσσωρεύεται στο νερό αν είναι υδατοδιαλυτό. Παράλληλα, η διαλυτότητα δηλαδή το πόσο εύκολα μπορεί μια ουσία να

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

διαλυθεί σε ένα δεδομένο διαλύτη αποτελεί μια φυσική ιδιότητα. Οι μετρήσεις της διαλυτότητας επηρεάζονται από τη θερμοκρασία, το pH, την πολικότητα της ουσίας και το μέγεθος του μορίου. Ένα φυτοφάρμακο το οποίο είναι διαλυτό σε μεγάλο βαθμό στο νερό δεν θα τείνει να συσσωρεύεται στο έδαφος λόγω της ισχυρής πολικότητάς του, οπότε θα υποβαθμίζεται μέσω της αντίδρασης της υδρόλυσης, η οποία ευνοείται στο νερό. Ο συντελεστής K_{ow} (κατανομής οκτανόλης νερού) εκφράζει τη μετρήσιμη αναλογία της διαλυμένης μάζας της ουσίας μεταξύ οκτανόλης και νερού. Αποτελεί ένα καλό δείκτη της βιοσυσσωρεύσης των φυτοφαρμάκων στους οργανισμούς και στην τροφική αλυσίδα. Τα φυτοφάρμακα με θετική τιμή του $\log K_{ow}$ τείνουν να βιοσυσσωρεύονται στους οργανισμούς ενώ οι τιμές K_{ow} επηρεάζονται από την πολικότητα του φυτοφαρμάκου. Σύμφωνα με αυτό, τα πολικά φυτοφάρμακα τείνουν να είναι πιο διαλυτά στο νερό και να έχουν χαμηλές τιμές K_{ow} . Εκτός απ' αυτό, μια άλλη φυσική ιδιότητα είναι ο συντελεστής προσρόφησης (K_{oc}) και απορρόφησης (K_d). Ο συντελεστής προσρόφησης, είναι η αναλογία της μάζας της ουσίας που είναι προσροφημένη σε μια μονάδα μάζας του εδάφους σε σχέση με την μάζα της ουσίας που παραμένει διαλυμένη στο νερό. Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος και στο ίζημα είναι ένας παράγοντας ο οποίος καθορίζει την κατεύθυνση των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον και την υποβάθμισή τους. Τα μη πολικά φυτοφάρμακα δεν είναι διαλυτά στο νερό και γι' αυτό ωθούνται προς το έδαφος που περιέχει μη πολική οργανική ύλη. Ο συντελεστής απορρόφησης εκφράζει την ποσότητα των φυτοφαρμάκων που είναι προσροφημένη στο έδαφος ανά ποσότητα νερού, χωρίς όμως να λαμβάνεται υπόψη η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία. Έτσι, για τον καθορισμό της δυνατότητας προσρόφησης του φυτοφαρμάκου από το έδαφος υπολογίζεται το K_{oc} εφόσον λαμβάνει υπόψη το περιεχόμενο της οργανικής ουσίας του εδάφους (Tano 1996).

Όταν πραγματοποιηθεί η απελευθέρωση των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, ακολουθεί μια σειρά αλληλοεξαρτώμενων διαδικασιών που ονομάζεται χημειοδυναμική των φυτοφαρμάκων. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου και οι περιβαλλοντικές παράμετροι όπως το pH, η θερμοκρασία, η υγρασία, η βροχόπτωση, η αλατότητα, η ένταση του φωτός και η τοπογραφία είναι αυτοί που καθορίζουν τις διαδικασίες. Οι χημειοδυναμικές διαδικασίες, με τις οποίες καθορίζεται η επιμονή, η διανομή και η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, συμπεριλαμβάνουν τη μεταφορά, τη διατήρηση, την υποβάθμιση και την πρόσληψη από τους ζώντες οργανισμούς. Μεταξύ όλων αυτών των διαδικασιών, η υποβάθμιση είναι η πιο σχετική όσον αφορά τους χημικούς μετασχηματισμούς των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον δηλαδή των χημικών τους ιδιοτήτων. Όταν λέμε υποβάθμιση

ή αλλιώς αποδόμηση ενός φυτοφαρμάκου εννοούμε τη διάσπαση ή τον χημικό μετασχηματισμό των μορίων του σε άλλες μορφές. Δεν σημαίνει απαραίτητα ότι είναι απλούστερη μορφή και λιγότερο τοξική σε σχέση με το μητρικό μόριο, σε ορισμένες περιπτώσεις τα προϊόντα αυτά είναι τοξικά και έχουν επιδράσεις. Ο ρυθμός υποβάθμισης των φυτοφαρμάκων υπολογίζεται με όρους ημιζωής ($t_{1/2}$) και ορίζεται ως ο απαραίτητος χρόνος που χρειάζεται για τη μείωση του 50% της ποσότητας φυτοφαρμάκου που υπήρχε αρχικά. Υπάρχουν 2 κατηγορίες υποβάθμισης η χημική και η βιολογική. Η χημική συμβαίνει στο νερό ή στην ατμόσφαιρα και ακολουθεί μια από τις εξής αντιδράσεις: οξείδωση, αναγωγή και φωτόλυση. Αντιθέτως η βιολογική συμβαίνει στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς και ακολουθεί μια από τις εξής αντιδράσεις: οξείδωση, αναγωγή, υδρόλυση και σύζευξη (Ταπο 1996).

1.3 Νομοθετικό πλαίσιο για τα Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα

Τα φυτοφάρμακα αποτελούν κίνδυνο τόσο για τον άνθρωπο όσο και για το περιβάλλον όταν δεν γίνεται σωστά η χρήση τους. Όπως διατυπώθηκε στην Οδηγία 91/414/ΕΟΚ, το 1993 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή προχώρησε σε έλεγχο σε όλες τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης όλων των δραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στα προϊόντα φυτοπροστασίας. Σε αυτή τη διαδικασία αναθεώρησης, κάθε ουσία έπρεπε να εκτιμηθεί σε σχέση με το αν θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί με ασφάλεια ως προς την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, ιδίως στα υπόγεια ύδατα και τους μη στοχευόμενους οργανισμούς, όπως πτηνά, θηλαστικά, γαιοσκώληκες και μέλισσες. Έπειτα από μελέτες της ΕΕ που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της οδηγίας 91/414/ΕΟΚ από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή, ενέκριναν το 1998 την εγγραφή της δραστικής ουσίας AZX με ελάχιστη καθαρότητα 930 g/kg.

Οι χώρες της ΕΕ εγκρίνουν φυτοπροστατευτικά προϊόντα και εξασφαλίζουν τη συμμόρφωσή τους με τους κανόνες της ΕΕ. Η ΕΕ στο τέλος του 2009 πήρε τις τελικές αποφάσεις και δημοσίευσε 4 νομοθετήματα σχετικά με τα φυτοφάρμακα και ήταν τα εξής:

- Κανονισμός σχετικά με τη διάθεση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην αγορά ο οποίος αντικαθιστά την τρέχουσα οδηγία 91/414/ΕΟΚ για την αδειοδότησή τους
- Οδηγία για την αειφόρο χρήση των φυτοφαρμάκων
- Κανονισμός σχετικά με τις στατιστικές των φυτοφαρμάκων

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

- Τροποποίηση της οδηγίας για τα μηχανήματα (2006/42 ΕΚ) που επιτρέπει πρότυπα που θα οριστούν για τον νέο εξοπλισμό εφαρμογής φυτοφαρμάκων (ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1107/2009).

Η σημερινή στρατηγική έχει σχεδιαστεί για την ελαχιστοποίηση των κινδύνων στην υγεία του ανθρώπου από τη χρήση των φυτοφαρμάκων, για τον περεταίρω έλεγχο της χρήσης και της διανομής των φυτοφαρμάκων, τη μείωση των επιβλαβών επιπέδων δραστικών ουσιών, την αντικατάστασή τους με ασφαλέστερες και για την ευαισθητοποίηση και προώθηση των ορθών πρακτικών. Μ' αυτό τον τρόπο θα προσφέρεται στους αγρότες μια πιο ομοιόμορφη επιλογή προϊόντων (Executive et al. 2011).

Όταν υπάρχουν αποδεικτικά στοιχεία που μαρτυρούν ότι ο χρόνος ημιζωής των δραστικών ουσιών (DT₅₀) στα ύδατα είναι μεγαλύτερος από δύο μήνες ή ο χρόνος ημιζωής τους τους στο έδαφος είναι μεγαλύτερος από έξι μήνες ή ο χρόνος ημιζωής τους στα ιζήματα είναι μεγαλύτερος από έξι μήνες τότε χαρακτηρίζονται ως έμμονες δραστικές ουσίες. Μια δραστική ουσία εγκρίνεται σε περίπτωση που δεν θεωρείται έμμονος οργανικός ρύπος (ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1107/2009).

Οι δραστικές ουσίες που εμπεριέχονται στα διάφορα φυτοφάρμακα εγκρίνονται από την ΕΕ, ενώ τα προϊόντα φυτοπροστασίας που εμπεριέχουν αυτές τις ουσίες εγκρίνονται σε επίπεδο Κράτους Μέλους. Στην Κύπρο υπάρχει Νόμος ο οποίος έχει σκοπό τη θέσπιση γενικών κανόνων που αφορούν τη διαδικασία χορήγησης άδειας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, την εμπορία και διάθεση αυτών στο χρήστη, την ορθολογική χρήση τους, τους επίσημους ελέγχους για την χρήση τους και τις κυρώσεις που επιβάλλονται στους παραβάτες του Νόμου (Νόμος περί Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων, 2011).

1.4 Μυκητοκτόνο Azoxystrobin

Azoxystrobin είναι ένα συστηματικό μυκητοκτόνο ευρέου φάσματος το οποίο ελέγχει τους παθογόνους μύκητες των καλλιεργειών και έχει αριθμό CAS 131860-33-8 (CAS: chemical abstracts service. Μια σπουδαία ικανότητα του AZX είναι να παρέχει προστασία σε ασθένειες μυκήτων που μπορεί να προκληθούν από διάφορες ομάδες μυκήτων όπως: Ascomycota, Deuteromycota, Basidiomycota και Oomycota. Ανήκει στην κατηγορία των β-methoxyacrylates, τα οποία προέρχονται από τα φυσικά απαντώμενα ανάλογα στροβιλουρίνης. Ήταν η πρώτη στροβιλουρίνη που εφευρέθηκε και κατοχυρώθηκε και αποτελεί το κύριο γεωργικό μυκητοκτόνο (Pesticide Action Network UK, 2015).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

Το AZX αποτελεί προϊόν του πρώτου συνθετικού στροβιλουρίνης, ξεκίνησε από τη Syngenta και έχει πλέον κατοχυρωθεί σε 72 χώρες για χρήση σε 84 διαφορετικές καλλιέργειες που αντιπροσωπεύουν πάνω από 400 καλλιέργειες / συστήματα νόσου. Οι πωλήσεις του το 1999 έφτασαν τα 415 εκατομμύρια δολάρια και είναι το πρώτο σε πωλήσεις μυκητοκτόνο στον κόσμο (Singh & Singh 2016).

Επιπρόσθετα υπάρχουν και σχηματισμοί μιγμάτων των μυκητοκτόνων που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο μυκητιακών ασθενειών όπως του AZX και του Difenoconazole. Αυτού του είδους μυκητοκτόνα χρησιμοποιούνται σε καλλιέργειες για δημητριακά, ρύζι, αμπέλια, πατάτες, ντομάτες, φιστίκια, γρασίδι, ροδάκινα, μπανάνες, εσπεριδοειδή, καφέ, σταφύλια, λαχανικά, ζαχαρότευτλα, σιτάρι και κριθάρι. Το μίγμα ενός ή περισσότερων, τεχνικά καθαρών δραστικών συστατικών και βοηθητικών ουσιών με την ίδια εγγυημένη σύνθεση ονομάζεται σκεύασμα. Τα σκευάσματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν πυκνό εναιώρημα (SC) το οποίο περιέχει πολύ λεπτά τεμαχίδια της δραστικής ουσίας αναμεμιγμένα με βοηθητικές ουσίες.

1.4.1 Τοξικότητα

Αυτό το μυκητοκτόνο θεωρείται ότι έχει χαμηλή οξεία και χρόνια τοξικότητα για τον άνθρωπο, τα θηλαστικά, τα πτηνά και τις μέλισσες. Αντιθέτως, είναι τοξικό για τα ψάρια γλυκού νερού, για τα θαλάσσια ψάρια και για τα ασπόνδυλα υδρόβια (EPA, 1997) και ενδεχομένως να προκαλεί μακροχρόνιες ανεπιθύμητες επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον. Για υδρόβιους οργανισμούς το AZX είναι πολύ τοξικό, αφού συγκεντρώσεις μικρότερες του 1 mg/L είναι ικανές να προκαλέσουν θάνατο στο 50% του πληθυσμού των ψαριών. Το EC₅₀ προσδιορίστηκε μετά από 96 ώρες συνεχούς έκθεσης. Εκτός από τα ψάρια μπορεί να επηρεάσει το 50% των ασπόνδυλων, όπου το EC₅₀ προσδιορίζεται μετά από 48 ώρες στατικής έκθεσης και τα φύκη όπου το EC₅₀ προσδιορίζεται μετά από 72 ώρες στατικής έκθεσης (Flindt et al. 2012).

Το μόριο του AZX έχει ένα υδρόφοβο μέρος του με τρεις αρωματικούς δακτυλίους (ένα δακτύλιο cyanophenyl, ένα δακτύλιο pyrimidinyl, και ένα δακτύλιο phenylacrylate). Το AZX σε εδάφη απουσίας φωτός είναι μερικώς επίμονο και σε εδάφη με χοντρή υφή π.χ. αμμώδη, αργιλώδη έχει μέτρια κινητικότητα.

Σε δοκιμές οξείας τοξικότητας που έγιναν σε αρουραίους η μέση θανατηφόρος δόση (LD₅₀) μετά από χορήγηση από το στόμα για αρσενικά αλλά και για θηλυκά ήταν >5000 mg/kg

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

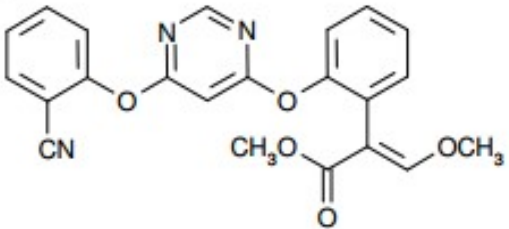
σωματικού βάρους. Για αρουραίους μετά από δερματική έκθεση το LD₅₀ ήταν >2000 mg/kg σωματικού βάρους ενώ για αρσενικούς αρουραίους μετά από εισπνοή για 4 ώρες, η θανατηφόρος συγκέντρωση (LC₅₀) ήταν =0,962 mg/L, ενώ για θηλυκούς ήταν =0,698 mg/L. Έπειτα από πειράματα που έγιναν σε κουνέλια βρέθηκε ότι το AZX είναι ελαφρώς ερεθιστικό για τα μάτια και το δέρμα. Τα κύρια όργανα, στόχος στους αρουραίους ήταν το ήπαρ, ο νεφρός και η χολή. Μελέτες καρκινογένεσης του AZX έγιναν σε ποντίκια και αρουραίους. Στα ποντίκια παρατηρήθηκε μειωμένο βάρος του σώματος στα 2000 ppm ίσο με 272,4 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα. Το επίπεδο μη παρατηρούμενου ανεπιθύμητου αποτελέσματος (NOAEL) ήταν 300 ppm, ίσο με 37,5 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα. Σε μελέτη που έγινε για μακροχρόνια τοξικότητα σε αρουραίους η ψηλότερη δόση ήταν 1500 ppm, ίση με 108,6 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα όπου ήταν πολύ τοξική για τα αρσενικά και μειώθηκε σε 750 ppm ίση με 34 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα μετά από 1 χρόνο. Στη ψηλότερη δοκιμασμένη δόση τόσο στα αρσενικά όσο και στα θηλυκά παρατηρήθηκε μειωμένο βάρος σώματος και κατανάλωση τροφής.

Μετά από μια σειρά δοκιμασιών γονοτοξικότητας που πραγματοποιήθηκε σε κύτταρα θηλαστικών (λεμφοκύτταρα ποντικίου και ανθρώπινα λεμφοκύτταρα), πάρθηκε το συμπέρασμα ότι είναι απίθανο να είναι γονοτοξική, άρα δεν υπάρχει κίνδυνος να είναι καρκινογόνος για τον άνθρωπο. Το AZX έχει την ικανότητα διαίρεσης in vitro και παρουσιάστηκαν αυξημένες μικρές αποικίες σε λεμφοκύτταρα ποντικίου λόγω των ενδεικτικών χρωμοσωμικών εκτροπών αντί των σημειακών μεταλλάξεων. Παρ' όλα αυτά, το AZX έδωσε αρνητικά αποτελέσματα σε δοκιμασίες in vivo για χρωμοσωμικές βλάβες και γενικές βλάβες του DNA σε δόσεις των 2000 mg/kg bw ή ψηλότερες. Οπότε αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι επιδράσεις για τις δοκιμές που έγιναν in vitro δεν εκφράζονταν σε ολόκληρο το ζώο. Σε μια άλλη μελέτη που έγινε αποδείχτηκε ότι το AZX δεν είναι εμβρυοτοξικό και δεν έχει τερατογόνο δράση σε δόσεις 300 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα για αρουραίους και 500 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα για κουνέλια (Of & Patterns 1997; Shah & Ray 2008).

Σε εργαζόμενους στις εγκαταστάσεις που παράγουν AZX δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές ανεπιθύμητες επιπτώσεις. Η ημερήσια αποδεκτή πρόσληψη (ADI) για τον άνθρωπο ορίστηκε 0-0,2 mg / kg σωματικού βάρους με βάση ένα NOAEL των 300 ppm σύμφωνα με μια μελέτη 2 χρόνων για καρκινογένεση σε αρουραίους και με τη χρήση ενός συντελεστή ασφαλείας 100 (Byrnes 1999).

1.4.2 Βασικά φυσικοχημικά γνωρίσματα

Πίνακας 1: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του καθαρού Azoxystrobin

Όνομασία	Κοινή ονομασία : Azoxystrobin IUPAC: Methyl (E)-2-{2 [6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3- methoxyacrylate CA: Methyl (E)-2-[[6-(2-cyanophenoxy)-4-pyrimidinyl]oxy]- α -(methoxymethylene)benzeneacetate
Μοριακός τύπος	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅
Μοριακό Βάρος	403,4 g/mol
Χημική δομή	
Πίεση ατμών στους 20°C	1,1 x 10 ⁻¹⁰ Pa
Σημείο τήξης	115°C
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού	log KOW = 2,5 (στοις 20°C και pH= 7)
Σχετική πυκνότητα στους 20° C	1,34 g/cm ³
pH:	7.14

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

Σημείο βρασμού	Δεν μπορεί να καθορίζεται σε ατμοσφαιρική πίεση
Θερμοκρασία αποσύνθεσης:	~ 345 ° C
Υδρόλυση χαρακτηριστικά	- Χρόνος Ημίσειας ζωής ($T_{1/2}$) = 12 ημέρες στους 50 ° C σε pH 9. Καμία σημαντική υδρόλυση δεν παρατηρήθηκε μετά από 31 ημέρες στους 25 ° C ούτε μετά από 12 ημέρες σε 50 ° C σε pH 5 και 7
Φωτόλυση χαρακτηριστικά	- Συνεχής ακτινοβολία στους 25° C και pH= 7, έδωσε αντίδραση ημίσειας ζωής 8,7 έως 13,9 ημέρες. Παρατηρήθηκαν 15 προϊόντα φωτο-αποικοδόμησης.
Διαλυτότητα	Σε νερό 6.7mg/L (20 ° C). Σε οργανικούς διαλύτες, είναι 0,057 g/L για εξάνιο, 1,4 g/L για οκτανόλη, 20 g/L για μεθανόλη, 55 g/L για το τολουόλιο, 86 g/L για ακετόνη, 130 g/L για οξικό αιθυλεστέρα, 340 g/L ακετονιτρίλιο και 400 g/L για διχλωρομεθάνιο

1.4.3 Τρόπος δράσης

Το AZX έχει ψηλή αντιμυκητιακή δράση και έτσι σε διάφορες καλλιέργειες χρησιμοποιήθηκαν εμπορικά προϊόντα με το AZX ως δραστική ουσία για έλεγχο των ασθενειών στα φυλλώματα όπως μούχλα, περονόσπορο, ψώρα, σαπίλα κ.α. Αυτά τα προϊόντα προκαλούν αναστολή στην βλάστηση των σπόρων και στην ανάπτυξη του μυκηλίου ενώ παράλληλα έχουν και αντισποριογόνο δράση ελέγχοντας ένα μεγάλο εύρος μυκήτων. Ασκήι μυκητοκτόνο δράση αναστέλλοντας τη μιτοχονδριακή αναπνοή στους μύκητες. Το μιτοχόνδριο είναι ένα κυτταρικό οργανίδιο όπου καταναλώνονται λιπαρά οξέα και γλυκόζη συνθέτοντας μόρια ATP μέσω της διαδικασίας της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης.

