



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟΥ ΣΕ ΕΛΑΦΟΣ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΟΥ ΜΕ ΠΡΟΣΘΗΚΗ ΛΙΓΝΙΤΗ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΑΛΛΙΟΠΗ Ι. ΤΣΑΜΑΝΔΟΥΡΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ, (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)	ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ ΠΕΡΔΙΚΑΤΣΗΣ
ΕΠ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ	ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ
ΑΝ. ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ	ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ

ΧΑΝΙΑ

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ, 2006

**Αφιερώνεται στους γονείς μου
Ιωάννη και Μαρία,
στην αδελφή μου Ευαγγελία,
καθώς και στη φίλη μου
Μαρία Ν. Σαρικλάκη.**

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον κ. Βασίλειο Περδικάτση, Καθηγητή του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και επιβλέποντα της παρούσας εργασίας, τόσο για την ανάθεση του θέματος, όσο και για τις πολύτιμες υποδείξεις και την καθοδήγηση του.

Αισθάνομαι επίσης την ανάγκη να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Νικόλαο Πασαδάκη, χωρίς τη βοήθεια του οποίου η διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας θα ήταν αδύνατη, καθώς και τον κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα, Αναπληρωτή Καθηγητή, που δέχθηκαν να συμμετέχουν στην εξεταστική επιτροπή.

Τέλος, ευχαριστώ ιδιαίτερα την εργαστηριακή βοηθό κ. Πεντάρη Δέσποινα και την μεταπτυχιακή φοιτήτρια κ. Κανελλοπούλου Γεωργία, για το χρόνο που μου διέθεσαν και την πολύτιμη βοήθειά τους.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1. ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ.....	1
2. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	1

Α' ΜΕΡΟΣ

1. ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ.....	3
1.1. ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ.....	3
1.1.1. Ανόργανα εντομοκτόνα και ορυκτέλαια.....	3
1.1.2. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες.....	4
1.1.3. Οργανοφωσφορικοί εστέρες ή οργανοφωσφορουχες ενώσεις.....	4
1.1.4. Πυρεθροειδή.....	5
1.2. ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ.....	5
1.3. ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ.....	6
1.3.1. Οργανικά λιπάσματα.....	6
1.3.2. Ανόργανα λιπάσματα.....	6
1.4. ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ.....	7
1.5. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΔΡΑΣΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ FENAMIPHOS.....	7
2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	10
2.1. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΤΗΣ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ	
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗΣ.....	11
2.2. ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ ΑΠΟ	
ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	11
2.2.1. Οξεία τοξικότητα – δηλητηριάσεις.....	12
2.2.2.Επιδημιολογικά στοιχεία.....	12
2.2.3. Υποχρόνια τοξικότητα.....	15
2.2.4. Χρόνια τοξικότητα – Καρκινογένεση.....	15
2.2.5. Μελέτες αναπαραγωγή και τερατογένεσης.....	16
2.2.6. Μεταλλαξιγένεση.....	16
2.3. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ	
ΣΤΗ ΧΛΩΡΙΔΑ, ΠΑΝΙΔΑ ΚΑΙ ΩΦΕΛΙΜΑ ΑΡΘΡΟΠΟΔΑ.....	17
2.3.1. Επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στη χλωρίδα.....	18
2.3.2. Επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην πανίδα.....	19
2.3.3. Επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα ωφέλιμα	
Αρθρόποδα.....	21
2.4. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ	
ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	22
2.5. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΑ	
ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ.....	23

3. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	24
3.1. ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	25
3.1.1. Αειφόρος χρήση των φυτοφαρμάκων.....	25
3.1.2. Ποιότητα του πόσιμου νερού.....	26
3.1.3. Προστασία του εδάφους.....	26
3.2 ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	28
4.ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΣΩΣΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	29
4.1.ΠΡΟΛΗΠΤΙΚΑ ΜΕΤΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΓΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	29
4.2.ΠΡΟΛΗΠΤΙΚΑ ΜΕΤΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ.....	30
4.3.ΠΡΟΛΗΠΤΙΚΑ ΜΕΤΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	31
5. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ.....	34
5.1. ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	34
5.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ.....	35
5.2.1. Διαλυτότητα στο νερό.....	36
5.2.2. Συντελεστής κατανομής οκτανόλης –ύδατος , K_{ow}	36
5.2.3. Σταθερά ιονισμού οξέος – βάσεως, pK_a	37
5.2.4. Τάση ατμών.....	38
5.2.5 Σταθερά του νόμου του Henry, H ή K_H	38
5.2.6. Συντελεστής κατανομή οργανικού άνθρακα , K_{oc}	38
5.2.7. Χρόνος ημιζωής στο έδαφος , $T_{0,5}$ ή $t_{1/2}$	39
5.2.8. Δείκτης κινητικότητας , GUS.....	40
6. Η ΛΙΓΝΙΤΟΓΕΝΕΣΗ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ.....	41
6.1. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΕ ΠΑΡΑΚΤΙΕΣ ΛΕΚΑΝΕΣ.....	43
6.2. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΕ ΗΠΕΙΡΩΤΙΚΕΣ ΛΕΚΑΝΕΣ.....	43
6.3. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΛΙΘΑΝΘΡΑΚΑ.....	53

Β΄ ΜΕΡΟΣ

7. ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟ ΚΑΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	55
7.1. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΚΡΗΤΗΣ.....	55
7.2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ-ΙΕΡΑΠΕΤΡΑ.....	58
8. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	61
8.1. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	61
8.1.1. Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα.....	61
8.1.2. Κοκκομετρική ανάλυση με Laser.....	62
8.1.3. Κοκκομετρία με την τεχνική καθίζησης Atterberg.....	63
8.1.4. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD).....	65

8.1.5. Προσδιορισμός συνολικού και οργανικού C με στοιχειακό αναλυτή CHN.....	66
8.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ FENAMIPHOS.....	66
8.2.1. Αέρια χρωματογραφία – φασματοσκοπία μάζας (GC-MS).....	66
8.2.2. Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME).....	70
8.2.3. Συνδυασμός SPME με GC-MS.....	75
8.2.4. SPME για την ανάλυση φυτοφαρμάκων σε εδαφικά Δείγματα.....	77
9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΔΑΦΟΥΣ.....	78
9.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΚΟΣΚΙΝΑ.....	78
9.1.1. Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα για ακαλλιέργητο δείγμα.....	78
9.1.2. Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα για καλλιεργημένο δείγμα.....	79
9.2. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ LASER.....	81
9.2.1. Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτινών Laser για ακαλλιέργητο δείγμα.....	81
9.2.2. Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτινών Laser για καλλιεργημένο δείγμα.....	81
9.3. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	82
9.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ C.....	83
10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟΥ.....	85
10.1. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ.....	85
10.1.1. Γενικά για το φυτοφάρμακο nemacur με δραστική ουσία Fenamiphos.....	85
10.1.2. Γενικά για τους λιγνίτες TH7, MT3, ΚΠ1.....	85
10.1.3. Όργανα και αντιδραστήρια.....	85
10.1.4. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα.....	86
10.2. ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ FENAMIPHOS.....	86
10.2.1. Άμεση εισαγωγή διαλυμάτων δραστικής ουσίας fenamiphos και προσδιορισμός καμπύλης βαθμονόμησης.....	87
10.2.1.1. Αναλύσεις SPME με ίνα PDMS 100μm.....	87
10.2.1.2. Αναλύσεις SPME με ίνα PA 100μm.....	89
10.2.2. ΕΜΒΟΛΙΑΣΜΟΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΜΕ ΔΡΑΣΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ FENAMIPHOS.....	92
10.2.3. ΑΝΑΛΥΣΗ SPME ΠΡΑΓΜΑΤΙΚΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ.....	94
11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	96
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	98

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΒΛΗΜΑΤΟΣ

Τις τελευταίες δεκαετίες η αυξημένη ζήτηση κηπευτικών, τόσο στην Ελλάδα όσο και στο Εξωτερικό, έχει συμβάλλει στη ραγδαία αύξηση των θερμοκηπιακών καλλιεργειών. Με στόχο την αύξηση των αποδόσεων και των εισοδημάτων γίνεται συχνά υπερβολική χρήση φυτοφαρμάκων.

Η χρήση τέτοιων χημικών ουσιών θεωρείται σήμερα αναγκαία για την προστασία της γεωργικής παραγωγής. Σύμφωνα με εκτιμήσεις, αν δεν εφαρμοστεί συστηματικός έλεγχος των ασθενειών και των παρασίτων των καλλιεργειών, μειώνεται η παραγωγή. Ενώ με το συστηματικό έλεγχο των ασθενειών και των παρασίτων, οι απώλειες της γεωργικής παραγωγής περιορίζονται σε ποσοστό 20-30%.

Δυστυχώς, οι περισσότερες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στη γεωργική πράξη παρουσιάζουν υψηλή βιολογική δραστηριότητα έναντι πολλών οργανισμών, συμπεριλαμβανομένου βέβαια και του ανθρώπου. Η συνεχώς αυξανόμενη χρήση τους δημιουργεί κινδύνους για το οικοσύστημα, ενώ η μακροχρόνια έκθεση δημιουργεί έναν αστάθμητο κίνδυνο για τη ζωή και την υγεία των καταναλωτών αλλά ιδιαίτερα των παραγωγών που λόγω επαγγελματικής ενασχόλησης εκτίθενται σε μεγαλύτερο βαθμό στην επίδραση των χημικών ουσιών που χρησιμοποιούν.

2. ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση της ρύπανσης των εδαφών από τη χρήση φυτοφαρμάκου nemacur, με δραστική ουσία fenamiphos. Η επιλογή του φυτοφαρμάκου έγινε με βάση την συχνότητα που χρησιμοποιείται, την τοξικότητά του και την δυνατότητα ανίχνευσής του. Ο βαθμός ρύπανσης μελετήθηκε σε σχέση τόσο με την εδαφολογική-ορυκτολογική όσο και την κοκκομετρική σύσταση του εδάφους.

Η μελέτη έγινε στην περιοχή Ιεράπετρα, νότια του Νομού Λασιθίου, όπου υπάρχουν έντονες θερμοκηπιακές καλλιέργειες. Αναλύθηκαν δύο δείγματα εδάφους, καλλιεργήσιμο

για δέκα χρόνια (μέσα από το θερμοκήπιο) και ακαλλιέργητο (χέρσο). Επίσης μελετήθηκε η προσρόφηση του φυτοφαρμάκου μετά την προσθήκη τριών διαφορετικών ειδών λιγνίτη (MT3, ΚΠ1 και ΤΗ7) στα εδαφικά δείγματα . Στόχος της εργασίας είναι η μελέτη των μηχανισμών ρύπανσης και προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος καθώς και η επίδραση του λιγνίτη.

Α΄ ΜΕΡΟΣ

1. ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ

Το έδαφος αποτελεί το ανώτερο στρώμα του φλοιού της γης. Αποτελεί ένα ζωντανό περιβάλλον με τη δική του δυναμική ισορροπία, επηρεάζεται από την επαφή του με τον αέρα και το νερό και στο οποίο υπάρχει και αναπτύσσεται έντονη ζωική και φυτική δραστηριότητα. Η διατήρηση του σε καλή κατάσταση αποτελεί ουσιώδη παράγοντα για την συντήρηση της ζωής.

Σύμφωνα με το Ν.2538/97 Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα είναι οι δραστικές ουσίες και τα σκευάσματα τα οποία περιέχουν μία ή και περισσότερες δραστικές ουσίες με την μορφή με την οποία προσφέρονται στο χρήστη και προορίζονται:

- να προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδους επιβλαβείς οργανισμούς ή να προλαμβάνουν τη δράση τους,
- να επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών (π.χ. ρυθμιστές αύξησης), εκτός εάν πρόκειται για θρεπτικές ουσίες,
- να διατηρούν τα φυτικά προϊόντα, εκτός αν πρόκειται για ουσίες ή προϊόντα που υποκείνται σε ειδικές διατάξεις σχετικά με τα συντηρητικά,
- να καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά,
- να καταστρέφουν μέρη των φυτών, να επιβραδύνουν ή εμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη φυτών (*Πολυράκης , 2002*).

Οι σημαντικότερες κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι τα εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, λιπάσματα, και μυκητοκτόνα.

1.1. ENTOMOKTONA

1.1.1. Ανόργανα εντομοκτόνα και ορυκτέλαια

Τα ανόργανα εντομοκτόνα μαζί και τα ορυκτέλαια αποτελούσαν τα κύρια μέσα χημικής καταπολέμησης εντόμων πριν από το Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο. Μετά τον πόλεμο, η χρήση τους μειώθηκε σταδιακά έτσι ώστε να μη χρησιμοποιούνται στις περισσότερες χώρες.

Στα ανόργανα εντομοκτόνα ανήκουν ενώσεις του αρσενικού (αρσενικός μόλυβδος, οξείδιο του αρσενικού, αρσενικόδες νάτριο), ενώσεις του φθορίου, ενώσεις του πυριτίου, ο φωσφορούχος ψευδάργυρος, το βορικό οξύ, το θειασβέστιο, και το υδροξείδιο του ασβεστίου.

Τα ορυκτέλαια είναι εντομοκτόνα και ακεροκτόνα επαφής. Διαποτίζουν το δερμάτιο του εντόμου και μπορούν να αλλοιώσουν το λιπίδιο επιδερμάτιο με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η απώλεια νερού απ' αυτό. Ο διαποτισμός του δερματίου αλλοιώνει και τη δυνατότητα κίνησης και μετακίνησης των μικρών εντόμων. Τα ορυκτέλαια μπορούν να μπουν στα αναπνευστικά τμήματα του εντόμου ή να τα σκεπάσουν και να προκαλέσουν ασφυξία στο έντομο.

1.1.2. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται οργανικά χλωριωμένα εντομοκτόνα. Πρόκειται για εντομοκτόνα επαφής με μεγάλη υπολλειματική διάρκεια. Η δράση τους είναι νευροτοξική. Το DDT και η ομάδα του δρουν στους νευράξονες διαταράσσοντας την κατά μήκος κανονική μετάδοση της νευρικής ώσης, σε έντομα και θηλαστικά. Δρώντας τη δίοδο νατρίου, προκαλούν απώλεια ιόντων Na με συνέπεια μεγάλη νευρική διέγερση, σπασμούς και θάνατο (Νικολάου κ. ά., 1999).

1.1.3. Οργανοφωσφορικοί εστέρες ή οργανοφωσφορούχες ενώσεις

Πρόκειται για οργανικά φωσφορούχα εντομοκτόνα και για εντομοκτόνα επαφής. Ο κύριος τρόπος της τοξικής δράσης τους στα έντομα είναι η παρεμπόδιση του ενζύμου ακετυλοχολινεστεράση, το οποίο είναι απαραίτητο για τη σωστή λειτουργία του νευρικού συστήματος. Αποτέλεσμα της παρεμπόδισης αυτής είναι η περίσσεια ακετυλοχολίνης, γεγονός που προκαλεί υπερδιέγερση, τρόμο, σπασμούς, παράλυση και θάνατο (Νικολάου κ. ά., 1999).

1.1.4. Πυρεθροειδή

Τα πυρεθροειδή ανήκουν στα εντομοκτόνα φυτικής προελεύσεως. Στην ομάδα αυτή διακρίνονται τα φυσικά πυρεθροειδή και τα συνθετικά πυρεθροειδή.

Τα φυσικά πυρεθροειδή είναι εστέρες των αλκοολών πυρεθρολόνης και κινερολόνης με τα οξέα χρυσανθεμικό και πυρεθρικό. Είναι ουσίες νευροτοξικές με μεγάλη εντομοτοξικότητα.

Στα συνθετικά πυρεθροειδή η δράση τους είναι επίσης νευροτοξική, αλλά επικοδομούνται μέσα στα σώμα των ζώων προς μη τοξικά προϊόντα.

1.2. ZIZANIOKTONA

Τα ζιζανιοκτόνα είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την αντιμετώπιση των ζιζανίων και διακρίνονται, με βάση το εύρος φάσματος των φυτών που καταπολεμούν, σε εκλεκτικά και καθολικά. Εκλεκτικά ζιζανιοκτόνα για μία καλλιέργεια είναι εκείνα που ενώ καταπολεμούν ένα ή περισσότερα ζιζάνια της καλλιέργειας, δεν προξενούν ζημιά στην καλλιέργεια. Αντίθετα, καθολικά ζιζανιοκτόνα είναι εκείνα που είναι εξίσου φυτοτοξικά για τα ζιζάνια και τα καλλιεργούμενα φυτά.

Ανάλογα με τον τρόπο πρόσληψης και μετακίνησης στα φυτά, τα ζιζανιοκτόνα διακρίνονται σε επαφής, διασυστηματικά και εδάφους. Τα ζιζανιοκτόνα επαφής εφαρμόζονται στη φυλλική επιφάνεια και νεκρώνουν μόνο τα μέρη του φυτού με τα οποία με τα οποία έρχονται σε επαφή, ενώ τα διασυστηματικά εφαρμοζόμενα στο φύλλωμα απορροφώνται απ' αυτό, μετακινούνται προς τα κάτω και νεκρώνουν ή περιορίζουν την ανάπτυξη απέκαστων μερών των φυτών. Τα ζιζανιοκτόνα εδάφους εφαρμόζονται στο έδαφος και ανάλογα με την δόση, εμποδίζουν ή περιορίζουν τη βλάστηση των ζιζανίων για μικρό ή μεγάλο χρονικό διάστημα. Η αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων που εφαρμόζονται στο φύλλωμα (επαφής και διασυστηματικά) επηρεάζεται συνήθως από το στάδιο ανάπτυξης των ζιζανίων, τη θερμοκρασία και τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας. Η αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων εδάφους εξαρτάται από τον τύπο του εδάφους, τη θερμοκρασία και την υγρασία του.

Η χρονική διάρκεια που παραμένει δραστικό ένα ζιζανιοκτόνο στο έδαφος (υπολειμματική δράση) καθορίζεται από την αρχική δόση και την ταχύτητα του από το έδαφος. Η απομάκρυνση του από το έδαφος γίνεται είτε δια μέσου της φυσικής οδού(εξάτμιση, έκπλυση στα βαθύτερα στρώματα, απορρόφηση από της ρίζες, προσρόφηση), είτε δια μέσου της μικροβιακής ή χημικής οδού (μικροβιακή, χημική και φωτοχημική διάσπαση) (*Νικολάου κ. ά., 1999*).

1.3. ΛΙΠΑΣΜΑΤΑ

Λίπασμα ορίζεται κάθε ουσία που χρησιμεύει στη διατροφή του φυτού και η οποία προστιθέμενη στο έδαφος αυξάνει τη γονιμότητα του. Τα λιπάσματα διακρίνονται σε οργανικά και σε ανόργανα.

1.3.1. Οργανικά λιπάσματα

Τα οργανικά λιπάσματα είναι ζωικής (κοπριά), φυτικής (φυτικά υπολείμματα) ή μικτής προελεύσεως. Περιέχουν μικρή ποσότητα θρεπτικών στοιχείων αλλά η αξία τους έγκειται κυρίως στην οργανική ουσία που περιέχουν και μέσω της οποίας δρουν στη βελτίωση του εδάφους.

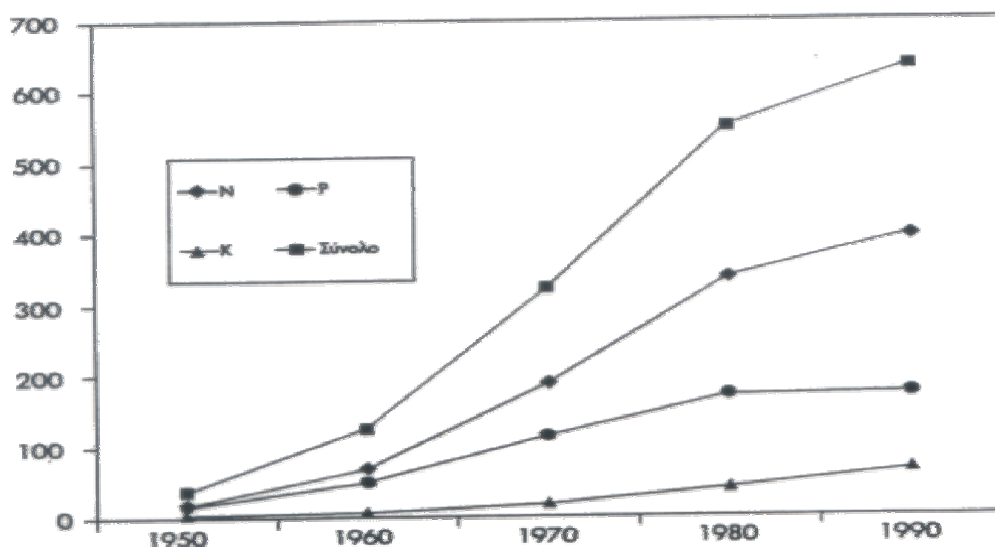
1.3.2. Ανόργανα λιπάσματα

Ανόργανο χημικό ή τεχνητό λίπασμα, ορίζεται κάθε ουσία που χρησιμοποιείται για τη λίπανση του εδάφους, μετά από προηγούμενη χημική ή μηχανική κατεργασία της. Διακρίνονται σε απλά, σύνθετα και μικτά λιπάσματα.

- Απλά λέγονται εκείνα που περιέχουν ένα μόνο κύριο λιπαντικό και διακρίνονται σε αζώτου, φωσφορούχα και καλιούχα, από την περιεκτικότητα σε N, P ή K αντίστοιχα.
- Σύνθετα λιπάσματα λέγονται όταν περιέχουν δύο ή περισσότερα λιπαντικά στοιχεία και προέρχονται από χημική αντίδραση από πρώτες ύλες με βάση φωσφορίτες, αμμωνία, νιτρικό οξύ, θειικό οξύ ή ανθρακικά καθώς και καλιούχα άλατα
- Μικτά λέγονται όταν περιέχουν δύο ή περισσότερα θρεπτικά συστατικά.

Στο σχήμα 1-1 παρουσιάζεται η χρήση λιπασμάτων αζωτούχων, φωσφορούχων, καλιούχων καθώς και του συνόλου τους (σε χιλιάδες τόνους) στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1950-90. Το σύνολο των λιπασμάτων αυξήθηκε 18 φορές κατά την περίοδο 1950-90 και ο-

φείλεται κυρίως στη μεγάλη αύξηση των αζωτούχων λιπασμάτων (23 φορές στην ίδια περίοδο).



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

1.4. ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ

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

1.5. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΔΡΑΣΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ FENAMIPHOS

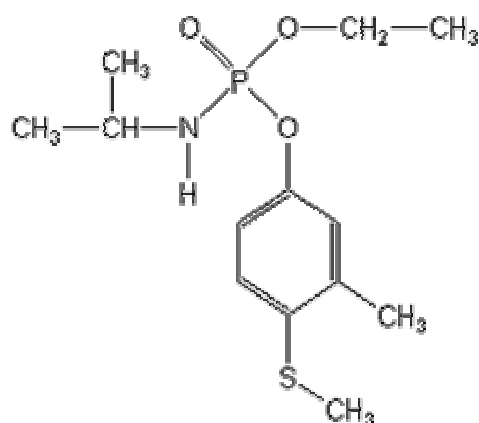
Το fenamiphos είναι ένα οργανοφωσφορικό διάλυμα καταστροφής νημάτων και εντομοκτόνο. Το χημικό αυτό αρχικά δημιουργήθηκε για να χρησιμοποιηθούν στο Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο σαν αέρια νεύρων. Σήμερα, περίπου 450 τόνοι fenamiphos χρησιμοποιούνται κάθε χρόνο στις Η.Π.Α.

Το φυτοφάρμακο nemacur περιέχει τη δραστική ουσία fenamiphos σε ποσοστό 24%. Το nemacur είναι σε μορφή σκόνης , που εφαρμόζονται στο έδαφος. Περίπου 5-8 kgf σκόνης ανά στρέμμα εφαρμόζονται απ' ευθείας στο έδαφος πριν τη φύτευση για την καταπολέμηση των νηματοειδών.

Το fenamiphos χρησιμοποιείται στην καλλιέργεια της τομάτας, πατάτας, πορτοκαλιάς, μελιτζάνας, μανταρινιάς , λεμονιάς, μπανάνας και πιπεριάς. Δεν επιτρέπεται η χρήση του σε μαρούλια, ραδίκια, χλωρά κρεμμύδια, σπανάκι, αγγούρια, κολοκύθια και ρόκα (www.alanwood.net/pesticides).

Η δραστική ουσία fenamiphos έχει μοριακό τύπο $C_{13}H_{22}NO_3PS$ και μοριακό βάρος 303,3. Στον πίνακα 1.1 καταγράφονται οι φυσικοχημικές ιδιότητες του fenamiphos. Αναλυτικά παρουσιάζονται τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων στο κεφάλαιο 5.

Ο συντακτικός τύπος της ουσίας παρουσιάζεται στο σχήμα 1-2.



Σχήμα 1-2: Ο συντακτικός τύπος του fenamiphos (www.alanwood.net/pesticides)

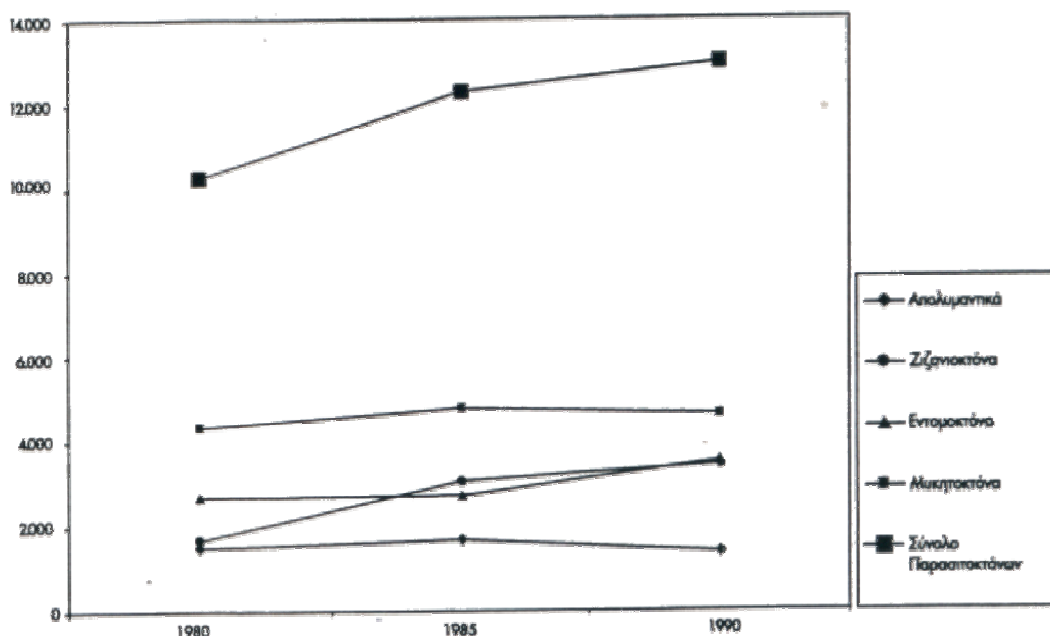
Πίνακας 1-1. Φυσικοχημικές ιδιότητες του fenamiphos (*Barcelo and Hennion, 1997*).

Χημική ομάδα	Οργανοφωσφορικά
Χρήση	Εντομοκτόνο- Νηματοδοκτόνο
Διαλυτότητα στους 20 °C (g/l)	0,4
Τάση ατμών (mPa) στους 20 °C	0,12
log K _{ow}	3,3

$t_{1/2}$ (ημέρες)	16
K_{oc} (cm ³ /g)	267
GUS index	1,89

2. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Η χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων ακολουθεί αυξητική διαχρονική τάση. Στο σχήμα 2-1 παρουσιάζεται η χρήση των διάφορων φυτοπροστατευτικών προϊόντων (εντομοκτόνων, μυκητοκτόνων, ζιζανιοκτόνων, απολυμαντικών εδάφους) καθώς και του συνόλου τους (σε τόνους) στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1980-90. Το σύνολο των φυτοφαρμάκων αυξήθηκε κατά την περίοδο 1980-90 και οφείλεται κυρίως στη μεγάλη αύξηση των ζιζανιοκτόνων και δευτερευόντως των εντομοκτόνων. Τα μυκητοκτόνα παρουσιάζουν σταθεροποίηση και τα απολυμαντικά μικρή μείωση.



Σχήμα 2-1: Διαχρονική εξέλιξη της χρήσης των διάφορων κατηγοριών φυτοφαρμάκων καθώς και του συνόλου τους (σε τόνους) στην Ελλάδα κατά την περίοδο 1980-90 (Νικολάου κ. ά., 1999).

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, μεταφέρονται με τα νερά της βροχής είτε σε υπόγεια είτε σε επιφανειακά νερά (ποταμών, λιμνών, θαλασσών). Επιπλέον, εισέρχονται στα φυτά και στους καρπούς των καλλιεργειών με αποτέλεσμα να φτάνουν απευθείας στον άνθρωπο (Νικολάου κ. ά., 1999). Έτσι, θέτουν σε ενδεχόμενο κίνδυνο τους χρήστες των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, το περιβάλλον και τους καταναλωτές των τροφίμων.

2.1. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΟΙΚΟΝΟΜΙΑ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΗΣ

Οι επιπτώσεις είναι σοβαρές στην οικονομία της γεωργικής επιχείρησης και στην εθνική οικονομία. Το κόστος των παραγόμενων προϊόντων αυξάνεται σημαντικά λόγω της αγοράς και τη χρήσης φυτοφαρμάκων. Ταυτόχρονα, το κόστος για την εθνική οικονομία είναι τεράστιο, λόγω του γεγονότος ότι τα περισσότερα φυτοφάρμακα εισάγονται από το εξωτερικό. Αυτό συμβαίνει επειδή οι περισσότερες βιομηχανίες φυτοφαρμάκων στη χώρα μας, ασχολούνται αποκλειστικά με την ανάμειξη, τη συσκευασία και την εμπορία φυτοφαρμάκων που εισάγονται από το εξωτερικό.

Στη Ελλάδα τα γεωργικά φάρμακα εισάγονται είτε στην τελική τους μορφή, είτε στην προτελική μορφή για μια ορισμένη επεξεργασία και διάθεση τους στην αγορά. Πολλές από τις εγχώριες μονάδες εργάζονται για λογαριασμό ξένων πολυεθνικών εταιριών και οι θυγατρικές εταιρίες ασκούν την εμπορία των προϊόντων.

Η έλλειψη κάθετης βιομηχανίας φυτοφαρμάκων είναι εμφανής στη χώρα μας, δεδομένων των αναγκών. Εμφανής επίσης είναι η έλλειψη έστω και της στοιχειώδους έρευνας για τα φυτοφάρμακα και τις επιδράσεις τους στα φυτά, στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον, καθώς και ο έλεγχος για τα υπολείμματα τους στα τρόφιμα (*Γεωργική Τεχνολογία, τόμος 10*).

2.2. ΤΟΞΙΚΟΛΟΓΙΚΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΟ ΑΠΟ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Οι επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων στην υγεία του ανθρώπου είναι δραματικές. Πρόσφατη έρευνα στις ΗΠΑ έδειξε ότι τα επόμενα εβδομήντα χρόνια, ένα εκατομμύριο Αμερικανοί θα πεθάνουν από καρκίνο, εξαιτίας υπολειμμάτων 28 φυτοφαρμάκων, που βρίσκονται στα είδη διατροφής. Από αυτά 24 χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα, ενώ δύο είναι απαγορευμένα, αφού χρησιμοποιήθηκαν παλαιότερα. Είναι επίσης τραγικό ότι πολλά φυτοφάρμακα απαγορευμένα στις προηγμένες χώρες, διατίθενται αφειδώς στον τρίτο κόσμο και μάλιστα πολλές φορές με την μορφή βοήθειας.

Σύμφωνα με πρόσφατα δημοσιεύματα, στη Βρετανία γεννιούνται παιδιά χωρίς μάτια. Οι επιστήμονες τείνουν στο συμπέρασμα ότι το σπάνιο αυτό φαινόμενο οφείλεται σε φυτοφάρμακα, με πρώτο στον κατάλογο των ύποπτων φυτοφαρμάκων, το ζιζανιοκτόνο benomyl, το οποίο τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται ευρύτατα στη χώρα αυτή, όχι μόνο στα χωράφια και στους αγρούς, αλλά και στους κήπους.

Οι επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων έχουν σχέση με αναπνευστικά προβλήματα, ερεθισμούς των ματιών, δερματολογικά προβλήματα και δηλητηριάσεις για τους ίδιους τους γεωργούς που τα χρησιμοποιούν. Τα στατιστικά δεδομένα των αγροτικών ιατρείων και των νοσοκομείων αναφέρουν πολύ συχνά κρούσματα ασθενών από φυτοφάρμακα (*Γεωργική Τεχνολογία, τεύχος 10*).

2.2.1. Οξεία τοξικότητα – δηλητηριάσεις

Όπως προκύπτει από στατιστικά στοιχεία, οι δηλητηριάσεις με φυτοπροστατευτικά προϊόντα αποτελούν κάθε χρόνο ένα σημαντικό μέρος αυτών που συμβαίνουν στη χώρα μας. Από στοιχεία του κέντρου δηλητηριάσεων για το 1993 προκύπτει ότι το 12% των περιστατικών ήταν απόπειρες αυτοκτονίας ενώ σημαντικός είναι ο αριθμός των περιστατικών που συμβαίνουν από ατύχημα (47%) ή από έκθεση κατά την εργασία (41%). Οι δηλητηριάσεις με φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι κατά κανόνα βαριάς μορφής και παρουσιάζουν υψηλή θνησιμότητα (*Μαχαιρά Κ., 2001*).

