

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΩΝ
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΤΡΙΑΖΙΝΩΝ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΔΡΑΚΟΥΛΑΚΗΣ ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΕΥΡΙΠΙΔΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΥ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2009

**ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΟ ΓΙΓΝΕΣΘΑΙ ΤΩΝ
ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ ΤΟΥ ΤΥΠΟΥ ΤΡΙΑΖΙΝΩΝ**

TRIAZINE TYPE HERBICIDES :ENVIRONMENTAL FATE

**Αφιερώνεται
στη γυναίκα μου και
στις κόρες μου**

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εργασία αυτή προτάθηκε από τον Καθηγητή του Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, κ. Ευριπίδη Στεφάνου, προς τον οποίο εκφράζω τις θερμότερες ευχαριστίες μου για την υποδειγματική καθοδήγηση, το συνεχές ενδιαφέρον και την ηθική συμπαράσταση του σε όλη την διάρκεια εκπόνησης αυτής της εργασίας.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή κ. Ν. Μιχαλόπουλο και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Σ. Περγαντή του Πανεπιστημίου Κρήτης, για τη βοήθεια στην προσπάθεια μου και τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Ευχαριστώ επίσης όλους τους καθηγητές του προγράμματος «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος» καθώς και το τμήμα Χημείας, που με δέχτηκε ως μεταπτυχιακό φοιτητή, δίνοντας μου την ευκαιρία να διευρύνω τις γνώσεις μου στον τομέα των Περιβαλλοντικών Επιστημών.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τη σύζυγο μου Σμάρω, για την ενθάρρυνση και ηθική υποστήριξη που μου πρόσφερε όλα τα χρόνια της παραμονής μου στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης.

Μέλη τριμελούς εξεταστικής επιτροπής:

1. **Ευριπίδης Στεφάνου**, Καθηγητής Τμήματος Χημείας (Επιβλέπων Καθηγητής)
2. **Νικόλαος Μιχαλόπουλος**, Καθηγητής Τμήματος Χημείας
3. **Σπύρος Περγαντής**, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας

SUMMARY

Triazines are applied to the soil in hopes of obtaining season-long weed control. It is desirable for the chemicals to control weeds during the season of application, but they should not remain to affect subsequent crop growth. Anything that affects the disappearance or breakdown of herbicide affects persistence. Many factors determine the length of time herbicides persist. Most factors fall into three categories: soil factor, climatic conditions, and herbicidal properties. These categories strongly interact with one another. Triazines while often benefiting farming productivity can have detrimental environmental effects when applied improperly.

s- Triazine herbicide, such as atrazine and simazine, commonly undergo oxidative dealkylation reaction in soil. Soil fungi have been shown to catalyze dealkylation reactions with s-triazine substrates. In contrast, the bacterial metabolism of atrazine to carbon dioxide and ammonia is well defined and known to occur via a series of hydrolytic reactions.

Triazines are frequently detected in ground and surface water. Detection of triazine in surface water follows a pattern of major peaks in agricultural field applications associated with spring planting. The physico-chemical properties of triazines make them especially susceptible to leaching and surface runoff, especially during heavy rains. Triazines have a large potential for movement into a solution and only a moderate potential for soil sorption. These properties have resulted in the contamination of surface and ground water.

Triazine herbicides are at present among the most widely used herbicides in agriculture. Because of their relatively high solubility, triazine and metabolite residues are frequently detected in environmental samples i.e. drinking-, ground-, surface-water and soil, and in food products. The separation, identification and determination of triazine residues in different environmental samples is necessary for solving various environmental problems. Different techniques have been applied for the determination of triazines. The accuracy and precision of the analyses are dependent on both sample preparation and instrumental performance.

The metabolism of triazines in the rat has been studied extensively. In studies with Sprague-Dawley rats documents rapid absorption from the gastrointestinal system into blood circulation. The highest levels of triazine were found in the kidney, liver and red blood cells. The major degradation pathway for atrazine in rats is N-dealkylation, producing monodealkylated chloro-s-triazine. The routes of excretion are through bile, urine, and feces, with urine as the major route. The toxicological properties of triazines and its degradation products have been studied in mammals and aquatic organisms following the discovery of surface water contamination in many usage areas. Atrazine has been shown to cause increased mammary tumors in female Sprague-Dawley rats in long term feeding studies. This is the result of the delay in the Luteinizing hormone (LH) surge responsible for the initiation of ovulation. Atrazine has been reported to be more toxic than any of its degradation products formed in water.

The contamination of soils, groundwater and surface waters by herbicides poses major clean-up problems. Bioremediation methods for in situ treatment are needed as alternative and/or supplementary approaches for cost-effective and residue-free clean-up. Laboratory studies of removal of s-triazines from water by the photodecomposition process with of UV radiation and addition of hydro peroxide, O₃ e.t.c. in order to increase the oxidation of organics are presented.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι τριαζίνες εφαρμόζονται στο έδαφος με σκοπό τον έλεγχο των ζιζανίων. Είναι επιθυμητό τα ζιζανιοκτόνα να ελέγχουν τα ζιζάνια κατά τη διάρκεια της περιόδου εφαρμογής, αλλά να μην παραμένουν για να επηρεάσουν τις επόμενες καλλιέργειες. Το κάθε τι που επηρεάζει την αποσύνθεση του ζιζανιοκτόνου επηρεάζει την παραμονή του. Πολλοί παράγοντες καθορίζουν το χρόνο παραμονής του ζιζανιοκτόνου. Οι παράγοντες αυτοί ανήκουν σε τρεις κατηγορίες: παράγοντας έδαφος, κλιματικές συνθήκες, και ιδιότητες ζιζανιοκτόνου. Οι τρεις αυτοί παράγοντες αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Οι τριαζίνες ενώ συχνά ωφελούν την παραγωγικότητα στη γεωργία μπορεί να έχουν επιζήμιες περιβαλλοντικές επιδράσεις όταν εφαρμόζονται με μη ορθολογικό τρόπο.

Τα s-τριαζινικά ζιζανιοκτόνα, όπως η atrazine και η simazine, υφίσταται κοινά οξειδωτικές αντιδράσεις απαλκυλίωσης στο έδαφος. Μύκητες του εδάφους έχει δείχθει ότι καταλύουν τις αντιδράσεις απαλκυλίωσης. Σε αντίθεση, ο βακτηριακός μεταβολισμός της atrazine σε διοξείδιο του άνθρακα και αμμωνία είναι καλά μελετημένος και λαμβάνει χώρα μέσω μιας σειράς υδρολυτικών αντιδράσεων.

Οι τριαζίνες συχνά ανιχνεύονται στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Η ανίχνευση των τριαζινών στα επιφανειακά νερά ακολουθεί τις περιόδους εφαρμογής τους που σχετίζονται με την φύτευση την άνοιξη. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των τριαζινών κάνουν αυτές ιδιαίτερα ευαίσθητες στην έκπλυση και την επιφανειακή απορροή, ειδικά κατά τη διάρκεια καταιγίδας. Οι τριαζίνες έχουν μεγάλο δυναμικό μετακίνησης σε ένα διάλυμα και ενδιάμεσο δυναμικό προσρόφησης στο έδαφος. Αυτές οι ιδιότητες οδηγούν σε ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών.

Τα τριαζινικά ζιζανιοκτόνα είναι από τα περισσότερο ευρέως χρησιμοποιούμενα ζιζανιοκτόνα στη γεωργία. Εξαιτίας της σχετικά υψηλής τους διαλυτότητας, οι τριαζίνες και οι μεταβολίτες τους συχνά ανιχνεύονται σε περιβαλλοντικά δείγματα όπως πόσιμου-, υπόγειου-, επιφανειακού- νερού και εδάφους καθώς και σε προϊόντα τροφών. Ο διαχωρισμός, η ανίχνευση και ο καθορισμός των υπολειμμάτων τριαζινών σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα είναι αναγκαίος για την επίλυση πολλών περιβαλλοντικών προβλημάτων. Διάφορες τεχνικές εφαρμόζονται για τον καθορισμό των τριαζινών. Η ακρίβεια των αναλύσεων εξαρτάται από την προετοιμασία του δείγματος και την απόδοση των οργάνων.

Ο μεταβολισμός των τριαζινών στους αρουραίους έχει μελετηθεί εκτεταμένα. Σε πολλές μελέτες με Sprauge-Dawley αρουραίους φαίνεται ραγδαία απορρόφηση από το γαστρεντερικό σύστημα μέσω της κυκλοφορίας του αίματος. Τα υψηλότερα επίπεδα τριαζίνης βρέθηκαν στο νεφρό, στο συκώτι και τα ερυθρά αιμοσφαίρια. Το κύριο μονοπάτι αποικοδόμησης της atrazine στους αρουραίους είναι η N-απαλκυλίωση, παράγοντας μονοαπαλκυλιωμένες χλώρο-s-τριαζίνες. Οι οδοί απέκκρισης είναι μέσω της χολής, των ούρων και των περιττωμάτων, με τα ούρα σαν κύρια οδό. Οι τοξικολογικές ιδιότητες των τριαζινών και των μεταβολιτών

τους έχουν μελετηθεί στα θηλαστικά και στους υδρόβιους οργανισμούς ακολουθώντας την ανακάλυψη της ρύπανσης των επιφανειακών νερών σε πολλές περιοχές χρήσης. Η atrazine έχει δειχθεί ότι προκαλεί αυξανόμενα περιστατικά όγκων μαστικού αδένου σε θηλυκούς Sprague-Dawley αρουραίους σε μακριάς έκθεσης τροφικές μελέτες. Αυτό είναι αποτέλεσμα της μείωση του επιπέδου της ωχρινότροπου ορμόνης που είναι υπεύθυνη για την ωορρηξία. Η atrazine αναφέρεται ότι είναι περισσότερο τοξική από τα προϊόντα αποικοδόμησης της στο νερό.

Η ρύπανση των εδαφών, των υπόγειων και επιφανειακών νερών από τα ζιζανιοκτόνα αποτελεί σημαντικό πρόβλημα. Οι μέθοδοι βιοαποικοδόμησης με τη χρήση μικροοργανισμών στη φυσική θέση μεταχείρισης χρειάζονται σαν εναλλακτικές ή συμπληρωματικές προσεγγίσεις επειδή είναι αποδοτικές οικονομικά και συμβάλλουν στη μείωση των υπολειμμάτων. Εργαστηριακές μελέτες που αφορούν την απομάκρυνση των τριαζινών από το νερό με τη διαδικασία φωτοαποικοδόμησης με τη χρήση UV ακτινοβολίας και καταλύτες H_2O_2 , O_3 κ.ά. με σκοπό τη αύξηση της οξειδωσης των οργανικών που είναι παρόντα στο νερό έχουν εφαρμοστεί.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1.	Γενικά περί τριαζινών.....	14
1.2.	Παραγωγή και χρήση atrazine και simazine.....	15
1.3.	Τρόπος δράσης atrazine και simazine.....	16
1.4.	Μεταβολισμός στα φυτά.....	17
	Φυσικοχημικές ιδιότητες atrazine, simazine.....	17
1.5.	Σκοπός της παρούσας μελέτης.....	18

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ATRAZINE ΚΑΙ SIMAZINE

2.1.	Μικροβιακή αποικοδόμηση.....	20
2.2.	Οξειδωτικές διαδικασίες αποικοδόμηση της atrazine και simazine.....	28
2.2.1.	Φωτόλυση - Φωτοαποικοδόμηση-Φωτοκατάλυση.....	28
2.2.1.α.	Φωτοαποικοδόμηση στο έδαφος.....	33
2.2.1.β.	Φωτοαποικοδόμηση στο νερό.....	36
2.2.2.	Υδρόλυση.....	47

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ATRAZINE, SIMAZINE ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΩΝ ΤΟΥΣ

3.1	Γενικές θεωρήσεις.....	51
3.2	Προκατεργασία δείγματος.....	52
3.3	Προετοιμασία του δείγματος.....	54
3.3.1.	Υγρή - στερεά εκχύλιση (liquid-solid extraction).....	54
3.3.2.	Η υγρή-υγρή εκχύλιση (liquid-liquid extraction - LLE).....	54
3.3.3.	Soxhlet.....	54
3.3.4.	Στερεάς φάσης εκχύλιση (solid-phase extraction - SPE).....	55
3.3.5	Εκχύλιση ανοσοσυγγένειας (immunoaffinity extraction - IAE).....	57
3.3.6.	Τεχνολογία των πολυμερών μοριακών αποτυπωμάτων (molecularly imprinted polymers - MIPs).....	59
3.3.7.	Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid-phase microextraction - SPME).....	61
3.3.8.	Εκχύλιση υπό πίεση (pressure fluid extraction - PFE).....	61
3.3.9.	Εκχύλιση βοηθούμενη από μικροκύματα (micro wave-assisted extraction- MAE).....	61
3.3.10.	Εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό (supercritical liquid extraction - SFE).....	62
3.3.11.	Εκχύλιση εδαφικής στήλης (soil column extraction - SCE).....	62
3.3.12.	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (size exclusion	

chromatography-SEC).....	62
3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ.....	63
3.4.1. Αέριος χρωματογραφία (gas chromatography - GC).....	64
3.4.2. Υγρή χρωματογραφία (Liquid Chromatography - LC).....	64
3.4.3. Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση (capillary Electrophoresis - CE).....	66
3.5 Υπολείμματα ατραζίνης και σιμαζίνης σε διάφορα υλικά.....	68
3.5.1. Υπολείμματα atrazine και simazine στην ατμόσφαιρα και στο έδαφος.....	68
3.5.2. Καθορισμός υπολειμμάτων atrazine και simazine στο νερό με τριχοειδή αέριο χρωματογραφία και υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (high performance liquid chromatography-HPLC).....	71
3.5.3. Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στις τροφές και τα προϊόντα από τροφές.....	77
3.5.4. Καθορισμός υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων με άλλες χρωματογραφικές τεχνικές.....	81
3.5.5. Καθορισμός υπολειμμάτων atrazine και simazine σε βιολογικά υλικά.....	83

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΥΧΗ ΤΗΣ ATRAZINE ΚΑΙ SIMAZINE ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ

4.1. Γενικά.....	84
4.2. Μελέτη περιβαλλοντικής τύχης atrazine και simazine στο έδαφος.....	85
4.2.1. Συστατικά του εδάφους.....	85
4.2.2. Φυσικές ιδιότητες του εδάφους.....	86
4.2.3. Τα ανόργανα υλικά και η μηχανική σύσταση των εδαφών.....	86
4.2.4. Τα ορυκτά της αργίλλου.....	89
4.2.5. Οξείδια και υδροξείδια.....	94
4.2.6. Οργανική ουσία του εδάφους.....	96
4.2.7. Ιδιότητες του εδάφους.....	102
4.2.7.1. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity - CEC).....	98
4.2.7.2. Οξύτητα του εδάφους.....	99
4.2.8. Υπολογισμός συντελεστή κατανομής οκτανόλης - νερού (K_{ow}) (ΔΙΠΟΦΙΛΙΑ).....	104
4.2.9. Προσρόφηση.....	107
4.2.10. Περιβαλλοντική τύχη atrazine και simazine στο έδαφος.....	114
Δεσμευμένα Υπολείμματα.....	156
4.3. Μελέτη περιβαλλοντικής τύχης atrazine και simazine στο νερό (υπόγεια και επιφανειακά νερά).....	169
4.4. Μελέτη περιβαλλοντικής τύχης atrazine και simazine στην ατμόσφαιρα.....	200
4.5. Atrazine, simazine και τρόφιμα.....	201

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΤΡΑΖΙΝΕ, ΣΙΜΑΖΙΝΕ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

5.1.	Γενικά.....	203
5.2.	Μηχανισμοί της Τοξικότητας.....	203
5.3.	Τοξικοκινητική.....	208
5.3.1.	Απορρόφηση, κατανομή και απέκκριση.....	208
5.3.1.1.	Εισπνοή.....	208
5.3.1.2.	Είσοδος από το στόμα.....	208
5.3.1.3.	Επαφή με το δέρμα.....	209
5.3.1.4.	Κατανομή στους ιστούς.....	210
5.4.	Μεταβολισμός και φαρμακοκινητικές μελέτες.....	210
5.5.	Τοξικότητα στον άνθρωπο.....	215
5.5.1.	Τοξικότητα μιας δόσης.....	215
5.5.2.	Ερεθισμός δέρματος.....	215
5.5.3.	Ευαισθητοποίηση.....	215
5.5.4.	Επαναληπτικές δόσεις τοξικότητας.....	215
5.5.5.	Τοξικότητα στην αναπαραγωγή.....	215
5.5.6.	Μεταλλαξογόνες και γονοτοξικές επιδράσεις.....	216
5.5.7.	Καρκινογόνες επιδράσεις.....	216
5.6.	Τοξικότητα στα ζώα.....	218
5.6.1.	Τοξικότητα απλής δόσης.....	218
5.6.1.1.	Εισπνοή.....	218
5.6.1.2.	Στοματική δόση.....	218
5.6.1.3.	Επαφή με το δέρμα.....	219
5.6.2.	Ερεθισμός.....	219
5.6.2.1.	Ερεθισμός δέρματος.....	219
5.6.2.2.	Ερεθισμός ματιών.....	219
5.6.3.	Ευαισθητοποίηση.....	219
5.6.4.	Επαναλαμβανόμενες δόσεις τοξικότητας.....	219
5.6.4.1.	Εισπνοή.....	219
5.6.4.2.	Είσοδος από το στόμα.....	220
5.6.4.3.	Επαφή με το δέρμα.....	222
5.6.5.	Τοξικότητα στην αναπαραγωγή.....	222
5.6.5.1.	Εισπνοή.....	222
5.6.5.2.	Είσοδος από το στόμα.....	222
5.6.5.3.	Επαφή με το δέρμα.....	226
5.6.5.4.	Άλλες πορείες.....	226
5.6.6.	Τοξικολογικές Μελέτες.....	226
5.6.7.	Μεταλλαξογόνες (mutagenic) και γονοτοξικές (genotoxic) Επιδράσεις.....	227
5.6.8.	Καρκινογόνες επιδράσεις.....	228
5.6.9.	Αναπαραγωγική Ανάπτυξη και Νευροενδοκρινικές Επιδράσεις.....	232
5.6.9.1.	Επιδράσεις στα θηλυκά.....	232
5.6.9.2.	Επιδράσεις στα Αρσενικά.....	233
5.6.10.	Κανονισμοί.....	238

5.6.11. Κίνδυνος χαρακτηρισμού μέσω της έκθεσης στο πόσιμο νερό.....239

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΒΙΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ
ΕΔΑΦΩΝ.....241

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....248

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....251

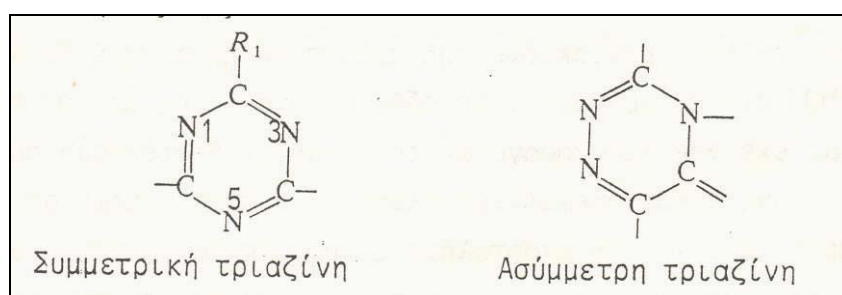
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1. Γενικά περί τριαζινών

Τα ζιζανιοκτόνα της ομάδας των τριαζινών αναπτύχθηκαν από την Εταιρεία Ciba-Geigy μετά το 1955. Ο πυρήνας τους είναι ένας εξαμελής ετεροκυκλικός δακτύλιος με εναλλασσόμενα άτομα άνθρακα και αζώτου (συμμετρικός δακτύλιος) ή μη εναλλασσόμενα (ασύμμετρος δακτύλιος). Όλες οι συμμετρικές τριαζίνες φέρουν υποκαταστάτες της αμινικής ομάδας (NH₂) στα δύο άτομα του άνθρακα που βρίσκονται στις θέσεις 4 και 6 του δακτυλίου (Σχήμα 1). Εξαιτίας των δύο αυτών υποκαταστατών, οι τριαζίνες μπορούν επίσης να ονομάζονται διάμινο-s-τριαζίνες (diamino-s-triazines).



Σχήμα 1. Δομή συμμετρικής και ασύμμετρης τριαζίνης (Ελευθεροχωρινός, 1988)

Ο υποκαταστάτης του ατόμου του άνθρακα που βρίσκεται στη θέση 2 του δακτυλίου καθορίζει την κατάληξη του ονόματος της τριαζίνης και τη διαλυτότητα της στο νερό (Ελευθεροχωρινός, 1988) (Σχήμα 1).

- azine	R ₁ = -Cl	διαλυτότητα	στο	νερό	8,6	ppm
- tryn	R ₁ = -SCH ₃	>>	>>	>>	48	ppm
- ton	R ₁ = -OCH ₃	>>	>>	>>	750	ppm

Όλες σχεδόν οι τριαζίνες, όταν χρησιμοποιούνται στις συνιστώμενες δόσεις καταπολεμούν κυρίως ετήσια ζιζάνια. Τα ζιζανιοκτόνα atrazine και simazine όταν εφαρμόζονται σε υψηλές δόσεις καταπολεμούν και πολυετή ζιζάνια (Ελευθεροχωρινός, 1988).

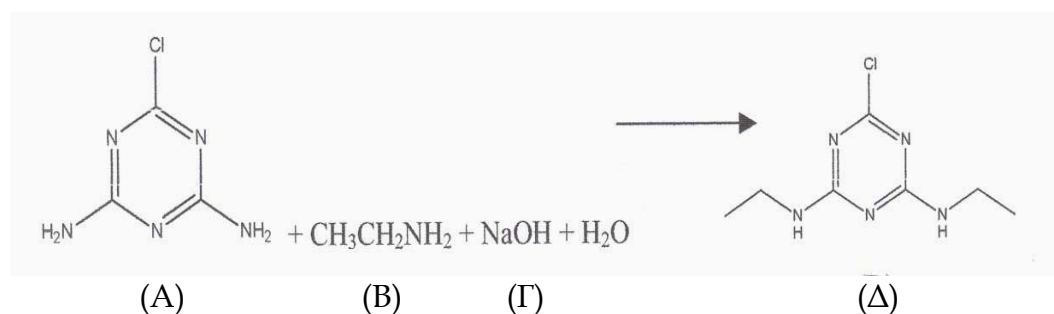
Το ζιζανιοκτόνο simazine εφαρμόζεται κατά κανόνα στο έδαφος από όπου απορροφάται κυρίως από το ριζικό σύστημα των φυτών και μεταφέρεται στα φύλλα τους δια μέσου του αποπλάστη. Το ζιζανιοκτόνο atrazine απορροφάται τόσο από το ριζικό σύστημα όσο και από το φύλλωμα των φυτών. Η προσθήκη κατάλληλων διαβρεκτικών ουσιών στα ζιζανιοκτόνα αυτά συνήθως αυξάνει την απορρόφηση τους από το φύλλωμα, αλλά δεν επηρεάζει τη μετακίνησή τους μέσα σε αυτά, η οποία είναι σχεδόν ανύπαρκτη (Ελευθεροχωρινός, 1988). Εκτός από την χρήση τους στη γεωργία, τα ζιζανιοκτόνα κυρίως επηρεάζουν το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Οι περιβαλλοντικές επιδράσεις θα μπορούσαν να συζητηθούν ως προς την τοξικότητα των ζιζανιοκτόνων στα θηλαστικά, τα πουλιά, τα ψάρια, τα

υδρόβια φυτά και αυτά της ξηράς, και τους μικροοργανισμούς. Η δράση των ζιζανιοκτόνων στην ανθρώπινη υγεία θα μπορούσε να συζητηθεί από την άποψη της δράσης ερεθισμού, τις επιδράσεις στο μεταβολισμό καθώς και τις επιδράσεις στην καρκινικότητα/ μεταλλαξογένεση (Vasilescu et al., 2005).

1.2. Παραγωγή και χρήση atrazine και simazine

Η atrazine και η simazine παράγονται από την αντίδραση της 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine με κατάλληλα ενδιάμεσα (US - EPA, 2002a). Για παράδειγμα, η atrazine παράγεται με την αντίδραση μεταξύ της 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine και της ισοπροπυλαμίνης (isopropyl amine) κάτω από βασικές συνθήκες, ακολουθούμενη από αντίδραση με μονοαιθυλοαμίνη (monoethyl amine) και αραίωση με καυστικό (IARC, 1999a).

Σύμφωνα με τον Melnikon (1971), η simazine (Σχήμα 2 Δ) μπορεί να παραχθεί σε απόδοση >90% από την αντίδραση του κυανουρικού χλωριδίου (cyanuric chloride) (Σχήμα 2Α) με αιθυλαμίνη (ethylamine) (Σχήμα 2Β) και υδροξειδίου του νατρίου (sodium hydroxide) (Σχήμα 2Γ) σε υδατικό μέσο. Σαν ζιζανιοκτόνο, η simazine συχνά πουλιέται σαν μια ανάμεικτη υδατική σκόνη που το μισό από το μείγμα αποτελείται από άργιλλο -καολίνη (kaolin) ή ανθρακικό ασβέστιο (chalk) σαν διαλυτικά μέσα (Melnikon, 1971).



Σχήμα 2. Η παραγωγή της simazine (Δ) από το κυανουρικό χλωρίδιο (Α), την αιθυλαμίνη (Β) και το υδροξειδίου του νατρίου (Γ), σε υδατικό περιβάλλον (Gunasekara, 2004).

Η atrazine και η simazine χρησιμοποιούνται εκτός από τη γεωργία, στη δασοκομία και / ή στα φυτώρια σαν ζιζανιοκτόνα. Η atrazine επίσης χρησιμοποιήθηκε για την καταπολέμηση ζιζανίων σε αεροδρόμια, πάρκα και βιομηχανικές θέσεις καθώς και για την καταπολέμηση των φυκιών μέσα σε πσιίνες. Στην Ευρωπαϊκή Κοινότητα, όπου ένα όριο των 0.1 μg / l έχει καθοριστεί για όλα τα υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στο πόσιμο και υπόγειο νερό, η atrazine έχει περιοριστεί κυρίως για γεωργική χρήση στον αραβόσιτο και το σόργο (IARC 1999a,b, WHO 1996a,b).

Η simazine είναι επίσης αποτελεσματική στην καταπολέμηση των φυκιών. Η atrazine παρά την απαγόρευση της στις περισσότερες Ευρωπαϊκές χώρες, είναι το περισσότερο χρησιμοποιούμενο ζιζανιοκτόνο στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής και καταγράφεται σε περισσότερες από 70 χώρες παγκοσμίως (Kauffmann et al., 2000). Αυτή χρησιμοποιείται από το 1958 σαν ένα προ και μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο για τον έλεγχο των πλατύφυλλων

ζιζανίων στο καλαμπόκι και το σόργο (Jones et al., 1982). Μετά την απορρόφηση από τη ρίζα του ευαίσθητου φυτού η atrazine μεταφέρεται στα φύλλα και ακραία μεριστώματα, όπου αναστέλλει τη φωτοσύνθεση, προκαλώντας έτσι χλώρωση και θάνατο των ζιζανίων (Donnelly et al., 1993). Το καλαμπόκι και τα άλλα ανθεκτικά φυτά έχουν την ικανότητα να απορροφούν την atrazine, αλλά αποικοδομούν αυτή ενζυματικά πριν η ζιζανιοκτόνο δράση εκδηλωθεί (Wu, 1980). Ενώ η atrazine είναι μέτρια επίμονη στο περιβάλλον, με χρόνο ημιζωής από ένα έως δώδεκα μήνες, εμφανίζεται στα επιφανειακά νερά αυξημένη και αυτό παρουσιάζει ενδιαφέρον λόγω του κινδύνου στην υγεία (Bouquard et al., 1997). Η atrazine είναι ένα πιθανό ανθρώπινο καρκινογόνο και το πρόσφατο μέγιστο επίπεδο ρύπανσης (maxim contaminant level, MCL) που καθόρισε η EPA στο πόσιμο νερό είναι 3,0 μg/L. Επιπρόσθετα, αναφέρθηκε ότι η atrazine έχει μακροπρόθεσμες επιδράσεις στην αναπαραγωγικότητα και στην διάσπαση του ενδοκρινούς συστήματος (Tugulea et al., 1998).

Η simazine χρησιμοποιείται ευρέως σαν ζιζανιοκτόνο διότι είναι δραστικό στην διαδικασία αναστολής της ροής των ηλεκτρονίων κατά τη φωτοσύνθεση στα ετήσια αγρωστώδη και πλατύφυλλα ζιζάνια (Ware, 2000). Οι Wilson et al. (1999) έδωσαν μια σύντομη, αλλά με αρκετές λεπτομέρειες, εξήγηση πάνω στους μηχανισμούς αναστολής της φωτοσυνθετικής ροής των ηλεκτρονίων από τη simazine. Η simazine μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ένα μη εκλεκτικό και εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο, σε υψηλή (5-20 kg/ha) και χαμηλή (1-4 kg/ha) συγκέντρωση, αντίστοιχα (Cremlyn, 1990). Το συστατικό χρησιμοποιήθηκε επίσης για τον έλεγχο των ζιζανίων και φυκιών σε διάφορα υδατικά συστήματα πριν από το 1992. Για παράδειγμα, οι λίμνες με ψάρια και τα ενυδρεία, ήταν μερικά από τα υδατικά συστήματα που χρησιμοποιήθηκε η simazine.

Σύμφωνα με τον Cremlyn (1990), η simazine προσλαμβάνεται μέσω των ριζών των νεαρών δενδρυλλίων. Έτσι, αναστέλλει τη διαδικασία της φωτοσυνθετικής ροής των ηλεκτρονίων στα φύλλα και προκαλεί το κιτρίνισμα και τελικά το θάνατο (Ware, 2000). Πολλές ποικιλίες καλαμποκιού και ζαχαροκάλαμου είναι ανθεκτικές στις ζιζανιοκτόνες ιδιότητες της simazine καθώς αυτά τα φυτά περιέχουν ένα ένζυμο που αποτοξινώνει τη simazine με υδρόλυση στους φυτικούς ιστούς (Cremlyn, 1990).

1.3. Τρόπος δράσης atrazine και simazine

Οι τριαζίνες είναι αναστολής της φωτοσύνθεσης. Έχει βρεθεί ότι το κύριο συστατικό του φυτού που λαμβάνει μέρος στη φυτοτοξικότητα είναι η χλωροφύλλη. Παρατηρήθηκε ότι δεν συμβαίνει φυτοτοξικότητα στο σκοτάδι και ότι αυτή αυξάνει με την ένταση του φωτός. Έχει βρεθεί ότι η ζιζανιοκτόνος δράση είναι πιο έντονη όσο περισσότερο φως υπάρχει. Αυτό μάλιστα έχει πρακτική εφαρμογή και έτσι στις βόρειες χώρες οι συνιστώμενες δόσεις είναι μεγαλύτερες από εκείνες που συνιστώνται σε μεσογειακές χώρες. Η χλωροφύλλη διεγείρεται από το ηλιακό φως και φυσιολογικά η αναρροφούμενη ενέργεια μεταφέρεται στην συνδεδεμένη αλυσίδα μεταφοράς ηλεκτρονίων στο φωτοσύστημα II. Εάν όμως η αλυσίδα αυτή έχει διακοπή η

ενέργεια διέγερσης διοχετεύεται προς άλλες κατευθύνσεις. Μια πιθανή κατεύθυνση είναι η εκπομπή της ενέργειας υπό μορφή φθορισμού. Πράγματι ο φθορισμός είναι πολύ έντονος όταν αναστέλλεται η φωτοσύνθεση. Η μεταφορά όμως της ενέργειας στο μοριακό οξυγόνο παράγει ενεργοποιημένο οξυγόνο το οποίο είναι θανατηφόρο. Σε φυσιολογικές συνθήκες το ενεργοποιημένο οξυγόνο απορροφάται από το β-καροτένιο. Όμως υπερβολικές ποσότητες δεν δύναται να απομακρυνθούν γρήγορα και τελικά οξειδώνουν τα λιπαρά οξέα και άλλα συστατικά των μεμβρανών και τις χρωστικές. Οι αντιδράσεις αυτές της οξείδωσης μπορεί να αρχίσουν και με ενεργοποιημένες ρίζες της χλωροφύλλης που σχηματίζονται λόγω αναστολής της ροής ηλεκτρονίων στο φωτοσύστημα II (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1990).

1.4. Μεταβολισμός στα φυτά

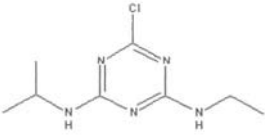
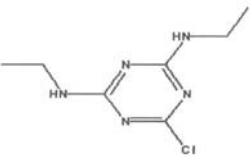
Ο μεταβολισμός στα φυτά λαμβάνει χώρα με τους παρακάτω τρόπους:

1. Αντιδράσεις με τους C-2 υποκαταστάτες και στη συνέχεια παραγωγή υδροξυλιωμένων μεταβολιτών που σχηματίζουν σύμπλοκα. Αναφέρεται ότι οι ανθεκτικές ποικιλίες καλαμποκιού περιέχουν μια ουσία η οποία αδρανοποιεί γρήγορα την atrazine και simazine υπό τη μορφή β-D-γλουκοπυρανοσιδίων. Η ουσία αυτή ονομάζεται DIMBOA. Το καλαμπόκι συγκριτικά με άλλα λιγότερο ανθεκτικά φυτά παρουσιάζει ιδιαίτερα ενεργοποιημένο σύστημα στις ρίζες και το φύλλωμα για τη διεξαγωγή της αντίδρασης.
2. Ο σχηματισμός συμπλόκων βρέθηκε ότι είναι ο κύριος μηχανισμός αποτοξίνωσης της atrazine στο καλαμπόκι και το σόργο όταν η ουσία εφαρμόζεται δια του φυλλώματος. Πολύ μικρές ποσότητες συμπλόκων βρέθηκαν στις ρίζες. Σύμπλοκα σχηματίζονται με γλουταμικό οξύ, κυστεΐνη, γλυκίνη και γλουταθειόνη. Ιδιαίτερα ευαίσθητες στις αντιδράσεις συμπλόκων είναι οι χλωροτριαζίνες. Βρέθηκε ότι το ένζυμο που είναι υπεύθυνο για την αντοχή των φυτών στις χλωροτριαζίνες είναι η τρανσφεράση της γλουταθειόνης. Το ένζυμο αυτό βρίσκεται κυρίως στα φύλλα.
3. Οι N-απαλκυλιώσεις και απαμινώσεις θεωρούνται ο κυριότερος μηχανισμός διάσπασης τόσο στα ανθεκτικά όσο και στα ευαίσθητα φυτά.
4. Διάσπαση του αρωματικού δακτυλίου(Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 1990).

1.5. Φυσικοχημικές ιδιότητες atrazine, simazine

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της atrazine και simazine φαίνονται στον παρακάτω Πίνακα 1.

Πίνακας 1. Φυτικοχημικές ιδιότητες atrazine και simazine (ο Πίνακας προέκυψε από στοιχεία που αναφέρθηκαν από τους Nørhede et al., 2004)

Ονόματα ουσιών	Atrazine	Simazine
Χημική δομή		
Χημικοί τύποι	2-chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-s-triazine	2-chloro-4,6-(ethylamino)-s-triazine
Μοριακοί τύποι	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	C ₇ H ₁₂ ClN ₅
Μοριακά βάρη	215.7	201.7
CAS-no	1912-24-9	122-34-9
Καθαρότητα	92 - 97 %	-
Σημείο τήξης	171 - 177 °C	225 - 227 °C
Σημείο βρασμού	200 °C	225 - 263 °C
Πυκνότητα	1.2 g/ml (στους 20°C)	1.3 g/ml (στους 20°C)
Πίεση ατμών	2.9 x 10 ⁻⁷ mmHg (4 x 10 ⁻⁵ Pa) (στους 25°C)	6.1 x 10 ⁻⁹ mmHg (8.1 x 10 ⁻⁷ Pa) (στους 20°C)
Όρια ανάφλεξης	μη εύφλεκτη	μη εύφλεκτη
Διαλυτότητα	στο νερό 33 mg / l (στους 20°C)	στο νερό 5 mg/l (στους 20°C)
logPoctanol/water	2.3-2.7	2.1-2.2
Τιμές pKa	1.7	1.7
Περιγραφή	στερεό, άχρωμοι κρύσταλλοι	άσπρη κρυσταλλική σκόνη
Σταθερότητα	σχηματίζει άλατα με οξέα. Σχετικά σταθερή στην αποσύνθεση από υπεριώδη ακτινοβολία	σχετικά σταθερή στην αποσύνθεση από υπεριώδη ακτινοβολία

1.6. Σκοπός της παρούσας μελέτης

Η atrazine (2-chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-s-triazine) και η simazine (2-chloro-4,6-(ethylamino)-s-triazine) είναι ζιζανιοκτόνα που παράγονται, τυποποιούνται και πουλιούνται κάτω από ποικίλα εμπορικά σήματα από αρκετές εταιρίες αγροχημικών. Η atrazine είναι η περισσότερο συχνά χρησιμοποιούμενη στο καλαμπόκι, το σόργο και το σακχαροκάλαμο και χρησιμοποιείται για τον έλεγχο των πλατύφυλλων και αγρωστωδών ζιζανίων, σε αντίθεση με τη simazine που χρησιμοποιείται κυρίως για τον έλεγχο των ζιζανίων στο καλαμπόκι, στα εσπεριδοειδή, στα αμπέλια, και άλλα φρούτα και λαχανικά. Αυτά τα συστατικά μεταβολίζονται στα φυτά και τα ζώα και υφίσταται περιβαλλοντική αποικοδόμηση μέσω χημικών και μικροβιολογικών διαδικασιών μεταμόρφωσης και σχηματίζουν απαλκυλιωμένες χλωροτριαζίνες (dealkylated chlorotriazines), μετατροπή σε υδροξυτριαζίνες (hydroxytriazines), και τελικά ορυκτοποίηση σε CO₂ και NH₃ (Huang et al., 2006).

Πάντως, η εντατική εφαρμογή της atrazine και simazine έχει καταλήξει στην ρύπανση της ατμόσφαιρας, των υδάτων, και των παραγόμενων από τη

γεωργία προϊόντων και συνεπώς, στην άμεση ή έμμεση ρύπανση των τροφών, των παραγόμενων προϊόντων και των βιολογικών συστημάτων. Καθώς τα μόρια των ζιζανιοκτόνων είναι περισσότερο ή λιγότερο τοξικά, δεν παρουσιάζουν μόνο περιβαλλοντικό κίνδυνο αλλά επίσης κίνδυνο για την υγεία (Manahan, 2000).

Λόγο των παραπάνω σκοπός αυτής της μελέτης είναι :

1. Η μελέτη και κατανόηση των μονοπατιών αποικοδόμησης της atrazine και simazine, τόσο από τους μικροοργανισμούς όσο και κάτω από αβιοτικές συνθήκες (υδρόλυση, απαλκυλίωση, φωτόλυση) που οδηγούν στην παραγωγή μεταβολιτών που είναι ρυπαντές για το περιβάλλον και την υγεία.
2. Οι παρουσιάσεις των αναλυτικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση της atrazine και simazine σε διάφορα βιολογικά δείγματα (έδαφος, νερό, ατμόσφαιρα, βιολογικά υλικά, κ.τ.λ.). Ο σκοπός των αναλυτικών αυτών τεχνικών δεν είναι μόνο ο καθορισμός των πατρικών μορίων αλλά και των μεταβολιτών που πρέπει να ελεγχθούν σε λιγότερο ή περισσότερο πολύπλοκα υλικά, μερικές φορές σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η πολυπλοκότητα των αντικειμενικών στόχων απαιτεί όχι μόνο ευαίσθητες και ακριβείς μετρήσεις, αλλά, στον ίδιο χρόνο, ακριβή δειγματοληψία και διατήρηση του δείγματος καθώς και επιλεκτικές μεθόδους προετοιμασίας του δείγματος.
3. Η παρουσίαση των ιδιοτήτων του εδάφους (σύσταση εδάφους, ορυκτά της αργίλλου, οργανικό υλικό κ.τ.λ.) που επηρεάζουν τη μετακίνηση, προσρόφηση, εκρόφηση κ.τ.λ. της atrazine και simazine στο έδαφος.
4. Η μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων στα επιφανειακά και υπόγεια νερά που εξαρτάται από : α. παράγοντες εφαρμογής (ποσότητα, τόπος εφαρμογής, περίοδος, συχνότητα, ο τύπος τυποποίησης, και η μέθοδος εφαρμογής), β. την παραμονή και κινητικότητα (που σχετίζεται με τη μοριακή δομή και τις φυσικές και χημικές ιδιότητες), γ. τη σύσταση του εδάφους (γεωμορφολογία της θέσης εφαρμογής), δ. γεωγραφία της θέσης εφαρμογής, και ε. το κλίμα (ειδικά τα προφίλ της θερμοκρασίας, της υγρασίας, τη συχνότητα της βροχής / καταιγίδας, και διάρκειας της).
5. Η επίδραση της atrazine και simazine στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Οι περιβαλλοντικές επιδράσεις μελετώνται σύμφωνα με την τοξικότητα των ζιζανιοκτόνων στα θηλαστικά, τα πουλιά, τα ψάρια, τα υδρόβια φυτά και αυτά της ξηράς, και τους μικροοργανισμούς. Η δράση των ζιζανιοκτόνων στην ανθρώπινη υγεία μελετάται από την άποψη της δράσης ερεθισμού, τις επιδράσεις στο μεταβολισμό καθώς και της επιδράσεις στην καρκινικότητα / μεταλλαξογένεση.
6. Η μελέτη των περιβαλλοντικών τεχνικών που χρησιμοποιούνται για την αύξηση της βιοαποικοδόμησης της atrazine και simazine σε ρυπασμένα περιβάλλοντα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΑΠΟΙΚΟΔΟΜΗΣΗΣ ATRAZINE ΚΑΙ SIMAZINE

2.1. Μικροβιακή αποικοδόμηση

Τα τελευταία χρόνια, οι μελέτες πάνω στον καταβολισμό των οργανοαζωτούχων συστατικών έχουν επισπευτεί και αυτό οφείλεται στην αναγνώριση ότι αυτά τα συστατικά είναι ευρύτατα διαδεδομένα, και σημαντικά περιβαλλοντικά. Το άζωτο είναι το δεύτερο περισσότερο άφθονο μακρο-θρεπτικό στοιχείο στους κυτταρικούς οργανισμούς, όπου αυτό βρίσκεται στα κύρια μακρομόρια (πρωτεΐνες και νουκλεϊκά οξέα), στους κύριους μεταβολίτες (ATP, NADH), και δευτερογενείς μεταβολίτες όπως τα αντιβιοτικά. Περισσότερα από 50 χιλιάδες οργανοαζωτούχα συστατικά βιοσυντίθενται στα φυτά και τους μικροοργανισμούς. Πολλά από αυτά τα συστατικά είναι N-ετεροκυκλικά, που στη δομή του δακτυλίου τους περιέχουν ένα ή περισσότερα άτομα αζώτου. Μια σημαντική τάξη των ανθρωπογενικών συστατικών, εμπορικών χημικών και φαρμακευτικών, είναι τα N-ετεροκυκλικά. Μια τάξη των βιομηχανικών N-ετεροκυκλικών περιέχει τον 1,3,5-τριαζινικό δακτύλιο, που είναι γνωστή και ως s-τριαζίνες. (Sharir et al., 2006).

Οι εμπορικές s-triazines περιέχουν χαρακτηριστικά άτομα άνθρακα στο δακτύλιο τους που περιέχουν υποκαταστάτες άλλους από το υδρογόνο. Αυτή η βασική δομή του δακτυλίου θα μπορούσε λογικά εύκολα να υφίσταται μεταβολική μεταμόρφωση από τους μικροοργανισμούς. Πάντως, τα s-τριαζινικά συστατικά βρέθηκε αρχικά ότι ήταν φτωχά βιοαποικοδομούμενα. Στις δεκαετίες που ακολούθησαν την παρουσία της, ο μετρούμενος χρόνος ημιζωής της atrazine ήταν ευμετάβλητος και σχετικά μεγάλος, τοπικά 60 - 400 ημέρες. Οι εδαφικοί μεταβολίτες και οι βιοχημικές μελέτες απέδειξαν μη εξειδικευμένες αντιδράσεις οξειδωσης οδηγώντας σε μερικό μεταβολισμό (Sharir et al., 2006).

Περισσότερο πρόσφατα, ο περιβαλλοντικός χρόνος ημιζωής έχει μειωθεί δραματικά. Αυτός είναι τώρα τυπικά μετρούμενος 1-50 ημέρες. Επιπρόσθετα, τα μεταβολικά προφίλ έχουν αλλάξει. Την περίοδο μεταξύ 1960 και 1990, πολλές μελέτες ανέφεραν ότι ο βακτηριακός μεταβολισμός της ατραζίνης λάμβανε χώρα μέσω απαλκυλίωσης των N-άλκυλο υποκαταστατών του τριαζινικού δακτυλίου, ένα μονοπάτι που τυπικά δεν οδηγεί στο σπάσιμο του s-τριαζινικού δακτυλίου. Από το 1995, οι περισσότερες αναφορές των μεταβολικών μονοπατιών αποικοδόμησης της ατραζίνης έχουν περιγράψει μεταβολισμό μέσω υδροξυατραζίνης (hydroxyatrazine) και όχι εμπλοκή της απαλκυλίωσης. Πρώιμες αναφορές εκφράσανε την άποψη ότι τα απομονωμένα βακτήρια ήταν ικανά να αναπτύσσονται δύσκολα πάνω σε atrazine σαν μοναδική πηγή αζώτου ή άνθρακα. Περισσότερο πρόσφατα, καθαρές καλλιέργειες βακτηρίων ικανών να αναπτύσσονται πάνω στην ατραζίνη μπορούν να αποκτηθούν από τα περισσότερα εδάφη (Sharir et al., 2006).

Αυτές οι παρατηρήσεις είναι σύμφωνες με την ιδέα ότι ένα νέο μεταβολικό μονοπάτι στον καταβολισμό της atrazine ίσως εξελίχτηκε και αναπτύχθηκε

την πρόσφατη περίοδο. Αυτές οι παρατηρήσεις του μεταβολισμού στο έδαφος συμπληρώθηκαν από την ανακάλυψη ότι ένα σχεδόν πανομοιότυπο s-τριαζινικό καταβολικό γονίδιο έχει βρεθεί παντού στον κόσμο σε ποικίλα βακτηριακά γένη. Σχεδόν σταθερά, τα s-τριαζινικά καταβολικά γονίδια έχουν αναγνωριστεί ότι βρίσκονται πάνω στα πλασμίδια των βακτηρίων (Shapir et al., 2006).

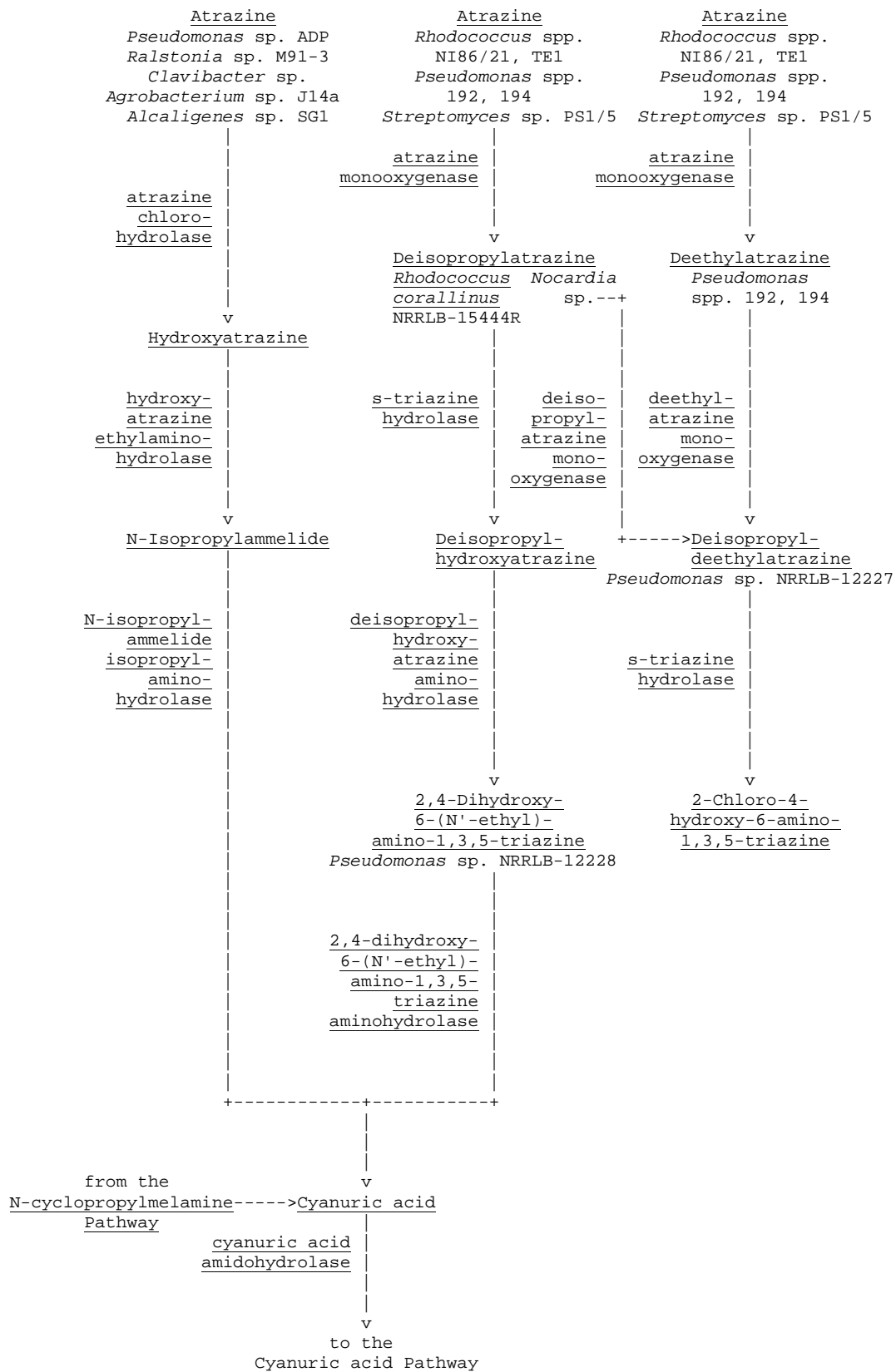
Κατά κανόνα, ο βακτηριακός μεταβολισμός των εμπορικά s-τριαζινικών συστατικών αναφέρεται ότι λαμβάνει χώρα μέσω ενζυματικής, υδρολυτικής μετακίνησης των υποκαταστατών από τα τρία άτομα άνθρακα του s-τριαζινικού δακτυλίου. Για παράδειγμα, ο μεταβολισμός του ζιζανιοκτόνου atrazine αρχίζει με την αντίδραση υδρολυτικής αποχλωρίωσης προς παραγωγή hydroxyatrazine ή με οξειδωτική N-απαλκυσίωση της atrazine παράγοντας deisopropylatrazine, deethylatrazine και deisopropyldeethylatrazine. Οι παραπάνω αντιδράσεις οδηγούν στην παραγωγή κυανουρικού οξέος (cyanuric acid) που διασπάται στη συνέχεια σε CO₂ και NH₃ (Shapir et al., 2006 ; Zeng et al., 2007).

Υπάρχουν περιορισμένες πληροφορίες για τις αντιδράσεις που αφορούν την atrazine . Η atrazine έχει βρεθεί ότι είναι η λιγότερο βιοαποικοδομούμενη από άλλα λιγότερο υποκατεστημένα s-τριαζινικά συστατικά με χρόνο ημιζωής να ποικίλη από 1 εβδομάδα μέχρι 1 χρόνο σε διάφορα εδάφη. Ένας αριθμός διαφορετικών βακτηρίων έχουν αναγνωριστεί που είναι ικανά να μεταβολίζουν την atrazine σε αμμωνία και διοξείδιο του άνθρακα. Υπάρχει ποικιλομορφία στη μικροβιακή βιοαποικοδόμηση της atrazine. Οι οργανισμοί οι οποίοι είναι γνωστοί ότι εκτελούν κάθε αντίδραση αυτού του μονοπατιού είναι ομαδοποιημένοι. Άλλοι, ακόμη μη μελετημένοι οργανισμοί ίσως επίσης πραγματοποιούν κάθε αντίδραση. (Zeng et al., 2007).

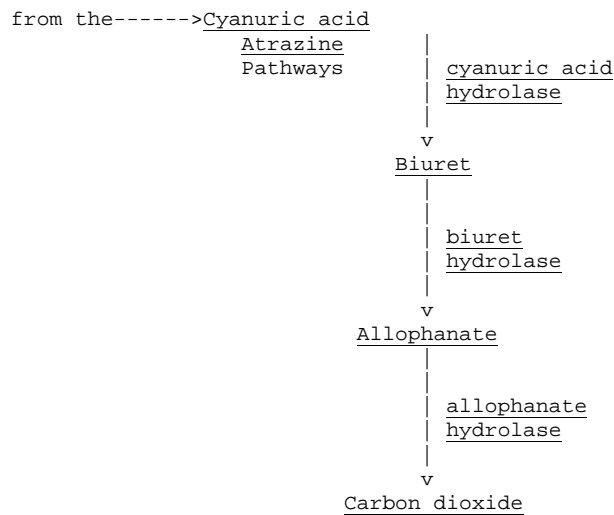
Το ακολουθούμενο σχήμα 3 δείχνει τα εναλλακτικά μονοπάτια αποικοδόμησης της atrazine σε cyanuric acid. Οι οργανισμοί οι οποίοι μπορούν να αρχίσουν το μονοπάτι δίνονται, αλλά άλλοι οργανισμοί ίσως πραγματοποιούν κατοπινές φάσεις. Στο σχήμα φαίνονται οι συνδέσεις για περισσότερες πληροφορίες πάνω στα συστατικά ή αντιδράσεις (Zeng et al., 2007).

Το σχήμα 4 δείχνει το μονοπάτι αποικοδόμησης του Cyanuric acid σε CO₂ και NH₃ και τα σχήματα 5 και 6 τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ atrazine και cyanuric acid και cyanuric acid και CO₂, αντίστοιχα (Zeng et al., 2007).

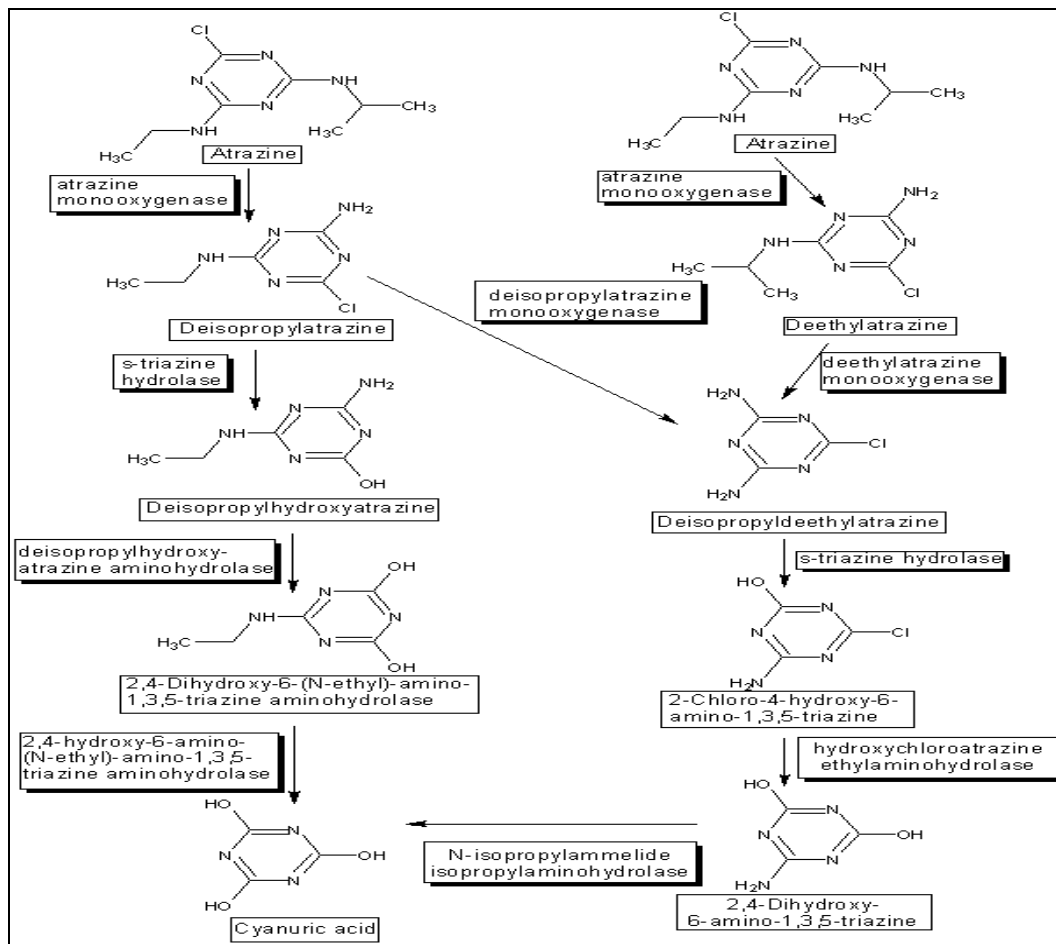
Το σχήμα 7 δείχνει τις αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την αποικοδόμηση της atrazine σε hydroxyatrazine και στη συνέχεια σε cyanuric acid (Zeng et al., 2007).



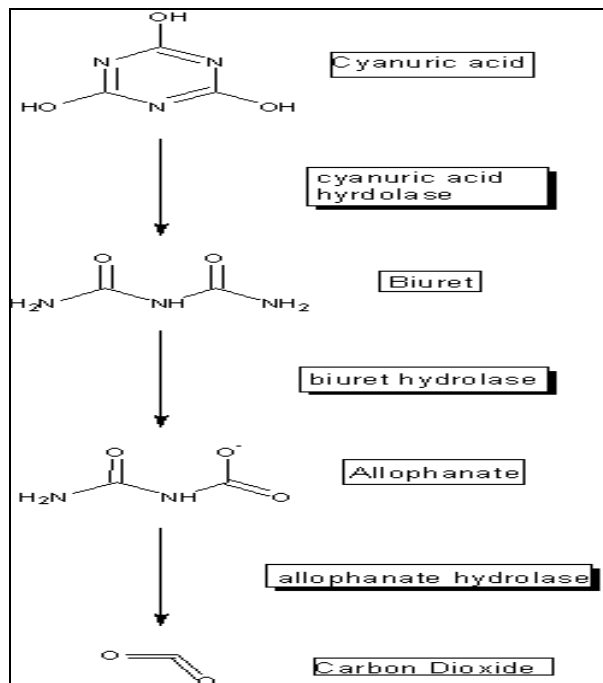
Σχήμα 3. Εναλλακτικά μονοπάτια αποικοδόμησης της atrazine σε Cyanuric acid και αντίστοιχα ένζυμα που συμμετέχουν σε κάθε μονοπάτι (Zeng et al., 2007).



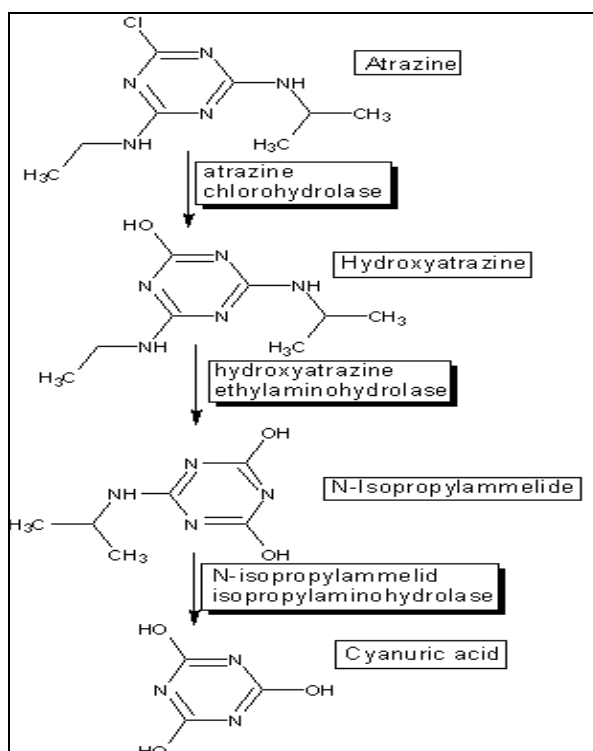
Σχήμα 4. Μονοπάτι αποικοδόμησης του Cyanuric acid σε CO₂ και αντίστοιχα ένζυμα που συμμετέχουν σε κάθε μονοπάτι (Zeng et al., 2007).



Σχήμα 5. Χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά το μεταβολισμό της atrazine σε Cyanuric acid με τα αντίστοιχα ένζυμα που συμμετέχουν σε κάθε αντίδραση (Zeng et al., 2007).

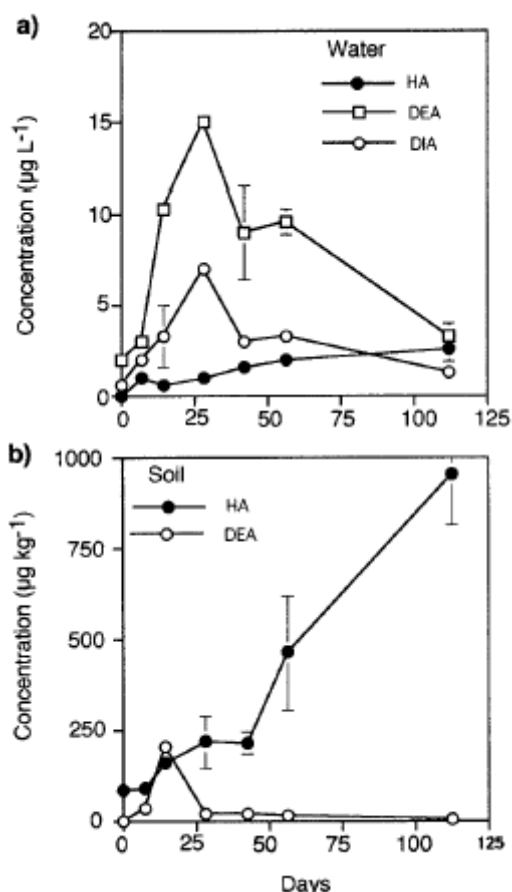


Σχήμα 6. Χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά το μεταβολισμό του Cyanuric acid σε CO₂ με τα αντίστοιχα ένζυμα που συμμετέχουν σε κάθε αντίδραση (Zeng et al., 2007).



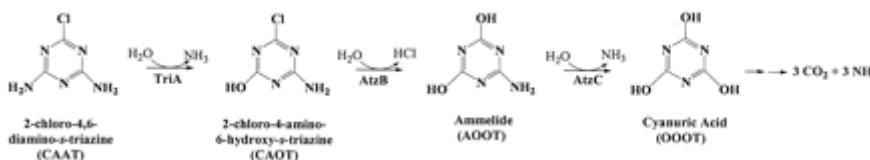
Σχήμα 7. Χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά το μεταβολισμό της atrazine σε hydroxyatrazine και στη συνέχεια σε Cyanuric acid με τα αντίστοιχα ένζυμα που συμμετέχουν σε κάθε αντίδραση (Zeng et al., 2007).

Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Seybold et al., (2001) καθορίστηκαν οι χρόνοι ημιζωής, οι ρυθμοί αποικοδόμησης και ο σχηματισμός μεταβολιτών της atrazine σε αναερόβιο έδαφος με μεγάλη υγρασία που επώαστηκε στους 24°C για 112 ημέρες. Σε 0, 7, 14, 28, 42, και 112 ημέρες το έδαφος και το νερό αναλύθηκαν για atrazine και τους μεταβολίτες της. Οι ρυθμοί των αντιδράσεων αποικοδόμησης ήταν πρώτης τάξεως για την atrazine σε αναερόβιο έδαφος. Ρυθμοί αντιδράσεων μηδέν τάξεως ταίριαζαν καλύτερα για την atrazine στην υδατική φάση. Σε αναερόβιο έδαφος, ο χρόνος ημιζωής της atrazine ήταν 38 ημέρες ενώ στην υδατική φάση πάνω από το έδαφος, ο χρόνος ημιζωής ήταν 86 ημέρες. Οι μεταβολίτες της atrazine που καθορίστηκαν στο αναερόβιο έδαφος ήταν η hydroxyatrazine και η deethylatrazine ενώ οι μεταβολίτες που καθορίστηκαν στην υδατική φάση πάνω από το έδαφος ήταν η hydroxyatrazine, η deethylatrazine (DEA) και η deisopropylatrazine (DIA) (Σχήμα 8). Οι συγκεντρώσεις των μεταβολιτών στην υδατική φάση γενικά μεγιστοποιούνται εντός των πρώτων 25 ημερών και μετά φθίνουν. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι η atrazine μπορεί να αποικοδομηθεί κάτω από δυναμικά αναγωγικές συνθήκες που συναντώνται στα υγρά εδάφη.



Σχήμα 8. Συγκεντρώσεις μεταβολιτών: (α) atrazine στο νερό πάνω από το έδαφος και (β) atrazine σε αναερόβιο έδαφος. Οι συγκεντρώσεις ελέγχθηκαν στη διάρκεια 112 ημερών ενώ οι μικροοργανισμοί επώαστηκαν στους 24°C (Seybold et al., 2001).

Η 2-Chloro-4,6-diamino-s-triazine (CAAT) είναι μεταβολίτης που προέρχεται από τη βιοαποικοδόμηση της atrazine στα εδάφη. Η atrazine χλωρουδρολάση (atrazine chlorohydrolase - AtzA) καταλύει την αποχλωρίωση της atrazine, αλλά είναι αδρανής με το CAAT. Σε μια μελέτη από τους Seffernick et al., (2002), η μελαμίνη απαμινάση (melamine deaminase - TriA), η οποία είναι 98 % όμοια με την AtzA, κατάλυσε την απαμίνωση του CAAT και παράγαγε 2-chloro-4-amino-6-hydroxy-s-triazine (CAOT). Ο CAOT υφίσταται αποχλωρίωση διαμέσου hydroxyatrazine ethylaminohydrolase (AtzB) προς παραγωγή ammelide. Αυτό δείχνει μια νέα αντίδραση αποχλωρίωσης για την AtzB. Το ammelide στη συνέχεια υδρολύεται από τη N-isopropylammelide isopropylaminohydrolase προς παραγωγή του κυανουρικού οξέος (cyanuric acid), ένα συστατικό που μεταβολίζεται από μια ποικιλία βακτηρίων του εδάφους. Το υποθετικό μονοπάτι αποικοδόμησης του CAAT φαίνεται στο Σχήμα 9.



Σχήμα 9. Υποθετικό μονοπάτι αποικοδόμησης του CAAT (Seffernick et al., 2002).

Οι χαμηλοί ρυθμοί βιοαποικοδόμησης της atrazine επηρεάζονται από τη χαμηλή διαλυτότητα στο νερό (Erickson and Lee, 1989) και την προσρόφηση σε περιοχές των σωματιδίων του εδάφους, συμπεριλαμβανομένου και των πόρων οι οποίοι είναι απρόσιτοι στα μικροβιακά είδη. Η αύξηση της διαλυτότητας στο νερό, αύξησε τη μεταφορά μάζας στη φάση του νερού και έτσι αύξησε το ρυθμό καταβολισμού του ζιζανιοκτόνου και αυτό ίσως διευκολύνεται με την προσθήκη επιφανειοδραστικών, όπως είναι το sodium dodecyl sulphate (Mata-Sandoval et al. 2000; Sanchez-Camazano et al. 2000), και /ή ανόργανων θρεπτικών, μέσω της εξαντλητικής εκχύλισης. Αν και τα δραστικά, συνθετικά επιφανειοδραστικά έχουν κάποιους περιορισμούς, όπως η αναστολή της μικροβιακής δραστηριότητας στη φάση κολλοειδούς - διαλυμένου ρυπαντή (Mata-Sandoval et al. 2000), στη βακτηριοκτόνο δραστηριότητα και στη συγγένεια στις εδαφικές επιφάνειες, συσσωρεύονται και ρυπαίνουν τα υποεπιφανειακά περιβάλλοντα (Chin et al. 1996).

Ο Strong και οι συνεργάτες του (2002) βρήκαν ένα gram θετικό βακτήριο, το *Arthrobacter aurescens* στέλεχος TC1, που είναι ικανό να καταναλώνει 3000 mg/L atrazine σε υγρό σαν μοναδική πηγή άνθρακα και αζώτου μέσω του καταβολισμού για ολοκλήρωση της ανάπτυξης του. Αυτό το βακτήριο είναι επίσης ικανό να αποικοδομεί 23 άλλες s-triazines, συμπεριλαμβανομένου και της simazine. Παρόμοια οι Martin-Montalvo et al. (1997) βρήκαν ένα βακτηριακό στέλεχος (DSZ1) ικανό να αναπτύσσεται μοναδικά πάνω στη simazine σαν μια πηγή άνθρακα και αζώτου.

Η ανάπτυξη των οργανισμών παρουσία της simazine πραγματοποιείται με μια φάση υστέρησης. Σημαντική βακτηριακή ανάπτυξη παρατηρήθηκε στα 5,

10, και 20 mg/L simazine. Οι άριστες συγκεντρώσεις για 10^6 cells/mL, ήταν 5mg/L simazine, όπου το 70% της αρχικής συγκέντρωσης αποικοδομήθηκε σε 19 ημέρες. Μια φάση υστέρησης έξι ημερών παρατηρήθηκε σε αυτή τη συγκέντρωση. Η μελέτη βρήκε ότι το στέλεχος DSZ1 μπορούσε επίσης να αναπτυχθεί σε χαμηλή συγκέντρωση simazine (2 mg/L).

Οι Cook και Hutter (1984) βρήκαν ότι το *Rhodococcus corallinus* ήταν ικανό να μεταμορφώνει τη deethyl-simazine (ένας μεταβολίτης της simazine) με απαλογόνωση, απαλκυλίωση, και υδροξυλίωση, αλλά το βακτήριο δεν μπορούσε να σπάσει τον τριαζινικό δακτύλιο. Οι Kodama et al. (2001) βρήκαν ένα βακτηριακό στέλεχος (N5C) που αναγνωρίστηκε ως το *Moraxella onis* που είναι ικανό να αποικοδομεί 200 mg/L simazine, ολοκληρωτικά (100%) εντός 5 ημερών. Αυτά τα βακτήρια αναπτύσσονται καλά σε υψηλά pH, αλλά τιμές του pH γύρω στο 5 είναι κατάλληλες για την αποικοδόμηση της simazine από αυτό το στέλεχος.

Επιπρόσθετα με τη βακτηριακή ικανότητα αποικοδόμησης της simazine, στελέχη μύκητων έχουν επίσης αναγνωρισθεί. Οι Kodama et al. (2001) βρήκαν ότι το στέλεχος DS6F του μύκητα *Penicillium steckii*, αποικοδομούσε βαθμιαία 50 mg/L simazine σε 25 mg/L εκχύλισμα ζύμης. Το στέλεχος του μύκητα μπορεί να αναπτυχθεί σε simazine σαν τη μόνη πηγή άνθρακα και αζώτου, αλλά αναπτύσσεται καλύτερα με μικρές ποσότητες εκχυλίσματος ζύμης. Ο ρυθμός αποικοδόμησης της simazine βελτιώθηκε όταν μια εύκολα προσιτή πηγή άνθρακα προστέθηκε στο θρεπτικό μέσο (η μείωση του ποσού της simazine στο 53% αποκτήθηκε μετά από 5 ημέρες επώασης στους 30°C όταν γλυκόζη προστέθηκε στο θρεπτικό μέσο). Το *Phanerochaete chrysosporium*, ένας μύκητας που προκαλεί λευκή σήψη αποικοδομούσε σε μικρό βαθμό την ^{14}C ραδιενεργά σημασμένη simazine (5.4%) προς deisopropylatrazine, όπως βρέθηκε από τους Mougin et al. (1997).

Η ανάλυση του μύκητα της λευκής σήψης με τη μέθοδο αποικοδόμησης των μακρο-οργανικών υλικών, τη χρήση εξωκυτταρικής περοξειδάσης της λιγνίνης (lignin peroxidases) και μαγγάνιο-εξαρτώμενης περοξειδάσης για την πραγματοποίηση της N-απαλκυλίωσης της simazine αποδείχθηκε μη πετυχημένη (Mougin et al., 1994).

Από μοριακή και μηχανιστική προοπτική, η επίδραση των μικροβιακών ενζύμων (φαινολικές οξειδάσες όπως οι λακκάσες ή περοξειδάσες) στο δυναμικό οξείδωσης της simazine δια μέσου αντιδράσεων οξειδωτικής σύζευξης ερευνήθηκε από τους Sannino et al. (1999a). Μέσα σε αυτήν την ειδική μελέτη, μια λακκάση (benzenediol), ένα καλά χαρακτηρισμένο ένζυμο, που απομονώθηκε και καθαρίστηκε από το *Cerrena unicolor* χρησιμοποιήθηκε σαν οξειδωτικός καταλύτης. Η παρουσία της simazine στην αντίδραση μίξης συχνά κατέληγε στην αναστολή της δραστηριότητας της λακκάσης. Τέτοια αποτελέσματα υποστηριζόμενα από τους Filazzola et al. (1999) έδειξαν ότι η simazine συμπεριφέρεται σαν αναστολέας της λακκάσης, η οποία μεσολαβεί για τη μεταμόρφωση της κατεχόλης. Η λακκάση δείχθηκε να είναι μια πιθανή οξειδωτική ουσία που μπορεί να μεταμορφώσει αποτελεσματικά τοξικές ουσίες, τέτοιες όπως η κατεχόλη (Filazzola et al. 1999).

2.2. Οξειδωτικές διαδικασίες αποικοδόμηση της atrazine και simazine.

2.2.1. Φωτόλυση – Φωτοαποικοδόμηση-Φωτοκατάλυση.

Ζιζανιοκτόνα όπως οι triazines χρησιμοποιούνται ευρέως για το έλεγχο ζιζανίων στη γεωργία και η συμπεριφορά τους στο περιβάλλον έχει ζωτική σημασία λόγω της ανίχνευσης τους στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Συνεπώς, πληροφορίες για τους πιθανούς μηχανισμούς αποικοδόμησης στο περιβάλλον είναι σημαντικές με σκοπό να προσομοιώσουμε την παραμονή αυτών των συστατικών και να αναγνωρίσουμε τους παράγοντες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους.

Ανάμεσα στις διάφορες διαδικασίες μεταμόρφωσης (βιοτικές και αβιοτικές), η φωτοαποικοδόμηση είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την τύχη των γεωργικών φαρμάκων στον αγρό (Fielding et al., 1992). Αρκετοί συγγραφείς έχουν αναφερθεί στη φωτοαποικοδόμηση των γεωργικών φαρμάκων κάτω από μια ποικιλία συνθηκών ακτινοβολίας και διαφόρων διαλυμάτων. Οι περισσότερες από αυτές τις εργασίες χρησιμοποιούν τεχνικές πηγές ηλιακής ακτινοβολίας (xenon arc λαμπτήρες, λαμπτήρες υδραργύρου) ή υπεριώδη (UV) φως σε συνδυασμό με καταλυτικά σωματίδια όπως το TiO_2 ή Fe_2O_3 (Khan and Gamble, 1983; Taboada et al., 1995; Mansour and Feicht, 1994; Pelizzetti et al., 1992). Οι ρυθμοί φωτόλυσης και τα προϊόντα φωτοαποικοδόμησης εξαρτώνται από την ένταση και το μήκος κύματος κατανομής του χρησιμοποιούμενου φωτός. Για να επιταχύνουμε την φωτόλυση, υψηλής πίεσης λαμπτήρες υδραργύρου με μήκος κύματος απόδοσης περίπου 254 nm χρησιμοποιούνται τυπικά σε εργαστηριακές μελέτες (Durand et al., 1994). Αυτές οι μελέτες θέτουν δυσκολίες σε περιβαλλοντικές συνθήκες, καθώς μόνο μήκη κύματος φωτός >290 nm θα μπορούσαν να είναι χρήσιμα για μετρήσεις της τύχης των γεωργικών φαρμάκων (Wan et al., 1994).

Αν και η μοντελοποίηση της συμπεριφοράς των γεωργικών φαρμάκων κάτω από εργαστηριακές συνθήκες είναι ένα χρήσιμο εργαλείο για περιβαλλοντικές μελέτες, υπάρχει ανάγκη να διεξαχθούν μελέτες φωτοαποικοδόμησης σε φυσικές συνθήκες λαμβάνοντας υπ' όψη παράγοντες όπως οι μεταβολές της θερμοκρασίας, οι μεταβολές στην ημερήσια και εποχιακή ένταση του ηλιακού φωτός κ.τ.λ. (Chiron et al., 1995).

Η φωτοαποικοδόμηση των s-triazines ζιζανιοκτόνων σε απεσταγμένο νερό προχωρά δια μέσου της άμεσης φωτόλυσης. Καμιά επίδραση δεν παρατηρήθηκε στο ρυθμό της άμεσης φωτόλυσης σχετικά με την υποκατάσταση αλκυλίων στις πλευρικές αλυσίδες αφού οι χρόνοι ημιζωής είναι παρόμοιοι και τα ύδροξυ παράγωγα είναι οι αναγνωρισμένοι μεταβολίτες με GC-MS. Αυτοί οι μεταβολίτες έχουν ήδη αναγνωριστεί από συγγραφείς (Pape and Zabik, 1970). Έτσι, η θέση φωτοαντίδρασης δεν πρέπει να περιλαμβάνει τις άλκυλο ομάδες αλλά το χλώριο ή τη μέθυλο-θείο ομάδα στη δεύτερη θέση, υποστηρίζοντας επιπλέον ότι η αποχλωρίωση και ο σχηματισμός υδροξυλικών παραγώγων είναι το κύριο μονοπάτι της άμεσης φωτόλυσης. Απεναντίας, η παρουσία των N-απαλκυλιωμένων παραγώγων στα φυσικά δείγματα νερού δείχνει ότι η έμμεση διαδικασία της αποικοδόμησης που λαμβάνει χώρα οφείλεται στο DOM.

Ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης της atrazine ήταν μικρότερος στα φυσικά νερά από ότι στο απεσταγμένο και στο υπόγειο νερό. Το παραπάνω αποτέλεσμα θα μπορούσε να οφείλεται στην επίδραση του οπτικού φίλτρου (απόσβεση) του οργανικού υλικού που θα μπορούσε να ενεργεί σαν ένα από τα σημαντικά συστατικά απορρόφησης του ηλιακού φωτός στο υδατικό περιβάλλον (Larson and Weber, 1994 ; Frimmel and Hessler, 1994). Σωματιδιακό υλικό, όπως σωματίδια ιζήματος και μικροοργανισμών ανέστειλαν το ρυθμό φωτοαποικοδόμησης της atrazine σε μια στήλη νερού, ίσως επειδή προκάλεσαν σκέδαση επεισοδίου φωτός, μειώνοντας πολύ τη διεισδυση του φωτός κάτω από τη επιφάνεια. Η φωτοαντίδραση του έγχρωμου διαλυμένου οργανικού υλικού (CDOM-colored dissolved organic matter) με ηλιακό φως προκάλεσε μείωση της UV και ορατής απορρόφησης που έλαβε χώρα περισσότερο γρήγορα στην UV-B περιοχή (Gao and Zerr, 1998). Αυτή η περιοχή του φάσματος είναι η περισσότερο σημαντική για την φωτοαποικοδόμηση των τριαζινών διότι η απορρόφηση της πάνω από τα 320 nm είναι αμελητέα.

Σε άλλες περιπτώσεις, η προσρόφηση προστατεύει τα υποστρώματα από τη φωτόλυση, πιθανώς με συναγωνιστική εξασθένηση του φωτός, με μετανάστευση του ρυπαντή σε περιοχές των σωματιδίων που το φως δεν διεισδύει, ή με απόσβεση των διεγερμένων καταστάσεων των ουσιών με συστατικά των σωματιδίων (Larson and Weber, 1994). Έτσι, ένας άλλος λόγος για την παρατηρούμενη επίδραση φιλτραρίσματος είναι ότι οι triazines συνδέονται μερικά στο DOM με μια αντιστρεπτή φυσική προσρόφηση (Van der Waals forces) και αυτό το κλάσμα δεν είναι ποτέ διαθέσιμο για φωτολυτική δράση.

Πάντως, μια επίδραση ευαισθητοποίησης των χουμικών και άλλων ουσιών των φυσικών νερών δεν μπορεί να αποκλεισθεί. Η απορρόφηση του ηλιακού φωτός από το DOM και άλλα οργανικά χρωμοφόρα όπως η ριβοφλαβίνη (riboflavin) και η φλαβίνη (flavin) θα μπορούσε να παρέχει μια πλούσια ποικιλία φωτοχημικών αντιδράσεων (Rejto et al., 1983). Οι διεγερμένες καταστάσεις του DOM, και τα δραστικά εφήμερα που παράγονται από το DOM, θα μπορούσαν να συμμετάσχουν στην ενεργειακή μεταφορά, μεταφορά ηλεκτρονίων, και αντιδράσεις ελευθέρων ριζών, οι οποίες επηρεάζουν την τύχη των υδάτινων ρυπαντών (Larson and Weber, 1994). Η βενζοκινόνη (benzoquinone) και ορισμένες υποκατεστημένες βενζοκινόνες είναι ικανές να αφαιρούν ένα άτομο υδρογόνου από το νερό και να παράγουν OH· (Ononye and Bolton, 1986; Vaughan and Blough, 1998).

Οι Albanis and Konstantinou, (1998) όταν μελέτησαν την φωτοαποικοδόμηση της atrazine, βρήκαν ότι ο χρόνος ημιζωής της ήταν 1-2 μήνες στο νερό και 1 μήνας στο έδαφος. Η παρουσία των χουμικών ουσιών παρήγαγε μια μείωση του ρυθμού της φωτοαποικοδόμησης στο νερό και μια αύξηση στο έδαφος. Τα κύρια φωτοπροϊόντα που βρέθηκαν ήταν ύδροξυ και απαλκυλιωμένα παράγωγα.

Ο Comber, (1999) μελέτησε τη φωτόλυση της atrazine και simazine στο νερό ποταμού σε διάφορες τιμές pH και περιεχόμενα διαλυμένου οργανικού άνθρακα, επίσης με ρυθμισμένα δείγματα, κάτω από τεχνικό φως που

εφοδιάζονταν με σωλήνες φθορισμού ($300 < \lambda < 400 \text{ nm}$), και με φωτόλυση παρουσία ηλιακού φωτός. Η φωτοαποικοδόμηση άρχισε με μια ευρεία παραλλαγή ή μήκη κύματος σε pH 4, αλλά μόνο μήκη κύματος μικρότερα από 300 nm ήταν ικανά να αρχίσουν αυτή σε σχεδόν-ουδέτερα μέσα. Πάνω σε αυτή τη βάση, και λαμβάνοντας υπόψη τους ρυθμούς υδρόλυσης αυτών των ζιζανιοκτόνων σε διάφορες τιμές pH, οι συγγραφείς υπολόγισαν το χρόνο ημιζωής των μελετούμενων ζιζανιοκτόνων, σε όξινα νερά υψιπέδων σε περίπου μία εβδομάδα, σε πεδινές περιοχές μερικούς μήνες, και στα υπόγεια νερά σε χρόνια.

Οι χουμικές ουσίες (humic substances - HS) είναι παντού στο περιβάλλον, και μπορούν να ενεργούν σαν φωτοευαισθητοποιητές σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μερικών φωτοχημικών διεργασιών. Η επίδραση των HS σε αυτές τις αντιδράσεις ποικίλη ανάλογα με τον τύπο των HS και τη συγκέντρωση. Το περιεχόμενο του συνολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon content - TOC) μερικών εμπορικών HS (όπως χουμικά οξέα και φουλβικά οξέα από έδαφος και ποτάμι) μελετήθηκε όσο αφορά τη φωτοχημική τύχη της atrazine σε PBS ρυθμιστικό διάλυμα, σε pH 7 κάτω από UV-A ακτινοβολία, από τους Zeng et al. (2002). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η φωτόλυση της atrazine μπορεί να αυξηθεί με τα χουμικά οξέα, ανάλογα με τον τύπο και τη συγκέντρωσή τους (αύξηση της συγκέντρωσης των χουμικών οξέων έχει σαν αποτέλεσμα αύξηση της φωτοαποικοδόμησης της atrazine), ενώ τα φουλβικά οξέα δεν επηρέασαν τη φωτόλυση εντός 10 ημερών.

Άλλα βιολογικής προέλευσης διαλύματα όπως της τρυπτοφάνης (tryptophane) και τυροσίνης (tyrosine) θα μπορούσαν να παράγουν υπεροξείδιο του υδρογόνου (hydrogen peroxide) με το ηλιακό φως (Draper and Crosby, 1983). Πάντως, μικρές συγκεντρώσεις των παραγόμενων αντιδραστικών δεν θα μπορούσαν να επηρεάσουν δυναμικά τις triazines. Αρκετές μελέτες πάνω στη σχέση της αντιδραστικότητας του ύδροξυ με την παραμονή του γεωργικού φαρμάκου (Mabury and Crosby, 1994; Haag and Yao, 1992) δείχνει ότι οι triazines ήταν περισσότερο σταθερές στην προσβολή από τις OH⁻ από άλλους ρυπαντές του νερού. Επιπρόσθετα, τα περισσότερα από τα άφθονα ανιόντα και κατιόντα στα γλυκά και θαλασσινά νερά (χλώριο, βρώμιο, θειικό νάτριο, κάλιο) είναι διάφανα στην ηλιακή ακτινοβολία. Μόνο μικρά ίχνη μεταλλικών κατιόντων, νιτρικού άλατος, και νιτρώδους άλατος δείχνουν κάποια απορρόφηση και η συνεισφορά τους στη συνολική απομάκρυνση είναι συνήθως αμελητέα σε σύγκριση με τα οργανικά είδη (Larson and Weber, 1994).

Άλλες μελέτες είναι αντίθετες και παρέχουν μια επίδραση ευαισθητοποίησης των χουμικών ουσιών, υποδεικνύοντας ότι το DOM συναγωνίζεται με τις triazines για το UV ορατό φως, μειώνοντας το ρυθμό φωτοαποικοδόμησης. Με άλλες λέξεις, η επίδραση ευαισθητοποίησης κρύβεται από τη δυναμικά φιλτραρισμένη επίδραση. Οι παρόμοιοι χρόνοι ημιζωής για τις triazines προτείνουν ένα μηχανισμό στερεοχημικά και ηλεκτρονικά ελεγχόμενο. Τα αποτελέσματα δείχνουν αυξημένο χρόνο ημιζωής των ζιζανιοκτόνων σε θαλασσινά δείγματα νερού. Αυτό είναι σύμφωνο με την απομάκρυνση των ριζών OH⁻ από τα ιόντα χλωρίου και

βρωμίου και με την αύξηση του συνδεδεμένου κλάσματος των triazines στο DOM καθώς η αλατότητα του νερού αυξάνει (Chiron et al., 1995). Η φιλτραρισμένη επίδραση του DOM και τα εναιωρούμενα σωματίδια, ζωντανά και μη ζωντανά, παρόντα στο θαλασσινό νερό συνεισφέρουν λιγότερο στην επιβράδυνση της φωτοαποικοδόμησης σε σύγκριση με το νερό της λίμνης και ποταμού. Το DOM και τα εναιωρούμενα σωματίδια ήταν της τάξης του 1/5 χαμηλότερα στο θαλασσινό νερό. Στο νερό της λίμνης χρωστικές προερχόμενες από τα φύκη και άλλους μικροοργανισμούς ήταν υπεύθυνες για τη επιβράδυνση της φωτοαποικοδόμησης συγκριτικά με διυλιζόμενο και υπόγειο νερό. Στο υπόγειο νερό η αποικοδόμηση ήταν γρηγορότερη από ότι στο αποιονισμένο νερό.

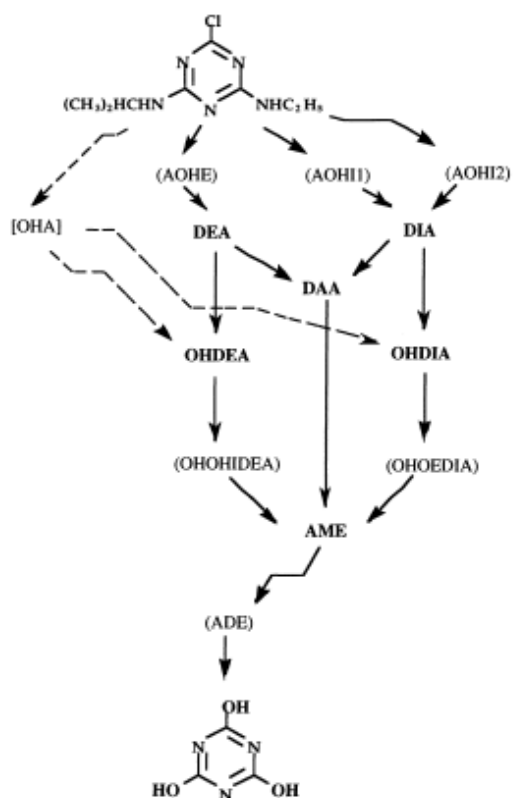
Μερικά ιόντα στο υπόγειο νερό, όπως τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα, απορροφούν φως και υφίσταται ομόλυση με παραγωγή ελεύθερων ριζών (Larson and Weber, 1994 ; Penuela and Barcelo, 1998). Φαίνεται πιθανό ότι με τη φωτόλυση των νιτρικών και νιτρωδών αλάτων, οι παραγωγή ριζών ·OH επιταχύνει τις οργανικές αντιδράσεις που οδηγούν στην αποικοδόμηση των γεωργικών φαρμάκων (Torrents et al., 1997). Άλλα ιόντα που επιταχύνουν την φωτοαποικοδόμηση, όπως το κάλιο και το μαγνήσιο, τα οποία παίρνουν μέρος σε συμπλέγματα αντιδράσεων ενισχύουν τη φωτόλυση των οργανικών συστατικών (Larson and Weber, 1994 ; Penuela and Barcelo, 1998). Επίσης, κάποια ίχνη ιόντων Fe θα μπορούσαν να βοηθήσουν την αποικοδόμηση ακολουθώντας τις γνωστές αντιδράσεις φωτο-Fenton (Larson et al., 1991).

Ο υπερχλωρικός σίδηρος και ο θειικός σίδηρος προωθούν τη φωτοαποικοδόμηση της atrazine και άλλων τριαζινών. Σε ελεύθερα διαλύματα οξυγόνου ο ρυθμός αποικοδόμησης των τριαζινών ήταν πολύ μικρότερος. Η αποικοδόμηση οφείλεται στο σχηματισμό ριζών υδροξυλίου με διαδικασία μεταφοράς ενός ηλεκτρονίου περιλαμβάνοντας ενυδατωμένα συμπλέγματα Fe^{3+} . Διαλυμένες ουσίες ανέστειλαν την αντίδραση λόγω συναγωνισμού με την atrazine για τις ρίζες υδροξυλίου (Larson et al., 1991).

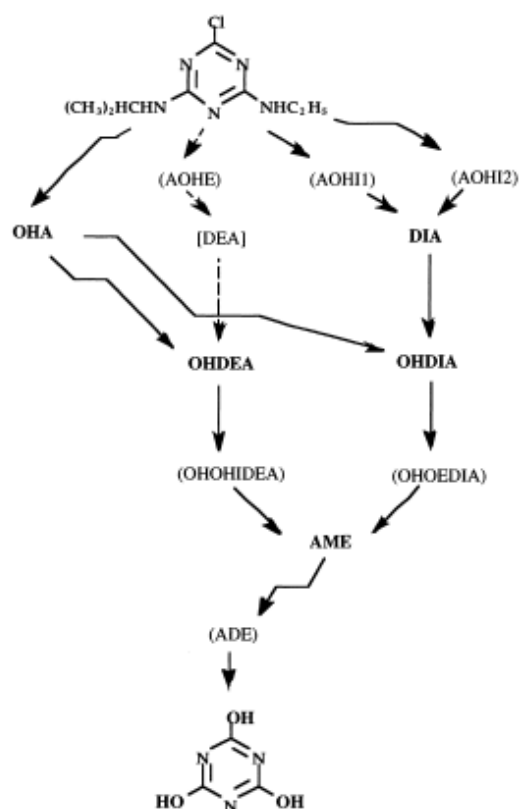
Μια μελέτη από τους Hequet et al. (2000) εστίαστηκε κύρια πάνω σε ένα νέο είδος καταλύτη των φωτοχημικών αντιδράσεων, των συμπλεγμάτων της πορφυρίνης (porphyrin) και της φθαλοκυανίνης (phthalocyanine). Μια ρητίνη βοηθά τα συμπλέγματα στην επιφάνεια της για την καταλυτική αντίδραση. Η αποτελεσματικότητα της καταλυτικής δραστηριότητας ερευνήθηκε σχετικά με την αποικοδόμηση της atrazine. Αυτή η έρευνα άνοιξε νέες προοπτικές στον καθαρισμό του νερού από τη άποψη των καταλυτικών συστημάτων. Σε αυτή τη μελέτη, η οξειδωση της atrazine από καταλύτες βασίζεται στα μεταλλικά συμπλέγματα σε σύγκριση με το TiO_2 . Αυτή η προσέγγιση αποδεικνύει ότι αυτό το νέο είδος καταλύτη δίνει ενδιαφέροντα αποτελέσματα από την άποψη της αποικοδόμησης. Πράγματι, αυτά είναι ικανά να αποικοδομούν την atrazine αποτελεσματικά. Οι χρόνοι ημιζωής της atrazine είναι περίπου 220 και 640 min, αντίστοιχα για τη φθαλοκυανίνη και πορφυρίνη, αντίστοιχα, κάτω από λαμπτήρα υδραργύρου. Οι χρόνοι ημιζωής είναι περίπου 2900 min χωρίς καταλύτη κάτω από παρόμοιες συνθήκες. Κάτω από προσποιούμενο ηλιακό φώς, μια οικονομική διαδικασία, αυτές είναι τόσο αποτελεσματικά δυναμικοί καταλύτες όσο το TiO_2 . Σε αυτή την περίπτωση, ο

χρόνος ημιζωής της atrazine με πορφυρίνη είναι περίπου 1000 min. Αυτές οι πορείες αποικοδόμησης επιτρέπουν το σπάσιμο του δακτυλίου της atrazine, ένα φαινόμενο που δεν είχε περιγραφεί με άλλους καταλύτες. Επιπλέον, πειράματα απέδειξαν ότι αυτοί οι καταλύτες είναι ικανοί να αποικοδομούν την atrazine με εξειδικευμένους τρόπους, διαφορετικούς από αυτούς του TiO_2 . Το πρώτο προϊόν που αποκτήθηκε στην περίπτωση αποικοδόμησης της atrazine με λαμπτήρα υδραργύρου ή προσποιούμενο ηλιακό φως είναι η deethylatrazine (DEA) και η deisopropylatrazine (DIA) ακολουθούμενες από υδροξυλιωμένα-απαλκυλιωμένα συστατικά. Ως τελικό προϊόν περιγράφεται το cyanuric acid. Το σχήμα 10 δείχνει τις διάφορες πορείες αποικοδόμησης.

Στην περίπτωση των συμπλεγμάτων μια παρόμοια πορεία ακολουθείται και για τη σίδηρο πορφυρίνη και για τη σίδηρο φθαλοκυανίνη. Τα κύρια προϊόντα αποικοδόμησης είναι η deisopropylatrazine (DIA) και στην ίδια αναλογία η hydroxyatrazine (OHA). Μηχανισμοί απαλογόνωσης και απαλκυσίωσης μπλέκονται στη συνέχεια (σχήμα 11). Τα ονόματα των συστατικών των σχημάτων 10 και 11 φαίνονται στον πίνακα 2.




Σχήμα 10. Πορείες αποικοδόμησης της atrazine με TiO_2 (Hequet et al, 2000).
 -----> κύριες πορείες
 -----> δευτερεύουσες πορείες
 (υποθετικά συστατικά)



Σχήμα 11. Πορείες αποικοδόμησης της atrazine με μεταλλικά συμπλέγματα. (Hequet et al, 2000)

Πίνακας 2. Δομές της atrazine και ενδιάμεσα προϊόντα φωτοαποικοδόμησης (Hequet et al, 2000).

				
Abbreviations	Compounds	2	4 R1 = ethyl	6 R2 = isopropyl
Atrazine	Atrazine	Cl	NHR1	NHR2
AOHE	2-chloro-4-acetamido-6 isopropylaminotriazine	Cl	NHCOCH ₃	NHR2
AOH11	2-chloro-4-ethylamino-6 (1-methyl-1-ethanol) aminotriazine	Cl	NHR1	NHCHOH(CH ₃) ₂
AOH12	2-chloro-4-ethylamino-6-(2-propanol)amino triazine	Cl	NHR1	NHCH(CH ₂ OH)(CH ₃)
OHA	Hydroxyatrazine	OH	NHR1	NHR2
DEA	Deethylatrazine	Cl	NH ₂	NHR2
DIA	Deisopropylatrazine	Cl	NHR1	NH ₂
DAA	Deethyldeisopropyl atrazine	Cl	NH	NH ₂
OHDEA	Hydroxydeethylatrazine	OH	NH ₂	NHR2
OH DIA	Hydroxydeisopropyl atrazine	OH	NHR1	NH ₂
OH OHIDEA	2-hydroxy-4-amino-6-(1-methyl-1-ethanol) aminotriazine	OH	NH ₂	NHCOH(CH ₃) ₂
OH OEDIA	2-hydroxy-4-acetamido 6-aminotriazine	OH	NHCOCH ₃	NH ₂
AME	Ammeline	OH	NH ₂	NH ₂
ADE	Ammelide	OH	OH	NH ₂
CYA	Cyanuric acid	OH	OH	OH

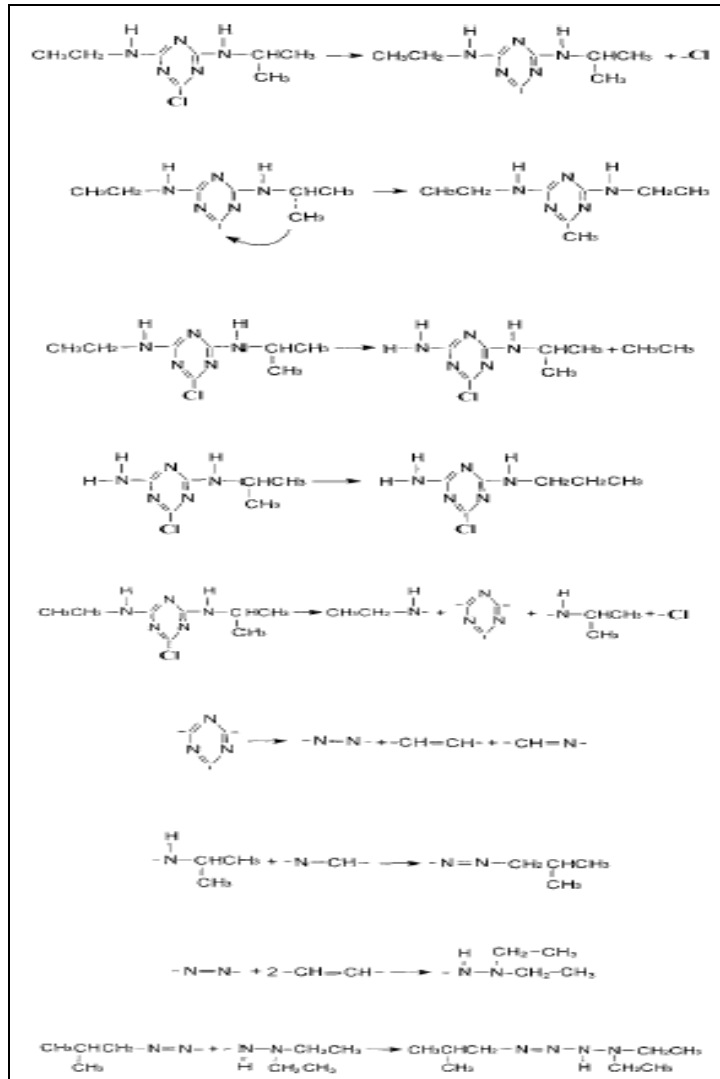
3.2.1 Φωτοαποικοδόμηση στο έδαφος

Στο έδαφος, η φωτόλυση λαμβάνει χώρα εντός μιας ρηχής επιφανειακής ζώνης, το βάθος της οποίας εξαρτάται από τα εδαφικά χαρακτηριστικά και το μηχανισμό της φωτοαποικοδόμησης. Η απορρόφηση του φωτός και η φωτόλυση των οργανικών ρυπαντών θα επηρεαστεί από τις αντιδράσεις προσρόφησης που σχετίζονται με το περιεχόμενο του εδάφους σε οργανικό υλικό και από το σχηματισμό διαφόρων ενεργών μορφών οξυγόνου. Και η άμεση και η έμμεση διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί εξαρτώμενη από το βάθος του εδάφους. Οι Hebert and Miller (1990) συμπέραναν ότι το κατακόρυφο βάθος της άμεσης φωτόλυσης στην επιφάνεια του εδάφους περιορίζεται σε μια περιοχή περίπου 0.2 προς 0.3 mm. Τα μέσα βάθη για την έμμεση φωτόλυση αναφέρθηκαν ότι είναι μεγαλύτερα από 0.7 mm για υπαίθρια πειράματα. Έχει αναφερθεί ότι τα χουμικά οξέα έχουν την ικανότητα να ενεργούν σαν ευαισθητοποιητές για την παραγωγή των αντιδραστικών ενδιάμεσων όπως είναι το οξυγόνο απλής κατάστασης (¹O₂ - singlet oxygen), τα σουπεροξειδικά ανιόντα ($\cdot\text{O}_2^-$ - superoxide anion), το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H₂O₂ - hydrogen peroxide), οι υδροξυλικές ρίζες ($\cdot\text{OH}$ - hydroxyl radicals) και οι υπερυδροξυλικές ρίζες ($\cdot\text{O}_2\text{H}$ - perhydroxyl radicals). Τέτοια αντιδραστικά είδη μπορούν να διαχυθούν δυναμικά σε βάθος περίπου 1 mm, ανάλογα με το βάθος της υγρασίας, το πορώδες του εδάφους και τις θερμικές διαβαθμίσεις στη μεσόφαση του εδάφους που εκτίθεται στο ηλιακό φως. Τελικά, οξειδία μετάλλων παρόντα στο έδαφος, όπως ZnO, Fe₂O₃, και MnO₂, απορροφούν την ακτινοβολία του μήκους κύματος του ηλιακού φωτός και επιταχύνουν την αποικοδόμηση με αντίδραση των ριζών $\cdot\text{OH}$ και $\cdot\text{O}_2^-$ μέσω του μηχανισμού φωτοχημείας.

Επιπλέον, σε πολλές περιπτώσεις, η ηλεκτρονική δομή, το φάσμα απορρόφησης, και η διάρκεια της διεγερμένης κατάστασης των

προσροφημένων συστατικών είναι πολύ διαφορετική από τις ιδιότητες διάλυσης τους, κάνοντας πολύ δύσκολο να προβλέψουμε τις επιδράσεις που ίσως προκύψουν από την προσρόφηση. Το περιεχόμενο αζώτου των συστατικών συχνά δείχνει διαφορετικό φάσμα όταν προσροφούνται στα ορυκτά της αργίλλου σε σύγκριση με φάσματα διαλυμάτων. Αυτό πιθανό οφείλεται στις επιδράσεις πρωτονίωσης και αποπρωτονίωσης (s-triazines), αλλάζοντας τα φαινόμενα μεταφοράς, ή σε αλλαγές στις διεγερμένες καταστάσεις.

Η φωτόλυση της atrazine στο επιφανειακό έδαφος κάτω από UV φως και οι παράγοντες που επηρεάζουν αυτή μελετήθηκαν από τους Gong et al. (2001). Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η κοκκώδης υφή του εδάφους, το pH, η υγρασία, το οργανικό περιεχόμενο, τα χουμικά οξέα και οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες (benzenesulfonate - DBS) μπορούν να επηρεάσουν τη φωτόλυση της atrazine στο έδαφος. Διαπιστώθηκε ότι η φωτόλυση της atrazine πραγματοποιείται πολύ κοντά στην επιφάνεια του εδάφους εξαιτίας της χαμηλής διείσδυσης της UV ακτινοβολίας. Παρατηρήθηκε, στα περισσότερα χονδροκόκκα εδάφη, μείωση διείσδυσης της UV ακτινοβολίας και μείωση της φωτόλυσης της atrazine. Οι ρυθμοί της φωτόλυσης ήταν μεγαλύτεροι σε όξινα και βασικά εδάφη από ότι στα ουδέτερα εδάφη. Το νερό, τα χουμικά οξέα και οι επιφανειοδραστικοί παράγοντες μπορούσαν να επιταχύνουν της φωτόλυση της atrazine, και οι δύο τελευταίοι μαζί είχαν σαν αποτέλεσμα την επιπλέον αύξηση της φωτόλυσης. Η φωτολυτική διαδικασία ήταν σχεδόν πρώτης τάξεως αντίδραση. Ο ρυθμός σταθεράς φωτόλυσης ποίκιλε από 0.09 μέχρι 0.17 min⁻¹, με ένα φωτολυτικό βάθος 0.1-0.4 mm και χρόνο ημιζωής 4-8 min. Αν και ο φωτολυτικός χρόνος ημιζωής της atrazine είναι <8 min, η διάσπαση της στο έδαφος κάτω από συνθήκες αγρού είναι χαμηλή εξαιτίας της ασθενούς έντασης της UV ακτινοβολίας του ηλιακού φωτός και του μικρού φωτολυτικού βάθους (<0.3 mm). Η φωτόλυση της atrazine περιλαμβάνει πέντε στάδια : μετακίνηση, προσρόφηση, παραμόρφωση ή σπάσιμο χημικών δεσμών, σχηματισμό νέων μοριακών ειδών, και μετακίνηση των φωτολυτικών προϊόντων. Η GC-MS ανάλυση έδειξε τρία προϊόντα φωτόλυσης: 1-sec-butyl-4,4-diethyl-1-tetrazene, N²,N⁴-diethyl-6-methyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine και 6-chloro-N²-propyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine. Οι δομές των συστατικών αυτών φαίνονται στο σχήμα 12.



Σχήμα 13. Αντιδράσεις που πραγματοποιούνται κατά την φωτόλυση της atrazine στο έδαφος (Gong et al., 2001).

3.2.2 Φωτοαποικοδόμηση στο νερό.

Οι ρυθμοί φωτοαποικοδόμησης της atrazine σε διάφορα φυσικά νερά ακολουθούν μια πρώτης τάξεως καμπύλη αποικοδόμησης, $C_t = C_0 \exp(-kt)$, όπου C_t είναι η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου σε χρόνο t , C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου, και k είναι η σταθερά ρυθμού αποικοδόμησης του ζιζανιοκτόνου. Ο χρόνος ημιζωής $T_{1/2}$ που αντιστοιχεί σε μια περίοδο του χρόνου στον οποίο η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου είναι ίση με το μισό της αρχικής συγκέντρωσης, δίνεται από την εξίσωση : $T_{1/2} = \ln 2/k$. Η σταθερά φωτοαποικοδόμησης υπολογίστηκε αφαιρώντας τους εκθέτες των διαφόρων καμπυλών αποικοδόμησης που παριστάνουν την φαινομενική αποικοδόμηση και την αποικοδόμηση που οφείλεται στην υδρόλυση, εξάτμιση, και προσρόφηση. Με αυτό τον τρόπο, η μελετούμενη σταθερά k και ο $T_{1/2}$ αναφέρονται στην πραγματική φωτοχημική αντίδραση περιλαμβάνοντας τη συνεισφορά και άλλων παραγόντων. Ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης των s-triazines ζιζανιοκτόνων

μειώθηκε με την ακόλουθη σειρά: θαλασσινό νερό < νερό ποταμού < απεσταγμένο και υπόγειο νερό (Konstantinou et al., 2001).

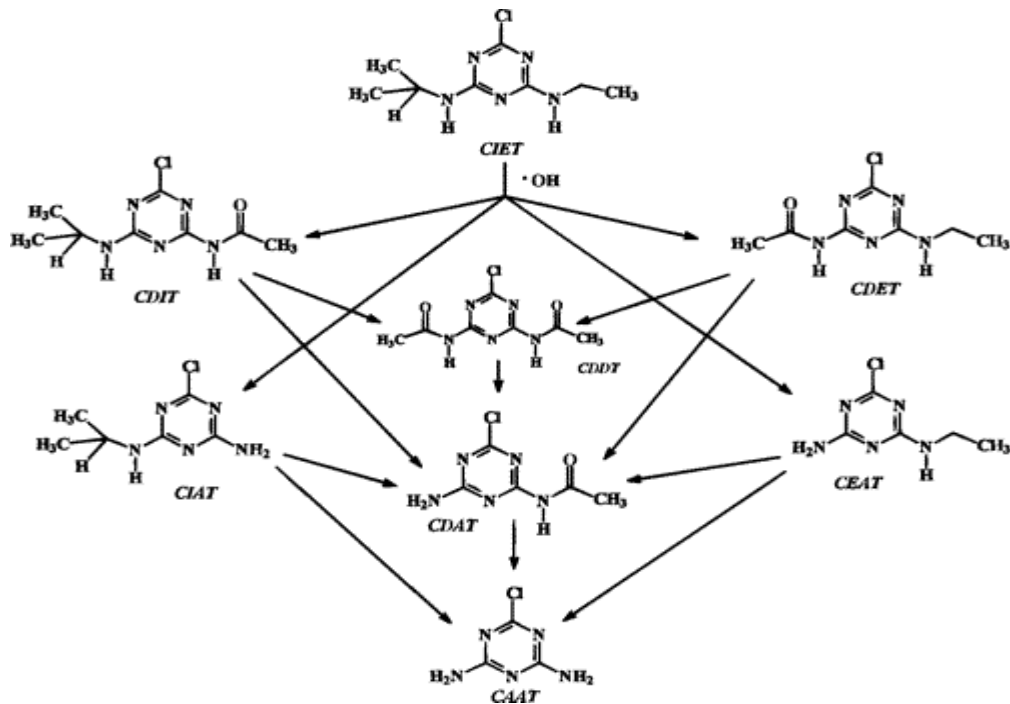
Η χρήση ενός UV θαλάμου βιομηχανικής κλίμακας για τη μείωση της ποσότητας atrazine στο πόσιμο νερό εφοδιασμού μελετήθηκε από τους Bourguine et al, (1995). Η αποτελεσματικότητα αφαίρεσης της atrazine εξαρτήθηκε μόνο από την UV εισαγόμενη ακτινοβολία. Επιπρόσθετα το H₂O₂ βελτίωσε την αποτελεσματικότητα της φωτοαποικοδόμησης, αλλά απαιτούνταν υψηλότερες UV δόσεις. Το κύριο φωτοπροϊόν αναγνωρίστηκε ότι ήταν η hydroxyatrazine.

Η ηλιακή TiO₂ φωτοκαταλυτική ορυκτοποίηση της atrazine μελετήθηκε σε αγροτικό νερό και νερό από ρυπασμένο πηγάδι από τους Muszkat et al. (1995). Ο παρατηρούμενος χρόνος ημιζωής ήταν λιγότερος από 1 ώρα παρουσία του TiO₂ και απουσία του H₂O₂. Η χρήση μεμβράνης πολυαιθυλενίου που κάλυπτε τα δοχεία έδειξε ότι αποτελεσματική φωτοαποικοδόμηση πραγματοποιείται σε σφραγισμένα συστήματα.

Οι Lin et al. (1999) μελέτησαν την επίδραση του απομιμούμενου ηλιακού φωτός στην τοξικότητα της atrazine στα επιφανειακά νερά, συμπεραίνοντας ότι η τοξικότητα του ζιζανιοκτόνου μειώθηκε, πιθανότατα λόγω της φωτοαποικοδόμησης. Η παρατηρούμενη μείωση της τοξικότητας ήταν υψηλότερη στους θαλάσσιους κόλπους από ότι στα πόσιμα νερά.

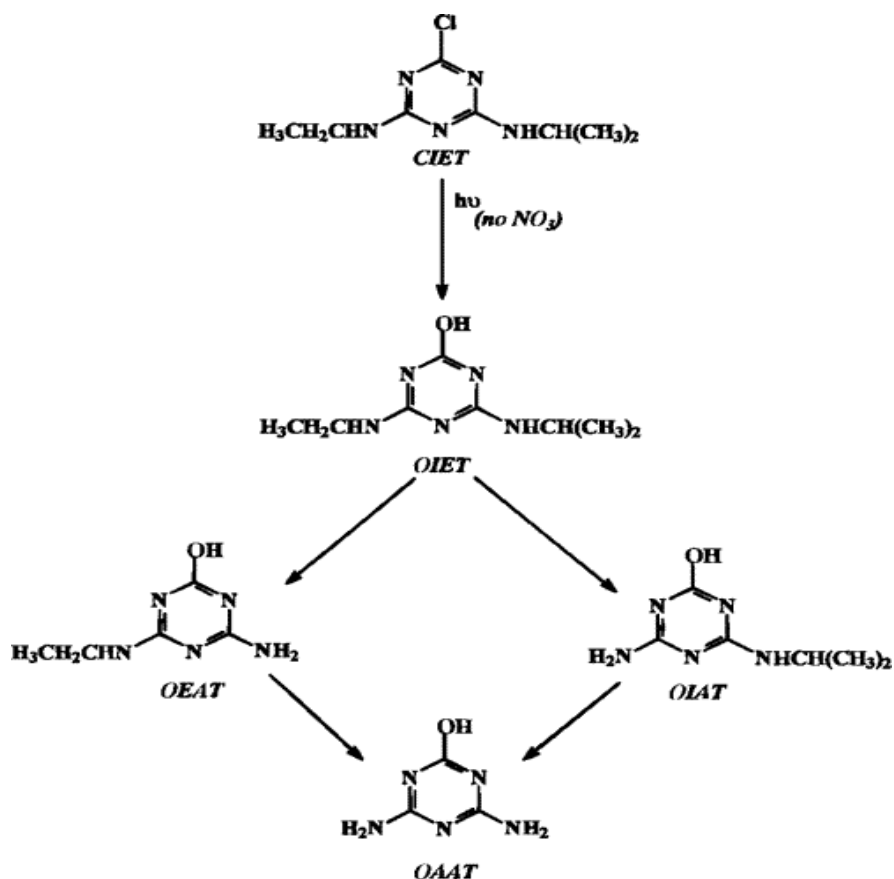
Οι Albanis et al. (2001) μελέτησαν τη φωτοκαταλυτική αποικοδόμηση της atrazine σε υδατικά TiO₂ αιωρήματα κάτω από ηλιακό φως απομίμησης, με ένα λαμπτήρα xenon, από τον οποίο μήκη κύματος κάτω από 290 nm καταστέλλονταν χρησιμοποιώντας φίλτρα μεταφοράς. Οι παρατηρούμενοι χρόνοι ημιζωής ποίκιλλαν από 10 έως 40 min με την παρουσία του TiO₂, μια τάξη μεγέθους μικρότερη από ότι με την απουσία του.

Άμεσες και νιτρικές φωτοδιαδικασίες που παρήγαγαν ενδιάμεσες υδροξυλικές ρίζες εξετάστηκαν σε σχέση με την μεταμόρφωση της atrazine από τους Torrents et al. (1997). Ακτινοβόληση ($\lambda > 290$ nm) των υδατικών διαλυμάτων της atrazine με την παρουσία νιτρικών, τα οποία παράγουν ·OH, παρήγαγαν 20% 6-amino-2-chloro-4-isopropylamino-s-triazine (CIAT), 10% 6-amino-2-chloro-4-ethylamino-s-triazine (CEAT), 6% 4-acetamide-2-chloro-6-isopropylamino-s-triazine (CDIT), 3% 4-acetamide-2-chloro-6-ethylamino-s-triazine (CDET), 16% chlorodiamino-s-triazine (CAAT), 3% hydroxyatrazine (OIET, 4-ethylamino-6-isopropylamino-2-hydroxy-s-triazine) και 1% 6-amino-4-acetamido-2-chloro-s-triazine (CDAT) στο 87% μετατροπής της atrazine. Τα προϊόντα της φωτόλυσης της atrazine μέσω της διαδικασίας ριζών ·OH φαίνονται στο σχήμα 14.



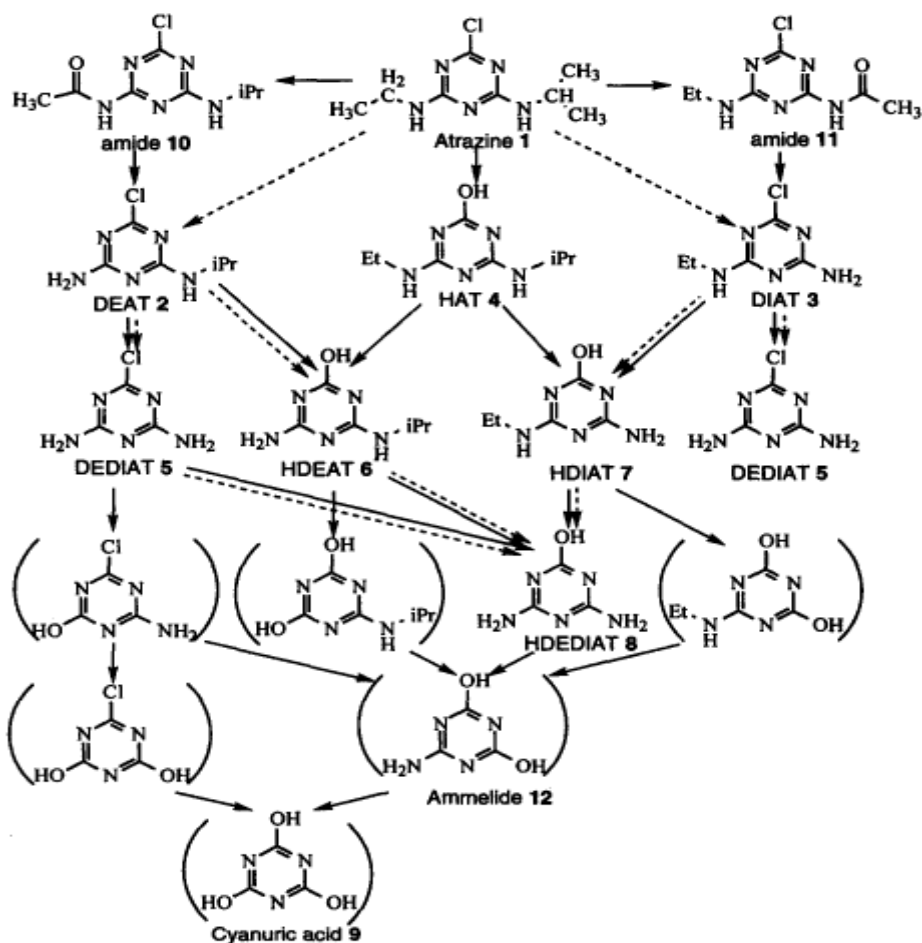
Σχήμα 14. Προϊόντα της έμμεσης φωτόλυσης της atrazine (-OH διαδικασία) (Torrents et al., 1997).

Η άμεση φωτόλυση της atrazine ήταν πολύ μικρότερου ρυθμού και στο 23 % μετατροπής της atrazine παράγαγε 14 % OIET και 9 % χλωροαλκυλοοξειδωμένα ή χλωροαπαλκυλιωμένα συστατικά με μια αναλογία του ρυθμού σταθεράς της αντίδρασης ίση με 0.14 ($k_{\text{direct}}/k_{\text{indirect}}$). Τα συστατικά αυτά ήταν 4-ethylamino-6-amino-2-hydroxy-s-triazine (OEAT), 6-amino-4-isopropylamino-2-hydroxy-s-triazine (OIAT) και ammeline (diaminohydroxy-s-triazine - OAAAT). Τα αποτελέσματα επίσης προτείνουν ότι το OIET δεν ήταν προϊόν διαδικασίας με τις υδροξυλικές ρίζες. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας των υδροξυλικών ριζών μειώνεται ακόμα περισσότερο από 85 %, με την αύξηση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα (dissolved organic carbon - DOC) που αποκτήθηκε από το επιφανειακό στρώμα του κόλπου Chesapeake που έχει την ικανότητα να απορροφά UV ακτινοβολία. Πάντως, μόνο μια ελαφριά μείωση (<15 %) στην αποτελεσματικότητα παρατηρήθηκε στην άμεση φωτόλυση, προτείνοντας ότι με την παρουσία του επιφανειακού στρώματος του DOC η άμεση φωτόλυση ίσως είναι περισσότερο σημαντική σχετικά με την διαδικασία των υδροξυλικών ριζών. Τα προϊόντα άμεσης φωτόλυσης της atrazine φαίνονται στο σχήμα 15.



Σχήμα 15. Προϊόντα άμεσης φωτόλυσης της atrazine (Torrents et al., 1997).

Η UV φωτοαποικοδόμηση όξινων υδατικών διαλυμάτων (pH=2.4) atrazine μελετήθηκε παρουσία TiO₂ και Na₄W₁₀O₃₂. GC-MS, HPLC, ραδιενεργές μετρήσεις και TLC σε ¹⁴C-σημασμένα διαλύματα atrazine χρησιμοποιήθηκαν από τους Texier et al. (1999). Και οι δύο καταλύτες ήταν αποτελεσματικοί, οδηγώντας σε αύξηση του ρυθμού της φωτοαποικοδόμησης. Οι μηχανισμοί της φωτοαποικοδόμησης με την παρουσία του κάθε φωτοκαταλύτη είναι διαφορετικοί. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι με την παρουσία του TiO₂, χημικές ρίζες HO• είναι τα οξειδωτικά είδη, ενώ στην περίπτωση του Na₄W₁₀O₃₂, H• αποσπώνται από τις πλευρικές αλυσίδες αλκυλίων της atrazine και πραγματοποιείται απαλογόνωση με μεταφορά ηλεκτρονίου πάνω στους απαλκυλιωμένους μεταβολίτες. Ούτε αυτοί οι φωτοκαταλύτες ήταν ικανοί να ορυκτοποιήσουν τον αρωματικό δακτύλιο της atrazine. Τα προϊόντα φωτοαποικοδόμησης της atrazine παρουσία των TiO₂ και Na₄W₁₀O₃₂, όπως φαίνεται στο σχήμα 16, ήταν : deethylatrazine (DEAT 2), deisopropylatrazine (DIAT 3), hydroxyatrazine (HAT 4), deethyldeisopropylatrazine (DEDIAT 5), hydroxydeethylatrazine (HDEAT 6), hydroxydeisopropylatrazine (HDIAT 7), hydroxydeethyldeisopropylatrazine (I-IDEDIAT 8), ammelide 12 και cyanuric acid 9. Επίσης αναγνωρίστηκαν τα αμιδία 4-acetamido-2-chloro-6-isopropylamino-s-triazine 10 και 4-acetamido-2-chloro-6-ethylamino-s-triazine 11.



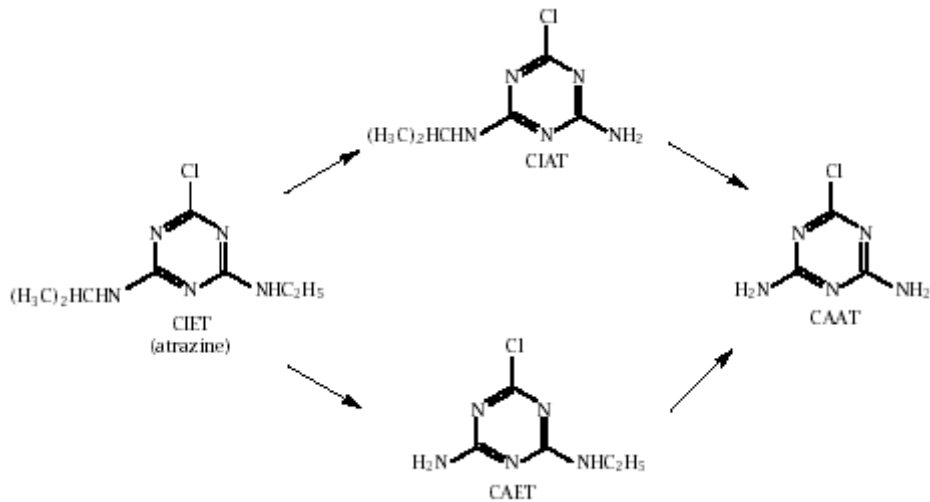
Σχήμα 16. Προτεινόμενος μηχανισμός για τη φωτοαποικοδόμηση της atrazine παρουσία των φωτοκαταλυτών TiO_2 (βέλος με πλήρη γραμμή) ή $\text{Na}_4\text{W}_{10}\text{O}_{32}$ (βέλος με τη διακεκομμένη γραμμή). Τα προϊόντα εντός των παρενθέσεων δεν καθορίστηκαν στις πειραματικές συνθήκες του πειράματος που διεξήχθησαν, αλλά παρατηρήθηκαν από άλλες ομάδες ή διατυπώθηκαν αξιωματικά (Texier et al., 1999).

Η φωτοχημική αποικοδόμηση ζιζανιοκτόνων ερευνήθηκε από τους Konstantinou et al. (2001) σε διάφορους τύπους φυσικών νερών (υπόγειου, ποταμών, λιμνών, θάλασσας) και απεσταγμένο νερό καθώς και σε εδάφη με διαφορετική δομή και σύνθεση. Ανάμεσα στα ζιζανιοκτόνα που εξετάστηκαν ήταν και η atrazine. Η κινητική αποικοδόμησης ελέγχθηκε κάτω από φυσικές συνθήκες ηλιακού φωτός και θερμοκρασίας. Τα πειράματα φωτοαποικοδόμησης εκτελέστηκαν από το Μάιο έως τον Ιούλιο του έτους 1998 σε δείγματα νερού με χαμηλές συγκεντρώσεις (2-10 mg/L) και δείγματα εδάφους (5-20 mg/L) atrazine, οι οποίες σχετίζονταν με τις χρησιμοποιούμενες δόσεις στον αγρό. Ο ρυθμός φωτοαποικοδόμησης των ζιζανιοκτόνων στα διάφορα φυσικά νερά ακολούθησε μια ψευδο κινητική πρώτης τάξεως. Ο χρόνος ημιζωής για το ζιζανιοκτόνο ήταν από 26 μέχρι 73 ημερολογιακές ημέρες στο νερό και από 12 προς 40 ημέρες στις επιφάνειες των εδαφών, δείχνοντας ότι η διαδικασία αποικοδόμησης εξαρτάται από τη

σύσταση του ακτινοβολούμενου μέσου. Η παρουσία των χουμικών ουσιών στα δείγματα νερού από λίμνη, ποτάμι, και θαλασσινό νερό μείωσαν το ρυθμό αποικοδόμησης σε σύγκριση με το απεσταγμένο και υπόγειο νερό. Αντίθετα, η αποικοδόμηση στο έδαφος επιταχύνεται καθώς το ποσοστό του οργανικού υλικού αυξάνει. Γενικά, η διαδικασία φωτοαποικοδόμησης στο έδαφος είναι γρηγορότερη από ότι στο νερό.

Συμπερασματικά από την παραπάνω μελέτη φαίνεται ότι ο ρυθμός αποικοδόμησης στα φυσικά νερά ήταν χαμηλότερος από ότι στο απεσταγμένο και υπόγειο νερό, δείχνοντας μια δυναμική εξάρτηση πάνω στη σύνθεση των δειγμάτων του νερού και ειδικά πάνω στο DOM, το οποίο παρέχει μια επίδραση οπτικού φίλτρου. Μια αυξανόμενη επίδραση του οπτικού φίλτρου θα μπορούσε να φανεί καθώς η συγκεντρώσεις του DOM αυξάνονται, καταλήγοντας επίσης σε μια κατανομή του ζιζανιοκτόνου στα οργανικά κλάσματα, αυξανόμενης της διαλυτότητας. Στα θαλάσσια δείγματα, οι ρίζες $\cdot\text{OH}$ αφαιρούνται γρήγορα, επηρεάζοντας την παραμονή του ζιζανιοκτόνου. Τα νιτρικά και νιτρώδη άλατα μπορούν να παράγουν ρίζες $\cdot\text{OH}$ αλλά στην περίπτωση των νιτρωδών μπορούν επίσης να αφαιρεθούν $\cdot\text{OH}$. Έτσι, άμεση φωτόλυση γίνεται περισσότερο σημαντική ενώ η διαδικασία των ριζών $\cdot\text{OH}$ συνεισφέρει λιγότερο στη φωτολυτική τύχη των ζιζανιοκτόνων καθώς η συγκέντρωση του DOM στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους αυξάνει. Αντίστροφα, στο έδαφος ο ρυθμός αποικοδόμησης επιταχύνεται με την αύξηση του επιπέδου του οργανικού υλικού.

Τα πολυοξομεταλικά ανιόντα (polyoxometalate anions - POM), μπορούν να απορροφήσουν αποτελεσματικά φως στη UV περιοχή. Η διεγερμένη κατάσταση που προκύπτει είναι ένα πολύ δυναμικό οξειδωτικό αντιδραστήριο το οποίο μπορεί κυρίως μέσω προσβολής χημικών ριζών υδροξυλίου, να οξειδώσει και να ορυκτοποιήσει μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ρυπαντών σε υδατικά διαλύματα, των οποίων οι φωτοκαταλυτικοί κύκλοι τερματίζουν με την επανοξείδωση του αναγόμενου POM, κύρια, από το O_2 . Τα μεταλλικά ιόντα μπορούν επίσης να χρησιμεύουν σαν οξειδωτικά και να τελειώσουν το φωτοκαταλυτικό κύκλο. Σε αυτή τη διαδικασία τα μεταλλικά ιόντα ανάγονται, καθιζάνουν και αφαιρούνται από το διάλυμα. Έτσι φωτοκαταλυτική μεταχείριση για απολύμανση των ρυπασμένων νερών από οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές μπορεί να επιτευχθεί. Η atrazine φωτοαποικοδομείται προς cyanuric acid παρουσία του $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ σε υδατικά διαλύματα. Πάντως, καμιά καθίζηση των μεταλλικών ιόντων δεν αποκτήθηκε όταν η atrazine είναι το μόνο οργανικό υπόστρωμα σε υδατικά διαλύματα. Η χαμηλή διαλυτότητα της atrazine παράγει ανεπαρκή συγκέντρωση του αναγόμενου POM για να προκαλέσει καθίζηση. Η φωτόλυση σε υδατικά διαλύματα atrazine παρουσία $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ οδηγεί μέσω μιας σειράς από ενδιάμεσα στο cyanuric acid (2,4,6-trihydroxy-s-triazine). Τα ενδιάμεσα προϊόντα είναι : 2-chloro-4-(isopropylamino)-6-amino-s-triazine (CIAT), το 2-chloro-4-amino-6-(ethylamino)-s-triazine και το 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine (CAAT) καθώς το αντίστοιχο μηχανιστικό σχήμα, που παρατηρήθηκε στα αρχικά στάδια της φωτοαποικοδόμησης της atrazine σε υδατικά διαλύματα POM, φαίνεται στο σχήμα 17 (Hiskia et.al., 2002).



Σχήμα 17. Μονοπάτια αποικοδόμησης (αρχικά στάδια) της atrazine κατά τη φωτοκατάλυση παρουσία του $SiW_{12}O_{40}^{4-}$ (Hiskia et al., 2002).