Το AZX έχει ως στόχο το αναπνευστικό μιτοχονδριακό σύμπλοκο III το οποίο αποτελείται από 11 υπομονάδες. Μερικές από τις υπομονάδες μεταφέρουν ηλεκτρόνια ανάμεσά τους το κυτόχρωμα b και c1. Η ηλεκτρονιακή ροή με το κυτόχρωμα c1 πραγματοποιείται μέσω του κύκλου ουβικινόνης (Q) στο εσωτερικό του συμπλόκου (Gao et al. 2014). Άρα το AZX,

επηρεάζει τη μετακίνηση των ηλεκτρονίων μεταξύ του κυτοχρώματος b και του κυτοχρώματος c1 στην οξειδωτική θέση του συμπλέγματος III κατά μήκος της μιτοχονδριακής μεμβράνης και έτσι εμποδίζει τον μηχανισμό που μέσω της αντίδρασης οξείδωσης (Laiz et al. 2015) μπορεί το σύμπλεγμα να πάρει ενέργεια (ATP). Έτσι, η έλλειψη ενέργειας εμποδίζει δραστικά την ανάπτυξη και επιβίωση των μυκήτων. Η αναστολή αυτή οδηγεί σε κυτταρικό οξειδωτικό στρες που προκαλείται από τα ηλεκτρόνια που διαφεύγουν από την αναπνευστική αλυσίδα άρα ο μικροοργανισμός οδηγείται σε θάνατο. Η περίσσεια ηλεκτρονίων που απομένει δημιουργεί δραστικές οξυγονούχες ενώσεις (ROS).

1.4.4 Συμπεριφορά στο έδαφος και περιβάλλον

Το AZX απορροφάται μέσω των ριζών και μετατοπίζεται στο ξήλωμα προς τον βλαστό και τα φύλλα, ή διαμέσου της επιφάνειας των φύλλων με τις άκρες των φύλλων και τις αυξανόμενες άκρες (Abdelraheem et al. 2015). Τα φυτοφάρμακα στροβιλουρίνης ανακαλύφθηκαν και αναπτύχθηκαν μετά την εύρεση μιας ομάδας δραστικών, ενεργών ενώσεων οι οποίες παρουσίαζαν ισχυρή δραστικότητα κατά των ζυμών και των νηματοειδών μυκήτων. Οι φυσικές ενώσεις στροβιλουρίνης βρέθηκαν να είναι ακατάλληλες ως γεωργικά μυκητοκτόνα επειδή είναι ασταθείς σε συνθήκες κάτω από το φως του ήλιου (Teresa et al. 2013).

Το AZX σε ένα υδατικό διάλυμα απορροφά φως σε μήκη κύματος μεγαλύτερα από 290 nm και συνεπώς μπορεί να φωτοαποικοδομηθεί στο περιβάλλον και να οδηγήσει σε σχηματισμό διοξειδίου του άνθρακα. Η φωτοαποικοδόμηση στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους γίνεται με χρόνο ημιζωής 11 ημέρες και με βάση αυτό καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι το φως του ήλιου και το υπεριώδες φως βοηθούν στην υποβάθμιση του AZX.

Η τάση ατμών εκφράζει την ικανότητα μετάβασης του φυτοφαρμάκου στην αέρια φάση. Πτητική λέγεται η ένωση με μεγάλη τάση ατμών ενώ μη πτητική με χαμηλή τάση ατμών. Η χαμηλή τάση ατμών του AZX στους 25 °C δείχνει ότι μετά την απελευθέρωσή της στον αέρα πιθανόν από ψεκασμό, αυτή παραμένει σε μορφή σωματιδίων άρα μέσω υγρής ή ξηρής εναπόθεσης μπορεί να απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα. Όταν αυτό φτάσει στο έδαφος τότε δημιουργείται μια αλληλεπίδραση μεταξύ των οργανικών και ανόργανων συστατικών και υποβάλλεται σε χημικούς και βιολογικούς μετασχηματισμούς.

Μετά από κάθε εφαρμογή φυτοφαρμάκου, μια ποσότητα παραμένει στον αέρα, στο έδαφος ή μπορεί να φτάσει στο νερό αφού μεταφερθεί από το έδαφος. Παρ' ότι αυτό το μυκητοκτόνο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

είναι ασφαλές ενάντια σε πολλούς οργανισμούς μη-στόχους, η δυνατότητα της μετατόπισης και της απορροής του AZX από τις περιοχές εφαρμογής μπορεί να οδηγήσει σε περαιτέρω προβλήματα στους υπόγειους υδροφορείς. Η εισαγωγή και η διανομή του στο περιβάλλον εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των υπολειμμάτων. Τα φυτοφάρμακα μπορούν να αποικοδομηθούν από μικροοργανισμούς που τα χρησιμοποιούν ως πηγές ενέργειας και έτσι απομακρύνονται από το έδαφος. Επιπρόσθετα, το AZX αποικοδομείται λόγω της μικροβιακής δραστηριότητας κάτω από αερόβιες συνθήκες στο έδαφος σε χρόνο διάχυσης (DT_{50}) μεταξύ 52 και 279 ημερών. Το DT_{50} είναι ο χρόνος που απαιτείται για να διασπασθεί το 50% της αρχικής συγκέντρωσης του φυτοπροστατευτικού προϊόντος όπου συνήθως δίνεται σε εύρος και αυτό εκφράζει και την εμμονή του στο έδαφος. Αυτό εξαρτάται από τις χημικές και μικροβιακές ιδιότητες του κάθε εδάφους. Μελέτες δείχνουν τη διαφορά του ποσοστού υποβάθμισης κάτω από αναερόβιες και αερόβιες συνθήκες. Για αναερόβιες συνθήκες ο χρόνος ημιζωής είναι 36-45 ημέρες ενώ για αερόβιες συνθήκες είναι 54-135 αποδεικνύοντας ότι το AZX είναι περισσότερο επίμονο σε αερόβια εδάφη. Στο έδαφος έχει μέτρια έως υψηλή υπολειμματική δράση και μέση έως χαμηλή κινητικότητα. Απομένει ένας επίμονος μεταβολίτης με DT_{50} από 18 ως 44 ημέρες και μεγάλη κινητικότητα ($K_d=0.5-14$ L/kg) που είναι το R234886 και ονομάζεται azoxystrobin οξύ ([*(E)*-2-(2-[6-cyanophenoxy]-pyrimidin-4-yl)oxy]-phenyl-3-methoxyacrylic acid) (Teresa et al. 2013). Ο μεταβολίτης αυτός σε σχέση με τη μητρική ένωση είναι περισσότερο υδατοδιαλυτός και πιο επιρρεπής στο να καταλήξει σε έκπλυση μέσω του εδάφους. Τακτοποιήθηκε ως ένας ρυπαντής στην επιφάνεια γλυκού νερού (Howell et al. 2014). Ο σχηματισμός του κυριότερου μεταβολίτη του AZX προέκυψε από την υδρόλυση της ομάδας του εστέρα ή με οξειδωτική αλκυλίωση (Teresa et al. 2013). Ένα ποσοστό του 29% του εφαρμοσμένου AZX υποβαθμίζεται σε R234886 και άλλα ποσοστά μικρότερα του 9% υποβαθμίζονται σε R401553 και R402173. Παράλληλα ο σχηματισμός του μεταβολίτη R234886 είναι ταχύτερος σε αλκαλικές συνθήκες.

Το AZX σε εδάφη με χοντρή υφή (αμμώδες και αμμοπηλώδες) εμφανίζει μικρή συγγένεια δέσμευσης με $K_d=1,5-4,0$ L/kg και μεγάλη συγγένεια δέσμευσης σε εδάφη με λεπτότερη υφή με $K_d=5,0-23,0$ L/kg. Ο συντελεστής κατανομής εκφράζει την κατανομή μια ένωσης ανάμεσα στη στερεή και στην υγρή φάση και μεγάλες τιμές K_d υποδηλώνουν ισχυρότερη προσρόφηση στο έδαφος. Επιπλέον, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}) 2,5 στους 20°C χαρακτηρίζει την χαμηλή λιποδιαλυτότητα του AZX όπου αυτό υποδεικνύει ότι δεν μπορεί να δημιουργήσει συνθήκες βιοσυσσώρευσης. Η τιμή του συντελεστή αυτού

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

αντιπροσωπεύει την τάση της ένωσης να κατανέμεται μεταξύ οργανικής και υδατικής φάσης. Υπάρχει άμεση σχέση με τη διαλυτότητα στο νερό, τον συντελεστή προσρόφησης στο έδαφος και τον βαθμό βιοσυσσώρευσης των χημικών ενώσεων στον οργανισμό. Οπότε, όσο ψηλότερη είναι η τιμή του, τόσο μεγαλώνουν οι πιθανότητες να βιοσυσσωρευτεί στον οργανισμό. Αντιθέτως, όσο χαμηλότερη είναι η τιμή του υποδηλώνει μεγαλύτερη κατανομή στην υδάτινη φάση (Teresa et al. 2013).

Η ρόφηση του AZX στο έδαφος μειώνεται καθώς αυξάνεται το pH, ενώ αποδείχτηκε ότι η ρόφηση και το DT_{25} σχετίζονται αφού όσο ο ρυθμός αποικοδόμησης μειώνεται, τόσο αυξάνεται η ρόφηση. Άρα το pH στο έδαφος μπορεί να επηρεάσει την βιοδιαθεσιμότητα του AZX και ο ρόλος του είναι να ελέγχει τον ρυθμό αποικοδόμησής του. Σε εργαστηριακές μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικούς τύπους εδαφών αργιλώδη και αμμοπηλώδη, για την καλλιέργεια ρυζιού αποδείχτηκε ότι ο ρυθμός υποβάθμισης της AZX συσχετίζεται άμεσα με το pH του εδάφους, τον συντελεστή απορρόφησης και τη μικροβιακή μάζα. Οι τιμές K_f διαφέρουν ανάλογα με τον τύπο του εδάφους. Σε αργιλώδη εδάφη η απορρόφηση είναι μεγαλύτερη σε σχέση τα αμμοπηλώδη εδάφη με K_f 4,66 και 2,98 αντίστοιχα. Τα εδάφη στα οποία έγινε ο δειγματολογικός έλεγχος έχουν την ίδια περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα αλλά διαφορετικό pH και διπλάσια περιεκτικότητα σε ύψυ στο αργιλώδες έδαφος. Οι τιμές pH ήταν 4,7 για το αργιλώδες και 7,9 για το αμμοπηλώδη έδαφος. Η ψηλότερη ρόφηση AZX γίνεται στο αργιλώδες έδαφος και αυτό προκύπτει λόγω του pH του εδάφους και της μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε ύψυ. Αντιθέτως η ρόφηση του AZX μειώνεται με την αύξηση του pH. Σε αμμοπηλώδη εδάφη μελετήθηκε ακόμη η ρόφηση και η υποβάθμιση του AZX. Το μυκητοκτόνο εφαρμόστηκε σε φυσικό έδαφος και σε έδαφος όπου προστέθηκε 5% κομπόστ και η παράμετρος απορρόφησης Freundlich K_f αποδείχτηκε ίση με 9,31 και 13,72 αντίστοιχα. Συνεπώς, στο έδαφος στο οποίο προστέθηκε 5% κομπόστ, υπήρχε επιπρόσθετος χώρος για την ρόφηση του AZX και οι μεγαλύτερες τιμές ρόφησης του AZX στο έδαφος πιθανόν να οφείλονται στην αυξημένη περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα (Singh & Singh 2016).

Το AZX μπορεί να εφαρμοστεί με διάφορους τρόπους σε μια καλλιέργεια. Είτε ως ένα μυκητοκτόνο σε μορφή σπρέι-ψεκασματος είτε σε μορφή σπόρων. Όμως λόγω του ευρέου φάσματος του δραστηκότητας της μπορεί να χρησιμοποιηθεί μαζί με άλλους παράγοντες ως σκεύασμα για τη διαβροχή του εδάφους. Η χρήση του μυκητοκτόνου σε οποιαδήποτε μορφή μπορεί να εκθέσει τους μικροοργανισμούς σε σημαντικά ψηλά επίπεδα. Όταν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: Θεωρητικό Υπόβαθρο

χρησιμοποιείται υπό μορφή ψεκασμού ένα ποσοστό αυτού εναποτίθεται στο έδαφος. Συγκεκριμένα το 55% των μυκητοκτόνων που ψεκάζονται μπορούν να εναποτεθούν στο έδαφος, κυρίως όταν εφαρμοστούν στα πρώτα στάδια ανάπτυξης των καλλιεργειών. Η επιμονή και η κινητικότητα του έχουν δείξει ότι μπορεί να παραμείνει στο έδαφος για αρκετούς μήνες (Marín-benito et al. 2015; Adetutu et al. 2008).

Μια χημική ουσία που εναποτίθεται στο περιβάλλον ανάλογα με την τοξικότητά της μπορεί να προκαλέσει κίνδυνο σε μη στοχευόμενα φυτά και ζώα. Ένας άλλος παράγοντας που παίζει σημαντικό ρόλο στις τοξικολογικές επιδράσεις στο περιβάλλον είναι η υψηλή ή χαμηλή έκθεση των οργανισμών μη-στόχων σ' αυτή. Ο ρυθμός εφαρμογής, η τύχη και η μεταφορά τους στο περιβάλλον καθορίζουν το επίπεδο και την διάρκεια έκθεσης στις χημικές ουσίες. Μερικές φορές το AZX μπορεί να επηρεάσει αρνητικά μικροοργανισμούς μη στόχους του εδάφους, οι οποίοι να έχουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση της υγείας και της γονιμότητάς του (Adetutu et al. 2008).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

2.1 Επιλογή εδάφους

Το αρχικό στάδιο για τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας ήταν η επιλογή των εδαφών που θα χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω ανάλυση. Η επιλογή έγινε από αγροτικές περιοχές στην ελεύθερη επαρχία Αμμοχώστου. Η Αμμόχωστος είναι μια πεδινή περιοχή με αξιόλογη γεωργική παραγωγή. Όλα τα δείγματα πάρθηκαν από τεμάχια καλλιεργήσιμης γης όπου πιθανότατα γίνονταν χρήσεις διάφορων φυτοφαρμάκων. Οι περιοχές που επιλέχθηκαν για δειγματοληψία είναι οι εξής:

1. Αγροτική περιοχή στις Βρυσούλες
2. Αγροτική περιοχή στον Δήμο Δερύνειας
3. Αγροτική περιοχή στον Κάππαρη

Η δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε αποτέλεσε σημαντικό παράγοντα για την επίτευξη έγκυρων αποτελεσμάτων και τυχόν σφάλμα δειγματοληψίας δεν διορθώνεται. Για τη σωστή και αξιόπιστη ανάλυση του εδάφους πρέπει να γίνεται σωστή δειγματοληψία και το δείγμα να είναι όσο το δυνατό περισσότερο αντιπροσωπευτικό. Κατά τη δειγματοληψία χρειάζεται δειγματολήπτης ειδικής κατασκευής ή μικρό φυτόρι, πλαστικές σακούλες για την τοποθέτηση του δείγματος και ετικέτες για την αναγραφή των στοιχείων του κάθε δείγματος. Το βάθος της δειγματοληψίας εξαρτάται από την καλλιέργεια.

Έπειτα από την επιλογή των περιοχών δειγματοληψίας, ακολουθήθηκε η επί τόπου δειγματοληψία των εδαφών. Η λήψη του δείγματος έγινε από ένα σημείο για κάθε περιοχή, δηλαδή γίνεται οριοθέτηση μιας τετραγωνικής επιφάνειας εδάφους στο κέντρο του χώρου δειγματοληψίας και πριν την λήψη του δείγματος από το πεδίο αφαιρέθηκαν τα πρώτα 5 περίπου εκατοστά (cm) ώστε να απομακρυνθούν ανεπιθύμητα στερεά υλικά που βρίσκονται στην επιφάνεια. Στη συνέχεια, έγινε συλλογή των δειγμάτων σε βάθος μέχρι 10-15 cm, τοποθετήθηκαν σε πλαστικές σακούλες και για την ταυτοποίησή τους αναγράφηκαν στην ετικέτα τα στοιχεία προέλευσης του κάθε δείγματος. Το δείγμα που πάρθηκε από κάθε περιοχή ήταν περίπου 2 κιλά και μεταφέρθηκε στο εργαστήριο για ανάλυση.

2.2 Προετοιμασία δειγμάτων

Αφού έγινε η συλλογή των δειγμάτων και η μεταφορά τους στο εργαστήριο, πραγματοποιήθηκε κοσκίνισμα κάθε δείγματος εδάφους με τη χρήση κόσκινου με μέγεθος οπής 200mm. Υπάρχουν κόσκινα με διαφορετικές διαμέτρους και σκοπός τους είναι να διαχωρίζουν τα μεγαλύτερου μεγέθους (πέτρες, κλαδιά, φύλλα και άλλα συσσωματώματα του εδάφους) από τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια. Το έδαφος περιέχει διαφόρων μεγεθών κόκκους και η διάταξη τους ποικίλει. Κατά τη διαδικασία της κοσκίνισης επιτεύχθηκε η ομοιογενοποίηση του δείγματος αφού παραμένουν μόνο κόκκοι μεγέθους μικρότερου των 200mm. Τα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους που δεν διαπερνούν την οπή και παρέμειναν στην επιφάνεια, δεν χρησιμοποιούνται. Το έδαφος που διαπέρασε από το κόσκινο συλλέχθηκε και φυλάχθηκε σε πλαστικές σακούλες για να χρησιμοποιηθεί για χημική ανάλυση στη συνέχεια.

2.3 Μέτρηση pH και αγωγιμότητας

Το pH σε ένα εδαφικό διάλυμα αποτελεί μέτρο οξύτητας ή αλκαλικότητας (βασικότητας) και ένα τρόπο έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου (H^+) και υδροξυλίου (OH^-) σ' αυτό. Δηλαδή το pH του εδάφους είναι ο αρνητικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των διαλυμένων ιόντων υδρογόνου στο εδαφικό διάλυμα.

Παράλληλα, το pH του εδάφους επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους αλλά και τις βιοχημικές. Πολλοί παράμετροι εξαρτώνται από το pH του εδάφους, όπως η διαλυτότητα των θρεπτικών ουσιών, ο πληθυσμός των μικροοργανισμών, το είδος της βλάστησης που θα αναπτυχθεί και οι αποδόσεις των φυτών που καλλιεργούνται (Παναγιωτόπουλος Κ., 2010).

Η τιμή του pH επηρεάζεται από παράγοντες σχηματισμού του εδάφους, την εποχή, τη χρήση λιπασμάτων ή φυτοφαρμάκων, την όξινη βροχή, την προσθήκη οργανικής ουσίας και κοπριάς. Η απόδοση των καλλιεργειών ποικίλει ανάλογα με τις τιμές του pH. Επομένως, η γνώση του pH ενός εδάφους οδηγεί στην καλύτερη αξιοποίησή του και συνεισφέρει στο να καλλιεργούνται τα κατάλληλα για αυτό φυτά. Οι συνήθεις τιμές του pH των περισσότερων εδαφών είναι μεταξύ 4-9. Ένα έδαφος με $pH < 7$ χαρακτηρίζεται ως όξινο, με $pH = 7$ χαρακτηρίζεται ως ουδέτερο και με $pH > 7$ χαρακτηρίζεται ως αλκαλικό (Βούτσινος Γ. et al. 2011).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα υποδεικνύει πόσο εύκολα ένα εδαφικό διάλυμα άγει το ηλεκτρικό ρεύμα και σχετίζεται με το σύνολο των ηλεκτρολυτών στο εδαφικό διάλυμα. Χρησιμοποιείται για τον ακριβή προσδιορισμό της αλατότητας του εδάφους και εξαρτάται από την ποσότητα των ιόντων που υπάρχουν. Αποτελεί μέτρο των διαλυτών θρεπτικών στοιχείων (ανιόντων και κατιόντων) που είναι διαθέσιμα στα φυτά και παρακολουθεί την ανοργανοποίηση της οργανικής ουσίας στο έδαφος. Οι χαμηλές τιμές αγωγιμότητας δείχνουν ένα φτωχό σε θρεπτικά συστατικά και δομικά ασταθές έδαφος, ενώ ψηλές τιμές δείχνουν προβλήματα αλατότητας. Όπως και το pH, έτσι και η αλατότητα μπορούν να επηρεάσουν τις φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους. Η μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι άμεσα συνδεδεμένη με την μέτρηση του pH αφού αποδεκτές τιμές της μπορούν να βρεθούν σε όξινα εδάφη όπου δεν προορίζονται για την ανάπτυξη φυτών.