2.2.2. Επιδημιολογικά στοιχεία

Όσο αφορά τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα οι επιδημιολογικές μελέτες που έχουν γίνει μέχρι σήμερα, θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι περιορισμένες σε αριθμό και πολλές από αυτές παρουσιάζουν μειωμένη αξιοπιστία. Από μελέτη ανασκόπησης, (περισσότερες από 400 μελέτες), που έγινε και αφορά την καταγραφή επιδράσεων στην υγεία λόγω της χρόνιας έκθεσης σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα, προκύπτει ότι είναι πολύ δύσκολο να καταλήξουμε σε σαφή συμπεράσματα (*Μαχαιρά Κ., 2001*).

Οι κύριες επιδράσεις που έχουν μελετηθεί είναι η θνησιμότητα, η εμφάνιση συγκεκριμένων μορφών καρκίνου, οι επιδράσεις στην αναπαραγωγή και άλλες επιδράσεις μη σχετιζόμενες με την καρκινογένεση.

Συσχέτιση έχει βρεθεί μεταξύ της εμφάνισης καρκίνου των πνευμόνων και της έκθεσης σε αρσενικούχα σκευάσματα. Επίσης, σύμφωνα με κάποιες μελέτες, υποδεικνύεται πιθανή ύπαρξη αυξημένου κινδύνου για την εμφάνιση της ασθένειας στις εκτεθειμένες, σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα, κοινωνικές ομάδες. Παρολ' αυτά, δεν μπορούν να εξαχθούν σαφή συμπεράσματα λόγω της σύγχυσης που δημιουργείται στα αποτελέσματα των μελετών λόγω της συνήθειας καπνίσματος (*Μαχαιρά Κ., 2001*).

Επίσης, υποψίες έχουν εμφανιστεί όσον αφορά τον συσχετισμό μεταξύ του καρκίνου του ουροποιητικού συστήματος και την επαγγελματική έκθεση σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα, ενώ δεν προκύπτει συσχετισμός μεταξύ του καρκίνου των νεφρών ή της ουροδόχου κύστης και της έκθεσης. Αντίθετα, από πολλές μελέτες προκύπτει σαφής συσχετισμός μεταξύ του καρκίνου του προστάτη και της έκθεσης σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα, ιδιαίτερα μεταξύ των αγροτών. Όσον αφορά τον καρκίνο του πεπτικού συστήματος και του ήπατος σε σχέση με την έκθεση σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία που να το αποδεικνύουν.

Κυτταρογενετικές μελέτες έχουν γίνει σε άτομα που έχουν εκτεθεί σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Από τις μελέτες αυτές προκύπτει ότι υπάρχει αυξημένη συχνότητα χρωμοσωμικών ελλείψεων ή ανταλλαγών αδελφών χρωματιδίων μεταξύ των εκτιθέμενων ατόμων σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα σε σχέση με τον υπόλοιπο πληθυσμό. Τα αποτελέσματα αυτά αποτελούν ένδειξη πρόκλησης βλάβης στο γενετικό υλικό λόγω έκθεσης σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα (*Μαχαιρά Κ., 2001*).

Στη βιβλιογραφία υπάρχει μια εντυπωσιακή έλλειψη εργασιών όσον αφορά την πρόκληση άλλων χρόνιων επιδράσεων στην υγεία των εκτεθειμένων πληθυσμών, πέραν της καρκινογόνου δράσης. Αυτό το κενό πληροφόρησης δεν σημαίνει απαραίτητα την έλλειψη επιδράσεων και είναι κάτι που θα πρέπει να συμπληρωθεί στο μέλλον. Στον πίνακα 2-1 φαίνονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας (*Μαχαιρά Κ., 2001*).

Πίνακας 2-1: Επιδράσεις στον άνθρωπο μετά από επανειλημμένη έκθεση σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα (Μαχαιρά Κ., 2001).

Ομάδες φυτοπροστατευτικών προϊόντων	Αποδεδειγμένες δράσεις	Δράσεις που έχουν ανιχνευτεί αλλά, χρειάζονται επιβεβαίωση
Ορμονικά ζιζανιοκτόνα (2,4,5-Τα, 2,4D, 3,4DDB, MCPA, TCP, TCDD	χλωρακμή	Καρκίνος (σάρκωμα μαλακών μορίων λεμφικού και αιμοποιητικού συστήματος στομάχου, παχέως εντέρου και προστάτη) Τερατογένεση
Άλλα ζιζανιοκτόνα. Τριαζίνες. Αρσενικούχα	Καρκίνος πνευμόνων. Ηπατοτοξικότητα	Καρκίνος ωοθηκών
Αλογονομένοι Υδρογονάνθρακες Dichloropropene PCP, DBCP, Methyl Bromide, EDB	Μείωση της σπερματογένεσης Ανωμαλίες του σπέρματος.	Βλάβες μυελού και λεμφικού συστήματος Απλαστική αναιμία Νευροτοξικές δράσεις
Καρβαμιδικά carbaryl		Χρωμοσωμικές ανωμαλίες Ανωμαλίες του σπέρματος
Οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα Chlordane / heptachlor Hexachlorobenzene DDT	Πορφυρινουρία Χλωρακμή	Βλάβες μυελού και λεμφικού συστήματος, καρκίνος εγκεφάλου Χρωμοσωμικές βλάβες Υψηλά επίπεδα χοληστερίνης και τριγλυκερίδια Τρεμούλες, μυική αδυναμία
Συνθετικά πυρεθροειδή	Παραίσθησία	
Οργανοφωσφορικοί εστέρες	Επιβραδυνόμενη νευροπάθεια	Χρωμοσωμικές βλάβες Διαφοροποιήσεις του κεντρικού νευρικού συστήματος Κακοήθες λέμφωμα
Θεικός χαλκός		Ηπατικές βλάβες

2.2.3. Υποχρόνια τοξικότητα

Οι υποχρόνιες επιδράσεις μπορεί να είναι από βιοχημικής φύσεως έως και επιδράσεις στη συμπεριφορά των εκτιθέμενων πληθυσμών.

Οι μελέτες υποχρόνιας τοξικότητας έχουν σκοπό να προσομοιάσουν τις συνθήκες υποχρόνιας έκθεσης του ανθρώπου στον εξεταζόμενο τοξικό παράγοντα και οι δόσεις που

δεν προκαλούν ανιχνεύσιμα τοξικά συμπτώματα, λαμβάνονται υπόψη για την εκτίμηση επικινδυνότητας της ουσίας κατά την εργασιακή έκθεση του ανθρώπου (*Μαχαιρά Κ., 2001*).

2.2.4. Χρόνια τοξικότητα – Καρκινογένεση

Οι μελέτες χρόνιας τοξικότητας έχουν πολλές ομοιότητες με τις μελέτες υποχρόνιας τοξικότητας όσον αφορά τις παραμέτρους που εξετάζονται. Στις μελέτες χρόνιας τοξικότητας εξετάζεται και η πιθανότητα πρόκλησης νεοπλασιών. Αυτές οι μελέτες πραγματοποιούνται με σκοπό τον προσδιορισμό της προσθετικής τοξικότητας της εξεταζόμενης ουσίας όταν η χορήγηση της γίνεται μέσω της τροφής των πειραματόζων και έχει διάρκεια όση και ο χρόνος ζωής τους.

Υπολογίζεται ότι μια αύξηση κατά 0,5% στη συχνότητα εμφάνισης νεοπλασιών σε πειραματόζωα λόγω έκθεσης σε δόσεις παρόμοιες με εκείνες που θα εκτεθεί ο άνθρωπος, θα οδηγούσε σε ένα εκατομμύριο πρόσθετους θανάτους από καρκίνο το χρόνο για τον πληθυσμό των Η.Π.Α.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η συχνότητα εμφάνισης αυθόρμητων όγκων στα πειραματόζωα είναι σε πολλές περιπτώσεις αρκετά υψηλή. Συγκεκριμένα, οι όγκοι του ύπατος και τα κακοήγη λεμφώματα παρουσιάζουν υψηλή συχνότητα εμφάνισης.

Από τις μελέτες χρόνιας τοξικότητας – καρκινογένεσης επίσης καθορίζεται η δόση που δεν προκαλεί μη αναστρέψιμες βλάβες (NOAEL) καθώς και η ελάχιστη τοξική δόση (LOAEL). Η τιμή της NOAEL από τις μελέτες χρόνιας τοξικότητας, χρησιμοποιείται κατά κανόνα για την εκτίμηση κινδύνου για τους καταναλωτές γεωργικών προϊόντων οι οποίοι μπορεί να καταναλώσουν την εξεταζόμενη ουσία σε όλη τη διάρκεια της ζωής τους μέσω των γεωργικών προϊόντων με μορφή υπολειμμάτων (*Μαχαιρά Κ., 2001*).

2.2.5. Μελέτες αναπαραγωγής και τερατογένεσης

Η έκθεση σε ένα τοξικό παράγοντα είναι δυνατό να προκαλέσει επιδράσεις στην αναπαραγωγική ικανότητα των οργανισμών αλλά και στην φυσιολογική ανάπτυξη του εμβρύου. Οι επιδράσεις αυτές μπορεί να προκληθούν από την έκθεση σε οποιοδήποτε σημείο του κύκλου ζωής των οργανισμών, δηλαδή, πριν ακόμα από τη σύλληψη του νέου οργανισμού, κατά τη διάρκεια της κύησης, μετά τη γέννηση ή κατά την εφηβεία.

Στην τοξικολογία της αναπαραγωγής μελετώνται οι επιδράσεις που μπορεί να εμφανιστούν κατά την αναπαραγωγική διαδικασία λόγω έκθεσης σε ένα τοξικό παράγοντα. Στις μελέτες τερατογένεσης μελετώνται οι επιδράσεις που μπορεί να προκύψουν λόγω έκθεσης του οργανισμού κατά την ενδομήτρια ζωή δηλαδή από τη σύλληψη ως τη γέννησή του (Μαχαιρά Κ., 2001).

2.2.6. Μεταλλαξιγένεση

Μεταλλαξιγόνο δράση είναι η ικανότητα μιας χημικής ή φυσικής ουσίας να προκαλέσει διαφοροποιήσεις του γενετικού υλικού (DNA) του πυρήνα των κυττάρων με τέτοιο τρόπο που να επιτρέπει η αλλαγές που δημιουργούνται να περνούν στην επόμενη κυτταρική γενιά.

Οι μελέτες μεταλλαξιγένεσης που γίνονται, έχουν σκοπό την ανίχνευση πρόκλησης πιθανών μόνιμων επιδράσεων στους οργανισμούς μετά από την επανειλημμένη έκθεση τους σε σχετικά χαμηλές δόσης μιας τοξικής ουσίας. Από τις μελέτες αυτές καθορίζεται η συνολική δόση που δεν αναμένεται να προκαλέσει μη αναστρέψιμες βλάβες (NOAEL) στο πλέον ευαίσθητο πειραματόζωο με σκοπό τον καθορισμό των μέγιστων ανεκτών επιπέδων έκθεσης του ανθρώπου, δηλαδή της ημερήσιας αποδεκτής λήψης και των αποδεκτών επιπέδων έκθεσης του χειριστή. Οι τιμές αυτές συγκρίνονται με τα αντίστοιχα προβλεπόμενα επίπεδα έκθεσης του ανθρώπινου πληθυσμού με σκοπό να αποκλειστούν εκείνες οι εφαρμογές ή τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που θέτουν την δημόσια υγεία σε απaráδεκτα υψηλό κίνδυνο (Μαχαιρά Κ., 2001).

2.3. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΗ ΧΛΩΡΙΔΑ, ΠΑΝΙΔΑ ΚΑΙ ΣΤΑ ΩΦΕΛΙΜΑ ΑΡΘΡΟΠΟΔΑ

Τα παρασιτοκτόνα ή βιοκτόνα είναι χημικές ουσίες σχεδιασμένες να σκοτώνουν οργανισμούς που οι άνθρωποι θεωρούν ανεπιθύμητους. Επειδή τα παρασιτοκτόνα έχουν τόσο ωφέλιμες όσο και επιζήμιες επιπτώσεις, η χρήση τους παρουσιάζει ένα δίλημμα.

Τα φυτά παρήγαγαν μόνο τους εντομοκτόνα και άλλα φυτοφάρμακα πολύ πριν ο άνθρωπος αρχίσει τον πόλεμο του εναντίον των βλαβερών οργανισμών. Αυτές οι ουσίες ήταν

πιθανόν και τα πρώτα φυτοφάρμακα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος. Στη συνέχεια ακολούθησαν ανόργανα άλατα αρσενικού ή μολύβδου για να φθάσουμε στην επανάσταση του DDT και των άλλων σύγχρονων βιοκτόνων. Η χρήση των ουσιών αυτών παρουσίασε δραματική αύξηση μετά το Β΄ παγκόσμιο πόλεμο με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται σήμερα εκατομμύρια τόνοι.

Αν και τα παρασιτοκτόνα έχουν προσφέρει πάρα πολλές καλές υπηρεσίες στον αγώνα εναντίον των ασθενειών των ζώων και του ανθρώπου και εναντίον των εχθρών των καλλιεργειών, η χρήση τους προκαλεί μια σειρά από ανεπιθύμητες και βλαβερές παρενέργειες στα οικοσυστήματα και στους μη βλαβερούς οργανισμούς μεταξύ των οποίων και στον άνθρωπο (*Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 3, 1994*).

Η σημερινή κατάσταση για την ελληνική πανίδα δεν είναι καθόλου ενθαρρυντική και το μέλλον της θεωρείται δυσοίωνο. Στη σύνθεση της περιλαμβάνονται 430 είδη πτηνών, 79 θηλαστικών, 50 ερπετών και 464 ψαριών. Πολλά δυστυχώς είδη έχουν υποστεί σοβαρή πληθυσμιακή μείωση, έτσι ώστε ορισμένα να απειλούνται από εξαφάνιση. Τα αίτια της πληθυσμιακής μείωσης των ζωικών ειδών και της υποβάθμισης των βιοτόπων τους είναι πολλά και οφείλονται κυρίως στις διάφορες ανθρωπογενείς επιδράσεις, όπως είναι οι πυρκαγιές, το κυνήγι, αποξηράνσεις υδροτόπων, η υπερβόσκηση και η αλόγιστη χρησιμοποίηση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων.

Η ελληνική χλωρίδα είναι αρκετά πλούσια, αποτελούμενη από 6.000 περίπου είδη αγγειοφύτων και κατέχει τη δεύτερη θέση στην Ευρώπη μετά τη χλωρίδα της Ιβηρικής χερσονήσου. Οι ειδικοί δυστυχώς, όμως, επισημαίνουν ότι το φυτικό κεφάλαιο της πατρίδας μας μειώνεται συνεχώς για λόγους που δεν έχουν σχέση με τη χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (ανεξέλεγκτη κοπή λουλουδιών και βοτάνων, περιορισμός των βιοτόπων, αλλοίωση του φυσικού περιβάλλοντος) (*Βολιώτης Δ., 1984*).

2.3.1. Επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στη χλωρίδα

Φυτοπροστατευτικά προϊόντα με δυνατότητα άμεσων επιπτώσεων στη φυσική χλωρίδα είναι τα ζιζανιοκτόνα. Τα ζιζανιοκτόνα μπορεί θεωρητικά να προκαλέσουν σε μια φυτοκοινωνία (*Way J.M. and Chancellor R.J., 1976*).

- μείωση πυκνότητας φυτών,
- μείωση αριθμού ειδών
- επικράτηση ανθεκτικών βιότυπων των ευαίσθητων ειδών.

Έχει αποδειχτεί ,με πολλές εργασίες που έχουν γίνει και στην Ελλάδα, ότι η χρήση ζιζανιοκτόνων στη γεωργία μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρή μείωση των ευαίσθητων ειδών και στην επικράτηση ανθεκτικών ειδών ζιζανίων. Οι επιπτώσεις αυτές είναι εντονότερες όπου η αντιμετώπιση των ζιζανίων γίνεται με επαναλαμβανόμενη εφαρμογή των ίδιων ζιζανιοκτόνων.

Όπως προειδοποιούν οι ειδικοί, σοβαρή ζημιά στη φυσική χλωρίδα μπορεί να προκληθεί με την ανεξέλεγκτη και εκτεταμένη χρήση ζιζανιοκτόνων σε χώρους άλλους από τους καλλιεργούμενες αγρούς και ιδιαίτερα σε δάση, βοσκότοπους και υδροβιότοπους (*Γιαννοπολίτης Κ.Ν., 1984*).

2.3.2. Επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στη πανίδα

Ορισμένες κατηγορίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων μετά την εφαρμογή τους στα φυτά ή στο έδαφος υφίστανται διάφορες φυσικές, χημικές και βιολογικές αλλοιώσεις (οξείδωση, υδρόλυση, εξάτμιση κ.ά.) και μολύνουν στη συνέχεια το περιβάλλον όπως το έδαφος και τα νερά των ποταμών, λιμνών και θαλασσών. Ορισμένα από αυτά κυρίως τα χλωριωμένα εντομοκτόνα διατηρούνται στο έδαφος και στο νερό για χρόνια. Η συγκέντρωση (ppm) τους από εκατομμυριοστά που είναι στο νερό μπορεί να μεγεθυνθεί 10^5 - 10^7 φορές στους ιστούς των ψαριών, πουλιών, θηλαστικών και ασπόνδυλων με επακόλουθο την εμφάνιση διαφόρων τοξικών συμπτωμάτων (*Albanis T.A, 1993*). Οι οικοτοξολόγοι θεωρούν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα ως μεταξύ των πλέον σημαντικών ρυπαντών του οικοσυστήματος. Αποδέκτες αυτών των αρνητικών επιδράσεων είναι τα διάφορα θηλαστικά, τα ψάρια, τα πουλιά και τα έντομα .

Η ευαισθησία των διαφόρων οργανισμών σε ένα φυτοπροστατευτικό προϊόν ποικίλει. Μεγάλη επίσης διαφοροποίηση στο θέμα της ευαισθησίας παρατηρείται σε ένα συγκεκριμένο είδος οργανισμού έναντι διαφορετικών φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Διαφορές στην ευαισθησία μπορεί να παρατηρηθούν ανάλογα με την ηλικία, το φύλο, τη διατροφή, τις συνθήκες διαβίωσης και το περιβάλλον. Ανεξάρτητα όμως από τους παράγοντες που επηρεά-

ζουν την ευαισθησία των οργανισμών στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, θεωρείται βέβαιο ότι όλοι οι οργανισμοί επηρεάζονται αρνητικά όταν εκτεθούν σε κάποια συγκέντρωση.

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα θεωρούνται ως κύρια αιτία της εμφάνισης φαινομένων τοξικότητας στα ζώα (*Fletcher M.R. and Grave R.C., 1992*). Έρευνα που έγινε, στη Βόρεια Ελλάδα το διάστημα 1990 – 95 σε 926 δείγματα διαφόρων οργανισμών (γάτες, σκυλιά, πρόβατα, πτηνά και μέλισσες), έδειξε ότι το 78% των περιπτώσεων τοξικότητας οφείλονταν σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα, ενώ το υπόλοιπο 22% σε άλλες αιτίες (*Fletcher M.R., Hunter K., Barneil E.A., and Shapp E.A., 1997*).

Τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα αποτελούν την περισσότερο επικίνδυνη ομάδα, για το οικοσύστημα, φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Τα προϊόντα αυτά προκαλούν σοβαρές τοξικές βλάβες στους επίγειους αλλά και υδρόβιους οργανισμούς, όπως ανικανότητα αναπαραγωγής, υψηλή θνησιμότητα εμβρύων, παραμορφώσεις, και τερατογενέσεις (*Augiri S., Focardi S., Hulea D. And Renzoni A., 2000*). Στη χώρα μας τα προϊόντα αυτά χρησιμοποιήθηκαν ευρέως τις δεκαετίες του 1950 και 1960, αλλά απαγορεύτηκαν το 1972.

Έρευνες στον Αμβρακικό κόλπο που έγιναν την ίδια περίοδο, έδειξαν την παρουσία υπολειμμάτων των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων a-BHC, b-BHC, lindane, 2, 4-DDD, 4, 4'-DDD, 4, 4'-DDE και 4, 4'-DDT σε αυγά του πελεκάνου της Δαλματίας (*Pelecanus crispus*), καθώς και στο νερό του κόλπου και σε χέλια με τα οποία τρέφονται (*Albanis T.A., Hela D.G., and Hatzilakos D., 1995*). Θα πρέπει να επισημανθεί ότι το είδος αυτό του πελεκάνου είναι σπάνιο, και η Ελλάδα είναι η μόνη χώρα της Ε.Ε. στην οποία υπάρχει σε δύο περιοχές, στον Αμβρακικό κόλπο και στη λίμνη της Μικρής Πρέσπας.

Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ιχνοστοιχείων φυτοφαρμάκων στο νερό έχει συσχετιστεί με τερατογενέσεις και άλλες ανωμαλίες στα θηλαστικά ζώα. Ιδιαίτερα ευαίσθητοι, στην έκθεση είναι οι βάτραχοι, οι οποίοι για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται ως δείκτες της τυχόν παρουσίας ανεπιθύμητης μόλυνσης των νερών (*Loumbourdis N.S. and Wray D., 1998*).

Επίσης, αξιόλογο είναι το γεγονός δεκάδες ψόφια ψάρια στον ποταμό Πέλυκα βρήκαν αγρότες από το χωριό Άρωνα που αποδίδεται στη δηλητηρίαση τους από φυτοπροστα-

τευτικά προϊόντα. Οι περιπτώσεις αυτές αποδόθηκαν στο ξέπλυμα των ψεκαστικών μηχανημάτων και απόρριψη των απόνερων στα ποτάμια.

Στη περιοχή Μεσσαράς Κρήτης τα πουλιά που τρέφονται με έντομα την περίοδο των αεροψεκασμών εξαφανίστηκαν, όπως τα είδη μαυροπετρίτης, γκιώνης, σταυλοχελίδονο και αηδόνη. Αντίθετα, η ποντικοβαρβακίνα που αφθονεί στην πεδιάδα, και τρέφεται από τρωκτικά και ερπετά, δεν υπέστη καμιά αυξομείωση του πληθυσμού (*Βαλλιανός Χ.Μ., 1997*).

Τέλος, οι μαζικοί θάνατοι γλάρων στα Ιωάννινα αποδόθηκαν σε δηλητηριασμό τους από φυτοπροστατευτικά προϊόντα που εφαρμόστηκαν στους γύρω αγρούς όπου έβοσκαν καθημερινά.

2.3.3. Επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα ωφέλιμα αρθρόποδα

Λίγες πειραματικές υπαίθρου που αφορούν τις επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα ωφέλιμα αρθρόποδα (έντομα, ακάρεα) έχουν πραγματοποιηθεί στην Ελλάδα.

Οι δυσμενείς επιπτώσεις των αεροψεκασμών, με οργανοφωσφορικά, στο οικοσύστημα του ελαιώνα και της ευρύτερης περιοχής έχουν τεκμηριωθεί από πολλούς ερευνητές. Στη Κρήτη παρατηρήσεις σε αεροψεκαζόμενες και από το έδαφος ψεκαζόμενες περιοχές, έδειξαν ελαττωμένη δράση των αρπακτικών στην πρώτη κατηγορία ελαιώνων (*Ζουριδάκης Α., Αλεξανδράκης Β. και Γιαμβράς Χ., 1997*).

Στην Ελλάδα έχουν γίνει επίσης και εργαστηριακά πειράματα του δάκου και πυρηνοτρύτη και έχει βρεθεί ότι είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στα περισσότερα φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

Αναφέρεται ότι η αλόγιστη χρήση των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων που γινόταν επί σειρά ετών σε καλλιέργειες είχε σαν αποτέλεσμα την έξαρση των πληθυσμών δυο ειδών καρπόκαψας που προσέβαλλαν τα κάστανα λόγω της καταστροφής των φυσικών εχθρών τους (*Καρανδεινός Μ., 1995*).

Για τη μεθοδικότερη μελέτη των δυσμενών επιδράσεων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα ωφέλιμα αρπακτικά και παρασιτικά έντομα και ακάρεα, συστήθηκε από το

Διεθνή Οργανισμό Βιολογικής και Ολοκληρωμένης Καταπολέμησης (I.O.B.C. / W.P.R.S.) η ομάδα εργασίας «Φυτοφάρμακα και Ωφέλιμοι Οργανισμοί» η οποία ανέπτυξε μεθόδους δοκιμών. Κατά τη διάρκεια 1994 – 1997 μελετήθηκαν 103 φυτοπροστατευτικά προϊόντα και διαπιστώθηκε ότι η υψηλότερη τοξική παρενέργεια οφείλεται στα εντομοκτόνα και ακολουθούν τα ζιζανιοκτόνα και μυκητοκτόνα.

2.4. ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

Η ατμόσφαιρα δέχεται, άμεσα και έμμεσα σημαντικές ποσότητες φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Άμεσα ως αποτέλεσμα ψεκασμών, κυρίως αεροψεκασμών. Τα φυτοφάρμακα συχνά μεταφέρονται με τον άνεμο ή τη βροχή σε γειτονικές με την ψεκαζόμενη περιοχές, όπου ο τελικός αποδέκτης είναι χερσαία ή υδάτινα οικοσυστήματα. Η απόσταση μεταφοράς εξαρτάται από τις επικρατούσες συνθήκες και τις τεχνικές εφαρμογής. Έχει παρατηρηθεί ότι, υπό ορισμένες συνθήκες, τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα μπορεί να παραμείνουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα και να μεταφερθούν χιλιάδες χιλιόμετρα, πριν καθιζήσουν στο έδαφος ή στα νερά. Αλλά, και κατά τη διάρκεια που το φυτοπροστατευτικό προϊόν βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, σαφώς έχει επιπτώσεις στους οργανισμούς και γενικά στα οικοσυστήματα.

Έμμεσα συγκεντρώνονται στην ατμόσφαιρα φυτοπροστατευτικά προϊόντα ως αποτέλεσμα της εξαέρωσης τους. Μέχρι τη δεκαετία του 1960 η ατμοσφαιρική ρύπανση από μεταφορά ψεκαζόμενων φυτοφαρμάκων θεωρείτο ως ένα τοπικό πρόβλημα. Μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων μέσω της ατμόσφαιρας θεωρείτο μικρής σημασίας. Η ανίχνευση του DDT και των άλλων χλωριωμένων εντομοκτόνων σε αρκτικά ψάρια και θηλαστικά, άλλαξε αυτή την αντίληψη. Η ατμόσφαιρα σήμερα αναγνωρίζεται ως μία κύρια οδός μέσω της οποίας τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα μπορεί να μεταφερθούν και να εναποτεθούν σε περιοχές πολύ μακριά από το σημείο εφαρμογής τους.

Σε μια εκτεταμένη έρευνα που πραγματοποιήθηκε το 1994 στις Η.Π.Α. έγινε λήψη δειγμάτων κατά μήκος του ποταμού Μισσισιπή από τη Νέα Ορλεάνη στο Νότο έως τη Μινεσότα στο Βορρά. Τα δείγματα αναλύθηκαν για 45 φυτοφάρμακα. Με συγκεντρώσεις ng/m^3 , ανιχνεύτηκαν 23 δραστικές ουσίες φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Μεταξύ αυτών που ανιχνεύτηκαν ήταν 14 ζιζανιοκτόνα (atrazine, metribuzin κ.α.), 6 εντομοκτόνα (chlor-

pyrifos, methyl parathion, diazinon κ.α.), και 3 προϊόντα διάσπασης τους. Τα αποτελέσματα αυτά έδειξαν ότι πράγματι τα φυτοφάρμακα υπάρχουν στον αέρα και ότι η συγκέντρωσή τους συσχετίζεται με την τοπική χρήση (*Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 3, 1994*).

2.5. ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΤΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

Τα τελευταία χρόνια αυξάνονται συνεχώς οι απαιτήσεις των καταναλωτών για τρόφιμα υψηλής ποιότητας. Μέσα στον ορισμό της ποιότητας έχει ενσωματωθεί και η περιεκτικότητα των προϊόντων διατροφής σε ρυπαντές, με ιδιαίτερη έμφαση στα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων. Το γεγονός ενισχύει και την απόλυτη ομοφωνία της επιστημονικής κοινότητας, ότι η διατροφή αποτελεί τη σημαντικότερη πηγή χρόνιας έκθεσης στα φυτοφάρμακα.

Το θέμα των υπολειμμάτων προϊόντων φυτοπροστασίας στα τρόφιμα είναι αντιφατικό και πολύπλοκο. Επί πλέον προσφέρεται για ευρύτατη προβολή και «εκμετάλλευση». Οι επιπτώσεις (οικονομικές, υγειονομικές, πολιτικές) είναι σοβαρές. Υποχρέωση κάθε ανθρώπου είναι να εφοδιάζει τις αγορές με υγιεινά – ασφαλή προϊόντα με παράλληλη προστασία του περιβάλλοντος. Η διπλή αυτή κοινωνική απαίτηση έχει αποδέκτες όλους τους εμπλεκόμενους στην παραγωγική διαδικασία (αγρότες, εμπόρους, γεωτεχνικούς, οργανώσεις), αλλά η τελική ευθύνη αναζητείται στον παραγωγό.

3. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

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

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

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

Τους χρήστες: Τους αγρότες ενδιαφέρει κυρίως η αποτελεσματικότητα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και οι πιθανοί κίνδυνοι που συνδέονται με τη χρήση τους. Χρειάζονται ενημέρωση σε σχέση με τη συνισταμένη δόση, το στάδιο κατά το οποίο πρέπει να πραγματοποιηθεί η εφαρμογή, τις μεθόδους εφαρμογής, καθώς και τα μέτρα ασφαλείας.

Το κοινό: Τα παιδιά και γενικότερα το κοινό πρέπει να προστατεύονται από την έκθεσή τους σε φυτοφάρμακα, λόγω της ακατάλληλης απόρριψης ή διαχείρισης τους από τους χρήστες.

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

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

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

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

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

3.1. ΕΥΡΩΠΑΪΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

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

3.1.1. Αειφόρος χρήση των φυτοφαρμάκων

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

Στόχοι θεματικής στρατηγικής

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

3.1.2. Ποιότητα του πόσιμου νερού

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

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

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

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

3.1.3. Προστασία του εδάφους

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

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

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

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

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

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

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

3.2. ΑΜΕΡΙΚΑΝΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

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

Η FQPA συνεργάζεται με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA), η οποία έχει την ευθύνη της καταγραφής των φυτοφαρμάκων, ανάλογα με τη χρήση τους έχει το δικαίωμα να απαγορεύσει την κυκλοφορία κάποιου φυτοφαρμάκου, αν από τις υπάρχουσες πληροφορίες προκύπτει ότι η χρήση του θέτει σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον.

(*van der Hoff and van Zoonen, 1999- www.epa.gov/pesticides*)

4. ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΣΩΣΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

4.1. ΠΡΟΛΗΠΤΙΚΑ ΜΕΤΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΑΓΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Α) Τα γεωργικά φάρμακα πρέπει να αγοράζονται από κατάστημα πώλησης που έχουν άδεια από το Υπουργείο Γεωργίας, σύμφωνα με το Ν.Δ. 220/73. Πρέπει επίσης να έχουν έγκριση κυκλοφορίας από το Υπουργείο Γεωργίας. Συγκεκριμένα όλα τα εγκεκριμένα φάρμακα γράφουν πάνω στην ετικέτα τους τον αριθμό έγκρισης κυκλοφορίας (τετρανήφιος ή πεντανήφιος).

Ακόμα πρέπει να προτιμώνται εκείνα που δίνουν τα ίδια αποτελέσματα και είναι λιγότερο επικίνδυνα. Μεγαλύτερη τοξικότητα για τον άνθρωπο δεν σημαίνει απαραίτητα και μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα κατά του εχθρού, ασθένειας ή ζιζανίου που θέλουμε να καταπολεμήσουμε. Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι τα πιο τοξικά γεωργικά φάρμακα γράφουν τη λέξη «ΔΗΛΗΤΗΡΙΟ» και τα λιγότερο τη λέξη «ΤΟΞΙΚΟ». Αυτά που προκαλούν έμμεσους κινδύνους φέρουν στην ετικέτα τους μαύρο σταυρό του Αγίου Ανδρέα σε πορτοκαλί απόχρωση και τη λέξη «ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΟ» ή «ΕΡΕΘΙΣΤΙΚΟ», ανάλογα εάν ο κίνδυνος προέρχεται από την τοξικότητα τους ή την πιθανότητα να προκαλέσουν ερεθισμό στο δέρμα, τα μάτια κ.λπ. Ο σταυρός του Αγίου Ανδρέα έχει το σχήμα του γράμματος Χ με χονδρά σκέλη. Γεωργικά φάρμακα που δεν περικλείουν αξιοσημείωτους άμεσους κινδύνους δεν φέρουν καμία από τις παραπάνω ενδείξεις. Αυτό όμως δεν σημαίνει ότι είναι τελείως ακίνδυνα (*Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 5, 1994*).

