

ΜΕΛΕΤΗ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΕΔΑΦΟΥΣ ΘΕΡΜΟΚΗΠΙΩΝ ΑΠΟ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Περδικάτης Β., Κιζλάρη Ε., Πασαδάκης Ν. και Πεντάρη Δ.

Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, 73100 Χανιά, vperdik@mred.tuc.gr

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση του επίπεδου ρύπανσης των εδαφών των θερμοκηπίων από τη χρήση παρασιτοκτόνων. Ο βαθμός ρύπανσης μελετήθηκε σε σχέση με την εδαφολογική και ορυκτολογική σύσταση του εδάφους. Η μελέτη έγινε στην περιοχή Κουντούρα Παλαιόχωρας, νότια του Νομού Χανίων. Αναλύθηκαν 16 δείγματα εδάφους από 4 θερμοκήπια με αέριο χρωματογράφο φασματογράφο μάζας (GC-MS) με στόχο τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό 5 φυτοφαρμάκων. Διαπιστώθηκε πως η προσρόφηση φυτοφαρμάκων από τα εδάφη των θερμοκηπίων είναι συνάρτηση του ποσοστού του αργιλικού κλάσματος και της περιεκτικότητας τους σε οργανικό άνθρακα.

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες η αυξημένη ζήτηση κηπευτικών καθ' όλη τη διάρκεια του έτους, τόσο στην Ελλάδα όσο και στο εξωτερικό, έχει συμβάλει στην ραγδαία αύξηση των θερμοκηπιακών καλλιέργειών. Με στόχο την αύξηση των αποδόσεων και των εισοδημάτων γίνεται συχνά υπερβολική χρήση παρασιτοκτόνων. Τα υπολείμματα των παρασιτοκτόνων ρυπαίνουν το έδαφος και τελικά καταλήγουν σε υδατικούς αποδέκτες με αρνητικές συνέπειες στο ευρύτερο περιβάλλον (Oudejans 1991, Νικολάου κ.ά. 1999).

Στόχος της εργασίας είναι η διερεύνηση της ρύπανσης των εδαφών των θερμοκηπίων από τη χρήση παρασιτοκτόνων. Ο βαθμός ρύπανσης μελετήθηκε σε σχέση τόσο με την εδαφολογική-ορυκτολογική όσο και την κοκκομετρική σύσταση του εδάφους.