Για την μέτρηση του pH και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρασκευάστηκαν έξι δείγματα, δύο για κάθε έδαφος. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε δύο φορές για κάθε έδαφος με στόχο την καλύτερη επαναληψιμότητα. Το κάθε δείγμα είχε αναλογία μάζας εδάφους προς μάζα νερού 1:2 όπου ζυγίστηκαν με την βοήθεια ζυγαριάς, 10g δείγμα εδάφους σε ποτήρι ζέσεως των 50 ml και προστέθηκαν 20 ml απιονισμένο νερό με τη βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα. Τα δείγματα αναδεύτηκαν για 1 λεπτό και μετά από χρονικό διάστημα 2-3 λεπτών αφού κατακάθισαν τα σωματίδια του εδάφους, τότε με την βοήθεια του pH-μέτρου WTW inoLab pH 720 πάρθηκε η τιμή του pH και στη συνέχεια με την βοήθεια του αγωγιμομέτρου πάρθηκαν οι τιμές της αγωγιμότητας.



Εικόνα 1: Συσκευή μέτρησης pH και αγωγιμότητας

2.4 Μέτρηση Εδαφικής Υγρασίας

Τα διάφορα τεμαχίδια του εδάφους λόγω του διαφορετικού μεγέθους αλλά και του σχήματος που έχουν, δημιουργούν κενά διαστήματα ή πόρους μεταξύ τους όπου καταλαμβάνονται από νερό και αέρα. Όταν όλοι οι πόροι είναι γεμάτοι με νερό τότε το έδαφος είναι κορεσμένο. Οι αναλογίες σε κάθε έδαφος είναι διαφορετικές και εξαρτώνται από εδαφικές ιδιότητες, την τοπογραφία της περιοχής, το κλίμα αλλά και από τον τρόπο διαχείρισής του. Η κοκκομετρική σύσταση και η δομή του εδάφους καθορίζουν το πορώδες, το μέγεθος, το σχήμα, τον προσανατολισμό των πόρων του εδάφους που με την σειρά τους επηρεάζουν και την εδαφική υγρασία.

Η ποσότητα εδαφικού νερού ανά μονάδα ποσότητας ξηρού εδάφους ονομάζεται ως εδαφική υγρασία και εκφράζεται ανά μονάδα μάζας, ανά μονάδα όγκου ή και σε ποσοστιαίες μονάδες (Παναγιωτόπουλος Κ., 2010). Ο ρόλος του νερού είναι η μεταφορά των θρεπτικών στοιχείων προς τις ρίζες και μέσα στους φυτικούς ιστούς αλλά παίζει και τον ρόλο του διαλύτη. Συνεπώς, για να υπάρξει μια σωστή ανάπτυξη των φυτών θα πρέπει να επιτυγχάνεται εξασφάλιση της απαιτούμενης ποσότητας νερού από το έδαφος.

Στην παρούσα μελέτη για τον προσδιορισμό της εδαφικής υγρασίας που περιέχεται στα δείγματα εδάφους χρειάστηκαν 6 κάψες πορσελάνης, 2 για κάθε δείγμα εδάφους. Αρχικά ζυγίστηκαν με τη βοήθεια ζυγαριάς ακριβείας, άδειες χωρίς την ύπαρξη δείγματος και στη συνέχεια προστέθηκαν 5 g, από το κάθε έδαφος, στην ανάλογη κάψα. Άρα για κάθε έδαφος είχαμε επαναληπτική μέτρηση. Προσθέτοντας τα 5 g εδάφους, υπολογίστηκε η τελική μάζα εδάφους-κάψας και τοποθετήθηκαν στον φούρνο για 24 ώρες στους 105 °C. Με το πέρας των 24 ωρών, τα δείγματα απομακρύνθηκαν από τον φούρνο και ζυγίστηκαν για να υπολογιστεί η υγρασία που περιείχε το κάθε δείγμα. Για τον υπολογισμό της υγρασίας ως προς το υγρό βάρος χρησιμοποιήθηκε ο τύπος (1) ενώ για τον υπολογισμό της υγρασίας ως προς το ξηρό βάρος χρησιμοποιήθηκε ο τύπος (2):

$$\Theta_{ww} = \frac{M_{ws} - M_{ds}}{M_{ws} - M_{cr}} * 100\% \quad (1)$$

$$\Theta_{dw} = \frac{M_{ws} - M_{ds}}{M_{ds} - M_{cr}} * 100\% \quad (2)$$

Όπου,

Θ_{ww} : Ποσοστό υγρασίας ως προς το υγρό βάρος του εδάφους,

Θ_{dw} : Ποσοστό υγρασίας ως προς το ξηρό βάρος του εδάφους,

M_{ws} : Μάζα κάψας και μάζα υγρού χώματος,

M_{ds} : Μάζα κάψας και μάζα στεγνού χώματος και

M_{cr} : Μάζα κάψας

2.5 Υπολογισμός Υδατοχωρητικότητας-Υδατοϊκανότητας

Η υδατοχωρητικότητα αναφέρεται στη μέγιστη ποσότητα νερού που συγκρατείται από το έδαφος μετά από διαβροχή ή έντονη βροχόπτωση και όταν αποκλείεται η στράγγιση του. Η κάλυψη όλων των πόρων του εδάφους με νερό οδηγεί στην απουσία του αέρα και έτσι υπάρχει έλλειψη οξυγόνου στο ριζικό σύστημα των φυτών. Το νερό απομακρύνεται από το έδαφος μόνο λόγω βαρύτητας και όχι μέσω φυτών ή εξάτμισής του. Η υδατοϊκανότητα αναφέρεται στην περιεκτικότητα σε νερό η οποία απομένει μετά από μερικές μέρες, αφού έγινε η στράγγιση του κορεσμένου εδάφους και συνδέεται άμεσα με τη φυσικοχημική κατάσταση του εδάφους. Μετά την υδατοϊκανότητα, το επόμενο στάδιο είναι το σημείο μόνιμης μάρανσης των φυτών το οποίο αντιστοιχεί στην ποσότητα του νερού στο έδαφος όπου τα φυτά καταλήγουν σε μόνιμο μαρασμό ακόμα και όταν βρεθούν σε κορεσμένη με ατμούς ατμόσφαιρα. Μέσω της υδατοϊκανότητας μπορεί να υπολογιστεί η διαθέσιμη υγρασία καθώς η διαφορά της ποσότητας του νερού της υδατοϊκανότητας και της ποσότητας του νερού που συγκρατεί το έδαφος από το σημείο του μόνιμου μαρασμού, μας δίνει το διαθέσιμο νερό. Η διαθέσιμη υγρασία ορίζεται ως η ποσότητα του νερού την οποία χρησιμοποιούν τα φυτά για κάλυψη των αναγκών τους (Σαμαράς Β. 2010; Παναγιωτόπουλος Κ. 2010). Παράλληλα η υδατοχωρητικότητα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως:

- 1) Τη μηχανική σύσταση του εδάφους: Όσο μεγαλύτερη είναι η εκατοστιαία σύσταση του εδάφους σε λεπτόκοκκα συστατικά, τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα προσροφημένου νερού στο έδαφος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

- 2) Τη δομή του εδάφους: Όσο αυξάνεται το μικροπορώδες του εδάφους, αυξάνεται και η ποσότητα του νερού του εδάφους άρα καθορίζεται πόσο νερό μπορεί να συγκρατηθεί στο έδαφος.
- 3) Το ποσοστό της οργανικής ουσίας: Η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού οργανικής ουσίας στο έδαφος αυξάνει την ποσότητα του νερού που συγκρατείται σε αυτό.
- 4) Τη φύση των κolloειδών: Ο χούμος συγκρατεί περισσότερο νερό απ' ό τι η άργιλος. Τα ορυκτά της αργίλου, εκείνα που έχουν διογκωμένο κρυσταλλικό πλέγμα συγκρατούν περισσότερο νερό από εκείνα που έχουν μη διογκωμένο κρυσταλλικό πλέγμα.
- 5) Το είδος των προσροφημένων κατιόντων: λόγω του διαφορετικού βαθμού ενυδάτωσης των κατιόντων η ποσότητα νερού που συγκρατείται από ένα έδαφος διαφέρει.

2.5.1 Πειραματική Διαδικασία:

Σε 3 κωνικές φιάλες των 500 ml τοποθετήθηκε χωνί στο οποίο εφαρμόστηκε διηθητικό χαρτί. Το διηθητικό χαρτί καταβρέχτηκε με απιονισμένο νερό ώστε να εφαρμοστεί κατάλληλα και να προσκολληθεί στα τοιχώματα του χωνιού και αφού διαπέρασε όλο το υγρό τότε προστέθηκε δείγμα εδάφους σε κάθε μια από τις κωνικές φιάλες. Αφού τοποθετήθηκαν τα δείγματα εδάφους, στο χωνί προστέθηκε νερό όπου αφέθηκε να το διαπεράσει. Αυτό επαναλήφθηκε για 2 φορές. Την επόμενη φορά το χωνί γέμισε πλήρως με νερό και κλείστηκε αεροστεγώς ώστε να μην εξατμιστεί το νερό. Μόλις σταμάτησε το νερό να διαπερνά, τότε παρέμεινε η ποσότητα νερού που μπορεί να συγκρατήσει το εξεταζόμενο έδαφος. Στη συνέχεια ζυγίστηκαν 6 κάψες πορσελάνης με τη βοήθεια αναλυτικού ζυγού, 2 για κάθε εξεταζόμενο έδαφος και προστέθηκαν σε κάθε μια τμήμα εδάφους και ζυγίστηκαν ξανά. Τέλος οι κάψες τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 105°C για 24 ώρες και όταν τελείωσε η ξήρανση, ζυγίστηκαν ξανά. Για τον υπολογισμό της υδατοϊκανότητας ως προς το υγρό βάρος χρησιμοποιήθηκε ο τύπος (3) ενώ για τον υπολογισμό της υδατοϊκανότητας ως προς το ξηρό βάρος χρησιμοποιήθηκε ο τύπος (4):

$$\Theta_{ww} = \frac{M_{ws} - M_{ds}}{M_{ws} - M_{cr}} * 100\% \quad (3)$$

$$\Theta_{dw} = \frac{M_{ws} - M_{ds}}{M_{ds} - M_{cr}} * 100\% \quad (4)$$

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

Όπου:

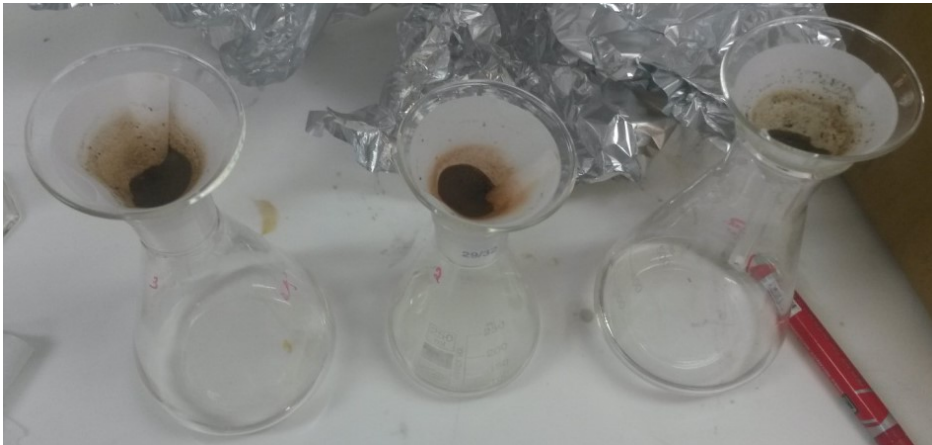
Θ_{ww} : Ποσοστό υδατοϊκανότητας ως προς το υγρό βάρος του εδάφους,

Θ_{dw} : Ποσοστό υδατοϊκανότητας ως προς το ξηρό βάρος του εδάφους,

M_{ws} : Μάζα κάψας και μάζα υγρού εδάφους,

M_{ds} : Μάζα κάψας και μάζα ξηρού εδάφους και

M_{cr} : Μάζα κάψας



Εικόνα 2: Διαδικασία διήθησης με διαβροχή του εδάφους

2.6 Προσδιορισμός οργανικής ουσίας

Η οργανική ουσία προέρχεται από οποιοδήποτε φυτικό ή ζωικό υπόλειμμα προστίθεται στο έδαφος, μαζί με υπολείμματα μικροοργανισμών και προϊόντα μεταβολισμού τους. Είναι σημαντικό συστατικό του εδάφους διότι σε συνδυασμό με την άργιλο του εδάφους, επηρεάζει την ικανότητα συγκράτησης νερού και θρεπτικών στοιχείων. Τα συστατικά του εδάφους που είναι οργανικής προέλευσης, αποτελούν σύνθετα συστατικά και ο διαχωρισμός τους γίνεται πιο δύσκολα. Επιπλέον, αποτελεί απαραίτητο συστατικό για τον σχηματισμό σταθερής δομής του εδάφους και η παρουσία της επηρεάζει θετικά την γονιμότητα του. Η χρήση της σκοπό έχει την αύξηση της παραγωγικότητας του εδάφους.

Κάθε έδαφος παρουσιάζει διαφορετική περιεκτικότητα σε οργανική ουσία αφού προστίθεται διαφορετικός αριθμός οργανικών υλικών και η οποία μειώνεται με το βάθος του εδάφους. Άλλος παράγοντας που επηρεάζει την περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανική ουσία είναι οι διαφορετικές εδαφοκλιματικές συνθήκες που επικρατούν. Όσο πιο υγρό και πιο ψυχρό

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

είναι το κλίμα, τόσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα οργανικής ουσίας υπάρχει στα εδάφη αφού η υγρασία ευνοεί την αύξηση της φυτικής μάζας στο έδαφος και αυτή συσσωρεύεται λόγω της βραδείας αποσύνθεσής της που είναι αποτέλεσμα αναερόβιων συνθηκών. Σε κάθε έδαφος υπάρχει διαφορετική γεωργική εκμετάλλευση άρα και διαφορετικά ποσοστά οργανικής ουσίας σ' αυτά. Τα εδάφη που καλλιεργούνται είναι πτωχότερα σε οργανική ουσία καθώς η κατεργασία τους ευνοεί την οξείδωση της οργανικής ουσίας (Κ. Μήτσιος, 2001; Παναγιωτόπουλος Κ. 2010).

Η οργανική ουσία επηρεάζει τις ιδιότητες του εδάφους αφού μειώνει την πλαστικότητα και τη συνεκτικότητα των αργιλώδη εδαφών, ενώ αυξάνει την συνεκτικότητα των αμμωδών εδαφών, οδηγεί στη δημιουργία σταθερών συσσωματωμάτων των εδαφικών κόκκων, βελτιώνει το πορώδες του εδάφους και προάγει τη χρησιμοποίηση ορισμένων ιχνοστοιχείων από τα φυτά. Συγχρόνως, η ικανότητα συγκράτησης υγρασίας, η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και η ρυθμιστική ικανότητα οποιουδήποτε εδάφους αυξάνεται, προστατεύει από τη διαφυγή ή την απώλεια θρεπτικών στοιχείων όπου σε συγκεκριμένες χρονικές περιόδους αυτά ενσωματώνονται στο οργανικό υλικό και ελευθερώνονται βαθμιαία. Η παρουσία τους αποτελεί μοναδική πηγή αζώτου μαζί με τα χημικά λιπάσματα, αλλά παράλληλα αποτελεί πηγή θείου και φωσφόρου στο έδαφος. Το CO₂ εκλύεται από την διάσπαση της και με τα όξινα συστατικά που περιέχει, βοηθά στην χημική αποσάθρωση των ορυκτών και την απελευθέρωση διαφόρων μετάλλων με τη μορφή κατιόντων. Επίσης, αποτελεί τη μόνη πηγή ενέργειας για τους πλείστους μικροοργανισμούς του εδάφους, πολλοί εκ των οποίων είναι ιδανικοί για την ανάπτυξη των ανώτερων φυτών (Κ. Μήτσιος, 2001).

Η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία είναι μικρή όταν το ποσοστό της είναι μικρότερο από 5% και αυτό συμβαίνει σε ανόργανα εδάφη. Αντίθετα, οργανικά εδάφη λέγονται αυτά τα οποία έχουν ποσοστό οργανικής ουσίας περισσότερο από 30%, όταν η περιεκτικότητα σε άργιλο είναι μεγαλύτερη από 60%, όταν το 20% είναι οργανική ουσία χωρίς κάποιο ποσοστό άργιλου και όταν το 20-30% είναι οργανική ουσία με περιεκτικότητα σε άργιλο 0-60%.

2.6.1 Πειραματική διαδικασία

Ο προσδιορισμός του ποσοστού οργανικής ουσίας, ακολούθησε μετά το τέλος της διαδικασίας υπολογισμού της υγρασίας. Αφού υπολογίστηκε η μάζα της κάθε κάψας όταν βγήκε από τον φούρνο στους 105°C, αυτές τοποθετήθηκαν στον φούρνο για 24 ώρες στους 450°C. Με το πέρας των 24 ωρών η θερμοκρασία πέφτει στους 60°C, τα δείγματα απομακρύνονται από τον φούρνο και ζυγίζονται. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στον φούρνο

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

με σκοπό την εξάτμιση της υπάρχουσας υγρασίας από τα δείγματα και τον υπολογισμό της οργανικής ουσίας. Ο προσδιορισμός της οργανικής ουσίας γίνεται με βάση την πιο κάτω σχέση:

$$\% \text{ οργανικής ουσίας} = \frac{\text{Απώλεια σε μονάδα βάρους}}{\text{Αρχικό βάρος ξηρού εδάφους}} \times 100$$

Για τον υπολογισμό του ξηρού βάρους του εδάφους, υπολογίστηκε η περιεχόμενη υγρασία του εδάφους.



Εικόνα 3: Κάψες πριν τοποθετηθούν στο φούρνο

2.7 Μηχανική σύσταση του εδάφους

Οι ιδιότητες όπως η κοκκομετρική (μηχανική) σύσταση του εδάφους, η δομή, η διόγκωση ή συρρίκνωση, το χρώμα και η συμπεριφορά του εδάφους εξαρτώνται από το νερό, τη μηχανική του κατεργασία και την θερμοκρασία του. Το έδαφος αποτελείται από στερεά ανόργανα και οργανικά υλικά και από χώρους (πόρους) οι οποίοι καταλαμβάνονται από νερό και αέρα. Το μισό περίπου από τον όγκο του, αντιπροσωπεύει τα στερεά συστατικά (ανόργανα και οργανικά). Τα ανόργανα συστατικά κατατάσσονται ανάλογα με το μέγεθος τους και είναι η άμμος, η ιλύς και η άργιλος. Στα οργανικά συστατικά συμπεριλαμβάνεται η οργανική ουσία όπου το μεγαλύτερο αυτών βρίσκεται στην άργιλο. Αποτελούνται από πολλαπλές ενώσεις από τη δράση των εδαφικών μικροοργανισμών στα υπολείμματα (φυτικά ή ζωικά) που συσσωρεύονται στο έδαφος σε διάφορα στάδια αποσύνθεσής τους. Οι χώροι που καταλαμβάνονται από νερό είναι λόγω βροχοπτώσεων και μέσα στο νερό διαλύονται τα άλατα του εδάφους δημιουργώντας εδαφικό διάλυμα απαραίτητο για την τροφοδότηση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

θρεπτικών συστατικών. Ο αέρας καταλαμβάνει τους χώρους που δεν καλύπτονται με νερό (Σακκαλλής, 2011; Παναγιωτόπουλος Κ. 2010).

2.7.1 Κοκκομετρική σύσταση του εδάφους

Η κοκκομετρική σύσταση του εδάφους αναφέρεται στην ποσοστιαία περιεκτικότητα των ανόργανων συστατικών (τεμαχιδίων) του, δηλαδή άμμου (S), ιλύος (Si) και αργίλου (C) και με βάση αυτό μπορούμε να χαρακτηρίσουμε κατά πόσο ένα έδαφος είναι λεπτόκοκκο ή χοντρόκοκκο. Το τμήμα του εδάφους που αποτελείται από συστατικά μεγέθους μικρότερα από 2mm ονομάζεται λεπτή γη και αυτά μας απασχολούν σε μια εδαφολογική μελέτη. Τα τεμαχίδια του εδάφους ταξινομούνται βάσει του μεγέθους τους σε ομάδες που ονομάζονται κλάσματα κοκκομετρικής ή μηχανικής σύστασης. Για τον προσδιορισμό της ποσοστιαίας περιεκτικότητας του εδάφους σε άμμο, ιλύ και άργιλο που πραγματοποιείται σε μια εργαστηριακή διαδικασία λέγεται κοκκομετρική ή μηχανική ανάλυση. Στον πίνακα 2 διακρίνονται τα σπουδαιότερα και σημαντικότερα κλάσματα μηχανικής σύστασης που ορίστηκαν από τη διεθνή σύμβαση και ακολουθείται από την Ευρώπη. Το Αμερικάνικο σύστημα παρουσιάζει διαφορετικό σύστημα κατάταξης όπως φαίνεται στον πίνακα 3.