Β) Πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το στάδιο ανάπτυξης της καλλιέργειας. Έτσι, δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται σκευάσματα που είναι τοξικά για τις μέλισσες (το γράφει η ετικέτα τους) όταν τα φυτά είναι ανθισμένα. Επίσης όταν τα φυτά βρίσκονται κοντά στο στάδιο της συγκομιδής τους πρέπει να προτιμώνται σκευάσματα που δεν αφήνουν υπολείμματα στην παραγωγή (ο τελευταίος ψεκασμός πριν από τη συγκομιδή γράφεται πάνω στην ετικέτα).

Γ)Γεωργικά φάρμακα που φέρουν στην ετικέτα τους νεκροκεφαλή δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται κοντά σε σπίτια.

Δ)Ο αγρότης δεν πρέπει να εμπιστεύεται την προμήθεια γεωργικών φαρμάκων σε άτομο ανήλικο (*Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 5, 1994*).

4.2. ΠΡΟΛΗΠΤΙΚΑ ΜΕΤΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗ ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΚΑΙ ΑΠΟΘΗΚΕΥΣΗ

Ο αγρότης από τη στιγμή που θα πάρει στα χέρια του το γεωργικό φάρμακο πρέπει να μη ξεχνά ότι έχει μια επικίνδυνη ουσία, ακόμη και όταν πρόκειται για φυτοφάρμακο που δεν έχει στην ετικέτα του ένδειξη τοξικότητας «ΔΗΛΗΤΗΡΙΟ» ή «ΤΟΞΙΚΟ» ή «ΕΡΕΘΙΣΤΙΚΟ». Η ουσία αυτή μπορεί να προκαλέσει δηλητηρίαση είτε με την επαφή, είτε από το στόμα, είτε με την εισπνοή. Πρέπει από την αρχή να παίρνονται διάφορα προληπτικά μέτρα.. Συγκεκριμένα πρέπει:

- Να μην μεταφέρονται τα γεωργικά φάρμακα κοντά ή ακόμα χειρότερα μαζί με τρόφιμα, ζωοτροφές ή ακόμα και με αντικείμενα που θα μπορούσαν να έλθουν σε επαφή με τα τρόφιμα π.χ. μαγειρικά σκεύη.
- Να μην έρχονται σε άμεση επαφή με τα ρούχα ή την επιφάνεια του δέρματος όταν μεταφέρονται από τον ίδιο τον αγρότη.
- Στο σπίτι να αποθηκεύονται σε μέρος μακριά από τρόφιμα, ασφαλές, απρόσιτο από τα παιδιά ή από πρόσωπα που δεν έχουν επίγνωση του κινδύνου. Ο χώρος αποθήκευσης να μην έχει υγρασία και να κλειδώνει. Το κλειδί πρέπει να το κρατάει κάποιος που να ξέρει τους κινδύνους που περικλείουν τα γεωργικά φάρμακα. Η πιο ασφαλής αποθήκη είναι έξω από το σπίτι και μέσα σε ντουλάπα που κλειδώνει.
- Να διατηρούνται στην αρχική τους συσκευασία, η οποία να ελέγχεται τακτικά μήπως έχει τρυπήσει ή σχιστεί και τρέχει το περιεχόμενο. Σε περίπτωση μετάγγισης να μη χρησιμοποιούνται μπουκάλια ή σακούλες που περιέχουν τρόφιμα και να κολλιέται αμέσως πρόχειρη ετικέτα με την ένδειξη της τοξικότητας, όνομα συσκευασίας, είδος σκευάσματος (π.χ. εντομοκτόνο επαφής) και η δοσολογία χρήσης.
- Να παίρνονται μέτρα πρόληψης πυρκαγιάς επειδή πολλά γεωργικά φάρμακα είναι εύφλεκτα ή γίνονται πιο επικίνδυνα σε υψηλή θερμοκρασία.

- Τα ζιζανιοκτόνα να αποθηκεύονται μακριά από τα άλλα γεωργικά φάρμακα. Επιπλέον, τα ορμονικά ζιζανιοκτόνα πρέπει να φυλάγονται μακριά από τα υπόλοιπα ζιζανιοκτόνα σε ξεχωριστό χώρο (ντουλάπι) (*Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 5, 1994*).

4.3. ΠΡΟΛΗΠΤΙΚΑ ΜΕΤΡΑ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΧΡΗΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Ο χρήστης γεωργικά φάρμακα (αγρότης, ημερομίσθιος, ψεκαστής) πρέπει να γνωρίζει ότι η εργασία αυτή μπορεί να είναι απλή και εύκολη, γίνεται όμως ιδιαίτερα επικίνδυνη γι' αυτόν που δεν γνωρίζει ή δεν εφαρμόζει τα απαραίτητα προληπτικά μέτρα. Αυτά τα μέτρα αναφέρονται παρακάτω σε χρονική σειρά ανάλογα με τα στάδια χρήσης των γεωργικών φαρμάκων.

α) Προετοιμασία του ψεκαστικού υγρού ή σκόνης.

Όποιος ετοιμάζει το ψεκαστικό υγρό ή σκόνη πρέπει:

- Να εργάζεται σε ανοιχτό χώρο μακριά από πηγάδια, στέρνες και τρεχούμενα νερά. Ο χώρος πρέπει να είναι κατά το δυνατό επίπεδος για καλύτερο ζύγισμα και ακριβέστερες ογκομετρήσεις
- Να υπάρχει ένας κουβάς με καθαρό νερό, σαπούνι, πετσέτα, υγρό για πλύσιμο ματιών (κολλύριο) κοντά στο χώρο προετοιμασίας του ψεκαστικού υγρού ή σκόνης.
- Πριν αρχίσει οποιαδήποτε προετοιμασία να διαβάσει προσεκτικά την ετικέτα και να συμμορφωθεί στις υποδείξεις που αναγράφονται.
- Να φοράει φόρμα, μπότες, γάντια, γυαλιά και μάσκα.
- Να απομακρύνει όποιον δεν έχει δουλειά και ειδικά τα παιδιά, καθώς και τα ζώα.
- Να ελέγξει την καλή λειτουργία της συσκευής που θα χρησιμοποιήσει για ψεκασμό ή σκόνισμα, καθώς και αν είναι καθαρή.
- Να χρησιμοποιεί δοχεία αποκλειστικά γι' αυτή τη δουλειά και να τα φυλάσσει στον ειδικό χώρο αποθήκευσης μαζί με τα φυτοφάρμακα.
- Να μην τρώει, πίνει ή καπνίζει από την ώρα που θα αρχίσει να ετοιμάζει το φάρμακο μέχρι να τελειώσει τον ψεκασμό ή σκόνισμα.
- Να ανοίγει προσεκτικά τα δοχεία ή τα κουτιά που περιέχουν το φάρμακο ώστε να αποφεύγονται τα πιτσιλίσματα και η δημιουργία σύννεφου σκόνης.

- Να μετρά με προσοχή και ακρίβεια τη δόση ώστε να μην πέφτει πάνω του το σκεύασμα και να μη βάζει μεγαλύτερη ποσότητα από εκείνη που αναγράφει η ετικέτα.
- Να ανακατεύει καλά αποφεύγοντας να εισπνέει πάνω από το βαρέλι.
- Να μην εγκαταλείπει ξεσκεπαστο το βαρέλι και να μην αφήνει ψεκαστικό υγρό για την επόμενη μέρα (*Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 5, 1994*).

β) Εφαρμογή του ψεκαστικού υγρού ή της σκόνης.

Όποιος ψεκάζει πρέπει:

- Να μην ψεκάζει κόντρα στον αέρα. Να χρησιμοποιεί κατάλληλους ψεκαστήρες και μπέκ. Έτσι, π.χ. για τον ψεκασμό ζιζανιοκτόνων πρέπει να επιλέγονται μηχανήματα που ψεκάζουν με σταθερή πίεση, χαμηλότερη από 3 ατμόσφαιρες και φέρουν μπεκ συνήθως τύπου σκούπας.
- Να μην προσπαθεί να αποφράξει τα μπεκ φυσώντας με το στόμα.
- Να προσέχει ώστε ο αέρας να μην μεταφέρει το σύννεφο του ψεκαστικού υγρού σε γειτονικές καλλιέργειες, βοσκές, μελίσσια, στέρνες κ.λπ. Αυτό είναι ιδιαίτερα σοβαρό στη περίπτωση ψεκασμού με ζιζανιοκτόνα, όπου συχνά παρατηρούνται συμπτώματα φυτοτοξικότητας σε γειτονικές ευαίσθητες καλλιέργειες π.χ. ορμονικά ζιζανιοκτόνα που ψεκάζονται δίπλα σε καλλιέργειες βαμβακιού, κηπευτικών, αμπελιού, τεύτλων κ.λπ.
- Να μην ψεκάζει ή σκονίζει όταν φυσάει πολύ.
- Εάν βραχεί με ψεκαστικό υγρό, πρέπει να αλλάξει αμέσως ρούχα και να πλυθεί στο σημείο του σώματος που βράχθηκε με άφθονο νερό και σαπούνι. Το ίδιο να κάνει και στο τέλος της εργασίας. Τα μολυσμένα ρούχα να μην ξαναφορεθούν προτού πλυθούν καλά. (*Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 5, 1994*).

γ) Εργασίες μετά τον ψεκασμό ή το σκόνισμα.

Μετά τον ψεκασμό ή το σκόνισμα, επιβάλλεται:

- Ύστερα από κάθε χρήση ο ψεκαστήρας ή η συσκευή σκονίσματος να πλένεται καλά με απορρυπαντικό ή ποτάσα και μετά να ξεπλένεται με άφθονο νερό.
- Κατά το πλύσιμο του ψεκαστήρα ή διαφόρων εργαλείων δεν πρέπει να μολύνεται νερό που προορίζεται για ύδρευση, άρδευση καλλιεργειών ή πότισμα ζώων.
- Ψεκαστήρες που χρησιμοποιούνται για ψεκασμούς με ζιζανιοκτόνα να μη χρησιμοποιούνται για άλλα γεωργικά φάρμακα.

- Στο χωράφι που ψεκάστηκε ή έγινε σκόνισμα με γεωργικό φάρμακο να τοποθετηθούν ενδεικτικές πινακίδες με μεγάλα κεφαλαία γράμματα «ΚΙΝΔΥΝΟΣ - ΓΕΩΡΓΙΚΟ ΦΑΡΜΑΚΟ». Οι πινακίδες θα πρέπει να παραμείνουν τόσες μέρες όσες γράφει η ετικέτα ότι πρέπει να μεσολαβήσουν από τη τελευταία επέμβαση μέχρι τη συγκομιδή.
- Ο χρόνος που απαιτείται μεταξύ της τελευταίας επέμβασης και της συγκομιδής πρέπει να τηρείται με σχολαστικότητα. Έτσι, δεν πρέπει να πουληθούν για κατανάλωση, από ψεκασμένο χωράφι, προϊόντα προτού περάσουν οι μέρες που γράφονται στην ετικέτα ότι πρέπει να μεσολαβήσουν μέχρι τη συγκομιδή.
- Τα άδεια δοχεία συσκευασίας καταστρέφονται είτε με κάψιμο (χάρτινα, πλαστικά), είτε με σπάσιμο (γυάλινα) ή τρύπημα και πάτημα και παράχωμα σε βάθος τουλάχιστον μισό μέτρο, τοποθεσία απομονωμένη, μακριά από πηγάδια, τρεχούμενα νερά ή ανοίγματα εδάφους. Συσκευασίες που περιέχουν ορμονικά ζιζανιοκτόνα δεν πρέπει να καίγονται αλλά να θάβονται (*Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 5, 1994*).

Τα προληπτικά μέτρα που αναφέρθηκαν παραπάνω είναι απλά και εύκολα στην εφαρμογή τους. Πρέπει όμως να τηρούνται με σχολαστικότητα απ' αυτούς που χειρίζονται τα γεωργικά φάρμακα. Αυτό θα έχει σαν αποτέλεσμα αφενός μεν τη παραγωγή γεωργικών προϊόντων καλής ποιότητας και χαμηλού κόστους, αφετέρου δε τη προστασία του αγρότη, του καταναλωτή γεωργικών προϊόντων και περιβάλλοντος (*Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 5, 1994*).

5. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

Στις μέρες μας είναι γνωστή για όλα σχεδόν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα η αγρονομική τους αποτελεσματικότητα και η τοξικότητά τους για τον άνθρωπο. Είναι όμως δύσκολο να προβλέψουμε την περιβαλλοντική συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων. Η κατακράτηση από το έδαφος διαφέρει από τη μία δραστική ουσία στην άλλη και από τον ένα τύπο εδάφους στον άλλο. Οι ρυθμοί αποικοδόμησης ποικίλλουν και μερικές ουσίες μπορούν να αποικοδομηθούν από τους μικροοργανισμούς του εδάφους ενώ άλλες αποικοδομούνται κυρίως από αβιοτικές διαδικασίες.

Εντούτοις, παρά την πολυπλοκότητα της συμπεριφοράς των 400-600 δραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται στις διάφορες χώρες, η συμπεριφορά επηρεάζεται ισχυρά από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τη διαλυτότητα στο νερό, την πολικότητα και την πτητικότητα που είναι χαρακτηριστικές του κάθε συστατικού. Η χημική δομή και η λειτουργικότητα είναι σημαντικοί δείκτες, ενώ υπάρχει ομοιότητα στη συμπεριφορά κάποιων συστατικών που σχετίζονται δομικά μεταξύ τους. Έτσι, είναι σημαντικό να γίνει μία ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων σε χημικές ομάδες ή ομάδες συστατικών (*Barcelo and Hennion, 1997*).

5.1. ΧΗΜΙΚΕΣ ΟΜΑΔΕΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Η ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων σε κατηγορίες αποσκοπεί στην ευκολότερη μελέτη τους. Οι κύριες κατηγορίες φυτοφαρμάκων παρουσιάζονται στον πίνακα 5-1. Η κάθε ομάδα περιέχει διαφορετικό αριθμό ενώσεων, έχει διαφορετική χρήση και εφαρμόζεται σε διαφορετικές ποσότητες. Έτσι για παράδειγμα η ομάδα των οργανοφωσφορικών περιλαμβάνει πάνω από 80 χημικές ενώσεις, σε αντίθεση με τις ιμιδαζολινόνες που περιέχουν πολύ λίγες. Οι αζόλες χρησιμοποιούνται κυρίως σαν μυκητοκτόνα, ενώ τα οργανοφωσφορικά και τα οργανοχλωριωμένα χρησιμοποιούνται κυρίως σαν εντομοκτόνα, ακαρεοκτόνα ή νηματοδοκτόνα (*Barcelo and Hennion, 1997*).

Πίνακας 5-1:. Κύριες ομάδες και υπό-ομάδες φυτοφαρμάκων (*Barcelo and Hennion, 1997*).

Ομάδες	Υπό-ομάδες
αμίδια	ακυλαναλίνη, χλωροακετανιλίδια, διχλωροανιλίδια
αζόλες	Τριαζόλες, κонаζόλες
αρυλοξυαλκανοικά οξέα	φαινοξυακετικά οξέα και άλατα
δινιτροανιλίνες	
διαζίνες	
καρβαμιδικά	καρβαμιδικά, θιοκαρβαμιδικά, διθιοκαρβαμιδικά, διμεθυλδιθιοκαρβαμιδικά
διφενύλ-αιθέρες	
ιμιδαζολινόνες	
οργανοχλωριωμένα	
οργανοφωσφορικά	phosphate, phosphonate, phosphorothioate, phosphorodithioate, phosphoroamidate
πυρεθρίνες	
πυριμιδίνες	
σουλφονυλουρέα	
τριαζίνες	1,3,5-τριαζίνη, 1,3,5-τριαζινόνη, 1,2,4-τριαζίνη
ουρίες	φαινυλουρία
διάφορα	διαλύτες χωρίς συγκεκριμένη δομή (παράγωγα βενζοϊκού οξέος) που περιέχουν πολλές δραστικές ομάδες

5.2. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

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

- Διαλυτότητα στο νερό
- Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-ύδατος, K_{ow}

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

5.2.1. Διαλυτότητα στο νερό

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

5.2.2. Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-ύδατος, K_{ow}

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

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

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

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

5.2.3. Σταθερά ιονισμού οξέος-βάσεως, pKa

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

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

5.2.4. Τάση ατμών

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

5.2.5. Σταθερά του νόμου του Henry, H ή K_H

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

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

5.2.6. Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα, K_{oc}

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

$$K_d = \frac{q_e}{C} \quad (5.1)$$

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

Ο συντελεστής K_d ενός ρύπου διαφέρει σημαντικά (τάξεις μεγέθους), ανάλογα με τη φύση του εδάφους, αλλά, σε γενικές γραμμές, συσχετίζεται γραμμικά με το κλάσμα οργανι-

κού άνθρακα του εδάφους. Στην περίπτωση αυτή, η προσρόφηση του φυτοφαρμάκου οφείλεται στην κατανομή του στην οργανική ύλη και όχι σε κάποια άλλη ειδική αλληλεπίδραση με την ανόργανη επιφάνεια. Έτσι ο γραμμικός συντελεστής προσρόφησης κανονικοποιείται για να λάβει υπ' όψιν το διαφορετικό περιεχόμενο οργανικού άνθρακα και οι τιμές K_d εκφράζονται ανά μονάδα οργανικού άνθρακα σαν K_{oc} . Ισχύει η σχέση:

$$K_{oc} = 100 K_d / (\% \text{ οργανικός άνθρακας}) \quad (5.2)$$

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

5.2.7. Χρόνος ημιζωής στο έδαφος, $T_{0.5}$ ή $t_{1/2}$

Η αποικοδόμηση ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος καθορίζεται από τη σχέση:

$$C_t = C_0 \exp[-k (t-t_0)] \quad (5.3)$$

όπου C_t και C_0 η συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου σε χρόνο t και t_0 αντίστοιχα και k μία σταθερά χρόνου. Ο χρόνος ημιζωής $T_{0.5}$ είναι ο χρόνος που απαιτείται για να διασκορπιστεί ή να αποδομηθεί η μισή από την αρχική συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου. Οι τιμές που παίρνει ο χρόνος ημιζωής εξαρτώνται από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (έδαφος, κλίμα, δράση των μικροοργανισμών του εδάφους, τοποθεσία). Έχουν γίνει μετρήσεις του χρόνου ημιζωής για πολλά φυτοφάρμακα σε συνθήκες εργαστηρίου και στο πεδίο. Οι πρώτες έχουν το πλεονέκτημα ότι γίνονται σε καλά καθορισμένες συνθήκες υγρασίας, θερμοκρασίας και φωτός αλλά έχουν το μειονέκτημα ότι απέχουν από τις πραγματικές συνθήκες περιβάλλοντος. Οι δεύτερες είναι πιο αξιόπιστες γιατί περιλαμβάνουν και διαδικασίες βιοτικής και αβιοτικής αποδόμησης, προσρόφησης από τα φυτά, εκχύλισης, απορροής κ.ά. (*Barcelo and Hennion, 1997*).

5.2.8. Δείκτης κινητικότητας, GUS

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

$$GUS = \log T_{0,5} (4 - \log K_{oc}) \quad (5.4)$$

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

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

6. Η ΛΙΓΝΙΤΟΓΕΝΕΣΗ ΣΤΟΝ ΕΛΛΑΔΙΚΟ ΧΩΡΟ

Όπως αναφέρθηκε στην εισαγωγή, έγινε προσθήκη λιγνίτη στα εδαφικά δείγματα, προκειμένου να μελετηθεί η επίδρασή του στην συμπεριφορά των εδαφών ως προς τα φυτοφάρμακα.

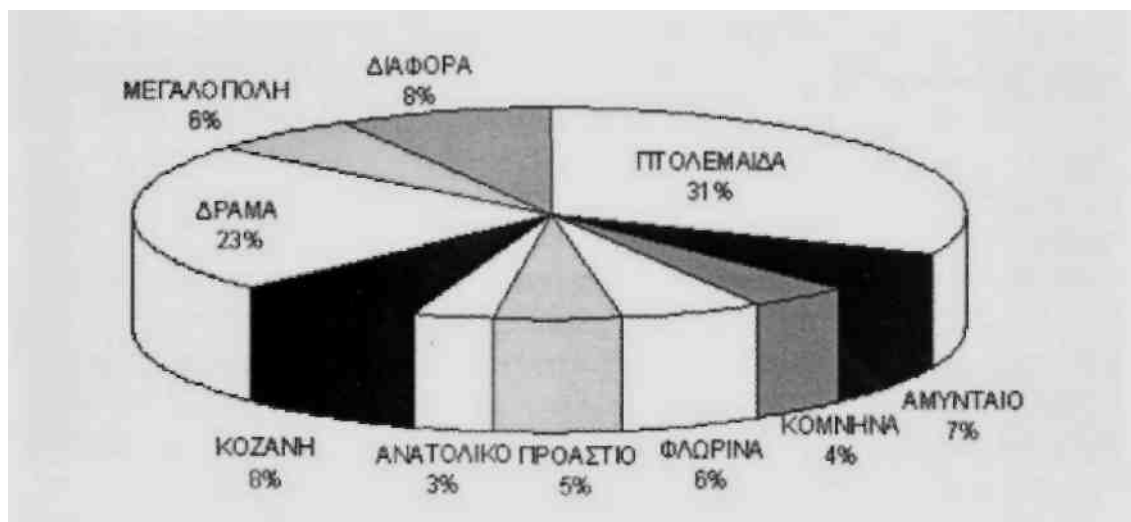
Η λιγνιτογένεση σημειώνεται στον Ελληνικό χώρο από το Ηώκαινο μέχρι και το Κατώτερο Πλειστόκαινο. Στους Παλαιογενείς σχηματισμούς (Ηώκαινο-Ολιγόκαινο) ανήκουν κατά κανόνα κοιτάσματα παράκτιων λεκανών, π.χ. της Αλεξανδρούπολης, του Πενταλόφου (Ν. Κοζάνης), των Γρεβενών, των Ζαγοριών (Ν. Ιωαννίνων) κ.ά. Μέσα σε θαλάσσια ιζήματα παρεμβάλλονται λιμναίες και τελματικές αποθέσεις, από τις οποίες (τελματικές) προέκυψαν φακοειδή στρώματα λιγνίτη καλής ποιότητας. Λόγω των γενικά περιορισμένων διαστάσεών τους τα κοιτάσματα αυτά δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο μεταλλευτικό ενδιαφέρον.

Κατά το Νεογενές και το Πλειστόκαινο σχηματίστηκαν τα περισσότερα και σημαντικότερα λιγνιτικά κοιτάσματα της χώρας μας. Οι περίοδοι αυτές συνδέονται με την έντονη μεταλλική ρηξιγενή τεκτονική και ταφρογένεση. Δημιουργούνται πολυάριθμες ηπειρωτικές λεκάνες, που είτε δεν έχουν καμιά επικοινωνία με τη θάλασσα (ενδοηπειρωτικές) είτε επικοινωνούν παροδικά μόνο κατά τη διάρκεια της εξέλιξής τους με αυτήν (περιηπειρωτικές). Στις ηπειρωτικές λεκάνες πληρούνταν οι προϋποθέσεις για τον σχηματισμό εκτεταμένων κάτω-τυρφώνων και τη διατήρηση της τυρφογένεσης για μεγάλα χρονικά διαστήματα, με αποτέλεσμα να προκύψουν λιγνιτικά στρώματα με σχετικά μεγάλη εξάπλωση και πάχος, όπως αυτά της Φλώρινας, της Πτολεμαΐδας, του Αλιβερίου, της Μεγαλόπολης κ.ά. Αντίθετα οι λιγνιτικές αποθέσεις αυτών των περιόδων σε παράκτιες λεκάνες (Κατερίνη, Πρέβεζα-Ακαρνανία, Πύργος-Ολυμπία, Κρήτη) παρουσιάζουν μικρό πάχος, αν και συχνά η έκτασή τους είναι σημαντική. Στους νεότερους λιγνίτες (Πλειστόκαινο) ανήκει ο (τυρφοειδούς μορφής) μαλακός λιγνίτης της Μεγαλόπολης (<http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>).

Σημειώνεται, ότι στη συντριπτική τους πλειοψηφία τα κοιτάσματα είναι αυτόχθονα. Στον πίνακα 6.1 που ακολουθεί φαίνεται η εξέλιξη της Ελληνικής παραγωγής λιγνίτη και στο σχήμα 6-1 εμφανίζεται η ποσοστιαία κατανομή των Ελληνικών αποθεμάτων λιγνίτη.

Έτος	Παραγωγή λιγνίτη (σε t)
1896	14.000
1914	20.000
1930	129.600
1950	163.000
1975	18.000.000
1991	50.600.000
1997	60.000.000

Πίνακας 6-1: Η Ελληνική παραγωγή λιγνίτη.



Σχήμα 6-1: Ποσοστιαία κατανομή των Ελληνικών αποθεμάτων λιγνίτη.
(<http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>).

6.1. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΕ ΠΑΡΑΚΤΙΕΣ ΛΕΚΑΝΕΣ

Τα σημαντικότερα παράκτια κοιτάσματα είναι τα ακόλουθα:

Αλεξανδρούπολη: Ο λιγνίτης απαντάται μέσα σε Ηωκαινικά στρώματα μάργας, αργίλου, ψαμμίτη. Είναι στιλπνός με Κ.Θ.Ι. 5.200 kcal/kg. Τα αποθέματα ανέρχονται σε μερικές εκατοντάδες χιλιάδες τόνους. Κατά καιρούς λειτούργησαν στην περιοχή μικρές εκμεταλλεύσεις.

Πύργος-Ολυμπία και Πρέβεζα-Ακαρνανία: Στην ευρύτερη παράκτια λεκάνη, που εκτείνεται κατά μήκος της δυτικής ακτής της Στερεάς Ελλάδας και της Πελοποννήσου, από τη Φιλιππιάδα μέχρι την Κυπαρισσία, είναι γνωστές 50 περίπου θέσεις με λιγνιτικές αποθέσεις. Ο λιγνίτης εμφανίζεται μέσα σε Νεογενή ιζήματα, αργίλους και μάργες κυρίως Πλειοκαινικής ηλικίας, με πάχη μέχρι 2 m. Είναι μαλακός με Κ.Θ.Ι. 2.000-2.500 kcal/kg. Τα αποθέματα εκτιμώνται στους 40 Mt, είναι όμως κατανεμημένα σε πολλές θέσεις. Κατά περιόδους λειτούργησαν – και ακόμα λειτουργούν – μικρά ιδιωτικά ορυχεία στην περιοχή.

Μικρά φακοειδή λιγνιτικά σώματα υπάρχουν ακόμα στα Ζαγόρια (Ν. Ιωαννίνων) μέσα στον φλύσχη Ηωκαινικής ηλικίας, καθώς και στο Πεντάλοφο (Ν. Κοζάνης) και στα Γρεβενά, όπου ο λιγνίτης Ολιγοκαινικής ηλικίας απαντάται στα μολασσικά ιζήματα της Μεσσηνικής αύλακας. Η σημασία τους είναι περιορισμένη (<http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>).

6.2. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΣΕ ΗΠΕΙΡΩΤΙΚΕΣ ΛΕΚΑΝΕΣ

Τα μεγαλύτερα λιγνιτικά αποθέματα της χώρας βρίσκονται στην τεκτονική τάφρο της Δυτικής Μακεδονίας. Σημαντικά είναι ακόμα τα κοιτάσματα των λεκανών Δράμας, Μεγαλόπολης και – παλαιότερα – Αλιβερίου.

α. Η τεκτονική τάφρος της Δυτικής Μακεδονίας

Η λιγνιτοφόρα λεκάνη Φλώρινας-Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας-Κοζάνης-Σερβίων-Ελασσώνας αποτελεί τμήμα της μεγάλης τεκτονικής τάφρου μήκους > 120 km, που εκτείνει-

ται από το Μοναστήρι (πρώην Γιουγκοσλαβική Δημ. Μακεδονίας) μέχρι την Ελασσόνα, νότια του Αλιάκμονα ποταμού.

Ο άξονας της τάφρου έχει ΒΔ-ΝΑ διεύθυνση, παράλληλη με τον άξονα των Ελληνίδων. Γεωτεκτονικά η περιοχή ανήκει στην Πελαγονική ζώνη. Η τάφος δημιουργήθηκε από τη ρηξιγενή τεκτονική του Νεογενούς. Κατά το Ανώτερο Μειόκαινο επεκράτησαν εφελκυστικές τάσεις με διεύθυνση ΒΒΑ-ΝΝΔ, που δημιούργησαν το κύριο βύθισμα με ρήγματα ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης. Κατά το Ανώτερο Πλειόκαινο και το Τεταρτογενές εφελκυστικές τάσεις ΒΔ-ΝΑ διεύθυνσης χώρισαν το αρχικό βύθισμα σε επιμέρους λεκάνες, που οριοθετούνται από ΒΑ-ΝΔ ρήγματα. Σχηματίστηκαν έτσι οι λεκάνες Φλώρινας, Αμυνταίου-Πτολεμαϊδας, Κοζάνης-Σερβίων και Ελασσόνας.

Οι Νεογενείς αποθέσεις των παραπάνω λεκανών διακρίνονται σε τρεις σειρές:

- την κατώτερη σειρά (σχηματισμός Κομνηνών),
- τη μεσαία σειρά (σχηματισμός Πτολεμαϊδας) και
- την ανώτερη σειρά.

(<http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>).

Η κατώτερη σειρά αποτελείται στη βάση της από ένα γνευσιακό κροκαλοπαγές, το οποίο μεταβαίνει προς τα πάνω σε μάργες, αμμώδεις μάργες, άμμους, ιλύες, αργίλους και λιγνίτες. Το περιβάλλον απόθεσης ήταν ποτάμιο, ποταμολιμναίο και τοπικά τελματικό. Η ηλικία του σχηματισμού είναι Άνω Μειοκαινική μέχρι Κάτω Πλειοκαινική, όπως διαπιστώθηκε από μακροπαλαιοβοτανικούς και παλυνολογικούς προσδιορισμούς.

Ο μεσαίος σχηματισμός χαρακτηρίζεται από μεγάλου πάχους στρώματα λιγνιτών, που εναλλάσσονται με στρώματα αργίλων, ιλύων, αμμωδών αργίλων και μαργών. Το περιβάλλον απόθεσης ήταν κύρια λιμναίο και λιμνοτελματικό. Η ηλικία του σχηματισμού είναι Πλειοκαινική σύμφωνα με παλυνολογικές μελέτες.

Ο ανώτερος σχηματισμός αποτελείται από τις Τεταρτογενείς αποθέσεις. Το πάχος τους δεν είναι σταθερό, αλλά κυμαίνεται από λίγα μέτρα μέχρι μερικές εκατοντάδες μέτρα. Τα ιζήματα κάθονται ασύμφωνα πάνω στα Πλειοκαινικά στρώματα. Η αιτία της ασυμφωνίας είναι ο τεκτονισμός του Ανώτερου Πλειοκαίνου-Κατώτερου Πλειστοκαίνου. Τα ιζήματα εί-

ναι κύρια ποτάμια (άμμοι και κροκάλες), ενώ τοπικά απαντώνται άργιλοι και μάργες, μικρού πάχους λιγνιτικά στρώματα και τύρφη.

Ο λιγνίτης της κατώτερης σειράς:

Ο λιγνίτης του κατώτερου σχηματισμού είναι σκληρός, καστανόχρωμος, και εμφανίζει έντονα τη δομή και υφή του ξύλου, πρόκειται δηλαδή για ξυλιτικό λιθότυπο. Τα ιζήματα στα οποία φιλοξενείται είναι κυρίως ιλύες, μέσα στις οποίες υπάρχουν κατά θέσεις φακοί άμμου, αργίλου και μάργας. Απαντάται στα ανατολικά περιθώρια των λεκανών Φλώρινας-Αμυνταίου-Πτολεμαΐδας. Δεν σχηματίζει εκτεταμένα στρώματα, αλλά λόγω τεκτονισμού έχει αποτεθεί σε πολλά μικρά τμήματα των λεκανών, γειτονικά μεταξύ τους. Ο ξυλίτης προήλθε από δασοτυρφώνες με κωνοφόρα κυρίως δένδρα, που αναπτύσσονταν σε ένα σχετικά πιο θερμό και υγρό κλίμα από το σημερινό.

Στη λεκάνη της Φλώρινας κυριαρχεί ο ξυλιτικός λιγνίτης. Τα βέβαια αποθέματα ξυλίτη ανέρχονται σε 270 Mt, τα τεχνικοοικονομικά απολήψιμα σε 200 Mt. Η εκμετάλλευση γίνεται από δυο ιδιωτικές εταιρίες, που διαθέτουν λιγνιτωρυχεία στις περιοχές της Βεύης και της Αχλάδας αντίστοιχα. Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται σε 2 Mt περίπου, που τροφοδοτούν τους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς (Α.Η.Σ.) Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου της Δ.Ε.Η.

Πρόσφατα ανακαλύφθηκε μεταξύ Βεύης και Αχλάδας το κοιτάσμα Λόφων με ξυλιτικό λιγνίτη, η εκμετάλλευση του οποίου θα ξεκινήσει σύντομα. Από πλευράς βαθμού ενανθράκωσης ο ξυλίτης της Φλώρινας κατατάσσεται στους μαλακούς λιγνίτες. Είναι καλής ποιότητας με μέση υγρασία 30%, τέφρα (επί ξηρού) 27% και κατώτερη θερμαντική ικανότητα (σε φυσική κατάσταση) 2.700 kcal/kg. Στα ανατολικά περιθώρια της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου υπάρχουν τρία ξυλιτικά κοιτάσματα: των Κομνηνών, του Ανατολικού-Καρυοχωρίου και της Βεγόρας.