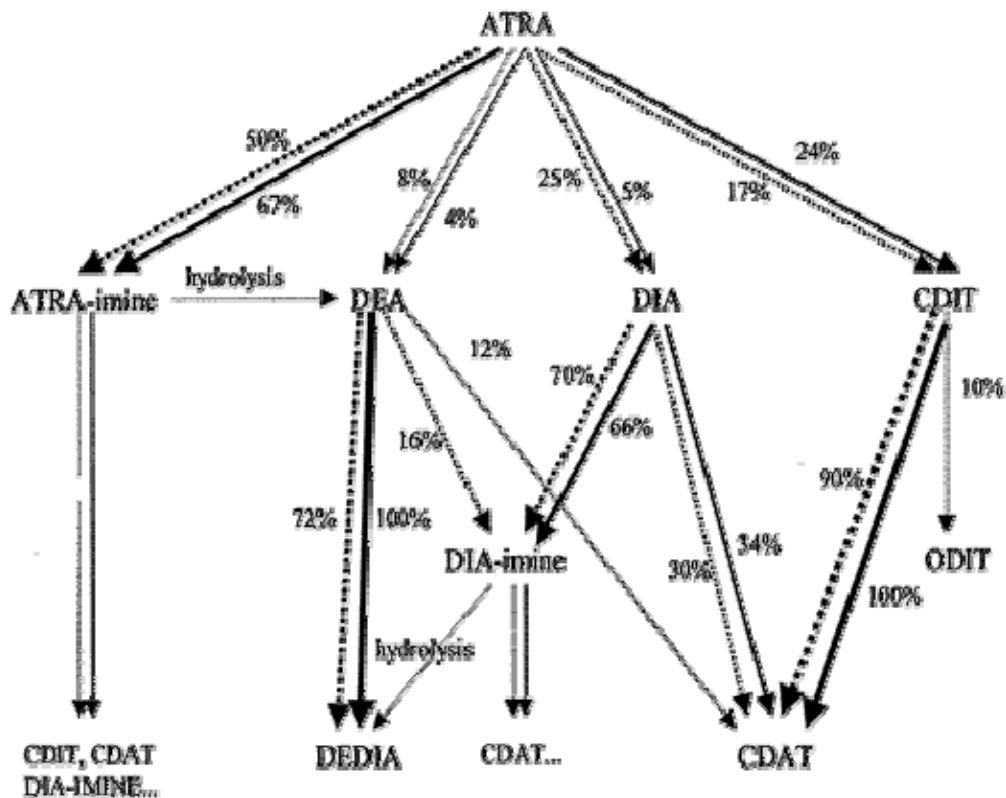
Οι Acero et al. (2000), ερεύνησαν την αποικοδόμηση της Atrazine από το όζον και τις χημικές ρίζες υδροξυλίου κατά τη διάρκεια του οζονισμού (ozonation) και εξέλιξης των οξειδωτικών διαδικασιών, με την αναγνώριση των κύριων προϊόντων αποικοδόμησης. Εκτός από τα απαλκυλιωμένα και αμιδικά προϊόντα αποικοδόμησης, όπως 6-amino-r-chloro-4-isopropylamino-s-triazine, 6-amino-2-chloro-4-(ethylamino)-s-triazine, 4-acetamido-3-chloro-6-isopropylamino-s-triazine, 4-acetamido-6-amino-2-chloro-s-triazine και chlorodiamino-s-triazine, δύο νέα προϊόντα αποικοδόμησης με μια ιμινική ομάδα αναγνωρίστηκαν, το 2-chloro-4-ethylimino-6-isopropylamino-s-triazine και το 6-amino-2-chloro-4-ethylimino-s-triazine (Πίνακας 3).

Πίνακας 3. Συστατικά που αναγνωρίστηκαν κατά την αποικοδόμηση της atrazine κατά τη διαδικασία του όζον και τις χημικές ρίζες υδροξυλίου (Acero et al., 2000).

atrazine (ATRA)
4-acetamido-2-chloro-6-isopropylamino- s-triazine (CDIT)
4-acetamido-2-chloro-6-ethylamino- s-triazine (CDET)
deethylatrazine (DEA)
deisopropylatrazine (DIA)
4-acetamido-6-amino-2-chloro-s-triazine (CDAT)
deethyldeisopropylatrazine (DEDIA)
2-chloro-4-ethylimino-6-isopropylamino- s-triazine (ATRA-imine)
6-amino-2-chloro-4-ethylimino-s-triazine (DIA-imine)

Η συνεισφορά των διαφορετικών μονοπατιών (όζοντος και ριζών υδροξυλίου) στη συνολική διαδικασία αποικοδόμησης ποσοτικοποιήθηκε, και ο ρυθμός σταθερών των αντιδράσεων της atrazine και των κυρίων προϊόντων

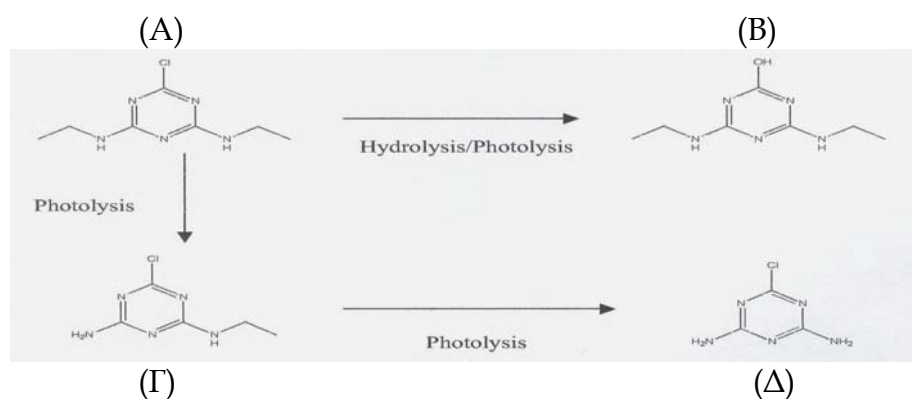
αποικοδόμησης και με τα δύο οξειδωτικά μετρήθηκε (σχήμα 18). Η αιθυλική ομάδα είναι περισσότερο αντιδραστική από την ισοπροπυλική ομάδα (19 φορές κατά τη διάρκεια του οζονισμού και 4 φορές κατά τη διάρκεια προσβολής των ριζών υδροξυλίου). Η αιθυλική ομάδα αντιδρά με υψηλότερη αναλογία μέσω οξείδωσης των ακεταμιδικών ή ιμινικών παραγώγων από ότι με απαλκυλίωση. Αντίθετα, η ισοπροπυλική ομάδα αντιδρά κύρια μέσω απαλκυλίωσης προς ελεύθερες αμινο ομάδες. Οι ακετάμιδο και ινιμο ομάδες βρέθηκαν να είναι ανθεκτικές στη χημική οξείδωση. Αυτές οι αντιδραστικότητες επιβεβαιώθηκαν από τιμές μετρήσεων του ρυθμού σταθερών και με τα δύο οξειδωτικά. Ένας συνδυασμός των προϊόντων κατανομής και των κινητικών παραμέτρων μαζί με τις συγκεντρώσεις του όζοντος και των ριζών υδροξυλίου επέτρεψε στους συγγραφείς να υπολογίσουν την εξέλιξη της συγκέντρωσης των αποικοδομούμενων προϊόντων για μια δεδομένη διαδικασία οζονισμού.



Σχήμα 18. Αποικοδόμηση atrazine και σχηματισμός των προϊόντων αποικοδόμησης από το όζον και τις χημικές ριζές υδροξυλίου. Ποσοστά δίνονται για τη σχετική σημασία του κάθε μονοπατιού. Οι συνεχής γραμμές :αντιδράσεις μοριακού όζοντος, διακεκομμένες γραμμές : αντιδράσεις ριζών υδροξυλίου (Acero et al., 2000).

Ανάμεσα στις αβιοτικές αντιδράσεις που ίσως λαμβάνουν χώρα σχετικά με την αποικοδόμηση της simazine, οι φωτοχημικές αντιδράσεις παίζουν ένα κυρίαρχο ρόλο. Η φωτολυτική αποικοδόμηση $t_{1/2}$ για τη simazine ποικίλη από 4.5-21 ημέρες. Οι Evgenidou και Fytianos (2002) εξέτασαν την

αποικοδόμηση της simazine στα φυσικά νερά χρησιμοποιώντας UV ακτινοβολία ($\lambda > 290$ nm). Αυτοί βρήκαν ότι στο σκοτάδι, δεν υπήρχε καμιά αποικοδόμηση της simazine στο νερό από τρεις πηγές (νερό από διύλιση, από λίμνες και ποτάμια). Συνεπώς, οι υδρολυτικές διαδικασίες δεν φαίνονται να παίζουν σημαντικό ρόλο στην αποσύνθεση της simazine. Πάντως, η simazine πράγματι αποικοδομείται στο νερό κάτω από UV ακτινοβολία. Ο $t_{1/2}$ για τη simazine υπολογίζεται ότι είναι μεταξύ 2.7 και 5.4 ώρες, εξαρτώμενος από την πηγή του νερού και άλλους παράγοντες όπως το περιεχόμενο σε οξυγόνο και το περιεχόμενο σε οργανικό υλικό (OM) του νερού. Η αποικοδόμηση ακολουθεί μια καμπύλη πρώτης τάξεως. Το υπεροξείδιο του υδρογόνου (hydrogen peroxide) προστιθέμενο στο νερό αυξάνει σημαντικά την αποικοδόμηση της simazine (περισσότερο από τέσσερις φορές γρηγορότερη αποικοδόμηση). Δύο μονοπάτια αποικοδόμησης προτείνονται (Σχήμα 19), το ένα περιλαμβάνει την αποχλωρίωση και στη συνέχεια υδροξυλική υποκατάσταση του δακτυλίου και το άλλο περιλαμβάνει την οξείδωση της προπυλικής αλυσίδας της simazine. Τα κύρια προϊόντα από τη φωτοχημική αποικοδόμηση της simazine βρέθηκαν να είναι το 2-hydroxy-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine, το 2-chloro-4-amino-6-ethylamino-s-triazine (deisopropyl atrazine), και το 2-chloro-4,6-diamino-s-triazine (diamino chlorotriazine) (σχήμα 19).



Σχήμα 19. Τα γενικά μονοπάτια και προϊόντα φωτοαποικοδόμησης της simazine (A) όπου η 2-hydroxy-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine (B) παράγεται σαν παραπροϊόν. Η φωτόλυση οδηγεί στην απώλεια των αλκυλικών ομάδων με αποτέλεσμα την παραγωγή της deisopropyl atrazine (Γ) και diamino chlorotriazine (Δ) (Gunasekara., 2004).

Η παρουσία της atrazine και simazine μελετήθηκε σε θαλασσινό, ποταμίο και υπόγειο νερό κατά τη διάρκεια μακράς περιόδου εργαστηριακής επώασης (127 ημέρες), κάτω από διάφορες εργαστηριακές συνθήκες (φωτός-σκοτάδι στους 20^o C) από τους Navarro et al. (2004). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το φως είχε μικρή επίδραση στην απομάκρυνση των ζιζανιοκτόνων από το ποταμίο νερό αλλά είχε σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση τους από το θαλασσινό και το υπόγειο νερό. Εκπληκτικά, αυτή η απομάκρυνση εμφανίστηκε να είναι αντίστροφα ανάλογη με τη συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού υλικού. Γενικά, η τάξη της αποικοδόμησης ήταν παρόμοια στο θαλασσίο και ποτάμιο νερό. Η simazine ήταν περισσότερο

αποικοδομούμενη ($t_{1/2}$ 29-49 ημέρες) από την atrazine. Στο υπόγειο νερό τα δύο ζιζανιοκτόνα είχαν χρόνο ημιζωής περίπου 100 ημέρες. Το εναπομείναντα ποσοστό στο τέλος του πειράματος κάτω από συνθήκες φωτός ποίκιλε από 7 μέχρι 43 % για τη simazine στο θαλασσινό νερό και atrazine στο υπόγειο νερό, αντίστοιχα. Τελικά, μια μεγαλύτερη παραμονή παρατηρήθηκε στο υπόγειο νερό και για τα δύο ζιζανιοκτόνα.

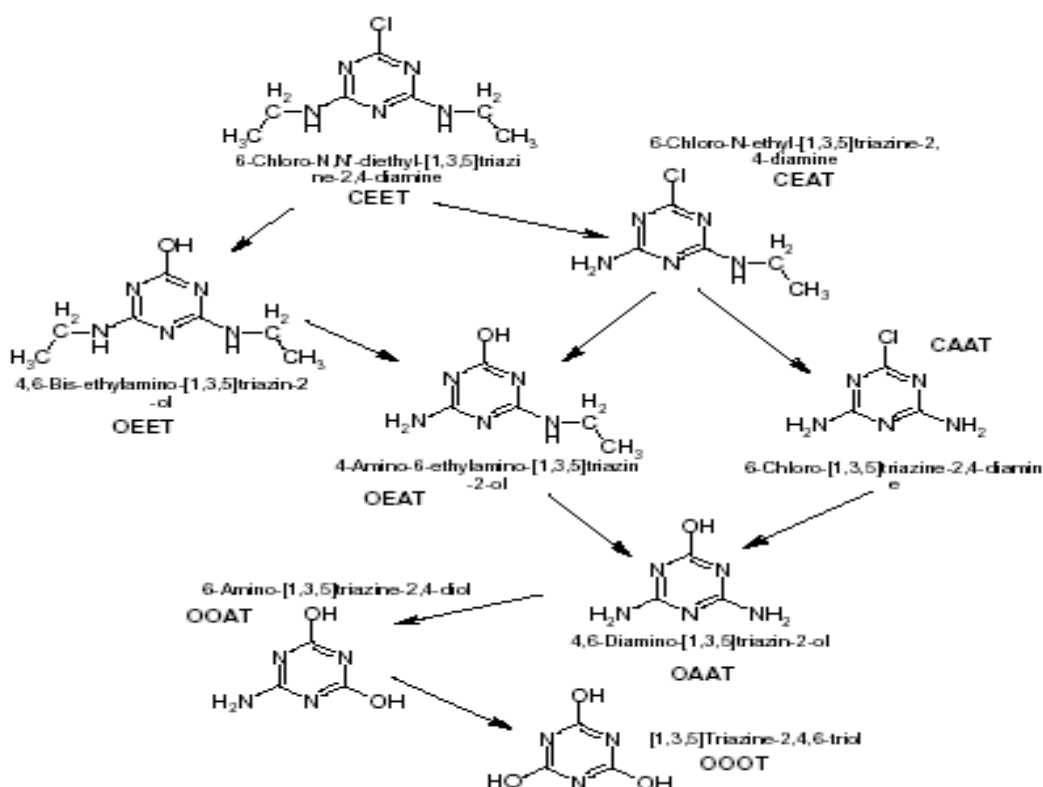
Περισσότερες μελέτες φωτόλυσης αποκάλυψαν ότι η simazine αποικοδομείται με την παρουσία φωτός ($\lambda < 300\text{nm}$) αλλά ο βαθμός της αποικοδόμησης εξαρτάται από τον τύπο του σκεύους που χρησιμοποιείται. Η φωτόλυση της simazine, χρησιμοποιώντας τεχνητό φως και Pyrex σκεύη, ακολουθούσε δεύτερης τάξης καμπύλη, με $t_{1/2}$ για pH 4 και 7 υπολογισμένο σε 21 και 19 ημέρες, αντίστοιχα. Ο $t_{1/2}$ σε ένα δοχείο χαλαζία ήταν 32 ημέρες σε pH 4. Ο $t_{1/2}$ αυξήθηκε για τη simazine σε αυτά τα δοχεία σε υψηλότερες τιμές pH (pH 7.0). Κάτω από συνθήκες ημερήσιου φωτός ($\lambda = 300$ προς 800nm), η αποικοδόμηση της simazine σε pH 4 ήταν υψηλότερη από ότι στο τεχνητό φως καταλήγοντας σε 6 και 7 ημέρες για τα δοχεία χαλαζία και Pyrex, αντίστοιχα. Σε pH 7.0, ο $t_{1/2}$ στο δοχείο του χαλαζία ήταν 37 ημέρες. Για επιφανειακά νερά, η φωτόλυση μπορεί να προβλεφτεί διότι λαμβάνει χώρα πραγματικά στα νερά σε όλες τις τιμές του pH, και κυμαίνεται από μόνο περίπου 6 ημέρες σε pH 4 μέχρι μεταξύ 18 και 37 ημερών σε pH 7.0 (Gunasekara., 2004).

Η simazine μπορεί να αφαιρεθεί δραστικά από το νερό χρησιμοποιώντας την φωτο-Fenton αντίδραση.

Η απομάκρυνση του ζιζανιοκτόνου simazine από την υδατική φάση έχει πραγματοποιηθεί με τη βοήθεια του Fenton's αντιδραστηρίου ($\text{Fe(II)} + \text{H}_2\text{O}_2$). Η επίδραση των κύριων λειτουργικών παραμέτρων, συγκέντρωση Fe (II), pH (2-6) και θερμοκρασία ($10-30^\circ\text{C}$) μελετήθηκε από τους Rivas et al. (2004). Βασισμένοι σε HPLC αναλύσεις, τα κύρια μονοπάτια απομάκρυνσης της simazine προτάθηκαν ότι είναι η αντίδραση αποχλωρίωσης προς παραγωγή 2-hydroxy-4,6-bis(ethylamino)-s-triazine. Παρ' όλα αυτά, το απαλκυλιωμένο πρώτο ενδιάμεσο επίσης αναγνωρίστηκε από χρωματογραφικές τεχνικές, όπως φαίνεται στο σχήμα 19 (Rivas et al., 2004).

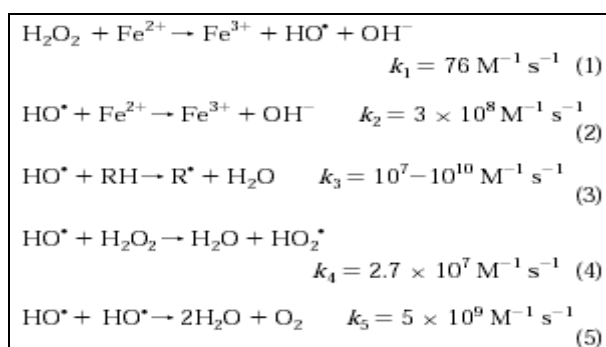
Με τη χρήση εμπορικά διαθέσιμων προτύπων η απαλκυλιωμένη (CEAT) και η διπλά απαλκυλιωμένη (CAAT) μορφή της simazine μπορούν να αναγνωριστούν και ποσοτικά. Τα cyanuric acid (OOOT) σχηματίστηκε προφανώς. Πάντως, αυτή η ουσία δεν συγκρατήθηκε με τη χρήση της χρωματογραφικής στήλης (σχήμα 20) (Rivas et al., 2004).

Παραδοσιακά, το Fenton's σύστημα είναι μια μίξη του σιδηρούχου (δισθενούς σιδήρου) άλατος και υπεροξειδίου του υδρογόνου. Το ιόν του σιδήρου αντιδρά με το υπεροξειδίου του υδρογόνου και παράγει υδροξυλική ρίζα, ιόν υδροξυλίου, και ιόν σιδήρου (εξίσωση 1). Η πολύ αντιδραστικές ρίζες υδροξυλίου στη συνέχεια συμμετέχουν σε άλλες αντιδράσεις (εξισώσεις 2-5) του πίνακα 4 (Pratap and Lemley, 1998).



Σχήμα 20. Προτεινόμενος μηχανισμός αποικοδόμησης της simazine με τη χρήση του αντιδραστηρίου Fenton's (Rivas et al., 2004).

Πίνακας 4. Κλασικές αντιδράσεις Fenton's (Pratap and Lemley, 1998).



Οι Huston και Pignatello (1999) βρήκαν ότι η simazine αποικοδομήθηκε κατά 99,8% και 100% της αρχικής συγκέντρωσης ($0.342 \times 10^{-4} \text{ M}$) μετά από 10 και 30 λεπτά, αντίστοιχα, όταν υποβλήθηκε σε ένα σύστημα με τις ακόλουθες συνθήκες : $0.00005 \text{ M Fe(III)}$, $0.01 \text{ M H}_2\text{O}_2$, pH 2.8, θερμοκρασία 25°C , και 1.2×10^{19} quanta/L/s της φθοριζουσας UV ακτινοβολίας (300-400nm). Η φωτο-Fenton αντίδραση είναι άριστη σε pH 2.8 όταν ο μισός του Fe(III) είναι παρόν σαν Fe^{3+} και ο άλλος μισός σαν ιόν Fe(OH)_2 , τα είδη δραστηκών ιόντων.

2.2.2. Υδρόλυση

Η χημική υδρόλυση της atrazine σε hydroxyatrazine, η οποία λαμβάνει χώρα σε όξινα (σχήμα 19) και βασικά διαλύματα, είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την φυτοτοξικότητα και παραμονή της atrazine στο περιβάλλον. Η hydroxyatrazine που παράγεται από τη υδρόλυση είναι λιγότερο αποτελεσματική σαν ζιζανιοκτόνο (Sawunyama and Bailey, 2002).

Στο έδαφος και το νερό, τα ορυκτά κolloειδή της αργίλλου και το φυσικό οργανικό υλικό (natural organic matter - NOM) προωθούν την όξινη καταλυτική αντίδραση. Το φυσικό οργανικό υλικό, που περιλαμβάνει τα φυλβικά και χουμικά οξέα έχει ποικίλους τύπους όξινων λειτουργικών ομάδων. Για παράδειγμα, τις καρβοξυλικές (COOH), φαινολικές ή ενολικές, υδροξυλικές ομάδες (OH) που θα προωθήσουν την υδρόλυση των 2-chloro-s-triazines. Επιπλέον, ο άργιλλος με καθόλου ανταλλάξιμα πρωτόνια μπορεί επίσης να προωθήσει την αντίδραση υδρόλυσης - η πηγή των πρωτονίων είναι το υπερβολικά διωστώμενο νερό πάνω στην επιφάνεια της αργίλλου (Sawunyama and Bailey, 2002).

Ο ρυθμός της αποικοδόμησης και κατά συνέπεια η παραμονή των 2-chloro-s-triazines στο περιβάλλον μπορεί να υπολογιστεί με τη μέτρηση του χρόνου ημιζωής της υδρόλυσης. Οι Burkhard and Guth (1981) καθόρισαν πειραματικά το χρόνο ημιζωής της υδρόλυσης για ένα αριθμό 2-chloro-s-triazines και βρήκαν μια συσχέτιση ανάμεσα στους χρόνους ημιζωής και στις σταθερές προσρόφησης.

Ο White (1976) βρήκε ότι η σχετική ευκολία της πρωτονίωσης ή προσρόφησης των γεωργικών φαρμάκων από την άργιλλο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προβλέψουμε το σχετικό βαθμό της υδρόλυσης.

Η χημική υδρόλυση της atrazine κάτω από όξινες συνθήκες περιλαμβάνει ένα μηχανισμό διμοριακής νουκλεόφιλης αρωματικής υποκατάστασης (S_NAr). Στην S_NAr αντίδραση, το καθοριστικό στάδιο είναι ο συντονισμός των νουκλεόφιλων (H_2O ή OH^-) προς τον αρωματικό δακτύλιο στη θέση που φέρει την αποσπώμενη ομάδα (π.χ. Cl^-) για να σχηματιστεί μια μεταβατική κατάσταση ή Meisenheimer ενδιάμεσο (Sawunyama and Bailey, 2002). Στο δεύτερο στάδιο, απόσπαση της εναπομένοντος ομάδα από τη μεταβατική κατάσταση ή το ενδιάμεσο λαμβάνει χώρα για να σχηματιστούν τα προϊόντα. Επειδή τα Meisenheimer ενδιάμεσα σε ορισμένες S_NAr αντιδράσεις μπορεί να είναι μάλλον σταθερά, τα συμπλέγματα μπορούν να κρυσταλλωθούν και οι μοριακές τους δομές να καθοριστούν με κρυσταλλογραφία ακτίνων X (Sawunyama and Bailey, 2002).

Η όξινη καταλυτική υδρόλυση των 2-chloro-s-triazines προς τις αντίστοιχες 2-hydroxy-s-triazines ερευνήθηκε βασισμένη στην αντίδραση που φαίνεται στο σχήμα 21. Παρατηρείται ότι ο ταυτομερισμός και ο συντονισμός επηρεάζει την παραγωγή αρκετών προϊόντων. Μερικές δομές ταυτομερισμού και συντονισμού της πρωτονιομένης hydroxyatrazine και hydroxysimazine απεικονίζονται στο σχήμα 21 (Sawunyama and Bailey, 2002).

υδρόλυση της simazine εμφανίζεται να είναι κινητικά ελεγχόμενη (Sawunyama και Bailey, 2002).

Καμιά σημαντική αποικοδόμηση της atrazine και simazine δεν παρατηρήθηκε στο σκοτάδι σε μια περίοδο 100 ημερών στους 15°C σε ρυθμιστικά διαλύματα με pH 7 και pH 9 και στο νερό του ποταμού Τάμεση. Επιβεβαιώθηκε ότι η υδρόλυση της atrazine και simazine είναι ασήμαντη στο σκοτάδι σε pH >4, το οποίο είναι το χαμηλότερο pH που θα μπορούσε να βρεθεί σε υδατικά περιβάλλοντα. Ο υπολογισμός του χρόνου ημιζωής της atrazine σε ουδέτερο αποστειρωμένο νερό, για παράδειγμα, είναι 1800 χρόνια. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι, στο υπόγειο νερό, η παρουσία της atrazine και simazine είναι πιθανόν να μετρήθηκε σε χρόνια μάλλον παρά ημέρες, ειδικά καθώς η επίδραση της βιοτικής αποικοδόμησης θα είναι μικρότερη (Comber., 1999).

Τα πειράματα έχουν δείξει ασήμαντη αποικοδόμηση της atrazine σε δύο υπεδάφια περιβάλλοντα (ένα κοντά σε ένα δρόμο που η atrazine εφαρμόστηκε για 12 χρόνια, και το άλλο που η atrazine δεν εφαρμόστηκε), μετά από 160 ημέρες (Comber., 1999).

Τα χουμικά και τα φουλβικά οξέα φαίνεται ότι καταλύουν τη υδρόλυση της atrazine στο νερό. Ο χρόνος ημιζωής της υδρόλυσης της atrazine φάνηκε να μειώνεται μόνο σε 4.6 ημέρες, όταν τα φουλβικά οξέα ήταν παρόντα σε 5000 mg / litre, (pH 2.4, 25°C), ο οποίος είναι τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερος από ότι βρέθηκε στο περιβάλλον. Μειώνοντας τη συγκέντρωση των φουλβικών οξέων σε 500 mg / litre, (pH 7.0, 25°C), αυξήθηκε ο χρόνος ημιζωής σε 742 ημέρες, ο οποίος είναι ακόμη πολύ μικρότερος από ότι υπολογίστηκε για το καθαρό νερό σε pH 7.0 (1800 χρόνια), και συνεπώς προτάθηκε ότι τα χουμικά και φουλβικά ίσως παρέχουν μια καταλυτική επίδραση, αλλά που θα μπορούσε μόνο να επιβεβαιωθεί στην πορεία των χρόνων μάλλον παρά των ημερών. Η αποικοδόμηση φαίνεται να αυξάνεται με την παρουσία των ιόντων H⁺, είτε μέσω των χουμικών και φουλβικών οξέων που είναι διαλυμένα στο νερό ή με επιφανειακή καταλυτική υδρόλυση μετά από προσρόφηση στα σωματίδια. Η υδρόλυση είναι πιθανόν να αρχίζει από τις ομάδες COOH συν τις φαινολικές και / ή ενολικές λειτουργικές ομάδες OH που είναι παρόν σε αυτά τα συστατικά (Comber., 1999).

Μια παρόμοια επίδραση στην υδρόλυση παρατηρήθηκε σε διαλύματα που περιείχαν σίδηρο και αλουμίνιο. Ο ρυθμός της υδρόλυσης των τριαζινών σε υδατικά διαλύματα αυξάνεται με την προσθήκη του εδάφους, και γι' αυτό προτάθηκε ότι ο σίδηρος και το αλουμίνιο που περιέχεται σε ανόργανη μορφή στο έδαφος καταλύουν την υδρόλυση. Τα στοιχεία της μελέτης οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το φως απαιτείται για να αρχίσει η αντίδραση υδρόλυσης μέσω της παραγωγής των χημικών ριζών. Υπάρχει, πάντως, χαμηλή αποικοδόμηση και της atrazine και της simazine σε ρυθμιστικά δείγματα με pH 4.0. Η συγκέντρωση της simazine μειώθηκε από 42mg / litre σε 25mg / litre κατά την περίοδο της επώασης, προσεγγίζοντας ένα χρόνο ημιζωής 145 ημερών. Χαμηλότερη αποικοδόμηση για πάνω από 100 ημέρες καταγράφηκε για την atrazine σε pH 4, όταν οι συγκεντρώσεις μειώθηκαν

από 50 προς 34 mg /litre, με ένα υπολογισμένο χρόνο ημιζωής 225 ημερών (Comber., 1999).

Οι ρυθμοί αποικοδόμησης της atrazine και simazine μετρήθηκαν σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από το ποτάμι του Sacramento, στην California, τον Απρίλιο και Αύγουστο του έτους 1996. Τα δείγματα μεταχειρίστηκαν με atrazine και simazine και οι συγκεντρώσεις μετρήθηκαν σε ποικίλα διαστήματα. Τα εργαστηριακά πειράματα έγιναν στο σκοτάδι σε επωαστικούς κλιβάνους στους 10°C ή 25°C για να αντιπροσωπεύουν μια ποικιλία συνθηκών. Η atrazine και η simazine ήταν σταθερές κάτω από όλες τις συνθήκες. Η atrazine και η simazine δεν αποικοδομήθηκαν κατά τη διάρκεια του πειράματος στο δείγμα τον Απρίλιο ή τον Αύγουστο ή στους 10°C ή 25°C. Παρόμοια σταθερότητα αναφέρθηκε και για θερμοκρασίες που ποίκιλαν από 4°C μέχρι 40°C (Starner et al., 1999).

Η υδρόλυση της simazine, όπως επηρεάζεται από το διαλυμένο οργανικό υλικό (DOM) μέσα σε φυσικά νερά, τη θερμοκρασία, και την ανάμειξη, εξετάστηκε από τους Noblet et al. (1996). Αυτοί βρήκαν ότι η simazine δεν έδειξε καμιά μείωση συγκέντρωσης στο νερό μετά από 43 ημέρες. Η παρουσία των 70mg/L DOM δεν είχε καμιά καταλυτική επίδραση στη μεταμόρφωση της simazine σε pH 8 στους 40°C. Οι Noblet et al. (1996) πρότειναν ότι το DOM μόνο του δεν επηρεάζει την αποικοδόμηση της simazine.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΧΗΜΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΗΣ ΑΤΡΑΖΙΝΕ, ΣΙΜΑΖΙΝΕ ΚΑΘΩΣ ΚΑΙ ΤΩΝ ΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΩΝ ΤΟΥΣ

3.1 Γενικές θεωρήσεις

Η παρουσία στα επιφανειακά και τα υπόγεια νερά πολλών ανόργανων και οργανικών ενώσεων που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες συνιστά έναν εν δυνάμει κίνδυνο για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία. Μία κατηγορία των ενώσεων αυτών με τοξική δράση σε πολλούς ζωντανούς οργανισμούς είναι και τα γεωργικά φάρμακα, καθώς και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους. Για την εκτίμηση του πιθανού κινδύνου (risk assessment) για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία από την παρουσία των ενώσεων αυτών στο νερό απαιτείται μεταξύ άλλων και ο συνεχής προσδιορισμός (monitoring) της παρουσίας ή μη υπολειμμάτων των ενώσεων αυτών στο νερό.

Θεωρητικά όλα τα γεωργικά φάρμακα, που χρησιμοποιούνται σε μια χώρα, έχουν την πιθανότητα να βρεθούν σε κάποιο από τα υδατοσυστήματα της ίδιας, αλλά και κάποιας άλλης γειτονικής χώρας. Οι κυριότεροι τρόποι με τους οποίους τα γεωργικά φάρμακα εισέρχονται στα επιφανειακά υδατοσυστήματα είναι με το νερό της επιφανειακής και ημιυπόγειας απορροής (runoff) από αγρούς ή άλλους χώρους (δρόμους, πεζοδρόμια κλπ), στους οποίους έχει γίνει εφαρμογή γεωργικών φαρμάκων, με τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις (αιωρούμενα σωματίδια, βροχή, χιόνι, ομίχλη κλπ), με την μεταφορά των σταγονιδίων ψεκασμού (spray drift) αλλά και με απευθείας εφαρμογή τους στα επιφανειακά υδατοσυστήματα για την καταπολέμηση επιβλαβών για τον άνθρωπο και τις καλλιέργειες υδρόβιων οργανισμών. Στα υπόγεια ύδατα οι κυριότεροι τρόποι εισόδου των γεωργικών φαρμάκων είναι με την κατακόρυφη στράγγιση (leaching) νερού από το έδαφος, με την απευθείας τροφοδοσία υπόγειων νερών από επιφανειακά και με την προνομιακή ροή (preferential flow) επιφανειακών νερών προς τα υπόγεια.

Τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα εκτός από τη χρήση τους στη βιομηχανία και τη γεωργία αποτελούν πηγή υδροδότησης του πληθυσμού σε όλες τις χώρες του κόσμου. Είναι συνεπώς απαραίτητο να ελέγχονται για την ύπαρξη τοξικών υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων.

Σε μια προσπάθεια μελέτης της έκτασης του φαινομένου της ρύπανσης του περιβάλλοντος από γεωργικά φάρμακα και των επιπτώσεων που αυτή επιφέρει στο περιβάλλον και τον άνθρωπο πολλές χώρες έχουν αναπτύξει προγράμματα για την καταγραφή της ρύπανσης των επιφανειακών και των υπόγειων νερών από γεωργικά φάρμακα. Για τον σκοπό αυτό χρειάζονται πολυδύναμες (multiresidue) αναλυτικές μέθοδοι με τις οποίες ταυτοποιούνται και προσδιορίζονται ποσοτικά όσο το δυνατόν περισσότερα γεωργικά φάρμακα καθώς και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (trace level determination).

Πάντως, η εντατική εφαρμογή της atrazine και simazine έχει οδηγήσει στην ρύπανση της ατμόσφαιρας, των υδάτων, και των παραγόμενων από τη γεωργία προϊόντων και συνεπώς, στην άμεση ή έμμεση ρύπανση των τροφών, των παραγόμενων προϊόντων και των βιολογικών συστημάτων. Καθώς τα μόρια των ζιζανιοκτόνων είναι περισσότερο ή λιγότερο τοξικά, δεν παρουσιάζουν μόνο περιβαλλοντικό κίνδυνο αλλά επίσης κίνδυνο για την υγεία (Manahan, 2000).

Εξαιτίας της εξαιρετικής διαχωριστικής ικανότητας και της πολλαπλής εφαρμογής τους, ποικίλες χρωματογραφικές και ηλεκτροχρωματικές τεχνικές έχουν αναπτχθεί και εφαρμοστεί για το διαχωρισμό και ποσοτικό καθορισμό των υπολειμμάτων atrazine και simazine σε διαφορετικά, συχνά πολύπλοκα οργανικά και ανόργανα υλικά όπως οι τροφές, βιολογικά υγρά και το έδαφος (Cserhati and Forgacs, 2001).

3.2 Προκατεργασία δείγματος

Γενικά οι ανιχνεύσεις στο νερό απαιτούν ένα προπαρασκευαστικό στάδιο προσυγκέντρωσης. Παραδοσιακές διαδικασίες όπως λυοφιλίωση (lyophilization) και η απόσταξη κενού (vacuum distillation) είναι τώρα σπάνια χρησιμοποιούμενες διότι απαιτούν πολύ χρόνο και είναι ακατάλληλες για συστατικά με σημαντική πτητικότητα. Αντίθετα η αντίστροφη όσμωση (reverse osmosis) και η υπερδιήθηση (ultrafiltration) ή η περισσότερο πρόσφατη παραλλαγή εφαπτόμενης ροής υπερδιήθηση (variant tangential flow ultrafiltration) βρίσκουν εφαρμογές, παρότι είναι πάλι αργές και ευαίσθητες με σημαντική απροβλεψιμότητα στην εκτέλεση τους (Preston, 2005).

Αρκετά στάδια ίσως απαιτηθούν μετά τη δειγματοληψία και πριν την εκχύλιση του αναλύτη και τον τελικό καθορισμό. Αυτά τα στάδια περιλαμβάνουν τη διατήρηση του δείγματος, τη διήθηση, τη ρύθμιση του pH των υδατικών δειγμάτων, ξήρανση και ομογενοποίηση των στερεών δειγμάτων κ.τ.λ.. Αυτά είναι πολύ ξεκάθαρα, αλλά εάν αυτά δεν εκτελεστούν σωστά, η σύσταση του αρχικού δείγματος ίσως αλλάξει σε μεγάλο βαθμό από αυτά τα στάδια. Ακόμη και η αποθήκευση και μεταφορά του δείγματος μπορεί να είναι ένα κρίσιμο στάδιο στην προετοιμασία του δείγματος. Ενδείκνυται να αναλύονται τα δείγματα όσο το δυνατό γρηγορότερα ή να αποθηκεύονται στο σκοτάδι στους -20°C εάν αυτά δεν μπορούν να αναλυθούν άμεσα. Ένα άλλο κοινό στάδιο στη διατήρηση του δείγματος είναι η οξύνιση, μιας και οι αναλύτες ίσως δεν είναι σταθεροί σε ορισμένες τιμές pH (Reemtsma and Quintana, 2006).

Τα αναλυόμενα δείγματα είναι γενικά ένα τμήμα (υπο-δείγμα) μιας μεγαλύτερης ποσότητας του υλικού που φτάνει στο εργαστήριο σαν αποτέλεσμα της διαδικασίας συλλογής του δείγματος. Πλήρης ομογενοποίηση του αρχικού εργαστηριακού δείγματος είναι αναγκαία για να αποκτηθεί ένα αντιπροσωπευτικό υπο-δείγμα τόσο μικρού αλλά εφικτού μεγέθους (κατά το πλείστον λιγότερο από 50 g). Τα δείγματα θα πρέπει να θρυμματιστούν σε χαμηλές θερμοκρασίες περιορίζοντας τον κίνδυνο των απωλειών του αναλύτη λόγω της αποικοδόμησης ή εξάτμισης. Επιπλέον, άλεσμα / σύνθλιψη των

παγωμένων δειγμάτων σε εξαιρετικά χαμηλές θερμοκρασίες, π.χ. κρυογενικό άλεσμα με την παρουσία ξηρού πάγου (στερεό διοξείδιο του άνθρακα) ή χρήση υγρού αζώτου, καταλήγει εν τέλει σε πολύ ομογενοποιημένη σκόνη που μπορεί εύκολα να είναι ένα υπο-δείγμα (Mastovska, 2005).

Η δράση της δειγματοληψίας θα πρέπει να προσανατολιστεί προς την αντιπροσωπευτικότητα και ομοιογένεια. Η δειγματοληπτούμενες ποσότητες θα πρέπει να είναι σε συμφωνία με την αναλυτική μέθοδο εξέτασης, και απαιτείται ευαισθησία. Συνήθως, αρκετό υλικό λαμβάνεται για τουλάχιστον την εφαρμογή μιας δεύτερης πλήρης διαδικασίας ανάλυσης. Παραδοσιακά, τα δοχεία της δειγματοληψίας αποτελούνται από γυαλί. Τα πλαστικά δοχεία (πολυαιθυλενίου, πολυπροπυλενίου, ή πολυανθρακικού άλατος) συχνά προτιμούνται για την ευρωστία τους. Εργαστηριακές δοκιμές θα πρέπει να εκτελούνται πριν από τη δράση συλλογής με σκοπό να αποδειχθεί η καταλληλότητα του υλικού του δοχείου δειγματοληψίας. Για κάποια ειδικά συστατικά, η προσρόφηση πάνω σε πολυμερικά υλικά ή ακόμη και το γυαλί ίσως είναι σημαντική. Κυρίως για τον έλεγχο της ποιότητας του νερού (περιβαλλοντικές αναλύσεις) τα δείγματα μπορούν να υποβληθούν σε συγκέντρωση στο σημείο της συλλογής. (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Η διατήρηση της ακεραιότητας του δείγματος εξαρτάται από τη σταθερότητα του σκοπευόμενου αναλύτη σε ένα συγκεκριμένο υλικό. Πάγωμα των δειγμάτων αμέσως μετά τη συλλογή θα πρέπει να παρέχει προστασία για ακραία θερικά ασταθή πτητικά συστατικά. Εξειδικευμένη προσθήκη χημικών για αύξηση της σταθερότητας των συστατικών χρησιμοποιείται σε μερικές περιπτώσεις (ελέγχοντας το pH του μέσου ή μπλοκάροντας τις δραστικές θέσεις των σκοπευόμενων αναλυτών με τη βοήθεια παραγώγων). Οι κίνδυνοι ρύπανσης και παράλληλης ρύπανσης θα μπορούσαν να εξεταστούν προσεκτικά (συνθήκες για μεταφορά και χειρισμό των άδειων δοχείων της δειγματοληψίας και επιλεκθέντων δειγμάτων, ρύπανση με πλαστικοποιητές από τοιχώματα του δοχείου κ.τ.λ.) (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Τα δείγματα εδάφους, επιλέγονται στον αγρό, και είναι σχεδόν αποξηραμένα στον αέρα, τριμμένα και κοσκινισμένα μέσω ενός δίχτυ με άνοιγμα οπών 2 mm. Μια βασική προϋπόθεση είναι να εκτιμηθεί κατά πόσο ο αναλύτης αφαιρέθηκε από το έδαφος με τη επιλεγόμενη τεχνική εκχύλισης. Πάντως, η συνήθη πρακτική της προσθήκης μιας γνωστής ποσότητας του γεωργικού φαρμάκου και των προϊόντων αποικοδόμησης του στο έδαφος, συνήθως μέσα σε ένα οργανικό διαλύτη, πριν από την εκχύλιση δεν λύνει αυτό το πρόβλημα (Andreu and Pico, 2004).

Αυτός ο τύπος του δείγματος θα παρέχει την ευστοχία και την ακρίβεια στα αναλυτικά βήματα, αλλά μερικές φορές δεν είναι χρήσιμος στη μέτρηση της αποτελεσματικότητας της εκχύλισης. Είναι αναγκαίο ότι ο ρυπαντής συνδέεται στο υλικό με μια διαμόρφωση παρόμοια με αυτή στο περιβάλλον. Με το πέρασμα του χρόνου, τα μη-εκχειλισμένα ή δεσμευμένα υπολείμματα συχνά σχηματίζονται σε σημαντικές ποσότητες μετά την εφαρμογή των γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος (Andreu and Pico, 2004).

Δεσμευμένα υπολείμματα θεωρούνται, για παράδειγμα αυτά τα εδαφικά υπολείμματα των ραδιενεργά σημασμένων γεωργικών φαρμάκων (γενικά με ¹⁴C) που παραμένουν στο έδαφος μετά από εξαντλητική εκχύλιση με πολικούς και μη πολικούς διαλύτες. Μπορεί να σχηματιστούν χαρακτηριστικά προϊόντα αντιδράσεων μεταξύ των αρχικών μορίων των γεωργικών φαρμάκων και / ή των μεταβολιτών τους με την χουμική ουσία, και μεταβολιτών ή μοριακών τμημάτων ενσωματωμένων στη χουμική ουσία (Andreu and Pico, 2004).

3.3 Προετοιμασία του δείγματος

Οι μέθοδοι προετοιμασίας του δείγματος που χρησιμοποιούνται για την απομόνωση από διάφορα υλικά φαίνονται παρακάτω:

3.3.1. Υγρή - στερεά εκχύλιση (liquid-solid extraction).

Η τωρινή μεθοδολογία συχνά περιλαμβάνει τη υγρή - στερεά εκχύλιση (LSE) για της ανάλυση των γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος. Ένας αριθμός μειονεκτημάτων έχουν αναφερθεί με τη μέθοδο LSE. Αυτά είναι ότι είναι επίπονη, απαιτείται σπατάλη χρόνου, δαπάνη, και τα προβλήματα αυξάνουν από την εξάτμιση του μεγάλου όγκου του διαλύτη, και τον έλεγχο των τοξικών ή εύφλεκτων διαλυτών (Andreu and Pico, 2004).

3.3.2. Η υγρή - υγρή εκχύλιση (liquid-liquid extraction - LLE). Η LLE είναι η κλασική μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απομόνωση των ζιζανιοκτόνων, ειδικά από το νερό και τα βιολογικά υγρά δείγματα. Το ethyl acetate, το dichloromethane, και τα μείγματα τους είναι ανάμεσα στους προτιμώμενους διαλύτες για τις χλωροτριαζίνες. Η ικανότητα εκχύλισης τροποποιείται από την ρύθμιση του pH και των ιονικών δυνάμεων στην υδάτινη φάση. Ο κλασικός τρόπος της εκτελούμενης LLE είναι η εκχύλιση διαχωρισμού χοάνης (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Η LLE έχει χρησιμοποιηθεί συχνά για την προσυγκέντρωση των συστατικών του δείγματος. Η αποτελεσματικότητα της μεθόδου είναι γενικά υψηλή αλλά απαιτεί πολύ καθαρούς και ακριβούς διαλύτες. Πάντως, κάποιοι διαλύτες ίσως εκθέτουν σε κίνδυνο την υγεία του προσωπικού των εργαστηρίων και αυξάνουν την περιβαλλοντική ρύπανση όταν απορρίπτονται σαν απόβλητα (Cserháti et al. 2004).

3.3.3. Soxhlet

Η Soxhlet είναι μια από τις περισσότερο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές διότι έχει υιοθετηθεί σε πολλές τυποποιημένες αναλυτικές μεθοδολογίες για τον καθορισμό γεωργικών φαρμάκων στα εδάφη. Πάντως, η τεχνική χρησιμοποιεί δραστικές συνθήκες που συχνά σπάζουν τη δομική ακεραιότητα των θερμικά ασταθών γεωργικών φαρμάκων και των μεταβολιτών τους (Andreu and Pico, 2004).

3.3.4. Στερεάς φάσης εκχύλιση (solid-phase extraction - SPE)

Η στερεά φάση εκχύλισης (Solid-phase extraction - SPE) χρησιμοποιεί ένα στερεό προσροφητή που γεμίζει μια μικρού μήκους στήλη ή είναι εγκλεισμένος σε ένα δίσκο (Cserháti et al. 2004). Στην εκχύλιση στερεάς φάσης ο προσροφητής ενεργεί σαν η στατική φάση και το δείγμα όπως η υγρή φάση.

Η Στερεά Φάση Εκχύλισης περιλαμβάνει τη διέλευση ενός υγρού δείγματος διαμέσου ενός στερεού προσροφητικού στρώματος, που συνήθως αποτελείται από τροποποιημένα σωματίδια διοξειδίου του πυριτίου (silica). Ο σκοπός είναι να συγκρατηθούν οι αναλυτές (analytes) στο προσροφητικό στρώμα, να απομακρυνθούν με ροή ανεπιθύμητες αναμείξεις και τελικά να γίνει έκλυση του αναλύτη σαν ένα καθαρό εκχύλισμα, σε μικρό όγκο με κατάλληλο διαλύτη ή σύστημα διαλύτη. Το συλλεγμένο εκχύλισμα μπορεί στη συνέχεια να αναλυθεί με την κατάλληλη μέθοδο, όπως π.χ. με LC/MS. Μια ευρεία ποικιλία διαφόρων μορφών διάταξης και προσροφητών για εφαρμογές της στερεάς φάσης εκχύλισης είναι διαθέσιμες, και οι τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε off-line είτε on-line (Moller, 2006).

Η επιλογή του περισσότερο αποτελεσματικού προσροφητή και διαλύτη εξαρτάται από τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του ζιζανιοκτόνου και τα συστατικά του συνοδευόμενου υλικού (matrix) (Pico et al., 2000). Η SPE μπορεί επίσης να εφαρμοστεί για την προσυγκέντρωση των ζιζανιοκτόνων από βιολογικά υγρά όπως τα ούρα (urine) (Pozzebon et al., 2003 a,b).

Η περισσότερο κοινή μορφή των υλικών στερεάς φάσης εκχύλισης είναι τα cartridge ή SPE στήλες, οι οποίες αποτελούν μια ανεξάντλητη πηγή, περισσότερο συχνά από πολυαιθυλένιο, με το προσροφητικό στρώμα ταιριασμένο ανάμεσα σε δύο υαλομαζες. Τέτοιες στήλες είναι διαθέσιμες με μια ευρεία ποικιλία διαφόρων προσροφητών, μεγέθη προσροφητή και όγκους αποθέματος. Τα τυπικά ποσά των προσροφητών είναι μεταξύ 25-500 mg με όγκους αποθέματος 1-10 ml. Αυτή η μορφή χρησιμοποιείται για off-line εφαρμογές, ενώ για on-line χρησιμοποιείται προσροφητής πακεταρισμένος στην καλούμενη προ στήλη. Τυπικά ποσά των προσροφητών σε μια προστήλη είναι 20-100 mg. Η on-line SPE διαδικασία είναι παρόμοια με το off-line πρωτόκολλο, περιλαμβάνοντας ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού, προσθήκη του δείγματος, έκπλυση του φυσιγγίου και έκλυση του αναλύτη. Η κύρια διαφορά είναι στο στάδιο της έκλυσης, αφού οι διατηρούμενοι αναλύτες εκλύονται άμεσα στην αναλυτική στήλη. Το διάλυμα της έκλυσης μετά ενεργεί όπως η κινητή φάση και πρέπει να ταιριάζει με την ακολουθούμενη μέθοδο διαχωρισμού και ανίχνευσης. Η περισσότερο κοινή on-line σύζευξη της SPE στην ανάλυση, είναι με υγρή χρωματογραφία (Hennion, 1999). Αυτό εξηγείται από την καλή συμβατότητα της υδατικής κινητής φάσης της LC με τη SPE, η οποία είναι κυρίως υδατική. On-line σύζευξη με αέρια χρωματογραφία δεν είναι τόσο ξεκάθαρη όσο η SPE/LC. Αφού η GC δεν είναι κανονικά συμβατή με νερό ένα στάδιο ξήρανσης συνήθως απαιτείται πριν την έκλυση με ένα προσροφητή κατάλληλο για έκχυση με ένεση (Moller, 2006).

Μια άλλη SPE μορφή είναι σε δίσκους, στους οποίους ο προσροφητής στηρίζεται πάνω σε μια πορώδη στερεή μεμβράνη. Τέτοιοι δίσκοι έχουν ένα

ευρύ, λεπτό στρώμα, και περιέχουν μικρότερα σωματίδια από ότι αυτά που χρησιμοποιούνται στις στήλες. Πλεονεκτήματα των δίσκων, συγκριτικά με τις στήλες, είναι ότι υψηλότερες ταχύτητες ροής μπορούν να εφαρμοστούν, λόγω της χαμηλότερης υποπίεσης που προκαλείται, και ότι ο κίνδυνος σχηματισμού καναλιού στο προσροφητικό στρώμα μειώνεται, αφού τα σωματίδια του προσροφητή κρατιούνται στενά μεταξύ τους ανάμεσα στα μεμβρανικά φίλτρα (Fritz, 1999).

Μετά την αφαίρεση του matrix, οι αναλύτες εκροφούνται από το στερεό υλικό με τη χρήση ενός ειδικού διαλύτη, η μείγμα διαλυτών. Το εκχύλισμα συγκεντρώνεται με θερμική εξάτμιση του διαλύτη ή με ροή αέρα. Άμεση εκρόφηση των αναλυτών στις στήλες υγρής χρωματογραφίας (liquid chromatography -LC) ή υπερκρίσιμης υγρής χρωματογραφίας (supercritical fluid chromatography - SFC) από την κινητή φάση, επιτυγχάνεται χρησιμοποιώντας ένα on-line στήσιμο. Όταν χρησιμοποιούνται διαλύτες εκρόφησης μη επιδεκτικοί ανάμιξης με το διαλύτη του αρχικού matrix, ειδική προσοχή πρέπει να δοθεί στην ξήρανση των στηλών / δίσκων (αυτό το λειτουργικό στάδιο απαιτείται μεταξύ της φόρτωσης του δείγματος / καθαρισμού και εκρόφησης του αναλύτη). Όταν χρησιμοποιούνται online διαδικασίες, είναι σημαντικό να εκτιμηθεί η κινητική εκρόφησης των παγιδευμένων αναλυτών. Αντίθετα, σοβαρά προβλήματα που σχετίζονται με τον εστιασμό του αναλύτη και την απώλεια της χρωματογραφικής αποτελεσματικότητας μπορεί να προκύψουν (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Τέσσερις τύποι προσροφητών συνήθως μοιράζονται στις SPE εφαρμογές για τα ζιζανιοκτόνα. Υδροφοβικά τροποποιημένα υλικά silica (C18, C8, C2, C1) χρησιμοποιούνται εκτεταμένα σε μια μεγάλη ποικιλία δειγμάτων (βιολογικά δείγματα όπως ο ορός και τα ούρα για την atrazine και τη simazine) (Vasilescu and Medvedovici, 2005). Αυτά τα σωματίδια αποτελούνται από σιλοξάνες (siloxanes) χημικά τροποποιημένες από μόρια με κατάλληλες λειτουργίες για την επιδιωκόμενη εφαρμογή, π.χ. υδροφοβικές αλυσίδες άνθρακα για αντιστροφής φάσης SPE. Ο πιο κοινός προσροφητής silica είναι ο C18 (octadecyl modified silica) που είναι η περισσότερο ευρέα χρησιμοποιούμενη φάση (Moller, 2006)..

Πολυμερικά υλικά (styrene - divinyl benzene που βασίζονται σε συμπολυμερή όπως το PLRP και το Lichrolut EN) καθώς και το συμπολυμερές vinyl pyrrolidone-divinyl benzene είναι κυρίως χρησιμοποιούμενα τα τελευταία χρόνια. Αυτά τα υλικά συμπεριφέρονται καλύτερα από τους τροποποιημένους silica προσροφητές. Αυτά έχουν καλύτερες προσροφητικές ιδιότητες, επιτρέπουν τη φόρτωση μεγαλύτερου όγκου δείγματος, ανέχονται καλύτερα αλκαλικά μέσα και μεγαλύτερα σωματίδια χωρίς καθόλου απώλεια στην ανάκτηση, και είναι κατάλληλα για επαναληπτική χρήση. Ειδική προσοχή πρέπει να δοθεί στο στάδιο της εκρόφησης, που οφείλεται στις δυναμικές αλληλεπιδράσεις που πραγματοποιούνται ανάμεσα στους προσροφημένους και παγιδευμένους αναλύτες. Οι τριαζίνες απομονώνονται καλύτερα πάνω σε αυτά τα πολικά υλικά (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Ένα άλλο παράδειγμα SPE προσροφητών περιλαμβάνει ποικίλες μορφές του άνθρακα, όπως ο graphitized carbon blacks (GCBs) και ο porous graphitic carbon (PGC). Αυτοί οι προσροφητές έχουν τη δυνατότητα να παγιδεύσουν πολύ πολικούς αναλύτες. Πάντως, η συγκράτηση μερικών συστατικών μπορεί να είναι υπερβολική ή αμετάκλητη, κάνοντας την έκλυση τους προβληματική. Τα PGC είναι μακροπορώδη υλικά σε αντίθεση τα GCBs τα οποία συγκρατούν συστατικά στην εξωτερική προσροφητική επιφάνεια, με υψηλή μηχανική σταθερότητα και είναι σταθερά σε όλες τις τιμές pH. Η επιφάνεια ενός σωματιδίου PGC αποτελείται από διδιάστατη δομή γραφίτη, αποτελούμενη από στρώματα των εξαγωνικά διευθετημένων ατόμων άνθρακα (Moller, 2006).

Τα στερεά στρώματα του nonporous and porous graphitized carbon black NPGC και PGC, αντίστοιχα, χρησιμοποιούνται για την απομόνωση ζιζανιοκτόνων (π.χ. τριαζινών) από δείγματα νερού (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Εξαιτίας της αυξημένης πολυπλοκότητας του υλικού του δείγματος, δύο διαδοχικά ζευγαρωμένες SPE διαδικασίες (SPE²) απαιτούνται σε μερικές περιπτώσεις. Γενικά, η μια SPE διαδικασία απευθύνεται στην απομόνωση των σκοπευόμενων συστατικών, ενώ η άλλη ενεργεί σαν διαδικασία καθαρισμού. Διαδοχική SPE (πάνω σε υλικό C18) / SPE με graphitized carbon blacks, χρησιμοποιήθηκε για την απομόνωση τριαζινών από δείγματα νερού (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Τα τελευταία χρόνια η εκχύλιση στερεάς φάσης κερδίζει έδαφος έναντι της εκχύλισης υγρής-υγρής φάσης διότι: α) η συμμετοχή του ανθρώπινου παράγοντα στην παρασκευή του δείγματος είναι περιορισμένη και συνεπώς το αντίστοιχο αναλυτικό σφάλμα είναι μικρό, β) περιλαμβάνει μικρότερο αριθμό σταδίων στην παρασκευή του δείγματος με αποτέλεσμα το σφάλμα λόγω απωλειών στο δείγμα να είναι μικρότερο, γ) καταναλώνεται μικρότερη ποσότητα επικίνδυνων οργανικών διαλυτών και δ) έχει την δυνατότητα του αυτοματισμού και της ενσωμάτωσης της διαδικασίας εκχύλισης σε πιο σύνθετες τεχνικές ανάλυσης (hyphenated techniques).

Δύο νέες κατευθύνσεις αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια σχετιζόμενες με τη SPE των ζιζανιοκτόνων : η σύνθεση των ανοσοπροσροφητών (immunosorbents) και των μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών (polymeric molecular imprints). Η εκχύλιση με προσροφητές ανοσοσυγγένειας βασίζεται στη μοριακή αναγνώριση χρησιμοποιώντας αντισώματα (antibodies). Η εκχύλιση και ο καθαρισμός (cleanup) των πολύπλοκων βιολογικών και περιβαλλοντικών υδατικών δειγμάτων επιτυγχάνεται με ένα απλό στάδιο ακόμα και για μεγάλους όγκους (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

3.3.5 Εκχύλιση ανοσοσυγγένειας (immunoaffinity extraction - IAE)

Άλλη μέθοδος εκχύλισης είναι η εκχύλιση ανοσοσυγγένειας (immunoaffinity extraction - IAE). Αυτή η τεχνική βασίζεται στην ικανότητα των αντισωμάτων (antibodies) να αναγνωρίζουν εξειδικευμένα τους αναλύτες στόχους. Τα αντισώματα παράγονται από το ανοσοποιητικό σύστημα των

θηλαστικών σαν απάντηση στην παρουσία ξένων ουσιών (antigens). Τα αντισώματα είναι πολύ επιλεκτικά απέναντι στις ξένες ουσίες. Πάντως, συντίθενται από χαμηλή μοριακή μάζα και δεν έχουν την ικανότητα να δημιουργήσουν αυτή την ανοσοαπάντηση και πρέπει να τροποποιηθούν πριν την ανοσοποίηση (immunization). Η τροποποίηση αποτελεί το δέσιμο του αντιγόνου με ένα μεγάλο μόριο μεταφοράς, συνήθως μια πρωτεΐνη. Αυτό το σύμπλοκο καλείται απτένιο (hapten) και ο σχεδιασμός του είναι πολύ σημαντικός αφού το αντίσωμα θα πρέπει να αναγνωρίσει τον αναλύτη, παρά ολόκληρο το σύμπλοκο (Moller, 2006).

Όταν χρησιμοποιούνται ανοσοανάλυσεις, το δείγμα επωάζεται με τα αντισώματα μέχρι να αποκατασταθεί ισορροπία ανάμεσα στον αναλύτη και το αντίσωμα στις δεσμευμένες θέσεις. Η ανοσοανάλυση μπορεί να είναι είτε συναγωνιστική, όπου ο αναλύτης συναγωνίζεται με μια σημασμένη μορφή του αναλύτη για ένα περιορισμένο αριθμό δεσμευμένων θέσεων του αντισώματος, ή μη συναγωνιστική όπου οι δεσμευμένες θέσεις του αντισώματος είναι μη περιορισμένες. Ένα παράδειγμα της μη συναγωνιστικής ανοσοανάλυσης είναι η ενζυμική ανοσοπροσοροφητική ανάλυση (enzyme-linked immunosorbent assay - ELISA). Η ραδιοανοσοανάλυση (radioimmunoassay - RIA) είναι ένα παράδειγμα μιας συναγωνιστικής ανάλυσης, όπου η σήμανση αποτελείται από μια ραδιοσημασμένη μορφή του αναλύτη. Τα πλεονεκτήματα αυτών των τεχνικών είναι η μεγάλη ικανότητα, η ευαισθησία και η εκλεκτικότητα. Ένα χαρακτηριστικό για πολλές ανοσοανάλυσεις είναι η ικανότητα τους να ανιχνεύουν τον αναλύτη σε πολύπλοκα δείγματα, όπως το αίμα, το πλάσμα, τον ορό ή τα ούρα χωρίς προηγουμένως εκτεταμένη προετοιμασία του δείγματος. Ένα μειονέκτημα με την τεχνική είναι η πιθανότητα σταυρό-αντιδραστικότητας (cross-reactivity) των αντισωμάτων. Ένα αντίσωμα δεν είναι πάντα ικανό να διακρίνει ανάμεσα σε δομικά ανάλογα, για παράδειγμα ανάμεσα στον αναλύτη και τους μεταβολίτες του (Venn, 2000).

Στην εκχύλιση ανοσοσυγγένειας (immunoaffinity extraction - IAE) τα αντισώματα συνδέονται με τον κατάλληλο προσροφητή και συσκευάζονται σε μια στήλη εκχύλισης στερεάς φάσης ή προστήλη. Η αρχή είναι τότε η ίδια όπως στη συμβατική SPE. Είναι πιθανόν, ο προσροφητής να αναγεννηθεί. Οι μηχανισμοί της προσρόφησης και εκρόφησης είναι διαφορετικοί από αυτούς που εμπλέκονται μεταξύ της κοινής SPE και IAE. Μετά την εκχύλιση ένα βήμα διαχωρισμού, χρωματογραφίας ή ηλεκτροφόρησης πραγματοποιείται. Αυτό μπορεί να επιλύσει τα προβλήματα που σχετίζονται με σταυρό-αντιδραστικότητα των αντισωμάτων (Moller, 2006).

Η εκχύλιση ανοσοσυγγένειας παρέχει μοναδικές και δυναμικές τεχνικές, που οφείλονται στην υψηλή επιλεκτικότητα της αλληλεπίδρασης αντισώματος - αντιγόνου η οποία δίνει τη δυνατότητα εκλεκτικής εκχύλισης και συγκέντρωσης ξεχωριστών συστατικών ή τάξεων συστατικών. Μεγάλος αριθμός εφαρμογών της στερεάς φάσης εκχύλισης ανοσοσυγγένειας έχουν αναπτυχθεί που ακολουθούνται από LC/ESI - MS - MS κ.τ.λ. (Moller, 2006).

Στα μειονεκτήματα των ανοσοπροσοροφητών περιλαμβάνεται το κόστος τους και η χρονοβόρος ανάπτυξη. Ο σχεδιασμός και η παραγωγή των

αντισωμάτων μπορεί να πάρει αρκετούς μήνες ή αρκετά χρόνια και μπορεί να είναι δύσκολο να αποκτηθούν ειδικά αντισώματα για μικρού μοριακού βάρους μόρια. Ένα άλλο μειονέκτημα είναι η ευαισθησία των αντισωμάτων στις αλλαγές του pH, στην ανύψωση της θερμοκρασίας και των οργανικών διαλυτών. Αυτά τα μειονεκτήματα έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη συνθετικών αντισωμάτων απομιμήσεις, που καλούνται πολυμερή μοριακά αποτυπώματα (molecularly imprinted polymers - MIPs) (Moller, 2006).

3.3.6. Τεχνολογία των πολυμερών μοριακών αποτυπωμάτων (molecularly imprinted polymers - MIPs).

Η εκχύλιση στερεάς φάσης είναι ένας πολύ κοινός τύπος τεχνικής καθαρισμού για βιοαναλυτικούς σκοπούς, λόγω της απλότητας και της πολλαπλής χρησιμότητας της. Η εκχύλιση στερεάς φάσης με ειδικά φτιαγμένους προσροφητές με πολυμερή μοριακά αποτυπωμένα (MISPE) είναι πρόσφατα ένα ραγδαία αναπτυσσόμενο πεδίο (Moller, 2006).

Η τεχνολογία των πολυμερών μοριακών αποτυπωμάτων μοριακά αποτυπωμένων πολυμερών (MIPs) βασίζεται στη μοριακή αναγνώριση και συχνά αναφέρονται ως συνθετικά αντισώματα. Η αρχή είναι ότι ένα δίκτυο πολυμερούς δημιουργεί γύρο του μια μήτρα, π.χ. το μόριο αποτύπωσης. Συνεπώς αφαίρεση της μήτρας οδηγεί σε κοιλότητα, ή αποτύπωμα, με στερεοχημική συγγένεια με το μόριο μήτρα. Αφού το υλικό εκθέτει μια προκαθορισμένη επιλεκτικότητα για ένα μόριο στόχο, ή τάξη των δομικά σχετιζόμενων μορίων, αυτό αποτελεί το μεγάλο ενδιαφέρον για αρκετές αναλυτικές τεχνικές και εφαρμογές. Το ενδιαφέρον της τεχνικής αποδεικνύεται από τη σχεδόν εκθετική αύξηση του αριθμού των δημοσιεύσεων κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας (Moller, 2006).

Τα MIPs ενδεχόμενα προσφέρουν ένα υψηλότερο βαθμό επιλεκτικότητας από τους συμβατικούς SPE προσροφητές. Αυτό το χαρακτηριστικό είναι πολύ ελκυστικό για το πλύσιμο και τον εμπλουτισμό του συμπλέγματος δειγμάτων, τα οποία είναι κοινά σε βιοαναλυτικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές. Έτσι, αρκετές MISPE εφαρμογές αφορούν το πλύσιμο των βιουγρών και υδατικών δειγμάτων. Αυτές οι εφαρμογές έχουν αναπτυχθεί για απλούς αναλύτες στόχους, για την ταυτόχρονη εκχύλιση των τάξεων των δομικά σχετιζόμενων συστατικών, και για off-line και για on-line πρωτόκολλα (Moller, 2006).

Η έννοια των MISPE βασίζεται στα ίδια κύρια τέσσερα μονοπάτια της συμβατικής SPE, όπως ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού, προσθήκη του δείγματος, έκπλυση του φυσιογγίου και έκλουση του αναλύτη. Πάντως, η αρχή της προσρόφησης βασίζεται σε ένα διαφορετικό μηχανισμό και έτσι σε διαφορετική μέθοδος ανάπτυξης. Αφού το πλεονέκτημα των MISPE είναι η επιλεκτικότητά τους, είναι σημαντικό να βελτιώνει την επιλεκτική συγκράτηση του αναλύτη στόχου προς τα αποτυπώματα και να καταστέλλει μη επιλεκτικές αλληλεπιδράσεις στην επιφάνεια του πολυμερούς (Moller, 2006).

Η χρήση των MIPs ως στατική φάση για χρωματογραφία είναι η περισσότερο εντατικά μελετούμενη εφαρμογή των αποτυπωμένων πολυμερών, ειδικά για την υγρή χρωματογραφία. Η LC που βασίζεται σε MIP

έχει επίσης χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για την εκτίμηση των χαρακτηριστικών πρόσδεσης ή για να επιβεβαιώσει ότι ένα αποτύπωμα έχει εγκατασταθεί επιτυχημένα (Moller, 2006).

Μοριακά αποτυπωμένες και συνθετικές πολυμερικές φάσεις έχουν παραχθεί κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας, πάνω στις οποίες επιλεκτικοί υποδοχείς συμπληρωματικοί προς τους σκοπευόμενους αναλύτες έχουν τοποθετηθεί. Συμπολυμερή ethylene glycol dimethylacrylate - methacrylic acid μπορούν να αποτυπωθούν με trialkylmelamines or dibuthylmelamine με σκοπό να παραχθούν επιλεκτικά πρότυπα για την atrazine (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Οι Turiel et al. (2001) παρουσίασαν μια ενδιαφέρουσα εφαρμογή των MISPE με ομαδοποιημένη επιλεκτική εκχύλιση των τριαζινών και των μεταβολιτών τους στο έδαφος. Αυτοί εκχύλισαν πέντε χλωροτρίαζίνες (propazine, atrazine, simazine, desethylatrazine and desisopropyl atrazine) και μια methylthiotriazine (prometryn) πάνω σε ένα αποτυπωμένο πολυμερές propazine. Αυτοί γέμισαν 1 ml toluene εκχειλισμένο από έδαφος σε μια MISPE στήλη και έκαναν έκλουση των αναλυτών με 8 ml acetonitrile. Οι ανακτήσεις ήταν υψηλότερες από 94 % για τις chlorotriazines και 39 % για την prometryn.

Ένα πολυμερές μοριακό αποτύπωμα που αποκτήθηκε με καθίζηση πολυμερισμού με μεθακρυλικό οξύ σαν λειτουργικό μονομερές και propazine σαν πρότυπο εξετάστηκε σαν προσροφητής για τη στερεά φάση εκχύλισης των χλωροτρίαζινών και μερικών απακλυσιωμένων και υδροξυλιωμένων μεταβολιτών τους από τους Carabias-Martinez et al. (2006). Αυτό ήταν πολύ επιλεκτικό για τις τριαζίνες, τους απακλυσιωμένους χλωρομεταβολίτες, τους απακλυσιωμένους υδροξυμεταβολίτες και υδροξυμεταβολίτες και έτσι, αυτό μπόρεσε να χρησιμοποιηθεί για την προσυγκέντρωση αυτών των αναλυτών. Παρατηρήθηκε ότι το υδρογόνο και το άζωτο της αμινομάδας της propazine συμμετείχε στο σχηματισμό των δεσμών υδρογόνου με το λειτουργικό μονομερές. Οι προσφερόμενες δυνατότητες από το propazine-MIP για την εκχύλιση των τριαζινών και των μεταβολιτών μελετήθηκε σε οργανικά και υδατικά μέσα και διάφοροι τύποι συμπεριφοράς παρατηρήθηκαν. Από το οργανικό μέσο, επιλεκτικές εκχυλίσεις των χλωροτρίαζινών αποκτήθηκαν μετά από βελτιστοποίηση της διαδικασίας εκχύλισης, με ανακτήσεις υψηλότερες από 75%. Πάντως, οι υδροξυλιωμένοι μεταβολίτες δεν συγκρατήθηκαν στο propazine-MIP στο οργανικό μέσο. Στο υδατικό μέσο, οι χλωροτρίαζίνες και οι απακλυσιωμένοι χλωρομεταβολίτες κρατήθηκαν στο propazine-MIP με εξειδικευμένες αλληλεπιδράσεις, και οι ανακτήσεις που αποκτήθηκαν ήταν αποτέλεσμα της πολικότητας τους. Αναφορικά με τους υδροξυλιωμένους μεταβολίτες, αυτοί κρατούνται στο propazine-MIP, μέσο μη-εξειδικευμένων αλληλεπιδράσεων υδρογονικών γεφυρών. Επιπρόσθετα, μπορεί να βγει το συμπέρασμα ότι η συμπεριφορά των υδροξυμεταβολιτών (hydroxyterbutylazine) και απακλυσιωμένων υδροξυμεταβολιτών (deethylhydroxyatrazine και deisopropylhydroxyatrazine) ελέγχεται κυρίως από την παρουσία της υδροξυ ομάδας και κατά συνέπεια οι τρεις μεταβολίτες δείχνουν παρόμοια συμπεριφορά.

3.3.7. Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid-phase microextraction - SPME)

Παρόμοια με τη SPE στη μικροεκχύλιση στερεάς φάσης, οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων ουσιών διαχωρίζονται σε ένα στερεό προσροφητή. Πάντως, η SPME χρησιμοποιεί μια κοινή στερεή ράβδο του προσροφητή η οποία βυθίζεται απευθείας στην υγρή φάση ή παραμένει στο χώρο του κεφαλιού του φιαλιδίου που περιέχει το δείγμα. Μετά από ένα προκαθορισμένο χρόνο προσρόφησης η προσροφούσα ουσία αποσύρεται και εισάγεται στον θάλαμο εισαγωγής της GC (Cserháti et al. 2004).

Οι δεσμευμένοι αναλύτες εκροφούνται από τη θέρμανση του θαλάμου εισαγωγής και διαχωρίζονται στην τριχοειδή στήλη. Η εφαρμογή της SPME στην ανάλυση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων έχει αναφερθεί πολλές φορές (Vercauteren et al., 2001).

Μόνο λίγες αναφορές στην SPME για εκχύλιση γεωργικών φαρμάκων σε δείγματα εδάφους μπορούν να βρεθούν. Οι περισσότερες εφαρμογές βασίζονται στην προετοιμασία του αποστάγματος ανάμιξης εδάφους - νερού και ανάλυση των σκοπευόμενων αναλυτών με άμεση εμπάπτιση του SPME νημάτιου μέσα στο διάλυμα πηλού. Πάντως, αρκετά μειονεκτήματα, σχετικά με τη σταθερότητα του νημάτιου και την ευαισθησία, έχουν επισημανθεί (Andreu and Pico, 2004).

3.3.8. Εκχύλιση υπό πίεση (pressure fluid extraction - PFE)

Η PFE κυρίως αποτελείται από μια στατική ή δυναμική πίεση και θερμοκρασία που βοηθούν τη υγρή - στερεά εκχύλιση.

Ανάμεσα στις νέες τεχνικές εκχύλισης, η εκχύλιση υπό πίεση παρουσιάστηκε περισσότερο πρόσφατα. Με αυτή την τεχνική, ένα στερεό δείγμα πακετάρεται σε μια στήλη εκχύλισης και οι αναλύτες εκχειλίζονται από το υλικό με ένα διαλύτη ή μείξη διαλυτών σε μια ειδική θερμοκρασία και πίεση. Το νερό σε μέτρια υψηλές θερμοκρασίες, βρέθηκε να είναι ένας αποτελεσματικός διαλύτης για ζιζανιοκτόνα όπως οι τριαζίνες (Andreu and Pico, 2004).

Το νερό είναι ο περισσότερο δραστικός τροποποιητής της PFE για την ποσοτική ανάκτηση των τριαζινών σε αργιλώδη εδάφη. Η μέθοδος απαιτεί μια προμεταχείριση με 37.6 % νερό μετά από δύο στατικούς κύκλους εκχύλισης με ένα σύνολο 32 ml acetone στις 1500 psi και 100°C. Ο χρόνος εκχύλισης μειώνεται στα 22 min (συγκριτικά με τις 18 h που απαιτούνται στην κλασική Soxhlet εκχύλιση) και οι οργανικοί διαλύτες που καταναλίσκονται είναι < 80 ml (συγκριτικά με τα 300 ml που απαιτούνται στην κλασική Soxhlet διαδικασία) (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

3.3.9. Εκχύλιση βοηθούμενη από μικροκύματα (microwave-assisted extraction- MAE)

Για να διευκολύνουμε την προ-μεταχείριση του δείγματος υπάρχουν νέες διαδικασίες εκχύλισης που βασίζονται στις ενόργανες, όπως η MAE. Η θέρμανση του μικροκύματος είναι πολύ αποτελεσματική και περιλαμβάνει δύο μηχανισμούς, ιονική αγωγιμότητα (ionic conductance) και διπολική περιστροφή (dipolar rotation), έτσι που οι πολικοί διαλύτες μπορούν

αποτελεσματικά να προσροφηθούν και να μετατραπούν σε επιπλέον ενέργεια μικροκύματος. Είναι ενδιαφέρον να σημειωθεί ότι το νερό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ΜΑΕ. Καλύτερος έλεγχος των πειραματικών συνθηκών και σύντομος χρόνος ανάλυσης αποτρέπει προβλήματα αποικοδόμησης. Τα τελευταία χρόνια, η εφαρμογή ΜΑΕ για εκχύλιση οργανικών συστατικών από εδάφη έχει αυξηθεί ραγδαία. Εφαρμογές έχουν πραγματοποιηθεί στην εκχύλιση τριαζινών καθώς και των μεταβολιτών τους στο έδαφος. Η ΜΑΕ είναι η περισσότερο χρησιμοποιούμενη μεθοδολογία εκχύλισης (Andreu and Pico, 2004).

Η σύγκριση του νερού, της μεθανόλης, ακετόνης - εξανίου και διχλωρομεθάνιου, δείχνει ότι το ΜΑΕ νερό είναι τόσο αποτελεσματικό όσο ένας οργανικός διαλύτης, και είναι φτηνό, ασφαλές και φιλικό στο περιβάλλον. Η ακρίβεια, και αναπαραγωγικότητα με ΜΑΕ είναι καλύτερη από ότι με τις άλλες μεθόδους (Andreu and Pico, 2004).

3.3.10. Εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό (supercritical liquid extraction - SFE)

Η Εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό χρησιμοποιεί CO₂ σαν κινητή φάση σε μια υπερκρίσιμη κατάσταση όπου το ιξώδες και η διάχυση μπορούν να ρυθμιστούν με τη θερμοκρασία και την πίεση. Η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης μπορεί να αυξηθεί περισσότερο με την προσθήκη οργανικών τροποποιητών στην κινητή φάση (Pensabene *et al.*, 2000).

Η SFE γενικά χρησιμοποιεί CO₂ για την εκχύλιση των σκοπευόμενων αναλυτών από στερεά ή υγρά δείγματα (αν αναλύεται υγρό, απαιτείται προσρόφηση πάνω σε αδρανές στερεό). Η SFE χρησιμοποιείται για την ανάλυση των ζιζανιοκτόνων στα εδάφη και τα ιζήματα, φυτικά υλικά, τρόφιμα, όργανα, και ιστούς. Οι τριαζίνες από τρόφιμα και εδάφη αναλύθηκαν εκτεταμένα με SFE (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Μια συζευγμένη διαδικασία SPME και SFE για τριαζίνες είναι διαθέσιμη. Το κύριο μειονέκτημα της SFE είναι το υψηλό κόστος του εξοπλισμού και η πολυπλοκότητα της διαδικασίας βελτιστοποίησης / επικύρωσης (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

3.3.11. Εκχύλιση εδαφικής στήλης (soil column extraction - SCE)

Η SCE συνίσταται από ένα ειδικό διαλύτη διήθησης σε μια στήλη πακεταρισμένο με το υλικό του δείγματος (έδαφος, ιζήμα) που περιέχει ζιζανιοκτόνα. Περίπου 100 mmol/l ρυθμιστικού διαλύματος potassium phosphate ρυθμισμένο σε pH 8 σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πράγματι εκχυλίζει ζιζανιοκτόνα διαφόρων κατηγοριών από δείγματα εδάφους. Η ίδια SCE διαδικασία εφαρμόστηκε σε ιζήματα με περιεχόμενο άνθρακα 0.2 - 0.4 % για απομόνωση τριαζινών. Η ανακτήσεις που προέκυψαν ποίκιλαν από 63 - 99 % (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

3.3.12. Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών (size exclusion chromatography-SEC)

Η SEC γενικά απαιτείται σαν μια διαδικασία απομόνωσης ζιζανιοκτόνων από λιπαρά υλικά. Υψηλής μοριακής μάζας συστατικά αποκλείονται από τη

στατική φάση του υλικού ενώ τα ελαφριά κλάσματα εκλούνται αργότερα και συλλέγονται για μεταγενέστερο καθαρισμό, διαχωρισμό και ανάλυση. Περιορισμένης προσέγγισης (restricted access - RA) ή προστατευτικά υλικά συνδυάζουν το μέγεθος αρχών αποκλεισμού με αλληλεπιδράσεις αντίστροφης φάσης και χρησιμοποιούνται επίσης επιτυχημένα κατά τη διάρκεια της διαδικασίας προετοιμασίας του δείγματος (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Βασικά, τα υλικά περιορισμένης προσέγγισης έχουν βαθμονομημένους πόρους με υδροφοβικές εσωτερικές επιφάνειες ενώ η εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων είναι υδροφιλική. Ένας πολικός αναλύτης με χαμηλή μοριακή μάζα συγκρατείται στο εσωτερικό των πόρων ενώ τα κλάσματα μέτριου και μεγάλου μεγέθους πολικών μορίων εκχειλίζονται. Οι εφαρμογές εστιάζονται σε βιολογικά δείγματα (για αποκλεισμό πρωτεϊνών και για υψηλής ταχύτητας ανοσοαναλύσεις) (η αρχή ανίχνευσης βασίζεται στο χρωματογραφικό διαχωρισμό του ανοσοσυμπλέγματος που σχηματίστηκε και στο ελεύθερο εναπομένον αντιγόνο). Ανοσοαναλύσεις που βασίζονται σε ανίχνευση με φθορισμό που χρησιμοποιούν υλικά περιορισμένης προσέγγισης υπάρχουν για την atrazine (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

3.4 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ

3.4.1. Αέριος χρωματογραφία (gas chromatography - GC)

Η GC είναι μια δυναμική τεχνική για τον διαχωρισμό ζιζανιοκτόνων. **Στήλες (columns)**

Από τις GC μεθόδους για τα ζιζανιοκτόνα, που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, οι περισσότερες από το 90 % χρησιμοποιούν τριχοειδής στήλες (25 - 30 m μήκος, 0.25 - 0.32 mm εσωτερική διάμετρο, και 0.15 - 0.30 mm πάχος λεπτού στρώματος). Μέσης πολικότητας στατικές φάσεις χρησιμοποιούνται ευρέως.

Θερμοκρασία προγράμματος

Η διαβάθμιση της θερμοκρασίας είναι το κλειδί για τη επιλεκτικότητα της GC. Το πρόγραμμα της θερμοκρασίας για τις τριαζίνες ξεκινά από τους 40 - 60⁰ C. Διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας των 15 - 30⁰ C/min χρησιμοποιούνται γενικά για λιγότερο πολύπλοκα δείγματα και αυξάνουν σε 26⁰ - 290⁰ C/min. Δύο διαφορετικά στάδια απαιτούνται για πολύπλοκες αναμίξεις (η διακύμανση της πρώτης διαβάθμισης στο μεσοδιάστημα 10 - 25⁰ C/min, και η δεύτερη διαβάθμιση μεταξύ των 3⁰ C και 6⁰ C/min)

Συστήματα ανίχνευσης (detection systems)

Τα ζιζανιοκτόνα που περιέχουν αλογόνα ανιχνεύονται σε επίπεδο πικογραμμάριου (picogram) με τον ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (electron-capture detection - ECD). Χαμηλά όρια αποκτούνται επίσης σε μερικές περιπτώσεις με εκλεκτικό ανιχνευτή αζώτου - φωσφόρου (nitrogen-phosphorus detector - NPD) ή η ανιχνευτή ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας (electrolytic conductivity (Hall) detector - ELCD) με ανίχνευση 1 ng. Η ανίχνευση με φασματομετρία μάζας είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη και αυτό οφείλεται στα γενικά χαρακτηριστικά καθώς και στη φυσική ευαισθησία και εκλεκτικότητα. Και η EI και CI (χρησιμοποιώντας methane ή isobutene σαν

αέρια αντιδραστήρια) χρησιμοποιούνται στον ιονισμό. Ειδικά ιόντα που παρακολουθούνται στο φάσμα μάζας για μερικά ζιζανιοκτόνα ή παράγωγα τους διαχωρίζονται με GC.

3.4.2. Υγρή χρωματογραφία (Liquid Chromatography - LC)

Η LC αντιπροσωπεύει την περισσότερη εκτεταμένα χρησιμοποιούμενη τεχνική διαχωρισμού για τα ζιζανιοκτόνα.

Στατικές φάσεις.

Το gel δεκαοκτα- τροποποιημένο σιλάνιο (Octadecyl-modified silica - ODS) είτε σε μονομερική είτε σε πολυμερική μορφή, ακανόνιστης ή σφαιρικής μορφής, με διαφορετικά καλυπτόμενα επίπεδα άκρα, είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη για επιλεκτικό διαχωρισμό ζιζανιοκτόνων, σύμφωνα με το μηχανισμό αντίστροφης φάσης (reversed phase mechanism - RP). Αν και οι διαστάσεις της κλασικής αναλυτικής στήλης (25 cm μήκος, 4.6 mm εσωτερική διάμετρο) προτιμάται ακόμα, πολλές εφαρμογές ασχολούνται με τη χρήση μιας μικρότερης διαμέτρου στήλης (25 cm μήκος, 1-1.2 mm εσωτερική διάμετρο) ή μικροδιαμέτρου συσκευασμένες στήλες (τουλάχιστον 30 cm μήκος, 0.25 mm εσωτερική διάμετρο). Οι μονολιθικές ODS στήλες παρουσιάστηκαν πρόσφατα και προσφέρουν τα πλεονεκτήματα της υψηλής ταχύτητας έκλουσης που οφείλεται στο αυξημένο τους πορώδες. Μόνο λίγοι διαχωρισμοί πάνω σε gel κυανό-τροποποιημένο σιλάνιο (cyano-modified silica) αναφέρθηκαν για τις τριαζίνες, χρησιμοποιώντας κανονικής φάσης (normal phase -NP) μηχανισμό διαχωρισμού.

Κινητές φάσης (mobile phases)

Για RP-LC, αναμίξεις ενός υδατικού συστατικού και οργανικών διαλυτών χρησιμοποιούνται σταθερά. Τα υδατικά συστατικά τελικά ρυθμίζονται (π.χ. ρυθμιστικά φωσφόρου 1-10 mmol/l για τις τριαζίνες). Οι οργανικοί διαλύτες είναι κυρίως methanol, acetonitrile, ή οι αναμίξεις τους. Για NP-LC συχνά χρησιμοποιούνται τα hexane, dichloromethane, ethanol, and iso-propanol.

Συστήματα ανίχνευσης

Η UV ανίχνευση (περιλαμβάνοντας ανίχνευση διάταξης διοδίων - diode array detection, DAD, για φασματοσκοπική επιβεβαίωση) είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη με τη LC. Οι τριαζίνες ανιχνεύονται στα 220, 222, ή 230 nm. Η ανίχνευση φθορισμού (fluorescence) επιτρέπει υψηλότερη ευαισθησία (τουλάχιστον μιας τάξης μεγέθους) συγκριτικά με τη UV. Η ηλεκτροχημική (electrochemical) ανίχνευση (περιλαμβάνοντας ανίχνευση ηλεκτροχημικής διάταξης - electrochemical array detection) μπορεί να θεωρηθεί σαν μια ευαίσθητη επιλογή αν και στερείται ευρωστίας. Η MS αναμφίβολα προσφέρει λύση για ευαίσθητο και επιλεκτικό καθορισμό. Τεχνικές ήπιου ιονισμού όπως ο ηλεκτροψεκασμός μεσόφασης (electrospray interface - ESI) και ο ατμοσφαιρικής πίεσης χημικός ιονισμός (atmospheric pressure chemical ionization - APCI) αναπτύσσονται ραγδαία με μια μεγάλη επιλογή εφαρμογών. Η ευελιξίας τους και τα γρήγορα χαρακτηριστικά εναλλαξιμότητας μειώνουν δυναμικά τους περιορισμούς στις συνθήκες της LC, από την άποψη των ρυθμών ροής, τις προσθήκες της κινητής φάσης, την ποικιλία των αναλυτών, κ.τ.λ.. Σαν βασικός κανόνας τα πολικά συστατικά

ιονίζονται καλύτερα με ESI ενώ τα άπολα συστατικά με APCI. Το κύριο μειονέκτημα του ζευγαρώματος LC/MS σχετίζεται με τις περιορισμένες δυνατότητες της ερευνούμενης βιβλιοθήκης των παραγόμενων φασμάτων μάζας. Αυτό το πρόβλημα ξεπερνιέται από τη δημιουργία των ESI - CID βιβλιοθηκών (αναπαραγωγικότητα του προκύπτοντος φάσματος που ελέγχεται από τη διαδικασία θραυσματοποίησης προκαλούμενη από σύγκρουση (collisional induced dissociation - CID) που πραγματοποιείται στην περιοχή ηλεκτροσπασμού (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

Η υγρή χρωματογραφία / φασματομετρία μάζας είναι σήμερα μια εύρωστη και καθημερινά χρησιμοποιούμενη τεχνική. Η τεχνική μπορεί να συζευχθεί με ευχέρεια με ένα χρωματογραφικό σύστημα, και προσφέρει επιλεκτικότητα και ευαίσθητη ανίχνευση. Η ανάπτυξη των τεχνικών ιονισμού ατμοσφαιρικής πίεσης (atmospheric pressure ionization - API) έχει κάνει ικανή την LC να είναι εύκολο και αξιόπιστο συνδυαστικό στοιχείο με MS. Οι API τεχνικές, οι οποίες περιλαμβάνουν τον ατμοσφαιρικής πίεσης χημικό ιονισμό (atmospheric pressure chemical ionization - APCI), τον ιοντισμό με ηλεκτροσπασμό (electrospray ionization - ESI), και τον πρόσφατα ατμοσφαιρικής πίεσης φωτιοντισμό (atmospheric pressure photoionization - APPI) αναφέρονται γενικά ως ελαφριές τεχνικές ιοντισμού, αφού συνήθως προκαλούν μικρή ή καθόλου θραυσματοποίηση των ιόντων του αναλύτη (Hernandez et al., 2005).

Τα παραγόμενα ιόντα διαχωρίζονται σύμφωνα με το λόγο m/z σε ένα αναλυτή, όπως παγίδευσης ιόντων ή τετράπολο, πριν ανιχνευτούν. Ανάλογα με την εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων απόκτησης μπορεί να χρησιμοποιηθούν για τον αναλυτή : πλήρη ανίχνευση, παρακολούθηση επιλεγόμενου - ιόντος (selected-ion monitoring - SIM) ή παρακολούθηση επιλεγμένης αντίδρασης (selected reaction monitoring --SRM) η οποία επίσης μερικές φορές λέγεται παρακολούθηση πολλαπλής αντίδρασης (multiple reaction monitoring - MRM). Στην μέθοδο πλήρους ανίχνευσης το πλήρες φάσμα μετρείται μεταξύ δύο τιμών m/z , και το ποσό των εντάσεων όλων των ανιχνευόμενων ιόντων μπορεί να δειχθεί σε ένα συνολικό χρωματογράφημα ιόντος. Στην περίπτωση των SIM ιόντα του ενός ή ενός αριθμού των m/z επιλέγονται και όλα τα άλλα ιόντα αποβάλλονται από τον αναλυτή μάζας. Η SIM συχνά πλεονεκτεί στον ποσοτικό προσδιορισμό, αφού το χρονικό διάστημα του σήματος ολοκλήρωσης είναι μεγαλύτερο για το επιλεγόμενο m/z , συγκριτικά με την πλήρη ανίχνευση, στην οποία μειώνονται σημαντικά τα επίπεδα θορύβου, και έτσι το όριο ανίχνευσης. Η SRM είναι μια τεχνική δύο σταδίων MS / MS, στην οποία ένα επιλεγμένο ιόν, το πρόδρομο ιόν, ενός ορισμένου λόγου m/z απομονώνεται πρώτα από τον αναλυτή. Στο επόμενο στάδιο, το πρόδρομο ιόν διαχωρίζεται σε θραύσματα ιόντων, παραγωγή ιόντων, με σύγκρουση με ένα αέριο μέσα στον αναλυτή, και συνήθως αναφέρεται σαν θραυσματοποίηση προκαλούμενη από σύγκρουση (collision-induced dissociation - CID). Τα παραγόμενα ιόντα μετά ανιχνεύονται για να παράγουν ένα SRM φάσμα μάζας. Αυτή η δύο σταδίων τεχνική ακόμη περισσότερο επιλεκτική από τη SIM συχνά παράγει χαμηλότερα όρια ανίχνευσης. Η SRM επίσης δίνει περισσότερο οριστική αναγνώριση του

αναλύτη από τη SIM, και αυτό οφείλεται στην ειδική αντίδραση θραυσματοποίησης (Moller, 2006).

3.4.3. Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση (capillary Electrophoresis - CE)

Η τριχοειδής ηλεκτροφόρηση (capillary electrophoresis - CE) έχει γίνει μια σημαντική προσέγγιση στο αναλυτικό εργαστήριο. Αρχικά παρουσιάστηκε σαν μια τεχνική για το διαχωρισμό βιολογικών μακρομορίων. Η CE έχει από τότε προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον σε άλλες περιοχές, συμπεριλαμβανομένου και του καθορισμού υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων. Η CE στην ανάλυση γεωργικών φαρμάκων υπόσχεται πολλά εξαιτίας των πλεονεκτημάτων της, όπως η υψηλότερη διαχωριστική ικανότητα, οι συντομότεροι χρόνοι ανάλυσης, και η πολύ χαμηλότερη κατανάλωση των ακριβών αντιδραστηρίων και τοξικών διαλυτών. Επίσης, η ικανότητα της να διεξάγει ανάλυση σε μικροσκοπική μορφή (μικροτσιπ τεχνολογία) που παρουσιάζει ενδιαφέρον σε αναλύσεις ρουτίνας των δειγμάτων που περιέχουν επικίνδυνα γεωργικά φάρμακα. Πάντως, για να καταλάβουμε τα πλεονεκτήματα της CE στην ανάλυση των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων, μια κύρια δυσκολία που πρέπει να ξεπεραστεί είναι η ανεπάρκεια ευαισθησίας ανίχνευσης, εξαιτίας του μικρού όγκου δείγματος που τυπικά διοχετεύεται με ένεση (1-10 nL). Η ευαισθησία της CE μπορεί να αυξηθεί με τη χρήση μιας περισσότερο ευαίσθητης μεθόδου ανίχνευσης ή παρουσιάζοντας ένα στάδιο εμπλουτισμού του δείγματος πριν το διαχωρισμό (Pico et al., 2003).

Η ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς ζώνης (capillary zone electrophoresis - CZE) και η ηλεκτροφόρηση μικυλλίων ηλεκτροκινητικού τριχοειδούς (micellar electrokinetic capillary electrophoresis - MEKC) είναι οι περισσότερο επιτυχημένες μέθοδοι CE. Στην CZE, ο μηχανισμός διαχωρισμού βασίζεται στις διαφορές ανάμεσα στις αναλογίες φορτίου/μάζα. Το gel γεμίζει με κάποιο τρόπο το ηλεκτρολυτικό διάλυμα, γνωστό ως το τρεχούμενο ρυθμιστικό. Ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται στο τριχοειδές, και τα κατιόντα πηγαίνουν προς την κάθοδο και τα ανιόντα προς την άνοδο. Πάντως, υπάρχει μια ήλεκτρο - οσμωτική ροή του ρυθμιστικού, που είναι η δυναμική ισχύ της CE, και αυτή θα μετακινήσει όλους τους αναλύτες προς το αρνητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδο). Ο διαχωρισμός βελτιώνεται εύκολα με προσαρμογή του ρυθμιστικού, του pH, αλλάζοντας την ιονική δύναμη του ρυθμιστικού και την προσθήκη του οργανικού διαλύτη. Η εφαρμογή της CZE κυριαρχεί της MEKC, ειδικά για φάρμακα που έχουν ιονισμένες ομάδες (π.χ. φωσφορικές, θεικές ή καρβοξυλικές), όπως είναι και οι τριαζίνες. Μια αξιοσημείωτη αύξηση της επιλεκτικότητας και της ανάλυσης διαχωρισμού μπορεί να επιτευχθεί χρησιμοποιώντας ιονικά προσθετικά. Μη - υδατική CE (NACE) έχει χρησιμοποιηθεί σαν μέθοδος διαχωρισμού για τις τριαζίνες (Pico et al., 2003).

Η MEKC βασίζεται στις διαφορές μεταξύ αλληλεπιδράσεων των αναλυτών με μικύλλια παρόντα στο ρυθμιστικό διάλυμα διαχωρισμού, το οποίο μπορεί εύκολα να διαχωρίσει και τις φορτισμένες και ουδέτερες διαλυμένες ουσίες με είτε υδροφοβικές είτε υδροφιλικές ιδιότητες. Τα μικύλλια σχηματίζονται με

προσθήκη ενός επιφανειοδραστικού, σε συγκέντρωση πάνω από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλλίου (critical micelle concentration - CMC). Η χρήση της ΜΕΚC μπορεί να βελτιώσει το σχήμα των κορυφών και της ανάλυσης, κυρίως με μπλοκάρισμα των μη-ειδικών θέσεων προσρόφησης. Η πιο εντυπωσιακή παρατήρηση είναι η ανάλυση με ΜΕΚC, είναι πιθανόν να διαχωρίσει περισσότερο πολύπλοκες αναμίξεις ουσιών από την CZE. Υπάρχουν ποικίλα επιφανειοδραστικά και τροποποιητές που μπορούν να επιλεγούν και να συνδυαστούν στη ΜΕΚC για να αριστοποιήσουν το διαχωρισμό. Το περισσότερο ευρέως χρησιμοποιούμενο επιφανειοδραστικό που χρησιμοποιείται είναι το SDS, αλλά και χολικά άλατα, περιλαμβάνοντας χολικό νάτριο και δεσοξυχολικό νάτριο, χρησιμοποιούνται συχνά. Η ήλεκτρο-οσμωτική ροή (lectro-osmotic flow -EOF) μειώνεται, ακριβώς όπως στη CZE, χρησιμοποιώντας χαμηλό pH ρυθμιστικών διαλυμάτων ή ένα κατιονικό επιφανειοδραστικό. Η RM-MEKC πρόσφατα αναφέρθηκε για το διαχωρισμό methylthio- s-triazines και το κύριο πλεονέκτημα της είναι η συσσώρευση των ουδέτερων αναλυτών (Pico et al., 2003).

Συστήματα ανίχνευσης

Μέχρι τώρα, τα περισσότερα εμπορικά διαθέσιμα CE όργανα εφοδιάζονται με απορρόφηση UV, εξαιτίας της ευρείας της εφαρμογής. Η UV ανίχνευση εκτελείται σε στήλη. Το τριχοειδές της εξυπηρετεί σαν το κυλινδρικό κύτταρο ανίχνευσης. Τα περισσότερα άρθρα παραπέμπουν στο πως οι τριαζίνες μπορούν να αναλυθούν χρησιμοποιώντας χαμηλού μήκους κύματος UV ανίχνευση (205 - 254 nm) στο νερό, έδαφος, φρούτα, και λαχανικά. Ο UV ανιχνευτής διάταξης διόδων (DAD) είναι ο περισσότερο γνωστός ανιχνευτής διότι πολλά μήκη κύματος μπορούν να ελεγχθούν ταυτόχρονα, και το UV φάσμα των εκλουόμενων συστατικών μπορεί να εμφανιστεί. Αυτός ο ανιχνευτής προσφέρει και άλλα πλεονεκτήματα, ειδικά την ικανότητα να συγκριθεί το UV φάσμα μιας κορυφής με μιας βιβλιοθήκης των UV φασμάτων για προσαρμογή ή βοήθεια στην αναγνώριση. Αν και ο UV ανιχνευτής είναι εύκολος στο χειρισμό, στη διατήρηση, και αξιόπιστος, η σχετικά χαμηλή ευαισθησία (10^{-5} - 10^{-6} M) είναι ένα μειονέκτημα. Το πρόβλημα αυτό μπορεί μερικά να ξεπεραστεί με τη χρήση των πρόσφατα αναπτυσσόμενων υψηλής ευαισθησίας κυττάρων ανίχνευσης. Ένα πρόβλημα με τη UV ανίχνευση είναι ότι τα γεωργικά φάρμακα απορροφούν αισθητά σε μήκη κύματος μικρότερα από 250 nm, στην ίδια φασματική περιοχή που πολλά αντιδραστικά και παραγόμενα υλικά απορροφούν. Γι' αυτό το λόγο, η CE-UV ανάλυση είναι γενικά περισσότερο εφαρμόσιμη σε πολύ καθαρά περιβαλλοντικά υποστρώματα, όπως το νερό. Η εξέλιξη ζευγαρωμένων μεθόδων που συνδυάζουν CE διαχωρισμό με ευαίσθητους και επλεκτικούς ανιχνευτές (π.χ. MS) λύνει πολλά από τα προβλήματα στην πλειονότητα των εφαρμογών. Η εμπορικά διαθέσιμη CE-MS αύξησε τη χρησιμότητα της CE. On-line ζευγάρισμα της CE με MS είναι μια ελκυστική τεχνική γιατί η MS ανίχνευση έχει το πλεονέκτημα σε σχέση με τη UV ανίχνευση ότι μπορεί να παρέχει υψηλή ευαισθησία και επλεκτικότητα, και δομική επιβεβαίωση με δίδυμη MS (MS-MS). Η τεχνική ιονισμού που περισσότερο επιτυχημένα

χρησιμοποιείται για CE-MS είναι ο ιονισμός με ηλεκτροψεκασμό (ESI), ο οποίος έχει αποδειχθεί ότι είναι ευαίσθητος, ευπροσάρμοστος και σχετικά εύκολος στη χρήση σε συνδυασμό με CE. Ένας σημαντικός αριθμός εφαρμογών CE-ESI-MS έχουν περιγραφεί για καθορισμό των τριαζινών. Είναι επίσης γνωστό ότι το ζευγάρι της MEKC με MS είναι εξαιρετικά πολύπλοκο εξαιτίας των επιφανειοδραστικών που μπορούν εύκολα να ρυπάνουν την πηγή ιόντος και να μειώσουν την ευαισθησία του σήματος. Αναφέρθηκε η χρήση της RM-MEKC για την ανάλυση των τριαζινών. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ευαισθησία μειώνεται καθώς η συγκέντρωση του ρυθμιστικού αυξάνει, απαιτώντας μια συμβιβαστική λύση ανάμεσα στην CE ανάλυση και κατάλληλης ευαισθησίας. Τεχνικές με ανοδικά μεταναστευτικά μικύλλια και μερικά-καλυπτόμενη MEKC (partial-filling MEKC- PFMEKC) προτάθηκαν για την επίλυση αυτών των προβλημάτων για τις χλωροτριαζίνες. Η μικυλλιακή ταχύτητα είναι άμεσα ελεγχόμενη από την ρύθμιση της ηλεκτρο-οσμωτικής ροής αντίθετα προς την ηλεκτροφοριστική ταχύτητα του μικκυλίου με αλλαγή του pH διαλύματος στη MEKC. Η εξάλειψη της παρουσίας επιφανειοδραστικού στη MEKC για ESI-MS επιτυγχάνεται με μια ανοδική μετανάστευση του μικκυλίου, μετακίνηση μακριά από την ESI μεσόφαση. Η PFMEKC περιλαμβάνει πρώτα γέμιση του τριχοειδούς με ένα ρυθμιστικό διάλυμα (χωρίς επιφανειοδραστικά) και στη συνέχεια με το μικυλλιακό ρυθμιστικό διάλυμα. Μετά οι αναλύτες φτάνουν στον ανιχνευτή, και πριν τα SDS μόρια εκλουστούν από το τριχοειδές, ο διαχωρισμός σταματά (Pico et al., 2003).

Οι τριαζίνες διαχωρίζονται χρησιμοποιώντας μη-υδατική CZE, ενώ το χαμηλό pKa των χλωροτριαζινών απαιτεί ένα ζεύγος ιόντων για διαλυτοποίηση χρησιμοποιώντας κατιονικά επιφανειοδραστικά (tetradecylammonium bromide, dodecyltrimethylammonium bromide) (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

3.5 Υπολείμματα ατραζίνης και σιμαζίνης σε διάφορα υλικά

3.5.1. Υπολείμματα atrazine και simazine στην ατμόσφαιρα και στο έδαφος

Εξαιτίας της σχετικά χαμηλής πιητικότητας της πλειονότητας των ζιζανιοκτόνων, η αυθόρμητη εξάτμιση τους δεν συνεισφέρει στην παρουσία τους στην ατμόσφαιρα. Αυτά μπαίνουν στην ατμόσφαιρα κυρίως με μετακίνηση κατά τη διάρκεια των ψεκαστικών χειρισμών και / ή με τον άνεμο και τη διάβρωση του εδάφους (Watanabe, 1998).

Μια νέα μέθοδος GC - φασματομετρία μάζας (GC - mass spectrometric / GC-MS) αναπτύχθηκε για την ανίχνευση υπολειμμάτων της ατραζίνης στην ατμόσφαιρα μετά την εφαρμογή. Η ατραζίνη προσυγκεντρώθηκε με διέλευση 4,8 L αέρα σε ένα ανοξειδωτο ατσάλινο σωλήνα (4 i.d. x 89 mm) που περιείχε 125 mg των προσροφητών με μια ταχύτητα ροής των 80 mL / min. Ο σκοπός ήταν να βρεθεί ο άριστος προσροφητής, η αποτελεσματικότητα προσρόφησης επτά διαφορετικών προσροφητών που ήταν οι Tenax TA, Carborack Y, Carborack B, Carbotrap, Carboxen, Chromosorb 106 και XAD-4. Τα γεωργικά φάρμακα, ανάμεσα τους και η atrazine εκροφήθηκαν από μια αυτόματη

θερμική μονάδα εκρόφησης και αναλύθηκαν με GC-MS. Διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε σε μια στήλη dimethylpolysiloxane DB-1 χρησιμοποιώντας ήλιο σαν φέρον αέριο. Το πρόγραμμα της θερμοκρασίας ξεκίνησε από τους 60°C μετά αυξήθηκε στους 200°C με 15°C/min, και στη συνέχεια αυξήθηκε στους 260°C με 5°C/min. Αυτό απέδειξε ότι ο προσροφητής Tenax TA είχε τα καλύτερα προσροφητικά χαρακτηριστικά. Αυτή η μέθοδος επικυρώθηκε για την ανάλυση της ρύπανσης της ατμόσφαιρας, λόγω εξάτμισης μετά την εφαρμογή, της atrazine σε ένα αγροτεμάχιο 1 εκταρίου για τη μελέτη της πορείας των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων. Τα αποτελέσματα δείχνουν μια ανά διαστήματα χρονική αυξομείωση των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων που σχετίζονται με τη θερμοκρασία τους αέρα. Η μέθοδος είναι γρήγορη, ακριβής και ευαίσθητη και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το έλεγχο των γρήγορων αλλαγών της συγκέντρωσης της atrazine στην ατμόσφαιρα (Clement et al., 2000).

Εξαιτίας της πιθανής ισχυρής σύνδεσης της atrazine και simazine με τα πολικά συστατικά του εδάφους και των ιζημάτων, η χρήση μιας κατάλληλης μεθόδου εκχύλισης και προσυγκέντρωσης είναι η προϋπόθεση μιας αξιόπιστης χρωματογραφικής ανάλυσης. Μια SPE τεχνική προσυγκέντρωσης ακολουθούμενη από GC-MS αναπτύχθηκε για τον ταυτόχρονο καθορισμό μιας ποικιλίας οργανικών ρυπαντών στο έδαφος και τα ιζήματα. Η ανάλυση περιλάμβανε και την atrazine και τη simazine. Οι ρυπαντές εκχειλίστηκαν από το στερεό υλικό με διχλωρομεθάνιο (dichloromethane) και μετά καθαρίστηκαν διαμέσου ενός ή περισσότερων SPE cartridges. Μετά την εκρόφηση τα δείγματα αναλύθηκαν με GC-MS. Ο διαχωρισμός εκτελέστηκε σε μια Rtx - 5MS τριχοειδή στήλη. Το πρόγραμμα της θερμοκρασίας ξεκίνησε από τους 50°C αυξήθηκε στους 180°C με 30°C /min, στη συνέχεια στους 275°C με 30°C/min. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι ρυπαντές δεν μπορούν αποτελεσματικά να προσυγκεντρωθούν χρησιμοποιώντας ένα τύπο SPE προσροφητή. Το καλύτερο αποτέλεσμα επιτεύχθηκε χρησιμοποιώντας το συνδυασμό της phenyl bonded silica + octadecyl bonded silica + alumina (Dabrowska et al., 2003).

Εκχύλιση υπερκρίσιμου υγρού χρησιμοποιήθηκε για την προσυγκέντρωση και τον καθαρισμό της atrazine και της simazine από έδαφος. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκε στους 300°C για 25 και 60 min. Στη συνέχεια η υδατική φάση εκχειλίστηκε με διχλωρομεθάνιο και η συγκεντρωμένη οργανική φάση αναλύθηκε με GC/MS. Ο διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε σε μια στήλη HP - 5MS. Η θερμοκρασία ξεκίνησε από τους 70°C αυξήθηκε στους 150°C με 25°C/min, μετά στους 200°C με 3°C/min και στη συνέχεια στους 280°C με 8°C/min. Η ανάκτηση της μεθόδου για τα ζιζανιοκτόνα ήταν μεταξύ 78.6 και 95.0 % και το όριο ανίχνευσης ποίκιλε από 14.3 μέχρι 16.0 ng/kg. Βρέθηκε ότι η ανάκτηση που αποκτήθηκε με τη μέθοδο είναι παρόμοια με αυτήν της LLE διαδικασίας (Richter et al., 2003).

Μια μέθοδος για τον καθορισμό των τριαζινικών ζιζανιοκτόνων σε δείγματα εδάφους που συνδυάζει εκχύλιση βοηθούμενη από μικροκύματα (MAE), ακολουθούμενη από στερεάς φάσης μικροεκχύλιση (SPME) περιγράφηκε από τους Shen and Lee (2003). Νερό που περιείχε 1% μεθανόλη

χρησιμοποιήθηκε σαν εκχυλιστικό. Οι παράμετροι της MAE και της SPME ερευνήθηκαν. Στη SPME, ιδιαίτερη προσοχή καταβλήθηκε για την αρνητική επίδραση του άλατος στη σταθερότητα του νηματίου. Τα πειράματα έδειξαν ότι αυτή η επίδραση θα μπορούσε να περιοριστεί αποτελεσματικά με απλό πλύσιμο με αποιονισμένο νερό. Οι επιλεγόμενες τριαζίνες μπόρεσαν να εκχειλιστούν αποτελεσματικά από τον υδατικό εκχυλιστή στους 105°C για 3 min. Η διαδικασία εκχύλισης παρέχει καλή ακρίβεια και ανακτήσεις (70,7 για atrazine και 82,2 για simazine στα 150 µg/kg δείγματος). Τα όρια της ανίχνευσης ήταν μεταξύ 2-4 mg/kg. Σε σύγκριση με την συμβατική υγρή εκχύλιση, η MAE ήταν περισσότερο αποτελεσματική, ακριβέστερη και γρηγορότερη, και χρησιμοποίησε πολύ μικρά ποσά του οργανικού διαλύτη (μόνο 250 µL μεθανόλης). Η SPME διαδικασία παρείχε οικονομία εργασίας και χρόνου σε σχέση με εξάτμιση του υδατικού εκχυλίσματος. Τελικά, αυτός ο συνδυασμός παρέχει εξαιρετική επιλεκτικότητα και ευαισθησία για την ποσοτική ανάλυση των τριαζινών στο έδαφος.

Τεχνικές εκχύλισης υπό πίεση (PLE) χρησιμοποιήθηκαν από τους Dadnac et al. (2005) για την ταυτόχρονη εκχύλιση των phenylureas, triazines και chloroacetanilides και μερικών από τους μεταβολίτες τους από έδαφος. Η εκχύλιση πραγματοποιήθηκαν με ανάμιξη 15 gr ξηρού εδάφους με 30mL ακετόνης κάτω από 100 atm στους 50°C, κατά τη διάρκεια 3 min και με τρεις PLE κύκλους. Πριν από την ανάλυση των φυσικά ρυπασμένων εδαφών, κάθε ένα από τα πέντε αντιπροσωπευτικά υλικά (ανάλογα με το βάθος) του εδάφους αναμείχθηκε σε τριπλούν με πρότυπα των κάθε πατρικών και αποικοδομούμενων συστατικών των περίπου 10, 30 και 120 µg/kg. Σε κάθε πείραμα, atrazine- d5 χρησιμοποιήθηκε σαν υποκατάστατο. Η ανάλυση των μεταβολιτών των triazines πραγματοποιήθηκε με αντίστροφης φάσης υγρής χρωματογραφίας / φασματομετρία μάζας (LC-MS) και LC-MS/MS με τη θετική μέθοδο. Αέριος χρωματογραφία / παγίδευση ιόντος φασματομετρία μάζας χρησιμοποιήθηκε με τη μέθοδο MS/MS για τα πατρικά μόρια τριαζινών. Ο μέσος όρος των ανακτήσεων εκχύλισης ήταν πάνω από 85%, και τα όρια ποσοτικοποίησης φαίνονται στον πίνακα 5. Η πολυπολεμιακή μέθοδος εφαρμόστηκε σε εδάφη και στερεά κάτω από το ριζικό σύστημα, που πάρθηκαν από αγροτικά τεμάχια μιας μικρής Γαλλικής υδρογεωλογικής λεκάνης.

Πίνακας 5. Όρια ποσοτικοποίησης (µg/kg) για καθορισμό της atrazine και των αποικοδομούμενων συστατικών DIA και DEA με διάφορους μεθόδους (Dadnac et al., 2005).

Ζιζανιοκτόνο	GC-MS/MS	LC-APCI/MS	LC-ESI/MS/MS	LC-APCI/MS/MS
Atrazine	1.9	5.4	0.15	0.3
DIA	1.6	22	4.5	11
DEA	2.5	13	0.7	1.2

Ένα ημι-ομοιοπολικά αποτυπωμένο πολυμερές προετοιμάστηκε με καθίζηση πολυμερισμού χρησιμοποιώντας propazine methacrylate ως πρότυπο μόριο. Στη συνέχεια μια αναλυτική μεθοδολογία βασισμένη σε στερεά φάσης εκχύλισης με προσροφητές πολυμερή μοριακά αποτυπώματα αναπτύχθηκε για τον καθορισμό αρκετών τριαζινικών ζιζανιοκτόνων σε δείγματα εδάφους και λαχανικών. Ακολουθώντας αυτή τη διαδικασία, ένας καλός βαθμός καθαρισμού των εκχυλιστικών δειγμάτων επιτεύχθηκε, επιτρέποντας τον HPLC-UV καθορισμό των επιλεγμένων τριαζινών σε σύμπλοκα δείγματα, με χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης των 0.4 προς 2.4 ng/g ανάλογα με το τριαζινικό ζιζανιοκτόνο, που είναι αρκετά χαμηλή για να επιτρέψει τον περιβαλλοντικό έλεγχο των τριαζινών σε ρεαλιστικά επίπεδα συγκέντρωσης (Cacho et al., 2006).

3.5.2. Καθορισμός υπολειμμάτων atrazine και simazine στο νερό με τριχοειδή αέριο χρωματογραφία και υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία (high performance liquid chromatography - HPLC)

Η αέριος χρωματογραφία με ανιχνευτή MS έχει εκτεταμένα χρησιμοποιηθεί για τη μέτρηση ζιζανιοκτόνων στο νερό. Εξαιτίας των πλεονεκτικών παραμέτρων εφαρμογής, η MS ανίχνευση έχει εκτεταμένα χρησιμοποιηθεί σε GC αναλύσεις υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων. Έτσι μια GC-MS μέθοδος αναπτύχθηκε για τον καθορισμό της atrazine και simazine καθώς και των προϊόντων αποικοδόμησης τους: deethylatrazine και deisopropylatrazine σε περιβαλλοντικά νερά. Τα δείγματα του νερού διέρχονταν μέσω ενός octadecylsilica SPE cartridge με μια ταχύτητα ροής 10 - 15 mL / min. Μετά την ξήρανση του cartridge, οι αναλύτες εκλούστηκαν δύο φορές με 2 mL του ethyl acetate, συγκεντρώθηκαν σε ρευστό άζωτο και εισήχθησαν με ένεση στο GC σύστημα. Διαχωρισμός εκτελέστηκε σε μια DB - 5 στήλη. Η θερμοκρασία του προγράμματος ξεκίνησε από τους 90°C αυξήθηκε στους 160°C με 15°C/min και μετά στους 280°C με 25°C/min. Η σχετική απόκλιση προτύπου και το όριο ανίχνευσης της τεχνικής ήταν 3.3 % και 1.7 ppt, αντίστοιχα. Εξαιτίας της αναπαραγωγικότητας, της αξιοπιστίας και της ευαισθησίας, η μέθοδος προτάθηκε για την ανάλυση αυτών των συστατικών στα περιβαλλοντικά νερά (Ma et al., 2003).

Η SPME σε συνδυασμό με την GC-MS αναπτύχθηκε για τον καθορισμό 10 ζιζανιοκτόνων, μεταξύ των οποίων η atrazine και η simazine, σε επιφανειακά και υπόγεια νερά. Μικροεκχύλιση εκτελέστηκε με ένα πολυακρυλικό (polyacrylate) νημάτιο. Ο χρόνος εκχύλισης ήταν 75 min στους 25°C και το δείγμα αναδευόταν συνεχώς. Μετά την προσυγκέντρωση, οι αναλύτες εκροφήθηκαν για 5 min στους 270°C. Τα ζιζανιοκτόνα διαχωρίστηκαν σε μια DB - 5 τριχοειδή στήλη. Η θερμοκρασία του προγράμματος ξεκινούσε από τους 50°C αυξήθηκε στους 180°C με 40°C/min μετά στους 190°C με 5°C/min, και τελικά στους 270°C με 20°C/min. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου είναι 1 ng/L. Η μέθοδος είναι ευαίσθητη, παρουσιάζει αναπαραγωγικότητα, εκτελείται εύκολα δεν απαιτεί ακριβή οργανολογία και μπορεί να εφαρμοστεί για τον ποσοτικό προσδιορισμό της atrazine και simazine στο νερό (Carabias-Martinez et al., 2003a,b).

Ανοσοσυγγένεια βασισμένη στη στερεά φάση εκχύλισης on - line ζευγαρωμένη με GC βρήκε εφαρμογή στη μέτρηση των s-τριαζινικών ζιζανιοκτόνων στο νερό και στο χυμό πορτοκαλιού. Μονοκλωνικά αντισώματα ακινητοποιήθηκαν σε σφαιρίδιο κυτταρίνης (cellulose) και ένα cartridge των 10. 3 mm i.d. πληρώθηκε με τον προσροφητή ανοσοσυγγένειας και χρησιμοποιήθηκε για την προσυγκέντρωση της atrazine , simazine και άλλων τριαζινικών ζιζανιοκτόνων. Τα ζιζανιοκτόνα που εκροφήθηκαν από τον προσροφητή ανοσοσυγγένειας προσροφήθηκαν σε ένα συνπολυμερές (styrene-divinyl benzene), απομακρύνθηκαν με ethyl acetate και μετά εισήχθησαν με ένεση σε μια τριχοειδή στήλη HP-5MS. Οι αναλύτες ανιχνεύτηκαν με ιονισμό φλόγας (flame ionization - FID) και με ανιχνευτή αζώτου - φωσφόρου (nitrogen-phosphorous - NP detector). Αποδείχθηκε ότι ο προσροφητής ανοσοσυγγένειας είναι πολύ εξειδικευμένος για αυτού του τύπου τα ζιζανιοκτόνα. Οι συγγραφείς πρότειναν ότι, εξαιτίας της υψηλής ανάκτησης και ευαισθησίας, η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στο νερό και στον χυμό πορτοκαλιού (Dalluge et al., 1999).

Φασματομετρία μαζών παγίδευσης ιόντων (Ion trap mass spectrometry - ITMS) και GC έχουν εφαρμοστεί για τη μέτρηση της atrazine και simazine καθώς και των προϊόντων αποικοδόμησης της atrazine, deethylatrazine και deisopropylatrazine. Σε δείγματα νερού προστέθηκε πρότυπο atrazine - d5 σε μια συγκέντρωση των 24 ng και μετά έρευσε μέσω ενός C18 SPE cartridge. Μετά το στέγνωμα οι αναλύτες αφαιρέθηκαν με 2 x 2 mL του ethyl acetate. Τα συνδυασμένα οργανικά εκχυλίσματα συγκεντρώθηκαν και ερευνήθηκαν με GC. Η θερμοκρασία του προγράμματος ξεκίνησε από τους 90°C και αυξήθηκε στη συνέχεια στους 280°C με 25°C/min. Η μέθοδος της ισοτοπικής αραίωσης χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτικοποίηση της atrazine. Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με ένα φασματομέτρο μάζας παγίδευσης ιόντων που λειτουργούσε με τη μέθοδο MS/MS. Οι ανακτήσεις εκχύλισης ποίκιλαν από 86% (στα 24 ng/l) για τη simazine και 94% (στα 1000 ng/l) για την atrazine στο νερό, σε συγκεντρώσεις 24, 200, και 1000 ng/l, ενώ μικρές ανακτήσεις παρατηρήθηκαν για τα προϊόντα αποικοδόμησης της atrazine. Η σχετική απόκλιση προτύπου (relative standard deviation - R.S.D.) ποίκιλε μεταξύ 3.2 και 16.1% και το όριο ανίχνευσης ήταν 0.75-12 ng/L χρησιμοποιώντας δείγμα όγκου 1 L. Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων νερού που συλλέχτηκαν από ένα ταμιευτήρα και ένα ποταμό στο Hong Kong, με την ανιχνευόμενη atrazine σε συγκεντρώσεις μεταξύ 3.4 and 26 ng/l. Βγήκε το συμπέρασμα ότι η υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια κάνει τη μέθοδο κατάλληλη για τη μέτρηση υπολειμμάτων τριαζινικών ζιζανιοκτόνων στο νερό σε πολύ χαμηλά επίπεδα (Cai et al., 2004).

Οι Jiang et al., (2005) χρησιμοποίησαν μια μέθοδο στερεάς φάσης εκχύλισης με διπλά cartridges ρητίνης σε σειρά, σε συνδυασμό με GC - MS - SIM που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κάθε χλωρο-s-τριαζίνη συμπεριλαμβανομένου και του πολικού μεταβολίτη, didealkylatrazine (DDA). Το όριο ανίχνευσης ήταν 0.01 µg/L για τη simazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine και

didealkylatrazine, και 0.02 µg/L για την atrazine στο επιφανειακό νερό. Οι μέσες ανακτήσεις για 0.5 και 3.0 µg/L για atrazine, simazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and didealkylatrazine ήταν 94, 104, 103, 110, 108 και 102%, αντίστοιχα στο επιφανειακό νερό. Η μέθοδος είναι χρήσιμη για έλεγχο των συνολικών χλωρο s-τριαζινών για ακατέργαστα και επεξεργασμένα πόσιμα νερά. Η μέθοδος έχει υψηλή ευαισθησία και ανάκτηση στα φυσικά νερά για την ανάλυση τόσο της atrazine και simazine όσο και των χλωρο - s - τριαζινικών μεταβολιτών τους. Αυτή η μέθοδος είναι πολύ ευαίσθητη μέθοδος για το χλωρο - s - τριαζινικό μεταβολίτη DDA, για τον οποίο λίγες αναλυτικές μέθοδοι έχουν δημοσιευθεί.

Ποικίλες τεχνικές HPLC χρησιμοποιούνται συχνά για την ανάλυση υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων. Έτσι, η SPE σε συνδυασμό με την HPLC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μέτρηση των ζιζανιοκτόνων στο νερό. Η HPLC ακολουθούμενη από ανίχνευση διάταξης διόδων (diode array detection - DAD) και ατμοσφαιρικής πίεσης χημικό ιοντισμό, χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση των ζιζανιοκτόνων στο ρύζι (Santos et al., 2000) και HPLC - DAD για το έλεγχο των υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στα επιφανειακά και υπόγεια νερά (Carabias- Martinez et al., 2000a,b).

HPLC-DAD έχει επίσης εφαρμοστεί για την ανίχνευση 17 ζιζανιοκτόνων σε νερό από ποτάμια. Τα ζιζανιοκτόνα προσυγκεντρώθηκαν πάνω σε πολυμερικό HLB cartridge, μετά εκροφήθηκαν με 10 mL ethyl acetate. Διαχωρισμός εκτελέστηκε σε μια στήλη octadecyl silica (ODS). Βαθμιαία η έκλουση ξεκίνησε με 5 % acetonitrile (ACN), 0.005 M phosphate buffer (pH = 7.2) και η αναλογία ACN αυξήθηκε στο 90 % σε 60 min. Η στήλη θερμοστατίστηκε στους 25°C. Τα φάσματα μετρήθηκαν μεταξύ 190 και 400 nm. Τα όρια ανίχνευσης των ζιζανιοκτόνων ποίκιλαν από 4 μέχρι 80 ng/L. Η μέθοδος χρησιμοποιήθηκε με επιτυχία για τη μέτρηση αυτών των ζιζανιοκτόνων στα νερά (Carabias-Martinez et al., 2003a,b).

SPE ακολουθούμενη από RP - HPLC χρησιμοποιήθηκε για την atrazine και τα προϊόντα αποικοδόμησης της σε επιφανειακά και υπόγεια νερά. Η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε με ODS και συγκρίθηκε με πολυμερικούς εκροφητές. Ένα αντιπροσωπευτικό δείγμα των 250 mL του δείγματος έρευνσε μέσω των cartridges ρυθμισμένο με 5 mL ethyl acetate και 5 mL νερού. Οι διαλυμένες ουσίες εκροφήθηκαν με 5 mL μεθανόλης και 5 mL ethyl acetate και διαχωρίστηκαν σε στήλη ODS. Διαβαθμισμένη έκλουση πραγματοποιήθηκε με ανάμειξη ACN και 0,005 phosphate buffer (pH = 7.2), χρησιμοποιώντας γραμμική διαβάθμιση της ACN από 2 προς 90 % σε 60 min. Η στήλη θερμοστατίστηκε στους 25°C, και η ταχύτητα ροής ήταν 1 mL / min. DAD εφαρμόστηκε σε ένα εύρος από 190 έως 400 nm. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι η υψηλότερη ανάκτηση μπορεί να αποκτηθεί με τη χρήση του συμπολυμερούς προσροφητή styrene-devinylbenzene. Το όριο ανίχνευσης ήταν 1 ή 2 ng / L. Η μέθοδος εφαρμόστηκε για τον καθορισμό αυτών των διαλυμένων ουσιών στα επιφανειακά και υπόγεια νερά (Carabias-Martinez et al., 2002).

MIP έχουν χρησιμοποιηθεί για την προσυγκέντρωση των τριαζινών. Ένα νέο MIP αναπτύχθηκε με terbutylazine σαν μόριο μήτρα και

χρησιμοποιήθηκε για επιλεκτική εκχύλιση των τριαζινών στο νερό. Μετά το βήμα της εκχύλισης οι διαλυμένες ουσίες εκροφήθηκαν από το MIP με μεθανόλη, συγκεντρώθηκαν και εισήχθησαν με ένεση σε στήλη ODS. Έκλουση πραγματοποιήθηκε με ACN-0.005 M, phosphate buffer (pH = 7), με μια ταχύτητα ροής 1 mL/min. Οι τριαζίνες ανιχνεύτηκαν με DAD στα 220 nm. Διαπιστώθηκε ότι η αποτελεσματικότητα εκχύλισης ήταν υψηλή για τις τριαζίνες. Η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία για τη μέτρηση των τριαζινών που παράγονται από βιομηχανικά υγρά απόβλητα και επιφανειακά νερά (Charpauis et al., 2003).

Ένα MIP αποκτήθηκε με καθίζηση πολυμερισμού χρησιμοποιώντας σαν πρότυπο propazine, και χρησιμοποιήθηκε σαν προσροφητής για τη στερεά φάση εκχύλισης των τριαζινών και μερικών υδροξυλιωμένων και απαλκυλιωμένων μεταβολιτών τους σε νερό ποταμού (Carabias-Martinez et al., 2005). Τρεις διατάξεις μελετήθηκαν : 1. χρήση του MIP propazine σαν ένας επιλεκτικός προσροφητής για την εκχύλιση των τριαζινών άμεσα από το νερό, 2. χρήση της ανάμιξης του LiChrolut EN (ενός πολυμερικού προσροφητή του styrene divinylbenzene) και MIP propazine σαν προσροφητή και 3. χρήση του MIP propazine σαν προσροφητή καθαρισμού του οργανικού εκχυλίσματος που αποκτήθηκε με την προηγούμενη SPE διαδικασία με LiChrolut EN. Οι πρώτες δύο διατάξεις υποδηλώνουν ότι οι αναλύτες διέρχονται το MIP propazine μέσα σε υδατικό μέσο, σε αντίθεση με την τελευταία περίπτωση που οι αναλύτες διηθούνται διαμέσου του MIP propazine μέσα σε οργανικό μέσο που προέρχεται από προηγούμενο SPE στάδιο. Κάθε μια από τις τρεις διατάξεις επέτρεψε τον καθορισμό των χλωροτριαζινών και των απαλκυλιωμένων μεταβολιτών. Όταν MIP propazine χρησιμοποιήθηκε σαν προσροφητής, ο όγκος του δείγματος για προσυγκέντρωση ήταν μικρότερος από 100mL. Οι επιδράσεις του υλικού βρέθηκαν μόνο για τους υδροξυλιωμένους μεταβολίτες deisopropylhydroxyatrazine (DİHA) και deethylhydroxyatrazine (DEHA). Όταν τα δείγματα του φυσικού νερού είχαν υψηλή σκληρότητα, ήταν ανάγκη να ξεπλυθεί το MIP με HCl πριν από το στάδιο ξήρασης. Για να καθορίσουμε τους υδροξυ-απαλκυλιωμένους μεταβολίτες είναι αναγκαίο να χρησιμοποιήσουμε ανάμειξη του MIP + LiChrolut EN. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το MIP παρέχει επιλεκτικότητα και το LiChrolut EN επιτρέπει την κατακράτηση των DİHA και DEHA. Για τον ταυτόχρονο καθορισμό των μεθυλοθειο- και χλωροτριαζινών στο νερό ποταμού, είναι αναγκαίο να εκτελεστεί προσυγκέντρωση πάνω στον προσροφητή LiChrolut EN, μετά ένα στάδιο καθαρισμού χρησιμοποιώντας το MIP. Σε αυτή τη διάταξη το MIP propazine έδειξε υψηλή επιλεκτικότητα προς τις χλωρο- και μεθυλοθειο-τριαζίνες και τους απαλκυλιωμένους χλωρομεταβολίτες.

Μια μέθοδος αναφέρθηκε από τους Huang et al., (2006), για τον καθορισμό της atrazine, simazine και των αντίστοιχων τους απαλκυλιωμένων χλωροτριαζινών στο υπόγειο, επιφανειακό και πόσιμο νερό. Τα δείγματα του νερού αραιώθηκαν 1 : 4 (200 µL του υδατικού δείγματος αναμιγνύονται με 800 µL των 5/95 (v/v) μεθανόλη / νερού - η μεθανόλη προστίθεται με σκοπό να μμηθεί την αρχική σύνθεση της κινητής φάσης, η οποία βελτιώνει το

σχήμα της κορυφής, ειδικά των εύκολα εκλούομένων αναλυτών) στο φιαλίδιο έκχυσης με ένεση της HPLC πριν από την ανάλυση, χρησιμοποιώντας υγρή χρωματογραφία / ιονισμό με ηλεκτροψεκασμό - φασματομετρία μαζών / φασματομετρία μαζών (liquid chromatography/electrospray ionization - mass spectrometry/mass spectrometry - LC/ESI-MS/MS). Το χαμηλότερο όριο επικύρωσης της μεθόδου ήταν 0.10 µg/L (ppb) για την atrazine, τη simazine, τη deethylatrazine (DEA), τη deisopropylatrazine, (DIA) και τη didealkylatrazine (DDA). Οι συνολικές μέσες ανακτήσεις (και % σχετικές αποκλίσεις προτύπων) για την atrazine, simazine, DEA, DIA, και DDA είναι 98 (4.4), 102 (3.6), 99 (4.8), 103 (4.0), και 109% (4.8%), αντίστοιχα, στο πόσιμο νερό. 108 (2.7), 104 (5.4), 113 (4.5) 111 (5.2), και 105% (5.3%), αντίστοιχα, στο υπόγειο νερό και 96 (6.9), 103 (4.2), 102 (4.4), 102 (5.2), και 102% (8.2%), αντίστοιχα, στο επιφανειακό νερό. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν αποδεικνύουν την ακρίβεια αυτής της αναλυτικής μεθόδου και την εφαρμογή της στην ανάλυση της atrazine και simazine και των αντίστοιχων απακλυωμένων χλωροτριαζινικών μεταβολιτών τους (DEA, DIA, και DDA) στο νερό, με χαμηλότερο όριο επικύρωσης της μεθόδου (lower limit of method validation - LLMV) τα 0.10 µg/L. Η μέθοδος έχει χαμηλό κόστος αφού ελάχιστος χειρισμός του δείγματος πριν την ένεση (αραίωση όταν χρειάζεται για να αποφύγουμε την καταστολή εκροής) απαιτείται, και συνεπώς, αυτή ανταποκρίνεται στον αντικειμενικό στόχο που είναι η χαμηλότερη δαπάνη, εναλλακτικά προς μεθόδους ανοσοανάλυσης. Τυπικά, 60 έως 70 δείγματα μπορούν να εισαχθούν με ένεση σε μια νύχτα.

