

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ (ΤΕΙ)
ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ
(*Prometryn, Alachlor, Trifluralin*)

Πτυχιακή εργασία
της σπουδάστριας: **Κελλίδου Ειρήνης**

Καλαμάτα, Φεβρουάριος 2005

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ (ΤΕΙ)
ΚΑΛΑΜΑΤΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΦΥΤΙΚΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ



ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ
(*Prometryn, Alachlor, Trifluralin*)

Πτυχιακή εργασία
της σπουδάστριας: **Κελλίδου Ειρήνης**

Επιβλέπων καθηγητής: **Ηλιόπουλος Αναστάσιος**

Καλαμάτα, Φεβρουάριος 2005

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

		σελίδες
	ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
	ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	2
	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
	ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ (ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ) ΤΑ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ ΚΑΙ ΟΙ ΠΑΡΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΤΟΥΣ	4
1	ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ	5
1.1	ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ	5
1.2	ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ	5
1.2.1	Τα ζιζάνια ως πρόβλημα	5-6
1.2.2	Ορισμός και τρόπος δράσης των ζιζανιοκτόνων	6
1.2.3	Συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων πάνω στο έδαφος	6-8
1.2.4	Κατηγορίες ζιζανιοκτόνων	9-10
1.2.5	Το ζιζανιοκτόνο <i>prometryn</i>	10-12
1.2.6	Το ζιζανιοκτόνο <i>alachlor</i>	12-14
1.2.7	Το ζιζανιοκτόνο <i>trifluralin</i>	14-16
1.2.8	Χρήσεις των <i>prometryn</i> , <i>alachlor</i> , <i>trifluralin</i> στη γεωργική πράξη	17
2	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	18
2.1	ΓΕΝΙΚΑ	18-19
2.2	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΔΙΑΚΡΙΣΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ-ΧΗΜΟΡΟΦΗΣΗΣ	20-21
2.3	ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	21-22
2.4	ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ	22-23
2.5	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΒΑΘΜΟ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ	23-24
2.6	ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	24-25
2.7	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	25-26
3	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ	27
3.1	ΓΕΝΙΚΑ	27
3.2	ΑΜΠΕΡΛΙΤΗΣ ΧΑΔ-4	27-29
3.3	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΜΠΕΡΛΙΤΩΝ	29
4	ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (High Performance Liquid Chromatography)	30
4.1	ΓΕΝΙΚΑ	30-32
4.2	ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ	32
5	ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ (ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ) (ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ <i>Prometryn</i>, <i>Alachlor</i>, <i>Trifluralin</i>)	33
	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	34
5.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	35
5.2	ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ	36
5.2.1	Υλικά	36-37
5.2.2	Συσκευές	37-38

5.2.3	Καθαρισμός της ρητίνης	38
5.2.4	Παρασκευή των διαλυμάτων ζιζανιοκτόνων	38
5.2.5	Πειράματα ισορροπίας προσρόφησης	39
5.2.6	Υπολογισμός προσρόφησης των ζιζανιοκτόνων	39-40
5.2.7	Εφαρμογή των μοντέλων Freundlich και Langmuir	40-41
5.3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	42
5.3.1	Προσρόφηση ζιζανιοκτόνων σε αμπερλίτη XAD-4	42-44
5.3.2	Λευκά διαλύματα	45
5.3.3	Επίδραση του pH και της ιοντικής ισχύος	46-48
5.3.4	Σύγκριση των τριών ζιζανιοκτόνων	49-50
5.4	ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	51
5.4.1	Επίδραση της ιοντικής ισχύος κατά την προσρόφηση <i>prometryn,alachlor, trifluralin</i> σε αμπερλίτη	51
5.4.2	Επίδραση του pH κατά την προσρόφηση <i>prometryn,alachlor, trifluralin</i> σε αμπερλίτη	51
5.4.3	Σύγκριση των τριών ζιζανιοκτόνων	51-52
5.4.4	Σύγκριση με λευκά διαλύματα	52
5.4.5	Γενικά συμπεράσματα	52-53
5.4.6	Συμπεράσματα παρόμοιων πειραμάτων με διαφορετικές συνθήκες και ζιζανιοκτόνα	53
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	54-56

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Διαπιστώνεται ότι από τη χρήση φυτοφαρμάκων προκαλείται ρύπανση του περιβάλλοντος, λόγω της παγκόσμιας εντατικής χρήσης τους. Είναι ένα θέμα που απασχολεί τους επιστήμονες τόσο όσον αφορά την εξαφάνιση ζωικών και φυτικών οργανισμών όσο και την υποβάθμιση των οικοσυστημάτων, την ερημοποίηση των γεωργικών εδαφών, τους θανάτους και τις ασθένειες ζώων και ανθρώπων.

Ως προς τις μεθόδους απομάκρυνσης των διαλυμένων στα νερά φυτοφαρμάκων οι συμβατικές πρακτικές επεξεργασίας νερού θεωρούνται αναποτελεσματικές, αφού οι συγκεντρώσεις τους παραμένουν αναλλοίωτες στο πόσιμο νερό. Επομένως, απαιτούνται εναλλακτικά συστήματα επεξεργασίας, όπως η διήθηση στον ενεργοποιημένο άνθρακα ή η οζονόλυση, όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τα συστήματα ύδατος, ώστε να συμμορφωθούν με τα πρότυπα ποιότητας νερού. Οι μέθοδοι όμως αυτές είναι δαπανηρές και υψηλού κόστους. Είναι λοιπόν προφανές η ανάγκη εύρεσης προσροφητικών μέσων με υψηλή ειδική επιφάνεια και εκλεκτικότητα για τις ειδικές ουσίες που προκαλούν ρύπανση. Μέχρι σήμερα υπάρχουν αναφορές για χρήση ζεόλιθων και οργανικών εδαφών όσον αφορά την προσρόφηση φυτοφαρμάκων.

Η προσρόφηση αποτελεί μία μέθοδο καθαρισμού των νερών με ρυπαντικό φορτίο. Συγκεκριμένα, απομακρύνονται μόρια από την υδατική φάση και συγκρατούνται πάνω σε στερεή επιφάνεια. Στην παρούσα πτυχιακή εργασία μελετήθηκε η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων (*prometryn, alachlor, trifluralin*) σε ρητίνη τύπου αμπερλίτη (Doulija et al, 1997; Richard et al, 1995).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με τίτλο «**Επίδραση της Ιοντικής Ισχύος στην Προσρόφηση Ζιζανιοκτόνων (*prometryn, alachlor, trifluralin*)**» διεξήχθη το ακαδημαϊκό έτος 2004 στο Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο από την άμεση καθοδήγηση της Δρ. Ελένης Αναγνωστοπούλου Αναπληρώτριας Ερευνήτριας Β.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Αναγνωστοπούλου για τη βοήθεια που μου προσέφερε στην ανάλυση του πειραματικού μέρους που εκπονήθηκε στο εργαστήριο χημικού ελέγχου γεωργικών φαρμάκων του Ινστιτούτου.

Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στο εργαστήριο της Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του τμήματος Χημικών Μηχανικών και συγκεκριμένα στην Αναπληρώτρια καθηγήτρια Δανάη Ντούλια για την προσωπική συμβολή και πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε καθώς και στον υποψήφιο διδάκτορα Γρηγόριο Κυριακόπουλο, ο οποίος βοήθησε στην εκτέλεση του πειραματικού τμήματος της πτυχιακής εργασίας.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εισαγωγή των συνθετικών χημικών ουσιών στη φυτοπροστασία οδήγησε στην ποιοτική βελτίωση και την αύξηση της γεωργικής παραγωγής. Η χρήση των φυτοφαρμάκων βοηθά στην κάλυψη των αναγκών διατροφής του πληθυσμού της γης που διαρκώς αυξάνεται. Τα προβλήματα από τη χρήση φυτοφαρμάκων ξεκινούν από το γεγονός ότι η τοξική τους δράση δεν απευθύνεται εκλεκτικά σε βλαβερούς για τη γεωργική παραγωγή οργανισμούς, αλλά μπορεί να επηρεάσει οποιονδήποτε οργανισμό στο οικοσύστημα.

Πολύ μεγάλες είναι οι συνέπειες που προκαλούνται στο φυσικό περιβάλλον, το οποίο επηρεάζεται και αλλοιώνεται σε μεγάλο βαθμό, με αποτέλεσμα να καταστρέφεται η ισορροπία του.

Οι βλαβερές ουσίες που περιέχονται στα φυτοφάρμακα επηρεάζουν και καταστρέφουν τη χλωρίδα και την πανίδα της περιοχής, όπου γίνεται χρήση τους. Ολόκληρες ομάδες ζώων και εντόμων (όχι μόνο των βλαβερών, αλλά και των ωφέλιμων) εξαφανίζονται, διαταράσσοντας τη φυσική ισορροπία. Πολλά ζιζάνια, μικρά φυτά και δέντρα απορροφούν αυτές τις ουσίες, οι οποίες με το χρόνο συσσωρεύονται και καταστρέφονται. Ένα μέρος των ουσιών αυτών καταλήγει στο υπέδαφος και τα υπόγεια νερά, τα οποία ρυπαίνονται.

Υπολείμματα φυτοφαρμάκων και άδειες συσκευές αντί να καταστραφούν, πετιούνται ασυλλόγιστα σε μικρά ποτάμια και ρέματα, με αποτέλεσμα να μολύνονται τα νερά τους, αλλά ταυτόχρονα μεταφέρονται και στη θάλασσα, μολύνοντας έτσι και τα νερά των θαλασσών.

Ο ψεκασμός με φυτοφάρμακα (ιδιαίτερα αν γίνεται από τον αέρα με ειδικά αεροπλάνα) ρυπαίνει και την ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να έχει αρνητικές συνέπειες στη ζωή των έμβιων όντων.

Άλλα προβλήματα είναι η διατήρηση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα εδάφη, με αποτέλεσμα την ανάπτυξη φυτοτοξικότητας και η διατήρηση υπολειμμάτων στα τρόφιμα, με συνέπεια η κατανάλωσή τους να είναι επιβλαβής για την υγεία.

Η υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος είναι σοβαρή ακόμα και αν γίνεται κανονική χρήση των φυτοφαρμάκων πολύ περισσότερο όταν γίνεται αλόγιστη χρήση τους.

ΜΕΡΟΣ ΠΡΩΤΟ (ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ)
ΤΑ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ ΚΑΙ ΟΙ ΠΑΡΕΝΕΡΓΕΙΕΣ ΤΟΥΣ

1. ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

1.1 ΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ

Φυτοπροσταυτευτικά προϊόντα (φυτοφάρμακα) λέγονται μια σειρά από φάρμακα, χημικές ουσίες που φτιάχνονται για την αποτελεσματική καταπολέμηση των εχθρών των φυτών. Είναι δυνατά δηλητήρια, προϊόντα υψηλής τεχνολογίας που δρουν και σκοτώνουν ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς που βλάπτουν τις καλλιέργειες.

Ανάλογα με το σκοπό χρήσης και της δράσης τους διακρίνονται σε:

- **ζιζανιοκτόνα** (*herbicides*): Είναι χημικές ουσίες που μπορούν να διαταράξουν τη φυσιολογία ενός φυτού, με αποτέλεσμα την καταστροφή του. Επιδρούν στην ανάπτυξη και τις λειτουργίες του φυτού.
- **εντομοκτόνα** (*insecticides*): Είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην καταπολέμηση επιβλαβών για τα φυτά και τα ζώα εντόμων.
- **μυκητοκτόνα** (*fungicides*): Ουσίες που χρησιμοποιούνται για τη θανάτωση ή την αναστολή της ανάπτυξης των σπόρων ή των μυκήτων τους.
- **βακτηριοκτόνα** (*bactericides*): Ουσίες για χρήση κατά των βακτηρίων.

Δευτερεύουσες ομάδες αποτελούν τα νηματοκτόνα (*nematicides*), τα τρωκτικοκτόνα (*rodenticides*), οι ρυθμιστές ανάπτυξης των φυτών (*plant growth regulators*), τα αποφυλλωτικά (*defoliants*), διάφορα ξηραντικά υλικά για φυτά (*desiccants*) και συντηρητικά ξύλων (*wood preservatives*) (David, Thomas et al, 1967).

1.2 ZIZANIOKTONA

1.2.1 Τα ζιζάνια ως πρόβλημα

Από τις τρεις κατηγορίες ζημιών που προκαλούνται στα καλλιεργούμενα φυτά, δηλαδή ασθένειες, ζωικοί εχθροί και ζιζάνια, τα τελευταία προκαλούν τις μεγαλύτερες ζημιές.

Οι προκαλούμενες ζημιές από ζιζάνια συνοψίζονται ως εξής:

1. Μειώνουν την παραγωγή, επειδή τα ζιζάνια στερούν την καλλιέργεια από φως, νερό και θρεπτικά στοιχεία.
2. Υποβαθμίζουν την ποιότητα της παραγωγής.
3. Δυσκολεύουν τη μηχανική συγκομιδή.

4. Ευνοούν την ανάπτυξη εντόμων και ασθενειών .
5. Έχουν δηλητηριώδη δράση στον άνθρωπο και τα ζώα .
6. Έχουν φυτοτοξική δράση σε γειτονικές καλλιέργειες .

(Μηλιάδης, 1989).

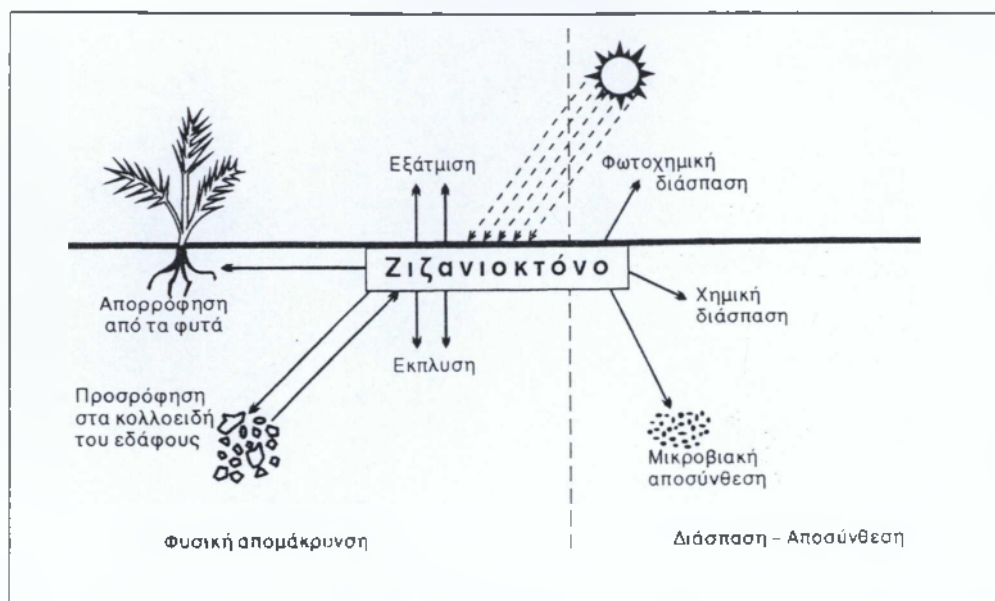
1.2.2 Ορισμός και τρόπος δράσης των ζιζανιοκτόνων

Τα ζιζανιοκτόνα είναι οργανικές ή ανόργανες ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση των ζιζανίων που αναπτύσσονται σε καλλιεργούμενες και μη εκτάσεις. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες ζιζανιοκτόνων που έχουν εξειδικευμένη-εκλεκτική δράση ή καθολική.