Πίνακας 2: Ταξινόμηση τεμαχιδίων βάσει μεγέθους για Ευρωπαϊκό σύστημα

Κλάσμα	Διάμετρος (mm)
Χονδρή άμμος	2-0,2
Λεπτή άμμος	0,2-0,02
Ιλύς	0,02-0,002
Άργιλος	<0,002

Πίνακας 3 Ταξινόμηση τεμαχιδίων βάσει μεγέθους για Αμερικάνικο σύστημα

Κλάσμα	Διάμετρος (mm)
Άμμος	2-0,05
Ιλύς	0,05-0,002
Άργιλος	<0,002

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

Παράλληλα αυτά μπορεί να είναι ενωμένα μεταξύ τους με οργανική ουσία με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μεγαλύτερα συσσωματώματα (Σακκαλλής, 2011).

- Άμμος, αποτελείται από κόκκους αποστρογγυλωμένους ήγωνιώδεις οι οποίοι έχουν μικρή επιφάνεια και γι' αυτό δεν μπορούν εύκολα να συγκρατήσουν το νερό και δεν παρουσιάζουν πλαστικότητα και συνοχή. Δεν μπορεί να συγκρατεί κατιόντα (θρεπτικά στοιχεία) επειδή αποτελείται από πρωτογενή ορυκτά τα οποία δεν παρουσιάζουν αρνητικά φορτία.
- Ίλύς, αποτελείται από κόκκους ακανόνιστου σχήματος οι οποίοι εμφανίζουν μικρή πλαστικότητα και συνοχή. Έχει μικρή ικανότητα συγκράτησης θρεπτικών στοιχείων αφού αποτελείται από πρωτογενή και σε μικρές ποσότητες δευτερογενή ορυκτά.
- Άργιλος, αποτελείται από πλακοειδείς κόκκους. Έχει μικρό μέγεθος και γι' αυτό εμφανίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια άρα μεγάλη ικανότητα συγκράτησης νερού. Επιπρόσθετα, έχει μεγάλη πλαστικότητα, συνοχή και αποτελείται από δευτερογενή ορυκτά, εκδηλώνονται αρνητικά φορτία άρα έχει την ικανότητα να συγκρατεί κατιόντα.

Η κοκκομετρική σύσταση θα καθορίσει το πόσο γόνιμο είναι ένα έδαφος, αν παρέχει τα κατάλληλα θρεπτικά στοιχεία, αν δίδει την κατάλληλη υγρασία και τις κατάλληλες συνθήκες αερισμού (Σακκαλλής, 2011). Ο χώρος στον οποίο θα κινηθεί το νερό και ο αέρας μέσα στο έδαφος εξαρτάται από την κοκκομετρική σύσταση του εδάφους αλλά και από τα συσσωματώματα που εμφανίζονται. Κάθε έδαφος ανάλογα με τα ποσοστά των τριών αυτών κλασμάτων αποτελεί διαφορετική κατηγορία μηχανικής σύστασης και εκδηλώνει διαφορετικές ιδιότητες. Για τον προσδιορισμό ενός εδάφους με βάση τα ποσοστά που βρέθηκαν για το κάθε κλάσμα σε κάποια κατηγορία, χρησιμοποιήθηκε το τρίγωνο μηχανικής σύστασης.

Τα αμμώδη εδάφη ονομάζονται αλλιώς ελαφρά εδάφη και έχουν ως κύριο συστατικό την άμμο. Ο αέρας και ο ήλιος περνούν μέσα τους εύκολα, οπότε αερίζονται καλά και θερμαίνονται εύκολα. Χαρακτηρίζονται πτωχά εδάφη γιατί δεν συγκρατούν μεγάλες ποσότητες νερού και θρεπτικά στοιχεία, όμως με κατάλληλη διαχείριση όπως συχνή λίπανση και πότισμα σε μικρές δόσεις, μπορούν να γίνουν παραγωγικά. Τα πηλώδη εδάφη χαρακτηρίζονται ως μεσαία εδάφη και έχουν αυξημένη ικανότητα συγκράτησης νερού αλλά μειωμένη ικανότητα συγκράτησης θρεπτικών στοιχείων. Τα αργιλώδη εδάφη ονομάζονται αλλιώς βαριά εδάφη και σ' αυτά πλεονάζει η άργιλος. Δεν αερίζονται καλά, ούτε θερμαίνονται εύκολα και συγκρατούν μεγάλες ποσότητες νερού και θρεπτικών στοιχείων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

Αναλόγως με το είδος του ορυκτού που επικρατεί, εξαρτάται και το πόσο εύκολα είναι στην κατεργασία τους. Συγχρόνως, υπάρχουν και τα μέσης συστάσεως εδάφη όπου τα τρία κλάσματα συμμετέχουν ισόποσα και εκδηλώνονται ενδιαμέσες ιδιότητες, τα οποία και θεωρούνται ως τα ιδανικά για γεωργική χρήση.

2.7.2 Μέθοδος Βουγιούκου

Για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής σύστασης των εδαφών χρησιμοποιείται η μέθοδος Βουγιούκου. Η μέθοδος αυτή είναι η πλέον διαδεδομένη εργαστηριακή μέθοδος που βασίζεται στο γεγονός ότι το αιώρημα που περιέχει τα εδαφικά κλάσματα, σε συγκεκριμένο χρόνο έχει διαφορετική πυκνότητα λόγω της καθίζησης σε μια στήλη με νερό. Η πυκνότητα μετράται σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα. Οι κόκκοι καθιζάνουν με διαφορετικό ρυθμό που καθορίζεται από τη σχέση που αναφέρεται πιο κάτω. Η άμμος ως πιο χονδρόκοκκη άρα με μεγαλύτερη μάζα καθιζάνει ταχύτερα, η ιλύς καθιζάνει αργότερα, ενώ τελευταία καθιζάνει η άργιλος.

Η σχέση Stoke's Law που εκφράζει τον ρυθμό καθίζησης είναι η εξής:

$$V = \left[\frac{(\rho_s - \rho_f) \times g}{18 \times \eta} \right] \times D^2$$

Όπου:

V: Ρυθμός καθίζησης (cm s^{-1}),

g: Επιτάχυνση της βαρύτητας = 980 cm/s ,

ρ_s : Πυκνότητα σωματιδίων του εδάφους = 2.65 g/cm^3 ,

ρ_f : Πυκνότητα υγρού = 1 g/cm^3 ,

η : Ιξώδες υγρού = 0.01 P ($1 \text{ Poise} = 1 \text{ P} = 1 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$),

D: Ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος σωματιδίων σε cm

Στη συνέχεια αφού υπολογίστηκε ο ρυθμός καθίζησης, χρησιμοποιήθηκε η εξής σχέση:

$$V = \frac{h}{t}$$

Όπου:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

V: Ρυθμός καθίζησης (cm s^{-1}),

h: Ύψος στήλης (cm),

t: Χρόνος (sec)

Με τον συνδυασμό των δύο αυτών εξισώσεων μπορεί να υπολογιστεί ο χρόνος τον οποίο σωματίδια διαφορετικής διαμέτρου διανύουν μια συγκεκριμένη απόσταση όπως φαίνεται στον πίνακα 4.

Πίνακας 4 Χρόνος πτώσης σωματιδίων σε στήλη ανάλογα με το ρυθμό καθίζησης

	Διάμετρος (cm)	Ρυθμός καθίζησης (cm sec^{-1})	Χρόνος πτώσης από στήλη ύψους 35,3 cm
Άμμος	$2,0 \cdot 10^{-3}$	0,0359	16 min
Ιλύς	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,59 \cdot 10^{-4}$	27 hours

Έτσι σε ένα αιώρημα εδάφους σε νερό μετά από χρόνο 16 min δεν θα υπάρχουν σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης από $2,0 \cdot 10^{-3}$ cm. Αυτή η συγκέντρωση υπολογίζεται με ένα υδρόμετρο το οποίο μετρά την πυκνότητα του αιωρήματος πάνω από το «όριο» μεταξύ άμμου και μικρότερης διαμέτρου σωματιδίων μετά από 16 min. Η μέτρηση επαναλαμβάνεται μετά από 27 hours και θα δοθεί η πυκνότητα πάνω από το «όριο» μεταξύ ιλύος και αργίλου.

2.7.2.1 Εργαστηριακή διαδικασία

Όργανα και αντιδραστήρια:

- Ογκομετρικοί κύλινδροι των 1000 mL
- Αναδευτήρας μηχανικής ανάλυσης (mixer)
- Χρονόμετρο
- Υδρόμετρο Βουγιούκου
- Απιονισμένο νερό
- Διάλυμα εξαμεταφωσφορικού νατρίου 0.1 N (Calgon)
- Διάλυμα υπεροξειδίου του υδρογόνου 6% (H_2O_2)
- Θερμαντική πλάκα
- Ζυγαριά ακριβείας
- Ποτήρι ζέσεως 400 mL

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

Αρχικά σε ογκομετρικές φιάλες των 1000 mL παρασκευάστηκαν διαλύματα H_2O_2 και Calgon. Το Calgon έχει συγκέντρωση 0,1 N άρα 0,1 moles στα 1000 mL και μετατράπηκε στα 700 mL άρα υπολογίζεται ότι:

$$\left. \begin{array}{l} 0,1 \text{ moles Calgon} \rightarrow 1000 \text{ mL} \\ X \quad \quad \quad \rightarrow 700 \text{ mL} \end{array} \right\} \rightarrow X = 0,07 \text{ moles}$$

Το μοριακό βάρος του Calgon είναι 332 g/mole, άρα υπολογίζεται η ζητούμενη μάζα:

$$MB = \frac{\text{μάζα}}{\text{moles}} \rightarrow \text{μάζα} = 322 \frac{\text{g}}{\text{moles}} \times 0,07 \text{ moles} = 22,54 \text{ g Calgon}$$

Σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL προστέθηκαν 22,54 g Calgon και 700 mL απιονισμένο νερό.

Για την παρασκευή του διαλύματος H_2O_2 6% πραγματοποιήθηκε αραίωση από το αρχικό διάλυμα H_2O_2 35% όπου:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \rightarrow 35\% * x = 6\% * 700 \text{ mL} \rightarrow x = 120 \text{ mL } H_2O_2$$

Σε φιάλη των 1000 mL προστέθηκαν τα 120 mL H_2O_2 και 580 mL απιονισμένο νερό για συμπληρωθούν τα 700 mL. Η χρήση του H_2O_2 γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή αφού είναι οξειδωτικό και λαμβάνονται τα κατάλληλα μέτρα ασφαλείας.

2.7.2.1.1 Οξείδωση οργανικής ουσίας

Η οξείδωση της οργανικής ουσίας πραγματοποιήθηκε ώστε να γίνει διασπορά των κόκκων του εδάφους. Με τη βοήθεια ζυγαριάς ακριβείας υπολογίστηκαν 40 g εδάφους και μεταφέρθηκαν σε ποτήρια ζέσεως των 400 mL. Στα 40 g προστέθηκαν 100 mL από το διάλυμα H_2O_2 6% και αφέθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να ολοκληρωθεί η οξείδωση. Κατά τη διάρκεια που γίνεται η οξείδωση, παρατηρείται αφρισμός και αυτό αποδεικνύει τη διάσπαση της περιεχόμενης οργανικής ουσίας στο δείγμα. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκε στη θερμαντική πλάκα στους 50°C ώστε να πραγματοποιηθεί επιτάχυνση της διαδικασίας οξείδωσης. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία και σταμάτησαν να παρατηρούνται φουσκάλες, το ποτήρι απομακρύνθηκε από τη θερμαντική πλάκα και αφέθηκε σε θερμοκρασία δωματίου μέχρι να κρυώσει.

2.7.2.1.2 Διαμερισμός

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

Το διάλυμα που προετοιμάστηκε, τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα (mixer) και σε αυτό προστέθηκαν 100 mL εξαμεταφωσφορικού νατρίου 0,1N (Calgon) και 300 mL απιονισμένου νερού. Με τη βοήθεια απιονισμένου νερού ξεπλύθηκε και το δείγμα εφάδους που απέμεινε στα τοιχώματα του ποτηριού ώστε να μην υπάρξουν απώλειες. Ακολουθώντας, αναδεύτηκε για 1 λεπτό στη μέγιστη ταχύτητα και μετά το τέλος της ανάδευσης το δείγμα μεταφέρθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο των 1000 mL. Η συγκεκριμένη διαδικασία ακολουθήθηκε για κάθε δείγμα εδάφους. Σε ένα άλλο ογκομετρικό κύλινδρο των 1000 mL τοποθετήθηκαν 100 mL Calgon, 100 mL από το H₂O₂ και το υπόλοιπο συμπληρώθηκε με απιονισμένο νερό.

2.7.2.1.3 Καθίζηση

Το αιώρημα αναδεύτηκε καλά, ο κύλινδρος αφέθηκε σε ηρεμία και τοποθετήθηκε το πυκνόμετρο με το οποίο θα προσδιορίζεται η πυκνότητα του υγρού. Με την τοποθέτηση του πυκνόμετρου ξεκινά η χρονομέτρηση. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια λόγω της μάζας τους καθιζάνουν ταχύτερα από τα λεπτόκοκκα, οπότε αρχικά καθιζάνει η άμμος και στη συνέχεια η ιλύς ενώ η άργιλος παραμένει σε αιώρηση. Με το πέρας των 16 λεπτών λήφθηκε η πρώτη μέτρηση σε g/cm³, η οποία αντιπροσωπεύει την άμμο και μετά από 27 ώρες λήφθηκε η δεύτερη μέτρηση, η οποία αντιπροσωπεύει την ιλύ.

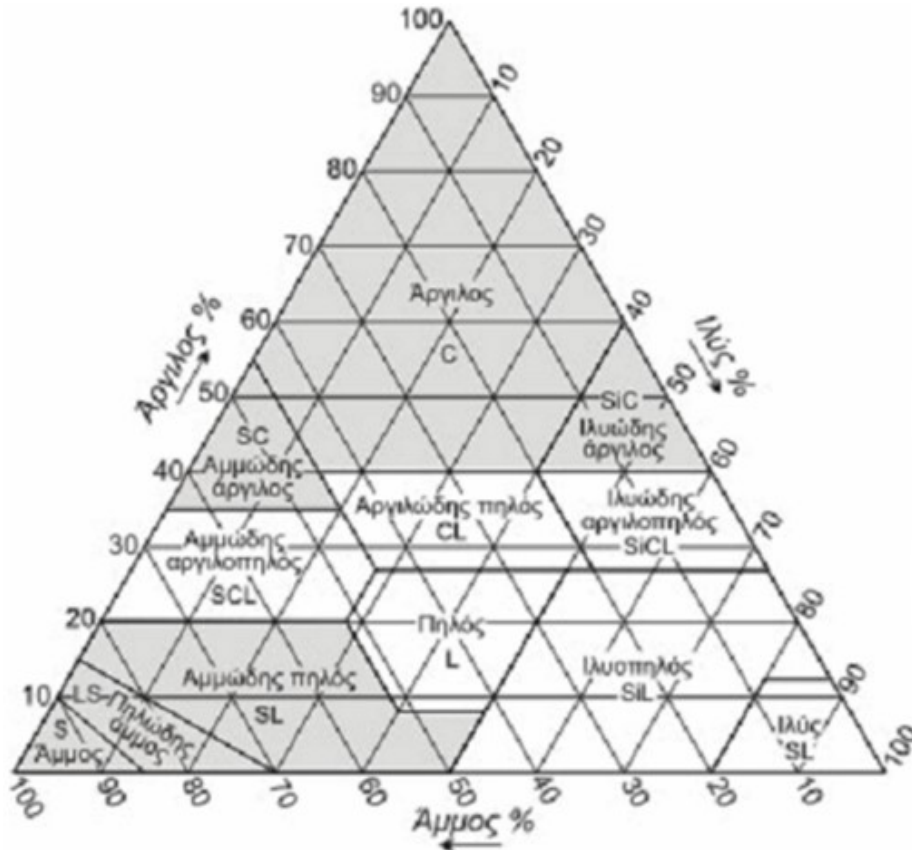
Οι τύποι που χρησιμοποιούνται για την εύρεση της περιεκτικότητας στο έδαφος κάθε κλάσματος ξεχωριστά είναι:

$$1. \text{ Έδαφος} = \text{άμμος} + \text{ιλύς} + \text{άργιλος} = 100\%$$

$$2. \text{ Άμμος} = 100\% - (\text{ιλύς} + \text{άργιλος})$$

$$3. \text{ Ιλύς} = 100\% - \text{άμμο} - \text{άργιλο}$$

Το κάθε έδαφος ανάλογα με τα ποσοστά του κλάσματος δηλαδή της άμμου, της ιλύος και της αργίλου, κατατάσσεται σε 12 διάφορες κατηγορίες. Η κατάταξη γίνεται με τη βοήθεια του τριγώνου μηχανικής συστάσεως. Το τρίγωνο έχει τρεις άξονες: Κάτω είναι ο άξονας της άμμου, αριστερά ο άξονας της αργίλου και δεξιά ο άξονας της ιλύος. Αφού τοποθετηθούν οι τιμές άμμου, ιλύος και αργίλου που βρέθηκαν στη σωστή θέση πάνω στους αντίστοιχους άξονες, από το σημείο του κάθε άξονα χαράσσεται μια ευθεία παράλληλα προς τον άξονα που βρίσκεται δεξιά του. Οι τρεις ευθείες που ξεκινούν από τους τρεις άξονες, ενώνονται σε ένα σημείο μέσα στο τρίγωνο. Το όνομα του διαμερίσματος - κατηγορίας στο οποίο ενώνονται οι τρεις ευθείες χαρακτηρίζει την υφή του εδάφους.



Εικόνα 4: Τρίγωνο μηχανικής σύστασης για την κατάταξη των εδαφών σε κατηγορίες

2.8 Ανάλυση εδάφους

2.8.1 Προετοιμασία δειγμάτων

Για κάθε έδαφος θα ακολουθείται περαιτέρω ανάλυση καθώς θα γίνει εφαρμογή μυκητοκτόνου AZX 20% β/ο και 25% β/ο. Πρώτιστα, ζυγίστηκε σε ξεχωριστά δοχεία 1kg από το κάθε δείγμα εδάφους. Για κάθε έδαφος υπολογίστηκε η ποσότητα νερού που έπρεπε να προστεθεί ώστε να είναι ανάλογη του ποσοστού υδατοϊκανότητας που προκύπτει και του επιθυμητού ποσοστού προσαρμογής του εδάφους. Στο έδαφος από την περιοχή Βρυσούλλων προστέθηκαν 199,9 g νερό, στο έδαφος από την περιοχή Δερύνειας προστέθηκαν 158,4 g νερό και στο έδαφος από την περιοχή Κάππαρη προστέθηκαν 130 g νερό. Αφού προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα νερού τα δείγματα ανακατεύονται. Η προσαρμογή των εδαφών έγινε στο 40% της υδατοϊκανότητας τους. Το κάθε έδαφος χωρίστηκε σε 500 g και 500 g όπου στο καθένα τοποθετήθηκε διαφορετικό μυκητοκτόνο AZX. Άρα στο ίδιο έδαφος παρατηρήθηκε η συμπεριφορά του μυκητοκτόνου AZX 20% β/ο και 25% β/ο. Η απαραίτητη συγκέντρωση

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

AZX που προστέθηκε ήταν 500 µg/g ξηρού εδάφους. Για τον υπολογισμό της πραγματικής συγκέντρωσης που τελικά προστέθηκε σε κάθε έδαφος, χρησιμοποιήθηκε η εξής σχέση (5):

$$\frac{\text{Θεωρητικό}}{1000 - (1000 \times \text{Ποσοστό υγρασίας (θινω)})} \times 1000 \quad (5)$$

2.8.2 Εκχύλιση

Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε για κάθε χρονικό σημείο (Time points) που αντιστοιχεί στην 5^η, 11^η, 18^η, 54^η και 102^η ημέρα. Για κάθε έδαφος ζυγίστηκαν με τη βοήθεια ζυγαριάς σε 18 teflon tubes, 5g εδαφικού δείγματος στο κάθε ένα. Έχοντας για κάθε έδαφος 3 επαναλήψεις, προστέθηκαν μαζί με τα 5g εδάφους 25mL διαλύτης ακετόνης. Η επιλογή του διαλύτη έγινε βάσει προηγούμενων μελετών όπου έδειξαν ότι η ακετόνη έχει την ικανότητα να εκχυλίζει ένα μεγάλο ποσοστό της ουσίας από το έδαφος σε σχέση με άλλους διαλύτες. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν προς ανάδευση σε ταχύτητα 150 στροφές/λεπτό για 24 ώρες. Έπειτα, τα δείγματα τοποθετούνται για φυγοκέντρηση σε θερμοκρασία 21°C και επιτάχυνση 5000 g (RCF), στο πρόγραμμα Organic για 30 λεπτά. Με το πέρας των 30 λεπτών το στερεό μέρος καθιζάνει στο κάτω μέρος και το υγρό μέρος παραμένει στο πάνω μέρος. Από το υγρό διάλυμα πάρθηκαν με ιδιαίτερη προσοχή για αποφυγή συλλογής του στερεού που καθίζανε και με τη βοήθεια σύριγγας των 3 mL δείγμα και στη συνέχεια τοποθετήθηκε στην άκρη της σύριγγας φίλτρο 0,45µm ώστε να συλλέξει (φιλτράρει) τυχόν υπολείμματα εδάφους που μπορεί να απέμειναν στο υγρό διάλυμα. Το δείγμα αφαιρέθηκε σε ποτήρι ζέσεως και πάρθηκαν άλλα 3 mL από το ίδιο διάλυμα. Το φίλτρο εφαρμόστηκε ξανά και το καθαρό διάλυμα που προέκυψε, τοποθετήθηκε σε φιαλίδια ανάλυσης αέριας χρωματογραφίας. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε για όλα τα δείγματα κάθε χρονικού σημείου και μέχρι την ανάλυσή τους στον αέριο χρωματογράφο, σφραγίστηκαν με παραφίλμ και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο, ώστε να μην υπάρξει οποιαδήποτε εξάτμιση της ακετόνης και να διατηρηθούν σε υγρή κατάσταση.