Οι Chafer - Pericas et al, (2006) σύγκριναν τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα δύο διαφορετικών διατάξεων για την εκχύλιση των τριαζινών από υδατικά δείγματα : πάνω σε νημάτιο μικροεκχύλισης στερεάς φάσεως, ζευγαρωμένη με συμβατική υγρή χρωματογραφία και μέσα σε σωλήνα SPME ζευγαρωμένο με τριχοειδή LC. Η μέσα σε σωλήνα SPME πραγματοποιήθηκε είτε με στήλη πληρώσεως ή με ανοικτή τριχοειδή στήλη. Μια κριτική εκτίμηση των κυρίων παραμέτρων που επηρεάζουν την εκτέλεση της κάθε μεθόδου πραγματοποιήθηκε με σκοπό να επιλεγεί η περισσότερο κατάλληλη προσέγγιση σύμφωνα με τις απαιτήσεις της ανάλυσης. Στην πάνω σε νημάτιο SPME διάταξη το επιστρωμένο νημάτιο ήταν το polydimethylsiloxane (PDMS) - divinylbenzene (DVB). Τα όρια ανίχνευσης που αποκτήθηκαν με αυτή την προσέγγιση κάτω από βελτιστοποιημένες συνθήκες εκχύλισης και εκρόφησης, ήταν ανάμεσα στα 25 και 125 µg / L. Η μέσα σε σωλήνα προσέγγιση με μια C18 στήλη πληρώσεως συνδεδεμένη με μια διακοπτόμενη μικρο - βαλβίδα παρείχε την καλύτερη ευαισθησία. Με μια τέτοια διάταξη το LODs ήταν μεταξύ 0.025 και 0.5 µg / L. Η μέσα σε σωλήνα SPME προσέγγιση με μια ανοικτή τριχοειδή στήλη επιστρωμένη με PDMS, συνδεδεμένη με βαλβίδα ένεσης παρέχει LODs μεταξύ 0.1 και 0.5 µg / L. Σε όλες τις διατάξεις χρησιμοποιήθηκε UV ανιχνευτής στα 230 nm.

Ένα φορητό σύστημα βασισμένο σε ανοσοεκχύλιση και αντίστροφης φάσης HPLC αναπτύχθηκε από τους Nelson et al. (2005) για την ανάλυση ζιζανιοκτόνων στο χωράφι, σε υπόγειο και επιφανειακό νερό. Η atrazine και η simazine χρησιμοποιήθηκαν σαν μοντέλα ανάλυσης σε αυτή την εργασία.

Αυτές μετρήθηκαν στο νερό με τη χρήση τριών ζευγαρωμένων στηλών : μιας στήλης αντισώματος anti-atrazine για επιλεκτική εκχύλιση των αναλυτών, μια αντιστροφής φάσης προστήλη για την επανασυγκέντρωσή τους, και μια αντιστροφής φάσης αναλυτική στήλη για το διαχωρισμό τους. Πολλοί παράγοντες μελετήθηκαν για τη βελτιστοποίηση αυτού του συστήματος, όπως οι ιδιότητες δέσμευσης της ανοσοεκχυλιστικής στήλης, η επίδραση της ταχύτητας ροής στην απόδοση κάθε στήλης, η επιλογή του όγκου του δείγματος, και η επιλογή των κινητών φάσεων για τις RPLC στήλες. Μια τυπική ανάλυση με αυτό το σύστημα επέτρεψε την έκχυση με ένεση ενός δείγματος κάθε 7.5 min και παρείχε αποτελέσματα και για την atrazine και για την simazine σε λιγότερο από 10 min. Μόνο στην ανάλυση της atrazine, τα δείγματα μπορούσαν να ενεθούν κάθε 4 min και τα αποτελέσματα αποκτήθηκαν εντός 8 min. Τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης για τους δεδομένους αναλύτες ήταν περίπου 0.2 - 0.25 µg/L, με μια γραμμική διακύμανση που εκτεινόταν εις τα 20 µg/L και μια δυναμική διακύμανση που ανερχόταν σε τουλάχιστον 100 µg/L. Η χρήση αυτής της τεχνικής στον αγρό αποδείχθηκε μέσω εφαρμογών που περιλάμβαναν την εξέλιξη στο χρόνο και το προφίλ της τοποθεσίας για τα τριαζινικά ζιζανιοκτόνα σε περιβαλλοντικά δείγματα.

Μια μέθοδος για ταυτόχρονο καθορισμό υπολειμμάτων μερικών ζιζανιοκτόνων στο νερό αναπτύχθηκε από τους Pinto and Jardim (2002). Η μέθοδος περιλαμβάνει συγκέντρωση με SPE που χρησιμοποίησε C18 cartridges, ακολουθούμενη από HPLC χρησιμοποιώντας C18 στήλη με ανιχνευτή διάταξης διόδων, μια κινητή φάση 50:50 (v/v) μεθανόλη:νερό, σε pH=3.75 (φωσφορικό οξύ), και ταχύτητα ροής 0.8 mL/min. Η μέθοδος ανάκτησης μελετήθηκε για τέσσερα διαφορετικά επίπεδα ενίσχυσης του δείγματος : 0.2, 0.4, 2, και 4 µg/L. Οι καμπύλες που αποκτήθηκαν για την ανακτούμενη μάζα σε αντίθεση με την προστιθέμενη μάζα παρουσίασαν καλή γραμμικότητα και συντελεστές συσχέτισης, και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό των τιμών των ρυπασμένων δειγμάτων του νερού που υποβλήθηκαν σε SPE και HPLC. Οι ανακτήσεις που αποκτήθηκαν ήταν 98 και 80% για τα ζιζανιοκτόνα atrazine, simazine, αντίστοιχα, στο νερό.

Σε ένα άρθρο περιγράφηκε από τους Ye et al. (2007) μια απλή προσέγγιση για την προετοιμασία μιας μικρής χοανοειδούς στομίου συσκευή εκχύλισης για μικροεκχύλιση μιας σταγόνας (single - drop microextraction - SDME). Η αναλυτική ευαισθησία βελτιώθηκε με αύξηση του αποδεχόμενου όγκου της σταγόνας. Εξαιτίας της αυξημένης περιοχής επαφής και της τραχιάς εσωτερικής επιφάνειας της συσκευής εκχύλισης, η σταθερότητα της σταγόνας σαφώς αυξήθηκε. Τα πλεονεκτήματα της προτεινόμενης μεθόδου αποδείχθηκαν με τη χρήση 1-octanol σαν εκχυλιστικό, και με simazine και atrazine σαν μοντελικά συστατικά. Οι σχετικοί παράμετροι και οι επίδραση των χουμικών οξέων ερευνήθηκαν συστηματικά. Η προτεινόμενη μέθοδος προσφέρει μια εύκολη και ευαίσθητη τεχνολογία που χρησιμοποιήθηκε επιτυχημένα για τον καθορισμό της atrazine και της simazine σε πραγματικά δείγματα νερού σε επίπεδο ιχνών. Η σύγκριση με την παραδοσιακή SDME, αυτή παρείχε μια περισσότερο αποτελεσματική πλατφόρμα μικροεκχύλισης.

Το όριο ανίχνευσης και η ακρίβεια ήταν 0.03 µg/L, 6.7% για τη simazine, και 0.04 µg/L, 5.0% για την atrazine, αντίστοιχα. Επιπλέον, υψηλή ευαισθησία μπορεί να αποκτηθεί εάν ανιχνευτές με υψηλή ευαισθησία όπως φασματομετρίας μάζας χρησιμοποιηθούν. Η προτεινόμενη SDME τεχνική είναι μια υποσχόμενη μέθοδος για τη γρήγορη ανάλυση ιχνών ρυπαντών σε πολλά περιβαλλοντικά υλικά.

3.5.3. Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων στις τροφές και τα προϊόντα από τροφές

Εξαιτίας της μεγάλης σημασίας της θρέψης του ανθρώπου και των ζώων, πολλές προσπάθειες έχουν αφιερωθεί στην ανάπτυξη και εφαρμογή ικανών αναλυτικών τεχνικών για τη μελέτη των επιδράσεων των ζιζανιοκτόνων στην ποιότητα των γεωργικών προϊόντων και τον διαχωρισμό και ποσοτικό καθορισμό των ζιζανιοκτόνων στις διάφορες καλλιέργειες. Η παρουσία των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος και στο νερό μπορεί να μολύνει τη σοδιά και το γρασίδι και συνεπώς μπορεί να μπει στην τροφική αλυσίδα. Τα φρούτα και τα λαχανικά μπορούν να ρυπανθούν άμεσα από τα ζιζανιοκτόνα ή μπορούν να ρυπανθούν με απορρόφηση των ζιζανιοκτόνων από το ρυπασμένο έδαφος ή τα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Αυτό θεωρητικά μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κάθε τροφή ή προϊόν τροφής μπορεί να ρυπανθεί από ζιζανιοκτόνα, συνεπώς, ευαίσθητες και επιλεκτικές μέθοδοι πρέπει να αναπτυχθούν για τη μέτρηση των υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στις τροφές και τα προϊόντα τροφών. Χωρίς αυτές τις τεχνικές ελέγχου ο ακριβής κίνδυνος εκτίμησης είναι αδύνατος. Η χρήση ποικίλων χρωματογραφικών τεχνικών για τον καθορισμό υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στους σπόρους και τροφές (δημητριακά, φρούτα, λαχανικά) έχει εξεταστεί (Tadeo et al., 2000).

Καθορισμός υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στις τροφές και τα προϊόντα τροφών έχει πραγματοποιηθεί με αέρια χρωματογραφία. Μία συνδυαστική μέθοδο χρησιμοποιώντας SFE ακολουθούμενη από GC έχει αναπτυχθεί για την ανίχνευση 10 ζιζανιοκτόνων στα αυγά. Εκχύλιση και υγρός - υγρός διαχωρισμός και εμπλουτισμός πάνω σε στήλη silica χρησιμοποιήθηκε σαν μέθοδος ελέγχου. Οι συνθήκες εργασίας της SFE ήταν: κλίβανος, 50°C. Βαλβίδα μικρομετρητή, 120°C. Πίεση εκχυλίσματος, 10,000 psi (680 atm). Ταχύτητα ροής του διαστελλόμενου αερίου, 3.0 L/min. Συνολική ροή 120 L. Ο διαχωρισμός των ζιζανιοκτόνων έγινε σε στήλη DB-17. Η θερμοκρασία ήταν 35°C αυξήθηκε στους 100°C με 25°C/min, στη συνέχεια στους 250°C με 5°C/min. Οι μέσες τιμές ανάκτησης και οι σχετικές αποκλίσεις προτύπων για κάθε ζιζανιοκτόνο ήταν για την atrazine 81.6 και 7.8 και για τη simazine 73.4 και 7.2, αντίστοιχα. Η μέθοδος υπερτερούσε σε σχέση με την παραδοσιακή μέθοδο εκχύλισης, χρησιμοποιούσε μια μικρότερη ποσότητα οργανικού διαλύτη και ήταν γρήγορη. Αυτή η μέθοδος προτάθηκε για τη μέτρηση υπολειμμάτων τριαζινικών ζιζανιοκτόνων στα αυγά (Pensabene et al., 2000).

Τριαζινικά ζιζανιοκτόνα επίσης μετρήθηκαν στο γάλα μαστού (breast Milk). Πέντε τριαζίνες προσροφήθηκαν πάνω SPE cartridge με graphitized carbon black, εκροφήθηκαν και αναλύθηκαν με GC/MS. Τα όρια ανίχνευσης και ποσότητας ήταν 0.3 και 1 ppb από 1 mL γάλατος μαστού (Balduini et al., 2003).

Μια μέθοδος επιταχυνόμενης εκχύλισης διαλύτη ζευγαρωμένη με GC αναπτύχθηκε για τον καθορισμό τεσσάρων ζιζανιοκτόνων, μεταξύ των οποίων και η atrazine σε σπόρους σιταριού, και τα αποτελέσματα συγκρίθηκαν με αυτά που αποκτήθηκαν με την παραδοσιακή εκχύλιση ανάδευσης. Οι συνθήκες εκχύλισης ήταν: θερμοκρασία 100°C, πίεση 10 MPa (1500 psi), χρόνος θέρμανσης 5 min, όγκος έκπλυσης 60 %, χρόνος καθαρισμού 100 s, συνολικός χρόνος εκχύλισης ανά δείγμα 14 -18 min, και συνολική χρήση ακετονιτριλίου 15-45 mL. Οι τιμές ανάκτησης ήταν πολύ υψηλές (atrazine 92,8 %) σε σύγκριση με της ανακτήσεις από εκχύλιση ανάδευσης. Εξαιτίας του σύντομου χρόνου εκχύλισης και της χαμηλής κατανάλωσης διαλύτη η επιταχυνόμενη εκχύλιση διαλύτη προτάθηκε για εφαρμογές υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων ρουτίνας στο εργαστήριο (Ezzelle, 2000).

Μια μέθοδος για την ανάλυση της atrazine και simazine (ανάμεσα σε άλλα συστατικά) στις ντομάτες που χρησιμοποίησε SPE και υγρή χρωματογραφία με ανιχνευτή UV (LC/UV) περιγράφηκε από τους (Melo et al., 2005). Επιπρόσθετα, εμπορικά διαθέσιμοι aminopropyl και C18 SPE προσροφητές συγκρίθηκαν με εργαστηριακά κατασκευασμένους προσροφητές aminopropyl και C18 για την προετοιμασία του δείγματος. Η διαδικασία της SPE aminopropyl ήταν η ακόλουθη: ένας όγκος 7 mL ακετόνης προστέθηκε σε 5 g υπο-δείγματος τομάτας και ακολούθησε ομογενοποίηση σε ένα Vortex mixer για 30 s. Ένας όγκος των 7 mL dichloromethane και 7 mL petroleum ether προστέθηκε, και το μίγμα ομογενοποιήθηκε για άλλα 30 s. Μετά τη φυγοκέντριση στα 8K rpm για 15 min, το οργανικό στρώμα αφαιρέθηκε και συγκεντρώθηκε κάτω από άζωτο. Το υπόλειμμα επανήλθε στη φυσική του κατάσταση με 2 mL dichloromethane και φορτώθηκε σε ένα 500 mg aminopropyl SPE cartridge (είτε το εμπορικά διαθέσιμο ή το εργαστηριακά κατασκευασμένο cartridge) που διατήρησε την επιθυμητή του κατάσταση προηγούμενα με 2 mL dichloromethane. Οι αναλύτες εκλούστηκαν με 2 x 3 mL dichloromethane-methanol (99 + 1, v/v), συμπυκνώθηκαν με ξήρανση, και επανήλθαν στη φυσική τους κατάσταση με 2 mL μεθανόλης, για ανάλυση LC/UV. Η διαδικασία των C18 cartridge ήταν η ακόλουθη: ένας όγκος 20 mL acetone-water (1 + 1, v/v) προστέθηκε σε 5 g υπο-δείγματος τομάτας, αναμειχθηκε για 15 min με κατεργασία με υπερήχους (sonication), και υποβλήθηκε σε φυγοκέντριση στις 8000 rpm για 15 min. Μετά την αποστάλαξη το υγρό άδειασε σε άλλο δοχείο, 20 mL νερού προστέθηκε στο υπερκείμενο (supernatant) πριν να φορτωθεί στο προετοιμασμένο C18 cartridge (5 mL methanol και 5 mL νερού). Οι αναλύτες εκλούστηκαν χρησιμοποιώντας 10 mL dichloromethane, ο διαλύτης συμπυκνώθηκε με ξήρανση, και το υπόλειμμα ανασυστάθηκε με 2 mL methanol για ανάλυση. Οι ολικές ανακτήσεις ήταν καλύτερες στην εμπορικά προετοιμασμένη aminopropyl SPE στήλη και ποίκιλαν από 81 έως 127% για τα 3 τριαζινικά συστατικά στα 100, 200, και 1000 ppb επίπεδα συγκέντρωσης. Τα όρια της ανίχνευσης (limits of detection - LOD) ήταν 14, 15, και 28 ppb και τα όρια ποσοτικοποίησης (limits of quantification - LOQ) ήταν 43, 45, και 86 ppb για την atrazine, simazine, και ametryn, αντίστοιχα. Παρατηρήθηκε, σε αυτή τη

μελέτη ότι τα LOD and LOQ είναι στατιστικά υπολογίσιμη παράμετροι. Τα τελικά κλάσματα αναλύθηκαν χρησιμοποιώντας μια Purospher RP-18 στήλη (125x3 mm), 5μm μεγέθους σωματιδίων και acetonitrile-0.01% υδατική NH₄OH (35 + 65, v/v) pH 8.4 κινητή φάση με 0.7 mL/min, και ανιχνευτή UV στα 235 nm.

Η χρήση των ημιομοιοπολικών MIP για την απομόνωση της atrazine, simazine και των μεταβολιτών deethylatrazine και deisopropylatrazine από δείγματα πατάτας και αραβόσιτου πριν από την ανάλυση χρησιμοποιώντας LC/UV, αναφέρθηκε από τον Soderberg (2007). Οι συγγραφείς περιέγραψαν την προετοιμασία και εξέταση μιας πολύ ομογενοποιημένης θέσης δέσμευσης σε αυτά τα MIPs με υψηλότερες χωρητικότητες και λιγότερες μη εξειδικευμένες θέσεις δέσμευσης από MIPs που προετοιμάστηκαν χρησιμοποιώντας τη μη-ομοιοπολική προσέγγιση. Αυτό κατέληξε σε τελικά κλάσματα για την ανάλυση LC/UV που περιείχαν πολύ λιγότερα παρεμβαλλόμενα συστατικά και επέτρεπαν ποσοτικοποίηση των αναλυτών σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης. Η σύνθεση του propazine methacrylate και ο επακόλουθος πολυμερισμός για τη δημιουργία των πολυμερικών σωματιδίων περιγράφεται με λεπτομέρειες. Οι ανακτήσεις ποίκιλαν από 81 έως 97% για τους αναλύτες στα δείγματα της πατάτας και αραβόσιτου στο 20 ppb επίπεδο συγκέντρωσης. Τα όρια ανίχνευσης ποίκιλαν από 0.4 προς 1.1 ng/g. Μια Kromasil ODS στήλη, 5 μm μέγεθος σωματιδίων (250x4.6 mm) με μια διαβαθμισμένη έκλυση των 80:20 προς 20:80 νερό - acetonitrile για 25 min χρησιμοποιήθηκε για ανάλυση. Η ανίχνευση εκτελέστηκε χρησιμοποιώντας UV στα 220 nm.

Μια αναλυτική μέθοδος αναφέρθηκε από τους Guardia-Rubio et al. (2006) για τον καθορισμό 32 γεωργικών φαρμάκων (συμπεριλαμβανομένης και της atrazine και simazine) σε παρθένο ελαιόλαδο χρησιμοποιώντας GC και ανιχνευτές NPD, ECD, και MS/MS (παγίδευση ιόντος). Ένα δείγμα 2 g παρθένου ελαιόλαδου διαλύθηκε σε 10 mL n-hexane και υποβλήθηκε σε LLE 3 φορές με 10 mL acetonitrile. Μερικές ανακτήσεις υφίσταται ζημιά από παρεμβολές όταν NPD ή ECD χρησιμοποιήθηκαν αλλά όλες οι ανακτήσεις όταν χρησιμοποιήθηκε MS/MS ήταν αποδεκτές : 101% για την atrazine και 100% για τη simazine. Η GC/MS/MS προτιμήθηκε από τη GC/NPD ή GC/ECD εξαιτίας της ικανότητας της για επαλήθευση. Σε αυτήν την εργασία οι συγγραφείς απέδειξαν ότι υψηλότερα υπολείμματα ανιχνεύτηκαν σε ελαιόλαδο που εκχειρίστηκε από ελιές που συλλέχθηκαν από το έδαφος σε αντίθεση με ελιές που συγκομίστηκαν ενώ ήταν ακόμη στα δέντρα.

Η χρήση της μικρο-ανοσο-υποστηρικτικής υγρής μεμβρανικής ανάλυσης (micro-immuno-supported liquid membrane assay, m-ISLMA) με ανιχνευτή χημειοφωταύγειας (chemiluminescence) αναφέρθηκε από τους Tudorache (2005) για την ανάλυση της simazine σε χυμό φρούτων και επιφανειακό νερό. Αντισώματα ακινητοποιήθηκαν σε μαγνητικά σταγονίδια τα οποία εισήχθησαν στην περιοχή του αποδέκτη με ειδική συσκευή. Μια ηλεκτρεγερτική δύναμη (electromotive force -EMF) χρησιμοποιήθηκε για να παγιδεύσει τα σταγονίδια στη βάση του αποδέκτη, και σε ένα άλλο πείραμα, μια δευτέρα ηλεκτρεγερτική δύναμη, εναλλακτικά εφαρμόστηκε με την πρώτη

ηλεκτρεγερτική δύναμη για να μετακινεί συνεχώς τις σταγόνες γύρω από την περιοχή του αποδέκτη. Ανοσοεκχύλιση του αναλύτη σε υδατικό διάλυμα που συνεχώς διακινούνταν με άντληση μέσω του καναλιού του δότη για 14 min με μια ταχύτητα ροής των 100 $\mu\text{L}/\text{min}$ καταλήγοντας σε διάχυση του αναλύτη από το δότη πάνω σε μια υποστηρικτική οργανική υγρή μεμβράνη (di-n-hexyl ether) προς το αποδέκτη. Μια περοξειδάση ανιχνευτής στο διάλυμα αντλήθηκε προς τον αποδέκτη για να εμποτίσει τις υπόλοιπες θέσεις δέσμησης του ελεύθερου αντισώματος, και ακολούθησε ξέπλυμα για την απομάκρυνση της περίσσιας του μη δεσμευμένου ανιχνευτή. Ένα υπόστρωμα (που περιείχε φωτεινότητα) χορηγήθηκε στον αποδέκτη για να αντιδράσει με το αντίσωμα - δεσμευμένο ανιχνευτή, παράγοντας το προϊόν αντίδρασης χημειοφωταύγειας, το οποίο εκλούστηκε από τον αποδέκτη και ανιχνεύτηκε μέσω του φωτοπολλαπλασιαστή. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, το σήμα χημειοφωταύγειας είναι έμμεσα ανάλογο με τη συγκέντρωση του αναλύτη, και η ευαισθησία αυξήθηκε όταν 2 EMF δυνάμεις χρησιμοποιήθηκαν για να κρατήσουν τα σταγονίδια κινούμενα στην περιοχή του αποδέκτη. Αδιάλυτος χυμός φρούτων ολοκληρωτικά έδειξε επίπεδο μηδέν δόσης του αναλύτη όταν χρησιμοποιήθηκε m-ISLMA. Έτσι, αραιώση του δείγματος πραγματοποιήθηκε για μεταγενέστερη ανάλυση. Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι είτε η simazine είτε σταυρό - αντιδρούμενα είδη ήταν παρόντα στο δείγμα στα 40 ng/L επίπεδο συγκέντρωσης. Έτσι, εάν ένα σταυρό - αντιδρούμενο είδος είναι παρόν, το χαμηλότερο LOD γι' αυτή τη προσέγγιση μπορεί να είναι 40 ng/L, αν και πρότυπα μπορούν να αναλυθούν σε pg/L συγκέντρωση. Γενικά, αυτή εμφανίζεται να είναι μια αποτελεσματική μέθοδος κόστους για την ανάλυση της simazine. Ανάλυση μ-ISLMA με ανιχνευτή χημειοφωταύγειας αναφέρθηκε για την ανάλυση της simazine στο χυμό πορτοκαλιού και στο γάλα. Αυτή η εργασία είναι συνέχεια της εργασίας που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο και χρησιμοποιεί μια παρόμοια συσκευή για διεξαγωγή μετρήσεων. Σε αυτήν την αναφορά, ένα πορώδες πολυμερικό στήριγμα που διαποτίστηκε με ένα οργανικό διαλύτη (di-n-hexyl ether) είναι τοποθετημένο ανάμεσα σε ένα δότη και το πολυμερικό πιάτο του αποδέκτη. Ο αποδέκτης διαφέρει από το δότη στο ότι η επιφάνεια του είναι επενδυμένη με χρυσό πάνω στην οποία ένα αντίσωμα ακινητοποιείται μέσω ενός αυτοσυναρμολογούμενου μονοστρώματος συστατικού που περιέχει θείο. Δύο διαφορετικά τέτοια συστατικά και η επίδραση του μήκους της αλυσίδας τους πάνω στην μη εξειδικευμένη δέσμηση και ανάλυση ευαισθησίας εκτιμήθηκε και συζητήθηκε από τους Tudorache and Emnéus (2006). Η διαδικασία ήταν παρόμοια με αυτή που συζητήθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Δείγμα διαλύματος διοχετεύθηκε μέσω του δότη για 10 min, όπου ο αναλύτης διαχύθηκε προς την περιοχή του αποδέκτη και παγιδεύτηκε. Ο ανιχνευτής χορηγήθηκε στον αποδέκτη για να κορένει τις θέσεις δέσμησης του υπόλοιπου ελεύθερου αντισώματος και υπόστρωμα περοξειδάσης χορηγήθηκε στον αποδέκτη για να αντιδράσει με το αντιγόνο-δεσμευμένη περοξειδάση και να παραχθεί το προϊόν αντίδρασης χημειοφωταύγειας. Τελικά, το προϊόν εκλούεται και μεταφέρεται για ανίχνευση (ο συνολικός χρόνος ανάλυσης είναι 20 min). Επίπεδο ιχνών ανίχνευσης των 0.1 ng/L

simazine ήταν δυνατή μόνο όταν ο χυμός πορτοκαλιού και το γάλα περιείχε ίχνη επιπέδων της simazine.

Εκχύλιση μέσω μεμβρανών σε συνδυασμό με HPLC αναπτύχθηκε και εφαρμόστηκε για τον καθορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στα αυγά. Οι αναλύτες ανιχνεύτηκαν στα 220 nm. Οι ανακτήσεις ήταν 60-98 %, και το όριο ανίχνευσης για την atrazine ήταν 0.002 mg/kg (Carabias-Martinez et al, 2000a,b).

3.5.4. Καθορισμός υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων με άλλες χρωματογραφικές τεχνικές.

Εκτός από τη GC και HPLC, άλλες χρωματογραφικές τεχνικές έχουν βρει εφαρμογή στην ανάλυση των ζιζανιοκτόνων στο νερό. Έτσι αναπτύχθηκε η μέθοδος χρωματογραφίας λεπτής στιβάδας (thin-layer chromatography - TLC) για τη γρήγορη ανίχνευση των τριαζινών στο νερό. Η ανίχνευση έγινε με ένα TLS ανιχνευτή. Το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης ήταν τα 100 ng/L, και συνεπώς αυτή η ευαίσθητη, γρήγορη και φτηνή μέθοδος μπορούσε να εφαρμοστεί για τη μέτρηση των τριαζινών στο νερό (Hamada and Wintersteiger, 2002).

Ηλεκτροχρωματογραφικές μέθοδοι όπως η CE και η MEKC έχουν εφαρμοστεί για την ανάλυση υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων, μεταξύ των οποίων η atrazine και η simazine που προσυγκεντρώθηκαν πάνω σε ODS cartridge, εκροφήθηκαν με μεθανόλη, στέγνωσαν και ξαναδιαλύθηκαν με 1 mL του κατάλληλου διαλύματος. Διαχωρισμός πραγματοποιήθηκε σε μια τριχοειδή τηκόμενη silica στους 25°C. Τα δείγματα εισήχθησαν με ένεση υδροδυναμικά, η τάση ήταν -25 kV και οι διαλυμένες ουσίες ανιχνεύτηκαν στα 220 nm. Ο ηλεκτρολύτης περιείχε 0.020 M/L phosphate buffer (pH 2.5), 0.025 M/L SDS and 10% μεθανόλη. Το χαμηλότερο όριο ανίχνευσης (2.5 ng/L) υπέδειξε ότι η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση των ζιζανιοκτόνων στο πόσιμο νερό (Silva et al., 2003).

Η χρήση της MEKC για την ανάλυση 11 τριαζινών στο υπόγειο νερό έχει αναφερθεί. Εξαιτίας των ποικίλων διαχωριστικών ικανοτήτων των χρωματογραφικών τεχνικών τα πλεονεκτήματα συνδυασμού μεθόδων έχουν ερευνηθεί για την ανάλυση υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων στα νερά. Έτσι η atrazine και τα προϊόντα αποικοδόμησης της εκχειρίστηκαν από νερό με ένα SPE cartridge styrene-divinylbenzene, και το έκπλημα αναλύθηκε με GC/MS (atrazine), CE και MEKC (προϊόντα αποικοδόμησης). Αποδείχθηκε ότι η συνδυαστική μέθοδος είναι κατάλληλη για τη μέτρηση της atrazine και των προϊόντων αποικοδόμησης της στο νερό με μια χαμηλή μg/L διακόμανση. Τα πλεονεκτήματα της συνδυασμένης διαδικασίας GC/MS-HPLC/MS εξετάστηκαν στην ανάλυση ζιζανιοκτόνων όπως η atrazine και η simazine σε νερό από ποτάμια. Μετά την SPE τα δείγματα αναλύθηκαν με GC/MS και HPLC/MS. Αυτό έδειξε ότι το όριο ανίχνευσης ήταν 0.01-0.5 ng/L (Azevedo et al., 2000).

Πολλές από τις CE εφαρμογές που έχουν δημοσιευθεί τα τελευταία χρόνια εστιάστηκαν στον καθορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε φυσικά υδατικά δείγματα. Το νερό αποτελεί ένα καθαρό περιβαλλοντικό υπόστρωμα

κατάλληλο για CE-UV ανάλυση. Τα περισσότερα εντατικά αναλυόμενα δείγματα νερού είναι του πόσιμου, του μεταλλικού και του νερού βρύσης. Off-line SPE είναι η προτιμώμενη τεχνική προσυγκέντρωσης για να φτάσει σε ικανά όρια ανίχνευσης (limit of detection - LODs) για τον καθορισμό των τριαζινικών ζιζανιοκτόνων στο πόσιμο και φυσικό νερό. Τα LODs που αποκτήθηκαν ποίκιλαν μεταξύ 0.03 mg/l και 2.1 mg/l. Η ευαισθησία ανίχνευσης μπορεί να βελτιωθεί με το συνδυασμό off-line SPE με μια διαδικασία υψηλού όγκου συσσωρευμένου δείγματος και κότταρα υψηλής ευαισθησίας ανίχνευσης. Αποδείχτηκε ότι η προσυγκέντρωση με SPE, η συσσώρευση, ή συνδυασμός και των δύο, κάνει δυνατό τον καθορισμό υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στο νερό σε επίπεδα από μέρη στο τριασεκατομμύριο (ppb) προς μέρη στο δισεκατομμύριο (ppb). Οι συγκεντρώσεις των γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές στο νερό. Για τον ίδιο λόγο, οι απαιτήσεις των διαδικασιών δειγματοληψίας και διακίνησης για τα δείγματα εδάφους είναι λιγότερο αυστηρές από το ρυπασμένο σημείο της εξέτασης. Πάντως, ο καθορισμός των υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος με CE απαιτεί λιγότερη προσοχή συγκριτικά με την ανάλυση του νερού. Αυτό πιθανόν σχετίζεται με την πολυπλοκότητα των υλικών του δείγματος και τις αναλυτικές δυσκολίες που μπλέκονται με τη μεταφορά των αναλυτών στο διάλυμα (Pico et al., 2003).

Ένας πρωτότυπος, απλός, οικονομικός, και περιβαλλοντικά φιλικός ανοσοπροσοροφητής - βασισμένος σε ανοσοανάλυση για ευαίσθητο και επιλεκτικό καθορισμό των τριαζινών αναφέρθηκε από τους Kim et al. (2003). Οι ανοσοπροσοροφητές συνίσταται από μια συγχώνευση μεταξύ μιας ελαστίνης ως πολυπεπτιδίου φτιαγμένο από 77 επαναληπτικές μονάδες του πενταπεπτιδίου VPGVG και μια απλής αλυσίδας Fv ενός αντισώματος αντι-atrazine που συντέθηκε βιολογικά. Μια συναγωνιστική ανοσοανάλυση βασισμένη στο συναγωνισμό της atrazine-υπεροξειδάσης και atrazine καθιερώθηκε, με χαμηλότερο όριο ανίχνευσης τα 0.01 ppb. Εξαιρετικές ανακτήσεις (οι μέσες τιμές ποίκιλαν μεταξύ 92 και 104%) αποδείχθηκαν σε προσομοιωμένα ρυπασμένα δείγματα νερού με atrazine.

Οι προσροφητικές ιδιότητες του μοντμοριλλονίτη, ορυκτού της αργίλλου στην ομοιονική μορφή καλίου (KMT) ερευνήθηκαν από τους Zarpon et al. (2006), για να επιτευχθεί η εκχύλιση και συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου atrazine, καθώς και των κύριων αποικοδομούμενων προϊόντων της atrazine, όπως η deethylatrazine (DEA), deisopropylatrazine (DIA) and hydroxyatrazine. Τα ποσοστά ανάκτησης για την atrazine και DIA ήταν μεγαλύτερα από 90% με συγκεντρώσεις ανίχνευσης 0.50 και 2.50 µg/L. Για την DEA και hydroxyatrazine, πάντως, αποκτήθηκαν χαμηλότερες ανακτήσεις. Για τη DEA, αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγηθεί από τη χαμηλή K_d του KMT, αντίθετα με τη hydroxyatrazine, η οποία αλληλεπιδρά δυναμικά με την επιφάνεια του ορυκτού, επιβραδύνοντας την ολική εκρόφιση και κατά συνέπεια, παράγοντας χαμηλά ποσοστά ανάκτησης. Η επίδραση του pH, της ιονικής δύναμης και των χουμικών οξέων μελετήθηκε. Τα ποσοστά ανάκτησης εξαρτώνται από το pH, έτσι που η ρυθμιστική

ικανότητα του pH συνίσταται. Υλικό από δείγμα νερού από ποτάμι δεν έχει καμιά σημαντική επίδραση στις ανακτήσεις atrazine και DIA. Από τη άλλη, το υλικό του νερού από ποτάμι προκαλεί μια μεγαλύτερη μείωση στην ανάκτηση της DEA σε σύγκριση με το αποιονισμένο νερό. Εμπλουτίζοντας το νερό από ποτάμι με χουμικά οξέα μειώθηκε η ανάκτηση της atrazine. Η ιονική δύναμη επηρεάζει τις ανακτήσεις όλων των μελετούμενων συστατικών. Μετά τα στάδια της συγκέντρωσης και έκλουσης, τα 0.50 και 2.50 µg/L έδωσαν περιοχές χρωματογραφικών κορυφών που μπορούσαν εύκολα να ποσοτικοποιηθούν (HPLC) με μια αναλυτική καμπύλη που αποκτήθηκε σε μια ποικίλη συγκέντρωση μεταξύ 7.5 και 100 µg/L. Η μέθοδος είναι κατάλληλη για τον έλεγχο υπολειμμάτων τριαζινών στο πόσιμο νερό. Η προτεινόμενη μέθοδος παρείχε ένα καλό εναλλακτικό χαμηλού κόστους υλικό για την συγκέντρωση των s-τριαζινών, προτείνοντας δυναμικές εφαρμογές για άλλα συστατικά αυτής της τάξης των ζιζανιοκτόνων, ειδικά αυτών που δείχνουν υψηλές τιμές K_d με το μοντμοριλλονίτη.

3.5.5. Καθορισμός υπολειμμάτων atrazine και simazine σε βιολογικά υλικά

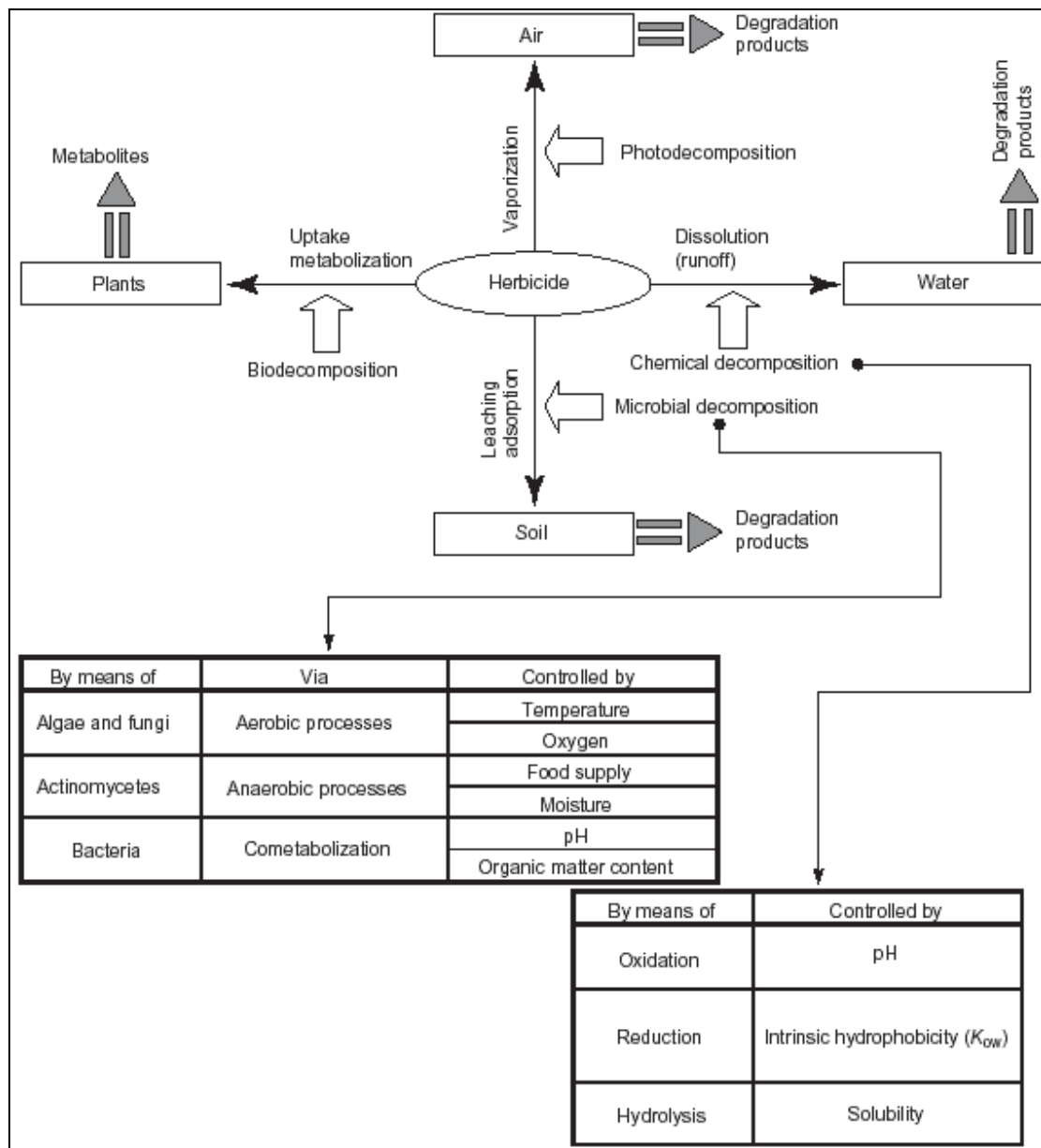
Μια μέθοδος αναπτύχθηκε για τον καθορισμό της atrazine, simazine και του μεταβολίτη τους 2-chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine, στα ούρα. Η παρουσία αυτών των ζιζανιοκτόνων στα ούρα μπορεί να αντανάκλα την πιθανή έκθεση σε αυτά τα ζιζανιοκτόνα. Δείγμα προετοιμάστηκε περιλαμβάνοντας πρωτεϊνική καθίζηση και SPE. Τα δείγματα αναλύθηκαν με HPLC/MS και συγκεκριμένα με LC-ESI-MS-SIM. Τα όρια ανίχνευσης ήταν 0.4 mg/l και οι αναλύτες είχαν γραμμική απόκριση στο διάστημα 6-800 mg/l. Η ακρίβεια της μεθόδου αντανάκλαται από το RSD των 2.4% για τα μελετούμενα ζιζανιοκτόνα. Η LC-MS είναι γρήγορη γίνεται μια τεχνική ρουτίνας για την αποτελεσματική ανίχνευση ιχνών των πολικών γεωργικών φαρμάκων σε σύνθετα υλικά. Σε σύγκριση με υπάρχουσες μεθοδολογίες, η στερεά φάση εκχύλισης ακολουθούμενη από LC-MS απλουστεύει σημαντικά τη διαδικασία εκχύλισης, μειώνοντας το χρόνο της ανάλυσης και εξέλιξης της μεθόδου. Βασισμένοι στα ανιχνεύσιμα επίπεδα από τη μεταχείριση δειγμάτων ούρων που συλλέχθηκαν από εθελοντές που δεν έχουν εκτεθεί σε ζιζανιοκτόνα, αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθοριστούν τα χαμηλά επίπεδα των αναγκαίων για τις συνιστούμενες τιμές αναφοράς των επιλεγμένων ζιζανιοκτόνων και των μεταβολιτών τους (Pozzebon et al., 2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΤΥΧΗ ΤΗΣ ATRAZINE ΚΑΙ SIMAZINE ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΑ

4.1. Γενικά

Όταν ένα γεωργικό φάρμακο χρησιμοποιείται στο περιβάλλον, διανέμεται ανάμεσα σε τέσσερα κύρια τμήματα: το νερό, τον αέρα, το έδαφος, και το βιόκοσμο (ζωντανούς οργανισμούς-biota). Το τμήμα του χημικού που θα μετακινηθεί σε κάθε τμήμα ελέγχεται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του κάθε χημικού. Αυτές οι ιδιότητες και οι σχέσεις τους με τα τμήματα του περιβάλλοντος απεικονίζονται στο σχήμα 22 . Τα γεωργικά φάρμακα διανέμονται στο περιβάλλον με φυσικές διαδικασίες όπως η επιφανειακή απορροή (runoff), η έκπλυση (leading), η προσρόφηση (adsorption), και η εξάτμιση (volatilization). Αυτά μπορούν στη συνέχεια να αποικοδομηθούν με φυσικές και χημικές διαδικασίες. Χημικές διαδικασίες γενικά πραγματοποιούνται στο νερό ή στην ατμόσφαιρα και ακολουθούν μια από τις τέσσερις αντιδράσεις : οξείδωση, αναγωγή, υδρόλυση, και φωτόλυση. Βιολογικοί μηχανισμοί στο έδαφος και στους ζωντανούς μηχανισμούς που χρησιμοποιούν την οξείδωση, αναγωγή, υδρόλυση και σύζευξη αποικοδομούν τα χημικά. Η διαδικασία της αποικοδόμησης ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό από το τμήμα (νερό, έδαφος, ατμόσφαιρα, ζωντανοί οργανισμοί) στο οποίο τα γεωργικά φάρμακα διανέμονται, και η κατανομή τους ελέγχεται από τις φυσικές διαδικασίες που αναφέρθηκαν παραπάνω (Jinde, 1994).



Σχήμα 22. Διαδικασίες μεταμόρφωσης που πραγματοποιούνται σε ένα ζιζανιοκτόνο (Vasilescu and Medvedovici, 2005).

4.2. Μελέτη περιβαλλοντικής τύχης atrazine και simazine στο έδαφος.

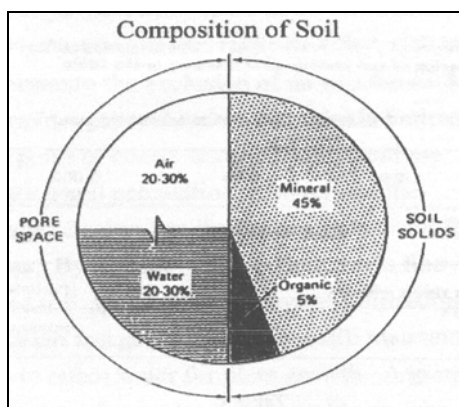
4.2.1. Συστατικά του εδάφους

Ως έδαφος ορίζεται << το προϊόν φυσικής και χημικής αποσάθρωσης ανοργάνων και αποσύνθεσης οργανικών συστατικών της επιφάνειας της γης, που επηρεάζονται συνεχώς από τους παράγοντες του εκάστοτε περιβάλλοντος . Αποκτά καθορισμένη μορφολογία και δυναμικότητα και είναι τρισδιάστατο στερεό σύστημα με προβολή στο χρόνο σαν τέταρτη διάσταση >> (Σακελλαριάδης , 1988) .

Τα ποσοτικά γνωρίσματα του εδάφους που μπορεί κανείς να τα εκφράσει αριθμητικά αναφέρονται κυρίως στα ανόργανα και οργανικά συστατικά του εδάφους και σε χημικές ή και σε ορισμένες φυσικές ιδιότητες που μπορούν να μετρηθούν . Πολλές από τις ιδιότητες των εδαφών μεταβάλλονται με το χρόνο

που ανάλογα με την ευαισθησία τους είναι περισσότερος ή λιγότερος σύντομος . Εκείνα που δεν αλλάζουν σε μικρό χρόνο είναι τα ανόργανα συστατικά του εδάφους και αποτελούν την κυρίως στερεή φάση . Άλλα συστατικά που μεταβάλλονται σε εξαιρετικά μικρό χρόνο με ρυθμό που να μην είναι δυνατόν να ληφθούν υπόψη οι ποσοτικές τους μετρήσεις , είναι ο περιεχόμενος αέρας και η περιεχόμενη υγρασία στα εδάφη . Μια ενδιαμέση θέση στον χρονικό ρυθμό ποσοτικής και ποιοτικής μεταβολής καταλαμβάνουν οργανικά συστατικά , υπολείμματα αποσύνθεσης φυτικών και ζωικών οργανισμών (Σακελλαριάδης , 1988) .

Η ποσοστιαία κατανομή των συστατικών του εδάφους εξαρτάται από τη φάση που επικρατεί , τη στερεή , την υγρή ή την αέριο (Σχήμα 23). Σε ένα μέσο έδαφος η κατανομή αυτή περιλαμβάνει περίπου 50 % στερεή φάση (45 % ανόργανη και 5 % οργανική) , 25 % υγρή φάση και 25 % αέριο φάση (Σακελλαριάδης , 1988) .



Σχήμα 23. Η κατ' όγκο σύνθεση του εδάφους (Howell , 1997).

4.2.2. Φυσικές ιδιότητες του εδάφους

Τα ανόργανα συστατικά του εδάφους ανάλογα με την ποσοτική και ποιοτική διαφοροποίηση και τη διάταξη τους στο χώρο προσδίδουν και ορισμένες ιδιότητες στα εδάφη . Ο γεωργός με πείρα μπορεί να διακρίνει μέρος αυτών των ιδιοτήτων που συνήθως αποτελούν μέτρο των φυσικών χαρακτηριστικών των εδαφών . Μπορεί να διακριθεί αρκετά εύκολα ένα ελαφρό κατά τη γεωργική έκφραση ή αλλιώς αμμώδες κατά τη φυσική του κατάσταση έδαφος , από ένα βαρύ , δύσκολο στη μεταχείριση του αργιλλώδες έδαφος .

Οι φυσικοί χαρακτήρες αποτελούν συγκεκριμένες φυσικές ιδιότητες των εδαφών εφόσον αποτελούν ποσότητες που μπορούν να μετρηθούν. Οι μετρήσεις αυτές πρέπει να χαρακτηρίζονται από ακρίβεια και επαναληψιμότητα και να μην περιέχουν ποιοτικά κριτήρια .

4.2.3. Τα ανόργανα υλικά και η μηχανική σύσταση των εδαφών

Τα προϊόντα της φυσικής αποσάθρωσης των πετρωμάτων αποτελούνται από μηχανικά θραύσματα (κλάσματα) βράχων διαστάσεων μεγαλύτερων των 60 cm έως και άργιλλο διαστάσεων μικρότερο των 0,002 mm . Παρά το γεγονός ότι μια έκταση γης μπορεί να αποτελείται από μηχανικά κλάσματα

διαφόρων μεγεθών εντούτοις το έδαφος σαν καλλιεργήσιμη γη θα περιέχει κατά το μεγαλύτερο ποσοστό κλάσματα διαστάσεων μικρότερων των 2 mm .

Είναι φυσικό να περιέχει και μεγαλύτερα κλάσματα τα οποία όμως πέρα μιας ποσοτικής αναλογίας , συνήθως μικρής , δημιουργεί ερωτηματικά αν η έκταση θα χαρακτηριστεί ως καλλιεργήσιμη γη , ή έδαφος . Το ίδιο ισχύει και για τις εκτάσεις τις καθαρά αμμώδεις παρά το γεγονός ότι μπορεί να αποτελούνται από μηχανικά κλάσματα μικρότερα των 2 mm αλλά πάντα στις διαστάσεις της άμμου. Η χαρτογράφηση των εδαφών ως σύνολο της επιφάνειας της γης έχει επιβάλλει τον χαρακτηρισμό τους σε διάφορες ταξινομικές μονάδες.

Τα μηχανικά κλάσματα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες , τα σκελετικά υλικά με διαστάσεις μεγαλύτερες των 600 mm έως 2 mm και τη λεπτή γη με διαστάσεις από 2 mm έως μικρότερα των 0,002 mm συστατικά (Πίνακας 5) .

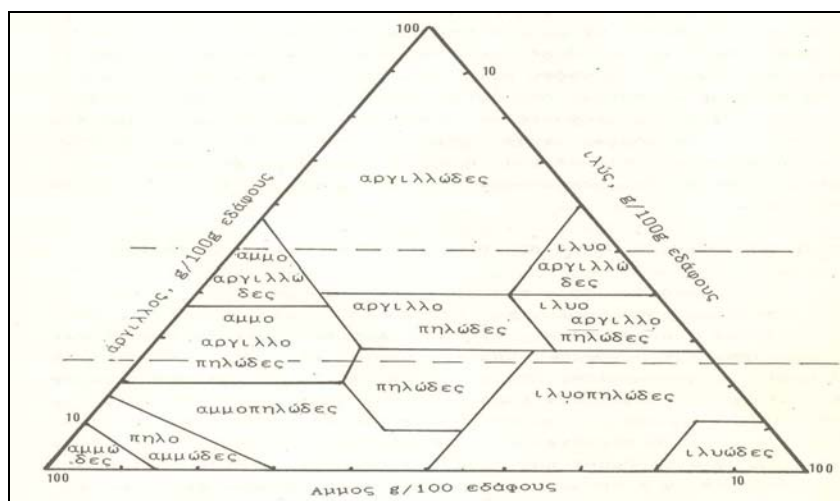
Πίνακας 5 . Κατηγορία μηχανικών κλασμάτων

Σχετική διάμετρος σε mm

> 600	βράχοι	σκελετικά υλικά
600 - 200	λίθοι	>>
200 - 75	πέτρες	>>
75 - 2	χαλίκια	>>
2 -0.02	άμμος	λεπτή γη
0,02-0,002	ιλύς	>>
< 0,002	άργιλλος	>>

Τα συστατικά της λεπτής γης που χαρακτηρίζονται ως μηχανικά συστατικά του εδάφους είναι αυτά που προσδιορίζουν με τις ποσοτικές τους σχέσεις τις μηχανικές ιδιότητες των εδαφών και διακρίνονται σε άμμο 2 - 0,02mm (κατά το αμερικανικό σύστημα 2 - 0,05 mm) σε ιλύ 0,02 - 0,002 mm (κατά το αμερικανικό σύστημα 0,05 - 0,002 mm) και σε άργιλλο μικρότερο των 0,002 mm (Πίνακας 5) .

Η μηχανική σύσταση του εδάφους είναι η εκατοστιαία διανομή των συστατικών αυτών στη λεπτή γη ενός εδάφους. Με βάση τη μηχανική τους σύσταση , τα εδάφη διακρίνονται σε 12 κλάσεις εδαφών που η κάθε μια από αυτές έχει και το δικό της χαρακτηριστικό όνομα . Επίσης με βάση τη μηχανική σύσταση οι 12 κλάσεις εδαφών καταλαμβάνουν ορισμένη θέση και χώρο σε ένα ισοσκελές τρίγωνο, το τρίγωνο μηχανικής σύστασης των εδαφών (Σχήμα 24) του οποίου κάθε πλευρά αντιπροσωπεύει και ένα μηχανικό κλάσμα (άμμο , ιλύ , άργιλλο) . Οι πλευρές φέρουν διαιρέσεις σε ποσοστά από 0 - 100 % που αντιστοιχούν στα τρία κλάσματα . Όσο το ποσοστό του μικρότερου κλάσματος , δηλαδή της αργίλλου αυξάνει τόσο η ενεργός επιφάνεια του εδάφους που έρχεται σε επαφή με τη υγρή και την αέρια φάση του εδάφους αυξάνει , εφόσον αυξάνει και ο αριθμός των σωματιδίων ανά γραμμάριο εδάφους (Πίνακας 6) .



Σχήμα 24. Τριγωνικό σύστημα διανομής των κλάσεων των εδαφών (Αμερικάνικο σύστημα) (Σακελλαριάδης , 1988) .

Έχοντας υπόψη ότι αυξανόμενη της επιφάνειας των συστατικών ενός εδάφους αυξάνονται και οι χημικές δραστηριότητες που παρατηρούνται σε αυτά μπορούμε να θεωρήσουμε ότι και η γονιμότητα των εδαφών αυξάνει . Η αύξηση αυτή δεν είναι ανάλογη της αύξησης σε άργιλλο αλλά ούτε και συνεχής διότι από κάποιο σημείο της περιεκτικότητας του εδάφους σε άργιλλο, άλλοι παράγοντες όπως π.χ. φυσικές ιδιότητες , κακός αερισμός , κακή στράγγιση κ.τ.λ. μειώνουν ή επηρεάζουν δυσμενώς τη γονιμότητα .

Πίνακας 6. Μέγεθος κλασμάτων εδάφους (λεπτής γης) , αριθμός κόκκων και ολική επιφάνεια ανά 1 g βάρους .

Διάμετρος mm	αριθμ. κόκκων /g	Επιφάνεια m ² /g
2,00-1,00	Πολύ κονδρή	
1,00-0,50	Χονδρή άμμος	5x10 ²
0,50-0,25	Μέση άμμος	
0,25-0,20	Λεπτή άμμος	10 ³
0,2-0,10	Πολύ λεπτή	5x10 ⁵
0,1-0,02	άμμος-κονδρή ιλύς	
0,02-0,002	ιλύς	5x10 ⁸
0,002-0,0002	κονδρή άργιλλος	5x10 ¹¹
		20.000*

* 1 g μοντοριλλονιτικής αργίλλου παρουσιάζει επιφάνεια 700 m² περίπου . Η διαφορά οφείλεται στην ύπαρξη εσωτερικής επιφάνειας του ορυκτού (Σακελλαριάδης , 1988) .

Όταν τα εδάφη εκτός της λεπτής γης περιέχουν πέτρες (20 - 7,5 mm διάμετρο) και χαλίκια (7,5 - 2 mm διάμετρο) σε ποσοστό 1 - 10 % χαρακτηρίζονται ελαφρός πετρώδη , 10 - 30 % πετρώδη , 30 - 70 % πολύ πετρώδη και > 75 % σκελετικά εδάφη .

Τόσο οι πέτρες και τα χαλίκια όσο και τα κλάσματα της άμμου αποτελούνται κυρίως από θραύσματα πετρωμάτων με ποικίλη σύνθεση

πρωτογενών ορυκτών και από πρωτογενή μόνο ορυκτά υπολείμματα φυσικής αποσάθρωσης . Τα κλάσματα της λεπτής και πολύ λεπτής άμμου και της ιλύος αποτελούνται κατά μεγάλο ποσοστό από μονοκρυστάλλους πρωτογενών ορυκτών που τις περισσότερες φορές περιβάλλονται από ένα χιτώνα οξειδίων και υδροξειδίων . Στην άργιλλο επικρατούν αφ' ενός τα δευτερογενή ορυκτά που είναι προϊόντα χημικών αποσαθρώσεων , δηλαδή μετασχηματισμένα πρωτογενή ορυκτά και αφ' ετέρου χημικών ανασυνθέσεων από οξείδια και ένυδρα οξείδια και σχηματισμό φυλλόμορφων ορυκτών .

Τα εδάφη μπορούμε να τα διακρίνουμε σε τρεις βασικές ομάδες : τα αμμώδη ή ελαφριά , τα πηλώδη ή μέσης σύστασης και τα αργιλλώδη ή βαριά . Κάθε ομάδα φαίνεται να καταλαμβάνει και αντίστοιχη κορυφή του τριγώνου όπου επικρατεί κάθε κλάσμα ενώ τα πηλώδη επεκτείνονται και προς το κεντρικό τμήμα του τριγώνου μηχανικής ανάλυσης . Έτσι στις τρεις ομάδες περιλαμβάνονται οι παρακάτω κλάσεις (Σακελλαριάδης , 1988) :

- Αμμώδη : Αμμώδη (Sand , S)
 - Αμμοπηλώδη (άργιλλος 0 - 15 %) (Sandy Loam , SL)
- Πηλώδη : Πηλλοαμμώδη (Loamy Sand , LS)
 - Αμμοαργιλλοπηλώδη (άργιλλος 15-35 %)
(Sandy Clay Loam, SCL)
 - Πηλώδη (Loam , L)
 - Ιλοπηλώδη (Silty Loam , SiL)
 - Ιλοαργιλλοπηλώδη (Silty Clay Loam , SiCL)
- Αργιλλώδη : Αργιλλοπηλώδη (Clay Loam , CL)
 - Ιλοαργιλλώδη (Silty Clay , SiC)
 - Αργιλλοαμμώδη (άργιλλος > 35 %) (Clay Sand , CS)
 - Αργιλλώδη (Clay , C)

4.2.4. Τα ορυκτά της αργίλλου

Τα αργιλιοπηριτικά ορυκτά

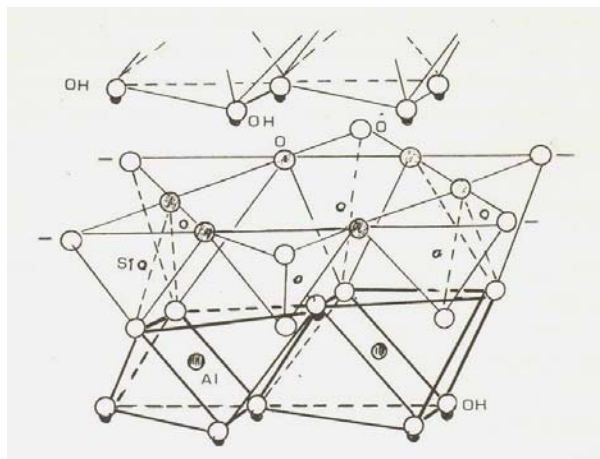
Τα ορυκτά που προέρχονται από την ανασύνθεση των προϊόντων της αποσάθρωσης των πρωτογενών ορυκτών και που σχηματίζονται υπό συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης και θερμοκρασίας του εδαφικού περιβάλλοντος αναπτύσσουν κρυστάλλους κολλοειδών περίπου διαστάσεων και στο σύνολο τους δεχόμαστε ότι έχουν διαστάσεις μικρότερες των 2 μm .

Τα φυλλόμορφα αυτά ορυκτά , ορυκτά της αργίλλου των εδαφών σχηματίζονται από φύλλα τετραέδρων πυριτίου και οκταέδρων αργιλίου , μαγνησίου , δισθενούς σιδήρου . Διακρίνονται μεταξύ τους σε ομάδες που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς :

- α . τον αριθμό και το είδος των φύλλων των τετραέδρων και οκταέδρων που τις αποτελούν .
- β . το βαθμό και τη θέση της ισόμορφης αντικατάστασης (τετράεδρα ή οκτάεδρα) που παρατηρείται .
- γ . τις συνθήκες σχηματισμού τους .

Ορυκτά 1 : 1

Η βασική δομή της μονάδας αυτής συνίσταται από 1 φύλλο τετραέδρων πυριτίου και 1 φύλλο οκταέδρων αργιλίου . Τα τετράεδρα συνδέονται με τα οκτάεδρα μέσω των οξυγόνων της κορυφής τους που είναι πλέον κοινά . Στα φυλλόμορφα πυριτικά ορυκτά , η σχέση Si : O είναι 1 : 2,5 και άρα κάθε τετράεδρο διαθέτει ένα ελεύθερο αρνητικό φορτίο στην κορυφή του . Το φορτίο αυτό εξουδετερώνεται με το σχηματισμό των οκταέδρων του αργιλίου . Έτσι η γενική κρυσταλλική ανάπτυξη της ομάδας αυτής φαίνεται στο σχήμα 25 (Σακελλαριάδης , 1988) .



Σχήμα 25. Κρυσταλλική δομή της ομάδας των ορυκτών 1 : 1 .

Καολινίτης

Κύριος αντιπρόσωπος είναι ο καολινίτης του οποίου ο χημικός τύπος ανά μονάδα δομής του ορυκτού είναι $Al_2Si_2O_5(OH)_4$.

Όπως φαίνεται από τον τύπο , στον καολινίτη δεν παρατηρείται ισόμορφη αντικατάσταση ούτε στα τετράεδρα του πυριτίου ούτε στα οκτάεδρα του αργιλίου . Έτσι δεν υπάρχουν ελεύθερα αρνητικά φορτία στο ορυκτό που να προέρχονται από ελλιπή εξουδετέρωση .

Τα μόνα σημεία στα οποία παρατηρούνται είτε ηλεκτροαρνητικά είτε ηλεκτροθετικά φορτία είναι στις άκρες των κρυστάλλων , στις θραυσιγενείς επιφάνειες . Τα ηλεκτρικά αυτά φορτία όμως είναι πολύ μικρά και εξαρτώνται από το pH του περιβάλλοντος ορυκτού , είναι μεταβλητού μεγέθους και μπορούν να μεταβάλλονται από ηλεκτροθετικά σε $pH < 5,5$ σε ηλεκτροαρνητικά σε $pH > 5,5$ λόγω της παρουσίας των ομάδων Al-OH . Το αρνητικό φορτίο του καολινίτη υπό φυσικές συνθήκες pH εδαφικού περιβάλλοντος κυμαίνεται μεταξύ 3-15 χιλιοστογραμμοισοδύναμα ανά 100 gr αργίλλου καολινίτη (η μονάδα γράφεται me/100g , milliequivalent/100g) . Δηλαδή 100 g αργίλλου καολινίτη έχουν την ικανότητα να ανταλλάξουν 3-15 me ενός κατιόντος που συγκρατούν στις θραυσιγενείς τους επιφάνειες με ίση ποσότητα κάποιου άλλου κατιόντος που βρίσκεται σε μεγαλύτερα ποσά στο εδαφικό διάλυμα . Την ικανότητα αυτή ανταλλαγής κατιόντων των ορυκτών της αργίλλου ή και γενικότερα στερεών συστατικών που έχουν ανικανοποίητα ηλεκτρικά φορτία στις επιφάνειες τους χαρακτηρίζουμε με τα

αρχικά λατινικά στοιχεία (Cation Exchange Capacity - CEC) και εκφράζεται σε $\text{me} / 100\text{g}$ στερεού υλικού (Σακελλαριάδης , 1988) .

Ο καολινίτης είναι ανθεκτικός στην αποσάθρωση και απαντά σε μεγάλα ποσοστά στην άργιλλο εδαφών των υγρών , τροπικών περιοχών όπου οι συνθήκες αποσάθρωσης είναι έντονες . Στα Ελληνικά εδάφη κατά κανόνα , δεν απαντάται σε μεγάλα ποσοστά και συνήθως βρίσκεται σε μικρά ποσοστά στην άργιλλο μεγάλης ηλικίας εδαφών (Κεραμίδας , 1989) .

Δύο παράλληλα πλακίδια καολινίτη συγκρατούνται μεταξύ τους με δεσμούς υδρογόνου , γέφυρες υδρογόνου , που είναι αρκετά ισχυρός δεσμός . Δηλαδή το υδρογόνο των επιφανειακών υδροξυλίων των οκταέδρων του αργιλίου σχηματίζει γέφυρα με τα αντίστοιχα οξυγόνα των βάσεων των τετραέδρων του πυριτίου του αμέσως επόμενου πλακιδίου . Τα πλακίδια συγκρατούνται ισχυρά μεταξύ τους τόσο που δεν επιτρέπουν την είσοδο πολικών σωμάτων όπως τα μόρια του νερού να εισχωρήσουν μεταξύ των πλακιδίων . Με αυτού του είδους τη σύνδεση οι εσωτερικές επιφάνειες μεταξύ των πλακιδίων δεν είναι προσιτές και γι' αυτό η ολική επιφάνεια της καολινιτικής άργιλλου είναι περιορισμένη σε σχέση με άλλα ορυκτά και κυμαίνεται μεταξύ $10\text{-}30 \text{ m}^2/1\text{g}$ άργιλλου . Η απόσταση μεταξύ των πλακιδίων του καολινίτη είναι $7,13 \times 10^{-8} \text{ cm}$.

Ορυκτά 2 : 1

Στην ομάδα αυτή η κρυσταλλική δομή αποτελείται από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου και ένα φύλλο οκταέδρων αργιλίου .

Οι βάσεις των τετραέδρων είναι στραμμένες προς τις δύο εξωτερικές επιφάνειες του πλακιδίου και οι κορυφές προς το εσωτερικό . Οι κορυφές των τετραέδρων αποτελούν τις κορυφές των οκταέδρων , δηλαδή τα δύο δομικά στοιχεία των κρυστάλλων έχουν κοινά οξυγόνα .

Σε αντίθεση με την ομάδα του καολινίτη στην ομάδα των ορυκτών 2 : 1 έχουμε εκτεταμένη ισόμορφη αντικατάσταση που άλλοτε επικρατεί εκείνη των τετραέδρων και άλλοτε εκείνη των οκταέδρων . Έτσι παρατηρείται τόσο αντικατάσταση μέρους του πυριτίου των τετραέδρων από αργίλιο , όσο και αντικατάσταση μέρους του αργιλίου των οκταέδρων από Mg , Fe^{2+} , Ni κ.τ.λ.

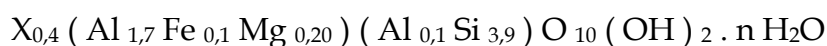
Αποτέλεσμα των ισόμορφων αυτών αντικαταστάσεων είναι η παρουσία ανικανοποίητων , μη εξουδετερωμένων , αρνητικών φορτίων στις ελεύθερες επιφάνειες των κρυστάλλων των πλακιδίων των ορυκτών . Στο λόγο αυτό οφείλεται και η αυξημένη CEC των ορυκτών αυτής της ομάδας . Τα ορυκτά διακρίνονται μεταξύ τους από το μέγεθος της ισόμορφης αντικατάστασης που παρατηρείται σε αυτά και από το σημείο που έλαβε χώρα , δηλαδή στα τετράεδρα ή στα οκτάεδρα .

Τα ορυκτά αυτά αποτελούν τους σμεκτίτες που διακρίνονται σε δύο υποομάδες με αρνητικό φορτίο του ίδιου μεν μεγέθους $0,25$ έως $0,6$ ανά κρυσταλλική μονάδα αλλά η ισόμορφη αντικατάσταση στην μια παρατηρείται κυρίως στα οκτάεδρα ενώ η άλλη στα τετράεδρα . Με βάση αυτές τις διαφορές διακρίνουμε τον μοντμοριλλονίτη στην πρώτη υποομάδα και τον βαιδελίτη στη δεύτερη . Είναι γεγονός ότι στα συνήθη εδάφη το ορυκτό που επικρατεί είναι ο μοντμοριλλονίτης (Σακελλαριάδης , 1988) .

α. **ιλλίτης** : περιέχει στη δομή του κάλιο, μέρος μόνο του οποίου είναι ανταλλάξιμο . Η CEC του ιλλίτη κυμαίνεται από 20 - 40 me / 100g και αποτελεί σημαντική πηγή K⁺ για τις καλλιέργειες (Κεραμίδας , 1989) .

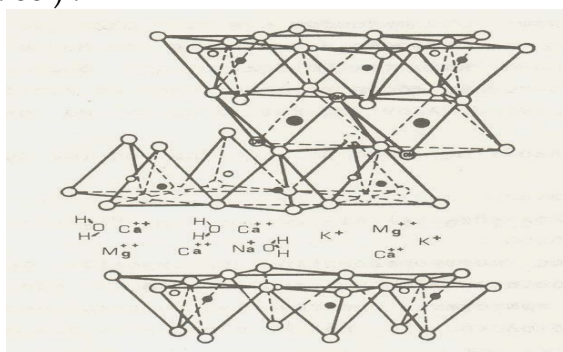
Στον ιλλίτη , τα ιόντα K⁺ συνήθως ισοσταθμίζουν το φορτίο πάνω στις επιφάνειες 2 : 1 και το πάχος της απλής στιβάδας του ιλλίτη είναι 10x10⁻⁸ cm (Khan , 1980) .

β. **Μοντμοριλλονίτης** : ένας βασικός χημικός του τύπος μπορεί να είναι :



Ο σχηματισμός μοντμοριλλονίτη παρατηρείται σε εδαφικά περιβάλλοντα όπου η έκπλυση και απομάκρυνση των προϊόντων της αποσάθρωσης των πρωτογενών ορυκτών είναι περιορισμένη και οι ποσότητες του διαλυτού SiO₂ και Mg συμβάλλουν στο σχηματισμό του .

Από το χημικό του τύπο διαπιστώνεται ότι το 75 % της ισομορφης αντικατάστασης παρατηρείται στα οκτάεδρα (0,3) . Η μέγιστη CEC που παρατηρείται στον μοντμοριλλονίτη είναι περίπου 110 me /100 g αργίλλου . Στον χημικό τύπο τα ανταλλάξιμα κατιόντα σημειώνονται με το γράμμα X . Στο σχήμα 26 δίδεται η κρυσταλλική δομή του μοντμοριλλονίτη . Όπως φαίνεται σε αυτήν το ανικανοποίητο φορτίο που αναπτύσσεται στα οκτάεδρα από την αντικατάσταση Al και Mg εκδηλώνεται στις εξωτερικές επιφάνειες του πλακιδίου του ορυκτού και εξουδετερώνεται από το Ca που είναι ανταλλάξιμο και εισέρχεται στο χώρο μεταξύ των δύο πλακιδίων (Σακελλαριάδης 1988) .



Σχήμα 26. Κρυσταλλική δομή του μοντμοριλλονίτη .

Παρατηρείται όμως και είσοδος μορίων νερού μεταξύ των πλακιδίων . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα διαδοχικά πλακίδια των κρυστάλλων του μοντμοριλλονίτη δεν συγκρατούνται μεταξύ τους με ισχυρές ηλεκτρικές φύσεως δυνάμεις όπως π.χ. στο καολινίτη . Έτσι πολικά υγρά π.χ. μόρια νερού , ελκόμενα από τα ανταλλάξιμα ιόντα ή και το ηλεκτρικό αρνητικό πεδίο των φορτίων των ορυκτών προσανατολίζονται και έλκονται στους μεταξύ των κρυστάλλων χώρους . Επειδή δε το ανικανοποίητο αρνητικό φορτίο προκειμένου να εκφραστεί σαν πεδίο έχει να διαπεράσει τα φύλλα των τετραέδρων του πυριτίου αναπτύσσονται χαμηλότερες τάσεις στον ενδοκρυσταλλικό χώρο με αποτέλεσμα το νερό να εισέρχεται και να εξέρχεται με σχετική ευκολία .

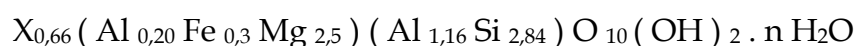
Επειδή τα πλακίδια του μοντμοριλλονίτη δεν είναι σταθερά συνδεδεμένα όπως του καολινίτη το μέγεθος των κρυστάλλων του ορυκτού είναι συνήθως πολύ μικρότερο και ολόκληρη η επιφάνεια των κρυστάλλων είναι ελεύθερη και διαβρέχεται . Αποτέλεσμα αυτού είναι ο μοντμοριλλονίτης να διαθέτει προς διαβροχή επιφάνεια ίση με $600-700 \text{ m}^2 / 1\text{g}$ αργίλλου μοντμοριλλονιτικής (Σακελλαριάδης ,1988) .

Η ικανότητα αυτή του ορυκτού παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των φυσικών ιδιοτήτων των εδαφών στην άργιλλο των οποίων επικρατεί . Όσο αυξάνει η υγρασία του εδάφους τόσο περισσότερο νερό εισέρχεται μεταξύ των κρυσταλλικών πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη , με αποτέλεσμα να αυξάνει η μεταξύ των πλακιδίων απόσταση . Φυσικά η αύξηση αυτή είναι περιορισμένη διότι αν υπερβεί το όριο συγκράτησης των πλακιδίων μεταξύ τους το σύστημα ρευστοποιείται και γίνεται αιώρημα .

Η συγκράτηση των κρυσταλλικών πλακιδίων επιτυγχάνεται κυρίως με τα κατιόντα και ιδιαίτερα τα δισθενή τα οποία με το ηλεκτροθετικό τους φορτίο έλκουν τα αρνητικά πεδία των κρυστάλλων και τα συγκρατούν . Όταν όμως αυξηθεί τόσο το ενυδάτωμα των ηλεκτροθετικών κατιόντων όσο και του χώρου τότε επέρχεται και ο διαχωρισμός . Αύξηση της υγρασίας μοντμοριλλονιτικής αργίλλου σημαίνει λοιπόν αύξηση του όγκου της στερεής φάσης αργίλλου και αντιστρόφως μείωση του νερού σημαίνει συρρίκνωση , σμίκρυνση του όγκου . Οι μεταβολές αυτές στα εδάφη συνοδεύονται είτε από ανάπτυξη επιφανειακών κυμάνσεων (υγρή κατάσταση) είτε από τη δημιουργία ρωγμών (συρρίκνωση , ξηρή κατάσταση) . Για τον ίδιο λόγο , στην απορρόφηση νερού τα μοντμοριλλονιτικά εδάφη παρουσιάζουν εξαιρετική ευαισθησία στα όρια πλαστικότητας , συγκολλητικότητας , ιδιοτήτων που συνδέονται με τη γεωργική μεταχείριση τους .

Η απόσταση των κρυσταλλικών πλακιδίων του μοντμοριλλονίτη κυμαίνεται μεταξύ $14 - 18 \times 10^{-8} \text{ cm}$ ή περισσότερο και γι' αυτό καλείται εκτατό ορυκτό .

γ. Βερμικουλίτης : είναι και αυτός ορυκτό της ομάδας 2 : 1 . Έχει υψηλότερο φορτίο ανά μονάδα δομής που προέρχεται από ισόμορφη αντικατάσταση στα τετράεδρα και πρέπει να εξουδετερωθεί από ανταλλάξιμα κατιόντα . Το καθαρό αρνητικό φορτίο κυμαίνεται μεταξύ 0,6 - 0,9 μονάδες ανά μονάδα δομής και αντιστοιχεί σε CEC 150 - 160 me / g αργίλλου του ορυκτού . Ένας χημικός τύπος για τον βερμικουλίτη μπορεί να θεωρηθεί ο εξής :



Από τον χημικό τύπο διαπιστώνεται ότι υπάρχει για τον τριοκταεδρικό βερμικουλίτη (τρία οκτάεδρα δισθενούς κατιόντος Mg , ανά μονάδα δομής) μικρή ισόμορφη αντικατάσταση Mg στα οκτάεδρα από το Al ή Fe^{3+} . Αποτέλεσμα αυτής είναι η εμφάνιση περίσσειας ηλεκτροθετικού φορτίου που στην περίπτωση μας είναι 0,5 μονάδες ηλεκτροθετικού φορτίου . Το φορτίο αυτό εξουδετερώνει μέρος του ανικανοποίητου αρνητικού φορτίου που προκύπτει από την ισόμορφη αντικατάσταση Si από Al στα τετράεδρα .

Το αρνητικό φορτίο των τετραέδρων είναι στο παράδειγμα μας 1,16 μονάδες ηλεκτροαρνητικού φορτίου . Έτσι το καθαρό φορτίο που προκύπτει ανά δομική μονάδα του ορυκτού είναι 0,66 μονάδες αρνητικού φορτίου (Σακελλαριάδης , 1988) .

Επειδή το μεγάλο αρνητικό φορτίο (0,6 - 0,9) προέρχεται από τετράεδρα και το αρνητικό πεδίο που αναπτύσσεται κατ' ευθείαν στις εξωτερικές επιφάνειες του κρυσταλλικού πλέγματος, η μεταξύ δύο πλακιδίων απόσταση δεν είναι μεταβλητή όπως εκείνη του μοντμοριλλονίτη . Η μέγιστη ποσότητα νερού που μπορεί να απορροφηθεί είναι μόνο δύο μόρια νερού .

Όλα τα πυριτικά ορυκτά της αργίλλου που αναφέρθηκαν παραπάνω και αποτελούν κλάσμα της αργίλλου στο έδαφος συναντώνται σε μίγματα μεταξύ τους αλλά συχνότερα ένα απ' αυτά υπερισχύει σημαντικά από τα άλλα (Marshall , 1964) .

4.2.5. Οξειδία και υδροξειδία

Τα επικρατέστερα οξειδία και υδροξειδία που βρίσκονται στα εδάφη είναι του σιδήρου , του αργιλίου , του μαγγανίου και του πυριτίου .

Τα συστατικά αυτά του εδάφους βρίσκονται σε ποσοστά που πολλές φορές επηρεάζουν σε υψηλό βαθμό τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των εδαφών . Η επίδραση όμως αυτή δεν εξαρτάται μόνο από την περιεκτικότητα αλλά και το βαθμό κρυστάλλωσης τους. Στα εδάφη συνήθως συναντώνται τόσο κρυσταλλωμένα όσο και άμορφα ανάλογα , με το χρόνο σχηματισμού τους και τις συνθήκες (κλιματικές , καλλιεργητικές) που βρίσκεται το έδαφος . Η παρουσία τους οφείλεται κυρίως στη χημική αποσάθρωση των ορυκτών των πετρωμάτων και έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση Si , Al , Fe , Mn τα οποία είτε εμπλέκονται στην ανασύνθεση και σχηματισμό νέων ορυκτών είτε σχηματίζουν οξειδία διαφόρου βαθμού κρυσταλλώσεως . Τα σημαντικότερα οξειδία και υδροξειδία φαίνονται στον πίνακα 7 (Σακελλαριάδης , 1988) .

Πίνακας 7 . Οξειδία και υδροξειδία που υπάρχουν στα εδάφη (Σακελλαριάδης , 1988) .

Στοιχείο	Όνομα	Τύπος	Κρυστ. δομή
Si	Οπάλιος	$SiO_2 \cdot nH_2O$	Άμορφο
	Χαλαζίας		Τεκτοπυριτικό
Al	Υδροξ. αργιλίου	$Al(OH)_3 \cdot nH_2O$	Άμορφο
	Βοημίτης	$\alpha-Al(OH)_3$	Οκταεδρική
	Υδραργιλίτης	$\gamma-Al(OH)_3$	δομική μον.
Fe	Υδροξ. σιδήρου	$Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$	Άμορφο
	Γκετίτης	$\alpha-FeOOH$	Ορθορομβικό
	Λιμονίτης	$\gamma-FeOOH$	Άμορφο
	Αιματίτης	$\alpha-Fe_2O_3$	Εξαγωνικό
Mn	Υδροξ. μαγγανίου		Άμορφο
	Μαγγανίτης		Οκταεδρική
	Πυρολουσίτης		δομική μον.

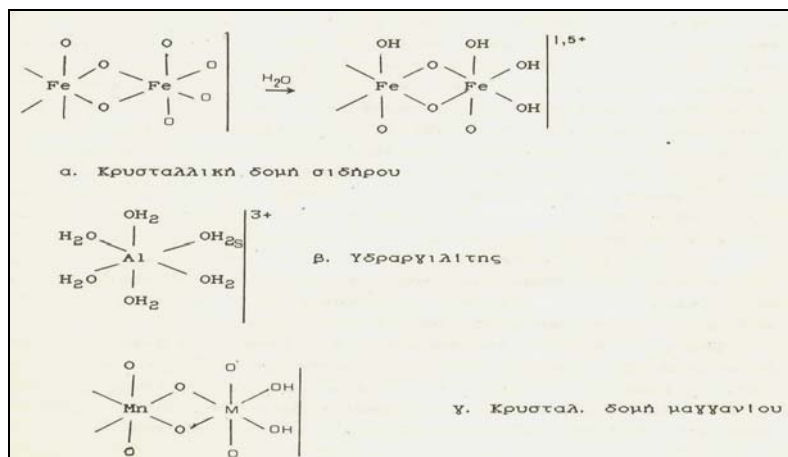
Από τα οξειδία και ένυδρα οξειδία το πυρίτιο ξεπλένεται προς τα βαθύτερα σημεία του εδάφους ή και σε μεγαλύτερο ακόμα βάθος . Το αργίλιο , ο

σίδηρος και το μαγγάνιο είναι πιο δυσδιάλυτα και παραμένουν στο επιφανειακό έδαφος . Τα οξειδια του σιδήρου και μαγγανίου που παρουσιάζουν διάφορες αποχρώσεις του κόκκινου προσδίδουν το χρώμα τους στα εδάφη .

Όλων των οξειδίων και ένυδρων οξειδίων η βασική μονάδα δομής είναι το οκτάεδρο . Ανάλογα με τη διασύνδεση των οκταέδρων σχηματίζονται οι α μορφές με εξαγωνικούς κρυστάλλους π.χ. α-FeOOH γκετίτης ή οι γ μορφές με κυβικούς κρυστάλλους π.χ. γ-FeOOH λεπιδοκροκίτης.

Ο βαθμός κρυσταλλώσεως , άμορφο ή κρυσταλλικό , και το ποσό του νερού που είναι συνδεδεμένο μαζί τους έχουν μεγάλη σχέση με τις κλιματικές συνθήκες υπό τις οποίες αναπτύσσονται .

Σε γενικότερες γραμμές τα οξειδια και ένυδρα οξειδια παρουσιάζουν ορισμένες κοινές ιδιότητες . Έτσι τόσο του σιδήρου Fe(OH)₃.nH₂O , α-FeOOH , γ-FeOOH , α-Fe₂O₃ , όσο και του αργιλίου , Al(OH)₃.nH₂O , άμορφο , ο υδραργιλίτης γ-Al(OH)₃ , ο βοημίτης AlOOH , και τέλος του μαγγανίου , ο πυρολουσίτης β-MnO₂ , ο μπιρνεσίτης δ-MnO₂ , εμφανίζουν υπό εδαφικές συνθήκες στις εξωτερικές τους επιφάνειες υδροξύλια όπως φαίνεται στο σχήμα 27 (Σακελλαριάδης , 1988).



Σχήμα 27. Ενυδατωμένες μορφές οξειδίων (Σακελλαριάδης , 1988) .

Τα σχηματιζόμενα στις επιφάνειες υδροξύλια υπό διαφορετικές συνθήκες pH προσδίδουν στο σύστημα ανιονικές (ικανότητα προσρόφησης ανιόντων) ιδιότητες , δηλαδή ηλεκτροθετικά φορτισμένες επιφάνειες ή κατιονικές (ικανότητα προσρόφησης κατιόντων) ιδιότητες δηλαδή ηλεκτραρνητικά φορτισμένες επιφάνειες . Το μέγεθος του θετικού ή του αρνητικού φορτίου των επιφανειών εξαρτάται από το pH , και μειούμενου του pH αυξάνει το ηλεκτροθετικό φορτίο ενώ αυξανόμενου του pH αυξάνει το ηλεκτραρνητικό . Το σημείο του pH κάτω του οποίου αναπτύσσεται θετικό φορτίο και άνω του οποίου αρνητικό αντιστοιχεί με το ισοηλεκτρικό σημείο . Το σημείο αυτό εξαρτάται από το είδος του οξειδίου ή υδροξειδίου , την καθαρότητα του και το βαθμό κρυσταλλώσεως. Επίσης σημασία για την ποσότητα του εμφανιζόμενου στην επιφάνεια τους φορτίου έχει και η μορφή των οξειδίων και ένυδρων οξειδίων , άμορφα ή μικροκρυσταλλικά διότι από αυτήν θα

εξαρτηθεί το μέγεθος της επιφάνειας που εκθέτουν . Τα άμορφα εκτείνονται συνήθως υπό κορφή χιτώνων και περιβάλλουν τους κόκκους του εδάφους με αποτέλεσμα την ανάπτυξη μεγάλης εκτεθειμένης επιφάνειας υδροξυλίων που υφίσταται τις μεταβολές του pH (Σακελλαριάδης , 1988) .

Τέλος τα οξείδια και ένυδρα οξείδια παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη σταθερής δομής στα εδάφη . Είτε με το υψηλό φορτίο τους είτε με τους δεσμούς υδρογόνου που μπορούν να σχηματίσουν συνενώνουν εδαφικά σωματίδια μεταξύ τους και τα συγκρατούν σταθερά σαν συνδετικά συστατικά .

Οι ενώσεις αυτές επικρατούν σε εδάφη των υγρών , τροπικών περιοχών και το ποσοστό τους στα ελληνικά εδάφη κυμαίνεται από 0,5 έως 2,5 % και παρά το μικρό ποσοστό τους παίζουν ρόλο στη δημιουργία δομής και στη δέσμευση ορισμένων ανιόντων όπως π.χ. του φωσφόρου (Κεραμίδας , 1989) .

4.2.6. Οργανική ουσία του εδάφους

Καθορισμός οργανικής ουσίας εδάφους (soil organic matter - SOM) .

Πολλά από τα οφέλη της οργανικής ουσίας του εδάφους έχουν τεκμηριωθεί επιστημονικά , αλλά μερικές επιδράσεις είναι τόσο στενά σχετιζόμενες με άλλους παράγοντες του εδάφους που είναι δύσκολο να τους αποδώσουμε μοναδικά στην οργανική ουσία . Στην πραγματικότητα , το έδαφος είναι ένα σύμπλεγμα , πολυσυστατικό σύστημα αλληλεπιδρόμενων υλικών , και οι ιδιότητες του εδάφους προκύπτουν στο δίκτυο , από την επίδραση όλων αυτών των αλληλεπιδράσεων .

Ένα από τα κύρια προβλήματα στην επικοινωνία στο πεδίο των χουμικών ουσιών είναι η έλλειψη ακριβούς καθορισμού για ξεκάθαρο προσδιορισμό των ποικίλων κλασμάτων . Ο όρος **χούμος** χρησιμοποιείται από μερικούς επιστήμονες συνώνυμα με την οργανική ουσία του εδάφους , δηλαδή για να δηλώσει όλα τα οργανικά υλικά μέσα στο έδαφος , συμπεριλαμβανομένων και των χουμικών ουσιών . Συγχρόνως , ο όρος **χούμος** χρησιμοποιείται συχνά για να αντιπροσωπεύσει μόνο τις χουμικές ουσίες (Drozd και άλλοι, 1997).

Ο όρος **SOM** (Drozd και άλλοι, 1997) χρησιμοποιείται για να υποδηλώσει τα οργανικά συστατικά στο έδαφος , συμπεριλαμβάνοντας τους μη αποσυντιθέμενους φυτικούς και ζωικούς ιστούς , τα μερικώς αποσυντιθέμενα προϊόντα τους και τη βιομάζα του εδάφους . Έτσι , αυτός ο ορισμός περιλαμβάνει :

1. αναγνωρισμένα , υψηλού μοριακού βάρους οργανικά υλικά όπως οι πολυσακχαρίτες και οι πρωτεΐνες ,
2. απλούστερες ουσίες όπως σάκχαρα , αμινοξέα και άλλα μικρότερα μόρια ,
3. χουμικές ουσίες .

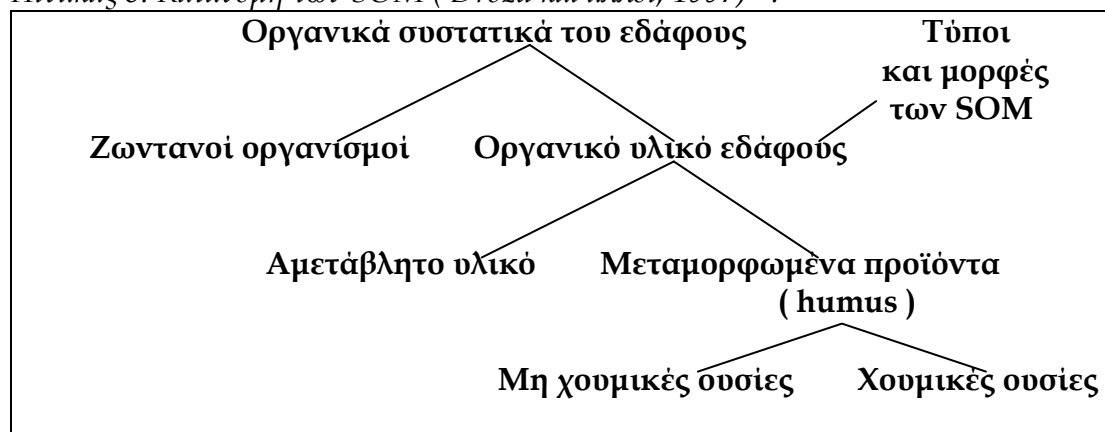
Είναι πιθανό ότι η **SOM** περιέχει τα περισσότερα αν όχι όλα τα οργανικά συστατικά που συντίθενται από τους ζωντανούς οργανισμούς .

Το **SOM** συχνά λέγεται ότι αποτελείται από χουμικές και μη χουμικές ουσίες . Μη χουμικές ουσίες είναι όλα εκείνα τα υλικά που μπορούν να ταξινομηθούν σε μια από τις κατηγορίες των ευδιάκριτων συστατικών όπως είναι τα σάκχαρα , τα αμινοξέα , τα λίπη , οι κηροί και τα χαμηλού μοριακού βάρους οξέα κ.τ.λ. . Χουμικές ουσίες είναι τα μη καθορισμένα συστατικά .

Ακόμη και η προφανώς απλή διάκριση τους , πάντως , δεν είναι τόσο σαφής όσο φαίνεται (Drozd και άλλοι, 1997).

Η κατανομή των **SOM** φαίνεται στον πίνακα 8 (Drozd και άλλοι, 1997) :

Πίνακας 8. Κατανομή των SOM (Drozd και άλλοι, 1997) .



Στον παραπάνω Πίνακα 8 έχουμε :

Οργανικά συστατικά του εδάφους - οι ζωντανοί οργανισμοί και τα μη αποσυντιθέμενα , μερικώς αποσυντιθέμενα και ολοκληρωτικά αποσυντιθέμενα υπολείμματα καθώς και τα προϊόντα του μετασχηματισμού τους .

Ζωντανούς οργανισμούς ζωντανό - έδαφος .

Οργανικό υλικό εδάφους - τα μη ζωντανά συστατικά τα οποία είναι ένα ετερογενές μίγμα που συντίθενται από ποικίλα προϊόντα που προκύπτουν από μικροβιακή και χημική μεταμόρφωση των οργανικών υπολειμμάτων . Το οργανικό υλικό του εδάφους μπορεί να υπάρχει σε διάφορα μορφολογικά σχέδια τα οποία είναι οι βάσεις της ταξινόμησης του καλούμενου μορφές και τύποι του χούμου .

Αμετάβλητο υλικό - φρέσκα και μη μεταμορφωμένα συστατικά παλαιότερων υπολειμμάτων .

Μεταμορφωμένα προϊόντα(humus) - έχουν σαν χαρακτηριστικό μη μορφολογική ομοιότητα με τις δομές από τις οποίες προέρχονται Αυτά τα μεταμορφωμένα συστατικά αναφέρονται σαν παραγωγή προϊόντων χουμοποίησης .

Χουμικές ουσίες - μια σειρά των σχετικά υψηλού μοριακού βάρους , καστανού προς μαύρου χρώματος ουσιών που σχηματίζονται με δευτερογενής συνθετικές αντιδράσεις . Ο όρος χρησιμοποιείται σαν γενικό όνομα για να περιγράψει το χρωματισμένο υλικό ή τα κλάσματα που αποκτιούνται με βάση τα χαρακτηριστικά της διαλυτότητας τους σε :

χουμικά οξέα , φουλβικά οξέα και χουμίνη .

Μη χουμικές ουσίες - συστατικά που ανήκουν σε γνωστές τάξεις της βιοχημείας , όπως :

υδατάνθρακες , λιπίδια , αμινοξέα κ.τ.λ.

Οι χημικές και κολλοειδής ιδιότητες των SOM μπορούν να μελετηθούν μόνο σε ελεύθερη κατάσταση , δηλαδή , όταν ελευθερωθούν από τα ανόργανα συστατικά του εδάφους . Έτσι η πρώτη δουλειά των ερευνητών είναι να

διαχωρίσουν το οργανικό υλικό από το ανόργανο υλικό του άμμου , της ιλύς και της αργίλλου .

Η πρώτη κατηγορία ενώσεων (μη χουμικές ενώσεις) είναι σχετικά εύκολο να αποικοδομηθούν από τους μικροοργανισμούς του εδάφους και έχουν ένα μικρό συγκριτικά με άλλες ενώσεις , διάστημα ζωής στα εδάφη (Khan , 1980) .

Η δεύτερη κατηγορία ενώσεων (οι χουμικές ενώσεις) αποτελείται από χημικά και βιολογικά τροποποιημένες ουσίες που έχουν λίγη ή καμία ομοιότητα με κάποια από τις γνωστές οργανικές ενώσεις . Τα εδάφη θα αναμένετε να περιέχουν , βασικά , όλες τις βιοχημικές ενώσεις που μπορούν να συντεθούν από μικροοργανισμούς , πολλές από τις οποίες θα υπάρχουν μόνο σε ιχνοποσοτήτες (Stevenson , 1982) .

Η οργανική ύλη του εδάφους αποτελείται από πολύπλοκες ενώσεις που παράγονται με την επίδραση βιολογικών , χημικών και φυσικών παραγόντων στα υπολείμματα των φυτικών και ζωικών οργανισμών . Η οργανική ύλη του εδάφους παίζει ένα σημαντικό ρόλο στην τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον του εδάφους . Θεωρείται ότι είναι ένα από τα πιο πολύπλοκα υλικά που υπάρχουν στη φύση (Khan , 1980) .

Η φύση , η προέλευση και οι ιδιότητες των ουσιών αυτών , οι οποίες αποτελούν το 85 - 90 % της οργανικής ύλης του εδάφους δεν έχουν ακόμα κατανοηθεί πλήρως (Γιάσογλου , 1983) .

Ο χούμος του εδάφους παρουσιάζει μεγάλη CEC 200 - 400 me / 100g παρά το μικρό ποσοστό που υπάρχει στα συνήθη εδάφη (Κεραμίδας , 1998) .

Ιδιότητες των χουμικών ουσιών .

Βάση των ιδιοτήτων τους οι χουμικές ουσίες κατανέμονται σε τρία κλάσματα (Drozd και άλλοι, 1996) :

1. **Χουμικά οξέα** - το κλάσμα των χουμικών ουσιών που δεν είναι διαλυτό στο νερό κάτω από όξινες συνθήκες (pH < 2) αλλά είναι διαλυτό σε υψηλότερες τιμές pH . Αυτά μπορεί να εκχειλιστούν από έδαφος με ποικίλα αντιδραστήρια και τα οποία είναι αδιάλυτα σε αραιά οξέα . Τα χουμικά οξέα είναι τα κυρίως εκχυλίσμα συστατικά των χουμικών ουσιών του εδάφους . Το χρώμα τους είναι από σκούρο καστανό έως μαύρο .
2. **Φουλβικά οξέα** - το κλάσμα των χουμικών ουσιών που είναι διαλυτό στο νερό κάτω από όλες τις συνθήκες pH . Αυτά παραμένουν στο διάλυμα μετά την αφαίρεση των χουμικών οξέων με οξύνιση . Το χρώμα των φουλβικών οξέων είναι από ανοικτό κίτρινο προς σκούρο κίτρινο .
3. **Χουμίνη** - το κλάσμα των χουμικών ουσιών που δεν είναι διαλυτό στο νερό σε οποιαδήποτε τιμή του pH και στο αλκάλι . Το χρώμα τους είναι μαύρο .

Πολλοί ερευνητές πιστεύουν ότι όλες οι σκούρου χρώματος χουμικές ουσίες είναι μέρος ενός συστήματος στενά σχετιζόμενων , αλλά όχι ολοκληρωτικά αναγνωρίσιμων , υψηλού μοριακού βάρους πολυμερών ουσιών . Σύμφωνα με αυτή την έννοια , διαφορές ανάμεσα στα χουμικά και τα φουλβικά οξέα ,

μπορούν να εξηγηθούν λόγο διαφορών στα μοριακά βάρη , αριθμών των λειτουργικών ομάδων (καρβοξυλίου , φαινολικού OH) και βαθμού του πολυμερισμού τους (Drozd και άλλοι, 1996).

Οι απαιτούμενες σχέσεις απεικονίζονται στον πίνακα 9, στον οποίο μπορεί να φανεί ότι το περιεχόμενο του άνθρακα και οξυγόνου , η οξύτητα και ο βαθμός του πολυμερισμού αλλάζουν συστηματικά με την αύξηση του μοριακού βάρους .

Πίνακας 9. Χημικές ιδιότητες των χουμικών ουσιών (Stevenson ,1982).

Χουμικές ουσίες (χρωματισμένα πολυμερή)				
Φουλβικά οξέα	Χουμικά οξέα		Χουμίνη	
Light yellow	Yellow brown	Dark brown	Grey- black	Black
<p>-----Αύξηση της πυκνότητα του χρώματος ---→</p> <p>-----Αύξηση του βαθμού του πολυμερισμού---→</p> <p>2000 ----- αύξηση του μοριακού βάρους -----→ 300.000</p> <p>45 % --αύξηση στο περιεχόμενο του άνθρακα → 62 %</p> <p>48 % ----μείωση στο περιεχόμενο οξυγόνου ---→ 30 %</p> <p>1400 --- μείωση στην ανταλλάξιμη οξύτητα --→ 500</p> <p>-----μείωση στο βαθμό της διαλυτότητας -----→</p>				

Τα χαμηλού μοριακού βάρους φουλβικά οξέα έχουν υψηλότερο περιεχόμενο οξυγόνου αλλά χαμηλότερο περιεχόμενο άνθρακα από τα υψηλού μοριακού βάρους χουμικά οξέα . Τα φουλβικά οξέα περιέχουν περισσότερες λειτουργικές ομάδες όξινου χαρακτήρα , ειδικά COOH . Η συνολική οξύτητα των φουλβικών οξέων (900 - 1400 meq / 100 g) είναι σημαντικά υψηλότερη από των χουμικών οξέων (400 - 870 meq / 100 g) (Drozd και άλλοι, 1997).

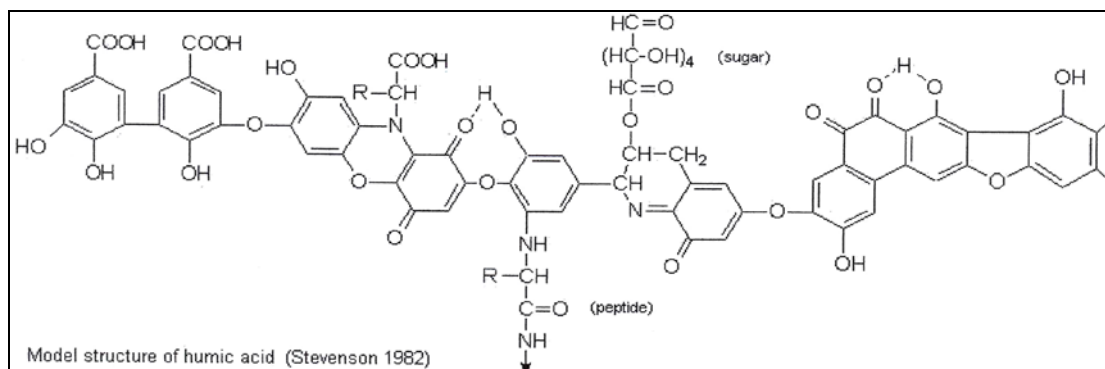
Μια άλλη σημαντική διαφορά είναι ότι ενώ το οξυγόνο στα φουλβικά οξέα εμφανίζεται κυρίως σε γνωστές λειτουργικές ομάδες (COOH , OH , C=O) , μια υψηλή αναλογία του οξυγόνου στα χουμικά οξέα φαίνεται να λαμβάνει χώρα σαν δομικό συστατικό του πυρήνα .

Παρατηρήσεις με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο αποκάλυψαν ότι τα χουμικά οξέα των διαφόρων εδαφών έχουν πολυμερική δομή , περιλαμβάνοντας μορφές δακτυλίων , αλυσίδων και συμπλεγμάτων .

Το μέγεθος των μακρομορίων τους μπορεί να ποικίλη από 60 - 500x10⁻⁸ cm, που κύρια προκύπτει από τη διαδικασία χουμοποίησης που λαμβάνει χώρα και η οποία επίσης ασκεί επίδραση στη δομή τους στο χώρο (Drozd , 1978) .

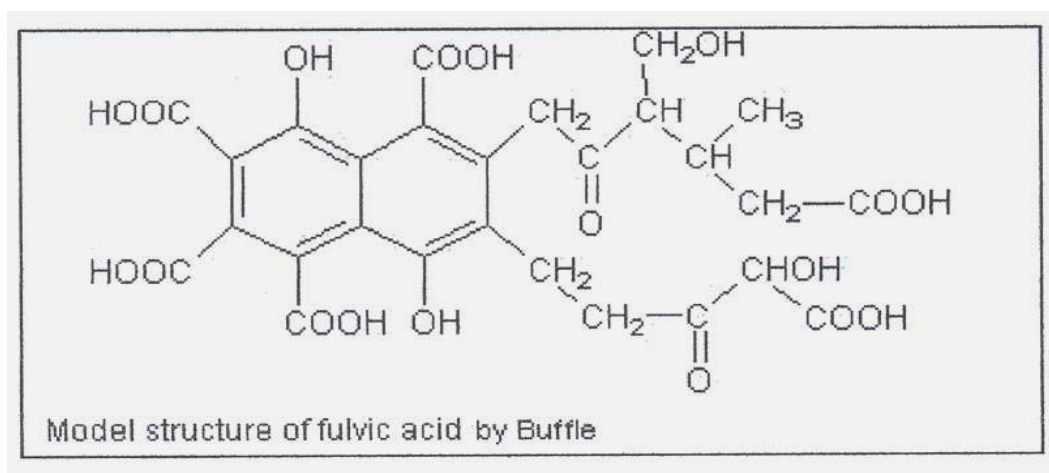
Είναι προφανές ότι οι χουμικές ουσίες αποτελούνται από ένα ετερογενές μίγμα συστατικών για το οποίο κανένας απλός δομικός τύπος δεν επαρκή .

Τα χουμικά οξέα ποτεύεται ότι είναι συμπλέγματα αρωματικών μακρομορίων με αμινοξέα, αμινοσάκχαρα, πεπτίδια, αλειφατικά συστατικά που περιπλέκονται με συνδέσεις μεταξύ των αρωματικών ομάδων. Η υποθετική δομή των χουμικών οξέων δείχνεται στο σχήμα 28, περιέχοντας ελεύθερες και δεσμευμένες φαινολικές ομάδες OH, δομές κινόνης, άζωτο και οξυγόνο σαν γεφυρωμένες μονάδες και ομάδες COOH ποικίλα τοποθετημένες στον αρωματικό δακτύλιο.



Σχήμα 28. Μοντέλο δομής του χουμικών οξέων (Stevenson 1982).

Το υποθετικό μοντέλο δομής των φουλβικών οξέων περιέχει και αρωματικές και αλειφατικές δομές (Σχήμα 29).



Σχήμα 29. Μοντέλο δομής των φουλβικών οξέων (Buffle, 1977 αναφέρθηκε από Drozd και άλλους, 1997).

Η στοιχειακή ανάλυση των χουμικών ουσιών και διάφορων άλλων φυτικών υλικών φαίνεται στον παρακάτω πίνακα 10.

Πίνακας 10. Ποσοστό ξηρού βάρους C , H , O και N που περιέχεται στα φουλβικά οξέα , χουμικά οξέα , πρωτεΐνες και λιγνίνη από φωτικό υλικό (Κοπονονα , 1966) .

ουσίες	% ξηρού βάρους			
	C	H	O	N
Φουλβικά οξέα	44-49	3,5-5,0	44-49	2,0-4,0
Χουμικά οξέα	52-62	3,0-5,5	30-33	3,5-5,0
Πρωτεΐνες	50-55	6,5-7,3	19-24	15-19
Λιγνίνη	62-69	5,0-6,5	26-33	-

Το χουμικό κλάσμα διαφέρει σημαντικά από ένα εδαφικό τύπο σε ένα άλλο . Ο χούμος από δασικό έδαφος χαρακτηρίζεται από υψηλό περιεχόμενο σε φουλβικά οξέα , ενώ ο χούμος από τύρφη και εδάφους με γρασιδι από υψηλό περιεχόμενο σε χουμικά οξέα (Κοπονονα , 1966) .

Η αναλογία χουμικών οξέων / φουλβικά οξέα συνήθως , αλλά όχι πάντα , μειώνεται με την αύξηση του βάθους, όπως φαίνεται στον πίνακα 11 (Drozd και άλλοι, 1997).

Πίνακας 11. Αναλογία χουμικών οξέων / φουλβικά οξέα σε μερικά επιφανειακά εδάφη (Κοπονονα , 1966) .

Έδαφος	Χουμικό οξύ/φουλβικό οξύ
Chernozem ordinary	2,0 - 2.5
Chernozem deep	1,7
Chestnut dark	1.5 - 1,7
Gray forest	1,0
Sod podzolic	0,8
Tundra	0,3

Λειτουργία του οργανικού υλικού στο έδαφος

Το οργανικό υλικό συνεισφέρει στην ανάπτυξη του φυτού διαμέσου της επίδρασης του στις φυσικές , χημικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους (Drozd και άλλοι, 1996) .

Αυτό έχει :

1. θρεπτική λειτουργία διότι εξυπηρετεί σαν πηγή N , P για την φυτική ανάπτυξη ,
2. βιολογική λειτουργία διότι επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τις δραστηριότητες των οργανισμών της μικροχλωρίδας και μικροπανίδας,
3. φυσική και φυσικοχημική λειτουργία διότι προωθεί την καλή δομή του εδάφους και συνεπώς τη βελτίωση του οργώματος , του αερισμού ,

συγκράτησης της υγρασίας και αύξηση της ρυθμιστικής και ικανότητας ανταλλαγής του εδάφους .

Ο χούμος επίσης παίζει ένα σημαντικό ρόλο στο έδαφος διαμέσου της επίδρασης του στην πρόσληψη των μικροστοιχείων από τα φυτά και στην αποτελεσματικότητα των ζιζανιοκτόνων και άλλων γεωργικών φαρμάκων .

Το 20 έως 70 % της ικανότητας ανταλλαγής πολλών εδαφών οφείλεται στις κolloειδή χουμικές ουσίες . Η συνολική οξύτητα απομονωμένων κλασμάτων του χούμου ποικίλη από 300 προς 1400 meq /100 g . Και όσο αφορά τη ρυθμιστική δράση , ο χούμος εμφανίζει ρύθμιση σε μια ευρεία παραλλαγή του pH (Drozd και άλλοι, 1996) .

4.2.7. Ιδιότητες του εδάφους

4.2.7.1. Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Cation Exchange Capacity - CEC)

Τα ιόντα είναι άτομα ή ομάδες ατόμων (μόρια) τα οποία έχουν ηλεκτρικό φορτίο . Τα ανιόντα έχουν αρνητικό φορτίο και τα κατιόντα θετικό φορτίο . Τα φυτά προσλαμβάνουν τα θρεπτικά στοιχεία από το έδαφος είτε σαν κατιόντα είτε σαν ανιόντα . Πολλά από τα θρεπτικά στοιχεία είναι κατιόντα . Αυτά περιλαμβάνουν την αμμωνία (NH_4^+) , Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Fe^{++} , Mn^{++} , Zn^{++} , Cu^{++} . Άλλα κατιόντα που είναι σημαντικά είναι το H^+ και το Al^{+++} (αλουμίνιο) . Τα κατιόντα συνδέονται με τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες της αργίλλου και τα οργανικά (humus) σωματίδια που καλούνται κolloειδή . Η έλξη καλείται προσρόφηση (adsorption) . Γενικά τα κατιόντα κρατιούνται αρκετά σφικτά στις θέσεις προσρόφησης και περιορίζεται έτσι η έκπλυση τους . Αυτά τα κατιόντα μπορούν να μετακινηθούν από τις θέσεις προσρόφησης των κolloειδών στο εδαφικό διάλυμα και έτσι γίνονται διαθέσιμα για πρόσληψη από τις ρίζες των φυτών και επίσης μπορούν να εκπλυθούν . Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) είναι ένα μέτρο του αριθμού των θέσεων προσρόφησης του εδάφους και είναι ο σημαντικότερος δείκτης της ικανότητας του εδάφους να συγκρατεί και να εφοδιάζει με κατιόντα τα φυτά . Η CEC αναφέρεται σαν χλιοστό-ισοδύναμα ανά 100 gr του εδάφους (meq / 100gr) . Ένα έδαφος με μια CEC του ενός , έχει 600.000.000.000.000.000 θέσεις προσρόφησης ανά 100gr εδάφους . Η CEC των καλλιεργούμενων εδαφών ποικίλη από λιγότερο από 5 σε αμμώδη εδάφη με λίγο οργανικό υλικό έως περισσότερο από 20 σε ορισμένα αργιλλώδη εδάφη με υψηλό περιεχόμενο οργανικού υλικού . Ένα έδαφος με χαμηλή CEC έχει μικρότερη ικανότητα να συγκρατήσει θρεπτικά τα οποία μπορεί να εκπλυθούν ευκολότερα (Howell , 1987) .

Από όλα τα ανόργανα συστατικά , η άργιλλος είναι η μόνη ομάδα που κάνει σημαντική συνεισφορά στην CEC . Πάντως υπάρχουν αρκετοί τύποι της αργίλλου που διαφέρουν σημαντικά στη CEC τους . Στα περισσότερα εδάφη , το οργανικό υλικό είναι ο βασικός παράγοντας που συμβάλλει στη CEC . Αυτό το γεγονός είναι σημαντικό ακόμη και σε εδάφη με χαμηλό περιεχόμενο σε οργανικό υλικό . Το οργανικό υλικό όχι μόνο βελτιώνει της φυσικές ιδιότητες του εδάφους , αλλά επίσης παίζει ζωτικό ρόλο στη χημεία του εδάφους με την αύξηση της CEC (Howell , 1997) .

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα (που πολλές φορές ονομάζονται και

προσροφημένα κατιόντα) υπερτερούν ποσοτικά των αντίστοιχων του εδαφικού διαλύματος και γι ' αυτό χαρακτηρίζονται σαν οι εφεδρείες που κινητοποιούνται για να αναπληρώσουν τις απώλειες του εδαφικού διαλύματος . Επιπλέον , η ικανότητα της στερεάς φάσης να συγκρατεί διάφορα κατιόντα έχει σαν συνέπεια την παρεμπόδιση της έκπλυσης των και επομένως της απώλειας των με το νερό της βροχής ή της άρδευσης . Η CEC επηρεάζεται όχι μόνο από την απόλυτη ποσότητα των κατιόντων που μπορούν να συγκρατηθούν αλλά ρυθμίζει και την ποσότητα του θρεπτικού - ζιζανιοκτόνου που απαιτείται να προστεθεί στο έδαφος για να μεταβληθεί το επίπεδο του στο εδαφικό διάλυμα . Π.χ. εδάφη με μεγάλη CEC απαιτούν μεγαλύτερα ποσά καλίου για να ανεβάσουν το επίπεδο καλίου στο εδαφικό διάλυμα από ότι εδάφη με χαμηλή CEC (Κεραμίδας 1989) .

Κατά κανόνα η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ενός εδάφους είναι τόσο μεγαλύτερη όσο μεγαλύτερη είναι η περιεκτικότητα σε άργιλλο και οργανικό υλικό . Καμιά φορά όμως , οι αναλογίες των αργιλλικών ορυκτών μπορούν να ανατρέψουν τον παραπάνω κανόνα (Γιάσογλου , 1983) .

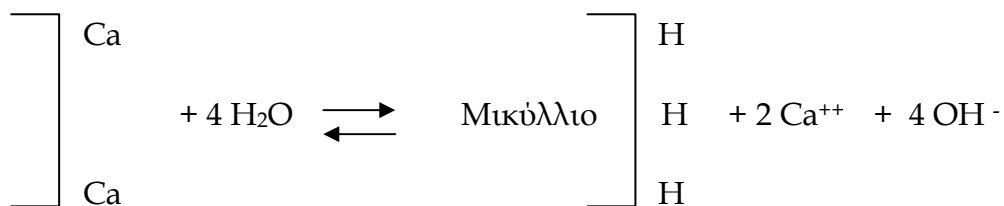
4.2.7.2. Οξύτητα του εδάφους

Η οξύτητα του εδάφους είναι μια πολύ σημαντική ιδιότητα του , διότι εφ' ενός μεν επηρεάζει τις φυσικοχημικές διεργασίες του και αφ' ετέρου επιδρά στην φυσιολογία των φυτών και των υπόλοιπων οργανισμών του εδάφους . Οι πηγές των ιόντων υδρογόνου στο έδαφος είναι τόσο τα ανόργανα , όσο και τα οργανικά συστατικά του .

Τα ορυκτά του εδάφους έχουν ομάδες M-OH (όπου M = Al , Fe , Mg) . Οι ομάδες αυτές εκτίθενται στο διάλυμα ευρισκόμενες στις ακμές των κρυστάλλων που έχουν υποστεί θραύση . Στις ακμές αυτές είναι δυνατόν να έχουμε και ομάδες Si-OH .

Τα οργανικά συστατικά έχουν ομάδες υδροξυλικές R-OH και καρβοξυλικές R-COOH . Κατά την αποσύνθεση της οργανικής ουσίας παράγονται τόσο οργανικά όσο και ανόργανα οξέα .

Η οξύτητα , όμως , του εδάφους είναι κατά κύριο λόγο αποτέλεσμα των επιφανειακών αντιδράσεων της κολλοειδούς του φάσης . Υπολογίζεται ότι τα κολλοειδή συνεισφέρουν κατ' ελάχιστο όριο στο 95 % της οξύτητας των ορυκτών εδαφών . Σε εδάφη που σχηματίζονται κάτω από συνθήκες υγρού κλίματος , τα διαλυτά άλατα και τα προσροφημένα βασικά κατιόντα απομακρύνονται με το νερό της βροχής . Η απομάκρυνση των προσροφημένων βάσεων από τα κολλοειδή συντελείται με υδρόλυση σύμφωνα με την αντίδραση :



Το σχηματιζόμενο $\text{Ca}(\text{OH})_2$ εκπλύνεται ή παραμένει στο έδαφος. Το υδρογόνο παραμένει προσροφημένο πάνω στα κolloειδή σύμπλοκα (Γιάσογλου, 1983).

Η οξύτητα των εδαφών εκφράζεται από την τιμή του pH που είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της ενεργού συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου στο εδαφικό διάλυμα ή σε κατάλληλη συγκέντρωση του (π.χ. εκχύλισμα 1:1 ή 1:2, έδαφος: νερό). Το pH μετριέται σε μια κλίμακα τιμών από 0 έως 14. Για τιμές pH κάτω του 7 το έδαφος χαρακτηρίζεται σαν όξινο και για τιμές pH πάνω του 7 σαν αλκαλικής αντίδρασης. Οξύτητα δημιουργείται όταν απομακρύνονται με έκπλυση τα βασικού χαρακτήρα κατιόντα (Ca, Mg, K, Na) και αυξάνεται η συγκέντρωση υδρογονοκατιόντων τόσο στο εδαφικό διάλυμα όσο και στη στερεά φάση (προσροφημένα). Αιτία της οξύτητας δεν είναι μόνο τα υδρογονοκατιόντα αλλά και τα ιόντα αργιλίου που με την όξινη υδρόλυση τους συνεισφέρουν στην συγκέντρωση των ιόντων υδρογόνου. Τα ιόντα αργιλίου είναι πάρα πολύ τοξικά για τις ρίζες των ανωτέρων φυτών και όταν η συγκέντρωσή τους αυξηθεί πολύ (σε $\text{pH} < 5,5$) δημιουργούνται συνθήκες απαγορευτικές για την ανάπτυξη των φυτών. Μεγάλη επίδραση στην ανάπτυξη των φυτών έχει επίσης η έμμεσος επίδραση του pH στην ανάπτυξη των φυτών δηλ. ο επηρεασμός της διαλυτότητας των μικροστοιχείων που με τη σειρά τους επηρεάζουν την ανάπτυξη των φυτών. Σε χαμηλά pH οι συγκεντρώσεις των μικροστοιχείων μπορεί να αποβούν τοξικές (Κεραμίδας, 1989).

Μια άλλη ιδιότητα των εδαφών που συνδέεται με το pH είναι η ως προς το pH ρυθμιστική τους ικανότητα που εκφράζει την αντίσταση του εδάφους στις μεταβολές του pH. Εξαρτάται από το είδος της αργίλλου ή με άλλα λόγια από τη CEC του εδάφους και κατά κανόνα αυξάνει όσο αυξάνει η CEC. Είναι μια σημαντική ιδιότητα που επιτρέπει την προσθήκη στο έδαφος όξινων ή βασικών συστατικών (π.χ. λίπασμα) χωρίς κίνδυνο δραστηκής αλλαγής του pH (Κεραμίδας, 1989).

4.2.8. Υπολογισμός συντελεστή κατανομής οκτανόλης - νερού (K_{ow}) (ΛΙΠΟΦΙΛΙΑ)

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης /νερού K_{ow} (Το σύμβολο P χρησιμοποιείται επίσης συχνά, $\log P_{ow}$) ορίζεται σαν ο λόγος της συγκέντρωσης μιας χημικής ένωσης στην φάση της οκτανόλης προς τη συγκέντρωσή της στην υδατική φάση ενός διφασικού συστήματος οκτανόλης - νερού:

$$K_{ow} = \frac{\text{Συγκέντρωση στη φάση της οκτανόλης}}{\text{Συγκέντρωση στη φάση του νερού}}$$

Έτσι οι τιμές K_{ow} είναι αδιάστατες. Η παράμετρος μετριέται χρησιμοποιώντας χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένης ουσίας, όπου ο συντελεστής K_{ow} είναι μια πολύ ασθενής συνάρτηση της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας.

Οι τιμές του συντελεστή K_{ow} συνήθως μετρώνται σε θερμοκρασία δωματίου (20 ή 25° C) (Lyman et al , 1982) .

Η λιποφιλικότητα ενός μορίου μετράται με καθορισμό της σχετικής του διαλυτότητας στο νερό και σε ένα μακριάς αλυσίδας υδρογονάνθρακα. Εάν το μόριο προτιμά το νερό είναι απίθανο να συγκεντρωθεί στα λιπίδια του κυττάρου. Εάν προτιμά τον οργανικό διαλύτη είναι πιθανό να επιζητά τα λιπίδια. Η διαδικασία αναφέρθηκε από το Γερμανό επιστήμονα Hansch το έτος 1963 (Shaw et al, 1998) .

Ο συντελεστής K_{ow} είναι απλά ένα μέτρο της υδροφοβικότητας ενός οργανικού συστατικού . Όσο περισσότερο υδροφοβικό είναι ένα συστατικό τόσο λιγότερο διαλυτό είναι στο νερό και συνεπώς τόσο μεγαλύτερη πιθανότητα έχει να προσροφηθεί στα σωματίδια του εδάφους.

Ο συντελεστής K_{ow} μπορεί να καθοριστεί με την προσθήκη ενός γνωστού ποσού της ρυπογόνου ένωσης σε ένα μπουκάλι που περιέχει ίσους όγκους οκτανόλης και νερού . Η συγκέντρωση της ρυπογόνου ένωσης πρέπει να είναι $< 0,01 \text{ mol / L}$. Το σύστημα ανακινείται για περίπου 15 λεπτά έως 1 ώρα . Και οι δύο φάσεις αναλύονται για την εύρεση της συγκέντρωσης της ρυπογόνου ένωσης . Τελικά υπολογίζουμε τον συντελεστή K_{ow} από τον λόγο των δύο συγκεντρώσεων (Στεφάνου , 2002) .

Ο $\log P_{ow}$ είναι μια πολύ σημαντική παράμετρος διότι εάν είναι μεγαλύτερος από 3 (το εξεταζόμενο χημικό είναι 1000 φορές περισσότερο διαλυτό στην οκτανόλη από ότι στο νερό) τότε το χημικό είναι πολύ πιθανό να συγκεντρώνεται στην τροφική αλυσίδα. Σε χημικά με $\log P_{ow} > 3$ είναι απίθανο να δίνεται άδεια έγκρισης εκτός αν υπάρχουν αποδείξεις για έλλειψη μακροχρόνιας τοξικότητας στο περιβάλλον από την περούσα τους (Shaw et al, 1998).

Οι τιμή του $\log P_{ow}$ για την cypermethrin είναι 6,3 και για την atrazine 2,6. Είναι σαφές ότι φάρμακα τα οποία είναι γνωστό ότι προκαλούν χρόνια περιβαλλοντικά προβλήματα έχουν τιμές πολύ μεγαλύτερες από 3. Ακόμη και αν η cypermethrin έχει τιμή μεγαλύτερη από 3 υφίσταται ταχεία υδρόλυση κατά την επαφή της με το νερό και έτσι δεν μένει σταθερή (Shaw et al, 1998).

Ο K_{ow} ενός συστατικού μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να υπολογίσουμε το συντελεστή K_{oc} μια ειδικής ρυπογόνου ένωσης . Ο K_{ow} είναι ο συντελεστής κατανομής μιας ρυπογόνου ένωσης στο οργανικό κλάσμα του εδάφους . Ο K_{ow} εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ρυπογόνου ένωσης και όχι από το ποσοστό του οργανικού υλικού του εδάφους . Μια τέτοια σχέση ανάμεσα στον K_{ow} των s - τριαζινών και του K_{oc} είναι :

$$\log K_{oc} = 0,94 \log K_{ow} + 0,02$$

Μια χωριστή εξίσωση χρησιμοποιείται για κάθε τάξη συστατικών για να καθορίσουμε τον οργανικό συντελεστή κατανομής από τον συντελεστή κατανομής οκτανόλης - νερού του συστατικού (Ferrante , 1996) .

Καθορισμός συντελεστών κατανομής

Οι συντελεστές χρειάζονται για να προβλέψουμε / ερμηνεύσουμε τη χημική συμπεριφορά στα φυσικά νερά και μπορούν να υπολογιστούν από στοιχεία ταξινομημένα σε πίνακες και με μέτρηση στο εργαστήριο . Θα έπρεπε επίσης να γίνει προσπάθεια να υπολογιστούν οι συντελεστές πριν να επιχειρηθούν εργαστηριακές μετρήσεις με σκοπό να σχεδιαστούν κατάλληλες πειραματικές μέθοδοι .

Ο συντελεστής κατανομής εδάφους - νερού (K_d) για ένα υδρόφοβο - οργανικό συστατικό μπορεί να υπολογιστεί είτε από το συντελεστή κατανομής οκτανόλης - νερού (K_{ow}) είτε από την διαλυτότητα στην υδατική φάση σε 1 atm ($C_w (1,L)$) :

$$\log K_{om} = c \log K_{ow} + d \quad (1)$$

$$\log K_{om} = -a \log C_w^{sat} (1, L) + b \quad (2)$$

όπου a και b είναι εμπειρικές παράμετροι (πίνακας 12). Οι παραπάνω εξισώσεις 1 και 2 αναφέρονται στη διαλυτότητα στην υγρή φάση . Οι ποσότητες C_w και K_{ow} είναι διαθέσιμες για πολλά συστατικά ή μπορούν να υπολογιστούν από άλλες παραμέτρους .

Για να υπολογίσουμε το K_d από το K_{om} :

$$\log K_d = \log K_{om} + \log f_{om} \quad (3)$$

Πρέπει επίσης να μετρήσουμε το κλάσμα της μάζας του οργανικού υλικού (f_{om}) στη στερεή φάση του (έδαφος , εναιωρούμενα στερεά κ.τ.λ.) . Αυτό γίνεται τυπικά με καύση του εδάφους και μέτρηση του εκλυόμενου CO_2 .

Στο εργαστήριο , για τη μέτρηση της K_d το έδαφος , το νερό και η ρυπαντική ουσία αναμειγνύονται μέσα σε ένα σφραγισμένο μπουκάλι για αρκετό χρόνο μέχρι το σύστημα να φτάσει σε ισορροπία . Το νερό και το στερεό στη συνέχεια διαχωρίζονται και μετράται η συγκέντρωση στην υδατική φάση (C_w) . Από το ισοζύγιο μάζας στη συνέχεια δίνεται η συγκέντρωση στη στερεή φάση (C_s) :

$$C_s M_s = M_T - C_w V_w \quad (4)$$

Όπου M_s είναι η μάζα του προσροφητή (έδαφος) που προστέθηκε , V_w είναι ο όγκος του νερού που προστέθηκε και M_T είναι η μάζα της ρυπαντικής ουσίας που προστέθηκε . $K_d = C_s / C_w$

Ένα πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι η ευκολία της . Αρκετές μετρήσεις μπορούν να πραγματοποιηθούν σε σύντομο χρόνο.

Ένας περιορισμός αυτής της μεθόδου είναι η αναλογία στερεού προς νερό :

$$r_{sw} = \frac{m_s}{V_w} \quad (5)$$

που πρέπει να είναι παρακάτω από περίπου ένα γραμμάριο εδάφους ανά κυβικό εκατοστό νερού με σκοπό να επιτευχθεί διαχωρισμός στερεού - υγρού . Αυτή η αναλογία είναι σημαντική τουλάχιστον για δύο λόγους : 1) σε χαμηλές αναλογίες (π.χ. $r_{sw} \leq 0,5$) δεν θα μπορούσαν να μετρηθούν K_d μικρότερες από περίπου 1,0 - 2,0 και 2) δουλεύοντας σε συνθήκες πολύ διαφορετικές από αυτές του φυσικού συστήματος που μας ενδιαφέρει, αυξάνεται η πιθανότητα ότι τα πειράματα θα καταλήξουν σε διαφορετικά αποτελέσματα .

Μια άλλη μέθοδος για τη μέτρηση της K_d , είναι με στήλης συνεχούς ροής . Με αυτή τη μέθοδο μπορούμε να πετύχουμε τιμές r_{sw} της ίδιας τάξης όπως εκείνες στο υπόγειο νερό και έτσι να μετρήσουμε χαμηλότερες τιμές K_d . Μια περισσότερο πολύπλοκη πειραματική διαδικασία απαιτείται για επίλυση του προβλήματος . Η διαδικασία περιλαμβάνει τοποθέτηση του εδάφους μέσα σε μια στήλη και κυκλοφορία νερού μέσω αυτής ,που περιέχει τη ρυπαντική ουσία . Στην είσοδο και στην έξοδο , οι συγκεντρώσεις της ρυπαντικής ουσίας μετρώνται (δείγματα συλλέγονται και αναλύονται) κατά το πέρασμα του νερού διαμέσου της στήλης μέχρι οι συγκεντρώσεις να εξισωθούν στην είσοδο και έξοδο της στήλης .

Πίνακας 12. Σχέση μεταξύ $\log K_{om}^{sat}$ και $\log C_w(1, L)$ ή $\log K_{ow}$ (από Schwarzenbach et al., 1981) .

$\log K_{om}^{sat} = -a \log C_w(1, L) + b$			
(L/kgom)(mol/L)		(r 2)	Συστατικό
a= 0,41	b=+1,20	0,54	Χλωρο-S-τριαζίνες
$\log K_{om} = c \log K_{ow} + d$			
(L/kgom)(mol/L)		(r 2)	Συστατικό
c= 0,37	d=+1,15	0,93	Χλωρο-S-τριαζίνες

4.2.9. Προσρόφηση

Ακόμη και αν δεν είναι δυνατό ως τώρα να δώσουμε μια ολοκληρωμένη περιγραφή της δέσμευσης ενός χημικού στο έδαφος , ένας μεγάλος αριθμός μελετών αυτού του θέματος έχουν πραγματοποιηθεί ακριβώς όπως ένας μεγάλος αριθμός διαδικασιών έχουν περιγραφεί διότι η δέσμευση των ουσιών στο έδαφος είναι μεγάλης σημασίας για την τύχη τους .

Προσρόφηση είναι η προσέλκυση και συγκράτηση των ιόντων ή μορίων μιας ουσίας από την επιφάνεια ενός στερεού σώματος. Ειδικότερα για τα ζιζανιοκτόνα , η διεργασία αυτή αφορά την προσέλκυση και συγκράτηση

των ιόντων ή μορίων τους από τις επιφάνειες των ανοργάνων και οργανικών κολλοειδών του εδάφους.

Η προσρόφηση θεωρείται από πολλούς ως η σπουδαιότερη διεργασία φυσικής απομάκρυνσης των γεωργικών φαρμάκων (κυρίως ζιζανιοκτόνων) από το εδαφικό διάλυμα .

Η προσρόφηση των χημικών στο έδαφος μπορεί να ποικίλλει από πλήρη αντιστρεπτή έως καθόλου αντιστρεπτή . Για ορισμένους συνδυασμούς ουσιών και εδάφους , ο ρυθμός εκρόφησης μπορεί να είναι σημαντικά πιο αργός από το ρυθμό της προσρόφησης . Η προσρόφηση εξαρτάται από τη μοριακή δομή του χημικού και τις ιδιότητες του εδάφους , όπως η ποσότητα και ο τύπος του οργανικού υλικού , η κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων και η σύνθεση των κατιόντων . Η προσρόφηση ίσως είναι καθαρά φυσική ή χημική. Ο Gavao et al. (2000) ταξινόμησαν τα γεωργικά φάρμακα σύμφωνα με τη μοριακή τους δομή λαμβάνοντας υπόψη τους την παρουσία ιονικών δεσμών , υδρογονικών δεσμών , δυνάμεων van der Waals , ανταλλαγές υποκαταστατών , σύμπλοκα σχηματιζόμενα από μεταφορά φορτίου , υδροφοβή κατανομή και ομοιοπολικούς δεσμούς.

Ιονικοί δεσμοί σχηματίζονται όταν τα χημικά βρίσκονται σε κατιονική μορφή στο έδαφος ή μπορούν να πρωτονιωθούν και στη συνέχεια να συνδεθούν με υδροξυλικές ομάδες στο χούμο , είτε με φαινολικές ή καρβοξυλικές ομάδες . Κατιονικές ουσίες είναι π.χ. το diaquat και paraquat ενώ οι triazines , οι οποίες είναι αλκαλικές , μπορούν να σχηματίσουν ιονικούς δεσμούς εάν και το χημικό και οι υδροξυλικές ομάδες του χούμου έχουν ιονιστεί ανάλογα με τις τιμές του pH του εδάφους . Υδρογονικοί δεσμοί μπορεί να σχηματιστούν μεταξύ λειτουργικών ομάδων του χούμου που περιέχουν οξυγόνο ή υδροξύλιο και παρόμοιων ομάδων των μορίων των γεωργικών φαρμάκων . Οι υδρογονικοί δεσμοί υποτίθεται ότι έχουν τη μεγαλύτερη σημασία στην προσρόφηση των μη ιονικών γεωργικών φαρμάκων. Οι πιο συνηθισμένοι δεσμοί που αναπτύσσονται κατά την προσρόφηση των γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος είναι οι δεσμοί υδρογόνου και οι δεσμοί που οφείλονται στις δυνάμεις London-van der Waals. Οι δεσμοί αυτοί είναι γνωστοί ως δεσμοί χαμηλής ενέργειας , και η προσρόφηση που οφείλεται στις δυνάμεις London-van der Waals χαρακτηρίζεται ως φυσική προσρόφηση. Οι triazines μπορούν να σχηματίσουν μέρος των υδρογονικών δεσμών με τμήματα του μορίου που δεν είναι ιονισμένα . Π.χ. υδρογονικοί δεσμοί μπορούν να σχηματιστούν μεταξύ καρβονικών ομάδων των χουμικών οξέων και δευτεροταγών αμινικών ομάδων των τριαζινών . Οι δυνάμεις van der Waals οφείλονται σε ασθενείς διπολικές έλξης που λαμβάνουν χώρα συχνά όπου μη ιονικά ή μη πολικά χημικά έρχονται σε επαφή με μόρια χουμικών οξέων. Η υδροφοβική κατανομή του οργανικού υλικού του εδάφους θεωρείται ως μια οργανική φάση μη αναμειγνύομενη με το νερό είτε το οργανικό υλικό είναι στερεό είτε διαλυτό.

Όταν γίνεται αναφορά για υδροφοβική κατανομή , το τμήμα του χημικού που βρίσκεται στην υδροφοβική φάση θεωρείται σαν το διαλυτό σε αυτή τη φάση . Η υδροφοβική κατανομή είναι ένα σημαντικό στοιχείο που λαμβάνει

χώρα στη διαδικασία δέσμευσης των triazines . Οι ομοιοπολικοί δεσμοί είναι χημικά ισχυροί δεσμοί οι οποίοι περισσότερο συχνά είναι μη αντιστρεπτοί . Τα χημικά που περισσότερο συχνά σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς είναι ουσίες που έχουν λειτουργικές ομάδες παρόμοιες με τις λειτουργικές ομάδες του χούμου (Bollag & Myers, 1992; Bollag et al., 1992; Senesi, 1992). Π.χ. ουσίες που έχουν φαινολικές ομάδες σχηματίζουν συχνά ομοιοπολικούς δεσμούς με τα χουμικά . Οι ομοιοπολικοί δεσμοί σχηματίζονται συχνά με οξειδωτικό ζευγάρισμα και καταλύονται χημικά , φωτοχημικά ή ενζυματικά (Bollag & Myers, 1992; Dec & Bollag,1997). Σε μερικές περιπτώσεις , η μικροβιακή δραστηριότητα είναι η αιτία για το σχηματισμό των ομοιοπολικών δεσμών ενώ μερικές ομάδες ουσιών μπορεί να σχηματίσουν ομοιοπολικούς δεσμούς χωρίς τη συμμετοχή των μικροοργανισμών (Parris, 1980) . Οι ιονικοί και ομοιοπολικοί δεσμοί είναι γνωστοί ως δεσμοί υψηλής ενέργειας. Γενικά οι ιονικοί δεσμοί οφείλονται σε μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ γεωργικών φαρμάκων και εδαφικών κolloειδών , ενώ οι ομοιοπολικοί δεσμοί σχηματίζονται όταν τα προσροφημένα ιόντα ή μόρια του γεωργικού φαρμάκου και οι προσροφητικές επιφάνειες μοιράζονται ηλεκτρόνια.