Η μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου εξαρτάται από το είδος του φυτού και από τους παράγοντες του περιβάλλοντος. Έτσι, ανάλογα με το είδος, τις συνθήκες ανάπτυξης, την ηλικία και τις διάφορες φυσιολογικές λειτουργίες του φυτού, όπως φωτοσύνθεση, αναπνοή, διαπνοή, η μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου διαφέρει σημαντικά. Η θερμοκρασία έχει ευνοϊκή επίδραση στη μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων. Συγκεκριμένα, αν αυξηθεί η θερμοκρασία, αυξάνεται ο ρυθμός όλων των λειτουργιών μεταβολισμού του φυτού. Η σχετική υγρασία επηρεάζει επίσης αυξητικά τη μετακίνηση, γιατί αυξανόμενη της σχετικής υγρασίας αυξάνεται η διαπνοή. Τέλος, η επίδραση του φωτός σε όλες τις λειτουργίες ανάπτυξης των φυτών είναι φυσικό επακόλουθο να επηρεάζει τη μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων (Μηλιάδης, 1989).

1.2.3 Συμπεριφορά των ζιζανιοκτόνων πάνω στο έδαφος

Τα ζιζανιοκτόνα απομακρύνονται από το έδαφος είτε με φυσική οδό, χωρίς μοριακή μεταβολή είτε με αποικοδόμηση.



Σχήμα 1. Τρόποι απομάκρυνσης και μετακίνησης των ζιζανιοκτόνων στο περιβάλλον μετά την εφαρμογή τους

Η φυσική απομάκρυνση πραγματοποιείται με τους εξής τρόπους:

1. **Εξάτμιση (Volatilisation):** Οι απώλειες από εξάτμιση είναι ανάλογες της πτητικότητας του ζιζανιοκτόνου και ελαττώνονται μετά την ενσωμάτωσή του στο έδαφος, διότι η προσρόφηση στα κολλοειδή του εδάφους ελαττώνει την ταχύτητα εξάτμισης. Επίσης, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί αύξηση της ταχύτητας εξάτμισης.
2. **Προσρόφηση (Adsorption):** Η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων σε ορισμένα συστατικά του εδάφους, όπως οργανικά σωματίδια και διάφοροι τύποι κολλοειδών της αργίλου είναι ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει τόσο την απομάκρυνσή τους από το έδαφος με έκπλυση όσο και την ταχύτητα της μικροβιακής διάσπασής τους. Η προσρόφηση τους είναι μεγαλύτερη σε οργανικά εδάφη και μικρότερη σε αμμώδη εδάφη. Η προσρόφηση όμως στον ίδιο τύπο εδάφους, εξαρτάται από το είδος του ζιζανιοκτόνου.
3. **Έκπλυση (Leaching):** Έτσι ονομάζεται η κίνηση ενός ζιζανιοκτόνου από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα στρώματα εδάφους που γίνεται με τη βοήθεια του νερού και εξαρτάται από τη διαλυτότητά του στο νερό, από την προσρόφηση του στα κολλοειδή του εδάφους, όπως επίσης και από το ύψος της βροχόπτωσης και της άρδευσης. Για παράδειγμα, τα παράγωγα της ουρίας και οι τριαζίνες που δεν έχουν μεγάλη διαλυτότητα και προσροφούνται από το έδαφος έχουν μικρό βαθμό έκπλυσης και παραμένουν στα ανώτερα στρώματα του εδάφους.

μεγάλη διαλυτότητα και προσροφούνται από το έδαφος έχουν μικρό βαθμό έκπλυσης και παραμένουν στα ανώτερα στρώματα του εδάφους.

4. Απορρόφηση από τα φυτά (Absorption): Μία ποσότητα ζιζανιοκτόνου μπορεί να απορροφηθεί από τα φυτά και να μεταβολιστεί εντός αυτού. Περισσότερο γνωστή είναι η περίπτωση του αραβόσιτου, ο οποίος μπορεί να απορροφά και να μεταβολίζει σημαντικές ποσότητες ατραζίνης.

Η αποικοδόμηση των ζιζανιοκτόνων πραγματοποιείται με τους εξής τρόπους:

1. Φωτοχημική διάσπαση (Photochemical decomposition): Το φως και ιδιαίτερα το υπεριώδες μπορεί να προκαλέσει χημική διάσπαση των ζιζανιοκτόνων. Πειράματα διαφόρων ερευνητών έδειξαν ότι οι δινιτροανιλίνες διασπώνται φωτοχημικά όταν παραμένουν για μακρά περίοδο στην επιφάνεια του εδάφους. Η απώλεια των ζιζανιοκτόνων, λόγω φωτοχημικής διάσπασης είναι ερευνητικά τεκμηριωμένη μόνο στο εργαστήριο, ενώ στον αγρό είναι δύσκολο να μετρηθεί με μεγάλη ακρίβεια, γιατί είναι σχεδόν αδύνατο να αποκλεισθούν οι επιδράσεις των άλλων διεργασιών απομάκρυνσής τους. Είναι όμως γνωστό ότι όσα ζιζανιοκτόνα είναι ευαίσθητα στο φως εφαρμόζονται με ενσωμάτωση στο έδαφος (αμέσως μετά τον ψεκασμό) ή με τη μορφή ειδικών σκευασμάτων για τον περιορισμό των απωλειών, λόγω της φωτοχημικής διάσπασης.

2. Χημική διάσπαση (Chemical decomposition): Η χημική διάσπαση (υδρόλυση, οξείδωση, αναγωγή) θεωρείται η σπουδαιότερη διεργασία απομάκρυνσης ορισμένων ζιζανιοκτόνων από το έδαφος. Ειδικότερα, η υδρόλυση λαμβάνει χώρα με μεγαλύτερη συχνότητα από ότι η οξείδωση και η αναγωγή. Οι αντιδράσεις οξείδωσης και αναγωγής που είναι συνηθισμένα φαινόμενα στο έδαφος έχουν προταθεί ως πιθανοί τρόποι χημικής διάσπασης μερικών μόνο ζιζανιοκτόνων στο έδαφος. Πειράματα με δινιτροανιλίνες έδειξαν ότι η διάσπασή τους ήταν ταχύτερη σε κατακλυσμένο έδαφος παρά σε έδαφος με υγρασία ίση με την υδατοχωρητικότητα. Τούτο σημαίνει ότι η διάσπαση των ζιζανιοκτόνων θα πρέπει να προήλθε από αναγωγή, επειδή η χημική αντίδραση της εξίσωσης ήταν πρακτικά αδύνατη, λόγω έλλειψης οξυγόνου (έδαφος κατακλυσμένο με νερό).

3. Μικροβιακή αποσύνθεση (Microbial decomposition): Οι μικροοργανισμοί του εδάφους έχει αποδειχθεί ότι προκαλούν διάσπαση των ζιζανιοκτόνων. Οι συνθήκες που ευνοούν τη μικροβιακή διάσπαση είναι αυτές που ευνοούν την ανάπτυξη μικροοργανισμών, δηλαδή υψηλή θερμοκρασία και υγρασία, έδαφος πλούσιο σε

οργανικά συστατικά και η συχνή καλλιέργεια του εδάφους (Ελευθεροχωρινός, 2002; Μηλιάδης, 1989; Stanley, 1994).

1.2.4 Κατηγορίες ζιζανιοκτόνων

Από χημικής πλευράς τα ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι όλα οργανικές ενώσεις, ενώ στο παρελθόν είχαν χρησιμοποιηθεί και ανόργανες ουσίες, όπως θειϊκός χαλκός, θειϊκό οξύ. Οι σημαντικότερες από αυτές είναι:

- Παράγωγα της ουρίας (και θειουρίας)
- Διπυριδία
- Τριαζίνες
- Διφαινυλαιθέρες
- Καρβαμικά και (θειοκαρβαμικά)
- Δινιτροανιλίνες ή νιτρολοϊδίνες
- Παράγωγα της ουρακίλης
- Διγλωροβενζιμίδια
- Υδροξυ-βενζονιτρίλια
- Πολυκυκλικά αλκανοϊκά παράγωγα
- Τριαζόλες
- Αμίδια και αμιδικά παράγωγα
- Αμινοφωσφονικά παράγωγα
- Αλκανεκαρβοξυλικά παράγωγα

(Δημόπουλος, 1998).

Πίνακας 1. Γενικά χαρακτηριστικά των *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin*

ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ
<i>Prometryn</i>	Τριαζινικό. Τα μέλη της ομάδας αυτής χαρακτηρίζονται από την παρουσία στο μόριό τους ενός εξαμελούς ετεροκυκλικού δακτυλίου με τρία άτομα αζώτου σε συμμετρικές θέσεις. Παρεμποδίζουν τη λειτουργία της φωτοσύνθεσης.
<i>Alachlor</i>	Αμίδιο. Υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι δρουν σαν παρεμποδιστές της πρωτεϊνοσύνθεσης.
<i>Trifluralin</i>	Νιτροανιλίνη. Η ουσία αυτή παρεμβαίνει άμεσα σε ζωτικές διεργασίες της κυτταροδιαίρεσης, προκαλώντας το σχηματισμό πυρήνων με ακανόνιστο αριθμό χρωμοσωμάτων και άλλες πυρηνικές ανωμαλίες. Αποτέλεσμα της δράσης τους είναι η παρεμπόδιση της ανάπτυξης του βλαστού και των πλάγιων ριζών και / ή η εμφάνιση εξοιδημάτων και ανωμαλιών σε διάφορους ιστούς.

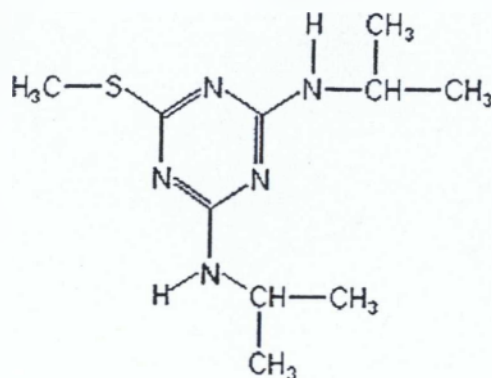
1.2.5 Το ζιζανιοκτόνο *Prometryn*

Ονοματολογία

Κοινό όνομα: *Prometryn*

Κατά IUPAC: N N diisopropyl-6-methylthio 1,3,5 triazine-2,4 diamine

Συντακτικός τύπος



Μοριακός τύπος: C₁₀H₁₉N₅S

Μοριακό βάρος: 241,4

Φυσικές ιδιότητες:

Εμφάνιση: Λευκό, άοσμο στερεό.

Διαλυτότητα: Δε διαλύεται εύκολα στο νερό (33-48 ppm στους 20°C). Διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες (μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη και διχλωρομεθάνιο).

Σταθερότητα: Σταθερό σε ουδέτερα και ελαφρά αλκαλικά μέσα, αλλά υδρολύεται από ισχυρά οξέα και αλκάλια.

Σημείο τήξεως: (118-120)°C

Τάση ατμών: 10 mmHg (20°C), 4,7 x 10 mmHg (50°C)

Ειδικό βάρος: 1,157

Προέλευση-Περιγραφή:

Επιλεκτικό ζιζανιοκτόνο εδάφους. Ανήκει χημικά στις Τριαζίνες. Σταθερό σε ήπιες καταστάσεις θερμοκρασίας και απόδοσης. Απορροφάται από τις ρίζες και τα στελέχη των ζιζανίων, μετατοπίζεται στα φύλλα και εμποδίζει τη σύνθεση της χλωροφύλλης. Η δράση του είναι ταχεία και η υπολειμματική του διάρκεια 2-3 μήνες.

Τοξικολογία Θηλαστικών:

Δέρμα και μάτια: Οξεία δράση μέσω δέρματος LD₅₀ για ποντίκια 5,235mg/kg και στα κουνέλια 278mg/kg.

Τοξικό στα ψάρια.

Περιβαλλοντική συμπεριφορά:

Φυτά: Μεταβολίζεται άμεσα από τα φυτά. Μπορεί όμως να είναι φωτοτοξικό στα μικρόβια που χρησιμοποιούν το φυτοφάρμακο σαν πηγή ενέργειας αζώτου και θείου.

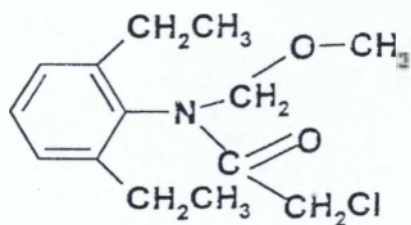
Εδαφος-Περιβάλλον: Η ποσότητα του φυτοφαρμάκου που εξατμίζεται από το έδαφος εξαρτάται από τη θερμοκρασία και την υγρασία. Όσο πιο υψηλή είναι η θερμοκρασία τόσο υψηλότερη είναι η εξατμηση. Παραμένει στο έδαφος από 1-3 μήνες (Κουιμτζή, 1989; Tomlin, 2000).

1.2.6 Το ζιζανιοκτόνο Alachlor

Κοινό όνομα: Alachlor

Κατά IUPAC: 2-chloro-N-2,6 diethyl -N- methoxymethylacetanilide

Συντακτικός τύπος



Μοριακός τύπος: C₁₄H₂₀ClNO₂

Μοριακό βάρος: 269,8

Φυσικές ιδιότητες:

Εμφάνιση: Κίτρινο προς πορτοκαλί, άοσμο στερεό.

Διαλυτότητα: Ευδιάλυτο στο νερό (170,31mg/l). Διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες (διαιθυλαιθέρας, ακετόνη, χλωροφόρμιο και αιθανόλη). Διαλύεται ελαφρά και στο επάνιο.

Σταθερότητα: Υδρολύεται από ισχυρά οξέα και αλκάλια. Ευσταθές σε UV ακτινοβολίες.

Σημείο τήξεως: (40,5-41,5)°C

Σημείο ζέσεως: 105°C

Τάση ατμών: 3,2 x mmHg (25°C)

Προέλευση

Παράγεται από την αντίδραση του chloroacetyl chloride με το azomethine από 2,6 diethylaniline και φορμαλδεΰδη ακολουθούμενη από μεθανόλη. Ανήκει χημικά στα Αμίδια.