Το κοιτάσμα Κομνηνών έχει βέβαια αποθέματα 264 Mt, από τα οποία απολήψιμα θεωρούνται 153 Mt. Ο ξυλίτης έχει υγρασία 40%, τέφρα (επί ξηρού) 30%, κατώτερη θερμαντική ικανότητα (σε φυσική κατάσταση) 2.400 kcal/kg. Η εκμετάλλευση προβλέπεται να αρχίσει σύντομα.

Το κοιτάσμα Ανατολικού-Καρυχωρίου διαθέτει βέβαια αποθέματα 205 Mt, τεχνικοοικονομικά απολήψιμα 152 Mt. Ο ξυλότης έχει την ίδια ποιότητα με αυτόν των Κομνηνών, λόγω όμως του μεγάλου βάθους στο οποίο απαντάται το κοιτάσμα, η εκμετάλλευση κρίνεται προς το παρόν οικονομικά ασύμφορη.

Το κοιτάσμα της Βεγόρας έχει παρόμοια ποιοτικά χαρακτηριστικά. Τα αποθέματα είναι της τάξης των 40 Mt. Την εκμετάλλευση διενεργεί ιδιωτική εταιρία (<http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>).

Ο λιγνίτης της μεσαίας σειράς:

Οι Πλειοκαινικοί λιγνίτες εμφανίζονται κυρίως στη λεκάνη Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Πρόκειται για στιβάδες, που αποτελούνται από εναλλαγές στρωμάτων μικρού πάχους λιγνίτη με αργίλους και μάργες. Ο λιγνίτης είναι καστανόχρωμος μέχρι μαύρος, μαλακός και αποτέθηκε σε τοπογενείς τυρφώνες με χαμηλή βλάστηση (ποώδη).

Η μέση υγρασία του λιγνίτη Πτολεμαΐδας είναι 50-60%, η τέφρα (επί ξηρού) 35% και η κατώτερη θερμαντική ικανότητα 1.370 kcal/kg. Παρόμοια ποιοτικά χαρακτηριστικά διαθέτει και ο λιγνίτης Αναργύρων-Αμυνταίου με ελαφρά μικρότερη θερμαντική ικανότητα (1.250 kcal/kg).

Τα συνολικά αποθέματα ανέρχονται σε 3.100 Mt, από τα οποία 60% περίπου είναι εκμεταλλεύσιμα. Ας σημειωθεί, ότι στη λεκάνη Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου υπάρχει το 67% των εκμεταλλεύσιμων αποθεμάτων λιγνίτη της χώρας. Η εκμετάλλευση γίνεται από τη Δ.Ε.Η. Η παραγωγή λιγνίτη το 1993 έφθασε τους 42 Mt. Μικρή ποσότητα (<2%) χρησιμοποιείται για παρασκευή λιγνιτοπλίνθων (μπρικεττών), λιγνιτόσκονης και λιπασμάτων, ενώ ο κύριος όγκος της παραγωγής τροφοδοτεί τους Α.Η.Σ. της Δ.Ε.Η. στην περιοχή. Το σύνολο της εγκατεστημένης ισχύος των Α.Η.Σ. στο Λιγνιτικό Κέντρο Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου είναι 4.048 MW και αποτελεί το 50% της ολικής εγκατεστημένης ισχύος της Δ.Ε.Η. Εδώ παράγεται το 70% της ηλεκτρικής ενέργειας της χώρας.

Τα ορυχεία στη λεκάνη Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου είναι τα ακόλουθα:

1. Το Κύριο Πεδίο. Η εξόρυξη άρχισε το 1955 και η παραγωγή τροφοδότησε τους πρώτους Α.Η.Σ της Δ.Ε.Η. Το κοιτάσμα έχει εξοφληθεί. Η εξόρυξη συνεχίζεται στα δυο γειτονικά ορυχεία:

- το Βόρειο Πεδίο, του οποίου η εξόρυξη άρχισε το 1981 και
- το Πεδίο Κομάνου, του οποίου η εξόρυξη άρχισε το 1982.

Η συνολική ετήσια παραγωγή φθάνει τους 6 Mt περίπου. Η εκμετάλλευση θα ολοκληρωθεί το 2005.

2. Το λιγνιτωρυχείο Καρδιάς. Η εξόρυξη άρχισε το 1970 και έχει ήδη ολοκληρωθεί. Η ετήσια παραγωγή ανερχόταν σε 10 Mt. Έχει ξεκινήσει η αποκατάσταση του τοπίου, ενώ η εξόρυξη συνεχίζεται (και αναμένεται να περατωθεί μέχρι το 2010) στον Τομέα 6, που βρίσκεται ΝΔ του ορυχείου Καρδιάς. Η ετήσια παραγωγή ανέρχεται σε 16 Mt περίπου.

3. Το Νότιο Πεδίο. Η εξόρυξη άρχισε το 1979 και αναμένεται να διαρκέσει μέχρι το 2040. Η ετήσια παραγωγή σήμερα είναι 16 Mt και αναμένεται να φθάσει τους 20 Mt. Είναι το μεγαλύτερο λιγνιτωρυχείο της Ελλάδας και ένα από τα μεγαλύτερα στον κόσμο. Τα απολήψιμα αποθέματα ανέρχονται σε 900 Mt και συνιστούν το 50% των αποθεμάτων του κοιτάσματος Πτολεμαΐδας. Το μέσο πάχος της λιγνιτικής στιβάδας είναι 35 m, το μέγιστο 140 m, ενώ το μέσο πάχος των υπερκειμένων αγόνων 160 m. Το ολικό βάθος της τελικής εκσκαφής θα φθάσει τα 250 m.

4. Στην περιοχή Αναργύρων-Αμυνταίου λειτουργεί από το 1987 ένα ακόμα λιγνιτωρυχείο. Τα βέβαια αποθέματα ανέρχονται σε 489 Mt, τα απολήψιμα σε 288 Mt. Η ετήσια παραγωγή φθάνει τους 8 Mt. Εκτιμάται ότι η εξόρυξη θα συνεχιστεί μέχρι το 2025.

5. Τέλος στο Δυτικό Πεδίο, που βρίσκεται κοντά στα δυτικά περιθώρια της λεκάνης, άρχισε η εξόρυξη το 1999. Τα αποθέματα ανέρχονται σε 500 Mt. Ο έντονος τεκτονισμός και το μεγάλο βάθος, στο οποίο απαντάται το κοίτασμα, καθιστούν την εκμετάλλευση προβληματική.

Στη λεκάνη Πτολεμαΐδας υπάρχει επίσης το κοίτασμα Προαστείου με βέβαια αποθέματα 337 Mt, από τα οποία 230 Mt κρίνονται απολήψιμα. Το πάχος της λιγνιτικής στιβάδας είναι 33 m και η κατώτερη θερμαντική ικανότητα 2.000 kcal/kg. Λόγω του σημαντικού πάχους των υπερκειμένων (178 m) η εξόρυξη θα αντιμετωπιστεί μετά την εξόφληση του Βόρειου Πεδίου και του Πεδίου Κομάνου.

Νοτιότερα, στη λεκάνη Κοζάνης-Σερβίων, η επιφανειακή εξάπλωση των Νεογενών και Τεταρτογενών ιζημάτων έχει έκταση 400 km². Λιγνιτοφορία διαπιστώθηκε σε έκταση 80 km², από τα οποία ενδιαφέρον από πλευράς εκμετάλλευσης παρουσιάζουν μόνο τα 26 km². Ποιοτικά ο λιγνίτης είναι κατώτερος εκείνου της Πτολεμαΐδας, γιατί έχει χαμηλότερη Κ.Θ.Ι. (1.400 kcal/kg) και περισσότερη τέφρα. Τα βέβαια γεωλογικά αποθέματα ανέρχονται σε 508 Mt, τα απολήψιμα σε 290 Mt. Το μέγιστο συνολικό πάχος των λιγνιτικών στρωμάτων είναι 16 m, ενώ το μέσο πάχος του απολήψιμου λιγνίτη 9,2 m. Το μέσο πάχος των υπερκειμένων ανέρχεται σε 121 m. Η σχέση αγόνων/λιγνίτη δεν επιτρέπει επιφανειακή εκμετάλλευση, ενώ ενδεχόμενη υπόγεια εξόρυξη θα αντιμετωπίσει προβλήματα από υπόγεια νερά, που θα προέρχονται από τον ταμιευτήρα γειτονικού φράγματος στον Αλιάκμονα ποταμό.

Τέλος στη λεκάνη της Ελασσόνας ανακαλύφθηκε σημαντικό κοίτασμα λιγνίτη. Τα αποθέματα ανέρχονται σε 150 Mt. Η έρευνα ολοκληρώθηκε το 1999.

Τα Τεταρτογενή οργανικά ιζήματα:

Μικρά κοιτάσματα τυρφοειδούς λιγνίτη βρέθηκαν στις περιοχές της Αρδασσας, καθώς και ΒΑ της λίμνης Χειμαδίτιδας. Πρόκειται για αποθέσεις μικρού πάχους, αλλά σημαντικής οριζόντιας εξάπλωσης με πολλά ενδιάμεσα στείρα υλικά. Η ηλικία των σχηματισμών τοποθετείται στο Μέσο και Ανώτερο Πλειστόκαινο. Τα αποθέματα δεν υπερβαίνουν τους 100 Mt, αλλά η εξόρυξη κρίνεται ασύμφορη.

Τέλος, Ολοκαινικές αποθέσεις τύρφης υπήρχαν μέχρι πρόσφατα σε αρκετές περιοχές της λεκάνης Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου. Για παράδειγμα, ΒΑ της λίμνης Χειμαδίτιδας εκτεινόταν τυρφώνας σε έκταση 25 km² περίπου. Το πάχος της τύρφης έφθανε μέχρι 3,5 m, ενώ τα αποθέματα ήταν 1.000.000 m³. Λόγω της αποξήρανσης του τυρφώνα και της εντατικής καλλιέργειας του εδάφους, η τύρφη οξειδώθηκε και ανεφλέγη (αυτανάφλεξη), με αποτέλεσμα όλο το κοίτασμα να χαθεί μέσα στα τελευταία 10-15 χρόνια.

β. Το κοίτασμα της Δράμας:

Στη λεκάνη της Δράμας, βόρεια του τυρφώνα των Φιλίππων υπάρχει το δεύτερο σε μέγεθος λιγνιτικό κοίτασμα της χώρας. Σχηματίστηκε κατά τις θερμές περιόδους του Πλειστοκαίνου, είναι επομένως χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης γαιάνθρακας (περίπου 1.000 kcal/kg ως έχει). Η έκταση του κοιτάσματος υπερβαίνει τα 100 km² και τα βεβαιωμένα γεωλογικά αποθέματα τους 1.000 Mt. Τα αποθέματα επαρκούν για την κάλυψη των αναγκών 4

Μονάδων εγκατεστημένης ισχύος 300 MW η καθεμιά. Οι κάτοικοι της περιοχής αντιδρούν στην εκμετάλλευση του λιγνίτη.

γ. Μεγαλόπολη:

Η ενδοηπειρωτική λεκάνη της Μεγαλόπολης βρίσκεται στο κέντρο περίπου της Πελοποννήσου. Καταλαμβάνει έκταση 250 km² κι έχει μέγιστο μήκος (σε άξονα ΒΒΔ διεύθυνσης) 20 km και πλάτος 10 km περίπου. Η λεκάνη αποστραγγίζεται από τον ποταμό Αλφειό. Το απόλυτο υψόμετρο της επιφάνειάς της είναι 400 m περίπου από τη θάλασσα.

Ήδη από την αρχαιότητα ήταν γνωστές διάφορες εμφανίσεις λιγνίτη στην περιοχή. Ο Πausanίας (2ος μ.Χ. αιώνας) αναφέρει, ότι κοντά σε μια πηγή στον Αλφειό ποταμό που διασχίζει τη λεκάνη "ανέθρωςκεν πυρ", γεγονός που μάλλον οφειλόταν σε αυτανάφλεξη λιγνίτη. Μέχρι το 1957 τα αποθέματα της λεκάνης υπολογίζονταν σε 2-3 Mt. Λειτουργούσαν μικρές ιδιωτικές εκμεταλλεύσεις, αλλά δεν υπήρχε ιδιαίτερο μεταλλευτικό ενδιαφέρον λόγω της κακής ποιότητας του λιγνίτη.

Η λεκάνη της Μεγαλόπολης διερευνήθηκε συστηματικά μεταξύ των ετών 1957-1960, οπότε και διαπιστώθηκαν 700 Mt βέβαια λιγνιτικά αποθέματα, από τα οποία 490Mt θεωρούνται τεχνικοοικονομικά απολήψιμα.

(<http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>).

Τα λιγνιτικά αποθέματα κατανέμονται σε 4 επιμέρους κοιτάσματα που καταλαμβάνουν συνολική έκταση 23 km² περίπου, εμφανίζονται στον πίνακα 6-2:

Λιγνιτωρυχεία	Έκταση (km ²)	Αποθέματα (Mt)	Υγρασία (%)	Τέφρα (%)	Θερμ. Ικαν. (kcal/kg)
Καρύταινα	1,0	9,9	69,4	11,0	695
Κυπαρίσσια	2,8	71,8	64,2	13,5	870
Θωκνία	3,3	70,1	60,0	16,7	960
Μαραθούσα	1,7	29,6	58,4	17,8	995
Χωρέμι	14,0	308,6	60,3	14,5	1.060

Πίνακας 6-2: Τα λιγνιτωρυχεία της λεκάνης Μεγαλόπολης.

(<http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>).

Ως προς την κατακόρυφο, διακρίνονται 3 λιγνιτοφόρες στιβάδες: Η κατώτερη (I ή “Ηλίας”) με μέσο πάχος 25-30 m, η μεσαία (II ή “Όττο”) με μέσο πάχος 15-20 m και η ανώτερη (III ή “Παναγιώτης”) με περιορισμένη εξάπλωση στα ανατολικά. Μεταξύ των στιβάδων I και II παρεμβάλλονται άργιλοι πάχους 12-15 m, ενώ μεταξύ των II και III άργιλοι μικρότερου πάχους.

Η μέση σχέση αποκάλυψης είναι 1,8:1, δηλαδή για να εξορυχτεί 1 t λιγνίτη εξορύσσονται 1,8 m³ αγόνων υλικών. Η θερμογόνο δύναμη του λιγνίτη “ως έχει” είναι ιδιαίτερα χαμηλή (<1.000 kcal/kg) και μάλιστα για πρώτη φορά διεθνώς χρησιμοποιήθηκε τόσο φτωχός λιγνίτης για ηλεκτροπαραγωγή.

Η λεκάνη Μεγαλόπολης είναι μια τεκτονική τάφρος, που διαμορφώθηκε από το Ολιγόκαινο μέχρι το Ανω-Πλειόκαινο. Τα περιθώρια και το υπόβαθρο της λεκάνης αποτελούνται από ασβεστόλιθους Άνω-Τριαδικής μέχρι και Κάτω-Τριτογενούς ηλικίας, καθώς επίσης και φλύσχη Ολιγοκαινικής ηλικίας. Κατά το τέλος του Παλαιογενούς με την ανύψωση των οροσειρών της Πελοποννήσου σχηματίστηκε η λεκάνη της Μεγαλόπολης. Οι κύριες διευθύνσεις των ρηγμάτων που διαμόρφωσαν τη λεκάνη είναι 140-160° και 30-50°.

Στο βύθισμα αποτέθηκαν αρχικά λιμναίες μάργες Άνω-Πλειοκαινικής ηλικίας (βαθμίδα Μακρυσίου, σχ. 57). Η βύθιση της λεκάνης προχωρούσε σχετικά γρήγορα, έτσι που η άνοδος της στάθμης της λίμνης που δημιουργήθηκε ήταν ταχεία. Παρ' όλες τις ευνοϊκές κλιματικές συνθήκες δεν σχηματίστηκε για μεγάλο χρονικό διάστημα κάποιος μεγάλος τυρφώνας κι έτσι η περίοδος αυτή χαρακτηρίζεται μόνο από σπάνιες και σύντομες περιόδους χέρσευσης της λίμνης. Επομένως τα υπάρχοντα στρώματα λιγνίτη είναι μικρού πάχους και περιορισμένης σημασίας.

Η Άνω-Πλειοκαινική λεκάνη ιζηματογένεσης κατείχε μια κάπως διαφορετική θέση από τη σημερινή. Το ανατολικό περιθώριο της λίμνης την περίοδο αυτή (βαθμίδα Μακρυσίου) ήταν μάλλον πιο ανατολικά από ό,τι το σημερινό περιθώριο της λεκάνης, ενώ στα δυτικά δεν υπερέβαινε τη γραμμή Κυπαρισσιών-Κοτσιριδίου. Στα βόρεια και νότια η λίμνη δεν ξεπερνούσε την τωρινή έκταση των σχηματισμών του Μακρυσίου. Η λεκάνη την περίοδο αυτή αποστραγγιζόταν μάλλον προς νότο, στη λεκάνη της Σπάρτης.

Σε μια ψυχρότερη και πιο πλούσια σε βροχοπτώσεις φάση στο τέλος του Ανώτερου Πλειοκαίνου σχηματίστηκαν οι ποτάμιες αποθέσεις της βαθμίδας Τριλόφου. Η έκταση των αποθέσεων φθάνει ανατολικότερα του σημερινού περιθωρίου της λεκάνης.

Κατά την 4η ψυχρή περίοδο του Πλειστοκαίνου υπήρξε έντονη προσφορά κλαστικού υλικού στη λεκάνη. Τα κλαστικά υλικά (σχηματισμός της Απιδίτσας) μεταφέρθηκαν από τα νότια, δυτικά και βόρεια περιθώρια προς το κέντρο της λεκάνης και από εκεί προς Β κατά μήκος του σημερινού άξονα της λεκάνης. Η αποστράγγιση γινόταν πιθανά μέσω ενός ποτάμιου συστήματος προς τα βόρεια στη λεκάνη του Πύργου. Τα νότια, δυτικά και βόρεια όρια της λεκάνης κατά την απόθεση του σχηματισμού της Απιδίτσας συνέπιπταν με τα σημερινά, ενώ τα ανατολικά όρια δεν είναι επακριβώς γνωστά.

Κατά την επόμενη (3η) θερμή περίοδο του Πλειστοκαίνου (βαθμίδα Χωρεμίου) δημιουργήθηκαν σε πολλά τμήματα της λεκάνης λίμνες, οι οποίες κατά περιόδους συνδέονταν μεταξύ τους. Μία από αυτές τις λίμνες στην περιοχή του Χωρεμίου χέρσευσε αρκετές φορές, έτσι που δημιουργήθηκαν επανειλημμένα κατω-τυρφώνες, που καλύπτονταν συχνά από νερά με αποτέλεσμα το κοίτασμα Χωρεμίου να έχει αρκετά ενδιάμεσα. Η τεκτονική βύθιση συνεχίστηκε στη λεκάνη, εκτός από το βόρειο τμήμα της, στο οποίο η βύθιση ήταν πολύ μικρότερη. Γι' αυτό στην περιοχή των Κυπαρισσιών ο συγκεκριμένος κατω-τυρφώνας διατηρήθη-

κε για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα χωρίς να “πνιγεί”, με συνέπεια το κοίτασμα Κυπαρισσιών να μην έχει πολλά ενδιάμεσα άγωνα υλικά. Σταδιακά οι τύρφες που αποτέθηκαν ενανθρακώθηκαν μέχρι το στάδιο του μαλακού λιγνίτη (σχηματισμός Μαραθούσας). Στους περιθωριακούς τομείς της λεκάνης, που κατείχε έκταση περίπου ίδια με τη σημερινή, αποτέθηκαν αδρομερή κλαστικά υλικά.

Κατά την ίδια (θερμή) περίοδο τα κλαστικά υλικά της Απιδίτσας αποσαθρώθηκαν έντονα σχηματίζοντας ερυθρογή (terra rossa). Ο σχηματισμός της Απιδίτσας αποτελεί το νεώτερο κλαστικό υλικό, από την αποσάθρωση του οποίου προέκυψαν χαρακτηριστικοί κοκκινόχρωμοι πηλοί, ενώ όλες οι μετέπειτα αποθέσεις που αποσαθρώθηκαν έδωσαν καστανούς πηλούς.

(<http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>).

Στην επόμενη τρίτη ψυχρή περίοδο (παγετώδης περίοδος Mindel) καλύφθηκαν κατά θέσεις τα λιμναία και ποτάμια ιζήματα του σχηματισμού Μαραθούσας από τα κλαστικά υλικά των σχηματισμών Μεγαλόπολης. Η αποστράγγιση της λεκάνης γινόταν προς τα βόρεια, στη λεκάνη του Πύργου.

Η πιο έντονη βύθιση της λεκάνης είχε ολοκληρωθεί. Στη δεύτερη θερμή περίοδο διαβρώθηκε η περιοχή και σχηματίστηκε το σημερινό ποτάμιο σύστημα, ενώ κατά τη δεύτερη ψυχρή (παγετώδης περίοδος Riss) περίοδο αποτέθηκαν κλαστικά ιζήματα (βαθμίδα Ποταμιάς) στις κοιλάδες που σχηματίστηκαν από τη διάβρωση.

Κατά την επόμενη θερμή περίοδο (βαθμίδα Θωκνίας) διαβρώθηκε ο σχηματισμός της Ποταμιάς, ενώ στα υπολείμματα σχηματίστηκε ένα κάλυμμα από καστανό πηλό. Οι διαβρωσιγενείς δομές πληρώθηκαν κατά την πιο πρόσφατη ψυχρή περίοδο του Πλειστοκαίνου (παγετώδης περίοδος Würm) με τα κλαστικά υλικά της Θωκνίας και αποτελούν τη μεσαία ποτάμια αναβαθμίδα, που στη συνέχεια διαβρώθηκε κατά το Ολόκαινο.

Η εκμετάλλευση άρχισε το 1969 από το πεδίο Θωκνίας, το οποίο ήδη έχει εξοφληθεί, και συνεχίστηκε στο πεδίο Χωρεμίου. Η εξόρυξη διεξάγεται με την υπαίθρια συνεχή μέθοδο (γερμανική). Χρησιμοποιούνται καδοφόροι εκσκαφείς και περίπου 60 km μεταφορικών ταινιών, με τις οποίες διακινούνται τα εξορυσσόμενα άγωνα και ο λιγνίτης. Η ετήσια παραγωγή λιγνίτη ξεπερνά τα 7 Mt και καλύπτει τις ανάγκες δυο θερμοηλεκτρικών Μονάδων της

Δ.Ε.Η. συνολικής εγκατεστημένης ισχύος 850 MW (Μονάδα Α: 2x125+300 MW, Μονάδα Β: 300 MW).

δ. Αλιβέρι:

Η Νεογενής λεκάνη έχει έκταση 20 km² και πληρούται από λιμναία ιζήματα. Μεσοζωικοί ασβεστόλιθοι και σχιστόλιθοι σχηματίζουν το υπόβαθρο και τα περιθώρια της λεκάνης. Ο λιγνίτης, Μειοκαινικής (Βουρδιγάλιο) ηλικίας, σχηματίζει κεκλιμένα (60-80°) φακοειδή σώματα μήκους 400-500 m, πάχους 20-40 m. Το πάτωμα σχηματίζουν άργιλοι και την οροφή του κοιτάσματος μάργες. Η θερμαντική ικανότητα είναι 2.500 kcal/kg.

Η εξόρυξη με υπόγεια έργα στο Αλιβέρι άρχισε το 1950. Υπήρξε το πρώτο οργανωμένο πάνω σε σύγχρονες βάσεις λιγνιτωρυχείο στην Ελλάδα. Το 1953 τέθηκαν σε λειτουργία οι δύο πρώτες στην Ελλάδα λιγνιτικές μονάδες ηλεκτροπαραγωγής εγκατεστημένης ισχύος 40 MW η καθεμιά.

Η εκμετάλλευση του κοιτάσματος έχει περατωθεί. Υπολογίζεται ότι συνολικά έχουν εξορυχθεί περίπου 15 Mt λιγνίτη. Τελευταία εξορύσσεται με υπαίθρια εκμετάλλευση στη γειτονική περιοχή Πλακών λιγνιτικό κοίτασμα με αποθέματα της τάξης των 2 Mt, ενώ στην παρακείμενη λιγνιτοφόρα λεκάνη της Κύμης εντοπίστηκε κοίτασμα με βέβαια αποθέματα 12 Mt.

6.3. ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΑ ΛΙΘΑΝΘΡΑΚΑ

Όπως ήδη αναφέρθηκε, σε τρεις μόνο θέσεις του Ελληνικού χώρου έχουν εντοπιστεί γαιάνθρακες Λιθανθρακοφόρου ηλικίας, που όμως δεν παρουσιάζουν οικονομικό ενδιαφέρον.

- Καρδάμηλα (Β. Χίος): Μέσα σε αργιλικούς σχιστόλιθους Βεσφαλίου ηλικίας απαντώνται μεμονωμένοι φακοί πάχους μέχρι 1,2 m.
- Κεντρική Εύβοια: Μέσα σε σχιστόλιθους Λιθανθρακοφόρου ηλικίας απαντώνται μικρά φακοειδή σώματα πάχους 0,3-0,5 m και μήκους 0,8-1,2 m.
- Μονεμβασία: Πρόκειται για φακοειδή σώματα μέγιστου πάχους 0,15 m και μήκους 1 m μέσα σε αργιλικούς σχιστόλιθους Βεσφαλίου ηλικίας.

Ακόμα είναι γνωστές δύο θέσεις με γαιάνθρακες νεότερης ηλικίας, οι οποίοι από πλευράς βαθμού ενανθράκωσης βρίσκονται στο στάδιο του λιθάνθρακα:

- Καντρέβα (Ν. Αρκαδίας): Πρόκειται για φακοειδείς στρώσεις λιθάνθρακα μέσα στον Ηωκαινικό φλύσχη της ζώνης Τρίπολης. Δεν έχει οικονομική σημασία.
- Αιμόνιο Κοτύλης (Ν. Ξάνθης): Σε λεκάνη πλάτους 2 km μεταξύ των μεταμορφωσιγενών πετρωμάτων της Ροδόπης και μέσα σε Ηωκαινικά κλαστικά ιζήματα (κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, αργιλικοί σχιστόλιθοι, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι) πάχους 350 m περίπου, παρεμβάλλονται λεπτά στρώματα λιθάνθρακα πάχους 0,2-0,6 m. Από πλευράς βαθμού ενανθράκωσης βρίσκεται στο στάδιο του αεριοφλογάνθρακα. Έχει Κ.Θ.Ι. περίπου 7.000 kcal/kg και υψηλή περιεκτικότητα σε ουράνιο. Τα αποθέματα ανέρχονται σε λίγες εκατοντάδες χιλιάδες τόνους. Κατά το παρελθόν το κοίτασμα υπέστη εκμετάλλευση με υπόγεια έργα (<http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>).

Β' ΜΕΡΟΣ

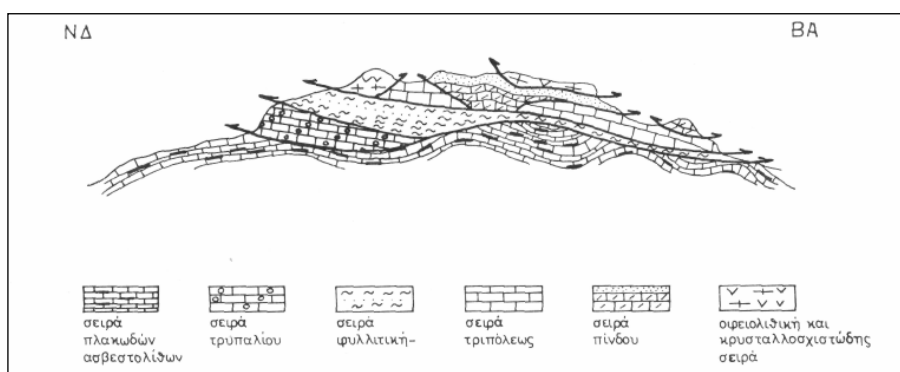
7. ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΚΟ ΚΑΙ ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΓΡΑΜΜΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

7.1. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ

Η γεωλογική δομή της Κρήτης χαρακτηρίζεται από τα αλληπάλληλα επωθημένα τεκτονικά καλύμματα των γεωτεκτονικών ζωνών των Ελληνίδων οροσειρών, τα οποία συνωθούνται στο μικρό σχετικά γεωγραφικό χώρο του νησιού, με γενική κατεύθυνση από Βορρά προς Νότο.

Γενικά, η Κρήτη συγκροτείται από ένα αυτόχθονο (ή σχετικά αυτόχθονο) σύστημα που είναι η ενότητα Ταλέα Όρη ή Πλακωδών Ασβεστολίθων (Plattenkalk) πάνω στο οποίο τοποθετούνται με λεπιοειδή τεκτονική διάταξη οι σειρές των πετρωμάτων των άλλων ζωνών και ενοτήτων (Σχήμα 7.1).

Η ενότητα Ταλέα Όρη - Πλακώδεις Ασβεστόλιθοι περιλαμβάνει κυρίως τυπικούς πλακώδεις ασβεστόλιθους με πυριτικές ενστρώσεις και κερατολιθικούς κονδύλους, αλλά επίσης και άστρωτους ασβεστόλιθους, δολομίτες, ασβεστολιθικά κροκαλοπαγή και φυλλιτικές - χαλαζιτικές παρεμβολές. Η σειρά αυτή έχει ηλικία από το Πέρμιο μέχρι το Ηώκαινο, είναι ημιμεταμορφωμένη και ανήκει πιθανότατα στην Αδριατικοϊόνιο ζώνη. Αποτελεί το σχετικά αυτόχθονο υπόβαθρο της Κρήτης και αποκαλύπτεται σε πολλές περιοχές του νησιού υπό μορφή πολλαπλού τεκτονικού παράθυρου κάτω από τα αλληπάλληλα επωθημένα καλύμματα. Μεγάλες μάζες των ορεινών όγκων των Λευκών ορέων και της Ίδης, δομούνται από τη σειρά των πλακωδών ασβεστόλιθων.



Σχήμα 7.1: Σχηματική απεικόνιση της γεωλογικής δομής της Κρήτης με αλληπάλληλα τεκτονικά καλύματα.
(*Κίλια et al. 1985*).

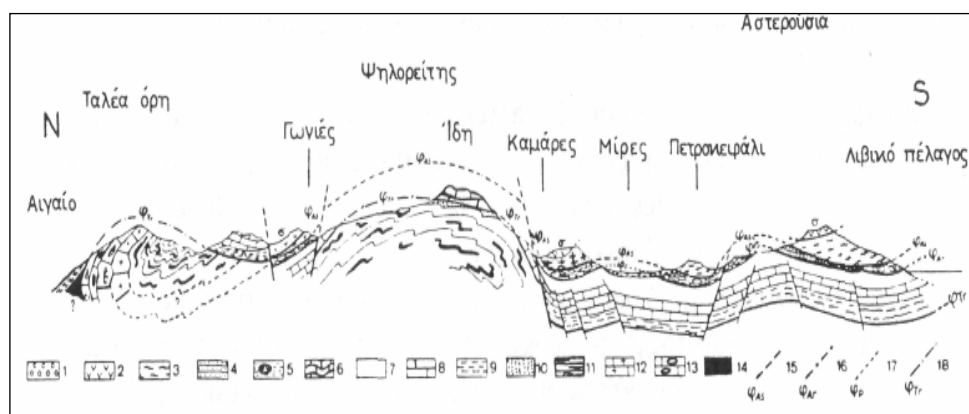
Πάνω στη σειρά των πλακωδών ασβεστόλιθων βρίσκεται μια σειρά κροκαλοπαγών - λατυποπαγών ασβεστόλιθων που ονομάζεται σειρά Τρυπαλίου. Η ηλικία της θεωρήθηκε Άνω Τριαδική - Κάτω Ιουρασική αν και δεν αποκλείεται και πολύ νεώτερη ηλικία. Από γεω-τεκτονική άποψη η σειρά Τρυπαλίου θεωρείται από άλλους μεν ως ο υποκείμενος ορίζοντας της αμέσως ανώτερης φυλλιτικής σειράς, ενώ από άλλους θεωρείται ως επικλυσιογενής σειρά πάνω στους πλακώδεις ασβεστόλιθους και επομένως αποτελεί λιθοφασική πλευρική διαφοροποίηση της ίδιας της ενότητας Ταλέα Όρη -Πλακώδεις ασβεστόλιθοι.

Επωθημένη πάνω στην ενότητα Ταλέα όρη και στη σειρά Τρυπαλίου βρίσκεται μια φυλλιτική - χαλαζιτική σειρά ηλικίας Περμίου - Τριαδικού, που αποτελείται από φυλλίτες, χαλαζίτες, μετά - κροκαλοπαγή, μετά - ψαμμίτες, φακοειδείς ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους, μεταβασίτες και μετά - ανδεσίτες. Η μεταμόρφωση της σειράς έγινε σε συνθήκες υψηλής πίεσης (γλαυκοφανιτική). Η γεωτεκτονική θέση της παραμένει άγνωστη. Άλλοι τη θεωρούν υπόβαθρο της Γαβρόβου - Τριπόλεως και άλλοι ανεξάρτητη μονάδα προερχόμενη με επώθηση από πιο εσωτερικά.

Πάνω στη φυλλιτική σειρά τοποθετείται η ζώνη Γαβρόβου - Τριπόλεως με τους γνωστούς νηριτικούς ασβεστόλιθους, και σε ανώτερη τεκτονική θέση βρίσκεται επωθημένο το τεκτονικό κάλυμμα της ζώνης Πίνδου.