Η προσρόφηση περιγράφεται συχνά από μια απλή αντίδραση ισορροπίας ανάμεσα στη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο στερεό υλικό C_s (mg/kg) και τη συγκέντρωση στην υδατική φάση C_w (mg/l). Αρκετές εμπειρικές εκφράσεις υπάρχουν για την περιγραφή αυτής της σχέσης . Η περισσότερο συνήθης είναι το ισόθερμο Freundlich ή το απλό γραμμικό ισόθερμο :

$$C_s = K \cdot C_w^n$$

Όπου K καλείται σταθερά του Freundlich και n είναι μια σταθερά που περιγράφει τη μη γραμμικότητα του ισόθερμου. Εάν $n=1$, το ισόθερμο είναι γραμμικό.

Εάν θεωρήσουμε ότι το ισόθερμο προσρόφησης είναι γραμμικό για μια συγκεκριμένη ουσία και ένα δεδομένο έδαφος , ο συντελεστής προσρόφησης μπορεί να υπολογιστεί :

$$K_d = \frac{C_s}{C_w}$$

Καθώς τα περισσότερα από τα γεωργικά φάρμακα και άλλα ξένα χημικά που βρίσκονται στο έδαφος συνδέονται με το οργανικό υλικό του εδάφους , ο συντελεστής κατανομής ανάμεσα στον οργανικό άνθρακα και το νερό συχνά υπολογίζεται με βάση το συντελεστή προσρόφησης :

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad \eta$$

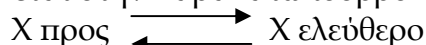
$$K_{oc} = \frac{100K_d}{\%OC}$$

Όπου f_{oc} είναι το κλάσμα του οργανικού άνθρακα. Αυτή η σχέση υποτίθεται ότι ισχύει για εδάφη με περισσότερο από 0,1% οργανικό άνθρακα .

Για τη μελέτη της προσρόφησης ένας δεδομένος όγκος νερού με μια γνωστή συγκέντρωση της ουσίας προστίθεται σε μια γνωστή ποσότητα εδάφους που έχει ξηραθεί στον αέρα. Το μίγμα αναδεύεται μέχρι να επέλθει ισορροπία και στη συνέχεια μετράται η συγκέντρωση στην υδάτινη φάση. Βασισμένοι στη διαφορά ανάμεσα στην αρχική και τις συγκεντρώσεις ισορροπίας στην υδάτινη φάση , το προσροφημένο ποσό μετράται. Τελευταία , πάντως , πολλές προσπάθειες γίνονται για την εφαρμογή τεχνικών για μέτρηση της προσρόφησης όπου η αναλογία φυσικού εδάφους /νερού διατηρείται (Weber & Young, 1997; Rochette & Koskinen, 1996). Επιπρόσθετα , έχουν εκδοθεί μελέτες στις οποίες περισσότερο πολύπλοκα μοντέλα έχουν δειχθεί ότι περιγράφουν την προσρόφηση, καλύτερα από απλουστευμένα μοντέλα (Pignatello & Xing, 1996; Ma & Selim, 1994; Streck, 1995; de Jonge et al., 2000) .

Ισόθερμες προσρόφησης

Μια ένωση X βρίσκεται στην παρακάτω ισορροπία προσρόφησης :



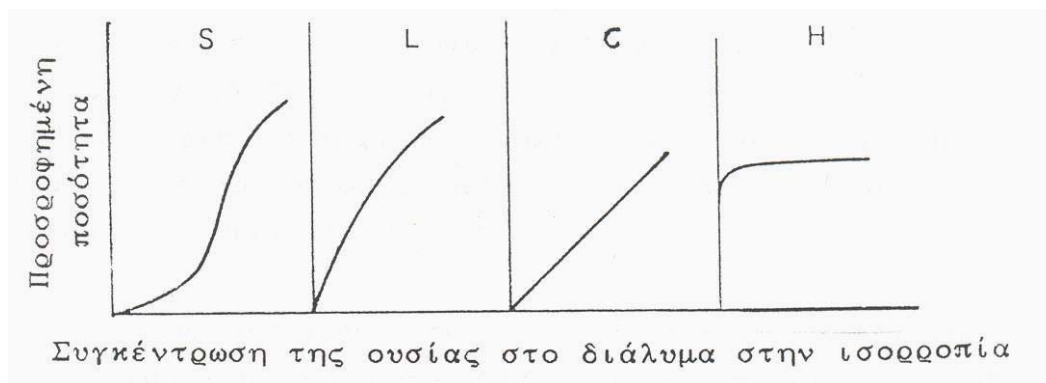
Η διεργασία αυτή εξαρτάται από τη θερμοκρασία (T) , τη συγκέντρωση της ένωσης στο νερό ([X]) και την ποσότητα του προσροφητικού υλικού (M προσρ.).

Για να μελετήσουμε τις διεργασίες της προσρόφησης κάνουμε χρήση των ισόθερμων προσρόφησης. Ένα ισόθερμο προσρόφησης είναι η σχέση μεταξύ της ποσότητας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα βάρους προσροφητή και συγκέντρωσης του X στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας.

$$[X_{\text{προσρ.}}] = f ([X_{\text{διαλ.}}])$$

Ισόθερμο Προσρόφησης

Ο Giles και άλλοι (1960) μελέτησαν τη σχέση μεταξύ των μηχανισμών προσρόφησης σε στερεές επιφάνειες και των τύπων των ισόθερμων προσρόφησης που παίρνουμε. Ανέπτυξαν μια εμπειρική ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης σε τέσσερις κύριες κατηγορίες ανάλογα με την αρχική κλίση (σχήμα 30).



Σχήμα 30. Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης (Στεφάνου, 2002) .

Οι ισόθερμες τύπου S είναι συνηθισμένες όταν το στερεό (προσροφητικό) έχει μεγάλη συγγένεια με το διαλύτη. Η αρχική κατεύθυνση της καμπύλης δείχνει ότι η προσρόφηση είναι ευκολότερη αυξανόμενης της συγκέντρωσης. Πρακτικά , η ισόθερμη τύπου S συνήθως εμφανίζεται όταν το μόριο της προσροφούμενης ένωσης περιέχει μια χαρακτηριστική ομάδα , έχει ασθενείς ελκτικές διαμοριακές δυνάμεις και έχει ισχυρό ανταγωνισμό για τις θέσεις του υποστρώματος από μόρια του διαλύτη ή κάποιου άλλου προσροφημένου είδους.

Οι καμπύλες τύπου L , οι κανονικές ή ισόθερμες Langmuir , είναι οι περισσότερο γνωστές και αντιπροσωπεύουν μια σχετικά μεγάλη συγγένεια μεταξύ του στερεού (υποστρώματος) και της προσροφούμενης ουσίας στα αρχικά στάδια της ισόθερμης. Όσο περισσότερες θέσεις καλύπτονται στο υπόστρωμα , τόσο πιο δύσκολο γίνεται για τα μόρια της προς προσρόφηση ουσίας να βρουν μια κενή θέση διαθέσιμη.

Οι καμπύλες τύπου C δίνονται από ενώσεις που διεισδύουν μέσα στο στερεό πιο γρήγορα απ' ότι ο διαλύτης. Αυτές οι καμπύλες χαρακτηρίζονται από την σταθερή κατανομή της ένωσης μεταξύ του διαλύματος και του υποστρώματος , ακριβώς πάνω από τη μέγιστη δυνατή προσρόφηση.

Οι καμπύλες τύπου H είναι αρκετά ασυνήθιστες και ισχύουν όταν υπάρχει πολύ μεγάλη συγγένεια μεταξύ της προς προσρόφηση ένωσης και του στερεού (υποστρώματος). Αυτή είναι μια ειδική περίπτωση των καμπυλών τύπου L , κατά την οποία η προς προσρόφηση ένωση έχει τόσο μεγάλη συγγένεια με το στερεό υπόστρωμα (προσροφητικό) που τα διαλύματα της προσροφούνται πλήρως , ή τουλάχιστον δεν υπάρχει μετρήσιμη ποσότητα που να παραμένει στο διάλυμα. Έτσι το αρχικό τμήμα της ισόθερμης είναι κάθετο προς τον οριζόντιο άξονα.

Οι παραπάνω τέσσερις κατηγορίες ισόθερμων έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία σε πολλά παραδείγματα προσρόφησης φυτοφαρμάκων σε κολλοειδή εδαφών (Khan , 1980) .

Η προσρόφηση ενός ζιζανιοκτόνου στα κολλοειδή του εδάφους μπορεί να περιγραφεί με διάφορα μοντέλα. Η σημασία των μοντέλων αυτών είναι μεγάλη είτε επειδή παρέχουν πληροφορίες για τους μηχανισμούς προσρόφησης ή διότι δίνουν παραμέτρους απαραίτητες για συγκρίσεις προσροφητικής ικανότητας μεταξύ εδαφών ή ζιζανιοκτόνων.

Το ισόθερμο Freundlich είναι ίσως το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο μη γραμμικό μοντέλο ισορροπίας προσρόφησης. Αν και η προέλευση του και οι εφαρμογές είναι κατά το μεγαλύτερο μέρος εμπειρικές, το μοντέλο μπορεί να δειχθεί ότι είναι θερμοδυναμικά αυστηρό για ειδικές περιπτώσεις προσρόφησης πάνω σε ετερογενείς επιφάνειες. Αυτό το μοντέλο έχει την γενική μορφή :

$$x/m = K_F C_e^{1/n}$$

Όπου :

x/m είναι η ποσότητα του προσροφούμενου (x) ανά μονάδα μάζας (m) του προσροφητικού στερεού,

C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ένωσης στο διάλυμα,

K_F είναι μια παράμετρος που σχετίζεται με την ικανότητα προσρόφησης και

Το n είναι μια παράμετρος που σχετίζεται με την ένταση της προσρόφησης.

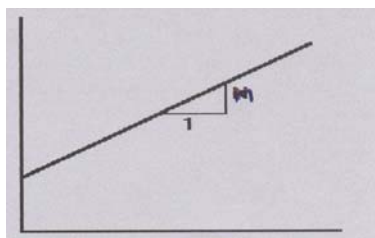
Για τον προσδιορισμό αυτών των εμπειρικών συντελεστών τα δεδομένα προσαρμόζονται στην λογαριθμική μορφή της παραπάνω εξίσωσης :

$$\log(x/m) = \log K_F + 1/n \log C_e$$

Συνήθως, μέσα σε μια περιορισμένη περιοχή συγκέντρωσης φυτοφαρμάκων, η σχέση μεταξύ $\log(x/m)$ και $\log C_e$ είναι γραμμική με το $1/n$ σταθερό.

Με σκοπό τη χρήση ισόθερμων για τον υπολογισμό της ποσότητας της προσροφούμενης ουσίας, μια ακαριαία ισορροπία πρέπει να αποκατασταθεί μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή και το ισόθερμο πρέπει να θεωρηθεί αντιστρεπτό. Το ισόθερμο Freundlich (σχήμα 31) είναι ένα ισόθερμο ισορροπίας που χρησιμοποιείται περισσότερο συχνά. Το ισόθερμο Freundlich κανονικά καταλήγει σε μια γραφική καμπύλη μεταξύ του $\log(x/m)$ και $\log C_e$. Έτσι χρησιμοποιώντας τους λογαρίθμους αυτούς προκύπτει μια ευθεία γραμμή (σχήμα 31) βοηθώντας έτσι να αποκτηθεί η κλίση και η ανακοπή της γραμμής (Ferrante, 1996).

$\log x / m$



$\log C_e$

Σχήμα 31. Ισόθερμο Freundlich (Ferrante, 1996).

Για σύγκριση της προσροφητικότητας διαφόρων φυτοφαρμάκων από διαφορετικές επιφάνειες, η τιμή K_F μπορεί να θεωρηθεί ότι είναι ένας

χρήσιμος δείκτης για το βαθμό προσρόφησης. Οι αναγκαίες συνθήκες είναι οι τιμές $1/n$ να είναι σχεδόν ίσες και ο προσδιορισμός να γίνεται στην ίδια τιμή C_e (Hance , 1967).

Οι διαφορετικές τιμές κλίσης ($1/n$) που παίρνουμε για τα διάφορα συστήματα φυτοφαρμάκων - εδάφους δείχνουν ότι η προσρόφηση στο έδαφος είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο , που περιλαμβάνει διαφορετικούς τύπους θέσεων προσρόφησης με διαφορετικές ενέργειες επιφάνειας (Khan, 1980) .

Η σταθερά n δίνεται από τον τύπο :

$$n = -\Delta H_a^0 / RT = \Delta H_a / \ln \theta / RT$$

Η σχέση του Freundlich βασίζεται στην παραδοχή ότι η θερμότητα προσρόφησης (ΔH_a) ελαττώνεται με την κάλυψη της επιφάνειας , σύμφωνα με τη σχέση :

$$-\Delta H_a = \Delta H^0 a \ln \theta , \text{ όπου}$$

ΔH^0 είναι η αρχική θερμότητα προσρόφησης , όταν δηλαδή το θ τείνει στο 0 .

Παρ' όλο τον εμπειρισμό της η ισόθερμη Freundlich περιγράφει ικανοποιητικά τις καμπύλες της μορφής L , μετά από κατάλληλη επιλογή των σταθερών K_F και n .

Το μειονέκτημα του ισόθερμου Freundlich , είναι ότι μπορεί να περιγράφει το ισόθερμο τύπου L και δεν προβλέπει τίποτα για τα άλλα ισόθερμα που έχουν βρεθεί πειραματικά.

Γενικά , η εξίσωση του Freundlich χρησιμοποιείται για μια ποσοτική περιγραφή προσρόφησης φυτοφαρμάκων πάνω σε υλικά του εδάφους (Khan, 1980).

Γραμμικό μοντέλο προσρόφησης

Το πιο απλό είναι το γραμμικό μοντέλο , που περιγράφει την συσσώρευση της διαλυμένης ένωσης στο προσροφητικό σαν ευρέως ανάλογη με την συγκέντρωση ισορροπίας της ένωσης στο διάλυμα :

$$(x / m) = K_p C_e$$

Η σταθερά αναλογίας K_p συχνά αναφέρεται σαν ένας συντελεστής κατανομής . Όμως , οι ποσότητες C_e και (x / m) εκφράζονται τυπικά σε όρους μάζας ανά μονάδα όγκου και μάζας ανά μονάδα μάζας , αντίστοιχα , και έτσι ο K_p δεν είναι αδιάστατος , σε αντίθεση με άλλους συντελεστές κατανομής K_p (Weber et al., 1991) .

Η γραμμική ισόθερμη είναι κατάλληλη για σχέσεις προσρόφησης στις οποίες η δραστηριότητα προσρόφησης είναι ενιαία με την αύξηση της συγκέντρωσης και η επιβάρυνση του προσροφητικού είναι χαμηλή.

Αυτό το μοντέλο περιγράφει πραγματικά την προσρόφηση σε ορισμένες περιπτώσεις , κυρίως σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις της διαλυμένης ουσίας

και για στερεά (προσροφητικά) χαμηλού δυναμικού προσρόφησης (Weber et al., 1991).

Κάτω από ορισμένες συνθήκες η εξίσωση του Freundlich μπορεί να καταλήξει σε γραμμική σχέση.

Στην περίπτωση του Freundlich , αν ο εκθέτης :

$$1 / n = 1,$$

η προσρόφηση θα είναι γραμμικά ανάλογη με τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα.

Γενικά έχει βρεθεί , πρακτικά , ότι η προσρόφηση φυτοφαρμάκων σε επιφάνειες εδάφους πραγματικά προσαρμόζεται στη εξίσωση Freundlich με ένα εκθέτη κοντά στη μονάδα.

4.2.10. Περιβαλλοντική τύχη atrazine και simazine στο έδαφος.

Αρκετοί παράγοντες επηρεάζουν την προσρόφηση και εκρόφηση των ζιζανιοκτόνων στα εδάφη , συμπεριλαμβανομένου των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του εδάφους και του ζιζανιοκτόνου , της επιφανειακής οξύτητας , θερμοκρασίας , ηλεκτρικού δυναμικού της επιφάνειας της αργίλλου , και φυσικά τον τύπο του ζιζανιοκτόνου (παρουσία επιφανειοδραστικών κ.τ.λ.) (Bailey and White, 1970). Αρκετές μελέτες τα τελευταία χρόνια έχουν εστιαστεί στο ρόλο του οργανικού υλικού του εδάφους (SOM) στην τύχη των αγροχημικών στο περιβάλλον (Barriuso and Koskinen, 1996; Barriuso et al., 1992a; Capriel et al., 1985; Kalouskova , 1987; Piccolo et al., 1998; Saint-Fort and Visser, 1988; Xing et al., 1996; Wang et al., 1992).

Η μετακίνηση της atrazine έξω από τη θέση εφαρμογής μπορεί να αποτραπεί με την κατανόηση της τύχης της στο εδαφικό περιβάλλον, η οποία περιλαμβάνει την αποικοδόμηση (20 - 150 ημέρες χρόνος ημιζωής) και τη δέσμευση της από το χούμο του εδάφους (Koskinen and Clay, 1997).

Πρόσφατα η προσοχή εστιάστηκε στο φορτίο της atrazine στον υδάτινο όγκο στην περιοχή Hillsdale του βόρειου Kansas. Μια μελέτη το 1997 αποκάλυψε σημαντικά υψηλές συγκεντρώσεις atrazine σε δείγματα νερού στα κατώτερα σημεία ροής σε σχέση με δείγματα από υψηλότερα σημεία ροής ρεμάτων (Putnam, 1997). Τέτοια πορίσματα δείχνουν συσσώρευση ζιζανιοκτόνου μάλλον παρά προσδοκούμενη αραίωση . Μιας και ο υδάτινος όγκος είναι μόνο 92.160 acres σε μέγεθος (1 acre =4στρέμματα) και καμιά σημαντική κλιματική αλλαγή δεν προβλέπεται να γίνει, πιστεύεται ότι τα ζιζανιοκτόνα προφυλάσσονται από βιοαποικοδόμηση (biodegradation) , πιθανότατα εξαιτίας της προσρόφησης στο φυσικό οργανικό υλικό.

Αφού η atrazine εφαρμοστεί στο έδαφος , έχει την δυνατότητα να δεσμευτεί με πολλά συστατικά του εδάφους , συμπεριλαμβανομένου και του οργανικού υλικού του εδάφους. Τα ισόθερμα προσρόφησης , και κυρίως το ισόθερμο του Freundlich χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τα συνολικά χαρακτηριστικά της προσρόφησης του συγκεκριμένου εδάφους σε

συνθήκες ισορροπίας με μια διακύμανση της συγκέντρωσης της ρυπογόνου ουσίας. Το ισόθερμο Freundlich περιγράφεται από την εξίσωση :

$$q_e = K_F C_e^n \text{ or } = n \log C_e + \log K_F$$

Όπου q_e και C_e είναι οι συγκεντρώσεις του χημικού στη στερεά και υδατική φάση αντίστοιχα σε κατάσταση ισορροπίας. Η σταθερά Freundlich K_F είναι ένα μέτρο που δείχνει την ικανότητα προσρόφησης του προσροφητή. Το n μετρά τη γραμμικότητα της προσρόφησης που σχετίζεται με την ετερογένεια της ενεργούς θέσης προσρόφησης. Τόσο η K_F όσο και ο n εξαρτώνται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του προσροφητή και της προσροφούμενης ουσίας.

Η προσρόφηση της atrazine σε ποικίλα εδάφη, ορυκτά της αργίλλου και εδάφη με οργανική ουσία έχει ερευνηθεί ευρέως. Γενικά, το SOM γίνεται ένας σημαντικός παράγοντας στην προσρόφηση της atrazine σε εδάφη με υψηλό περιεχόμενο σε SOM (> 6%) (Shea, 1989). Ο Barriuso et al. (1992b) εξέτασαν την προσρόφηση της atrazine σε δύο Brazilian όξινα εδάφη (oxisols) και συμπέραναν ότι το SOM ήταν ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει την προσρόφηση της atrazine. Ο Xing et al. (1996) εξέτασαν το ρόλο του SOM περισσότερο εξειδικευμένα εξετάζοντας το συναγωνισμό της atrazine και άλλων οργανικών συστατικών στην προσρόφηση σε ποικιλία προσροφητών. Ενώ η μελέτη αποκάλυψε συναγωνισμό στην προσρόφηση μεταξύ atrazine και s-triazine αναλόγων, έδειξε επίσης μη γραμμικότητα (non-linear) ή διπλό τρόπο (dual-mode) προσρόφησης της atrazine στην τύρφη και στα σωματίδια των χουμικών οξέων (humic acid particles). Ο Piccolo et al. (1998) βρήκαν ότι ο τύπος του SOM παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση της atrazine.

Μελέτες με ^{13}C -NMR έδειξαν ότι αλειφατικές ομάδες στις χουμικές ουσίες ίσως συνεισφέρουν περισσότερο στη δέσμευση της atrazine από ότι οι αρωματικές ομάδες. Η προσρόφηση της atrazine στα χουμικά οξέα ήταν μεγαλύτερη από την προσρόφηση στον μοντμοριλλονίτη σε μια μελέτη του Celis et al (1997). Πάντως, αρκετές μελέτες αποκάλυψαν αξιόλογη συσχέτιση της atrazine με τα ορυκτά της αργίλλου. Ο Roy and Krapac (1994) βρήκαν ότι η προσρόφηση της atrazine σε δείγματα αμμώδους καλλιεργούμενου εδάφους με χαμηλό περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα, και σε προσχρωματικά εδάφη ακολουθεί το γραμμικό ισόθερμο. Επιπρόσθετα, σε οκτώ από τις δέκα μελέτες προσροφητικών ουσιών, η προσρόφηση της atrazine δεν ήταν αναλογική με το περιεχόμενο του οργανικού άνθρακα, υποδεικνύοντας αλληλεπιδράσεις με την επιφάνεια των ορυκτών. Άλλες μελέτες έδειξαν ότι τα ορυκτά της αργίλλου μπορούν να συνεισφέρουν στη φυσική προσρόφηση της atrazine ειδικά όταν το περιεχόμενο του SOM είναι χαμηλό (Brown and White, 1969; Laird et al., 1994).

Ενώ η προσρόφηση είναι ένας σημαντικός μηχανισμός για εξέταση, η εκρόφηση (desorption) είναι εξίσου σημαντική, διότι σχετίζεται άμεσα με την επιφανειακή απορροή (runoff) και την έκπλυση (leaching) που οδηγεί στην ρύπανση του επιφανειακού νερού και υδροφόρου ορίζοντα, αντίστοιχα. Ο Barriuso et al. (1994) βρήκαν ότι η προσρόφηση της atrazine ήταν γενικά

αντιστρεπτή για σμεκτίτες , προτείνοντας την ύπαρξη ασθενών δυνάμεων van der Waals ή δεσμών υδρογόνου ανάμεσα στα μόρια της atrazine και την επιφάνεια της αργίλλου. Για δείγματα εδάφους , ειδικά αυτών με υψηλό περιεχόμενο σε SOM , πάντως , η προσρόφηση είναι τυπικά λιγότερο αντιστρεπτή. Πολλοί ερευνητές έχουν βρει ότι η atrazine παρουσιάζει αποτελέσματα υστέρησης , π.χ. λιγότερο ζιζανιοκτόνο προσροφάται από ότι προβλέπεται από τα ισόθερμα προσρόφησης. Η υστέρηση αντανακλά το μέρος του ρυπαντή που είναι πολύ ισχυρά ή μη αντιστρεπτά δεσμευμένο στο έδαφος ή στο SOM και τελευταία περιγράφηκε από το δείκτη υστέρησης :

$$\text{Hysteresis Intex , HI} = \frac{q_e^d - q_e^a}{q_e^a} \quad \left| \quad T, C_e \right.$$

όπου q_e^a και q_e^d είναι η συγκεντρώσεις της διαλυμένης ουσίας στη στερεά φάση στα πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης αντίστοιχα και T και C_e οι ειδικές συνθήκες της σταθερής θερμοκρασίας και η συγκέντρωση της παραμένουσας ουσίας στην υδατική φάση, αντίστοιχα (Huang and Weber, 1997). Αρκετές μελέτες έχουν επιβεβαιώσει τα χαρακτηριστικά υστέρησης της atrazine , με το βαθμό υστέρησης να ποικίλη ανάλογα με τον τύπο του εδάφους και το περιεχόμενο του SOM (Ma et al., 1993; Clay and Koskinen, 1990; Roy and Krapac, 1994).

Η προσρόφηση και εκρόφηση της atrazine έχει σημαντικές επιδράσεις στη βιοαποικοδόμηση και τελικά στην τύχη της στα επιφανειακά εδάφη.

Ο Barriuso et al. (1997) βρήκαν ότι το περιεχόμενο του SOM επηρεάζει τη βιοαποικοδόμηση της atrazine. Μια αύξηση της ποσότητα κομποστάς που προστίθεται σε ένα έδαφος έχει σαν αποτέλεσμα να αυξάνει ο σχηματισμός των δεσμευμένων υπολειμμάτων της atrazine με την αύξηση του SOM της κομποστάς και έτσι να μειώνεται η συγκέντρωση της atrazine σημαντικά στο εδαφικό διάλυμα. Ο Capriel et al. (1985) ανέλυσαν δείγματα εδάφους που είχαν ψεκάσει με ^{14}C -ραδιενεργά σημασμένη atrazine, εννέα χρόνια νωρίτερα και βρήκαν ότι περίπου το 50% της ραδιενέργειας παρέμεινε. Επιπλέον , το 90% του ^{14}C ήταν παρόν στο οργανικό υλικό τόσο με τη μορφή της αρχικής atrazine όσο και των μεταβολιτών της. Αυτά τα αποτελέσματα οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το οργανικό υλικό του εδάφους παίζει σημαντικό ρόλο στη βιοδιαθεσιμότητα (bioavailability) της atrazine. Ενώ υπάρχει ευρεία έρευνα στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της atrazine εδάφους και οργανικού υλικού, τα αποτελέσματα είναι πολύ εξειδικευμένα και οι διαθέσιμες πληροφορίες δεν επαρκούν για να εξηγήσουν το σενάριο στην περίπτωση των υδάτινων όγκων στην περιοχή Hillsdale.

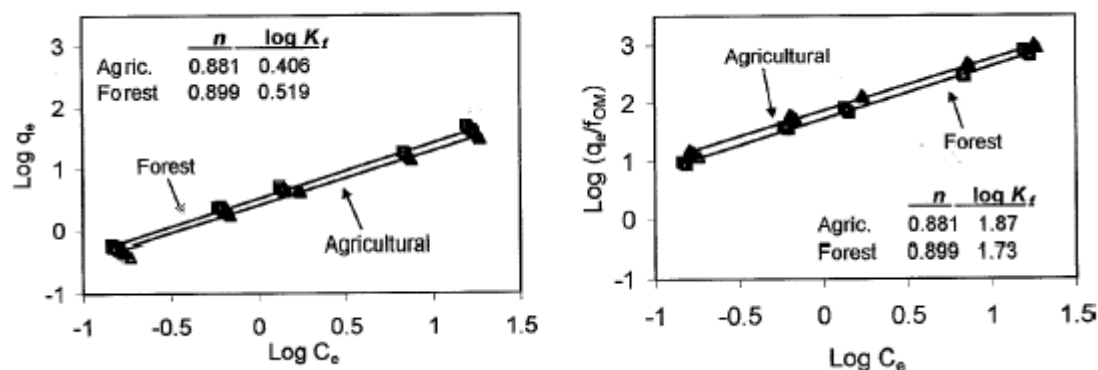
Δύο εδάφη επιλέχτηκαν κοντά στην πόλη του Gardner στο Johnson County του Kansas (Lesan and Bhandari, 2000). Η θέση η οποία είναι βόρεια του Hillsdale Basin στραγγίζεται στη λεκάνη απορροής. Το ένα έδαφος επιλέχτηκε από μια αγροτική περιοχή (SOM=3,4% , pH=6,1) , ενώ το άλλο αποκτήθηκε από μια γειτονική δασική περιοχή (SOM=6,2% , pH=6,9). Και τα δύο εδάφη ήταν ιλαιοπηλώδη. Επιπλέον χαρακτηριστικά των εδαφών φαίνονται στον

Πίνακα 13. Η επιλογή των δύο εδαφών οφείλονταν στην διαφορά του περιεχομένου του οργανικού υλικού και του τύπου του εδάφους, ενώ είχαν παρόμοια μητρικά υλικά, pH και δομική σύσταση. Επιπλέον, η atrazine δεν είχε εφαρμοστεί στη θέση αυτή για περίπου 1,5 χρόνο.

Πίνακας 13. Ιδιότητες των δύο εδαφών από το Hillsdale Basin (Lesan and Bhandari, 2000).

Τύπος	Αγροτικό έδαφος από το Woodson(ιλυοπηλώδη)	Δασικό έδαφος από το Woodson(ιλυοπηλώδη)
Περιεχόμενο Οργανικό Υλικό	3,4%	6,2%
pH	6,1	6,9
Δομική Σύσταση	32% άμμο 52% ιλύς 16% άργιλλος	38% άμμος 52% ιλύς 10% άργιλλος
Ικανότητα Ανταλλαγής Κατιόντων (CEC)	19,8 meq/100g	23,7 meq/100g

Τα ισόθερμα προσρόφησης και για τα δύο εδάφη ήταν σχεδόν γραμμικά, με τις τιμές n του Freundlich να είναι 0,88 και 0,90, αντίστοιχα (Σχήμα 32). Τιμές $n < 1$ είναι ενδεικτικές της προσρόφησης σε ετερογενή μέσα που οι υψηλά ενεργειακές θέσεις καταλαμβάνονται πρώτες, ακολουθούμενες από προσρόφηση στις χαμηλότερες ενεργειακές θέσεις, ενώ το γραμμικό ισόθερμο ($n=1$) δείχνει απλή κατανομή στα άμορφα SOM (Weber and DiGiano, 1996). Η υψηλότερη τιμή του n για τα δασικά εδάφη αντανακλά τη μεγάλη παρουσία των νέων άμορφων μορφών του SOM, όταν συγκρίνονται με τα εδάφη από αγροτικές περιοχές. Το σχήμα 32 δείχνει ότι τα δασικά εδάφη έχουν μια ελαφρώς υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης (0,52) από τα αγροτικά εδάφη (0,41) (Lesan and Bhandari, 2000).



Σχήμα 32. Προσρόφηση της Atrazine στα δύο Hillsdale Basin εδάφη που δείχνεται με τη μορφή του ισόθερμου Freundlich (αριστερά) και σαν ισόθερμο Freundlich

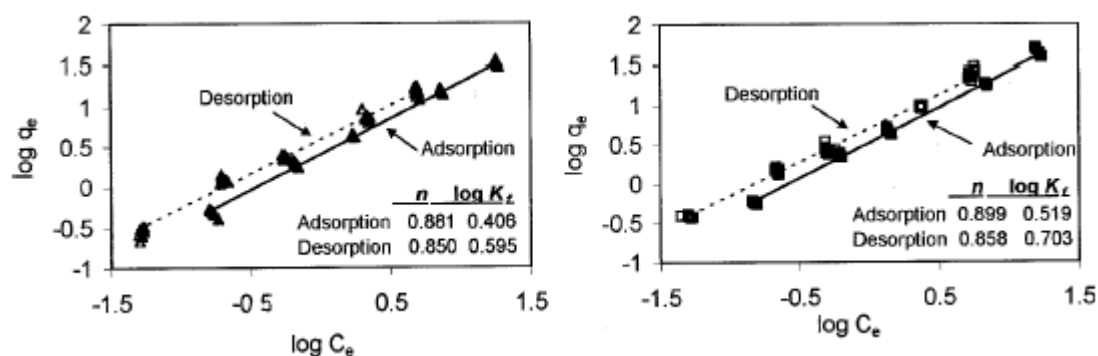
προσαρμοσμένο στο περιεχόμενο των εδαφών σε SOM (δεξιά) (Lesan and Bhandari, 2000).

Ενώ το δασικό έδαφος εμφανίζεται να έχει μια ελαφρώς υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης από το γεωργικό έδαφος , η τάση αντιστρέφεται όταν το περιεχόμενο του SOM αυξάνει (Σχήμα 2 , δεξιά) (Lesan and Bhandari, 2000).

Το δασικό έδαφος , το οποίο έχει περιεχόμενο SOM 6,2% έχει χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα περιεχόμενου SOM από το αγροτικό έδαφος , το οποίο έχει περιεχόμενο σε SOM 3,4%. Αυτό πιθανόν σχετίζεται με τον τύπο του περιεχόμενου οργανικού υλικού. Το δασικό έδαφος είναι πιθανό να περιέχει περισσότερο νέο , άμορφο οργανικό υλικό. Έτσι εξηγείται η σχετικά υψηλότερη τιμή n του Freundlich. Αφού το δασικό έδαφος δέχεται ένα σταθερό εφοδιασμό σε νεκρά φύλλα που είναι πλούσια σε οξυγόνο , το SOM του δασικού εδάφους έχει μια υψηλότερη αναλογία των μερικά αποικοδομώμενων , άμορφων βιοπολυμερών. Τα αγροτικά εδάφη δεν δέχονται συνεχώς φρέσκο οργανικό υλικό και συνεπώς το περιεχόμενό τους σε SOM αποικοδομείται περισσότερο και σχετικά μακροχρόνια. Το άμορφο SOM που σχετίζεται με το δασικό έδαφος έχει χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα από το μεγαλύτερης ηλικίας , περισσότερο κρυσταλλικό SOM που είναι παρόν στο αγροτικό έδαφος. Πάντως είναι σημαντικό να παρατηρήσουμε ότι και τα δύο εδάφη , ενώ περιέχουν διαφορετικά ποσά και τύπους SOM , επίσης περιέχουν ελαφρώς διαφορετικό περιεχόμενο σε άργιλο (16% στο αγροτικό έδαφος και 10% στο δασικό έδαφος) (Lesan and Bhandari, 2000).

Είναι σημαντικό να ληφθεί υπ' όψιν , ειδικά για τα αγροτικά εδάφη ότι η συσχέτιση atrazine και αργίλλου είναι σημαντική σε εδάφη με περιεχόμενο SOM λιγότερο από 6% (Shea, 1989). Γενικά , τα χαρακτηριστικά προσρόφησης για τα δύο εδάφη ήταν γενικά παρόμοια.

Η εκρόφηση της atrazine από τα δύο Hillsdale εδάφη ήταν επίσης παρόμοια. Το σχήμα 33 δείχνει τα στοιχεία προσρόφησης και εκρόφησης και για τα δύο εδάφη. Είναι σημαντικό να παρατηρήσουμε ότι τα στοιχεία εκρόφησης αντιπροσωπεύουν μόνο την πρώτη εκρόφηση από τη διαδικασία της συνεχούς πλήρωσης /εξαγωγής.

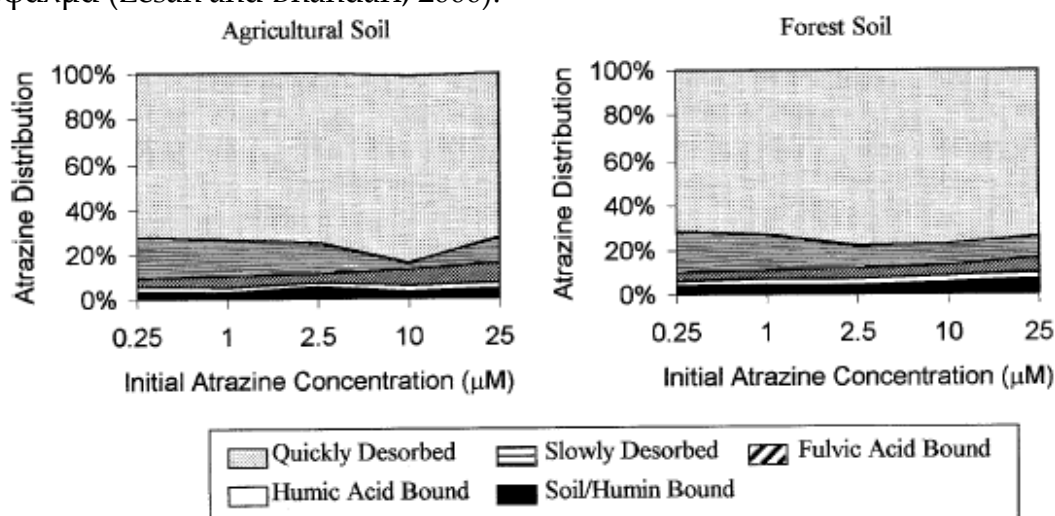


Σχήμα 33. Προσρόφηση και εκρόφηση της Atrazine στο αγροτικό έδαφος (αριστερά) και στο δασικό έδαφος (δεξιά) από το Hillsdale Basin (Lesan and Bhandari, 2000).

Οι δείκτες υστέρησης (H_s), οι οποίοι υπολογίστηκαν σε C_e = 1mM ήταν 0,55 για το αγροτικό έδαφος και 0,53 για το δασικό έδαφος. Οι τιμές H_I, οι οποίες είναι χαμηλές και όχι σημαντικά διαφορετικές για τα δύο εδάφη, είναι ενδεικτικές των σχετικά νέων, άμορφων χαρακτηριστικών του SOM (Lesan and Bhandari, 2000).

Οι Huang και Weber (1997) σε πειράματα προσρόφησης / εκρόφησης του phenanthrene σε υλικά με διαφορετικές αναλογίες του λόγου O/C (υψηλότερη αναλογία O/C αντιστοιχεί σε γεωλογικά νεότερο, λιγότερο αποικοδομούμενο SOM) έδειξαν ότι καθώς η αναλογία O/C μειώνεται, οι τιμές H_I αυξάνονται και οι τιμές n του Freundlich μειώνονται σχεδόν αναλογικά. Καθώς η προσρόφηση γίνεται περισσότερο θέση-ειδική στα περισσότερα γεωλογικά παλιά υλικά, η εκρόφηση γίνεται περισσότερο υστερική, δηλαδή τα μόρια που είναι προσροφημένα στο άμορφο <<ελαστικό>> SOM υλικό είναι ευκολότερο να μετακινηθούν από αυτά που είναι προσροφημένα στο περισσότερο κρυσταλλικό <<στιλπνό>> υλικό. Και τα δύο εδάφη αγροτικά και δασικά εμφανίζουν σχεδόν γραμμική προσρόφηση και άρα σχετίζονται με νεότερο SOM που έχει υψηλή O/C αναλογία (Lesan and Bhandari, 2000).

Αν και τα δύο εδάφη έχουν μικρές διαφορές στην περιεκτικότητα σε SOM και τύπο, η κατανομή της προσροφούμενης atrazine εντός των δύο εδαφών είναι παρόμοια. Η τάση στην κατανομή της atrazine μπορεί πολύ εύκολα να ερμηνευτεί από μια περιοχή που παριστάνεται γραφικά (Σχήμα 34). Για τα δύο εδάφη, το ποσοστό της δεσμευμένης atrazine (έδαφος / χουμίνη, χουμικό οξύ και φουλβικό οξύ, δέσμευση) αυξάνει σχετικά αναλογικά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της atrazine δηλ. καθώς το C₀ αυξάνει κατά μια τάξη μεγέθους, η συνολική δεσμευμένη atrazine επίσης αυξάνει περίπου κατά μια τάξη μεγέθους. Αυτό είναι πιθανό να οφείλεται στην επίδραση της διαβαθμιζόμενης συγκέντρωσης. Σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, περισσότερα μόρια atrazine εισέρχονται στους μικροπόρους που σχετίζονται με το SOM και περιοχές ορυκτών, που αυτά δεν μπορούν να εκροφηθούν εύκολα. Η ασυνήθιστη αύξηση της γρήγορα εκροφούμενης atrazine σε συγκέντρωση 10μM για τα αγροτικά εδάφη είναι πιθανό να οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα (Lesan and Bhandari, 2000).



Σχήμα 34. Η επίδραση του C_0 στην κατανομή της atrazine στο Hillsdale Basin αγροτικό έδαφος (αριστερά) , και στο δασικό έδαφος (δεξιά) (Lesan and Bhandari, 2000).

Ένα άλλο ενδιαφέρον στοιχείο στη μελέτη είναι η μεγαλύτερη συσχέτιση της atrazine με τα φουλβικά οξέα από ότι με τα χουμικά οξέα. Ο Barriuso και Koskinen (1996) πρότειναν ότι τα φουλβικά οξέα παίζουν ενεργό ρόλο στην ακινητοποίηση των γεωργικών φαρμάκων. Πάντως , με την αύξηση του χρόνου , η αναλογία των δεσμευμένων υπολειμμάτων που συνδέονται με τα χουμικά οξέα και τη χουμίνη αυξάνει. Ενώ μια περίοδο ισορροπίας επτά ημερών καθορίστηκε ότι απαιτείται για την ολική προσρόφηση της atrazine , μια μεγαλύτερη περίοδο είναι πιθανό να αυξήσει στο κλάσμα των χουμικών οξέων την δεσμευμένη atrazine. Επιπλέον , οι αλληλεπιδράσεις των χουμικών οξέων με την atrazine εξαρτώνται από το pH.

Ο Kalouskova (1987) βρήκε ότι η προσροφημένη atrazine στα χουμικά οξέα αυξάνει καθώς το pH μειώνεται εντός των ορίων 6,1 έως 2,6. Το pH του εδάφους / επιφανειακού νερού που φτιάχτηκε γι' αυτή την έρευνα ήταν 5,95 για τα αγροτικά εδάφη και 5,96 για τα δασικά εδάφη. Εάν το pH ήταν χαμηλότερο , τότε πιθανότατα περισσότερη atrazine θα ήταν παρόν στο κλάσμα των χουμικών οξέων. Καθώς το pH αυξάνει κάτω από αλκαλικές συνθήκες , τα χουμικά οξέα διογκώνονται και γίνονται περισσότερο ανοικτά στη δομή της. Αυτό ίσως επιτρέπει στα μόρια της atrazine που παγιδεύονται σε μια πτυχωμένη δομή των χουμικών οξέων, να εκροφούνται περισσότερο γρήγορα καθώς τα μακρομόρια ανοίγουν και έτσι εξηγείται για το κλάσμα των φουλβικών οξέων (Lesan and Bhandari, 2000).

Η atrazine συγκρατείται ενάντια της στράγγισης του εδάφους κυρίως με την προσρόφηση στην οργανική ουσία του εδάφους, αλλά ο μηχανισμός της προσρόφησης δεν είναι πλήρως κατανοητός. Υπάρχουν αντιφατικές αποδείξεις για τη μεταφορά πρωτονίων, τη μεταφορά ηλεκτρονίων και τις υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην atrazine και τα χουμικά του εδάφους, αλλά κανένα στοιχείο δεν είναι οριστικό (Martin-Neto et al., 2001).

Μελέτες από νωρίς (Weber et al., 1969; Hayes, 1970) έδειξαν ότι η προσρόφηση της atrazine αναστελλόταν από το χαμηλό pK_a (1.68) του μορίου της atrazine, λόγω της μεταφοράς πρωτονίων ανάμεσα σε αυτήν και των καρβοξυλικών ομάδων σε χαμηλό pH, προτείνοντας έτσι ένα πιθανό μηχανισμός της δέσμευσης από τα οργανικά κolloειδή. Οι Wang et al. (1990), (1991) θεώρησαν τις θέσεις προσρόφησης της atrazine στις χουμικές ουσίες που υποστηρίζουν αυτό το μηχανισμό, στο γεγονός ότι αυτές εκθέτουν απότομες κορυφές σε $pH < ή = 3$, εξαρτώμενες δυναμικά από το βαθμό της καρβοξυλικής πρωτονίωσης, και ελαττώνονταν με την παρουσία μεταλλικών κατιόντων. Οι Martin-Neto et al. (1994) και Sposito et al. (1996) υποστήριξαν βασιζόμενοι σε πειραματικά δεδομένα μέσω υπέρυθρων φασμάτων ένα αυξημένο περιεχόμενο καρβοξυλικών ειδών στα συμπλέγματα atrazine-χουμικών οξέων. Επιπλέον, συμπέραναν ότι η ικανότητα της atrazine σαν

δότης ηλεκτρονίων συνήθως δεν ήταν επαρκής να εξηγήσει ένα περίπλοκο μηχανισμό μεταφοράς ηλεκτρονίων με τα χουμικά οξέα.

Ο Senesi (1992) από την άλλη, πρότεινε τη μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ του τριαζινικού δακτυλίου της atrazine και της κινόνης που αποτελεί τμήμα των χουμικών οξέων, σαν ένα βασικό μηχανισμό της προσρόφησης, αιτιολογώντας ότι τέτοια συμπλέγματα θα μπορούσαν να σταθεροποιηθούν σαν είδη ημικινόνης από τη σύνθετη μοριακή δομή των χουμικών οξέων.

Οι Piccolo et al. (1992), Senesi et al. (1995), και Sposito et al. (1996) πράγματι βρήκαν αυτό το μηχανισμό (όπως αποδεικνύεται από την αύξηση του περιεχομένου των ελευθέρων ριζών ημικινόνης στα συμπλέγματα atrazine-χουμικών οξέων) να λειτουργεί σε μερικές περιπτώσεις. Οι Sposito et al. (1996) υπέθεσαν ότι, σε χουμικά οξέα με χαμηλές καρβοξυλικές ομάδες, αλλά με υψηλά είδη ελευθέρων ριζών ημικινόνης (ενδεικτικό της προχωρημένης χουμοποίησης), υπάρχει μια πιθανότητα εμπλοκής της atrazine στις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων.

Οι Martin-Neto et al. (2001) επέκτειναν την πειραματική βάση δεδομένων σχετικά με της μηχανισμούς μέσω των οποίων η atrazine προσροφάται από τα χουμικά οξέα με την έρευνα δύο υποθέσεων : 1. ότι οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων ανάμεσα στην atrazine και το οργανικό υλικό ίσως πραγματικά συμβαίνουν με την hydroxyatrazine αντί της atrazine και 2. ότι οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις παίζουν ένα σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση της atrazine από το οργανικό υλικό. Όσο αφορά την πρώτη υπόθεση, η υδρόλυση των πρωτονίων της atrazine που είναι προσροφημένη στο οργανικό υλικό είναι εύκολη (Martin-Neto et.al., 1994) και η hydroxyatrazine είναι πολύ δυναμικά συμπλεγμένη από τις χουμικές ουσίες (Clay and Koskinen, 1990; Moreau and Mouvret, 1997). Η υψηλή βασικότητα της atrazine θα μπορούσε να διευκολύνει της αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων με το οργανικό υλικό (Sposito et al. 1996), αν και ο μηχανισμός δεν έχει μελετηθεί φασματοσκοπικά. Στη δεύτερη υπόθεση, η σημασία των υδροφοβικών αλληλεπιδράσεων στην προσρόφηση της atrazine από τις χουμικές ουσίες είναι συχνά υποθετική (Celis et al., 1997; Piccolo et al., 1998). Ειδικής σημασίας είναι μια πρόσφατη μελέτη από της Graber and Borisover (1998), οι οποίοι βρήκαν ότι η atrazine μπλοκαριζόταν αποτελεσματικά από τα μόρια του νερού λόγω προσρόφησης της πάνω στις εξωτερικές θέσεις ενός δείγματος τύρφης σε $pH > 6$, και από τους Chien et al. (1997), οι οποίοι έδειξαν ότι η atrazine διαλυτοποιείται από τα χουμικά οξέα μέσω της κατανομής στις υδροφοβικές περιοχές τους. Οι Chien and Bleam (1997) έδειξαν επιπλέον ότι η atrazine σταθεροποιούνταν σε αυτές τις περιοχές με δεσμούς υδρογόνου.

Δεδομένης της υπόθεσης ότι η υψηλή βασικότητα των s-triazines ευνοεί τις αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων με της χουμικές ουσίες (Sposito et al., 1996), ένα αυξανόμενο περιεχόμενο ημικινόνης της hydroxyatrazine - συμπλέγματος χουμικής ουσίας που σχετίζεται με atrazine - σύμπλοκα χουμικής ουσίας προσδοκάται. Αυτός ο μηχανισμός αντίδρασης μπορεί να εξηγήσει την πολύ ισχυρότερη προσρόφηση της hydroxyatrazine από τα εδάφη (Clay and Koskinen, 1990; Celis et al., 1997, 1998; Moreau and Mouvret, 1997), και μπορεί να συσχετιστεί με τη μειωμένη εκχυλισιμότητα της atrazine

από εδάφη αγρού στα οποία η μετατροπή της σε ύδροξυ μορφή είναι πιθανή τόσο αβιοτικά όσο και μικροβιακά (Pignatello and Huang, 1991; Kruger et al., 1997). Επιπλέον, μετατροπή της atrazine σε hydroxyatrazine μπορεί να εξηγήσει κάποια από τα προϊόντα μεταφοράς ηλεκτρονίων που ανιχνεύονται σε μελέτες αλληλεπιδράσεων atrazine με χουμικές ουσίες, αφού η μετατροπή της atrazine σε hydroxyatrazine διευκολύνεται σε χαμηλό περιεχόμενο νερού, ακόμη και σε εργαστηριακά δείγματα (Evangelou and Wang, 1993; Gamble et al., 1994; Celis et al., 1997, 1998).

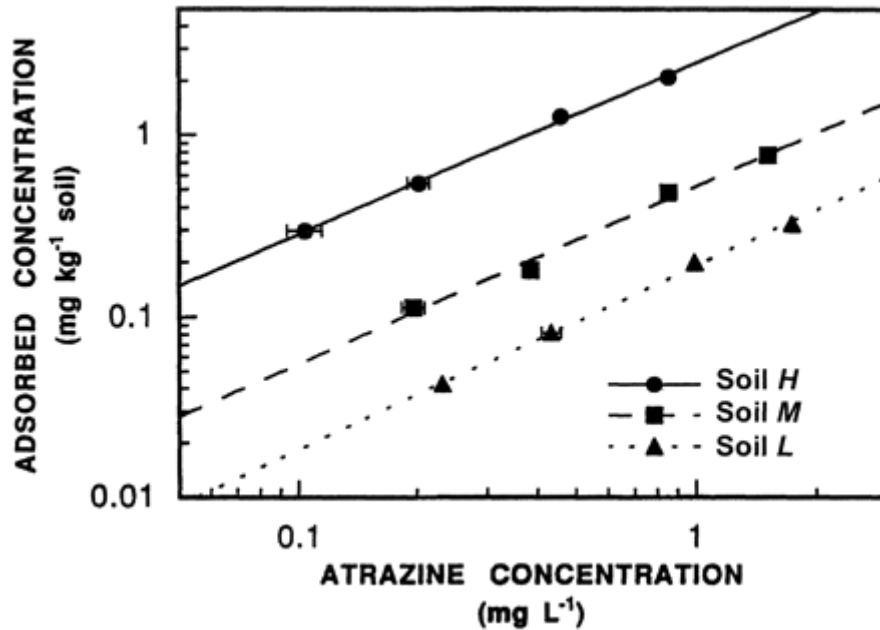
Για να εξηγήσουν τη θέση προσρόφησης της atrazine που αντέδρασε με τις χουμικές ουσίες, οι Wang et al. (1990),(1991) πρότειναν αλλαγές στη διαμόρφωση των χουμικών μορίων. Οι Martin-Neto et al. (1994) και Sposito et al. (1996) παρατήρησαν αλλαγές στα σήματα ηλεκτρονικού παραμαγνητικού συντονισμού (electron spin resonance- ESR) στις ελεύθερες ρίζες ημικινόνης των χουμικών ουσιών σε διάφορες τιμές pH, που θα μπορούσαν να αποδοθούν σε αλλαγές στη διαμόρφωση. Οι Martin-Neto et al. (1994) και Sposito et al. (1996) που ερευνήσαν τόσο Καναδικά HA (Sprodosol) όσο και τα τροπικά HA διαπίστωσαν μεγάλη ανομοιογένεια στις διαδικασίες στριψίματος-χαλάρωσης σε $pH < 3$. Βασικά, αυτό σημαίνει ότι μια ευρεία κατανομή των τοπικών δραστικών μαγνητικών πεδίων υπάρχει για τα είδη των ελεύθερων ριζών των HA, πιθανόν λόγω των διαφορετικών τοπικών μοριακών περιβαλλόντων (Czoch and Francik, 1989). Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από της Martin-Neto et al. (2001) το εύρος γραμμής (linewidth) των σημάτων των ελευθέρων ριζών ημικινόνης μειώθηκε με την μείωση του pH και για τις Oxisol και τύρφης χουμικές ουσίες, αποδεικνύοντας ότι ο χρόνος χαλάρωσης του διεγερμένου σήματος ημικινόνης αυτών των χουμικών ουσιών είναι μεγαλύτερος σε χαμηλά pH. Αυτό το αποτέλεσμα, δείχνει ότι, σε χαμηλό pH υπάρχουν μοριακά περιβάλλοντα, συμπεριλαμβανομένων και προστατευμένων θέσεων σημαντικής υδροφοβικότητας, τα οποία εξαφανίζονται σε υψηλά pH εξαιτίας των αλλαγών στη διαμόρφωση (που προκαλούνται με αποπρωτονίωση όξινων λειτουργικών ομάδων). Σε αυτές τις προστατευμένες θέσεις, η αλληλεπίδραση με το εξωτερικό περιβάλλον είναι λιγότερο αποτελεσματική, καταλήγοντας σε μια αύξηση του χρόνου χαλάρωσης της ελεύθερης ρίζας ημικινόνης. Συμφωνώντας με αυτή την προοπτική, τα HA της τύρφης (το περισσότερο χουμοποιημένο δείγμα της μελέτης, με υψηλό περιεχόμενο ημικινόνης) είχαν το μικρότερο εύρος γραμμής φάσματος (linewidth), σε σχέση με τα Oxisol φουλβικών οξέων (FA), τα οποία είναι το λιγότερο χουμοποιημένο δείγμα, έχοντας το μεγαλύτερο εύρος γραμμής φάσματος. Προφανώς, στα HA από τύρφη, οι θέσεις που οι ρίζες ημικινόνης υπάρχουν είναι καλύτερα προστατευμένες έναντι των αλληλεπιδράσεων, από ότι στα FA ή HA χαμηλής χουμοποίησης.

Οι Senesi et al. (1996) χρησιμοποιώντας ηλεκτρονική μικροσκοπία ανίχνευσης πρότειναν μια σφαιρική δομή για τα HA σε $pH < 4$, σε σχέση με $pH > 6$, που προτάθηκε μια επιμήκη δομή. Τα σφαιρικά συμπλέγματα των χουμικών ουσιών σε pH περίπου 5 παρατηρήθηκαν από τους Ikai and Osterberg (1996) και από της Namjesnik-Dejanovic and Maurice (1997)

χρησιμοποιώντας μικροσκοπιο ατομικής δύναμης. Αλλαγές στη διαμόρφωση στα HA οδηγούμενες από το pH προτάθηκαν από 2D NMR στοιχεία από τους Chien and Bleam (1999) και από στοιχεία της χρωματογραφίας αποκλεισμού από της Piccolo et al. (1996) και Conte and Piccolo (1999), οι οποίοι εξέτασαν τα HA σαν μια συνάθροιση μικρών μορίων που κρατιούνται μαζί κυρίως με υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις. Αυτά τα αποτελέσματα σχετίζονται με την ύπαρξη αλλαγών στη διαμόρφωση των χουμικών ουσιών που εξαρτώνται από παραμέτρους όπως το pH, η ιονική δύναμη, και οι υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις. Αυτές οι αλλαγές στη διαμόρφωση επηρεάζουν τους μηχανισμούς της προσρόφησης των γεωργικών φαρμάκων.

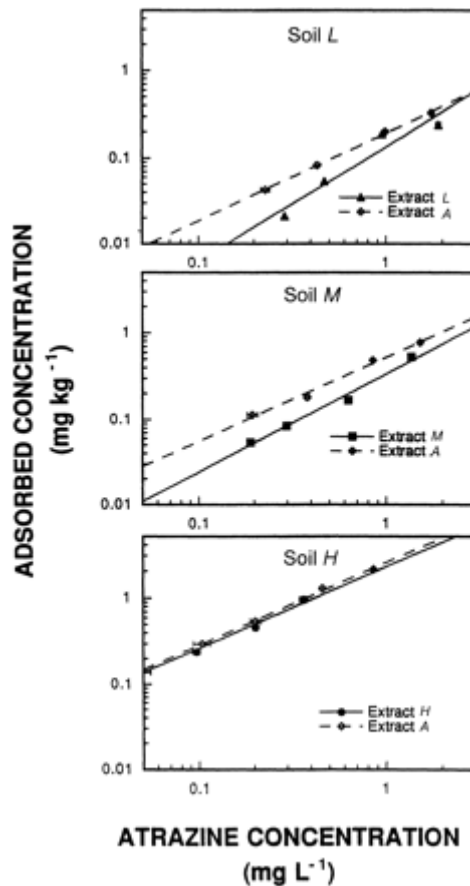
Πάντως, αλλαγές μόνο στη διαμόρφωση δεν εξηγούν τη μείωση της προσρόφησης της atrazine σε $\text{pH} < 3$ (Wang et al., 1991). Ξεκινώντας με ένα κορεσμένο υδατικό διάλυμα atrazine, οι Martin-Neto et al. (2001) καθόρισαν τη διαλυτότητα της atrazine στο νερό σε διάφορες τιμές pH, με παρακολούθηση του UV ορατού φάσματος απορρόφησης στα 223 nm. Αυτοί βρήκαν ότι για $\text{pH} < 3$, υπάρχει μια παρατηρούμενη αύξηση στην ένταση της ζώνης στα 223 nm, υποδεικνύοντας μια αύξηση στη διαλυτότητα. Καθώς το pH μειώνεται, η atrazine γίνεται περισσότερο πρωτονιομένη ($\text{pK}_a = 1.68$), και αυτό μετριάζει την υδροφοβική αλληλεπίδραση της atrazine με τα HA και μειώνει τον ανταγωνισμό από τα H^+ για καρβοξυλικές θέσεις. Το αποτέλεσμα παρέχει μια μερική εξήγηση της παραμέτρου χαμηλού pH και θέσεων προσρόφησης της atrazine, και δίνει έμμεση απόδειξη για υδροφοβικούς μηχανισμούς στις αντιδράσεις συμπλέγματος atrazine και χουμικών ουσιών. Αυτοί βρήκαν με FTIR φάσμα (Fourier-transform infrared) μια αύξηση της καρβοξυλικής ζώνης σε $\text{pH} < 4$, υποδεικνύοντας ότι η μεταφορά πρωτονίων λειτουργούσε ανάμεσα στα HA, FA και atrazine, παρόμοια με τα αποτελέσματα που αποκτήθηκαν από της Senesi et al. (1987), Martin-Neto et al (1994) και Sposito et al. (1996). Πάντως, η συνολική προσρόφηση της atrazine δεν μπορεί να προκύπτει από αυτό το μηχανισμό, διότι υπάρχει μια μείωση στην προσρόφηση σε $\text{pH} < 3$ ανεξάρτητα από και αύξηση της καρβοξυλικής ζώνης που καθορίστηκε με FTIR.

Το οργανικό υλικό του εδάφους μπορεί να διαιρεθεί σε δύο κλάσματα, στο στερεό (SOM) και το διαλυτό στο νερό (DOM). Και τα δύο αυτά κλάσματα μπορούν να συνδεθούν με τα ζιζανιοκτόνα. Οι Ben-Hur et al. (2003) εξέτασαν τις επιδράσεις του DOM στην προσρόφηση της atrazine σε έδαφος που περιέχει διάφορα περιεχόμενα SOM. Ένα αμμοπηλώδες έδαφος χρησιμοποιήθηκε με χαμηλό (0.14 %, έδαφος L), μέσο (1.2 %, έδαφος M), και υψηλό (6.7 %, έδαφος H) συνολικό οργανικό υλικό, και ένα τεχνητό έδαφος (έδαφος A) με καθόλου οργανικό υλικό (Σχήμα 35).



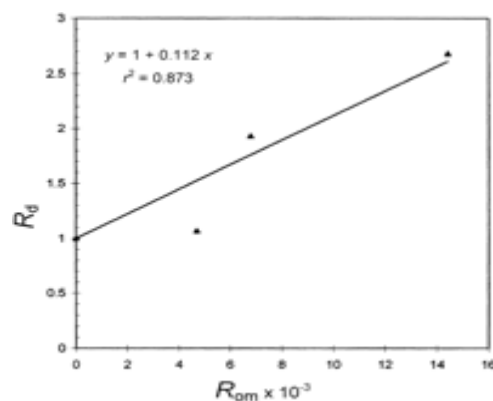
Σχήμα 35. Ισόθερμα προσρόφησης της atrazine από τεχνητό εδαφικό εκχύλισμα με υψηλό (έδαφος H), μέσο (έδαφος M), και χαμηλό (έδαφος L) περιεχόμενο σε οργανικό υλικό. Οι ραβδώσεις υποδεικνύουν τμητική παρέκκλιση (Ben-Hur et al. 2003).

Αυτά τα εδάφη μεταχειρίστηκαν με διαφορετικές συγκεντρώσεις atrazine, ξηράθηκαν, και εκχειλίστηκαν με νερό. Οι συγκεντρώσεις του DOM σε αυτά τα εκχυλίσματα ήταν 0, 10.1, 41.1, και 156.5 mg/L, αντίστοιχα. Αυτά τα εκχυλίσματα και τα αμεταχειρίστη εδάφη χρησιμοποιήθηκαν σε πείραμα (Σχήμα 36). Οι συντελεστές κατανομής (K_d) για την atrazine των εδαφών L, M, και H κάτω από ανάμιξη με το εκχύλισμα του εδάφους A ήταν 0.19, 0.52, 2.51, αντίστοιχα, υποδεικνύοντας ότι όσο υψηλότερο είναι το περιεχόμενο του SOM, τόσο υψηλότερη είναι η συγγένεια της atrazine με τη στερεή φάση του εδάφους.



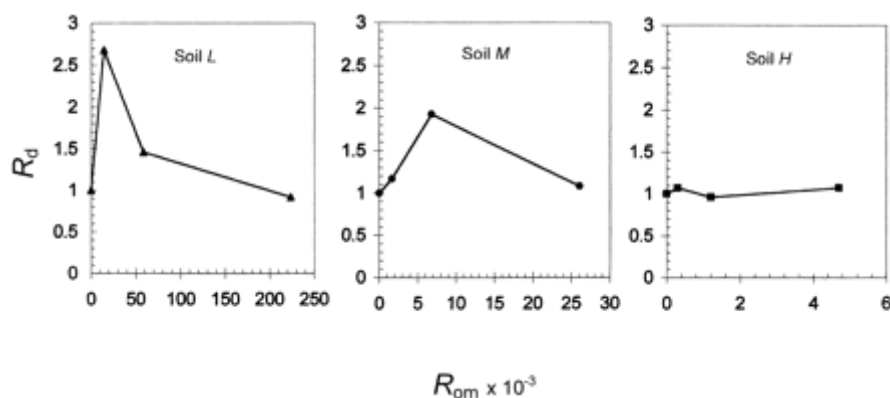
Σχήμα 36. Ισόθερμα προσρόφησης της atrazine σε εδάφη με υψηλό (έδαφος H), μέσο (έδαφος M), και χαμηλό (έδαφος L) περιεχόμενο οργανικού υλικού που αναμίχθηκε με το τεχνητό εκχύλισμα εδάφους (εκχύλισμα A) και για κάθε έδαφος με το εκχύλισμα του. Οι ραβδώσεις υποδεικνύουν τοπική παρέκκλιση (Ben-Hur et al. 2003).

Οι επιδράσεις της συγκέντρωσης του DOM στην προσρόφηση της atrazine υπολογίστηκαν από της αναλογίες (R_d) ανάμεσα στην K_d για εφαρμοζόμενη διάλυση με καθόλου DOM και αυτών για εφαρμοζόμενες διαλύσεις που περιέχουν DOM (Σχήμα 37).



Σχήμα 37. Η τιμή του R_d σαν λειτουργία του R_{om} , της αναλογίας ανάμεσα στα περιεχόμενα σε διαλυμένο και στερεό οργανικό υλικό για ανάμιξη των διαφόρων εδαφών με τα εκχυλίσματα τους (Ben-Hur et al. 2003).

Όταν $R_d > 1$ υποδεικνύει ότι το DOM μειώνει την προσρόφηση του ζιζανιοκτόνου. Οι τιμές R_d για τα εδάφη L, M, και H, κάθε εδάφους που αναμιχθηκε με το εκχύλισμα του, ήταν 2.68, 1.93, και 1.07, αντίστοιχα (Σχήμα 38). Σε αντίθεση, στην περίπτωση που το έδαφος αναμιχθηκε με ένα διάλυμα που περιείχε μια υψηλότερη συγκέντρωση DOM από το εδαφικό απόσταγμα, μια αύξηση στη συγκέντρωση του DOM στο εφαρμοζόμενο διάλυμα μείωσε τις τιμές του R_d . Αυτό ήταν πιθανών λόγω της προσρόφησης των συμπλεγμάτων DOM-atrazine πάνω στο SOM.



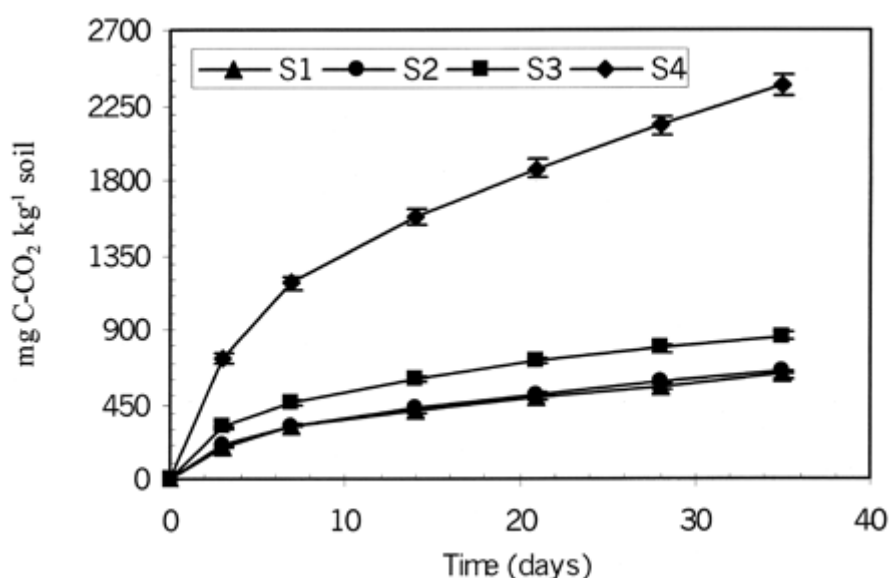
Σχήμα 38. Η τιμή του R_d σαν μια λειτουργία του R_{om} , της αναλογίας ανάμεσα στο περιεχόμενο σε διαλυμένο και στερεό οργανικό υλικό για ανάμιξη των τριών μελετούμενων εδαφών με τα διάφορα εκχυλίσματα εδάφους. Τα εδάφη L, M, και H παρουσιάζουν χαμηλό, μέσο, και υψηλό επίπεδο περιεχομένου οργανικού υλικού, αντίστοιχα (Ben-Hur et al. 2003).

Τα παραπάνω στοιχεία προτείνουν ότι η προσρόφηση της atrazine επηρεάζεται από το περιεχόμενο του DOM καθώς και από το περιεχόμενο του SOM στο έδαφος, με ένα πολύπλοκο τρόπο. Έχει αναφερθεί ότι σύμπλεγμα ή σύνδεση ανάμεσα στην atrazine και το DOM μπορεί να λάβει χώρα όταν η atrazine εφαρμόστηκε στο έδαφος, ξηράθηκε, και στη συνέχεια εκχειλίστηκε με νερό (μια διαδικασία που τυπικά πραγματοποιείται κάτω από συνθήκες εφαρμογής στον αγρό). Ο σχηματισμός του συμπλέγματος μειώνει την προσρόφηση της atrazine εάν το DOM δεν προσροφάται από το έδαφος, ή αυξάνει την προσρόφηση της atrazine όταν το DOM προσροφάται από το έδαφος. Πάντως, σε εδάφη με πολύ υψηλό περιεχόμενο SOM (περίπου 7%), τα συμπλέγματα atrazine-DOM εμφανίστηκαν να παίζουν ένα αμελητέο ρόλο στην προσρόφηση της atrazine στο έδαφος. Αυτό είναι πιθανών εξαιτίας του υψηλού περιεχομένου SOM σε αυτό το έδαφος, το οποίο ήταν ο κυρίαρχος παράγοντας για την προσρόφηση της atrazine στο έδαφος, ακόμη και εάν η συγκέντρωση του DOM ήταν αρκετά υψηλή.

Αυτά τα αποτελέσματα έχουν επιπτώσεις στη μεταφορά της atrazine μέσω του προφίλ του εδάφους. Για εδάφη στα οποία το οργανικό υλικό κατανέμεται ομοιόμορφα με το βάθος, ο σχηματισμός συμπλεγμάτων atrazine-DOM ενισχύει την κινητικότητα της atrazine, γενικά. Το σύμπλεγμα atrazine-DOM μειώνει την κινητικότητα της atrazine εάν οι χαμηλότεροι οριζόντες έχουν χαμηλότερο περιεχόμενο οργανικού υλικού από τους

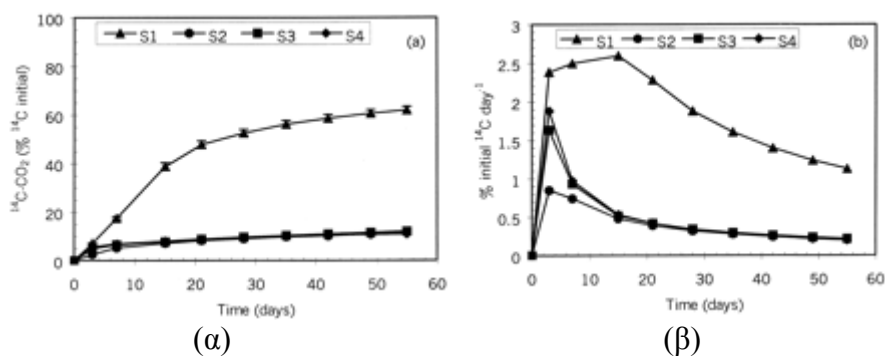
ανώτερους οριζόντες (η περισσότερο τυπική περίπτωση στα εδάφη) λόγω της προσρόφησης του DOM πάνω στα στερεά.

Η συμπεριφορά της atrazine μελετήθηκε σε τέσσερα επιφανειακά εδάφη στην Córdoba, της Αργεντινής, κατά τη διάρκεια επώασεων σε εργαστηριακές συνθήκες (Hang et al., 2003). Τα εδάφη επιλέχθηκαν σε σχέση με την καλλιέργεια (καλλιεργούμενα και μη καλλιεργούμενα) και το σύστημα εναλλαγής καλλιέργειας (συνεχείς σόγια [*Glycine max* (L.) Merr.] και καλαμπόκι (*Zea mays* L.) - σόγια -καλαμπόκι κ.τ.λ.). Ένα φυσικό έδαφος κάτω από χαμόκλαδο χρησιμοποιήθηκε σαν μάρτυρας. Η χρήση της atrazine σε συνθήκες αγρού σχετίστηκε με την καλλιέργεια του καλαμποκιού, έτσι μόνο ένα έδαφος παρέλαβε atrazine χρόνο παρά χρόνο. Η συμπεριφορά της atrazine χαρακτηρίστηκε μέσω της ισορροπίας ραδιενεργότητας του ^{14}C -U-δακτυλίου της atrazine ανάμεσα στο ορυκτοποιημένο κλάσμα, το εκχυλιζόμενο κλάσμα, και τα μη εκχυλιζόμενα δεσμευμένα υπολείμματα (Σχήμα 39).



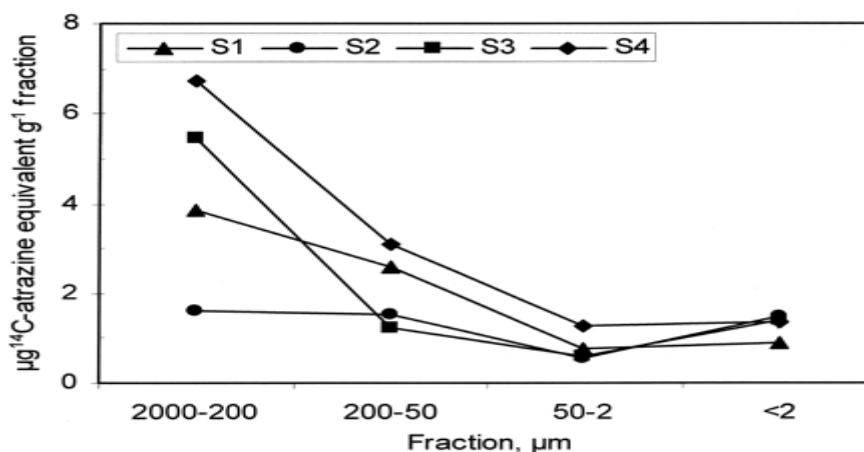
Σχήμα 39. Κινητική ορυκτοποίησης του συνολικού οργανικού άνθρακα (OC) κατά τη διάρκεια εργαστηριακής επώασης των τεσσάρων εδαφών σαν δείκτης της συνολικής μικροβιακής δραστηριότητας (total microbial activity -TMA). S1, μη καλλιεργούμενο με εφαρμογή atrazine στον αγρό. S2, μη καλλιεργούμενο χωρίς εφαρμογή atrazine στον αγρό. S3, συμβατικό καλλιεργούμενο χωρίς εφαρμογή atrazine στον αγρό και S4, κάτω από χαμόκλαδο χωρίς εφαρμογή atrazine στον αγρό (Hang et al. 2003).

Η επιτάχυνση της ορυκτοποίησης της atrazine παρατηρήθηκε μόνο στο έδαφος που παρέλαβε atrazine σε συνθήκες αγρού (Σχήμα 40). Η εφαρμογή της atrazine χρόνο παρά χρόνο ήταν αρκετή να αναπτύξει μια μικροχλωρίδα προσαρμοσμένη στην ικανότητα ορυκτοποίησης του τριαζινικού δακτυλίου.

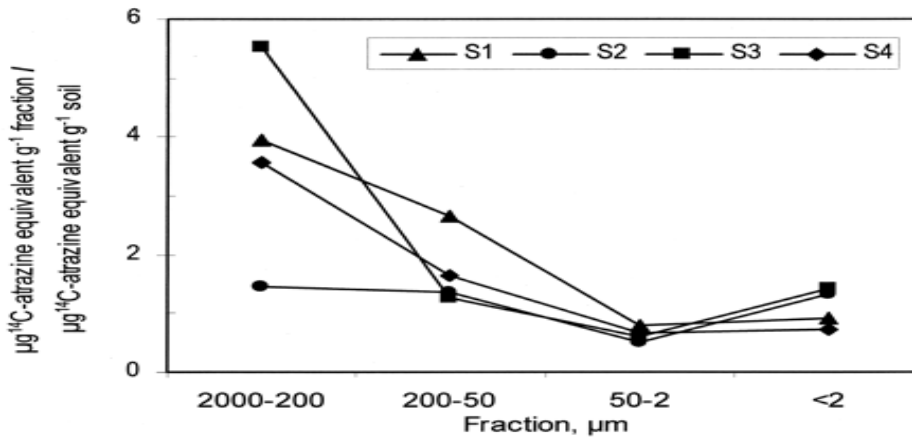


Σχήμα 40. (α) Κινητική ορυκτοποίησης της ^{14}C -atrazine και (β) εξέλιξη των ρυθμών ορυκτοποίησης κατά τη διάρκεια επώασης της ^{14}C -atrazine στα τέσσερα εδάφη. S1, μη καλλιεργούμενο με εφαρμογή atrazine στον αγρό. S2, μη καλλιεργούμενο χωρίς εφαρμογή atrazine στον αγρό. S3, συμβατικό καλλιεργούμενο χωρίς εφαρμογή atrazine στον αγρό και S4, κάτω από χαμόκλαδο χωρίς εφαρμογή atrazine στον αγρό (Hang et al. 2003).

Ο σχηματισμός των δεσμευμένων υπολειμμάτων ήταν ραγδαίος και αυξήθηκε με το περιεχόμενο του οργανικού υλικού του εδάφους. Το χονδρόκοκκο μέγεθος των εδαφικών κλασμάτων (2000-200 και 200-50 μm) περιείχε το μη χυμοποιημένο οργανικό υλικό που παρουσίαζε την μεγαλύτερη ικανότητα να σχηματίζει δεσμευμένα υπολείμματα (Σχήματα 41 και 42). Καμιά διαφορά δεν παρατηρήθηκε στη συμπεριφορά της atrazine στα καλλιεργούμενα και μη καλλιεργούμενα εδάφη, πιθανώς λόγω της ομοιόμορφης δειγματοληψίας σε βάθος 20 cm. Αυτό οφείλεται στην ισχυρή στρωμάτωση του οργανικού υλικού στα εδάφη κάτω από μη καλλιεργούμενα συστήματα, που θα μπορούσε να είναι αναγκαία για να κάνει τη δειγματοληψία του εδάφους και τη μελέτη της συμπεριφοράς της atrazine να ακολουθεί τη στρωμάτωση των σχεδίων του SOM.

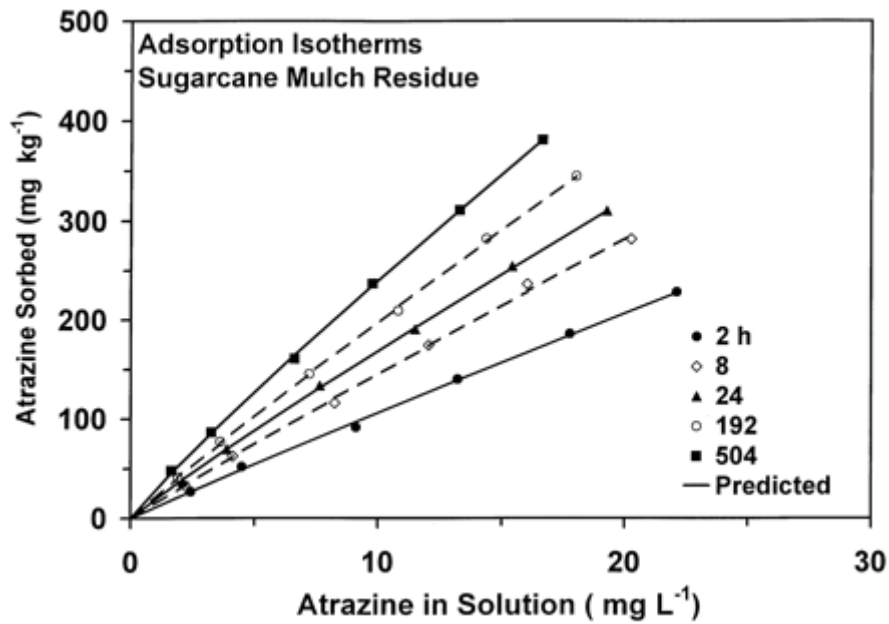


Σχήμα 41. Ποσά δεσμευμένων υπολειμμάτων atrazine, σε διάφορα εδαφικά κλάσματα μεγέθους, εκφραζόμενα σαν ισοδύναμα ^{14}C -atrazine ανά g του κλάσματος (Hang et al. 2003).

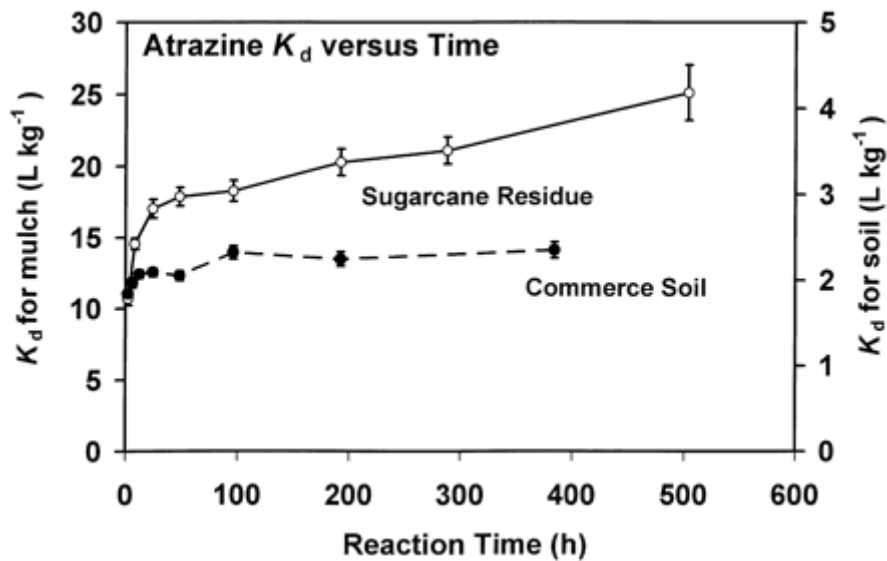


Σχήμα 42. Σχετικός εμπλουτισμός των δεσμευμένων υπολειμμάτων atrazine σε σχέση με το μέγεθος του κλάσματος. Ο σχετικός εμπλουτισμός καθορίζεται σαν η αναλογία ανάμεσα στο περιεχόμενο στο κλάσμα και το περιεχόμενο σε ολόκληρο το έδαφος (Hang et al. 2003).

Οι κινητικές προσρόφησης και εκρόφησης είναι αναγκαία συστατικά για μοντελοποίηση της μετακίνησης και δέσμευσης των εφαρμοσμένων χημικών στα εδάφη και για το κλάσμα των χημικών που είναι επιδεκτικό για απορροφή. Σε μια μελέτη (Selim and Zhu, 2005) ερευνήθηκαν τα χαρακτηριστικά δέσμευσης της atrazine σε ένα στρώμα από σάπια φύλλα υπολειμμάτων ζαχαροκάλαμου (*Saccharum* spp. Hybrid) βασιζόμενα σε μελέτες κινητικής προσρόφησης - εκρόφησης. Μια μέθοδος κινητικής προσρόφησης χρησιμοποιήθηκε για να ποσοτικοποιήσει την δέσμευση των υπολειμμάτων στα υπολείμματα του φυλλώματος για μια ευρεία παραλλαγή συγκεντρώσεων atrazine και χρόνων αντίδρασης. Εκρόφηση πραγματοποιήθηκε ακολουθούμενη από 504 ώρες προσρόφησης χρησιμοποιώντας διαδοχικές αραιώσεις, ακολουθούμενες από εκχύλιση με μεθανόλη. Η δέσμευση της atrazine από τα υπολείμματα φύλλων περιγράφηκε χρησιμοποιώντας ένα γραμμικό μοντέλο όπου ο συντελεστής κατανομής (K_d) αυξήθηκε με το χρόνο αντίδρασης από 10.40 σε 23.4 cm³/g μετά από 2 και 504 ώρες, αντίστοιχα (Σχήμα 43). Οι τιμές της K_d για τα υπολείμματα φύλλων ήταν μιας τάξης μεγέθους υψηλότερες από αυτές που βρέθηκαν σε εμπορικά λυοπηλώδη εδάφη όπου τα φυτά ζαχαροκάλαμου αναπτύσσονταν (Σχήμα 44).



Σχήμα 43. Ισόθερμα προσρόφησης της atrazine από υπολείμματα φύλλων σακχαροκάλαμου σε διαφορετικούς χρόνους αντίδρασης. Οι συμπαγείς γραμμές είναι προβλέψεις χρησιμοποιώντας ένα γραμμικό μοντέλο (Selim and Zhu, 2005).



Σχήμα 44. Μετρούμενος συντελεστής κατανομής (K_d) της atrazine κατά το χρόνο αντίδρασης προσρόφησης για τα υπολείμματα φύλλων σακχαροκάλαμου και εμπορικού εδάφους (Selim and Zhu, 2005).

Ένα κινητικό πολυαντιδραστικό μοντέλο χρησιμοποιήθηκε επιτυχημένα στην περιγραφή της συμπεριφοράς προσρόφησης με το χρόνο αντίδρασης. Το μοντέλο ήταν επιτυχημένο στην περιγραφή της παρατηρούμενης συμπεριφοράς υστέρησης της atrazine κατά τη διάρκεια εκρόφησης για τις συγκεντρώσεις εισαγωγής. Ο μέσος όρος της atrazine που ανακτήθηκε και ακολουθούσε έξι διαδοχικά βήματα εκρόφησης, ήταν 63.67 ± 4.38 % του

προσροφούμενου ποσού. Επιπλέον, ο συντελεστής υστέρησης που βασίστηκε στη διαφορά της περιοχής ανάμεσα στα ισόθερμα προσρόφησης και εκρόφησης ήταν ικανός να ποσοτικοποιήσει την υστέρηση του ισόθερμου εκρόφησης.

Μια μελέτη προσρόφησης - εκρόφησης της atrazine, εξαρτώμενη από το χρόνο, εκτελέστηκε από τους Drori et al., (2005) για να αποκαλύψει τη συμπεριφορά της στο νερό αποβλήτων και των γλυκών νερών που χρησιμοποιούνται στην άρδευση των εδαφών. Η συγγένεια προσρόφησης της atrazine στο γλυκό νερό που χρησιμοποιούνταν για άρδευση εδαφών ήταν σημαντικά υψηλότερη από αυτή υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιούνταν για άρδευση παρόμοιων εδαφών. Ο υπολογιζόμενος άνθρακας και οι τιμές του συντελεστή κατανομής (K_{oc}) για το γλυκό νερό ήταν 70.7 και 34.2 L/kg οργανικού C και οι τιμές για νερό αποβλήτων που χρησιμοποιήθηκε για άρδευση ήταν 52.6 και 29.9, αντίστοιχα για τα δύο εξεταζόμενα εδάφη. Αυτές οι διαφορές δεν προέκυπταν από αλληλεπιδράσεις της atrazine με το διαλυμένο οργανικό υλικό (DOM) των εδαφών που χρησιμοποιήθηκε νερό αποβλήτων. Όλα τα ισόθερμα εκρόφησης έδειχναν υστέρηση. Χαμηλότερη εκρόφηση φάνηκε σε πειράματα προσρόφησης - εκρόφησης διάρκειας 14 ημερών, ακόμη και αν οι παράμετροι συγγένειας προσρόφησης ήταν παρόμοιοι για μια περίοδο προσρόφησης 2 και 14 ημερών. Υψηλότερη υστέρηση εκρόφησης παρατηρήθηκε για μεγαλύτερο χρόνο επαφής προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας για τα δύο εδάφη, με την εκρόφηση να μειώνεται με τη μείωση του φορτίου της atrazine. Παρόμοιοι παράμετροι προσρόφησης της atrazine αποκτήθηκαν για τις δύο περιόδους προσρόφησης και η αυξανόμενη δυσκολία εκρόφησης με τον αυξανόμενο χρόνο επαφής οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η διαδικασία προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε δύο στάδια. Πρώτα, η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε πραγματικά διαθέσιμες θέσεις, και ένα μεταγενέστερο στάδιο, που τα προσροφούμενα μόρια αλληλεπιδρούν με το οργανικό υλικό του εδάφους (SOM) ή τα SOM - συμπλέγματα ορυκτών, έτσι που η ικανότητα εκρόφησης της atrazine να παρεμποδίζεται σημαντικά. Το υψηλότερο δυναμικό προσρόφησης και η χαμηλότερη ικανότητα εκρόφησης στα γλυκά νερά που χρησιμοποιούνται στην άρδευση εδαφών, προτείνουν ότι το SOM το οποίο βρίσκεται στο νερό αποβλήτων που χρησιμοποιείται στην άρδευση εδαφών καθυστερεί ή παρεμποδίζει την αλληλεπίδραση της atrazine με θέσεις που είναι φυσικά παρούσες σε αυτά τα εδάφη.

Η αυξημένη μεταφορά της εφαρμοζόμενης atrazine στο έδαφος μετά από άρδευση με επεξεργασμένα απόβλητα θεωρήθηκε ότι εξαρτάται από τη σχέση της atrazine με το διαλυτό οργανικό υλικό (DOM) του αποβλήτου. Πειράματα με άρδευση για μεγάλα διαστήματα με απορρέοντα απόβλητα, ακόμη και μικρής ποσότητας DOM προκάλεσε μείωση της προσρόφησης της atrazine και κατά συνέπεια αύξηση μετακίνησης της atrazine, οφειλόμενη σε ένα συνδυασμό επιδράσεων (Seol and Lee 2000). Η επίδραση της σχέσης atrazine και DOM κατά τους παραπάνω ερευνητές, που προέκυψε από χρήση δημοτικών αποβλήτων, απόβλητων που προέρχονταν από στέρνες με απόβλητα χοίρων και διαλυμένα Aldrich χουμικά οξέα (HA), πάνω στην

προσρόφηση ιλυοπηλώδους και αμμοπηλώδους εδάφους μελετήθηκε. Η ειδική σχέση της atrazine με το DOM, η προσρόφηση του DOM στο έδαφος και η προσρόφηση της atrazine στο έδαφος ποσοτικοποιήθηκε. Η ένωση της atrazine στο DOM ομαλοποιούνταν με τον οργανικό άνθρακα (OC) να κυμαίνονταν από 30 προς 1000 L/kg OC. Η προσρόφηση του DOM στο έδαφος κυμαίνονταν από 1.5 προς 10 L/kg, με το ιλυοπηλώδες έδαφος να έχει μεγαλύτερη συγγένεια για το DOM από το αμμοπηλώδες έδαφος. DOM πάνω από 150 mg OC/L δεν κατέστελλε σημαντικά την προσρόφηση της atrazine στα εδάφη. Γενικά οι Seol and Lee (2000) συμπέραναν ότι η επίδραση της σχέσης atrazine και DOM στην προσρόφηση της atrazine εξαρτάται από τη φύση και της αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στην atrazine, το έδαφος και το DOM. Για ενδιάμεσης πολικότητας s-triazines τα στοιχεία προσρόφησης δείχνουν ότι η σχέση με το DOM αποβλήτων θα έχει μια μικρή έως αμελητέα επίδραση στην προσρόφηση των γεωργικών φαρμάκων στις περισσότερες περιπτώσεις. Πάντως, εφαρμόζοντας άρδευση με απορρέοντα απόβλητα για μεγάλο χρονικό διάστημα, ακόμη και μια μικρή καταστολή στην προσρόφηση μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένη μετακίνηση του γεωργικού φαρμάκου.

Μια μελέτη στον αγρό διεξήχθη από τους Mbuya et al. (2001) για να καθοριστεί η τύχη της atrazine εντός της ζώνης του ριζικού συστήματος (βάθους 0 έως 90 cm), σε αμμόδες έδαφος καλλιεργημένο με σόργο [*Sorghum bicolor* (L.) Moench], στο Gainesville της Φλόριντα. Η atrazine εφαρμόστηκε ομοιόμορφα με ένα ρυθμό 1.12 kgr a.i. /ha σε μια καλλιέργεια σόργου κάτω από μέτρια άρδευση, άριστη άρδευση και καθόλου άρδευση, 2 ημέρες μετά την εμφάνιση της καλλιέργειας. Βρώμιο σαν ιχνηθέτης για τη μετακίνηση εφαρμόστηκε στο έδαφος σαν NaBr με ένα ρυθμό 45 kgr Br /ha, 3 ημέρες πριν την εφαρμογή της atrazine. Το περιεχόμενο του εδάφους σε νερό, η atrazine και οι συγκεντρώσεις του Br⁻ καθορίστηκαν σε συνάρτηση με το χρόνο, χρησιμοποιώντας δείγματα εδάφους που πάρθηκαν από τη ζώνη του ριζικού συστήματος. Ο συντελεστής προσρόφησης της atrazine και οι ρυθμοί αποικοδόμησης καθορίστηκαν στο εργαστήριο σε συνάρτηση με το βάθος για ολόκληρη τη ριζική ζώνη. Η atrazine προσροφόταν δυναμικά στα 30 πάνω εκατοστά του εδάφους και η περισσότερη από της atrazine που επανακτήθηκε από το έδαφος κατά τη διάρκεια της περιόδου ανάπτυξης ήταν σε αυτό το βάθος. Ο χρόνος ημιζωής της atrazine υπολογίστηκε σε 32 ημέρες στο επιφανειακό έδαφος και σε 83 ημέρες στο υπέδαφος. Η συγκέντρωση της atrazine εντός της ζώνης του ριζικού συστήματος μειώθηκε από 0.44 kgr a.i./ha 2 ημέρες μετά την εφαρμογή σε 0.1 kgr a.i./ha 26 ημέρες μετά την εφαρμογή. Αμελητέα ποσά της atrazine (περίπου 5 μg/kg) καθορίστηκαν κάτω από τα 60 cm βάθος εδάφους 64 ημέρες μετά την εφαρμογή. Η μεγαλύτερη μείωση της συγκέντρωσης της atrazine στη ζώνη του ριζικού συστήματος κατά τη διάρκεια του χρόνου αποδόθηκε στην αποικοδόμηση. Σε αντίθεση όλο το εφαρμοζόμενο βρώμιο εκπλύθηκε πέρα από το βάθος των 60 cm του εδάφους κατά τη διάρκεια του ίδιου χρονικού διαστήματος.

Η προσρόφηση της atrazine περιγράφηκε από τη γραμμική εξίσωση του Freundlich :

$$S = K_d C^n$$

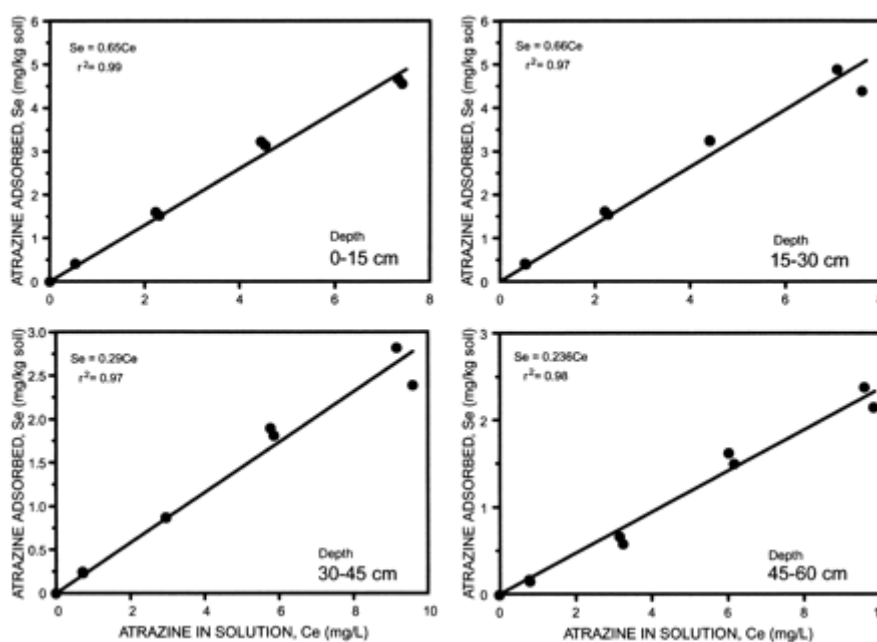
Όπου S είναι η προσροφούμενη συγκέντρωση της atrazine σε ισορροπία (mg/kg εδάφους), C είναι η συγκέντρωση της atrazine στο διάλυμα σε ισορροπία (mg/L), K_d είναι ο συντελεστής προσρόφησης (L/kg) και n είναι ο εκθέτης (θεωρούμαι ότι είναι ίσος με το 1).

Η αποικοδόμηση της atrazine θεωρήθηκε ότι ακολουθεί την παρακάτω εξίσωση πρώτης τάξεως:

$$M = M_0 \exp(-kt)$$

Όπου M είναι η μάζα του ζιζανιοκτόνου ανά μονάδα βάρους του εδάφους (mg/kg) σε ένα δεδομένο χρόνο (t), M_0 είναι η αρχική μάζα του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος (mg/kg) σε χρόνο μηδέν (t_0), k είναι ο συντελεστής ρυθμού αποικοδόμησης (d^{-1}) και t είναι ο χρόνος.

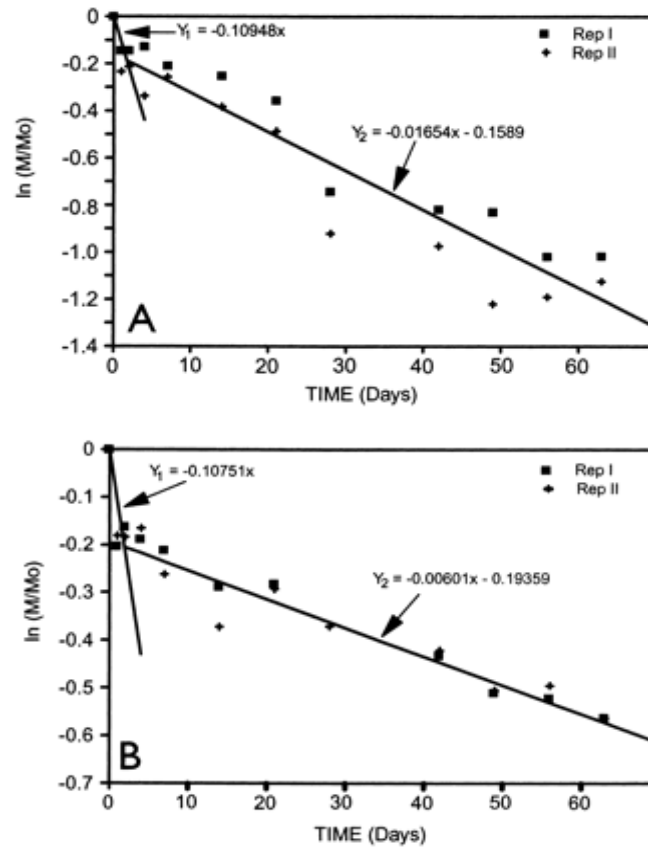
Τα ισόθερμα προσρόφησης της atrazine περιγράφηκαν από τη γραμμική εξίσωση του Freundlich. Οι τιμές του συντελεστή προσρόφησης K_d μειώθηκαν με το βάθος από 0.65 L/kg για τα πρώτα 30 cm του εδάφους μέχρι 0.16 L/kg από τα 60 έως 90 cm βάθος εδάφους (Σχήμα 45).



Σχήμα 45. Γραμμικά ισόθερμα προσρόφησης της atrazine για εδάφη από διάφορα βάθη, που είχαν αρδευτεί στην περιοχή Gainesville της Φλόριντας (Mbuya et al., 2001).

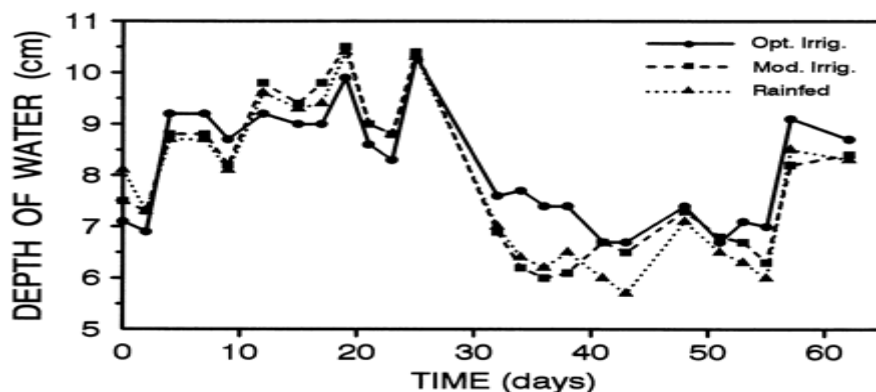
Η αποικοδόμηση της atrazine δεν μπορούσε να περιγραφεί επαρκώς από μια απλή εξίσωση. Υπήρχαν δύο συντελεστές ρυθμού αποικοδόμησης, που περιγράφηκαν μέσω της αρχικής και δευτερογενούς φάσης. Ο ρυθμός αποικοδόμησης της atrazine για της πρώτες 7 ημέρες (αρχική φάση) ήταν γρήγορος, ακολουθούμενος από ένα αργό ρυθμό (δευτερογενή φάση) (Σχήμα 46). Η atrazine είχε στην αρχική φάση συντελεστές ρυθμού αποικοδόμησης 0.1095 και 0.1075 d^{-1} για το επιφανειακό έδαφος και το υπέδαφος, αντίστοιχα. Στη δευτερογενή φάση οι συντελεστές ρυθμού

αποικοδόμησης ήταν 0.0165 και 0.0060 d⁻¹ για το επιφανειακό έδαφος και το υπέδαφος, αντίστοιχα. Υπολογίστηκε ότι ο χρόνος ημιζωής (t_{1/2}) ποίκιλε από 6.3 της 32 ημέρες για το επιφανειακό έδαφος και από 6.4 της 83 ημέρες για το υπέδαφος, εξαρτώμενη από τη φάση αποικοδόμησης.



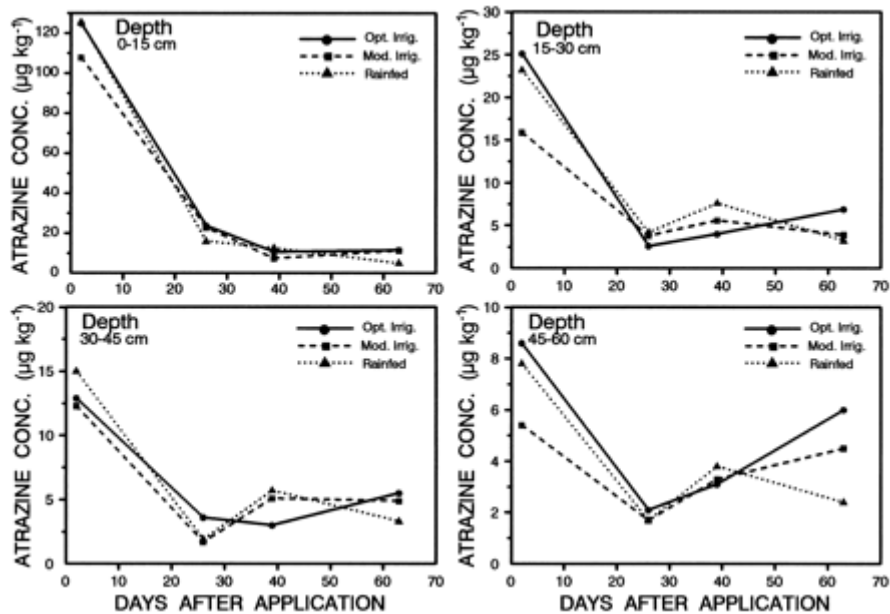
Σχήμα 46. Αποικοδόμηση της atrazine σε ένα επιφανειακό έδαφος (A) και σε υπέδαφος (B) που είχαν αρδευτεί κάτω από ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες (Mbuya et al., 2001).

Τα παρατηρούμενα βάθη του νερού από τα 0 έως τα 90 cm του εδάφους μεταξύ 13 Μαΐου και 15 Ιουλίου ποτέ δεν ξεπερνούσαν τα 10,5 cm. Η μείωση του νερού με το βάθος οφειλόταν στην εξατμισοδιαπνοή ή στην αποστράγγιση, ενώ η αύξηση με το βάθος οφειλόταν στην βροχοπτώση ή στην άρδευση. Τα στοιχεία από τη βροχοπτώση και άρδευση φαίνονται στην Σχήμα 47.



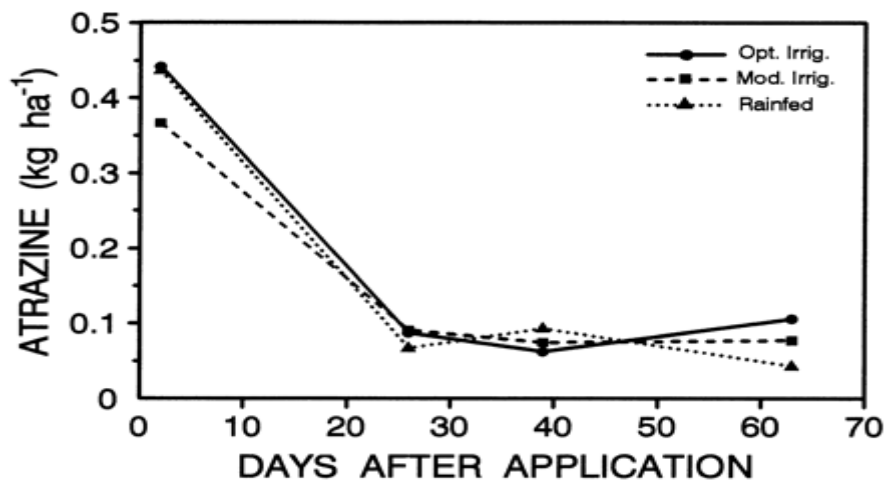
Σχήμα 47. Απόθεμα νερού από 0 έως 90 cm βάθος εδάφους, σε έδαφος καλλιεργημένο με σόργο κάτω από τρία καθεστώτα εφαρμογής νερού μεταξύ 13 Μαΐου και 15 Ιουλίου 1991 (Mbuya *et al.*, 2001).

Ανάλυση της atrazine πραγματοποιήθηκε 2, 26, 39 και 63 ημέρες μετά την εφαρμογή. Στο σχήμα 48, φαίνεται το ποσό της atrazine που ανακτήθηκε από διάφορα βάθη του εδάφους σε συνάρτηση με το χρόνο.



Σχήμα 48. Συγκεντρώσεις της atrazine σε διάφορα βάθη εδάφους κάτω από τρία καθεστώτα εφαρμογής νερού στην περιοχή Gainesville της Φλόριντας (Mbuya *et al.*, 2001).

Μέσος όρος 0.44 kg a.i. atrazine/ha βρέθηκε εντός των 0 έως 90 cm βάθος 2 ημέρες μετά την εφαρμογή (Σχήμα 49) που ήταν πολύ λιγότερη από ότι υπολογίστηκε στην εφαρμογή δηλ. 1.12 kg a.i. atrazine/ha.



Σχήμα 49. Συγκεντρώσεις της atrazine εντός 0 έως 90 cm βάθους εδάφους σε ένα αγρό καλλιεργημένο με σόργο κάτω από τρία καθεστώτα εφαρμογής νερού στην περιοχή Gainesville της Φλόριντας (Mbuya et al., 2001).

Εικοσιτέσσερις ημέρες αργότερα, 0.10 kg a.i. atrazine/ha βρέθηκαν εντός των 0 έως 90 cm βάθους εδάφους και τα επίπεδα παρέμειναν αρκετά σταθερά στη συνέχεια.

Οι παραπάνω ερευνητές κατέληξαν στα συμπεράσματα ότι η συγκέντρωση της atrazine εντός του βάθους του εδάφους των 0 έως 90 cm μειώθηκε με την αύξηση του βάθους παντού κατά την πειραματική περίοδο. Αυτή η τάση υποστηρίχθηκε από τον υψηλότερο συντελεστή προσρόφησης (K_d) της atrazine για το επιφανειακό έδαφος σε σύγκριση με το υπέδαφος. Το περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα (OC) του εδάφους μειώθηκε με την αύξηση του βάθους, προτείνοντας ότι αυτό είχε μια άμεση επίδραση στην προσρόφηση της atrazine και συνεπώς στην έκπλυση της. Ο ρυθμός αποικοδόμησης της atrazine ήταν υψηλότερος στο επιφανειακό έδαφος σε σύγκριση με του υπεδάφους. Υψηλότεροι ρυθμοί αποικοδόμησης της atrazine ήταν πιθανόν αποτέλεσμα της υψηλότερης μικροβιακής δραστηριότητας στο επιφανειακό έδαφος. Οι συγκεντρώσεις της atrazine που μετρήθηκαν κάτω από το βάθος των 60 cm του εδάφους ήταν μικρότερες από 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$, προτείνοντας ότι η έκπλυση πέρα από τη ζώνη του ριζικού συστήματος ήταν ελάχιστη. Η προσρόφηση και η αποικοδόμηση, συνεπώς, μείωναν την έκπλυση της atrazine κάτω από τη ζώνη των ριζών όταν συγκρίθηκε με αυτή του βρωμίου, το οποίο δεν προσροφάται ή αποικοδομείται στο έδαφος. Σαν πρακτικό αποτέλεσμα, η χρήση καλλιεργειών που βελτιώνουν το περιεχόμενο του εδάφους σε οργανικό άνθρακα, όπως είναι η ενσωμάτωση κοπριάς και υπολειμμάτων καλλιεργειών στο έδαφος είναι πιθανόν να μειώνουν την έκπλυση της atrazine με την αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας η οποία επιταχύνει την αποικοδόμηση της atrazine και την αύξηση της προσρόφησης της atrazine.

Τα οξείδια του σιδήρου είναι σημαντικά συστατικά που επηρεάζουν την προσρόφηση ποικίλων ανόργανων και οργανικών συστατικών στα εδάφη και ιζήματα. Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από της Clausen and Fabricius (2001) η προσρόφηση στα οξείδια του σιδήρου των μη ιονικών γεωργικών φαρμάκων καθορίστηκε με βάση το pH, την ιονική δύναμη, και τη συγκέντρωση του γεωργικού φαρμάκου. Τα ερευνούμενα οξείδια του σιδήρου περιελάμβαναν το two-line ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), το γκετίτη (goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$), και το λεπιδοκροκίτη (lepidocrocite, $\gamma\text{-FeOOH}$). Ένα από τα επιλεγόμενα γεωργικά φάρμακα ήταν η atrazine. Η προσρόφηση της μη ιονικής atrazine ήταν ασήμαντη πάνω στα οξείδια του σιδήρου. Η προσροφητική ικανότητα αυξήθηκε με τη μείωση του pH, με τη μέγιστη προσρόφηση να παρατηρείται περίπου στις τιμές του pK_a . Η προσθήκη CaCl_2 σε συγκεντρώσεις από 0.0025 έως 0.01 M έγινε αιτία η προσροφητική ικανότητα να ελαττωθεί. Η προσροφητική ικανότητα στα οξείδια του σιδήρου αυξήθηκε με τη σειρά : λεπιδοκροκίτης < γκετίτης < two-line ferrihydrite. Οι διαφορές στις προσροφητικές ικανότητες μεταξύ οξειδίων του σιδήρου

μπορούν να εξηγηθούν από διαφορές στην πυκνότητα των χωριστά συντονιζόμενων υδροξυλικών ομάδων που βρίσκονται στις επιφανειακές θέσεις των οξειδίων.

Σε μια σχετική με την παραπάνω μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Clausen et al., (2001) βρέθηκε ότι η προσρόφηση της atrazine δεν ήταν σημαντική στον χαλαζία (quartz), στον καλσίτη (calcite), και α-αλουμίνα (α-alumina). Μια σημαντική προσρόφηση βρέθηκε στο ορυκτό της αργίλλου, καολινίτη (kaolinite). Η προσρόφηση της atrazine ήταν ανεπιπρόσπαστη από το pH και την ιονική δύναμη. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι το περιεχόμενο της αργίλλου πιθανόν ελέγχει την προσρόφηση της atrazine στα χαμηλού περιεχομένου συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) υδροφόρα ιζήματα.

Η αποικοδόμηση, η προσρόφηση και η μεταφορά της atrazine ερευνήθηκαν από τους Pang et al. (2005) σε κορεσμένα παράκτια αμμώδη υδροφόρα. Το ζιζανιοκτόνο επώαστηκε με αποστειρωμένο και μη-αποστειρωμένο υπόγειο νερό ή με ανάμιξη του υπόγειου νερού και του υδροφόρου υλικού στο σκοτάδι στους 15°C για 120 ημέρες. Ο υπολογιζόμενος χρόνος ημιζωής της atrazine στην περίπτωση της ανάμιξης του υπόγειου νερού με το αμμώδες υδροφόρο ήταν 36 (31-40) ημέρες. Σχετικά με τα αποτελέσματα της ανάμιξης του υπόγειου νερού με το αμμώδες υδροφόρο, η atrazine δεν αποικοδομήθηκε στη φάση του υπόγειου νερού. Οι χημικές και βιολογικές διαδικασίες αποικοδόμησης φάνηκε να είναι σημαντικές στην αποικοδόμηση της atrazine. Πειράματα με ισόθερμα εκτελέστηκαν σε pH 4.6-4.7 για να αποκτηθεί ο συντελεστής προσρόφησης κάτω από συνθήκες ισορροπίας. Τα ισόθερμα στοιχεία της atrazine ταίριαζαν καλά με τη μη γραμμική Freundlich λειτουργία με ένα εκθέτη του συντελεστή προσρόφησης που ήταν μεγαλύτερος από 1. Πειράματα με στήλες εκτελέστηκαν με μια τυπική ταχύτητα ροής 0.5 m ανά ημέρα για 60 ημέρες για να μελετηθεί η εξασθένιση και η μεταφορά της atrazine κάτω από τις δυναμικές συνθήκες ροής. Η atrazine εμφάνισε χαμηλή κινητικότητα σε σχέση με άλλα μη ιονισμένα γεωργικά φάρμακα (hexazinone, procymidone) που χρησιμοποιήθηκαν, και μια πιθανή εξήγηση αυτής της παρατήρησης είναι ότι η ιονισμένη atrazine δεσμεύεται στα αντίθετα φορτισμένα ιονισμένα οξείδια, και τα ιονισμένα οξείδια έχουν μικρότερη επίδραση στην προσρόφηση άλλων μη ιονισμένων γεωργικών φαρμάκων. Σαν αποτέλεσμα της μη γραμμικής κινητικής προσρόφησης, οι παράγοντες επιβράδυνσης των γεωργικών φαρμάκων στα συστήματα των υπόγειων νερών δεν θα είναι σταθεροί και θα μειώνονται με τη μείωση των συγκεντρώσεων των γεωργικών φαρμάκων και την αύξηση των ταχυτήτων ροής. Γι' αυτό το λόγο, η χρήση του στοιχείου του ισόθερμου ισορροπίας πιθανά θα υπερπροβλέψει την προσρόφηση των γεωργικών φαρμάκων στα συστήματα του υπόγειου νερού.

Κάτω από αερόβιες συνθήκες, στους 20°C, στο εργαστήριο, ο χρόνος ημιζωής της atrazine ήταν 41 - 146 ημέρες με ένα μέσο όρο 81 ημερών. Η ορυκτοποίηση ήταν πολύ αργή με μια αναφερόμενη παραγωγή CO₂ 6 % σε 300 ημέρες. Ένας αναερόβιος χρόνος ημιζωής 160 ημερών αναφέρθηκε.

Μελέτες αγρού που πραγματοποιήθηκαν στην Ελβετία, Αυστρία, Γαλλία και USA έδειξαν χρόνους ημιζωής μεταξύ 5 – 60 ημερών με ένα μέσο όρο 29 ημερών. Θεωρώντας τη ρύπανση του υπόγειου νερού, η atrazine και οι τρεις μεταβολίτες της, η desethylatrazine (DEA), η desisopropylatrazine (DIA) και η hydroxyatrazine αποτελούν κίνδυνο να έχουν μια μη αποδεκτή έκπλυση (EC, 1996a).

Οι Csutoras and Kiss, (2007) εξέτασαν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο τύπων εδάφους και μερικών χαρακτηριστικών γεωργικών φαρμάκων και προϊόντων φωτοαποικοδόμησης. Στα σκούρα εδάφη των δασών τα γεωργικά φάρμακα δεσμεύονταν περισσότερο δυνατά από ότι στα αμμώδη εδάφη (πίνακας 14). Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τη διαφορά στη δομή του εδάφους και τη σύσταση των σωματιδίων του εδάφους. Η δύναμη σύνδεσης των δεσμευμένων ουσιών είναι βαθμιαία μεγαλύτερη στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους από ότι στα επιφανειακά στρώματα. Τα φωτοαποικοδομούμενα συστατικά της atrazine δεσμεύονται περισσότερο ισχυρά με τα σωματίδια του εδάφους από ότι τα αρχικά μόρια των γεωργικών φαρμάκων. Οι παραπάνω συγγραφείς δημιούργησαν τη <<σχετική προσροφητική τιμή>> (relative adsorption value) για να υπολογίσουν τη δύναμη δέσμευσης του ίδιου συστατικού σε αμμώδες και σκούρο δασικό έδαφος. Η σχετική τιμή προσρόφησης υπολογίστηκε σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση: $A_{rel.}$ (το ποσό της έκλυσης σε αμμώδες έδαφος + το ποσό της έκλυσης σε σκούρο δασικό έδαφος) / 40.

Πίνακας 14. Τύποι εδάφους, γεωργικά φάρμακα, στρώματα εδάφους, και ποσά του εκλούσματος (Csutoras and Kiss, 2007).

Soil type	Pesticide	Soil layers (cm)		
		0–20	50–100	150–200
Sandy	Atrazine	17.5	18.5	23
Sandy	Simazine	18	19.5	24.5
Brown	Atrazine	26.5	31	72
Brown	Simazine	27.5	31.5	74

Κύριο ενδιαφέρον για κάθε γεωργικό φάρμακο αποτελεί η δυνατότητα του να μετακινείται από το έδαφος προς τα επιφανειακά και τα υπόγεια υδατικά συστήματα που χρησιμοποιούνται ως πηγές πόσιμου νερού. Η προσρόφηση και εκρόφηση της Simazine στο έδαφος παίζει βασικό ρόλο στην παρεμπόδιση της ρύπανσης του νερού, η οποία με τη σειρά της επηρεάζεται από την ετερογενή φύση του εδαφικού συστήματος, δεδομένης της διαφοράς στον τύπο του εδάφους και της ποσότητας του οργανικού υλικού (OM).

Μια μελέτη προσρόφησης της Simazine σε μοντμοριλλονίτη καλυμμένο με υδροξυ αλουμίνιο (hydroxy aluminum) πραγματοποιήθηκε από τους Sannino et al. (1999b). Η Simazine προσροφήθηκε περισσότερο στην άργιλλο σε χαμηλό pH (3,7) στις ακάλυπτες επιφάνειες της αργίλλου ($K_{oc}=458$) (Πίνακας 15), ενώ αντίθετα, η προσρόφηση της Simazine στο υδροξυ αλουμίνιο καλυμμένο μοντμοριλλονίτη μειώθηκε ($K_{oc}=59$). Σε pH 5,6 η προσρόφηση της simazine μειώνονταν σημαντικά ($K_{oc}=16$) (Πίνακας 15). Οι

καμπύλες προσρόφησης της Simazine στη μελέτη αυτή έδειξαν δύο τύπους προσρόφησης. Μια γρήγορη που ακολουθούνταν από μια αργή προσρόφηση. Τέτοια συμπεριφορά προσρόφησης υποδεικνύει την παρουσία ελεγχόμενων διαδικασιών διάχυσης. Πειράματα εκρόφησης έδειξαν ότι πολύ λιγότερη Simazine εκροφήθηκε από την επιφάνεια του μοντμοριλλονίτη υποδεικνύοντας δυναμικές ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (χαμηλή συγκέντρωση της Simazine). Σε μια παρόμοια μελέτη από της Celis et al. (1997), αναφέρθηκε ότι ο μοντμοριλλονίτης είναι το κύριο ορυκτό κολλοειδές του εδάφους που συνεισφέρει στην προσρόφηση της Simazine και σε αντίθεση, το ferrihydrite, ένα όξινο ορυκτό του σιδήρου, δεν προσροφά Simazine. Αυτοί ανέφεραν ότι όταν οι υδροφοβικές διαδικασίες δεν είναι κυρίαρχες, αλληλεπιδράσεις και ανταγωνισμός για θέσεις προσρόφησης ανάμεσα στη Simazine και τα μόρια του νερού μπορεί να λάβουν χώρα (Laird et al., 1992).

Πίνακας 15. Προσρόφηση της Simazine σε διάφορους προσροφητές(Gunasekara, 2004).

Συγγραφέας	%OC	Προσροφητής	Συνθήκες	KD(ml / g)	Κοκ	Μέθοδος
Sannino et al., 1999b	0	Μοντμοριλλονίτης	pH=3.7	458	458	Ισόθερμα
			pH=5,6	16	16	Ισόθερμα
			pH=3,7 & Al(OH) ₃ =18mequivAl/g αργίλλου	19	59	Ισόθερμα
Beltran et al., 1998	0,1	Εδάφη με διαφορετικό % OC		0,4	400	Break-through curves
	3			25	833	
Brereton et al., 1999	NA	Black fly silk		19000		Ισόθερμα
Reddy et al., 1992	0,5	Λειπή άμμο		0,29	58	Ισόθερμα
	1,39	Λειπό Αμμοπηλώδη		1,06	76	
Barriuso et al., 1997	1,08	Έδαφος		0,78	74	Break-through curves
	16,87	Κομπόστα		10,5	62	
Cox et al., 1999	0,66	Έδαφος			67	Ισόθερμα
	2,53				44	
Cox et al., 2000b	0,66	Αμμώδες έδαφος		2,9	445	Ισόθερμα
	16	Αμμώδες έδαφος με στερεό OOMW* τροποποιητή		16	1550	
	0,76	Μοντμοριλλονίτη		12,9	1700	
	16	Μοντμοριλλονίτη με στερεό OOMW* τροποποιητή		21,5	1537	

*Organic olive - mill waste

Η προσρόφηση της simazine σε έξι, Βραζιλιανά εδάφη, πλούσια σε ορυκτά, μελετήθηκε από της Oliveira et al. (2001). Τα εδάφη αποτελούνταν από goethite, gibbsite, αιματίτη (hematite) και 1 : 1 άργιλλο όπως ο καολινίτης, με χαμηλό περιεχόμενο σε OM. Η προσρόφηση της simazine σε αυτά τα εδάφη δεν συσχετίζεται με το περιεχόμενο σε ιλύς ή άμμο. Η K_{oc} για τη simazine στα εδάφη ήταν χαμηλότερη από 116. Άλλες μελέτες έδειξαν παρόμοια χαμηλές τιμές K_{oc} των 103-152 (Ahrens, 1994), 105 (Hassink et al., 1994) και 130 (Flury, 1996). Ο Oliveira et al. (2001) βρήκαν ότι η simazine θα μπορούσε να εκπλυθεί από εδάφη, πλούσια σε ορυκτά, όταν τα εδάφη είναι φτωχά σε OM. Η συσχέτιση ανάμεσα στην απελευθέρωση της simazine και εδαφών που ήταν πλούσια σε ορυκτά διερευνήθηκε από τους Cox et al. (2000a), οι οποίοι βρήκαν ότι η προσρόφηση της simazine ήταν πολύ χαμηλή σε αμμοαργιλλώδη εδάφη (20% άργιλλο, 10% ιλύς και 70% άμμο). Συνεπώς, η εκρόφηση της simazine από το έδαφος ήταν γρήγορη (χωρίς υστέρηση), υποδεικνύοντας ότι η συσχέτιση θα οδηγούσε σε έκπλυση από τα αμμόδη εδάφη στα υδατικά συστήματα. Στη μελέτη αυτή βρήκαν επίσης ότι η simazine θα μπορούσε να προσροφηθεί σε υδροφοβικές μικρο-θέσεις, που βρίσκονται ανάμεσα στις φορτισμένες θέσεις, πάνω στις χαμηλά φορτισμένες επιφάνειες του μοντμοριλλονίτη. Μεγαλύτερα ανοίγματα στα φύλλα των τετραέδρων του πυριτίου επιτρέπουν την αύξηση της προσρόφησης στα εσωτερικά στρώματα του ορυκτού. Αυτές οι μελέτες δείχνουν ότι τα ορυκτά συστατικά του εδάφους μπορούν να προσροφούν τη simazine σε χαμηλό βαθμό και έτσι στερούν την ικανότητα παραμονής των γεωργικών φαρμάκων στα εδάφη.

Η κατανομή της simazine στα οργανικά συστατικά όπως η οκτανόλη και το OM δεν είναι πολύ σημαντική (K_{ow} και K_{oc} περίπου 125) συγκριτικά με χημικά που έχουν δυνατή συγγένεια για εδάφη όπως το dichlorodiphenyl-trichloroethane (DDT). Η τιμές της K_{oc} (περίπου 160,000) και K_{ow} του DDT είναι τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από της simazine. Ένας σημαντικός αριθμός αξιολογών μελετών έχουν διεξαχθεί για την κατανόηση της επίδρασης του OM στην προσρόφηση και εκρόφηση της simazine. Για παράδειγμα οι Beltran et al. (1998) μελέτησαν την προσρόφηση και εκρόφηση της simazine χρησιμοποιώντας αμμόδη εδάφη της Δυτικής Αυστραλίας (Πίνακας 15). Αυτοί βρήκαν ότι ο βασικός τρόπος της προσρόφησης και εκρόφησης ελέγχεται κύρια από τη διάχυση και βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ αύξησης της δέσμευσης της simazine και του μεγαλύτερου περιεχομένου του εδάφους σε OM. Πάντως, οι τιμές της K_{oc} (833 με 6% OM) είναι ωστόσο σχετικά χαμηλές από την άποψη της ολικής προσρόφησης της simazine όταν συγκρίθηκε με άλλα περισσότερο υδρόφοβα συστατικά, όπως το DDT. Ροή με ταχύτητα 3 μέτρων/ημέρα μέσω του εδάφους που περιέχει simazine έχει σαν αποτέλεσμα έλλειψη ισορροπίας όπως παρατηρήθηκε από τη μείωση των τιμών της K_d (40 έως 60%) συγκριτικά με ένα στατικό σύστημα, δείχνοντας αργές διαδικασίες ισορροπίας και έτσι χαμηλότερη συγγένεια προσρόφησης. Αυτή η μελέτη έδειξε ότι εδαφικά συστήματα που είναι πλούσια σε ορυκτά και φτωχά σε OM, οδηγούν σε έκπλυση της simazine που θα μπορούσε να είναι σημαντική. Οι Reddy et al. (1992) επίσης έδειξαν ότι η simazine έχει την τάση

να εκπιλώνεται από αμμώδη εδαφικά συστήματα που στερούνται σημαντικών ποσοτήτων ΟΜ. Η μελέτη τους εξέτασε το ποσοστό προσρόφησης της simazine σε αμμώδη εδάφη που είχαν 1 και 2,8% ΟΜ. Με αύξηση του περιεχομένου ΟΜ, η προσρόφηση της simazine αυξήθηκε σημαντικά από 19 έως 46% για ποσοστό 0,5 και 1,39% ΟΣ σε αμμώδη εδάφη αντίστοιχα (Πίνακας 15).

Άλλες μελέτες εστίαστηκαν στην κατανόηση των ιδιοτήτων σύνδεσης της simazine και του ΟΜ σε μοριακό επίπεδο. Οι Celis et al. (1997) βρήκαν ότι η εκρόφιση της simazine από το κλάσμα του ΟΜ, όπως είναι τα χουμικά οξέα ήταν χαμηλότερη από αυτή του μοντμοριλλονίτη και οφείλεται στη συγγένεια προσρόφησης του ΟΜ για τη simazine. Η συγγένεια του ΟΜ στην προσρόφιση της simazine παρουσιάζεται σε μια αντίστοιχη μελέτη από της Celis et al. (1998). Αυτοί βρήκαν ότι όταν τα ορυκτά του εδάφους (ferrihydrite και μοντμοριλλονίτης) συνδυάζονται με τα κλάσματα του ΟΜ, όπως τα χουμικά οξέα, η ικανότητα προσρόφησης για τη simazine αυξάνει σημαντικά. Ο κύριος μηχανισμός δέσμευσης στο υδροφοβικό περιβάλλον μεταξύ simazine και ΟΜ (χουμικές ουσίες) καθορίστηκε ότι είναι ο δεσμός υδρογόνου και η διαδικασία μεταφοράς πρωτονίων. Είναι σημαντικό να σημειώσουμε ότι αν και η συγγένεια προσρόφησης της simazine που περιγράφηκε είναι μεγαλύτερη από τη συγγένεια προσρόφησης για το κλάσμα των ορυκτών του εδάφους, αυτή είναι σημαντικά χαμηλότερη από την συνολική συγγένεια προσρόφησης των άλλων περισσότερο υδροφοβικών γεωργικών φαρμάκων όπως είναι το DDT.

Οι Barriuso et al. (1997) εξέτασαν την προσρόφιση της simazine σε υλικά πλούσια σε ΟΜ όπως είναι η κομπόστα και σύγκριναν τα αποτελέσματα προσρόφησης της simazine σε εδάφη φτωχά σε ΟΜ. Η προσρόφιση της simazine στην κομπόστα ($K_d = 10,5 \text{ L/kg}$) ήταν περίπου 13 φορές υψηλότερη από ότι σε έδαφος ($K_d = 0,78 \text{ L/kg}$) και αποδόθηκε στο μεγαλύτερο ποσοστό ΟΜ της κομπόστας (16% μεγαλύτερο στην κομπόστα από το έδαφος). Αυτοί βρήκαν ότι το ποσό της simazine που εκχειλίστηκε μειώθηκε με την αύξηση του περιεχομένου του ΟΜ και η αποικοδόμηση του μείγματος ήταν παρόμοια με της atrazine. Πάντως, με βάση την K_{oc} , καμιά σημαντική διαφορά στα υλικά προσρόφησης δεν μπόρεσε να παρατηρηθεί (Πίνακας 15).

Οι Laabs et al. (2002) χρησιμοποίησαν ^{14}C -ραδιενεργά σημασμένη simazine για να κατανοήσουν την αποικοδόμηση και το σχηματισμό των δεσμευμένων υπολειμμάτων σε ένα πλούσιο (Ustox) και φτωχό (Psammets) σε οργανικό υλικό τροπικό έδαφος. Η simazine παρέμεινε περισσότερο στο πλούσιο Ustox οργανικό έδαφος. Ο χρόνος αποικοδόμησης (dissipation time, DT_{50}) του 50% της simazine, που προστέθηκε σε συγκέντρωση 2 kg/ha , ήταν μεγαλύτερος στο έδαφος που ήταν πλούσιο σε οργανικό υλικό. Στο Ustox 27 ημέρες και 14 ημέρες στο αμμώδες έδαφος (Psammets). Αυτοί βρήκαν ότι το 55-60% της εφαρμοζόμενης simazine ήταν μη εκχυλιζόμενη. Οι επιδράσεις της προσρόφησης στο ΟΜ και η δέσμευση της simazine αναλύθηκαν περισσότερο διεξοδικά από της Cox et al. (2001) οι οποίοι βρήκαν ότι διάφοροι οργανικοί τροποποιητές είχαν άμεση επίδραση στη δυναμική έκπλυσης της simazine. Για παράδειγμα, αυτοί βρήκαν ότι οργανικοί τροποποιητές προστιθέμενοι σε

ένα ορυκτό έδαφος είχαν σαν αποτέλεσμα μεγάλη αύξηση της ποσότητας προσρόφησης της simazine. Ο κύριος μηχανισμός της προσρόφησης θεωρήθηκε ότι οφείλεται σε ένα μηχανισμό καταμερισμού όπως υποστηρίχθηκε και από άλλες αναφορές. Στερεοί οργανικοί τροποποιητές στα ορυκτά εδάφη κατέληξαν σε αύξηση της προσρόφησης κατά ένα παράγοντα του 2,5 συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα εδάφη. Η υγρή μορφή του OM προβλέφτηκε ότι περιέχει διαλυμένο OM που ανταγωνίζεται με τα μόρια της simazine για της θέσεις προσρόφησης πάνω σε ορυκτά, όπως ο μοντμοριλλονίτης. Η δέσμευση της ¹⁴C-ραδιενεργά σημασμένης simazine στην κομπόστα ερευνήθηκε από τους Ertunc et al. (2002) οι οποίοι βρήκαν ότι η δέσμευση της simazine στην κομπόστα ήταν γρηγορότερη. Υδατικά εκχυλίσματα μετά από 29 και 200 ημέρες κομποστοποίησης (που ισοδυναμεί με τη θερμοφιλική και μεσοφιλική φάση της κομποστοποίησης) παρήγαγαν μόνο 4,2 και 3,1% simazine, αντίστοιχα. Τέτοια στοιχεία συμπίπτουν με τη φύση των υλικών της κομπόστας, τα οποία με την πάροδο του χρόνου αποκτούν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης για τα οργανικά συστατικά. Το μη εκχυλιζόμενο κλάσμα της simazine ήταν μεγαλύτερο (64%) μετά από 29 ημέρες κομποστοποίησης. Μια ευδιάκριτη μετατόπιση από μάλλον αδύνατες αλληλεπιδράσεις σε δυναμικές ομοιοπολικές συνδέσεις με τη simazine και των κυρίων μεταβολιτών της, αυξάνουν το χρόνο κομποστοποίησης που παρατηρήθηκε.