2 ΓΕΩΛΟΓΙΑ

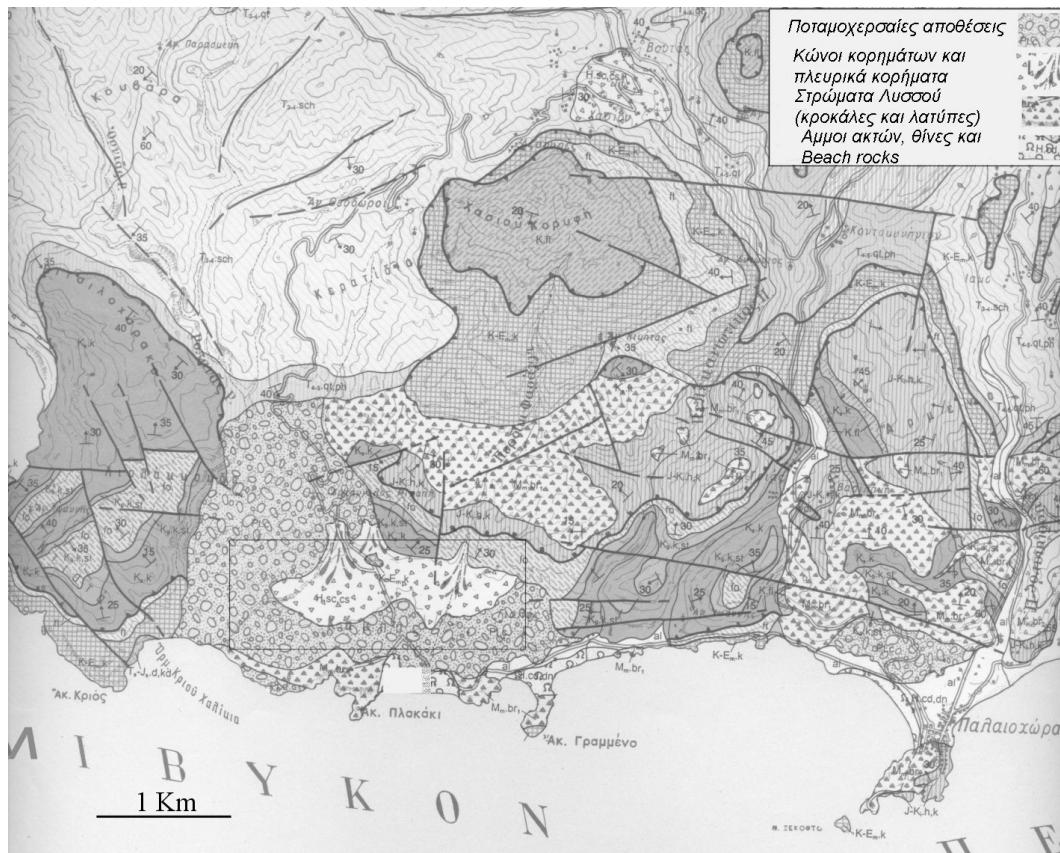
Η μελέτη έγινε στην περιοχή Κουντούρα Παλαιόχωρας, νότια του Νομού Χανίων, όπου υπάρχουν εκτεταμένες θερμοκηπιακές καλλιέργειες. Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται ο γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Κουντούρας. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που παρατηρούνται στην περιοχή μελέτης είναι (ΙΓΜΕ, Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδας, φύλλο Παλαιόχωρα, 1:50.000):

1) Τεταρτογενείς αποθέσεις που δημιουργούν κατά θέσεις ένα μικρού πάχους εδαφικό κάλυμμα και αποτελούνται από:

α) Ολοκαινικής ηλικίας άμμους ακτών και συνδεδεμένα κροκαλοπαγή ακτών

β) Αλλουβιακές αποθέσεις που αποτελούνται είτε από αργιλοαμμώδη υλικά και κροκάλες χαλαρής συνεκτικότητας, που εμφανίζονται σε μικρής κλίμακας υπολεκάνες, είτε σχηματίζουν κώνους κορημάτων και πλευρικά κορήματα από τους παράπλευρους λόφους, με λατύπες ποικίλου μεγέθους ανθρακικής και χαλαζιακής σύστασης που είναι αναμειγμένες με ερυθροίλυ, εν μέρη ασύνδετες και εν μέρη χαλαρά συνδεδεμένες.

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



Σχήμα 1. Γεωλογικός χάρτης της περιοχής της Κουντούρας, Ν. Χανίων.

3 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ- ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Αναλύσεις εδάφους

Από την περιοχή της Κουντούρας επιλέχθηκαν τέσσερα θερμοκήπια και έγιναν τέσσερις δειγματοληψίες, κατά το διάστημα από την προετοιμασία του εδάφους (Σεπτέμβριος) έως την περίοδο της πρώτης συγκομιδής (Δεκέμβριος) του έτους 2003.

Το θερμοκήπιο 1 καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά, το θερμοκήπιο 2 καλλιεργείται συνεχώς τα 10 τελευταία χρόνια, το θερμοκήπιο 3 καλλιεργείται συνεχώς τα 15 τελευταία χρόνια ενώ το θερμοκήπιο 4 καλλιεργούνταν βιολογικά τα τελευταία 2 χρόνια.

Η αναλυτική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιελάμβανε ορυκτολογικές αναλύσεις εδάφους και αναλύσεις φυτοφαρμάκων. Οι ορυκτολογικές αναλύσεις εδάφους έγιναν στα τέσσερα δείγματα της πρώτης δειγματοληψίας, ενώ οι αναλύσεις φυτοφαρμάκων και στα 16 δείγματα.