Εκτός από τα παραπάνω τεκτονικά καλύμματα των εξωτερικών Ελληνίδων, στον χώρο της Κρήτης βρίσκονται σε ακόμη ανώτερη τεκτονική θέση και αλλόχθονα τεκτονικά λείπια των εσωτερικών ζωνών. Τέτοια είναι η ενότητα Άρβης με οφιολιθικά πετρώματα καθώς και άλλες διάσπαρτες οφιολιθικές εμφανίσεις που θεωρούνται ότι έχουν επωθηθεί από τον χώρο της Υποπελαγονικής, όπως επίσης και κρυσταλλοσχιστώδη πετρώματα (γνεύσιοι, σχιστόλιθοι και αμφιβολίτες της ενότητας Αστερούσια) με προέλευση την Πελαγονική.

Τέλος, πάνω σ' αυτούς τους αλπικούς σχηματισμούς κάθονται με στρωματογραφική ασυμφωνία ιζήματα του Νεογενούς και Τεταρτογενούς (κυρίως κλαστικά θαλάσσια ιζήματα) τα οποία έχουν μεγάλη εξάπλωση και πάχος στις παραλιακές περιοχές της Κρήτης
(*Δ. Μ. Μουντράκης, Γεωλογία της Ελλάδας, 1985, .*)



Σχήμα 7.2 Σχηματική γεωλογική τομή εγκάρσια στην Κεντρική Κρήτη. Απεικονίζεται η δομή των βουνών Ταλέα όρη, Ίδη και Αστερούσια. 1:Νεογενείς αποθέσεις, 2:Οφιόλιθοι, 3:Μεταμορφωμένα πετρώματα των Αστερουσίων, 4:Πρώτος φλύσχης της Πίνδου (Κάτω Κρητιδικό), 5:Ενότητα Άρβης, 6:Τεκτονικό κάλυμμα της Πίνδου, 7:Φλύσχης ζώνης Γαβρόβου-Τρίπολης, 8:Ασβεστόλιθοι Γαβρόβου-Τρίπολης, 9:Φυλλίτες, 10-14:Σειρά των πλακωδών ασβεστολίθων (Plattenkalk), 15-18:Επωθήσεις των διαφόρων τεκτονικών καλυμμάτων.

(Bonneau 1973).

7.2. ΓΕΩΛΟΓΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ, ΙΕΡΑΠΕΤΡΑ

Τα εδάφη που μολύνθηκαν με την δραστική ουσία fenamiphos προέρχονται από την περιοχή Ιεράπετρα, νότια του Νομού Λασιθίου.



Σχήμα 7.3: Περιοχή θερμοκηπίων Ιεράπετρας

Η ευρύτερη περιοχή της Ιεράπετρας δομείται γεωλογικά από νεογενή μαργαϊκά πετρώματα. Πρόκειται για ιλυώδεις, αργιλικές και ασβεστούχες μάργες με παρεμβολές μαργαϊκών ασβεστολίθων στις νεότερες σειρές (Αμμουδάρες) και ψαμμιτικές ή ιλυολιθικές παρεμβολές στην παλαιότερη σειρά της Μακρυλιάς. Μεγαλύτερη συνεκτικότητα και αντοχή παρουσιάζουν οι ασβεστούχες μάργες και οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι και μικρότεροι οι αργιλικές μάργες. Η αποσάθρωση του πετρώματος στις αργιλικές και ιλυώδεις μάργες είναι πιο έντονη και συντελείτε σε μεγαλύτερο βάθος.

Στην παράκτια πεδινή ζώνη αναπτύσσονται οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι της Ενότητας της Αμμουδάρας, ενώ βόρεια της πόλεως στην λοφώδη περιοχή αναπτύσσονται αργιλικές μάργες της Ενότητας της Μακρυλιάς.

Η παλαιότερη Ενότητα της Μακρυλιάς αποτελείται από υποκίτρινες ομογενείς αργιλικές κυρίως μάργες με παρεμβολές ιολίθων έως και λεπτόκοκκων ψαμμιτών καστανού χρώματος στον μανδύα διάβρωσης και φαιού χρώματος κάτω από την ζώνη οξείδωσης.

Η νεότερη Ενότητα της Αμμουδάρας επικάθεται της Μακρυλιάς και αποτελείται από ασβεστούχες υποκίτρινες μάργες και μαργαϊκούς έως ψαμμιτομαργαϊκούς ασβεστόλιθους. Η κλίση των νεογενών στρώσεων είναι γενικά $15^{\circ} - 20^{\circ}$ προς τα νοτιοανατολικά.

Στην παράκτια πεδινή ζώνη τα νεογενή μαργαϊκά πετρώματα επικαλύπτονται από τα ψαμμιτοκροκαλοπαγή και από αλλουβιακές αποθέσεις κυρίως στις κοίτες των χειμάρρων.

8. ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιλαμβάνει αναλύσεις εδάφους και αναλύσεις φυτοφαρμάκου. Οι αναλύσεις εδάφους έγιναν για τα δύο δείγματα, καλλιεργημένο και ακαλλιεργητό (εντός και εκτός του θερμοκηπίου αντίστοιχα). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 9.

α) Αναλύσεις εδάφους:

- κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα
- κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος $<0,063 \mu\text{m}$ χρησιμοποιώντας μετρητή μεγέθους κόκκων με περίθλαση ακτινών Laser
- ορυκτολογική ανάλυση με περιθλασιμετρία ακτινών-X
- προσδιορισμός συνολικού και οργανικού C χρησιμοποιώντας το στοιχειακό αναλυτή CHN

β) Αναλύσεις φυτοφαρμάκου:

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

8.1. ΑΝΑΛΥΣΕΙΣ ΕΔΑΦΟΥΣ

8.1.1. Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα

Οι αναλύσεις εδάφους έγιναν στα δύο δείγματα, καλλιεργημένο και ακαλλιεργητό με υγρή κοσκίνηση.

Αρχικά, έγινε ξήρανση των δειγμάτων στους 80°C για 24 ώρες. Εν συνεχεία ζυγίστηκε το δείγμα εν ξηρώ και τα αποτελέσματα του αρχικού βάρους κάθε δείγματος ήταν περίπου 200gr. Τέλος τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ένα γυάλινο δοχείο με νερό για 24 ώρες.

Κατά την διάρκεια της υγρής κοσκίνησης χρησιμοποιήθηκαν τα κόσκινα με διάμετρο οπής 4,75- 2- 1- 0,5- 0,25- 0,125- 0,063 mm. Το κάθε κόσκινο ζυγίστηκε σε ζυγαριά με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετούνταν στα κόσκινα και με

απιονισμένο νερό γινόταν η ταξινόμησή τους. Έπειτα, τα κόσκινα τοποθετούνταν στο φούρνο στους 50 °C για 24 ώρες και μετά ζυγίζονταν το κόσκινο μαζί με το περιεχόμενό του.

Το ακαλλιέργητο δείγμα ήταν πολύ λεπτόκοκκο(<0,063mm) γι' αυτό το λόγο έγινε αρχικά διήθηση, για να μην χαθεί υλικό και να μην φράξουν τα κόσκινα. Τα 4 φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της διήθησης, ξηράθηκαν στους 50 °C για 24 ώρες.

8.1.2. Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτινών Laser

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

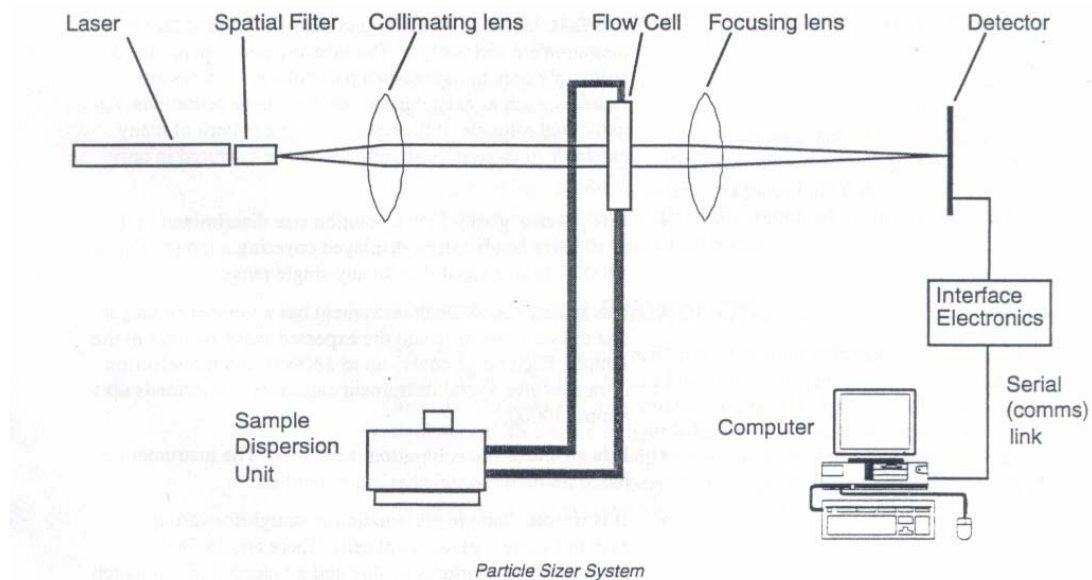
Αντίθετα, στην κλασική κοσκίνηση, μετράται η ισοδύναμη διάμετρος σφαίρας (da) που έχει την ίδια προβαλλόμενη επιφάνεια σε οριζόντιο επίπεδο με το υπό εξέταση σωματίδιο. Το εύρος των μεγεθών που μπορεί να μετρηθεί με δέσμη Laser είναι 63-0,1 μm και περιλαμβάνει πολύ λεπτά σωματίδια που δεν υπολογίζονται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

Η μέθοδος στηρίζεται στη διάχυση και διάθλαση των ακτινών Laser από αιωρούμενα σωματίδια. Αναλυτικά λοιπόν, καθώς η ακτίνα Laser διέρχεται από το προς ανάλυση δείγμα ανακλάται σχηματίζοντας ένα μεγάλο εύρος γωνιών σε σχέση με ανιχνευτή που βρίσκεται απέναντι (σχήμα 8-1). Το εύρος των γωνιών ποικίλει ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων που εξετάζονται. Εκτός από το μέγεθος των σωματιδίων, η διέλευση της ακτίνας Laser εξαρτάται και από την πυκνότητά τους.

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

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

Οι μετρήσεις έγιναν με τη συσκευή Mastersizer S της Malvern Instruments. Αναλύθηκε το κλάσμα <0,063 mm, που προέκυψε από τη διαδικασία της κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα.



Σχήμα 8-1.: Διάταξη της συσκευής κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτινών Laser (Mastersizer Reference Manual).

8.1.3. Κοκκομετρία με την τεχνική καθίζησης Atterberg

Για σωματίδια κάτω των 63 μm , που είναι το όριο της συνήθους κοσκίνησης χρησιμοποιούμε τις διάφορες τεχνικές καθίζησης σαν μέθοδο προσδιορισμού του μεγέθους των σωματιδίων. Η μέθοδος βασίζεται στο νόμο του Stokes που ορίζει τη δύναμη της αντίστασης στην κίνηση ενός σωματιδίου μέσα σε ένα υγρό:

$$F = 3 \cdot \pi \cdot d \cdot \eta \cdot u$$

όπου F η δύναμη της αντίστασης στην δύναμη του σώματος, d η διάμετρος του, η το ιξώδες του υγρού, και u η ταχύτητα κίνησης.

Η μεγαλύτερη ταχύτητα που μπορεί να αποκτήσει το σωματίδιο είναι αυτή που η δύναμη αντίστασης εξισορροπεί με το φαινόμενο βάρος:

$$(\rho_s - \rho_v) \cdot g \cdot \pi \cdot d^3 / 6 = 3 \cdot \pi \cdot d \cdot \eta \cdot u$$

απ' όπου υπολογίζεται η τερματική ταχύτητα:

$$u = (\rho_{\sigma} - \rho_{\nu}) * g * d^2 / 18 * n$$

όπου ρ_{σ} και ρ_{ν} οι πυκνότητες του σωματιδίου και του υγρού αντίστοιχα σε kg/m^3 , g η επιτάχυνση της βαρύτητας $9,81\text{m/sec}^2$, n το ιξώδες του υγρού και για το νερό 0.001N*sec*m^{-2} και d η ισοδύναμη διάμετρος του τεμαχίου σε m . Εξ' αυτών υπολογίζεται η ταχύτητα u σε m/sec .

Σε ένα δεδομένο σύστημα οι παράμετροι ρ_{σ} , ρ_{ν} , g και n είναι σταθερές άρα υπολογίζουμε τη διάμετρο d ενός σωματιδίου συναρτήσει της ταχύτητας καθίζησης u ή του χρόνου t που απαιτείται για να καθιζήσει από ένα ορισμένο ύψος h :

$$d = \sqrt{\frac{18 * n * u}{(\rho_{\sigma} - \rho_{\nu}) * g}} = \sqrt{\frac{18 * n * h}{(\rho_{\sigma} - \rho_{\nu}) * g * t}} = C * \sqrt{\frac{h}{t}} \quad (1)$$

$$\text{όπου } C = \sqrt{\frac{18 * n}{(\rho_{\sigma} - \rho_{\nu}) * g}}$$

(Σταμπολιάδης 2000).

Μία από τις τεχνικές της μεθόδου είναι και η Atterberg:

Σε μία κυλινδρική στήλη μεταφέρεται αιώρημα του δείγματος σε νερό όπου τα σωματίδια μετά από αρχική ανάδευση καθιζάνουν ελεύθερα. Σε βάθος h από την επιφάνεια υπάρχει μια εξωτερική βαλβίδα από την οποία μπορούμε να αναρροφήσουμε όλο το υπερκείμενο υγρό μετά από καθορισμένο χρόνο από την αρχή της καθίζησης. Στο χρόνο αυτό t όλοι οι κόκκοι με διάμετρο d που υπολογίσαμε από την εξίσωση (1) έχουν περάσει κάτω από το βάθος h και δεν υπάρχουν στο υπερκείμενο αιώρημα, το οποίο αποτελείται από κόκκους μικρότερους του d που συλλέγουμε.

Επειδή όμως αρκετοί από τους κόκκους με διάμετρο μικρότερη του d έχουν καθιζήσει κάτω του βάθους h πρέπει να επαναλάβουμε την διαδικασία αρκετές φορές, ώστε να συλλέξουμε τους περισσότερους κόκκους με διάμετρο μικρότερη του d . Είναι αδύνατο να

τους συλλέξουμε όλους, διότι θα έπρεπε να επαναλάβουμε άπειρες φορές. Στην πράξη γύρω στις 12 φορές είναι αρκετές .

Ο μεγάλος αριθμός επαναλήψεων χρειάζεται για να συλλέξουμε τους κόκκους με διάμετρο πλησίον στη διάμετρο διαχωρισμού, ενώ οι μικρότεροι κόκκοι συλλέγονται κατά μεγαλύτερο ποσοστό στις πρώτες επαναλήψεις. Εάν στη συνέχεια επαναλάβουμε την καθίζηση για διαφορετικό χρόνο, μικρότερο του προηγούμενου, τότε παίρνουμε ένα κλάσμα με χονδρότερους κόκκους κ.ο.κ. Με τον τρόπο αυτό λαμβάνουμε πραγματικά κλάσματα του υλικού που μπορούμε αφού τα ξηράνουμε να τα ζυγίσουμε και να τα χρησιμοποιήσουμε για περαιτέρω μελέτη.

8.1.4. Περιθλασιμετρία ακτινών-X (XRD)

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

Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο κλάσμα -2 mm, καθώς και -0,063 mm. Χρησιμοποιήθηκε το γωνιόμετρο περιθλασιμετρίας κόνεος ακτινών-X D500 της εταιρίας Siemens, με λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη. Για την ποιοτική ορυκτολογική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε λογισμικό της εταιρίας Socabim, Diffrac plus και η βάση δεδομένων Powder Diffraction File (PDF). Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Rietveld (πρόγραμμα Autoquan).

8.1.5. Προσδιορισμός συνολικού και οργανικού C με στοιχειακό αναλυτή CHN

Ο προσδιορισμός C σε στερεά δείγματα με τον αναλυτή CHN της Leco στηρίζεται για τον προσδιορισμό του άνθρακα στην μέτρηση της απορροφούμενης υπέρυθρης ακτινοβολίας. Για τον προσδιορισμό, μια ποσότητα δείγματος 100-200 mg καίγεται σε ατμόσφαιρα καθαρού οξυγόνου σε θερμοκρασία 950 °C. Από την καύση παράγονται τα αέρια CO₂, H₂O, NO_x, N₂ και SO_x. Τα οξείδια του θείου αντιδρούν, κατά τη διάρκεια μιας δευτερογενούς

καύσης, με CaO με το οποίο είναι εφοδιασμένη η συσκευή, για να μην αντιδράσουν με τους υδρατμούς και παραχθεί θειικό οξύ το οποίο θα έφθειρε τη συσκευή. Τα υπόλοιπα αέρια διοχετεύονται σε δοχείο γνωστού όγκου και αναμειγνύονται πλήρως.

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

Για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση όλου του ανόργανου άνθρακα με HCl 5-10% και θέρμανση.

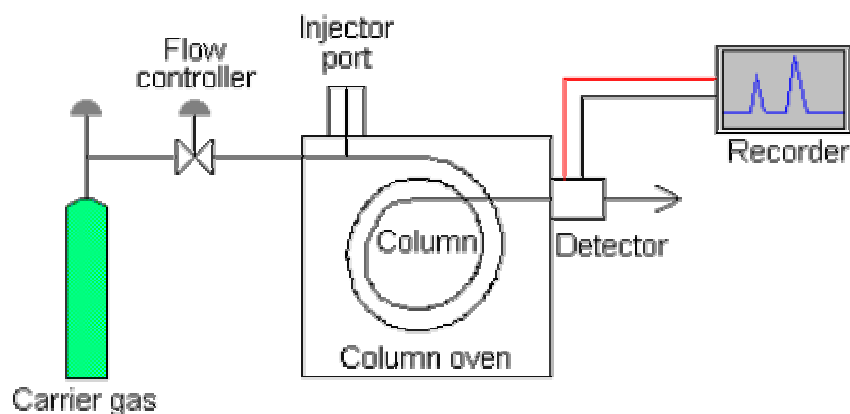
8.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΡΑΣΤΙΚΗΣ ΟΥΣΙΑΣ FENAMIPHOS

8.2.1. Αέρια χρωματογραφία- Φασματοσκοπία μάζας (GC-MS)

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

Αέρια χρωματογραφία

Η αέρια χρωματογραφία είναι μία από τις πλέον διαδεδομένες τεχνικές χημικής ανάλυσης οργανικού υλικού που χρησιμοποιούνται σήμερα. Ως κινητή φάση (φέρων μέσον) χρησιμοποιείται ένα αδρανές αέριο, ενώ η στάσιμη φάση μπορεί να είναι ένα στερεό προσροφητικό υλικό ή ένα υγρό σε μορφή λεπτού υμένα πάνω σε στερεή επιφάνεια. Ένα αέριο χρωματογραφικό σύστημα παρουσιάζεται στο σχήμα 8-2.



Σχήμα 8-2:. Σχηματικό διάγραμμα αέριου χρωματογράφου

(www.shu.ac.uk).

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

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

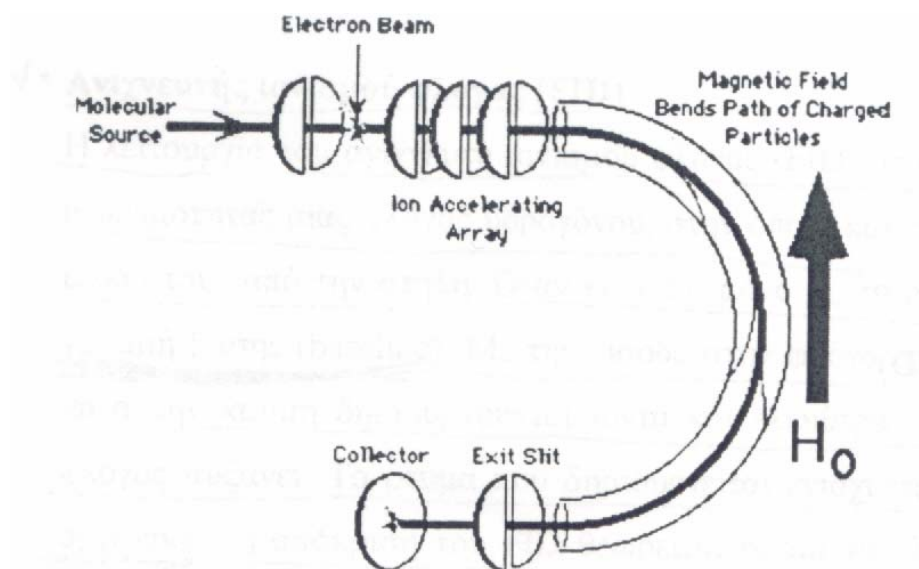
Ο χρόνος που απαιτείται για να διατρέξει τη στήλη το κάθε συστατικό του δείγματος είναι χαρακτηριστικός και ανάλογος με το βαθμό συγκράτησής του από τη στάσιμη φάση. Έτσι συστατικά που έχουν μεγαλύτερη χημική συγγένεια με τη στάσιμη φάση συγκρατού-

νται ισχυρά από αυτή, οπότε εξέρχονται από τη στήλη σε μεγαλύτερο χρόνο. Αντίθετα συστατικά με μικρή χημική συγγένεια εξέρχονται ταχύτερα από τη στήλη.

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

Φασματοσκοπία μάζας

Η φασματοσκοπία μάζας (Mass Spectroscopy) είναι αναλυτική μέθοδος η οποία στηρίζεται στην παραγωγή ιόντων από τα μόρια των συστατικών, όταν αυτά «βομβαρδίζονται» από μία δέσμη ηλεκτρονίων με ενέργεια ικανή να τα διασπάσει. Τα θραύσματα (fragments) που παράγονται επιταχύνονται σε συνθήκες κενού με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Κάθε θραύσμα έχει μία συγκεκριμένη σχέση μάζας προς φορτίο (m/z) και επειδή το σύνολο σχεδόν των παραγόμενων θραυσμάτων έχουν μοναδιαίο φορτίο, η τιμή m/z είναι ισοδύναμη του «μοριακού βάρους» του θραύσματος. Σχηματικά, ένας φασματογράφος μάζας παρουσιάζεται στο σχήμα 8-3.



Σχήμα 8-3.: Τυπικό διάγραμμα φασματογράφου μάζας

(Πασαδάκης, 2001).

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

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

Ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας με τη φασματοσκοπία μάζας δημιουργεί ένα ισχυρό αναλυτικό σύστημα, δεδομένου ότι η χρωματογραφία εξασφαλίζει τον διαχωρι-

σμό των συστατικών ενός μίγματος και η φασματοσκοπία ταυτοποιεί κάθε ένα από τα συστατικά αυτά. Η συλλογή δεδομένων σε μία ανάλυση GC-MS πραγματοποιείται είτε σαρώνοντας μία ολόκληρη περιοχή μαζών (Total Ion Chromatogram- TIC) είτε καταγράφοντας την ένδειξη μόνο κάποιων συγκεκριμένων ιόντων (Single Ion Chromatogram- SIC). Στη δεύτερη περίπτωση η ευαισθησία του αναλυτικού σήματος αυξάνει, αλλά είναι εφαρμόσιμη μόνο όταν είναι γνωστό το είδος των συστατικών που αναλύονται (*Πασαδάκης, 2001*).

8.2.2. Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Microextraction – SPME)

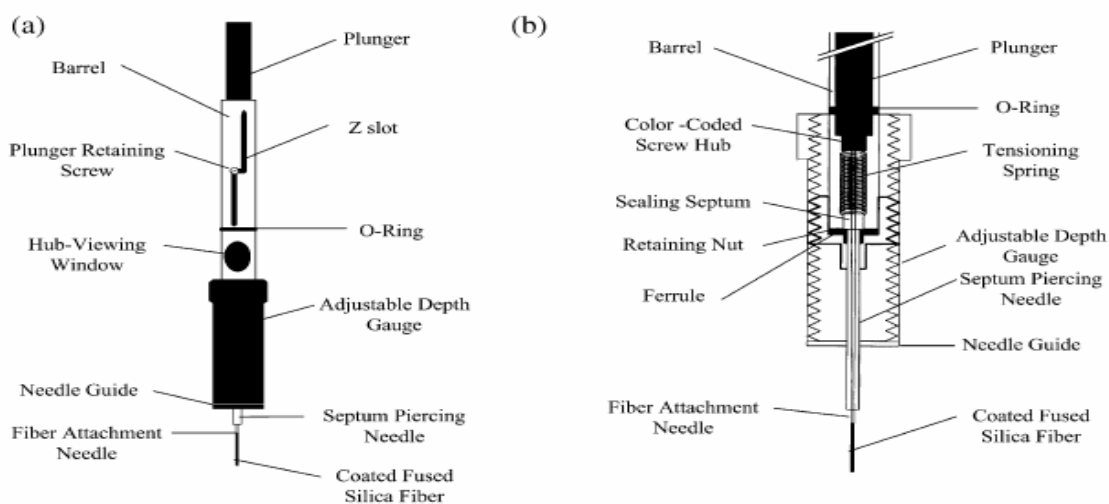
Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (Solid Phase Microextraction – SPME) αποτελεί μια μέθοδο που αναπτύχθηκε και αναφέρθηκε πρώτα από τους Pawliszyn και Arthur το 1990 και σήμερα είναι ευρέως αποδεκτή και διαδεδομένη. Τα πρώτα πειράματα έγιναν με χρήση οπτικών ινών από οξείδιο του πυριτίου ή επικαλυμμένες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

Η SPME έχει κερδίσει ευρεία αναγνώριση τα τελευταία χρόνια. Έχει εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό ενός μεγάλου φάσματος συστατικών σε μία ποικιλία από μήτρες. Η πιο διαδεδομένη εφαρμογή της όμως είναι η ανάλυση πτητικών και ημιπτητικών ενώσεων στο νερό, όπως για παράδειγμα ο προσδιορισμός υποκατάστατων βενζολικών ενώσεων, πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs), πολυχλωριομένων διφαινυλίων (PCBs), φυτοφαρμάκων, φαινολών, λιπαρών οξέων και μόλυβδου (*Gorecki et al., 1999*).

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

Η συσκευή SPME που είναι διαθέσιμη στο εμπόριο παρουσιάζεται στο σχήμα 8-4. Μία μικρή διαμέτρου ίνα τηγμένου SiO₂, επικαλυμμένη με το προσροφητικό υλικό, είναι τοποθετημένη σε μια συσκευή που μοιάζει με σύριγγα για προστασία και ευκολία στη χρήση. Η βελόνα εξυπηρετεί στη διάτρηση του διαφράγματος κατά τη διάρκεια της εκχύλισης του δείγματος, αλλά και κατά τη διάρκεια των διαδικασιών εκρόφησης. Με τη χρήση του μηχανισμού σύριγγας, η ίνα μπορεί να εξαχθεί από τη βελόνα, ώστε να εκτεθεί η φάση της εκχύλισης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος ή μέσα σε αυτό. Μετά την δειγματοληψία, με τη χρήση του ίδιου μηχανισμού η ίνα αποσύρεται από το δείγμα και εισάγεται στο εσωτερικό της βελόνας. Κατά τη διάρκεια των περιόδων εκχύλισης και εκρόφησης, η ίνα παραμένει εκτεθειμένη έξω από τη βελόνα. Κατά τη διάρκεια της μεταφοράς της συσκευής SPME στη διάταξη εκρόφησης, το πολυμερές υλικό της ίνας βρίσκεται μέσα στην βελόνα.

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



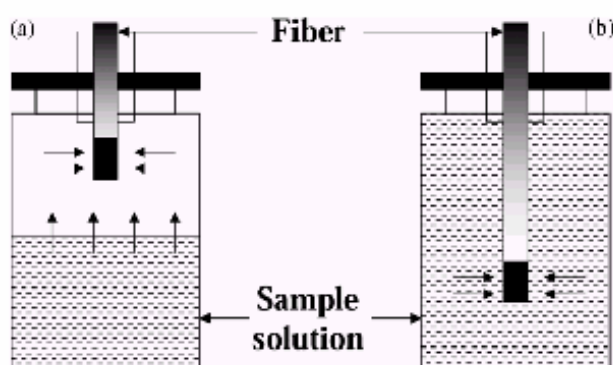
Σχήμα 8-4: Εμπορική συσκευή SPME (α) Συσκευή υποστήριξης ίνας SPME (β) Διάταξη υποδοχής ίνας SPME- τομή

(*Mester et al., 2001*).

Μορφές SPME

Στην εκχύλιση SPME μπορούν να διακριθούν δύο μορφές: απευθείας εκχύλιση (direct extraction) και εκχύλιση στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος (headspace extraction), όπως παρουσιάζεται και στο σχήμα 8-5.

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



Σχήμα 8-5. Μορφές SPME: (a) Στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος (headspace), (b) Απευθείας δειγματοληψία υγρής φάσης (direct immersion)

(Mester et al., 2001).

Στην περίπτωση της εκχύλισης στην υπερκείμενη αέρια φάση του δείγματος, τα προσδιοριζόμενα συστατικά μεταφέρονται στην ίνα μέσα από ένα στρώμα αέρα. Με αυτό τον τρόπο, επιτυγχάνεται αρχικά η προστασία της ίνας από βλάβες που μπορούν να προκαλέσουν σε αυτή συστατικά υψηλού μοριακού βάρους και άλλα μη πτητικά συστατικά που βρίσκονται στο υγρό περιβάλλον του δείγματος, όπως πρωτεΐνες ή χουμικά υλικά. Αυτού

του τύπου η εκχύλιση επιτρέπει ακόμα τη μετατροπή διαφόρων συνθηκών του περιβάλλοντος και κυρίως του pH, χωρίς την καταστροφή της ίνας (*Mester et al., 2001*).

Υλικά επικάλυψης της ίνας SPME

Στις μέρες μας έχει ερευνηθεί μια ποικιλία πειραματικών υλικών επικάλυψης για ένα μεγάλο εύρος εφαρμογών. Έχουν αναπτυχθεί, εκτός από τα υγρά πολυμερή υλικά επικάλυψης, όπως το Polydimethylsiloxane PDMS για γενικές εφαρμογές, και άλλα πιο εξειδικευμένα υλικά. Στον Πίνακα 8-2 παρουσιάζονται κάποια από τα διαθέσιμα στο εμπόριο υλικά επικάλυψης ινών SPME από την Supelco, Bellefonte, PA και οι προτεινόμενες χρήσεις τους (*Mester et al., 2001*).

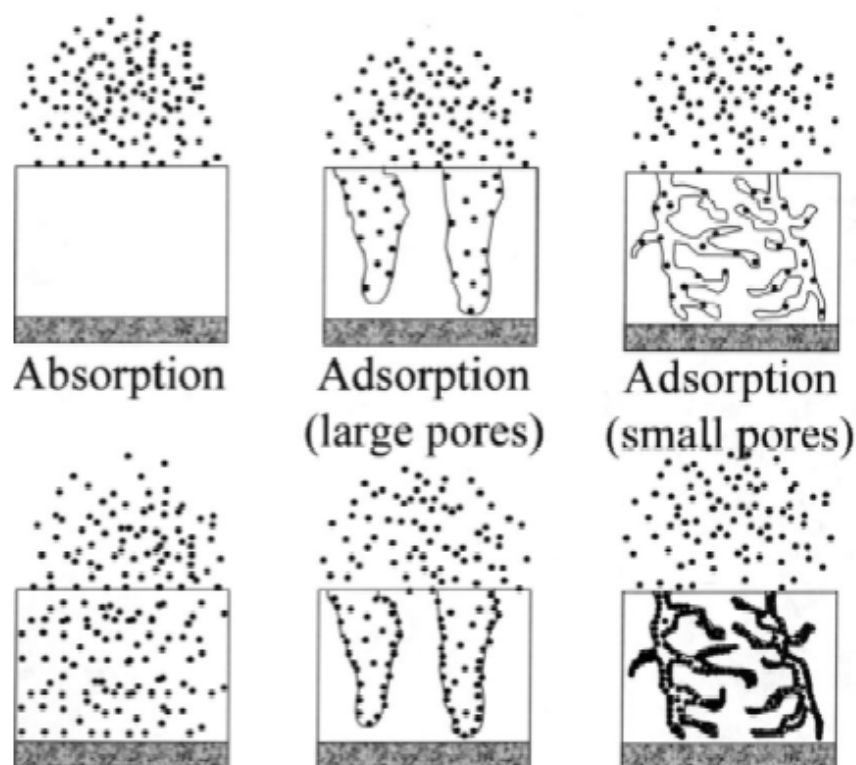
Stationary phase	Recommended use
<i>Polydimethylsiloxane (PDMS)</i>	
100 μm /non-bonded	Volatiles
30 μm /non-bonded	Non-polar semivolatiles
7 μm /bonded	Moderately polar to non-polar semivolatiles
<i>Polydimethylsiloxane / divinylbenzene (PDMS / DVB)</i>	
65 μm /partially crosslinked	Polar volatiles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

Πίνακας 8-2. Εμπορικά διαθέσιμα υλικά επικάλυψης ινών SPME

(*Mester et al., 2001*)

Οι βασικοί τύποι υλικών επικάλυψης που είναι διαθέσιμοι στο εμπόριο είναι δύο. Ο ευρύτερα χρησιμοποιούμενος είναι το PDMS, που είναι υγρό υλικό επικάλυψης. Παρόλο που μοιάζει με στερεό είναι στην πραγματικότητα ένα υψηλού ιξώδους υγρό. Το PA είναι ένα στερεό υλικό επικάλυψης που μετατρέπεται σε υγρό σε θερμοκρασίες εκρόφησης. Και τα δύο υλικά εκχειλίζουν τα στοιχεία με απορρόφηση. Τα υπόλοιπα υλικά επικάλυψης, όπως

το PDMS-DVB (divinylbenzene), το Carbowax-DVB, το Carbowax-TR (επίστρωση ρητίνης-DVB με ομοιόμορφο μέγεθος πόρων) και το Carbonex είναι μείγματα υλικών, στα οποία η κύρια φάση εκχύλισης είναι ένα στερεό πορώδες υλικό, το οποίο εκχειλίζει τα προσδιοριζόμενα συστατικά με προσρόφηση. Στο σχήμα 8-6 φαίνονται τα στάδια της αρχικής φάσης και της φάσης αποκατάστασης της ισορροπίας της διαδικασίας εκχύλισης για υλικά επικάλυψης με βάση την προσρόφηση αλλά και την απορρόφηση (*Gorecki et al., 1999*).