Ένα σημαντικό προσροφητικό συστατικό του OM είναι το διαλυμένο οργανικό υλικό (DOM). Το DOM καθορίζεται ως το κλάσμα του OM που μπορεί να περάσει μέσω ενός φίλτρου μεμβράνης 0,45 μm. Οι Hartlieb et al. (2001) ερευνήσαν την κατανομή της simazine μέσα στο DOM κομπόστας. Αυτοί βρήκαν ότι η simazine ήταν κυρίως συνδεδεμένη με το χαμηλού μοριακού βάρους κλάσμα του DOM (60% simazine συνδέονταν με < 1 kDa κλάσμα) όταν η κομποστοποίηση ήταν μέχρι 200 ημέρες. Πάντως από 200 έως 370 ημέρες κομποστοποίησης, η simazine συνδέονταν με το μεγάλο μοριακού βάρους κλάσμα του DOM (50% συνδέονταν με > 100 kDa κλάσμα). Αυτοί βρήκαν επίσης ότι 16% της αρχικής συγκέντρωσης της simazine (1,17 mg/kg) ορυκτοποιούνταν την περίοδο των 370 ημερών της κομποστοποίησης. Μετά από 370 ημέρες, το 65% της αρχικής συγκέντρωσης ήταν μη εκχυλιζόμενο και συνδέονταν με τη θεμελιώδη ουσία της κομπόστας. Αν και του χαμηλού μοριακού βάρους κλάσμα του OM μπορεί να ενεργεί σαν κύριος προσροφητής για τη simazine, οι Matsui et al. (2002) έδειξαν ότι αυτό μπορεί να ανταγωνίζεται με τη simazine για της θέσεις προσρόφησης σε υψηλής συγγένειας βελτιωμένα υλικά όπως ο ενεργοποιημένος άνθρακας. Χρησιμοποιώντας πειράματα μικροστήλης οι Matsui et al. (2002) παρατήρησαν ότι χαμηλού μοριακού βάρους μόρια ανταγωνίζονταν άμεσα γεωργικά φάρμακα όπως η simazine για τις θέσεις προσρόφησης ($7-12 \times 10^{-8}$ φάρδος μικροπόρων) πάνω στον ενεργοποιημένο άνθρακα. Οι Cox et al. (1999) βρήκαν ότι η προσρόφηση της simazine στο έδαφος (K_F) μπορεί να αυξηθεί κατά ένα παράγοντα 2,5 και 1,8 με τη χρήση 20% w/w και 10% w/w simazine, αντίστοιχα, και την προσθήκη 26% υγρού οργανικού τροποποιητή σε ένα αμμώδες έδαφος (75%). Με μελέτες εκρόφησης βρήκαν ότι σε υψηλές

συγκεντρώσεις της simazine είναι αντιστρέψιμες αλλά οι χαμηλές συγκεντρώσεις δεν είναι, όπως φάνηκε από την αύξηση της υστέρησης (Cox et al. 1999). Παρομοίως, οι Cox et al. (2000b) βρήκαν ότι σε ένα αμμόδες έδαφος, καλός προσροφητής για τη simazine ήταν στερεό αλεσμένο καλά χουμοποιημένο υπόλειμμα ελιάς. Η ικανότητα του ισοθερμού προσρόφησης της simazine ήταν υψηλότερη σε οργανικά τροποποιημένα εδάφη συγκριτικά με τα μη τροποποιημένα εδάφη (Πίνακας 15). Αυτοί βρήκαν ότι το DOM που παράχθηκε σαν αποτέλεσμα υγρής οργανικής τροποποίησης, ανταγωνίζεται με τα μόρια της simazine για τις θέσεις προσρόφησης στο μοντμοριλλονίτη και έτσι αυξάνεται το δυναμικό της simazine να εκπλυθεί από το έδαφος. Η προσρόφηση της simazine σε οργανικά τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη είχε περίπου ίδια K_{oc} όπως του μη τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη (Πίνακας 15).

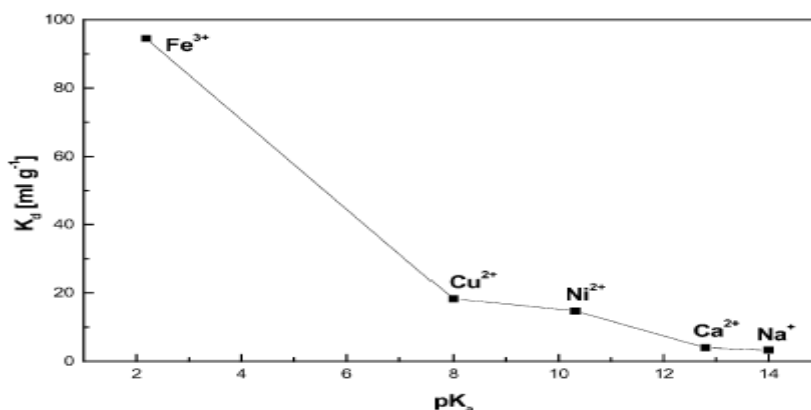
Σε μια προσπάθεια να κάνουν πράξη αυτές της διαπιστώσεις οι Davis και Lydy (2002) διεξήγαγαν μια μελέτη τριών χρόνων πάνω στην απορροή της simazine σε ένα γήπεδο του γκολφ. Αυτοί βρήκαν ότι η βροχοπτώσεις στο γήπεδο του γκολφ προκαλούσαν απορροή της simazine σε υψηλότερη συγκέντρωση σε δύο κεντρικά βρισκόμενες λακκούβες, μετά τις ανοιξιάτικες και καλοκαιρινές εφαρμογές. Μια σημαντική μείωση στην ποικιλία των μακρο-ασπόνδυλων και στο μέγεθος του πληθυσμού επίσης παρατηρήθηκε. Πάντως, με ενσωμάτωση των γειτονικών ρυθμιστικών ζωνών γύρω από τις λακκούβες (εγκατάσταση της υδρόβιας βλάστησης, και ξανά πορεία των συστημάτων αποστράγγισης προς μια διατηρούμενη περιοχή διήθησης, βασισμένη στις αρχές της καλύτερης πρακτικής διαχείρισης) αυτοί βρήκαν μια σημαντική μείωση και σε μερικές περιπτώσεις, εξάλειψη της simazine στις δύο λακκούβες. Αυτοί επίσης παρατήρησαν πλήρη ανάκτηση της ποικιλίας και του μεγέθους του πληθυσμού των μακρο-ασπόνδυλων στις δύο λακκούβες.

Παρόμοια με το παραπάνω πείραμα με τις λακκούβες του γηπέδου του γκολφ, τα ιζήματα στον πυθμένα του ποταμού ενεργούν σαν ρυθμιστές στη ροή του ποταμού. Οι Daniels et al. (1998) βρήκαν ότι η προσρόφηση της simazine στα ιζήματα επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό διείσδυσης του συστατικού. Αυτοί βρήκαν ότι τα ιζήματα με μεγάλη επιφανειακή έκταση και περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα είχαν μεγαλύτερη συγγένεια (μεγαλύτερο K_D) για τη simazine. Επίσης, η συγκέντρωση της simazine μειώνονταν με την αύξηση του βάθους του εδάφους και μεγαλύτερα βάρη διείσδυσης επιτυχαίνονταν με την πάροδο του χρόνου. Για παράδειγμα, συγκεντρώσεις των 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$ simazine διείσδυαν περίπου 30 mm σε 7 ημέρες. Μετά από 37 ημέρες, η ίδια συγκέντρωση είχε διεισδύσει περίπου 60 mm. Τελικά, χαμηλές συγκεντρώσεις της simazine έφτασαν στα 89 mm βάθος που ήταν το μέγιστο βάθος του εδάφους σε αυτό το ειδικό πείραμα. Η μελέτη βρήκε ότι η προσρόφηση επηρεάζει σημαντικά το ρυθμό διάχυσης της simazine.

Τα σαλιγκάρια και τα μικρά έντομα παρέχουν μια άλλη σημαντική συνεισφορά στο συνολικό περιεχόμενο του ΟΜ των εδαφών. Η προσρόφηση της simazine στα παραπροϊόντα αυτών των ζώων θα μπορούσε να είναι σημαντική όταν λαμβάνουμε υπόψη τις συνολικές διαδικασίες προσρόφησης

στο περιβάλλον. Οι Brereton et al. (1999) εξέτασαν την επίδραση της προσρόφησης της simazine σε υλικά όπως snail pedal mucus και blackfly silk και βρήκαν ότι η προσρόφηση της simazine σε αυτά τα υλικά ήταν τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή στο έδαφος. Η K_D της simazine στο snail blackfly silk ήταν 19.000 ενώ στο έδαφος ήταν 135 (Πίνακας 15). Δεδομένου της υψηλής πυκνότητας τέτοιων οργανικών υλικών κοντά σε ποτάμια και ρέματα, η δυνατότητα της simazine να προσροφηθεί και να μπει στην τροφική αλυσίδα είναι σημαντική. Αυτή η μελέτη έδειξε ότι η simazine θα μπορούσε να μπει στον τροφικό ιστό μέσω μονοπατιών άλλων από αυτό του εδάφους και των υδατικών συστημάτων.

Οι Herwig et al, (2001) μελέτησαν τη συμπεριφορά προσρόφησης της atrazine στα ορυκτά της αργίλλου σε χαμηλές σχετικά περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις. Τα ισόθερμα προσρόφησης και εκρόφησης της atrazine καθορίστηκαν σε διάφορα ορυκτά της αργίλλου χρησιμοποιώντας τεχνικές ιχνηθέτη ^{14}C . Τα ισόθερμα προσρόφησης είναι γραμμικά σε pH 5.8 στο χαμηλό εύρος συγκέντρωσης που μελετήθηκε. Η σταθερά προσρόφησης K_d ήταν ανάλογη με την εξωτερική επιφάνεια των στρωμάτων πυριτικού άλατος Na^+ όπως ο καολινίτης, ο ιλλίτης και ο μοντμοριλλονίτης. Αυτό υποδηλώνει ότι τα μόρια της atrazine δεν παρεμβάλλονται ομοιόμορφα στα διογκωμένα ορυκτά της αργίλλου με Na^+ . Τα πειράματα με ομοιονικούς μοντμοριλλονίτες (Na^+ , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} και Fe^{3+}) υποδεικνύουν μια σχέση μεταξύ της σταθεράς προσρόφησης και της υδρολυτικής σταθεράς του ανταλλάξιμου κατιόντος (σχήμα 50). Αυτό προτείνει τη συμμετοχή των πρωτονιομένων μορίων της atrazine στη ρόφηση που οφείλεται στις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις. Υποτίθεται ότι η προσρόφηση μετατοπίζει τη χημική ισορροπία προς τη μεριά της πρωτονιομένης μορφής των Me^{n+} μοντμοριλλονιτών με μια χαμηλή υδρολυτική σταθερά των Me^{n+} . Σε αντίθεση η πρωτονίωση σαφώς κυριαρχεί στο Fe^{3+} μοντμοριλλινίτη εξαιτίας της υψηλής σταθεράς υδρόλυσης του ιόντος $Fe(III)$ και το ισόθερμο προσρόφησης που αποκτήθηκε δεν ήταν γραμμικό. Τα ισόθερμα προσρόφησης δείχνουν μια υστέρηση για όλους τους Me^{n+} μοντμοριλλονίτες που εξετάστηκαν σε ένα χρονικό διάστημα 3.5 εβδομάδων.



Σχήμα 50. Εξάρτηση της προσρόφησης της atrazine με τις υδρολυτικές σταθερές των επιφανειακών κατιόντων (Herwig et al., 2001).

Η εδαφική υγρασία έχει δείχθει σε μελέτες ότι συνεισφέρει στην προσρόφηση και σπατάλη της simazine. Οι Wang et al. (1996) βρήκαν ότι ο $t_{1/2}$ της simazine ήταν 34 ημέρες όταν το ποσοστό υγρασίας του εδάφους ήταν 20%. Σχέση δείχθηκε να υπάρχει ανάμεσα στην θερμοκρασία και στα υπολείμματα των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος και θετική τάση παρατηρήθηκε μεταξύ του περιεχομένου του εδάφους σε υγρασία και της αποικοδόμησης. Η υψηλότερη θερμοκρασία και το περιεχόμενο υγρασίας του εδάφους οδήγησαν σε γρηγορότερη αποικοδόμηση της simazine. Το αποτέλεσμα της επίδρασης του περιεχομένου της υγρασίας στην προσρόφηση και αποικοδόμηση της simazine ερευνήθηκε περισσότερο από τους Garcia-Valcarcel and Tadeo (1999). Αυτοί εξέτασαν την επίδραση του περιεχομένου 4-18% υγρασίας στον ρυθμό αποικοδόμησης της simazine σε ένα αμμοπυλώδες έδαφος και βρήκαν ικανότητες προσρόφησης (K_F) 0,9, 0,848 και 1,515 (μέσο όρο) που αντιστοιχούσαν σε 10, 18 και 4-18% περιεχόμενο εδαφικής υγρασίας. Ένας μηχανισμός κατανομής υποστηρίχθηκε σε αυτή τη μελέτη που έδινε γραμμικότητα στο ισόθερμο (Freundlich εκθέτης $n = 1$). Περισσότερο ενδιαφέρον ήταν ότι εδάφη που εκθέτονταν σε κύκλους υγρασίας και ξηρασίας είχαν τις υψηλότερες τιμές προσρόφησης για τη simazine (οι K_F τιμές κυμαινόταν από 0,5 έως 1,2 για τη simazine), η οποίες αντιστοιχούσαν στη συρρίκνωση και διόγκωση της δομής του εδάφους, καταλήγοντας σε μια μείωση της επιφάνειας της ζώνης του εδάφους η οποία ίσως αύξανε τη μετακίνηση των γεωργικών φαρμάκων μέσα στο έδαφος. Ο χρόνος ημιζωής της simazine ($t_{1/2}$) υπολογίστηκε μεταξύ 27 και 126 ημέρες και εξαρτιόνταν από το περιεχόμενο του εδάφους σε υγρασία μεταξύ 4-18%. Αυτή η μελέτη βρήκε ότι αύξηση της προσρόφησης της simazine παρατηρήθηκε για μεγάλης ηλικίας υπολείμματα simazine, που είχαν επωαστεί σε ποικίλα περιεχόμενα εδαφικής υγρασίας. Μελέτες πάνω στην υγρασία του εδάφους πραγματοποιήθηκαν από τους Louchart et al. (2001), οι οποίοι εξέτασαν την επίδραση της υγρασίας και ξηρασίας του εδάφους στην αποικοδόμηση της simazine στη νότια Γαλλία. Αυτοί βρήκαν ότι και οι δύο φάσεις ευνοούσαν την ελάττωση της simazine στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους (0-2 cm). Στην πρώτη φάση η μείωση της simazine ήταν γρηγορότερη και αποδόθηκε στις συνθήκες εδαφικής υγρασίας. Η υψηλή υγρασία οδηγούσε σε αύξηση της μικροβιακής δραστηριότητας. Η δεύτερη φάση έδειξε ότι η μείωση της simazine ήταν αργή και οφειλόταν κυρίως στις συνθήκες ξηρασίας και μείωσης της μικροβιακής δραστηριότητας (χαρακτηριστικό του Μεσογειακού κλήματος). Συνεπώς, οι συνθήκες ξηρασίας οδήγησαν σε παραμονή σημαντικών ποσοτήτων simazine.

Ο αερόβιος χρόνος ημιζωής της simazine, στους 20°C, στο εργαστήριο, κυμαινόταν μεταξύ 20 - 270 ημερών, με ένα μέσο όρο 53 ημερών. Ο ρυθμός της αναερόβιας αποικοδόμησης ήταν ανάλογος με τον αερόβιο ρυθμό. Η ορυκτοποίηση πραγματοποιούνταν κατά 19% σε 120 ημέρες. Μελέτες αγρού που πραγματοποιήθηκαν στην Ελβετία, UK, Γερμανία, Ιταλία, Κάτω Χώρες και Σουηδία έδειξαν χρόνους ημιζωής που ποίκιλαν μεταξύ 14 - 146 ημερών, και οι μέσοι όροι ρυθμών ήταν 64 και 130 ημέρες στην ανοιξιάτικη και φθινοπωρινή εφαρμογή, αντίστοιχα. Θεωρώντας τη ρύπανση του υπόγειου

νερού, ο υψηλότερος κίνδυνος προέρχεται από το μεταβολίτη desisopropyl atrazine (DIA). (EC 1996b).

Η ρυθμοί προσρόφησης και αποικοδόμησης της simazine στο έδαφος καθορίστηκαν σε ένα αμμοπηλώδες έδαφος που επώαστηκε για 44 ημέρες, στους 25°C με περιεχόμενο υγρασίας που κυμαίνονταν από 4 % μέχρι 18 % (García-Valcarcel and Tadeo, 1999). Τα επίπεδα της simazine στο εδαφικό διάλυμα μετρήθηκαν, μετά την εκχύλιση αυτού του διαλύματος με μια μέθοδο της φυγοκέντρησης. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο υπο μεταχείριση έδαφος σε πλαστικές στήλες, και τα αποτελέσματα έδειξαν ότι αυτή η μέθοδος είναι κατάλληλη για ταυτόχρονες μελέτες προσρόφησης και αποικοδόμησης των γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος, σε διάφορες περιβαλλοντικές συνθήκες. Γενικά, η προσρόφηση της simazine ήταν υψηλότερη για τα ηλικιωμένα υπολείμματα της simazine συγκριτικά με τα πρόσφατα εφαρμοζόμενα γεωργικά φάρμακα, και το έδαφος που υποβάλλονταν σε κύκλους υγρασίας και ξηρασίας είχαν τις υψηλότερες τιμές προσρόφησης. Οι τιμές της K_f ποίκιλαν από 0.5 μέχρι 1.2 για τη simazine. Οι ρυθμοί αποικοδόμησης αυξήθηκαν με το περιεχόμενο της υγρασίας του εδάφους και οι κύκλοι ξηρασίας - υγρασίας του εδάφους οδηγούσαν σε χαμηλότερους ρυθμούς αποικοδόμησης από ότι παρατηρήθηκε σε έδαφος με περιεχόμενο εδαφικής υγρασίας 10 %.

Για πολλά ανθεκτικά φυτά στις τριαζίνες, υπάρχει η δυνατότητα από τους αγρότες να χρησιμοποιούν υψηλότερες δόσεις atrazine και simazine για καλύτερο έλεγχο των ζιζανίων. Αυτό ίσως οδηγεί σε μεταφορά των τριαζινών που επηρεάζουν τις καλλιέργειες δημητριακών των επόμενων περιόδων. Ο εδαφικός τύπος και οι καιρικές συνθήκες επηρεάζουν την παρουσία αυτών των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.

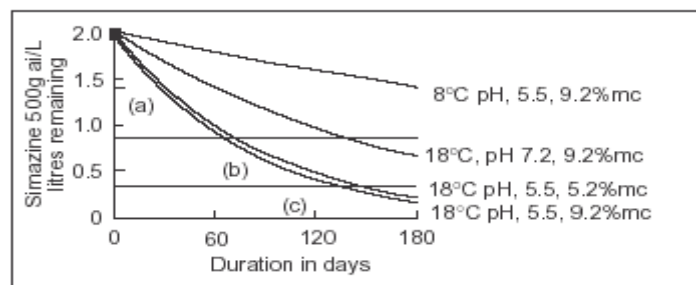
Η simazine έχει μέτρια παρουσία με χρόνο ημιζωής στον αγρό από 1 έως 20 εβδομάδες. Η μικροβιακή δραστηριότητα εξηγεί περισσότερο την αποικοδόμηση της simazine στο έδαφος. Κάτω από αλκαλικές συνθήκες ή υψηλό pH, η αποικοδόμηση και η δέσμευση στο έδαφος περιορίζεται. Η simazine δεσμεύεται στην άργιλλο και το οργανικό υλικό των εδαφών, ειδικά κάτω από συνθήκες ξηρασίας. Υπάρχει λιγότερη πλάγια μετακίνηση της simazine στο έδαφος, αλλά αυτή μπορεί να μεταφερθεί κατά μήκος ανάμεσα από τα σωματίδια του εδάφους με απορροή. Αυτό περιορίζει τη δυνατότητα έκπλυσης με σχεδόν όλες τις μελέτες να δείχνουν κατακράτηση στα 20 πρώτα εκατοστά του εδάφους και μόνο ίχνη κάτω από το βάθος του μέτρου. Η μικρή της διαλυτότητα στο νερό κάνει τη simazine λιγότερο κινητή από την atrazine. Οι απώλειες που οφείλεται στην εξάτμιση και διάσπαση από την υπεριώδη ακτινοβολία είναι συνήθως ασήμαντες στον αγρό. Η έκπλυση είναι περισσότερο πιθανή σε αλκαλικά αμμώδη εδάφη σε περιοχές με υψηλή βροχοπτώση, και μικρότερη ή καθόλου έκπλυση περιμένετε σε όξινα ή αμμοπηλώδη, αργιλλώδη εδάφη στη ζώνη των δημητριακών, που η μεγαλύτερες ποσότητες της simazine εφαρμόζονται στη δυτική Αυστραλία (Thomas , 2001).

Ο Thomas (2001) εξέτασε τη δυνατότητα μετακίνησης της simazine κάτω από διάφορες συνθήκες. Η simazine χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα και παρόμοια αποτελέσματα θα μπορούσαν να αναμένονται και για την atrazine.

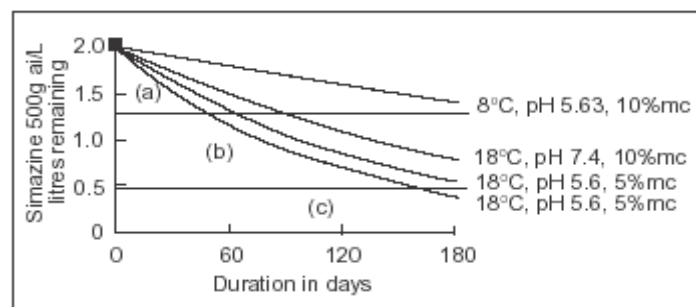
Τα επίπεδα της simazine στο έδαφος μετρήθηκαν με αέριο χρωματογραφία, για να καθοριστεί ο ρυθμός διάσπασης κάτω από ποικίλες θερμοκρασίες, pH, και περιεχόμενο εδαφικής υγρασίας για τρεις τύπους εδαφών: ένα ελαφρύ αμμοπηλώδες από τον Wongan Hills Research Station, ένα αμμοαργιλλοπηλώδες από το North Merredin Annex και ένα αργιλλοπηλώδες από τον Merredin Research Station. Από τα αποτελέσματα σχηματίστηκαν γραφικές παραστάσεις σε συνάρτηση με το χρόνο που φαίνεται στα Σχήματα 51, 52 και 53. Σε αυτά τα γραφήματα διακρίνονται τρεις ζώνες που δείχνουν τις πιθανές επιδράσεις, που βασίζονται στα υπολείμματα ζιζανιοκτόνου στο έδαφος και στην ανοχή των καλλιεργούμενων δημητριακών. Αυτές οι ζώνες είναι : α) προσδοκώμενη ζημιά στην καλλιέργεια δημητριακών, β) δυναμική ζημιά στα δημητριακά και γ) απίθανη ζημιά στα δημητριακά .

Αυτά τα γραφικά είναι ένας οδηγός που δείχνει την αποικοδόμηση της simazine για τα σχετικά εδάφη. Κάτω από διαφορετικές συνθήκες βροχόπτωσης, κάλυψης με σύννεφα, θερμοκρασίας, πυκνότητας σποράς, πυκνότητας ζιζανίων, οργανικού υλικού, pH, μικροβιακής δραστηριότητας, δομής του εδάφους κ.τ.λ., ο ρυθμός αποικοδόμησης θα είναι διαφορετικός.

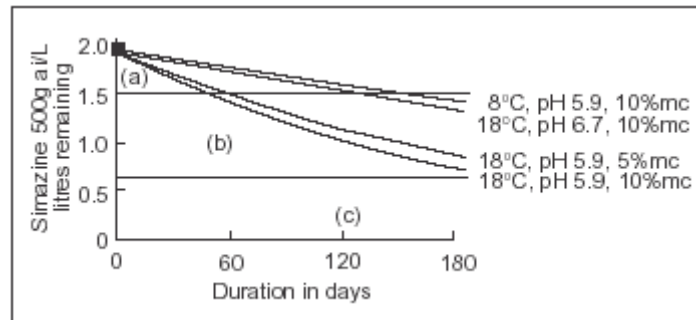
Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά έξω από την περιοχή χρήσης είναι η θερμοκρασία, η υγρασία, ο τύπος του εδάφους και το pH.



Σχήμα 51. Παρουσία της simazine και κίνδυνος πρόκλησης ζημιάς στα δημητριακά σε διάφορες θερμοκρασίες και pH σε ένα αμμοπηλώδες έδαφος (Thomas , 2001).



Σχήμα 52. Παρουσία της simazine και κίνδυνος πρόκλησης ζημιάς στα δημητριακά σε διάφορες θερμοκρασίες και pH σε ένα αμμοαργιλλοπηλώδες έδαφος(Thomas , 2001).

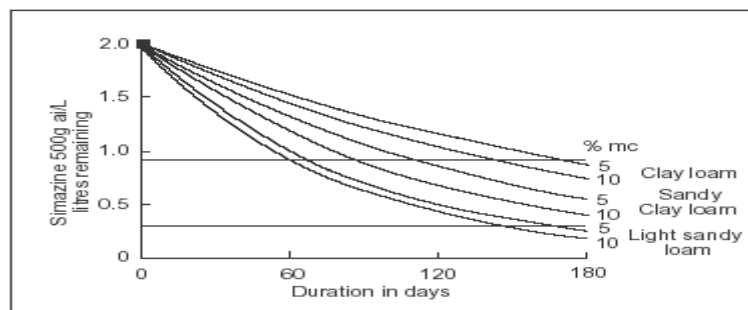


Σχήμα 53. Παρουσία της simazine και κίνδυνος πρόκλησης ζημιάς στα δημητριακά σε διάφορες θερμοκρασίες και pH σε ένα αργιλλοπηλώδες έδαφος (Thomas , 2001).

Η θερμοκρασία έχει τη μεγαλύτερη επίδραση στην απώλεια της simazine από το έδαφος. Στα Σχήματα 51, 52 και 53, αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 8°C σε 18°C έχουμε σαν αποτέλεσμα περισσότερο από δύο φορές simazine να αποικοδομηθεί σε μια περίοδο 180 ημερών. Στους 8°C χρειάζεται περισσότερο από 150 ημέρες για τη simazine για να πέσει κάτω από το όριο της ζώνης που αντιστοιχεί στην προσδοκούμενη ζημιά της καλλιέργειας των δημητριακών.

Η παρουσία της simazine αυξάνει καθώς το περιεχόμενο σε άργιλλο αυξάνει και το περιεχόμενο της υγρασίας μειώνεται.

Η παρουσία της simazine ήταν μεγαλύτερη σε αργιλλοπηλώδες έδαφος και μικρότερη σε ελαφρύ αμμοπηλώδες έδαφος. Διπλασιάζοντας την εδαφική υγρασία από 5 σε 10 % αυξήθηκε ο ρυθμός διάσπασης της simazine. Αυτή η επίδραση είναι μεγαλύτερη σε εδάφη με υψηλότερο περιεχόμενο αργίλλου (Σχήμα 54).

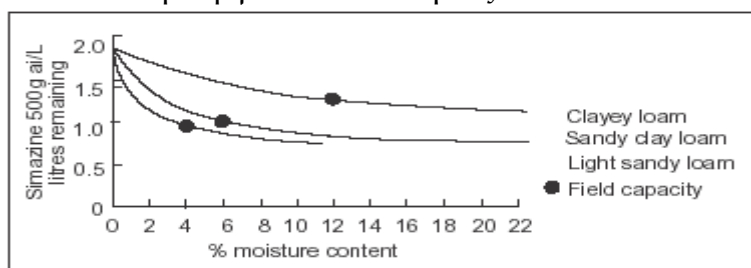


Σχήμα 54. Simazine που παραμένει σε έδαφος με περιεχόμενο υγρασίας 5% και 10% στους 18°C (Thomas , 2001).

Σε χαμηλότερο περιεχόμενο υγρασίας και υψηλότερο περιεχόμενο αργίλλου, η δέσμευση ή προσροφητική ικανότητα του εδάφους αυξάνει. Αυτό μειώνει την ποσότητα της simazine που είναι διαθέσιμη για αποικοδόμηση από της μικροοργανισμούς του εδάφους. Αυτό εξηγεί τη χαμηλότερη αρχική φυτοτοξικότητα της simazine σε συνθήκες ξηρασίας και σε εδάφη με άργιλλο. Τέτοιες συνθήκες ίσως λαμβάνουν χώρα εκεί όπου ο έλεγχος των ζιζανίων ήταν μικρός, μετά την εφαρμογή, αλλά τα εδαφικά υπολείμματα ίσως επηρεάσουν την επόμενη καλλιέργεια.

Ο ρυθμός διάσπασης της simazine αυξάνει ραγδαία καθώς το περιεχόμενο του εδάφους σε νερό αυξάνει από την ξηρασία μέχρι τον πλήρη υδατοικανότητα όπου τείνει να είναι μάλλον σταθερός.

Τα επίπεδα της εδαφικής υγρασίας ποίκιλαν από 0 της 22% όταν εξετάστηκαν για να εκτιμήσουμε την επίδραση της υγρασία στον ρυθμό διάσπασης της simazine στα τρία εδάφη. Το Σχήμα 55 δείχνει την μεγάλη επίδραση του τύπου του εδάφους και του περιεχομένου της εδαφικής υγρασίας. Σε πολύ χαμηλό περιεχόμενο εδαφικής υγρασίας η μικροβιακή δραστηριότητα μειώνεται και η αποικοδόμηση της simazine είναι ελάχιστη. Η αποικοδόμηση αυξάνει με ένα μέγιστο περίπου στην υδατοικανότητα του εδάφους και μετά περιορίζεται από την ποσότητα της simazine που προσροφάται πάνω στην άργιλλο του εδάφους.



Σχήμα 55. Simazine που παραμένει 80 ημέρες μετά την εφαρμογή (η τελεία υποδεικνύει το σημείο υδατοικανότητας για το κάθε έδαφος) (Thomas , 2001).

Η σχέση ανάμεσα στο περιεχόμενο βαρομετρικής εδαφικής υγρασίας και ποικίλων επιπέδων αναρρόφησης για αυτά τα εδάφη δείχνει ότι τα εδάφη με άργιλλο κρατούν σημαντικά περισσότερο νερό από τα αμμώδη εδάφη με αντίστοιχη αναρρόφηση (Πίνακας 16). Έτσι μικρότερα γεγονότα βροχόπτωσης θα επιφέρουν στο έδαφος το μέγιστο ρυθμό αποικοδόμηση στα περισσότερο αμμώδη εδάφη.

Πίνακας 16. Κατακράτηση του νερού των εδαφών σε ποικίλες αναρροφήσεις (Thomas , 2001).

	% Βαρομετρική υγρασία		
	Κορεσμός 10 kra αναρρόφηση	Υδατοικανότητα 33 kra αναρρόφηση	Σημείο μαρασμού 1500 kra αναρρόφηση
Αμμοπηλώδες	5.2	4.2	3.6
Αμμοαργιλλοπηλώδες	10.1	6.3	4.5
Αργιλλοπηλώδες	13.9	11.6	8.7

Η παρουσία της simazine αυξάνει καθώς το pH αυξάνει. Σε όξινα ή χαμηλού pH εδάφη, η simazine διασπάται περισσότερο γρήγορα από ότι σε ουδέτερα προς αλκαλικά εδάφη. Αυξάνοντας το pH από 5.5 - 5.9 σε 6.7-7.4 χρησιμοποιώντας ανθρακικό νάτριο αυξήθηκε το ποσό της simazine που

αποικοδομήθηκε μετά από 180 ημέρες από 30 μέχρι 50% (Σχήματα 51, 52 και 54) και στα τρία εδάφη που εξετάστηκαν.

Το καλοκαίρι, που τα εδάφη είναι ξηρά, η διάσπαση της simazine είναι ελάχιστη. Μετά το καλοκαίρι με την έναρξη των βροχών και τις υψηλές θερμοκρασίες αναμένεται ραγδαία διάσπαση. Πάντως, η διάρκεια της υγρασίας του εδάφους στα πάνω λίγα εκατοστά του εδάφους (όπου βρίσκεται η περισσότερη από τη simazine) είναι συχνά πολύ σύντομη για να προκαλέσει μεγάλη μείωση του επιπέδου της simazine. Εάν το έδαφος παραμείνει υγρό στην επιφάνεια του για μια με δύο εβδομάδες τότε γύρω στο μισό της simazine αναμένεται ότι θα διασπαστεί.

Η μακριά περίοδο ψύχους κατά τη διάρκεια της αναπτυξιακής περιόδου επιτρέπει στη simazine να παραμείνει για περισσότερο χρόνο στο έδαφος.

Καθυστερημένες εφαρμογές την περίοδο όπου η θερμοκρασίες είναι δροσερότερες και το έδαφος ξηρό, αυξάνουν την παρουσία της simazine, η οποία παρατείνεται πολύ την περίοδο του χειμώνα.

Χαμηλές βροχοπτώσεις μεταξύ μεγάλων περιόδων ξηρασίας αυξάνουν την παρουσία της simazine. Εάν το έδαφος παραμείνει υγρό τότε η διάσπαση θα είναι ανάλογη με τη θερμοκρασία αλλά, εάν το έδαφος είναι ξηρό τότε η προσρόφηση θα αυξηθεί και η μικροβιακή δραστηριότητα θα μειωθεί, οδηγώντας σε μειωμένους ρυθμούς διάσπασης της simazine.

Η παρουσία ενός γεωργικού φαρμάκου στο έδαφος ορίζεται σαν η περίοδο ή διάρκεια του χρόνου στο οποίο αυτό παραμένει δραστικό. Ξέρουμε ότι η περίπτωση των ζιζανιοκτόνων είναι ιδιαίτερα σημαντική διότι, από τη μια, αυτά καθορίζουν την περίοδο του χρόνου στην οποία τα ζιζάνια μπορούν να ελεγχθούν, και από την άλλη, σχετίζονται με της φυτοτοξικές επιδράσεις οι οποίες μπορεί να κάνουν ζημιά σε μεταγενέστερες καλλιέργειες λόγω της παρουσίας υπολειμμάτων στο έδαφος. Η παρουσία του ζιζανιοκτόνου έχει επίδραση στον κίνδυνο μετακίνησης του στα υπόγεια νερά προκαλώντας τη ρύπανση τους. Η παρουσία του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος είναι το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των εδαφικών και κλιματικών παραγόντων και του ίδιου του ζιζανιοκτόνου. Ανάμεσα στους πρώτους, η προσρόφηση στα ανόργανα και οργανικά κολλοειδή είναι από τους περισσότερο σημαντικούς παράγοντες που επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος, και υπάρχει μια μεγαλύτερη συσχέτιση ανάμεσα στο περιεχόμενο του εδάφους σε οργανικό υλικό (OM) και της προσρόφησης από ότι υπάρχει μεταξύ προσρόφησης και αργίλλου (Sheets et al., 1962; Talbert and Fletchall, 1965; Horowitz, 1969). Η atrazine και η simazine βρέθηκαν ανάμεσα στα γεωργικά φάρμακα με τη περισσότερο ευρεία χρήση στον κόσμο (Sattin et al., 1995). Επιπλέον, στην περίπτωση της atrazine, η υψηλή συχνότητα χρήσης και η κινητικότητα της στο έδαφος, οδήγησε στην παρουσία της στο υπόγειο νερό και πόσιμο νερό (Flury, 1996). Οι τριαζίνες είναι ζιζανιοκτόνα ασθενείς βάσης οι οποίες πρωτονιόνονται σε όξινα εδάφη, και με αυτό τον τρόπο προσροφούνται από τα αρνητικά φορτία των κολλοειδών του εδάφους, και μειώνεται σαν συνέπεια η συγκέντρωσή τους στο εδαφικό διάλυμα. Με αυτό τον τρόπο, η παρουσία τους σχετίζεται θετικά με το pH του εδάφους (Best et al., 1975; Weber et al., 1993). Η μικροβιακή αποικοδόμηση παίζει ένα

σημαντικό ρόλο στην παρουσία αυτών των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος που οφείλεται στο γεγονός ότι αυτά χρησιμοποιούνται σαν πηγή ενέργειας και αζώτου από τους μικροοργανισμούς του εδάφους, και με αυτό τον τρόπο μειώνεται η διαθεσιμότητα στο εδαφικό διάλυμα (Bollag and Liu, 1990). Η παρουσία αυτών των ζιζανιοκτόνων στην πλειονότητα των τύπων των εδαφών διαφέρει με της κλιματικές συνθήκες. Με αυτή την έννοια, η παρουσία αυξάνει με τη μείωση της θερμοκρασίας και/ή τη χουμοποίηση (Harris and Sheets, 1965; Harris et al., 1969).

Οι Smith and Walker (1989) ανέφεραν ότι η παρουσία της atrazine σε ποσότητα δόσης 1,0 kg/ha του a.i. (active ingredient - δραστικό συστατικό) σε ένα αργιλώδες έδαφος με 4,2% ΟΜ ποίκιλε από 206 ημέρες στους 5°C σε 44 ημέρες στους 30°C, με το ίδιο περιεχόμενο υγρασίας εδάφους. Παρόμοια αποτελέσματα αποκτήθηκαν σε άλλους τύπους εδαφών κάτω από παρόμοιες συνθήκες υγρασίας και θερμοκρασίας (Walker, 1978; Walker and Zimdahl, 1981). Σε έδαφος τροπικών περιοχών η παρουσία της atrazine μειώνεται, στις 70 ημέρες για δόσεις των 3,0 kg/ha του a.i. (Akinyemiju, 1991). Οι Delmonte et al. (1997) καθόρισαν στην Αργεντινή ότι η παρουσία της atrazine με δόση 2.0 kg/ha του a.i. σε έδαφος στην Balcarce (OM=5,7%) και σε έδαφος στο San Cayetano (OM=3,8%) ήταν 143 και 221 ημέρες αντίστοιχα. Στην περίπτωση της simazine, η παρουσία στο έδαφος, στη συνιστώμενη δόση είναι περίπου όσο ο χρόνος μετά τον οποίο είναι σκόπιμο να σπέρνονται ευαίσθητα φυτά (Sheets and Shaw, 1963). Πάντως, η Weed Science Society of America (1994) ανέφερε ότι η simazine είχε μέτρια υπολείμματα, με ένα μέσο όρο ημιζωής στον αγρό 60 ημέρες, ενώ σε εδάφη με υψηλό pH η simazine παρέμενε περισσότερο.

Σε μια μελέτη του πραγματοποιήθηκε από τους Fuscaldo et al., (1999) μια βιοανάλυση σε βρώμη εκτελέστηκε σε γλάστρες κάτω από συνθήκες θερμοκηπίου για να καθοριστεί η παρουσία της atrazine και simazine σε εδάφη στο νοτιοανατολικό Buenos Aires, της Αργεντινής. Δόσεις της atrazine 0, 0.58, 1.16 και 2.32 μg/g δραστικού συστατικού και simazine 0, 0.72, 1.45 και 2.9 μg/g δραστικού συστατικού ξηρού βάρους εδάφους εφαρμόστηκαν στις γλάστρες που περιείχαν εδάφη από τις περιοχές Balcarce και San Cayetano. Το περιεχόμενο του οργανικού υλικού (OM) και το pH στο έδαφος από την περιοχή Balcarce ήταν 5.5% και 5.8%, ενώ στο έδαφος από την περιοχή San Cayetano ήταν 2.9% και 6.7%, αντίστοιχα. Το σχετικό ξηρό βάρος (relative dry weight - RDW) των βλαστών της βρώμης υπολογίστηκε σαν ποσοστό επί των μαρτύρων. Θεωρώντας μια 20% μείωση στο RDW των βλαστών της βρώμης, η παρουσία των συνιστώμενων δόσεων για την περιοχή ήταν: atrazine (1.16 μg/g δραστικού συστατικού), 78 και 130 ημέρες μετά τη χρήση (day after treatment - DAT) για τα εδάφη των περιοχών Balcarce και San Cayetano, αντίστοιχα. Για τη simazine (1.45 μg/g δραστικού συστατικού), 81 και 156 DAT για τα εδάφη των περιοχών Balcarce και San Cayetano, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η παρουσία της atrazine και simazine στο έδαφος αυξήθηκε με την αύξηση των δόσεων, τη μείωση του περιεχομένου του OM και την αύξηση του pH.

Στο παραπάνω πείραμα οι ιδιότητες των εδαφών δίνονται στον Πίνακα 17.

Πίνακας 17. Φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών των περιοχών Balcarce και San Cayetano που βρίσκονται στο νοτιοανατολικό Buenos Aires, της Αργεντινής (Fuscaldo et al. 1999).

Έδαφος	OM (%)	pH (1:2.5)	Άργιλλος (%)	Ιλός (%)	Άμμος (%)	Δομή	CEC (meq/ 100g)
Balcarce	5.5	5.8	27.2	35.9	36.8	Αργιλλο-πηλώδη	22.58
San Cayetano	2.9	6.7	29.7	30.0	40.1	Αργιλλο-πηλώδη	20.64

Τα ζιζανιοκτόνα που εφαρμόστηκαν στο έδαφος αφού διαλύθηκαν στο νερό και χρησιμοποιήθηκαν με ψεκάσμο για να επιτευχθεί η επιθυμητή συγκέντρωση φαίνονται στον Πίνακα 18.

Πίνακας 18. Ζιζανιοκτόνα και δόσεις που εφαρμόστηκαν (Fuscaldo et al. 1999).

Ζιζανιοκτόνα			
Atrazine		Simazine	
kg/ha of a.i.	µg/g of a.i.	kg/ha of a.i.	µg/g of a.i.
0	0.00	0.00	0.00
1	0.58	1.25	0.72
2*	1.16	2.50*	1.45
4	2.32	5.00	2.90

*Συνιστώμενες δόσεις εφαρμογής.

Η δράση της atrazine και simazine μειώθηκε παντού διαδοχικά κατά τις δειγματοληψίες, αν και ποίκιλε σύμφωνα με τον τύπο του εδάφους και τη δόση εφαρμογής. Στην περίπτωση της atrazine στο έδαφος της περιοχής Balcarce, οι τρεις δόσεις ήταν σημαντικά διαφορετικές στη δράση στις 36 DAT, ενώ στις 92 DAT μόνο η δόση των 2.32 µg/g διέφερε από τις υπόλοιπες. Σε 155 DAT καμιά σημαντική διαφορά δεν εμφανίστηκε ανάμεσα στις εφαρμοζόμενες δόσεις (Πίνακας 19).

Πίνακας 19. Σχετικό ξηρό βάρος (RDW) σε διάφορες δειγματοληπτικές περιόδους από εδάφη που εφαρμόστηκε atrazine (Fuscaldo et al. 1999).

Έδαφος	Δόση (µg/g of a.i.)	RDW (%)			
		36 DAT	92 DAT	155 DAT	224 DAT
Balcarce	0.58	76.9	104.3	100.4	-
	1.16	22.8	96.9	94.9	-
	2.32	15.8	36.0	95.8	-
San Cayetano	0.58	26.3	66.1	102.7	101.1
	1.16	16.4	28.7	97.5	128.9
	2.34	14.7	31.7	121.8	115.7

Για την περίπτωση της simazine στα εδάφη από την περιοχή Balcarce, η τρις δόσεις που εφαρμόστηκαν διέφεραν σημαντικά μεταξύ των 36 DAT, ενώ στις 92 DAT μόνο η υψηλότερη δόση διέφερε. Στις 155 DAT καμιά διαφορά δεν εμφανίστηκε (Πίνακας 20) και οι τιμές έφταναν πολύ κοντά στο μέγιστο βάρος αναφοράς (100%). Για το έδαφος από την περιοχή San Cayetano, οι δόσεις των 1.45 και 2.9 µg/g ήταν οι περισσότερες φυτοτοξικές, και αυτές δεν διέφεραν σημαντικά μεταξύ των 155 DAT.

Πίνακας 20. Σχετικό ξηρό βάρος (RDW) σε διάφορες δειγματοληπτικές περιόδους από εδάφη που εφαρμόστηκε simazine (Fuscaldo et al. 1999).

Έδαφος	Δόση (µg/g of a.i.)	RDW (%)			
		36 DAT	92 DAT	155 DAT	224 DAT
Balcarce	0.72	87.2	106.2	96.4	-
	1.45	30.2	92.6	99.8	-
	2.90	20.6	46.1	95.0	-
San Cayetano	0.72	24.3	64.2	123.9	141.9
	1.45	19.8	42.3	79.8	136.8
	2.90	17.8	35.7	73.4	115.0

Η παρουσία της atrazine στο έδαφος της περιοχής Balcarce (RDW<80%) για τις δόσεις των 0.58, 1.16 και 2.32 µg/g ήταν 43, 78 και 138 DAT, αντίστοιχα. Στο έδαφος από την περιοχή San Cayetano, οι περίοδοι δράσης του ζιζανιοκτόνου ήταν μεγαλύτεροι (Πίνακας 21), φτάνοντας περίπου τις 123, 130 και 145 DAT για τις δόσεις των 0.58, 1.16 και 2.32 µg/g, αντίστοιχα. Στις 155 και 224 DAT, τα φυτά της βρώμης έφταναν ή ξεπερνούσαν την τιμή εξέτασης χωρίς ζιζανιοκτόνο (100%). Η παρουσία της simazine στο έδαφος της περιοχής Balcarce (RDW<80%) ήταν 32, 81 και 137 DAT για τις δόσεις των 0.72, 1.45 και 2.9 µg/g, αντίστοιχα. Στο έδαφος από την περιοχή San Cayetano, η παρουσία ήταν 110, 156 και 177 DAT για τις δόσεις των 0.72, 1.45 και 2.9 µg/g, αντίστοιχα (Πίνακας 21).

Πίνακας 21. Παρουσία (RDW<80%) της atrazine και simazine σύμφωνα με τη δόση και τον τύπο των εδαφών, υπολογιζόμενη κατά τις ημέρες μετά την εφαρμογή (DAT) (Fuscaldo et al. 1999).

Ζιζανιοκτόνο	Δόση (µg/g of a.i.)	Έδαφος	
		Balcarce (DAT)	San Cayetano (DAT)
Atrazine	0.58	43	123
	1.16	78	130
	2.32	138	145
Simazine	0.72	32	110
	1.45	81	156
	2.90	137	177

Οι δόσεις της atrazine και simazine που ήταν αναγκαίες για τον περιορισμό της ανάπτυξης των φυτών της βρώμης κατά 50% στην πρώτη δειγματοληψία (36 DAT) υπέδειξαν ότι, για τα δύο ζιζανιοκτόνα που εφαρμόστηκαν, οι τιμές του GR₅₀ ήταν χαμηλότερες στο έδαφος από το San Cayetano από ότι του εδάφους από το Balcarce (Πίνακας 22).

Στον ίδιο χρόνο, η ταξινόμηση των ζιζανιοκτόνων ανάλογα με το βαθμό της φυτοτοξικότητας τους για τους δύο τύπους των εδαφών ήταν : atrazine > simazine.

Πίνακας 22. Δόσεις της atrazine και simazine αναγκαίες για να έχουμε μια μείωση στην ανάπτυξη 50% (GR₅₀) (Fuscaldo et al. 1999).

Έδαφος	Atrazine ($\mu\text{g/g}$ of a.i.)	Simazine ($\mu\text{g/g}$ of a.i.)
Balcarce	0.84	2.22
San Cayetano	< 0.58	< 1.45

Χαμηλές δόσεις atrazine και simazine γενικά ήταν λιγότερο φυτοτοξικές όταν εφαρμόζονταν στα εδάφη από το Balcarce από ότι στα εδάφη από την περιοχή San Cayetano. Και στα δύο εδάφη μια εντονότερη δράση της atrazine (0.58 $\mu\text{g/g}$) παρατηρήθηκε, συγκρινόμενη με της simazine (0.72 $\mu\text{g/g}$). Για τις προτεινόμενες δόσεις, και στην περίπτωση της atrazine και simazine, η φυτοτοξικότητα διαρκούσε περισσότερες ημέρες στο έδαφος από την περιοχή San Cayetano. Στο έδαφος από την περιοχή San Cayetano η simazine παρουσίαζε εντονότερη δράση από την atrazine μετά από 90-95 DAT, κατά προσέγγιση.

Η παρουσία των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος σχετίζεται με το περιεχόμενο σε OM, το pH, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) και τη δομή του εδάφους (Green, 1974; Weed and Weber, 1974). Εργασίες που έγιναν με atrazine και simazine καθόρισαν ότι το OM ήταν ο κύριος παράγοντας ο οποίος εξηγούσε την παρουσία τους, και η CEC και το περιεχόμενο σε άργιλλο μικρότερης σημασίας (Sheets et al., 1962; Sheets and Shaw, 1963; Horowitz, 1969). Συνεπώς, ο βαθμός προσρόφησης αυτών των ζιζανιοκτόνων σχετίζεται θετικά με το περιεχόμενο σε OM. Σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά των παραπάνω εδαφών που μελετήθηκαν (Πίνακας 17), φαίνεται ότι η κύρια διαφορά ανάμεσα στα εδάφη των περιοχών Balcarce και San Cayetano οφείλονταν στο περιεχόμενο OM. Συνεπώς, αυτή η διαφορά κύρια καθόριζε τη διαφορά στην παρουσία των ζιζανιοκτόνων στα εδάφη. Με αυτή την έννοια, το RDW της βρώμη επηρεάζονταν περισσότερο από την παρουσία των δύο ζιζανιοκτόνων στο έδαφος της περιοχής San Cayetano από ότι το έδαφος της περιοχής Balcarce. Οι Weber et al. (1993) ανέφεραν ότι η βιοδραστικότητα (έλεγχος ζιζανίων) πολλών ασθενών βασικών ζιζανιοκτόνων σχετίζεται αντίστροφα με το περιεχόμενο σε OM των εδαφών.

Ανεξάρτητα από το έδαφος, η παρουσία του ζιζανιοκτόνου διατηρεί μια στενή σχέση με την αρχική δόση εφαρμογής (Horowitz, 1969). Σε αυτή τη

μελέτη καθορίστηκε ότι όταν αυξάνεται η δόση, η παρουσία των ζιζανιοκτόνων αυξάνεται, διατηρώντας τα δύο ζιζανιοκτόνα περισσότερο στο έδαφος της περιοχής San Cayetano, αποτελέσματα που συνέπιπταν με ότι αναφέρθηκε από τους Delmonte et al. (1997).

Όπως έχει ειδη εκφραστεί, το pH είναι σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την παρουσία της atrazine και simazine στο έδαφος (Weber et al., 1993; Weed Science Society of America, 1994). Οι triazines, ασθενώς βασικά ζιζανιοκτόνα, πρωτονιούνται σε όξινα εδάφη, και απορροφώνται από τα αρνητικά φορτισμένα κolloειδή, έχοντας σαν αποτέλεσμα μια χαμηλότερη συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο διαθέσιμο εδαφικό διάλυμα για απορρόφηση από τα φυτά (Weber et al., 1968).

Η atrazine και η simazine λόγω των τιμών pK 1.68 και 1.5, αντίστοιχα, παραμένουν για μεγάλο διάστημα στο έδαφος και στις δύο περιπτώσεις εδαφών που μελετήθηκαν. Από την άλλη, οι χαμηλές τιμές pK της simazine, καθώς και η χαμηλότερη διαλυτότητα της (4 ppm) σε σχέση με την atrazine (30 ppm), εξηγεί την μεγαλύτερη παρουσία της και στους δύο τύπους εδαφών για κάθε εφαρμοζόμενη δόση. Οι Best et al. (1975) καθόρισαν ότι καθώς το pH αυξάνει από 5.5 προς 7.5, με τη χρήση ασβεστίου, αυξάνονταν η φυτοτοξικότητα και η παρουσία της atrazine, δεν επιτρέπονταν πρωτονίωση και κατά συνέπεια η δέσμευση της στο κolloειδές σύστημα. Με τον ίδιο τρόπο, οι Slack et al. (1978) καθόρισαν ότι η παρουσία της simazine στο έδαφος αυξάνονταν με την αύξηση του εδαφικού pH. Η υψηλή παρουσία των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος της περιοχής San Cayetano σε σχέση με το έδαφος από την περιοχή Balcarce οφειλόταν κύρια στο χαμηλότερο περιεχόμενο OM (2.9%), αλλά και στο υψηλότερο pH (6.7). Με αυτό τον τρόπο, το pH θα μπορούσε να ενεργεί σε αυτά τα πειράματα σαν ένας δευτερός παράγοντας του εδάφους κατά σειρά σπουδαιότητας όταν καθορίζεται η παρουσία των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος.

Θεωρώντας την προτεινόμενη δόση των ζιζανιοκτόνων, ένα ελάχιστο 78 και 130 DAT για την atrazine και 81 και 156 DAT για τη simazine ήταν αναγκαίο για τα εδάφη των περιοχών Balcarce και San Cayetano, αντίστοιχα, για μια RDW 80% (Πίνακας 22). Συνεπώς, η simazine είχε μεγαλύτερη παρουσία από την atrazine στα εδάφη. Αυτά τα αποτελέσματα προτείνουν ότι η atrazine και η simazine μπορεί να παραμείνουν στο έδαφος μεγαλύτερη περίοδο χρόνου, και μπορούν να προκαλέσουν ζημιά σε ευαίσθητα φυτά. Παρομοίως, με σκοπό να ελαχιστοποιήσουμε τον κίνδυνο της περιβαλλοντικής ρύπανσης, λογική χρήση της atrazine και simazine υποδηλώνει την εφαρμογή της συνιστώμενης δόσης για κάθε περιοχή και λαμβάνει υπόψη τα χαρακτηριστικά των εδαφών και των ζιζανιοκτόνων.

Ακολουθώντας εφαρμογή στο έδαφος, η atrazine βρίσκεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα ανώτερα στρώματα του εδάφους, σαν αποτέλεσμα της προσρόφησης. Η atrazine φαίνεται να είναι σχετικά ευκίνητη στα εδάφη και μπορεί να εκπλυθεί διαμέσου του εδάφους και να ρυπάνει το υπόγειο νερό. Η μεταφορά μέσω του εδάφους πραγματοποιείται μέσω των μακροπόρων, κατά μήκος των ριζών και διαμέσου των τρυπών που ανοίγουν τα σκουλήκια. Ο

ρυθμός της μεταφοράς εξαρτάται από πολλούς εδαφικούς παράγοντες, όπως ο εδαφικός τύπος, η ποσότητα του εφαρμοζόμενου νερού στο έδαφος, η παρουσία υπολειμμάτων του γεωργικού φαρμάκου, και οι τύποι των λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν. Η atrazine αναφέρεται ότι μετακινείται περισσότερο γρήγορα μέσω του εδάφους σε σχέση με τα προϊόντα αποικοδόμησης της (ATSDR, 2001).

Σε μια έρευνα σε ξηρό έδαφος η συγκέντρωση της atrazine και simazine και των προϊόντων αποικοδόμησης σε ένα περιορισμένο αριθμό σημειακών πηγών στη Δανία έδειξε τα ακόλουθα αποτελέσματα (AVJ, 2001).

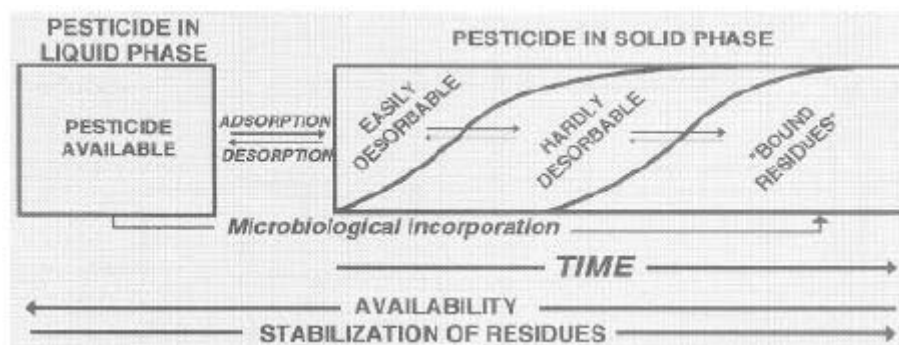
Τριαζινικά ζιζανιοκτόνα και προϊόντα αποικοδόμησης τους	Συγκεντρώσεις τριαζινών σε μg/kg σε ξηρό έδαφος
Atrazine	7 - 300
Simazine	5 - 1640
Desethylatrazine (DEA)	1.7 - 23
Desisopropylatrazine (DIA)	100

Δεσμευμένα Υπολείμματα

Αρκετές δεκαετίες πριν η << γήρανση >> συχνά αναφέρονταν στη βιβλιογραφία των γεωργικών φαρμάκων για την κατανόηση του φαινομένου ότι τα χημικά - περισσότερο συχνά περιγράφονταν στα γεωργικά φάρμακα- γίνονταν λιγότερο εκχυλιζόμενα και έτσι λιγότερο βιοδιαθέσιμα μετά από μια παρατεταμένη περίοδο στο έδαφος. Τα τελευταία χρόνια έχει γίνει ξανά μνεία σε αυτό το φαινόμενο , που τώρα συνδέεται περισσότερο συχνά με το σχηματισμό των δεσμευμένων υπολειμμάτων. Στην ανασκόπηση της βιβλιογραφίας πάνω στα δεσμευμένα υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων φαίνεται η δυσκολία που αφορά τη χρήση αυτού του όρου. Η IUPAC (the International Union of Pure and Applied Chemistry) θεωρεί ως δεσμευμένα υπολείμματα τα χημικά είδη (ενεργά συστατικά , μεταβολίτες και θραύσματα) που προέρχονται από γεωργικά φάρμακα που χρησιμοποιούνται σύμφωνα με τους κανόνες ορθής γεωργικής πρακτικής που είναι μη-εκχυλιζόμενα με μεθόδους που δεν αλλάζουν τη χημική φύση αυτών των υπολειμμάτων , τα οποία παραμένουν στο έδαφος (Fomsgaard, 2004). Αυτά τα μη εκχυλιζόμενα υπολείμματα θεωρούνται σαν αποκλειόμενα κλάσματα , που ανακυκλούμενα μέσω μεταβολικών μονοπατιών οδηγούν στην παραγωγή φυσικών προϊόντων όπως αναφέρθηκε από τους Roberts (1984) και Kearney (1982).

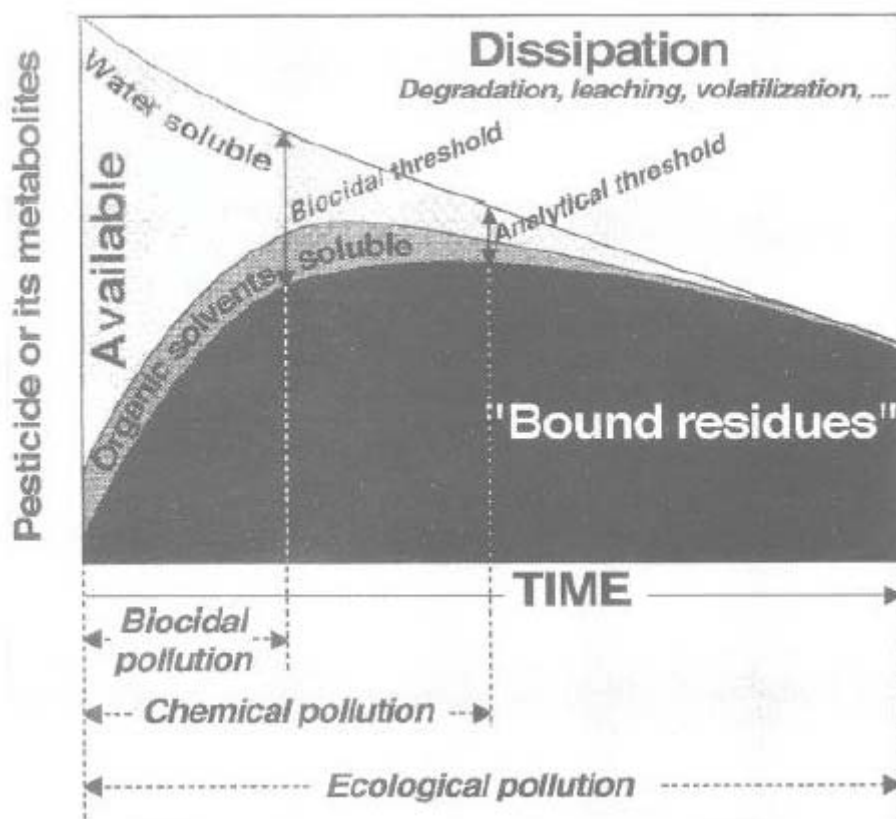
Η ικανότητα ενός χημικού να προσροφάται στα οργανικά και ανόργανα συστατικά του εδάφους ή να αποικοδομείται από τους μικροοργανισμούς του εδάφους είναι πολύ σημαντική όταν εκτιμάται ο κίνδυνος έκπλυσης των ουσιών. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθορίζονται από τη μοριακή δομή της ουσίας , αλλά η πορεία δέσμευσης και αποικοδόμησης που πραγματοποιείται σε ένα δεδομένο περιβάλλον καθορίζεται περισσότερο από το περιβάλλον αυτό π.χ. τη δομή του εδάφους , τη βιολογική δραστηριότητα και την περιεκτικότητα του νερού που ρέει μέσω του εδάφους. Η δέσμευση είναι

περισσότερο ή λιγότερο αντιστρεπτή και απεικονίζεται από π.χ. από τον Barriuso (1994) στο σχήμα 56.



Σχήμα 56. Κατανομή των γεωργικών φαρμάκων στο χρόνο ανάμεσα στην υγρή φάση και τη στερεή φάση (Barriuso, 1994).

Η κατανομή των γεωργικών φαρμάκων ανάμεσα στην υγρή και την εδαφική φάση επίσης απεικονίστηκε από τον Barriuso (1994) όπως φαίνεται στο σχήμα 57, που υπάρχει μια διάκριση ανάμεσα στο νερό-εκχυλίσμο τμήμα, το διαλύτη- εκχυλίσμο τμήμα και ένα μη εκχυλίσμο τμήμα με τα δεσμευμένα υπολείμματα του γεωργικού φαρμάκου. Ο Barriuso αναφέρεται σε ένα επίπεδο ρύπανσης από βιοκτόνο, το οποίο βρίσκεται μετά την παρέλευση του χρόνου όταν μεγάλη ποσότητα γεωργικού φαρμάκου και ή μεταβολιτών είναι ακόμα παρόν στο περιβάλλον του εδάφους, το οποίο ίσως έχει μια μετρούμενη επίδραση πάνω π.χ. στα ψάρια, τα φυτά ή τους μικροοργανισμούς. Το επίπεδο της χημικής ρύπανσης μετράται με μεθόδους χημικής εκχύλισης και η αποτελεσματικότητα των μεθόδων αυτών επηρεάζει το αποτέλεσμα, ενώ το επίπεδο της οικολογικής ρύπανσης αυξάνει διότι θεωρεί ότι το καθετί που δεν είναι μετρίσιμο είναι τα δραστικά δεσμευμένα υπολείμματα του γεωργικού φαρμάκου που παραμένουν μέσα στο περιβάλλον. Ο Barriuso (1994) ήταν της γνώμης ότι η χημική ανάλυση με κλασικές αναλυτικές τεχνικές υποεκτιμά τη χημική ρύπανση καθώς όλα τα δεσμευμένα υπολείμματα δεν εκχειλίζονται. Την ίδια χρονιά ο Barriuso (1994) έγραψε ότι αν το ενδιαφέρον μέρος είναι το μέγεθος της ποσότητας του γεωργικού φαρμάκου που είναι παρόν στο έδαφος και που ίσως έχει τοξική επίδραση στους οργανισμούς του εδάφους, τότε η χημική ανάλυση θα καταλήξει σε ένα υπερεκτιμώμενο αποτέλεσμα καθώς η χημική ανάλυση παραδοσιακά εκτελείται με εκχυλιστικούς παράγοντες που εκχυλίζουν μια μεγάλη ποσότητα της ουσίας όπως είναι πιθανό, ενώ αντιθέτως μια τοξική επίδραση στους οργανισμούς του εδάφους λαμβάνεται χώρα μόνο εάν η ουσία είναι παρόν στην υδατική φάση. Με τον ίδιο τρόπο μια παραδοσιακή χημική μέθοδος ανάλυσης συχνά θα υπερεκτιμά την ποσότητα του χημικού που ίσως αποτελεί απειλή για το υπόγειο νερό.



Σχήμα 57. Επίπεδο της ρύπανσης του εδάφους με την πάροδο του χρόνου (Barriuso, 1994).

Όταν μια μέθοδος εκχύλισης για χημικά μέσα στο έδαφος αναπτύσσεται, πειράματα με εμβολιαζόμενα (spiked) δείγματα εκτελούνται. Αυτά είναι πειράματα όπου γνωστές ποσότητες του χημικού προστίθενται στο έδαφος, στο οποίο η μέθοδος εκχύλισης εφαρμόζεται. Είναι κοινή πρακτική να αφήνουμε τα εμβολιασμένα δείγματα για 24 ώρες καθώς είναι γνωστό φαινόμενο ότι η εκχύλιση που πραγματοποιείται άμεσα μετά την προσθήκη της ουσίας θα υπερεκτιμήσει το ποσοστό ανάκτησης.

Ένας μεγάλος αριθμός μελετών περιγράφει πως τα ^{14}C -ραδιενεργά σημασμένα υπολείμματα που είναι δεσμευμένα στο έδαφος μπορούν να ενεργοποιηθούν. Η προσθήκη εδάφους και γλυκόζης αυξάνει την αποικοδόμηση των ^{14}C -atrazine υπολειμμάτων (Khan & Bheki, 1990). Η παραπάνω μελέτη εξηγεί την ενεργοποίηση λόγω της αύξησης της μικροβιακής δραστηριότητας. Πάντως, χημική ανάλυση αναφερόμενη στα ^{14}C -σημασμένα ραδιενεργά υπολείμματα δεν πραγματοποιήθηκε. Άρα, είναι σημαντικό να υπάρχει ενημέρωση εάν οι μελέτες που περιγράφουν την ενεργοποίηση των ^{14}C -δεσμευμένων υπολειμμάτων μπορούν να περιγράψουν μια φυσικά αυξανόμενη αποικοδόμηση του οργανικού υλικού, όπου ο ^{14}C από το γεωργικό φάρμακο βρίσκεται σε μια μοριακή μορφή που διαφέρει από την αρχική μορφή.

Σε πειράματα με δεσμευμένα υπολείμματα atrazine ο Capriel et al. (1985) έδειξε ότι μετά από 9 χρόνια το 10% των δεσμευμένων υπολειμμάτων της

atrazine βρέθηκαν στο έδαφος και μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως τα αρχικά μόρια του φαρμάκου.

Οι Burauel et al. (1998) προσδιόρισαν ποσοτικά τα δεσμευμένα υπολείμματα από μετρήσεις ^{14}C σε έδαφος με τη χρήση διηθησομέτρων (lysimeter) όπου τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με ^{14}C -ραδιενεργά σημασμένη atrazine. Μετά από 2 χρόνια πειραμάτων, περισσότερο από το 80% του εναπομείναντα ^{14}C βρέθηκε στα ανώτερα 30 cm του εδαφικού στρώματος του οποίου το βάθος ήταν 110 cm. Ο Burauel et al (1998) δήλωσαν ότι 50-90% της παραμένουσας ραδιενέργειας στο ανώτερο στρώμα του εδάφους σε τέτοια πειράματα κανονικά μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται στα δεσμευμένα υπολείμματα, που είναι μη εκχυλίσιμες ουσίες, μεταβολίτες ή θραύσματα της ουσίας. Ο Burauel et al (1998) επισήμαναν, πάντως, ότι σε πολλές περιπτώσεις η δομή αυτών των δεσμευμένων υπολειμμάτων δεν εξηγήθηκε.

Είναι πολύ δύσκολο να προβλεπτή πως μια μεγάλη ποσότητα ενός γεωργικού φαρμάκου που παραμένει στο έδαφος μπορεί να δεσμευτεί και να αδρανοποιηθεί, αλλά πρέπει να θεωρηθεί ότι η ποσότητα του γεωργικού φαρμάκου που παραμένει είναι πολύ μικρότερη συγκριτικά με το μεγάλο ποσό του φυσικού οργανικού υλικού, το οποίο αποτελεί μέρος του εδαφικού κύκλου κάθε χρόνο και που κατά συνέπεια κανένας κορεσμός των θέσεων που το γεωργικό φάρμακο καταλαμβάνει δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί, ειδικά όταν θεωρούμε ότι η αποικοδόμηση επίσης πραγματοποιείται. Αυτό αποτελεί ένα υλικό λιγότερο από 1 Kg άνθρακα, το οποίο προέρχεται από τα γεωργικά φάρμακα σε σχέση με το συνολικό ποσό του άνθρακα, το οποίο αποτελείται από 20,000 έως 40,000 Kg/ha κατά μέσο όρο του οργωμένου στρώματος των καλλιεργούμενων εδαφών (Fomsgaard, 2004).

Η απομόνωση ή η παγίδευση στους μικροπόρους του εδάφους είναι ένα φαινόμενο που μελετάται και συζητείται πάρα πολύ τα τελευταία χρόνια (Bergstrom και Stenstrom.,1998).

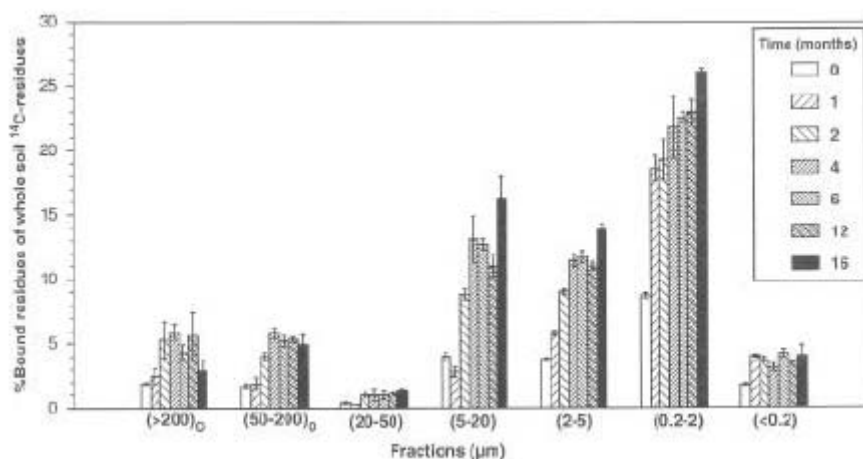
Η διαθεσιμότητα μιας ουσίας είναι δυνατή μόνο αν η ουσία διαχέεται μέσα στους κύριους πόρους ή εάν η αποικοδόμηση της ουσίας μπορεί να λάβει χώρα με τη βοήθεια ενζύμων που εκκρίνονται από τους μικροοργανισμούς. Ο Genova et al. (2000) έγραψαν ότι η δέσμευση των χημικών μέσα στο έδαφος θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μετά από παρατεταμένο χρόνο ή γήρανση αλλά δεν καθόρισαν το χρόνο επιμήκυνσης περισσότερο στενά (Fomsgaard, 2004).

Οι Dec και Bollag (1997) καθόρισαν την απομόνωση σαν μια κατάσταση στην οποία οι ουσίες μπορούν ακόμα να εκχειλιστούν από το έδαφος. Η απομόνωση διαφέρει από την προσρόφηση στο ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σχετικά γρήγορα σε αντίθεση με την απομόνωση που είναι μια διαδικασία περισσότερο αργή. Και οι δύο διαδικασίες μπορούν πάντως να πραγματοποιηθούν στον ίδιο χρόνο (Huang et al., 1996; Pignatello & Xing, 1996). Σύμφωνα με τον Alexander (1995), τα φαινόμενα διάχυσης συνδυαζόμενα με ρόφηση σε διαθέσιμες μικροθέσεις, ελέγχουν την απομόνωση.

Το ότι η χημική δομή είναι επιθυμητή όταν τα δεσμευμένα υπολείμματα μας ενδιαφέρουν είναι ένα άλλο ζήτημα. Ο Barriuso (1994) ανέφερε ότι η χημική σύνδεση των γεωργικών φαρμάκων και των μεταβολιτών τους με άλλα συστατικά του εδάφους, η ενσωμάτωση στα φαινοτικά πολυμερή και η ενσωμάτωση στους μικροοργανισμούς του εδάφους είναι υπό τον έλεγχο της μεταβολικής δραστηριότητας ή σύνδεσης στις μικροκοιλότητες των πολυσυμπυκνωμένων συστατικών του εδάφους. Πάντως, σύμφωνα με την IUPAC ο καθορισμός των δεσμευμένων υπολειμμάτων, η χημική σύνδεση ή ενσωμάτωση στους μικροοργανισμούς του εδάφους μπορούν μόνο να συμπεριληφθούν σαν παραδείγματα σχηματισμού δεσμευμένων υπολειμμάτων εάν η ξένη ουσία στην αρχική της μορφή ή τα αναγνωρισμένα τμήματα της μπορούν να απελευθερωθούν ξανά από το νέο μοριακό σύμπλεγμα μέσω της μικροβιακής ή ενζυματικής αποικοδόμησης.

Η μέτρηση των δεσμευμένων υπολειμμάτων συχνά πραγματοποιείται με τεχνικές του ^{14}C (Barriuso, 1994; Calderbank, 1989). Πάντως, όταν χρησιμοποιούμε απλές ^{14}C τεχνικές, δεν είναι πιθανό να διακρίνουμε εάν μέρη της αρχικής ουσίας σχηματίζουν μέρος των νέων χημικών δομών ή εάν η χημική δομή του γεωργικού φαρμάκου ή ενός γνωστού μεταβολίτη εμφανίζεται και η ουσία ακριβώς προσδένεται στα εδαφικά σωματίδια. Ο Barriuso και Koskinen (1996) ανέφεραν ποιες μέθοδοι είναι οι περισσότερο κατάλληλες για την αναγνώριση των δεσμευμένων υπολειμμάτων που βρίσκονται στο έδαφος. Αναφέρθηκε σε μελέτες των Andreux et al. (1991), Khan (1982) και Capriel et al. (1985), οι οποίοι κλασματοποίησαν χημικά το οργανικό υλικό του εδάφους ότι το περιεχόμενο του εδάφους σε φουλβικά οξέα παίζει σημαντικό ρόλο στην αρχική γρήγορη ακινητοποίηση του γεωργικού φαρμάκου, ενώ ψηλότερος βαθμός δεσμευμένων υπολειμμάτων σχηματίζονταν με σύνδεση των γεωργικών φαρμάκων με τις περισσότερο πολυμερικές χουμίνες με την πάροδο του χρόνου. Ο Barriuso και Koskinen (1996) εξέτασαν αν η χημική κλασματοποίηση με τη χρήση παραγόντων αλκαλικής εκχύλισης είχε σαν αποτέλεσμα την τροποποίηση του εδάφους και των γεωργικών φαρμάκων σε τέτοιο βαθμό που δεν θα ήταν μεγαλύτερης σημασίας από αυτήν των δεσμευμένων υπολειμμάτων. Ο Barriuso και Koskinen (1996) συνεπώς συνηγορούσαν για μια φυσική κλασματοποίηση των εδαφικών σωματιδίων. Ο Barriuso και Koskinen (1996) πρόσθεσαν ^{14}C -ραδιενεργά σημασμένη atrazine σε ένα έδαφος με ένα αριθμό διηθησομέτρων και μελέτησαν πώς η σύνδεση της ουσίας σε συνάρτηση με το χρόνο κατανέμονταν στα διάφορα κλάσματα του εδάφους, τα οποία ομαδοποιήθηκαν σύμφωνα με το μέγεθος των σωματιδίων (Σχήμα 58). Ο σχηματισμός των δεσμευμένων υπολειμμάτων αυξάνονταν τους 4 πρώτους μήνες. Κανένα συστατικό του χούμου του οργανικού υλικού του εδάφους με μέγεθος σωματιδίων μεγαλύτερο από 50 μm δεν έδειχνε μεγαλύτερη ικανότητα σχηματισμού δεσμευμένων υπολειμμάτων και η ικανότητα του οργανικού υλικού να σχηματίζει δεσμευμένα υπολείμματα με την atrazine μειώνονταν με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων. Αυτό εξηγήθηκε από το γεγονός ότι η προσέγγιση των μικροοργανισμών προς την ουσία υποτίθεται ότι μειώνεται λόγω μεγαλύτερης δυσκολίας στην προσέλκυση των

λεπτότερων κλασμάτων του συνόλου. Τα περισσότερο σταθερά δεσμευμένα υπολείμματα, πάντως, σχηματίστηκαν στο κλάσμα που το μέγεθος των σωματιδίων ήταν παρόμοιο με αυτό της αργίλλου. Βασιζόμενοι στο που βρίσκονται τα δεσμευμένα υπολείμματα η επακόλουθη τύχη τους ποικίλη. Ο Barriuso και Koskinen (1996) ήταν της γνώμης ότι αν αυτά βρίσκονται στο περισσότερο χονδρόκοκκο κλάσμα και συνδέονται με όχι πλήρη μεταμορφωμένο φυτικό υλικό τότε ίσως μερικώς απελευθερώνονται ξανά. Αλλά αν αυτά συνδέονται με τα λεπτότερα σωματίδια, αυτά μπορούν να εκπλυθούν στο υπόγειο νερό με μεταφορά σωματιδίων - δεσμευμένων υπολειμμάτων.



Σχήμα 58. Η κατανομή των δεσμευμένων υπολειμμάτων της ¹⁴C-atrazine σε διάφορα κλάσματα μεγέθους εδάφους (Barriuso & Koskinen, 1996).

Η ύπαρξη των δεσμευμένων ή μη εκχυλιζόμενων υπολειμμάτων, τα οποία δεν καθορίζονται με εκχύλιση και μεθόδους ανάλυσης, αποκαλύφθηκε με πειράματα που διεξήχθησαν στον αγρό και στο εργαστήριο με ¹⁴C-σημασμένη atrazine. Ακολουθώντας εφαρμογές της ¹⁴C-atrazine σε στήλες εδάφους, το 15 % μέχρι το 40 % της αρχικής ραδιενέργειας ήταν παρόν μετά από 6 μήνες και τα υπολείμματα ήταν κυρίως εντοπισμένα στα κλάσματα εδάφους από 0 έως 20 µm, που σχετίζονταν με τα χουμικά συστατικά (Barriuso et al., 1991) σαν αποτέλεσμα της ενσωμάτωσης τους στην δεξαμενή του φυσικού άνθρακα. Καθώς τα δεσμευμένα υπολείμματα εντοπίζονται κυρίως στα κλάσματα του εδάφους που είναι μικρότερα από 50 µm, τα οποία επίσης περιέχουν 70 έως 90 % του συνολικού οργανικού άνθρακα σαν χουμοποιημένο οργανικό υλικό (Barriuso et al., 1991), η τύχη τους θα μπορούσε να συσχετιστεί με τις διαδικασίες χουμοποίησης.

Ο σχηματισμός των μη εκχυλιζόμενων υπολειμμάτων της atrazine εκτιμήθηκε από τους Lesan and Bhandari, (2004) σε αποστειρωμένα καλλιεργούμενα και δασικά εδάφη προφορτισμένα με ¹⁴C-atrazine για περιόδους επαφής 1 ώρας, και 1, 7, 14, 28, 56 και 84 ημερών. Η εκχυλισιμότητα της προφορτισμένης atrazine και ο σχηματισμός των μη εκχυλιζόμενων υπολειμμάτων καθορίστηκε με βάση τα εδάφη να συνεχίσουν να γερμίζουν και να δίνουν εκχυλισματα με νερό, αιθυλοξικό άλας

(ethylacetate)/νερό και αλκάλι. Τα μη εκχυλίσμα υπολείμματα που σχετίζονταν με τα φουλβικά οξέα, χουμικά οξέα και χουμίνη/ορυκτά συστατικά του εδάφους καθορίστηκαν με διαχωρισμό φουλβικών και χουμικών οξέων από τα εδάφη και μέτρηση των ^{14}C δραστικών υπολειμμάτων atrazine που σχετίζονταν με κάθε κλάσμα. Μεγαλύτεροι χρόνοι επαφής ζιζανιοκτόνου - εδάφους κατέληξαν σε μείωση του εκχυλισιμότητας και αύξηση σχηματισμού μη εκχυλιζόμενων υπολειμμάτων. Με μεγαλύτερους περιόδους επαφής, τα υπολείμματα ξαναβρέθηκαν στα φουλβικά, χουμικά και χουμίνη/ορυκτά συστατικά του εδάφους εξηγώντας το 35-50% του προφορτισμένου ζιζανιοκτόνου. Το δασικό έδαφος περιείχε μεγαλύτερα ποσά χουμικών οξέων και χουμίνης από τα γεωργικά εδάφη και εμφάνιζε να έχει σημαντική συνεισφορά στο σχηματισμό μη εκχυλιζόμενων υπολειμμάτων. Τα αποτελέσματα από αυτή τη μελέτη υποδεικνύουν ότι οι φυσικοχημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα ενδοορυκτά και στο ενδοοργανικό υλικό συνεχίζουν να επηρεάζουν την τύχη των οργανικών γεωργικών φαρμάκων για μεγάλο χρόνο μετά την εφαρμογή τους στα εδάφη.

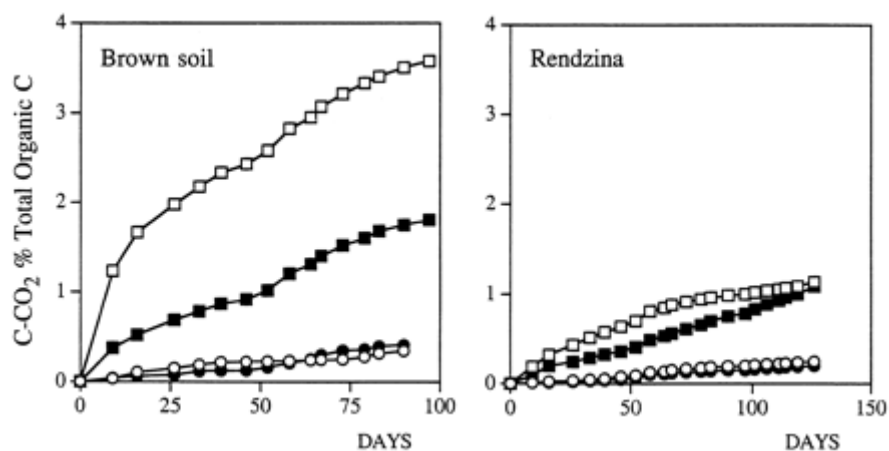
Η επίδραση της μικροβιακής δραστηριότητας στην τύχη των δεσμευμένων υπολειμμάτων εκτιμήθηκε από τους Munier-Lamy et al., (2002) με τη σύγκριση των δειγμάτων που επώαστηκαν κάτω από βιοτικές και αβιοτικές συνθήκες με τα αντίστοιχα μη επωαζόμενα δείγματα εδάφους. Οι παραπάνω εξέτασαν συγκεκριμένα την επανακινητικότητα και την τύχη των δεσμευμένων υπολειμμάτων της ^{14}C -ραδιενεργά σημασμένης atrazine σε σχέση με την ανακύκλωση του φυσικού οργανικού υλικού του εδάφους. Τα εδαφικά κλάσματα ενός καστανού εδάφους και ενός πλούσιου μαύρου εδάφους (πίνακας 23) επώαστηκαν κάτω από ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες.

Πίνακας 23. pH, οργανικός άνθρακας, και περιεχόμενο υπολειμμάτων ^{14}C -atrazine εντός των 0-5 mm και 0-50 μm κλασμάτων εδάφους που χρησιμοποιήθηκαν στην επώαση (Munier-Lamy et al., 2002).

Έδαφος	Δείγματα Βάθος Κλάσματα	pH	Οργανικός C %	N	^{14}C ραδιενέργεια Bq /kg
Καστανό έδαφος	0-5 mm	7.0	0.90	0.14	132166
	0-50 μm	7.2	1.80	0.21	238833
Σκούρο έδαφος	0-5 mm	8.3	9.34	0.34	430166
	0-50 μm	6.0	9.10	0.81	865333

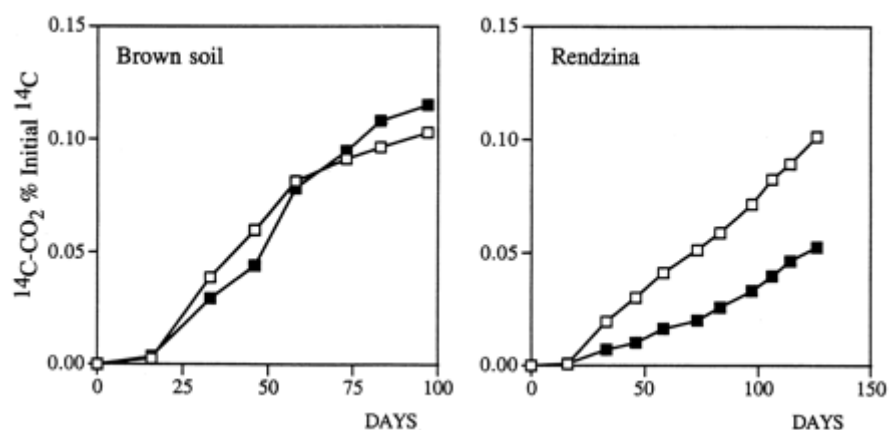
Η ορυκτοποίηση του φυσικού οργανικού υλικού και των δεσμευμένων υπολειμμάτων της atrazine υπολογίστηκε από τα ποσά του CO_2 και $^{14}\text{CO}_2$ που προέκυπταν κατά τη διάρκεια της επώασης. Η επανακινητικότητα και κατανομή των υπολειμμάτων του ^{14}C ανάμεσα στα οργανικά κλάσματα του εδάφους επιτεύχθηκε μετά από φυσικοχημικές εκχυλίσεις των δειγμάτων. Συγκρίσεις των δειγμάτων σε αβιοτικές και βιοτικές συνθήκες επέτρεψαν την εκτίμηση της επίδρασης της μικροβιακής δραστηριότητας στην τύχη των δεσμευμένων υπολειμμάτων της atrazine (Σχήμα 59). Οι καμπύλες

ορυκτοποίησης έδειξαν ότι το φυσικό οργανικό υλικό και τα δεσμευμένα υπολείμματα της atrazine είχαν παρόμοια αποικοδομούμενα σχέδια.

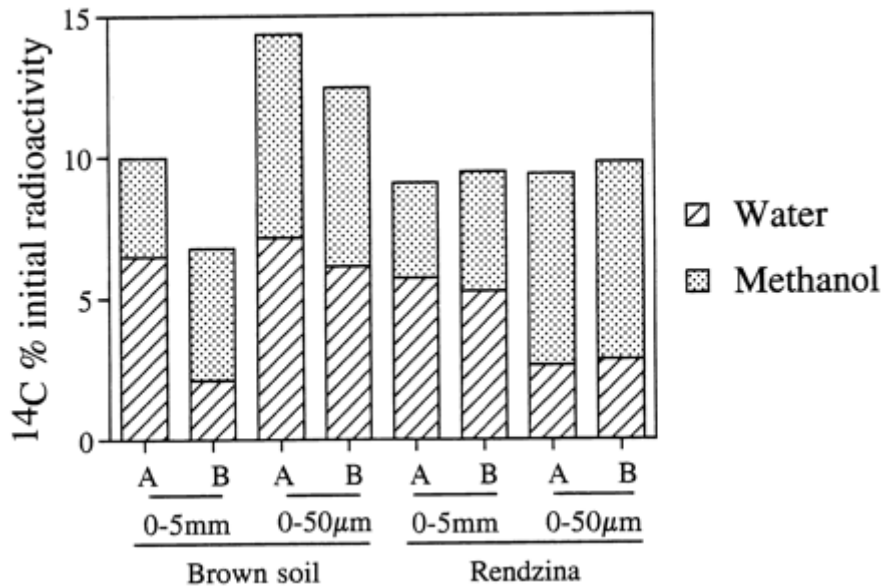


Σχήμα 59. Αθροιστική πορεία του συνολικού C-CO₂ που απελευθερώθηκε από τα δείγματα επώασης. Τα κουτιά παριστάνουν βιοτικές αναλύσεις και οι κύκλοι αβιοτικές αναλύσεις. Τα λευκά σχέδια συμβολίζουν κλάσματα 0-μέχρι 5000 μm και τα μαύρα σχέδια κλάσματα 0- μέχρι 50- μm (Munier-Lamy et al. 2002).

Μετά από 100 ημέρες επώασης, το 0.8 έως 3.6 % του συνολικού C απελευθερώθηκε σαν CO₂, ενώ μόνο το 0.1 % της αρχικής ραδιενέργειας ορυκτοποιήθηκε σαν CO₂ (Σχήμα 60), και το 7 έως 15 % έγινε εκχυλίσμο με νερό και μεθανόλη (Σχήμα 61).



Σχήμα 60. Αθροιστική πορεία ¹⁴C-CO₂ που απελευθερώθηκε από δείγματα που επώαστηκαν σε βιοτικές συνθήκες. Τα λευκά σχέδια συμβολίζουν κλάσματα 0-μέχρι 5000 μm και τα μαύρα σχέδια κλάσματα 0- μέχρι 50- μm (Munier-Lamy et al. 2002).



Σχήμα 61. Εκχυλιζόμενα υπολείμματα atrazine μετά την επώαση του δείγματος. A= αβιοτικές αναλύσεις, B = βιοτικές αναλύσεις (Munier-Lamy et al. 2002).

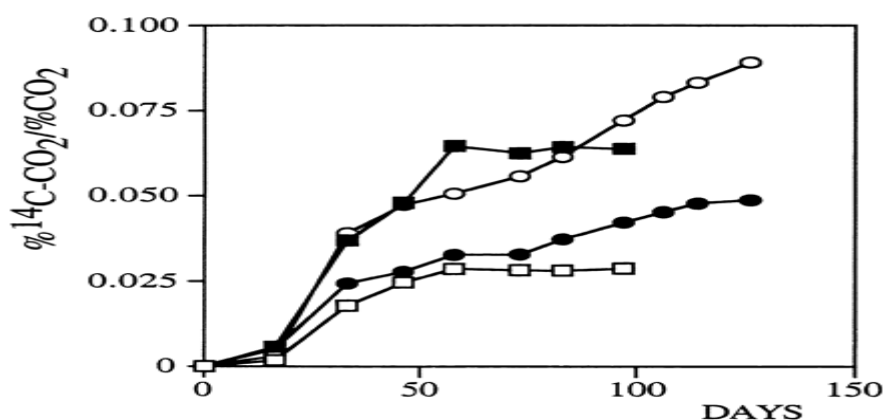
Με τη σύγκριση της πορείας αναλογίας ανάμεσα στους αθροιστικούς ρυθμούς του $^{14}\text{C-CO}_2$ και C-CO_2 (Σχήμα 62), οι μορφές των καμπυλών ήταν παρόμοιες για τα δύο κλάσματα του καστανού εδάφους.

Τα συμπεράσματα από τους Munier-Lamy et al. (2002) ήταν γενικά ότι όπως παρατηρήθηκε σε αβιοτικές συνθήκες, η μηχανική διάσπαση και η αναδιάταξη των συστατικών του εδάφους, που προκλήθηκαν από την ξήρανση του εδάφους και ξανά ύγρανση, έκανε τα οργανικά συστατικά διαθέσιμα για μεταγενέστερη ορυκτοποίηση. Με την παρουσία των μικροοργανισμών, η ορυκτοποίηση των υπολειμμάτων της ^{14}C -atrazine λαμβάνει χώρα μετά από μια φάση υστέρησης και φαίνεται να ακολουθεί το ίδιο μονοπάτι αποικοδόμησης με αυτό του ενδογενούς οργανικού υλικού. Για τα δύο κλάσματα του καστανού εδάφους, διαφορές στην ορυκτοποίηση του συνολικού οργανικού υλικού παρατηρήθηκαν, και ο ίδιος ρυθμός ορυκτοποίησης των υπολειμμάτων ^{14}C παρατηρήθηκε. Τα δεσμευμένα υπολείμματα από το κλάσμα των 0 μέχρι 5000 µm εμφανίζονταν λιγότερο διαθέσιμα για βιοαποικοδόμηση, λόγω δέσμευσης στη χουμίνη σε βάρος των χουμικών και φουλβικών οξέων όπως καθορίστηκε μετά την επώαση, σε σχέση με το κλάσμα των 0 μέχρι 50 µm όπου η περισσότερη ραδιενέργεια ξαναβρίσκονταν με τα φουλβικά οξέα. Αυτό το γεγονός επίσης εκφράστηκε από τα χαμηλότερα ποσά εκχυλιζόμενων υπολειμμάτων από το κλάσμα των 0 μέχρι 5000 µm και από τη σημαντική αναλογία του ^{14}C που επανακτήθηκε με τα φουλβικά οξέα στο κλάσμα 0 μέχρι 50 µm. Επιπρόσθετα, η αποικοδόμηση του λιγότερο χουμοποιημένου οργανικού υλικού στο ογκώδες κλάσμα φαίνεται να αύξησε το σχηματισμό των δεσμευμένων υπολειμμάτων. Στο κλάσμα από 0 μέχρι 50 µm η περισσότερη ραδιενέργεια ξαναβρίσκονταν με τα φουλβικά οξέα.

Για το μαύρο έδαφος φαίνεται το αντίθετο. Ο ρυθμός ορυκτοποίησης του οργανικού C και των δύο κλασμάτων ήταν αρκετά όμοιος, αλλά τα

υπολείμματα φαίνεται να είναι περισσότερο διαθέσιμα από το κλάσμα 0 μέχρι 5000 μm , όπως επίσης φαίνεται από την παρουσία των περισσότερο εύκολα εκχυλιζόμενων από το νερό υπολειμμάτων, με εξαίρεση μια μείωση στη ραδιενέργεια του ^{14}C του κλάσματος 50 μέχρι 5000 μm και μια αντίστοιχη μικρή αύξηση στη χουμίνη.

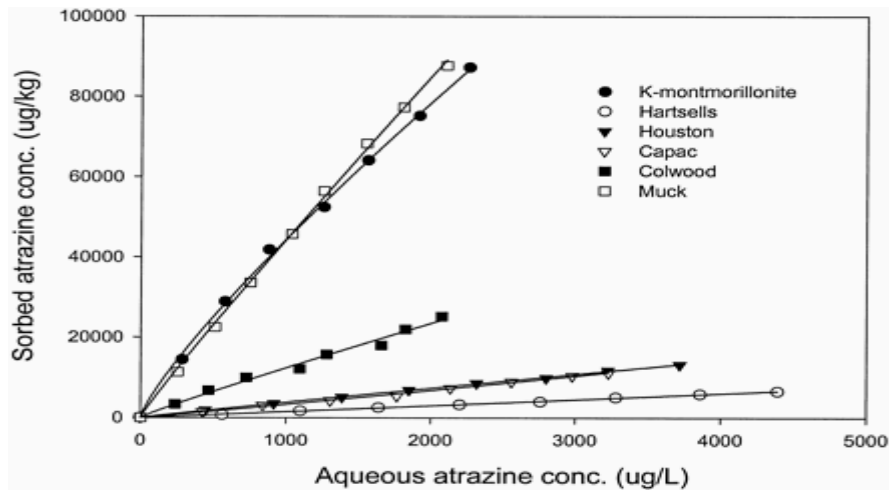
Με σύγκριση των βιοτικών και αβιοτικών αναλύσεων, ήταν δύσκολο να αποδοθούν τα ποσά των εκχυλιζόμενων υπολειμμάτων στη μικροβιακή δραστηριότητα. Με την παρουσία των μικροοργανισμών, τα υπολείμματα του ^{14}C είναι (εξαίρεση το κλάσμα 0 μέχρι 50 μm καστανού εδάφους) λιγότερο εύκολα εκχυλίσιμα, και γι' αυτό το λόγο η μικροβιακή δραστηριότητα μπορεί να περιπλέκει όχι μόνο την ορυκτοποίηση των υπολειμμάτων αλλά μπορεί επίσης να οδηγήσει ταυτόχρονα στην σταθεροποίηση των υπολειμμάτων στο έδαφος.



Σχήμα 62. Πορεία της αναλογίας ανάμεσα στους αθροιστικούς ρυθμούς του $^{14}\text{C}-\text{CO}_2$ και $^{14}\text{C}-\text{CO}_2, \text{C}-\text{CO}_2$ κατά τη διάρκεια της επώασης του δείγματος. Τα κουτιά = καστανό έδαφος. Κύκλοι = πλούσιο μαύρο έδαφος. Τα λευκά σχέδια συμβολίζουν κλάσματα 0 μέχρι 5000 μm και τα μαύρα σχέδια κλάσματα 0 μέχρι 50 μm (Munier-Lamy et al. 2002).

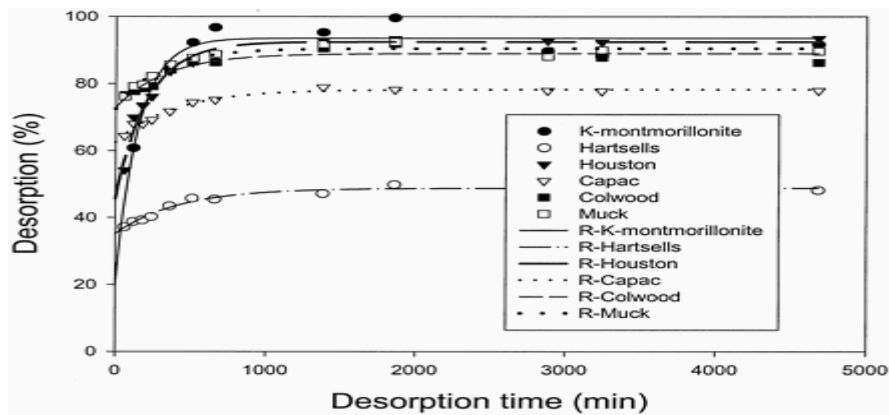
Η βιοδιαθεσιμότητα των γεωργικών φαρμάκων που είναι προσροφημένα στα εδάφη είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την περιβαλλοντική τους τύχη και επίδραση. Η ορυκτοποίηση της προσροφημένης atrazine μελετήθηκε από τους Park et al., (2003), σε έδαφος και σε διαλύματα αργίλλου, και ένα μοντέλο εκρόφησης - βιοαποικοδόμησης - ορυκτοποίησης (DBM) αναπτύχθηκε για να εκτιμήσει ποσοτικά τη βιοδιαθεσιμότητα της προσροφημένης atrazine. Τρία βακτήρια (*Pseudomonas* sp. Κλώνος ADP, *Adrobacterium radiobacter* κλώνος J14a, και *Ralstonia* sp. κλώνος M91-3) που αποικοδομούν την atrazine χρησιμοποιήθηκαν σαν αποκλειστική πηγή N σε αναλύσεις βιοδιαθεσιμότητας. Οι αναλύσεις περιλάμβαναν αποκατεστημένη ισορροπία προσρόφησης σε αποστειρωμένα εδαφικά παρασκευασμένα διαλύματα, επώαση του συστήματος με οργανισμούς, και μέτρηση του CO_2 που παράγεται κατά τη διάρκεια του χρόνου. Οι αναλύσεις ισόθερων προσρόφησης και εκρόφησης πραγματοποιήθηκαν για να εκτιμηθούν οι συντελεστές κατανομής και οι παράμετροι εκρόφησης, οι οποίοι αποτελούσαν τα τριών θέσεων εκρόφησης κλάσματα και συντελεστών ρυθμού εκρόφησης.

Τα ισόθερμα προσρόφησης της atrazine ήταν γραμμικά για ορυκτά και οργανικά εδάφη αλλά εκθέτανε μεγαλύτερη μη-γραμμικότητα για κορεσμένο Κ-μοντμοριλλονίτη (σχήμα 63).



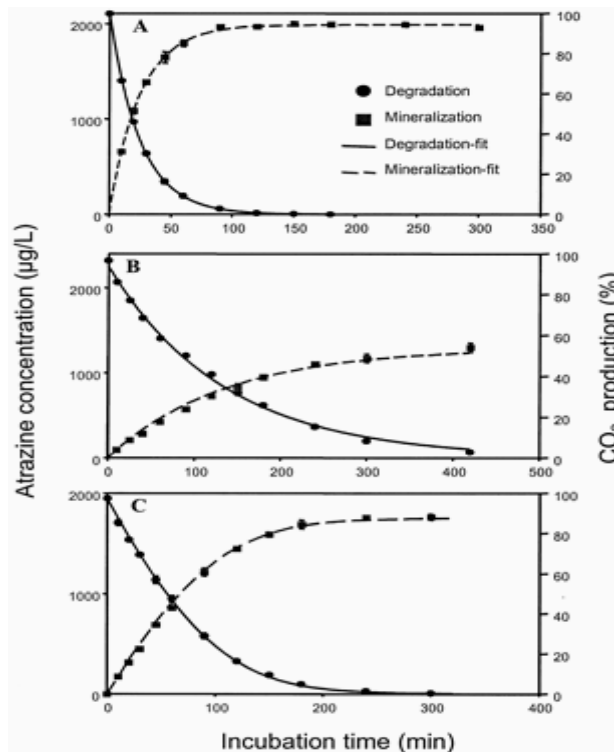
Σχήμα 63. Ισόθερμα προσρόφησης της atrazine σε διάφορους προσροφητές. Η atrazine ήταν σε ισορροπία με τους προσροφητές για 2 ημέρες στο σκοτάδι στους $24 \pm 1^\circ\text{C}$ (Park et al. 2003).

Η κατανομή εκρόφησης περιγραφόταν πολύ καλά από των τριών θέσεων μοντέλο εκρόφησης (Σχήμα 64).



Σχήμα 64. Αβιοτική εκρόφηση της atrazine και γραμμές παλινδρόμησης από ένα τριών - θέσεων μοντέλο εκρόφησης για προσροφητές (Park et al. 2003).

Σε πολλές περιπτώσεις, η ορυκτοποίηση της atrazine ήταν ακριβώς προβλεπόμενη από το DBM μοντέλο, το οποίο εξηγούσε τους βαθμούς και ρυθμούς των διαδικασιών ρόφησης /εκρόφησης και θεωρούσε την βιοαποικοδόμηση της atrazine στην υγρή φάση, αλλά όχι στην προσροφημένη (Σχήμα 65).



Σχήμα 65. Βιοαποικοδόμηση και ορυκτοποίηση της atrazine από τρεις βακτηριακούς κλώνους στην υδατική φάση. Α) Η αποικοδόμηση από το *Pseudomonas* sp. Κλώνος ADP ακολουθούσε πρώτης τάξεως κινητική. Β) Η αποικοδόμηση από το *Ralstonia* sp. Κλώνος M91-3 ακολουθούσε πρώτης τάξεως κινητική και Γ) Η αποικοδόμηση από το *A. Radiobacter* J14a ακολουθούσε κινητική Michaelis-Mantel (Park et al. 2003).

Πάντως, στα Houghton εδάφη με κοπριά, τα οποία έδειχναν καθαρά τις υψηλότερες συγκεντρώσεις προσροφημένης atrazine, παρατηρήθηκε ότι εμφάνιζαν αυξημένους ρυθμούς ορυκτοποίησης, π.χ. μεγαλύτερους από αυτούς που προσδοκούνταν επί τη βάση των συγκεντρώσεων atrazine στην υδατική φάση. Ακόμη και η υπόθεση της ακαριαίας εκρόφησης δεν μπορούσε να εκτιμήσει τους ανυψούμενους ρυθμούς. Μια πειστική εξήγηση για την αυξανόμενη βιοδιαθεσιμότητα είναι ότι τα βακτήρια πλησιάζουν τις εντοπισμένες περιοχές όπου η atrazine είναι προσροφημένη και ότι οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν υποστήριζαν υψηλότερους ρυθμούς ορυκτοποίησης από αυτούς που είχαν προβλεφτεί επί τη βάση των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση. Τα χαρακτηριστικά της υψηλής συγκέντρωσης στην προσροφημένη φάση, ο χημειοτακτισμός (chemotaxis), και η σύνδεση των κυττάρων στα σωματίδια του εδάφους φαίνεται να συνεισφέρουν στη βιοδιαθεσιμότητα της προσροφημένης στο έδαφος atrazine.

Γραμμική σχέση ανάμεσα K_d και το περιεχόμενο του οργανικού άνθρακα στα εδάφη παρατηρήθηκε για εδάφη πλούσια σε κοπριά των περιοχών Hartsells, Capac, Colwood και Houghton. Οι τιμές της K_{oc} ποίκιλλαν από 104 μέχρι 153, και συμφωνούσαν με τις τιμές από τη βιβλιογραφία για την atrazine, προτείνοντας ότι η κατανομή της atrazine στο οργανικό υλικό του εδάφους ήταν ο κυρίαρχος μηχανισμός προσρόφησης γι' αυτά τα εδάφη. Η υψηλή K_{oc} για το Houston έδαφος ($K_{oc} = 232$) ίσως εξηγείται από την

προσρόφηση της atrazine στα συστατικά της αργίλλου του εδάφους καθώς και του οργανικού υλικού του εδάφους (Sheng et al., 2001). Τα εδάφη από το Houston συντίθενται από 63 % άργιλλο ο οποίος είναι κυρίαρχα σμεκτίτης (smectite). Οι μετρούμενες τιμές της Kd για προσρόφηση της atrazine από τον K-μοντμοριλλονίτη ήταν 40.4, παρόμοιες με αυτές από έδαφος με κοπριά (Εικόνα 63). Αυτό προτείνει ότι ο σμεκτίτης στο έδαφος ίσως είναι αποτελεσματικός προσροφητής για την atrazine. Οι Sheng et al., (2001) ανέφεραν την υψηλή συγγένεια του K-σμεκτίτη για την atrazine. Υψηλή προσρόφηση των οργανικών από τον K-μοντμοριλλονίτη έχει εξηγηθεί από ενδιάμεση προσρόφηση ανάμεσα στα εκτεινόμενα στρώματα του ορυκτού (Knaebel et al., 1994).

Η κατανομή εκρόφησης έδειξε ότι τρεις τύποι εκρόφησης λάμβαναν χώρα (Εικόνα 64). Αρχικά η εκρόφηση ήταν έντονη σε συνάρτηση με το χρόνο. Για όλους τους προσροφητές περιορισμένος ρυθμός απελευθέρωσης φάνηκε από τη συνεχόμενη αύξηση των συγκεντρώσεων στην υδατική φάση σε συνάρτηση με το χρόνο.

Η αναστολή της ορυκτοποίησης της atrazine από τον K-μοντμοριλλονίτη ίσως να προκύπτει από την επικάλυψη των σωματιδίων της αργίλλου από τα μικροβιακά κύτταρα. Το μέγεθος των σωματιδίων της αργίλλου ήταν < 2μm. Η διάμετρος των λεπτών σωματιδίων της αργίλλου ήταν μικρότερη από 0.2 μm, η οποία είναι ουσιαστικά μικρότερη από τις συνήθεις διαστάσεις των βακτηριακών κυττάρων. Πρόσβαση των βακτηρίων στην atrazine που παρεμβάλλεται στην άργιλλο δεν είναι πιθανή και οφείλεται στη μικρότερη απόσταση μεταξύ των πλακιδίων < 0.5 nm για τον K-μοντμοριλλονίτη (Sheng et al., 2001). Γι' αυτό το λόγο, αυξανόμενη βιοδιαθεσιμότητα δεν αναμενόταν και δεν παρατηρήθηκε.

Οι μηχανισμοί που βρίσκονται κάτω από την φαινομενική διαθεσιμότητα των προσροφημένων χημικών είναι πολύπλοκοι και οφείλονται στις αποκλιόμενες ιδιότητες των μελετούμενων χημικών, στους προκύπτοντες μηχανισμούς προσρόφησης, τη μεταβολική ποικιλία των μικροοργανισμών, και την ετερογένεια των εδαφών. Αρκετοί μικροβιακοί μηχανισμοί έχουν προταθεί για την προφανή βιοδιαθεσιμότητα των προσροφημένων χημικών στο έδαφος : (i) παραγωγή των βιοεπιφανειοδραστικών, (ii) παραγωγή των εξωκυτταρικών ενζύμων για αποικοδόμηση των σκοπευόμενων συστατικών, (iii) μικροοργανισμοί με υψηλή συγγένεια με το υπόστρωμα, οι οποίοι αποτελεσματικά μειώνουν τις συγκεντρώσεις του υποστρώματος κοντά στην κυτταρική επιφάνεια, (iv) μείωση της απόστασης ανάμεσα στα κύτταρα και το υπόστρωμα με προσκόλληση στον προσροφητή και (v) μείωση της απόστασης ανάμεσα στα κύτταρα και το υπόστρωμα με τη βοήθεια της κινητικότητας και χημειοτακτισμού (Park et al., 2003).

Οι πρώτοι τρεις μηχανισμοί δεν φαίνεται να εξηγούν τη βιοδιαθεσιμότητα της προσροφημένης στο έδαφος atrazine όπως αναφέρθηκε, αφού δεν καθορίστηκε η παραγωγή των βιοεπιφανειοδραστικών, δεν παρατηρήθηκε η δραστηριότητα των εξωκυτταρικών ενζύμων στην atrazine και καμιά σχέση δεν είναι προφανής ανάμεσα στην Ks και τη βιοδιαθεσιμότητα. Οι μηχανισμοί τέσσερα και πέντε έχουν χαρακτηριστεί <<άμεσης πρόσληψης>>

αλλά πιθανόν αντανακλούν μια κατάσταση στην οποία το υπόστρωμα εκροφάται στο περιβάλλον ανάμεσα στο κύτταρο και την επιφάνεια και μετά κατανέμεται στην κυτταρική επιφάνεια, όπου αυτό μπορεί να μεταφερθεί μέσω της μεμβράνης. Το κρίσιμο ζήτημα εδώ είναι ότι το υπόστρωμα δεν αναμιγνύεται στον όγκο του διαλύματος, και έτσι, υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να υπάρχουν μέσα στο περιβάλλον. Στα εδάφη, τα γεωργικά φάρμακα κρατιούνται αρχικά κυρίως στις επιφάνειες του οργανικού υλικού των σωματιδίων του εδάφους. Έτσι τέθηκε σαν αξίωμα ότι το βακτηριακό πλησίασμα στην επιφάνεια εντοπισμένων γεωργικών φαρμάκων στη μεσόφαση εδάφους - νερού έχει αναλογία με το βακτηριακό πλησίασμα στη μη υδατική φάση υγρών μορίων στη μεσόφαση τους με το νερό.

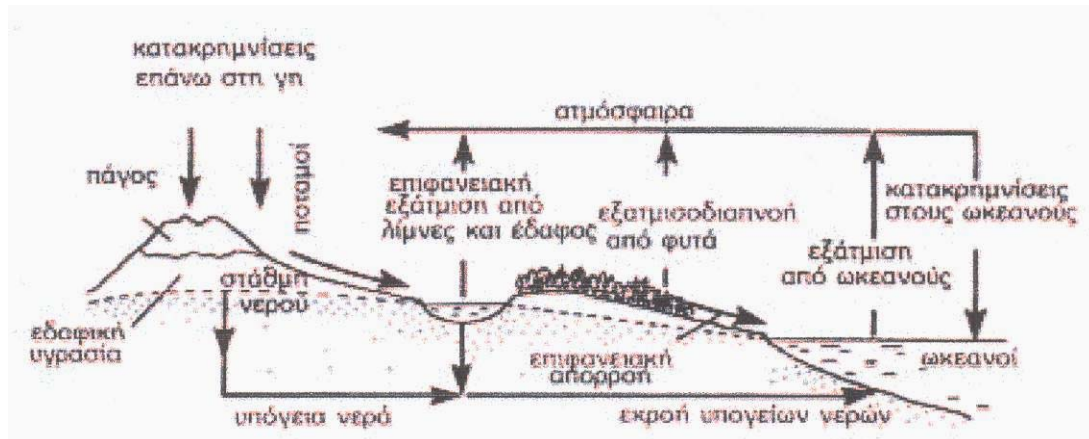
Οι Ying et al., (2005) μελέτησαν την συμπεριφορά απελευθέρωσης της atrazine και simazine σε σταθεροποιημένα εδάφη ρυπασμένα από γεωργικά φάρμακα στη Νότια Αυστραλία. Τα εδάφη ρυπάνθηκαν με μια ποικιλία γεωργικών φαρμάκων, ειδικά τριαζινικών ζιζανιοκτόνων. Με πολλαπλές εκχυλίσεις του κάθε εδαφικού δείγματος με αποιονισμένο νερό (οκτώ των αριθμό), το 15 % των υπολειμμάτων της atrazine και το 4 % της simazine ανακτήθηκε, καταλήγοντας σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις των δύο ζιζανιοκτόνων να εκπλυθούν.

Η παρουσία μικρών κλασμάτων επιφανειοδραστικών βρέθηκε να αυξάνει περισσότερο την απελευθέρωση των υπολειμμάτων. Περιεχόμενο μεθανόλης πάνω από 10 % δεν επηρέασε ουσιαστικά τη συγκέντρωση της simazine και atrazine που απελευθερώθηκε. Αυτή η μελέτη απέδειξε ότι ενώ η σταθεροποίηση του ρυπασμένου εδάφους με σωματιδιακό ενεργό άνθρακα (5 %) και μίγμα συνδετικής ύλης (15 %) ήταν αποτελεσματική στην κράτηση υπολειμμάτων μερικών γεωργικών φαρμάκων, αυτό αποτύχαινε να ακινητοποιεί υπολείμματα atrazine και simazine ολοκληρωτικά. Δεδομένης της υψηλότερης διαλυτότητα αυτών των ζιζανιοκτόνων στο νερό από άλλα συστατικά, χρειάζονται περισσότερο αποτελεσματικές στρατηγικές για την ακινητοποίηση τους στα εδάφη.

4.3. Μελέτη περιβαλλοντικής τύχης atrazine και simazine στο νερό (υπόγεια και επιφανειακά νερά).

Η ποσότητα του νερού του πλανήτη μας είναι σταθερή. Αυτό που μεταβάλλεται καθημερινά είναι η ποιότητα και η ποσότητα του διαθέσιμου νερού. Το νερό συνεχώς ανακυκλώνεται ακολουθώντας το γνωστό υδρολογικό κύκλο (Gray, 1994). Το 97,5% του νερού που βρίσκεται στη γη είναι αλμυρό και από αυτό το 99,99% βρίσκεται στους ωκεανούς και θάλασσες και το υπόλοιπο σε λίμνες που έχουν αλμυρό νερό. Συνεπώς το 2,5% περίπου της συνολικής ποσότητας του νερού που βρίσκεται στη γη δεν είναι αλμυρό και μικρό ποσοστό αυτού είναι διαθέσιμο για χρήση από τον άνθρωπο. Το 75% του γλυκού νερού βρίσκεται στους πόλους με τη μορφή πάγου, το 24% βρίσκεται στα διάφορα υπόγεια υδροφόρα και μόνο το 1% της συνολικής ποσότητας του γλυκού νερού βρίσκεται στις λίμνες, ποταμούς και έδαφος. Όπως διαπιστώνει ο Gray (1994), αν και φαίνεται ότι υπάρχει πολύ νερό στη γη ένα ελάχιστο ποσοστό (0,01%) βρίσκεται σε λίμνες και ποταμούς και είναι

άμεσα διαθέσιμο στον άνθρωπο και το ίδιο περίπου ποσοστό (0,01%) βρίσκεται σε μορφή εδαφικής υγρασίας και είναι διαθέσιμο μόνο στα φυτά.



Σχήμα 66. Υδρολογικός κύκλος (Gray, 1994).

Η κατανομή του νερού κατά την πορεία του υδρολογικού κύκλου φαίνεται στο Σχήμα 66. Το νερό εξατμίζεται από την επιφάνεια της γης (ωκεανούς , θάλασσες , λίμνες , έδαφος , φυτά) και επιστρέφει στη γη με τη μορφή διαφόρων κατακρημνισμάτων. Από τις κατακρημνίσεις αυτές το 80% πέφτει απευθείας στους ωκεανούς και το υπόλοιπο στη γη για να εφοδιάσει τα υπόγεια νερά , να κάνει να τρέξουν τα ποτάμια , να γεμίσουν οι λίμνες και να ζήσουν φυτά και ζώα επάνω στη γη. Συνεπώς οι κατακρημνίσεις που πέφτουν στη γη είναι η μόνη πηγή γλυκού νερού από το οποίο ένα ποσοστό απορρέει στους ποταμούς και επιστρέφει στους ωκεανούς και θάλασσες και ένα ποσοστό διεισδύει στο έδαφος για να εμπλουτίσει τα υπόγεια υδροφόρα. Τα τελευταία υπερχειλίζουν προς τις ζώνες εκροής που μπορεί να είναι θάλασσες , ποταμοί , λίμνες ή τεχνικές γεωτρήσεις.

Οι ποταμοί με τους παραπόταμους τους συλλέγουν το νερό απορροής των αντίστοιχων λεκανών και το μεταφέρουν σε άλλα μεγαλύτερα επιφανειακά υδατοσυστήματα ενώ ταυτόχρονα το νερό αυτό χρησιμοποιείται από τον άνθρωπο.

Οι ποταμοί και οι λίμνες είναι αποδέκτες των νερών απορροής των λεκανών τους. Τα νερά αυτά προέρχονται είτε από άμεσες κατακρημνίσεις και λιώσιμο χιονιού ή πάγων , ή είναι νερά υπερχειλίσσης υπόγειων υδροφόρων συστημάτων και απορροής και στράγγισης γης. Η φυσική ποιότητα και ποσότητα των νερών απορροής μιας λεκάνης εξαρτάται από τη γεωλογία και τις κλιματικές συνθήκες της λεκάνης. Λεκάνες με ασβεστούχα πετρώματα έχουν νερό απορροής σκληρό και καθαρό ενώ λεκάνες με αδιαπέραστα πετρώματα όπως οι γρανίτες έχουν νερό μαλακό , ελαφρόσ όξινο και θολό λόγω των εναιωρήσει σωματιδίων που περιέχουν (Gray 1994). Την φυσική αυτή σύσταση έχουν και τα νερά των ποταμών και λιμνών που υδρομαστεύουν τις λεκάνες αυτές, αντίστοιχα. Όμως η φυσική κατάσταση της ποιότητας των νερών ενός ποταμού ή μιας λίμνης σπάνια διατηρείται κατά

μήκος του καθόσον ποταμοί ή παραπόταμοι του γίνονται αποδέκτες γεωργικών, αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων.

Την δεκαετία του 60 παρουσιάστηκαν οι πρώτες εργασίες με θέμα την ύπαρξη υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων και τις τοξικές τους επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Οι αναφορές παρουσίας υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στα υπόγεια και επιφανειακά υδατικά συστήματα αυξήθηκαν σημαντικά τα επόμενα χρόνια με αποτέλεσμα την αντικατάσταση με άλλα γεωργικά φάρμακα με λιγότερα υπολείμματα στο περιβάλλον. Παρόλα αυτά υπολείμματα συνέχισαν να ανιχνεύονται και από τα περισσότερο ήπια στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Οι πηγές ρύπανσης των υδάτων ποταμών και λιμνών μπορούν να διαχωριστούν σε μη σημειακές και σημειακές. Σημαντικές πηγές μη σημειακής ρύπανσης επιφανειακών νερών αποτελούν η επιφανειακή απορροή (surface run off) υδάτων, τα στραγγιστικά νερά αγροτικής γης, η κατακρήμνιση κυρίως οργανικών ρύπων με το νερό της βροχής. Αντιθέτως, σημαντικές πηγές σημειακής ρύπανσης αποτελούν αγροτικές και αστικές βιομηχανίες που απορρίπτουν τα απόβλητα τους στα νερά παρακειμένων ποταμών, μη ορθολογικές αγροτικές δραστηριότητες όπως προετοιμασία ή καθαρισμός ψεκαστικών μηχανημάτων, μη ασφαλή αποθήκευση αγροχημικών (Παπαδοπούλου - Μουρκίδου, 2002).

Κατά την διάρκεια της επιφανειακής απορροής, νερό και διαλυμένα σε αυτό σωματίδια μετακινούνται επιφανειακά από αγρούς και μη καλλιεργήσιμες εκτάσεις σε παρακείμενα επιφανειακά υδροφόρα συστήματα (Leonard 1990). Οι ποσότητες των οργανικών κυρίως ρύπων που μεταφέρονται με το νερό απορροής στα επιφανειακά υδροφόρα συστήματα εξαρτάται από τις συγκεκριμένες εδαφικές (σύσταση εδάφους, υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά) και κλιματικές συνθήκες (υψηλή βροχόπτωση), τις αγροτικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται (επιφανειακή εφαρμογή φυτοφαρμάκων ή ενσωμάτωση στο έδαφος), φυσικοχημικές ιδιότητες φυτοφαρμάκων που εφαρμόζονται (ιππητικότητα, υδατοδιαλυτότητα) και ποσότητες φυτοφαρμάκων. Οι παραπάνω παράγοντες δεν δρουν μεμονωμένα αλλά οι μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό τις ποσότητες των ρύπων που θα μεταφερθούν στα παρακείμενα υδατικά συστήματα. Έτσι, η χρήση φυτοφαρμάκων που χαρακτηρίζονται από υψηλή υδατοδιαλυτότητα, εφαρμόζονται επιφανειακά στο έδαφος και την εφαρμογή τους ακολουθεί υψηλή βροχόπτωση αποτελεί χαρακτηριστική περίπτωση όπου υπάρχει κίνδυνος έντονης επιφανειακής απορροής με συνέπεια την μεταφορά σημαντικών ποσοτήτων γεωργικών φαρμάκων στα παρακείμενα υδροφόρα συστήματα. Το είδος και οι συγκεντρώσεις των γεωργικών φαρμάκων που ανιχνεύονται σε επιφανειακούς υδροφόρους ορίζοντες είναι άμεσα συνδεδεμένα με τις αγροτικές δραστηριότητες των γειτονικών περιοχών (Planas et al, 1997).

Έχει πλέον αποδειχθεί ότι υπάρχει θετική συσχέτιση μεταξύ των ποσοτήτων των γεωργικών φαρμάκων που χρησιμοποιούνται σε μια περιοχή και των συγκεντρώσεων τους που ανιχνεύονται στα παρακείμενα υδροφόρα συστήματα (Kreuger 1998). Το ποσοστό της εφαρμοζόμενης ποσότητας ενός

γεωργικού φαρμάκου που μεταφέρεται στα επιφανειακά νερά λόγω απορροής κυμαίνεται συνήθως από 0,1-2% αναλόγως με τις φυσικοχημικές συνθήκες (Hayo & van de Werf 1996; Kreuger 1998).

Η διάβρωση εδαφών αγροτικής γης θεωρείται μια δυναμική μη σημειακή πηγή ρύπανσης επιφανειακών υδατοσυστημάτων που συλλέγουν τα νερά απορροής μιας λεκάνης. Σε αυτές τις περιπτώσεις από τους διάφορους ρύπους που μελετούνται παγκόσμια, διότι είναι αυτοί που κυρίως συμβάλλουν στην υποβάθμιση της ποιότητας των αποδεκτών , περιλαμβάνονται κυρίως διάφορες μορφές φωσφορικών αλάτων, αζώτου και υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων.

Η στράγγιση του νερού με την ταυτόχρονη έκπλυση θρεπτικών στοιχείων από το έδαφος , κυρίως νιτρικών και γεωργικών φαρμάκων, είναι άλλη μία μη-σημειακή πηγή ρύπανσης επιφανειακών υδατοσυστημάτων γεωργικών περιοχών. Οι Squillance & Thurman (1992) υπολόγισαν ότι οι κύριες ποσότητες των γεωργικών φαρμάκων που ρυπαίνουν τον ποταμό Cedar της Iowa προέρχονταν από επιφανειακή απορροή. Για τα γεωργικά φάρμακα atrazine , cyanazine και metribuzine βρήκαν ότι οι συγκεντρώσεις τους στο νερό του ποταμού , όταν νερά προερχόμενα από υπόγεια στράγγιση εδαφών συνιστούσαν τον κύριο όγκο του νερού, ήταν <0,1 μg/l (μέση τιμή 0,2 μg/l) ενώ όταν ο κύριος όγκος του νερού προέρχονταν από τα νερά επιφανειακής απορροής οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις υπερέβαιναν τα 50 μg/l. Συνεπώς η διάβρωση εδαφών με την επιφανειακή απορροή νερού συνιστά την σημαντικότερη μη σημειακή πηγή ρύπανσης επιφανειακών υδατοσυστημάτων.

Τα νερά απορροής αγροτικών περιοχών δεν είναι οι μόνες πηγές ρύπανσης ποταμών. Οι Kimbourgh & Litke (1996) ανακοίνωσαν ότι μελετώντας τη διακύμανση των συγκεντρώσεων γεωργικών φαρμάκων στα νερά δύο παραποτάμων του ποταμού Plate του Colorado από τους οποίους ο ένας συνέλεγε τα νερά απορροής αγροτικών περιοχών και ο άλλος τα αντίστοιχα νερά κατοικημένων περιοχών, βρήκαν ότι και οι δύο παραπόταμοι περιείχαν σημαντικό αριθμό γεωργικών φαρμάκων (30 γεωργικά φάρμακα βρέθηκαν στα νερά του παραπόταμου που διασχίζει αγροτική περιοχή και 22 σε εκείνον που διασχίζει αστική περιοχή). Οι συγκεντρώσεις των γεωργικών φαρμάκων και στις δύο περιοχές ήταν μεγαλύτερες κατά το καλοκαίρι (εποχή εφαρμογής των φαρμάκων) και κυρίως μετά από καταιγίδα.

Η κατακρήμνιση οργανικών ρύπων με το νερό της βροχής αποτελεί μια άλλη οδό για την μεταφορά οργανικών ρύπων στα επιφανειακά υδροφόρα. Σημαντικός αριθμός γεωργικών φαρμάκων μεταξύ των οποίων και η atrazine ανιχνεύτηκαν στο νερό της βροχής της λεκάνης του Αξιού (Charizopoulos & Papadopolou-Mourkidou, 1999).

Εκτός όμως από τις μη-σημειακές πηγές ρύπανσης , οι ποταμοί έχουν και σημειακές πηγές ρύπανσης με γεωργικά φάρμακα. Οι σημειακές αυτές πηγές εντοπίζονται σε θέσεις εισροής γεωργικών , αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων , σε εισροές προερχόμενες από ατυχήματα διαρροής εργοστασίων της βιομηχανίας χημικών προϊόντων. Ερευνητικά δεδομένα από περιοχές της Βόρειας Ευρώπης καταδεικνύουν τον σημαντικό ρόλο των σημειακών πηγών

στην ρύπανση των επιφανειακών και υπογείων υδροφόρων συστημάτων. Πειραματικά δεδομένα από την Γερμανία υποστηρίζουν ότι περίπου το 90% των ποσοτήτων των γεωργικών φαρμάκων που βρέθηκαν σε γειτονικά υδροφόρα συστήματα μετακινήθηκαν εκεί από σημειακές πηγές ρύπανσης (Frede et al, 1998).

Ένας άλλος παράγοντας που επηρεάζει σημαντικά τις συγκεντρώσεις των γεωργικών φαρμάκων στα νερά ποταμών είναι η ροή του κάθε ποταμού. Έχει παρατηρηθεί ότι υψηλότερες συγκεντρώσεις οργανικών ρύπων και δη γεωργικών φαρμάκων ανιχνεύονται σε ποταμούς με μικρότερη ροή. Αντίθετα, χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται σε ποταμούς με υψηλή ροή νερού λόγω της διάλυσης των οργανικών ρύπων σε μεγαλύτερο όγκο νερού (Larson et al, 1995). Έτσι, υψηλότερες συγκεντρώσεις atrazine (18 µg/l) ανιχνεύτηκαν στα νερά του ποταμού White που είχε μικρότερη ροή σε σχέση με τους γεινιάζοντες ποταμούς Ohio και Μισισσιπή όπου οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις ήταν 3,3 και 0,36 µg/l.

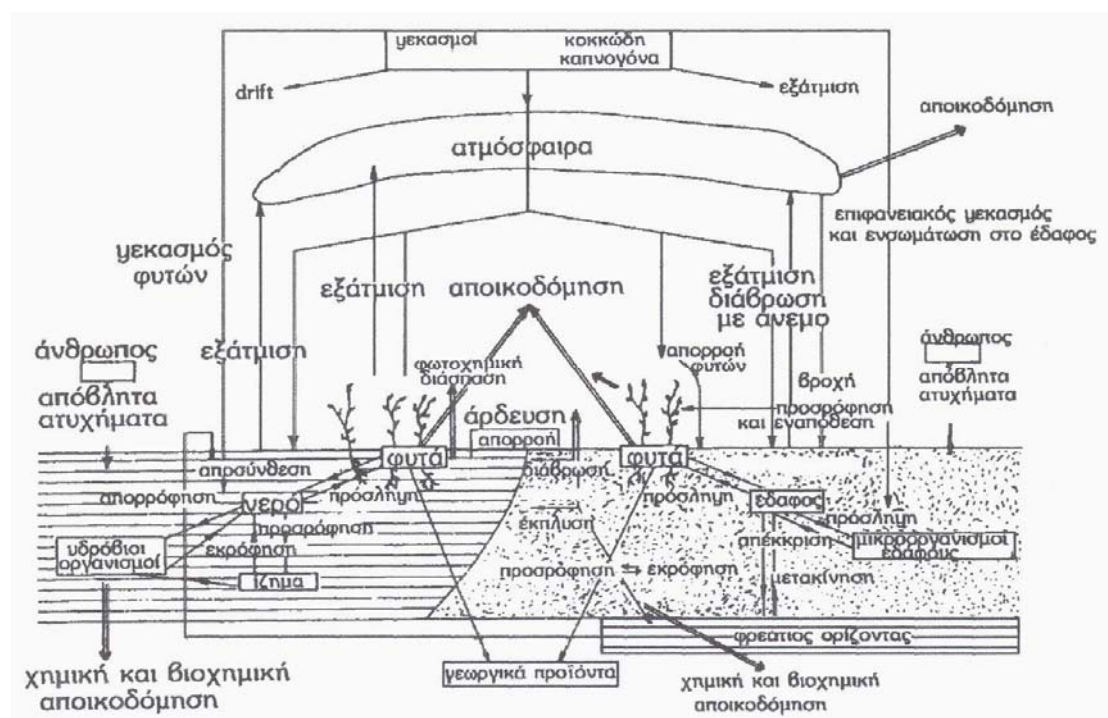
Σε αρκετές περιπτώσεις τα υπόγεια νερά καταλήγουν σε επιφανειακούς υδροφόρους ορίζοντες όπως λίμνες ή ποτάμια της ευρύτερης περιοχής ή χρησιμοποιούνται για την ύδρευση παρακείμενων αστικών περιοχών (Sprliid & Korpen, 1998). Η ανησυχία για την ποιότητα των υπογείων νερών ξεκίνησε κατά τα τέλη της δεκαετίας του 70 ύστερα από την επανειλημμένη εμφάνιση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων. Η κάθετη μετακίνηση των γεωργικών φαρμάκων και λοιπών οργανικών και ανόργανων ρύπων στα βαθύτερα εδαφικά στρώματα ονομάζεται έκπλυση και έχει ως συνέπεια την ρύπανση των υπογείων υδροφόρων οριζώντων. Η πιθανότητα έκπλυσης ενός γεωργικού φαρμάκου στα υπόγεια νερά εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του φαρμάκου (υδατοδιαλυτότητα, πιητικότητα), φυσικοχημικές ιδιότητες (σύσταση εδάφους, οργανική ουσία, pH), υδρογεολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους (βάθος υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα), τις κλιματικές συνθήκες (ύψος βροχόπτωσης) και τις αγροτικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται (είδος καλλιέργειας, τρόπος και χρόνος εφαρμογής). Ο Gustafson (1989) πρότεινε ένα απλό και ταυτόχρονα αποτελεσματικό τρόπο για την κατάταξη των δραστικών ουσιών με βάση την πιθανότητα έκπλυσης τους. Η σταθερά GUS που χρησιμοποιήθηκε υπολογίζεται για κάθε φάρμακο από την εξίσωση:

$$GUS = \log(DT_{50}) \times (4 - \log(K_{oc}))$$

Όπου K_{oc} είναι η σταθερά προσρόφησης του γεωργικού φαρμάκου στο έδαφος ως προς την περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό C και DT_{50} είναι ο χρόνος που απαιτείται για την αποικοδόμηση του 50% της εφαρμοζόμενης δόσης. Γενικά γεωργικά φάρμακα που συχνά ανιχνεύονται στα υπόγεια νερά έχουν τιμές μεγαλύτερες από 2,8 ενώ γεωργικά φάρμακα με τιμές μικρότερες από 1,8 συνήθως δεν ανιχνεύονται στα υπόγεια νερά. Όπως φαίνεται και από την εξίσωση υψηλή υπολειμματικότητα (υψηλή τιμή DT_{50}) και χαμηλή περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανική ουσία ευνοούν την έκπλυση του φαρμάκου. Η πιθανότητα έκπλυσης αυξάνεται σε εδάφη με σχισμές και

γενικά εκτεταμένο μακροπορώδες μέσω του οποίου νερό και διαλυμένα εδαφικά κolloειδή μπορούν να μετακινηθούν γρήγορα στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες.