Τοξικολογία θηλαστικών

Στοματική: Οξεία δράση LC₅₀ για ποντίκια 930-1350mg/kg.

Δέρμα και μάτια: Οξεία δράση μέσω δέρματος για κουνέλια 13.300mg/kg. Μη ερεθιστικό στα μάτια και το δέρμα των κουνελιών.

Περιβαλλοντική συμπεριφορά

Ζώα: Γρήγορα οξειδώνεται από τα ποντίκια.

Φυτά: Γρήγορα μεταβολίζεται από τα φυτά και υποβιβάζεται από τα παράγωγα της ανιλίνης.

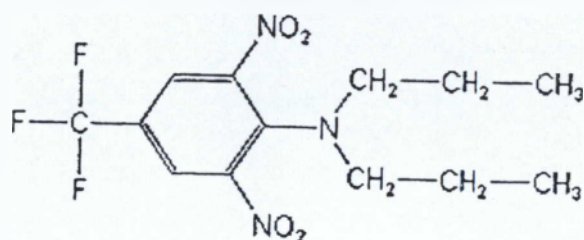
Έδαφος-Περιβάλλον: Γρήγορα προσροφάται από το έδαφος με μεγαλύτερο υποβιβασμό στα παράγωγα της ανιλίνης (Tomlin, 2000).

1.2.7 Το ζιζανιοκτόνο *Trifluralin*

Κοινό όνομα: *Trifluralin*

Κατά IUPAC: α,α,α 2,6 dinitro N,N dipropyl-p-toluidine

Συντακτικός τύπος



Μοριακός τύπος: C₁₃H₁₆F₃N₃O₃

Μοριακό βάρος: 335,3

Φυσικές ιδιότητες:

Εμφάνιση: Κίτρινο προς πορτοκαλί, άοσμο στερεό με κρυσταλλική δομή.

Διαλυτότητα: Αδιάλυτο στο νερό. Διαλυτό στους οργανικούς διαλύτες (μεθανόλη, αιθανόλη, ακετόνη και εξάνιο)

Σταθερότητα: Σταθερό σε ουδέτερα και ελαφρά όξινα και ελαφρά αλκαλικά μέσα, αλλά υδρολύεται από ισχυρά οξέα και αλκάλια.

Σημείο τήξεως: 46-47°C (115-117°F)

Σημείο ζέσεως: 139-140°C (282-284°F)

Τάση ατμών: 1,99 x mmHg (29,5°C)

Ειδικό βάρος: 1,294

pH: 7

ημιζωή εδάφους: 60 ημέρες

Προέλευση

Προφυτρωτικό, ζιζανιοκτόνο εδάφους. Ανήκει χημικά στην Ανιλίνη. Προσροφάται έντονα από το έδαφος.

Τοξικολογία Θηλαστικών:

Δέρμα και μάτια: Η επαφή με το δέρμα μπορεί να προκαλέσει δερματική αλλεργία.

Στοματική: Υψηλές δοσολογίες πάνω από 5mg/l προκαλεί ερεθισμό στο συκώτι και τα νεφρά.

Περιβαλλοντική συμπεριφορά:

Ζώα: Τοξικό στα ψάρια και τα σκουλήκια του εδάφους.

Φυτά: Το *trifluralin* δε συγκεντρώνεται στα φυτά.

Εδαφος – Περιβάλλον: Προσροφάται από το έδαφος και είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό, η διήθηση και συνεπώς η ρύπανση των υπόγειων νερών είναι πιο σπάνια. Μικρόβια το εποικοδομούν από 6 μήνες-1 χρόνο. Φωτοαποσυντίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία UV (Tomlin, 2000).

1.2.8 Χρήσεις των *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin* στη γεωργική πράξη

Δραστική ουσία	Σημαντικότερες καλλιέργειες	Εμπορικά σκευάσματα
<i>Prometryn</i>	αρακάς, αραχίδα, βαμβάκι, βίκος, ηλίανθος, καρότο, κουκιά, μαϊντανός, πατάτα, πράσο, σέλινο, σκόρδο, φακή	Esagerd (WP, SC) Προμετράν (WP) Primol (WP) Prometrex (SC) Efmetyrn (WP) Gesaten (WP)
<i>Alachlor</i>	αραβόσιτος, αρακάς, αραχίδα, βαμβάκι, λάχανο, μαρούλι, φασόλια, ρεβίθια	Lasso (CS, EC, G) Alanex (EC) Alachlor (EC) Λακόρν (EC)
<i>Trifluralin</i>	αραχίδα, βαμβάκι, ηλίανθος, καρυδιά, καρότο, κουνουπίδι, μπρόκολο, λάχανο, μπάμια, πιπεριά, τομάτα, φασόλια	Τεφέλ (EC, G) Trifluran (EC) Otilam (EC)

(Δημόπουλος, 1998).

2. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ

Η προσρόφηση είναι μια αντιστρεπτή φυσικοχημική διεργασία κατά την οποία η χημική ουσία προσκολλάται στην επιφάνεια ενός στερεού σώματος. Τα φυτοφάρμακα έλκονται και συγκρατούνται από τα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή του εδάφους. Η προσρόφηση θεωρείται ως μια από τις σημαντικότερες διεργασίες φυσικής απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων από το έδαφος, επειδή επηρεάζει τη συγκέντρωσή τους στο εδαφικό διάλυμα και κατ' επέκταση τη μετακίνησή τους στο έδαφος, την εξάτμιση ή εξάχνωσή τους καθώς επίσης και τη διάσπασή τους. Τα προσροφημένα μόρια ή ιόντα των φυτοφαρμάκων είναι ουσιαστικά ανενεργά και γίνονται ενεργά μόνο όταν αποδεσμευτούν από τα κολλοειδή. Η διεργασία αποδέσμευσης (εκρόφηση) στο εδαφικό διάλυμα είναι βραδύτερη.

Γενικά, η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων, εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες (πορώδες, περιοχή επιφάνειας) των προσροφητικών, τη χημική δομή των φυτοφαρμάκων καθώς και το pH.

Οι αρμόδιες αλληλεπιδράσεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν τις συνεισφορές από ποικίλους μηχανισμούς, στους οποίους το φυτοφάρμακο μπορεί να προσροφηθεί πάνω στα στερεά υποστρώματα. Γενικώς, αυτές οι συνεισφορές μπορούν να διαιρεθούν σε εκείνες, εξαιτίας της διασποράς και των υδροφοβικών δυνάμεων, των ηλεκτρικών αλληλεπιδράσεων (ιοντική ανταλλαγή) και τελικά από τις διπολικές και ηλεκτροστατικές επιδράσεις. Αυτές οι διαφορετικές συμπεριφορές συμβαίνουν, εξαιτίας των διαφορετικών μηχανισμών και της ισορροπίας μεταξύ των αλληλεπιδράσεων κατά τη διάρκεια της προσρόφησης σε διαφορετικά υποστρώματα και μπορούν να εξηγηθούν από τη διαφορετική χημική δομή και τις φυσικές ιδιότητες της προσρόφησης.

Αίτιο της προσρόφησης ουσιών σε στερεά υποστρώματα είναι η αυξημένη ελεύθερη επιφανειακή ενέργειά τους, λόγω της μεγάλης τους επιφάνειας. Έτσι, στερεά σώματα αποτελούν τόσο καλύτερα προσροφητικά μέσα όσο πιο λεπτά καταμερισμένα είναι, δηλαδή όσο μεγαλύτερο ποσοστό κόκκων κολλοειδών διαστάσεων έχουν, όσο πιο ανώμαλοι είναι οι κόκκοι αυτοί και όσο πιο πολλούς πόρους έχουν.

Η κολλοειδής κατάσταση της ύλης συνδέεται άμεσα με το φαινόμενο της προσρόφησης, γιατί οι επιφάνειες των σωμάτων είναι πάντοτε ενεργειακά αναβαθμισμένες, λόγω της ύπαρξης ακόρεστων δυνάμεων ανάμεσα στα μόρια ή άτομα που τις αποτελούν. Ο

κορεσμός των δυνάμεων αυτών και συνεπώς η αναβάθμιση της επιφανειακής ενέργειας είναι η προσέλκυση ξένων μορίων ή ιόντων που προέρχονται από αέρια, ή υγρά διαλύματα τα οποία έρχονται σε επαφή με τις επιφάνειες αυτές.

Διακρίνουμε τα εξής είδη ρόφησης:

- Την προσρόφηση ή επιφανειακή ρόφηση (adsorption)
- Την απορρόφηση (absorption)

Η διαφορά μεταξύ της απορρόφησης και της προσρόφησης έγκειται στο βαθμό ομοιογένειας που υπάρχει κατά την ισορροπία σε εκείνη τη φάση όπου μεταφέρονται μόρια.

Στην προσρόφηση, τα προσροφημένα μόρια ή ιόντα κατανέμονται και συγκρατούνται στην επιφάνεια των μικροπόρων της στερεάς δομής.

Ανάλογα με το είδος των δυνάμεων με τις οποίες συγκρατούνται τα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια η προσρόφηση διακρίνεται σε:

- **Φυσική προσρόφηση:** Συνίσταται στη συγκράτηση των προσροφημένων μορίων στις επιφάνειες προσρόφησης με δυνάμεις μοριακής αλληλεπίδρασης, οι οποίες περιλαμβάνουν έλξη μόνιμων διπόλων, διπόλων από επαγωγή και τετραπόλων.

- **Χημική προσρόφηση:** Οφείλεται στη σύνδεση των προσροφημένων μορίων με τις επιφάνειες προσρόφησης με σχηματισμό χημικού δεσμού. Οι δεσμοί μπορεί να είναι ηλεκτροστατικής φύσεως ή να προκύπτουν από ανακατάταξη ηλεκτρονίων. Το πρώτο μονομοριακό στρώμα που συγκρατείται με έντονες έστω και διεπιφανειακές δυνάμεις, θεωρείται ότι είναι χημοροφημένο ακόμα και αν τα συστατικά του στερεού που προσροφούν την ουσία δε βρίσκονται σε στοιχειομετρική αναλογία γνωστής χημικής ένωσης.

Σε ορισμένες περιπτώσεις η διάκριση μεταξύ των δύο τύπων προσρόφησης είναι δύσκολη, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ορισμένα κριτήρια, η αξιοπιστία όμως καθενός από αυτά χωριστά δεν είναι απόλυτη. Γι' αυτό είναι ασφαλέστερο να χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό (Δαμανάκης, 1973; Doulia et al 1997; Προβιδάκη-Μολίνου, 1994).

2.2 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΔΙΑΚΡΙΣΗΣ ΦΥΣΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ-ΧΗΜΟΡΟΦΗΣΗΣ

Τα κριτήρια διάκρισης φυσικής προσρόφησης-χημορόφησης είναι τα ακόλουθα:

- **Θερμότητα προσρόφησης:** Ενδείκνυται ως το καλύτερο κριτήριο. Η φυσική προσρόφηση μπορεί να θεωρηθεί παρόμοια με τη συμπύκνωση στην περίπτωση που η προσροφώμενη ουσία είναι αέριο. Η εκλυόμενη θερμότητα είναι της τάξης μερικών kcal (1,5-9 kcal/mol) και λίγο μεγαλύτερη από τη λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης, λόγω ύγρανσης της επιφάνειας. Ωστόσο, για τη φυσική προσρόφηση έχουν διαπιστωθεί τιμές μέχρι 20 kcal/mol. Η θερμότητα χημορόφησης είναι πλησιέστερη εκείνης της χημικής αντίδρασης περίπου 40 kcal/mol και γενικά σπάνια μικρότερη από 20 kcal/mol.
- **Ταχύτητα προσρόφησης:** Η φυσική προσρόφηση προχωρεί πολύ γρήγορα, αφού προσομοιάζει με την υδροποίηση. Αντιθέτως, η χημορόφηση απαιτεί ενεργοποίηση, όπως όλες τις χημικές διεργασίες.
- Η εφαρμογή του κριτηρίου αυτού δεν είναι ευχερής στην περίπτωση πολύ βραδείας φυσικής προσρόφησης όταν το βραδύτερο στάδιο είναι η διάχυση της προσροφώμενης ουσίας στους πόρους. Συχνά, καλός οδηγός μπορεί να είναι η ταχύτητα προσρόφησης, επειδή ισχύει γενικά ότι η εκρόφηση φυσικά προσροφώμενης ουσίας απαιτεί λίγα kcal/mol, ενώ η ενέργεια ενεργοποίησης για χημορόφηση είναι μεγαλύτερη από 20 kcal/mol.
- **Θερμοκρασιακή περιοχή προσρόφησης:** Η φυσική προσρόφηση πρέπει να συμβαίνει μόνο σε θερμοκρασίες που βρίσκονται κοντά στο σημείο ζέσεως της προσροφώμενης ουσίας στην πίεση λειτουργίας. Αντίθετα, η χημορόφηση πρέπει να συμβαίνει σε υψηλές θερμοκρασίες, επειδή συνδέεται με ισχυρότερες δυνάμεις. Σε υψηλού πορώδους προσροφητικά μέσα το κριτήριο αυτό εφαρμόστηκε ανεπιτυχώς.
- **Επιλεκτικότητα:** Στη χημορόφηση τα μόρια δεν έλκονται σε όλα τα σημεία πάνω στην επιφάνεια, αλλά ειδικά στα ενεργά κέντρα. Κατά τη φυσική προσρόφηση τα μόρια έλκονται σε όλα τα σημεία της επιφάνειας, όπου σχηματίζουν ένα ή περισσότερα στρώματα σε ένα αδρανές στερεό.
- **Αντιστρεπτότητα:** Η φυσική προσρόφηση είναι αντιστρεπτή, ενώ η χημορόφηση είναι αναντιστρέψιμη. Αυτό σημαίνει ότι κατά τη φυσική προσρόφηση με μείωση της απόδοσης ή με αύξηση της θερμοκρασίας η προσροφώμενη ουσία αποδεσμεύεται.

απελευθερώνεται στην κατάσταση που ήταν πριν προσροφηθεί από το στερεό. Υπάρχουν όμως φυσικές προσροφήσεις είτε μικρής ταχύτητας εκρόφησης είτε αναντιστρέψιμες, όπως στην περίπτωση φυσικής προσρόφησης αναντιστρέψιμων κολλοειδών.

- **Ειδικά κριτήρια:** Η μεταβολή της μαγνητικής επιδεκτικότητας του μέσου προσρόφησης ή έκταση της προσρόφησης (χημορόφηση-πρώτο στρώμα, φυσική προσρόφηση-πολλαπλά στρώματα) κ.α.