2.9 Αεριοχρωματογραφική ποιοτική και ποσοτική ανάλυση (GC)

2.9.1 Αρχή της μεθόδου

Γενικά, η χρωματογραφία αποτελεί μια μέθοδο διαχωρισμού μιγμάτων που στηρίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ δύο φάσεων. Ο διαχωρισμός γίνεται ανάμεσα στη στατική και κινητή φάση. Η αέρια χρωματογραφία (GC) είναι μια

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

τεχνική που χρησιμοποιείται περισσότερο από οποιαδήποτε άλλη γνωστή τεχνική για την ανάλυση μιγμάτων πτητικών οργανικών ενώσεων. Είναι μια απλή και χαμηλού κόστους τεχνική η οποία χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση πτητικών ενώσεων.

Στην GC, το δείγμα περνά στον εισαγωγέα, όπου εξατμίζεται ταχύτατα και στη συνέχεια εισέρχεται στην κεφαλή μιας χρωματογραφικής στήλης (στατική φάση) όπου και παρασύρονται μέσα στη στήλη από το φέρον αέριο. Το φέρον αέριο αποτελεί το μέσο για την κίνηση των συστατικών του δείγματος διαμέσου της στήλης και είναι ενός αδρανούς αερίου (ήλιο ή άζωτο ή υδρογόνο). Η επιλογή του αερίου εξαρτάται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή. Η βραδεία εισαγωγή υπερβολικής ποσότητας δείγματος οδηγεί σε κακό διαχωρισμό (Eiceman n.d.).

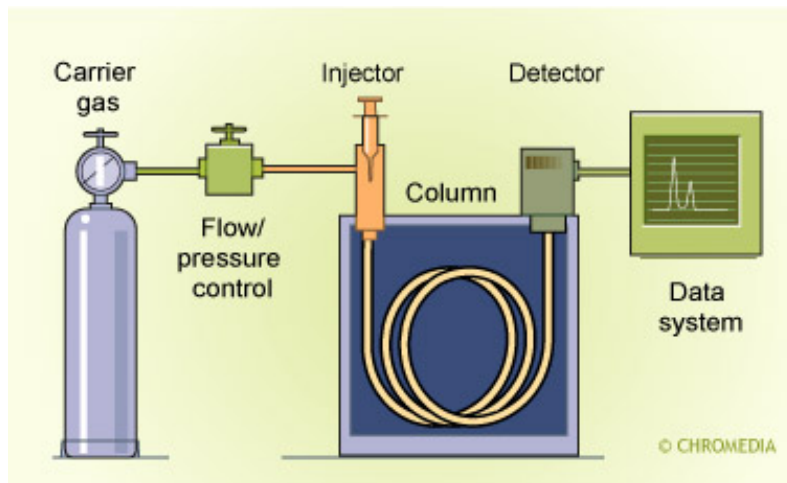
Ο διαχωρισμός οφείλεται στην κίνηση των συστατικών μέσα από την στήλη με διαφορετικές ταχύτητες, που εξαρτώνται από τις τάσεις ατμών των συστατικών και επίσης από τις αλληλεπιδράσεις τους με τη στατική φάση. Η κινητή φάση είναι η αέρια και η στατική φάση το μη πτητικό υγρό που συγκρατείται πάνω σε μια αδρανή στερεά επιφάνεια. Στη συνέχεια, το δείγμα εισέρχεται στον ανιχνευτή ο οποίος ανιχνεύει την ένωση, με αποτέλεσμα να δίνει ένα γράφημα διαδοχικών κορυφών και έτσι δημιουργείται το χρωματογράφημα. Το εμβαδόν της περιοχής κάτω από την κορυφή που πάρθηκε στην έξοδο αλλά και ο χρόνος παραμονής του αερίου δείγματος στην στήλη καθορίζουν την ποσοτικοποίηση του αερίου δείγματος (Eiceman n.d.). Επιπλέον ο χρωματογραφικός διαχωρισμός επηρεάζεται από την θερμοκρασία της στήλης για καλύτερη επαναληψιμότητα στις μετρήσεις (Χατζηιωάννου Θ.Π.,2010).

2.9.2 Μέρη και συνθήκες λειτουργίας GC για την ανίχνευση AZX από δείγματα εδάφους

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από τη θύρα έγχυσης, η οποία έχει συνθήκες θερμοκρασίας στους 320,0 ° C και πίεσης στα 166,8 kPa. Το φέρον αέριο είναι το άζωτο (N₂) το οποίο περνά για να εκκινήσει η λειτουργία διαχωρισμού των δειγμάτων. Ο δειγματολήπτης είναι αυτόματος (Auto sampler) του είδους AOC-20i Auto injector και με όγκο ένεσης (injection volume) 1,0 uL. Η εγκαταστημένη στήλη ονομάζεται Zebtron capillary GC column (ZB-5) με Serial Number: 253812 και η ημερομηνία εγκατάστασής της είναι 25/02/2013. Οι διαστάσεις της στήλης είναι: μήκος της στήλης=30,0 m (column length), εσωτερική διάμετρος =0,25 mm (Inner Diameter), και πάχος του φίλμ=0,25 um (film thickness). Η μέγιστη θερμοκρασία της στήλης είναι 360° C. Η στήλη είναι εγκατεστημένη

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: Πειραματικό Μέρος

σε φούρνο και έχει αρχική θερμοκρασία 300,0° C. Η συνολική ροή ανέρχεται στα 11,5 mL/min , η ροή στήλης στα 1,06 mL/min και η ταχύτητα είναι γραμμική στα 35,7 cm/sec. Ο ρυθμός (Rate)(C/min) σχετίζεται με τη θερμοκρασία η οποία δεν μεταβάλλεται, έτσι παραμένει στους 300,0 ° C, και τον χρόνο συγκράτησης (Hold time) που είναι στα 10,00 min. Η θερμοκρασία του ανιχνευτή (SFID1) είναι 320,0 ° C.



Εικόνα 5: Μέρη που αποτελείται ένα σύστημα GC

2.10 Στατιστική ανάλυση

Οι μετρήσεις ενός φυσικού μεγέθους χαρακτηρίζονται από μια αβεβαιότητα που ονομάζεται σφάλμα και δηλώνει την απόκλιση μια μέτρησης από την θεωρητικά αποδεκτή τιμή. Το σφάλμα χαρακτηρίζει την αβεβαιότητα των μετρήσεων από τα όργανα μέτρησης αλλά και από τις συνθήκες που χρησιμοποιούνται κατά την διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας. Ο όρος τυπικό σφάλμα χρησιμοποιείται για να περιγράψει ένα αναπόφευκτο χαρακτηριστικό κάθε μετρητικής διαδικασίας και πειραματικής διερεύνησης γι' αυτό και θα πρέπει να υπολογίζεται έτσι ώστε τα αποτελέσματα να είναι αξιόπιστα.

Για την στατιστική ανάλυση όλων των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα Microsoft Office Excel όπου υπολογίστηκε το τυπικό σφάλμα. Το σφάλμα αναγράφεται με τη μορφή: μέσος όρος \pm τυπικό σφάλμα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

3.1 Φυσικά Χαρακτηριστικά Εδάφους

3.1.1 Μέτρησεις pH και αγωγιμότητας

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για το pH και την αγωγιμότητα στα υπό μελέτη εδάφη αναγράφονται στον πιο κάτω πίνακα :

Πίνακας 5: pH και Ηλεκτρική αγωγιμότητα σε δείγματα εδάφους

Περιοχή	pH	Ηλεκτρική Αγωγιμότητα (Ec) σε $\mu\text{S}/\text{cm}$
Βρυσούλλες	8,16	241,5
Δερύνεια	8,35	172,25
Κάππαρης	8,29	340,5

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων του pH δεν παρατηρήθηκαν μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές του. Τα εδάφη είναι μετρίως αλκαλικά δηλαδή έχουν χαμηλή συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου. Οι τιμές κυμαίνονται από 8,16-8,35. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρατηρείται μεγάλο εύρος από 172,25 $\mu\text{S}/\text{cm}$ μέχρι και 340,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα εκφράζει την αλατότητα του εδάφους και όσο πιο ψηλή αγωγιμότητα τόσο μεγαλύτερη είναι η αλατότητα των εδαφών.

Πίνακας 6: Μετρήσεις υγρασίας

Περιοχή	Μάζα κάψας και μάζα υγρού χώματος (g)	Μάζα κάψας και μάζα στεγνού χώματος (g)	Μάζα κάψας (g)	Μέσος όρος ποσοστού υγρασίας ως προς το υγρό βάρος του εδάφους	Μέσος όρος ποσοστού υγρασίας ως προς το ξηρό βάρος του εδάφους
Βρυσούλλες	20,998	20,840	15,955	3,105%	3,205%
	21,773	21,618	16,737		
Δερύνεια	26,291	26,032	21,268	5,195%	5,475%

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

	25,759	25,493	20,669		
Κάππαρης	21,317	21,152	16,299	3,47%	3,595%
	22,057	21,874	17,048		

Η περιεκτικότητα του εδάφους σε υγρασία, βρέθηκε με τον υπολογισμό της διαφοράς της μάζας του εδάφους, πριν και μετά τη ξήρανσή του, προς τη διαφορά της μάζας του εδάφους πριν την ξήρανση και της μάζας της κάψας με βάση τον τύπο (1). Ενώ για τον υπολογισμό της υγρασίας ως προς το ξηρό βάρος του εδάφους χρησιμοποιήθηκε ο τύπος (2). Το ποσοστό υγρασίας είναι ο λόγος της μάζας του νερού των πόρων του εδάφους προς τη μάζα των στερεών κόκκων του εδάφους.

3.1.2 Υδατοχωρητικότητα – Υδατοϊκανότητα

Για τον υπολογισμό του ποσοστού της υδατοϊκανότητας ως προς το υγρό και ξηρό βάρος του εδάφους χρησιμοποιήθηκαν οι τύποι (3) και (4). Το μεγαλύτερο ποσοστό βρίσκεται στην περιοχή των Βρυσούλλων όπου το έδαφος μπορεί να συγκρατήσει την μεγαλύτερη ποσότητα νερού σε σχέση με τα άλλα 2 υπό μελέτη εδάφη.

Πίνακας 7: Μετρήσεις Υδατοϊκανότητας

Περιοχή	Μάζα κάψας και μάζα υγρού χώματος (g)	Μάζα κάψας και μάζα στεγνού χώματος (g)	Μάζα κάψας (g)	Μέσος όρος ποσοστού υδατοϊκανότητας ως προς το υγρό βάρος του εδάφους	Μέσος όρος ποσοστού υδατοϊκανότητας ως προς το ξηρό βάρος του εδάφους
Βρυσούλλες	17,50	17,03	16,33	38,63%	59,27%
	21,77	21,40	20,68		
Δερύνεια	18,31	17,92	17,08	33,5%	55,57%
	17,39	16,84	15,99		
Κάππαρης	22,35	22,00	21,20	29,9%	42,67%
	22,73	22,31	21,30		

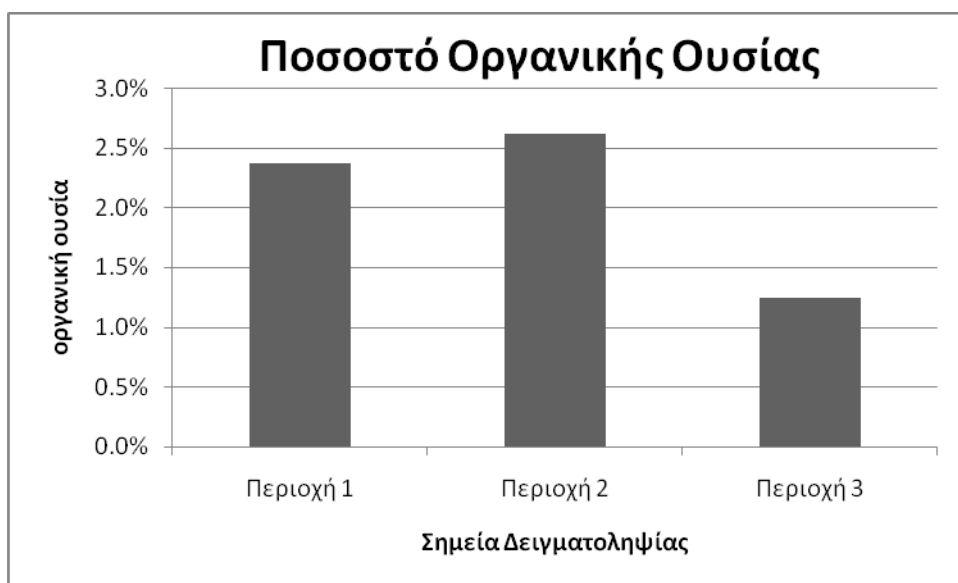
3.1.3 Οργανική ουσία

Ο υπολογισμός της οργανικής ουσίας γίνεται ως προς το ξηρό βάρος του εδάφους και στον πιο κάτω Πίνακα παρουσιάζονται οι επί τις εκατό περιεκτικότητες σε οργανική ουσία και ο χαρακτηρισμός των υπό μελέτη εδαφών.

Πίνακας 8: Μέσος όρος οργανικής ουσίας σε δείγματα εδάφους

Περιοχή	Μέσος όρος οργανικής ουσίας (%)	Χαρακτηρισμός Εδάφους
Βρυσούλλες	2,35	Μέτριο
Δερύνεια	2,6	Μέτριο
Κάππαρης	1,25	Μέτρια χαμηλό

Η μέγιστη τιμή διακρίνεται στην περιοχή της Δερύνειας με ποσοστό 2,6%, ενώ η ελάχιστη τιμή στην περιοχή Κάππαρη με ποσοστό 1,25%. Οι χαρακτηρισμοί είναι «πτωχό ή χαμηλό» με ποσοστό 1%, «μέτρια χαμηλό» με ποσοστό 1-2%, «μέτριο» με ποσοστό 2-4%, «υψηλό» με ποσοστό 4-8% και «πολύ υψηλό» με ποσοστό 8-16%. Παρατηρήθηκε ότι σε αμμώδη εδάφη το ποσοστό της οργανικής ουσίας είναι μέτρια χαμηλό έως μέτριο. Στο πιο κάτω Γράφημα παρουσιάζονται συγκριτικά τα ποσοστά οργανικής ουσίας για όλες τις περιοχές.



Γράφημα 1: Ποσοστιαία Οργανική Ουσία στα δείγματα εδάφους

3.1.4 Μηχανική Σύσταση

Από τη μηχανική ανάλυση των δειγμάτων, στον πίνακα 9 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της Μεθόδου Βουγιούκου για τον προσδιορισμό της κοκκομετρικής σύστασης στα τρία κλάσματα των εδαφών. Με βάση το Γράφημα 2 παρουσιάζεται ότι το ποσοστό της άμμου υπερτερεί των άλλων δύο κλασμάτων

Πίνακας 9: Προσδιορισμός κοκκομετρικής σύστασης στα δείγματα εδάφους

Περιοχές	Άμμος (%)	Άργιλος (%)	Ίλυς (%)	Τύπος εδάφους
Βρυσούλλες	89,42	3,87	6,71	Αμμώδες
Δερύνεια	81,02	13,55	5,43	Αμμοπηλώδες
Κάππαρης	93,44	1,31	5,25	Αμμώδες

Τα ποσοστά της άμμου κυμαίνονται σε ψηλά επίπεδα, χωρίς μεγάλη διαφοροποίηση σε όλες τις περιπτώσεις. Παρατηρείται ότι στο έδαφος της Δερύνειας το ποσοστό της αργίλου είναι αρκετά μεγαλύτερο σε σχέση με το έδαφος του Κάππαρη και των Βρυσούλλων, ενώ για την περίπτωση της ιλύς τα ποσοστά φαίνονται να βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και στα τρία εδάφη.

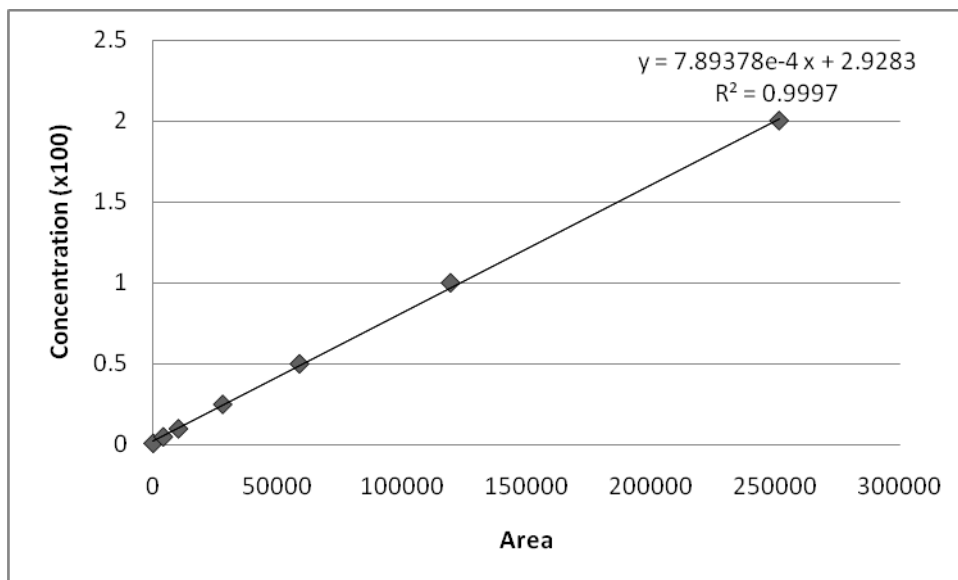


Γράφημα 2: Ποσοστιαία κοκκομετρική ανάλυση για τα δείγματα εδάφους

3.2 Αποτελέσματα μετρήσεων GC

3.2.1 Καμπύλη βαθμονόμησης

Η καμπύλη βαθμονόμησης είναι μια γραφική παράσταση η οποία κατασκευάστηκε με σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς της ουσίας σε διαφορετικές αραιώσεις των 200 µg/ml, 100 µg/ml, 50 µg/ml, 25 µg/ml, 10 µg/ml, 5 µg/ml και 1 µg/ml. Από τις τιμές που καταγράφηκαν από την ανάλυση, η καμπύλη βαθμονόμησης είναι γραμμική της μορφής $y=ax+b$ όπου το $a=7.89378 \cdot 10^{-4}$ και $b=2.92831$. Ο συντελεστής συσχέτισης R^2 ισούται με 0.9997 και προσεγγίζει τα πραγματικά σημεία δεδομένων αφού η ιδανική τιμή για το R^2 είναι ίση με 1,0. Επομένως όσο πιο κοντά βρίσκεται στη μονάδα τόσο πιο ακριβή αποτελέσματα πάρθηκαν. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ακρίβεια. Επίσης το R ισούται με 0.9997790, όπου δείχνει να υπάρχει συσχέτιση και σύνδεση μεταξύ των μεταβλητών.