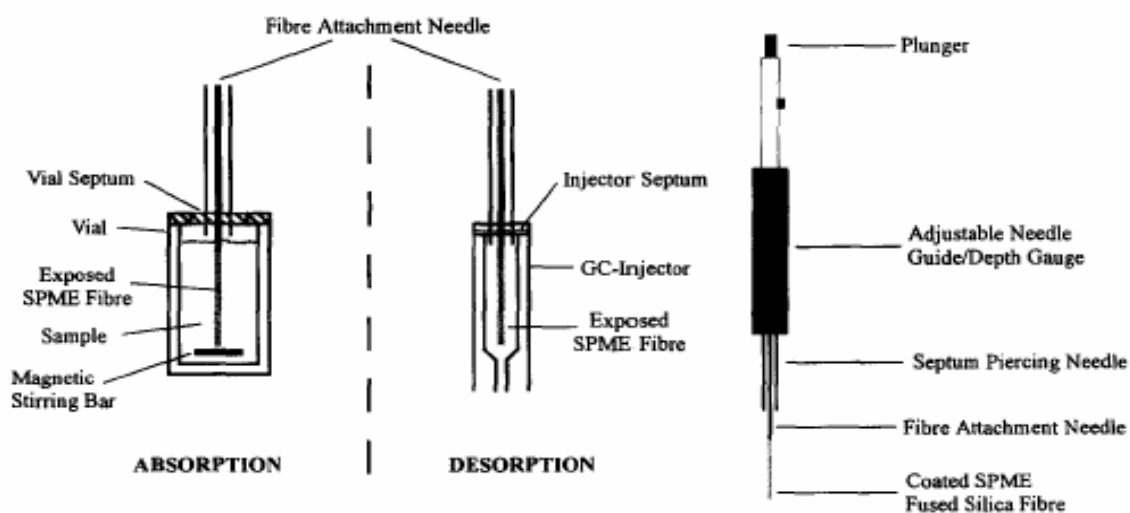
Σχήμα 8-6: Σύγκριση των μηχανισμών απορρόφησης και προσρόφησης (τομές της επικαλυμμένης ίνας). Τα πάνω διαγράμματα απεικονίζουν το αρχικό στάδιο της διαδικασίας και τα κάτω διαγράμματα την μόνιμη κατάσταση- κατάσταση ισορροπίας

(*Lord and Pawliszyn, 2000*).

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

8.2.3. Συνδυασμός SPME με GC-MS

Η συνηθέστερη αναλυτική οργανολογία που συνδυάζεται με την μέθοδο SPME είναι η αέρια χρωματογραφία. Στην SPME αρχικά γίνεται η απορρόφηση του δείγματος από την ίνα και στη συνέχεια η εκρόφηση του προσδιοριζόμενου συστατικού από το πολυμερικό στρώμα στο αέριο στρώμα του θερμαινόμενου εισαγωγέα του GC. Και τα δύο αυτά στάδια παρουσιάζονται στο σχήμα 8-7.



Σχήμα 8-7:. Απεικόνιση της διαδικασίας SPME και του εξοπλισμού ανάλυσης του δείγματος

(Eisert and Levsen, 1996).

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

- Η εκχύλιση πραγματοποιείται χωρίς την χρήση διαλυτών
- Οι μέθοδοι είναι πολύ απλές και γρήγορες
- Εμφανίζουν μεγάλη ευαισθησία και επιλεκτικότητα
- Η μέθοδος δεν επηρεάζεται από τη μήτρα αν ελεγχθούν κάποιες από τις παραμέτρους, όπως η ιονική ισχύς και το pH. Έτσι, σχετικά υψηλά περιεχόμενα άλλων οργανικών δεν επηρεάζουν την εκχύλιση
- Χρειάζεται μόνο ένας πολύ μικρός όγκος δείγματος για την ανάλυση, περίπου 1–10 ml

- Οι ίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν επανειλημμένα (σε αντίθεση με την SPE που το στοιχείο φίλτρου καταστρέφεται μετά από κάθε χρήση)

Ο μικρός όγκος που απαιτείται κατά τον συνδυασμό των δύο μεθόδων εξυπηρετεί την χρήση τους σε ένα πλήθος εφαρμογών, στις οποίες ο όγκος του δείγματος είναι αναγκαστικά περιορισμένος, π.χ. ανάλυση σε νέφη, βροχή, νερό ιζήματος. Η SPME μπορεί να συνδυαστεί με έναν απλό αέριο χρωματογράφο, αλλά αν πρόκειται να προσδιοριστούν οργανικοί ρύποι στην περιοχή του ppt, ο συνδυασμός με GC-MS εμφανίζει μεγαλύτερη ευαισθησία και επιλεκτικότητα. Έτσι, στην περίπτωση των φυτοφαρμάκων ο συνδυασμός SPME με GC-MS μπορεί να επαληθεύσει τα πολύ χαμηλά μέγιστα επιτρεπόμενα όρια που έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση για το πόσιμο νερό (*Eisert and Levsen, 1996*).

8.2.4. SPME για την ανάλυση φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα

Δεν υπάρχουν πολλές αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με τον προσδιορισμό φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα με SPME.

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

Ο προσδιορισμός των φυτοφαρμάκων σε εδαφικά δείγματα με SPME παρουσιάζει δύο μειονεκτήματα. Πρώτον, η παρουσία οργανικής ύλης στο έδαφος επηρεάζει ποσοτικά και ποιοτικά την ανάκτηση των συστατικών από αυτό. Έτσι για παράδειγμα, η χουμική ύλη του εδάφους κατακρατεί φυτοφάρμακα. Δεύτερον, η ποσοτική εφαρμογή του SPME στα εδαφικά δείγματα δεν επιτρέπει την άμεση χρήση καμπυλών βαθμονόμησης εξωτερικού προτύπου, καθιστώντας απαραίτητη τη χρήση ποσοτικοποίησης εσωτερικού προτύπου (internal standard) ή γνωστής προσθήκης (standard addition).

9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: ΑΝΑΛΥΣΗ ΕΛΑΦΟΥΣ

9.1. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΚΟΣΚΙΝΑ

Οι αναλύσεις εδάφους έγιναν σε δύο δείγματα, καλλιεργημένο και ακαλλιεργητο έδαφος με υγρή κοσκίνηση.

Αρχικά, έγινε ξήρανση των δειγμάτων στους 80 °C για 24 ώρες. Εν συνεχεία ζυγίστηκε το δείγμα εν ξηρώ και τα αποτελέσματα του αρχικού βάρους κάθε δείγματος είναι τα εξής:

- Αρχικό βάρος δείγματος ακαλλιεργητου: 191,2 gr
- Αρχικό βάρος δείγματος καλλιεργημένου: 167,1 gr

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ένα γυάλινο δοχείο με νερό για 24 ώρες.

Κατά την διάρκεια της υγρής κοσκίνησης χρησιμοποιήθηκαν τα κόσκινα με διάμετρο οπής 4,75- 2- 1- 0,5- 0,25- 0,125- 0,063 mm. Το κάθε κόσκινο ζυγίστηκε σε ζυγαριά με ακρίβεια ενός δεκαδικού ψηφίου. Στη συνέχεια, το δείγμα τοποθετούνταν στα κόσκινα και με απιονισμένο νερό γινόταν η ταξινόμησή τους. Έπειτα, τα κόσκινα τοποθετούνταν στο φούρνο στους 50 °C για 24 ώρες και μετά ζυγίζονταν το κόσκινο μαζί με το περιεχόμενό του.

9.1.1. Κοκκομετρική ανάλυση για ακαλλιεργητο δείγμα

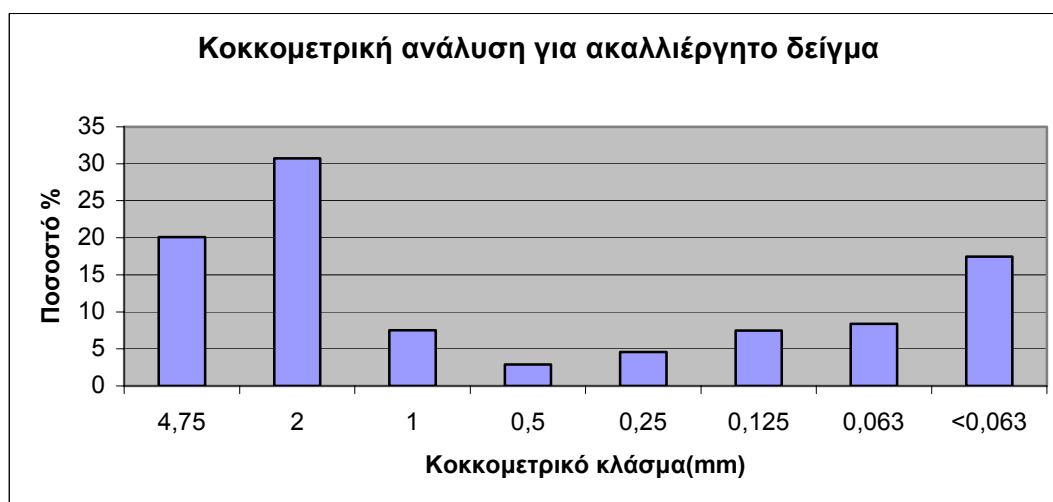
Το δείγμα έξω από το θερμοκήπιο (ακαλλιεργητο) είναι πολύ ανδρόκοκκο (περίπου το 30% είναι μεγαλύτερο από 2 mm). Τα 4 φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διάρκεια της διήθησης, ξηραθήκαν στους 50 °C για 24 ώρες, και τελικά ζυγίστηκαν 12.38 gr.

Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης παρουσιάζονται στον πίνακα 9-1:

Κοκκομετρικό κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκίνου (gr)	Βάρος κοσκίνου και δείγματος (gr)	Βάρος δείγματος (gr)
4,75	478	518	40
2	442,5	501	58,5
1	397,7	412	14,3
0,5	374	379,5	5,5
0,25	334,2	342,5	8,7
0,125	332,5	346,7	14,2
0,063	312	328	16
<0,063	347,7	368,6	33,28

Πίνακας 9-1:. Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα για ακαλλιέργητο δείγμα.

Στο κοκκομετρικό κλάσμα <0,063mm προστέθηκαν τα 12,38gr που προέκυψαν από την διαδικασία της διήθησης. Παρακάτω απεικονίζεται το διάγραμμα της κοκκομετρικής ανάλυσης για το δείγμα έξω από το θερμοκήπιο:



Σχήμα 9-1:. Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα για ακαλλιέργητο δείγμα.

Σύμφωνα με το παραπάνω, σχήμα 9-1, παρατηρείται ότι το ακαλλιέργητο δείγμα είναι αρκετά ανδρόκοκκο. Συγκεκριμένα πλεονεκτεί το κοκκομετρικό κλάσμα 2mm (με ποσοστό 31%), το κοκκομετρικό κλάσμα 4,75 mm (με ποσοστό 20%), και το κοκκομετρικό κλάσμα κάτω από 63mm (με ποσοστό 18%). Το μικρότερο ποσοστό (3%) εμφανίζεται στο κοκκομετρικό κλάσμα 0,5 mm.

9.1.2. Κοκκομετρική ανάλυση για καλλιεργημένο δείγμα

Το δείγμα μέσα από το θερμοκήπιο (καλλιεργημένο) τοποθετήθηκε για ξήρανση αφού προηγουμένως έγινε απομάκρυνση μικρών ξερών φύλλων (0,2gr) που παρουσιάστηκαν στην επιφάνεια του νερού κατά την καθίζησή του με κόσκινο 0,5mm. Επίσης, για τη λήψη του αργιλικού κλάσματος (<0,063mm) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της φυγοκέντρωσης. Το υλικό που προέκυψε από την φυγοκέντρωση ζυγίστηκε 114,5gr.

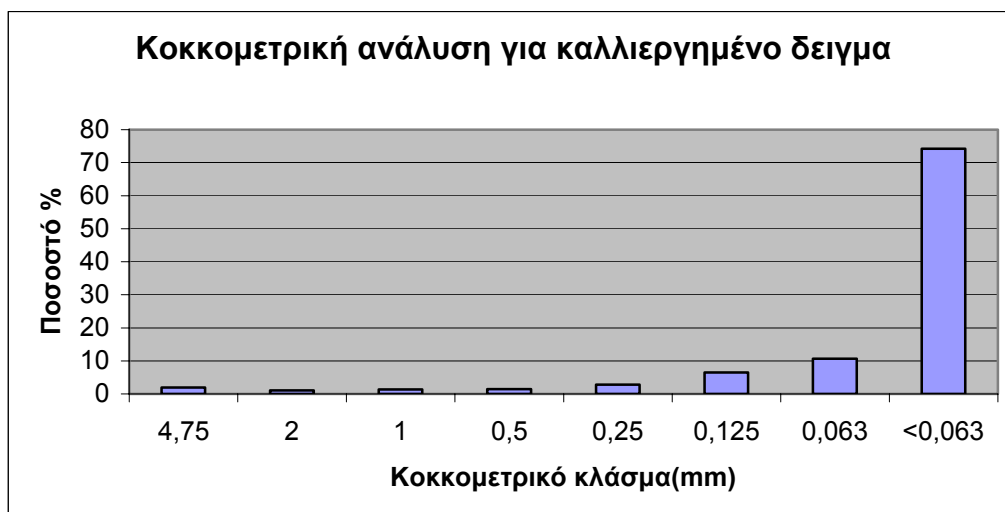
Τα αποτελέσματα της κοκκομετρικής ανάλυσης για το καλλιεργημένο έδαφος παρουσιάζονται στον πίνακα 9-2 που ακολουθεί:

Κοκκομετρικό κλάσμα (mm)	Βάρος κοσκίνου (gr)	Βάρος κοσκίνου και δείγματος (gr)	Βάρος δείγματος (gr)
4,75	478	481,2	3,2
2	442,5	444,3	1,8
1	397,7	399,9	2,2
0,5	374,1	376,6	2,4
0,25	334,2	338,9	4,7
0,125	332,6	343,4	10,8
0,063	312,1	329,7	17,6
<0,063	347,4	355,7	122,8

Πίνακας 9-2: Κοκκομετρική ανάλυση με κόσκινα για καλλιεργημένο δείγμα.

Στο κοκκομετρικό κλάσμα 0,5mm προστέθηκε το βάρος των φύλλων που είχαν απομακρυνθεί, όπως επίσης στο κλάσμα <0,063mm προστέθηκαν τα 114,5gr που προέκυψαν από την διαδικασία της φυγοκέντρωσης.

Ακολουθεί το διάγραμμα της κοκκομετρικής ανάλυσης για το δείγμα μέσα από το θερμοκήπιο:



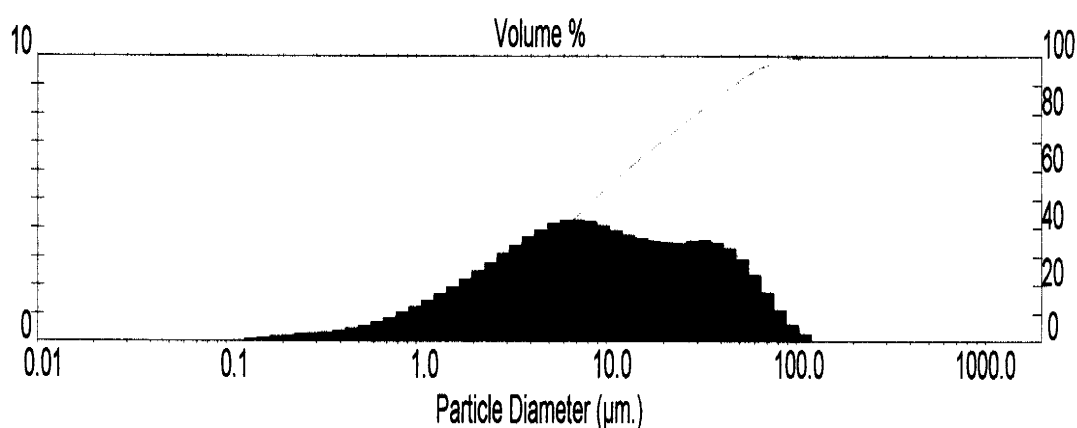
Σχήμα 9-2:. Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης με κόσκινα για καλλιεργημένο δείγμα.

Σε αντίθεση με το ακαλλιέργητο δείγμα, το ήδη καλλιεργημένο χώμα είναι πολύ λεπτόκοκκο. Όπως παρατηρείται στο σχήμα 9-2, το κοκκομετρικό κλάσμα κάτω από 0,063mm πλεονεκτεί κατά 74%.

9.2. ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΜΕ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ LASER

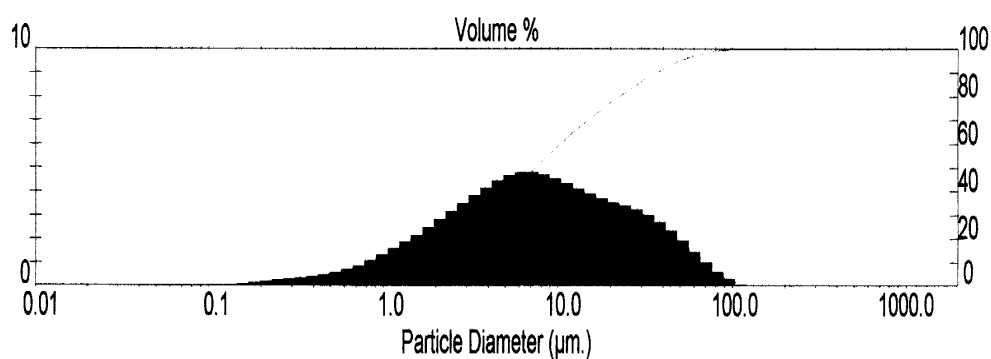
Τα αποτελέσματα των αναλύσεων από την κοκκομετρική ανάλυση του κλάσματος <0,063 mm χρησιμοποιώντας μετρητή μεγέθους κόκκων με περίθλαση ακτινών Laser, παρουσιάζονται στα σχήματα 9-3 και 9-4.

9.2.1 Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτινών Laser για ακαλλιέργητο δείγμα



Σχήμα 9-3:. Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτινών Laser για ακαλλιέργητο δείγμα

9.2.2 Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτινών Laser για καλλιεργημένο δείγμα



Σχήμα 9-4. Διάγραμμα κοκκομετρικής ανάλυσης με περίθλαση ακτινών Laser για καλλιεργημένο δείγμα.

Σύμφωνα με τα παραπάνω σχήματα προκύπτουν τα ακόλουθα:

- Ακαλλιεργητο δείγμα: Η κατανομή του κλάσματος -63μm παρουσιάζει δύο μέγιστα. Το πρώτο μέγιστο εμφανίζεται στα 60μm και το δεύτερο στα 8μm.
- Καλλιεργημένο δείγμα: Η κατανομή του κλάσματος -63μm είναι περισσότερο κανονική, σε σύγκριση με το ακαλλιεργητο, με μέγιστο στα 8μm.

9.3. ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτινών-X (X-Ray Diffraction) έγινε ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο κλάσμα -0,002 mm, καθώς και -0,063 mm.

Η ορυκτολογική σύσταση % εδαφών θερμοκηπίων για καλλιεργημένο και για ακαλλιεργητο δείγμα φαίνεται στον πίνακα 9-3 που ακολουθεί:

<div> <div>ΟΡΥΚΤΑ %</div> <div>ΔΕΙΓΜΑ</div> </div>	Calcite	Clinocllore	Illite	Dolomite	Albite low	Quartz
Καλλιεργημένο δείγμα <63μm	29	16	7	12	8	28
Καλλιεργημένο δείγμα <2μm	5	33	62	-	-	-
Ακαλλιέργητο δείγμα <63μm	31	14	5	18	9	23
Ακαλλιέργητο δείγμα <2μm	2	30	68	-	-	-

Πίνακας 9-3:. Ορυκτολογική σύσταση % με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτινών- Χ για καλλιεργημένο και ακαλλιέργητο δείγμα.

Όπου:

- Calcite – $\text{Ca}(\text{CO}_3)$
- Chlinocllore – $(\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
- Illite, ttrioctohedral – $\text{K}_{0.5}(\text{Al},\text{Fe},\text{Mg})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
- Dolomite – $\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$
- Albite Low – $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
- Quartz – SiO_2

Από τον πίνακα 9-3 παρατηρείται ότι η ορυκτολογική σύσταση των δύο δειγμάτων στα κλάσματα που αναλύθηκαν είναι όμοια, λαμβανομένου υπόψη του στατιστικού λάθους που είναι 5% σχετικό.

Η % ορυκτολογική σύσταση σε τέφρες λιγνιτών χαμηλής θερμοκρασίας (Low Temperature Ash) παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα 9-4:

ΟΡΥΚΤΑ % ΔΕΙΓΜΑ	MT-3	ΚΠ-1	ΤΗ-7
Βασσανίτης %	9	3	28
Χλωρίτης %	2	4	-
Καολινίτης %	52	7	19
Χαλαζίτης %	9	9	15
Ανυδρίτης %	5	4	4
Αλβίτης %	5	4	2
Ασβεστίτης %	10	4	1
Ιλλίτης %	7	60	30
Πυρίτης %	1	5	1
Τέφρα %	32	29	17
Χουμικά %	51	22	35
Ειδική Επιφάνεια m ² /gr	3.5	3	3

Πίνακας 9-4:. Ορυκτολογική σύσταση σε τέφρες λιγνιτών χαμηλής θερμοκρασίας

Όπου:

- Βασσανίτης – $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
- Χλωρίτης – $\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{O})_8$
- Καολινίτης – $\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$
- Χαλαζίτης – SiO_2
- Ανυδρίτης – $\text{Ca}(\text{SO}_4)$
- Αλβίτης – $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$
- Ασβεστίτης – $\text{Ca}(\text{CO}_3)$
- Πυρίτης – FeS_2

Η ορυκτολογική σύσταση του λιγνίτη MT-3 ,σύμφωνα με τον πίνακα 9-4, αποτελείται κυρίως από καολινίτη (52%) και ασβεστίτη (10%). Ο λιγνίτης ΚΠ-1 αποτελείται κυρίως από ιλλίτης (60%) και σε μικρότερο ποσοστό από χαλαζία (9%). Επίσης, και ο λιγνίτης ΤΗ-7 αποτελείται από ιλλίτης (30%) αλλά και βασανίτη (28%).

9.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ C

Αρχικά ζυγίστηκε 1 gr καλλιεργημένου και ακαλλιέργητου δείγματος. Για τον προσδιορισμό του οργανικού άνθρακα πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση όλου του ανόργανου άνθρακα με HCl 5-10% και θέρμανση στους 30°.

Ο πίνακας 9-5 παρουσιάζει τα αποτελέσματα της μέτρησης του συνολικού και οργανικού C για τα τέσσερα δείγματα. Ο συνολικός άνθρακας αντιπροσωπεύει το 1,62 % του ακαλλιέργητου δείγματος για -0,063 mm και 3,26% για -0,002mm. Ταυτόχρονα, ο συνολικός άνθρακας για το καλλιεργημένο δείγμα είναι 1,94 % για -0,063 mm και 2,95 % για -0,002mm. Ο οργανικός άνθρακας αντιπροσωπεύει το 0,41 % του ακαλλιέργητου -0,063 mm και 0,64 % για -0,002 mm. Επίσης για το καλλιεργημένο δείγμα -0,063 mm είναι 1,79 % και 1,49 % για -0,002 mm.

Πίνακας 9-5. Ποσοστά συνολικού και οργανικού C για τα τέσσερα δείγματα.

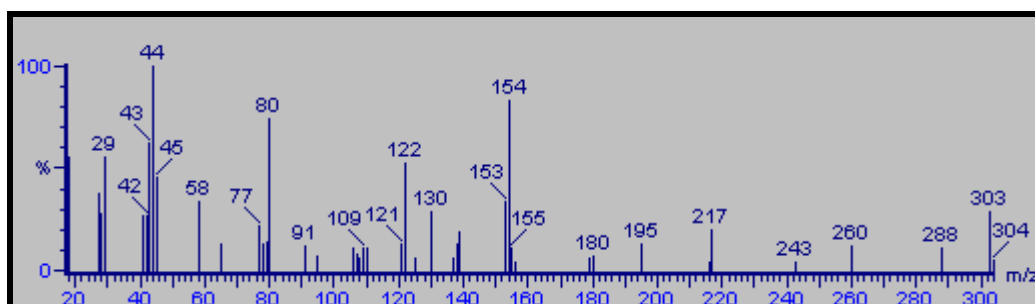
Δείγμα	Συνολικός C (%)	Οργανικός C (%)
Ακαλλιέργητο <63μm	1,62	0,41
Ακαλλιέργητο <2μm	3,26	0,64
Καλλιεργημένο <63μm	1,94	1,79
Καλλιεργημένο<2μm	2,95	1,49

10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ: ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟΥ

10.1. ΕΞΟΠΛΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

10.1.1. Φυτοφάρμακο

Όλες οι αναλύσεις έγιναν με την δραστική ουσία fenamiphos του φυτοφαρμάκου nemacur. Η επιλογή του φυτοφαρμάκου, και ταυτόχρονα της δραστικής ουσίας, έγινε με βάση την τοξικότητά του, τη συχνότητα χρήσης και την ποσότητα που χρησιμοποιείται σε μία καλλιεργητική περίοδο.



Σχήμα 10-1.: Το φάσμα μάζας του fenamiphos

(WILEY Library).

Η δραστική ουσία ανιχνεύεται σε χρόνο 12,89 λεπτά (για συγκέντρωση 14,3 ppm) και με ιόν το 154.

10.1.2. Λιγνίτες TH7, ΚΠ1, ΜΤ3

Στα εδαφικά δείγματα έγινε προσθήκη λιγνίτη, προκειμένου να μελετηθεί η επίδρασή του στην συμπεριφορά των εδαφών ως προς το fenamiphos. Οι λιγνίτες που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- TH7: Φαιόχρους χηλιτικός λιγνίτης
- ΜΤ3: Μαύρη αργιλούχος τύρφη
- ΚΠ1: Υποβιτουμενιούχος στιλπνός γαιάνθρακας

10.1.3. Όργανα και αντιδραστήρια

Για την ανάλυση των φυτοφαρμάκων επιλέχθηκε η μέθοδος της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction- SPME), σύμφωνα και με όσα αναφέρονται στα

προηγούμενα κεφάλαια. Στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα και αντιδραστήρια:

- Ίνες SPME: Κατά την διαδικασία των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν ίνες PDMS 100 μm και PA 85 μm από τη Supelco. Πριν από την πρώτη χρήση, οι ίνες προετοιμάζονταν κατάλληλα σύμφωνα με τις οδηγίες του κατασκευαστή (conditioning).
- Φιαλίδια των 10 ml από τη Supelco
- Σύριγγες των 500 μl και του 1 μl
- Μεθανόλη (quality upgraded) της εταιρίας Fluka, διχλωρομεθάνιο για αέρια χρωματογραφία (suprasolv) και ακετόνη (lichrosolv) από την εταιρία Merck
- NaCl
- Νερό διπλά απιονισμένο
- Οριζόντιος αναταράκτης
- Θερμαινόμενη πλάκα
- Φούρνος και ξηραντήρας
- GC-MS της εταιρίας FISIONS Instruments GC 8000 series MD 800 με στήλη G & W scientific DB-5MS 30 \times 0,32 \times 0,25 mm

10.1.4. Θερμοκρασιακό πρόγραμμα

Για την ανάλυση με SPME οι συνθήκες προγράμματος :

- 250 $^{\circ}\text{C}$ θερμοκρασία του εισαγωγέα
- 10 min stirring
- 15 min splitless mode, μετά split με ρυθμό ροής 1/30

10.2. ΣΤΑΔΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Η ανάλυση των φυτοφαρμάκων πραγματοποιήθηκε σε τρία βήματα:

Βήμα 1^ο: Άμεση εισαγωγή διαλυμάτων δραστικής ουσίας fenamiphos και προσδιορισμός καμπύλης βαθμονόμησης .

Βήμα 2^ο: Εμβολιασμός εδάφους με δραστική ουσία fenamiphos

Βήμα 3^ο: Ανάλυση SPME στα πραγματικά δείγματα

10.2.1. Άμεση εισαγωγή διαλυμάτων δραστικής ουσίας fenamiphos και προσδιορισμός καμπύλης βαθμονόμησης (Βήμα 1^ο).

Στο στάδιο αυτό πραγματοποιήθηκε άμεση εισαγωγή διαλυμάτων της δραστικής ουσίας fenamiphos για να τεκμηριωθεί η δυνατότητα προσδιορισμού του συστατικού και να εντοπιστούν ο χρόνος έκλουσής του. Ταυτόχρονα έγινε προσδιορισμός της καμπύλης βαθμονόμησης της δραστικής ουσίας fenamiphos.

Για τον προσδιορισμό της καμπύλης βαθμονόμησης έγιναν πολλές αναλύσεις για να προκύψουν σωστά και τεκμηριωμένα αποτελέσματα. Η ταξινόμηση των αναλύσεων βασίζεται στην ίνα SPME όπου πραγματοποιήθηκαν. Συγκεκριμένα οι αναλύσεις SPME έγιναν με:

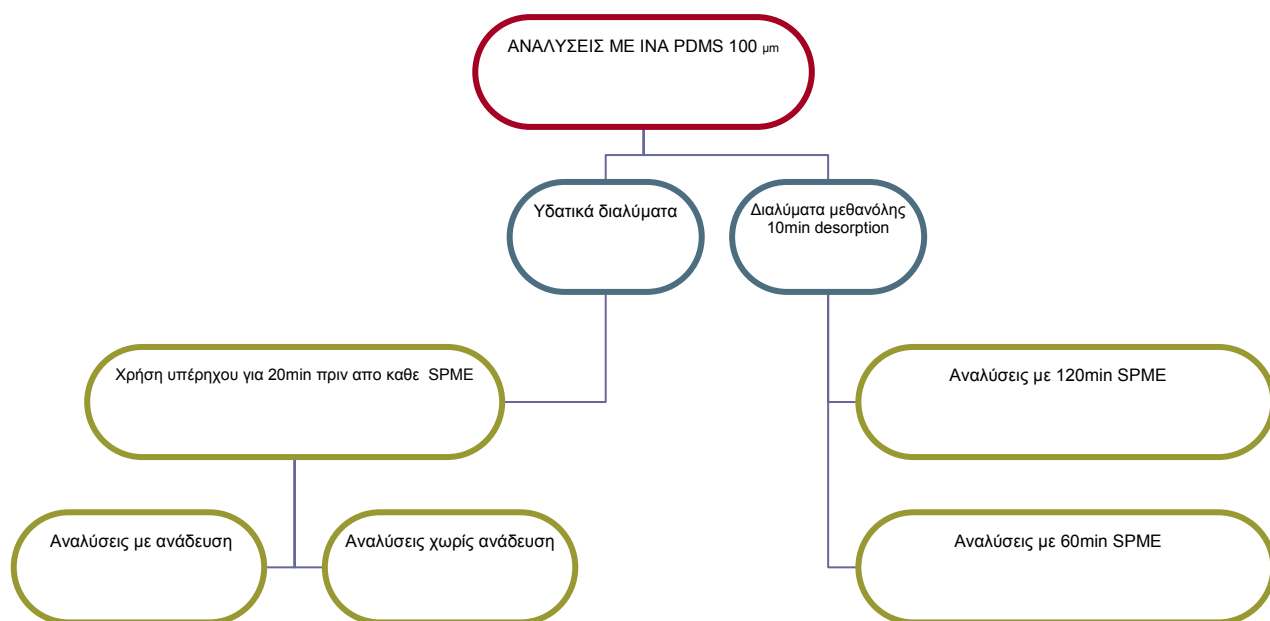
A) Ίνα PDMS 100μm

B) Ίνα PA 85μm

Η μεθοδολογία των αναλύσεων και τα συμπεράσματα εμφανίζονται παρακάτω.

10.2.1.1. Αναλύσεις SPME με ίνα PDMS 100μm

Οι αναλύσεις SPME με ίνα PDMS 100μm πραγματοποιήθηκαν αρχικά σε διαλύματα μεθανόλης και εν συνεχεία σε υδατικά διαλύματα της δραστικής ουσίας fenamiphos όπως εμφανίζονται στο παρακάτω σχήμα 10-2.