2.3 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος είναι:

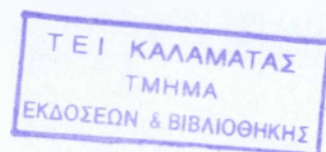
- **Ιοντικοί δεσμοί:** Οι ιοντικοί δεσμοί ή οι δεσμοί ηλεκτροστατικής φύσεως (δυνάμεις Coulomb), λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ιοντικών γεωργικών φαρμάκων και των φορτισμένων εδαφικών σωματιδίων. Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων της κατηγορίας αυτής γίνεται είτε με απευθείας έλξη των ιόντων τους με τα αντίθετα φορτισμένα κολλοειδή του εδάφους είτε με ιοντική ανταλλαγή, όπου η ιοντική μορφή του φυτοφαρμάκου αντικαθιστά κάποιο ήδη προσροφημένο ιόν. Οι δεσμοί του τύπου αυτού επηρεάζονται σημαντικά από το pH, το είδος και την ποσότητα των κολλοειδών του εδάφους. Η ενέργεια των δεσμών αυτών είναι μεγαλύτερη από 10 kcal/mol.

- **Δεσμοί υδρογόνου:** Σχηματίζονται όταν υδρογόνο ενωμένο ομοιοπολικά με ένα από τα ηλεκτραρνητικά στοιχεία φθόριο, άζωτο ή οξυγόνο, έλκεται από ηλεκτραρνητικό άτομο άλλου μορίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμού μεταξύ των δύο μορίων. Η ισχύς των δεσμών αυτών είναι της τάξης των 1-15 kcal/mol. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι βασικής σημασίας για την προσρόφηση των μη ιοντιζόμενων πολικών φυτοφαρμάκων που έχουν στο μόριό τους τις ομάδες -COOH, -OH και -NH₂. Στα φυτοφάρμακα εμφανίζονται πολύ συχνά οι ομάδες αυτές. Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων με το δεσμό του υδρογόνου επηρεάζεται, κυρίως από την υγρασία του εδάφους, αφού τα μόρια του νερού ανταγωνίζονται τα μόρια των φυτοφαρμάκων για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης.

- **Υδρόφοβοι δεσμοί:** Αναπτύσσονται μεταξύ των μη πολικών μορίων των φυτοφαρμάκων και των υδρόφοβων επιφανειών των οργανικών κολλοειδών (λιπών, κηρών, ρητινών). Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων με υδρόφοβο δεσμό δεν επηρεάζεται από την

υγρασία (τα μόρια του νερού αδυνατούν να ενυδατώσουν τις υδρόφοβες επιφάνειες) και το pH του εδάφους, αλλά αυξάνεται η έκταση της επιφάνειας των οργανικών κολλοειδών.

▪ **Δυνάμεις London-Van der Walls:** Προκαλούνται από διακυμάνσεις στην κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διπόλων που έλκονται μεταξύ τους. Η ισχύς των δεσμών μέσω δυνάμεων London-Van der Walls είναι ίση περίπου με την ισχύ των δεσμών υδρογόνου. Οι δυνάμεις London-Van der Walls είναι αθροιστικές. Αυξάνονται όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του φυτοφαρμάκου, αλλά ελαττώνονται δραστικά όσο αυξάνει η απόσταση των μορίων (Κοτρίκα, 2000).



2.4 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ

Οι παράγοντες που επιηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα των ζιζανιοκτόνων είναι οι ακόλουθοι:

- **Το είδος των ανόργανων κολλοειδών:** Περιλαμβάνονται:
 - Τα φυλλόμορφα αργλιοπυριτικά ορυκτά της αργίλου.
 - Τα κρυσταλλικά και άμορφα οξειδία και υδροξειδία, ιδίως του Fe και Al και δευτερευόντως του Mn και Si.
- **Οργανική ουσία:** Είναι ο σπουδαιότερος παράγοντας για την προσρόφηση των μη ιοντιζόμενων ζιζανιοκτόνων, των ασθενών οξέων και βάσεων. Επίσης, η οργανική ουσία παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των κατιονικών ζιζανιοκτόνων και των ασθενών βάσεων. Η προσρόφηση ζιζανιοκτόνων από την οργανική ουσία δεν εξαρτάται μονάχα από την ποσότητά της στο έδαφος, αλλά και από τη χημική της σύσταση καθώς και από το pH του εδάφους.
- **Αντίδραση του εδάφους (pH):** Ο παράγοντας αυτός επιδρά μόνο στην προσρόφηση των ιοντιζόμενων ζιζανιοκτόνων και συγκεκριμένα αυτών που συμπεριφέρονται ως ασθενείς βάσεις ή οξέα.
- **Υγρασία του εδάφους:** Η επίδραση του παράγοντα αυτού είναι σημαντική μόνο στην προσρόφηση των μη ιοντιζόμενων ζιζανιοκτόνων, όπου τα μόριά τους ανταγωνίζονται τα μόρια του νερού στις ίδιες συνθήκες προσρόφησης.

- **Θερμοκρασία:** Όπως γνωρίζουμε, η προσρόφηση είναι ένα φαινόμενο καθαρά εξώθερμο, γεγονός που σημαίνει ότι η άνοδος της θερμοκρασίας επηρεάζει την προσρόφηση των ιόντων ή μορίων των ζιζανιοκτόνων δυσκολότερα σε σύγκριση με τα κολλοειδή του εδάφους.
- **Ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου:** Οι ιδιότητες ενός ζιζανιοκτόνου που επηρεάζουν την προσρόφηση του στο έδαφος εξαρτώνται από:
 - Το χημικό χαρακτήρα
 - Τη στερεοχημική δομή
 - Το βαθμό ιοντισμού
 - Την κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου
 - Την υδατοδιαλυτότητα
 - Το μέγεθος του μορίου
 - Την πολικότητα
- **Τύπος σκευάσματος:** Ένας τελευταίος παράγοντας που επηρεάζει την προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων είναι και ο τύπος σκευάσματος. Ειδικότερα, σκευάσματα ζιζανιοκτόνων που περιέχουν άλατα προσροφώνται δυσκολότερα από ότι τα κολλοειδή του εδάφους. Αντιθέτως, σκευάσματα οξέων και των εστέρων τους προσροφώνται ευκολότερα (Ελευθεροχωρινός, 2002).

2.5 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΟ ΒΑΘΜΟ ΙΟΝΤΙΣΜΟΥ

Με βάση το βαθμό ιοντισμού τους τα ζιζανιοκτόνα κατατάσσονται σε:

- ιοντιζόμενα (κατιονικά ζιζανιοκτόνα, ασθενείς βάσεις και ασθενή οξέα).
- μη ιοντιζόμενα (ζιζανιοκτόνα με φορτίο διαφόρου βαθμού πολικότητας).

Καταρχάς, πρέπει να σημειωθεί ότι η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος οδηγεί στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- ✓ Τα κατιονικά ζιζανιοκτόνα προσροφώνται ισχυρότερα από τα κολλοειδή της αργίλου παρά από τα οργανικά κολλοειδή.
- ✓ Η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων που συμπεριφέρονται σαν ασθενείς βάσεις ή οξέα αυξάνεται με τη μείωση του pH του εδάφους.

- ✓ Η προσρόφηση των μη ιοντιζόμενων ζιζανιοκτόνων δεν επηρεάζεται από το pH του εδάφους, αλλά μειώνεται με την αύξηση της υγρασίας του.
- ✓ Η αύξηση της περιεκτικότητας του εδάφους σε οργανική ουσία αυξάνει και την προσρόφηση των περισσότερων ζιζανιοκτόνων.
- ✓ Η περιεκτικότητα του εδάφους σε ανόργανα κολλοειδή επηρεάζει την προσρόφηση των περισσότερων ζιζανιοκτόνων, λιγότερο όμως από ότι η οργανική ουσία. (Ελευθεροχωρινός, 2002).

2.6 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η σχέση μεταξύ του ποσού της χημικής ουσίας που προσροφάται στο έδαφος υπό σταθερή θερμοκρασία και της συγκέντρωσής της σε διάλυση ονομάζεται **ισόθερμη προσρόφησης**.

Η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο και εξ' αιτίας της πολυπλοκότητας των επιφανειών προσρόφησης στο έδαφος αναπτύχθηκαν πολλές εμπειρικές σχέσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης (adsorption isotherm).

1. Η ισόθερμη εξίσωση του Freundlich

$$r = x / m = k * C^{1/n}$$

όπου r = ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα βάρους προσροφητικού

x = ποσότητα που προσροφάται

m = ποσότητα του προσροφητικού

C = συγκέντρωση σε κατάσταση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας μετά την προσρόφηση

k, n = σταθερές που προσδιορίζονται πειραματικά (συνάρτηση θερμοκρασίας, ουσίας που προσροφάται και προσροφητικού)

Με λογαρίθμηση της παραπάνω σχέσης προκύπτει :

$$\log x/m = \log k + 1/n \log C$$

2. Η Ισόθερμη εξίσωση του Langmuir

$$r = x / m = (\alpha \beta C) / (1 + \beta C)$$

όπου r = ποσότητα που προσροφάται ανά μονάδα βάρους προσροφητικού

x = ποσότητα που προσροφάται

m = ποσότητα του προσροφητικού

C = συγκέντρωση σε κατάσταση ισορροπίας της διαλυμένης ουσίας μετά την προσρόφηση

α, β = σταθερές

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να πάρει τη μορφή:

$$C / (x/m) = 1 / (\alpha\beta) + C / \alpha,$$

από την οποία προκύπτει η γραμμική σχέση μεταξύ $C / (x/m)$ και C , όπου επιτρέπει τον προσδιορισμό των σταθερών α και β (Κυριακοπουλος et al, 2003).

2.7 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η προσρόφηση χρησιμοποιείται για δύο βασικούς σκοπούς:

- Για καθαρισμό αερίων ή υγρών δια απομακρύνσεως ανεπιθύμητων συστατικών που περιέχονται συνήθως σε μικρές συγκεντρώσεις π.χ. ξήρανση των αερίων και αποχρωματισμός των υγρών.

- Για ανάκτηση χρήσιμων συστατικών από αραιά διαλύματα π.χ. ανάκτηση των αερίων υδρογονανθράκων στα δωλίστήρια πετρελαίου.

Ο διαχωρισμός πυκνών διαλυμάτων δια προσροφήσεως θεωρείται αντιοικονομικός και στην περίπτωση αυτή ενδείκνυται η χρήση της αποστάξεως ή της εκχυλίσεως.

Η προσρόφηση ουσιών από διαλύματα ή κolloειδή συστήματα σε στερεά προσροφητικά μέσα εφαρμόζεται σε μεγάλο βαθμό στη βιομηχανία, όπως οι ακόλουθες περιπτώσεις:

I. Λόγω του ότι οι χρωστικές που χρησιμοποιούνται για τη βαφή των υφάνσιμων ινών και των πλαστικών υλών ανήκουν στην κατηγορία των μοριακών κolloειδών, το φαινόμενο της βαφής των πλαστικών υλών είναι φαινόμενο προσρόφησης από κolloειδή συστήματα. Στις διαδικασίες αυτές πρωταρχικό φαινόμενο είναι η φυσική προσρόφηση που εξελίσσεται στη συνέχεια σε χημορόφηση.

2. Στη βιομηχανία εξευγενισμού βρώσιμων λαδιών, το φαινόμενο της προσρόφησης χρησιμεύει στην απόσπηση και τον αποχρωματισμό τους.
3. Στη βιομηχανία αναγέννησης των ορυκτελαίων η προσρόφηση εφαρμόζεται για απαλλαγή του ορυκτελαίου από τον κολλοειδή άνθρακα που δημιουργείται κατά τη χρήση του και άλλων μεγαλομοριακών προϊόντων. Και στις δύο εφαρμογές ως προσροφητικά μέσα χρησιμοποιούνται « αποχρωστικές γαίες ».
4. Στη βιομηχανία ζάχαρης εφαρμόζεται ενεργός άνθρακας για τη διαύγαση διαλυμάτων κατά την παρασκευή και τον αποχρωματισμό της.
5. Η επεξεργασία του νερού για βελτίωση της οσμής, της γεύσης και του χρώματος βασίζεται στο φαινόμενο της προσρόφησης.
6. Το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής έχει ιδιαίτερης σημασία κατά την αποσκλήρυνση του νερού και την παρασκευή απεσταγμένου νερού κατά την αφαλάτωση θαλασσινού νερού και κατά την κάθαρση ουσιών ή αντιδραστηρίων από ανεπιθύμητα ιόντα.
(David).

3. ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΜΕΣΑ

3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών πραγματοποιούνται ποικίλα εργαστηριακά πειράματα, όπου εξετάζεται η αποτελεσματική συμπεριφορά ρητινών πολυμερικού τύπου στην απομάκρυνση ζιζανιοκτόνων μέ προσρόφηση από υδατικά διαλύματα. Οι ρητίνες, οι οποίες χρησιμοποιούνται είναι συμπολυμερείς ενώσεις πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου και ακρυλικού εστέρα. Η προσρόφηση σε πολυμερείς ρητίνες αποτελεί μέθοδο διαχωρισμού χημικών και φαρμακευτικών ουσιών από αραιά, υγρά μίγματα. Μεταξύ των εναλλακτικών μη ιοντικών πολυστυρενικών ρητινών, οι οποίες είναι διαθέσιμες με διαφορετικές δραστηριότητες και χωρητικότητες, εμπορική εφαρμογή για αυτό το είδος του διαχωρισμού έχει η σειρά των υδρόφοβων ρητινών, αμπερλίτες. Τυπικοί εκπρόσωποι αυτής της ομάδας με υψηλό και μόνιμο πορώδες και υψηλή ειδική επιφάνεια είναι οι αμπερλίτες XAD-2 και XAD-4. Τα πλεονεκτήματα αυτών των πλήρως οργανικών προσροφητικών σε σχέση με τα συμβατικά αλκυλ-τροποποιημένα *silica gels* είναι τα παρακάτω:

- ✓ Έχουν χημική και φυσική σταθερότητα, επομένως και εφαρμογή σε μεγάλο εύρος pH (1-14).
- ✓ Έχουν μεγαλύτερη συγκράτηση για παρόμοιες συνθήκες.
- ✓ Έχουν υψηλότερη χωρητικότητα.
- ✓ Έχουν καλύτερη ανταπόκριση σε ποικιλία μεταβλητών έκλουσης.

3.2 ΑΜΠΕΡΛΙΤΗΣ XAD-4

Ο αμπερλίτης XAD-4 είναι ένα προσροφητικό πολυμερές με τη μορφή αδιάλυτων λευκών σφαιρών, ο οποίος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση υδρόφοβων ουσιών. Υποστηρίζεται ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται από τη διασπορά των αλληλεπιδράσεων των δυνάμεων London-Van der Waals ανάμεσα στην επιφάνεια και το υδροφοβικό μέρος του μορίου του φυτοφαρμάκου. Κυρίως, χρησιμοποιείται για την προσρόφηση οργανικών ενώσεων σχετικά χαμηλού μοριακού βάρους από υδατικά διαλύματα.