Η μεταφορά, κατανομή και τύχη των γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον παρουσιάζεται στο σχήμα 67. Όμως σήμερα οι σημαντικότεροι τρόποι απομάκρυνσης γεωργικών φαρμάκων από τον τόπο εφαρμογής τους θεωρούνται: α) η έκπλυση (leaching) προς τα αβαθή και βαθιά υπόγεια νερά β) η απορροή (runoff) με ταυτόχρονη διάβρωση των εδαφών, προς τα επιφανειακά νερά γ) η μεταφορά ψεκαστικού υγρού κατά τον ψεκασμό σε μεγάλες αποστάσεις (drift) και δ) η εξάτμιση γεωργικών φαρμάκων από τις ψεκασμένες επιφάνειες, μεταφορά αυτών δια της ατμόσφαιρας και επαναφορά στη γη δια των κατακρημνίσεων (Arnold 1995).



Σχήμα 67. Μεταφορά, κατανομή και τύχη γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον (Leonard et al, 1976).

Για την προστασία της υγείας του ανθρώπου θεσπίστηκαν ανώτερα επιτρεπτά όρια υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά. Τα όρια αυτά σύμφωνα με την ισχύουσα νομοθεσία των ΗΠΑ βασίστηκαν σε μελέτες αξιολόγησης των τοξικολογικών επιπτώσεων των διαφόρων γεωργικών φαρμάκων στον άνθρωπο και χαρακτηρίζονται με το όρο HGLs (Health Guidance Levels) (Cohen et al, 1984) ενώ με την Οδηγία 778/80 της Ευρωπαϊκής Κοινότητας το όριο αυτό (MACs) είναι ενιαίο για όλα τα γεωργικά φάρμακα και καθορίστηκε στο 0,1 μg/l για το κάθε γεωργικό φάρμακο και στο 0,5 μg/l για τη συνολική συγκέντρωση γεωργικών φαρμάκων στο νερό. Με την εφαρμογή της Κοινοτικής Οδηγίας υπόγεια υδροφόρα διαφόρων χωρών όπως της Δανίας, Ολλανδίας, Ιταλίας, Αγγλίας

χαρακτηρίστηκαν ακατάλληλα για τη χρήση προς ύδρευση και στις χώρες αυτές ήδη απαγορεύτηκε η κυκλοφορία ορισμένων γεωργικών φαρμάκων στις περιοχές που διαπιστώθηκε το πρόβλημα ρύπανσης (π.χ. απαγόρευση της χρησιμοποίησης του ζιζανιοκτόνου atrazine στη Β. Ιταλία , Γερμανία κ.ά.) (Carter 1999 , Barbash et al,2001; Li et al, 2001).

Στα πλαίσια του προγράμματος INTERREG I & II πραγματοποιήθηκε μια λεπτομερής μελέτη της ποιότητας των επιφανειακών και υπογείων υδροφόρων συστημάτων της λεκάνης του Αξιού την περίοδο 1992-1998. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας έδειξαν μια συνεχή υποβάθμιση της ποιότητας των επιφανειακών και σημαντικού αριθμού υπόγειων υδροφόρων συστημάτων της λεκάνης του Αξιού λόγω υψηλών συγκεντρώσεων οργανικών (γεωργικών φαρμάκων) και ανόργανων (φωσφορικά , νιτρικά) ρύπων. Η υποβάθμιση της ποιότητας των νερών του Αξιού βρέθηκε ότι οφείλεται σε σημειακές πηγές ρύπανσης που βρίσκονται εκτός Ελλάδος αλλά το οργανικό φορτίο ρύπων του ποταμού αυξάνεται κατά τη ροή του στην Ελλάδα κυρίως λόγω αγροτικών δραστηριοτήτων (Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2002).

Η simazine σαν ρυπογόνος ουσία των υδατικών συστημάτων είναι βασικής σημασίας διότι τα υπόγεια και τα επιφανειακά νερά χρησιμοποιούνται σε πολλές κοινότητες σαν μια βασική πηγή πόσιμου νερού. Η simazine και τα προϊόντα αποικοδόμησης της (Deisopropylatrazine και diaminochlorotriazine), έχουν ελεγχθεί εντατικά στην Καλιφόρνια. Ο πίνακας 24 αποτελεί μια περίληψη της παρουσίας της simazine στην Καλιφόρνια στα επιφανειακά νερά και αυτά των υπόγειων υδροφορέων. Ο πίνακας δείχνει ότι η simazine φτάνει και στα επιφανειακά και στα υπόγεια νερά και σε μερικές περιπτώσεις προσεγγίζει τα U. S. MCL των 4 µg/L (Πίνακας 25).

Πίνακας 24. Η παρουσία της simazine στα επιφανειακά και υπόγεια νερά στην Καλιφόρνια σε µg/L (Gunasekara, 2004).

Παράμετρος	Επιφανειακό νερό			Υπόγειο νερό		
	2000	2001	2002	2001	2002	2003
Χρόνος	221	460	147	1019	1173	2347
Συνολικός αριθμός θέσεων	36	166	4	3	87	17
Αριθμός ανιχνεύσεων	2.892	3.700	0.156	0.252	0.244	0.103
Μέγιστη συγκέντρωση	0.050	0.011	0.050	0.193	0.034	0.050
Ελάχιστη συγκέντρωση	0.160	0.024	0.068	0.223	0.104	0.098

Data from California Department of Pesticide Regulation Surface and Ground Water Databases, 2004.

Πίνακας 25. Κριτήρια Ποιότητας του Νερού σε µg/L (Gunasekara, 2004).

U. S. EPA MCL (maximum contaminant level) *	4
U. S. EPA MCLG (maximum contaminant level goals) *	4
<u>Norton Carolina Ground Quality Standard (1998) **</u>	<u>3.5</u>

* U. S. EPA, 2003.

** Wade et al. 1998.

Οι Battagline and Goolsby (1999) ερεύνησαν την παρουσία της simazine στα επιφανειακά νερά σε σχέση με το χρόνο εφαρμογής σε αγροτικές περιοχές των Η.Π.Α.. Αυτοί βρήκαν ότι στο Midwestern των Η.Π.Α. τα ποτάμια παρουσίαζαν αύξηση της συγκέντρωσης της simazine που λάμβανε χώρα κατά τη διάρκεια γεγονότων απορροής από 1 έως 3 μήνες μετά την εποχιακή εφαρμογή της simazine. Η παρουσία της simazine αυξήθηκε σε 53 ποτάμια του Midwestern κατά τη διάρκεια του πρώτου κύριου γεγονότος απορροής, μετά την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου τα έτη 1989, 1990, 1994, και 1995. Η περισσότερο κοινή παρατήρηση ήταν ότι η παρουσία της simazine ήταν η μεγαλύτερη στα νερά αμέσως μετά την εφαρμογή της και γινόταν μικρότερη τους μήνες που ακολουθούσαν την εφαρμογή. Για παράδειγμα, οι Albanis et al. (1998) βρήκαν υψηλή συγκέντρωση της simazine 0.317 ug/L στο υπόγειο νερό από τον Μάιο μέχρι τον Αύγουστο και αυτές οι συγκεντρώσεις ελαττώνονταν σημαντικά κατά τη διάρκεια των φθινοπωρινών και χειμωνιάτικων μηνών. Παρόμοια στο Παρίσι οι Chevreuil et al. (1996) βρήκαν ότι η συγκέντρωση της simazine στην ατμόσφαιρα έφτανε τις μέγιστες τιμές μετά την τοπική γεωργική ζιζανιοκτόνο χρήση την άνοιξη (Ιούνιο και Ιούλιο του 1993). Μια πρόσφατη μελέτη (Revitt et al., 2002) που έλεγξε την αστική απορροή της simazine για δύο χρόνια βρήκε συγκεντρώσεις απορροής μεταξύ 0.1 και 0.45 ug/L που σχετιζόνταν άμεσα με περιστατικά βροχόπτωσης. Αν και οι τιμές δεν ήταν μεγαλύτερες από την MCL, αυτή η μελέτη έδειξε ότι η simazine μπορούσε να συσσωρευτεί στο νερό λόγω αστικής απορροής που οφείλονταν σε περιστατικά βροχόπτωσης που ακολουθούσαν την εποχιακή εφαρμογή της simazine. Οι Louchart et al. (2001) βρήκαν ότι το πρώτο περιστατικό απορροής, σε μια προκαλούμενη απορροή σε αγρό, κατέληξε στη μεγαλύτερη απώλεια simazine από το έδαφος (580 ug/L στο μη καλλιεργήσιμο τεμάχιο) περισσότερο δηλαδή από 68% του ετήσιου φορτίου της simazine απομακρύνθηκε κατά τη διάρκεια του πρώτου περιστατικού απορροής. Η έξοδος της λεκάνη απορροής των υδάτων της πειραματικής θέσης αποκάλυψε ότι η συγκέντρωση της simazine μειώθηκε αναλογικά με τις συγκεντρώσεις απορροής στον αγρό. Περισσότερο από το 95% της simazine μετακινήθηκε από τον αγρό με μόνο τέσσερα περιστατικά βροχής που αντιστοιχεί σε λιγότερο από 10% του ετήσιου όγκου απορροής στο Μεσογειακό κλήμα της νότιας Γαλλίας. Όπως εξηγήθηκε πριν, οι Louchart et al. (2001) βρήκαν ότι η καλλιέργεια του εδάφους μειώνει σημαντικά την απώλεια του ζιζανιοκτόνου σε σύγκριση με τα μη καλλιεργούμενα εδάφη. Οι Lennartz et al. (1997) επίσης βρήκαν ότι το περισσότερο από το ζιζανιοκτόνο απόρρεε κατά την έναρξη έντονων περιστατικών βροχόπτωσης κάτω από τις ίδιες κλιματικές συνθήκες όπως περιγράφηκε από τους Louchart et al. (2001). Το πρώτο περιστατικό βροχόπτωσης μετά την εφαρμογή οδήγησε, γενικά, στην μεγαλύτερη μετρούμενη συγκέντρωση απορροής του ζιζανιοκτόνου. Στις μη καλλιεργούμενες θέσεις, η εποχιακή απώλεια της simazine ήταν 1,25% της εφαρμοζόμενης ποσότητας (1 kg/ha) ενώ τα καλλιεργούμενα τεμάχια είχαν μια απώλεια του 0,79%. Το πρώτο περιστατικό βροχόπτωσης μετά την εφαρμογή κατέληξε σε > 87% της εποχιακής απώλειας της simazine και συνεπώς, η απώλεια της simazine εξαρτιόταν από το όγκο απορροής και την

ένταση. Οι Stearman et al. (1997), οι οποίοι εξέτασαν την απορροή της simazine σε φυτώρια, βρήκαν ότι η μεγαλύτερη απορροή της simazine σχετιζόταν με το πρώτο περιστατικό απορροής και η ένταση και η διάρκεια του περιστατικού βροχόπτωσης έπαιζαν σημαντικό ρόλο στον καθορισμό της απορροής του ζιζανιοκτόνου καθώς σχετιζόταν με το χρόνο εφαρμογής του χημικού (μείωση απορροής την άνοιξη λόγω μείωσης βροχής, σε σχέση με το φθινόπωρο).

Τα περιστατικά απορροής έχουν σαν αποτέλεσμα τη μεταφορά της simazine στα ποτάμια και στους μεγάλους υδάτινους όγκους που το συστατικό μπορεί να υποστεί τροποποιητικές αλλαγές που οφείλονται σε αβιοτικές και βιοτικές διαδικασίες. Οι Vink και van der Zee (1997) μελέτησαν τη μεταμόρφωση της simazine κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Αυτοί εξέτασαν τη μεταμόρφωση της simazine και τη ρόφηση σε αδιατάρακτα εδάφη και ιζήματα λιμνών. Η simazine έδειξε κάποια περιορισμένη μεταμόρφωση με τη μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου (πάνω από 200 ημέρες). Η μεταμόρφωση της simazine (>90%) σε αερόβιες και ανοξικές στήλες εδάφους ήταν περίπου 22 και 53 ημέρες, αντίστοιχα. Πάντως, σε αναερόβια ιζήματα λιμνών, περισσότερο από το 30% της αρχικής συγκέντρωσης της simazine (4,5mg/g) παρέμενε μετά από 200 ημέρες επώασης.

Η μεταμόρφωση των γεωργικών φαρμάκων στα επιφανειακά νερά μελετήθηκε επίσης από τους Vink και van der Zee (1997). Ο χρόνος ημιζωής της simazine ($t_{1/2}$) βρέθηκε να είναι από 1 μέχρι 139 ημέρες. Ανάλυση βασικών συστατικών (principal component analysis - PCA) αποκάλυψε ότι η περιβαλλοντική μεταβολή που καθόριζε το ρυθμό μεταμόρφωσης της simazine περιοριζόταν από τρία συστατικά που εξηγούσαν το 84% της συνολικής μεταβολής των στοιχείων. Το πρώτο συστατικό περιείχε μεταβλητές που προωθούσαν τις διαδικασίες βιοαναίτισης, στις οποίες μια συσχέτιση υπήρχε μεταξύ της δυνατότητας ρόφησης του N σαν πηγή θρέψης και της μικροβιακής δραστηριότητας. Το δεύτερο συστατικό είναι αυτό της μακρο/μικροθρεπτικής ομάδας και το τρίτο συστατικό είναι της φωσφορικής ομάδας. Η επώαση έδειξε ότι σε 100 mg/L a.i. simazine δεν υπήρχε καθόλου φάση υστέρησης στο μονοπάτι της μεταμόρφωσης. Η μεταμόρφωση ήταν πρώτης τάξεως αντίδραση. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια 30% μείωση της συγκέντρωσης της simazine μετά από 3 εβδομάδες επώασης.

Η μείωση της χρήσης της simazine με το χρόνο ερευνήθηκε από τους Power et al. (1999). Αυτοί βρήκαν στατιστικά σημαντική βελτίωση στην ποιότητα του νερού από το 1988 μέχρι 1997. Ο χρόνος ήταν μια σημαντική μεταβλητή στη στατιστική ανάλυση και εξηγούσε το 55.2% της μεταβολής της συγκέντρωσης της simazine. Αυτοί βρήκαν ότι υπήρχε περίπου μια 91% μείωση της συγκέντρωσης της simazine στο Thames Estuary από το 1988 μέχρι το 1997. Αν και καμιά ειδική εξήγηση για τη μείωση της συγκέντρωσης της simazine δεν δόθηκε από τους Power et al. (1999), οι Battagline και Goolsby (1999) βρήκαν ότι με τη βελτίωση της γεωργικής πρακτικής (διακεκομμένη εφαρμογές ζιζανιοκτόνου, μείωση του ρυθμού εφαρμογής ανά εκτάριο, αυξάνοντας τη χρήση των μετά - φυτρωτικών ζιζανιοκτόνων, και χρησιμοποιώντας τα ζιζανιοκτόνα με την καλύτερη πρακτική διαχείριση),

μειώνονταν η παρουσία της Simazine που εκπλύνεται με το χρόνο στα ποτάμια του Midwestern. Μικρότερη συγκέντρωση simazine βρέθηκε τα έτη 1994-95 σε σύγκριση με τα έτη 1989-90.

Η γεωργική πρακτική μπορεί να παίξει κύριο ρόλο στον προσδιορισμό της απορροής εάν η simazine απελευθερώνεται στα υδατικά συστήματα. Αρκετές μελέτες έχουν εξετάσει τη σημασία της γεωργικής πρακτικής στη σπατάλη της simazine. Οι Louchart et al. (2001) σύγκριναν την απορροή της simazine σε μη καλλιεργήσιμους και καλλιεργήσιμους αγρούς στη νότια Γαλλία που επικρατεί το μεσογειακό κλίμα. Οι καλλιεργήσιμοι αγροί είχαν μικρότερη απορροή simazine που οφειλόταν στην αυξημένη ικανότητα κατακόρυφης διείσδυσης. Συμφωνώντας, οι Lennartz et al. (1997) ανέφεραν ότι στους αγρούς που δεν ήταν καλλιεργημένοι, δεν υπήρχε καθόλου κάθετη μετακίνηση της simazine κάτω από το βάθος 2 cm του εδάφους (18, 55 και 26% άργιλλο, ιλύς και άμμο, αντίστοιχα) στις ίδιες συνθήκες μεσογειακού κλίματος που περιγράφηκαν στη μελέτη των Louchart et al. (2001). Στις καλλιεργούμενες θέσεις, οι Lennartz et al. (1997), βρήκαν επέκταση της simazine στο βάθος των 15 cm του εδάφους (22, 48 και 29% άργιλλο, ιλύς και άμμο, αντίστοιχα). Αυτές οι γεωργικές πρακτικές έχουν μεγάλη επίδραση στην κινητική απομάκρυνσης της simazine. Για παράδειγμα, οι Lennartz et al. (1997) καθόρισαν ότι τα μη καλλιεργούμενα εδάφη είχαν μικρότερο χρόνο απομάκρυνσης (dissipation time - DT) από τα καλλιεργήσιμα εδάφη, 85 για το DT₅₀ και 281,5 για DT₉₀ στα μη καλλιεργήσιμα εδάφη σε αντίθεση με τα καλλιεργήσιμα εδάφη που το DT₅₀ και DT₉₀ ήταν 157 και 523 ημέρες, αντίστοιχα (DT₅₀ και DT₉₀ είναι όταν το 50 και 90% της αρχικής ποσότητας της simazine απομακρύνεται, αντίστοιχα). Οι διαπιστώσεις σαφέστατα δείχνουν ότι η καλλιέργεια φαίνεται να περιορίζει το ρυθμό απομάκρυνσης της simazine. Τέτοιες διαπιστώσεις υποστηρίχθηκαν περισσότερο από τους Glenn και Angle (1987). Αυτοί βρήκαν ότι στα μη καλλιεργήσιμα εδάφη αυξάνεται πολύ η απορροή των γεωργικών φαρμάκων. Οι Glenn και Angle (1987) βρήκαν ότι η καλλιέργεια μείωνε την απορροή της simazine ως 70% σε σύγκριση με τα μη καλλιεργούμενα εδάφη με αραβόσιτο. Συχνά σε περιβόλια, η περιοχή ανάμεσα στα δέντρα, δεν είναι παντού καλλιεργημένη. Από τότε που η simazine χρησιμοποιείται εκτεταμένα στα περιβόλια, η απορροή των γεωργικών φαρμάκων στα επιφανειακά νερά ακολουθώντας την εφαρμογή μπορεί να είναι υψηλή. Οι Troiano και Garretson (1998) εξέτασαν πως η μετακίνηση της simazine στο νερό απορροής σε περιβόλια με εσπεριδοειδή στο μέσω των σειρών (περιοχή ανάμεσα στα αυλάκια χωρίς αναπτυσσόμενα δέντρα) επηρεάστηκε τόσο από τη μηχανική ενσωμάτωση όσο και από γεγονότα απορροής. Με το πρώτο προκαλούμενο γεγονός βροχόπτωσης (540 L αντιστοιχούμενα σε 32 mm νερού βροχόπτωσης) στο αδιατάρακτο τμήμα του εδάφους στο μέσω των γραμμών, η συγκέντρωση της simazine στο νερό απορροής ήταν 179 ± 40 mg/κομμάτι γης από τα 4120 ± 300 mg/κομμάτι γης simazine που εφαρμόστηκε (περίπου 4% απορροή). Η απορροή της simazine από το δεύτερο προκαλούμενο γεγονός βροχόπτωσης που έγινε μια βδομάδα μετά το πρώτο, μειώθηκε περισσότερο από το μισό (1,6% απορροή της simazine). Η μηχανική ενσωμάτωση στο μέσο των γραμμών μείωσε επίσης

δραστικά τη συγκέντρωση απορροής της simazine. Για παράδειγμα, η απορροή της simazine μειώθηκε κατά μια τάξη μεγέθους (δέκα φορές) μετά τη μηχανική ενσωμάτωση στο έδαφος όπως καθορίστηκε στην πρώτη περίπτωση απορροής με σύγκριση μεταξύ του αδιατάρακτου εδάφους που εφαρμόστηκε και της μηχανικής ενσωμάτωσης της simazine στο μέσω των γραμμών. Αυτή η μελέτη έδειξε σαφέστατα ότι η εφαρμοζόμενη simazine στο περιβάλλον στο μέσω των γραμμών σε συμπαγές μη καλλιεργημένο έδαφος, είναι ένας σημαντικός παράγοντας συνεισφοράς της συγκέντρωσης της simazine στο νερό απορροής από γεγονότα βροχόπτωσης. Μηχανική ενσωμάτωση σε αυτές τις θέσεις μπορεί να μειώσει δραστηρικά την απορροή της simazine.

Το δυναμικό έκπλυσης της simazine από φυτώριο εξετάστηκε σε συνθήκες αγρού από τους Stearman και Wells (1997). Κόκκινο έδαφος από φυτώριο σφένταμου που είχε 5% κλίση μεταχειρίστηκε με simazine από την εφαρμογή της μέχρι την επόμενη άνοιξη και καλλιεργήθηκε. Η simazine καθορίστηκε σε βάθος από 60 έως 90 cm μετά την πρώτη βροχόπτωση. Περίπου, 0,1 έως 6,8% της simazine που εφαρμόστηκε στα κομμάτια γης εξήχθη στο νερό απορροής. Σημαντικές συγκεντρώσεις (> 3 µg/L) της simazine παρατηρήθηκαν στο νερό απορροής. Η μελέτη έδειξε ότι η simazine είναι παρόν στο έδαφος και κυρίως στο ανώτερο στρώμα των 20 cm αν και, κάποια ποσότητα της simazine μετακινήθηκε βαθύτερα στο έδαφος. Πρόσφατα αναφέρθηκε (Revitt et al., 2002) ότι κατά τον έλεγχο απορροής της simazine σε αστικές περιοχές για διάστημα μεγαλύτερο από 2 χρόνια, ότι οι συγκεντρώσεις της simazine ήταν από 0,1 έως 0,45 µg/L σαν αποτέλεσμα περιστατικών βροχόπτωσης. Αν και, καμιά συγκέντρωση μεγαλύτερη από το όριο μέγιστης ρύπανσης (maximum contaminant limit - MCL) δεν παρατηρήθηκε, οι ερευνητές έδειξαν ότι με την απουσία του ΟΜ και μέσω προσρόφησης της simazine, ένα σημαντικό ποσό της simazine μπορεί να συσσωρευτεί στο νερό από περιστατικά βροχόπτωσης σε αστικές περιοχές.

Οι Liu και O'Connell (2002) εξέτασαν την επίδραση της τεχνητής βροχής στην απώλεια της simazine στο νερό απορροής. Αυτοί εξέτασαν το σύστημα απορροής με την εφαρμογή 2 kg a.i./ha σε περιβάλλον με εσπεριδοειδή, στην Καλιφόρνια, με την εφαρμογή ή μη άρδευσης. Προκλήθηκε απορροή με 3,5 cm νερού αποκαλύπτοντας ότι οι μη αρδευόμενες περιοχές είχαν τη μεγαλύτερη απορροή της simazine (6,5% της αρχικής ποσότητας). Έτσι, η απορροή γεωργικών φαρμάκων αυξάνεται πολύ σε συμπαγή, χαμηλής διαπερατότητας εδάφη σε περιστατικά βροχόπτωσης. Σε μια μεταγενέστερη μελέτη οι Liu και O'Connell (2003) έδειξαν ότι η ποσότητα της προσφάτως εφαρμοζόμενης simazine των 2 kg a.i./ha μπορεί να μειωθεί σε 1 kg a.i./ha. Η ποσότητα του 1 kg a.i./ha, όταν η simazine εφαρμόζεται με ράντισμα, πέτυχε το ίδιο ποσοστό ελέγχου των ζιζανίων όπως έγινε με την υψηλότερη των 2 kg a.i./ha που εφαρμόστηκε στο έδαφος. Η μελέτη επιβεβαίωσε ότι η περιορισμένη χρήση της simazine καταλήγει σε σημαντικά χαμηλότερη απώλεια του ζιζανιοκτόνου στο νερό απορροής χωρίς την επίδραση του συνδυασμού των ιδιοτήτων του ζιζανιοκτόνου.

Σε αντίθεση με τα τις παραπάνω διαπιστώσεις, ο συσχετισμός ανάμεσα στην καλλιέργεια του εδάφους και τη ρύπανση του υπόγειου νερού από τη simazine εξετάστηκε από τους Ritter et al. (1996), οι οποίοι ανέφεραν ότι βρήκαν ένα μέγιστο της συγκέντρωσης της simazine στα υπόγεια νερά κάτω από συνθήκες καλλιέργειας του εδάφους σε σχέση με τα μη καλλιεργούμενα εδάφη. Η συγκέντρωση της simazine στα καλλιεργούμενα τεμάχια γης κυμαίνονταν από < 0,10 έως 16 ug/L και < 0,10 έως 6 ug/L σε 3 και 4,5 m βάθος, αντίστοιχα. Το σημαντικότερο πόρισμα τους ήταν ότι τα γεωργικά φάρμακα ίσως μετακινούνται σε ρηχά υπόγεια νερά μέσω των μικροπόρων του εδάφους στα αμμώδη εδάφη εάν περισσότερο από 30 mm βροχόπτωσης λάβει χώρα σε σύντομο χρόνο μετά την εφαρμογή. Περισσότερες μελέτες για το χρόνο μετακίνησης της simazine μέσω του εδάφους σε χαμηλής στάθμης νερό (<3 m) πραγματοποιήθηκαν από τους Cogger et al. (1998) στην Δυτική Ουάσιγκτον. Simazine εφαρμόστηκε για τρία χρόνια σε ένα αγρό με βατόμουρα με αμμώδες / ιλυοπηλώδη εδάφη σε αναλογία 4,5 kg/ha ετησίως. Με αυτό το ρυθμό εφαρμογής, η simazine βρέθηκε να αποικοδομείται αργά, διατηρούνταν με το χρόνο, και αυξάνονταν η συνολική συγκέντρωση κατά τη διάρκεια της περιόδου δειγματοληψίας. Η ανάλυση του εδάφους και του νερού έδειξε ότι η περισσότερη από τη simazine διατηρούνταν στα πάνω 15 cm (μεταξύ 400 και 2310 ug/kg) του εδάφους αλλά μικρότερες ποσότητες (ίχνη μέχρι 15 ug/kg) μετακινούνταν περισσότερο στο έδαφος (120-180 cm βάθος). Ο χρόνος ημιζωής της simazine ($t_{1/2}$) βρέθηκε να είναι 175 και 424 ημέρες τον πρώτο και δεύτερο χρόνο της εφαρμογής, αντίστοιχα, και η simazine διατηρούνταν στο έδαφος πάνω από τέσσερα χρόνια μετά την εφαρμογή. Η μέση ετήσια μετακίνηση ήταν 1035 mm από τις φθινοπωρινές και χειμωνιάτικες βροχοπτώσεις. Οι συγκεντρώσεις της simazine σε δείγματα νερού από υπόγειους υδροφορείς σχετίζονταν με τις βροχοπτώσεις. Αυτή η μελέτη βρήκε ότι διευκολυνόμενη ροή (σύντομη ανακύκλωση του νερού και διαλυμένης ουσίας διαμέσω των εδαφικών μακροπόρων κατά τη διάρκεια της περιόδου της έντονης βροχόπτωσης ή άρδευσης) και μη - ισορροπία προσρόφησης και εκρόφησης (χρόνος εξάρτησης και αργή προσρόφηση συγκρινόμενη με μεταφορά και αποικοδόμηση) οδηγεί στην έκπλυση της simazine και έτσι, το ζιζανιοκτόνο θα συνεχίσει να εκπλύνεται μετά την παύση της εφαρμογής.

Η συγκέντρωση της simazine μετρήθηκε στις εκβολές μεγάλων ποταμών που τελικά δέχονται το νερό μικρότερων ποταμών που με τη σειρά τους φέρουν το νερό απορροής. Μια εκβολή ποταμού που δέχεται μεγάλες ποσότητες απορροής γεωργικών φαρμάκων που εφαρμόζονται ανάρρους, από περιοχές αποστράγγισης, είναι η εκβολή του ποταμού Chesapeake Bay. Για παράδειγμα, ο ρυθμός χρήσης της simazine στον Patuxent River στη λεκάνη απορροής των υδάτων (230 ha) που στραγγίζεται στην εκβολή του ποταμού Chesapeake Bay ήταν 1600 kg a.i. το 1996 (Harman-Fetcho et al., 1999). Οι Harman-Fetcho et al., (1999) βρήκαν ότι η συγκέντρωση της simazine ήταν περίπου 0,8 ug/L στην εκβολή του ποταμού. Ο μέσος όρος ανάρρους (Patuxent River) της συγκέντρωσης της simazine ήταν 0.55 ug/L ενώ κατάρρους ήταν 0.04 ug/L. Αυτές οι συγκεντρώσεις simazine

υποδεικνύουν έντονη τοπική χρήση κοντά στις περιοχές ανάρρους του ποταμού Patuxent River, οι οποίες τελικά στραγγίζονται στον Chesapeake Bay. Μια παρόμοια μελέτη από τους Power et al., (1999) βρήκε ότι στην εκβολή του ποταμού Thames (England) η συγκέντρωση της simazine κορυφώθηκε τον Ιούνιο (0.12 και 0.167 ug/L το 1988 και 1997, αντίστοιχα) και έπεσε το φθινόπωρο. Αυτό τείνει να δείξει καθαρά ότι η simazine που χάνεται μετά από γεωργική χρήση είναι μεγαλύτερη μετά την εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων και θα μετακινηθεί με την πάροδο του χρόνου κατάρρους προς τις εκβολές των ποταμών.

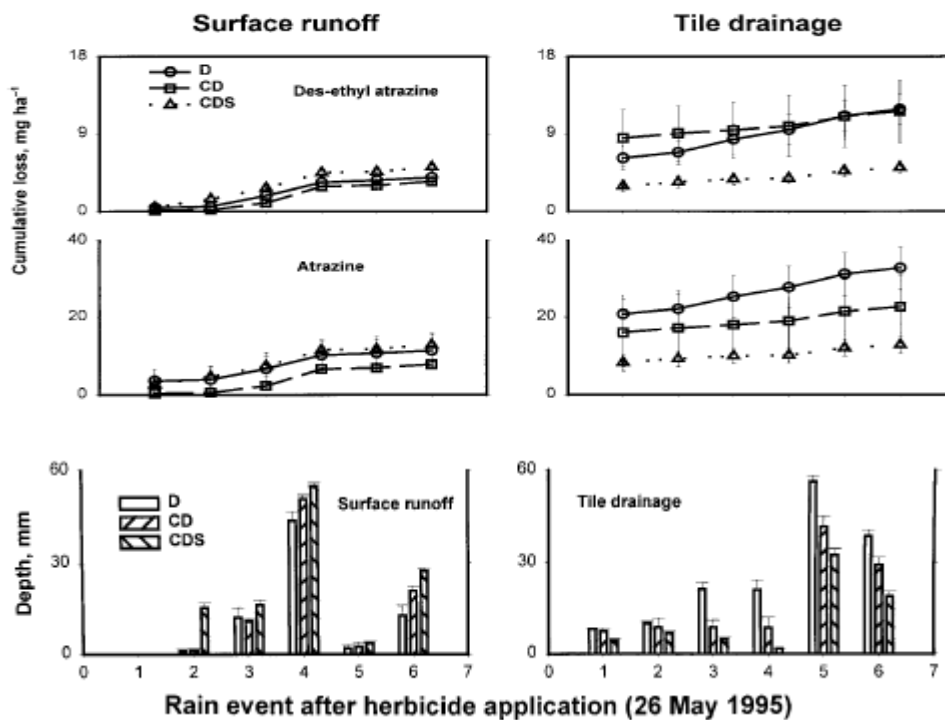
Η ρύπανση του εδάφους και του νερού απορροής από simazine ελέγχθηκε από τους Louchart et al. (2001) σε δύο τεμάχια αμπελιών, ένα μη-καλλιεργούμενο και ένα καλλιεργούμενο. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε μια λεκάνη απορροής έκτασης 91.4 εκταρίων στη νότια Γαλλία κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου του έτους 1997, με σκοπό την κατανόηση των τρόπων μεταφοράς των γεωργικών φαρμάκων από τον αγρό προς τη λεκάνη απορροής των υδάτων. Τα συμπεράσματα της μελέτης ήταν: 1. Μια παρατεταμένη παρουσία της simazine για λίγες εβδομάδες παρατηρήθηκε μετά την εφαρμογή στο επιφανειακό στρώμα του εδάφους, όπως επιβεβαιώθηκε με στοιχεία από τη βιβλιογραφία που αποκτήθηκαν κάτω από τις συνθήκες του εύκρατου κλίματος της Μεσογειακής ζώνης, όσο αφορά την αποικοδόμηση του ζιζανιοκτόνου. Έτσι, μια πιθανή πηγή ρύπανσης των νερών απορροής με ζιζανιοκτόνο παραμένει όλη την περίοδο καλλιέργειας, 2. Στην περίπτωση του αγρού, η απώλεια της simazine πραγματοποιούνταν κατά τη διάρκεια γεγονότων καταιγίδων και εξαρτιόταν από την ένταση της ροής που προκαλούνταν από τις μεγάλης έντασης καταιγίδες του Μεσογειακού κλίματος. Περισσότερο από το 94% των ετήσιων φορτίων της simazine αφαιρούνταν από τον αγρό με μόνο τέσσερα γεγονότα καταιγίδων, τα οποία αντιστοιχούσαν σε λιγότερο από 10% του ετήσιου όγκου απορροής. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις ανέρχονταν σε 580 µg/L για τη simazine και παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια του πρώτου γεγονότος καταιγίδας μετά την εφαρμογή. Στη συνέχεια οι συγκεντρώσεις μειώνονταν από το ένα γεγονός στο επόμενο, αλλά παρέμεναν για αρκετούς μήνες πάνω από 1 µg/L. Η καλλιέργεια ουσιαστικά μείωσε την απώλεια της simazine σε σύγκριση με την μη-καλλιεργούμενη έκταση διότι περιορίσε την απορροή με την αύξηση της διηθητικής ικανότητας του εδάφους, 3. Στην περίπτωση της λεκάνη απορροής, η μεγαλύτερη απώλεια ζιζανιοκτόνου συνέβαινε επίσης κατά τη διάρκεια γεγονότων καταιγίδων και προκαλούνταν από τη γρήγορη μεταφορά μέσω του δικτύου των αυλακώσεων του εδάφους ενός μικρού μέρους της χερσαίας ροής που εξέρχονταν από τους αγρούς. Συμπερασματικά, για τη simazine, η οποία ψεκάστηκε σε λίγο περισσότερο από το μισό των αμπελιών, η διάλυση της από το νερό που προέρχονταν από μη καλλιεργημένους αγρούς μείωσε τη συγκέντρωση της στην έξοδο της λεκάνη απορροής, 4. Μια μεγάλη μείωση στις απώλειες του ζιζανιοκτόνου από απορροή νερού παρατηρήθηκε μεταξύ αγρού και λεκάνης απορροής. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος απωλειών του ζιζανιοκτόνου στον αγρό διηθείται προς τα υπόγεια νερό της λεκάνης

απορροής με διαρροή διαμέσου των πόρων του εδάφους. Αλλά, η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου στο υπόγειο νερό, παρέμενε μικρή και μάλλον σταθερή καθ' όλη την περίοδο καλλιέργειας. Αυτό οδήγησε στην υπόθεση ότι σημαντικές διαδικασίες αποικοδόμησης και κατακράτησης λαμβάνουν χώρα στον υδροφόρο ορίζοντα του υπόγειου νερού.

Συμπερασματικά, φαίνεται ότι τα κλιματικά χαρακτηριστικά του Μεσογειακού περιβάλλοντος σε συνδυασμό με τις αγροτικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται στο αμπέλι οδηγούν σε μια έντονη ρύπανση των επιφανειακών νερών από ζιζανιοκτόνα κατά τη διάρκεια ολόκληρης της καλλιεργητικής περιόδου και στον αγρό και στη λεκάνη απορροής των υδάτων. Τα κύρια μονοπάτια με τα οποία τα ζιζανιοκτόνα μεταφέρονται από την επιφάνεια του εδάφους στην έξοδο της λεκάνη απορροής των υδάτων είναι η χερσαία ροή από τον αγρό και η συγκεντρωμένη ροή του δικτύου των πόρων. Στις συνθήκες της περιοχής μελέτης, τα αποτελέσματα που προέκυψαν υπόδειξαν δύο πιθανούς τρόπους για την ελαχιστοποίηση των απωλειών του ζιζανιοκτόνου από την απορροή του νερού. Ο περισσότερο απλός τρόπος είναι ο περιορισμός του χημικού ελέγχου των ζιζανίων με καλλιέργεια του εδάφους ανάμεσα στις γραμμές και εφαρμογή ζιζανιοκτόνου πάνω στις γραμμές. Αυτό περιορίζει την ποσότητα του ζιζανιοκτόνου που εφαρμόζεται και την ποσότητα μεταφοράς από τον αγρό, και κατά συνέπεια αυτό θα περιορίσει τις απώλειες ζιζανιοκτόνου στη λεκάνη απορροής διότι αυτές προκαλούνται κύρια από τη χερσαία ροή. Ένας συμπληρωματικός τρόπος είναι να επιβραδύνουμε στον αγρό τη μεταφορά ζιζανιοκτόνου από χερσαία ροή με την πρόκληση διήθησης της απορροής και των ζιζανιοκτόνων μέσα σε τάφρους.

Οι βροχοπτώσεις μπορούν να μεταφέρουν ζιζανιοκτόνα από τον αγρό στα επιφανειακά νερά και έτσι να προκαλέσουν περιβαλλοντικά προβλήματα. Η αποστράγγιση μπορεί να ωφελήσει την παραγωγή της καλλιέργειας με απομάκρυνση της περίσσειας του νερού του εδάφους αλλά επίσης να επιδεινώσει τη μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων και θρεπτικών στοιχείων στα υπόγεια νερά. Η διαχείριση του νερού αποστράγγισης μετά τη φύτευση με την απομάκρυνση της περίσσειας νερού μπορεί να μειώσει τις απώλειες ζιζανιοκτόνου προς στο επιφανειακό νερό. Για το έλεγχο αυτής της υπόθεσης οι Gaynor et al. (2002) υπολόγισαν την απώλεια της atrazine από τον αγρό με τρία συστήματα διαχείρισης του νερού: 1. Με ελεύθερη αποστράγγιση, 2. Με ελεγχόμενη αποστράγγιση και 3. Με ελεγχόμενη αποστράγγιση με τη χρήση υπόγειας άρδευσης. Η επίδραση των συστημάτων διαχείρισης του νερού στη σπατάλη της atrazine από το έδαφος ελέγχθηκε επίσης. Σε αυτή τη μελέτη, το αποστραγγιστικό δίκτυο εγκαταστάθηκε στα 0.6 m με τη στάθμη του νερού στο ύψος των 0.3 m. Δίκτυο στα 0.9 m βάθους με ύψος στάθμης νερού 0.6 m θα μπορούσε να παρέχει μεγαλύτερη ικανότητα αποθήκευσης και πιθανά μείωση της επιφανειακής απορροής και απώλειας του ζιζανιοκτόνου συγκριτικά με καθόλου έλεγχο αποστράγγισης (Kalita et al., 1997). Λιγότερο ζιζανιοκτόνο χάθηκε με επιφανειακή απορροή από ελεύθερη αποστράγγιση και ελεγχόμενη αποστράγγιση από ότι με ελεγχόμενη αποστράγγιση με υπόγεια άρδευση. Η μεταχείριση με ελεγχόμενη αποστράγγιση με υπόγεια

άρδευση αύξησε την επιφανειακή απορροή, η οποία μετέφερε περισσότερο ζιζανιοκτόνο από ότι η μεταχείριση με ελεύθερη αποστράγγιση και ελεγχόμενη αποστράγγιση. Μέσα σε ένα έτος, ο χρόνος ημιζωής της atrazine δεν επηρεάστηκε από τη μεταχείριση του νερού. Η ελεγχόμενη αποστράγγιση με υπόγεια άρδευση ίσως αυξήσει την απώλεια ζιζανιοκτόνου μέσω της αύξησης της επιφανειακής απορροής όταν υπερβολική βροχή πέσει σύντομα μετά την εφαρμογή του ζιζανιοκτόνου. Η ελεγχόμενη αποστράγγιση με υπόγεια άρδευση άλλαξε την πηγή μεταφοράς του ζιζανιοκτόνου μέσω της αυξανόμενης επιφανειακής απορροής και της απώλειας ζιζανιοκτόνου στην επιφανειακή απορροή αλλά μείωσε την αποστράγγιση και την απώλεια ζιζανιοκτόνου στο δίκτυο αποστράγγισης. Το καθαρό αποτέλεσμα ήταν μια αύξηση της απώλειας atrazine και desethylatrazine. Θεωρήθηκε ότι η μεταχείριση με ελεγχόμενη αποστράγγιση με υπόγεια άρδευση αύξησε το περιεχόμενο του νερού στο υπέδαφος, με συνέπεια μείωση της διήθησης της βροχής και αύξηση της επιφανειακής απορροής και μεταφοράς του ζιζανιοκτόνου. Πάντως, αυξάνοντας το περιεχόμενο του εδάφους σε νερό με ελεγχόμενη αποστράγγιση με υπόγεια άρδευση ίσως μειωθεί η παραμονή του ζιζανιοκτόνου, καταλήγοντας σε λιγότερα υπολείμματα ζιζανιοκτόνου διαθέσιμα για υδατική μεταφορά. Η απώλεια ζιζανιοκτόνου με απορροή, η αποστράγγιση, και το ποσό απορροής και αποστράγγισης ήταν παρόμοια μεταξύ ελεύθερης αποστράγγισης και ελεγχόμενης αποστράγγισης (σχήμα 68).



Σχήμα 68. Αθροιστική απώλεια ζιζανιοκτόνου με απορροή και κατά την αποστράγγιση (g/ha) και συνοδευόμενο βάθος της απορροής και αποστράγγισης (mm) για κάθε περιστατικό βροχοπτώσεις για τις τρεις διαχειρίσεις του νερού κατά το έτος 1996 (Gaynor et al. 2002).

Φυσικά η βροχόπτωση ήταν ανεπαρκής να αλλάξει το περιεχόμενο υγρασίας του εδάφους στη μεταχείριση με ελεγχόμενη αποστράγγιση για να προκαλέσει μια σημαντική επίδραση στην απώλεια ζιζανιοκτόνου μεταξύ της ελεύθερης αποστράγγισης και ελεγχόμενης αποστράγγισης. Υποτέθηκε ότι το μεγαλύτερο περιεχόμενο υγρασίας του εδάφους στη μεταχείριση με ελεγχόμενη αποστράγγιση με υπόγεια άρδευση θα μπορούσε να αυξήσει την αποικοδόμηση του ζιζανιοκτόνου όπως παρατηρήθηκε με τη μείωση του χρόνου ημιζωής. Πάντως, ο χρόνος ημιζωής της atrazine δεν επηρεάστηκε από τη μεταχείριση του νερού κατά το έτος 1996. Η ανεπάρκεια να καθοριστεί μια αλλαγή στο χρόνο ημιζωής με τη διαχείριση του νερού ίσως ήταν συνέπεια του πρωτοκόλλου δειγματοληψίας, που το 1/3 των δειγμάτων επιλέχθηκαν ανάμεσα στα δίκτυα αποστράγγισης και τα 2/3 κοντά στην αποστράγγιση.

Τα προϊόντα αποικοδόμησης των γεωργικών φαρμάκων αποτελούν μια σημαντική αναλογία του φορτίου του γεωργικού φαρμάκου στο επιφανειακό νερό διότι τα γεωργικά φάρμακα με παρόμοιες δομές μπορεί να αποικοδομούνται προς τα ίδια προϊόντα και άρα είναι σημαντικό να διακρίνουμε ανάμεσα στις διάφορες πηγές των πατρικών συστατικών που προκαλούν διάφορες ρυθμιστικές και περιβαλλοντικές επιπλοκές. Ένα διάγραμμα διάκρισης (discrimination diagram), το οποίο είναι μια γραφική παράσταση δείγματος των χημικών δεδομένων που διαφοροποιούνται ανάμεσα στα διάφορα πατρικά συστατικά, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τους Meyer et al. (2001), για να διακρίνει εάν άλλες πηγές εκτός της atrazine συνεισέφεραν στο χλωριωμένο προϊόν αποικοδόμησης, τη deisopropylatrazine (DIA) στα ποτάμια του Iroquois και Delaware. Τα διαγράμματα διάκρισης είναι ένας τρόπος για να περιγράψουμε και να συγκρίνουμε ομάδες δεδομένων με ένα περισσότερο ομοιόμορφο τρόπο και επίσης να κατανοήσουμε ευκολότερα συμπλέγματα εννοιών και διαδικασιών εντός και ανάμεσα στις ομάδες δεδομένων. Η αναλογία της συγκέντρωσης της deisopropylatrazine προς την deethylatrazine, καλείται D²R, και χρησιμοποιήθηκε για να διακρίνει την atrazine σαν πηγή της DIA από άλλα πατρικές πηγές, όπως είναι η cyanazine και η simazine. Ο D²R επίσης έδειξε ότι η simazine, συνεισέφερε ένα σημαντικό ποσό της DIA που μεταφέρθηκε κατά τη διάρκεια της υπερχειλίσης του ποταμού Μισισσιπή το έτος 1993. Ο D²R μπορεί να συνεχίσει να είναι ένας χρήσιμος διευκρινιστής για τον καθορισμό των αλλαγών στις μη σημειακές πηγές της DIA στο επιφανειακό νερό.

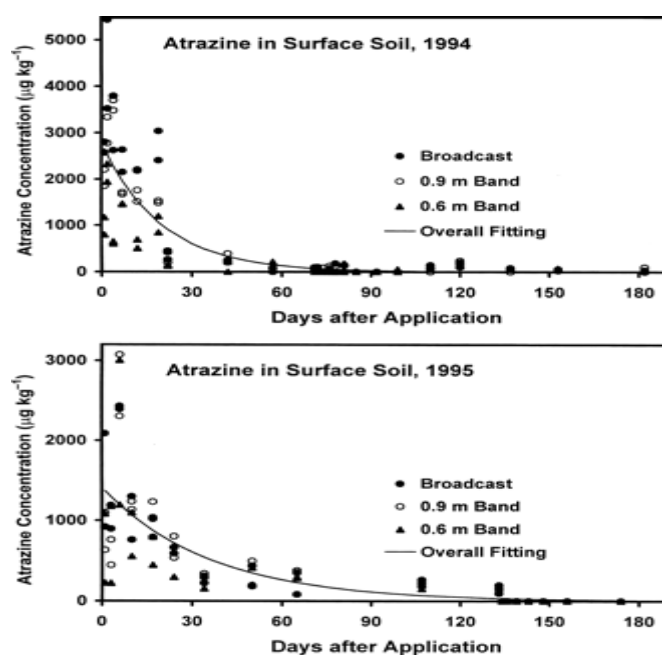
Κατανοώντας τις διαδικασίες που προκαλούν μεταφορά των ζιζανιοκτόνων στα επιφανειακά νερά είναι κρίσιμο να καθορίσουμε αυτές τις επιλογές που απαιτούνται για μείωση των απωλειών. Για το σκοπό αυτό, οι Leu et al., (2005), ερευνήσαν τη μεταφορά της atrazine σε τρεις καλλιεργούμενες επιφάνειες - λεκάνες απορροής (1.1 - 2.1 km²) που γειτνιάζουν με τη γραμμή διαχωρισμού των υδάτων της λίμνης Greifensee της Ελβετίας. Το έτος 1999, τα στοιχεία εφαρμογής της atrazine καταγράφηκαν για τις τρεις λεκάνες απορροής. Χρονικά ανάλογα δείγματα πάρθηκαν στην έξοδο της λεκάνης απορροής. Εξαιρετικά υγρές συνθήκες προκάλεσαν μεγάλες σχετικά απώλειες της atrazine από τις λεκάνες

απορροής, που ποίκιλαν μεταξύ 0.6 και 3.5 % του ποσού εφαρμογής. Το περισσότερο από το φορτίο της atrazine οφειλόταν σε περιπτώσεις που οδηγούσαν σε απώλειες λόγω διάχυσης από το αγρό. Η απορροή λόγω καλλιέργειας συνέβαλλε λιγότερο στις απώλειες αλλά προκάλεσε τις υψηλότερες συγκεντρώσεις (περισσότερο από 31 $\mu\text{g}/\text{L}$) στα ρυάκια. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις οφειλόταν σε απώλειες λόγω διάχυσης και ποίκιλαν μεταξύ 1.2 και 8.2 $\mu\text{g}/\text{L}$ ανάμεσα στις λεκάνες απορροής. Παρά τις διαφορές στα επίπεδα των απόλυτων συγκεντρώσεων, οι συγκεντρώσεις τον ίδιο χρόνο ανάλυσης ήταν πολύ παρόμοιες. Αυτό δείχνει ότι οι περίοδοι μεταφοράς εντός της λεκάνης απορροής ελέγχονταν κυρίως από τις βροχοπτώσεις, με μικρότερη επίδραση των ιδιοτήτων της λεκάνης απορροής. Αυτές οι ιδιότητες, πάντως, είχαν σαν αποτέλεσμα οι συγκριτικές απώλειες να ποικίλλουν κατά ένα παράγοντα 6 μεταξύ των λεκανών απορροής. Αυτή η μεταβλητότητα θα μπορούσε να εξηγηθεί μερικώς από τις διαφορές στη σύνδεση των τομέων με τα ρυάκια και από τις υδρολογικές ιδιότητες των εδαφών τους. Μια σύγκριση των απωλειών από τις τρεις λεκάνες απορροής με αυτές από ολόκληρη τη λεκάνη που γειτνιάζει με τη λίμνη αποκάλυψε ότι αυτές ήταν αντιπροσωπευτικές για τις μεγαλύτερες περιοχές.

Η περιβαλλοντική τύχη των ζιζανιοκτόνων στις εκβολές ποταμών είναι πολύ λίγο κατανοητή. Οι φυσικές διαδικασίες μεταφοράς και η φύση απελευθέρωσης των ζιζανιοκτόνων στα επιφανειακά νερά εκβολών περιπλέκουν την ερμηνεία των μετρήσεων της συγκέντρωσης στο νερό και τον καταμερισμό των πηγών. Οι συγκεντρώσεις της atrazine, simazine στο νερό και των δύο αποικοδομούμενων προϊόντων τριαζινών CIAT και CEAT μετρήθηκαν από τους McConnell et al., (2004) στο επιφανειακό νερό σε τέσσερις θέσεις, σε διάστημα 40 ημερών, από 4 Απριλίου μέχρι 29 Ιουλίου του έτους 1996 στην εκβολή του ποταμού Patuxent του αποτελεί μέρος των κόλπων του Chesapeake συστήματος. Η atrazine ήταν η περισσότερο επίμονη και παρουσιαζόταν στις υψηλότερες συγκεντρώσεις ($\text{maximum}=1.29 \mu\text{g}/\text{L}$). Το CIAT, CEAT, και η simazine ανιχνεύονταν συχνά με maximum τιμές συγκεντρώσεων 1.1, 0.67, και 0.49 $\mu\text{g}/\text{L}$, αντίστοιχα. Ένα μοντέλο φυσικής μεταφοράς χρησιμοποιήθηκε για να ερμηνεύσει τις συγκεντρώσεις της atrazine στα πλαίσια μεταφοράς του νερού στις εκβολές, δίνοντας εκτιμήσεις των ρυθμών αποικοδόμησης *in situ* και της συνολικής μεταφοράς. Ο εκτιμώμενος χρόνος ημιζωής της atrazine στη θολή, ρηχή ανώτερη εκβολή ήταν $t_{1/2} = 20$ ημέρες, αλλά ήταν πολύ μεγαλύτερος ($t_{1/2} = 100$ ημέρες) στη βαθύτερη χαμηλότερη εκβολή (τα ρηχά, θολά επιφανειακά νερά με υψηλό περιεχόμενο ιζήματος μπορούν να παρέχουν μια ευκαιρία για μικροβιακή αποικοδόμηση η οποία λαμβάνει χώρα περισσότερο γρήγορα από ότι στις βαθύτερες, λιγότερο θολές εκβολές). Αν και η περισσότερη (93 %) atrazine εισερχόταν στην εκβολή από το πάνω μέσω του ποταμού (περιοχή που πηγάζει ο ποταμός), οι προσομοιώσεις πρότειναν πρόσθετη εισαγωγή άμεσα προς τη χαμηλότερη εκβολή. Το συνολικό φορτίο της atrazine στην εκβολή από 5 Απριλίου μέχρι 15 Ιουλίου ήταν 71 Kg με 48 % απώλειες από αποικοδόμηση και 31 % που εξήχθη στον κόλπο Chesapeake. Η παραμονή της atrazine στην εκβολή σχετίζεται άμεσα με τις ροές του ποταμού μέσα στην

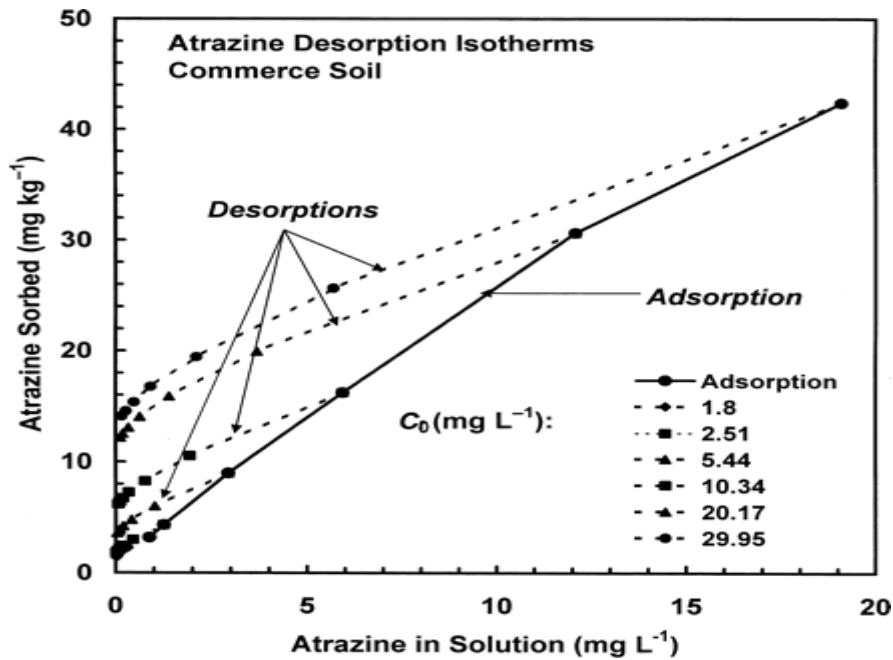
εκβολή. Οι χαμηλές ροές θα αυξήσουν το χρόνο παρουσίας της atrazine στην ανώτερη εκβολή και θα αυξήσουν τις απώλειες λόγω αποικοδόμησης.

Η ελαχιστοποίηση της απορροής και της κινητικότητας των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος και κατά συνέπεια η πιθανή ρύπανση των υδατικών πόρων είναι μια γενική ανησυχία. Η δυναμική της atrazine στην επιφάνεια εδαφών και στα νερά απορροών μελετήθηκε από τον Selim, (2003) σε έξι 0.2 ha τεμάχια ζαχαροκάλαμου, ιλυοπηλόδους σύστασης κατά τη διάρκεια τριών καλλιεργητικών περιόδων κάτω από διαφορετικές πρακτικές διαχείρισης. Η atrazine εφαρμόστηκε μετά από τη χειμερινή σοδιά. Η atrazine εφαρμόστηκε πάνω στις σειρές των ζαχαροκάλαμων σε μια ζώνη πλάτους 0.6 ή 0.9 m , ή με εφαρμογή κατά τη σπορά, όπου όλη η επιφάνεια καλύπτονταν. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις εκροών που μετρήθηκαν από την εφαρμογή της σποράς ποίκιλαν από 600 μέχρι 1100 µg/L atrazine. Η απώλειες λόγω απορροής ήταν υψηλότερες για την εφαρμογή με σπορά (2.8-11 % αυτής που εφαρμόστηκε) και χαμηλότερη για τη μεταχείριση όπου εφαρμόστηκε στη ζώνη των 0.6 m (1.0-7.6 %). Τα μετρούμενα εκχυλίσματα atrazine από το επιφανειακό έδαφος παρουσίασαν μια απότομη μείωση με το χρόνο και περιγράφηκαν καλά με ένα απλό πρώτης τάξεως μοντέλο αποσύνθεσης (Σχήμα 69).



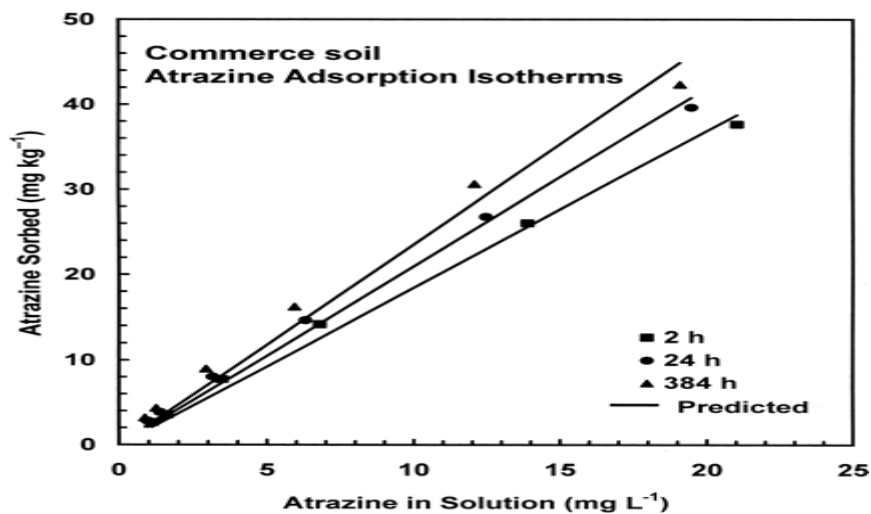
Σχήμα 69. Συγκεντρώσεις εκχυλίσματος atrazine από το επιφανειακό έδαφος από όλες τις μεταχειρίσεις κατά τα έτη 2004 και 2005. Η συνεχής καμπύλες είναι προβλεπόμενες από τη χρήση μοντέλου (Selim, 2003).

Τα αποτελέσματα κατακράτησης (προσρόφηση - εκρόφηση) της atrazine (σχήμα 70) βασίστηκαν σε εργαστηριακές μετρήσεις και συμφωνούσαν με παρατηρήσεις στον αγρό.



Σχήμα 70. Ισόθερμα προσρόφησης και εκρόφησης της atrazine σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις C_0 (Selim, 2003).

Προσρόφηση εκτελέστηκε για μια ευρεία παραλλαγή συγκεντρώσεων (Σχήμα 71).



Σχήμα 71. Ισόθερμα προσρόφησης της atrazine από εμπορικό έδαφος σακχαροκάλαμου για 2, 24, και 384 ώρες αντίδρασης. Οι συνεχείς καμπύλες είναι προβλέψεις από τη χρήση ενός γραμμικού μοντέλου (Selim, 2003).

Ο συντελεστής κατανομής της atrazine (K_d) έδειξε δυναμική κατακράτηση με το χρόνο. Ένα πολυαντιδραστικό μοντέλο παρείχε καλή πρόβλεψη της κινητικής συμπεριφοράς κατακράτησης της atrazine για μια ευρεία παραλλαγή συγκεντρώσεων. Η εκρόφηση της atrazine ποσοτικοποιήθηκε με διαδοχικές αραιώσεις ακολουθούμενες την προσρόφηση. Τα αποτελέσματα

εκρόφησης έδειξαν διαφορές ανάμεσα στα ισόθερμα προσρόφησης και εκρόφησης, τα οποία είναι ενδεικτικά για αργή απελευθέρωση (Selim, 2003).

Η μέθοδος άρδευσης είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τη διαθεσιμότητα των θρεπτικών στοιχείων στο φυτό και την τύχη των γεωργικών φαρμάκων. Μια μελέτη που διήρκεσε 2 χρόνια και πραγματοποιήθηκε από τους Butters et al. (2000) επιχείρησε να εκτιμήσει την έκπλυση της atrazine που ακολουθούσε μετά από ομοιόμορφη εφαρμογή της atrazine με ψεκάσμο σε καλλιέργεια αραβόσιτου (*Zea mays* L.) κάτω από τρεις περιπτώσεις άρδευσης : 1. άρδευση με αυλάκια με εφαρμογή του νερού σε κάθε αυλάκι, 2. άρδευση με αυλάκια με εφαρμογή του νερού (με διπλάσιο ρυθμό) σε εναλλασσόμενα αυλάκια και 3. άρδευση με καταιονισμό. Στο έδαφος που ήταν αργιλλοπηλώδες σχηματίστηκαν ραβδώσεις και αυλακώσεις και για όλες τις περιπτώσεις άρδευσης και για τα δύο χρόνια του πειράματος, η μετακίνηση της atrazine ήταν κυρίως ανεπιπρόσπαστη από τον τύπο της άρδευσης και τον τρόπο εφαρμογής του νερού, αν και σε κάθε περίπτωση η προς τα κάτω έκπλυση της atrazine ήταν πολύ μεγαλύτερη από την αναμενόμενη, προτείνοντας συνθήκες μη χημικής ισορροπίας και /ή μετακίνησης της atrazine (προνομιακή ροή και/ή κινητικά περιορισμένη προσρόφηση) ή αυξανόμενη μετακίνηση διαμέσω προσρόφησης προς κινητά κολλοειδή. Τα παραπάνω δεδομένα οδήγησαν στην κατασκευή ενός μοντέλου που είναι χρήσιμο για την εκτίμηση της διαχείρισης εναλλακτικών λύσεων εφαρμογής του νερού και των χημικών ώστε οι απώλειες να ελαχιστοποιούνται κάτω από τη ριζική ζώνη.

Οι συγκεντρώσεις των γεωργικών φαρμάκων στα ποτάμια του U.S. Midwest έχει δείχθει ότι μειώνονται κατά τη διάρκεια της περιόδου καλλιέργειας και αυτό οφείλεται σε ποικίλους χημικούς και φυσικούς παράγοντες. Η παρουσία των αποικοδομούμενων προϊόντων των γεωργικών φαρμάκων στο τέλος της καλλιεργητικής περιόδου δεν είναι καλά γνωστή. Μια μελέτη διεξήχθη από τους Kalkhoff et al. (2003) για να τεκμηριώσουν την παρουσία των συνήθως χρησιμοποιούμενων ζιζανιοκτόνων και των προϊόντων αποικοδόμησης τους στα ποτάμια του Ιλλινόις, της Αιόβα, και της Μινεσότα κατά τη διάρκεια του Αυγούστου του έτους 1997 σε καλλιέργειες καλαμποκιού και σόγιας. Η atrazine, το περισσότερο συχνά ανιχνεύσιμο ζιζανιοκτόνο (94%), ήταν παρόν σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (μέση 0.17 $\mu\text{g}/\text{L}$). Τα περισσότερα από τα συστατικά που ανιχνεύτηκαν το τέλος του καλοκαιριού στα δείγματα, αρκετούς μήνες μετά την εφαρμογή, ήταν προϊόντα αποικοδόμησης. Η συνολική συγκέντρωση των προϊόντων αποικοδόμησης ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από τη συνολική συγκέντρωση των αρχικών μορίων. Τα συστατικά της atrazine ήταν παρόντα λιγότερο συχνά και σε σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις στο νερό ποταμών που προέρχονταν από καλλιεργούμενα εδάφη μικρής διαπερατότητας που στράγγιζαν στα ποτάμια, σε σχέση με καλλιεργούμενα εδάφη με μεγαλύτερη περατότητα που στράγγιζαν περισσότερο. Η ανίχνευση και η συγκέντρωση των τριαζινικών συστατικών ήταν αρνητικά σχετιζόμενες με τις προηγούμενες βροχοπτώσεις (Απριλίου-Ιουλίου). Αύξηση των βροχοπτώσεων κατά τη διάρκεια του Ιουλίου αύξησε τα συστατικά της atrazine,

καταλήγοντας σε χαμηλότερη συγκέντρωση τον Αύγουστο. Η κατανομή των προϊόντων αποικοδόμησης της atrazine προτείνει τοπικές διαφορές των διαδικασιών αποικοδόμησης της atrazine.

Ρυπαντές όπως τα γεωργικά φάρμακα μπορούν να περάσουν διαμέσω του εδάφους όπου θα συναντήσουν οργανικό υλικό. Κάποια από αυτά τα υλικά εμφανίζονται ως κολλοειδή. Ο ρύπος μπορεί να προσροφηθεί στο κολλοειδές οργανικό υλικό (COM) και στη συνέχεια να μεταφερθεί σε ποτάμια και λίμνες.

Για να ερευνηθεί αυτή η συμπεριφορά έγινε μια μελέτη σε δύο ποτάμια , το ένα σε μια αγροτική ζώνη και το άλλο σε μια αστική ζώνη (Irace-Guigand & Aaron, 2003).

Το πρώτο πράγμα που έγινε ήταν να βρεθούν οι τιμές της K_c για πολλά διαφορετικά γεωργικά φάρμακα , τριαζίνες και φαινυλουρίες.

$$K_c = \frac{C_c}{C_w}$$

Όπου C_c είναι η συγκέντρωση του ρυπαντή που συνδέεται με το COM (mol/Kgom) και C_w είναι η συγκέντρωση του πραγματικά διαλυμένου ρυπαντή στο νερό (mol/L). Σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε η K_{com} η οποία είναι λίγο διαφορετική αλλά με την ίδια ιδέα,

$$K_{com} = \frac{C_c}{C_w} \times \frac{1}{[COC]}$$

Όπου C_c είναι σε ($\mu\text{g/L}$) και C_w είναι σε ($\mu\text{g/L}$) και [COC] είναι η συγκέντρωση του κολλοειδούς οργανικού άνθρακα. Οι τιμές του K_{com} βρέθηκαν να είναι υψηλότερες στα ποτάμια που βρίσκονταν σε αγροτικές ζώνες από εκείνες που βρίσκονταν σε αστικές ζώνες. Συνεπώς η συγγένεια των γεωργικών φαρμάκων για το COM είναι μεγαλύτερη στην αγροτική ζώνη από ότι στην αστική ζώνη. Επίσης η συνολική συγκέντρωση των γεωργικών φαρμάκων βρέθηκε να είναι μεγαλύτερη στα ποτάμια που βρίσκονταν σε αγροτικές περιοχές (Πίνακας 26).

Πίνακας 26. Σύγκριση τιμών Kcom, συγγένειας φαρμάκων για το Kcom και συνολική συγκέντρωση φαρμάκων σε αγροτικές και αστικές περιοχές (Irace-Guigand & Aaron, 2003).

		Deisopropy-atrazine	Desethyl-atrazine	Simazine	Atrazine
COC Από αγροτικές ζώνες	[Herbicides]colloides	3,15	3,42	3,37	3,53
	[Herbicides] tdc	1,52	3,42	2,24	1,28
	Kcom	229	111	167	306
COC Από αστικές ζώνες	[Herbicides]colloides	3,50	1,81	3,11	4,12
	[Herbicides] tdc	2,21	2,52	2,63	2,84
	Kcom	220	100	165	202

Επίσης το COM αυτό το ίδιο αναλύθηκε για τη συνολική συγκέντρωση της σύστασης του. Το COM περιεχόμενο βρέθηκε να είναι υψηλότερο στην αγροτική ζώνη από ότι στην αστική ζώνη. Επίσης η σύσταση του COM βρέθηκε διαφορετική στα δύο ποτάμια. Στα ποτάμια που βρίσκονταν σε αγροτικές περιοχές βρέθηκε ότι το COM ήταν πλουσιότερο σε αμινοξέα (πίνακας 27).

Πίνακας 27. Συνολική συγκέντρωση σύστασης του COM σε αγροτική και αστική ζώνη (Irace-Guigand & Aaron, 2003).

OC				Ανάλυση του οργανικού υλικού: % μακρομοριακά κλάσματα				
	DOC	COC		Σάκχα-ρα	Λιγνί-νη	Αμινο-σάκχαρα	Αλιφατι-κά τμήματα	Αμινοξέα & Πρωτεΐ-νες
Από αγροτικές ζώνες	2,38	9,02	COM	25	10	0	12	53
			DOM	6	10	2	12	70
Από αστικές ζώνες	2,07	7,18	COM	17	22	2	43	25
			DOM	5	5	0	43	47

Τα συμπεράσματα από αυτή τη μελέτη ήταν ότι πραγματικά περισσότερο κολλοειδές υλικό βρέθηκε σε αγροτικές περιοχές καθώς επίσης και μεγαλύτερη συγκέντρωση γεωργικών φαρμάκων. Αλλά η συμπεριφορά των γεωργικών φαρμάκων όσον αφορά τη ρόφηση στα ποτάμια εξαρτάται όχι μόνο από τη συγκέντρωση του κολλοειδούς οργανικού υλικού , αλλά επίσης από τη σύσταση του COM που είναι παρόν στο νερό.

Στα υδατικά περιβάλλοντα, τα γεωργικά φάρμακα μπορούν να κατανεμηθούν ανάμεσα στη διαλυτή φάση και σωματιδιακή φάση και αυτή η κατανομή εξαρτάται από τον τύπο της παρουσίας του εναιωρούμενου

ιζήματος και τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του γεωργικού φαρμάκου και του νερού. Το σωματιδιακό υλικό και το ιζημα μπορούν να αλλάξουν τη βιοδιαθεσιμότητα των ρυπαντών στους οργανισμούς και συνεπώς την επίδραση της τοξικότητας και διαθεσιμότητας τους για μικροβιακή αποικοδόμηση. Πειράματα πραγματοποιήθηκαν από τους Rice et al., (2004), για να καθοριστεί η αποικοδόμηση της atrazine στο επιφανειακό νερό, και να εκτιμηθεί η συνεισφορά των ιζημάτων στη σπατάλη τους. Τα ιζήματα μειώνουν σημαντικά τις συγκεντρώσεις της atrazine στα επιφανειακά νερά σαν αποτέλεσμα της μεγαλύτερης αποικοδόμησης, προφανώς λόγω της αυξανόμενης ποσότητας των προϊόντων αποικοδόμησης στο επιφανειακό νερό, και της κατανομής των ζιζανιοκτόνων ή μεταβολιτών του ζιζανιοκτόνου στα ιζήματα. Οι τιμές του χρόνου αποικοδόμησης του 50% (DT₅₀) της atrazine ήταν 42 ημέρες στα συστήματα επιφανειακού νερού – επώασης ιζήματος, οι οποίες ήταν σχεδόν τέσσερις φορές μικρότερες από τα DT₅₀ που υπολογίστηκαν για τα συστήματα ελεύθερα ιζημάτων. Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας απεικονίζουν τη σημασία των ιζημάτων στην τύχη των γεωργικών φαρμάκων στο επιφανειακό νερό.

Οι Konstantinou et al. (2006) εκτίμησαν τα αποτελέσματα μιας μεγάλης διάρκειας έρευνας σχετικά με τη ρύπανση με γεωργικά φάρμακα των επιφανειακών νερών (ποταμών και λιμνών) της Ελλάδας. Οι τάξεις γεωργικών φαρμάκων που ανιχνεύτηκαν περιλαμβάνουν γεωργικά φάρμακα που χρησιμοποιήθηκαν εκτεταμένα σε καλλιέργειες καλαμποκιού, βαμβακιού και ρυζιού. Από τα συστατικά που περισσότερο συχνά ανιχνεύονταν ήταν η atrazine και η simazine. Τα ποτάμια βρέθηκαν να είναι περισσότερο ρυπασμένα από τις λίμνες. Οι ανιχνεύόμενες συγκεντρώσεις των περισσότερων γεωργικών φαρμάκων ακολουθούσαν μια εποχιακή διακύμανση, με τις μεγαλύτερες τιμές να λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της περιόδου αργά την άνοιξη και του καλοκαιριού, ακολουθούμενες από μια μείωση κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Σε πολυεθνική κλίμακα, οι αναφερόμενες συγκεντρώσεις σε πολλές περιπτώσεις ποίκιλαν σε χαμηλά επίπεδα ppb. Πάντως, υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφηκαν με τη χρήση υψηλότερων δόσεων γεωργικών φαρμάκων και εντατικών γεωργικών εφαρμογών. Γενικά, παρόμοιες τάσεις και επίπεδα γεωργικών φαρμάκων βρέθηκαν σε ποτάμια της Ελλάδας συγκριτικά με ρύπανση με γεωργικά φάρμακα σε άλλα Ευρωπαϊκά ποτάμια.

Οι Spurlock et al. (2000) εξέτασαν την κατανομή της simazine και των προϊόντων αποικοδόμησης της, deisopropylatrazine και diaminochlorotriazine, σε 18 υπόγειους υδροφορείς στις πόλεις Fresno και Tulare της Καλιφόρνιας. Τα προϊόντα αποικοδόμησης συνεισέφεραν σημαντικά στη συνολική συγκέντρωση των τριαζινών στο υπόγειο νερό (24 μέχρι 100%) και έκαναν λόγο για το μεγαλύτερο κλάσμα στους υπόγειους υδροφορείς. Σε 30 αναλυμένα δείγματα νερού από υδροφορείς, τουλάχιστον μια τριαζίνη και η simazine έφτανε στην υψηλή συγκέντρωση των 3,8 μg/L (95% της U. S. MCL). Συσχέτιση βρέθηκε ανάμεσα στη συγκέντρωση της simazine και τη συγκέντρωση των μεταβολιτών, υποδεικνύοντας ότι οι υδροφορείς με υψηλή συγκέντρωση simazine έχουν επίσης υψηλή

συγκέντρωση παραπροϊόντων. Η συνολική συγκέντρωση ζιζανιοκτόνων δεν άλλαξε τα δύο χρόνια που γινόταν ανάλυση δειγμάτων.

Παρόμοια αποτελέσματα βρέθηκαν σε μια μελέτη που έγινε από τον Troiano (2002). Αυτός βρήκε ότι από 130 υδροφορείς, οι 110 είχαν deisopropylatrazine και οι 105 είχαν diaminochlorotriazine και τα δύο προϊόντα διάσπασης της simazine, αλλά μόνο οι 85 υδροφορείς είχαν το αρχικό συστατικό, τη simazine. Η μελέτη βρήκε επιπλέον ότι η simazine ήταν σημαντική πηγή παραγωγής των προϊόντων αποικοδόμησης και η συνδυαζόμενη συγκέντρωση των προϊόντων αποικοδόμησης ήταν μεγαλύτερη από αυτή του μητρικού συστατικού, της simazine. Στη Βόρειο Καρολίνα, σε μια περιεκτική μελέτη 97 υπόγειων υδροφορέων βρέθηκε simazine σε συγκεντρώσεις που ήταν από 9 έως 34% του επιπέδου ποιότητας του υπόγειου νερού της Βόρειας Καρολίνα (3,5 µg/L) σε τρεις υδροφορείς, 57% σε ένα και 211% σε ένα άλλο (Wade et. al., 1998). Περισσότερες αναφορές έδειξαν ότι η simazine βρέθηκε σε 89 από τους 1430 υπόγειους υδροφορείς που υπάρχουν στις Η.Π.Α. (Holden et. al., 1992)., 56 υδροφορείς στο Ιλλινόις (Long, 1989) και 10 από τους 20 υδροφορείς στο Ουισκόνσιν (Habecker, 1989).

Διεθνής περιοχές επηρεάζονται από την παγκόσμια χρήση της simazine. Για παράδειγμα, στην Δανία, συγκεντρώσεις της simazine < 0.1 µg/L βρέθηκαν σε δύο μικρού βάθους υδροφορείς σε 35 περιοχές δειγματοληψίας, με έδαφος αργιλλώδες (Spliid and Korpen, 1998). Η μελέτη επίσης ανέφερε ότι σε περιοχές με αμμώδες έδαφος, 12 από τους 184 μικρού βάθους υδροφορείς ήταν ρυπασμένοι με simazine αλλά σε χαμηλές συγκεντρώσεις (< 0.1 µg/L).

Η δυνατότητα των γεωργικών φαρμάκων να προκαλέσουν μη σημειακή ρύπανση του υπόγειου νερού εξαρτάται από τη αποικοδόμηση τους και την συμπεριφορά έκπλυσης τους στα εδάφη. Οι Laabs et al., (2002) ερευνήσαν την τύχη 10 γεωργικών φαρμάκων σε δύο τροπικά εδάφη διαφορετικής σύστασης στην Βραζιλιανή περιοχή Cerrado κοντά στο Cuiaba κατά τη διάρκεια περιόδου 80 ημερών, χρησιμοποιώντας μελέτες αποικοδόμησης στο επιφανειακό έδαφος, αναλύσεις εδάφους και πειράματα με διηθησόμετρα. Τα αποτελέσματα των παραπάνω ήταν ότι η αποικοδόμηση των γεωργικών φαρμάκων ήταν ραγδαία, με χρόνους ημιζωής να κυμαίνονται από 0.8 μέχρι 20 ημέρες στο Ustox (αργιλλώδη) και 0.6 μέχρι 11.8 ημέρες στα εδάφη από την περιοχή Psammets (αμμώδη). Αναλύσεις του εδάφους έδειξαν προοδευτική έκπλυση των πολικών γεωργικών φαρμάκων (atrazine , simazine) στα Psammets εδάφη, σε αντίθεση με τα ίδια φάρμακα στα Ustox εδάφη που μεταφέρονταν ραγδαία σε βάθος 40 cm ανεξάρτητα από τις προσροφητικές τους ιδιότητες, προτείνοντας ότι η έκπλυση προκλήθηκε από προνομιακή ροή. Σε πειράματα με διηθησόμετρα (35 cm βάθος εδάφους), η έκπλυση ήταν γενικά χαμηλή, μικρότερη ή ίση με 0.02 % και μικρότερη ή ίση με 0.19 % των εφαρμοζόμενων ποσοτήτων που εκπλύνονταν στα Ustox και Psammets εδάφη, αντίστοιχα. Και στα δύο εδάφη, τόσο η atrazine όσο και η simazine καθορίστηκαν με διηθησόμετρα στα 35 cm βάθος εδάφους εντός των 6 πρώτων ημερών μετά την εφαρμογή. Η παρουσία της atrazine και simazine παντού στο έδαφος και στο βάθος των 95 cm εδάφους υπέδειξαν ότι η μη

σημειακή ρύπανση των πηγών του υπόγειου νερού στα τροπικά Βραζιλιανά εδάφη δεν μπορεί να αποκλεισθεί από αυτές τις ουσίες.

Η εκτίμηση της αποικοδόμησης των γεωργικών φαρμάκων στα Βραζιλιανά εδάφη Ustox και Psamments απέδειξε ότι η παραμονή τους ήταν πολύ μεγαλύτερη στα αργιλλώδη από ότι στα αμμώδη εδάφη. Σε σύγκριση με εύκρατες περιοχές, η αποικοδόμηση των γεωργικών φαρμάκων ήταν 5 με 10 φορές μεγαλύτερη. Τα στοιχεία από διηθησόμετρα έδειξαν ότι η προνομιακή ροή επίσης οδηγεί σε μια πρόωρη ανίχνευση των περισσότερων γεωργικών φαρμάκων, στα εδάφη Psamments. Πάντως, αναλύσεις εδάφους απέδειξαν ότι σε αμμώδη εδάφη επίσης μια ουσιαστική προοδευτική κατακόρυφη μεταφορά των περισσότερο πολικών γεωργικών φαρμάκων λαμβάνει χώρα. Η σταθερά GUS (groundwater ubiquity score - GUS) ήταν ικανή να περιγράψει τη σχετική διαβάθμιση των γεωργικών φαρμάκων σε σχέση με τις ιδιότητες έκπλυσης τους στη βάση των μετρούμενων χρόνων αποικοδόμησης και των τιμών K_{oc} . Πάντως, σε σύγκριση με τη λίστα διαβάθμισης των γεωργικών φαρμάκων σύμφωνα με τις ιδιότητες έκπλυσης τους σε εύκρατες περιοχές, παρατηρήθηκαν ρυθμοί έκπλυσης και υπολογισμένες τιμές GUS των γεωργικών φαρμάκων που διέφεραν στη σχετική τους σειρά και σε απόλυτες τιμές.

Μελέτες μακριάς διάρκειας έκπλυσης (2 με 3 χρόνια) και εκτιμήσεις της ρύπανσης του υπόγειου νερού σε αγροτικές τροπικές περιοχές είναι αναγκαία για να καθιερωθεί μια λίστα προτεραιότητας των ρυπαντών γι' αυτά τα κλίματα. Ακόμη παραμένει να αποδειχθεί εάν η έκπλυση των γεωργικών φαρμάκων στα εδάφη κάτω από τροπικές συνθήκες είναι γενικά μειωμένη σε σύγκριση με εύκρατες περιοχές.

Οι απώλειες της simazine όταν αυτή χρησιμοποιείται προφυτρωτικά μέσω απορροής στην Καλιφόρνια είναι μια δυναμική πηγή για τη ρύπανση του υπόγειου νερού. Ένας μηχανισμός της προφυτρωτικής μετακίνησης της simazine στο υπόγειο νερό είναι η έκπλυση διαμέσω του εδάφους προς ένα βαθύτερο υδροφόρο ορίζοντα (Wehtje et al., 1984; Freeze and Cherry, 1979). Ένας άλλος μηχανισμός που παίζει ρόλο στη μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων στο υπόγειο νερό είναι η επιφανειακή απορροή από τα εδάφη που χαρακτηρίζονται από την παρουσία σκληρής εδαφικής κρούστας (Braun and Hawkins, 1991; Troiano et al., 1997). Σε πολλές περιοχές με εδαφική κρούστα, τα ζιζανιοκτόνα που περιέχονται στην απορροή μπαίνουν σε ξηρές λεκάνες απορροής ή άλλες δομές αποστράγγισης, με αποτέλεσμα μετακίνηση άμεσα σε βαθύτερες, περισσότερο διαπερατές υποεπιφανειακές περιοχές κάτω από το ρηχό σκληρό στρώμα κρούστας (Spurlock et al., 1997). Οι διέξοδοι του επιφανειακού νερού που παραλαμβάνεται με αποστράγγιση από περιοχές με εντατικές καλλιεργούμενες εκτάσεις είναι πιθανόν να περιέχει υψηλότερα επίπεδα ζιζανιοκτόνων.

Η απώλεια της simazine διαμέσω απορροής στην Καλιφόρνια είναι μια δυναμική πηγή περιβαλλοντικής ρύπανσης διότι η simazine χρησιμοποιείται ευρέως για τον έλεγχο των ζιζανίων κατά τη διάρκεια της βροχερής περιόδου από το Νοέμβριο μέχρι τον Μάρτιο. Μια μελέτη πραγματοποιήθηκε από τους Liu and O'Connell (2003) σε δύο περιβάλλοντα εσπεριδοειδών κατά τη διάρκεια

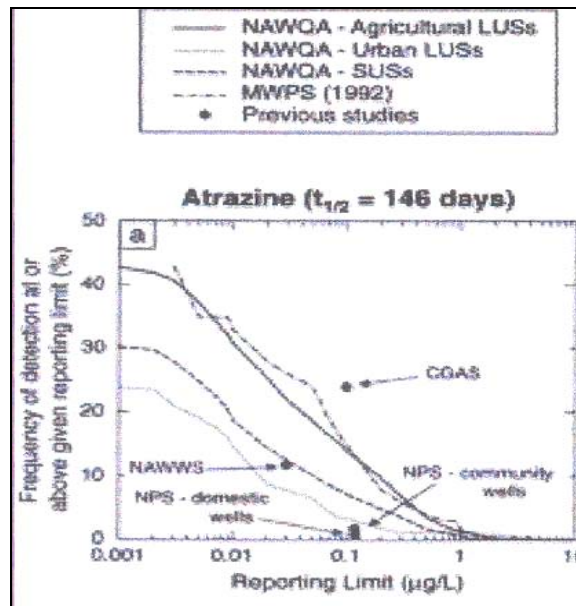
τριών γεγονότων βροχόπτωσης για να εκτιμηθεί η επίδραση της ρηχής μηχανικής ενσωμάτωσης στις απώλειες της simazine με απορροή κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Οι απώλειες της simazine με απορροή συγκρίθηκαν μεταξύ των μέσων των γραμμών που ήταν είτε αδιατάρακτες, η συνήθης πρακτική στα περιβόλια, ή είχαν υποβληθεί σε ρηχή μηχανική ενσωμάτωση. Η μηχανική ενσωμάτωση στο ενδιάμεσο των γραμμών μείωσε σημαντικά τον όγκο απορροής περίπου κατά 45 και 28% για το πρώτο και δεύτερο γεγονός απορροής, αντίστοιχα. Στα αδιατάραχτα τεμάχια, οι συγκεντρώσεις της simazine στην απορροή από το πρώτο γεγονός απορροής ποίκιλαν από 0.62 μέχρι 0.73 mg/L, ενώ οι συγκεντρώσεις της simazine ραγδαία μειώνονταν (0.03-0,35 mg/L) από το δεύτερο και τρίτο γεγονός απορροής. Στα διαταραγμένα τεμάχια, οι συγκεντρώσεις της simazine στην απορροή από το πρώτο γεγονός απορροής ποίκιλαν από 0.21 μέχρι 0.24 mg/L, αλλά οι συγκεντρώσεις simazine παρέμεναν σχετικά σταθερές ανάμεσα στα τρία γεγονότα απορροής. Οι συνολικές μάζες ανάκτησης της simazine στην απορροή ποίκιλαν από 1.93 μέχρι 2.97 % και από 0.70 μέχρι 0.74 % της εφαρμογής από τα αδιατάραχτα τεμάχια και από τα διαταραγμένα τεμάχια, αντίστοιχα. Σε συμπαγή εδάφη ο ρυθμός διήθησης του νερού στη γραμμή κατά τη φυσική βροχόπτωση ανέστειλε την ενσωμάτωση του επιφανειακά εφαρμοσμένου ζιζανιοκτόνου στο στρώμα του εδάφους. Η μηχανική ενσωμάτωση στο μέσω των γραμμών σημαντικά μείωσε τον όγκο απορροής, τις συγκεντρώσεις της simazine, και τις απώλειες μάζας στην απορροή, μετά την εφαρμογή. Από την παραπάνω μελέτη φαίνεται ότι χαμηλός ρυθμός διείσδυσης του νερού αναστέλλει την ενσωμάτωση του επιφανειακά εφαρμοζόμενου ζιζανιοκτόνου στο έδαφος με φυσική βροχόπτωση, έτσι που ακόμη και μέτριες βροχές θα μπορούσαν να καταλήξουν σε σημαντική μετακίνηση των ζιζανιοκτόνων σε εκτός θέσης εφαρμογής. Έτσι κάθε προσπάθεια μετριασμού μετακίνησης του ζιζανιοκτόνου από τα εδάφη με χαμηλή διηθητικότητα θα πρέπει να αναζητηθεί στην ανάμιξη του ζιζανιοκτόνου στο στρώμα του εδάφους ή/και στη μείωση του όγκου απορροής. Η μηχανική ενσωμάτωση στο μέσω των γραμμών σημαντικά μείωσε τον όγκο απορροής, τις συγκεντρώσεις του ζιζανιοκτόνου, και κατά συνέπεια, τις απώλειες μάζας κατά την απορροή.

Ακόμη και αν η μηχανική ενσωμάτωση είναι μια κοινή γεωργική πρακτική σε άλλες καλλιέργειες, υπάρχει αντίρρηση για χρήση της μηχανικής ενσωμάτωσης στα εσπεριδοειδή εξαιτίας των δυσμενών επιδράσεων στη υγεία των ριζών. Γενικά, η μελέτη υπέδειξε ότι η ρηχή μηχανική ενσωμάτωση θα μπορούσε να είναι μια εναλλακτική μέθοδος για να μετριαστεί η μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου εκτός θέσης εφαρμογής σε εμπορικούς αγρούς εσπεριδοειδών.

Μια μελέτη από τη Nebraska Management System Evaluation Area (MSEA), πραγματοποιήθηκε από τους Spalding et al., (2003) και περιέγραψε την επίδραση της εικοσάχρονης χρήσης γεωργικών φαρμάκων στο υπόγειο νερό της κεντρικής Platte Valley της Nebraska. Κατά τη διάρκεια της εξάχρονης μελέτης (1991-1006), 14 γεωργικά φάρμακα και τα προϊόντα μεταβολισμού τους ανιχνεύτηκαν σε 7848 δείγματα υπόγειου νερού από τον

απεριόριστο υδροφόρο. Τα τριαζινικά ζιζανιοκτόνα που εφαρμόζονταν στις θέσεις αυτές και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους είχαν τις υψηλότερες συχνότητες ανίχνευσης. Η συγκέντρωση της atrazine μειώνονταν με το βάθος του υδροφόρου με υψηλότερα επίπεδα στο ρηχό υπόγειο νερό και χαμηλότερα επίπεδα στα χαμηλότερα επίπεδα του απεριόριστου υδροφόρου. Η ηλικία του υπόγειου νερού καθορίστηκε με τεχνικές χρονολόγησης $^3\text{H}/^3\text{He}$. Θεωρώντας ισοδύναμη εισαγωγή atrazine κατά τα 20 τελευταία χρόνια, οι μετρούμενες κατά μέσο όρο αλλαγές στη συγκέντρωση με το βάθος πρότειναν ένα μέσο όρο χρόνου ημιζωής από 10 μέχρι 20 έτη. Η υδρόλυση της atrazine και deethylatrazine (DEA) προς hydroxyatrazine εμφανίστηκε να είναι το κύριο μονοπάτι αποικοδόμησης της atrazine. Η συγκέντρωση της hydroxyatrazine στον υδροφόρο ήταν σε ίχνη και ελέγχονταν από προσρόφηση πάνω στα κορεσμένα ιζήματα - στερεά του υδροφόρου. Η atrazine ανιχνεύτηκε στον περιορισμένο υδροφόρο της Ogallala σε υπέρ-ίχνη συγκεντρώσεων (0.003 $\mu\text{g}/\text{L}$). Πάντως, η πιθανότητα της παρουσίας κατά τη διάρκεια της αντίθετης κυκλοφορίας με άντληση από αυτά τα βάθη των λεκανών δεν μπορεί να εξλειφθεί. Τα προϊόντα αποικοδόμησης της atrazine: DEA, DIA, και DDA ανιχνεύθηκαν στον απεριόριστο υδροφόρο. Ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων της DEA ξεπερνούσε αυτόν της atrazine κατά ένα παράγοντα περίπου 2. Η DIA και DDA ανιχνεύθηκαν στο υπόγειο νερό κυρίως σε συγκεντρώσεις υπό- $\mu\text{g}/\text{L}$.

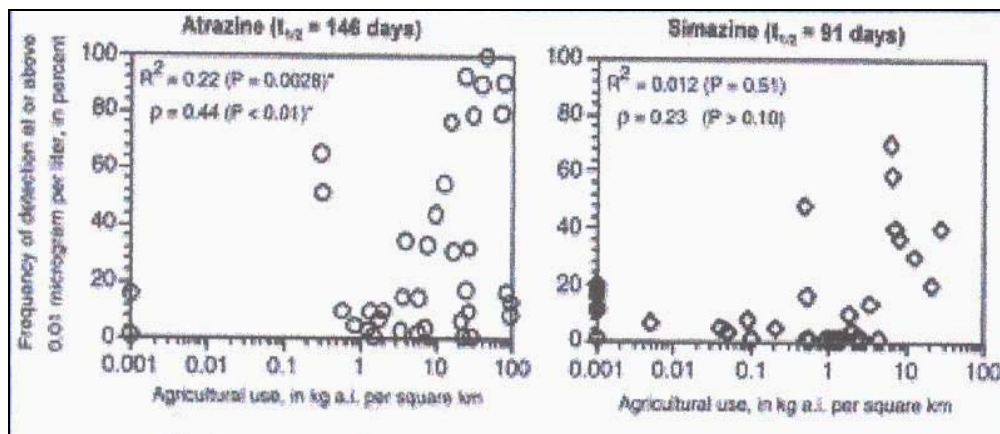
Για να βελτιώσουν την κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν την εμφάνιση των γεωργικών φαρμάκων στο υπόγειο νερό, πρότυπα ανίχνευσης εξετάστηκαν από τους Barbash et al. (2001) για επλεγμένα ζιζανιοκτόνα, που βασίστηκαν πρώτιστα στα αποτελέσματα από το εθνικό πρόγραμμα εκτίμησης ποιότητας του νερού (National Water-Quality Assessment - NAWQA). Τα στοιχεία από το NAWQA προέρχονταν από 2227 θέσεις (λεκάνες απορροής και πηγές) δειγματοληψίας για 20 κύριες υδρολογικές λεκάνες από την μια πλευρά στην άλλη των USA από το έτος 1993 μέχρι το έτος 1995. Ανάμεσα στα ζιζανιοκτόνα που ανιχνεύτηκαν ήταν η atrazine και η simazine. Τα αποτελέσματα της παραπάνω έρευνας ήταν ότι οι συγκεντρώσεις ήταν $< 1 \mu\text{g}/\text{L}$ στο 98 % των θέσεων ανίχνευσης, αλλά υπερβολικές με βάση τα κριτήρια για το πόσιμο νερό (για την atrazine) σε δύο θέσεις. Υψηλές συχνότητες ανίχνευσης ζιζανιοκτόνων σε ρηχά υπόγεια νερά ήταν περισσότερο πιθανό να προσδιοριστούν σε περιοχές με περισσότερο εντατική χρήση των ζιζανιοκτόνων (Σχήμα 72), αλλά η δυναμική αυτής της σχέσης ποίκιλε σημαντικά ανάμεσα στα διάφορα συστατικά, ανάλογα με τη χρήση τους στην ξηρά και τις γεωγραφικές περιοχές (Σχήμα 72).



Σχήμα 72. Συχνότητες ανίχνευσης της atrazine στο υπόγειο νερό από διάφορες μελέτες σε σχέση με τα αναφερόμενα όρια. CGAS, Ciba-Geigy Atrazine study (Balu et al., 1998); LUSs, land-use studies; MWPS, Midwest Pesticide Study (Kolpin et al., 1995); NAWWS, National Alachlor Well-Water Survey (Holden et al., 1992); NPS, National Pesticide Survey (USEPA, 1990, 1992a); SUSs, subunit surveys; $t_{1/2}$, χρόνος ημιζωής για μεταμόρφωση σε αερόβιο έδαφος (Barbash et al., 2001).

Οι συχνότητες ανίχνευσης της atrazine και simazine των ή πάνω από 0.01 µg/L σε 318 θέσεις σε αστικές περιοχές από τη μια μεριά στην άλλη των USA, ήταν θετικά σχετιζόμενες με τους αντίστοιχους ρυθμούς της μη γεωργικής χρήσης σε εθνικό επίπεδο. Σε αγροτικά περιβάλλοντα, οι συχνότητες ανίχνευσης σε 39 διαφορετικές περιοχές μελέτης ήταν θετικά σχετιζόμενες με την γεωργική χρήση εντός μιας ακτίνας 1 χιλιομέτρου γύρω από τις θέσεις δειγματοληψίας για την atrazine, αλλά όχι για τη simazine, εξαιτίας της εντατικής μη γεωργικής χρήσης της (Σχήμα 73).

Σε ρηχά υπόγεια νερά αγροτικών περιοχών και στο πόσιμο νερό υδροφόρων, η atrazine ήταν το ζιζανιοκτόνο που ανιχνεύτηκε συχνότερα, διότι ήταν το ζιζανιοκτόνο που εφαρμόστηκε περισσότερο εντατικά σε εθνικό επίπεδο πριν τη δειγματοληψία.



Σχήμα 73. Συχνότητες ανίχνευσης της atrazine και simazine σε ρηχά υπόγεια νερά σε μελέτες ανίχνευσης των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος σύμφωνα με το πρόγραμμα NAWQA που διεξήχθη σε αγροτικές περιοχές, σε σχέση με τη συνολική γεωργική χρήση εντός ακτίνας 1 χιλιομέτρου όλων των δειγματοληπτικών θέσεων σε κάθε μελέτη. Μελέτες με μηδέν χρήση όρισαν μια τιμή των 0.001 kg a.i. ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο για να διευκολύνουν λογαριθμική κλίμακα (Barbash et al., 2001).

Πολλαπλές αναλύσεις υπέδειξαν ότι η συχνότητες της atrazine και simazine που ανιχνεύτηκαν σε ρηχά υπόγεια νερά σε αγροτικά περιβάλλοντα ήταν σημαντικά σχετιζόμενες με τη γεωργική χρήση αυτών των συστατικών σε κάθε μια από τις δειγματοληπτικές περιοχές και με τους χρόνους ημιζωής τους για μεταμόρφωση σε αερόβιο έδαφος, αλλά όχι με τον συντελεστή κατανομής οργανικού C του εδάφους (K_{oc}) ή τα μέσα βάθη των λεκανών απορροής των δειγματοληπτικών θέσεων. Η απουσία σημαντικών σχέσεων με το βάθος των λεκανών ή της K_{oc} αποδόθηκαν στη σχετικά στενή περιοχή που εξετάστηκαν οι δύο παράμετροι. Παραλλαγές στο χρόνο ημιζωής σε αερόβιο έδαφος και αγροτική χρήση εξηγούσαν τη < 40 % ολική μεταβλητότητα των συχνοτήτων ανίχνευσης των δύο ζιζανιοκτόνων στα ρηχά υπόγεια νερά σε αγροτικές περιοχές. Αυτό αποδεικνύει την ανάγκη να ενσωματωθούν και άλλοι παράμετροι σε αυτή την ανάλυση. Περισσότερη εξέταση των NAWQA στοιχείων συνεπώς θα λάβει υπόψη επιπρόσθετους φυσικούς και ανθρωπογενείς παράγοντες που ίσως σχετίζονται με την ανίχνευση γεωργικών φαρμάκων στο υπόγειο νερό, συμπεριλαμβάνοντας αυτούς που σχετίζονται με τις ιδιότητες του εδάφους, τα υδρογεολογικά περιβάλλοντα, το κλίμα, και πρακτικές διαχείρισης της γεωργίας (Barbash et al., 2001).

Τα σπασίματα που προκαλούνται στα καλλιεργούμενα εδάφη μπορούν να παρέχουν τα μονοπάτια για τα διάφορα χημικά που ρυπαίνουν τους υδροφόρους ορίζοντες και τα επιφανειακά νερά. Σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Helmke et al., (2005) για τα προσδιοριστεί η επίδραση των θραυσμάτων στην τύχη και μεταφορά των διαλυμένων ουσιών χρησιμοποίησαν τρεις συντηρητικούς και δύο μη συντηρητικούς ιχνηθέτες, ένας από τους δύο ήταν η atrazine. Οι συντηρητικοί ιχνηθέτες ήταν το βρωμιούχο κάλιο (KBr-potassium bromide), το πενταφθοροβενζοϊκό οξύ (PFBA-pentafluorobenzoic acid) και το 1,4-πιπεραζινεδιθανοσουλφονικό οξύ δινάτριο άλας (PIPES-1,4-piperazinediethanesulfonic acid disodium salt). Τρεις θέσεις στην Iowa ερευνήθηκαν, συμπεριλαμβανομένου και τέσσερις που πρόσφατα είχαν καλλιεργηθεί στο Wisconsin και πριν την καλλιέργεια στο Illinois. Εργαστηριακά πειράματα με ιχνηθέτες πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας οκτώ μεγάλες (0.4-0.45 m μήκος και με 0.43 m διάμετρο), αδιατάρακτες στήλες καλλιεργούμενου εδάφους που επιλέχτηκε από βάθη των 1 έως 28 μέτρων. Τα καλλιεργούμενα εδάφη ήταν πυκνά θρυμματισμένα, με διάστημα θραύσματος που ποίκιλλαν από 3.8 μέχρι 10.4 cm. Οι πρώτες ταχύτητες άφιξης του βρωμίου ποίκιλλαν από 0.004 μέχρι 64.8 m/ημέρα, 10 μέχρι 100 φορές γρηγορότερες από τις προβλεπόμενες μη θρυματοποιημένων μέσων. Η προσρόφηση προκάλεσε επιβράδυνση της atrazine στις τέσσερις πιο ρηχές στήλες. Η αποικοδόμηση της atrazine πραγματοποιήθηκε στις

βαθύτερες στήλες όπως αποδείχτηκε με παρεκκλίσεις ανάμεσα στην atrazine και τους συντηρητικούς ιχνηθέτες. Με τη βοήθεια ενός κινητού-ακίνητου μοντέλου (mobile-immobile model - MIM) προσομοίωσης υπολόγισαν τους πρώτης τάξεως συντελεστές ανταλλαγής που κυμαίνονταν από 1×10^{-8} μέχρι $1.7 \times 10^{-2}/\text{sec}$, τους συντελεστές προσρόφησης (Kd) για την atrazine που κυμαίνεται από 2.6×10^{-5} μέχρι $1 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$, και τους χρόνους ημιζωής της αποικοδόμησης που κυμαίνονται από 1.6 μέχρι 277 ημέρες για την atrazine. Αυτή η μελέτη προτείνει ότι τα υδροφόρα στρώματα και τα επιφανειακά ύδατα που σχετίζονταν με λεπτές, θριματοποιημένες καλλιεργούμενες μονάδες μπορούν να είναι τρωτά στη ρύπανση, όμως τα βαθύτερα υδροφόρα στρώματα μπορούν να προστατευθούν από τα υλικά ρύπανσης λόγω των μεγαλύτερων χρόνων παραμονής που παρέχονται από το υλικό διάχυσης.

Τα ζιζανιοκτόνα μπορούν να εκπλυθούν από καλλιεργούμενους αγρούς στο υπόγειο νερό που τροφοδοτεί γειτονικές υγρές περιοχές. Πάντως, μόνο λίγα είναι γνωστά για την τύχη των ζιζανιοκτόνων σε υγρές περιοχές. Οι Larsen et al., (2001) εξέτασαν τη δυνατότητα ενός παραποτάμιου βάλτου να ορυκτοποιεί ζιζανιοκτόνα που θα μπορούσαν να εκπλυθούν από ένα γειτονικό αγρό με αρκετή βλάστηση. Διαλύματα προετοιμάστηκαν από ιζημα και υπόγειο νερό επιλεγόμενα από διάφορα μέρη μιας υγρής περιοχής αντιπροσωπεύοντας διάφορες οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Τα διαλύματα τροποποιήθηκαν με O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} και CO_2 , ή CO_2 μόνο, σαν αποδέκτες ηλεκτρονίων για να προσομοιώσουμε τις *in situ* συνθήκες και την ικανότητα τους να ορυκτοποιούν ζιζανιοκτόνα, ανάμεσα τους και την atrazine. Επιπλέον, η αφθονία των βακτηρίων να χρησιμοποιούν O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} + CO_2 , και CO_2 σαν ηλεκτρονικούς αποδέκτες, ερευνήθηκε παράλληλα με το O_2 -μειώνοντας και τη δυνατότητα μεθανογένεσης του ιζήματος. Η atrazine δεν ορυκτοποιούνταν κάτω από οποιοδήποτε οξειδοαναγωγικές συνθήκες. Η atrazine βρέθηκε στο υπόγειο και πόσιμο νερό λεκανών απορροής σαν αποτέλεσμα της εφαρμογής της στους αγρούς.

Ο Πίνακας 28 περιέχει στοιχεία από το έτος 1993 έως το 2001 πάνω στις συγκεντρώσεις της atrazine και simazine και των μεταβολιτών τους που μετρήθηκαν στο υπόγειο νερό της Δανίας και στο υπόγειο νερό που αφαιρέθηκε από πηγάδια της Δανίας. Η atrazine και η simazine και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους βρέθηκαν στο υπόγειο νερό σε αφθονία και ανεπάρκεια οξυγόνου και επίσης το υπόγειο νερό περιείχε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών (Jørgensen, 2002).

Πίνακας 28. Atrazine, simazine και προϊόντα αποικοδόμησης τους στο νερό της Δανίας (Nørhede et al., 2004).

Τριαζινικά ζιζανιοκτόνα ή προϊόντα αποικοδόμησης	Αριθμός των πηγαδιών που αναλύθηκαν	% των πηγαδιών με συγκέντρωση τριαζινών πάνω από το όριο ανίχνευσης των 0.01 μg/l.	% των πηγαδιών με συγκέντρωση τριαζινών πάνω από 0.1 μg/l.	Μέση συγκέντρωση τριαζινών σε μg/l.	Μέγιστη συγκέντρωση τριαζινών σε μg/l.
Εθνικός έλεγχος υπόγειου νερού					
atrazine	1101	5.1	1.2	0.06	1.52
simazine	1101	2.1	0.5	0.09	0.51
Desethyl atrazine (DEA)	1019	6.1	1.3	0.12	5.5
Desisopropyl atrazine (DIA)	1019	6.4	1.3	0.07	0.84
Desethyl-desisopropyl atrazine (DACT)	891	7.3	2.6	0.12	1.3
Hydroxy-atrazine	959	2.2	0.2	0.07	0.78
Hydroxy-simazine	843	0.1	0	0.01	0.013
Υπόγειο νερό αφαιρούμενο από πηγάδια					
atrazine	4975	2.9	0.3	0.043	1.114
simazine	5038	1.5	0.1	0.031	0.420
Desethyl atrazine (DEA)	4523	2.7	0.3	0.047	0.820
Desisopropyl atrazine (DIA)	4461	2.2	0.1	0.030	0.350
Desethyl-desisopropyl atrazine (DACT)	142	1.4	0	0.011	0.011
Hydroxy-atrazine	3667	0.7	0.1	0.032	0.220
Hydroxy-simazine	197	2.0	0.5	0.088	0.235
Μικρές παροχές νερού σε φυτά					
atrazine	628	17.5	6.7	-	2.1
simazine	628	19.4	3.5	-	1.4
Desethyl atrazine (DEA)	628	20.5	7.0	-	3.8
Desisopropyl atrazine (DIA)	628	25.0	7.2	-	3.8

Τα αποτελέσματα μιας έρευνας από 628 μικρές παροχές νερού στα φυτά σε 4 διαφορετικές κομητείες στην Δανία επίσης περιελάμβανε ανάλυση των

επιλεγόμενων τριαζινών, όπως φαίνεται στον Πίνακα 28. Μικρή παροχή νερού στα φυτά ορίζεται ως ένα πηγάδι ή διάνοιξη - γεώτρηση που παρέχει νερό για 1-9 νοικοκυριά. Τα στοιχεία βασίζονται σε διπλά δείγματα νερού από όλες τις 628 παροχές νερού στα φυτά. Η ανάλυση δεν πραγματοποιήθηκε για την desethyldeisopropyl atrazine (DACT) και για τις ύδροξυ τριαζίνες οι οποίες βρέθηκαν στο εθνικό υπόγειο νερό και στο υπόγειο νερό που αφαιρούνταν από πηγάδια (Brüsch et al. 2004).

Η atrazine και η simazine έχουν ανιχνευτεί επίσης στο επιφανειακό και/ή υπόγειο νερό σε συγκεντρώσεις πάνω από 0.1 µg/l σε άλλες Ευρωπαϊκές χώρες (WHO 1996a,b, WHO 1998a,b).

Η συκέντρωση της atrazine ποικίλη ανάλογα με την εποχή, με την απορροή από τις αγροτικές περιοχές, με υψηλότερες συγκεντρώσεις γενικά να παρατηρούνται κατά τη διάρκεια του 1,5 με 2 μηνών μετά την εφαρμογή. Τυπικά, η atrazine βρίσκεται περισσότερο συχνά και συνήθως σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο υπόγειο νερό από ότι στο επιφανειακό νερό. Η simazine και τα προϊόντα αποικοδόμησης της ανιχνεύονται λιγότερο συχνά και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από ότι η atrazine (IARC 1999a,b).

4.4. Μελέτη περιβαλλοντικής τύχης atrazine και simazine στην ατμόσφαιρα

Δεν υπάρχει καμιά γνωστή φυσική πηγή της atrazine. Ουσιαστικά ο συνολικός όγκος που απελευθερώνεται στο περιβάλλον, προέρχεται από τα εδάφη, κυρίως σαν αποτέλεσμα της γεωργικής και άλλων πρακτικών ελέγχου των ζιζανίων (ATSDR 2001).

Η atrazine έχει ανιχνευτεί στην ατμόσφαιρα σε κοντινή και μακρινή απόσταση από τις περιοχές που αυτή εφαρμόστηκε σαν ζιζανιοκτόνο και έχει ανιχνευτεί σε μεγαλύτερη από 300 km απόσταση από την περιοχή εφαρμογής.

Οι συγκεντρώσεις της atrazine στον αέρα ποικίλουν ανάλογα με την εποχή εφαρμογής με μετρούμενες συγκεντρώσεις ακριβώς πάνω από το όριο ανίχνευσης (περίπου 0.03 ng/m³) προς περισσότερο χαρακτηριστικές συγκεντρώσεις των 0.2 - 0.3 µg/ m³ (μετρούμενες σε περιοχές γύρω από το Παρίσι, στη Γαλλία).

Πάντως, στον αέρα, η atrazine υπάρχει και στη σωματιδιακή και στην φάση των ατμών, αλλά με μια τάση να υπάρχει περισσότερο στη σωματιδιακή φάση από ότι στη φάση των ατμών. Η atrazine βρέθηκε στη φάση των ατμών στην ατμόσφαιρα σε συνδυασμό με την ομίχλη και το βρόχινο νερό και συνήθως βρίσκεται στο νερό της βροχής τις περιόδους που ακολουθούν την εφαρμογή στα εδάφη. Μια συκέντρωση πάνω από 1 µg/l βρέθηκε στο Οχάιο της Αμερικής (ATSDR 2001, IARC 1999a).

Η simazine ανιχνεύτηκε σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στον περιβάλλον αέρα και το νερό της βροχής (IARC 1999b).

Στην ατμόσφαιρα, η atrazine θα υπάρχει και στη σωματιδιακή και στη φάση των ατμών. Η σωματιδιακή φάση της atrazine θα απομακρυνθεί από την ατμόσφαιρα με τη βροχή και την ξηρή εναπόθεση. Στη φάση των ατμών, η atrazine μπορεί να αποικοδομηθεί στην ατμόσφαιρα με αντίδραση με φωτοχημικά παραγόμενες υδροξυλικές ρίζες. Ένας χρόνος ημιζωής 14 ωρών

έχει υπολογιστεί. Η atrazine δεν παρατηρήθηκε να υφίσταται άμεση υδρολυτική αποικοδόμηση στην ατμόσφαιρα (ATSDR, 2001).

Οι συγκεντρώσεις της simazine στο νερό της βροχής ήταν χαμηλές συγκρινόμενες με αυτές στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Οι Albanis et al. (1998) βρήκαν συγκέντρωση simazine 0.005 ug/L στη βροχή που έπεφτε στην πεδιάδα της Ημαθίας στην Ελλάδα. Μελετώντας τη συγκέντρωση της simazine στο νερό της βροχής στο Παρίσι και στη Γαλλία, οι Chevreuil et al. (1996) βρήκαν συγκεντρώσεις ανάμεσα στα 5 μέχρι 650 ng/L.

Συμπερασματικά τα γεωργικά φάρμακα έχουν τη δυνατότητα να ρυπάνουν τον αέρα και έτσι να είναι παρόν με την πτώση της βροχής. Οι Dorfler and Scheunert (1997) συνέλεξαν στοιχεία από είδη δημοσιευμένες μελέτες δείχνοντας ότι οι συγκεντρώσεις της simazine ήταν υψηλότερες κατά το χρόνο εφαρμογής των s-τριαζινών.

Τα πορίσματα για τη simazine στις μη γεωργικές περιοχές πτώσης με τη βροχή (μη ρυπασμένες περιοχές) υποστηρίζουν το συμπέρασμα ότι η simazine μπορεί να μεταφερθεί ραγδαία σε μακρινές αποστάσεις μέσα στην ατμόσφαιρα. Παράδειγμα των συλλεγόμενων στοιχείων πτώσης της simazine με το νερό της βροχής ήταν η υψηλότερη συγκέντρωση της simazine κοντά στην πηγή εφαρμογής 8.1 mg/L ενώ μακριά από την πηγή ήταν 0.088 mg/L. Οι Shertzer et al. (1998) βρήκαν χαμηλές συγκεντρώσεις της simazine (0.15 mg/L) στο νερό της βροχής κοντά στη λεκάνη απορροής των υδάτων στο Conodoguin Creek στη νότιο κεντρική Πενσυλβάνια το έτος 1991.

Η δυνατότητα της simazine να εξατμίζεται από το έδαφος και τα υδατικά συστήματα είναι χαμηλή λόγω της χαμηλής πίεσης ατμών και τη σταθερά του Henry. Η κάθετη ροή της simazine μετρήθηκε με δειγματοληψίες αέρα και αεροδυναμικές μετρήσεις, για 24 ημέρες, μετά την επιφανειακή εφαρμογή του συστατικού σε ένα ακαλλιέργητο έδαφος από τους Glotfelty et al. (1989). Υπολογίστηκε η απώλεια της simazine από εξάτμιση τις πρώτες 21 ημέρες και ήταν 0.021 kg/ha από τα 1.68 kg a.i./ha που εφαρμόστηκαν (1.3% απώλεια). Οι καθημερινές απώλειες εξαρτιόταν από το περιεχόμενο του εδάφους σε υγρασία διότι η simazine, που εφαρμόστηκε σαν υδατική σκόνη έγινε επιρρεπής στον άνεμο καθώς η επιφάνεια του εδάφους ξηράθηκε από τη μεσημβρινή ηλιακή ακτινοβολία. Πάντως, η απώλεια από εξάτμιση ήταν πολύ μικρότερες από την σπατάλη που οφείλονταν στη χημική αποικοδόμηση αλλά ήταν ισοδύναμες με τις αναφερόμενες επιφανειακές συγκεντρώσεις λόγω απορροής (Wauchop, 1978).

4.5. Atrazine, simazine και τρόφιμα

Καθόλου υπολείμματα (< 6 mg/kg) atrazine δεν βρέθηκαν σε 1339 δείγματα φρούτων και λαχανικών στη Δανία το έτος 2002. Από τα 1339 δείγματα φρούτων και λαχανικών, simazine βρέθηκε μόνο σε ένα (σε λεμόνια από την Ισπανία) σε μια συγκέντρωση 9 mg/kg (Andersen et al., 2003).

Καθόλου υπολείμματα της atrazine και simazine δεν βρέθηκαν σε περισσότερα από 75.000 δείγματα φρούτων στις USA. Η πρόσληψη της atrazine από το καλαμπόκι και το σόργο είναι σχετικά αργή και ο μεταβολισμός ραγδαίος (IARC 1999a,b). Πάντως, οι ύδροξυ μεταβολίτες της

atrazine βρέθηκαν στα αναπτυσσόμενα φυτά σε έδαφος που μεταχειρίστηκε με atrazine (WHO, 1996a).

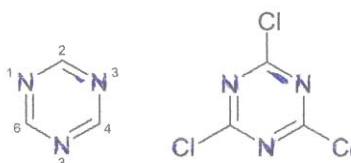
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ATRAZINE, SIMAZINE ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ

5.1. Γενικά

Οι triazines και οι μεταβολίτες τους περιέχουν ένα s-τριαζινικό δακτύλιο που προέρχεται από το s-τριαζινικό τμήμα, παραγόμενο από την αντίδραση του τριχλωροκυανουρικού οξέος (trichlorocyanuric acid) (σχήμα 74) με κατάλληλα ενδιάμεσα. Δύο από τα τρία άτομα χλωρίου του κυανουρικού οξέος αντιδρούν και αντικαθίσταται εύκολα με άλλες ομάδες για παραγωγή μιας ποικιλίας συστατικών με ζιζανιοκτόνο δράση.

Το τρίτο άτομο χλωρίου ίσως παραμένει (π.χ. στη θέση 2) ή αντικαθίσταται με μια μέθυλο-θείο (methylthio) ή μέθοξυ (methoxy) ομάδα.



Σχήμα 74. Ο s-triazine δακτύλιος (αριστερά) που απεικονίζεται η αρίθμηση του δακτυλίου και το 2,4,6-τριχλωροκυανουρικό οξύ (δεξιά).

Αυτά τα συστατικά μπορεί να υποδιαιρεθούν σε αρκετές τάξεις ανάλογα με τον υποκαταστάτη της πλευρικής αλυσίδας όπως είναι : τα τριαζινικά ζιζανιοκτόνα, τα ζιζανιοκτόνα της ομάδας των σουλφονουρών (sulfonyl urea) με ένα s-τριαζινικό τμήμα, και ποικίλα s-τριαζινικά ζιζανιοκτόνα. Τα s-τριαζινικά ζιζανιοκτόνα υποδιαιρούνται περαιτέρω λόγω της παρουσίας του χλωρίου, της μέθυλο-θείο, ή μέθοξυ ομάδας στη θέση 2 του δακτυλίου. Ειδικά, η chloro-s-triazines περιλαμβάνουν την atrazine, simazine, propazine, terbuthylazine, και την cyanazine. Το τελευταίο συστατικό διαφέρει από τις άλλες 2-chloro-s-triazines από την παρουσία μια κύανο ομάδας. Οι μέθυλο-θείο s-triazines περιλαμβάνουν την ametryn, prometryn και terbutryn. Οι methoxy-s-triazines περιλαμβάνουν το prometon και terbumeton.

Άλλα s-triazines συστατικά θεωρούνται ότι περιλαμβάνουν την cyromazine, melamine, hexamethylmelamine, anilazine και s-triazines με ένα τμήμα aziridine ή 5-nitrofuryl.

5.2. Μηχανισμοί της Τοξικότητας.

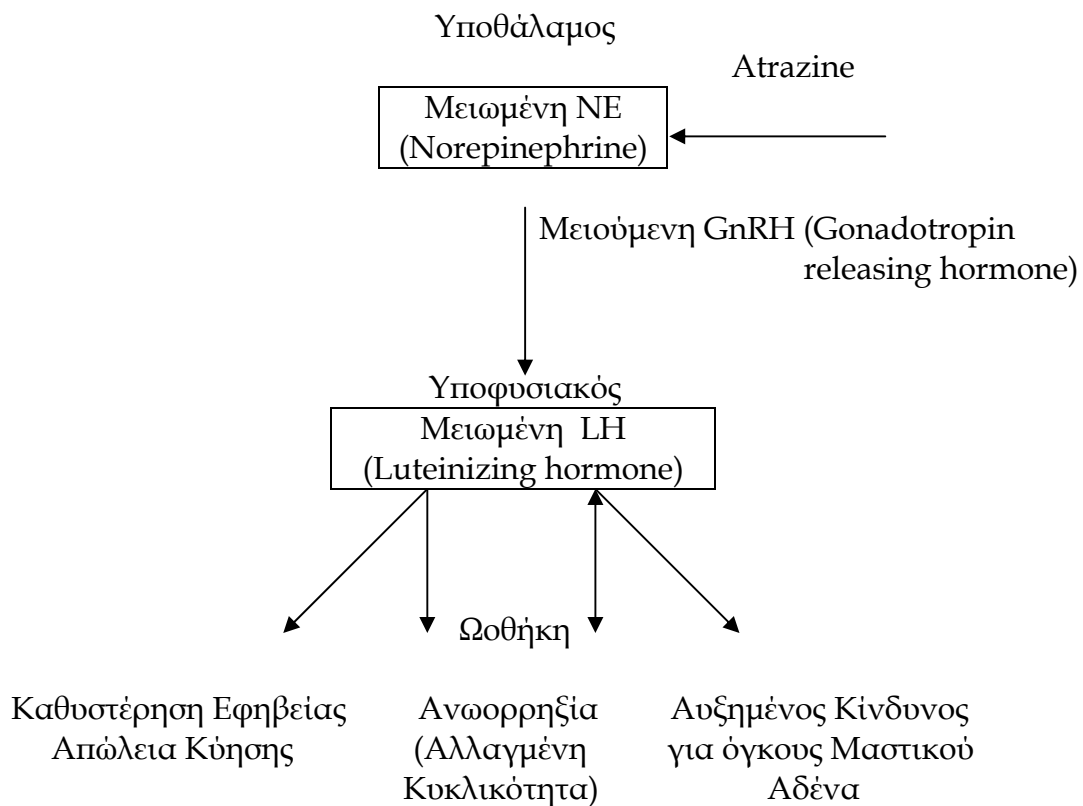
Η atrazine έχει χρησιμοποιηθεί σαν πρότυπο για τον καθορισμό των τοξικών επιδράσεων των τριαζινών και έτσι διευκρινίζοντας το μηχανισμό της τοξικότητας που συνδέεται με αυτές τις επιδράσεις, φαίνεται ότι είναι η περισσότερο μελετημένη triazine. Πολλές μελέτες πάνω στην atrazine αποδεικνύουν ότι ο σημαντικότερος μεσοπρόθεσμος και μακροπρόθεσμος κίνδυνος από την έκθεση στην atrazine είναι μια νευροενδοκρινική επίδραση, που παρατηρείται στους θηλυκούς αρουραίους και προκαλείται από

εξασθένιση της ωχρινοτρόπου ορμόνης (luteinizing hormone - LH) και συνοδεύεται από διάσπαση του κύκλου του οιστρογόνου (estrous cycle).

Οι καρκινογόνες επιδράσεις της atrazine έχουν σαφέστατα αποδειχθεί. Από νωρίς οι μελέτες αυτών των επιδράσεων έδειξαν ότι υπήρχε συσχέτιση ανάμεσα στην αύξηση των δόσεων και σε περιστατικά και /ή πρόωρο ξεκίνημα των όγκων του μαστικού αδένου (mammary gland tumors) (αδένωμα, αδενοκαρκίνωμα, και συνδυασμένο καρκινοσάρκωμα) στους θηλυκούς Sprague-Dawley (SD) αρουραίους σε ένα test που εξέτασαν την καρκινικότητα στη γονιμότητα παρουσία atrazine (Mayhew et al., 1986). Καμιά συσχέτιση μεταξύ αύξησης της δόσης και πρόκλησης όγκου δεν παρατηρήθηκε σε αρσενικούς SD αρουραίους. Τα αποτελέσματα μεταγενέστερων βιοδοκιμών, μερικές από τις οποίες συμπεριλάμβαναν και/ή ενός χρόνου προσπάθειες, επιβεβαίωσαν ότι η κυρίαρχη ανταπόκριση που παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας atrazine στα θηλυκά SD αρουραίων ήταν μια αύξηση του περιστατικού και/ή πρόωρο ξεκίνημα στο αδένωμα /καρκίνωμα του μαστικού αδένου. Άλλες μελέτες πρότειναν ότι υπάρχει μειωμένος λανθάνων χρόνος για το σχηματισμό του ινοαδενώματος του μαστικού αδένου και του υποφυσιακού αδενώματος (Thakur, 1991a και 1992a; Pettersen και Turnier, 1995) και ένα αυξανόμενο περιστατικό του ινοαδενώματος του μαστικού αδένου (Morseth, 1998). Κανένα αυξανόμενο περιστατικό όγκου δεν βρέθηκε σε κάποια άλλη θέση στους θηλυκούς SD αρουραίους ή σε κάποια θέση στους αρσενικούς SD αρουραίους, ή σε κάποιο φύλο αρουραίων Fischer 344 και CD-1 ποντικών (Mayhew et al., 1986, Hazelette and Green, 1987; Thakur, 1992a,b). Οι όγκοι του μαστικού αδένου αναφέρθηκε σε μια μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε αρσενικούς αρουραίους Fischer 344, συσχέτιζαν τη διάρκεια ζωής των αρουραίων με τη έκθεση σε atrazine (Pinter et al., 1990), αλλά τα πορίσματα είναι δύσκολο να εκτιμηθούν στα πλαίσια σχεδιασμού του πειράματος και του σύντομου χρόνου της μελέτης. Επιπλέον, αυτά τα πορίσματα είναι σε αντίθεση με τα αποτελέσματα μιας συνηθισμένης μελέτης 24 μηνών πάνω στην καρκινικότητα των αρσενικών αρουραίων Fischer 344 που δεν έδειξε καμιά αύξηση των όγκων του μαστικού αδένου (Thakur, 1992b). Τα στενά σχετιζόμενα δομικά ανάλογα της atrazine (όπως η simazine, propazine και cyanazine) επίσης παράγουν όγκους του μαστικού αδένου στους θηλυκούς SD αρουραίους αλλά κανένας άλλος όγκος οποιουδήποτε τύπου δεν παρατηρήθηκε στους θηλυκούς SD αρουραίους και καθόλου όγκοι οποιουδήποτε είδους στους αρσενικούς SD αρουραίους ή στα CD-1 ποντίκια ή άλλο φύλο.

Σαν αποτέλεσμα των παραπάνω αναφερόμενων μελετών με την atrazine, ένας μηχανισμός τοξικότητας του κεντρικού νευρικού συστήματος (CNS) έχει προταθεί για τα αυξανόμενα περιστατικά των όγκων του μαστικού αδένου. Υποτίθεται ότι η καρκινικότητα της atrazine είναι συνέπεια της διάσπασης της κανονικής εκκριτικής δραστηριότητας του υποθαλαμικού - υποφυσιακού - ωοθηκικού άξονα. Το Σχήμα 75 απεικονίζει τον προτεινόμενο τρόπο δράσης της atrazine, στη δραστηριότητα του υποθαλαμικού-υπόφυσης-ωοθηκικού άξονα στους θηλυκούς SD αρουραίους, και την ανάπτυξη του μαστικού αδένου και σε κάποιο βαθμό των υποφυσιακών νεοπλασμάτων.

Σχήμα 75. Atrazine: Νευροενδοκρινής τρόπος δράσης και σχετικές επιδράσεις που βρέθηκαν στους αρουραίους (US EPA. 2002).



Όπως απεικονίζεται στο σχήμα 75, η έκθεση στην atrazine επηρεάζει τον υποθάλαμο, οδηγώντας σε μια μειωμένη έκκριση της υποθαλαμικής νορεπινεφρίνης (hypothalamic norepinephrine, NE) (Cooper et. al., 1998). Μειωμένα επίπεδα NE καταλήγουν σε μειωμένη απελευθέρωση της ορμόνης απελευθέρωσης γοναδοτροπίνης (gonadotropin - GnRH) από τον υποθάλαμο (Cooper et. al., 1998). Η GnRH είναι η ορμόνη που είναι υπεύθυνη για την πρόκληση της υπόφυσης (pituitary gland) να απελευθερώσει την ωχρινότροπο ορμόνη (luteinizing hormone - LH). Έτσι, μια μείωση του επιπέδου της GnRH οδηγεί σε μια εξασθένιση απελευθέρωσης της LH (Cooper et al., 1995, 1996, 2000; Morseth, 1996a, b). Η LH κανονικά παρέχει ένα σήμα προς τις ωοθήκες προάγοντας την ωορρηξία, αλλά κάτω από την έκθεση της atrazine, τα επίπεδα της LH είναι ανεπαρκή να προκαλέσουν ωορρηξία. Κάτω από την ανεπάρκεια έκκριση της LH και θυλακιοτρόπου ορμόνης (follicle stimulating hormone - FSH), αυτός ο αναδραστικός μηχανισμός τελικά προκαλεί τα ωοθυλάκια να συνεχίσουν να εκκρίνουν οιστραδιόλη (estradiol), η οποία με τη σειρά της οδηγεί στην υπερτροφία της υποφυσιακής γαλακτοτρόπου ορμόνης και κατά συνέπεια στην αύξηση της έκκρισης προλακτίνης. Σε εναρμονισμό με την προλακτίνη, τα οιστρογόνα ενεργούν στο μαστικό αδένιο και αυξάνουν τον κίνδυνο πρόκλησης όγκων του μαστικού αδένα (ATSDR 2001, IARC 1999a, US-EPA 2002b).

Η καταστολή της υψηλής LH στους θηλυκούς SD αρουραίους θεωρείται ότι είναι ένα αναγκαστικό πρόδρομο στάδιο για την ανάπτυξη των προκαλούμενων όγκων του μαστικού αδένα από τη χρήση της atrazine. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το επίπεδο της LH στο αίμα πρέπει να φτάσει σε ένα επαρκές μέγεθος για να προκαλέσει ωορρηξία και να διατηρήσει τους κανονικούς κύκλους αναπαραγωγής. Οπότε η atrazine μειώνει την παραγωγή της LH σε ένα κρίσιμο σημείο όπου δεν υπάρχει αρκετή για να προκαλέσει έκρηξη ωορρηξίας, μια φυσιολογική κατάσταση η οποία χαρακτηρίζεται από παρατεινόμενα ή εμμενόμενα οίστρους (estrous). Αυτή η κατάσταση οδηγεί σε ένα συνεχόμενο ερεθισμό του μαστικού ιστού από τα οιστρογόνα. Η απόδειξη για την εξασθένηση της υψηλής LH και το πρόωρο ξεκίνημα των παρατεινόμενων ή εμμενόμενων οίστρους εμφανίζεται σε αρκετές μελέτες (Morseth 1996a,b; Thakur 1991a; Eldridge et al., 1993). Η αφαίρεση του ερεθισμού των οιστρογόνων με ωθηκεκτομή αναστέλλει ολοκληρωτικά το σχηματισμό των όγκων του μαστικού αδένα ακολουθώντας χρόνια χορήγηση της atrazine (Morseth, 1998). Τα οιστρογόνα μπλέκονται δυναμικά στον πολλαπλασιασμό των κυττάρων του μαστικού αδένα και στην επαύξηση της νεοπλαστικής (neoplastic) μεταμόρφωσης στα τρωκτικά και στους ανθρώπους (Russo and Russo, 1996; Nandi et al., 1995).

Θα μπορούσε να σημειωθεί, πάντως, ότι ο προτεινόμενος καρκινογόνος τρόπος δράσης της atrazine στους αρουραίους δεν σχετίζεται πιθανόν με αυτόν στον άνθρωπο. Όπως συνοψίζεται από την FIFRA Scientific Advisory Panel (SAP), « υπάρχουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στη υποθαλαμική - υποφυσιακή - ωθητική λειτουργία στους αρουραίους και στους ανθρώπους, και οι επιδράσεις της γήρανσης πάνω στη λειτουργία του άξονα είναι επίσης αρκετά ανόμοιες. Συνεπώς, είναι απίθανο ότι ο μηχανισμός με το οποίο η atrazine προκαλεί όγκους του μαστικού αδένα στους θηλυκούς SD αρουραίους θα μπορούσε να είναι λειτουργικός και στους ανθρώπους. Παρ' όλα αυτά, δεν είναι παράλογο να περιμένουμε ότι η atrazine ίσως προκαλεί δυσμενείς επιδράσεις στην υποθαλαμική - υποφυσιακή λειτουργία στον άνθρωπο » (US EPA, 2000c).

Αν και ο τρόπος δράσης για την πρόκληση καρκίνου ίσως δεν είναι ουσιώδης στον άνθρωπο, η SAP πήγε μακρότερα σε καταστάσεις που « οι ίδιες ενδοκρινής (endocrine) διαταραχές που προκαλούν όγκους εμφανίζονται επίσης να παίζουν ρόλο σε τουλάχιστον μερικές αναπαραγωγικές αναπτυξιακές επιδράσεις », οι οποίες ίσως σχετίζονται με τον άνθρωπο (σχήμα 75).

Η IARC και US-EPA συμπέραναν ότι ο μηχανισμός με τον οποίο η atrazine αυξάνει τα περιστατικά όγκων του μαστικού αδένα στους Sprague-Dawley αρουραίους δεν σχετίζονται με τον άνθρωπο εξαιτίας των κρίσιμων ενδοειδικών διαφορών στις ορμονικές αλλαγές που σχετίζονται με την αναπαραγωγική γήρανση. Στις γυναίκες, η αναπαραγωγική γήρανση χαρακτηρίζεται από ωθητική εξασθένηση, εξασθένηση του επιπέδου των οιστρογόνων, και τελικά, των διοοιστρών (dioestrus). Αν και τα μονοπάτια της αναπαραγωγικής γήρανσης στους θηλυκούς Fischer 344 αρουραίους δεν είναι παρόμοια με αυτά στις γυναίκες, οι αρουραίοι Fischer 344 μοιράζονται

τα ακόλουθα χαρακτηριστικά με τις γυναίκες, σε αντίθεση με τους θηλυκούς Sprague-Dawley αρουραίους : καθυστερημένο ξεκίνημα της γήρανσης, χαμηλότερη συγκέντρωση οιστρογόνων κατά τη διάρκεια της όψιμης ζωής και μια ικανότητα να ελέγχουν την έκκριση της ωχρινότροπου ορμόνης κατά τη διάρκεια της αναπαραγωγικής γήρανσης (US-EPA 2002b, IARC 1999a).