Σχήμα 10-2:. Διάγραμμα αναλύσεων SPME με ίνα PDMS 100μm.

Αρχικά, παρασκευάστηκαν διαλύματα fenamiphos σε μεθανόλη και σε συγκέντρωση περίπου 400ppm (stock solutions). Στη συνέχεια με αραιώσεις παρασκευάστηκαν μίγματα σε διάφορες συγκεντρώσεις (περίπου 5, 1, 0,5 και 0,1 ppm). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε κατά το βήμα αυτό περιλαμβάνει τα παρακάτω: 7 ml διαλύματος τοποθετείται σε φιαλίδιο των 10 ml. Προστίθεται 1 gr NaCl (20%), τοποθετείται ένας μικρός μαγνήτης για ανάδευση (stirring) και ακολουθεί ανάλυση SPME με ανάδευση για 120min με θέρμανση στους 26 °C. Η θερμοκρασία και ο χρόνος εκχύλισης επιλέχθηκαν μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση.

Το NaCl τοποθετήθηκε για μία νύχτα στο φούρνο στους 300 °C, με σκοπό να απομακρυνθούν τυχόν πτητικά οργανικά συστατικά. Στη συνέχεια διατηρήθηκε σε ξηραντήρα (Hernandez et al., 2000). Τέλος αναλύθηκαν με άμεση εισαγωγή στο GC-MS για 10 min (desorption).

Η προσθήκη NaCl βελτιώνει συχνά την ανάκτηση της ανάλυσης SPME, ειδικά στην περίπτωση πολικών (υδρόφιλων) συστατικών. Το 2002 οι Zambonin et al. χρησιμοποίησαν μικροεκχύλιση στερεάς φάσης για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων τριαζολών στο κρασί και τις φράουλες. Μετά από σειρά πειραμάτων απέδειξαν ότι η προσθήκη 0,2 g/ml NaCl σε

υδατικά διαλύματα αυξάνει την απόδοση εκχύλισης κατά δύο με τρεις φορές. Δεδομένου ότι μεγαλύτερη συγκέντρωση NaCl αυξάνει ελάχιστα την αποτελεσματικότητα της εκχύλισης, η τιμή αυτή επιλέχθηκε σαν η βέλτιστη.

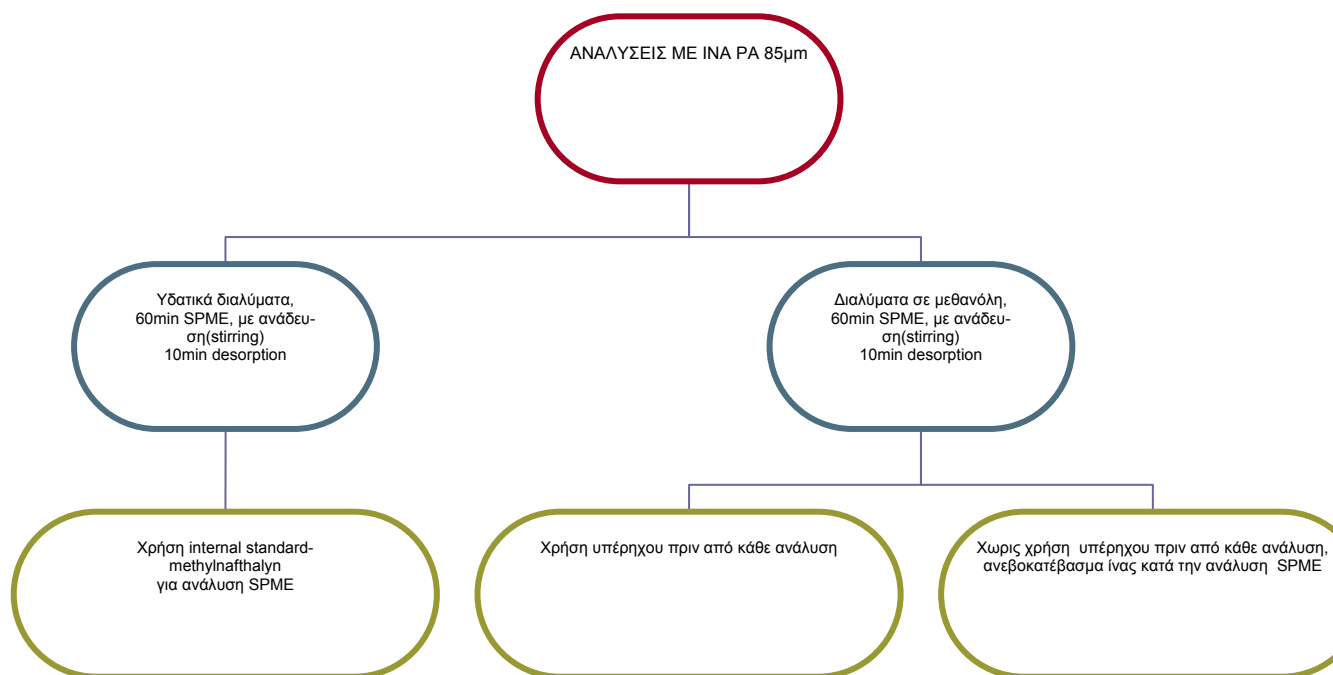
Έπειτα από διάφορες αναλύσεις SPME παρατηρήθηκε ότι με ανάδευση για 60min τα αποτελέσματα στον χρόνο έκλουσης του fenamiphos δεν διαφέρουν εν συγκρίσει με 120 min ανάδευση. Έτσι οι αναλύσεις SPME που ακολούθησαν έγιναν με ανάδευση για 60min.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων δεν παρουσίαζαν επαναληψιμότητα και αναλογία μεταξύ τους για αυτόν το λόγο συνεχίστηκαν αναλύσεις σε υδατικά διαλύματα.

Ομοίως με τις αναλύσεις των διαλυμάτων σε μεθανόλη, παρασκευάστηκαν διαλύματα fenamiphos σε νερό και σε συγκέντρωση περίπου 200ppm (stock solutions).), και παρασκευάστηκαν μίγματα σε διάφορες συγκεντρώσεις (περίπου 5, 1, 0,5 και 0,1 ppm). Έτσι ομοίως με προηγουμένως τοποθετείται 7 ml διαλύματος σε φιαλίδιο των 10 ml, προστίθεται 1 gr NaCl (20%), τοποθετείται μαγνητάκι για ανάδευση (stirring), ακολουθεί ανάλυση SPME με ανάδευση για 60min με θέρμανση στους 26 °C και τελικά στο GC-MS για 10 min desorption στο GC-MS. Στις αναλύσεις αυτές παρατηρήθηκε δυσαναλογία αποτελεσμάτων σε πολύ μεγάλο βαθμό. Για αυτόν τον λόγο θεωρήθηκε βέλτιστο η χρήση υπέρηχου σε κάθε διάλυμα πριν από κάθε ανάλυση SPME. Έγιναν διάφορες δοκιμές με τον τρόπο αυτό και με ανάδευση με μαγνητάκι (stirring), ή χωρίς ανάδευση. Τα αποτελέσματα όμως των αναλύσεων δεν ήταν ικανοποιητικά.

10.2.1.2. Αναλύσεις SPME με ίνα PA 85μm

Επειδή τα αποτελέσματα των παραπάνω αναλύσεων δεν ήταν ικανοποιητικά, θεωρήθηκε απαραίτητο να σταματήσουν οι αναλύσεις με την ίνα PDMS 85μm και να συνεχιστούν με την ίνα PA 85μm. Ομοίως, με την ίνα PA 85μm έγιναν αναλύσεις σε υδατικά διαλύματα και σε διαλύματα μεθανόλης όπως φαίνεται στο διάγραμμα που ακολουθεί.



Σχήμα 10-3:. Διάγραμμα αναλύσεων SPME με ίνα PA 100µm.

Συγκεκριμένα, οι αναλύσεις με ίνα PA 85µm σε υδατικά διαλύματα έγιναν ως εξής: παρασκευάστηκαν διαλύματα fenamiphos σε νερό 118ppm (stock solutions).), και εν συνεχεία παρασκευάστηκαν περίπου 5, 1, 0,5 και 0,1 ppm. Αρχικά 7 ml διαλύματος τοποθετούνται σε φιαλίδιο των 10 ml, προστίθενται 1 gr NaCl και ακολουθούν οι αναλύσεις SPME με ανάδευση (stirring) για 60min. Τέλος γίνεται άμεση εισαγωγή στο GC-MS για 10 min (desorption). Επειδή τα αποτελέσματα που προκύπτουν δεν ήταν τα αναμενόμενα, τοποθετείται για internal standard methylnafthalyn 30µl (0,11ppm), στο φιαλίδιο των 10 ml ταυτόχρονα με τα 7ml υδατικού διαλύματος. Παρατηρήθηκε ότι τα αποτελέσματα των αναλύσεων δεν παρουσίαζαν αναλογία ακόμα και για το internal standard.

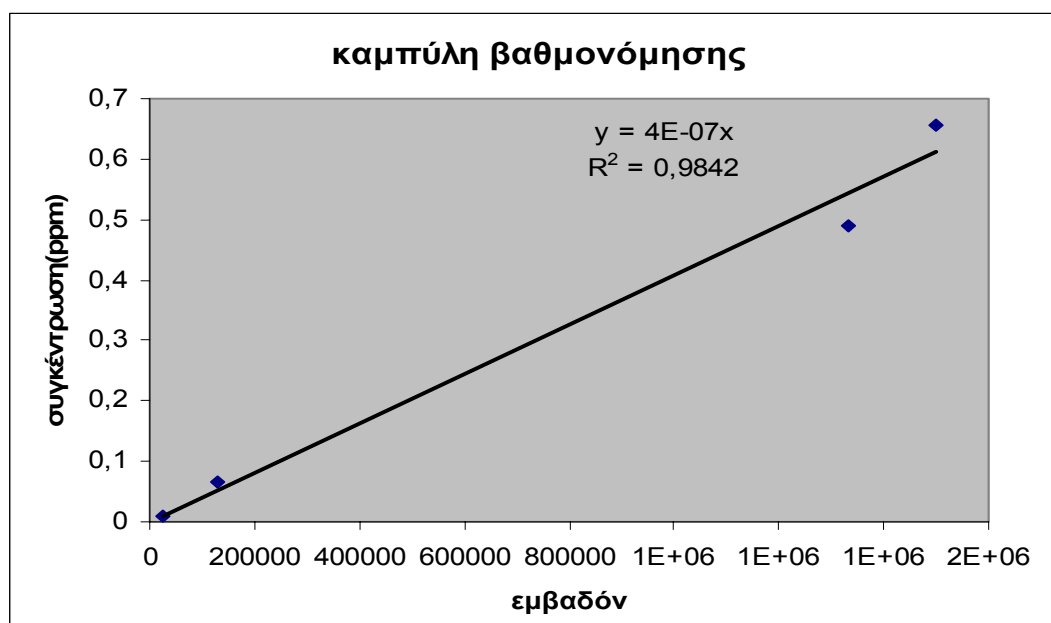
Σύμφωνα με τα παραπάνω, οι αναλύσεις που συνεχίστηκαν έγιναν σε διαλύματα μεθανόλης, ακριβώς με την ίδια διαδικασία και τις ίδιες συνθήκες όπως στα υδατικά διαλύματα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα αποτελέσματα παρουσίαζαν σχετική αναλογία μεταξύ τους αλλά όχι την ιδανική. Για αυτόν το λόγο, έγιναν αναλύσεις με χρήση υπέρηχου πριν από κάθε ανάλυση για 15min περίπου, αλλά τα αποτελέσματα δεν ήταν τα επιθυμητά.

Στο σημείο αυτό, διαπιστώθηκε ότι κατά την εκρόφιση του διαλύματος στην ανάλυση SPME, στην ίνα προσκολλούνταν φυσαλίδες αέρα έτσι ώστε η ίνα να μην λειτουργεί κανονικά. Έτσι, ακολούθησαν αναλύσεις με ανεβοκατέβασμα τις ίνας περίπου 5 φορές κατά την ανάλυση SPME και τα αποτελέσματα ήταν πολύ ικανοποιητικά.

Τελικά οι συνθήκες για τον προσδιορισμό της καμπύλης βαθμονόμησης της δραστικής ουσίας fenamiphos είναι:

Αναλύσεις με ίνα PA 100μm σε διαλύματα fenamiphos σε μεθανόλη περίπου 100ppm (stock solutions). Αρχικά παρασκευάζονται διαλύματα περίπου 5, 1, 0,5 και 0,1 ppm. 7 ml διαλύματος τοποθετούνται σε φιαλίδιο των 10 ml, προστίθενται 1 gr NaCl και ακολουθούν οι αναλύσεις SPME με ανάδευση (stirring) για 60min. Τέλος γίνεται άμεση εισαγωγή στο GC-MS για 10 min (desorption).

Η καμπύλη βαθμονόμησης που προκύπτει από τις αναλύσεις είναι η ακόλουθη (σχήμα 10-4):



Σχήμα 10-4. Καμπύλη βαθμονόμησης του fenamiphos.

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

10.2.2. Εμβολιασμός εδάφους με δραστική ουσία fenamiphos (Βήμα 2^ο)

Στο στάδιο αυτό της πειραματικής διαδικασίας επιλέχθηκε καλλιεργημένο και ακαλλιέργητο δείγμα, από την περιοχή Ιεράπετρα, ως δείγμα αναφοράς.

Πριν εμβολιαστεί το έδαφος με τη δραστική ουσία fenamiphos, έπρεπε αρχικά να γίνει κατάλληλη προετοιμασία για τα δείγματα ώστε να προκύψει η κοκκομετρία $< 63 \mu\text{m}$. Ομοίως γίνεται κατάλληλη προετοιμασία για τους λιγνίτες TH7, ΚΠ1 και ΜΤ3.

Πρώτα από όλα, τα δείγματα μέσα και έξω από το θερμοκήπιο κοσκινίστηκαν και επιλέχθηκε το κλάσμα $< 63 \mu\text{m}$. Λόγου του γεγονότος ότι η απαραίτητη ποσότητα δείγματος κάτω από $63 \mu\text{m}$ ήταν πολύ μεγάλη (περίπου 50 gr) και η χρήση κόσκινων ήταν αρκετά χρονοβόρα, χρησιμοποιήθηκε η στήλη Atterberg, για το καλλιεργημένο και ακαλλιέργητο δείγμα. Η διαδικασία κοκκομετρικής ανάλυσης με την τεχνική καθίζησης Atterberg είναι η ακόλουθη:

- Κοσκίνηση δείγματος έως το κλάσμα $< 1,70 \mu\text{m}$
- Ζυγίστηκε ποσότητα 48 gr εδάφους και τοποθετήθηκε σε αναδευτήρα με λίγο απιονισμένο νερό για 5 min
- Το δείγμα τοποθετείται στην κυλινδρική στήλη Atterberg με πολύ απιονισμένο νερό, γίνεται ανάδευση εν συνεχεία ισορροπεί για 80 sec. Από την εξωτερική βαλβίδα της στήλης κατακρατείται όλο το υπερκείμενο υγρό σε ταψάκι (το οποίο σύμφωνα με υπολογισμούς είναι $< 63 \mu\text{m}$)
- Τέλος γίνεται ξήρανση του δείγματος σε φούρνο στους 100°C για 24h

Ταυτόχρονα, λόγω του γεγονότος ότι η κοκκομετρία των δειγμάτων (καλλιεργημένο ή ακαλλιέργητο) είναι $< 63 \mu\text{m}$, για περισσότερη ομοιογένεια, οι λιγνίτες λειοτριβήθηκαν και έπειτα από κοσκίνηση επιλέχθηκε το κλάσμα $< 100 \mu\text{m}$.

Το έδαφος που επιλέχθηκε αναλύθηκε ως προς δραστική ουσία fenamiphos. Στη συνέχεια για θετικότερα αποτελέσματα δημιουργήθηκαν μίγματα εδαφών με λιγνίτη σε διάφορα ποσοστά. Συγκεκριμένα, εμβολιάστηκαν και αναλύθηκαν 17 δείγματα τα οποία είναι:

- Εμβολιασμός καλλιεργημένο δείγματος
- Εμβολιασμός ακαλλιέργητο δείγματος
- Εμβολιασμός λιγνίτη MT3
- Εμβολιασμός λιγνίτη ΚΠ1
- Εμβολιασμός λιγνίτη ΤΗ7
- Εμβολιασμός λιγνίτη MT3 10% και χώμα καλλιεργημένο
- Εμβολιασμός λιγνίτη MT3 20% και χώμα καλλιεργημένο
- Εμβολιασμός λιγνίτη MT3 10% και χώμα ακαλλιέργητο
- Εμβολιασμός λιγνίτη MT3 20% και χώμα ακαλλιέργητο
- Εμβολιασμός λιγνίτη ΚΠ1 10% και χώμα καλλιεργημένο
- Εμβολιασμός λιγνίτη ΚΠ1 20% και χώμα καλλιεργημένο
- Εμβολιασμός λιγνίτη ΚΠ1 10% και χώμα ακαλλιέργητο
- Εμβολιασμός λιγνίτη ΚΠ1 20% και χώμα ακαλλιέργητο
- Εμβολιασμός λιγνίτη ΤΗ7 10% και χώμα καλλιεργημένο
- Εμβολιασμός λιγνίτη ΤΗ7 20% και χώμα καλλιεργημένο
- Εμβολιασμός λιγνίτη ΤΗ7 10% και χώμα ακαλλιέργητο
- Εμβολιασμός λιγνίτη ΤΗ7 10% και χώμα ακαλλιέργητο

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, ο αντιπροσωπευτικότερος τρόπος για τον εμβολιασμό των 17 δειγμάτων ήταν η δημιουργία 17 στηλών όπου τοποθετείται το δείγμα, εμβολιάζεται με *fenamiphos*, ξεπλένεται με απιονισμένο νερό και από την εξωτερική βαλβίδα που διαθέτει η στήλη, συλλέγεται το διάλυμα και τέλος αναλύεται με SPME.

Η διαδικασία για την δημιουργία των στηλών και των εμβολιασμό των δειγμάτων είναι η ακόλουθη:

1. Στον πυθμένα της στήλης τοποθετείται υαλοβάμβακας ώστε να μη περάσει από την βαλβίδα έδαφος , γεγονός που θα προκαλούσε δυσμενείς συνέπειες στη ανάλυση SPME.

2. Προστέθηκαν 50 gr δείγματος (50 gr εδάφους καλλιεργημένου ή ακαλλιέργητου, 50 gr λιγνίτη MT3, 50 gr λιγνίτη ΚΠ1, 50 gr λιγνίτη ΤΗ7, 45 gr χώμα και 5 gr λιγνίτη, ποσοστό 10%, ή 40 gr χώμα και 10 gr λιγνίτη, ποσοστό 20 %)

3. Προστέθηκαν 11,1 ml διαλύματος fenamiphos σε μεθανόλη
4. Προστέθηκαν 100ml απιονισμένου νερού
5. Συλλογή διαλυμάτων μετά από 24 ώρες
6. Ανάλυση SPME για μία ώρα .

10.2.3. Ανάλυση SPME πραγματικών διαλυμάτων (Βήμα 3^ο)

Τα 17 διαλύματα που προέκυψαν από τις στήλες όπως προαναφέρθηκε, αναλύθηκαν με ένα PA 100μm σε διαλύματα fenamiphos σε μεθανόλη περίπου 19,8ppm. Συγκεκριμένα, 7 ml διαλύματος τοποθετούνται σε φιαλίδιο των 10 ml, προστίθενται 1 gr NaCl και ακολουθούν οι αναλύσεις SPME με ανάδευση (stirring) για 60min. Τέλος γίνεται άμεση εισαγωγή στο GC-MS για 10 min (desorption). Τα αποτελέσματα των αναλύσεων εμφανίζονται στον πίνακα 10-1 που ακολουθεί:

Δείγμα	Εμβαδόν	Συγκέντρωση(ppm)
Έδαφος καλλιεργημένο	218210	0,09
Έδαφος καλλιεργημένο και 10%ΤΗ-7	207634	0,08
Έδαφος καλλιεργημένο και 20%ΤΗ-7	68191	0,03
Έδαφος καλλιεργημένο και 10%ΚΠ-1	34236	0,01
Έδαφος καλλιεργημένο και 20%ΚΠ-1	5433	<0,01
Έδαφος καλλιεργημένο και 10%ΜΤ-3	34236	0,01
Έδαφος καλλιεργημένο και 20%ΜΤ-3	24248	0,01

Έδαφος ακαλλιέργητο	5722	0,00
Έδαφος ακαλλιέργητο και 10%ΤΗ-7	5582	0,00
Έδαφος ακαλλιέργητο και 20%ΤΗ-7	1270	0,00
Έδαφος ακαλλιέργητο και 10%ΚΠ-1	0	0,00
Έδαφος ακαλλιέργητο και 20%ΚΠ-1	0	0,00
Έδαφος ακαλλιέργητο και 10%ΜΤ-3	991	0,00
Έδαφος ακαλλιέργητο και 20%ΜΤ-3	0	0,00

Λιγνίτης MT3	2960742	1,18
Λιγνίτης TH7	95239	0,04
Λιγνίτης ΚΠ1	35410	0,01

Πίνακας 10-1:. Αποτελέσματα αναλύσεων SPME πραγματικών διαλυμάτων.

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα 10-1, το ακαλλιέργητο έδαφος με προσθήκη fenamiphos είτε μόνο του είτε με ανάμειξη λιγνιτών, προσρόφησε πλήρως το φυτοφάρμακο, και γι' αυτό το λόγω οι αναλύσεις SPME δεν έδωσαν αποτελέσματα.

Αντίθετα το καλλιεργημένο δείγμα έδωσε αποτελέσματα και παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων με την προσθήκη λιγνιτών. Εμφανής είναι με την προσθήκη των λιγνιτών TH-7 και ΚΠ-1, η μείωση των συγκεντρώσεων με την αύξηση του ποσοστού λιγνίτη, ενώ με την προσθήκη του λιγνίτη MT-3 δεν παρατηρήθηκε καμία μεταβολή στα αποτελέσματα.

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία μελετά την ρύπανση καλλιεργημένου και ακαλλιεργητου εδάφους, με την δραστική ουσία fenamiphos, και τον προσδιορισμό προσρόφησής του. Για καλύτερα αποτελέσματα δημιουργήθηκαν μίγματα εδάφους με τρία διαφορετικά είδη λιγνίτη με ποσοστό 10% και 20%. Τα συμπεράσματα που διεξάγονται από την εργασία αυτή είναι:

1. Όσον αφορά τα καθαρά δείγματα των λιγνιτών προκύπτει σύμφωνα με τον πίνακα 10-1 ότι: το δείγμα ΚΠ1 παρουσιάζει την υψηλότερη προσροφητικότητα, ακολουθεί το δείγμα ΤΗ7 και το ΜΤ3. Βάσει του πίνακα 10-4 φαίνεται μία πιθανή σχέση μεταξύ της περιεκτικότητας σε ιλλίτη και της προσροφητικής του ικανότητας, δεδομένου ότι το δείγμα ΚΠ-1 έχει την υψηλότερη τιμή (60%) ακολουθώντας το ΤΗ7 (30%) και το ΜΤ-3 (7%).
2. Το ακαλλιεργητο έδαφος (άγονο) παρουσίασε μεγαλύτερη προσρόφηση φυτοφαρμάκου έναντι του καλλιεργημένου. Αυτό προφανώς συμβαίνει επειδή το μη καλλιεργημένο έδαφος δεν είχε ρυπανθεί ποτέ με φυτοφάρμακα (παρθένο). Αντίθετα, το καλλιεργημένο έδαφος μολυνόταν με διάφορα φυτοπροστατευτικά προϊόντα για 15 χρόνια, συμπεριλαμβανομένου του fenamiphos. Έτσι, το καλλιεργημένο έδαφος είναι κορεσμένο στο fenamiphos και γι' αυτό το λόγο ανιχνεύτηκε. Ταυτόχρονα, ένας βασικός παράγοντας που επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα του ακαλλιεργητου δείγματος είναι το χαμηλότερο ποσοστό του οργανικού άνθρακα έναντι του καλλιεργημένου, όπως προκύπτει από τον πίνακα 9.5.
3. Το καλλιεργημένο έδαφος δεν είχε πολύ καλή προσροφητική ικανότητα αφού στις αναλύσεις SPME ανιχνεύτηκε το fenamiphos. Σύμφωνα με τον πίνακα 10-1 παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση φυτοφαρμάκου και με τα τρία είδη λιγνίτη. Κατά σειρά προσροφητικής ικανότητας συμπεραίνουμε ότι ο λιγνίτης ΚΠ-1 έδωσε καλύτερα αποτελέσματα ,εν συνεχεία ο λιγνίτης ΜΤ-3 και τέλος ο λιγνίτης ΤΗ-7. Αυτό προκύπτει λόγω του γεγονότος ότι ο λιγνίτης ΚΠ-1 έδωσε την μικρότερη συγκέντρωση στο διάλυμα (0,01 ppm) και ταυτόχρονα παρουσίασε την μεγαλύτερη μείωση με την προσθήκη του στο έδαφος σε ποσοστό 20% (0,07 ppm).

Με βάση την προσρόφιση στους καθαρούς λιγνίτες, αναμένετο την δεύτερη καλή συμπεριφορά να έχει το δείγμα με το TH-7 και όχι με το MT-3. Ο λιγνίτης MT-3 παρ' όλο που στην ανάλυση είχε μεγάλη συγκέντρωση (1,18 ppm), συνεπώς μικρή προσροφητικότητα, με την προσθήκη του στο έδαφος μείωσε πολύ την συγκέντρωση του (0,07 ppm) δηλαδή μεγάλη προσροφητικότητα. Τέλος, ο λιγνίτης TH-7 δεν παρουσίασε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης με την προσθήκη του στο έδαφος.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η προσθήκη ποσοστού λιγνίτη στο έδαφος βελτιώνει την προσροφητική του ικανότητα ως προς το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο με συνέπεια:

- ❖ Να κατακρατεί το φυτοφάρμακο, άρα να βελτιώνει την δράση του.
- ❖ Η κατακράτηση του φυτοφαρμάκου να εμποδίζει την μεταφορά του σε βαθύτερα στρώματα και ειδικότερα στον υδροφόρο ορίζοντα.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ ΣΤΟ ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

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

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

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

<http://dapgeol.tripod.com/lignitis.htm>

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

www.alanwood.net/pesticides

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

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

ΒΙΒΛΙΑ-ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

Αρχοντάκη Δ., 2006. Γεωηλεκτρική διασκόπηση στο φράγμα τριών ποταμών Ρεθύμνου, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

Βαλλιανός Χ.Μ., 1997. Η καταπολέμηση του Δάκου στην πεδιάδα Μεσσαρά Κρήτης. Αλλοιώσεις της орνιθολογικής κατάστασης οφειλόμενες σε εντατική εκστρατεία ψεκασμού από αέρος. Δελτίο Ελληνικής Εταιρίας Προστασίας της Φύσης.

Βολιώτης Δ., 1984. Η φυσική χλωρίδα της Ελλάδας. Ζιζανιολογία, τεύχος 1, Αθήνα.

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

Γιαννοπολίτης, Κ.Ν., 1984. Η χρυσή τομή στη χρήση των ζιζανιοκτόνων. Ζιζανιολογία τεύχος 1, Αθήνα.

Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 5(36), Μάιος 1994, αγροτικές εκδόσεις.

Γεωργία και ανάπτυξη, τεύχος 3, Μάρτιος 1994, αγροτικές εκδόσεις.

Γεωργία και τεχνολογία, τεύχος 10 - 93', Οκτώμβριος.

Γεωργία και τεχνολογία, τεύχος 3/2001, Μάιος.

Δαμανάκης Μ., 1984. Φυτά της Ελληνικής χλωρίδας σαν ζιζάνια. Ζιζανιολογία τεύχος 1, Αθήνα.

Ελεύθερος Τύπος, Πέμπτη 5 Μαΐου, 2005.

Ζουριδάκης Α., Αλεξανδράκης Β., και Γιαμβράς Χ., 1997. Μελέτη παραγόντων που επηρεάζουν τη δράση των αρπακτικών του *Aspidiotus nerii*. Πρακτικά 6^{ου} Πανελ. Εντομολ. Συν., Χανιά.

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

Καπάτος Ε.Θ., Στρατοπούλου Ε.Θ., 1997. Αξιολόγηση της δράσης των αρπακτικών Anthocoridae πάνω στον πληθυσμό της ψύλλας της αχλαδιάς, *Cacopsylla pyri* L., στην περιοχή της Μαγνησίας. Πρακτικά 6^{ου} Πανελ. Εντομολ. Συν., Χανιά.

Καρανδεινός Μ., 1995. Συνέπειες στα Ελληνικά οικοσυστήματα από τη χρήση εντομοκτόνων. Πρακτικά 5^{ου} Πανελ. Εντομολ. Συν., Αθήνα.

Κιζλαρή Έλλη, 2004. Μελέτη Ρύπανσης εδάφους θερμοκηπίων από φυτοφάρμακα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.

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

Μαχαιρά Κ., 2001. Χρόνιες επιδράσεις από την έκθεση σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Μπενάκειο φυτοπαθολογικό ινστιτούτο.

Μουντράκης Δ.Μ., 1985. Γεωλογία της Ελλάδας

Ορφανίδης Γ.Μ., 1995. Η ολοκληρωμένη αντιμετώπιση των εχθρών των καλλιεργειών στην Κύπρο: Εφαρμογή και προοπτικές. Πρακτικά 5^{ου} Πανελ. Εντομολ. Συν., Αθήνα.

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

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

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

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

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

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

Ξένη βιβλιογραφία

Albanis T.A., Hela D.G. and Hatzilakos D., 1995. Organochlorine residues in eggs of *Pelecanus crispus* and its prey in wetlands of Amvrakikos gulf, north-western Greece. *Chemosphere*, 31 (11/12).

Alexandrakis V. Et Benassy C.,1979. Essai d'appréciation des dégats provoqués sur oliviers en Crète, par la présence d' *Aspidiotus nerii* Bouche (Homoptera, Diaspididae). *Revue de Zoologie Agricole et de Pathologie Végétales*, 2.

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

Augiri S., Focardi S., Hulea D. and Renzoni A., 2000. Organochlorine contamination in bird's eggs from the Danube Delta. *Environmental Pollution*, 109.

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

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

Fletcher M. R. and Grave RC., 1992. Post-registration surveillance to detect wildlife problems arising from approved pesticides. *Proc. Br. Crop Protection Council: Pests and Diseases*.

Fletcher M.R., Hunter K., Barnelli E.A. and Sharp E.A. 1997. Pesticide poisoning of animals 1996: investigations of suspected incidents in the United Kingdom. Report of the Environmental Panel of the Advisory Committee on Pesticides, MAFF, London.

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

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

Lambropoulou, D.A., I.K. Konstantinou, T.A. Albanis 2000. "Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas-chromatography coupled with elec-

tron-capture and mass spectrometric detection”, Journal of chromatography A, vol. 893, pp. 143-156.

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

Loumbourdis N.S. and Wray D.,1998. Heavy metal concentration in the frog *Rana ridibunda* from a small river of Macedonia, Northern Greece. *Environment International*, 24.

Mastersizer Reference Manual

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

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

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

Rumbos I.C, Papaioannou – Souliotis P., Adamopoulos I., and Markouiannaki Printziou, D., 2000. Side effect of pesticides used in organic viticulture based on copper, sulphur and *Bacillus thuringiensis* on the populations of the predatory mite *Phytoseius finitimus*.

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

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

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

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

Way, J.M. and Chancellor R.J., 1976. Herbicides and higher plant ecology. Herbicides, Physiology, Biochemistry, Ecology, Vol.2, Academic Press, London- New York- S.Francisco.