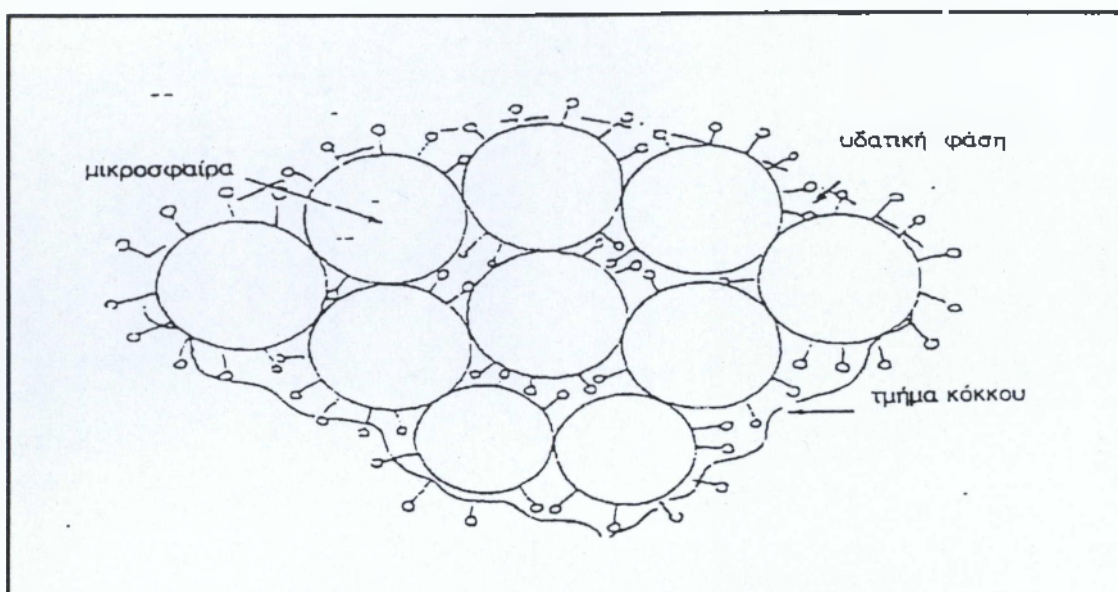
Ο αμπερλίτης XAD-4 είναι πολυμερές του μεθυλιωμένου πολυστερενίου προμηθευόμενος με τη μορφή 20-50 mesh. Διαφέρει από τις ρητίνες εναλλαγής ιόντων, επειδή δε διαθέτει ιοντική χαρακτηριστική ομάδα ενσωματωμένη στη ρητινώδη δομή του. Οι προσροφητικές ικανότητές του οφείλονται στη μεγαλοδικτυωτή κατασκευή του, στην ευρεία κλίμακα μεγέθους πόρων, στη μεγάλη του επιφάνεια και στην αρωματική φύση της επιφάνειάς του.

Ο αμπερλίτης XAD-4 δε διογκώνεται ούτε συστέλλεται κατά τη χρήση του και έχει εξαιρετα χαρακτηριστικά σε κανονικά συστήματα ομορροής. Ακόμα έχει καλή θερμική σταθερότητα και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκρασίες μέχρι 250°C. Έχει εξαιρετη φυσική αντοχή και μπορεί να χρησιμοποιείται σε διεργασίες στήλης με επαναλαμβανόμενους κύκλους εξάντλησης και αναγέννησης.

Το προσροφητικό μέσο XAD-4 συμπεριφέρεται παρόμοια με το XAD-2, δεδομένου ότι και οι δύο έχουν παρόμοια χημική δομή (Doulia et al, 1997).

Πίνακας 2. Φυσικές ιδιότητες του αμπερλίτη XAD-4

<u>ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ</u>	<u>XAD-4</u>
εμφάνιση	σκληροί, σφαιρικοί, αδιαφανείς κόκκοι
πορώδες (ml πόρου / ml κόκκου ξηρά βάση)	0,50-0,55
επιφάνεια (m ² / g ξηρά βάση)	750
μέση διάμετρος πόρου (A° ξηρά βάση)	50
μέγεθος σωματιδίου (mesh)	40
αποτελεσματικό μέγεθος (mm)	0,30-0,45
πραγματική πυκνότητα ύγρανσης με απεσταγμένο νερό (g / ml)	1,06
πυκνότητα σκελετού (g / ml)	1,103



Σχήμα 2. Τμήμα κόκκου αμπερλίτη XAD-4 σε μεγέθυνση

3.3 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΑΜΠΕΡΛΙΤΩΝ

Οι αμπερλίτες έχουν την ικανότητα να προσροφούν εκλεκτικά υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις. Ορισμένες εφαρμογές τους είναι οι ακόλουθες:

- ✓ Απομακρύνουν υδατοδιαλυτές οργανικές ουσίες από υδατικά συστήματα.
- ✓ Διαχωρίζουν υδατοδιαλυτά μίγματα, ιοντικά και μη καθώς και οργανικά προϊόντα στα συστατικά τους.
- ✓ Καθαρίζουν υδατοδιαλυτά οργανικά υλικά δια προσρόφησης, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους από ανόργανα άλατα.
- ✓ Αναγεννούν και ανακτούν υδατοδιαλυτά στεροειδή, καροτινοειδή, ένζυμα, αμινοξέα, πολυπεπίδια, πρωτεΐνες με διάφορες διεργασίες, όπως ζύμωση, βιοσύνθεση ή οργανική σύνθεση.
- ✓ Στην ιατρική, οι αμπερλίτες είναι δυνατόν να απομακρύνουν με προσρόφηση προσμίξεις από ουρία ή το αίμα με τη βοήθεια στηλών, οι οποίες περιέχουν μικροσωματίδια αμπερλίτη (οι στήλες αυτές χρησιμοποιούνται ευρέως σε εξετάσεις φαρμάκων και συναφών ενώσεων στο αίμα, σε δείγματα ιστών και σε στοματικά υγρά).

Οι αμπερλίτες είναι υψηλής αποτελεσματικότητας πληρωτικά υλικά για χρωματικές στήλες ανταγωνιστικότερα της *silica*, διότι έχουν μικρό κόστος, φυσική και χημική σταθερότητα σε όλη την κλίμακα του pH και ισχυρές προσροφητικές ιδιότητες των αμπερλιτών.

4. ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (High Performance Liquid Chromatography)

4.1 ΓΕΝΙΚΑ

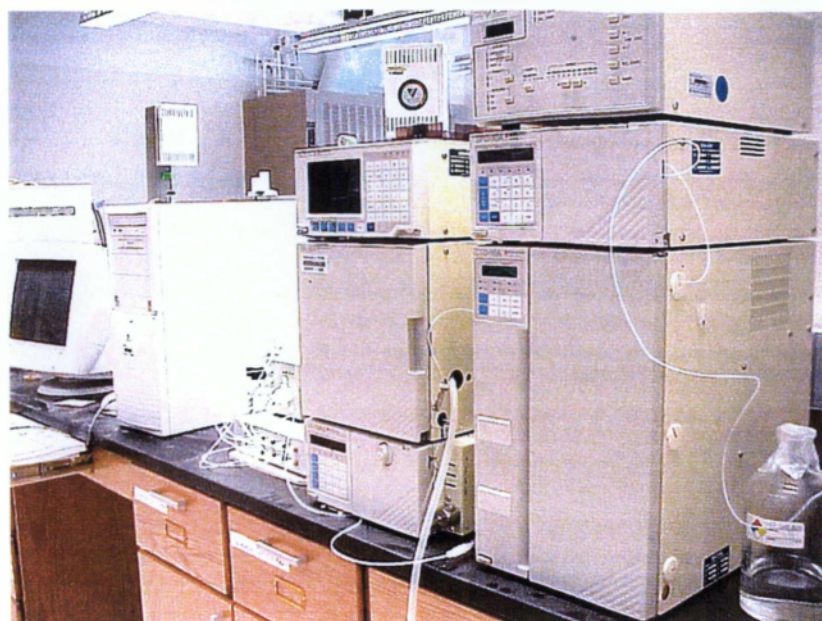
Με τον όρο **χρωματογραφία** εννοούμε ένα πλήθος φυσικών μεθόδων ανάλυσης και τεχνικών διαχωρισμού που βασίζονται στη διαφορετική κατανομή των συστατικών ενός προς διαχωρισμό μίγματος μεταξύ μιας κινητής φάσης που μπορεί να είναι υγρή ή αέρια και μιας στατικής φάσης που μπορεί να είναι στερεή ή υγρή.

Η εξέλιξη της υγρής χρωματογραφίας με χρησιμοποίηση μικρής διαμέτρου πληρωτικών υλικών και υψηλών πιέσεων οδήγησαν στη σύγχρονη υγρή χρωματογραφία, σύμφωνα με την οποία έχει αποδοθεί ο όρος **υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (HPLC)**.

Ο διαχωρισμός των ουσιών με την υγρή χρωματογραφία γίνεται σε φυσικές συνθήκες, δηλαδή σαν αυτές που γίνονται στη φύση. Αντίθετα, με την αέρια χρωματογραφία οι ουσίες μειατρέπονται σε παράγωγα που μπορούν να αποκτήσουν την αέρια κατάσταση. Ο διαχωρισμός με την υγρή χρωματογραφία βασίζεται στις διαφορές των ουσιών που οφείλονται στο διαφορετικό μέγεθος, σχήμα και πυκνότητα φορτίου των σωματιδίων σε διαλύματα.

Το χρωματογραφικό σύστημα της HPLC αποτελείται από τα εξής μέρη:

- ✓ Από το σύστημα της αντλίας.
- ✓ Από τον ανιχνευτή UV.
- ✓ Από τον απαερωτή.
- ✓ Από το σύστημα εισαγωγής δείγματος.
- ✓ Από τη χρωματογραφική στήλη (σε θάλαμο ρυθμιζόμενης θερμοκρασίας).
- ✓ Από τις φιάλες αποθήκευσης διαλυτών.
- ✓ Από το σύστημα που συνδέει το μηχανολογικό μέρος με το ηλεκτρονικό του οργάνου.



Εικόνα 1. Συσκευή υψηλής απόδοσης υγρής χρωματογραφίας (HPLC)

Ανάλογα με τη φύση της στατικής φάσης και τη διαδικασία διαχωρισμού διακρίνονται τα παρακάτω είδη HPLC:

- **Χρωματογραφία προσρόφησης** (*adsorption chromatography*), στην οποία η στατική φάση είναι κατάλληλο προσροφητικό υλικό.
- **Χρωματογραφία κατανομής** (*partition chromatography*), στην οποία ο διαχωρισμός στηρίζεται σε κατανομή μεταξύ της κινητής και της υγρής στατικής φάσης.
- **Χρωματογραφία ιονταλλαγής** (*ion-exchange chromatography*), που χρησιμοποιείται σε ιοντικές ενώσεις και στην οποία η στατική φάση είναι ιοντική, αντιθέτου φορτίου αυτό του δείγματος.
- **Χρωματογραφία αποκλεισμού με βάση το μέγεθος** (*size exclusion chromatography*), στην οποία ο διαχωρισμός γίνεται με βάση το μοριακό μέγεθος του δείγματος.

Ανάλογα με τη θέση πολικότητας ανάμεσα στη στατική και την κινητή φάση διακρίνουμε τα εξής είδη HPLC:

- **Χρωματογραφία κανονικής φάσης** (*normal phase chromatography*), όπου η πολικότητα της στατικής φάσης είναι μεγαλύτερη της κινητής φάσης.

- Χρωματογραφία αντίστροφης φάσης (*reverse phase chromatography*), όπου η πολικότητα της κινητής φάσης είναι μεγαλύτερη της στατικής φάσης (Μηλιάδης, 1989).

4.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΗΣ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Η υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιείται:

- ✓ Για ανάλυση μιγμάτων οργανικών ουσιών
- ✓ Για διαχωρισμό και προσδιορισμό δειγμάτων ουσιών που περιέχουν:
 - φυτοφάρμακα
 - φάρμακα
 - βιταμίνες
 - νουκλεϊνικά οξέα
 - πολυκυρηνικούς (καρκινογόνους) υδρογονάνθρακες
 - ορμόνες
 - τοξίνες σε τρόφιμα

(David).

ΜΕΡΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟ (ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ)
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΙΣΧΥΟΣ ΣΤΗΝ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ
Prometryn, Alachlor, Trifluralin

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση των ζιζανιοκτόνων (*prometryn*, *alachlor*, *trifluralin*) με προσρόφηση στην υδρόφοβη πολυμερή ρητίνη, αμπερλίτη XAD-4.

Εξετάστηκε η προσρόφηση σε διάφορες συνθήκες:

- Σε ρυθμιστικά διαλύματα pH=3 και pH=6,5
- Σε ιοντική ισχύ $\mu=1$ και $\mu=2$

Κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης και έγινε συγκριτική ανάλυση μεταξύ των ρυθμιστικών διαλυμάτων, της ιοντικής ισχύος και των τριών ζιζανιοκτόνων.

Για τους αναλυτικούς προσδιορισμούς χρησιμοποιήθηκε Υψηλής Απόδοσης Υγρή Χρωματογραφία (High Performance Liquid Chromatography).

Η διερεύνηση της μαθηματικής περιγραφής των ισόθερμων έγινε με εφαρμογή των φυσικών μοντέλων Freundlich και Langmuir. Συγκεκριμένα, έγινε υπολογισμός των παραμέτρων του μοντέλου που περιγράφει με μεγαλύτερη επιτυχία τις ληφθείσες ισόθερμες.

Τέλος, ύστερα από συγκριτική ανάλυση των συμπερασμάτων που προέκυψαν διαπιστώνεται κατά πόσο τα εξεταζόμενα ζιζανιοκτόνα προσροφήθηκαν αποτελεσματικά στον αμπερλίτη XAD-4, σε συγκεκριμένες συνθήκες pH καθώς και σε διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος.

5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εκτεταμένη χρήση των φυτοφαρμάκων είναι ένα σοβαρό θέμα που απασχολεί τους ερευνητές τόσο όσον αφορά την εκτίμηση των οικολογικών συνεπειών τους στους υδάτινους αποδέκτες και στο έδαφος όσο και στην προκαλούμενη επικινδυνότητα (τοξικότητα) στα φυτικά προϊόντα. Γενικώς, η παρουσία φυτοφαρμάκων στο πόσιμο νερό θεωρείται ικανή να αυξήσει τον κίνδυνο πρόκλησης καρκίνου και καταστροφές στο συκώτι, στο νευρικό, κυκλοφορικό, ενδοκρινικό και αναπαραγωγικό σύστημα του οργανισμού. Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται ιδιαίτερο ενδιαφέρον σχετικώς με την παραμονή τους στο υδάτινο περιβάλλον, συνιστώντας μεγάλο κίνδυνο στην παροχή νερού και στα υδάτινα οικοσυστήματα.