Επιπλέον της διάσπασης του κύκλου των οιστρών, η καταστολή της LH από την atrazine έχει βρεθεί να συνοδεύεται από δυσμενή αναπαραγωγικές λειτουργίες. Σχεδιαζόμενες μελέτες για την εκτίμηση της επίδρασης της atrazine στην πρόωρη κήση βρήκαν ότι η atrazine αυξανομένη πριν και μετά την εμφύτευση προκάλεσε απώλεια και καθυστερημένο τοκετό σε ποικίλα στελέχη θηλυκών αρουραίων (Cummings et al., 2000; Narotsky et al., 2001). Επιπλέον, βρέθηκε ότι η εφηβική ανάπτυξη επιβραδύνεται στους αρσενικούς και θηλυκούς Wistar αρουραίους με τη χορήγηση atrazine (Laws et al., 2000; Stoker et al., 2000).

Εναλλακτικοί τρόποι δράσης για τις νευροενδοκρινής (neuroendocrine) επιδράσεις ακολουθώντας έκθεση προς συστατικά που περιέχουν τμήμα s-τριαζινών έχουν προταθεί. Αν και αρκετές μελέτες έχουν βρει ότι οι οιστρογονικές επιδράσεις σχετίζονται με κάποια από τα συστατικά που περιέχουν τμήμα s-τριαζινών in vivo δεν είναι οιστρογονικοί υποδοχείς – ενδιάμεσα (Tennant et al., 1994a,b; Conner et al., 1996). Αυτές οι επιδράσεις ίσως να εξηγούν μερικώς την ικανότητα των συστατικών να επάγουν την αρωματάση (aromatase), το ένζυμο που είναι υπεύθυνο για τη μετατροπή των ανδρογόνων (androgens) σε οιστρογόνα. Πρόσφατες μελέτες απέδειξαν ότι τόσο η atrazine όσο και η simazine, αλλά όχι οι μεταβολίτες DEA ή DIA, επάγουν την δραστηριότητα της αρωματάσης σε ποικίλες κυτταρικές σειρές (Sanderson et al., 2001, 2000). Επιπλέον, όπως αναπτύχθηκε από τον Trentacoste (2001) και από ένα μέλος της SAP (US EPA 2000c), έχει προταθεί ότι οι ανορεξικές επιδράσεις της atrazine θα μπορούσαν να εξηγηθούν περισσότερο με την επίδραση της atrazine στην LH, αφού η μειωμένη εισαγωγή τροφής και το χάσιμο βάρους είναι ένας ικανός ερεθισμός για μειωμένη έκκριση LH. Πάντως, σε μελέτες και με αρσενικά και θηλυκά, μειωμένη κατανάλωση τροφής και σωματικού βάρους δεν μπορούσε να εξηγήσει τις δυσμενείς επιδράσεις της atrazine στον κύκλο των οιστρών και της εφηβικής ανάπτυξης (Laws et al., 2000; Stoker et al., 2000, US-ERA 2002b). Πάνω σε αυτή τη θεώρηση των σχολίων της SAP, της ανασκόπησης του OPP (Office of Pesticide Programs), της βιβλιογραφίας και άλλες πηγές, έχει εξαχθεί το συμπέρασμα ότι οι νευροενδοκρινικές δράσεις της atrazine είναι ο βασικός και αναγκαίος τρόπος δράσης για την επαγωγή των όγκων του μαστικού αδένου και ορισμένων επιδράσεων στην αναπαραγωγική ανάπτυξη (Σχήμα 75).

Δεδομένης της γενικής σταθερότητας και εξειδίκευσης του προτεινόμενου μηχανισμού τοξικότητας της atrazine, μελέτες πάνω στις επιδράσεις που σχετίζονται με διάσπαση του υποθαλαμικού – υποφυσιακού – ωοθηκικού άξονα έχουν γίνει με άλλα συστατικά που περιέχουν τμήμα s-τριαζινών (π.χ. propazine, simazine και ορισμένους μεταβολίτες chloro-s-triazine). Παρόμοια με την atrazine, μερικά από αυτά τα συστατικά βρέθηκε να επάγουν όγκους

μαστικού αδένα μόνο στους θηλυκούς SD αρουραίους και επηρεάζουν τον ορμονικό έλεγχο των αναπαραγωγικών λειτουργιών. Η εξασθένηση της υποφυσιακής LH και η επαγωγή των αναπαραγωγικών αναπτυξιακών επιδράσεων μπορεί να αποτελέσει τη βάση πάνω στην οποία ένας κοινός μηχανισμός τοξικότητας μπορεί να βρεθεί για την υποψήφια ομάδα, όπως αποδείχθηκε με τα μέχρι τώρα στοιχεία.

Κατάταξη atrazine και simazine κάτω από ένα κοινό μηχανισμό τοξικότητας.

Μελέτες για τη Δομική Δραστηριότητα

Γενικά, βασιζόμενοι στις σχέσεις που αφορούν τη δομή - δραστηριότητα (structure-activity relationships - SAR), τα ζιζανιοκτόνα μπορούν ίσως να ομαδοποιηθούν σύμφωνα με την πιθανότητα τους να παράγουν ένα κοινό τύπο τοξικού μορίου ή αντιδραστικά ενδιάμεσα ή με την ικανότητα τους να μιμούνται ένα κοινό βιολογικά δραστήριο μόριο που επηρεάζει την κανονική ομοιόσταση του κυττάρου (π.χ. διαμέσου πρόσδεσης σε υποδοχείς, επαγωγής ενζύμων, κ.τ.λ.).

Τόσο η atrazine όσο και η simazine μοιράζονται ένα δακτύλιο s-triazine στη δομή τους. Και τα δύο συστατικά, έχουν ένα άτομο χλωρίου στη θέση 2 με άλκυλο άμινο ομάδες στις θέσεις 4 και 6 (atrazine , simazine) ή στην 4-(DEA) ή 6-(DIA) θέση μόνο. Η diaminochlorotriazine (DACT) είναι η πλήρης διακλυλωμένη τριαζίνη των συστατικών. Αυτό το συστατικό είναι κοινός μεταβολίτης της atrazine, simazine στους αρουραίους και μπορεί όπως τα γονικά πρόδρομα, να μειώσει την ένταση του επιπέδου της LH στους θηλυκούς αρουραίους.

Βασισμένοι στις μελέτες δομής - δραστηριότητας, είναι λογικό ότι η atrazine και η simazine ίσως μοιράζονται κοινές τοξικές επιδράσεις, μεταβολικά μονοπάτια και μηχανισμούς δράσης. Η atrazine και η simazine μοιράζονται την desisopropylatrazine (DIA) σαν κοινό μεταβολίτη. Μια επιπλέον διακλυλίωση της desethyl ή desisopropylatrazine παράγει τη diaminochlorotriazine (DACT), η οποία είναι κοινή και για τις δύο chlorotriazines. Η atrazine μπορεί επίσης να χάσει το άτομο χλωρίου και να μετατραπεί προς 2-hydroxyatrazine. Πάντως, αυτό το συστατικό δεν προκαλεί όγκους του μαστικού αδένα στους SD αρουραίους.

5.3. Τοξικοκινητική

5.3.1. Απορρόφηση, κατανομή και απέκκριση

5.3.1.1. Εισπνοή

Κανένα στοιχείο δεν βρέθηκε

5.3.1.2. Είσοδος από το στόμα

Στους αρουραίους που χορηγήθηκε στοματικά ραδιενεργά σημασμένη atrazine απεκρίθηκε το 65 - 67 % της δόσης στα ούρα εντός 72 ωρών, υποδεικνύοντας μια έντονη απορρόφηση με αυτή την πορεία. Περίπου 20 % της δόσης βρέθηκε στα κόπρανα, 4 - 46 % βρέθηκε στους ιστούς, και μόνο 0.1 % βρέθηκε στον εκπνεόμενο αέρα 72 ώρες μετά τη χορήγηση της δόσης. Στους ιστούς, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στα ερυθροκύτταρα, στο

συκώτι, στο σπλήνα, στους νεφρούς και τους πνεύμονες. Οι συγκεντρώσεις της atrazine στο πλάσμα των αρουραίων μεγιστοποιούνταν 8 - 10 ώρες μετά τη χορήγηση. Η μισή δόση είχε απεκκριθεί σε 11 ώρες (ACGIH 1991, ATSDR 2001, IARC 1999a, US-EPA 2002b, WHO 1996a).

Στους αρουραίους που χορηγήθηκε στοματικά ραδιενεργά σημασμένη simazine απεκκρίθηκε το 49 % της δόσης στα ούρα εντός 96 ωρών. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στους ιστούς βρέθηκαν στο σπλήνα, στο συκώτι και στους νεφρούς στα ποντίκια και στους αρουραίους (US-EPA 2002b, WHO 1996b).

Η απορρόφηση της atrazine και της simazine μετά τη στοματική δόση όπως μετρήθηκε έμμεσα σε εργαστηριακές μελέτες, είναι σημαντική και ίσως επηρεάζει την ενδεχόμενη δόση στον άνθρωπο από τη έκθεση του στο νερό και στις διάφορες τροφές. Μετρήσεις σε απέκκριμα ούρων αρουραίων (μια κατά προσέγγιση μέτρηση της απορρόφησης) για την ¹⁴C ραδιενεργά σημασμένη atrazine που χορηγήθηκε, απέδειξε ότι το 67% της δόσης απεκκρίθηκε διαμέσου των ούρων (Timchalk et al., 1990). Η ουρική απέκκριση για την atrazine και simazine φαίνεται στον Πίνακα 29.

Από τα συγκριτικά στοιχεία του Πίνακα 29 που προέκυψαν από διάφορες μελέτες, είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η σημασία των διαφορών στους χρόνους απέκκρισης και κατανομής. Ωστόσο όλα αυτά συμφωνούν με εκτεταμένη απορρόφηση του υπό εξέταση υλικού κατά τη στοματική πορεία.

Πίνακας 29. Ουρητική απέκκριση των ¹⁴C-s-triazines (atrazine, simazine) που χορηγήθηκαν σε διάφορες στοματικές δόσεις σε αρουραίους (US EPA. 2002).

Συστατικό	Στοματική Δόση	% απεκρινόμενης δόσης	Αναφορά
Atrazine	1.5 mg/kg	65.5 (72 ώρες)	Bakke et al. (1972)
Atrazine	30mg/kg	67 (72 ώρες)	Timchalk et al. (1990)
Atrazine	Απροσδιόριστη	65 (72 ώρες)	Trochimowicz et al. (1994)
Simazine	1.5mg/kg	49,3 (96 ώρες)	Simoneaux and Sy (1971)
2-OH-Atrazine	1.5mg/kg	78 (72 ώρες)	Bakke et al. (1972)

5.3.1.3. Επαφή με το δέρμα

Στους ανθρώπους, το 90 - 94 % της εφαρμοζόμενης δόσης της τεχνικής atrazine (με δερματικές κηλίδες) παρέμεινε πάνω στο δέρμα 24 ώρες μετά την εφαρμογή, αλλά μόνο 0.3 - 5.1 % της εφαρμοζόμενης δόσης ανακτήθηκε στα ούρα και κόπρανα εντός 7 ημερών μετά την εφαρμογή. Μια in vitro μελέτη που χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ανθρώπινου δέρματος έδειξε ότι το 16 % της atrazine απορροφήθηκε σε μια περίοδο 24 ωρών αλλά η περισσότερη από την απορροφημένη atrazine (12 % της εφαρμοζόμενης δόσης) παρέμεινε στο δέρμα (ATSDR 2001).

Σε μια μελέτη, η απορρόφηση της Atrazine διαμέσου του δέρματος των αρουραίων περιορίστηκε σε λιγότερο από 2 % μετά από 10 ώρες έκθεσης. Σε άλλες μελέτες με αρουραίους, μια αντίστροφα δόσοεξαρτώμενη απορρόφηση (3 - 26 %) της atrazine μέσω του δέρματος αποδείχτηκε. Σε μερικές από αυτές τις μελέτες η atrazine ήταν σε υδατική μορφή. Σε μια από τις μελέτες βρέθηκε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα της απορροφούμενης δόσης βρέθηκε στο δέρμα στη θέση που εφαρμόστηκε μετά από πλύσιμο και πάνω από το 5 % καθορίστηκε σαν συστηματικά απορροφημένου. Περισσότερο από το 50 % της atrazine απορροφήθηκε μέσω του δέρματος των αρουραίων όταν αυτή χορηγήθηκε σαν διάλυμα σε εθανόλη ή τετραυδροφουράνιο (tetrahydrofuran) (ATSDR 2001, IARC 1999a, EC 1996a, WHO 1996a).

Κατά τη δερματική εφαρμογή της simazine στους αρουραίους, λιγότερο από το 1 % της εφαρμοζόμενης δόσης απορροφήθηκε μέσω του δέρματος μετά από μια περίοδο 24 ωρών έκθεσης. Το 20 - 40 % της εφαρμοζόμενης δόσης βρέθηκε στο δέρμα στη θέση που εφαρμόστηκε (EC, 1996b).

5.3.1.4. Κατανομή στους ιστούς

Η ανάλυση υπολειμμάτων στους ιστούς των αρουραίων που χορηγήθηκε δόση με ραδιενεργά σημασμένη atrazine και simazine έδειξε εκτεταμένη κατανομή στους ιστούς της ραδιενέργειας από αυτά τα συστατικά σε διάφορες θέσεις, συμπεριλαμβανομένου και του εγκεφάλου.

Οι Paul et al. (1993) χορήγησαν μια μόνο στοματική δόση ¹⁴C-atrazine (1mg/kg) σε αρσενικούς SD αρουραίους. 24 ώρες μετά τη χορήγηση της δόσης το ποσοστό της δόσης στην καρδιά, στους πνεύμονες, στον εγκέφαλο, το σπύκι και στους όρχις ανέρχονταν σε 0.22, 0.35, 0.49, 3.9, και 0.63 % της δόσης, αντίστοιχα. Αυτοραδιογραφία αρουραίων που μεταχειρίστηκαν με μια μόνο στοματική δόση της ¹⁴C-atrazine (100mg/kg) έδειξε εκτεταμένη κατανομή της σήμανσης παντού στο σώμα, συμπεριλαμβανομένου του εγκεφάλου και των γειτονικών ιστών. Οι Orr and Simoneaux (1986) χορήγησαν μια μόνο στοματική δόση της ¹⁴C-simazine (0.5 mg/kg) σε SD αρουραίους και στα δύο φύλα. Σε 7 ημέρες μετά τη χορήγηση της δόσης, το ποσοστό της δόσης στην καρδιά, τους πνεύμονες, στον εγκέφαλο, στο σπύκι και στην μήτρα στα θηλυκά άτομα ανέρχονταν σε 0.04, 0.05, 0.10, 1.26, και 0.01 % της δόσης, αντίστοιχα. Σε αντιστοιχία οι τιμές στα αρσενικά ήταν 0.04, 0.06, 0.09, 1.08, και 0.01 (στους όρχις), αντίστοιχα.

5.4. Μεταβολισμός και φαρμακοκινητικές μελέτες

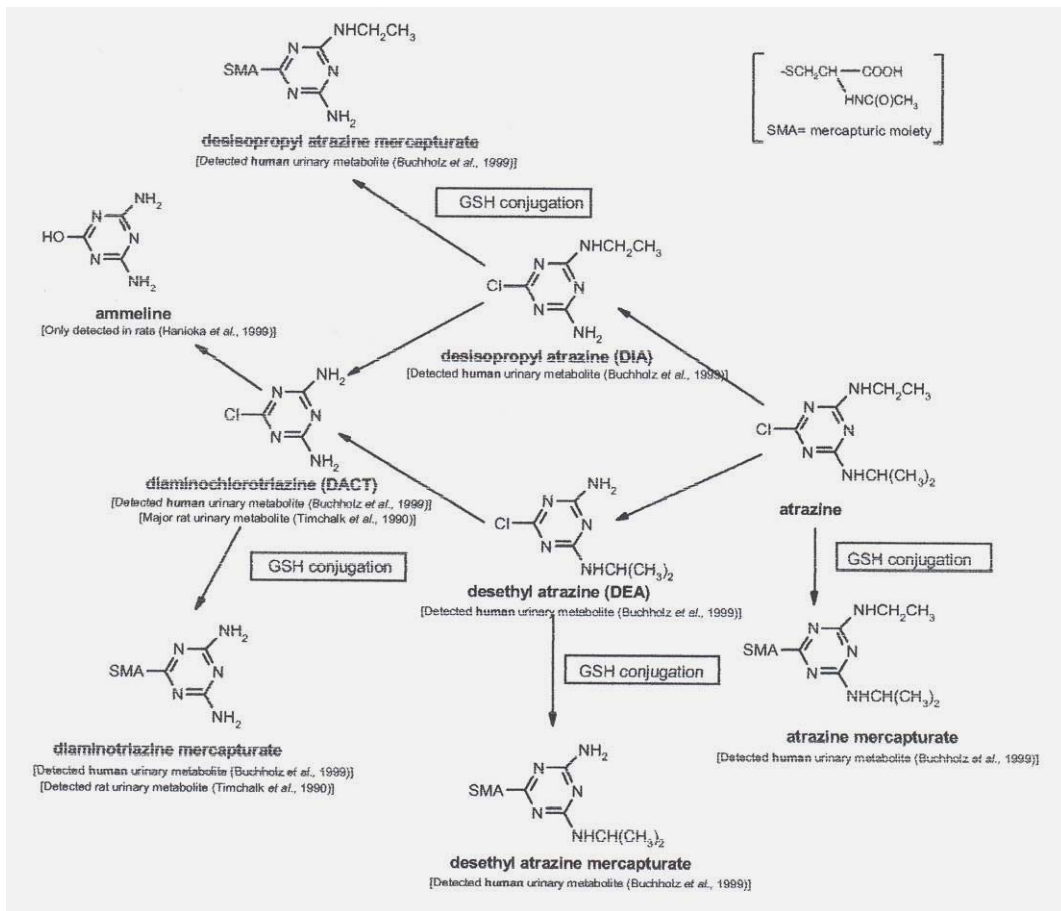
Ο μεταβολισμός και οι φαρμακοκινητικές μελέτες μπορούν να παίξουν ένα σημαντικό ρόλο στον καθορισμό κοινών μηχανισμών τοξικότητας για την atrazine και τη simazine. Πληροφορίες πάνω στη διάταξη ενός χημικού βοηθούν να διευκρινιστούν θέματα σχετικά με τη θέση στόχευσης και τη δόση του χημικού. Η μελέτη της βιομεταμόρφωσης των χημικών μπορεί να καθορίσει εάν παράγεται ένας υποτιθέμενος κοινός τοξικός μεταβολίτης ή πρόδρομο του.

Όπως συζητείται παρακάτω, η atrazine και η simazine έχουν πολλές μεταβολικές ομοιότητες, καθώς και μερικές διαφορές.

Και η atrazine και η simazine υφίστανται εκτεταμένη βιομεταμόρφωση στους αρουραίους. Όπως συνοψίζεται παρακάτω, μεγάλος αριθμός μεταβολιτών έχουν καθοριστεί στους αρουραίους και στα ανθρώπινα ούρα, πολλοί από τους οποίους είναι ίδιοι. Όπως απεικονίζεται για την atrazine (σχήμα 76), τα κυριότερα μονοπάτια βιομεταμόρφωσης των chloro-s-triazines στους αρουραίους είναι η N-απαλκυλίωση (N-dealkylation) μέσω του υπατικού κυτοχρωματικού συστήματος P450 και η σύζευξη της γλουταθειόνης (glutathione) με είτε τα μητρικά μόρια είτε με τους N-dealkylated μεταβολίτες προς το τελικά απεκκρινόμενο συζευγμένο μερκαπτουρικό οξύ (mercapturic acid) (US-EPA 2002b) (Σχήμα 76).

Η atrazine μεταβολίζεται εκτεταμένα. Στα ούρα, η αμετάβλητη atrazine εκτιμάται λιγότερη από 2 % των ολικών σχετιζόμενων συστατικών της atrazine μετά την δερματική έκθεση στους ανθρώπους ή τη στοματική έκθεση στους αρουραίους. Η εικόνα 76 δείχνει το μεταβολισμό της atrazine. Αρκετές μελέτες έδειξαν ότι ο κύριος ουρικός μεταβολίτης στους αρουραίους που χορηγήθηκε στοματικά ραδιενεργά σημασμένη atrazine ήταν η desethyldeisopropylatrazine (DACT), η οποία εκτιμάται περισσότερο από το μισό της συνολικής ουρικής ραδιενέργειας. Οι άλλοι αναφερόμενοι ουρικοί μεταβολίτες στους αρουραίους ήταν η desethylatrazine mercapturate, desethyldeisopropylatrazine mercapturate (diaminotriazine mercapturate desethylatrazine (DEA), desisopropylatrazine (DIA), and ammeline (σχήμα 76). Στους ανθρώπους, οι ίδιοι ουρικοί μεταβολίτες έχουν ανιχνευτεί με εξαίρεση το ammeline ακολουθώντας δερματική έκθεση. Επιπρόσθετα, η desisopropylatrazine mercapturate and atrazine mercapturate βρέθηκαν στα ανθρώπινα ούρα. Στους ανθρώπους, η desethyldeisopropylatrazine (DACT) και η desisopropylatrazine (DIA) φαίνεται να είναι οι κύριοι μεταβολίτες. Στους αρουραίους και στους ανθρώπους παράγονταν οι ίδιοι τύποι μεταβολιτών όταν ακολουθεί έκθεση σε atrazine, αλλά βρέθηκαν συγκεκριμένα είδη διαφορών στις αναλογίες των μεταβολιτών (ATSDR 2001, IARC 1999a, US-EPA 2002b).

Η desethyldeisopropylatrazine (DACT) και η desisopropylatrazine (DIA) έχουν ανιχνευτεί σαν ουρικοί μεταβολίτες στους αρουραίους ακολουθώντας χορηγία από το στόμα της atrazine. Όπως στην atrazine, συζευγμένη simazine με mercapturate έχει επίσης ανιχνευτεί (US-EPA, 2002b, WHO 1996b).



Σχήμα 76. Βιομεταμόρφωση της atrazine (U. S. EPA, 2002).

Οι N-απακλυλωμένοι μεταβολίτες της atrazine στα ούρα των αρουραίων ποσοτικοποιήθηκαν από τους Bradway and Moseman (1982). Όπως φαίνεται στον Πίνακα 30, ο κύριος μεταβολίτης ήταν το diaminochlorotriazine (DACT). Οι ελάσσων μεταβολίτες, η desisopropyl-s-triazine (DIA) και η desethyl-s-triazine (DEA), καθορίστηκαν όταν χορηγήθηκαν υψηλότερες δόσεις των υπό μελέτη ουσιών.

Ο μεταβολισμός της atrazine στους αρουραίους μελετήθηκε επίσης από τους Timchalk et al. (1990). Σε αρουραίους Fischer 344 δόθηκε μια μόνο δόση των 30 mg ¹⁴C-ραδιενεργά σημασμένης atrazine ανά kg σωματικού βάρους. Η atrazine μεταβολίστηκε γρήγορα όπως φάνηκε στα ούρα που απεκκρινόταν εντός 24 ωρών από τη χορήγηση της δόσης και περιείχαν περίπου 57% της χορηγούμενης ραδιενεργής ουσίας. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 30, ο κύριος μεταβολίτης στα ούρα, ήταν η DACT. Οι άλλοι αναφερόμενοι μεταβολίτες ήταν το DACT-μερκαππουρικό, η DIA, η DEA και το DEA-μερκαππουρικό. Αυτοί οι μεταβολίτες αναγνωρίστηκαν βασιζόμενοι στους παρόμοιους χρόνους κατακράτησης στην HPLC (Timchalk et al., 1990). Οι Paul et al. (1993) βρήκαν επίπεδα της DACT κοντά στο 25% της δόσης στους αρουραίους (πίνακας 30).

Στους ανθρώπους, το 90 - 94 % της εφαρμοζόμενης δόσης της τεχνικής atrazine (με δερματικές κηλίδες) παρέμεινε πάνω στο δέρμα 24 ώρες που ακολουθούσαν την εφαρμογή, αλλά μόνο 0.3 - 5.1 % της εφαρμοζόμενης

δόσης ανακτήθηκε στα ούρα και κόπρανα εντός 7 ημερών μετά την εφαρμογή. Μια *in vitro* μελέτη που χρησιμοποιήθηκαν δείγματα ανθρώπινου δέρματος έδειξε ότι το 16 % της atrazine απορροφήθηκε σε μια περίοδο 24 ωρών αλλά η περισσότερη από την απορροφημένη atrazine (12 % της εφαρμοζόμενης δόσης) παρέμεινε στο δέρμα (ATSDR 2001).

Σε μια μελέτη, η απορρόφηση της atrazine διαμέσου του δέρματος των αρουραίων περιορίστηκε σε λιγότερο από 2 % μετά από 10 ώρες έκθεσης. Σε άλλες μελέτες με αρουραίους, μια αντίστροφα δοσοεξαρτώμενη απορρόφηση (3 - 26 %) της atrazine μέσω του δέρματος αποδείχτηκε. Σε μερικές από αυτές τις μελέτες η atrazine ήταν σε υδατική μορφή. Σε μια από τις μελέτες βρέθηκε ότι η μεγαλύτερη ποσότητα της απορροφούμενης δόσης βρέθηκε στο δέρμα στη θέση που εφαρμόστηκε μετά από πλύσιμο και πάνω από το 5 % καθορίστηκε σαν συστηματικά απορροφημένο. Περισσότερο από το 50 % της atrazine απορροφήθηκε μέσω του δέρματος των αρουραίων όταν αυτή χορηγήθηκε σαν διάλυμα σε εθανόλη ή τετραυδροφουράνιο (tetrahydrofuran) (ATSDR 2001, IARC 1999a, EC 1996a, WHO 1996a).

Κατά τη δερματική εφαρμογή της simazine στους αρουραίους, λιγότερο από το 1 % της εφαρμοζόμενης δόσης απορροφήθηκε μέσω του δέρματος μετά από μια περίοδο 24 ωρών έκθεσης. Το 20 - 40 % της εφαρμοζόμενης δόσης βρέθηκε στο δέρμα στη θέση που εφαρμόστηκε (EC, 1996b).

Τόσο η atrazine όσο και η simazine μοιράζονται N-απαλκυλιωμένα μεταβολικά μονοπάτια και έτσι αυτά τα συστατικά έχουν το μεταβολίτη DACT κοινό. Ο DACT μεταβολίτης είναι αυτός που προκαλεί τη μείωση της τιμής της LH στους θηλυκούς SD αρουραίους και παράγει επιδράσεις στην αναπαραγωγή και ανάπτυξη.

Πίνακας 30. Σχετικά ποσοστά μεταβολιτών της ¹⁴C-atrazine στα ούρα (U. S. EPA, 2002).

Αναφορές	Είδη	Πορεία	Επίπεδο Δόσης	Μεταβολίτες	% Χορηγούμενης δόσης που απεκκρίνεται στα ούρα σαν μεταβολίτες	Παρατηρήσεις
Bradway and Moseman, 1982	Αρουραίοι Αρσενικοί F334	Στόμα, Μια δόση	170mg/kg	DACT DIA & DEA	Δεν μετρήθηκε 0.3 %	Τα αποτελέσματα δεν αναφέρθηκαν χωριστά για DIA & DEA. Το DACT δεν μελετήθηκε.
			17mg/kg	DACT DIA & DEA	Δεν μετρήθηκε 0.3 %	
			1.7mg/kg	DACT DIA & DEA	Δεν μετρήθηκε Δεν καθορίστηκε	
Bradway and Moseman, 1982	Αρουραίοι Αρσενικοί F334	Στόμα, για 1, 2 και 3 ημέρες	17mg/kg/ ημέρα	DACT	3.2% (ημέρα 1) 31.9%(ημέρα3)	Το DACT ανακτήθηκε σε δόσεις 0.17 & 0.017
			1.7mg/kg/ ημέρα	DACT	2,9% (ημέρα 1) 4.3%(ημέρα 3)	

						mg/kg/ημέρα
Paul et al. 1993 (MRID 44713802)	Αρουραίοι Αρσενικοί SD	Στόμα, Μια δόση	1mg/kg	DACT DACT-μερκαπτουρικό DIA DEA	25.8 % 1.1 % 0.2 % 0.07 %	
			100mg/kg	DACT DACT-μερκαπτουρικό DIA DEA	14.2 % 2.5 % 0.8 % 0.2 %	
Timchalk et al., 1990	Αρουραίοι Αρσενικοί SD	Στόμα, Μια δόση	30mg/kg	DACT DACT-μερκαπτουρικό DIA DEA-μερκαπτουρικό DEA	39 % (67%) * 5 % (9%) * < 0.6 % (<1%) * 8 % (13%) * 3 % (5%) *	Στοιχεία από εκχύλιμα ούρων από 0 έως 24 ώρες μετά τη χορήγηση της δόσης.

Στον παραπάνω Πίνακα οι Bradway and Moseman χρησιμοποίησαν μη-ραδιενεργά σημασμένη atrazine.

* Το ποσοστό της συνολικής ουρικής ραδιενέργειας.

Simazine

Οι απακλυλιωμένοι ουρικοί μεταβολίτες της simazine στους αρουραίους ποσοτικοποιήθηκαν από τους Bradway and Moseman (1982). Όπως εξειδικεύεται στον Πίνακα 31, ο κύριος μεταβολίτης ήταν η DACT. Ένας δεύτερος μεταβολίτης, ήταν η DIA, που καθορίστηκε σε χαμηλότερο επίπεδο (Bradway and Moseman, 1982).

Στους αρουραίους που χορηγήθηκε στοματικά ραδιενεργά σημασμένη simazine απεκκρίθηκε το 49 % της δόσης στα ούρα εντός 96 ωρών. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις στους ιστούς βρέθηκαν στο σπλήνα, στο συκώτι και στους νεφρούς, στα ποντίκια και στους αρουραίους (US-EPA 2002b, WHO 1996b).

Πίνακας 31. Σχετικά ποσοστά μεταβολιτών της simazine στα ούρα (U. S. EPA, 2002).

Αναφορές	Είδη	Πορεία	Επίπεδα Δόσης	Μεταβολίτες	% Χορηγούμενης δόσης που Απεκκρίνεται στα ούρα σαν μεταβολίτες
Bradway and	Αρουραίοι Αρσενικοί	Στόμα, Μια	170mg/kg	DACT DIA	Δεν μετρήθηκε 2.8 %

Moseman, 1982	F334	δόση	17mg/kg	DACT DIA	Δεν μετρήθηκε 0.5 %
			1.7mg/kg	DACT DIA	Δεν μετρήθηκε 0.4 %
Bradway and Moseman, 1982	Αρουραίοι Αρσενικοί F334	Στόμα, για 1, 2 και 3 ημέρες	17mg/kg	DACT	3.9% (ημέρα 1) 18.2%(ημέρα 3)
			1.7mg/kg	DACT	1.4% (ημέρα 1) 1.6%(ημέρα 3)

5.5. Τοξικότητα στον άνθρωπο

Έκθεση στις τριαζίνες μπορεί να λάβει χώρα διαμέσου δερματικής επαφής ή εισπνοής κατά τη διάρκεια της παραγωγής, τυποποίησης ή εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων (IARC, 1999a,b).

Ο γενικός πληθυσμός μπορεί να εκτεθεί στις τριαζίνες και τα προϊόντα αποικοδόμηση στους, μέσω της ευρείας διάδοσης τους που λαμβάνει χώρα στο περιβάλλον και ειδικά στο πόσιμο νερό. Καμιά σημαντική έκθεση δεν αναμένεται μέσω των τροφών.

5.5.1. Τοξικότητα μιας δόσης

Δεν βρέθηκαν στοιχεία

5.5.2. Ερεθισμός δέρματος

Μια περίπτωση έχει αναφερθεί για έναν άνδρα αγρότη στον οποίο διαγνώστηκε οξεία δερματίτιδα κατά την επαφή με τα χέρια του την ίδια ημέρα που εκτέθηκε δερματικά σε atrazine (ATSDR, 2001).

Σε ένα σύνολο 124 περιπτώσεων επαφής, δερματίτιδα παρατηρήθηκε στην πρώην USSR ανάμεσα στους εργάτες που παρήγαγαν simazine. Οι σοβαρές περιπτώσεις διαρκούσαν 7 - 10 ημέρες και περιλάμβαναν ερύθημα (erythema), οίδημα (oedema), και μια κυστεοβλατιδώδη αντίδραση (vesiculoparular reaction) που μερικές φορές προτάθηκε για το σχηματισμό των πομφόλυγες (bullae) (IARC 1999b, WHO 1996b).

5.5.3. Ευαισθητοποίηση

Ένα 0.5 % εναιώρημα τυποποιημένης atrazine ή simazine δεν προκάλεσε ευαισθητοποίηση στο δέρμα με επανειλημμένες εφαρμογές σε 50 ανθρώπους (EC, 1996a,b)

5.5.4. Επαναληπτικές δόσεις τοξικότητας

Δεν βρέθηκαν καθόλου στοιχεία.

5.5.5. Τοξικότητα στην αναπαραγωγή

Η atrazine δεν συσχετίστηκε με κάθε μείωση στη γονιμότητα σε μια εξέταση 1048 ζευγαριών αγροτών στο Οντάριο του Καναδά. Η έκθεση στα φάρμακα καθορίστηκε καθώς τα φάρμακα χρησιμοποιούνταν στο αγρόκτημα κατά τη

διάρκεια του μήνα της προσπάθειας να συλλάβουν ή σε οποιαδήποτε χρόνο κατά τη διάρκεια περιόδου 2 μηνών (ATSDR 2001).

Μια οικολογική μελέτη στη Αιόβα της Αμερικής, που εξέτασε τη σχέση των τριαζινών σε 856 προμηθευτές πόσιμου νερού με την καθυστέρηση στην ενδομήτρια ανάπτυξη, προωρότητα, και το χαμηλό βάρος γέννησης βρήκε μεγαλύτερο κίνδυνο στην καθυστέρηση της ενδομήτριας ανάπτυξης σε ζωντανές γεννήσεις από γυναίκες 13 κοινοτήτων που εξυπηρετούνταν από ένα σύστημα νερού που περιείχε υψηλά επίπεδα τριαζινών. Ανάλυση πολλαπλής γραμμικής παλινδρόμησης έδειξε ότι τα επίπεδα της atrazine ήταν ένας σημαντικός παράγοντας για την πρόβλεψη στην κοινότητα των ρυθμών καθυστέρησης της ενδομήτριας ανάπτυξης, στις κοινότητες που εκθέτονταν στις τριαζίνες. Καμιά σχέση ανάμεσα σε οποιαδήποτε απλό ρυπαντή του νερού και του κινδύνου καθυστέρησης της ενδομήτριας ανάπτυξης δεν μπόρεσε να καθορισθεί, λόγω της έλλειψης στοιχείων ατομικής έκθεσης και στην περιορισμένη ικανότητα ελέγχου για παράγοντες που προκαλούν σύγχυση (ATSDR 2001).

5.5.6. Μεταλλαξογόνες και γονοτοξικές επιδράσεις

Καμιά στατιστικά σημαντική αύξηση στο σχηματισμό μικροπυρήνων και ανταλλαγής αδελφών χρωματιδίων των περιφερειακών λεμφοκυττάρων του αίματος δεν βρέθηκε σε 24 άνδρες από την Ισπανία που εκτέθηκαν σε simazine στο πόσιμο νερό, σε επίπεδα 10 - 30 ppm, σε σύγκριση με ελεγχόμενο νερό με καθόλου ανιχνευόμενη simazine.

Μια στατιστικά σημαντική αύξηση βρέθηκε σε υψηλής συχνότητας κύτταρα, HFC (τις εκατό των λεμφοκυττάρων με περισσότερα από 11 ανταλλαγές αδελφών χρωματιδίων). Τα HFC δείγματα μπορούσαν να περιέχουν ένα υποπληθυσμό των περισσότερο ευαίσθητων κυττάρων ή ένα υποπληθυσμό των μακρίας ζωής λεμφοκυττάρων που συσσωρεύουν DNA-βλάβες *in vivo*. Οι συγγραφείς συμπέραναν ότι τα πορίσματα τους υποδεικνύουν την έλλειψη του πιθανού κυτταρογενετικού κινδύνου που οφείλεται στην έκθεση στη simazine (Suárez et al. 2003).

5.5.7. Καρκινογόνες επιδράσεις

Μια συνδυασμένη ανάλυση των αποτελεσμάτων δύο μελετών που αφορούσαν εργάτες που παρήγαγαν χημικά για τη γεωργία (4917 άνδρες) στην Αμερική, έδειξε μειωμένη θνησιμότητα από καρκίνους σε όλες τις θέσεις που συνδυάστηκαν μεταξύ της υποομάδας των εργατών (55 %) οι οποίοι είχαν σαφώς ή πιθανώς εκτεθεί σε τριαζίνες. Ειδικές θέσεις για καρκίνο αναλύθηκαν σε αυτή την υποομάδα των εργατών χωρίς να εξαχθεί κανένα σημαντικό συμπέρασμα. Μια μη σημαντική αύξηση του αριθμού θανάτων από non-Hodgkin λέμφωμα φάνηκε, αλλά βασίστηκε σε 3 παρατηρούμενα περιστατικά. Δύο από αυτούς τους τρεις άνδρες είχαν λιγότερο από ένα χρόνο εκτεθεί σε τριαζίνες. Έκθεση σε άλλα φάρμακα εκτός από τις τριαζίνες δεν ελέγχθηκε σε αυτή την ανάλυση (IARC 1999a).

Σε μια μελέτη Αμερικανών εργατών (2213 ατόμων) σε ένα εργοστάσιο που κυρίως παρασκεύαζε atrazine και άλλες τριαζίνες, παρατηρήθηκε

περιορισμένη θνησιμότητα. Ο συνολικός αριθμός των θανάτων από καρκίνο δεν ήταν σημαντικά διαφορετικός από ότι ατόμων μη εκτεθειμένων στις τριαζίνες. Μια σημαντική αύξηση στον αριθμό των θανάτων από non-Hodgkin λέμφωμα παρατηρήθηκε, αλλά οι 4 παρατηρούμενες περιπτώσεις δεν ήταν εστιασμένες στην υποομάδα με τη μεγαλύτερη διάρκεια απασχόλησης. Η μελέτη περιορίστηκε από το μικρό της μέγεθος, από το σχετικό νεαρό της ηλικίας, το σύντομο χρόνο της εκμετάλλευσης των εργατών, και την έλλειψη στοιχείων έκθεσης. Σε μια μελέτη περιπτώσεων καρκίνου στην ίδια ομάδα των εργατών, βρέθηκε ότι αυξήθηκε ο καρκίνος του προστάτη. Η προκατάληψη δεν μπορούσε να αποκλειστεί σαν μια αιτία αυτής της αύξησης διότι η περίπτωση καρκίνου του προστάτη έλαβε χώρα βασικά στους απασχολούμενους στην εταιρία, οι οποίοι εξετάζονταν ετησίως με ειδικά αντιγονικά τεστ για τον προστάτη (MacLennan et al. 2003).

Σε μια υπό-ανάλυση των αποτελεσμάτων σε αγρότες στη Νεμπράσκα, στην οποία περισσότερες λεπτομερείς πληροφορίες για τη χρήση της atrazine ήταν διαθέσιμες, δεν έδειξε καμιά αύξηση κινδύνου για non-Hodgkin λέμφωμα ανάμεσα στους αγρότες οι οποίοι είχαν χρησιμοποιήσει atrazine για τουλάχιστον 15 χρόνια. Σε μια μελέτη του non-Hodgkin λεμφώματος ανάμεσα σε γυναίκες (134 περιπτώσεις, 707 ελεγχόμενες) στην ανατολική Νεμπράσκα, μια μικρή, μη σημαντική αύξηση του κινδύνου φάνηκε ανάμεσα στις γυναίκες οι οποίες είχαν χρησιμοποιήσει τριαζίνες στους αγρούς (ATSDR 2001, IARC 1999a).

Μια μικρή αλλά στατιστικά σημαντική σχέση βρέθηκε ανάμεσα στην έκθεση στην atrazine και τον υπότυπο του non-Hodgkin λεμφώματος, που καθορίστηκε ως η t χρωμοσωμική μετατόπιση σε μια περίπτωση μελέτης μιας υποομάδας ανδρών από την Αιόβα-Μινεσότα (Schroeder et al. 2001).

Μια μελέτη που αφορούσε το λέμφωμα του Hodgkin, το ήπιο -σάρκωμα ιστού, και τον καρκίνο εντέρου στο Κάνσας, τη λευχαιμία στην Αιόβα - Μινεσότα, και το πολλαπλό μύελωμα στην Αιόβα δεν έδειξε καμιά σημαντική αύξηση κινδύνου ανάμεσα στα πρόσωπα που μεταχειρίστηκαν τριαζινικά ζιζανιοκτόνα (IARC 1999a).

Σε μια μελέτη στην Ιταλία (65 περιπτώσεις, 126 ελεγχόμενες), η πιθανή αναλογία για πρωτογενή κακοήγη επιθηλιακό όγκο της ωοθήκης, ανάλογα με την ηλικία, τον αριθμό των ζωντανών γεννήσεων, και τη χρήση των αντισυλληπτικών, ήταν 2.7 για βέβαια εκτιθέμενες και 1.8 για πιθανά εκτιθέμενες. Η πιθανή αναλογία ήταν ελαφρώς υψηλότερη ανάμεσα στις γυναίκες με τουλάχιστον 10 χρόνια επαγγελματική επαφή με τριαζίνες σε σύγκριση σε αυτές με λιγότερο από 10 χρόνια επαφής (IARC 1999a, WHO 1996a,b).

Σε μια μελέτη (222 περιπτώσεων, 1110 ελεγχόμενους) στην Καλιφόρνια της Αμερικής, εντός μιας κυριαρχικά Ισπανικής ομάδας εργατών, ένας αυξημένος κίνδυνος καρκίνου του προστάτη βρέθηκε σε εργάτες σε φάρμα με σχετικά υψηλή έκθεση στη simazine συγκριτικά με εργάτες με χαμηλότερα επίπεδα έκθεσης (Mills and Yang 2003).

Μια οικολογική μελέτη που εκτίμησε τη σχέση της ποσότητας των γεωργικών φαρμάκων που χρησιμοποιήθηκε σε πολιτείες της Καλιφόρνιας

και τις αναλογίες περιστατικών του κάθε ένα από αρκετούς τύπους καρκίνου (non-Hodgkin's λέμφωμα, λευχαιμία, ήπιο-σάρκωμα ιστού, καρκίνο εγκεφάλου, καρκίνο του προστάτη, και καρκίνο των όρχεων), βρήκε συσχέτιση ανάμεσα στη χρήση της atrazine και των καρκίνων του εγκεφάλου, όρχεων και λευχαιμίας στους Ισπανούς άνδρες, και καρκίνου του προστάτη στους μαύρους άνδρες. Αυτές οι ομάδες του πληθυσμού είχαν παραδοσιακά απασχοληθεί σαν εργάτες σε φάρμες και είχαν τη μεγαλύτερη δυνατή έκθεση σε γεωργικά φάρμακα (ATSDR 2001).

Μια οικολογική μελέτη στο Κεντάκι της Αμερικής, που εξέτασε τη σχέση της έκθεσης στην atrazine με αναλογία περιστατικών καρκίνου του μαστού και ωοθήκης βρήκε μια αντίστροφη σχέση (αυξανόμενη έκθεση συνδέθηκε με μειωμένη αναλογία περιστατικών) ανάμεσα στα επίπεδα της atrazine και του καρκίνου της ωοθήκης και καμιά σχέση ανάμεσα στα επίπεδα της atrazine και του καρκίνου του μαστού. Η έκθεση στην atrazine προέρχονταν βασικά από μετρήσεις στο δημόσιο νερό, σε επιφάνειες καλυμμένες με φυτά καλαμποκιού, και τα χρήματα από την πώληση της atrazine (Hopenhayn et al. 2002).

Μια άλλη οικολογική μελέτη στο Οντάριο του Καναδά, που εξέτασε τη σχέση της atrazine στο πόσιμο νερό εφοδιασμού με τις αναλογίες περιστατικών καρκίνου, βρήκε μια θετική σχέση ανάμεσα στα επίπεδα της atrazine και του καρκίνου του στομάχου, αλλά μια αρνητική σχέση ανάμεσα στα επίπεδα της atrazine και του καρκίνου του παχέος εντέρου. Ο μέσος όρος επιπέδου ρύπανσης της atrazine ήταν 163 ng/l (ATSDR 2001).

Η IARC έχει συμπεράνει ότι υπάρχει ανεπαρκής απόδειξη στον άνθρωπο για την καρκινογένεση της atrazine και simazine (IARC 1999a,b).

5.6. Τοξικότητα στα ζώα

5.6.1. Τοξικότητα απλής δόσης

5.6.1.1 Εισπνοή

Η αναφερόμενη τιμή LC₅₀ για εισπνοή στους αρουραίους που εκτέθηκαν στην atrazine ήταν μεγαλύτερη από 5800 mg/m³ (EC 1996a, US-EPA 2002a).

Η αναφερόμενη τιμή LC₅₀ για εισπνοή στους αρουραίους που εκτέθηκαν στην simazine ήταν μεγαλύτερη από 5600 mg/m³ (EC 1996b).

5.6.1.2. Στοματική δόση

Οι αναφερόμενες τιμές LD₅₀ για την atrazine ποίκιλαν από 670 μέχρι 3100 mg/kg για τους αρουραίους και από 1750 μέχρι 4000 mg/kg για τα ποντίκια. Απογαλακτισμένοι αρσενικοί αρουραίοι είχαν υψηλότερες τιμές LD₅₀ από μεγαλύτερους σε ηλικία αρσενικούς αρουραίους (ATSDR 2001, IARC 1999, EC 1996a, US-EPA 2002a, WHO 1996a).

Οι αναφερόμενες τιμές LD₅₀ για την simazine ήταν μεγαλύτερες από 5000 mg/kg για τους αρουραίους, τα ποντίκια και τα κουνέλια (WHO 1996b).

Οι αναφερόμενες τιμές LD₅₀ για την desethylatrazine (DEA) ήταν 670 mg/kg για τους θηλυκούς αρουραίους και 1890 mg/kg για τους αρσενικούς αρουραίους (EC 1996a).

Οι αναφερόμενες τιμές LD₅₀ για την desisopropylatrazine (DIA) ήταν 810 mg/kg για τους θηλυκούς αρουραίους και 2290 mg/kg για τους αρσενικούς αρουραίους (EC 1996a).

Οι αναφερόμενες τιμές LD₅₀ για την desethyldeisopropylatrazine (DACT) ποίκιλαν από 2360 μέχρι 5460 mg/kg για τους αρουραίους (EC 1996a).

Οι αναφερόμενες τιμές LD₅₀ για την hydroxyatrazine ήταν μεγαλύτερες από 5050 mg/kg για τους αρουραίους (EC 1996a).

Οι αναφερόμενες τιμές LD₅₀ για την hydroxysimazine ήταν μεγαλύτερες από 5000 mg/kg για τους αρουραίους (EC 1996b).

5.6.1.3. Επαφή με το δέρμα

Οι δερματικές τιμές LD₅₀ για τους αρουραίους και τα κουνέλια που εκτέθηκαν σε atrazine ήταν >2000 mg/kg και 7500 mg/kg, αντίστοιχα (ATSDR 2001, IARC 1999, EC 1996a, US-EPA 2002a, WHO 1996a).

Οι δερματικές τιμές LD₅₀ για τους αρουραίους και τα κουνέλια που εκτέθηκαν σε simazine ήταν >2000 mg/kg (EC 1996b).

5.6.2. Ερεθισμός

5.6.2.1. Ερεθισμός δέρματος

Η atrazine ήταν από καθόλου μέχρι μέτρια ερεθιστική στο δέρμα των κουνελιών (EC 1996a, US-EPA 2002a, WHO 1996a).

Η simazine ήταν από καθόλου μέχρι ελαφρός ερεθιστική στο δέρμα των κουνελιών (EC 1996b).

Η Desethyldeisopropylatrazine (DACT) προκάλεσε ελαφρό ερεθισμό δέρματος στα κουνέλια (EC 1996a).

5.6.2.2 Ερεθισμός ματιών

Η atrazine δεν ερέθιζε τα μάτια των κουνελιών (EC 1996a, US-EPA 2002a, WHO 1996a).

Η simazine δεν ερέθιζε τα μάτια των κουνελιών (EC 1996b).

Η Desethyldeisopropylatrazine (DACT) προκάλεσε ερεθισμό στα μάτια των κουνελιών (EC 1996a).

5.6.3 Ευαισθητοποίηση

Η atrazine προκάλεσε δερματική ευαισθησία στο ινδικό χοιρίδιο στο τεστ μεγιστοποίησης (maximization test) των Magnusson και Kligman και στο τεστ βελτιστοποίησης (optimization) (EC 1996a), αλλά όχι σε ένα άλλο τεστ μεγιστοποίησης που τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν φτωχά (EC 1996a).

Η simazine προκάλεσε δερματική ευαισθησία σε ένα καλά εκτελούμενο, στο ινδικό χοιρίδιο, τεστ μεγιστοποίησης των Magnusson και Kligman (EC 1996b) αλλά όχι σε αρκετά άλλα τεστ συμπεριλαμβανομένου και του τεστ Buehler (EC 1996b).

5.6.4. Επαναλαμβανόμενες δόσεις τοξικότητας

5.6.4.1. Εισπνοή

Κανένα στοιχείο δεν βρέθηκε με επαναλαμβανόμενες δόσεις τοξικότητας με την εισπνοή των τριαζινών.

5.6.4.2. Είσοδος από το στόμα

Για την atrazine, ένα σύνολο από 8 μελέτες με αρουραίους (5 με Sprague-Dawley αρουραίους, και 2 με Fischer αρουραίους), 1 μελέτη με σκυλιά, και 1 μελέτη με γουρούνια αναφέρθηκαν (Nørhede et al., 2004). Σχεδόν σε όλες τις μελέτες μειώθηκε το σωματικό βάρος και η κατανάλωση τροφής. Αρκετές μελέτες εστιάστηκαν στην ικανότητα της atrazine να προκαλεί νευροενδοκρινής επιδράσεις. Δείχθηκε στους αρουραίους ότι η atrazine εξασθένησε το επίπεδο της ωχρινοτρόπου ορμόνης, διέσπασε τον οιστρικό κύκλο, αύξησε το επίπεδο των οιστρογόνων και της προλακτίνης στο ορό, αύξησε τα σχετικά υποφυσιακά βάρη, και το διογκωμένο μαστικό αδέν. Στα γουρούνια, διάσπαση του οιστρικού κύκλου επίσης παρατηρήθηκε αλλά τα επίπεδα των οιστρογόνων στον ορό μειώθηκαν. Επιπρόσθετα στις νευροενδοκρινείς επιδράσεις, αιματολογικές αλλοιώσεις παρατηρήθηκαν (αναιμία, αυξημένη μυελοειδής υπερπλασία του μυελού των οστών, εξωμυελική αιματοποίηση) στους αρουραίους, ποντίκια και σκύλους. Οι αιματολογικές αλλοιώσεις φαίνεται να είναι περισσότερο σοβαρές στους αρουραίους από ότι σε άλλα είδη που εξετάστηκαν.

Σε μια μελέτη 2 χρόνων, φάνηκε ότι οι Sprague-Dawley αρουραίοι είναι περισσότερο ευαίσθητοι στις ορμονικές καθώς και στις αιματολογικές αλλοιώσεις από ότι οι αρουραίοι Fischer 344 στους οποίους αυτές οι επιδράσεις απουσίαζαν στις εξεταζόμενες δόσεις. Γενικά στις υψηλότερες δόσεις παρά τις αιματολογικές αλλοιώσεις, η νεφρική τοξικότητα καθορίστηκε σε μερικές από τις μελέτες με τη μορφή του μειωμένου νεφρικού βάρους και ιστοπαθολογικές αλλοιώσεις στους αρουραίους, στα ποντίκια και στα γουρούνια. Καρδιακή τοξικότητα καθορίστηκε στους σκύλους και στα γουρούνια αλλά όχι στους αρουραίους. Στους σκύλους, η καρδιακή τοξικότητα ήταν αρκετά σοβαρή με κλινικές ενδείξεις, αλλαγές στο ηλεκτροκαρδιογράφημα (ECG-electrocardiogram), και μακροσκοπικές και ιστοπαθολογικές διαπιστώσεις.

Για τη simazine, ένα σύνολο από 4 μελέτες με Sprague-Dawley αρουραίους, και 2 μελέτες με σκύλους αναφέρθηκε (Nørhede et al., 2004). Γενικά μειωμένη αύξηση του σωματικού βάρους παρατηρήθηκε. Φάνηκε στους αρουραίους ότι η simazine εξασθένησε το επίπεδο της ωχρινοτρόπου ορμόνης, διέσπασε τον οιστρικό κύκλο, μείωσε το επίπεδο των οιστρογόνων στον ορό, μείωσε το επίπεδο της προλακτίνης στον ορό, μείωσε το ωθηκικό και μητρικό βάρος, και προκάλεσε κυστική αδενώδη υπερπλασία (cystic glandular hyperplasia) του μαστικού αδέν. Οι Sprague-Dawley αρουραίοι φάνηκαν να είναι περισσότερο ευαίσθητοι στις ορμονικές αλλοιώσεων από τους Fischer 344 αρουραίους. Επιπλέον από τις νευροενδοκρινείς επιδράσεις, αιματολογικές αλλοιώσεις παρατηρήθηκαν (αναιμία) στους αρουραίους και τους σκύλους. Γενικά, στις υψηλότερες δόσεις παρά τις αιματολογικές αλλοιώσεων, νεφρολογική τοξικότητα καθορίστηκε σε μερικές από τις μελέτες με τη μορφή του μειωμένου νεφρικού βάρους και ιστοπαθολογικών αλλοιώσεων στους αρουραίους. Η καρδιακή τοξικότητα δεν ήταν φανερή ούτε στους αρουραίους ούτε στους σκύλους.

Για τη desethylatrazine (DEA), αναφέρθηκε 1 μελέτη σε αρουραίους και 1 μελέτη σε σκύλους (Nørhede et al., 2004). Και στις δύο μελέτες μείωση του σωματικού βάρους παρατηρήθηκε. Καμιά από τις μελέτες δεν εστιάστηκε στην ικανότητα της DEA να προκαλεί νευροενδοκρινείς επιδράσεις. Αιματολογικές αλλοιώσεις (αναιμία) καθώς και καρδιακή (μειωμένο καρδιακό βάρος, κολπική μαρμαρυγή (atrial fibrillation), φλεγμονή και υπερπλασία των κολπικών τοιχωμάτων) και νεφρική (σωληνοειδής υπερπλασία) τοξικότητα παρατηρήθηκε μόνο στους σκύλους.

Για την desisopropylatrazine (DIA), αναφέρθηκαν στοιχεία από 1 μελέτη με αρουραίους, και 1 μελέτη με σκύλους (Nørhede et al., 2004). Και στις δύο μελέτες μειωμένη αύξηση του σωματικού βάρους και της κατανάλωσης τροφής παρατηρήθηκε. Καμιά από τις μελέτες δεν εστιάστηκε στην ικανότητα της DIA να προκαλεί νευροενδοκρινείς επιδράσεις. Πάντως, στη μελέτη με το σκυλί φάνηκε ότι η DIA μείωσε το βάρος των όρχεων και προστάτη και στη μελέτη με τους αρουραίους υπερτροφία των υποφυσιακών κυττάρων παρατηρήθηκε.

Οι αιματολογικές αλλοιώσεις (εξωμυελική αιματοποίηση στο σπλήνα και το σκώτι) καθώς και νεφρική τοξικότητα (αυξημένο βάρος) παρατηρήθηκε μόνο στους αρουραίους. Καρδιακή τοξικότητα (μειωμένο καρδιακό βάρος) παρατηρήθηκε μόνο στα σκυλιά.

Για την desethyldeisopropylatrazine (DACT), αναφέρθηκαν στοιχεία από 2 μελέτες με Sprague-Dawley αρουραίους, και 1 μελέτη με σκυλιά (Nørhede et al., 2004). Μειωμένη αύξηση του σωματικού βάρους παρατηρήθηκε και στις δύο μελέτες με τους αρουραίους και στη μελέτη με τα σκυλιά. Οι μελέτες με τους αρουραίους εστιάστηκαν στην ικανότητα του DACT να προκαλεί νευροενδοκρινείς επιδράσεις. Φάνηκε ότι το DACT εξασθένησε το επίπεδο της ωχρινότροπου ορμόνης και διέσπασε τον οιστρικό κύκλο. Η βασική επίδραση στα σκυλιά ήταν η εξασθένηση της καρδιακής λειτουργίας που κατέληγε σε αρκετά ετοιμοθάνατα σκυλιά. Επιπρόσθετα με τις καρδιακές επιδράσεις, οι αιματολογικές αλλοιώσεις (αναιμία) καθώς και νεφρική τοξικότητα (μειωμένο βάρος) παρατηρήθηκε στα σκυλιά.

Για την hydroxyatrazine, αναφέρθηκαν στοιχεία από 2 μελέτες με Sprague-Dawley αρουραίους και 1 μελέτη με σκυλιά (Nørhede et al., 2004). Σε όλες τις μελέτες μειωμένη αύξηση του σωματικού βάρους παρατηρήθηκε. Καμιά από τις μελέτες δεν εστιάστηκε στην ικανότητα της hydroxyatrazine να προκαλεί νευροενδοκρινείς επιδράσεις. Η περισσότερο σοβαρή επίδραση και στις δύο μελέτες με αρουραίους και στη μελέτη με τα σκυλιά ήταν η νεφρική τοξικότητα (αλλαγές στις κλινικές ενδείξεις, στην αιματολογία, στην κλινική χημεία, και στις παραμέτρους ουροανάλυσης, στο νεφρικό βάρος, και μακροσκοπικά και ιστοπαθολογικά). Στη δόση των 17 mg/kg bw/ημέρα υπερβολική θνησιμότητα κυρίαρχα προκλήθηκε από νεφρική εξασθένηση που παρατηρήθηκε σε μια από τις μελέτες με αρουραίους. Επιπρόσθετα με την νεφρική τοξικότητα, αιματολογικές αλλοιώσεις παρατηρήθηκαν (αναιμία). Η καρδιακή τοξικότητα δεν ήταν φανερή σε καμιά από τις μελέτες.

5.6.4.3. Επαφή με το δέρμα

Από τους Nørhede et al. (2004) αναφέρθηκαν στοιχεία από μόνο 2 μελέτες (μία με atrazine και μία με simazine) οι οποίες πραγματοποιήθηκαν σε κουνέλια. Και στις δύο μελέτες παρατηρήθηκε μείωση της αύξησης του σωματικού βάρους και της κατανάλωσης τροφής. Αιματολογικές αλλοιώσεις παρατηρήθηκαν (αναιμία, αυξήθηκε το σχετικό βάρος του σπλήνα) στη μελέτη με την atrazine αλλά σε πολύ υψηλότερες δόσεις (1000 mg/kg bw/ημέρα) από ότι στις μελέτες με τη στοματική έκθεση. Η νεφρική και καρδιακή τοξικότητα δεν ήταν φανερή και στις δύο μελέτες. Τα κουνέλια που εκτέθηκαν είχαν μικρό μέχρι μέτριο ερεθισμό στο δέρμα.

5.6.5 Τοξικότητα στην αναπαραγωγή

5.6.5.1. Εισπνοή

Σε μια μελέτη που αναφέρθηκε σαν μια περίληψη, καμιά αναπτυσσόμενη τοξικότητα δεν φάνηκε σε αρουραίους που εκτέθηκαν σε 317 mg/m³ simazine με εισπνοή από την 7 έως 14 ημέρα της κύησης (IARC 1999b).

5.6.5.2. Είσοδος από το στόμα

Δύο μελέτες εκτελέστηκαν με μικτή έκθεση σε τριαζίνες (Nørhede et al., 2004). Στην πρώτη μελέτη αναφέρθηκε, ότι σε κνοφορούμενους Long-Evans αρουραίους (περισσότερους από 8/ομάδα) χορηγήθηκε από την 15-19 ημέρα της κνοφορίας ένα μίγμα της atrazine και των μεταβολιτών της σε δόσεις που υπολογίστηκαν να είναι 50-10000 φορές της δόσης στα ενήλικα (θεωρώντας ότι δόση στα ενήλικα είναι το πόσιμο νερό με μια συγκέντρωση 25 μg/l χλωροτριαζινών). Αυτές οι συγκεντρώσεις βασίστηκαν στη συνδυασμένη ανάμιξη συγκεντρώσεων atrazine και αποικοδομούμενων προϊόντων που καθορίστηκαν στο υπόγειο και επιφανειακό νερό. Στους αρουραίους έγινε εισαγωγή τροφής με σωλήνα με 0, 0.044, 0.087, 0.44, 0.87, 4.4, και 8.7 mg/kg bw/ημέρα ενός μίγματος atrazine (25%), desethylatrazine (DEA)(15%), desisopropylatrazine (DIA) (5%), desethyldeisopropylatrazine (DACT) (35%), and hydroxyatrazine (20%).

Μόνο οι αρσενικοί απόγονοι μελετήθηκαν. Τις ημέρες μετά τη γέννηση 4, 21, ή 120, το σωματικό βάρος των απογόνων των αρουραίων που εκτέθηκαν δεν ήταν σημαντικά διαφορετικό από των μαρτύρων. Ο ακροπόσθιος διαχωρισμός (έναν δείκτης στην εφηβεία των αρσενικών, στους αρουραίους) δεν ήταν στατιστικά διαφορετικός από των μαρτύρων σύμφωνα με τους Fenton et al., 2002, αλλά σύμφωνα με τους Enoch et al., (2003) ο ακροπόσθιος διαχωρισμός ήταν στατιστικά αργοπορημένος (όχι καθορισμένος σε εκείνες τις δόσεις).

Την 120 ημέρα μετά τη γέννηση, τα αρσενικά που εκτέθηκαν σε 0.087, 0.87, και 8.7 mg/kg bw/ημέρα είχαν σημαντικά μεγαλύτερα βάρη αδένου πρόσθιου λοβού υπόφυσης (anterior pituitary gland) από τους μάρτυρες. Το βάρος του κολιακού προστάτη (ventral prostate) ήταν σημαντικά μικρότερο στην ομάδα των 4.4 και 8.7 mg/kg bw/ημέρα όταν συγκρίθηκε με των μαρτύρων, ενώ ο πλευρικός προστάτης (lateral prostate), οι όρχεις, και τα βάρη του

σπερματικού κυστιδίου (seminal vesicle) ήταν ανεπηρέαστα από τη μεταχείριση την 120 ημέρα.

Μια υποομάδα αρσενικών εκτέθηκε σε μια δόση που επηρέαζε την αύξηση της συγκέντρωσης της τεστοστερόνης (testosterone) του ορού (σημαντική σε 0.044, 0.44, και 4.4 mg/kg bw/ημέρα) την 120 ημέρα μετά την γέννηση. Η συγκέντρωση της οιστρόνης (oestrone) ήταν σημαντικά αυξημένη ενώ οι συγκεντρώσεις του ορού και της υποφυσιακής προλακτίνης, της οιστραδιόλης (oestradiol) του ορού, και της θυρεοειδούς διεγερτικής ορμόνης ήταν ανεπηρέαστη από τη μεταχείριση την 120 ημέρα μετά τη γέννηση.

Φλεγμονή του πλευρικού προστάτη παρατηρήθηκε σε αρκετές από τις χορηγούμενες ομάδες (Fenton et al. 2002, Enoch et al. 2003).

Στη δεύτερη μελέτη, atrazine και simazine χορηγήθηκε σε δύο αναμειξίες που περιείχαν αρκετά άλλα γεωργικά φάρμακα, λιπάσματα και άλλες οργανικές ουσίες που συνήθως βρίσκονταν στα υπόγεια νερά της Καλιφόρνιας ή Αιόβας της Αμερικής σε ένα συνεχόμενο πρωτόκολλο ανανέωσης με Ελβετικά CD-1 ποντίκια, και σε μια αναπτυσσόμενη μελέτη με κυοφορούμενους Sprague-Dawley αρουραίους την 6-20 ημέρα της κυοφορίας. Οι συγκεκριμένες τριαζίνες χορηγήθηκαν σε συγκεντρώσεις 0, 0.3-0.5, 3-5, και 30-50 μg/l του πόσιμου νερού (ισοδύναμα προς περίπου 0, 0.075-0.13, 0.75-1.3, και 7.5-13 μg/kg bw/ημέρα).

Στη μελέτη με τα ποντίκια, καμιά επίδραση στην αναπαραγωγή των F0 ή F1 ατόμων, στη σπερματογένεση, στην επιδιδυμική σπερματική συγκέντρωση, το ποσοστό των κινούμενων σπερμάτων, το ποσοστό των ανώμαλων σπερμάτων ή ορχικών ιστών δεν βρέθηκε. Στη μελέτη με τους αρουραίους, καμιά απόδειξη της τοξικότητας στην ανάπτυξη δεν παρατηρήθηκε (BCERF 1998a,b, IARC 1999a).

Για την atrazine, 1 μελέτη τοξικότητας στην αναπαραγωγή σε Charles River CD αρουραίους, 5 προγεννητικές (4 σε ποικίλα στελέχη, 1 σε κουνέλια) και 6 μετά τη γέννηση (σε Wistar και Sprague-Dawley αρουραίους) μελέτες τοξικότητας στην ανάπτυξη καθώς και μια ειδική μελέτη πάνω στις επιδράσεις στη νευροσυμπεριφορά στα κουτάβια αναφέρθηκαν από τους Nørhede et al. (2004).

Σε πολλές από τις μελέτες παρατηρήθηκε μείωση στην αύξηση του σωματικού βάρους στα γονικά ζώα καθώς και στα κουτάβια. Η atrazine δεν ήταν τοξική στην αναπαραγωγή όταν χορηγήθηκε σε δόσεις που δεν ήταν μητρικά τοξικές στις προγεννητικές μελέτες. Μια αυξημένη περίπτωση των ατελών θέσεων οστεοποίησης (ossification) στα έμβρυα παρατηρήθηκε και στους Sprague-Dawley και στους Charles River CD αρουραίους καθώς και στα κουνέλια. Ήπιες επιδράσεις στη νευροσυμπεριφορά παρατηρήθηκαν στα κουτάβια των Fischer 344 μητέρων στις οποίες χορηγήθηκε atrazine ένα μήνα πριν το ζευγάρι.

Αρκετές μελέτες εστιάστηκαν στην ικανότητα της atrazine να προκαλεί νευροενδοκρινείς επιδράσεις. Αυτό φάνηκε στις προγεννητικές μελέτες στους αρουραίους και στα κουνέλια που η atrazine μπορεί να προκαλεί απώλεια προ και μετά την εμφύτευση, και πλήρη επαναρόφηση νεογνών. Η απώλεια πριν την εμφύτευση παρατηρήθηκε στους Fischer 344 αρουραίους ενώ η

απώλεια μετά την εμφύτευση παρατηρήθηκε στους Holtzman αρουραίους, τους Charles River CD αρουραίους, και στα κουνέλια. Οι Fischer 344 αρουραίοι ήταν περισσότερο ευαίσθητοι από τους Sprague-Dawley και Long-Evans αρουραίους στην πλήρη επαναρόφηση νεογνών από μητέρες που η χορήγηση έγινε την 6-10 ημέρα της κυοφορίας. Καμιά πλήρη επαναρόφηση νεογνών δεν πραγματοποιήθηκε όταν η χορήγηση στους αρουραίους έγινε την 11-15 ημέρα της κυοφορίας προτείνοντας ότι για την πλήρη επαναρόφηση νεογνών απαιτείται μητρική μεσολάβηση και συνεπώς απώλεια της ωχρινότροπου ορμόνης υποστηρίζοντας τη σωματική ωχρότητα.

Οι Holtzman, Sprague-Dawley, Long-Evans, and Fischer 344 μητέρες που συμμετείχαν σε όλες τις προγεννητικές μελέτες είχαν ένα μειωμένο επίπεδο στον ορό της ωχρινότροπου ορμόνης.

Πάντως, μόνο οι Dawley-Dawley μητέρες είχαν ένα αυξημένο επίπεδο οιστρογόνων στον ορό. Φάνηκε στις μεταγεννητικές μελέτες στους αρουραίους ότι η atrazine μείωσε το επίπεδο της τεστοστερόνης στον ορό, και του κοιλιακού προστάτη, των όρχεων, και τα βάρη των σπερματικών κυστιδίων. Σε ένα *in vitro* πείραμα αποδείχτηκε ότι η atrazine άμεσα ανέστειλε την παραγωγή της τεστοστερόνης των Leydig κυττάρων. Η atrazine επίσης καθυστέρησε τον ακροπόσθιο διαχωρισμό στους αρσενικούς αρουραίους και καθυστέρησε το άνοιγμα του κοιλιακού στομίου στους θηλυκούς αρουραίους που χορηγήθηκε μεταγεννητικά, υποδεικνύοντας μια καθυστερημένη εφηβεία στους αρουραίους. Οι Sprague-Dawley αρουραίοι φαίνεται να είναι περισσότερο ευαίσθητοι στο καθυστερημένο άνοιγμα του κοιλιακού στομίου από τους Wistar αρουραίους. Η atrazine κατέστειλε την απελευθέρωση της προλακτίνης στις μητέρες τις μεταγεννητικές ημέρες 1-4 και 6-9. Αυτή η καταστολή καταλήγει σε μια αυξημένο περιστατικό και σοβαρότητα φλεγμονής του προστάτη στους αρσενικούς απογόνους.

Για τη simazine, 2 μελέτες τοξικότητα στην αναπαραγωγή των αρουραίων, και 3 προγεννητικές (2 με Sprague-Dawley αρουραίους, και 1 με κουνέλια) αναπαραγωγικές μελέτες τοξικότητας αναφέρθηκαν (Nørhede et al., 2004). Στις περισσότερες από τις μελέτες παρατηρήθηκε μειωμένη αύξηση του σωματικού βάρους στα γονικά ζώα καθώς και στα κουτάβια. Η simazine δεν ήταν τοξική στην ανάπτυξη όταν χορηγήθηκε σε δόσεις που δεν ήταν μητρικά τοξικές στις προγεννητικές μελέτες. Σε μια περίπτωση αυξήθηκαν οι ατελής θέσεις οστεοποίησης στα έμβρυα και στους αρουραίους και στα κουνέλια. Σε μια από τις προγεννητικές μελέτες στους αρουραίους, υποπλασία (hypoplasia) των πνευμόνων σε συνδυασμό με λανθασμένη θέση της καρδιάς παρατηρήθηκε σε έμβρυα σε πολύ υψηλότερες δόσεις.

Για την desethylatrazine (DEA), 2 προγεννητικές (με Sprague-Dawley και Fischer 344 αρουραίους) και 1 μεταγεννητική (με Wistar αρουραίους) μελέτη τοξικότητας στην ανάπτυξη αναφέρθηκαν (Nørhede et al., 2004). Στις προγεννητικές μελέτες παρατηρήθηκε μείωση στην αύξηση του σωματικού βάρους στις μητέρες. Η DEA δεν ήταν τοξική στην ανάπτυξη όταν χορηγήθηκε σε δόσεις που δεν ήταν μητρικά τοξικές σε προγεννητικές μελέτες. Μια περίπτωση αύξησης των θέσεων ατελούς οστεοποίησης στα έμβρυα παρατηρήθηκε στους Sprague-Dawley αρουραίους. Φαίνεται σε μια από τις

προγεννητικές μελέτες στους αρουραίους ότι η DEA μπορεί να προκαλέσει καθυστερημένο τοκετό και τροποποιημένη διατήρηση της κύησης. Φαίνεται στην μεταγεννητική μελέτη με αρουραίους ότι η DEA μείωσε τον προστάτη, το σπερματικό κυστίδια, και τα βάρη της επιδιδυμικής και πρόσθιου υπόφυσης. Η DEA επίσης καθυστέρησε τον ακροπόσθιο διαχωρισμό στους αρσενικούς αρουραίους όταν χορηγήθηκε μεταγεννητικά.

Για την desisopropylatrazine (DIA), 2 προγεννητικές (με Sprague-Dawley και Fischer 344 αρουραίους) και 1 μεταγεννητική (με Wistar αρουραίους) μελέτες τοξικότητας στην ανάπτυξη αναφέρθηκαν (Nørhede et al., 2004). Στις προγεννητικές μελέτες παρατηρήθηκε μείωση στην αύξηση του σωματικού βάρους στις μητέρες. Η DIA δεν ήταν τοξική στην ανάπτυξη όταν χορηγήθηκε σε δόσεις που δεν ήταν μητρικά τοξικές σε προγεννητικές μελέτες. Μια περίπτωση αύξησης των θέσεων ατελούς οστεοποίησης στα έμβρυα παρατηρήθηκε στους Sprague-Dawley αρουραίους. Φαίνεται σε μια από τις προγεννητικές μελέτες στους αρουραίους ότι η DIA μπορεί να προκαλέσει καθυστερημένο τοκετό και τροποποιημένη διατήρηση της κύησης. Φαίνεται στην μεταγεννητική μελέτη με αρουραίους ότι η DIA μείωσε το επίπεδο τεστοστερόνης στον ορό και τον προστάτη, τα σπερματικά κυστίδια, και τα βάρη της επιδιδυμικής και πρόσθιου υπόφυσης. Η DIA επίσης καθυστέρησε τον ακροπόσθιο διαχωρισμό στους αρσενικούς αρουραίους όταν χορηγήθηκε μεταγεννητικά.

Για την desethyldeisopropylatrazine (DACT), 2 προγεννητικές (με Sprague-Dawley και Fischer 344 αρουραίους) και 2 μεταγεννητικές (με Wistar αρουραίους) μελέτες τοξικότητας στην ανάπτυξη αναφέρθηκαν (Nørhede et al., 2004). Στις προγεννητικές μελέτες παρατηρήθηκε μείωση στην αύξηση του σωματικού βάρους στις μητέρες και τα έμβρυα. Η DACT δεν ήταν τοξική στην ανάπτυξη όταν χορηγήθηκε σε δόσεις που δεν ήταν μητρικά τοξικές σε προγεννητικές μελέτες. Μια περίπτωση αύξησης των θέσεων ατελούς οστεοποίησης και νεφρικής τοξικότητας στα έμβρυα παρατηρήθηκε στους Sprague-Dawley αρουραίους. Φαίνεται στις προγεννητικές μελέτες στους αρουραίους ότι η DACT μπορεί να προκαλέσει καθυστερημένο τοκετό και τροποποιημένη διατήρηση της κύησης. Φαίνεται σε μια από τις προγεννητικές μελέτες στους αρουραίους ότι η DACT αύξησε το επίπεδο της οιστρονής στον ορό και μείωσε τον κοιλιακό προστάτη, τα σπερματικά κυστίδια, και τα βάρη της επιδιδυμικής και πρόσθιου υπόφυσης στους αρσενικούς απογόνους. Η DACT επίσης καθυστέρησε τον ακροπόσθιο διαχωρισμό στους αρσενικούς αρουραίους και καθυστέρησε το κοιλιακό άνοιγμα στους θηλυκούς αρουραίους όταν χορηγήθηκε μεταγεννητικά.

Για την hydroxyatrazine, 2 προγεννητικές (με Sprague-Dawley και Fischer 344 αρουραίους) και 2 μεταγεννητικές (με Wistar αρουραίους) μελέτες τοξικότητας στην ανάπτυξη αναφέρθηκαν (Nørhede et al., 2004). Στις προγεννητικές μελέτες παρατηρήθηκε μείωση στην αύξηση του σωματικού βάρους και της κατανάλωσης τροφής στις μητέρες και τα έμβρυα. Η hydroxyatrazine δεν ήταν τοξική στην ανάπτυξη όταν χορηγήθηκε σε δόσεις που δεν ήταν μητρικά τοξικές σε προγεννητικές μελέτες. Μια περίπτωση αύξησης των θέσεων ατελούς οστεοποίησης στα έμβρυα και νεφρικής

τοξικότητας στις μητέρες παρατηρήθηκε στους Sprague-Dawley αρουραίους. Φαίνεται στις προγεννητικές μελέτες στους αρουραίους ότι η hydroxyatrazine μπορεί να προκαλέσει τροποποιημένη διατήρηση της κύησης. Φαίνεται στις προγεννητικές μελέτες στους αρουραίους ότι η hydroxyatrazine καθυστέρησε τον ακροπόσθιο διαχωρισμό στους αρσενικούς αρουραίους αλλά όχι το κολπικό άνοιγμα στους θηλυκούς αρουραίους.

Καμία μελέτη δεν βρήκε τοξικότητα στην αναπαραγωγή για την hydroxysimazine.

5.6.5.3 Επαφή με το δέρμα

Κανένα στοιχείο δεν βρέθηκε

5.6.5.4 Άλλες πορείες

Όταν η atrazine χορηγήθηκε ενδοπεριτονιακά (intraperitoneally) δύο φορές τη βδομάδα για μια περίοδο 60 ημερών σε ενήλικους αρσενικούς Fischer 344 αρουραίους σε 0, 60, ή 120 mg/kg bw/ημέρα επηρέασε τη σπερματογένεση (spermatogenesis) (αύξησε τον αριθμό σπέρματος στους όρχις, μείωσε τον επιδιδυμικό αριθμό σπέρματος, μείωσε την επιδιδυμική κινητικότητα σπέρματος) και στις δύο δόσεις. Ιστολογικές αλλαγές στους όρχις (testis) των αρουραίων και εκφυλιστικές αλλαγές στα Leydig και Sertoli κύτταρα δεν παρατηρήθηκαν (Kniewald et al. 2000).

5.6.6. Τοξικολογικές Μελέτες

Η αναγνώριση μιας ομάδας χημικών για αθροιστικό κίνδυνο, εκτιμάται συμπεριλαμβάνοντας μια εκτίμηση των επιδράσεων που ίσως είναι κοινές στην ομάδα των χημικών που εξετάζεται. Στη συνέχεια ακολουθεί μια συζήτηση πάνω στους σχετικούς τύπους των επιδράσεων που προκαλούνται από τη μεταχείριση των ζώων στο εργαστήριο με συστατικά που περιέχουν τμήμα atrazine και μια εκτίμηση του βαθμού στον οποίο οι επιδράσεις αυτές είναι κοινές σε αυτή την ομάδα των χημικών. Αν και η διάσπαση του υποθαλαμικού - υποφυσιακού - ωθητικού άξονα είναι πειστική στο άνθρωπο, τα στοιχεία από ανθρώπινες μελέτες είναι ανεπαρκή για να βασίσουν αυτόν τον κοινό μηχανισμό εκτίμησης. Η ανάλυση χρησιμοποιεί μόνο στοιχεία από ζώα στα εργαστήρια σαν βάση για την ομαδοποίηση αυτών των συστατικών σε ένα κοινό μηχανισμό τοξικότητας. Οι τοξικές επιδράσεις που πιθανόν σχετίζονται με νευροενδοκρινής διάσπαση που παρατηρείται σε *in vivo* μελέτες με την atrazine και simazine συνοψισμένη στον Πίνακα 32.

Πίνακας 32. Νευροενδοκρινής επιδράσεις που ακολουθούν έκθεση σε υποψήφια ομάδα συστατικών (U. S. EPA, 2002).

Τοξικές Επιδράσεις	Atrazine	Simazine	HA	DACT	DIA	DEA
Καρκινικότητα						
Αυξανόμενα περιστατικά όγκων μαστικού αδένα	Ναι	Ναι	Όχι	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία
Αναπαραγωγική Ανάπτυξη και Νευροενδοκρινής Επιδράσεις						
Διάσπαση του κύκλου των οιστρών	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία
Εξασθένηση του επιπέδου της LH	Ναι	Ναι	Όχι στοιχεία	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία
Εξασθένηση του επιπέδου Προλακτίνης	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία
Καθυστερημένο κολπικό άνοιγμα	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία
Αλλαγμένο αποτέλεσμα κυφορίας	Ναι	Όχι στοιχεία	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι
Καθυστερημένο ακροπόσθιο διαχωρισμό	Ναι	Όχι στοιχεία	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι
Μειωμένη τεστοστερόνη	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι επίδρα ση	Ναι	Όχι επίδρα ση
Μειωμένο βάρος προστάτη	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Ναι	Ναι	Ναι
Προστατίτιδα στους απογόνους	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία
Αύξηση ή μείωση στο βάρος των όρχεων	Ναι	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι επίδρα ση	Ναι	Ναι

5.6.7. Μεταλλαξογόνες (mutagenic) και γονοτοξικές (genotoxic) επιδράσεις

Γενικά, η atrazine ήταν μεταλλαξογόνος στη *Drosophila*, στη ζύμη (yeast) και στα φυτικά κύτταρα αλλά δεν ήταν μεταλλαξογόνος στα βακτήρια. Η atrazine ελέγχθηκε αρνητικά για τις περισσότερες γονοτοξικές επιδράσεις στα κύτταρα θηλαστικών (mammalian) in vitro και in vivo. Πάντως, θετικά αποτελέσματα βρέθηκαν σε μερικές αλλά όχι όλες τις μελέτες in vitro που αφορούσαν χρωμοσωμικές ανωμαλίες (chromosomal aberrations) και DNA βλάβες στα ανθρώπινα λεμφοκύτταρα, και in vivo για DNA βλάβες στους αρουραίους και τα ποντίκια και στο σχηματισμό μικροπυρήνων στα ποντίκια (Nørhede et al., 2004).

Η simazine ήταν μεταλλαξογόνος στη *Drosophila* και τα φυτικά κύτταρα αλλά δεν ήταν μεταλλαξογόνος στα βακτήρια και τη ζύμη. Η simazine ελέγχθηκε αρνητικά για γονοτοξικές επιδράσεις στα κύτταρα θηλαστικών (mammalian) *in vitro* και *in vivo* (Nørhede et al., 2004).

Οι Desethylatrazine (DEA), desisopropylatrazine (DIA), desethyldeisopropyl atrazine (DACT), and hydroxyatrazine δεν ήταν μεταλλαξογόνες στη δοκιμή Ames. Αυτά ήταν αρνητικά εξεταζόμενα για γονοτοξικές επιδράσεις στα κύτταρα θηλαστικών *in vitro* (επιδιορθωμένες βλάβες DNA) και *in vivo* (σχηματισμός μικροπυρήνων). Η hydroxysimazine δεν ήταν μεταλλαξογόνος στη δοκιμή Ames (Nørhede et al., 2004).

5.6.8. Καρκινογόνες επιδράσεις

Μελέτες που υποβλήθηκαν στο OPP (Office of Pesticide Programs) αναφέρουν ότι οι όγκοι του μαστικού αδένου στους θηλυκούς αρουραίους είναι μια χαρακτηριστική κοινή επίδραση στις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν με υποψήφιες ομάδες χημικών. Οι μελέτες απέδειξαν ότι χορήγηση αυτών των συστατικών σε θηλυκούς SD αρουραίους οδήγησε σε αυξανόμενα περιστατικά και/ή πρόωρο ξεκίνημα της καλοήθειας και καρκινώματος του μαστικού αδένου και αδενώματος, του ινοαδενώματος (fibroadenomas) του μαστικού αδένου, και του υποφυσιακού αδενώματος (πίνακας 33). Όπως συζητήθηκε νωρίτερα, οι όγκοι του μαστικού αδένου είναι πιθανόν να μην σχετίζονται με τον άνθρωπο. Πάντως, επειδή οι όγκοι του μαστικού αδένου σχετίζονται με εξασθένηση του επιπέδου της LH αυτό είναι ένας δείκτης για τον κοινό μηχανισμό της τοξικότητας.

Όπως φαίνεται στο πίνακα 33, η καρκινικότητα της atrazine στους θηλυκούς SD αρουραίους έχει επιβεβαιωθεί με βιοαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν για 2 χρόνια. Αυτές οι μελέτες έδειξαν ότι η έκθεση στην atrazine κατέληξε σε μια αύξηση των περιστατικών και σε ένα πρόωρο ξεκίνημα των όγκων του μαστικού αδένου σε θηλυκούς SD αρουραίους (Mayhew et al., 1986; Thakur, 1991a, 1992a; Pettersen and Turnier, 1995). Πάντως, καμιά καρκινική αντίδραση δεν πραγματοποιήθηκε στους αρσενικούς SD αρουραίους, στους Fischer 344 αρουραίους ή στα CD-1 ποντίκια και των δύο φύλων (Hazelette and Green, 1987; Thakur, 1991b; Thakur, 1992b). Η χαμηλότερη δόση της atrazine που σχετίζεται με τα αυξανόμενα περιστατικά του καρκινώματος του μαστικού αδένου είναι 3.5 mg/kg/ημέρα (Mayhew et al., 1986).

Παρόμοια πορίσματα προκύπτουν και για τη simazine. Σε μια χρόνια μελέτη για τον καρκίνο, η simazine σε επίπεδα δόσης των 100 ppm (5.3 mg/kg/ημέρα) και 1000 ppm (45.8 mg/kg/ημέρα) κατέληξε σε μια στατιστικά σημαντική σχέση μεταξύ δόσης και πρόκλησης καρκινώματος του μαστικού αδένου (McCormick et al, 1988).

Ένα μεγαλύτερου βαθμού περιστατικό καρκινώματος μαστικού αδένου εμφανίστηκε επίσης σε μια υπομελέτη ανάρρωσης (52 εβδομάδες μεταχείριση με 1000 ppm που ακολούθησαν 52 εβδομάδες ανάρρωσης) για τον έλεγχο και την υψηλότερη δόση συγκέντρωσης (1/10 vs 4/10 αντίστοιχα).

Δεν υπάρχουν καθόλου μελέτες που να αφορούν την καρκινικότητα των τριαζινικών μεταβολιτών της DIA και DEA. Πρόσφατα στοιχεία που υποβλήθηκαν στην OPP έδειξαν ότι η DACT στα 2000 ppm αύξανε τα περιστατικά όγκων του μαστικού αδένου στους θηλυκούς SD αρουραίους (Minnema, 2002). Δεν υπήρχε καμιά επίδραση της DACT στην πρόκληση όγκων του μαστικού αδένου σε επίπεδα ίσα ή μικρότερα από 25, 50 και 70 ppm που λαμβάνονταν με την τροφή. Δεν υπήρχε καμιά αύξηση πάνω από τα επίπεδα ελέγχου στα περιστατικά όγκων του μαστικού αδένου ή όγκων άλλου τύπου, στα 2 χρόνια μελέτης πάνω στην καρκινικότητα της 2-hydroxyatrazine (Chow and Hart, 1995).

Πίνακας 33. Περίληψη των περιστατικών/ξεκίνημα όγκων του μαστικού αδένου σε θηλυκούς αρουραίους σε χρόνιες βιοαναλύσεις χρησιμοποιώντας υποψήφιες ομάδες συστατικών (U. S. EPA, 2002).

Μελέτη	Είδη/ Κλώνοι	Διάρκεια	Περιστατικό Όγκου Μαστικού Αδένου	Ξεκίνημα Όγκου Μαστικού Αδένου
Mayhew et al., 1986	Αρουραίοι SD	2 χρόνια (atrazine)	Στατιστικά σημαντική αύξηση στο καρκίνωμα στα θηλυκά σε 3.5 mg/kg/ημέρα όταν προσαρμόστηκαν για επιβίωση.	Δεν προσδιορίστηκε σε αυτή τη μελέτη
Thakur, 1991a	Αρουραίοι SD	2 χρόνια με τμηματικές στερήσεις (atrazine)	Μια σημαντική θετική τάση για ινοαδένωμα φάνηκε.	Το ποσοστό του καρκινώματος που έλαβε χώρα τον πρώτο χρόνο της μελέτης ήταν 0 στους μάρτυρες, 33% στα 4.23 mg/kg/ημέρα και 50% στα 26.23 mg/kg/ημέρα
Thakur, 1992a	Αρουραίοι SD	2 χρόνια (atrazine)	Καμιά στατιστικά σημαντική αύξηση στα θηλυκά του ινοαδενώματος ή καρκινώματος δεν φάνηκε στα 3.79 ή 24.01 mg/kg/ημέρα	Το ποσοστό του καρκινώματος και αδενώματος που έλαβε χώρα τον πρώτο χρόνο της μελέτης στους μάρτυρες ήταν 0% ενώ στα 3.79 mg/kg και 23.01 mg/kg/ημέρα 27.3

				και 33.3% του καρκινώματος που εμφανίστηκε στον πρώτο χρόνο της μελέτης.
Petterson and Tumier, 1995	Αρουραίοι SD	1 χρόνο (atrazine)	6 καρκινώματα/αδενώματα και 4 ινοαδενώματα φάνηκαν στα 23.9 mg/kg/ημέρα συγκριτικά με 1 καρκίνωμα και 2 ινοαδενώματα στους μάρτυρες.	Το αναπτυσσόμενο περιστατικό των όγκων σε ένα χρόνο υποδεικνύει ένα πρόωρο ξεκίνημα.
McCormick et al., 1988	Αρουραίοι SD	2 χρόνια (simazine)	Στατιστικά σημαντική αύξηση καρκινώματος και ινοαδενώματος στα θηλυκά στα 100 και 1000 ppm.	Ένα υψηλότερο περιστατικό στο καρκίνωμα του μαστικού αδένα αποκτήθηκε κατά την ανάρρωση (52 εβδομάδες μεταχείρισης, ακολουθούσαν 52 εβδομάδες ανάρρωση).
Minnema, 2002	Αρουραίοι SD	1 χρόνο (DACT)	Στατιστικά σημαντική αύξηση στο περιστατικό όγκων μαστικού αδένα στα 200 ppm.	Δεν προσδιορίστηκε σε αυτή τη μελέτη

Καθόλου στοιχεία δεν βρέθηκαν για τις καρκινογόνες επιδράσεις που ακολουθούσαν εισπνοή ή δερματική επαφή με τριαζίνες.

Για την atrazine, οι Nørhede et al. (2004) ανέφεραν στοιχεία από 5 μελέτες με Sprague-Dawley αρουραίους, 2 μελέτες με Fischer αρουραίους, και 1 μελέτη με ποντίκια.

Γενικά, η atrazine προκάλεσε μια αυξανόμενη επίπτωση και ένα πρόωρο ξεκίνημα όγκων μαστικού αδένα (αδενοκαρκίνωμα, ινοαδένωμα) στους θηλυκούς Sprague-Dawley αρουραίους αλλά όχι στους Fischer 344 αρουραίους (σε δόσεις πάνω από 38 mg/kg bw/ημέρα), στα CD-1 ποντίκια (σε δόσεις πάνω από 483 mg/kg bw/ημέρα) ή ωοθηκυστεκτομή (ovariectomised) στους Sprague-Dawley αρουραίους (σε δόσεις πάνω από 21 mg/kg bw/ημέρα).

Η χαμηλότερη δόση στην οποία η atrazine προκάλεσε μια στατιστικά σημαντική αύξηση των όγκων μαστικού αδένα στους Sprague-Dawley αρουραίους ήταν 3.1 mg/kg bw/ημέρα. Η χαμηλότερη δόση στην οποία η atrazine προκάλεσε πρόωρο ξεκίνημα όγκων μαστικού αδένα ήταν 1.5 mg/kg bw/ημέρα. Σε μια μελέτη με Sprague-Dawley αρουραίους ένα περιστατικό αύξησης των όγκων των Leydig κυττάρων παρατηρήθηκε σε δόση 42 mg/kg

bw/ημέρα. Ο NOAEL για καρκινικότητα στους Sprague-Dawley αρουραίους ήταν 0.5 mg/kg bw/ημέρα.

Η simazine προκάλεσε μια στατιστικά σημαντική αύξηση σε μια περίπτωση και ένα πρόωρο ξεκίνημα όγκων μαστικού αδένα (αδενοκαρκίνωμα, ινοαδένωμα) στους θηλυκούς Sprague-Dawley αρουραίους σε μια μελέτη που χορηγήθηκε σε δόσεις 5.3 mg/kg bw/ημέρα για 2 χρόνια. Η περίπτωση του καρκίνου του υποφυσιακού αδένα ήταν επίσης σημαντικά αυξημένη αλλά εντός ιστορικών ελεγχόμενων στοιχείων στα 46 mg/kg bw/ημέρα, στα θηλυκά. Μια μικρή αύξηση των όγκων νεφρικού σωληνοειδούς (renal tubular tumours) παρατηρήθηκε και στα δύο φύλα στα 46 mg/kg bw/ημέρα που βασίστηκε στο πως κατέταξε η Ευρωπαϊκή Κοινότητα τη simazine ως προς την καρκινικότητα. Ο NOAEL για καρκινικότητα ήταν 0.52 mg/kg bw/ημέρα.

Η simazine δεν ήταν καρκινογόνος σε μια μελέτη με ποντίκια που χορηγήθηκε σε δόση πάνω από 600 mg/kg bw/ημέρα για σχεδόν 2 χρόνια.

Η desethyl-desisopropylatrazine (DACT) προκάλεσε μια στατιστικά σημαντική αύξηση στην περίπτωση όγκων μαστικού αδένα στα θηλυκά σε μια μελέτη με Sprague-Dawley αρουραίους που χορηγήθηκε δόση των 10 mg/kg bw/ημέρα για 1 χρόνο. Ο NOAEL για καρκινικότητα ήταν 3.5 mg/kg bw/ημέρα.

Η hydroxyatrazine δεν ήταν καρκινογόνος σε μια μελέτη με Sprague-Dawley αρουραίους που χορηγήθηκε σε δόσεις πάνω από 22 mg/kg bw/ημέρα για 2 χρόνια.

Καθόλου μελέτες δεν βρέθηκαν για την καρκινικότητα της desethylatrazine (DEA), desisopropylatrazine (DIA), και hydroxysimazine.

Η IARC έχει συμπεράνει ότι υπάρχει αρκετή απόδειξη σε πειραματόζωα για την καρκινικότητα της atrazine και ότι υπάρχει μικρή απόδειξη σε πειραματόζωα για την καρκινικότητα της simazine. Πάντως, η IARC κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η atrazine δεν είναι ταξινομημένη ως προς την καρκινικότητα της στον άνθρωπο. Έτσι συμπέραναν ότι οι μαστικοί όγκοι σχετίζονται με έκθεση στην atrazine που περιλαμβάνει ένα ορμονικά ενδιάμεσο μηχανισμό και όχι αντίδραση με το DNA. Για το συμπέρασμα αυτό έχει ληφθεί υπόψη :

1. Η atrazine προκαλεί όγκους μαστικού αδένα (ινοαδένωμα, αδενοκαρκίνωμα) μόνο σε θηλυκά Sprague-Dawley αρουραίων (όχι στους Fischer 344 αρουραίους, CD-1 ποντίκια ή ωθηκουστεκτομημένους Sprague-Dawley αρουραίους) και δεν αυξάνει τα περιστατικά άλλων τύπων όγκων.
2. Η atrazine επηρεάζει τα νευροενδοκρινικά μονοπάτια του υποθάλαμου με επιτάχυνση της έναρξης της αναπαραγωγικής γήρανσης στους θηλυκούς Sprague-Dawley αρουραίους αλλά όχι στους Fischer 344 αρουραίους.
3. Η atrazine δεν έχει ενδογενής οιστρογονική δραστηριότητα (intrinsic estrogenic activity).
4. Υπάρχουν κρίσιμες διαφορές μεταξύ των ειδών στις ορμονικές αλλαγές που σχετίζονται με την αναπαραγωγική γήρανση.

Συνεπώς, υπάρχει δυναμική απόδειξη ότι ο μηχανισμός με τον οποίο η atrazine αυξάνει τα περιστατικά όγκων μαστικού αδένα στους Sprague-Dawley αρουραίους δεν σχετίζεται με το άνθρωπο.

Παρ' όλα αυτά, η US-EPA συμπέρανε επίσης ότι δεν είναι παράλογο να πιστεύεται ότι η atrazine μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιδράσεις στην υποθαλαμική - υποφυσιακή λειτουργία στον άνθρωπο και ότι οι ίδιες ενδοκρινείς διαταραχές που προκαλούν όγκους επίσης εμφανίζονται να παίζουν ρόλο σε τουλάχιστον μερικές αναπτυξιακές επιδράσεις οι οποίες μπορεί να σχετίζονται με τον άνθρωπο.

5.6.9. Αναπαραγωγική Ανάπτυξη και Νευροενδοκρινικές Επιδράσεις.

5.6.9.1 Επιδράσεις στα θηλυκά

Όπως φαίνεται στον πίνακα 33, η υποψήφια ομάδα συστατικών έχει βρεθεί να παράγει αναπαραγωγικές αναπτυξιακές επιδράσεις στους θηλυκούς αρουραίους. Μερικές από αυτές τις επιδράσεις περιλαμβάνουν εξασθένηση της LH και διάσπαση του κύκλου των οιστρών. Άλλες επιδράσεις που παρατηρήθηκαν περιλαμβάνουν την εξασθένηση της απελευθέρωσης της προλακτίνης, αλλαγμένη κατάληξη εγκυμοσύνης και καθυστερημένη εφηβεία στους αρσενικούς και θηλυκούς αρουραίους. Οι αναπαραγωγικές αναπτυξιακές επιδράσεις της atrazine, simazine και της DACT (Tennant et al., 1994a,b; Conner et al., 1996) δεν φαίνεται να είναι αποτέλεσμα της οιστρογονικής δραστηριότητας.

Απόδειξη για την εξασθένηση της LH που ακολουθεί μετά την έκθεση σε συστατικά που περιείχαν τμήμα s-triazine έχει δοθεί από αρκετές μελέτες (Minnema, 2001a,b; Cooper et al., 1995, 1996, 2000; Cummings et al., 2000; Morseth 1996a,b). Σε μια μελέτη που υποβλήθηκε στην US EPA, ο Minnema (2001a) σύγκρινε τις επιδράσεις της simazine, DACT και atrazine πάνω στην LH. Η simazine, DACT και atrazine χορηγήθηκαν σε 20 Sprague-Dawley Crl:CD BR θηλυκούς αρουραίους/δόση/ομάδα με στοματική εισαγωγή με τη βοήθεια σωλήνα σε επίπεδα δόσεων 0, 2.5, 5, 40 και 200 mg/kg/ημέρα μια φορά ημερησίως για τουλάχιστον 4 εβδομάδες. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι και τα τρία συστατικά είχαν παρόμοιες επιδράσεις στην ελάττωση της κορυφής της LH. Και τα τρία συστατικά στις δύο υψηλότερες δόσεις των 40 και 200 mg/kg/ημέρα, μείωναν σημαντικά την προσαρμοσμένη κορυφή της LH. Πάντως, σε μια πιλοτική μελέτη που υποβλήθηκε στο OPP η atrazine και η DACT μείωναν την LH κορυφή κατά 34.5 και 47.65 % σε σχέση με το μάρτυρα, αντίστοιχα (Minnema, 2001b).

Οι επιδράσεις των διαφόρων συστατικών της υποψήφιας ομάδας στις αναπαραγωγικές και νευροενδοκρινικές λειτουργίες έχουν χαρακτηριστεί κυρίως από κυκλικότητα, κατάληξη της εγκυμοσύνης και εφηβικές αναπτυξιακές μελέτες. Η atrazine και η DACT έχειδειχθεί ότι επιμηκύνουν τη διάρκεια του κύκλου των οιστρών σε σχετικά χαμηλές δόσεις (Morseth, 1996a,b; Petterson et al., 1991). Μπορεί να υποτεθεί ότι, εάν η LH και/ή ο κύκλος των οιστρών επηρεάζεται από την έκθεση στα συστατικά, τότε η εφηβεία και/ή εγκυμοσύνη ίσως επηρεάζονται. Στην πραγματικότητα, μελέτες που διεξήχθησαν από εργαστήρια της US EPA έδειξαν ότι η atrazine σε δόσεις των 50, 100 και 200 mg/kg καθυστέρησαν το κολπικό άνοιγμα 3.4, 4.5 ή μεγαλύτερο 6.8 ημέρες και παρήγαγαν ακανόνιστους κύκλους στους θηλυκούς Wistar αρουραίους (Laws et al., 2000). Περισσότερο πρόσφατα, αναφέρθηκε ότι το DACT, αλλά όχι η 2-hydroxyatrazine, καθυστερεί το

κολπικό άνοιγμα κατά 7 ημέρες (Laws et al., 2002). Αν και οι επιδράσεις της atrazine και των μεταβολιτών (2- hydroxyatrazine, DACT, DEA και DIA) στην κατάληξη της εγκυμοσύνης ποικίλουν σημαντικά ανάλογα με το στέλεχος του αρουραίου, αυτοί βρήκαν να προκαλείται προ και μετά απώλεια εμφύτευσης, πλήρη επαναρόφηση νεογνών και καθυστερημένος τοκετός (Narotsky et al., 2002, 2001; Cummings et al., 2000). Πίνακας 34 για μια σύνοψη αυτών των επιδράσεων.

5.6.9.2 Επιδράσεις στα Αρσενικά

Τα συστατικά εμφανίζονται να έχουν επίδραση στο γονικό βάρος των αρσενικών. Η atrazine και η simazine καθώς και οι μεταβολίτες τους DIA, DACT και DEA έχει δειχθεί σε διάφορες μελέτες ότι αυξάνουν, μειώνουν ή δεν έχουν καθόλου επίδραση πάνω στα εξεταζόμενα βάρη (Mainiero et al., 1997; Tai et al., 1985; Gerspach, 1991; Jessup, 1979; Thompson et al., 1992). Πάντως, η atrazine και οι μεταβολίτες της έχει βρεθεί ότι καθυστερούν το ξεκίνημα της εφηβείας στους αρσενικούς αρουραίους (Stoker et al., υπό τύπωση; Stoker et al, 2000). Οι Stoker et al. (υπό τύπωση) απέδειξαν πρόσφατα ότι το DACT, DIA και DEA μειώναν τον κοιλιακό (ventral) και πλευρικό προστάτη (lateral prostate), το σπερματικό κυστίδιο (seminal vesicle) και τα επιδιδυμικά βάρη (epididymal weights) όταν χορηγούνταν PND (Postnatal Days-μεταγεννητικά) από την 23 προς την 54 ημέρα. Επιπλέον, όταν η atrazine χορηγήθηκε σε αρσενικούς SD αρουραίους (ηλικίας 22 μέχρι 47 ημερών) σε δόσεις από 1 μέχρι 200 mg/kg/ημέρα, τα επίπεδα τεστοστερόνης του ορού και της ενδοορχικής τεστοστερόνης (intratesticular testosterone) μειώθηκαν σε 100 και 200 mg/kg/ημέρα, όπως ήταν στο σπερματικό κυστίδιο και στα βάρη του πλευρικού προστάτη (Trentacoste et al., 2001). Στην ίδια μελέτη, η LH ήταν επίσης μειωμένη, προτείνοντας μια επίδραση στο υποθάλαμο, τον υποφυσιικό αδένα ή και τα δύο. Στέρηση της προλακτίνης κατά τη διάρκεια του πρόωρου μεταγεννητικού σταδίου στους αρσενικούς απογόνους των μητέρων που λάμβαναν >25 mg/kg/ημέρα atrazine κατέληγε σε ένα αυξανόμενο περιστατικό και σοβαρότητα της φλεγμονής του προστάτη (Stoker et al., 1999). Δες Πίνακα 35.

Πίνακας 34. Χαμηλότερη αναλογία NOAELs (No Observed Adverse Effect Level)/LOAELs (Lowest Observed Adverse Effect Level) (mg/kg/ημέρα) για αναπαραγωγικές αναπτυξιακές επιδράσεις που ακολουθούν μετά από έκθεση σε ομάδες συστατικών στους θηλυκούς αρουραίους (U. S. EPA, 2002).

Αντιδράσεις	Στέλεχος Αρουραίου	Περίοδος Έκθεσης	NOAEL/LOAEL	Αναφορές
ΘΗΛΥΚΑ				
Εξασθένηση του επιπέδου της LH	SD	7 απλές δόσεις /ημ.	300 (atrazine) 202.4 (DACT)	Minnema, 2001b
	SD	28 δόσεις /ημ.	όχι καθορισμένο(simazine)* όχι καθορισμένο(DACT)* όχι καθορισμένο(atrazine)*	Minnema, 2001a
	LE	1 δόση/ημ.	200/300(atrazine)	Cooper et al., 2000
	LE	3 δόσεις/ημ.	<50/50(atrazine)	
	LE	21 δόσ./ημ.	<75/75(atrazine)	
	SD	21 δόσ./ημ.	75/150(atrazine)	
	HLZ LE	GD 1-8	50/100(atrazine)	Cummings et al., 2000
SD	28 ημέρες	5/40(atrazine)	Morseth, 1996a	
SD	6 μήνες	1.8/3.65(atrazine)	Morseth, 1996b	
Αλλαγμένη διατήρηση εγκυμοσύνη	F344 SD LE	GD 6-10	25/50(atrazine) 100/200(atrazine) 100/200(atrazine)	Narotsky et al., 2001
	F344 HLZ	GD 1-8 GD 6-10	50/100(atrazine) 50/100(atrazine)	Cummings et al., 2000
	F344	GD 6-10	25/50(atrazine) 34/68(DACT) 87/131(DEA) 40/80(DIA) <91/91(hydroxyatrazine)	Narotsky et al., 2002
Καθυστερημένος τοκετός	F344	GD 6-10	50/100(atrazine) 17/34(DACT) <44/44(DEA) 40/80(DIA) 457/>457(hydroxyatrazine)	Narotsky et al., 2002
	F344 SD LE	GD 6-10	50/100(atrazine) 50/100(atrazine) 200/>200(atrazine)	Narotsky et al., 2001
Καθυστερημένο κοιλιακό άνοιγμα	Wistar	PND 22-41	16.5/33.7(DACT)	Laws et al., 2002
	Wistar	PND 22-41	25/50(atrazine)	Laws et al., 2000

Διάσπαση του κύκλου των οιστρών	Wistar	PND 22-41	25/50(atrazine)	Laws et al., 2000
	SD	26 εβδομάδες	50ppm/400ppm(atrazine)	Eldridge et al., 1999
	SD	28 ημέρες	5/40(atrazine)	Morseth, 1996a
	SD	6 μήνες	1.8/3.65(atrazine)	Morseth, 1996b
	SD	13 εβδομάδες	10/100(DACT)	Petterson et al., 1991
Εξασθένηση απελευθέρωσης της προλακτινής	LE	Ενήλ. θηλ. Απλή δόση	Atrazine: 200/300 ορό	Cooper et al., 2000
	LE	3 δόσεις/ημ.	<50/50 υποφυσιακός	
	LE	21 δόσ./ημ.	<75/75 υποφυσιακός	
	SD	21 δόσ./ημ.	<75/75 υποφυσιακός	
Μειωμένη προλακτίνη από τις μητέρες	Wistar	PND 1-4	13/25(atrazine)	Stoker et al., 1999

* Αυτά τα στοιχεία είναι υπό εξέταση από το OPP.

PND = Postnatal Days

GD = Gestation Days

Πίνακας 35. Χαμηλότερη αναλογία NOAELs/LOAELs (mg/kg/ημέρα) για αναπαραγωγικές αναπτυξιακές επιδράσεις που ακολουθούν μετά από έκθεση σε ομάδες συστατικών στους αρσενικούς αρουραίους (U. S. EPA, 2002).

Αντιδράσεις	Στέλεχος Αρουραίου	Περίοδος Έκθεσης	NOAEL/LOAEL	Αναφορές
Αρσενικοί				
Μειωμένη LH	SD	PND 22-47	100/200(atrazine)	Trentacoste et al., 2001
Μειωμένο βάρος τεστοστερόνης και προστάτη	SD	PND 22-47	50/100(atrazine)	Trentacoste et al., 2001
Καθυστερημένος ακροποσθιακός διαχωρισμός	Wistar	PND 23-53	12.5/25(DEA) 12.5/25(DIA) 6.25/12.5(DACT)	Stoker et al., 2002 (in press)
	Wistar	PND 23-53	<12.5/12.5(atrazine)	Stoker et al., 2000
	Wistar	PND 23-53	<11.4/11.4(hydroxyatrazine)	Stoker, unpublished data
Αυξημένα περιστατικά προστατίτιδας στους απογόνους	Wistar	PND 1-4	13/25(atrazine)	Stoker et al., 1999
Αυξημένα περιστατικά και	Wistar	PND 1-4	25/50(atrazine)	Stoker et al., 1999

σοβαρότητας της προστατίτιδας στους απογόνους				
---	--	--	--	--

Η atrazine, η simazine, η 2-hydroxyatrazine, η DIA, η DEA και η DACT θεωρείται ότι έχουν ένα κοινό μηχανισμό τοξικότητας.

Στον Πίνακα 36 φαίνονται οι επιδράσεις που εξαρτώνται από την LH και θεωρούνται ότι σχετίζονται με τον καθορισμό αυτών των συστατικών που θεωρούνται ότι έχουν ένα κοινό μηχανισμό τοξικότητας που οφείλεται στη διάσπαση του υποθαλαμικού-υποφυσιακού-ωθηκικού άξονα. Οι σχετικές γραμμές της απόδειξης για την ομαδοποίηση των συστατικών συζητούνται παρακάτω. Οι κοινές τοξικές επιδράσεις των συστατικών των οποίων οι τοξικές επιδράσεις δεν είναι πλήρως καθιερωμένες συμπεραίνονται βασιζόμενες στα μεταβολικά στοιχεία.

Πίνακας 36. Απόδειξη που χρησιμοποιείται για την ομαδοποίηση των συστατικών atrazine, simazine, 2-hydroxyatrazine, DIA, DEA και DACT κάτω από ένα κοινό μηχανισμό τοξικότητας (U. S. EPA, 2002).

Χημικά	Όγκοι Μαστικού Αδένα	Καταστολή LH	Αλλαγή Κύκλου των Οιστρών	Καθυστερημένη Εφηβεία	Αλλαγή στη διατήρηση της εγκυμοσύνης	Οιστρογόνο agonist
Atrazine	Ναι	Ναι αρσενικά & θηλυκά	Ναι	Ναι αρσενικά & θηλυκά	Ναι	Όχι
Simazine	Ναι	Ναι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι
2-Hydroxy-atrazine	Όχι	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Ναι(αρσενικά) Όχι(θηλυκά)	Ναι	Όχι στοιχεία
DACT	Ναι	Ναι	Ναι	Ναι αρσενικά & θηλυκά	Ναι	Όχι
DEA	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Ναι αρσενικά	Ναι	Όχι στοιχεία
DIA	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Όχι στοιχεία	Ναι αρσενικά	Ναι	Όχι στοιχεία

Όγκοι του Μαστικού Αδένα

Ένας μηχανισμός για την ανάπτυξη του όγκου του μαστικού αδένα στους θηλυκούς SD αρουραίους που μεταχειρίζονται με atrazine έχει τεκμηριωθεί. Σε περίληψη, οι όγκοι του μαστικού αδένα στους θηλυκούς αρουραίους προκύπτουν από μια διάσπαση του υποθαλαμικού νευροδιαβιβαστή

(neurotransmitter) και τη νευροπεπτιδική (neuropeptide) ρύθμιση της GnRH, και μεταγενέστερα, της έκκρισης LH. Το επακόλουθο ενδοκρινικό κέγχρωμα (endocrine milieu) των επαυξανόμενων ή μη αντιτιθέμενων οιστρογόνων και

η έκκριση της προλακτίνης παρέχουν ένα περιβάλλον που συντελεί στην ανάπτυξη όγκων του μαστικού αδένα. Ανάμεσα στα συστατικά του πίνακα 36, η atrazine, η simazine και ο μεταβολίτης DACT έχουν βρεθεί να προκαλούν όγκους μαστικού αδένα στους αρουραίους.

Η atrazine και η simazine δεν είναι μόνο δομικά πολύ παρόμοιες, αλλά παρουσιάζουν τον ίδιο τύπο ειδών / κλώνων όγκων μαστικού αδένα π.χ. και οι τρεις όγκοι του μαστικού αδένα παράγονται στους θηλυκούς SD αρουραίους αλλά κανένας από τους άλλους όγκους οποιαδήποτε τύπου δεν παράγονται στους θηλυκούς SD αρουραίους, αρσενικούς SD αρουραίους, ή στα CD-1 ποντίκια και των δύο φύλων.

Το DACT που είναι κοινός μεταβολίτης της atrazine και simazine, στα 200ppm αύξανε τα περιστατικά όγκων μαστικού αδένα στους θηλυκούς SD αρουραίους ακολουθώντας ένα χρόνο έκθεσης (Minnema, 2002).

Εξασθένιση του επιπέδου της LH

Μελέτες έχουν δείξει ότι η atrazine, η simazine και ο μεταβολίτης DACT καταστέλλουν την LH στους αρουραίους (π.χ. SD, Long-Evans). Η atrazine καταστέλλει την LH και στα θηλυκά και στα αρσενικά ζώα. Οι πλησιέστερες επιδράσεις της atrazine που οδηγούν σε μείωση του επιπέδου της LH έχουν αναγνωριστεί. Αυτές είναι το μειωμένο επίπεδο της υποθαλαμικής νορεπινεφρίνης και η μειωμένη ικανότητα να απελευθερώνει γοναδοτροπίνη απελευθερώνοντας ορμόνη από τον υποθάλαμο (Cooper et al., 1998). Η atrazine έχει βρεθεί επίσης από τους ίδιους συγγραφείς να αυξάνει την υποθαλαμική ντοπαμίνη (hypothalamic dopamine) και μεταγενέστερα να μειώνει την έκκριση προλακτίνης. Όπως περιγράφηκε προηγούμενα, αυτές οι νευροενδοκρινικές αλλαγές μπορούν να παράγουν μια πληθώρα επιδράσεων οι οποίες ίσως αλλάζουν τα διεγερμένα και ανασταλτικά μονοπάτια και τους βρόγχους ανάδρασης που είναι αναγκαία για τον ορμονικό έλεγχο μέσα στον υποθαλαμικό-υποφυσιακό-ωθηκικό (HPG) άξονα. Αλλαγές σε αυτά τα μονοπάτια που ακολουθούν έκθεση σε συστατικά που περιέχουν το τμήμα της triazine έχουν βρεθεί να ασκούν επιδράσεις στον ορμονικό έλεγχο του κύκλου των οιστρών στα θηλυκά, στην εφηβική ανάπτυξη και στα αρσενικά και στα θηλυκά, στο αποτέλεσμα της κήσης, και στην έκκριση της προλακτίνης σε αρουραίους στο εργαστήριο. Αν και δεν υπάρχει κανένα άμεσο στοιχείο που να υποδεικνύει ότι η DEA και DIA εξασθενίζει το επίπεδο της LH, αυτό εμφανίζεται σαν λογική υπόθεση ότι θα κάνουν το ίδιο όπως η DACT, δηλαδή μια εξασθένιση του επιπέδου της LH, αφού είναι ένας μεταβολίτης κοινός των DEA και DIA στους αρουραίους. Αυτός ο ισχυρισμός υποτίθεται από στοιχεία που δείχνουν ότι και το DEA και το DIA αλλάζουν τη διατήρηση της κήσης, μια επίδραση που αποδίδεται στην παρέμβαση στον υποθαλαμικό-υποφυσιακό- ωθηκικό (HPG) άξονα.

Αλλαγή στον Κύκλο των Οιστρών.

Η atrazine και η DACT έχει δείχθει να διασπούν τον κύκλο των οιστρών με την παράταση του αριθμού των ημερών στα οίστρος. Η atrazine μπορεί να αυξήσει το ποσοστό των ημερών των οίστρος μέχρι 70 %. Διαιτητική έκθεση σε

DACT για 13 εβδομάδες προκάλεσε ανωμαλίες του κύκλου, όπως διαλείπων, ή επίμονα προοίστρος, οίστρος, και διοίστρος.

Καθυστερημένη Εφηβική Ανάπτυξη

Η atrazine και οι μεταβολίτες 2-hydroxyatrazine, DACT, DEA και DIA έχουν βρεθεί να καθυστερούν την εφηβική ανάπτυξη στους αρουραίους. Η atrazine και η DACT καθυστερούν την εφηβεία και στους αρσενικούς και στους θηλυκούς αρουραίους, ενώ η 2-hydroxyatrazine έχει βρεθεί να καθυστερεί την εφηβεία στους αρσενικούς αλλά όχι στους θηλυκούς αρουραίους. Στους αρσενικούς αρουραίους έκθεση στα DACT, DEA, ή DIA κατά τη διάρκεια των μεταγενέθλιων ημερών 23 έως 53 βρέθηκαν να δείχνουν ακροπόσθιο διαχωρισμό και μείωση στα βάρη του προστάτη.

Αλλαγμένη Διατήρηση της Κήσης

Είναι πολύ γνωστό ότι οι ορμονικές απαιτήσεις του ωχρινοειδούς σωματίου (corpus luteum-CL) αλλάζουν καθώς ο αρουραίος προχωρά διαμέσου των διαφόρων σταδίων της κήσης. Μετά την πρώτη εβδομάδα της κήσης, το CL δεν απαιτεί άλλο για προλακτίνη για υποστήριξη και γίνεται εξαρτώμενο από την LH κατά τη διάρκεια των ημερών κήσης (gestation days-GD) 7 έως 16. Κατά τη διάρκεια αυτού του χρόνου 2-4 ώρες στέρηση της LH ίσως είναι αρκετές για να τερματίσουν την κήση. Η atrazine και οι μεταβολίτες 2-hydroxyatrazine, DACT, DEA, και DIA έχει αναφερθεί ότι αλλάζουν τη διατήρηση της κήσης. Αυτά τα συστατικά βρέθηκε να προκαλούν πλήρη επαναρόφηση των νεογνών, προκαλώντας ψευδοκήση, αποτρέποντας πριν ή μετά εμφύτευση, και/ή καθυστερημένη γέννα. Αν και η 2-hydroxyatrazine έχει δείχθει ότι αλλάζει την κήση και καθυστερεί την εφηβεία στα αρσενικά, δεν έχει βρεθεί να προκαλεί όγκους μαστικού αδένου. Άρα, βασιζόμενοι πάνω στην απουσία του καρκίνου μαστικού αδένου που να επάγεται από τη 2-hydroxyatrazine και στα μη πειστικά στοιχεία που δείχνουν την επίδραση της 2-hydroxyatrazine πάνω στο επίπεδο της LH και/ή στα LH-εξαρτώμενα γεγονότα, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι αυτή δεν συμπεριλαμβάνεται στον κοινό μηχανισμό τοξικότητας .

5.6.10. Κανονισμοί

Στο αέριο περιβάλλον

Καθόλου στοιχεία δεν βρέθηκαν

Στο πόσιμο νερό

Στη Δανία : 0.1 µg/l (συγκεκριμένο γεωργικό φάρμακο)

0.5 µg/l (άθροισμα όλων των γεωργικών φαρμάκων) (MM 2001)

WHO: Atrazine: 0.002 mg/l (IARC 1999a, WHO 1996a)

Simazine: 0.002 mg/l (WHO 1996b)

US-EPA (1998): Atrazine: 0.003 mg/l (IARC 1999a, ATSDR 2001)

Στο έδαφος

Καθόλου στοιχεία δεν βρέθηκαν

Στα τρόφιμα

Maximum όρια υπολειμμάτων (MRL) στα τρόφιμα:
Ευρωπαϊκή Ένωση: Atrazine: 0.1 mg/kg (EU 2003)
Άλλες χώρες: Atrazine: 0-1 mg/kg στα τρόφιμα για ανθρώπινη κατανάλωση (IARC 1999a).

Όρια επαγγελματικής έκθεσης

Στη Δανία: Atrazine: 2 mg/m³ (At 2002)
Άλλες χώρες: Atrazine: 2-10 mg/m³ (ACGIH 1991, IARC 1999a)
ACGIH: TLV-TWA: 5 mg/m³
Simazine: TLV-TWA: 5 mg/m³ (ACGIH 1991)

IARC

Η atrazine δεν είναι ταξινομημένη ως προς την καρκινικότητα της στον άνθρωπο (Ομάδα 3) (IARC 1999a).

Η simazine δεν είναι ταξινομημένη ως προς την καρκινικότητα της στον άνθρωπο (Ομάδα 3) (IARC 1999b).

US-EPA

Χρόνια αναφερόμενη στοματική δόση (Chronic oral reference dose-RfD) για την atrazine/desethyldeisopropylatrazine(DACT): 0.018 mg/kg/day (US-EPA 2002c)

Ταξινόμηση καρκινικότητας για atrazine/desethyldeisopropylatrazine (DACT): Όχι πιθανότητα να είναι καρκινογόνος στον άνθρωπο (Ομάδα D) (US-EPA 2002c).

5.6.11. Κίνδυνος χαρακτηρισμού μέσω της έκθεσης στο πόσιμο νερό

Ένα NOAEL των 0.20 mg/kg bw/ημέρα επιλέγεται για τον ανθρώπινο χαρακτηρισμό του κινδύνου των τριαζινών και των προϊόντων αποικοδόμησης τους στο πόσιμο νερό.

Ο γενικός πληθυσμός εκτίθεται κυρίως στις τριαζίνες και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους από την είσοδο του ρυπασμένου πόσιμου νερού.

Στον πίνακα 37 φαίνονται στοιχεία από επιλεγμένες εισροές των τριαζινών και των προϊόντων αποικοδόμησης τους μέσω του πόσιμου νερού. Οι εισροές υπολογίζονται με βάση την κατανάλωση όπου ένας ενήλικας βάρους 70 kg κατά μέσο όρο πίνει 2 λίτρα νερού κάθε ημέρα και ένα παιδί βάρους 10 kg κατά μέσο όρο πίνει 0.8 λίτρα νερού κάθε ημέρα. Εάν, π.χ. το νερό περιέχει 0.1 mg/l, το οποίο είναι το κατώφλι διοικητικού ορίου στο πόσιμο νερό για συγκεκριμένα γεωργικά φάρμακα, η εισροή θα είναι 0.003 mg/kg bw/ημέρα και 0.008 mg/kg bw/ημέρα για ενήλικους και παιδιά, αντίστοιχα.

Πίνακας 37. Επιλεγμένες εισροές των τριαζινών και των προϊόντων αποικοδόμηση στους μέσω του πόσιμου νερού.

Συγκέντρωση νερού	Εισροή για ενήλικους	Εισροή για παιδιά
0.1 µg/l	0.003 µg/kg bw/ημέρα	0.008 µg/kg bw/ημέρα
1.0 µg/l	0.03 µg/kg bw/ημέρα	0.08 µg/kg bw/ημέρα
10.0 µg/l	0.3 µg/kg bw/ημέρα	0.8 µg/kg bw/ημέρα
100.0 µg/l	3 µg/kg bw/ημέρα	8 µg/kg bw/ημέρα

Ο πίνακας 38 δείχνει το υπολογισμένο όριο της ασφάλειας για τις τριαζίνες και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους.

Το όριο της ασφάλειας (MOS-margin of safety) υπολογίζεται ως εξής:

MOS = NOAEL/εισροή των τριαζινών και των προϊόντων αποικοδόμησης τους.

Πίνακας 38. Όριο της ασφάλειας (MOS)

Συγκέντρωση νερού	MOS για ενήλικους	MOS για παιδιά
0.1 µg/l	66667	25000
1.0 µg/l	6667	2500
10.0 µg/l	667	250
100.0 µg/l	67	25

Όταν υπολογίζονται ειδικοί ρυπαντές με σκοπό τον καθορισμό ενός MOS τα ακόλουθα θα πρέπει να έχουμε υπ' όψη. Πρώτον το προαναφερθείς θεωρητικό MOS βασίζεται σε ένα NOAEL που στην πραγματικότητα μπορεί να καταλήξει να είναι ένας LOAEL, ετούτης η σχετική μελέτη δεν αναφέρεται πλήρως. Επιπλέον, κάθε κατάσταση όπου καθορίζεται το MOS γι' αυτές τις ουσίες απαιτεί και τις πιθανές επιδράσεις άλλων ρυπαντών. Τελικά ο καθορισμός του MOS θα μπορούσε πάντα να σχετίζεται με το επίπεδο του ενδιαφέροντος για την πραγματική κατάσταση, π.χ. επίδραση της ρύπανσης στο χρόνο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΒΙΟΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ - ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΡΥΠΑΣΜΕΝΩΝ ΕΔΑΦΩΝ

Τα ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο για να αυξήσουν την παραγωγή των καλλιεργούμενων φυτών με τον έλεγχο της βλάστησης των ζιζανίων. Το ζιζανιοκτόνο atrazine, χρησιμοποιείται παντού στον κόσμο. Ο τριαζινικός δακτύλιος της atrazine είναι γνωστό ότι είναι ανθεκτικός στην αποικοδόμηση κάτω από αερόβιες συνθήκες. Η εκτεταμένη χρήση αυτού του ζιζανιοκτόνου παράλληλα με την ανθεκτικότητα των τριαζινών στην αποικοδόμηση αυξάνουν την πιθανότητα για παρατεταμένη περιβαλλοντική ρύπανση. Συνεπώς, ανάπτυξη μιας ασφαλούς και οικονομικά ξεκάθαρης τεχνικής για μείωση της σημειακής πηγής της atrazine είναι επιθυμητή.

Η βιοθεραπεία (bioremediation) είναι μια περιβαλλοντική τεχνική που ερευνήθηκε για χρήση σε μια ευρέα ποικιλία χημικών. Βιοθεραπεία είναι η χρήση των φυσικά απαντώμενων μικροοργανισμών για να αυξήσουμε τη βιοαποικοδόμηση, ή κανονικά τη βιολογική εξάντληση. Τα αποτελέσματα από τα τεστ (Sims, 1991) έδειξαν ότι η βιοθεραπεία είναι μια ασφαλή, βιώσιμη θεραπεία για την αποτοξίνωση των περιβαλλοντικά επικίνδυνων χημικών. Υπάρχουν τρεις κύριες προσεγγίσεις για τη βιοθεραπεία : η βιοδιέγερση (biostimulation), η βιοαύξηση (bioaugmentation), και οι γενετικά - μηχανοποιημένοι μικροοργανισμοί (genetically engineered microorganisms - GEM 's).

Η περισσότερο μελετημένη από τις τρεις προσεγγίσεις είναι η βιοδιέγερση. Η βιοδιέγερση περιλαμβάνει την προσθήκη των θρεπτικών που είναι ελλιπής αλλά απαιτούνται για τη βιοαποικοδόμηση του ρυπαντή και είναι ανάλογα με αυτά που χρησιμοποιούνται στη λίπανση των φυτών. Η προσθήκη των θρεπτικών προκαλεί αύξηση του μικροβιακού πληθυσμού και συνεπώς αύξηση του αριθμού των γηγενών μικροοργανισμών ικανών να αποικοδομούν το μόλυσμα.

Μια άλλη μέθοδος είναι η βιοαύξηση. Βιοαύξηση είναι η προσθήκη των θρεπτικών και μικροοργανισμών σε ένα ρυπασμένο περιβάλλον με σκοπό να αυξήσουμε το ρυθμό της βιοαποικοδόμησης. Κανονικά οι εφαρμοζόμενοι μικροοργανισμοί είναι μίγμα ειδικά επιλεγμένων μικροοργανισμών που προτιμούνται για την ικανότητα τους να προσλαμβάνουν το ρυπαντή. Εάν μια καλλιέργεια επιλεγεί μπορεί να διεγείρει το ραγδαίο ξεκίνημα της βιοαποικοδόμησης. Η βιοαύξηση θα μπορούσε να έχει ένα σημαντικό πλεονέκτημα σε σχέση με τη βιοδιέγερση διότι η βιοδιέγερση βασίζεται στα γηγενή μικρόβια που ίσως χρειάζονται χρόνο να προσαρμοστούν στις νέες συνθήκες του περιβάλλοντος τους. Οι επιλεγμένες καλλιέργειες ίσως είναι περισσότερο κατάλληλες για καταστάσεις στις οποίες οι γηγενείς οργανισμοί είτε παρουσιάζουν αργούς ρυθμούς ανάπτυξης ή οι γηγενείς οργανισμοί είναι ανίκανοι να αποικοδομήσουν το ρυπαντή.

Η τρίτη και περισσότερο αμφιλεγόμενη προσέγγιση είναι η GEM's, κατά την οποία αλλάζουμε το γενετικό κώδικα των μικροβίων σε μια προσπάθεια να διεγείρουμε την ικανότητα τους να αποικοδομούν τους περιβαλλοντικούς ρυπαντές.

Η ικανότητα της ριζόσφαιρας τεσσάρων φυτικών ειδών να προάγουν την αποικοδόμηση της δεσμευμένης atrazine και simazine σε ένα μακρίας περιόδου ρυπασμένο έδαφος όταν αναμειχθηκε με ένα κανονικό έδαφος σε αναλογία 1:1 εξετάστηκε από τους Singh et al., (2004). Από τα τέσσερα επιλεγμένα φυτά που ήταν η σίκαλη (*Lolium perenne*), η φεστούκα (*Festuca arandinaceae*), το *Pennisetum clandestinum* και το ανοιξιάτικο κρεμμύδι (*Allium* sp.) που χρησιμοποιήθηκαν στη μελέτη, μόνο το *P. clandestinum* ήταν ικανό να επιβιώνει σε ρυπασμένα εδάφη ενώ τα άλλα φυτά πέθαιναν λίγες ημέρες μετά τη βλάστηση / μεταφύτευση. Και η atrazine και η simazine αποικοδομήθηκαν με γρήγορους ρυθμούς σε ρυπασμένο έδαφος που ήταν φυτεμένο με το φυτό *P. clandestinum* σε σχέση με μη φυτεμένα εδάφη. Μέσα σε 80 ημέρες, σχεδόν το 45% και το 52% της atrazine και simazine, αντίστοιχα, αποικοδομήθηκε σε έδαφος με το φυτό *P. clandestinum* ενώ μόνο 22% και 20 % των αντίστοιχων ζιζανιοκτόνων αποικοδομήθηκε σε μη φυτεμένα εδάφη με το παραπάνω φυτό. Κατά τη διάρκεια των 80 ημερών της πειραματικής περιόδου και η μικροβιακή βιομάζα και η δραστηριότητα της δευδρογενάσης (dehydrogenase) στο έδαφος αυξήθηκαν σημαντικά στο έδαφος με το φυτό *P. clandestinum* σε σχέση με μη καλλιεργούμενο έδαφος με το παραπάνω φυτό. Το εναιώρημα από τη ριζόσφαιρα του ρυπασμένου εδάφους, που καλλιεργούνταν το φυτό *P. clandestinum* παρουσίαζε μια εξαιρετική ικανότητα να αποικοδομεί atrazine (300 µg) και simazine (50 µg) σε μέσα με ορυκτά άλατα, σε σχέση με τα μη καλλιεργούμενα με το παραπάνω φυτό ριζοσφαιρικά εναιωρήματα. Έτσι, τα αποτελέσματα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το φυτό *P. clandestinum* θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί στη βιοθεραπεία εδαφών ρυπασμένα με atrazine και simazine.

Οι Santiago et al., (2003) ερευνήσαν την παρουσία υπολειμμάτων της simazine σε εδάφη που καλλιεργούνταν με ελιές, από την ευρύτερη περιοχή της Ανδαλουσίας της Ισπανίας, με σκοπό την ανάπτυξη μεθόδου για την βιοθεραπεία των ρυπασμένων εδαφών. Οι παραπάνω ερευνητές προσπάθησαν να απομονώσουν μικροοργανισμούς στο έδαφος που αποικοδομούν τη simazine και άρα επηρεάζουν την τύχη της στο περιβάλλον. Τα δείγματα που αναλύθηκαν περιείχαν χαμηλά επίπεδα simazine (χαμηλότερα από 0.5 ppm). Τα δείγματα εδάφους χαρακτηρίστηκαν για να καθοριστούν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους (pH, οργανικό υλικό, δομή κ.τ.λ.) και προσπάθησαν να συσχετίσουν όλους αυτούς τους παραμέτρους με την απουσία ή παρουσία της simazine. Από μερικά εδάφη, απομονώθηκε μια ομάδα μικροοργανισμών που μπορούσαν να αναπτυχθούν χρησιμοποιώντας τη simazine σαν μοναδική πηγή άνθρακα και αζώτου.