Γράφημα 3: Προσδιορισμός καμπύλης βαθμονόμησης

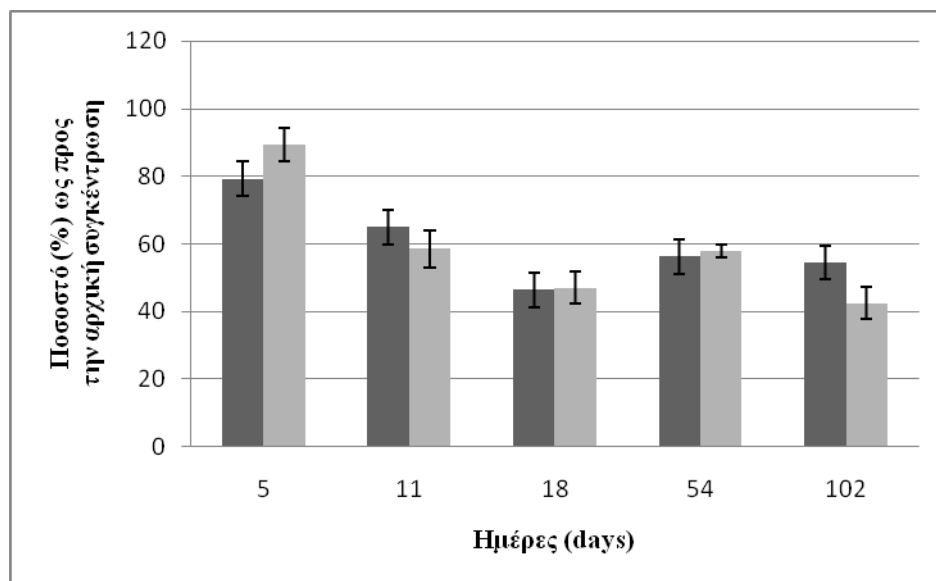
3.2.2 Έδαφος περιοχής Βρυσούλλων

Στο Γράφημα 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συμπεριφοράς των 2 διαφορετικών σκευασμάτων AZX που εφαρμόστηκαν στο ίδιο έδαφος με τη χρήση οργανικού διαλύτη ακετόνης. Τα αποτελέσματα εκφράστηκαν σε ποσοστά ως προς την αρχική συγκέντρωση του AZX στο έδαφος. Η αρχική συγκέντρωση σε κάθε έδαφος ήταν ανάλογη του ποσοστού υγρασίας. Για το έδαφος της περιοχής Βρυσούλλων σύμφωνα με τη σχέση (5) η πραγματική συγκέντρωση που εφαρμόστηκε ήταν 516,02 µg/gr ξηρού εδάφους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Κατά την 5^η μέρα παρατηρείται μεγαλύτερο ποσοστό εξαγωγής για το σκεύασμα 25% AZX σε σχέση με το 20% με μέσο όρο της συγκέντρωσης AZX/gr ξηρού βάρους ως προς την αρχική συγκέντρωση σε ποσοστό 89,34% και 79,25% αντίστοιχα. Το έδαφος στο οποίο εφαρμόστηκε το σκεύασμα με 25% AZX φαίνεται να υπήρχε εξαγωγή σχεδόν όλης της αρχικής ποσότητας που εφαρμόστηκε. Στις 11 μέρες στο έδαφος που εφαρμόστηκε το σκεύασμα 20% AZX παρατηρήθηκε μια μείωση του ποσοστού εξαγωγής σε σχέση με την 5^η μέρα στο 64,89%. Αντιθέτως, για το έδαφος που περιείχε το σκεύασμα με 25% AZX παρατηρήθηκε μια σημαντική μείωση του ποσοστού εξαγωγής σε σχέση με την 5^η μέρα στο 58,54%. Κατά τη χρονική περίοδο των 18 ημερών συνεχίστηκε η μείωση του ποσοστού εξαγωγής και των 2 μυκητοκτόνων για το ίδιο έδαφος. Συγκεκριμένα, σ' αυτό που εφαρμόστηκε 20% AZX το ποσοστό ανέρχεται στο 46,33% και σ' αυτό που εφαρμόστηκε 25% AZX το ποσοστό ανέρχεται στο 46,95%. Στην ανίχνευση που έγινε στις 54 μέρες παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού εξαγωγής και για τα 2 μυκητοκτόνα. Σε αυτό που προστέθηκε το σκεύασμα 20% AZX ήταν ακόμη μεγαλύτερο το ποσοστό και από την 11^η μέρα και έφτασε το 74,48%. Απεναντίας, σ' αυτό που προστέθηκε το σκεύασμα 25% AZX το ποσοστό εξαγωγής αυξήθηκε συγκριτικά με την 18^η στο 61,40%. Για την τελευταία χρονική περίοδο των 102 ημερών το ποσοστό εξαγωγής για το πρώτο σκεύασμα μειώθηκε συγκριτικά με την 54^η μέρα και έφτασε στο 54,42% και για το δεύτερο 42,46%.

Η συμπεριφορά των 2 μυκητοκτόνων στο ίδιο έδαφος δεν φαίνεται να παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις στο ποσοστό εξαγωγής για όλες τις μετρήσεις εκτός από την 5^η μέρα όπου πραγματοποιήθηκε η πρώτη εκχύλιση. Για το μυκητοκτόνο με 20% AZX αν και υπάρχει μια αυξομείωση του ποσοστού εξαγωγής του ρυπαντή στις διαφορετικές χρονικές στιγμές, συγκρίνοντας την πρώτη με την τελευταία μέτρηση, δεν υπάρχει μεγάλη διαφορά του ποσοστού εξαγωγής του μυκητοκτόνου σε σχέση με τον χρόνο. Ιδιαίτερα σημαντική ήταν η συμπεριφορά του δεύτερου σκευάσματος με 25% AZX όπου το μεγαλύτερο ποσοστό εξαγωγής της από το έδαφος έγινε την 5^η μέρα και φτάνοντας στην 102^η μέρα το ποσοστό μειώθηκε.



Γράφημα 4: Γραφική αναπαράσταση του ποσοστού εξαγωγής AZX ως προς την αρχική συγκέντρωση στο έδαφος των Βρυσούλλων (Μέσος όρος ± Τυπικό σφάλμα).

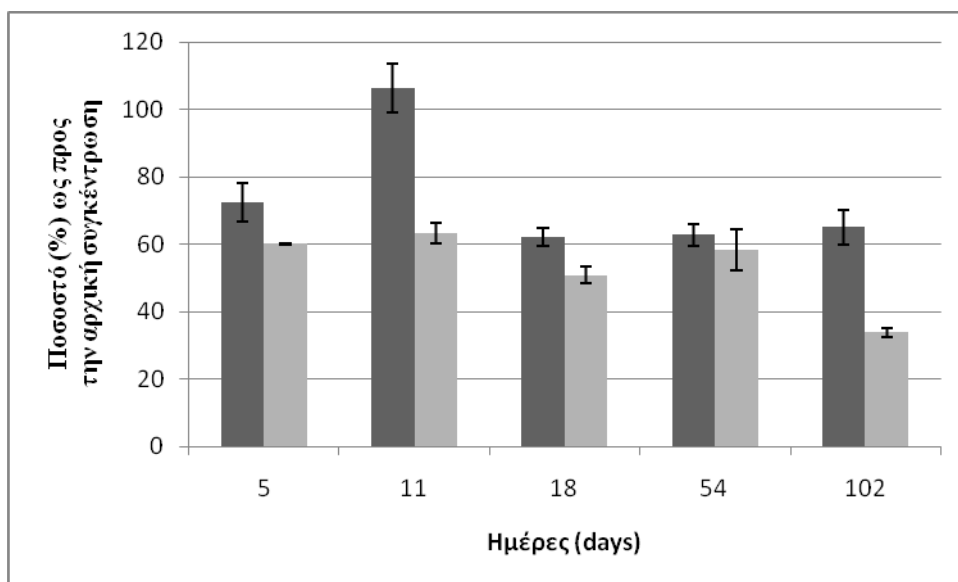
3.2.3 Έδαφος περιοχής Δερύνειας

Σύμφωνα με το Γράφημα 5 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συμπεριφοράς των 2 διαφορετικών σκευασμάτων AZX που εφαρμόστηκαν στο έδαφος της περιοχής Δερύνειας. Η πραγματική συγκέντρωση που τελικά εφαρμόστηκε αρχικά ήταν 527,4 μg/gr ξηρού εδάφους.

Κατά την 5^η μέρα όπου πραγματοποιήθηκε η πρώτη εκχύλιση παρατηρείται ταχεία μείωση της συγκέντρωσης AZX στο έδαφος κυρίως για το σκεύασμα που περιέχει 25% AZX άρα συγχρόνως παρατηρείται μικρότερο ποσοστό εξαγωγής της από το έδαφος σε σχέση μ' αυτό που περιέχει το 20% AZX. Στο έδαφος που προστέθηκε 20% AZX το ποσοστό βρέθηκε στο 72,46% και στο έδαφος που προστέθηκε 25% AZX το ποσοστό βρέθηκε στο 60,11%. Στη συνέχεια για τη μέτρηση στην 11^η μέρα φαίνεται να υπάρχει μεγάλη αύξηση του ποσοστού εξαγωγής για το έδαφος που περιέχει το σκεύασμα με 20% AZX στο 106,41% ενώ για το έδαφος που περιέχει το σκεύασμα με 25% AZX, φτάνει στο 63,38%. Για τις επόμενες 2 μετρήσεις δηλαδή την 18^η και 54^η μέρα αν και υπάρχει ένα χρονικό διάστημα 36 ημερών μεταξύ τους, δεν παρατηρείται οποιαδήποτε σημαντική αλλαγή στα ποσοστά εξαγωγής για το έδαφος που περιέχει το σκεύασμα με 20% AZX. Τα ποσοστά βρέθηκαν να είναι 61,99% και 62,79% αντίστοιχα. Παράλληλα, για τις 2 αυτές μετρήσεις στο έδαφος που υπήρχε το σκεύασμα με 25% AZX, παρατηρήθηκε μια μικρή αύξηση του ποσοστού εξαγωγής από 50,74% την 18^η μέρα σε 58,36% την 54^η μέρα. Με βάση το τελευταίο χρονικό σημείο που είναι η 102^η μέρα, ο διαλύτης εκχυλίζει το μυκητοκτόνο από το έδαφος και το ποσοστό

εξαγωγής για το σκεύασμα με 20% AZX αυξάνεται ελάχιστα σε σχέση με την 54^η μέρα σε 65,09%. Απεναντίας, για το έδαφος που γίνεται εξαγωγή του μυκητοκτόνου με 25% AZX το ποσοστό μειώνεται σε σχέση με αυτό της 54^{ης} μέρας και έφτασε το 33,89%.

Συμπερασματικά θα μπορούσαμε να αναφέρουμε ότι στο έδαφος όπου τοποθετήθηκε το σκεύασμα με 20% AZX συγκρίνοντας την πρώτη με την τελευταία ημέρα που έγινε η εκχύλιση, το ποσοστό εξαγωγής της από το έδαφος δεν είχε σημαντική αλλαγή, κυμάνθηκε στα ίδια περίπου επίπεδα. Μια σημαντική αύξηση του ποσοστού εξαγωγής της από το έδαφος παρατηρήθηκε την 11^η μέρα όπου η συγκέντρωση της AZX είχε σημαντική αύξηση σε σχέση με την αρχική. Στο έδαφος όπου τοποθετήθηκε το σκεύασμα με 25% AZX, συγκρίνοντας την πρώτη με την τελευταία ημέρα, παρατηρήθηκε μείωση του ποσοστού εξαγωγής με μικρές αυξομειώσεις των ποσοστών στις ενδιάμεσες μετρήσεις.



Γράφημα 5: Γραφική αναπαράσταση του ποσοστού εξαγωγής AZX ως προς την αρχική συγκέντρωση στο έδαφος της Δερύνειας (Μέσος όρος ± Τυπικό σφάλμα).

3.2.4 Έδαφος περιοχής Κάππαρη

Το πιο κάτω Γράφημα 6 αναπαριστά τα αποτελέσματα της συμπεριφοράς των 2 διαφορετικών σκευασμάτων AZX που εφαρμόστηκαν στο έδαφος της περιοχής Κάππαρη. Η πραγματική συγκέντρωση που εφαρμόστηκε αρχικά σε σχέση με το ποσοστό υγρασίας του εδάφους ήταν 517,97 μg/gr ξηρού εδάφους.

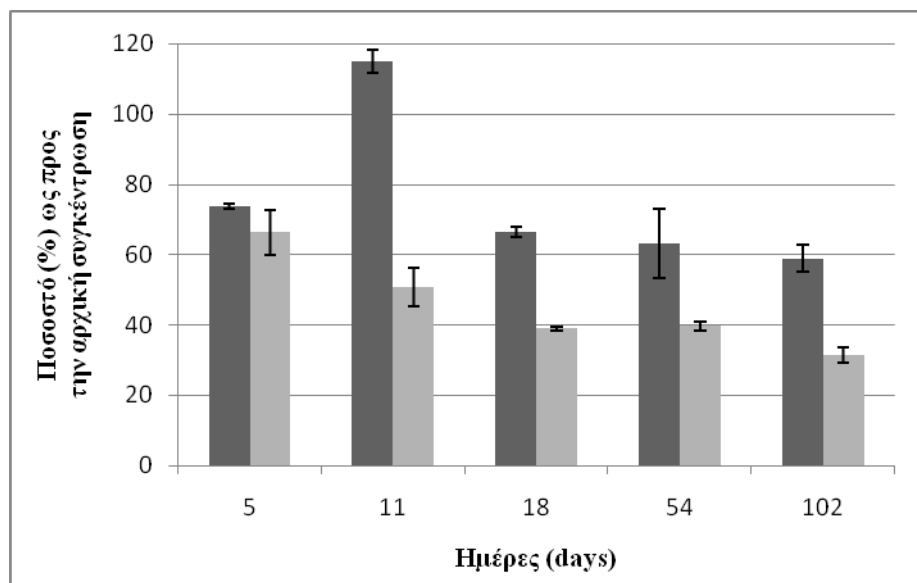
Κατά την πρώτη μέτρηση που πραγματοποιήθηκε, υπήρξε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του AZX στο έδαφος σε σχέση με την αρχική. Το ποσοστό εξαγωγής του AZX κυμαίνεται στα ίδια περίπου επίπεδα και για τα δύο σκευάσματα που τοποθετήθηκαν

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

στο έδαφος. Για το σκεύασμα με 20% AZX το ποσοστό ανέρχεται στο 73,74% ενώ για το σκεύασμα με 25% AZX στο 66,41%. Έπειτα, στην επόμενη χρονική περίοδο υπήρξε μια αύξηση του ποσοστού εξαγωγής AZX από το έδαφος που περιείχε το μυκητοκτόνο με 20% περιεκτικότητα σε AZX. Το ποσοστό έφτασε το 114,85%. Δεν συμβαίνει όμως το ίδιο με το έδαφος που εφαρμόστηκε το σκεύασμα με 25% AZX. Το ποσοστό εξαγωγής γι' αυτό, μειώθηκε στο 50,75%. Στην τρίτη μέτρηση που έγινε την 18^η μέρα, παρουσιάστηκε μείωση του ποσοστού και για τα 2 σκευάσματα συγκριτικά με την προηγούμενη μέτρηση. Για το έδαφος που εφαρμόστηκε το σκεύασμα με 20% AZX το ποσοστό βρέθηκε να είναι στο 66,28% ενώ για το έδαφος που εφαρμόστηκε το σκεύασμα με 25% AZX το ποσοστό βρέθηκε να είναι στο 38,89%. Για το επόμενο χρονικό σημείο δηλαδή την 54^η μέρα, τα ποσοστά παραμένουν σχεδόν αμετάβλητα σε σχέση με την μέτρηση της 18^{ης} μέρας καθώς για το έδαφος όπου εφαρμόστηκε το σκεύασμα με 20% AZX το ποσοστό εξαγωγής είναι 63,20% ενώ για το έδαφος όπου εφαρμόστηκε το σκεύασμα με 25% AZX το ποσοστό εξαγωγής είναι 39,63%. Σύμφωνα με το τελευταίο χρονικό σημείο τα ποσοστά εξαγωγής βρίσκονται στο 58,84% και 31,37% με εφαρμογή μυκητοκτόνων με 20% και 25% περιεκτικότητα σε AZX αντίστοιχα.

Συνολικά παρατηρώντας τα αποτελέσματα των ποσοστών εξαγωγής για τα διάφορα χρονικά διαστήματα, υπάρχει μια αυξομείωση αυτών για το έδαφος που περιέχει σκεύασμα με 20% AZX ενώ στο έδαφος που εφαρμόστηκε σκεύασμα με 25% AZX παρατηρείται μια σταδιακή μείωση των ποσοστών αυτών. Συγκρίνοντας την πρώτη μέτρηση με την τελευταία καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι σε λίγες μέρες μετά την εφαρμογή των δύο μυκητοκτόνων υπάρχει μείωση της συγκέντρωσης τους στο έδαφος ενώ για την 11^η μέρα παρατηρείται μεγάλη διαφορά μεταξύ τους.

Η καθαρή ακετόνη βοηθά στην εξαγωγή του ρυπαντή από τα εδάφη, αλλά σε κάθε χρονική στιγμή που γινόταν η δειγματοληψία πιθανότατα να μην ήταν αντιπροσωπευτικό το δείγμα λόγω χαμηλής συγκέντρωσης του ρυπαντή στο συγκεκριμένο σημείο. Πιθανά σφάλματα μπορεί να προέρχονται από λάθος στην ανάλυση δηλαδή από τον αυτόματο δειγματολήπτη στο μηχάνημα της αέριας χρωματογραφίας.



Γράφημα 6: Γραφική αναπαράσταση του ποσοστού εξαγωγής AZX ως προς την αρχική συγκέντρωση στο έδαφος του Κάππαρη (Μέσος όρος \pm Τυπικό σφάλμα).

3.3 Σύγκριση αποτελεσμάτων εξαγωγής μυκητοκτόνου που περιέχει 20% και 25% AZX στα 3 εδάφη

Με βάση τα Γραφήματα 7 και 8, γίνεται σύγκριση του ποσοστού εξαγωγής AZX που προκύπτει σε διαφορετικά δείγματα εδάφους με εκχύλιση σε διαλύτη ακετόνης από το εμπορικό σκεύασμα το οποίο περιέχει 20% και 25% AZX. Για κάθε έδαφος τα ποσοστά ήταν σε συνάρτηση με την αρχική συγκέντρωση AZX που εφαρμόστηκε στο καθένα. Όπως φαίνεται στο Γράφημα 7, ο διαλύτης ακετόνης εξάγει μεγάλα ποσοστά του AZX στις πρώτες μέρες μετά την εφαρμογή του ενώ μέχρι και την 102^η μέρα δεν παρατηρείται μείωση τουλάχιστο μέχρι το 50%. Συγκριτικά με τα 3 εδάφη, το έδαφος της περιοχής Βρυσούλλων είχε τα μικρότερα ποσοστά εξαγωγής. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το έδαφος αυτής της περιοχής περιέχει ίσως ένα μέτριο ποσοστό οργανικής ουσίας το οποίο προσροφάτε σ' αυτό. Αντιθέτως, στο Γράφημα 8 παρατηρώντας την εξέλιξη της εξαγωγής AZX από τα εδάφη φαίνεται να υπάρχει μια μείωση της συγκέντρωσης που εξάγεται και αυτό δείχνει ότι μεγάλα ποσοστά με το πέρασ του χρόνου συγκρατούνται και παραμένουν στο έδαφος. Το κάθε έδαφος έχει τα δικά του ξεχωριστά χαρακτηριστικά με αποτέλεσμα αυτό να επηρεάζει την συμπεριφορά των μυκητοκτόνων σ' αυτό. Ο βαθμός στον οποίο ένα μυκητοκτόνο δεσμεύεται εντός του εδάφους επηρεάζει την πιθανότητα το μυκητοκτόνο να συσσωρεύεται στο έδαφος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

Οι μεταβολές που υπάρχουν στη συγκέντρωση και στα ποσοστά εξαγωγής του μυκητοκτόνου οφείλονται στην διαφορετική σύσταση που έχει το κάθε έδαφος. Ένα μεγάλο ποσοστό του μυκητοκτόνου, συγκρατείται από τα πολύ μικρής διαμέτρου σωματίδια του εδάφους (αργίλος και ιλύς). Τα ποσοστά αργίλου στα εδάφη των περιοχών Βρυσούλλων και Κάππαρη είναι πολύ χαμηλά, γι' αυτό παρατηρούνται αυξημένα ποσοστά εξαγωγής ρυπαντή. Ενώ στην περιοχή Δερύνειας που έχει ψηλότερο ποσοστό αργίλου, πιθανό να μην μπορεί να αποικοδομηθεί λόγω κακού αερισμού και αποστράγγισης του εδάφους.

Στα εδάφη τα οποία μελετούνται δεν παρατηρείται μεγάλη συγγένεια δέσμευσης της ουσίας με τα σωματίδια του εδάφους άρα ούτε ισχυρή προσρόφηση σ' αυτά οπότε η ουσία παραμένει στην υγρή φάση (Teresa et al. 2013). Το μυκητοκτόνο AZX φαίνεται να είναι ακίνητο σε μεγάλο βαθμό σε αμμώδες εδάφη κατά τις πρώτες ημέρες εφαρμογής του καθώς το μεγαλύτερο ποσοστό της εφαρμοσμένης δόσης εξάγεται με τη βοήθεια ακετόνης.