Οι αναλύσεις εδάφους περιλαμβάνουν:

- κοκκομετρική ανάλυση
- μέτρηση pH σε νερό/έδαφος, 1:1
- μέτρηση ιοντοεναλλακτικής ικανότητας
- ορυκτολογική ανάλυση διαφόρων κοκκομετρικών κλασμάτων με την μέθοδο περιθλασιμετρίας ακτίνων-X. Χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο κόνεως, τύπου D500 της εταιρείας Siemens, με το λογισμικό Diffrac plus της εταιρείας Socabim. Η ποσοτική ανάλυση έγινε με τη μέθοδο Rietveld και το λογισμικό Autoquan.
- χημική ανάλυση με φασματομέτρο ακτίνων-X, τύπου SRS 300 της εταιρείας Siemens.
- προσδιορισμός συνολικού και οργανικού C με το στοιχειακό αναλυτή C H N.

Στον πίνακα 1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης του λεπτόκοκκου κλάσματος (<0,063 μm).

Πίνακας 1. Ορυκτολογική ανάλυση του κλάσματος <0,063 μm.

Ορυκτό	Ποσοστό (%)			
	Θερμοκήπιο 1	Θερμοκήπιο 2	Θερμοκήπιο 3	Θερμοκήπιο 4
Ασβεσίτης	7	15	6	10
Δολομίτης	-	8	-	4
Χλωρίτης	4	-	4	4
Καολινίτης	26	22	11	-
Ιλλίτης	20	24	27	24
Αλβίτης	6	3	4	6
Χαλαζίας	38	28	46	45

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι τιμές του pH και της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, το ποσοστό του κλάσματος <0,063 mm από την κοκκομετρική ανάλυση, καθώς και τα ποσοστά του οργανικού άνθρακα και των αργιλικών ορυκτών από την ορυκτολογική ανάλυση του κλάσματος <0,063 mm. Οι τιμές των παραμέτρων αυτών καθορίζουν την ικανότητα ενός εδάφους να προσροφά φυτοφάρμακα.

Από τον πίνακα 2 προκύπτει πως το έδαφος στο θερμοκήπιο 1 έχει το υψηλότερο ποσοστό κλάσματος <0,063 mm (5,8 %), καθώς και το υψηλότερο ποσοστό αργιλικών ορυκτών (50 %). Η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι η δεύτερη υψηλότερη (11,1 meq/100g). Οι διαφορές στα ποσοστά των αργιλικών ορυκτών και του οργανικού άνθρακα αλλά και της ολικής χημικής σύστασης του εδάφους πιθανόν να οφείλονται σε εδαφικά πρόσθετα με στόχο την βελτίωση του εδάφους, όπως προέκυψε από συζητήσεις με καλλιεργητές της περιοχής. Σε ότι αφορά το έδαφος του θερμοκηπίου 3, παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (16,3 meq/100g) και το μεγαλύτερο ποσοστό οργανικού άνθρακα (1,79 %). Τα δύο αυτά θερμοκήπια έχουν και τη μεγαλύτερη ικανότητα για προσρόφηση φυτοφαρμάκων. Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για τα τέσσερα δείγματα.

Πίνακας 2. Τιμές των παραμέτρων των τεσσάρων δειγμάτων που καθορίζουν την ικανότητα του κάθε εδάφους να προσροφά φυτοφάρμακα.

Παράμετρος	Θερμοκήπιο 1	Θερμοκήπιο 2	Θερμοκήπιο 3	Θερμοκήπιο 4
Ποσοστό κλάσματος <0,063 mm (%)	5,8	4,7	0,70	1,3
pH	8,0	7,9	7,3	7,6
CEC (meq/100g)	11,1	9,20	16,3	7,90
Ποσοστό αργιλικών ορυκτών στο κλάσμα <0,063 mm (%)	50	46	42	28
Ποσοστό (%) αργιλικών ορυκτών στο συνολικό δείγμα	2,9	2,2	0,3	0,4
Κανονικοποιημένο ποσοστό αργιλικών ως προς το Θερμοκήπιο 1	100	76	10	14
Οργανικός C (%)	0,41	0,64	1,79	1,49
Κανονικοποιημένο ποσοστό Οργανικού C (%) ως προς το Θερμοκήπιο 3	23	36	100	83