Η μεταχείριση με αρδευτικό νερό του πολυακρυλαμίδιου (PAM - polyacrylamide) είναι μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία στην αρδευόμενη γεωργία τα πρόσφατα χρόνια. Υπάρχει μια ενδιαφέρουσα θεώρηση της περιβαλλοντικής επίδρασης του PAM μετά την εφαρμογή του. Η επίδραση του ανιονικού PAM στα χαρακτηριστικά προσρόφησης της atrazine σε δύο φυσικά εδάφη εκτιμήθηκε (Lu et al., 2002). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μεταχείριση με PAM, κινητικά μείωσε το ρυθμό προσρόφησης της atrazine πιθανώς λόγω μεγαλύτερης καθυστέρησης διάχυσης των μορίων της atrazine

στις εσωτερικές θέσεις προσρόφησης των σωματιδίων του εδάφους που καλύφθηκαν και/ή συγκαλύφθηκαν από το PAM. Τα ποσά στην ισορροπία προσρόφησης - εκρόφησης της μη ιονικής atrazine ήταν ουσιαστικά ανεπηρέαστα από το ανιονικό PAM ακόμα και κάτω από ένα υψηλό ρυθμό εφαρμογής PAM. Η επίδραση των μηχανισμών του PAM σχετίστηκε με τα μοριακά χαρακτηριστικά του PAM και της atrazine.

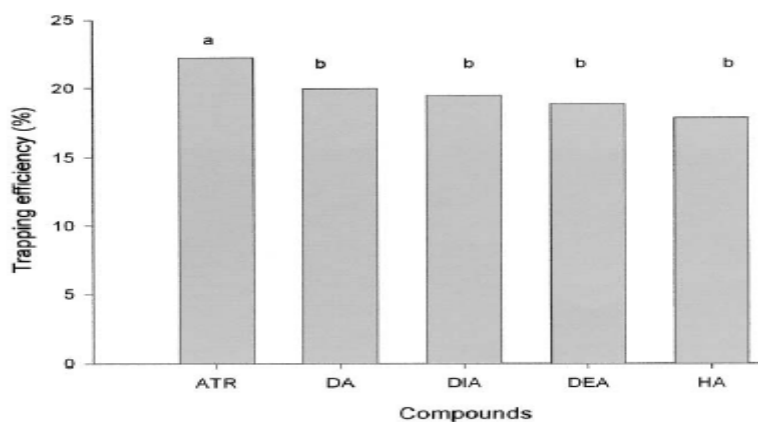
Οι αλλαγές των φυσικών και χημικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας των εδαφών που οφείλονται στην εφαρμογή του ανιονικού PAM μπορούν να επηρεάσουν δυναμικά τη συμπεριφορά προσρόφησης των ζιζανιοκτόνων. Μια μεγαλύτερη περίοδος απαιτείται για τα ζιζανιοκτόνα να πετύχουν ισορροπία προσρόφησης στα εδάφη που έχουν μεταχειριστεί με PAM από ότι τα φυσικά εδάφη. Η καθυστερημένη κινητική προσρόφησης και η μειωμένη ικανότητα προσρόφησης των ζιζανιοκτόνων οφείλεται στη μεταχείριση με το PAM που διευκολύνει την μετακίνηση μέσω των εδαφών, αλλά κατά ένα μικρό μέγεθος.

Όπως τονίζεται (Lu et al., 2002) είναι σημαντικό ότι τα αποτελέσματα ίσως υπερεκτιμούν την επίδραση της μεταχείρισης με PAM στο έδαφος, καθώς μόνο μικρό μέρος του εδάφους θα επηρεαστεί από το PAM κατά τη διάρκεια της άρδευσης. Για παράδειγμα, σε άρδευση με αυλάκια, το PAM επηρέασε μόνο την επιφάνεια του εδάφους που εκτέθηκε στο αρδευτικό νερό. Εκτός από το ότι το PAM διεισδύει λίγα χιλιοστά κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, τα ζιζανιοκτόνα μπορούν να πάνε πολύ βαθύτερα. Το μεγαλύτερο μέρος του εδαφικού όγκου που εμπλέκεται στη μετακίνηση του ζιζανιοκτόνου είναι ανεπηρέαστο από τη μεταχείριση του PAM.

Τα ζιζανιοκτόνα θα μπορούσαν να μεταφερθούν μακριά από τον αγρό με προσρόφηση στα ιζήματα και/ή διαλυμένα στο νερό απορροής. Ο βασικός σκοπός της μεταχείρισης με PAM ήταν να μειωθεί η διάβρωση των λεπτών σωματιδίων και να περιορίσει τον όγκο του νερού απορροής (Lentz et al., 1998). Αυτά τα πλεονεκτήματα θα μπορούσαν να αναιρέσουν την ελαφρώς αυξανόμενη κινητικότητα των ζιζανιοκτόνων. Επιπρόσθετες μελέτες θα μπορούσαν να διεξαχθούν σε κλίματα αγρού για να εκτιμήσουμε στην επίδραση του PAM στην απορροή του ζιζανιοκτόνου.

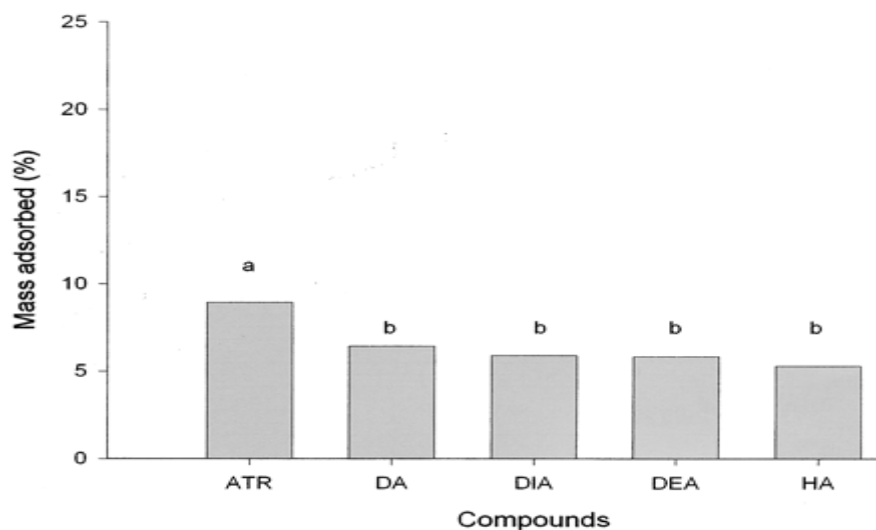
Η απορροή του νερού μπορεί να μεταφέρει τα εφαρμοζόμενα στον αγρό ζιζανιοκτόνα και τους μεταβολίτες τους στα επιφανειακά νερά που περιλαμβάνουν τα ποτάμια, τις λίμνες και τα ρέματα και προκαλούν ρύπανση τους. Εκτεταμένη έρευνα έχει διεξαχθεί όσον αφορά την τύχη και παρουσία των ζιζανιοκτόνων στο υδρολογικό σύστημα. Λίγες μελέτες έχουν ασχοληθεί με τους μεταβολίτες των ζιζανιοκτόνων. Οι μεταβολίτες συχνά αποτελούν την πλειονότητα των συγκεντρώσεων που μετρήθηκαν στα επιφανειακά και υπόγεια νερά (Kolpin et al., 1996, 2000; Thurman et al., 1996). Η διαφορές προσρόφησης ανάμεσα στην atrazine και τους μεταβολίτες της έχουν αναφερθεί σε ποικιλία εδαφών. Γενικά, η προσρόφηση μειώνεται με τη σειρά HA > atrazine > DIA > DEA (Brouwer et al., 1990; Mersie and Seybold, 1996; Seybold and Mersie, 1996). Οι φυτρωμένες λωρίδες διήθησης - φίλτρα (vegetated filter strips-VFS) είναι στενές λωρίδες μόνιμης βλάστησης που μειώνουν δυναμικά τη μη-σημειακή μετακίνηση των

ζιζανιοκτόνων από γειτονικούς καλλιεργούμενους αγρούς με την αύξηση της διηθούμενης και προσροφούμενης μάζας του ζιζανιοκτόνου συγκριτικά με αυτή των γυμνών εδαφών. Πάντως, υπάρχουν συγκρουόμενες αναφορές στη βιβλιογραφία όσο αφορά τη συνεισφορά της προσροφούμενης μάζας των ζιζανιοκτόνων στην αποδοτικότητα παγίδευσης από τα VFS. Επιπλέον, καμιά μελέτη δεν έχει εκτιμήσει την αποδοτικότητα παγίδευσης ανάμεσα στην atrazine και τους μεταβολίτες της. Αυτή η μελέτη πραγματοποιήθηκε από τους Krutz et al., (2003) για να συγκρίνει την αποδοτικότητα παγίδευσης, τη διηθούμενη μάζα και την προσροφούμενη μάζα ανάμεσα στην atrazine και τους μεταβολίτες της (diaminoatrazine, DIA, DEA και hydroxyatrazine) σε ένα VFS από φυτά σεφερίδας. Απορροή εφαρμόστηκε σαν σημειακή πηγή στην πάνω πλευρά μιας μικρής πειραματικής λεκάνης απορροής διαστάσεων 1 x 3 m με ρυθμό 750 L/hr. Η σημειακή πηγή ενισχύθηκε με 0.1 μg/mL atrazine, diaminoatrazine, DIA, DEA και hydroxyatrazine. Μετά τη διάσχιση του μήκους της πειραματικής λεκάνης τα δείγματα νερού συλλέχθηκαν ανά διαστήματα 5 min. Τα δείγματα νερού αναλύθηκαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή φωτοδιόδων. Κατά τη διάρκεια των 60 min προσομοίωσης, η αποδοτικότητα παγίδευσης ήταν σημαντικά μεγαλύτερη για την atrazine (22,2 %) συγκριτικά με αυτήν των μεταβολιτών της (19.0 %) (Σχήμα 77). Περίπου 67 % και 33% της αποδοτικότητας παγίδευσης αποδόθηκε στην διηθούμενη και προσροφούμενη μάζα, αντίστοιχα. Αυτά τα αποτελέσματα αποδεικνύουν ότι η προσρόφηση των ζιζανιοκτόνων στις βλαστημένες λωρίδες διήθησης, σε χωράφια που χρησιμοποιήθηκε γρασίδι για αχυροσκεπή, είναι ένας σημαντικός μηχανισμός συγκράτησης, ειδικά κάτω από συνθήκες κορεσμού. Οι τιμές της προσροφούμενης μάζας ήταν σημαντικά υψηλότερες για την atrazine συγκριτικά με αυτές των μεταβολιτών της (Σχήμα 78). Τα στοιχεία που αφορούν την προσροφούμενη μάζα δείχνουν ότι η atrazine προνομιακά συγκρατήθηκε από τις VFS, στα εδάφη που εφαρμόστηκε γρασίδι για αχυροσκεπή συγκριτικά με τους μεταβολίτες της. Η διαφορά παγίδευσης ανάμεσα στα συστατικά ίσως σχετίζονται με υδροφοβικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συστατικών και των VFS των εδαφών που εφαρμόστηκε αχυροσκεπή.



Σχήμα 77. Η μέση αποδοτικότητα κατακράτησης της atrazine και της diaminoatrazine (DA), deisopropylatrazine (DIA), desethylatrazine (DEA), and hydroxyatrazine

(HA) κατά τη διάρκεια των 60 min προσομοίωσης. Οι τιμές που παρουσιάζονται για κάθε συστατικό είναι ο μέσος όρος των οκτώ επαναλήψεων (Krutz et al., 2003).



Σχήμα 78. Μέση προσροφούμενη μάζα για atrazine (ATR), diaminoatrazine (DA), deisopropylatrazine (DIA), desethylatrazine (DEA), and hydroxyatrazine (HA) κατά τη διάρκεια των 60 min προσομοίωσης. Οι τιμές που παρουσιάζονται για κάθε συστατικό είναι ο μέσος όρος των οκτώ επαναλήψεων (Krutz et al., 2003).

Η προσρόφηση και εκρόφηση της atrazine και των μεταβολιτών της σε φυτρωμένες λωρίδες διήθησης – φίλτρα δεν έχει εκτιμηθεί, και ακόμη αυτά τα στοιχεία είναι χρήσιμα για να προβλέψουμε τη μεταφορά αυτών των συστατικών μέσω των φυτρωμένων λωρίδων διήθησης (VFS). Οι παράμετροι προσρόφησης και εκρόφησης για την atrazine, την DEA, την DIA και την hydroxyatrazine συγκρίθηκαν μεταξύ ενός καλλιεργούμενου αργιλώδες έδαφος στο Houston Black και μιας γειτονικής δώδεκα χρόνων φυτρωμένης λωρίδας διήθησης που εγκαταστάθηκε από ανάμιξη του ζιζανίου *Cynodon dactylon* και του γρασιδιού *Buchloe dactyloides* (Krutz et al., 2003). Τα ισόθερμα προσρόφησης και εκρόφησης καθορίστηκαν. Οι εκτιμώμενες χημικές και φυσικές ιδιότητες της φυτρωμένης λωρίδας διήθησης και του Houston Black εδάφους ήταν παρόμοιες με εξαίρεση την αύξηση στο περιεχόμενο του οργανικού άνθρακα της φυτρωμένης λωρίδας διήθησης. Οι συντελεστές προσρόφησης και εκρόφησης της atrazine ήταν τουλάχιστον 59 % υψηλότεροι στη φυτρωμένη λωρίδα διήθησης από ότι στο CS. Ο συντελεστής προσρόφησης της hydroxyatrazine ήταν 48 % υψηλότερος στη φυτρωμένη λωρίδα διήθησης από ότι στο Houston Black έδαφος αλλά η εκρόφηση δεν ήταν στατιστικά σημαντική ανάμεσα στα εδάφη. Οι συντελεστές προσρόφησης και εκρόφησης της DEA και DIA δεν ήταν στατιστικά σημαντικοί ανάμεσα στα εδάφη. Η προβλεπόμενη σειρά κινητικότητας στα Houston Black εδάφη είναι $HA < atrazine = DIA < DEA$. Αυτά τα στοιχεία υποδεικνύουν ότι ο υψηλότερος οργανικός άνθρακας στη φυτρωμένης λωρίδας διήθησης πιθανόν θα επιβραδύνει τη μεταφορά της atrazine και

hydroxyatrazine στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Πάντως, οι ρυθμοί μεταφοράς της DEA και DIA θα είναι παρόμοιοι ανάμεσα στα εδάφη.

Η προσθήκη οργανικών τροποποιητών είναι μια γεωργική πρακτική που μπορεί να επηρεάσει σε μεγάλο βαθμό τη συμπεριφορά ενός γεωργικού φαρμάκου στο έδαφος. Η επίδραση τριών οργανικών τροποποιητών, αποτελούμενοι από ένα υγρό τροποποιητή, ένα στερεό χουμικό τροποποιητή, και ένα στερεό αστικό απόβλητο, πάνω στη προσρόφηση, παραμονή, και δυναμικό έκπλυσης της simazine σε ένα αμμώδες έδαφος ερευνήθηκε από τους Cox et al., (2001). Ο οργανικός τροποποιητής προστέθηκε στο αμμώδες έδαφος σε μια δόση 5 % (w/w). Η προσρόφηση, η αποικοδόμηση με επώασεις στους 20°C και η έκπλυση μελετήθηκαν. Η προσρόφηση της simazine αυξήθηκε με την εξής σειρά: αμμώδες έδαφος \leq αμμώδες έδαφος + υγρό τροποποιητή < αμμώδες έδαφος + στερεό αστικό απόβλητο < αμμώδες έδαφος + στερεό χουμικό τροποποιητή. Η χαμηλότερη προσρόφηση της simazine στο αμμώδες έδαφος + υγρό τροποποιητή σε σχέση με το αμμώδες έδαφος + στερεό αστικό απόβλητο και αμμώδες έδαφος + στερεό χουμικό τροποποιητή, αποδόθηκε στο υψηλότερο περιεχόμενο διαλυμένου οργανικού υλικού (DOM) του υγρού τροποποιητή. Ο χρόνος ημιζωής της simazine μειώθηκε παρουσία τροποποιητή. Οι μελέτες έκπλυσης έδειξαν ότι η αποικοδόμηση επηρεάζει τη μετακίνηση σε μεγαλύτερο βαθμό από την προσρόφηση και τα ποσά που εκπλύνονται είναι μεγαλύτερα από αυτά στα μη τροποποιημένα εδάφη. Στην περίπτωση της simazine και αμμώδους εδάφους + στερεό αστικό απόβλητο μεγαλύτερη μείωση του μεγάλου μεγέθους πόρων με την τροποποίηση κατέληξαν σε μεγαλύτερη μείωση της έκπλυσης από ότι προτάθηκε από τις μικρές διαφορές στην προσρόφηση και αποικοδόμηση ανάμεσα στο αμμώδες έδαφος και στο αμμώδες έδαφος + στερεό αστικό απόβλητο. Άρα οι τροποποιητές αλλάζουν τη συμπεριφορά έκπλυσης των γεωργικών φαρμάκων επηρεάζοντας τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους όπως είναι το πορώδες, η προσρόφηση, και η παραμονή τους. Η γνώση της φύσης του εξωγενούς άνθρακα είναι αναγκαία, ειδικά το ποσό του DOC, για να καθορίσουμε τη δυνατότητα έκπλυσης του γεωργικού φαρμάκου. Η γενική ιδέα ότι το οργανικό υλικό μειώνει τη δυνατότητα έκπλυσης των γεωργικών φαρμάκων δεν είναι πάντα αληθής.

Τρία οργανικά κατιόντα με φυσική προέλευση (L-carnitine, L-cystine dimethyl ester, και thiamine) εισήχθησαν με διάφορα φορτία στον ενδοστιβαδικό χώρο ενός χαμηλού φορτίου μοντμοριλλονίτη, και η προσπάθεια του τροποποιημένου αργίλλου σαν προσροφητή του ζιζανιοκτόνου simazine ερευνήθηκε με πειράματα προσρόφησης και εκρόφησης (Cruz-Guzman et al. (2004). Τα οργανικά κατιόντα επιλέχθηκαν με βάση τη φυσική τους προέλευση και την παρουσία των διαφόρων λειτουργικών ομάδων στις δομές τους, τα οποία προσδοκούσαν να επηρεάζουν την προσρόφηση της simazine. Τα αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης και φασματοσκοπίας αποκάλυψαν την παρουσία των οργανικών κατιόντων στους τροποποιημένους μοντμοριλλονίτες και την είσοδο τους στους ενδοστιβαδικούς χώρους των ορυκτών. Τα αποτελέσματα προσρόφησης έδειξαν ότι η τροποποίηση με thiamine, cystine dimethyl ester,

και ειδικά με carnitine αύξησαν την προσρόφηση της simazine από το μοντμοριλλονίτη. Εμφανίστηκε ότι το ειδικό μικροπεριβάλλον του ενδοστιβαδικού χώρου που εφοδιάζονταν με τις λειτουργικές ομάδες του κάθε οργανικού κατιόντος ήταν ένας σημαντικός παράγοντας ελέγχου της ικανότητας προσρόφησης των τροποποιημένων αργίλλων. Για την carnitine και cystine dimethyl ester, η αύξηση της προσρόφησης της simazine ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από ότι παρατηρήθηκε σε άλλους τροποποιημένους μοντμοριλλονίτες με κλασικά κατιόντα αλκυλαμμόνιου (alkylammonium), τέτοια όπως το phenyltrimethylammonium ή το hexadecyltrimethylammonium. Αυτό δείχνει ότι η τροποποίηση των σμεκτιτικών (smectitic) ορυκτών της αργίλλου με φυσικά οργανικά κατιόντα που περιέχουν τις κατάλληλες λειτουργικές ομάδες μπορεί να είναι μια χρήσιμη στρατηγική για να βελτιώσουμε την αποτελεσματικότητα των οργανοαργίλλων για την αφαίρεση ειδικών οργανικών ρυπαντών από το περιβάλλον.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η συνεισφορά στο περιβάλλον της atrazine και simazine και οι επιπτώσεις λόγω της χρήσης τους πάνω στον άνθρωπο και σε άλλα πειραματόζωα καθώς και η περιγραφή διαφόρων μεθόδων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αντιμετώπιση των αρνητικών επιπτώσεων από τη χρήση τους στο περιβάλλον και τον άνθρωπο.

Η atrazine και η simazine είναι τριαζίνες, οι οποίες έχουν χρησιμοποιηθεί ή χρησιμοποιούνται ακόμη σαν γεωργικά φάρμακα. Η desethylatrazine (DEA), η desisopropylatrazine (DIA), η desethyldeisopropylatrazine (DACT), η hydroxyatrazine, και η hydroxysimazine είναι μερικά από τα προϊόντα αποικοδόμησης αυτών των τριαζινών. Οι τριαζίνες είναι άχρωμες προς άσπρες σκόνες με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό (5-170 mg/l) και πίεση ατμών χαμηλότερη από 10^{-6} mmHg.

Δεν υπάρχουν καθόλου φυσικές πηγές της atrazine. Στην πραγματικότητα ο συνολικά παραγόμενος όγκος απελευθερώνεται στο περιβάλλον, κυρίως στα εδάφη, σαν αποτέλεσμα της αγροτικής και άλλων πρακτικών ελέγχου των ζιζανίων.

Στην ατμόσφαιρα, η atrazine θα υπάρχει και στη σωματιδιακή και στη φάση των ατμών. Η σωματιδιακή φάση της atrazine αφαιρείται από την ατμόσφαιρα με υγρή και ξηρή εναπόθεση. Η atrazine στην φάση των ατμών μπορεί να αποικοδομηθεί στην ατμόσφαιρα από αντίδραση με φωτοχημικά παραγόμενες ρίζες υδροξυλίου, με ένα υπολογιζόμενο χρόνο ημιζωής 14 ωρών.

Οι τριαζίνες μπορεί να μεταφερθούν από τα σημεία εφαρμογής στα εδάφη είτε στα επιφανειακά νερά με απορροή είτε με έκπλυση στα υπόγεια νερά. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες των τριαζινών κάνουν αυτές ευαίσθητες στην έκπλυση και επιφανειακή απορροή, ειδικά κατά τη διάρκεια έντονων βροχοπτώσεων. Οι τριαζίνες έχουν μεγάλη δυνατότητα για μετακίνηση μέσω ενός διαλύματος και μέτρια δυνατότητα προσρόφησης στο έδαφος. Αυτές οι ιδιότητες έχουν σαν αποτέλεσμα τη ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών. Η atrazine και η simazine τείνουν να παραμένουν στα επιφανειακά και υπόγεια νερά (καθόλου ή βραδεία αβιοτική υδρόλυση και φωτόλυση, και χρόνο ημιζωής για αποικοδόμηση από 26 έως 253 ημέρες), με μια ενδιάμεση τάση να συνδεθούν στα ιζήματα (χρόνος ημιζωής για διάλυση στην υδατική φάση από 6 έως 134 ημέρες σε ελεγχόμενα συστήματα αερόβιου νερού - ιζήματος). Ο καθορισμός των τριαζινών στο επιφανειακό νερό ακολουθεί τις κύριες αιχμές των αγροτικών εφαρμογών που σχετίζονται με το ανοιξιάτικο φύτεμα. Το ποσό της atrazine που μεταφέρεται στα επιφανειακά νερά είναι αποτέλεσμα της συγκέντρωσης της atrazine και του ρυθμού ροής του νερού στα ρέματα - ποτάμια. Όταν η atrazine αποικοδομείται σε υδατικά συστήματα, η hydroxyatrazine, η desethylatrazine (DEA), η desisopropylatrazine (DIA) είναι τα κύρια προϊόντα που σχηματίζονται.

Μελέτες στον αγρό έδειξαν ένα χρόνο ημιζωής στο έδαφος 29 και 64-130 ημέρες για την atrazine και simazine, αντίστοιχα. Για τη simazine, ο χρόνος ημιζωής δειχθηκε να είναι υψηλότερος ακολουθώντας εφαρμογή το φθινόπωρο (130 ημέρες) από εφαρμογή την άνοιξη (64 ημέρες). Η υψηλότερη μικροβιακή δραστηριότητα αύξησε την αποικοδόμηση.

Όσον αφορά τη ρύπανση του υπόγειου νερού, οι περισσότεροι σημαντικοί μεταβολίτες της atrazine και simazine ήταν η desethylatrazine (DEA), η desisopropylatrazine (DIA), η hydroxyatrazine και η hydroxysimazine, αντίστοιχα. Η atrazine έχει μια μικρή προς μέτρια τάση να βιοσυγκεντρώνεται στους μικροοργανισμούς, στα φύκια, στους σκώληκες, στα σαλιγκάρια, στα υδάτινα ασπόνδυλα και τα ψάρια.

Τα γεωργικά φάρμακα που εφαρμόζονται επιφανειακά είναι περισσότερο ευαίσθητα στην απορροή και η ενσωμάτωση τους στο έδαφος μπορεί να μειώσει την απορροή. Ο χρόνος εφαρμογής του γεωργικού φαρμάκου μπορεί να επηρεάσει την απορροή και οι απώλειες είναι μεγαλύτερες όταν έντονες βροχοπτώσεις ακολουθούν την εφαρμογή. Εφαρμογή σε υγρά εδάφη όταν έντονες βροχοπτώσεις είναι πιθανές πρέπει να αποφεύγεται. Όταν η περίοδος των έντονων βροχοπτώσεων δεν μπορεί να προβλεπτή ακριβώς, ο κίνδυνος απορροής για ειδικές περιοχές μπορεί να υπολογιστεί από ιστορικά στοιχεία απορροής.

Επαγγελματική έκθεση στις τριαζίνες μπορεί να λάβει χώρα διαμέσου της επαφής με το δέρμα ή της εισπνοής κατά τη διάρκεια της παρασκευής, τυποποίησης ή εφαρμογής των ζιζανιοκτόνων. Ο γενικός πληθυσμός μπορεί να εκτεθεί στις τριαζίνες και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους δια μέσω της ευρείας διαδεδομένης παρουσίας στο περιβάλλον και ειδικά στο πόσιμο νερό. Καμιά σημαντική έκθεση δεν αναμένεται να λάβει χώρα μέσω των τροφίμων.

Γενικά, οι τριαζίνες είναι καλά απορροφούμενες στους αουραίους από τη στοματική οδό (50-70%). Ακολουθώντας δερματική έκθεση στους ανθρώπους μόνο το 5% της δόσης απορροφήθηκε. Κανένα στοιχείο δεν βρέθηκε στην τοξικοκινητική που ακολουθούσε εισπνοή. Οι τριαζίνες μεταβολίζονται εκτεταμένα και αποβάλλονται με ένα χρόνο ημιζωής 10-20 ωρών διαμέσω των ούρων αλλά επίσης και των κοπράνων.

Τα κύρια μονοπάτια βιομεταμόρφωσης των τριαζινών στους αουραίους είναι η N-απακλυλίωση από το σύστημα του υπατικού κυτοχρώματος P450, και η σύζευξη με τη γλουταθειόνη με είτε τα μητρικά μόρια είτε με τους N-απακλυλιωμένους μεταβολίτες προς το τελικά απεκκρινόμενο συζευγμένο μερκαπτουρικό οξύ. Οι αουραίοι και οι άνθρωποι παράγουν τον ίδιο τύπο μεταβολιτών ακολουθώντας έκθεση σε atrazine, αλλά βρέθηκαν ειδικές διαφορές στις αναλογίες των μεταβολιτών.

Η desethyldesisopropylatrazine (DACT) είναι ο κύριος μεταβολίτης της atrazine και της simazine. Η desisopropylatrazine (DIA) είναι επίσης μεταβολίτης της atrazine και της simazine. Η desethylatrazine (DEA) είναι μεταβολίτης της atrazine.

Εξαιτίας του κοινού τρόπου δράσης, η US-EPA έχει ομαδοποιήσει την atrazine, simazine και τα προϊόντα αποικοδόμησης τους desethylatrazine (DEA), desisopropylatrazine (DIA), and desethyldesisopropylatrazine

(DACT). Η hydroxyatrazine δεν περιλαμβάνεται σε αυτή την ομαδοποίηση λόγω της απουσίας επαγωγής των όγκων του μαστικού αδένος και μη πειστικών στοιχείων της επίδραση της στην ωχρινοτρόπο ορμόνη.

Μεταχείριση ζώων εργαστηρίου με τριαζίνες καταλήγει σε τοξικές επιδράσεις, όπως οι όγκοι του μαστικού αδένος σε θηλυκούς Sprague-Dawley αρουραίους και αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές αλλαγές. Ο βασικός προτεινόμενος τρόπος δράσης για την πρόκληση των όγκων και μερικών αναπαραγωγικών και αναπτυξιακών επιδράσεων είναι η διάσπαση του υποθαλαμικού - υποφυσιακού - ωθητικού άξονα οδηγώντας σε μειωμένο επίπεδο στον ορό της ωχρινοτρόπου ορμόνης με συνέπεια την αύξηση των επιπέδων στον ορό των οιστρογόνων και της προλακτίνης.

Οι IARC και US-EPA έχουν συμπεράνει ότι ο μηχανισμός με τον οποίο η atrazine αυξάνει τα περιστατικά όγκων του μαστικού αδένος δεν σχετίζεται με αυτόν στους ανθρώπους.

Η atrazine έχει ταξινομηθεί σαν ένα πιθανό καρκινογόνο. Πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι οι τριαζίνες προκαλούν χρωμοσωμικές αλλοιώσεις σε κύτταρα ωθηκών από Κινέζικους Hamster που είχαν εκτεθεί σε ρυπασμένο πόσιμο νερό.

Οι πρακτικές διαχείρισης για τον έλεγχο των υπολειμμάτων στο έδαφος αποτελούν μια αποδεκτή πρακτική στη γεωργία. Τα σχέδια διαχείρισης για μείωση της απορροής των γεωργικών φαρμάκων στο επιφανειακό και έκπλυσης στο υπόγειο νερό θα γίνει ένα νέο και προκλητικό μέρος της γεωργίας τα επόμενα χρόνια.

Οι πρακτικές διαχείρισης που μειώνουν τα γεωργικά φάρμακα στα επιφανειακά νερά μπορεί να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες : 1) επιλογή προϊόντος και αποτελεσματική χρήση, και 2) διαχείριση εδάφους, σπόρων και γεωργικών φαρμάκων.

Η χρήση καλύτερων πρακτικών διαχείρισης και μελετών στον αγρό που εξετάζουν τα συστήματα καλλιέργειας, τη χρήση φυτρωμένων λωρίδων διήθησης, τη χρήση μικροοργανισμών του εδάφους και τη χρήση οργανικών συστατικών και άλλων τρόπων προστασίας του περιβάλλοντος, βελτιώνουν την αποτελεσματικότητα μη μετακίνησης της atrazine και simazine από τα σημεία εφαρμογής στα εδάφη και άρα τη ρύπανση του περιβάλλοντος.

BIBΛIOΓPAΦIA

- Acero, J.L., K. Stemmler and U. von Gunten. 2000. Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. *Environ. Sci. Technol.* 34: 591-597.
- ACGIH (1991). Atrazine (and related symmetrical triazines). In: TLV's Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents and Biological Exposure Indices for 1991-1992. Cincinnati, OH, 97-99.
- Ahrens, W. H. *Herbicide Handbook*. W. H Ahrens(eds). 7th ed. Weed Science Society of America. Champaign, IL. 1994.
- Akinyemiju, O.A. Persistence of atrazine in a humid tropical soil in the early and late cropping seasons. *Turrialba*, v. 41, n. 2, p. 129-134, 1991.
- Albanis, T. A., Hela, D. G., Sakellarides, T. M., and Konstantinou, I. K. 1998. Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground water of Imathia (N. Greece) by means of solid - phase extraction disks and gas chromatography. *J. Chromat. A.* 823: 59-71.
- Albanis, T.A., and I.K. Konstantinou. 1998. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soil-sorbed phase under environmental conditions. *Abstr. Paper Am. Chem. Soc.* 217 : p. U82.
- Alexander, M. (1995) How toxic are toxic chemicals in soil? *Environmental Science and Technology*, 29, 2713-2717.
- Allan, D.L., T. Raphu., Mandelbaum, and L.P. Wackett. 1993. Rapid Hydrolysis of Atrazine to Hydroxyatrazine by Soil Bacteria. *Environmental Science & Technology* 27(9): 1943-1946.
- Andreu, V. and Y. Pico. 2004. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 23, No. 10-11
- Andreux, F., Portal, J. M., Schiavon, M., Bertin, G. & Barriuso, E. (1991) The usefulness of humus fractionation methods in studies about the behaviour of pollutants in soils. *Toxicol-Environ-Chem* 31/32, 29-38.
- Andersen, J.H, M.E. Poulsen, R.L.L. Bille, and O. Meyer (2003). *Pesticidrester i fødevarer 2002 - resultater fra den danske pesticidkontrol.*
- Arnold D.J.S. Movement of pesticides in non-target areas. Eighth International Congress of Pesticide Chemistry, Options 2000, American Chemical Society, Washington DC, 1995.
- At (2002). Grænseværdier for stoffer og materialer. *At-vejledning C.0.1*, October 2002.
- ATSDR (2001). Toxicological Profile for Atrazine. Draft for public comment. U.S. Department of Health & Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- AVJ (2001). Erfaringsopsamling - amternes undersøgelser af pesticidpunktkilder. *Teknik og Administration* nr. 2. Amternes Videncenter for Jordforurening.
- Azevedo, D.A., S. Lacorte, T. Vinhas, P. Viana, and D. Barcelo, 2000. Monitoring of priority pesticides and other organic pollutants in river water

from Portugal by gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 879: 13-26.

---Bailey, G.W., and J.L. White, 1970. Factors Influencing the Adsorption, Desorption, and Movement of Pesticides in Soil, *Residue Review*, 32, pp29-92.

Bakke, J., Larson, J. D., and Price, C. E. 1972. Metabolism of atrazine and 2-hydroxyatrazine by the rat. *J. Agric. Food Chem.* 20: 602-607.

--- Balduini, L., M. Matoga, E. Cavalli, E. Seilles, D. Riethmuller, M. Thomassin, and Y.C. Guillaume, 2003. Triazinic herbicide determination by gas chromatography-mass spectrometry in breast milk. *Journal of Chromatography B* 794: 389-395.

--- Baltussen, B., P. Sandra, F. David, and C. Cramers, 1999. Stir bas sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles. *Journal of Microcolumn Separation* 11: 737-747.

---Balu, K., P.W. Holden, L.C. Johnson, and M.W. Cheung. 1998. Summary of Ciba Crop Protection groundwater monitoring study for atrazine and its degradation products in the United States. In L.G. Ballantine et al. (ed.) *Triazine herbicide: Risk assessment*. ACS Symp. Ser. 683: 227-238.

---Barbash, J.E., G.P. Thelin, D.W. Kolpin, and R.J. Gilliom. 2001. Major Herbicides in Ground Water. *J. Environ. Qual.* 30: 831-845.

---Barriuso, E., M. Schiavon, F. Andreux, and J.M. Portal. 1991. Localization of atrazine non-extractable (bound) residues in soil size fractions. *Chemosphere* 12: 1131-1140.

---Barriuso, E., U. Baer, and R. Calvet, 1992a. Dissolved Organic Matter and Adsorption-Desorption of Dimefuron, Atrazine, and Carbetamide by Soils, *J. Environ. Qual.*, 21, pp. 359-367.

---Barriuso, E., C.H. Feller, R. Calvet, and C. Cerri, 1992b. Sorption of Atrazine, Terbutyrn, and 2,4-D Herbicides in Two Brazilian Oxisols, *Geoderma*, 53, pp. 155-167.

---Barriuso, E (1994). Pesticides Pollution of Soils-Analytical Aspects. *Analysis Magazine*, 22, M13-M15.

---Barriuso, E., D.A. Laird, W.C. Koskinen, and R.H. Dowdy, 1994. Atrazine Desorption from Smectites, *Soil Sci. Soc. Amer. J.*, 1994, pp. 1632-1638.

---Barriuso, E., and W.C. Koskinen, 1996. Incorporating Nonextractable Atrazine Residues into Soil Size Fractions as a Function of Time. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, pp. 150-157.

---Barriuso, E., S. Houot, and C. Serra-Wittling, 1997. Influence of Compost Addition to Soil on the Behaviour of Herbicides, *Pestic. Sci.*, 49, pp. 65-75.

---Battagline, W. A. and Goolsby, D. A. 1999. Are shifts in herbicide use reflected in concentration changes in Midwestern rivers?. *Environ. Sci. Technol.* 33: 2917-2925.

--- BCERF (1998a). Critical evaluation of simazine's breast cancer risk. Cornell University. Program on Breast Cancer and Environmental Risk Factors in New York State.

<http://envirocancer.cornell.edu/CriticalEval/Pesticide/CE.simazine.pdf>

- BCERF (1998b). Critical evaluation of cyanazine's breast cancer risk. Cornell University. Program on Breast Cancer and Environmental Risk Factors in New York State.
<http://envirocancer.cornell.edu/CriticalEval/Pesticide/CE.cyanazine.pdf>
- Beltran, J. Gerritse, R. G. and Hernandez, F. 1998. Effect of flow rate on the adsorption and desorption of glyphosate, simazine, and atrazine in columns of sandy soils. *Europ. J. Soil Science*. 49: 149-156.
- Ben-Hur, M., J. Letey, W.J. Farmer, C.F. Williams, and S.D. Nelson. 2003. Soluble and Solid Organic Matter Effects on Atrazine Adsorption in Cultivated Soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 67: 1140-1146.
- Bergstrom, L., A. McGibbon, S. Day, and M. Snel. 1991. Leaching potential and decomposition of clopyralid in Swedish soils under field conditions. *Environ. Toxicol. Chem.* 10: 563-571.
- Bergstrom, L. & Stenstrom, J. (1998) Environmental Fate of Chemicals in Soil. *Ambio*, 27, 16-23.
- Best, J.A., Weber, J.B. and Monaco, T.J. Influence of soil pH on s-triazine availability to plants. *Weed Science*, v.23, p. 378-382, 1975.
- Bollag, J.M., and Liu, S.Y. Biological transformation processes of pesticides. In: Cheng, H.H. (Ed.). *Pesticide in the soil environment: processes, impacts, and modeling*. Madison: Soil Science Society of America, 1990. p. 169-211.
- Bollag J. & Myers, C.(1992) Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances. *Science of the Total Environment*, 117/118, 357-366.
- Bollag, J., Myers, C.J. & Minard, R.D. (1992) Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter. *The Science of the Total Environment*, 123/124, 205-217.
- Bouquard, C., J. Ouazzani, J.-C. Prome, Y. Michel-Briand, and P. Plesiat, 1997. Dechlorination of Atrazine by a *Rhizobium* sp. Isolate, *Appl. And Environ. Microbiol.*, 63, pp. 862-866.
- Bourguine, F.P., J.I. Chapman, H. Kerai, J.L. Duval, J.G. Green and D. Hamilton. 1995. The degradation of atrazine and other pesticides by photolysis. *J. Chart. Inst. Water Environ. Manag.* 9 : 417-423.
- Bouwer, H. 1986. Intake rate: Cylinder infiltrometer. P. 825-844. In A. Klute (ed.). *Methods of soil analysis. Part 1.* 2nd ed. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI.
- Bradway, D.E., and Moseman R.F. 1982. Determination of urinary residue levels of the N-dealkyl metabolites of triazine herbicides. *J. Agric. Food Chem.* 30: 244-247.
- Braun, A.L., and L.S. Hawkins. 1991. Presence of bromacil, diuron, and simazine in surface water runoff from agricultural fields and non-crop sites in Tulare County, California. Report PM91-1. Environ. Monitoring and Pest Management Branch, California Dep. of Pesticide Regulation, Sacramento.
- Brereton, C., House, W. A., Armitage, P.D., and Wotten, R.S. 1999. Sorption of pesticides to novel materials: snail pedal mucus and blackfly silk. *Environ. Poll.* 105: 55-65.

- Brouwer, W.W.M., J.J.T. Boesten, and W.G. Siegers. 1990. Adsorption of transformation products of atrazine by soil. *Weed Res.* 30: 123-128.
- Brown, C.B., and J.L. White, 1969. Reactions of 12 s-Triazines with Soil Clays, *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 33, pp. 863-867.
- Brüsch W, Stockmarr J, Kelstrup N, von Platen-Hallermund G and Rosenberg P (2004). Pesticidforurennet vand i små vandforsyningsanlæg. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse, Rapport 2004/9.
- Burauel, P., Wais, A. & Fuhr, F. (1998) Soil-bound residues in Fuhr, F, Hance, RJ, Plimmer, JR, and Nelson, JO.(Eds). *The lysimeter concept.* 177-188. American Chemical Society. ACS Symposium Series.
- Burkhard, N., and J. A. Guth. 1981. Chemical hydrolysis of 2-chloro-4,6-bis (alkylamino)-1,3,5-triazine herbicides and their breakdown in soil under the influence of adsorption. *Pestic Sci* 12: 45-52.
- Butters, G.L., J.G. Benjamin, L.R. Ahuja, and H. Ruan. 2000. Bromide and Atrazine Leaching in Furrow- and Sprinkler-Irrigated Corn. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64: 1723-1732.
- Cacho, C., E. Turiel, A. Martin-Esteban, D. Ayala, and C. Perez-Conde.2006. Semi-covalent imprinted polymer using propazine methacrylate as template molecule for the clean-up of triazines in soil and vegetable samples. *Journal of Chromatography A*, 1114: 255-262.
- Cai, Z., D. Wang, and W.T. Ma, 2004. Gas chromatography/ion trap mass spectrometry applied for the analysis of triazine herbicides in environmental waters by an isotop dilution technique. *Analytica Chimica Acta* 503: 263-270.
- Capriel, P., A. Haisch, and S.U. Khan, 1985. Distribution and Nature of Bound (Nonextractable) Residues of Atrazine in a Mineral Soil Nine Years after the Herbicide Application, *J. Agric. Food Chem.*, 33, pp. 567-569.
- Carabias-Martinez, R., R. Rodriguez-Gonzalo, E. Fernandez-Laespada, L. Calvo-Seronero. and F.J. Sanchez San Roman. 2003a. Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain). *Water Research* 37: 928-938.
- Carabias-Martinez, R, C, Garcia-Hermida, E, Rodriguez-Gonzalo, F.E. Soriano-Bravo, and J. Hernandez-Mendez. 2003b. Determination of herbicides, including thermally labile phenylureas, by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1002: 1-12.
- Carabias-Martinez, R., E. Rodriguez-Gonzalo, E. Herrero-Hernandez. 2005. Determination of triazines and dealkylated and hydroxylated metabolites in river water using a propazine-imprinted polymer. *Journal of Chromatography A*, 1085 : 199-206.
- Carabias-Martinez, R., E. Rodriguez-Gonzalo, and E. Herrero - Hernandez. 2006. Behaviour of triazine herbicides and their hydroxylated and dealkylated metabolites on a propazine-imprinted polymer Comparative study in organic and aqueous media. *Analytica Chimica Acta* 559: 186-194.
- Carter, A. Herbicide movement in soils: principles, pathways and processes, *Weed Research* 40:113-122(1999).

- Celis, R., J. Cornejo, Hormosin, and W.C. Koskinen, 1997. Sorption-Desorption of Atrazine and Simazine by Model Soil Colloidal Components, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 61, PP. 436-443.
- Celis, R., Cornejo, J., Hormosin, M. C., and Koskinen, W. C. 1998. Sorption of atrazine and simazine by model associations of soil colloides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 62: 165-171.
- Chafer-Pericas, C., R. Herraiez- Hernandez, and P. Campins-Falco. 2006. On-fibre solid-phase microextraction coupled to conventional liquid chromatography versus in-tube solid-phase microextraction coupled to capillary liquid chromatography for the screening analysis of triazines in water samples. *JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A* 1125 (2): 159-171
- Chapuis, F., V. Pichon, F. Lanza, S. Sellergren, and M-C Hennion, 2003. Optimization of class-selective extraction of triazines from aqueous samples using a molecularly imprinted polymer by a comprehensive approach of retention mechanism. *Journal of Chromatography A* 999: 23-33.
- Charizopoulos, E & Papadopoulou-Mourkidou, E. Occurrence of pesticides in rain of the Axios River basin, Greece, *Environmental Science & Technology* 33:2363-2368(1999).
- Chevreuil, M., Garmouma, M., Teil, M. J., and Chesterikoff, A. 1996. Occurrence of organochlorines (PCBs, pesticides) and herbicides (triazines, phenylureas) in the atmosphere and in the fallout from urban and rural sations of the Paris area. *Science Total Environ.* 182: 25-37.
- Chien, Y.-Y., and W.F. Bleam. 1997. Fluorine-19 nuclear magnetic resonance study of atrazine in humic and sodium dodecyl sulphate micelles swollen by polar and nonpolar solvents. *Langmuir* 13:5283-5288.
- Chien, Y.-Y., E.-G. Kim, and W.F. Bleam. 1997. Paramagnetic relaxation of atrazine solubilized by humic micellar solutions. *Environ. Sci. Technol.* 31:3204-3208.
- Chien, Y.-Y., and W.F. Bleam. 1999. Two-dimensional NOESY nuclear magnetic resonance study of pH - dependent change in humic acid conformation in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 32: 3653-3658.
- Chin, Y-P., K.D. Kimble, and C.R. Swank. 1996. The sorption of 2-methylnaphthalene by Rossburg soil in the absence and presence of a nonionic surfactant. *J. Contam. Hydrol.* 22: 83-94.
- Chow, E. and Hart, S. 1995. 2-Year dietary toxicity/oncogenicity study with G-34048 (hydroxyatrazine) in rats: Final report: Ciba-Geigy Corporation. Lab project number F-00125. MRID 43532001.
- Clausen, L., and Fabricius, I. 2001. Atrazine, Isoproturon, Mecoprop, 2,4-D, and Bentazone Adsorption onto Iron Oxides. *J. Environ. Qual.* 30: 858-869.
- Clausen, L., I. Fabricius, and L. Madsen. 2001. Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and α -alumina. *J. Environ. Qual.* 30: 846-857.
- Clay, S.A., and W.C. Koskinen. 1990. Adsorption and desorption of atrazine, hydroxyatrazine, and S-glutathiane atrazine on two soils. *Weed Sci.* 38:262-266.
- Clay, S.A., and W.C. Koskinen, 1990. Characterization of Alachlor and Atrazine Desorption from Soils, *Weed Sci.*, 38, pp. 74-80.

- Clement, M., S. Arzel, B. Le Bot, R. Seux, and M. Millet, 2000. Adsorption/thermal desorption-GC/MS for the analysis of pesticides in the atmosphere. *Chemosphere* 40: 49-56.
- Cogger, C. G., Bristow, P. R., Stark, J. D., Getzin, L. W., and Montgomery, M. 1998. Organic chemicals in the environment. *J. Environ. Qual.* 27: 543-550.
- Cohen, S.Z., Creeger, S.M., Carsel, R.F., & Enfield, C.G. Potential for pesticide contamination of groundwater resulting from agricultural uses. In: *Treatment and Disposal of pesticide wastes* (RF Kruger & JN Seiber Eds). ACS Symposium Series No. 259, American Chemical Society, Washington DC, pp. 297-325(1984).
- Comber, S. D. W. 1999. Abiotic persistence of atrazine and simazine in water. *Pestic. Sci.* 55: 696-702.
- Conner, K., Howell, J., Chen, I., Liu, H., Berhane, K., Sciarretta, C., Safe, S., and Zacharewski, T. 1996. Failure of chloro-s-triazine-derived compounds to induce estrogen receptor-mediated responses in vivo and in vivo MRID 43934403. *Fundam. Appl. Toxicol.* 30, 93-101.
- Conte, P., and A. Piccolo. 1999. Conformal arrangement of dissolved humic substances. *Environ. Sci. Technol.* 33: 1682-1690.
- Cook, A. and Hutter, R. 1984. Deethylsimazine bacterial Dechlorination, deamination and complete degradation. *J. Agric. Food Chem.* 32: 581-585.
- Cook, A.M. 1987. Biodegradation of s-triazine xenobiotics. *FEMS Microbiology Reviews* 46: 93-116.
- Cook, J.1989. Ninety-Day Feeding Study with INL 5300-20: Effect oh Estrous Cycle. Haskell Laboratory, Report No. 112-89: Medical Research Project No. 8435-001. MRID 41181901.
- Cooper, R. L., Parrish, M. B., McElroy, W. K., Rehnberg, G. L., Hein, J. F., Goldman, J. M., Stoker, T. E. and Tyrey, T. E. 1995. Effect of atrazine on the hormonal control of the ovary. *The Toxicologist.* 15(1): 294.
- Cooper, R. L., Stoker, T. E., Goldman, J. M., Hein, J. F., and Tyrey, L. 1996. Atrazine disrupts hypothalamic control of pituitary-ovarian function. *The Toxicologist.* 30: 66.
- Cooper, R. L. Stoker, T. E., McElroy, W. K., and Hein, J. 1998. Atrazine (ATR) disrupts hypothalamic catecholamines and pituitary function. *The Toxicologist.* 42: 160.
- Cox, L., Hermosin. M. C., and Cornejo, J. 1999. Leaching of simazine in organic-amended soils. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 30: 1697-1706.
- Cooper, R.L., Stoker, T.E., Tyrey, L., Goldman, J.M., and McElroy, W.K. 2000. Atrazine disrupts the hypothalamic control of pituitary-ovarian function. *Tox. Sci.* 53:297-307.
- Cox, L., Celis, R., Hermosin, M. C., Cornejo, J., Zsolnay, A., and Zeller, K. 2000a. Effects of organic amendments on herbicide sorption as related to the nature of the dissolved organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4600-4605.
- Cox, L., Celis, R., Hermosin, M. C., and Cornejo, J. 2000b. Natural soil colloids to retard simazine and 2,4-D leaching in soil. *J. Agric. Food Chem.* 48: 93-99.

- Cox, L., A. Cecchi, R. Celis, M.C. Hermosin, W.C. Koskinen, and J. Cornejo. 2001. Effect of Exogenous Carbon on Movement of Simazine and 2,4-D in Soils. *Soil Science Society of America Journal* 65: 1688-1695.
- Cox, L., Cecchi, A., Celis, R., Hermosin, M. C., Koskinen, W. C., and Cornejo, J. 2001. Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2,4-D in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 65: 1688-1695.
- Calderbank, A. (1989) The occurrence and significance of bound pesticide residues in soil. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 108, 71-103.
- Cremlyn, R. J. *Agrochemicals; Preparation and mode of action.* John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, UK. 1990. pp. 241.
- Cruz-Guzman, M., R. Celis, M.C. Hermosin, and J. Cornejo. 2004. Adsorption of the herbicide simazine by montmorillonite modified with natural organic cations. *Environ Sci Technol.* 38(1): 180-6.
- Cserhati, T., and E. Forgacs. 2001. *Chromatography in Environmental Protection.* Harwood Academic: Australia.
- Cserhádi, T., E. Forgács, Z. Deyl, I. Miksik, and A. Eckhardt. 2004. Chromatographic determination of herbicide residues in various matrices. *Biomed. Chromatogr.* 18: 350-359.
- Csutoras, Cs., and A. Kiss. 2007. Efficient method for the characterization of the interaction of pesticides with different soil samples. *Microchemical Journal* 85: 21-24.
- Cummings, A. M., Rh Marshall, C.E., *The Physical Chemistry and Mineralogy of Soil, Vol I* John Wiley and Sons, New York, N.Y., 388pp.
- odes, B. E., and Cooper, R. L. 2000. Effect of atrazine on implantation and early pregnancy in 4 strains of rats. *Toxicol. Sci.* 58, 135-143.
- Curren, M. S. S., and King, J. W. 2001. Solubility of triazines pesticides in pure and modified subcritical water. *Anal. Chem.* 73: 740-745.
- Dabrowska, H., L. Dabrowski, M. Biziuk, J. Gaca, and J. Namisnik. 2003. Solid-phase extraction clean-up of soil and sediment extracts for the determination of various types of pollutants in a single run. *Journal of Chromatography A* 1003: 29-42.
- Dagnac, T., S. Bristeau, R. Jeannot, C. Mouvet, and N. Baran. 2005. Determination of chloroacetanilides, triazines and phenylureas and some of their metabolites in soils by pressurised liquid extraction, GC-MS/MS, LC-MS and LC-MS/MS. *Journal of Chromatography A*, 1067: 225-233.
- Dalluge, J, T. Hankemeier R.J.J. Vreuls, and UATh Brinkman. 1999. On-line coupling of immunoaffinity-based solid-phase extraction and gas chromatography for the determination of s-triazines in aqueous samples. *Journal of Chromatography A* 830: 377-386.
- Daniels, W. M., House, W. A., Zhmud, B. V., Rae, J. E., and Parker, A. 1998. Diffusive movement of simazine and lindane in river-bed sediments. *Pestic. Sci.* 54: 212-222.
- Davis, N. M., and Lydy, M. J. 2002. Evaluation best management practices at an urban golf course. *Environ. Tox. Chem.* 21: 1076

- Dec, J. & Bollag, J.(1997) Determination of covalent and non-covalent binding interactions between xenobiotic chemicals and soil. *Soil Science*, 162, 858-875.
- deJonge, L., deJonge, H., Moldrup, P., Jacobsen, O. & Christensen, B. (2000) Sorption of prochloraz on primary soil organomineral size separates. *Journal of Environmental Quality*, 29, 206-213.
- Delmonte, A.A., Bedmar, F., Mantecon, J.D., Echeverria, H., and Barassi, C.A, Residual phytotoxicity and chemical persistence of atrazine in soils of the southeast of Buenos Aires Province, Argentina. *Journal of Environmental Biology*, v. 18, n. 3, p. 201-207, 1997.
- Donnelly, P.K., J.A. Entry, and D.L. Crawford, 1993. Degradation of Atrazine and 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid by Mycorrhizal Fungi at Three Nitrogen Concentrations In Vitro, *Appl. And Environ. Microbiol*, 59, pp. 2642-2647.
- Dorfler, U., and Scheunert, U. D. 1997. S-triazine herbicides in rainwater with special reference to the situation in Germany. *Chemosphere*. 35: 77-85.
- Drori, Y., Z. Aizenshtat, and B. Chefetz. 2005. Sorption-Desorption Behavior of Atrazine in Soils Irrigated with Reclaimed Wastewater. *Soil Sci Soc Am J* 69: 1703-1710.
- Drozd J., Gonet, S.S., Senesi, N. and Weber J. (1997): The role of humic substances in the ecosystem and in environmental protection PTSH, Wroclaw, Poland
- EC (1996a). European Commission Peer Review Programme: Atrazine (incl. addenda).
- EC (1996b). European Commission Peer Review Programme: Simazine (incl. addenda).
- Eldridge, J., Wetzell, L., Tisdell, M., and Luempert, L. G. 1993. Determination of Hormone Levels in Sprague-Dawley Rats Treated with Atrazine Technical: Revised Supplement to Final Report. Hazleton Washington, Inc. Lab Project Number: 483-278. MRID 42743902.
- Eldridge, J.C., Wetzell, L.T., Stevens, J.T., Simpkins, J.W. 1999. The mammary tumor response in triazine-treated female rats: A threshold-mediated interaction with strain and species-specific reproductive senescence. *Steroids* 64: 672-678.
- Ελευθεροχωρινός Η., ΖΙΖΑΝΙΟΛΟΓΙΑ-Βιολογία και καταπολέμηση των Ζιζανίων. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης 1988.
- Enoch R., S. Greiner, G. Youngblood, C. Davis, and S.E. Fenton. 2003. Effects from gestational exposure to a mixture of atrazine and its biological metabolites in male Long-Evans rats. *Toxicologist* 72 (Suppl 1), 275.
- Erickson E.L, and K.H. Lee. 1989. Degradation of atrazine and related s-triazines. *Crit. Rev. Environ. Cont.* 19: 1-14.
- Ertunc, T., Hartlieb, N., Berns, A., Klein, W., and Schaeffer, A. 2002. Investigation on the binding mechanism of the herbicide simazine to dissolved organic matter in leachates from compost. *Chemosphere*.49: 597-604.
- EU (2003). EU MRLs for pesticides. Updated 28/10/2003.
http://europa.eu.int/comm/food/fs/ph_ps/pest/index_en.htm

- Evangelou, V.P., and J. Wang. 1993. Differences between infrared spectra of atrazine obtained under transmittance and diffuse reflectance modes. *Spectrochim. Acta* 49A:291-295.
- Evgenidou, E., and Fytianos, K. 2002. Photodegradation of triazine herbicides in aqueous solutions and natural waters. *J. Agric. Food Chem.* 50: 6423-6427.
- Exttoxnet. 2003. Extension Toxicology Network. DPR Aquatictox database. Pesticide information profile : Simazine.
- Ezzelle, J. 2000. Accelerated solvent extraction (ASE) of pesticide residues in food products. *GIT Laboratory Journal* 1: 17-18.
- Fenton S.E., S.N. Greiner, G.L. Youngblood, and C.C. Davis. 2002. Effects from gestational exposure to a mixture of atrazine and its biological metabolites in male Long-Evans rats. *Biol Reprod* 66 (Suppl 1), 199-200.
- Ferrante, D. (1996) Sorption Processes.
- Ferrer, C., M.J. Gomez , J.F. Garcia-Reyes , I. Ferrer , E.M. Thurman, and R. Fernandez-Alba. 2005. Determination of pesticide residues in olives and olive oil by matrix solid phase dispersion followed by gas chromatography/mass spectrometry and liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1069, 183-194.
- Filazzola, M. T., Sannino, F., and Gianfreda, L. 1999. Effect of various pollutants and soil-like constituents on laccase from *Cerrena unicolor*. *J. Environ. Qual.* 28: 1929-1938.
- Flury, M. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils-a review. *Journal of Environmental Quality*, v. 25, p. 25-45, 1996.
- Flury, M. 1996. Experimental evidence of transport of pesticides through field soils; a review. *J. Environ. Qual.* 25: 24-45.
- Fomsgaard S. Inge. The Influence of Sorption on the Degradation of Pesticides and other Chemicals in Soil. Danish Institute of Agricultural Sciences. Environmental Project No. 902, 2004.
- Frede, H.G., Fisher, P. & Bach, M. Reduction of herbicide contamination in flowing waters. *Z. Pflanzenernahr. Bodenk.* 161:395-400(1998).
- Freeze, R.A., and J.A. Cherry. 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Fritz, J. S., 1999. *Analytical Solid-Phase Extraction*, WILEY-VCH, New York.
- Fuscaldo, F., Bedmar, F., and Monterubbianesi, G. 1999. Persistence of atrazine, metribuzine and simazine herbicides in two soils. *Pesq. Agropec. Bras., Brasilia*, v. 34, n. 11, p. 2037-2044.
- Gaber, H.M., W.P. Inskeep, S.D. Comfort, and Wraith. 1995. Nonequilibrium transport of atrazine through large intact soil cores. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 59: 60-67.
- Gamble, D.S., C.H. Langford, and G.R. Barrie-Webster. 1994. Interactions of pesticides and metal ions with soils. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 135:63-90.
- Garcia-Valcarcel, A. I. and Tadeo 1999. Influence of soil moisture on sorption and degradation of hexazinon and simazine in soil. *J. Agric. Food Chem.* 47(9): 3895-3900.

- Gavao, B., Semple, K. & Jones, K. (2000) Bound pesticides residual in soils: a review. *Environmental Pollution*, 108, 3-14.
- Gaynor, J.D., C.S. Tan, C.F. Drury, T.W. Welacky, H.Y.F. Ng, and W.D. Reynolds. 2002. Runoff and Drainage Losses of Atrazine, Metribuzin, and Metolachlor in Three Water Management Systems. *J. Environ. Qual.* 31: 300-308.
- Gerspach, R. 1991. 3-Month oral toxicity study in rats. Ciba-Geigy Limited, Basle Switzerland. Study number 901264. MRID 43013206.
- Γιάσογλου Ι. Ν. , Μαθήματα Γεωργικής Χημείας (Εδαφολογία) Ι. Περιγραφή εδαφικού συστήματος, Αθήνα, 1983 .
- Glenn, S., and Angle, J. S. 1987. Atrazine and simazine in runoff from conventional and no-till corn watersheds. *Agric. Ecosystems and Environ.* 18: 273-280.
- Glotfelty, D. E., Leech, M. M., Jersey, L., and Taylor, A. W. 1989. Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, Alachlor, and taxaphene. *J. Agric. Food Chem.* 37: 546-551.
- Gong, A., C. Ye, X. Wang, Z. Lei, and J. Liu. 2001. Dynamics and mechanism of ultraviolet photolysis of atrazine on soil surface. *Pest Manag. Sci.* 57: 380-385.
- Goswami, K.P. and R.E. Green. 1971. Microbial Degradation of the Herbicide Atrazine and 2-Hydroxy Analog in Submerged Soils. *Environmental Science & Technology* 5: 426-429.
- Graber, E.R., and M.D. Borisover. 1998. Hydration-facilitated sorption of specifically interacting organic compounds by model soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.* 32:258-263.
- Gray, N.F. Drinking water quality. Problems and Solutions. John Wiley & Sons, New York (1994).
- Green, R.E. Pesticide-clay-water interaction. IN: Guenzi, W.D. (Ed.). Pesticide in soil and water. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p. 3-37.
- Guardia-Rubio, M., M.L. Fernandez-De Cordova, M.J. Ayora-Canada, and A. Ruiz-Medina. 2006. Simplified pesticide multiresidue analysis in virgin olive oil by gas chromatography with thermoionic specific, electron-capture and mass spectrometric detection. *J Chromatography A.* 1108(2):231-9.
- Gunasekara, A. S. 2004. Environmental Fate of Simazine. Sacramento, CA 95812.
- Gustafson, D.I. Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability, *Environmental Toxicology and Chemistry* 8: 339-357(1989).
- Habecker, M. A. Environmental Contamination at Wisconsin Pesticide mixing/loading facilities: Case study, investigations and remedial action evaluation. Wisconsin Department of Agriculture, Trade and consumer Protection, Agricultural Resource management Division, Madison, WI. 1989. pp. 80.
- Hamada, M., and R.Wintersteiger, 2002. Rapid screening of triazines and quantitative determination in drinking water. *Journal of Biochemical and Biophysical Methods* 53: 229-239.

- Hance, R.J., *Weed Res.*, 7: 29-36, 1967
- Hang, S., E. Barriuso, and S. Houot. 2003. Behavior of ¹⁴C-Atrazine in Argentinean Topsoils under Different Cropping Managements. *J. Environ. Qual.*32:2216-2222.
- Harman-Fetcho, J. A., McConnell, L. L., and Baker, J. E. 1999. Agricultural pesticides in the Patuxent River, a tributary of the Chesapeake Bay. *J. Environ. Qual.* 28: 928-938.
- Harris, C., and Sheets, T. Influence of soil properties on adsorption and phytotoxicity of CIPC, diuron and simazine. *Weeds*, v. 13, p. 215-219, 1965.
- Harris, C.I., Woolson, E.A., and Hummer, B.E. Dissipation of herbicides at three soil depths. *Weed Science*, v. 17, p. 27-31, 1969.
- Hartlieb, N., Marschner, B., and Klein, W. 2001. Transformation of dissolved organic matter (DOM) and ¹⁴C labeled organic contaminants during composting of municipal biowaste. *Sci. Total Environ.* 278: 1-10.
- Hassink, J., Klein, A., Kordel, W. and Klein, W. 1994. Behavior of herbicides in non-cultivated soils. *Chemosphere.* 28: 285-295.
- Hayes, M.H.B. 1970. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on organic matter chemistry. *Res. Rev.* 32: 131-174.
- Hayo, M.G. & van de Werf. Assessing the impact of pesticides on the environment, *Agriculture, Ecosystems and Environment* 60: 81-96 (1996).
- Hazelette, J. and Green, J. 1987. Oncogenicity Study in Mice : Atrazine Technical. Ciba-Geigy Corp. Laboratory Study No. 842120. MRID 40431302.
- Helmke, M.F., W.W. Simpkins, and R. Horton. 2005. Fracture-Controlled Nitrate and Atrazine Transport in Four Iowa Till Units. *J. Environ. Qual.* 34: 227-236.
- Hequet, V., P. Le Cloirec, C. Gonzalez, and B. Meunier. 2000. Photocatalytic degradation of atrazine by porphyrin and phthalocyanine complexes. *Chemosphere* 41: 379-386.
- Hernandez, F., J. V. Sancho, and O. J. Pozo, 2005. Critical review of the application of liquid chromatography/mass spectrometry to the determination of pesticide residues in biological samples, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 382 : 934.
- Herwig, U., E. Klumpp, H.-D. Narres, M. J. Schwuger. 2001. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science* 18: 211-222.
- Hiskia, A., A. Troupis, and E. Papaconstantinou. 2002. Environmental photocatalytic processes with POM. The photodecomposition of atrazine and photoreduction of metal ions from aqueous solutions. *INTERNATIONAL JOURNAL OF PHOTOENERGY*, Vol. 4.
- Holden, L.R., J.A. Graham, R.W. Whitmore, W.J. Alexander, R.W. Pratt, S.K. Liddle, and L.L. Piper. 1992. Results of the National Alachlor Well Water Survey. *J. Environ. Qual.* 26: 935-943.
- Hopenhayn R.C., M.L. Stump, and S.R. Browning. 2002. Regional assessment of atrazine exposure and incidence of breast and ovarian cancers in Kentucky. *Arch Environ Contam Toxicol* 42: 127-136.

- Horowitz, M. Evaluation of herbicide persistence in soil. *Weed Research*, v. 9, p. 314-321, 1969.
- Howell, J. (1997) *Soil & Nutrient Management - Soil Basics*. University of Massachusetts Extension.
- Huang, S.B., T.J. Mayer, R.A. Yokley, and R. Perez, 2006. Direct aqueous injection liquid chromatography/electrospray ionization-mass spectrometry/mass spectrometry analysis of water for atrazine, simazine, and their chlorotriazine metabolites. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (3): 713-719
- Huang, W., Schlautman, M. & Weber, W. 1996. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments 5 : The influence of near-surface characteristics in mineral domains. *Environmental Science and Technology*, 30, 2993-3000.
- Huang, W., and W.J. Weber, Jr., 1997. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 10. Relationships Between Desorption, Hysteresis, and Chemical Characteristics of Organic Domains, *Environ. Sci. Technol.*, 31, pp. 2562-2569.
- Huston, P. L., and Pignatello, J. J. 1999. Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted fenton reaction. *Wat. Res.* 33: 1238-1246.
- IARC (1999a). Atrazine. In : *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans*, Vol. 73, Lyon, 59-113.
- IARC (1999b). Simazine. In : *IARC Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk to Humans*, Vol. 73, Lyon, 625-640.
- Ikai, A., and R. Osterberg. 1996. Atomic force microscopy of humic acids. *Scanning Micros.* 10: 947-951.
- Irace-Guigand S, Aaron J.J., The role of organic colloids in herbicide transfer to rivers: a quantitative study of triazines and phenylurea interactions with colloids, *Anal Bioanal Chem.* (2003) 376(4): 431-435.
- Jessup, D.C. 1979. Three generation reproduction study in rats. International Research and Development Corp, Mattewan, MI. Report number 382-010. MRID 00041409.
- Jiang, H., D. C. Adams, and W. Koffsky, 2005. Determination of chloro-s-triazines including didealkylatrazine using solid-phase extraction coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1064 : 219-226
- Jinde C. D. 1994. *Physico-Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides*. STATE OF CALIFORNIA. Environmental Protection Agency. Department of Pesticide Regulation.
- Jones, T.W., W.M. Kemp, J.C. Stevenson, and J.C. Means, 1982. Degradation of Atrazine in Estuarine Water/Sediment Systems in Soils, *J. Environ. Qual.*, 11, pp. 632-638.
- Jørgensen, L.F. 2002. *Grundvandsovervågning 2002*. Danmarks og Grønlands Geologiske Undersøgelse.

- Kalita, P.K., R.S. Kanwar, J.L. Baker, and S.W. Melvin. 1997. Groundwater residues of atrazine and Alachlor under water-table management practices. *Trans. ASAE* 40: 605-614.
- Kalkhoff, S.J., K.E. Lee, S.D. Porter, P.J. Terio, and E.M. Thurman. 2003. Herbicides and Herbicides Degradation Products in Upper Midwest Agricultural Streams during August Base-Flow Conditions. *J. Environ. Qual.*, 32: 1025-1035.
- Kalouskova, N., 1987. Interaction of Humic Acids with Atrazine, *J. Environ. Sci. Health*, B22 (1), pp. 113-123.
- Kauffmann, C., O. Shoseyov, E. Shpigel, E.A. Bayer, R. Lamed, Y. Shoham, and R.T. Mandelbaum, 2000. Novel Methodology for Enzymatic Removal of Atrazine from Water by CBD-Fusion Protein Immobilized on Cellulose, *Environ. Sci. Technol.*, 34, pp. 1292-1296.
- Kearney, P. (1982). IUPAC pesticides commission report. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 65, 1030-1032.
- Κεραμίδας, Β. , ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ του μαθήματος ΓΟΝΙΜΟΤΗΤΑ ΕΛΑΦΩΝ, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, 1989.
- Khan, S.U., "Pesticides in the Soil Environment ", Elsevier Scientific Publishing Company, 1980.
- Khan, S. (1982) Bound pesticide residues in soil and plants. *Residue Reviews*, 84, 1-24.
- Khan & Bheki, R. (1990) Effect of *Pseudomonas* species on the release of bound ¹⁴C-residue from soil treated with ¹⁴C-atrazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 2090-2093.
- Kim, J-Y., A. Mulchandani, and W. Chen. 2003. An immunoassay for atrazine using tunable immunosorbent. *Analytical Biochemistry* 322: 251-256.
- Kimbrough, R.A. & Litke, D.W. Pesticides in streams draining agricultural and urban areas in Colorado. *Environmental Science & Technology* 30:908-916(1996).
- Knaebel, D.B., T.W. Federle, D.C. Mcavoy, and J.R. Vestal. 1994. Effect of mineral and organic soil constituents on microbial mineralization of organic compounds in a natural soil. *Applied and Environmental Microbiology* 60: 4500-4508.
- Kniewald J., M. Jakomini, A. Tomljenovi, B. Simi, P. Romac, Vranesi, and Z. Kniewald. 2000. Disorders of male rat reproductive tract under the influence of atrazine. *J Appl Toxicol* 20, 61-68.
- Knuteson, S. L., Whitweel, T., and Kaline, S. J. 2002. Influence of plant age and size on simazine toxicity and uptake. *J. Environ. Qual.* 31: 2096-2103.
- Kodama, T., Ding, L., Yoshida, M. and Yajima, M. 2001. Biodegradation of an s-triazine herbicide, simazine. *J. Mole. Cat. B.* 11: 1073-1078.
- Kolpin, D.W., D.A. Goolsby, and E.M. Thurman. 1995. Pesticides in near-surface aquifers: An assessment using highly sensitive analytical methods and tritium. *J. Environ. Qual.* 24: 1125-1132.
- Konanova M.M. (1966): *Soil Organic Matter*. Pergamon, Oxford.

- Konstantinou, I.K., A.K. Zarkadis, and T.A. Albanis. 2001. Photodegradation of Selected Herbicides in Various Natural Water and Soils under Environmental Conditions. *Journal of Environmental Quality* 30: 121-130.
- Konstantinou, I.K., T.M. Sakellarides, V.A. Sakkas, and T.A. Albanis. 2001. Photocatalytic degradation of selected s-triazine herbicides and organophosphorus insecticides over aqueous TiO₂ suspensions. *Environ. Sci. Technol.* 35: 398-405.
- Konstantinou I.K., D.G. Hela, and T.A. Albanis. 2006. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *ENVIRONMENTAL POLLUTION* 141 (3): 555-570.
- Koskinen, W.C., and Clay, S.A. 1997. Factors affecting atrazine fate in north central U.S. soils. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 151: 117-165.
- Kreuger, J. Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996, *The Science of the Total Environment* 216: 227-251(1998).
- Kruger, E.L., P.J. Rice, J.C. Anhalt, T.A. Anderson, and J.R. Coats. 1997. Comparative fates of atrazine and deethylatrazine in sterile and nonsterile soils. *J. Environ. Qual.* 26:95-101.
- Krutz, L.J., S.A. Senseman, M.C. Dozier, D.W. Hoffman, and D.P. Tierney. 2003. Infiltration and Adsorption of Dissolved Atrazine and Atrazine Metabolites in Buffalograss Filter Strips. *J. Environ. Qual.* 32: 2319-2324.
- Krutz, L.J., S.A. Senseman, K.J. McInnes, D.A. Zuberer, and D.R. Tierney. 2003. Adsorption and desorption of atrazine, desethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine in vegetated filter strip and cultivated soil. *Agric. Food Chem.* 51(25): 7379-84.
- Laabs, V., Amelung, W., Fent, G., Zech, W., and Kubiak, R. 2002. Fate of ¹⁴C-labeled soybean and corn pesticides in tropical soils of Brazil under laboratory conditions. *J. Agric. Food Chem.* 50: 4619-4627.
- Laabs, V., W. Amelung, a. Pinto, and W. Zech. 2002. Fate of Pesticides in Tropical Soils of Brazil under Field Conditions. *J. Environ. Qual.* 31: 256-268.
- Laird, D. A., Barriuso, E., Dowdy, R. H., and Koskinen, W. C. 1992. Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56: 62-67.
- Larson, L., C. Jorgensen, and J. Aamand. 2001. Potential Mineralization of Four Herbicides in a Ground Water - Fed Wetland Area. *Journal of Environmental Quality* 30: 24-30.
- Larson, R. A., M. B. Schlauch, and K. A. Marley. 1991. Ferric Ion Promoted Photodecomposition of Triazines. *J. Agric. Food Chem.* 39: 2057-2062.
- Larson, S.J., Capel, P.D., Goolsby, D.A., Zaugg, S.D. & Sandstrom, M.W. Relations between pesticide use and riverine flux in the Mississippi River basin, *Chemosphere* 31:3305-3321(1997).
- Laws, S. C., Ferrell, J. M., Stoker, T. E., Schmid, J., and Cooper, R. L. 2000. The effects of atrazine on female wistar rats: an evaluation of the protocol for assessing pubertal development and thyroid function. *Toxicol. Sci.* 58, 366-376.
- Laws, S.C., Ferrell, J.M., Stoker, T.E., Cooper, R.L. 2002. Pubertal Development in Female Wistar Rats Following Exposure to Propazine and

Atrazine Metabolites, Diamino-S-Chlorotriazine and Hydroxyatrazine. Abstract. Society of Toxicology 2002.

---Lagas, P., Verdam, B., and Loch, J. P. G. Threat to Groundwater Quality by Pesticides in the Netherlands. In *Groundwater Management*. Sahuquillo, J. and O'Donnell, A. T. (eds.). International Association of Hydrological Sciences. Wallingford, UK. 1989. pp 171-180.

---Lennartz, B., Louchart, X., Voltz, M., and Andrieux, P. 1997. Diuron and simazine losses to runoff water in Mediterranean vineyards. *J. Environ. Qual.* 26: 1493-1502.

---Lentz, R.D., R.E. Sojka, and C.W. Robbins. 1998. Reducing phosphorus losses from surface-irrigated fields: Emerging polyacrylamide technology. *J. Environ. Qual.* 27:305-312.

--- Leon, V.M., B. Alvarez, M.A. Cobollo, S. Munoz, and I. Valor, 2003. Analysis of 35 priority semivolatile compounds in water by stir base sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 999: 91-101.

---Leonard R.A, Bailey G.W. and Swank R.R., jr. Transport, detoxification, fate and effects of pesticides in soil and water environments. In: *Land Application of Waste materials*, pp 48-78. Soil Conservation Society of America (1976).

---Lesan, H.M and A. Bhandari, 2000. Evaluation of Atrazine binding to surface soils. *Proceedings of the 2000 Conference on Hazardous Waste Research*.

---Lesan, H.M and A. Bhandari, 2004. Contact-time-dependent atrazine residue formation in surface soils. *Water Res.* 38(20): 4435-45.

---Leu, C., H. Singer, S.R. Muller, R.P. Schwarzenbach, and C. Stamm. 2005. Comparison of Atrazine Losses in Three Small Headwater Catchments. *J. Environ. Qual.* 34: 1873-1882.

---Li, Q.X. Hwang, E-C. & Guo, F. Occurrence of herbicides and their degradates in Hawaii's Groundwater, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 66: 653-659(2001).

--- Lin, Y.J., M. Karuppiah, A. Shaw, and G. Gupta. 1999. Effect of simulated sunlight on atrazine and metolachlor toxicity of surface waters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 43 : 35-37.

---Liu, F. and O'Connell, N. V. 2002. Off site movement of surface-applied simazine from a citrus orchard as affected by irrigation incorporation. *Weed Science.* 50: 672-676.

---Liu, F. and O'Connell, N. V. 2003. Movement of simazine in runoff water and weed control from citrus orchard as affected by reduced rate of herbicide application. *Bioresource Tech.* 86: 253-258.

---Liu, F., and N.V. O'Connell. 2003. Simazine Runoff from Citrus Orchards Affected by Shallow Mechanical Incorporation. *J. Environ. Qual.* 32: 78-83.

---Long, T. Groundwater contamination in the vicinity of agrichemical mixing and loading facilities. In *Illinois Agricultural Pesticides Conference: Proceedings*. University of Illinois College of Agricultural Consumer and Environmental Services. Urbana-Champaign, IL. 1989. pp 139-149.

- Louchart, X., M. Voltz, P. Andrieux, and R. Moussa. 2001. Herbicide Transport to Surface Waters at Field and Watershed Scales in a Mediterranean Vineyard Area. *J. Environ. Qual.* 30: 982-991.
- Lu, J., L. Wu, G. Letey, and W.J. Farmer. 2002. Anionic Polyacrylamide Effects on Soil Sorption and Desorption of Metolachlor, Atrazine, 2,4-D, and Picloram. *J. Environ. Qual.* 31: 1226-1233.
- Lyman, J.W., Reehf, F.W. and Rosenblat, H.D., " Handbook of Chemical Property estimation method " Mc Graw-Hill Book Company, 1982.
- Ma, L., L.M. Southwick, G.H. Willis, and H. Magdi Selim, 1993. Hysteric Characteristics of Atrazine Adsorption Desorption by a Sharkey Soil, *Weed Sci.*, 41, pp. 627-633.
- Ma, L. & Selim, H.M. (1994) Predicting atrazine adsorption - desorption in soils: A modified second-order kinetic model. *Water Resources Research*, 30, 447-456.
- Ma, W. T., K.K. Fu, Z. Cai, and G.B. Jiang. 2003. Gas chromatography/mass spectrometry applied for the analysis of triazine herbicides in environmental waters. *Chemosphere* 52: 1627-1632.
- MacLennan P.A., E. Delzell, N. Sathiakumar, and S.L. Myers. 2003. Mortality among triazine herbicide manufacturing workers. *J Toxicol Environ Health A66*, 501-517.
- Mainiero, J., Yourneff, M, Ginkis, M., and Yau, E. T. 1987. Atrazine 2-generation reproduction study. Agricultural Division, Ciba-Geigy, Greenboro, NC. Study number 852063. MRID 40431303.
- Manahan, S.E. 2000. *Environmental Chemistry*, 7th edn. CRC Press: Boca Raton, FL.
- Martin-Montalvo, D., Mengs, G., Ferrer, E., Allende, J. L., Alonso, R., and Martin, M. 1997. Simazine degradation by immobilized and suspended soil bacterium. *Intern. Biodeteration and Biodeg.* 40: 93-99.
- Martin-Neto, L., Vieira, E.M., and Sposito. 1994. Mechanism of atrazine sorption by humic acid: A spectroscopy study. *Environ. Sci. Technol.* 28: 1867-1873.
- Martin-Neto, L., Traghetta, D.G., Vaz, Carlos M.P., Crestana, S., and Sposito, G. 2001. On the Interaction Mechanisms of Atrazine and Hydroxyatrazine with Humic Substances. *Journal of Environmental Quality* 30: 520-525.
- Marshall, C.E., *The Physical Chemistry and Mineralogy of Soil*, Vol I John Wiley and Sons, New York, N.Y., 388pp.
- Martinez-Toledo, M. V., Salmeron, V., Rodelas, B., Pozo, C., and Gonzalez-Lopez, J. 1996. Studies on the effects of the herbicide simazine on microflora of four agricultural soils. *Environ. Tox. Chem.* 15: 1115-1118.
- Mason, C. F., Underwood, G. J. C., Baker, N. R., Davey, P. A., Davidson, I., Hanlon, A., Long, S. P., Oxborough, K, Paterson, D. M. and Watson, A. 2003. The role of herbicides in the erosion of salt marshes in eastern England. *Environ. Poll.* 122: 41-49.
- Mastovska, K. 2005. *Pesticide Residues. Food and Nutritional Analysis/ Pesticide Residues.* Elsevier Ltd. All Rights Reserved

- Mata-Sandoval, J.C, J. Karns, and A. Torrents. 2000. Effects of rhamnolipids produced by *Pseudomonas aeruginosa* UG2 on the solubilization of pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 34: 4923-4930.
- Matsui, Y., Knappe, D. R. U., Iwaki, K., and Qhira, H. 2002. Pesticide adsorption by granular activated carbon adsorbers. 2. Effects of pesticide and natural organic matter characteristics on pesticide breakthrough curves. *Environ. Sci. Technol.* 36: 3432-3438.
- Mayer, M.T., E.M. Thurman, and D.A. Goolsby. 2001. Differentiating Nonpoint Sources of Deisopropylatrazine in Surface Water Using Discrimination Diagrams. *J. Environ. Qual.* 30: 1836-1843.
- Mayhew, D.A., Taylor, G.D., Smith, S.H. and Banas, D.A. 1986. Twenty-four month combined chronic oral toxicity and oncogenicity study in rats utilizing atrazine technical. American Biogenics Corp., Decatur, IL. Lab Study No.:410-1102. Accession no. 262714-262727. MRID: 00158930.
- Mbuya, O.S., P. Nkedi-Kizza, and K.J. Boote. 2001. Fate of Atrazine in Sandy Soil Cropped with Sorghum. *J. Environ. Qual.* 30: 71-77.
- McConnell, L.L., J.A. Harman-Fetcho, and J.D. Hagy. 2004. Measured Concentrations of Herbicides and Model Predictions of Atrazine Fate in the Patuxent River Estuary. *J. Environ. Qual.* 33: 594-604.
- McCormick, C.C., Arthur, A.T., and Green, T.D. 1988. Simazine-technical:104 week oral chronic toxicity and carcinogenicity study in rats. Pharmaceutical Div., Ciba-Geigy. Laboratory report number:2-011-09. MRID:40614405.
- Melo, L.F.C., C.H. Collins, and I.C.S.F. Jardim High-performance liquid chromatographic determination of pesticides in tomatoes using laboratory-made NH₂ and C18 solid-phase extraction materials. *Journal of Chromatography A*, vol. 1073, n.1-2, p.75-81, 2005.
- Melnikov, N. N. *Chemistry of Pesticides*. Gunther, F. A., and Gunther, J. D. (eds.). Springer-Verlag, New York, NY. 1971. pp. 435.
- Mersie, W., and C. Seybold. 1996. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, and hydroxyatrazine on levy wetland soil. *J. Agri. Food Chem.* 44: 1925-1929.
- Mills P.K., and R. Yang. 2003. Prostate cancer risk in California farm workers. *J. Occup. Environ. Med.* 45: 249-258.
- Minnema, D. 2001a. Comparison of the LH Surge in Female Rats Administrated Atrazine, Simazine, and Diaminochlorotriazine (DACT) via Oral Gavage for One Month. Covance Laboratories, Vienna, VA. Laboratory report number:6117-398, March 21, 2001. MRID 45471002.
- Minnema, D. 2001b. Pilot Study for the Evaluation of the Surge in Female Rats Exposed to Propazine, Atrazine, Cyanazine, and Diaminochlorotriazine (DACT). Covance Laboratories, Vienna, VA. Laboratory report number:6641-107. August 23, 2001. MRID 45520101.
- Minnema, D. 2002. 52-week Toxicity Study of Simazine, Atrazine, and DACT Administered in the Diet to Female Rats. Covance Laboratories, Vienna, VA. Laboratory report number:6117-399. Draft Report.
- MM (2001). Bekendtgørelse om vandkvalitet og tilsyn med vandforsyningsanlæg. Miljø- og Energiministeriets bekendtgørelse nr. 871 af 21. September 2001.

- Moller, K., 2006. Molecularly Imprinted Solid-Phase Extraction and Liquid Chromatography/Mass Spectrometry for Biological Samples. Doctoral Thesis Department of Analytical Chemistry, Stockholm University.
- Montgomery, J. H. Agrochemicals Desk Reference; Environmental Data. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 1993.
- Moreau, C., and C. Mouvet. 1997. Sorption and desorption of atrazine, and hydroxyatrazine by soil and aquifer solids. *J. Environ. Qual.* 26:416-424.
- Morseth, S. 1996a. Evaluation of the luteinizing hormone (LH) surge in atrazine exposed female Sprague-Dawley rats. Covance Laboratories Inc. Vienna, VA. Laboratory study no. CHV 2386-111. January 25, 1996. MRID 43934406.
- Morseth, S. 1996b. Evaluation of the luteinizing hormone (LH) surge in atrazine exposed female Sprague-Dawley rats - 6 month report. Covance Laboratories Inc. Vienna, VA. Laboratory study no. CHV 2386-111. October 25, 1996. MRID 44152102.
- Morseth, S. 1998. Chronic (12-24 months) study in rats with atrazine technical. Covance Laboratories Inc. Vienna, VA. Study No. 2386-108. April 15, 1998. MRID 44544701.
- Mougin, C., Laugero, C., Asther, M., Dubroca, J., and Frasse, p. 1994. Biotransformation of the herbicides atrazine by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Environ. Microbiol.* 60: 705-708.
- Mougin, C., Laugero, C., Asther, M., and Chaplain, V. 1997. Biotransformation of s-triazine herbicides and related degradation products in liquid cultures by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Pestic. Sci.* 49: 169-177.
- Munier-Lamy, C., M.P. Feuvrier, and T. Chone'. Degradation of ¹⁴C-Atrazine Bound Residues in Brown Soil and Rendzina Fractions. *J. Environ. Qual.* 31: 241-247.
- Muszkat, L., L. Bir, and L. Feigelson. 1995. Solar photocatalytic mineralization of pesticides in polluted waters. *J. Photochem. Photobiol. A* 87: 85-88.
- Namjesnik-Dejanovic, K., and P.A. Maurice. 1997. Atomic force microscopy of soil and steam fulvic acids. *Colloids Surfaces A* 120: 77-86.
- Nandi, S., Guzman, R. C., and Yang, J. 1995. Hormones and mammary carcinogenesis in mice, rats, and humans: a unifying hypothesis. *PNAS*: 25; 92(9) 3650-7.
- Narotsky, M. G., Best, D. S., Guidici, D. L., and Cooper, R. L. 2001. Strain comparisons of atrazine-induced pregnancy loss in the rat. *Reprod. Toxicol.* 15, 61-69.
- Narotsky, M.G., Best, D.S., Bielmeier, S.R., Spangler, S.A., and Cooper, R.L. 2002. Pregnancy Loss and Delayed Parturition Caused by Atrazine and its Metabolites in F344 Rats. Abstract. Society for the Study of Reproduction.
- Navarro, S., N. Vela, M. J. Gimenez, and G. Navarro. 2004. Persistence of four s-triazine herbicides in river, sea and groundwater samples exposed to sunlight and darkness under laboratory conditions. *Science of the Total Environment* 329: 87-97.

- Nelson, M.A., A. Gates, M. Dodlinger, and S. Hage. 2004. Development of a portable immunoextraction-reversed-phase liquid chromatography system for field studies of herbicide residues. *ANALYTICAL CHEMISTRY* 76 (3): 805-813.
- Noblet, J. A., Smith, L. A., Suffet, I. H. M. 1996. Influence of natural dissolved organic matter, temperature, and mixing on the abiotic hydrolysis of triazines and organophosphate pesticides. *J. Agric. Food Chem.* 44: 3685-3693.
- Nørhede, P., E. Nielsen, Ole Ladefoged, and Otto Meyer. 2004. Evaluation of health hazards by exposure to Triazines and degradation products. The Institute of Food Safety and Nutrition Danish Veterinary and Food Administration. Environmental Project Nr. 944 Miljøprojekt.
- OECD. (2000) Guideline for Testing of Chemical No 106, Adsorption - Desorption Using Batch Equilibrium Method in the distribution of the amounts of substance, (Update Guidelines, adopted 21st January 2000).
- Oliveira, R. S. Jr., Koskinen, W. C., and Ferriera, F. A. 2001. Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Research.* 41: 97-110.
- Orr, G.R., and Simoneaux, B.J. 1986. Disposition of simazine in the rat. Biochemistry Department. Agricultural Division. Ciba-Geigy Corporation, Greensboro NC. Report No: ABR-86032. April 30, 1986. FIFRA CBI. MRID 00158646.
- Pang, L., M. Close, and M. Flintoft. 2005. Degradation and sorption of atrazine, hexazinone and procymidone in coastal sand aquifer media. *Pest Manag Sci.* 61(2): 133-43.
- Παπαδοπούλου-Μουρκίδου Ε., Τελική Έκθεση Αποτελεσμάτων " Πρόγραμμα Ελέγχου Ποιότητας Επιφανειακών Υδάτων στη Μακεδονία-Θράκη ". Θεσσαλονίκη 2002.
- Paris, G. (1980) Covalent binding of aromatic amines to hamates. I: Reactions with carbonyls and ketones. *Environmental Science and Technology*, 14, 1099-1106.
- Park, J-H., Y. Feng, P. Ji, T.C. Voice, and S.A. Boyd. 2003. Assessment of Bioavailability of Soil-Sorbed Atrazine. *Applied and Environmental Microbiology* 69(6): 3288-3298.
- Parshley, T. Report of Potential Adverse Effects of Atrazine. FIFRA Section 6 (a)(2). Letter from Tom Parshley to Office of Pesticide Programs, September 14, 2001.
- Pensabene, J.W., W. Fiddler, and D.J. Donoghue, 2000. Supercritical fluid extraction of atrazine and other triazine herbicides from fortified and incurred eggs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 1668-1672.
- Pozzebon, J. M., W. Vilegas, I.C.S.F. Jardim. 2003. Determination of herbicides and a metabolite in human urine by liquid chromatography-electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 987: 375-380
- Pratap, K., and A. T. Lemley. 1998. Fenton Electrochemical Treatment of Aqueous Atrazine and Metolachlor. *J. Agric. Food Chem.* 46 : 3285-3291.

- Paul, H.J., Dunsire, J.P. Hedley, D. 1993. The absorption, distribution, degradation and excretion of [U-¹⁴C]-Triazine G 30027 in the rat. Inveresk Research International, Tranent, EH33 2NE, Scotland. IRI Report No. 9523. December 10, 1993. MRID 44713802. et al. (1993).
- Pensabene, J.W., W. Fiddler, and D.J. Donoghue, 2000. Supercritical fluid extraction of atrazine and other triazine herbicides from fortified and incurred eggs. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 1668-1672.
- Pettersen, J.C., Richter, A.D., Gilles, P.A. 1991. 90-day oral toxicity study in rats. Ciba-Geigy Environmental Health Center, Farmington, CT. Study No. F-0009. MRID 43013207.
- Pettersen, J. C. and Turnier, J. C. 1995. One-year chronic toxicity study with atrazine technical in rats. Ciba-Geigy Environmental Health Center, Farmington, CT. Lab Study no. F-00171. MRID 43934402.
- Planas, C., Caixach, J., Santos, F.J. & Rivera, J. Occurrence of pesticides in Spanish surface waters, analysis by high resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry, *Chemosphere* 34 : 2393-2406 (1997).
- Piccolo, A., Calano, G., and DeSimone, C. 1992. Interaction of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products. *Sci. Total Environ.* 117/118: 403-412.
- Piccolo, A., P. Conte, I. Scheunert, and M. Paci. 1998. Atrazine interactions with soil humic substances of different molecular structure. *J. Environ. Qual.* 27:1324-1333.
- Piccolo, A., P. Conte, I. Scheunert, and M. Paci, 1998. Atrazine Interactions with Soil Humic Substances of Different Molecular Structure, *J. Environ. Qual.*, 27, pp. 1324-1333.
- Pico, Y., G. Font, J.C. Molto, and J. Manes, 2000. Solid-phase extraction of quaternary ammonium herbicides. *Journal of Chromatography A* 885: 251-271.
- Pignatello, J.J., and L.Q. Huang. 1991. Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. *J. Environ. Qual.* 20:222-228.
- Pignatello, J. & Xing, B. (1996) Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental-Science-and-Technology*, 30, 1-11.
- Pinter, A., Torek, G., Borzonyi, M., Surjan, A., Csik. M., Kelecsenyi, Z., and Kocsis, Z. 1990. Long-term carcinogenicity bioassay of the herbicide atrazine in F-344 rats. *Neoplasma*: 37(5): 533-544.
- Pinto, G.M.F., and I.C.S.F. Jardim. 2002. USE OF SOLID PHASE EXTRACTION AND HPLC FOR DETERMINATION OF HERBICIDE MULTIRESIDUE RECOVERIES IN WATER. *J. LIQ. CHROM. & REL. TECHNOL.* 25(7): 1093-1101.
- Power, M. Attrill, M. J., and Thomas, R. M. 1999. Trends in agricultural pesticide (atrazine, lindane, simazine) concentrations in the Thames Estuary. *Environ. Poll.* 104: 31-39.
- Pozzebon, J.M., W. Vilegas, and I.C.S.F. Jardim, 2003a. Determination of herbicides and a metabolite in human urine by liquid chromatography

- electrospray ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 987: 375–380.
- Preston, M. R. 2005. *Organic Compounds*. University of Liverpool, Liverpool, UK Elsevier Ltd. All Rights Reserved.
- Putnam, J.E., 1997. Occurrence of Phosphorus, Other Nutrients, and Triazine Herbicides in Water from the Hillsdale Lake Basin, Northeast Kansas, May 1994 through May 1995, USGS Water-Resources Investigations Report 97-4019.
- Rao, P.S.C., and W.M. Alley. 1993. Pesticides. In W.M. Alley (ed.). *Regional groundwater quality*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- Revitt, D. M., Ellis, J. B., and Llewellyn, N. R. 2002. Seasonal removal of herbicides in urban runoff. *Urban Water*. 4: 13-19.
- Reddy, K.N., Singh, M., and Alvia, A.K. 1992. Sorption and leaching of bromacil and simazine in Florida flatwoods soils. *Environ. Contam. Toxicol.* 48: 662-670.
- Reemtsma, T., and J. B. Quintana. 2006. Analytical Methods for Polar Pollutants. *Organic Pollutants in the Water Cycle*. T. Reemtsma and M. Jekel (Eds.). Copyright © 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ISBN: 3-527-31297-8.
- Rice, P.J., T.A. Anderson, and J.R. Coats. 2004. Effect of sediment on the fate of metolachlor and atrazine in surface water. *Environ. Toxicol. Chem.* 23(5): 1145-55.
- Richter, P., B. Sepulveda, R. Oliva, K. Calderon, and R. Seguel. 2003. Screening and determination of pesticides in soil using continuous subcritical water extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 994: 169–177.
- Ritter, W. F., Chirnside, A. E. M., and Scarborough, R. W. 1996. Movement and degradation of triazines, alachlor, and metolachlor in sandy soils. *J. Environ. Sci. Health.* A31: 2699-2721.
- Rivas, J., Beltran, F. J., Garcia-Araya, J. F., and Navarrete, V. 2001. Simazine removal from water in a continuous bubble column by O₃ and O₃/H₂O₂. *J. Environ. Sci. Health.* B. 36: 809-819.
- Rivas, F.J., V. Navarrete, F.J. Beltrán, J.F. Garcia-Araya. 2004. Simazine Fenton's oxidation in a continuous reactor. *Applied Catalysis B: Environmental* 48: 249–258
- Roberts, T. (1984). Non-extractable pesticides residues in soils and plants. *Pure and Applied Chemistry*, 56, 945-956.
- Rochette, E.A. & Koskinen, W.C. (1996) Supercritical carbon dioxide for determining atrazine sorption by field - moist soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60, 453-460.
- Roy, W.R., and I.G. Krapac, 1994. Adsorption and Desorption of Atrazine and Deethylatrazine by Low Organic Carbon Geologic Materials, *J. Environ. Qual.*, 23, pp. 549-556.
- Russo, J and Russo, I. 1996. Experimentally induced mammary tumors in rats. *Breast Can. Res. And Treat.*: 39: 7-20.

- Saint-Fort, R., and S. A. Visser, 1988. Study of the Interactions Between Atrazine, Diazinon and Lindane with Humic Substances of Various Molecular Weights, *J. Environ. Sci. Health*, A23(6), pp. 613-624.
- Σακελλαριάδη Σ. Δ. , ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ ΕΔΑΦΟΛΟΓΙΑΣ , ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 1988.
- Sanchez-Camazano, M., M.J. Sanchez-Martin, and M.S. Rodriguez-Cruz. 2000. Sodium dodecyl sulphate-enhanced desorption of atrazine: Effect of surfactant concentration and of organic matter content of soil. *Chemosphere* 41: 1301-1305.
- Sanderson, J. T., Seinen, W., Giesy, J., and van der Berg, M. 2000. 2-Chloro-s-Triazine Herbicides Induce Aromatase (CYP 19) Activity in H295R Human Adrenocortical Carcinoma Cells: A Novel Mechanism for Estrogenicity? *Toxicol Sci* 54: 121-127.
- Sanderson, J. T., Letcher, R., Heneweer, M., Giesy, J. P., and van der Berg, M. 2001. Effects of Chloro-s-Triazine Herbicides and Metabolites on Aromatase Activity in Various Human Cell Lines and on Vitellogenin Production in Male Carp Hepatocytes. *Environ Health Perspect* 109(10): 1027-31.
- Sannino, F., Filazzola, M. T., Violante, A., and Gianfreda, L. 1999a. Fate of herbicides influenced by biotic and abiotic interactions. *Chemosphere*. 39: 333-341.
- Sannino, F., Filazzola, M. T., Violante, A., and Gianfreda, L. 1999b. Adsorption-desorption of simazine on montmorillonite coated by hydroxyl aluminium species. *Environ. Sci. Technol.* 33: 4221-4225.
- Santiago, R., D.R Prado, and A.R. Franco. 2003. Biodegradation of simazine in olive fields. *Commun Agric Appl Biol Sci* 68(4 Pt A): 409-13.
- Sattin, M., Berti, A., and Zanin, G. Agronomic aspects of herbicide use. In: Vighi, M., Funari, E. (Eds.). *Pesticide risk in groundwater*. Boca Raton: CRC, 1995. p. 45-70.
- Sawunyama, P., and Bailey, G. W. 2002. Computational chemistry study of the environmentally important acid-catalyzed hydrolysis of atrazine and related 2-chloro-s-triazines. *Pest Manag. Sci.* 58: 759-768.
- Schlater, L.S., D.T. Esterline, E. Ewing, and R. Hiskey. 1999. *Bioremediation of the Herbicide Atrazine*. Heidelberg College.
- Schroeder J.C., A.F. Olshan, R. Baric, G.A. Dent, C.R. Weinberg, B. Yount J.R. Cerhan, C.F. Lynch, L.M. Schuman, P.E. Tolbert, N. Rothman, K. Cantor, and A. Blair .2001. Agricultural risk factors for t(14;18) subtypes of non-Hodgkin's lymphoma. *Epidemiology* 6, 701 -709.
- Schwarzenbach, R.P. and Westall, J., Transport of Non-Polar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. *Envir. Sci. Technol.*, 15:1360-1367 (1981).
- Csutoras, Cs., and A. Kiss. 2007. Efficient method for the characterization of the interaction of pesticides with different soil samples. *Microchemical Journal* 85: 21-24.

- Seffernick, J.L., N. Shapir, M. Schoeb, G. Johnson, M.J. Sadowsky, and L.P. Wackett. 2002. Enzymatic Degradation of Chlorodiamino-s-Triazine. *Applied and Environmental Microbiology* 68(9): 4672-4675.
- Selim, H.M. 2003. Retention and Runoff Losses of Atrazine and Metribuzin in Soil. *J. Environ. Qual.* 32: 1058-1071.
- Selim, H.M., and H. Zhu. 2005. Atrazine Sorption-Desorption Hysteresis by Sugarcane Mulch Residue. *J. Environ. Qual.* 34: 325-335.
- Senesi, N., C. Testini, and T.M. Miano. 1987. Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between s-triazine herbicides and soil humic acids. *Geoderma* 28: 129-146.
- Senesi, N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total. Environ.* 123/124: 63-76.
- Senesi, N., D 'Orazio, V., and Miano, T.M. 1995. Adsorption mechanisms of s-triazine and dipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma* 66: 273-283.
- Senesi, N., F.R. Rizzi, P. Dellino, and P. Acquafredda. 1996. Fractal dimension of humic acids in aqueous suspension as a function of pH and time. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 60: 1773-1780.
- Seol, Y., and L.S. Lee. 2000. Effect of Dissolved Organic Matter in Treated Effluents on Sorption of Atrazine and Prometryn by Soils. *Soil Science Society of America Journal* 64: 1976-1983.
- Seybold, C.A., and W. Mersie. 1996. Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine, and metolachlor in two soils from Virginia. *J. Environ. Qual.* 25: 1179-1185.
- Seybold C.A., W. Mersie, and C. McNamee. 2001. Anaerobic Degradation of Atrazine and Metolachlor and Metabolite Formation in Wetland Soil and Water Microcosms. *J. Environ. Qual.* 30: 1271-1277.
- Shapir, N., E. F. Mongodin, M. J. Sadowsky, S. C. Daugherty, K. E. Nelson, and L. P. Wackett. 2006. Evolution of Catabolic Pathways: Genomic Insights into Microbial s-Triazine Metabolism. *J. Bacteriol.* doi:10.1128/JB.01257-06. American Society for Microbiology and/or the Listed Authors/Institutions. All Rights Reserved.
- Shaw, I.C. and Chadwick J., *Principles of Environmental Toxicology*. Taylor and Francis.
- Shea, P.J., 1989. Role of Humified Organic Matter in Herbicide Adsorption, *Weed Technol.*, 3, pp. 190-197.
- Sheets, T.J., Crafts, A.S., Drever, H.R. Soil effects on herbicides. Influence of soil properties on the phytotoxicities of the s-triazine herbicides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 10, p. 458-462, 1962.
- Sheets, T.J., Shaw, W.C. Herbicidal properties and persistence in soil of s-triazines. *Weed Science*, v. 11, p.15-21, 1963.
- Shen, G., and H. K. Lee. 2003. Determination of triazines in soil by microwave-assisted extraction followed by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 985: 167-174

- Sheng, G.Y., C.T. Johnston, B.J. Teppen, and S.A. Boyd. 2001. Potential contributions of smectites clays an organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food Chem.* 49:2899-2907.
- Shertzer, R. H., Hall, D. W., Steffy, S. A., and Kime R. A. 1998. Relationship between land uses and rainwater quality in a south central Pennsylvania watershed. *J. Am. Water Res. Assoc.* 34: 13-26.
- Silva da C., E.C. Lima de, and MFM Tavaareas, 2003. Investigation of preconcentration strategies for the trace analysis of multi-residue pesticides in real samples by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A* 1014: 109-116.
- Simoneaux, B., and Sy, A. 1971. Metabolism of simazine and its metabolites in female rats. Geigy Agricultural Chemicals Division. Ciba-Geigy Corporation. Ardsley NY. Report No:GAAC-71030. May 31, 1971. FIFRA-CBI. EPA Accession No. 257694.
- Sims, Michael. Bioremediation Nature's Cleanup Tool. The Texas Land Commission, 1991.
- Singh, N., M. Megharaj, R. S. Kookana, R. Naidu, and N. Sethunathan. 2004. Atrazine and simazine degradation in Pennisetum rhizosphere. *Chemosphere* 56: 257-263.
- Slack, C.H., Bleving, R.L., and Rieck, C.E. Effect of soil pH and tillage on persistence of simazine. *Weed Science*, v. 26, p. 145-148, 1978.
- Smith, A., and Walker, A. Prediction of the persistence of the triazine herbicides atrazine, cyanazine, and metribuzine in Regina heavy clay. *Canadian Journal of Soil Science*, v. 69, p. 587-595, 1989.
- Soderberg, D. 2007. Committee on Residues and Related Topics. Pesticides and Other Chemical Contaminants. General Referee Reports: *Journal of AOAC International* Vol. 90, No. 1.
- Spalding R.F., M.E. Exner, D.D. Snow, D.A. Cassada, M.E. Burbach, and S.J. Monson. 2003. Herbicides in Ground beneath Nebraska 's Management System Evaluation Area. *J. Environ. Qual.* 32: 92-99.
- Spliid, N.H. & Koppen, B. Occurrence of pesticides in Danish ground water, *Chemosphere* 37: 1307-1316(1998).
- Sposito, G., Martin-Neto, and Yang A. 1996. Atrazine complexation by soil humic acids. *J. Environ. Qual.* 25: 1203-1209.
- Spurlock, F., C. Garretson, and J. Troiano. 1997. Runoff from citrus archard middles: Comparison of three herbicides and effect of organosilicon surfactant. Report EH 97-02. EHAP, California Dep. of Pesticide Regulation, Sacramento.
- Spurlock, F., Burow, K., and Dubrovsky, N. 2000. Chlorofluorocarbon dating of herbicide - containing well waters in Fresno and Tulare countries, California. *J. Environ. Oual.* 29: 474-483.
- Squillance, P.J. & Thurman, E.M. Herbicide transport in rivers: Importance of hydrology and geochemistry in non-point source contamination. *Environmental Science & Technology* 26: 538-544(1992).
- Starner, K., K. M. Kuivila, B. Jennings, and G. E. Degradation Rates of Six Pesticides in Water from the Sacramento River, California. Published in U.S.

Geological Survey Toxic Substances Hydrology Program--Proceedings of the Technical Meeting, Charleston, South Carolina, March 8-12, 1999, v. 2.

---Stearman, G. K., and Wells, J. M. 1997. Leaching and runoff of simazine, 2,4-D, and bromide from nursery plots. *J. Soil and Water Con.* 52: 137-144.

---Στεφάνου Γ. Ε. 2002. Χημεία Περιβάλλοντος Ι : Υδατική Χημεία. Πανεπιστήμιο Κρήτης.

---Stevenson F.J. (1982): Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. John Wiley and Sons.

---Stoker, T.E., Robinette, C.L., and Cooper, R.L. 1999. Maternal exposure to atrazine during lactation suppresses suckling-induced prolactin release and results in prostatitis in the adult offspring (MRID 45166902). *Toxicol. Sci.* 52, 68-79.

---Stoker, T.E. Unpublished data. The Effects of Hydroxyatrazine on Puberty in Male Rats. US EPA/NHEERL/RTD.

---Stoker, T. E., Laws, S. C., Guidici, D. L., and Cooper, R. L. 2000. The effect of atrazine on puberty in male Wistar rats: an evaluation in the protocol for the assessment of pubertal development and thyroid function. *Toxicol. Sci.* 58, 50-59.

---Streck, T., Poletika, N., Jury, W. & Farmer, W. (1995) Description of simazine transport with rate-limited, two-stage, linear and non-linear sorption. *Water Resources Research*, 31, 811-822.

---Strong, L. C., Rosendahl, C., Johnson, G., Sadwosky, M. J., and Wackett, L. P. 2002. *Arthrobacter aurescens* TC1 metabolizes diverse s-triazine ring compounds. *Appl. Environ. Microbiol.* 68: 5973-5980.

---Suárez S, A. Rubio, R.A. Sueiro, and J. Garrida. 2003. Sister chromatid exchanges and micronuclei analysis in lymphocytes of men exposed to simazine through drinking water. *Mutation Research*: 537, 141-149.

---Tadeo, J.L., C. Sanchez-Brunete, R.A. Perez, and M.D. Fernandez, 2000. Analysis of herbicide residues in cereals, fruits and vegetables. *Journal of Chromatography* 882: 175-191.

---Tai, C.N., Breckenridge, C., and Green, J.D. 1985a. Simazine technical: Subacute oral 13 week toxicity study in rats. Ciba-Geigy Corporation, Division of Toxicology/Pathology, Summit, NJ. Study number 85018. MRID 00143265.

---Tennant, M. K., Hill, D. S., Eldridge, J. C., Wetzel, L. T., Breckenridge, C. B., and Stevens, J. T. 1994a. Chloro-s-triazine antagonism of estrogen action: limited interaction with estrogen receptor binding (MRID 43598618). *J. Toxicol. Environ. Health* 43, 197-211.

---Tennant, M. K., Hill, D. S., Eldridge, J. C., Wetzel, L. T., Breckenridge, C. B., and Stevens, J. T. 1994b. Possible antiestrogenic properties of chloro-s-triazine in rat uterus antagonism of estrogen action: limited interaction with estrogen receptor binding (MRID 43598617). *J. Toxicol. Environ. Health* 43, 183-196.

---Thakur, A. 1991a. Determination of Hormone Levels in Sprague-Dawley Rats Treated with Atrazine Technical. Lab Project Hazleton Washington, Inc. Number: 483-278. MRID 42085001.

- Thakur, A. 1991b. Determination of Hormone Levels in Fischer 344 rats treated with atrazine technical. Hazleton Washington, Inc. Lab Project Number: 483-279. MRID 42146101.
- Thakur, A. 1992a. Oncogenicity Study in Sprague-Dawley Rats with Atrazine Technical. Hazleton Washington, Inc. Project Number: 483-275. MRID 42204401.
- Thakur, 1992b. Oncogenicity Study in Fischer 344 Rats with Atrazine Technical. Hazleton Washington, Inc. Project Number: 483-277. MRID 42227001.
- Thomas, B. 2001. Persistence of Simazine in the soil in Western Australia. Farmnote, No. 85/2001 (Agdex 687).
- Thompson, S.S., Batastini, G., and Arthur, A.T. 1992. 13 week feeding study in dogs. Ciba-Geigy Corporation, Division of Toxicology/Pathology, Summit, NJ. Study number 912021. MRID 43013203.
- Timchalk, C., Dryzga, M.D., Langvardt, P.W., Kastl, P.E., and Osborne, D.W. 1990. Determination of the effect of tridiphane on the pharmacokinetics of [¹⁴C]-atrazine following oral administration to male Fischer 344 rats. *Toxicology* 61: 27-40.
- Torrents, A., B. G. Anderson, S. Bilbouljian, W. Edward Johnson, and C. J. Hapeman. 1997. Atrazine Photolysis: Mechanistic Investigations of Direct and Nitrate-Mediated Hydroxy Radical Processes and the Influence of Dissolved Organic Carbon from the Chesapeake Bay. *Environ. Sci. Technol.*, 31 (5), 1476 - 1482
- Trentacoste, S. V., Friedmann, A. S., Youker, R. T., Breckenridge, C. B., and Zirkin, B. R. 2001. Atrazine effects on testosterone levels and androgen-dependent reproductive organs in peripubertal male rats. *J. Androl.* 22, 142-148.
- Trochimowicz, H.J., Kennedy, G.L., and Krivanek, N. 1994. Heterocyclic and Miscellaneous Nitrogen Compounds. In Patty 's Industrial Hygiene and Toxicology (G. D. Clayton, and F. E. Clayton, Eds), pp. 3285-3521. John Wiley & Sons, New York.
- Troiano, J., and Garretson, C. 1998. Movement of simazine in runoff water from citrus orchard row middles as affected by mechanical incorporation. *J. Environ. Qual.* 27: 488-494.
- Troiano, J., C. Nordmark, T. Barry, and B. Johnson. 1997. Profiling areas of ground water contamination by pesticides in California: Phase 11- Evaluation and modification of a statistical model. *Environ. Monit. Assess.* 45: 301-318.
- Talbert, R.E., Fletchall, O.H. The adsorption of some s-triazine in soil. *Weed*, v. 13, p. 46-52, 1965.
- Troiano, J. 2002. Memo; Distribution of triazine residues in wells in relation to current and proposed maximum contaminant level (MCLs). Department of Pesticide regulations, Cal/EPA. Sacramento, CA.
- Tugulea, A-M., L.P. Sarna, and G.R.B. Webster, 1998. Solid Phase Microextraction(SPME) of the Herbicide Atrazine in Aqueous Soil Suspensions, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, 68, pp. 137-153.

- Tudorache M, M. Co., H. Lifgren, and J. Emneus. 2005. Ultrasensitive magnetic particle-based immunosupported liquid membrane assay. *Anal Chem* 77: 7156-7162.
- Tudorache, M., and J. Emnéus. 2006. A micro-immuno supported liquid membrane assay (μ -ISLMA) *Biosens. Bioelectron.* 21: 1513-1520.
- Turiel, J. E., A. Martin-Esteban, P. Fernandez, C. Perez-Conde, and C. Camara. 2001. *Anal. Chem.* 73: 5133.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1990. National survey of pesticides in drinking water wells: Phase 1 Rep. USEPA Rep. 570/9-90-015. USEPA, Office of Pesticides and Toxic Substances, Washington, DC.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1992a. another look-national survey of pesticides in drinking water wells: Phase 2 Rep. USEPA Rep. 579/09-91-020. Available from National Tech. Inf. Service, Springfield, VA, as NTIS Rep. PB 91-125765. U.S. Gov. Print. Office, Washington, DC.
- US-EPA (2002a). Atrazine. Toxicology chapter of the re-registration eligibility decision. Second revision. April 11, 2002.
- US-EPA (2002b). The grouping of a series of triazine pesticides based on a common mechanism of toxicity.
- US EPA, 2000c. SAP Report No. 2000-05, Atrazine; Hazard and Dose-Response Assessment and Characterization. Dorsey, L. and Portier, C. SAP Report No. 2000-05, 1-44. US EPA; Office of Pesticides. Online at http://www.epa.gov/scipoly/sap/2000/june27/finalpatrc_atz.pdf.
- U. S. EPA 2002. The Grouping of a Series of Triazine Pesticides Based on a Common Mechanism of Toxicity. U. S. EPA Office of Pesticides Programs. Health Effects Division. March 2002.
- U. S. EPA consumer factsheet on simazine. 2003
http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/simazine.html
- Vercauteren, J., C. Peres, C. Devos, P. Sandra, F. Vanhaecke, and L. Moens, 2001. Stir bas sorptive extraction for the determination of ppq-level traces of organotin compounds in environmental samples with thermal desorption-capillary gas chromatography-ICP mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 73: 1509-1514.
- Vasilescu, M. N., and A. V. Medvedovici. 2005. *Herbicides*. Elsevier Ltd. All Rights Reserved.
- Vencill, W. K. *Herbicide Handbook*, 8th ed. Weed Science Society of America, Lawrence, KS. 2002.
- Venn, R. F., 2000. *Principles and Practice of Bioanalysis*, Taylor & Francis, London and New York.
- Verschueren, K. *Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals*, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold Company, New York, NY. 1984.
- Vink, J. P.M., and van der Zee, S. E. A. T. M. 1997. Effect of oxygen status on pesticide transformation and sorption in undistributed soil and lake sediment. *Environ. Tox. Chem.* 16: 608-616.
- Wade, H. F., York, A. C., Morey, E., Padmore, J. M., and Rudo, K. M. 1998. The impact of pesticide use on groundwater in North Carolina. *J. Environ. Qual.* 27: 1018-1026.

- Wagenet, R.J., and P.S.C. Rao. 1985. Basic concepts of modeling pesticide fate in the crop root zone. *Weed Sci.* 33: 25-32.
- Wagenet, R.J., and J.L. Hutson. 1986. Predicting the fate of nonvolatile pesticides in the unsaturated zone. *J. Environ. Qual.* 15: 315-322.
- Walker, A. Simulation of the persistence of eight soil-applied herbicides. *Weed Research*, v. 18, p. 305-313, 1978.
- Walker, A., and Zimdahl, R.L. Simulation of the persistence of atrazine, linuron and metolachlor in soil at different sites in the U.S.A. *Weed Research*, v. 21, p. 255-265, 1981.
- Walsh, G. E. 1972. Effects of herbicides on photosynthesis and growth of marine unicellular algae. *Hyacinth Control J.* 10: 45-48.
- Wang, Z.-D., Gamble D.S., and Langford C.H. 1990. Interaction of atrazine with Laurentian fulvic acid: Binding and hydrolysis, *Anal. Chim. Acta* 232: 181-188.
- Wang, Z.-D., Gamble D.S., and Langford C.H. 1991. Interaction of atrazine with Laurentian fulvic acid. *Anal. Chim. Acta* 244: 135-143.
- Wang, Z., D.S. Gamble, and C.H. Langford, 1992. Interaction of Atrazine with Laurentian Soil, *Environ. Sci. Technol.*, 26, pp. 560-565.
- Wang, Y.-S., Duh, J.-R., Lin, K.Y., and Chen, Y.-L. 1996. Movement of three s-triazine herbicides atrazine, simazine, and ametryn in subtropical soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 57: 743-750.
- Ware, G. W. *The Pesticide Book*. 5th ed. Thomson Publications, Fresno, CA. 2000.
- Watanabe, T., 1998. Determination of the concentration of pesticides in atmosphere at high altitudes after aerial application. *Bulletin of Environmental and Contamination Toxicology* 60: 669-676.
- Wauchope, R. D. 1978. The pesticide content of surface waters draining from agricultural fields-A review. *J. Environ. Qual.* 7: 459-472.
- Wauchope, R. D., Buttler, T. M., Hornsby, A. G., Augustijn-Beckers, P. W. M., and Burt, J. P. 1992. The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 123:1-164.
- Weber, J.B., Perry, P.W., and Ibaraki, K. Effect of pH on the phytotoxicity of prometryne applied to synthetic soil media. *Weed Science*, v. 16, p. 134-136, 1968.
- Weber, J.B., Weed, S.B., and Ward T.M. 1969. Adsorption of s-triazines by soil organic matter. *Weed Sci.* 17: 417-421.
- Weber, J.W. Jr, P.M. McGinley and Lynn, E., *Kstz., Wat. Res.* Vol. 25, No 5, pp499-528, 1991.
- Weber, J.B., Best, J.A., and Gonese, J.U. Bioavailability and bioactivity of sorbed organic chemicals. In: Linn, D.M., Carski, T.H., Brusseau, M.L., and Chang, F.H. (Eds.). *Sorption and degradation of pesticides and organic chemicals in soil*. Madison: Soil Science Society of America, 1993. p. 153-196.
- Weber, Jr., W.J., and F.A. DiGiano, 1996. *Process Dynamics in Environmental System*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Weber, W. & Young, T. (1997) A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 6. Mechanistic implications of desorption under

- supercritical fluid conditions. *Environmental Science and Technology*, 31, 1686 – 1691.
- Weed, S.B., and Weber, J.B. Pesticide-organic matter interaction. In: Guenzi, W.D. (Ed.). *Pesticide in soil and water*. Madison: Soil Science Society of America, 1974. p. 39-66.
- Weed Science Society of America. *Herbicide handbook of the WSSA*. 7. ed. Champaign: Weed Science Society of America, 1994. 352p.
- Wehtje, G., L.N. Mielke, J.R.C. Leavitt, and J.S. Schepers 1984. Leaching of atrazine in the root zone of an alluvial soil in Nebraska. *J. Environ. Qual.* 13:507-513.
- White, J. L. 1976. Determination of susceptibility of s-triazine herbicides to protonation and hydrolysis by mineral surfaces. *Arch Environ Contam Toxicol* 3: 461-469.
- Wilson, P. C., Whitwell, T., and Klaine, S. J.1999. Phytotoxicity, uptake, and distribution of ¹⁴C-simazine in canna hybrida “yellow king humbert “. *Environ. Tox. Chem.* 18: 1462-1468.
- Wollenhaupt, N.C., and R.E. Springman. 1990. Atrazine in groundwater: A current perspective. *Agric. Bull. G3525*. Univ. of Wisconsin Extension, Madison.
- WHO (1996a). Atrazine. In : *Guidelines for drinking - water quality*. Second edition, Vol. 2. World Health Organization, Geneva, 608-614.
- WHO (1996b). Simazine. In : *Guidelines for drinking - water quality*. Second edition, Vol. 2. World Health Organization, Geneva, 753-758.
- Wu, T.L., 1980. Dissipation of the Herbicides Atrazine and Alachlor in a Maryland Corn Field, *J. Environ. Qual.*, 9, pp. 459-465.
- Ye, C., Q. Zhou, and X. Wang. 2007. Improved single-drop microextraction for high sensitive analysis. *Journal of Chromatography A*, 1139: 7-13.
- Ying, G.G., R.S. Kookana, and M. Mallavarpu. 2005. Release behavior of triazine residues in stabilized contaminated soils. *Environ. Pollut.* 134(1): 71-7.
- Xing, B., J.J. Pignatello, and B. Gigliotti, 1996. Competitive Sorption Between Atrazine and Other Organic Compounds in Soils and Model Sorbents, *Environ. Sci. Technol.*, 30, pp. 2432-2440.
- Zarpon, L., G. Abate, L.B.O. dos Santos, and J. C. Masini. 2006. Montmorillonite as an adsorbent for extraction and concentration of atrazine, propazine, deethylatrazine, deisopropylatrazine and hydroxyatrazine. *Analytica Chimica Acta* 579: 81087.
- Zeng, K., Huey-min Hwang, and H. Yu. 2002. Effect of Dissolved Humic Substances on the Photochemical Degradation Rate of 1-Aminopyrene and Atrazine. *Int. J. Mol. Sci.*, 3: 1048-1057.
- Zeng Y., C. L. Sweeney, S. Stephens and P. Kotharu. 2007. Atrazine Pathway Map. University of Minnesota. All rights reserved.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Σύντμηση	Αγγλική ονομασία	Ελληνική ονομασία
Atrazine	2-chloro-4-(ethylamino)-6-(isopropylamino)-s-triazine	2-χλωρο-4-(αιθυλάμινο)-6-(ισοπροπυλάμινο)-s-τριαζίνη
A _{rel}	Relative adsorption value	Σχετική τιμή προσρόφησης
APCI	Atmospheric pressure chemical ionization	Ατμοσφαιρικής πίεσης χημικός ιονισμός
API	Atmospheric pressure ionization	Ατμοσφαιρικής πίεσης ιονισμός
CAAT	2-chloro-4,6-diamino-s-triazine	2-χλωρο-4,6-διάμινο-s-τριαζίνη
CAOT	2-chloro-4-amino-6-hydroxy-s-triazine	2-χλωρο-4-αμινο-6-υδροξυ-s-τριαζίνη
CDAT	6-amino-4-acetamido-2-chloro-s-triazine	6-αμινο-4-ακετάμιδο-2-χλωρο-s-τριαζίνη
CDET	4-acetamide-2-chloro-6-ethylamino-s-triazine	4-ακετάμιδο-2-χλωρο-6-αιθυλάμινο-s-τριαζίνη
CDIT	4-acetamide-2-chloro-6-isopropylamino-s-triazine	4-ακετάμιδο-2-χλωρο-6-ισοπρόπυλαμινο-s-τριαζίνη
CDOM	Colored dissolved organic matter	Έγχρωμο διαλυμένο οργανικό υλικό
CEAT	6-amino-2-chloro-4-ethylamino-s-triazine	6-άμινο-2-χλωρο-4-αιθυλάμινο-s-τριαζίνη
CE	Capillary Electrophoresis	Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση
CEC	Cation Exchange Capacity	Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων
CI	Chemical ionization source	Πηγή χημικού ιονισμού
CIAT	2-chloro-4-(isopropylamino)-6-amino-s-triazine	2-χλωρο-4-(ισοπρόπυλαμινο)-6-αμινο-s-τριαζίνη
CID	Collisional induced dissociation	Θραυσματοποίηση προκαλούμενη από σύγκρουση
CL	Corpus luteum	Ωχρινοειδούς σωματίου
CNS	Central nervous system	Κεντρικό νευρικό σύστημα
COC	Colloidal organic carbon	Κολλοειδές οργανικός άνθρακας
COM	Colloidal organic matter	Κολλοειδές οργανικό υλικό
CR		Charles River CD αρουραίους
CZE	Capillary zone electrophoresis	Ηλεκτροφόρηση τριχοειδούς ζώνης
DACT	Desethyl - desisopropyl atrazine	Διαιθυλο-δισοπρόπυλοατραζίνη
DAD	Diode array detection	Ανίχνευση διάταξης διοδίων
DAT	Day after treatment	Ημέρες μετά τη χρήση
DDA	Didealkylatrazine	Διδιαλκυλατραζίνη
DEA	Deethylatrazine	Διαιθυλατραζίνη
DEHA	Deethylhydroxyatrazine	Διαιθυλουδροξυτριαζίνη

DIA	Deisopropylatrazine	Διισοπροπυλατραζίνη
DIHA	Deisopropylhydroxyatrazine	Διισοπροπυλουδροξυατραζίνη
DOC	Dissolved organic carbon	Διαλυμένος οργανικός άνθρακας
DOM	Dissolved organic matter	Διαλυτό οργανικό υλικό
DT ₅₀	Dissipation time of 50%	Χρόνος αποικοδόμησης του 50%
ECD	Electron-capture detection	Ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων
EI	Electron impact	Πρόσκρουση ηλεκτρονίων
ECG	Electrocardiogram	Ηλεκτροκαρδιογράφημα
ELCD	Electrolytic conductivity detector	Ανιχνευτή ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας
ELISA	Enzyme-linked immunosorbent assay	Ενζυμική ανοσοπροσοροφητική ανάλυση
EMF	Electromotive force	Ηλεκτρεγερτική δύναμη
ESI	Electrospray interface	Ηλεκτροψεκασμός μεσόφασης
ESR	Electron spin resonance spectroscopy	Φασματοσκοπία συντονισμού ηλεκτρονικού spin
F334	Fischer 344 rats	Fischer 344 αρουραίους
f _{om}	Mass Fraction of Organic Material in Soils and Sediments	Κλάσμα μάζας οργανικού υλικού στα εδάφη και τα ιζήματα
FA	Fulvic acid	Φουλβικό οξύ
FSH	Follicle stimulating hormone	Θυλακιοτρόπος ορμόνη
FID	Flame ionization detector	Ανιχνευτής ιονισμού φλόγας
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy	Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier
GC	Gas chromatography	Αέριος χρωματογραφία
GCBs	Graphitized carbon blacks	
GD	Gestation Days	Ημέρες κύησης
GEM 's	Genetically engineered microorganisms	Γενετικά - μηχανοποιημένοι μικροοργανισμοί
GnRH	Gonadotropin releasing hormone	Γοναδοεκλυτινη-ορμόνη έκκρισης γοναδοτροπινών
GR ₅₀	Growth reduction of 50%	Μείωση ανάπτυξης κατά 50%
GUS	Groundwater ubiquity score	Σταθερά GUS
HA - OHA	Hydroxyatrazine	Υδροξυατραζίνη
HA	Humic acid	Χουμικό οξύ
HGLs	Health Guidance Levels	Επίπεδα καθοδήγησης φαρμάκων για την υγεία
HI	Hysteresis Intex	Δείκτης υστέρησης
HPLC	High performance liquid chromatography	Υψηλής απόδοσης υγρή χρωματογραφία
HS	Humic substances	Χουμικές ουσίες
IAE	Immunoaffinity extraction	Εκχύλιση ανοσοσυγγένειας

ITMS	Ion trap mass spectrometry	Φασματομετρία μαζών παγίδευσης ιόντων
IUPAC	the International Union of Pure and Applied Chemistry	Διεθνής ένωση καθαρής και εφαρμοσμένης χημείας
K _d	Solid-water distribution coefficient	Συντελεστής κατανομής εδάφους - νερού
K _{oc}	Organic carbon partition coefficient	Συντελεστής προσρόφησης οργανικού άνθρακα
K _{om}	Organic-Water Distribution Coefficient for Soils and Sediments	Συντελεστής κατανομής οργανικών-νερού για εδάφη και ιζήματα
K _{ow}	Octanol-water coefficient	Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού
LC	Liquid Chromatography	Υγρή χρωματογραφία
LC ₅₀	Lethal concentration	Μέση θανατηφόρα συγκέντρωση
LD ₅₀	Lethal dose	Μέση θανατηφόρα δόση
LE	Long-Evans	Long-Evans αρουραίοι
LH	Luteinizing hormone	Ωχρινοτρόπου ορμόνης
LLE	Liquid-liquid extraction	Υγρή - υγρή εκχύλιση
LLMV	Lower limit of method validation	Χαμηλότερο όριο επικύρωσης της μεθόδου
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level	Χαμηλότερο επίπεδο όπου παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις
LODs	Limits of detection	Όρια ανίχνευσης
LOQs	Limits of quantification	Όρια ποσοτικοποίησης
LSE	Liquid-solid extraction	Υγρή - στερεά εκχύλιση
m-ISLMA	Micro-immuno-supported liquid membrane assay	Μικρο-ανοσο-υποστηρικτική υγρή μεμβρανική ανάλυση
MAE	Microwave-assisted extraction	Εκχύλιση βοηθούμενη από μικροκύματα
MCL	Maximum contaminant level	Μέγιστο επίπεδο ρύπανσης
MCLG	Maximum contaminant level goals	
MEKC	Micellar electrokinetic capillary electrophoresis	Ηλεκτροφόρηση μικυλλίων ηλεκτροκινητικού τριχοειδούς
MIPs	Molecularly imprinted polymers	Μοριακά αποτυπωμένα πολυμερών
MOS	Margin of safety	Όριο ασφαλείας
MRL	Maximum Residues Limits	Μέγιστα όρια υπολειμμάτων
MRM	Multiple reaction monitoring	Παρακολούθηση πολλαπλής αντίδρασης
MS	Mass spectrometry	Φασματομετρία μάζας
NAWQA	National Water-Quality Assessment	Πρόγραμμα εκτίμησης ποιότητας Εθνικού νερού

NE	Norepinephrine	Νορεπινεφρίνης
NOAEL	No Observed Adverse Effect Level	Επίπεδο όπου δεν παρατηρούνται δυσμενείς επιδράσεις
NOM	Natural organic matter	Φυσικό οργανικό υλικό
NPD	Nitrogen-phosphorus detector	
NPGC	Nonporous graphitized carbon black	Ανιχνευτή αζώτου - φωσφόρου
OAAAT	Diaminohydroxy-s-triazine	Διάμινουδροξυ-s-τριαζίνη
OC	Organic carbon	Οργανικός άνθρακας
ODS	OctoDecylSilance	Δεκαοκτολοσιλάνιο
OEAT	4-ethylamino-6-amino-2-hydroxy-s-triazine	4-αιθυλάμινο-6-άμινο-2-υδροξυ-s-τριαζίνη
OIAT	6-amino-4-isopropylamino-2-hydroxy-s-triazine	6-αμινο-4-ισοπροπυλάμινο-2-υδροξυ-s-τριαζίνη
OIET	4-ethylamino-6-isopropylamino-2-hydroxy-s-triazine (hydroxy atrazine)	4-αιθυλάμινο-6-ισοπροπυλάμινο-2-υδροξυ-s-τριαζίνη (υδροξυατραζίνη)
OM	Organic matter	Οργανικό υλικό
OPP	Office of Pesticide Programs	Γραφείο προγραμμάτων γεωργικών φαρμάκων της EPA
PAM	Polyacrylamide	Πολυακρυλαμίδιο
PFE	Pressure fluid extraction	Υγρή εκχύλιση υπό πίεση
PGC	Porous graphitic carbon	
POM	Polyoxometalate anions	Πολυοξομεταλικά ανιόντα
PND	Postnatal Days	Μεταγεννητικά
r _{sw}	Soil-to-water ration	Αναλογία στερεού προς νερό
RDW	Relative dry weight	Σχετικό ξηρό βάρος
RIA	Radioimmunoassay	Ραδιοανοσοανάλυση
RSD	Relative standard deviation	Σχετική τυπική απόκλιση
SAP	Scientific Advisory Panel	Επιστημονική συμβουλευτική επιτροπή
SAR	Structure-activity relationships	Συσχέτιση χημικής δομής και δράσης
SCE	Soil column extraction	Εκχύλιση εδαφικής στήλης
SD rat	Sprague-Dawley rat	SD αρουραίους
SDME	Single - drop microextraction	Μικροεκχύλιση μιας σταγόνας
SEC	Size exclusion Chromatography	Χρωματογραφία αποκλεισμού μεγεθών
SFC	Supercritical fluid chromatography	Χρωματογραφία υπερκρίσιμου υγρού
SFE	Supercritical liquid extraction	Εκχύλιση με υπερκρίσιμο υγρό
SIM	Single ion monitoring	Παρακολούθηση επιλεγμένου ιόντος
Simazine	2-chloro-4,6-(ethylamino)-s-triazine	2-χλωρο-4,6-(αιθυλαμινο)-s-τριαζίνη

SOM	soil organic matter	Οργανικό υλικό του εδάφους
SPE	Solid phase extraction	Εκχύλιση στερεάς φάσης
SPME	Solid-phase microextraction	Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης
SRM	Selected reaction monitoring	Παρακολούθηση επιλεγμένης αντίδρασης
TMA	Total microbial activity	Συνολική μικροβιακή δραστηριότητα
TOC	Total organic carbon content	Συνολικό περιεχόμενο οργανικού άνθρακα
TLC	Thin-layer chromatography	Χρωματογραφία λεπτής στιβάδας
EPA	Environmental Protection Agency	Υπηρεσία προστασίας περιβάλλοντος
VFS	Vegetated filter strips	Φυτωμένες λωρίδες διήθησης - φίλτρα