Παρόλο που η AZX δεν είναι μια ιοντική ένωση παρατηρήθηκε ότι η ρόφησή της στο έδαφος εξαρτάται από το pH και η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση του pH. Το pH του εδάφους έχει άμεση σχέση με τη βιοδιαθεσιμότητα του AZX και ελέγχει τον ρυθμό αποικοδόμησης του (Teresa et al. 2013). Επομένως, μια άλλη παράμετρος που πιθανόν να επηρεάζει τα αποτελέσματα είναι το pH του εδάφους όπου στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι και τα 3 μετρίως αλκαλικά. Στο μυκητοκτόνο με περιεκτικότητα 25% AZX παρατηρείται μια αύξηση της προσρόφησης με την πάροδο του χρόνου, γι' αυτό και τα ποσοστά εξαγωγής της AZX στο έδαφος γίνονται μικρότερα. Σε μικρότερο βαθμό παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης και για το μυκητοκτόνο με περιεκτικότητα 20% AZX.

Το εμπορικό σκευάσματα με 20% AZX που χρησιμοποιήθηκε περιείχε περισσότερες από μια δραστικές ουσίες, το AZX και το Difenoconazole, γεγονός που μπορεί να δίνει διαφορετικά αποτελέσματα στην συμπεριφορά τους στο έδαφος σε σχέση με σκευάσματα που περιέχουν μόνο μια δραστική ουσία. Η δράση του μίγματος μερικές φορές μπορεί να είναι μεγαλύτερη (συνεργιστική), μικρότερη (ανταγωνιστική) ή να παραμένει ίδια με το άθροισμα των δύο επιμέρους δραστικών ουσιών. Στην παρούσα μελέτη οι δύο αυτές δραστικές ουσίες έχουν ένα ευρέως φάσμα δράσης, συμπληρώνουν αποτελεσματικά η μία την άλλη και είναι ένα εργαλείο διαχείρισης της ανθεκτικότητας λόγω του ότι έχουν διαφορετικό τρόπο με τον οποίο ενεργούν. Παράλληλα, η τιμή K_{ow} του μυκητοκτόνου Difenoconazole είναι 4,4 γεγονός που υποδεικνύει ότι η χαμηλότερη τιμή του AZX έχει η ισχυρότερη ικανότητα να

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

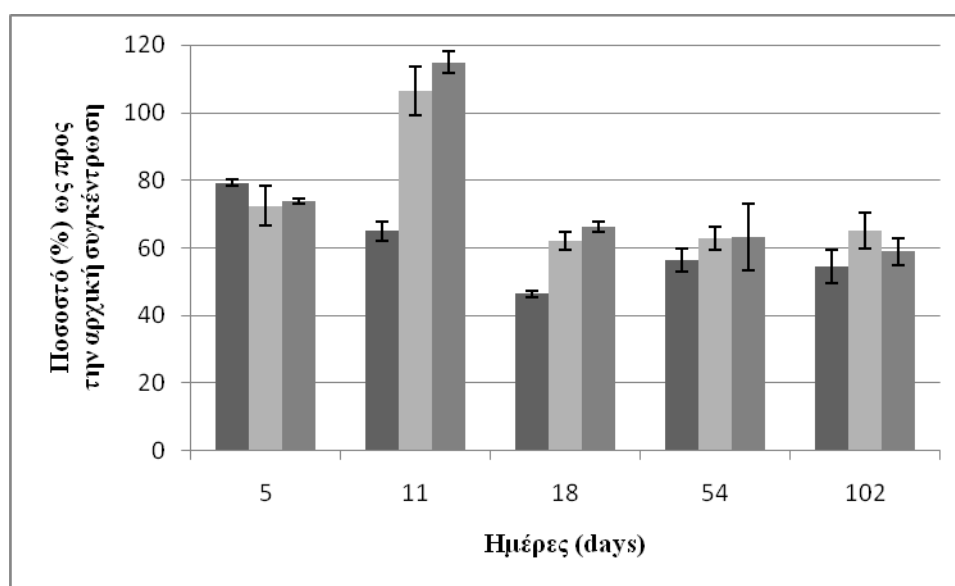
παραμένει στην υδατική φάση από ό,τι το Difenoconazole (Xue et al. 2014). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας, παρατηρείται ότι για κάθε έδαφος το ποσοστό εξαγωγής του AZX σε σχέση με την αρχική συγκέντρωση που εφαρμόστηκε διαφέρει για τα δύο σκευάσματα. Αυτό οφείλεται στον διαφορετικό τύπο των εδαφών, στο πόσο εύκολα ή δύσκολα το AZX προσροφάτε στα σωματίδια του κάθε εδάφους αλλά και από την παρουσία του Difenoconazole στο ένα από τα δύο σκευάσματα που μελετήθηκαν. Για τα εδάφη της περιοχής Δερύνειας και Κάππαρη παρατηρείται από την πρώτη μέτρηση η οποία έγινε 5 μέρες μετά την προσθήκη του μυκητοκτόνου με 25% AZX, ταχεία μείωση της συγκέντρωσής του που εκχυλίστηκε με ακετόνη. Στο έδαφος της περιοχής Βρυσούλλων σε αντίθεση με τις άλλες περιοχές εξάγεται περισσότερη συγκέντρωση κατά την πρώτη μέτρηση. Αυτό έχει να κάνει με την εμμονή του μυκητοκτόνου που καθορίζει την δυνατότητα προσρόφησης και συγκράτησής του στο έδαφος όταν γίνεται η εκχύλιση με τον διαλύτη. Μερικά από αυτά διασπώνται σε ενδιάμεσες ουσίες που λέγονται μεταβολίτες. Η ποσότητα του μυκητοκτόνου που εξάγεται από το έδαφος με τη βοήθεια ακετόνης γίνεται μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται εκρόφηση.

Το Difenoconazole ανήκει στην ομάδα των τριαζολών και παρεμποδίζει τη βιοσύνθεση της εργοστερόλης που είναι βασικό συστατικό των κυτταρικών μεμβρανών των μυκήτων. Σε προηγούμενες έρευνες που έγιναν για την αξιολόγηση φυτοτοξικότητας με τη χρήση μυκητοκτόνων AZX και Difenoconazole σε διαφορετικές συγκεντρώσεις έδειξαν ότι γενικά ήταν μη φυτοτοξικά σε συνιστώμενη δόση 2,2 μg/mL ή κάτω από αυτή για το πεδίο εφαρμογής. Ωστόσο σε ψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάστηκε εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση φυτοτοξικότητα. Μια παρατήρηση που αξίζει να σημειωθεί ήταν η επίδραση στη διέγερση που προκάλεσαν σε δόσεις ίσες ή κάτω από τις συνιστώμενες στην επιμήκυνση των βλαστών και της ρίζας. Το AZX επηρεάζει την σταθερότητα της μεμβράνης των φυτικών ιστών όπου η επίδραση του εξαρτάται από τη συγκέντρωση του ενώ το Difenoconazole δεν είχε καμία δυσμενή επίδραση (Nithyameenakshi et al.2006).

Σε μια δεύτερη μελέτη που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιήθηκε εμπορικό σκεύασμα με 18% AZX και 12% Difenoconazole. Αυτός ο συνδυασμός των μυκητοκτόνων μπορεί να μειώσει την δόση που απαιτείται να εφαρμοστεί για την καταπολέμηση των μυκήτων αλλά και του κόστους. Επιπρόσθετα, μειώνει τον κίνδυνο αντοχής στην ανάπτυξη των μυκήτων σε σχέση με άλλες διαμορφώσεις μυκητοκτόνων. Η εφαρμοζόμενη δόση ήταν 1,5 φορές μεγαλύτερη της συνιστώμενης δόσης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διασπορά των χημικών

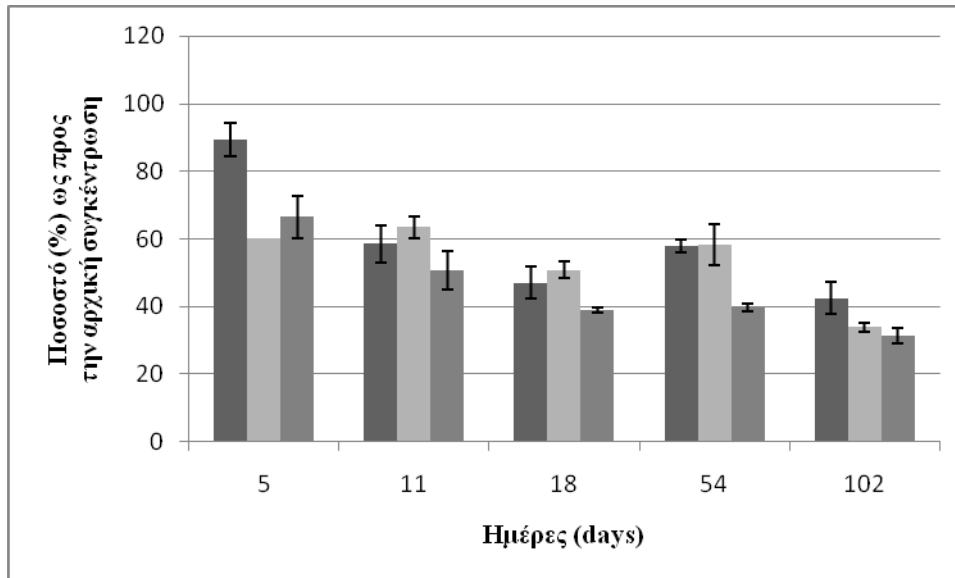
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων

ουσιών στο περιβάλλον εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες τους. Έχει βρεθεί ότι το Difenoconazole δεν υδρολύεται ούτε φωτοαποικοδομείται εύκολα, ο χρόνος ημιζωής του βρέθηκε να είναι 10 ημέρες και καταλύεται από ενζυμικές αντιδράσεις στα φυτά. Οι ενζυμικές δραστηριότητες επηρεάζονται από τη θερμοκρασία και οι ψηλότερες θερμοκρασίες πιθανόν να επιταχύνουν την απώλεια Difenoconazole. Η φωτοαποικοδόμηση του AZX στο έδαφος είναι αργή ενώ η μικροβιακή αποικοδόμηση είναι η κύρια οδός για την υποβάθμιση του Difenoconazole στο έδαφος. Ο κυρίαρχος παράγοντας απώλειας είναι οι μικροοργανισμοί σε συνθήκες όμως υψηλής υγρασίας αναστέλλεται η μικροβιακή δραστηριότητα. Επίσης, σε συνθήκες χαμηλών βροχοπτώσεων και μεγάλης περιεκτικότητας σε οργανική ουσία προκαλείται μικρότερος χρόνος ημιζωής για τα δύο μυκητοκτόνα. Οι πληροφορίες αυτές έδειξαν ότι αν και οι φυσικοχημικές ιδιότητες των μυκητοκτόνων ήταν σταθερές, ψεκάζοντας με τον τρόπο και την συγκέντρωση που συνιστάται, διαχέονται μέσω φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών (Huan et al. 2013).



Γράφημα 7: Γραφική αναπαράσταση του ποσοστού εξαγωγής AZX από το εμπορικό σκεύασμα με 20% AZX ως προς την αρχική συγκέντρωση σε σχέση με τον χρόνο και για τα 3 εδάφη (Μέσος όρος \pm Τυπικό σφάλμα).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: Αποτελέσματα και Συζήτηση Αποτελεσμάτων



Γράφημα 8: Γραφική αναπαράσταση του ποσοστού εξαγωγής AZX από το εμπορικό σκεύασμα με 25% AZX ως προς την αρχική συγκέντρωση σε σχέση με τον χρόνο και για τα 3 εδάφη (Μέσος όρος \pm Τυπικό σφάλμα).

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Το έδαφος αποτελεί ένα σύνθετο και ετερογενή μίγμα, το οποίο περιλαμβάνει στη σύσταση του ανόργανα και οργανικά συστατικά και συχνά φτάνουν σ' αυτό χημικές ενώσεις είτε με απευθείας εφαρμογή είτε από τυχαία διαφυγή. Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο έδαφος μπορεί να λαμβάνονται από τα φυτά, να υποβαθμίζονται σε άλλες χημικές μορφές, ή να καταλήγουν σε επιφανειακά και υπόγεια νερά. Οι κύριες διαδικασίες που συμβαίνουν είναι η προσρόφηση, η έκπλυση και η υποβάθμιση των ενώσεων αυτών. Η προσρόφηση και η έκπλυση είναι δύο διεργασίες που επηρεάζονται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους και της χημικής ουσίας. Τα υδατοδιαλυτά φυτοφάρμακα είναι πιο επιρρεπή στην έκπλυση και η διαδικασία αυτή επηρεάζεται από τη φύση του εδάφους (Preparation 2013). Επίσης, μια από τις κύριες διεργασίες διάσπασης στην οποία υπόκειται είναι η υδρόλυση. Η έκπλυση των φυτοφαρμάκων στα υπόγεια ύδατα είναι ένας λόγος ανησυχίας, καθώς σε πολλές περιοχές είναι μία από τις κύριες πηγές πόσιμου νερού.

Σε έρευνα η οποία πραγματοποιήθηκε στη Δανία διερευνήθηκε η μακροπρόθεσμη έκπλυση του μυκητοκτόνου και του σημαντικότερου μεταβολικού προϊόντος του, το R234886 σε 4 διαφορετικού τύπου εδάφη (3 αργιλώδη και 1 αμμώδες). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι δεν υπήρξε έκπλυση της ένωσης σε αμμώδη εδάφη ενώ στα αργιλώδη εδάφη παρατηρείται έκπλυση είτε της μιας είτε και των δύο ενώσεων. Αυτή η διαφορά οφείλεται στα διαφορετικά μοτίβα ροής στους δύο τύπους εδαφών. Στο αμμώδες έδαφος, το νερό περνά μέσα από την κύρια μάζα του εδάφους παρέχοντας τις κατάλληλες συνθήκες για ρόφηση και υποβάθμιση. Αντιθέτως, στα αργιλώδη εδάφη υπάρχει έντονη μεταφορά των μακροπόρων μέσω του εδάφους η οποία οδηγεί στη γρήγορη μετακίνηση των φυτοφαρμάκων και των προϊόντων υποβάθμισής τους μέσω της ακόρεστης ζώνης (Flindt et al. 2012). Ενδιαφέρον θα αποτελούσε μια έρευνα που θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί στα μελετώμενα εδάφη τα οποία έχουν ψηλά ποσοστά άμμου και τα εδάφη της περιοχής Βρυσούλλων και Κάππαρη χαρακτηρίζονται αμμώδη ενώ της Δερύνειας αμμοπηλώδες. Τα δείγματα εδάφους από τη Δερύνεια έχουν μικρότερη υποβάθμιση σε σχέση μ' αυτά των Βρυσούλλων και του Κάππαρη κυρίως για την εφαρμογή μυκητοκτόνου με 25% AZX. Η συγκέντρωση της AZX παρατηρήθηκε ότι μειώνεται γρήγορα μετά από 5 μέρες για όλα τα εδάφη.

Το χρονικό διάστημα που παραμένει στο έδαφος το φυτοφάρμακο εξαρτάται από το πόσο έντονα δεσμεύεται από τα συστατικά του εδάφους και πόσο εύκολα υποβαθμίζεται. Ένας

άλλος παράγοντας από τον οποίο εξαρτάται είναι από τις περιβαλλοντικές συνθήκες κατά τον χρόνο της εφαρμογής, για παράδειγμα η περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό (Diez 2010).

Ένας τρόπος για να επιτευχθεί η μείωση της διαρροής των φυτοφαρμάκων είναι η συγκράτηση και η υποβάθμιση τους στο έδαφος, μέσω αύξησης της περιεκτικότητάς του εδάφους σε οργανική ουσία χρησιμοποιώντας οργανικά υπολείμματα. Οι διαδικασίες αυτές για τα μη ιοντικά υδρόφοβα φυτοφάρμακα βασίζονται στο περιεχόμενο οργανικής ουσίας που υπάρχει στο έδαφος. Λόγω της μέτριας έως μικρής υδατοδιαλυτότητας και υψηλής λιποφιλικότητας που έχουν μερικά φυτοφάρμακα δεσμεύονται πάνω στην οργανική ουσία του εδάφους (προσρόφηση, μεταβολισμός) έτσι κινούνται αργά και με ιδιαίτερη δυσκολία και μερικές φορές μπορεί να καταστεί αδύνατη η κίνησή τους (Σπυρίδης et al. 2011). Οι περιοχές που μελετήθηκαν είχαν μικρό ποσοστό οργανικής ουσίας γι' αυτό και δεν απορροφάται σε μεγάλο βαθμό το μυκητοκτόνο. Ένα μέρος της οργανικής ουσίας μαζί με τους μικροοργανισμούς δεσμεύονται σε μικρά σωματίδια του εδάφους και δημιουργούν μεγαλύτερα συσσωματώματα οδηγώντας στην καλύτερη δομή του εδάφους, καλό αερισμό, διήθηση του νερού και αντίσταση στην διάβρωση. Το σταθερό κλάσμα της οργανικής ουσίας το οποίο ονομάζεται χούμος, συμβάλλει κυρίως στην ικανότητα συγκράτησης νερού και θρεπτικών συστατικών στο έδαφος. Ο ρυθμός αποσύνθεσής του είναι πολύ μικρός και επομένως έχει λιγότερη επίδραση στην γονιμότητα του εδάφους.

Τα αμμώδη εδάφη περιέχουν λιγότερη οργανική ουσία από τα αργιλώδη ή πηλώδη εδάφη. Αυτό οφείλεται στο μικρότερο ποσοστό υγρασίας που περιέχει και στον καλύτερο αερισμό του όπου οδηγούν σε διαδικασίες οξείδωσης της οργανικής ουσίας. Η δραστηριότητα των μικροοργανισμών εξαρτάται από το pH οπότε σε περίπτωση μεταβολής του pH ενός εδάφους επηρεάζεται και η περιεκτικότητα σε οργανική ουσία. Τα αλκαλικά εδάφη έχουν αρνητική επίδραση αφού προκαλούν καταστροφή της οργανικής ύλης και αύξηση της έκλυσης CO₂ στην ατμόσφαιρα. Ταυτόχρονα απελευθερώνονται τα στοιχεία P,N,S τα οποία ήταν δεσμευμένα από την οργανική ουσία και αντικαταστήθηκαν από ανόργανα συστατικά του εδάφους. Οι μικροοργανισμοί του εδάφους έχουν τη δυνατότητα να μετατρέπουν τα φυτοφάρμακα σε απλούστερες μη-τοξικές ενώσεις κυρίως σε CO₂, νερό και άλλα ανόργανα συστατικά. Αυτή η διαδικασία της αποδόμησης-υποβάθμισης των φυτοφαρμάκων από μικροοργανισμούς και η μετατροπή τους σε μη-τοξικές ενώσεις ονομάζεται "βιοαποικοδόμηση". Σε μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε σε αμμοπηλώδες έδαφος για την εύρεση του ποσοστού υποβάθμισης του AZX από βακτήρια, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι

αρχικά στον πρώτο μήνα υπάρχει μεγάλο ποσοστό υποβάθμισης ενώ με την πάροδο του χρόνου γινόταν όλο και λιγότερο βιοδιαθέσιμο. Συνεπώς η βιοδιαθεσιμότητα και η βιοαποικοδόμηση είναι στενά συνδεδεμένες με αβιοτικούς παράγοντες, όπως η ρόφιση της ένωσης στο έδαφος και ιδιαίτερα στην οργανική ουσία. Μελέτες τόσο σε υδρόφιλες όσο και σε υδρόφοβες ενώσεις έδειξαν ότι τα χημικά χαρακτηριστικά της ένωσης είναι ένας καθοριστικός παράγοντας για την υποβάθμισή της σε σχέση με αυτό της ρόφισης. Τα βακτήρια χρησιμοποιούν το μυκητοκτόνο ως πηγή άνθρακα. Με την παρουσία εναλλακτικής πηγής άνθρακα η αποικοδόμηση μειώνεται σημαντικά (Howell et al. 2014). Τα φυτοφάρμακα, για ορισμένους μικροοργανισμούς, μπορεί να είναι ένα κατάλληλο θρεπτικό συστατικό ή πηγή ενέργειας, αλλά για άλλους μπορεί να είναι τοξικά και να προκαλέσουν διαταραχές στο μεταβολισμό των κυττάρων.