Πίνακας 3. Αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης εδαφικών δειγμάτων

Δείγμα	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Σύνολο
Θερμ.1	6,7	0,2	0,7	5,4	2,2	58,2	13,0	2,6	0,1	0,8	89,9
Θερμ.2	6,0	0,1	0,7	12,2	2,6	48,9	14,1	5,2	0,2	1,0	91,0
Θερμ.3	8,1	0,3	0,7	2,0	2,6	56,5	13,9	1,4	0,3	0,8	86,6
Θερμ.4	5,1	0,1	0,6	7,8	1,8	64,9	8,4	4,2	0,2	1,0	94,1

3.2 Αναλύσεις φυτοφαρμάκων

Η ανάλυση των φυτοφαρμάκων στα 16 δείγματα εδάφους πραγματοποιήθηκε με αέριο χρωματογράφο-φασματογράφο μάζας (GC-MS). Ως μέθοδος εκχύλισης επιλέχθηκε η μικροεκχύλιση στερεής φάσης, Solid phase microextraction-SPME, (Alpendurada 2000, Hernandez et al. 2000, Zambonin et al. 2002). Ο τύπος της ίνας SPME, η θερμοκρασία ανάλυσης και ο χρόνος της εκχύλισης επιλέχθηκαν σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα (Ng et al. 1999, Beltran et al. 2000, Lambropoulou et al. 2000, Lambropoulou & Albanis 2004).

Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος της εταιρίας της εταιρίας FISON'S Instruments GC 8000 series MD 800, με στήλη G & W scientific DB-5MS 30×0,32×0,25 mm, στις ακόλουθες χρωματογραφικές συνθήκες: 250 °C θερμοκρασία του εισαγωγέα, θερμοκρασιακό πρόγραμμα φούρνου 40 °C (για 2 λεπτά) έως τους 300 °C (για 30 λεπτά) με 20° C/λεπτό. Για την εισαγωγή χρησιμοποιήθηκε splitless mode για 4 λεπτά και μετά split mode με ρυθμό ροής 1/40.

Από τα 18 φυτοφάρμακα με οργανική δραστική ουσία που εφαρμόστηκαν στα 4 θερμοκήπια κατά την περίοδο της δειγματοληψίας επιλέχθηκαν 5 (Πίνακας 4) με βάση τη συχνότητα χρήσης, την τοξικότητά τους και την ποσότητα που χρησιμοποιείται σε μία καλλιεργητική περίοδο.

Τα επιλεχθέντα φυτοφάρμακα ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες, όπως φαίνεται και από τον πίνακα 4. Συγκεκριμένα πρόκειται για τρία μυκητοκτόνα που περιέχουν στο μόριό τους χλώριο (dichlofluanid, triadimefon και vinclozolin), ένα εντομοκτόνο που περιέχει φώσφορο (fenamiphos), καθώς και ένα εντομοκτόνο (pyriproxifen) για το οποίο δεν έχει αναφερθεί στην διεθνή βιβλιογραφία αναλυτικός προσδιορισμός με αέρια χρωματογραφία. Ο πίνακας 5 παρουσιάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες των 5 δραστικών ουσιών που χαρακτηρίζουν την περιβαλλοντική συμπεριφορά τους (Barcelo & Hennion 1997).

Τα όρια ανίχνευσης της αναλυτικής μεθόδου που εφαρμόστηκε είναι ικανοποιητικά χαμηλά και συγκρίσιμα με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας, ενώ για πρώτη φορά γίνεται ανάλυση με SPME σε εδαφικά δείγματα με τις συγκεκριμένες δραστικές ουσίες (εξαιρέση αποτελεί το vinclozolin) (Oliva et al. 1999, Soleas et al. 2000, Sandra et al. 2001, Sanchez-Brunete 2002, Stajnbaher & Zurpancic-Kralj 2003, Schellin et al. 2004).