Σκοπός της εργασίας είναι η εξέταση της αποτελεσματικής συμπεριφοράς ρητίνης πολυμερικού τύπου στην απομάκρυνση ζιζανιοκτόνων (*prometryn, alachlor, trifluralin*) με προσρόφηση από υδατικά διαλύματα. Η ρητίνη είναι συμπολυμερής ένωση πολυστυρενίου-διβινυλοβενζολίου και ακρυλικού εστέρα.

Ανάλογα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με ποικίλα ζιζανιοκτόνα και σε διάφορες συνθήκες. Ορισμένα είναι τα ακόλουθα:

-Αφαίρεση των ζιζανιοκτόνων *atrazine, aminotriazole, alachlor*, από υδάτινα διαλύματα με προσρόφηση από ρητίνες. (Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων σε ρητίνες XAD-2, XAD-4, XAD-7, προετοιμασία των ζιζανιοκτόνων σε διάφορες τιμές του pH και ιοντικής ισχύος καθώς και πειράματα προσρόφησης ισορροπίας).

-Προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων *alachlor, amitrole* σε ρητίνες. (Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει παρασκευή των διαλυμάτων ζιζανιοκτόνων, παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων pH σε διάφορες τιμές, καθαρισμό των ρητινών XAD-4 και XAD-7 και πειράματα ισορροπίας προσρόφησης).

-Αφαίρεση του ζιζανιοκτόνου *atrazine* από το νερό με την επίδραση της ιοντικής ισχύος. (Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει παρασκευή του ζιζανιοκτόνου, παρασκευή των ρυθμιστικών διαλυμάτων pH σε διάφορες τιμές, καθαρισμό των ρητινών XAD-2, XAD-4 και XAD-7 και πειράματα ισορροπίας προσρόφησης) (Doulia et al, 1997; Doulia et al, 1997; Kyriakopoulos et al, 2003).

5.2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΣΚΕΥΕΣ

5.2.1 Υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Ζιζανιοκτόνα:
 - ο *Prometryn technical* καθαρότητας 99,8%
 - ο *Alachlor technical* καθαρότητας 99,8%
 - ο *Trifluralin technical* καθαρότητας 97,4%
- Προσροφητικό μέσο:
 - ο Αμπερλίτης XAD-4, προσροφητική ρητίνη (Fluka Nr 06444)
- Μεθανόλη (CH₃OH) για την έκπλυση του αμπερλίτη καθαρότητας 99,5%
- Μεθανόλη HPLC, καθαρότητας 99,9% για την παρασκευή των διαλυμάτων *prometryn, alachlor, trifluralin*
- Για την παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων χαμηλής ιοντικής ισχύος, απαιτήθηκαν τα ακόλουθα, όπως φαίνεται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 3. Ρυθμιστικό διάλυμα με pH=3, μ=1

Αντιδραστήρια	M	ml	g
χλωροοξικό οξύ	0,1	162,1	1,532
KOH	0,1	88,9	88,9
NaCl	1	-	58,5

Πίνακας 4. Ρυθμιστικό διάλυμα με pH=6,5, μ=1

Αντιδραστήρια	M	g
NaCl	1	58,5

Όλες οι παραπάνω ποσότητες αραιώθηκαν σε τελικό όγκο 1000 ml με απιονισμένο νερό.

- Για την παρασκευή ρυθμιστικών διαλυμάτων pH=3 με μ=2 και pH=6,5 με μ=2, λαμβάνονταν 500 ml αντίστοιχα από τα διαλύματα pH=3 και pH=6,5 που ήδη είχαμε

προετοιμάσει και προσθέτονταν 29,25 g NaCl σε ογκομετρική φιάλη και συμπληρώνονταν με απιονισμένο νερό.

5.2.2 Συσκευές

Οι συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Αναδευόμενο υδατόλουτρο με ελεγχόμενη θερμοκρασία
- Συσκευή υψηλής απόδοσης υγρής χρωματογραφίας HPLC Shimadzu 10A (High Performance Liquid Chromatography)
- Ξηραντήρας 60°C
- Βοηθητικός εξοπλισμός:
 - ο Κωνικές φιάλες των 20 και 50 ml, ογκομετρικές φιάλες των 100 ml, 500 ml και 1000 ml, γυάλινα φιαλίδια με πόμα, φίλτρα των 0,45 μm, σιφόνια, πιπέτες, χωνάκια
- Ζυγός



Εικόνα 2. Ζυγός



Εικόνα 3. Πιπέτα



Εικόνα 4. Υδατόλουτρο

5.2.3 Καθαρισμός της ρητίνης

Οι κόκκοι της εξεταζόμενης ρητίνης XAD-4 περιέχουν ποσότητα μονομερούς, η οποία παραμένει στη δομή του πόρου μετά τον πολυμερισμό. Αυτό το μονομερές εμφανίζει μια ευρεία περιοχή υπεριώδους απορρόφησης του φυτοφαρμάκου, με αποτέλεσμα να οδηγεί σε λανθασμένα συμπεράσματα. Επομένως, είναι απαραίτητη η απομάκρυνσή του με χρήση μεθανόλης (CH_3OH), ως διαλύτη για 3 ώρες. Έπειτα, ακολούθησαν εκπλύσεις των κόκκων με απιονισμένο νερό και εν συνεχεία με κατάλληλο ρυθμιστικό για την απομάκρυνση της μεθανόλης και αποφυγή ξηράνσεων των κόκκων της ρητίνης. Είναι καλό να σημειωθεί ότι η παρατεταμένη έκθεση της ρητίνης στον αέρα μπορεί να προκαλέσει τέτοια ξήρανση, ώστε να εμποδιστεί η ενυδάτωση των κόκκων.

5.2.4 Παρασκευή των διαλυμάτων ζιζανιοκτόνων

Αρχικά, τα ζιζανιοκτόνα (*prometryn*, *alachlor*, *trifluralin*) διαλύονται σε μεθανόλη (1000 mg/l), με σκοπό να επιταχυνθεί η διάλυσή τους σε νερό. (Σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml διαλύονται 0,1002 g *prometryn*, 0,1002 g *alachlor* και 0,1027 g *trifluralin* αντίστοιχα σε 100 ml μεθανόλη). Στη συνέχεια, παρασκευάζονται ρυθμιστικά διαλύματα χαμηλής ιοντικής ισχύος για pH=3 και pH=6,5 με βάση τους πίνακες 3 και 4. Ακόμη, παρασκευάζονται ρυθμιστικά διαλύματα *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin* σε διάφορες συγκεντρώσεις από 200-1000 mg/l. Τέλος, παρασκευάζονται λευκά διαλύματα *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin* σε ρυθμιστικό διάλυμα σε συγκέντρωση 600 mg/l.

5.2.5 Πειράματα ισορροπίας προσρόφησης

Προζυγίζονταν κωνικές φιάλες των 20 ή 50 ml και στη συνέχεια προσθέτονταν γύρω στα 2-2,5 g αμπερλίτη XAD-4 μαζί με το ρυθμιστικό στο οποίο διατηρούνταν και ακολουθούσε ζύγιση, ώστε να βρούμε το μικτό βάρος. Στη συνέχεια, προσθέτονταν στις κωνικές φιάλες 10 ml διαλύματος φυτοφαρμάκου γνωστής συγκέντρωσης. Ακολούθως, σφραγίζονταν οι κωνικές με φελλό και τοποθετούνταν σε υδατόλουτρο σε θερμοκρασία 25°C για ανάδευση με 25 στροφές το δευτερόλεπτο για 4 ώρες, ώστε να επιτευχθεί η ισορροπία. Έπειτα, μετά την προσρόφηση λαμβάνονταν δείγμα 2 ml με πιπέτα από το υπερκείμενο υγρό της κωνικής φιάλης, χωρίς να εισχωρήσει η ρητίνη. Το κάθε δείγμα διοχετεύονταν διαμέσου φίλτρου 0,45 μm, ώστε να απομακρυνθούν οι τυχόν ακαθαρσίες. Ακολουθούσε διήθηση των κόκκων του αμπερλίτη σε διηθητικό χαρτί, έκπλυση με απιονισμένο νερό και ξήρανσή τους για 24 ώρες σε φιαλίδια μέχρι σταθερού βάρους και ζύγιση των κόκκων.

Τούτη η διαδικασία επαναλαμβάνονταν για τα ζιζανιοκτόνα, *prometryn*, *alachlor* και *trifluralin*.

Οι τελικές συγκεντρώσεις του ζιζανιοκτόνου προσδιορίζονταν με ανάλυση της υδατικής φάσης σε υγρή χρωματογραφία HPLC.

Οι συνθήκες ανάλυσης ήταν οι ακόλουθες:

- ✓ Στήλη αντίστροφης φάσης (Reversed phase column): Sorbax sBs 8,15 cm (και για τα τρία ζιζανιοκτόνα)
- ✓ Κινητή φάση (Mobile Phase): Ακετονιτρίλιο/Νερό (ACN/H₂O)=70/30 για *prometryn*, *trifluralin* και (ACN/H₂O)=60/40 για *alachlor*
- ✓ Ρυθμός ροής (Flow Rate): 1 ml/min
- ✓ Θερμοκρασία (Temperature) : 40°C
- ✓ Ανιχνευτής (Detector): UV φασμα φωτόμετρο SPD-10AV, 254nm για *prometryn*, *trifluralin* και 220nm για *alachlor*

5.2.6 Υπολογισμός προσρόφησης των ζιζανιοκτόνων

Η ποσότητα των ζιζανιοκτόνων (*prometryn*, *alachlor*, *trifluralin*) που προσροφήθηκε στη ρητίνη (Cad) σε mg φυτοφαρμάκου ανά g ρητίνης στην ισορροπία υπολογίστηκε από τα αποτελέσματα της ανάλυσης με HPLC και τη χρήση του τύπου:

$$Cad = [C_o * V_o - C_{eq} (V_o + \Delta V)] / W_d * 1000$$

Όπου:

$$\Delta V = (W_w - W_d) / \rho \text{ σε ml}$$

W_w : βάρος υγρού αμπερλίτη σε g

W_d : βάρος ξηρού αμπερλίτη σε g

ρ : η πυκνότητα του νερού σε g/ml

C_0 : η αρχική συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου σε mg/l

V_0 : ο αρχικός όγκος του διαλύματος του φυτοφαρμάκου σε ml

C_{eq} : η συγκέντρωση ισορροπίας του διαλύματος σε mg/l

Οι υπολογισμοί των πειραματικών αποτελεσμάτων έγιναν σύμφωνα με τον προηγούμενο τύπο καθώς και τα χρωματογραφήματα της HPLC που δίνονται στους πίνακες 5-19. Από τα στοιχεία αυτών των πινάκων κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης σε διαγράμματα με τετμημένη C_{eq} και τεταγμένη C_{ad} στις διάφορες συνθήκες pH και ιοντικής ισχύος και για τα τρία ζιζανιοκτόνα στη ρητίνη XAD-4 (διαγράμματα 1-16). Στη συνέχεια, έγινε εφαρμογή των θεωρητικών μοντέλων Freundlich και Langmuir με υπολογισμό των παραμέτρων του μοντέλου που περιγράφει ορθότερα τις ληφθείσες ισόθερμες. Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο Langmuir περιγράφει καλύτερα τις ληφθείσες πειραματικές τιμές προσρόφησης των ζιζανιοκτόνων, εκτός από την περίπτωση του ζιζανιοκτόνου *trifluralin* στη συνθήκη pH=6,5 με $\mu=1$, όπου το μοντέλο Freundlich προσδιορίζει καλύτερα τις τιμές των συντελεστών συσχέτισης (πίνακες 20-21).

5.2.7 Εφαρμογή των μοντέλων Freundlich και Langmuir

Η μαθηματική περιγραφή των ισόθερμων έγινε σύμφωνα με την εφαρμογή των φυσικών μοντέλων Freundlich και Langmuir.

Εξίσωση Freundlich: $C_{ad} = K_f * C_{eq}^{1/n}$

Όπου K_f (l/g) είναι σταθερά

και ο δείκτης της εξίσωσης πρέπει να είναι $n > 1$.

Εξίσωση Langmuir: Οι τρεις μορφές της εξίσωσης Langmuir για την κατασκευή των διαγραμμάτων είναι:

$$1. \quad C_{ad} = v_m b C_{eq} / (b C_{eq} + 1) \quad (I)$$

$$2. \quad C_{eq} / C_{ad} = (1 / v_m b) + (1 / v_m) C_{eq} \quad (II)$$

$$3. \quad C_{ad} / C_{eq} = v_m b - b C_{ad} \quad (III)$$

Όπου v_m (mol/g) και b (l/mol) είναι οι σταθερές της εξίσωσης Langmuir.

Για την εξίσωση Freundlich τα διαγράμματα είναι σε άξονες $\log C_{eq} - \log C_{ad}$, ενώ τα διαγράμματα για τις εξισώσεις Langmuir είναι σε άξονες $1/ C_{eq} - 1/ C_{ad}$, $C_{eq} - C_{eq}/C_{ad}$ και $(-C_{ad}) - C_{ad}/C_{eq}$ ¹. Στους πίνακες 20 και 21 καταγράφονται οι τιμές των παραμέτρων με τη μεγαλύτερη τιμή. Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης υπολογίζονται με ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης των δεδομένων με χρήση των παραπάνω εξισώσεων.

¹ Τα ζευγάρια χ , ψ προέκυψαν από τις παραπάνω εξισώσεις, αφού πρώτα μετατράπηκαν στη μορφή $y=ax+\beta$

5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στους πίνακες και τα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης των τριών ζιζανιοκτόνων σε διάφορες συνθήκες.