Wiley Library of mass spectra (ηλεκτρονική βιβλιοθήκη)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Κοκκομετρική ανάλυση με περίθλαση ακτινών Laser

TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE Department of Mineral Resources Engineering Mineral Processing Laboratory

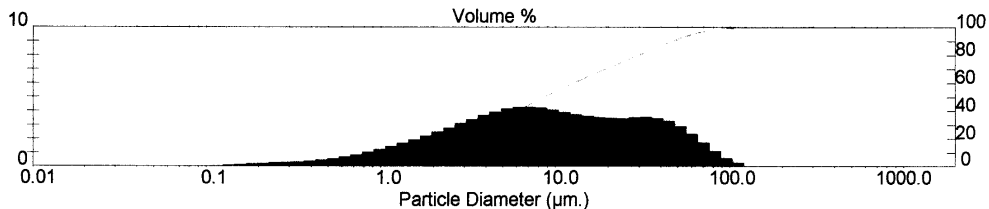
Laser Diffraction Size Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: OUT	Run Number: 6	Measured: Sat, Mar 12, 2005 4:45PM
Sample File: ELLH	Record Number: 13	Analysed: Sat, Mar 12, 2005 4:45PM
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: -0.063mm		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obscuration: 23.9 %
Presentation: 3OJD	[Particle R.I. = (1.5295, 1.0000);	Dispersant R.I. = 1.3300]	Residual: 0.668 %
Analysis Model: Polydisperse			
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0102 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 2.0340 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 1.39 um	D (v, 0.5) = 8.65 um	D (v, 0.9) = 46.18 um
D [4, 3] = 17.09 um	D [3, 2] = 2.95 um	Span = 5.180E+00	Uniformity = 1.549E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	4.29	7.72	46.86
0.06	0.01	0.07	0.01	7.72	4.22	9.00	51.08
0.07	0.02	0.08	0.03	9.00	4.09	10.48	55.17
0.08	0.03	0.09	0.06	10.48	3.92	12.21	59.09
0.09	0.05	0.11	0.11	12.21	3.76	14.22	62.85
0.11	0.08	0.13	0.20	14.22	3.63	16.57	66.49
0.13	0.12	0.15	0.31	16.57	3.54	19.31	70.03
0.15	0.16	0.17	0.47	19.31	3.50	22.49	73.53
0.17	0.20	0.20	0.67	22.49	3.48	26.20	77.00
0.20	0.25	0.23	0.92	26.20	3.54	30.53	80.55
0.23	0.30	0.27	1.22	30.53	3.57	35.56	84.12
0.27	0.33	0.31	1.55	35.56	3.51	41.43	87.63
0.31	0.36	0.36	1.91	41.43	3.29	48.27	90.92
0.36	0.42	0.42	2.33	48.27	2.91	56.23	93.83
0.42	0.50	0.49	2.82	56.23	2.37	65.51	96.20
0.49	0.58	0.58	3.41	65.51	1.75	76.32	97.95
0.58	0.71	0.67	4.11	76.32	1.14	88.91	99.09
0.67	0.85	0.78	4.96	88.91	0.63	103.58	99.72
0.78	1.05	0.91	6.01	103.58	0.28	120.67	100.00
0.91	1.25	1.06	7.26	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	1.47	1.24	8.73	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	1.71	1.44	10.45	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	1.96	1.68	12.41	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.23	1.95	14.63	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.51	2.28	17.14	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	2.80	2.65	19.95	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	3.10	3.09	23.05	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	3.41	3.60	26.46	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	3.70	4.19	30.16	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	3.96	4.88	34.12	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	4.17	5.69	38.28	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	4.28	6.63	42.56	754.23	0.00	878.67	100.00



Malvern Instruments Ltd.
Malvern, UK
Tel:01684 892456 Fax:01684 892789

Mastersizer S long bed Ver. 2.14
Serial Number:

p.
11 Oct 05 13

TECHNICAL UNIVERSITY OF CRETE
Department of Mineral Resources Engineering
Mineral Processing Laboratory

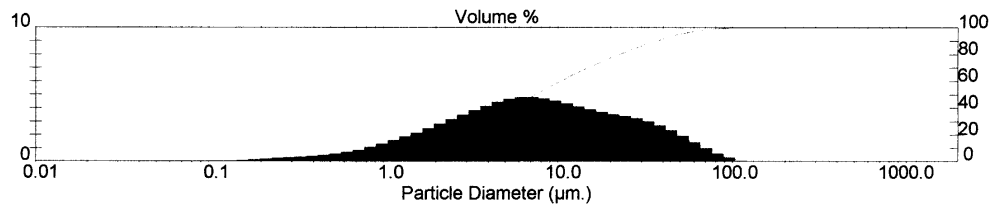
Laser Diffraction Size Analysis Report

Sample Details		
Sample ID: IN	Run Number: 4	Measured: Sat, Mar 12, 2005 4:41PM
Sample File: ELLH	Record Number: 12	Analysed: Sat, Mar 12, 2005 4:41PM
Sample Path: C:\SIZERS\DATA\		Result Source: Analysed
Sample Notes: -0.063mm		

System Details			
Range Lens: 300RF mm	Beam Length: 2.40 mm	Sampler: MS14	Obscuration: 23.0 %
Presentation: 3OJD	[Particle R.I. = (1.5295, 1.0000); Dispersant R.I. = 1.3300]		
Analysis Model: Polydisperse			Residual: 0.584 %
Modifications: None			

Result Statistics			
Distribution Type: Volume	Concentration = 0.0098 %Vol	Density = 1.000 g / cub. cm	Specific S.A. = 1.9893 sq. m / g
Mean Diameters:	D (v, 0.1) = 1.39 um	D (v, 0.5) = 7.42 um	D (v, 0.9) = 36.32 um
D [4, 3] = 13.88 um	D [3, 2] = 3.02 um	Span = 4.707E+00	Uniformity = 1.417E+00

Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%	Size Low (um)	In %	Size High (um)	Under%
0.05	0.00	0.06	0.00	6.63	4.79	7.72	51.24
0.06	0.00	0.07	0.00	7.72	4.70	9.00	55.94
0.07	0.00	0.08	0.01	9.00	4.54	10.48	60.47
0.08	0.01	0.09	0.02	10.48	4.33	12.21	64.80
0.09	0.02	0.11	0.04	12.21	4.12	14.22	68.92
0.11	0.04	0.13	0.08	14.22	3.90	16.57	72.82
0.13	0.07	0.15	0.15	16.57	3.68	19.31	76.50
0.15	0.11	0.17	0.26	19.31	3.53	22.49	80.03
0.17	0.16	0.20	0.42	22.49	3.38	26.20	83.40
0.20	0.22	0.23	0.64	26.20	3.21	30.53	86.61
0.23	0.28	0.27	0.92	30.53	3.00	35.56	89.61
0.27	0.31	0.31	1.24	35.56	2.71	41.43	92.32
0.31	0.34	0.36	1.58	41.43	2.35	48.27	94.67
0.36	0.41	0.42	1.99	48.27	1.91	56.23	96.58
0.42	0.49	0.49	2.48	56.23	1.44	65.51	98.02
0.49	0.58	0.58	3.06	65.51	0.99	76.32	99.01
0.58	0.71	0.67	3.77	76.32	0.60	88.91	99.61
0.67	0.86	0.78	4.64	88.91	0.33	103.58	99.94
0.78	1.09	0.91	5.72	103.58	0.06	120.67	100.00
0.91	1.32	1.06	7.05	120.67	0.00	140.58	100.00
1.06	1.58	1.24	8.62	140.58	0.00	163.77	100.00
1.24	1.86	1.44	10.48	163.77	0.00	190.80	100.00
1.44	2.16	1.68	12.64	190.80	0.00	222.28	100.00
1.68	2.47	1.95	15.11	222.28	0.00	258.95	100.00
1.95	2.81	2.28	17.92	258.95	0.00	301.68	100.00
2.28	3.15	2.65	21.07	301.68	0.00	351.46	100.00
2.65	3.50	3.09	24.57	351.46	0.00	409.45	100.00
3.09	3.83	3.60	28.40	409.45	0.00	477.01	100.00
3.60	4.15	4.19	32.55	477.01	0.00	555.71	100.00
4.19	4.44	4.88	37.00	555.71	0.00	647.41	100.00
4.88	4.67	5.69	41.66	647.41	0.00	754.23	100.00
5.69	4.79	6.63	46.45	754.23	0.00	878.67	100.00

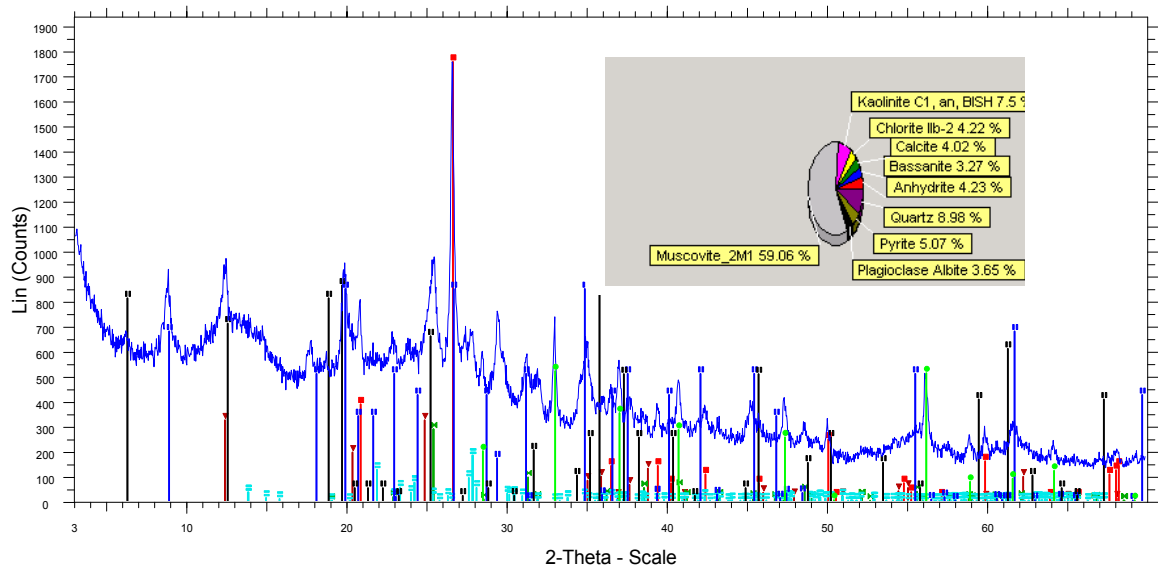


Malvern Instruments Ltd.
 Malvern, UK
 Tel:01684 892456 Fax:01684 892789

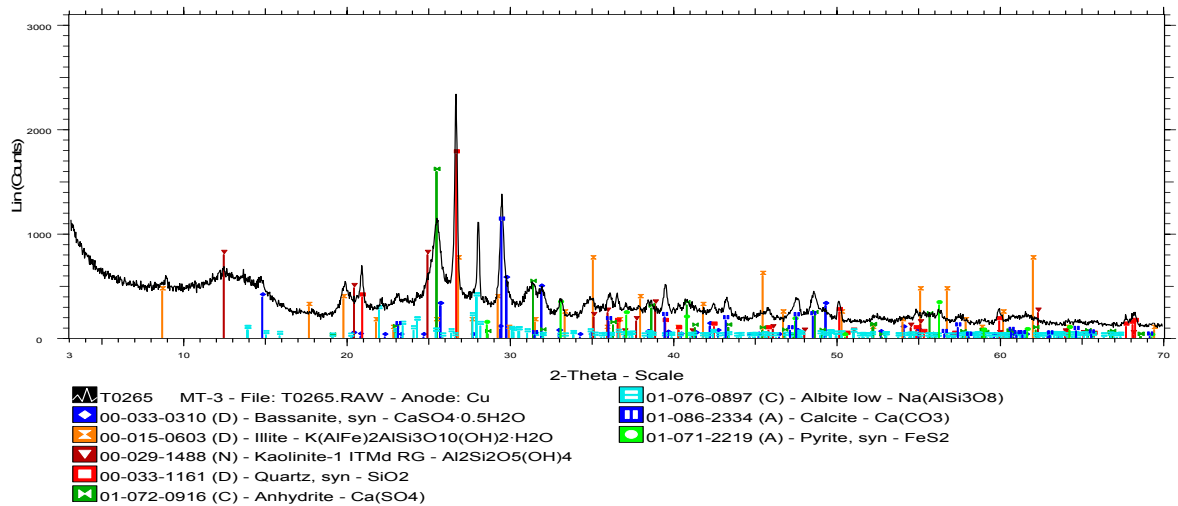
Mastersizer S long bed Ver. 2.14
 Serial Number:

p.
 11 Oct 05 13:.

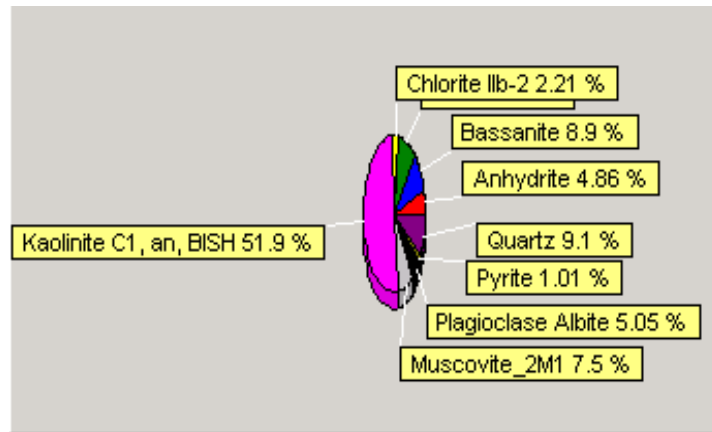
Ανάλυση XRD



T0252 KP-1

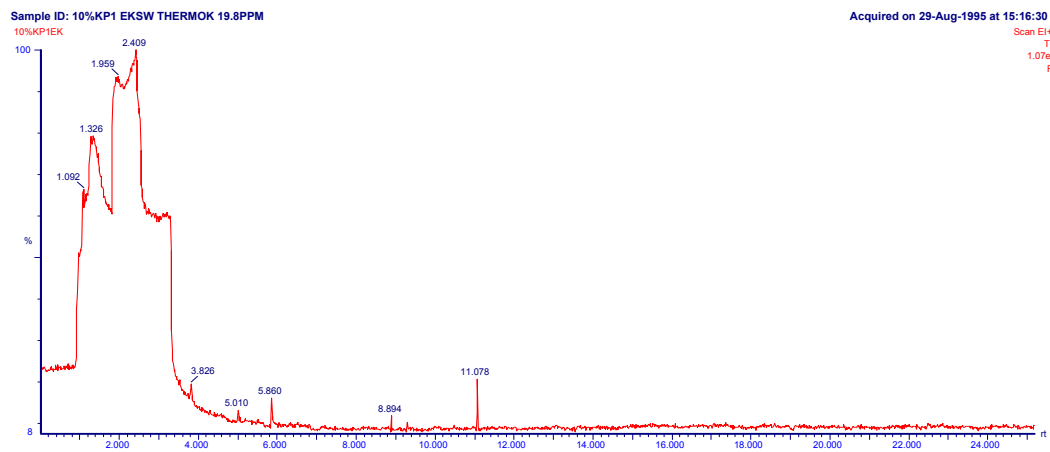


T0265 MT-3

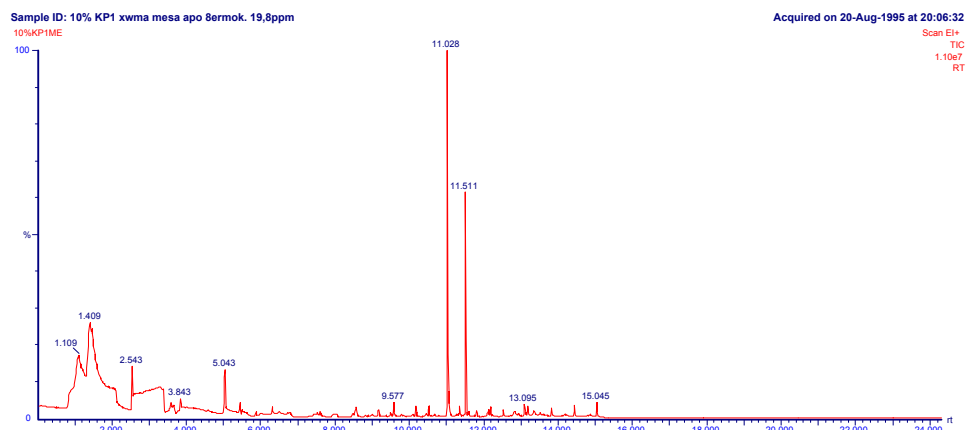


Χρωματογραφήματα δειγμάτων

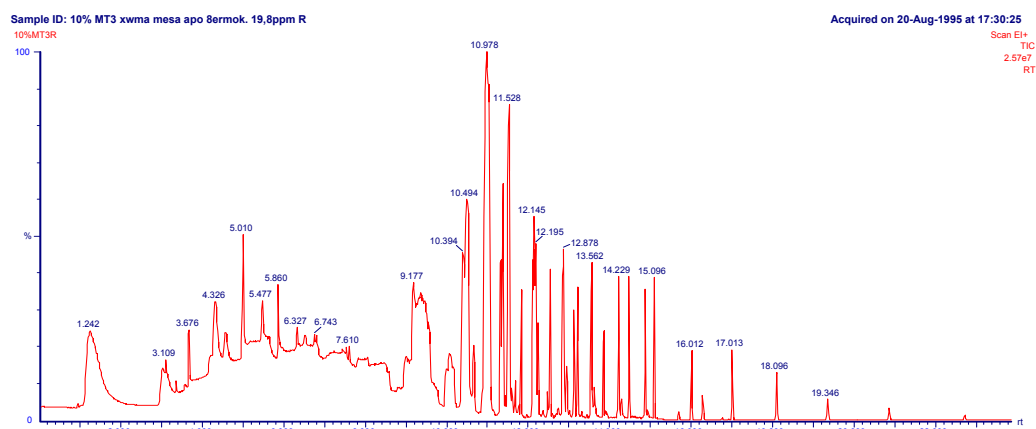
4. 10% ΚΠ-1 ακαλλιέργητου δείγματος



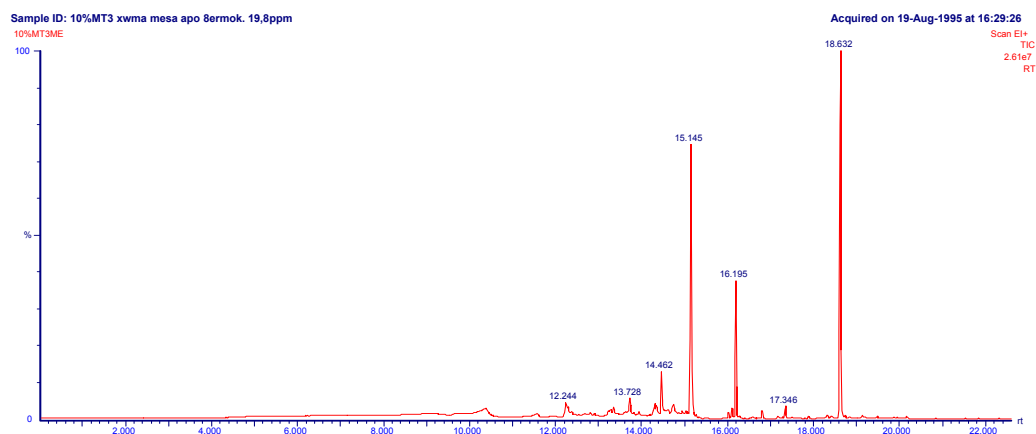
5. 10% ΚΠ-1 καλλιεργημένου δείγματος



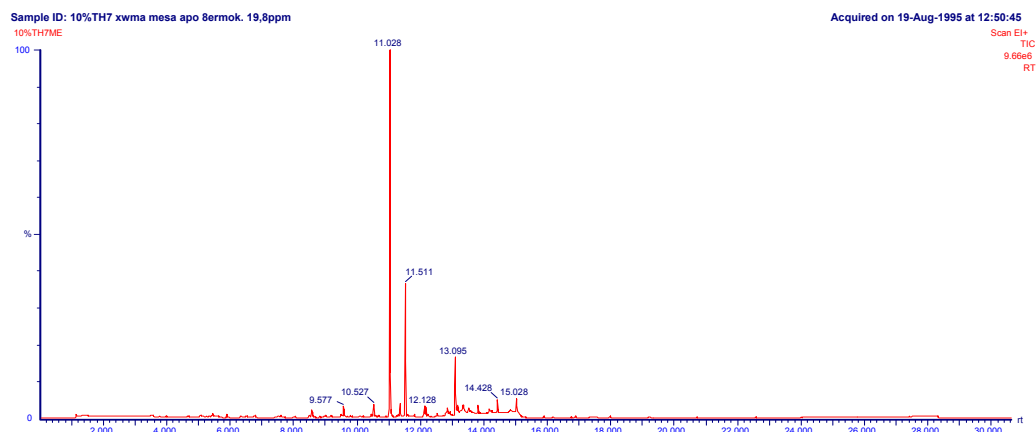
6. 10% MT-3 ακαλλιέργητου δείγματος



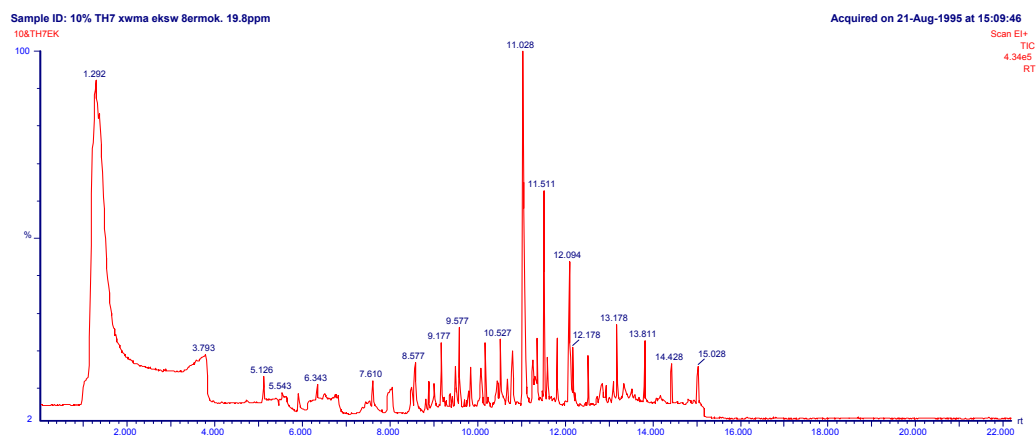
7. 10% MT-3 καλλιεργημένου δείγματος



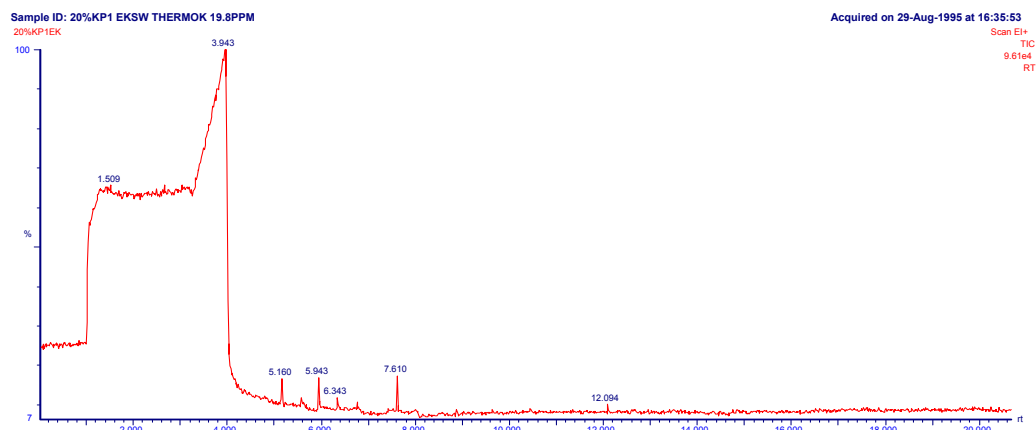
8. 10% TH-7 ακαλλιέργητου δείγματος



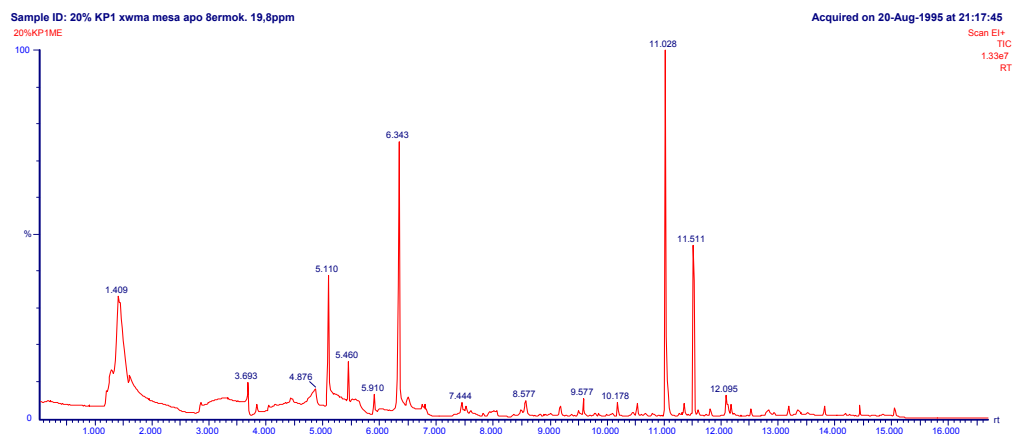
9. 10% ΤΗ-7 καλλιεργημένου δείγματος



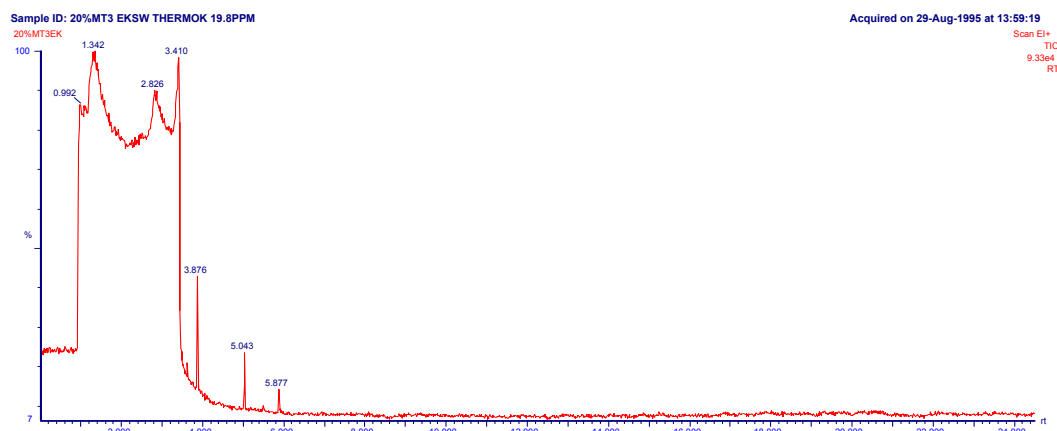
10. 20% ΚΠ-1 ακαλλιέργητου δείγματος



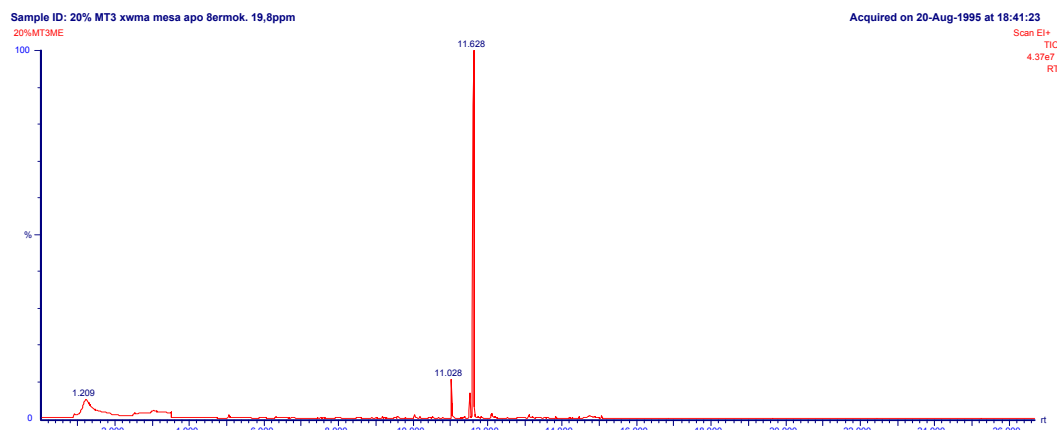
11. 20% ΚΠ-1 καλλιεργημένου δείγματος



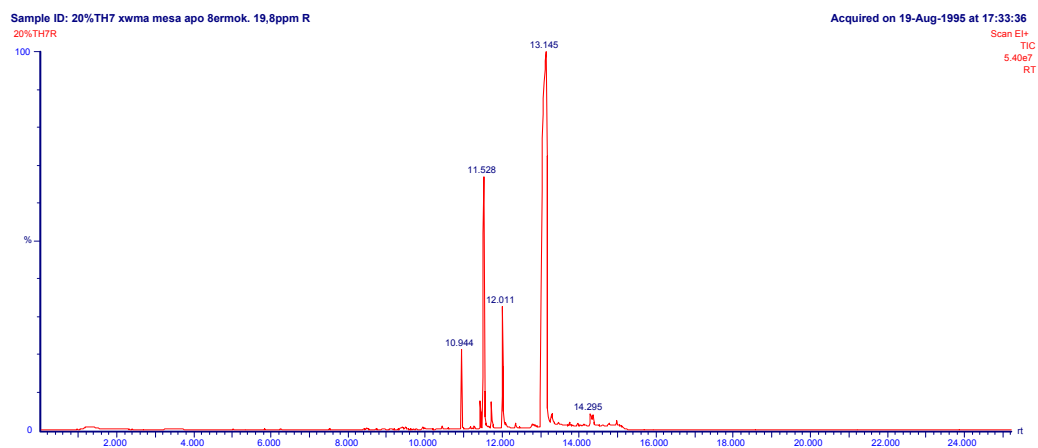
12. 20% MT-3 ακαλλιέργητου δείγματος



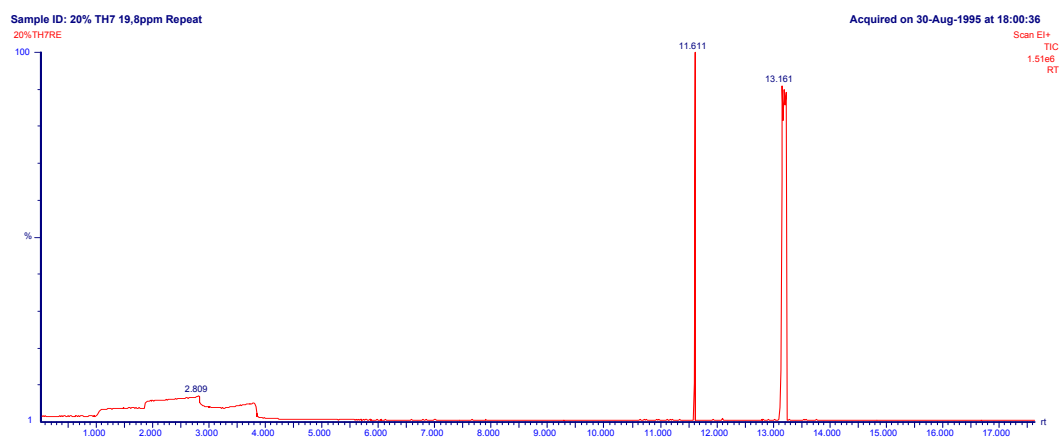
13. 20% MT-3 καλλιεργημένου δείγματος



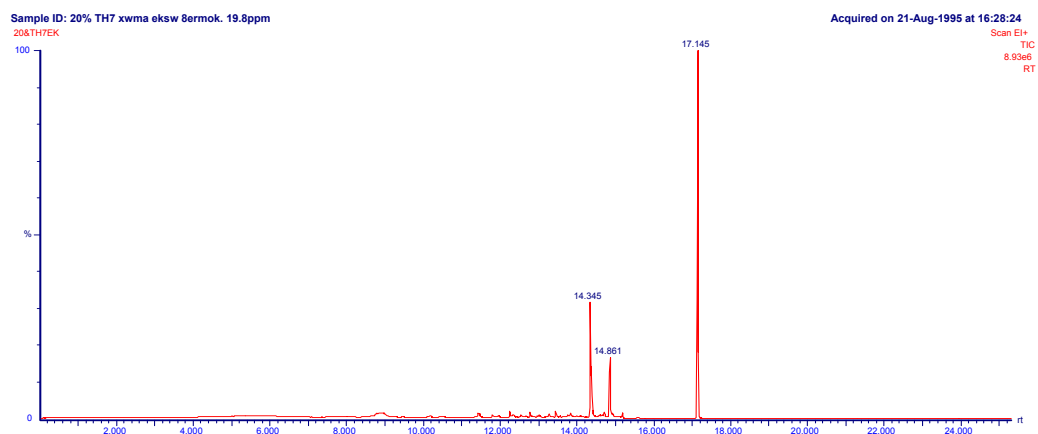
14. 20% TH-7 καλλιεργημένου δείγματος (1^η Ανάλυση)



15. 20% TH-7 καλλιεργημένου δείγματος (2^η Ανάλυση)



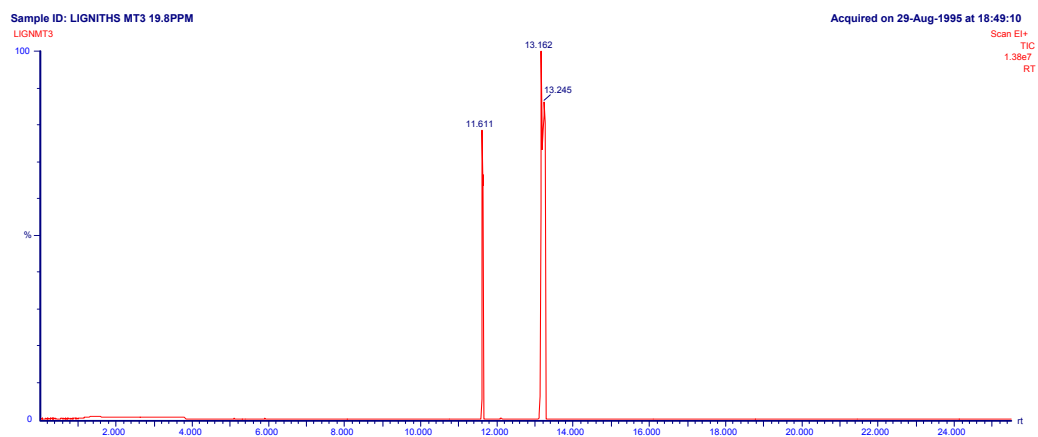
16. 20% TH-7 ακαλλιεργητου δείγματος



17. Λιγνίτης ΚΠ-1



18. Λιγνίτης MT-3



19. Λιγνίτης TH-7