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτής της εργασίας με προηγούμενες μελέτες ήταν αρκετά δύσκολη καθώς οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν δεν ήταν εντελώς ίδιες. Σε μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας μυκητοκτόνο AZX με καθαρότητα 96,2% για την σύγκριση της κινητικότητας και της έκπλυσης σε αμμώδες εδάφη παρατηρήθηκε ότι αρχικά το 90% του εφαρμοσμένου μυκητοκτόνου παραμένει στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους (0-5cm). Επίσης αποτελέσματα αυτής της μελέτης έδειξαν ότι μετά από μια μικρή διαβροχή του εδάφους με νερό, δεν ανιχνεύεται μεγάλο ποσοστό AZX στα κατώτερα στρώματα (5-10 cm) ενώ το μεγαλύτερο μέρος της, το 86% ακόμη παραμένει στο επιφανειακό στρώμα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το μυκητοκτόνο είναι ελαφρώς διαλυτό στο νερό. Αυξάνοντας την ποσότητα διαβροχής αρχίζει να γίνεται πιο έντονη η κινητικότητα του μυκητοκτόνου στα κατώτερα στρώματα και φτάνει στο 50%. Αυτό αποδεικνύει ότι οι μακροπόροι του εδάφους σε μεγάλο βαθμό διαβροχής μειώνουν την κατακράτηση της διαλυμένης ουσίας στο εδαφικό προφίλ και έτσι μπορεί να μετακινηθεί και να αυξήσει τον κίνδυνο μόλυνσης των υπόγειων νερών. Η κίνηση του νερού όταν το έδαφος είναι σχεδόν κορεσμένο, όπως σε περίοδο βροχοπτώσεων γίνεται μέσα από τους μακροπόρους. Έχουν την ικανότητα όταν σταματήσει η προσθήκη νερού να αδειάζουν γρήγορα ως αποτέλεσμα η παρουσία τους να βοηθά στην στράγγιση και τον αερισμό του εδάφους. Όταν οι μακροπόροι αδειάσουν, το νερό μπορεί να κινηθεί μέσω των μεσοπόρων όπου διευκολύνουν την ανακατανομή του νερού κατά μήκος της εδαφικής κατανομής μετά το τέλος των βροχοπτώσεων. Το υπόλοιπο εδαφικό νερό κινείται αργά μέσα στους μικροπόρους (Ghosh & Singh 2009).

Το φαινόμενο της προσρόφησης και εκρόφησης καθορίζει την διαθεσιμότητα του εφαρμοσμένου φυτοφαρμάκου επηρεάζοντας τον διαχωρισμό του από την υδάτινη φάση και τα σωματίδια του εδάφους. Σημαντικό ρόλο στην δυναμική μεταφοράς, την επιμονή, τη μετατροπή και τη βιοσυσσώρευση τους έχει η ρόφηση. Έχει αποδειχθεί ότι η μοριακή φύση της οργανικής ουσίας του εδάφους είναι η αιτία ρόφησης των μη ιοντικών φυτοφαρμάκων. Η ρόφηση των περισσότερων οργανικών χημικών ουσιών πραγματοποιείται αρχικά με γρήγορους ρυθμούς όπου το μεγαλύτερο μέρος της ροφάτε και στη συνέχεια με μικρότερους ρυθμούς. Η επιμονή του ρυπαντή στο έδαφος επηρεάζεται από παράγοντες όπως η διάχυση στους μικροπόρους του εδάφους, τη στεγανοποίηση σε οργανικές ύλες του εδάφους, την ισχυρή επιφανειακή προσρόφηση, ή ένα συνδυασμό αυτών των διεργασιών. Ανάλογα με τον χρόνο όπου ο ρυπαντής παραμένει στο έδαφος, οι χημικές ουσίες διαχέονται μέσα από το έδαφος με αποτέλεσμα να δημιουργούν συσσωματώματα αφού παγιδεύονται στους μικροπόρους. Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων σε μεγάλη διάρκεια παραμονής τους στο έδαφος, έχουν την τάση να χάνουν τη βιολογική τους δραστηριότητα και μ' αυτό τον τρόπο γίνονται περισσότερο ανθεκτικά στην υποβάθμιση και την εξαγωγή τους. Τα υδρόφοβα φυτοφάρμακα συσχετίστηκαν με ασθενή ρόφηση στο έδαφος (Lo et al. 2008).

Η υποβάθμιση παίζει σημαντικό ρόλο στην εξασθένηση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων που βρίσκονται στο έδαφος. Η υπολειμματική του δράση στο έδαφος συχνά περιγράφεται ως χρόνος ημίσειας ζωής, ορίζεται η ποσότητα του χρόνου που χρειάζεται για να αποσυντεθεί το 50% του εφαρμοσμένου χημικού και να μετατραπεί σε ανενεργή μορφή. Αυτό εξαρτάται τόσο από αβιοτικούς όσο και από βιοτικούς παράγοντες. Τα ποσοστά υποβάθμισης επηρεάζονται από μικροβιολογικές, φυσικές και χημικές ιδιότητες του εδάφους όπως επίσης και από τις ιδιότητες του φυτοφαρμάκου. Ο χρόνος ημιζωής για το έδαφος των περιοχών Βρυσούλλων και Δερύνειας που εφαρμόστηκε το μυκητοκτόνο με 25% AZX είναι 18 μέρες ενώ για την περιοχή Κάππαρη είναι 11 μέρες. Για το έδαφος που εφαρμόστηκε το μυκητοκτόνο με 20% AZX στην περιοχή Βρυσούλλων ο χρόνος ημιζωής είναι 18 μέρες ενώ για τα εδάφη των περιοχών Δερύνειας και Κάππαρη δεν υπάρχει καταγραμμένος χρόνος ημιζωής λόγω του ότι στις 102 μέρες η συγκέντρωση δεν μειώνεται στο 50%. Πιθανόν ο χρόνος ημιζωής να είναι μετά τις 102 μέρες.

Η κινητικότητα των φυτοφαρμάκων αλλά και η μεταφορά τους σε άλλα σημεία του περιβάλλοντος δηλαδή σε περιοχές εκτός του πεδίου εφαρμογής εξαρτάται από το πόσο έντονα προσροφάτε και εκροφάτε η ουσία από τα σωματίδια του εδάφους. Στην παρούσα

μελέτη, αν και η μεταφορά του ρυπαντή σε άλλα σημεία εκτός του πεδίου εφαρμογής δεν μπορεί να υπάρξει καθώς η έρευνα πραγματοποιήθηκε σε εργαστηριακές συνθήκες, θα μπορούσε όμως να μετατοπιστεί σε κάποιο άλλο σημείο του εδάφους.

Η φωτόλυση του AZX γίνεται μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) σε μήκη κύματος >290 nm όμως δεν παρατηρείται σημαντική διάσπαση του AZX σε σχέση με άλλους παράγοντες όπως οι μικροοργανισμοί. Στα ανώτερα στρώματα του εδάφους όπου γίνεται φωτοαποικοδόμηση του AZX παρατηρείται να έχει ένα σύντομο χρόνο ημιζωής 11 ημερών (Teresa et al. 2013).

Εξίσου σημαντικό σημείο που πρέπει να αναφερθεί είναι ότι το AZX με συντελεστή κατανομής οκτανόλης νερού ($\log K_{ow}$) = 2,5 χαρακτηρίζεται με χαμηλή λιποδιαλυτότητα και αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι δεν θα μπορούσε να δημιουργήσει διαδικασίες βιοσυσσώρευσης στους οργανισμούς.

Ένα βασικό σημείο στην εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας ήταν η χρήση του κατάλληλου διαλύτη στη διαδικασία εκχύλισης της ουσίας από το έδαφος. Ο κάθε διαλύτης έχει ξεχωριστή μοριακή δομή και μπορεί να χαρακτηριστεί ως πολικός και μη πολικός. Η ακετόνη η οποία χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης είναι πολικής φύσεως και υδρόφιλη ένωση. Έχει την ικανότητα να αντιδρά στο έδαφος και να δημιουργεί χημικές αλληλεπιδράσεις με τη συγκέντρωση του AZX που προστίθεται στο έδαφος, εκχυλίζοντάς τον σε μεγάλα ποσοστά. Τα αποτελέσματα από την εκχύλιση αλλά και από την ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας για την ανίχνευση του AZX ήταν έγκυρα γεγονός που αποδεικνύει την επιτυχή χρήση της μεθόδου αυτής. Πιθανά πειραματικά λάθη προέκυψαν καθ' όλη τη διάρκεια εκτέλεσης τους από τη δειγματοληψία μέχρι και την ανάλυση των δειγμάτων εδάφους.

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Στις καλλιέργειες χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα τα οποία αναφέρονται ως φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Ωστόσο, η αλόγιστη χρήση τους εγκυμονεί κινδύνους αφού οι περισσότερες τους ιδιότητες τα συνιστούν επικίνδυνα για την υγεία και το περιβάλλον όταν η χρήση τους δεν γίνεται σωστή. Οι επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία αναφέρονται σε προβλήματα στο νευρικό και αναπνευστικό σύστημα, στην αναπαραγωγή, βλάβες στο συκώτι και τα νεφρά καθώς και πρόκληση καρκίνου. Ορισμένα από αυτά μπορούν να διασπαστούν εύκολα και γρήγορα ενώ άλλα παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο έδαφος. Για τον λόγο αυτό έχουν ανακοινωθεί κανονισμοί από την ΕΕ οι οποίοι συμπεριλαμβάνουν τη σωστή χρήση τους, τρόπους για την ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων στο περιβάλλον. Σε εργαστηριακές συνθήκες τα πειράματα δεν είναι τόσο αντιπροσωπευτικά όσο αν αυτά διεξάγονταν σε πραγματικό πεδίο όπου θα μπορούσαν να ελεγχθούν καλύτερα όλοι οι παράγοντες που επηρεάζονται από την χρήση των φυτοφαρμάκων. Επίσης θα ήταν δυνατό να εξεταστούν δεδομένα τα οποία δεν μπορούσαν να εξεταστούν σε εργαστηριακές συνθήκες όπως βροχοπτώσεις ή μεταφορά τους σε άλλα σημεία της περιοχής.

Τα εδάφη τα οποία μελετήθηκαν ήταν όλα γεωργικής χρήσης και με παρόμοια σύσταση. Σε μια μελλοντική έρευνα θα μπορούσαν να εξεταστούν εδάφη διαφορετικής σύστασης και με διαφορετικά χαρακτηριστικά για την παρακολούθηση της συμπεριφοράς του μυκητοκτόνου AZX σ' αυτά. Επίσης θα μπορούσε να μελετηθεί η επίδραση του σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες ή μικρότερες της εφαρμοσμένης.

Μια άλλη μελέτη που θα μπορούσε να γίνει θα ήταν με την εισαγωγή στο έδαφος ζωντανών οργανισμών όπως γαιωσκώλικων. Οι οργανισμοί αυτοί πιθανόν να καταναλώνουν τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων και τα μετατρέπουν σε λιγότερο τοξικά. Παράλληλα, να ελεγχθεί το ποσοστό AZX που καταλήγει στο σώμα τους και τι επιπτώσεις μπορεί να τους προκαλέσει.

Σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν αποδείχτηκε ότι το κύριο μεταβολικό προϊόν της AZX είναι το AZX οξύ το οποίο εμφανίζεται κυρίως στα υπόγεια ύδατα. Υπάρχουν και άλλοι μεταβολίτες του AZX σε μικρότερα ποσοστά και θα ήταν ενδιαφέρον να διερευνηθούν οι επιδράσεις αυτών στο έδαφος, η τοξική τους δράση καθώς και σε τι ποσότητες ανιχνεύονται στα υπόγεια ύδατα.

Η πειραματική διαδικασία έγινε με εφαρμογή μυκητοκτόνου στα εδάφη που περιέχει 20% και 25% AZX. Μια καλή σύγκριση των αποτελεσμάτων θα μπορούσε να γίνει με την εφαρμογή στα ίδια εδάφη μυκητοκτόνου που να περιέχει μόνο καθαρή ουσία AZX και όχι μίγμα ουσιών. Η συμπεριφορά του πιθανόν να διαφέρει.

Ο χρόνος παρακολούθησης της AZX ήταν μέχρι και 102 ημέρες και συνολικά έγιναν 5 μετρήσεις σε διαφορετικά χρονικά διαστήματα. Μια επανάληψη της διαδικασίας με περισσότερες ενδιάμεσες μετρήσεις αλλά και με μετρήσεις σε χρόνο μεγαλύτερο των 102 ημερών θα ήταν καλύτερη για την παρακολούθηση της συμπεριφοράς του και την εξαγωγή αξιόπιστων συμπερασμάτων.

Θα ήταν χρήσιμο επίσης να πραγματοποιηθεί μελέτη για την κατανομή του μυκητοκτόνου στις διάφορες βαθμίδες βάθους του εδάφους όταν αυτό θα εφαρμοστεί από την επιφάνεια του εδάφους. Η περισσότερη συγκέντρωση του μυκητοκτόνου μπορεί να παραμένει μεγαλύτερη εκεί όπου εφαρμόστηκε ή να καταλήγει σε κατώτερα στρώματα του εδάφους.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abdelraheem, E.M.H. et al., 2015. Validation of quantitative method for azoxystrobin residues in green beans and peas. *FOOD CHEMISTRY*, 182, pp.246–250. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2015.02.106>.
- Adetutu, E.M., Ball, A.S. & Osborn, A.M., 2008. Azoxystrobin and soil interactions : degradation and impact on soil bacterial and fungal communities. , 105, pp.1777–1790.
- Agegnehu, G. et al., 2016. Science of the Total Environment Bene fi ts of biochar , compost and biochar – compost for soil quality , maize yield and greenhouse gas emissions in a tropical agricultural soil. *Science of the Total Environment, The*, 543, pp.295–306. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.11.054>.
- Ajmone-marsan, F., Certini, G. & Scalenghe, R., 2016. Land Use Policy Describing urban soils through a faceted system ensures more informed decision-making. , 51, pp.109–119.
- Antunes, S.C. et al., 2010. Structural effects of the bioavailable fraction of pesticides in soil : Suitability of elutriate testing. , 184, pp.215–225.
- Baruck, J. et al., 2016. Geoderma Soil classi fi cation and mapping in the Alps : The current state and future challenges. , 264, pp.312–331.
- Byrnes, C., 1999. Evaluation of the new active AZOXYSTROBIN in the product AMISTAR WG FUNGICIDE. , (September).
- Ccancapa, A. et al., 2016. Science of the Total Environment Spatio-temporal patterns of pesticide residues in the Turia and Júcar. *Science of the Total Environment, The*, 540, pp.200–210. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.06.063>.
- Diez, M.C., 2010. BIOLOGICAL ASPECTS INVOLVED IN THE DEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS. , 10(3), pp.244–267.
- Eiceman, G.A., Instrumentation of Gas Chromatography. , pp.1–9.
- Executive, S. et al., 2011. EU pesticide legislation – an update. , pp.259–262.
- Flindt, L. et al., 2012. Chemosphere Leaching of azoxystrobin and its degradation product R234886 from Danish agricultural field sites. , 88, pp.554–562.
- Forero-mendieta, J.R. et al., 2012. The Journal of Supercritical Fluids Extraction of pesticides

- from soil using supercritical carbon dioxide added with methanol as co-solvent. *The Journal of Supercritical Fluids*, 68, pp.64–70. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2012.03.017>.
- Gao, A. et al., 2014. Biochimica et Biophysica Acta Azoxystrobin , a mitochondrial complex III Q o site inhibitor , exerts bene fi cial metabolic effects in vivo and in vitro. *BBA - General Subjects*, 1840(7), pp.2212–2221. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.bbagen.2014.04.002>.
- Ghosh, R.K. & Singh, N., 2009. Leaching behaviour of azoxystrobin and metabolites in soil columns. , (May), pp.1009–1014.
- Hamadache, M. et al., 2016. A Quantitative Structure Activity Relationship for acute oral toxicity of pesticides on rats : Validation , domain of application and prediction. *Journal of Hazardous Materials*, 303, pp.28–40. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.09.021>.
- Hartemink, A.E., 2015. Geoderma Regional The use of soil classi fi cation in journal papers between 1975 and 2014. , 5, pp.127–139.
- Hern, M.C., Mingorance, M.D. & Pe, A., 2007. Interaction of pesticides with a surfactant-modified soil interface : Effect of soil properties. , 306, pp.49–55.
- Howell, C.C., Semple, K.T. & Bending, G.D., 2014. Chemosphere Isolation and characterisation of azoxystrobin degrading bacteria from soil. *Chemosphere*, 95, pp.370–378. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.048>.
- Huan, Z. et al., 2013. Dissipation and Residues of Difenconazole and Azoxystrobin in Bananas and Soil in Two Agro-Climatic Zones of China. , pp.734–738.
- Krasilnikov, P. et al., 2016. Geoderma Regional Assessing soil degradation in northern Eurasia. *GEODRS*, 7(1), pp.1–10. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geodrs.2015.11.002>.
- Laiz, V. et al., 2015. Cardiomyocyte H9c2 cells present a valuable alternative to fi sh lethal testing for azoxystrobin. , 206.
- Lo, E. et al., 2008. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. , 123, pp.247–260.
- Marín-benito, J.M. et al., 2015. Field versus laboratory experiments to evaluate the fate of azoxystrobin in an amended vineyard soil. , 163, pp.78–86.
- Michéli, E. et al., 2016. Geoderma Testing the pedometric evaluation of taxonomic units on

- soil taxonomy — A step in advancing towards a universal soil classification system. *Geoderma*, 264, pp.340–349. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.09.008>.
- Narra, M.R., 2016. Chemosphere Single and cartel effect of pesticides on biochemical and haematological status of *Clarias batrachus* : A long-term monitoring. , 144, pp.966–974.
- Nithyameenakshi S. et al.,2006. Investigations on Phytotoxicity of two New Fungicides Azoxystrobin and Difenoconazole. *American Journal of Plant Physiology*, pp.89-98. Available at: www.academicjournals.com.
- Of, D. & Patterns, U.S.E., 1997. Pesticide Fact Sheet.
- Pose-juan, E. et al., 2015. Science of the Total Environment Pesticide residues in vineyard soils from Spain : Spatial and temporal distributions. *Science of the Total Environment*, The, 514, pp.351–358. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.076>.
- Preparation, S., 2013. QuEChERS and soil analysis . An Overview .
- Shah, P. V & Ray, D., 2008. P.V. Shah 1 and David Ray 2. , pp.3–34.
- Singh, N. & Singh, S.B., 2016. Effect of moisture and compost on fate of azoxystrobin in soils Effect of moisture and compost on fate of azoxystrobin in soils. , 1234(May).
- Tano, J., 1996. Identity , Physical and Chemical Properties of Pesticides. , 1873.
- Teresa, E., Lopes, I. & Ângelo, M., 2013. Occurrence , fate and effects of azoxystrobin in aquatic ecosystems : A review. , 53, pp.18–28.
- U.S. National Library of Medicine. Toxicology Data Network: Azoxystrobin. Available at: toxnet.nlm.nih.gov.
- V, E.S.P.B., 1992. Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. , 124, pp.205–217.
- Vågen, T. et al., 2016. Geoderma Mapping of soil properties and land degradation risk in Africa using MODIS reflectance. *Geoderma*, 263, pp.216–225. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2015.06.023>.
- Xue, J. et al., 2014. Food Additives & Contaminants : Part A Transfer of difenoconazole and azoxystrobin residues from chrysanthemum flower tea to its infusion. , 0049(May 2016).
- Βούτσινος Γ., Κοσμάς Κ., Καλκάνης Γ., Σούτσας Κ., Διαχείριση Φυσικών Πόρων (Β Γενικού Λυκείου - Επιλογής), Ηλεκτρονικό Βιβλίο. Available at: ebooks.edu.gr.
- Επίσημη εφημερίδα της Ευρωπαϊκής Ένωσης, 2011. «Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1107/2009 του

Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 21. , 141(I).

Θ.Π.Χαντζιωάννου, Μ.Α. Κουπάρη, 2010. Ενόργανη Ανάλυση. Αθήνα

Κεραμίδα Β., Σινάνη Κ., 2009. ΒΙΒΛΙΟ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑ, Θεσσαλονίκη

Μήτσιος Ι. Κ., Ph D., 2001. Βιβλίο Εδαφολογία, Εκδόσεις Zymel. 3^η Έκδοση.

Παναγιωτόπουλος Κ.Π.,2010. Εδαφολογία. Εκδόσεις Γαρταγάνη, Θεσσαλονίκη.

Σακκαλλής, Μ. (2011). Σημειώσεις Εδαφολογίας. pp. 1-26. Available at:
<http://www.moa.gov.cy/>

Σαμαράς Β., Υδατικές απαιτήσεις των καλλιεργειών βάμβακος, καλαμποκιού, βιομηχανικής ντομάτας και τεύτλων στο Θεσσαλικό χώρο. Πρόγραμμα Hydrosense. Available at www.hydrosense.org

Σπυρίδης Α. et al., ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΡΔΕΥΤΙΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΣΕ ΚΛΙΜΑΚΑ ΛΕΚΑΝΩΝ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΠΟΤΑΜΩΝ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ - ΘΡΑΚΗΣ ΚΑΙ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ. , pp.0–14.

Το εδαφικό οικοσύστημα, ΕΔΑΦΙΚΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑ: ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ, ΔΙΑΤΗΡΗΣΗ ΚΑΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΗΣ., pp.1-126, Available at: appliedsoilab.web.auth.gr