5.3.1 Προσρόφηση ζιζανιοκτόνων σε αμπερλίτη XAD-4

Πίνακας 5. Προσρόφηση *prometryn* σε XAD-4 (pH=3 $\mu=1$)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,1891	0,2293	0,32E-04	3,57E-05
400	10	2,2265	0,2563	3,16E-04	6,11E-05
600	10	2,1928	0,3399	2,34E-04	7,12E-05
800	10	2,7005	0,4888	18,54E-04	5,66E-05
1000	10	2,4323	0,3776	25,10E-04	9,04E-05

Πίνακας 6. Προσρόφηση *prometryn* σε XAD-4 (pH=3 $\mu=2$)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,3692	0,1467	2,34E-04	5,18E-05
400	10	2,0148	0,1732	1,86E-04	9,26E-05
600	10	2,1358	0,1165	9,95E-04	18,86E-05
800	10	2,0211	0,1668	24,35E-04	15,69E-05
900	10	2,0409	0,2110	31,18E-04	13,45E-05

Πίνακας 7. Προσρόφηση *prometryn* σε XAD-4 (pH=6,5 $\mu=1$)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,3268	0,1198	2,86E-04	6,21E-05
400	10	2,0981	0,1825	3,24E-04	8,57E-05
600	10	2,0933	0,1939	26,93E-04	8,83E-05
800	10	2,1673	0,1532	31,45E-04	15,68E-05
900	10	2,0793	0,1414	35,05E-04	19,22E-05

Πίνακας 8. Προσρόφηση *prometryn* σε XAD-4 (pH=6,5 $\mu=2$)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,1627	0,1312	4,75E-04	5,27E-05
400	10	2,1884	0,1308	0,75E-04	12,51E-05
600	10	2,2681	0,1360	14,51E-04	15,15E-05
800	10	2,1700	0,1506	29,27E-04	16,37E-05
900	10	2,1356	0,2007	29,51E-04	14,34E-05

Πίνακας 9. Προσρόφηση *alachlor* σε XAD-4 (pH=3 μ=1)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,4239	0,3056	0,02E-04	2,42E-05
400	10	2,2043	0,3586	0,16E-04	4,12E-05
600	10	2,3062	0,2790	2,29E-04	7,70E-05
800	10	2,4304	0,5686	12,40E-04	4,52E-05
1000	10	2,0664	0,2549	22,7E-04	11,70E-05

Πίνακας 10. Προσρόφηση *alachlor* σε XAD-4 (pH=3 μ=2)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,0822	0,1914	0,04E-04	3,87E-05
400	10	2,0303	0,1774	1,20E-04	8,14E-05
600	10	2,1161	0,1682	66,20E-04	11,95E-05
800	10	2,0401	0,1321	11,04E-04	19,76E-05
900	10	2,1361	0,1663	16,01E-04	16,95E-05

Πίνακας 11. Προσρόφηση *alachlor* σε XAD-4 (pH=6,5 μ=1)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,2034	0,1463	1,26E-04	1,26E-01
400	10	2,1363	0,1099	2,83E-04	2,83E-01
600	10	2,3212	0,2168	14,51E-04	14,51E-01
800	10	2,3241	0,0657	18,34E-04	18,34E-01
900	10	2,3744	0,2065	12,16E-04	12,16E-01

Πίνακας 12. Προσρόφηση *alachlor* σε XAD-4 (pH=6,5 μ=2)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,2280	0,4722	0,14E-04	1,56E-05
400	10	2,4723	0,4204	7,15E-04	2,97E-05
600	10	2,3558	0,3974	10,50E-04	4,74E-05
800	10	2,1992	0,1173	10,30E-04	22,42E-05
900	10	2,2837	0,2034	19,31E-04	13,31E-05

Πίνακας 13. Προσρόφηση *trifluralin* σε XAD-4 (pH=3 μ =1)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,3211	0,4061	0,24E-05	1,47E-05
400	10	2,2699	0,2988	0,84E-05	3,98E-05
600	10	2,5070	0,2802	7,69E-05	6,31E-05
800	10	2,3254	0,3545	50,22E-05	6,32E-05
1000	10	2,6014	0,4372	75,85E-05	6,31E-05

Πίνακας 14. Προσρόφηση *trifluralin* σε XAD-4 (pH=3 μ =2)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,0743	0,2313	0,03E-05	2,58E-05
400	10	2,8158	0,2401	0,18E-05	4,96E-05
600	10	2,0379	0,1922	2,42E-05	9,16E-05
800	10	2,0642	0,1997	7,52E-05	11,50E-05
900	10	2,1196	0,2168	61,08E-05	9,03E-05

Πίνακας 15. Προσρόφηση *trifluralin* σε XAD-4 (pH=6,5 μ =1)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,2654	0,1484	0,30E-05	0,30E-02
400	10	2,0866	0,1483	0,09E-05	0,09E-02
600	10	2,1609	0,0709	6,80E-05	6,80E-02
800	10	2,1955	0,1985	15,21E-05	15,21E-2
900	10	2,1535	0,2357	74,86E-05	74,85E-02

Πίνακας 16. Προσρόφηση *trifluralin* σε XAD-4 (pH=6,5 μ =2)

Co(mg/l)	Vo(ml)	Ww (g)	Wd(g)	Ceq(mol/l)	Cad(mol/g)
200	10	2,1252	0,1800	0,42E-05	3,31E-05
400	10	2,1394	0,1917	1,91E-05	6,19E-05
600	10	2,5158	0,2363	1,49E-05	7,55E-05
800	10	2,3489	0,2436	14,76E-05	9,62E-05
900	10	2,1207	0,2425	53,12E-05	10,44E-05

5.3.2 Λευκά διαλύματα

Πίνακας 17. Λευκά διαλύματα *prometryn*
Co(mg/l) 600 , Vo(ml) 10

Διάλυμα	Ceq(mol/l)
<i>prometryn</i> με pH =3 , μ=1	3,33E-03
<i>prometryn</i> με pH =3 , μ=2	3,19E-03
<i>prometryn</i> με pH =6,5 , μ=1	1,50E-03
<i>prometryn</i> με pH =6,5 , μ=2	3,19E-03

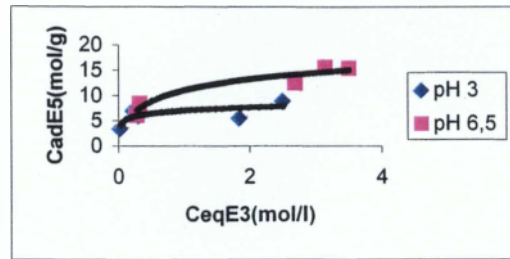
Πίνακας 18. Λευκά διαλύματα *alachlor*
Co(mg/l) 600 , Vo(ml) 10

Διάλυμα	Ceq(mol/l)
<i>alachlor</i> με pH =3 , μ=1	20,85 E-04
<i>alachlor</i> με pH =3 , μ=2	4,24 E-04
<i>alachlor</i> με pH =6,5 , μ=1	21,72 E-04
<i>alachlor</i> με pH =6,5 , μ=2	20,31 E-04

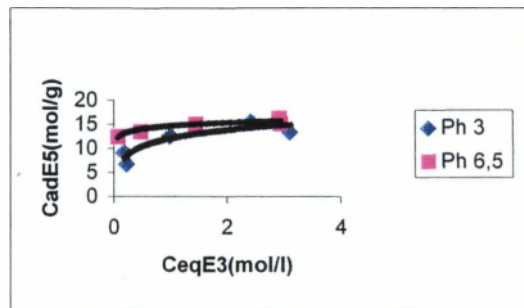
Πίνακας 19. Λευκά διαλύματα *trifluralin*
Co(mg/l) 600 , Vo(ml) 10

Διάλυμα	Ceq(mol/l)
<i>trifluralin</i> με pH =3 , μ=1	20,85 E-04
<i>trifluralin</i> με pH =3 , μ=2	4,24 E-04
<i>trifluralin</i> με pH =6,5 , μ=1	21,72 E-04
<i>trifluralin</i> με pH =6,5 , μ=2	20,31 E-04

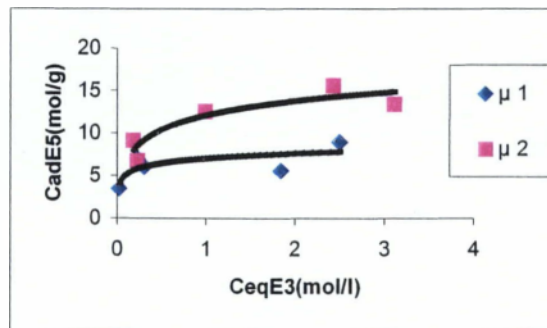
5.3.3 Επίδραση του pH και της ιοντικής ισχύος



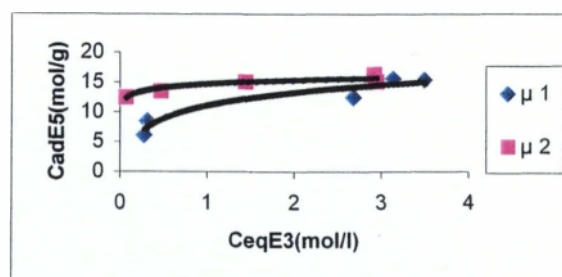
Διάγραμμα 1. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του *prometryn* για $\mu=1$



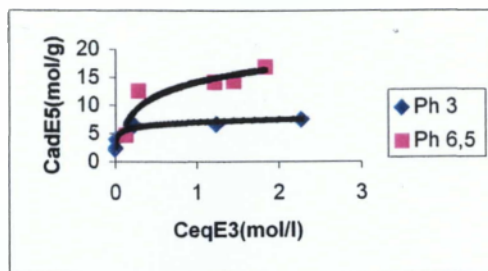
Διάγραμμα 2. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του *prometryn* για $\mu=2$



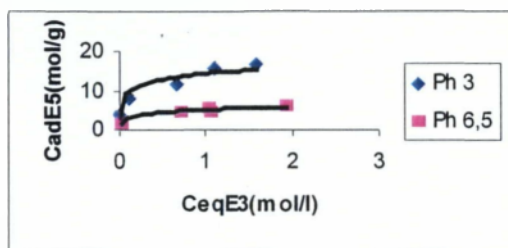
Διάγραμμα 3. Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του *prometryn* σε $\text{pH}=3$



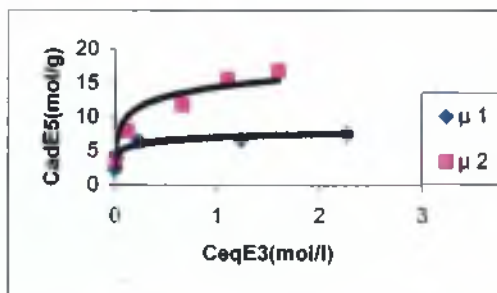
Διάγραμμα 4. Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του *prometryn* σε $\text{pH}=6,5$



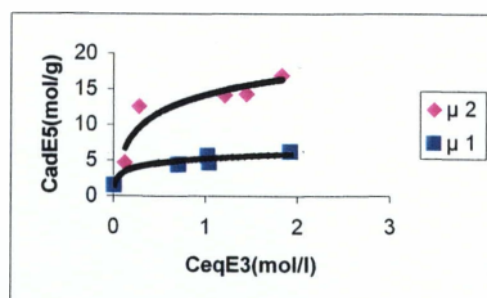
Διάγραμμα 5. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του *alachlor* για $\mu=1$



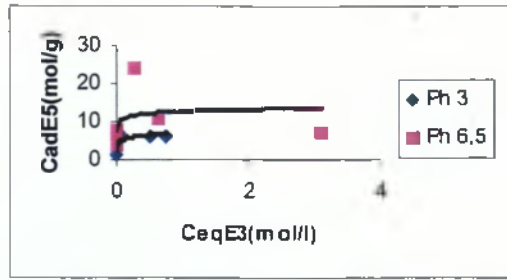
Διάγραμμα 6. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του *alachlor* για $\mu=2$



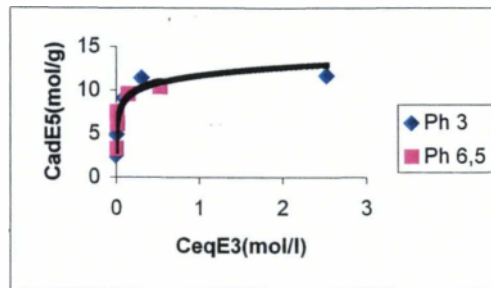
Διάγραμμα 7. Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του *alachlor* σε pH=3



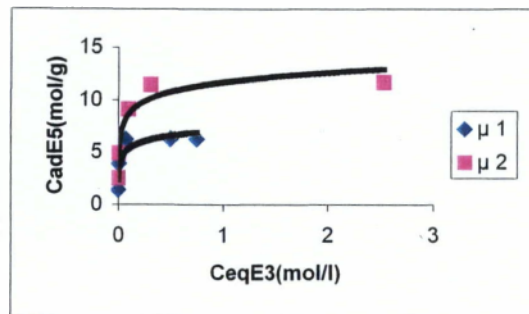
Διάγραμμα 8. Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του *alachlor* σε pH=6,5



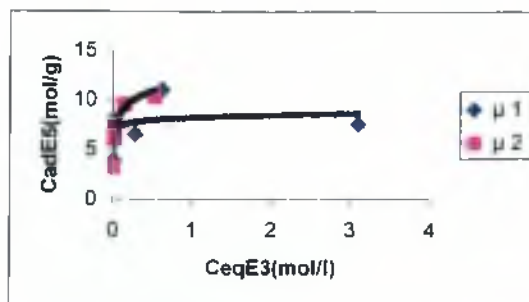
Διάγραμμα 9. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του *trifluralin* για $\mu=1$



Διάγραμμα 10. Επίδραση του pH στην προσρόφηση του *trifluralin* για $\mu=2$

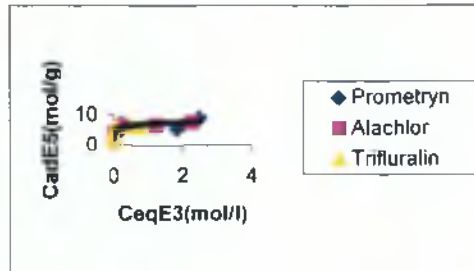


Διάγραμμα 11. Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του *trifluralin* σε pH=3

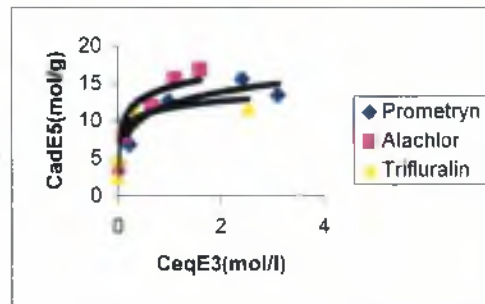


Διάγραμμα 12. Επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του *trifluralin* σε pH=6,5

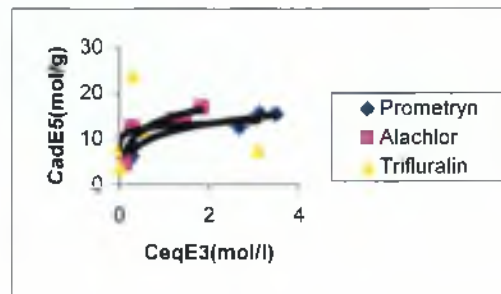
5.3.4 Σύγκριση των τριών ζιζανιοκτόνων



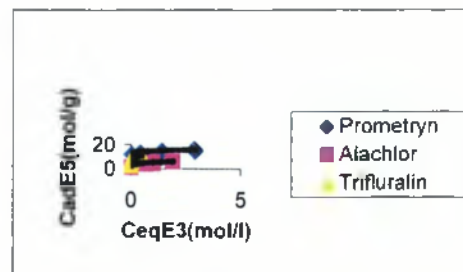
Διάγραμμα 13. Επίδραση του pH=3 στην προσρόφηση των *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin* για $\mu=1$.



Διάγραμμα 14. Επίδραση του pH=3 στην προσρόφηση των *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin* για $\mu=2$.



Διάγραμμα 15. Επίδραση του pH=6,5 στην προσρόφηση των *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin* για $\mu=1$.



Διάγραμμα 16. Επίδραση του pH=6,5 στην προσρόφηση των *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin* για $\mu=2$.

Πίνακας 20. Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης Langmuir και αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης (R^2)

Φυτοφάρμακο	pH	μ	V_m (mol/g)	b (l/mol)	R^2
<i>Prometryn</i>	3	1	2,26	3,33E-0,5	0,99
<i>Prometryn</i>	3	2	1,37	12,80 E-0,5	0,97
<i>Prometryn</i>	6,5	1	0,38	44,62 E-0,5	0,97
<i>Prometryn</i>	6,5	2	2,79	5,73 E-0,5	0,99
<i>Alachlor</i>	3	1	2,26	3,33E-0,5	0,99
<i>Alachlor</i>	3	2	1,37	12,80 E-0,5	0,97
<i>Alachlor</i>	6,5	1	0,66	27,65 E-0,5	0,97
<i>Alachlor</i>	6,5	2	0,34	19,16 E-0,5	0,95
<i>Trifluralin</i>	3	1	14,03	0,45E-0,5	0,99
<i>Trifluralin</i>	3	2	9,34	1,26E-0,5	0,99
<i>Trifluralin</i>	6,5	2	9,83	1,08E-0,5	0,99

Πίνακας 21. Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης Freundlich και αντίστοιχοι συντελεστές συσχέτισης (R^2)

Φυτοφάρμακο	pH	μ	n	k_f (l/g)	R^2
<i>Trifluralin</i>	6,5	1	10,88	2,11E-04	0,15

5.4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τις παραπάνω ισόθερμες είναι προφανές ότι παρατηρήθηκε το φαινόμενο της προσρόφησης στα ζιζανιοκτόνα (*prometryn*, *alachlor*, *trifluralin*), στον αμπερλίτη XAD-4, σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν, όπως $pH=3$ και $pH=6,5$ καθώς και για ιοντική ισχύ $\mu=1$ και $\mu=2$.

5.4.1 Επίδραση της ιοντικής ισχύος κατά την προσρόφηση *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin* σε αμπερλίτη (διαγρ.3,4,7,8,11,12)

Παρατηρείται ότι αυξανόμενης της ιοντικής ισχύος, έχουμε αύξηση της προσρόφησης και στα τρία ζιζανιοκτόνα (*prometryn*, *alachlor*, *trifluralin*). Αυτό σημαίνει ότι η παρουσία ιόντων επιδρά θετικά στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης.

5.4.2 Επίδραση του pH κατά την προσρόφηση *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin* σε αμπερλίτη (διαγρ.1,2,5,6,9,10)

- Παρατηρείται ότι η προσρόφηση του *prometryn* στον αμπερλίτη XAD-4, σε όλες τις τιμές της ιοντικής ισχύος αυξάνεται όταν το pH γίνεται περισσότερο ουδέτερο ($pH=6,5$).
- Η προσρόφηση του *alachlor* στον αμπερλίτη XAD-4, σε ιοντική ισχύ $\mu=1$ αυξάνεται όταν το pH είναι 6,5, σε σχέση με την προσρόφηση σε $pH=3$. Το αντίστροφο φαινόμενο παρατηρείται σε ιοντική ισχύ $\mu=2$.
- Η προσρόφηση του *trifluralin* στον αμπερλίτη XAD-4, σε ιοντική ισχύ $\mu=1$ αυξάνεται όταν το pH είναι περισσότερο ουδέτερο ($pH=6,5$), ενώ σε ιοντική ισχύ $\mu=2$ η παρουσία ιόντων και όχι η μεταβολή του pH είναι ο ρυθμιστικός παράγοντας προσρόφησης των ζιζανιοκτόνων.

5.4.3 Σύγκριση των τριών ζιζανιοκτόνων

Παρατηρείται ότι η προσρόφηση και των τριών ζιζανιοκτόνων είναι ίδια στις συνθήκες $pH=3$ με $\mu=1$, αφού οι καμπύλες συμπίπτουν μεταξύ τους.

Αντιθέτως, στις συνθήκες $pH=3$ με $\mu=2$ και $pH=6,5$ με $\mu=1$ η προσρόφηση του *alachlor* είναι μεγαλύτερη αυτής του *prometryn* και του *trifluralin*.

Τέλος, στις συνθήκες $pH=6,5$ με $\mu=2$ η προσρόφηση του *prometryn* είναι μεγαλύτερη αυτής του *trifluralin* και *alachlor*.

5.4.4 Σύγκριση με λευκά διαλύματα (πιν.15-17)

- Παρατηρείται ότι το $C_{eq}(\text{prometryn})$ είναι μικρότερο από το $C_{eq}(\text{λευκού})$ σε συγκέντρωση 600 mg/l σε όλες τις συνθήκες που εξετάστηκαν ($pH=3$, $pH=6,5$, $\mu=1$ και $\mu=2$).
 - ο Αυτό σημαίνει ότι η ρητίνη είναι πιο αποτελεσματική στην προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου *prometryn*, παρά η παρουσία ρυθμιστικού.
- Επίσης, το $C_{eq}(\text{alachlor})$ είναι μικρότερο από το $C_{eq}(\text{λευκού})$ σε συγκέντρωση 600 mg/l σε όλες τις συνθήκες, εκτός από τη συνθήκη $pH=6,5$ με $\mu=1$.
 - ο Στην πρώτη περίπτωση, η ρητίνη είναι πιο αποτελεσματική στην προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου *alachlor*, παρά η παρουσία ρυθμιστικού.
 - ο Στη δεύτερη περίπτωση, έχουμε προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου στη ρητίνη μικρότερη από ότι στο διάλυμα. Συνεπώς, έχει πραγματοποιηθεί υδρόλυση φυτοφαρμάκου.
- Τέλος, παρατηρείται ότι το $C_{eq}(\text{trifluralin})$ είναι μεγαλύτερο από το $C_{eq}(\text{λευκού})$ σε όλες τις συνθήκες, εκτός από τη συνθήκη $pH=3$ με $\mu=1$.
 - ο Στην πρώτη περίπτωση, έχουμε προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου στη ρητίνη μικρότερη από ότι στο διάλυμα. Συνεπώς, έχει πραγματοποιηθεί υδρόλυση φυτοφαρμάκου.
 - ο Στη δεύτερη περίπτωση, η ρητίνη είναι πιο αποτελεσματική στην προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου *trifluralin*, παρά η παρουσία ρυθμιστικού.

5.4.5 Γενικά συμπεράσματα

Η εξαγωγή των ανωτέρω συμπερασμάτων ερμηνεύεται:

- Από τη χημική δομή των ζιζανιοκτόνων.
- Από τη χημική δομή του προσροφητικού μέσου (υδρόφοβη πολυμερής ρητίνη XAD-4).
- Από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (δηλαδή τη θερμοκρασία του πειράματος καθώς και την ύπαρξή της στην υδατική φάση της προσρόφησης).

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν δείχνουν ότι η υδρόφοβη οργανική ρητίνη XAD-4 μπορεί να αφαιρέσει το ζιζανιοκτόνο σε όλη την περιοχή του pH . Η προσρόφηση του

φυτοφαρμάκου γενικά, εξαρτάται από τις φυσικές ιδιότητες (πορώδες, περιοχή επιφάνειας) των προσροφητικών, το pH και την ιοντική ισχύ.

Γενικώς, παρατηρήθηκε ότι η υδρόφοβη ρητίνη XAD-4 είναι πιο αποτελεσματική στην προσρόφηση των υδρόφοβων φυτοφαρμάκων και συγκεκριμένα στα ζιζανιοκτόνα *prometryn*, *alachlor*, *trifluralin*, εξαιτίας του αριθμού άνθρακα (C) που περιέχουν (7 για το *prometryn*, *alachlor* και για το *trifluralin* αντίστοιχα). Επίσης, η υδρόφοβη ρητίνη XAD-4 είναι αποτελεσματική στην προσρόφηση των συγκεκριμένων ζιζανιοκτόνων και με την παρουσία των υδρόφοβων υποκαταστατών στο μόριό τους. Πράγματι, ευνοούν την ανάπτυξη υδρόφοβων δυνάμεων και δυνάμεων διασποράς μεταξύ των μορίων των ζιζανιοκτόνων και της ρητίνης καθώς και μεταξύ των μορίων των ζιζανιοκτόνων.

5.4.6 Συμπεράσματα παρόμοιων πειραμάτων με διαφορετικές συνθήκες και ζιζανιοκτόνα

- Αφαίρεση των ζιζανιοκτόνων *atrazine*, *aminotriazole*, *alachlor*, από υδάτινα διαλύματα με προσρόφηση από ρητίνες. (Οι υδρόφοβες πολυμερείς οργανικές ρητίνες, αμπερλίτες XAD-2, XAD-4, XAD-7 μπορούν να αφαιρέσουν τα εξεταζόμενα ζιζανιοκτόνα από το νερό σε όλες τις τιμές του pH. Οι ρητίνες XAD-4 και XAD-7 είναι αποτελεσματικότερες από την XAD-2).

- Προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων *alachlor*, *amitrole* σε ρητίνες. (Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν δείχνουν ότι οι αμπερλίτες XAD-4 και XAD-7 μπορούν να αφαιρέσουν τα ζιζανιοκτόνα από το νερό σε όλες τις περιοχές του pH. Η ρητίνη XAD-4 αποδείχθηκε περισσότερο αποτελεσματική για την προσρόφηση του *alachlor* σε χαμηλό pH (pH=3). Αντίθετα, η ρητίνη XAD-7 αποδείχθηκε ικανότερη στην προσρόφηση του *amitrole* σε όλες τις περιοχές του pH).

- Αφαίρεση του ζιζανιοκτόνου *atrazine* από το νερό με την επίδραση της ιοντικής ισχύος. (Οι υδρόφοβες οργανικές πολυμερείς ρητίνες, αμπερλίτες XAD-2, XAD-4, XAD-7 μπορούν να αφαιρέσουν την *atrazine* σε όλες τις περιοχές του pH. Σε υψηλά και ενδιάμεσα pH οι ρητίνες είναι περισσότερο αποτελεσματικές στη συγκράτηση του ζιζανιοκτόνου. Όσο για την ιοντική ισχύ όσο αυξάνεται, η προσρόφηση της *atrazine* μειώνεται).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Βαρυτιμίδου Α. (1996), Διπλωματική εργασία: Προσρόφηση Ατραζίνης σε Ρητίνες, υπεύθυνη καθηγήτρια: Δανάη Ντούλια, εργαστήριο οργανικής χημικής τεχνολογίας, τμήμα χημικών μηχανικών, Αθήνα.

Δαμανάκης-Μιχαήλ Ε. (1993). Χημική Καταπολέμηση Ζιζανίων, Αθήνα. (σελ. 11-13, 18-19, 42-43).

Δημόπουλος Β.(1998). Φυτοπροστατευτικά προϊόντα, εκδόσεις Έμβρυς, Αθήνα.(σελ. 97-100).

David A., Laird P., William C., Koshinen T.,Robert H. Sorption of atrazine on soil clay components.

Doulia D., Kyriakopoulos G., Hourdakis A., Anagnostopoulos H., Karasali H. (1997). Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Resins.

Doulia D., Hourdakis A., Rigas F., Anagnostopoulos H. (1997). Removal of Atrazine from water by use of non-ionic polymeric resins. Journal of Environmental Science and Health Part A.

Ελευθερινός Η.Γ (2002). Ζιζανιολογία, εκδόσεις Αγρότυπος, Αθήνα. (σελ. 151 –176).

Κορτίκα Α. (2000). Ζιζανιοκτόνα-Υπουργείο Γεωργίας, Διεύθυνση Φυτοπαθολογίας Γεωργικών Εφαρμογών και Εκπαίδευση, Εργαστήριο Ποιότητας Υδάτων και Αέρα, Τμήμα Περιβάλλοντος Πανεπιστημίου Αιγαίου. Φυτοφάρμακα –Υγεία –Περιβάλλον, μύθος και πραγματικότητα, εκδόσεις Φιλιππότη, Αθήνα (σελ. 53-65, 296-298).

Κουιμτζή Θ.(1989). Χημεία Περιβάλλοντος, εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη. (σελ.146-151).

Kyriakopoulos G., Hourdakis A., Doulia D. (2003). Adsorption of Pesticides on Resins. Journal of Environmental science and health. Part B –Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes. (page 157-168).

Μηλιάδης Γ. (1989). Μελέτη Μεθόδου Προσδιορισμού Υπολειμμάτων Ζιζανιοκτόνων Παραγώγων Της Ουρίας, Θεσσαλονίκη. (σελ11-19).

Ξιάρχος Γ. (2000). Διπλωματική εργασία: Απομάκρυνση Φυτοφαρμάκων με Πολυμερικού Τύπου Ρητίνες, υπεύθυνη καθηγήτρια: Δανάη Ντούλια, εργαστήριο οργανικής χημικής τεχνολογίας, τμήμα χημικών μηχανικών, Αθήνα. (σελ.5-7).

Παπανικολάου Α. (2001). Διπλωματική εργασία: Μελέτη Προσρόφησης Φυτοφαρμάκων Σε Ρητίνες, υπεύθυνη καθηγήτρια: Δανάη Ντούλια, εργαστήριο οργανικής χημικής τεχνολογίας, τμήμα χημικών μηχανικών, Αθήνα.(σελ.51-57).

Προβιδάκη-Μολίνου Ι., Χαρβεδάκη Β. (1994). Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικοχημείας Α, Αθήνα. (σελ. 196-211).

Richards R.P, Baker D.B, Christensen B.R,Tierney D.P. (1995). United Atrazine exposures through Drinking Water: Exposure, Assessments for ohio, illois and environ.(page 406-412).

Stanley E. Manahan. (1994). Environmental Chemistry ,6th,Lewis Publishers by CRC Press. page (201-209,461).

Τμήμα Περιβάλλοντος Πανεπιστημίου Αιγαίου. (2000). Φυτοφάρμακα –Υγεία-Περιβάλλον, μύθος και πραγματικότητα, εκδόσεις Φιλιππότη, Αθήνα, (σελ.53-65, 296-298).

Thomas J.W. (1967). Introduction to the principles of heterogeneous catalysis, Academic Press.

Tomlin C D S. (2000). The Pesticide Manual, 8th Edition, British Crop Protection Council (page 19-20, 766-768, 942-943).

Ραπ. (1990). Προβλήματα από τη χρήση φυτοφαρμάκων, Φυτοφάρμακα-Προβλήματα και Εναλλακτικές Λύσεις (το βιβλίο περιέχει τα πρακτικά του συνεδρίου που έγινε το Σεπτέμβριο του 1998 στην Αθήνα και άλλα επιλεγμένα κείμενα), γενική γραμματεία νέας γενιάς, Αθήνα. (σελ. 19-25).