Πίνακας 4. Ιδιότητες επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων

Σκεύασμα	Δραστική ουσία	Ποσοστό συμμετοχής της δραστικής ουσίας στο σκεύασμα (%)	Μοριακός τύπος	Χημική ομάδα	Χρήση
Euparen	Dichlofluanid	50	C ₉ H ₁₁ Cl ₂ FN ₂ O ₂ S ₂	Φαινυλ-σουλφαμίδιο	Μυκητοκτόνο-Ακαρεοκτόνο
Nemacur	Fenamiphos	10	C ₁₃ H ₂₂ NO ₃ PS	Οργανοφωσφορικά	Εντομοκτόνο-Νηματοδοκτόνο
Antracol-Bayleton	Triadimefon	2	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O ₂	Αζόλες	Μυκητοκτόνο
Admiral	Pyriproxifen	10	C ₂₀ H ₁₉ NO ₃	-	Εντομοκτόνο
Ronilan	Vinclozolin	50	C ₁₂ H ₉ Cl ₂ NO ₃	Δικαρβοξυμίδιο	Μυκητοκτόνο

Πίνακας 5. Φυσικοχημικές ιδιότητες των δραστικών ουσιών που επιλέχθηκαν.

Δραστική ουσία	Διαλυτότητα ¹ στους 20 °C (g/l)	Τάση ατμών ² στους 20 °C (mPa)	log K _{ow} ³	T _{0,5} ⁴ (ημέρες)	K _{oc} ⁵ (cm ³ /g)
Dichlofluanid	0,0013	0,016	3,7	Μη Διαθέσιμο	1.100
Fenamiphos	0,4	0,12	3,3	16	267
Triadimefon	0,26	<0,1	3,1	40	340
Pyriproxifen	0,0004	0,013	5,4	12	Μη Διαθέσιμο
Vinclozolin	0,0034	1,6 * 10 ⁻⁵	3,0	30	267

¹ Είναι η συγκέντρωση σε g/l μιας χημικής ουσίας που είναι διαλυμένη στο νερό, όταν το νερό βρίσκεται σε επαφή και σε ισορροπία με την καθαρή ουσία.

² Πρόκειται για τη μερική πίεση μιας χημικής ουσίας στην αέρια κατάσταση, όταν αυτή είναι σε ισορροπία με το καθαρό στερεό ή υγρό.

³ Είναι ο λόγος των συγκεντρώσεων ισορροπίας ενός διφασικού συστήματος που αποτελείται από νερό και η-οκτάνιο. Η παράμετρος αυτή είναι χαρακτηριστική της λιποφιλικότητας του μορίου και δίνει μία ένδειξη για την τάση του συστατικού να συσσωρεύεται σε βιολογικές μεμβράνες και ζωντανούς οργανισμούς. Θεωρείται γενικά ότι ουσίες με τιμή $\log K_{ow}$ μεγαλύτερη από 3 μπορεί να παρουσιάσουν βιοσυσσώρευση.

⁴ Ο χρόνος ημιζωής $T_{0,5}$ είναι ο χρόνος που απαιτείται για να διασκορπιστεί ή να αποδομηθεί η μισή από την αρχική συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου.

⁵ Ο συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα K_{oc} μετράται σε μονάδες cm^3/g . Φυτοφάρμακα με τιμές $K_{oc} < 50$ παρουσιάζουν υψηλή κινητικότητα, αυτά που έχουν τιμές μεταξύ 150 και 500 παρουσιάζουν μέτρια κινητικότητα, ενώ τιμές > 2000 συνεπάγονται μικρή κινητικότητα του φυτοφαρμάκου.

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Την υψηλότερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα παρουσιάζει το δείγμα εδάφους από το θερμοκήπιο 3, που έχει και το υψηλότερο ποσοστό σε οργανικό άνθρακα (πίνακας 2). Στα υπόλοιπα δείγματα η ιοντοεναλλακτική ικανότητα φαίνεται να είναι συνάρτηση των κανονικοποιημένων τιμών των αργιλικών ορυκτών και των κανονικοποιημένων τιμών του οργανικού C.

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται τα φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια και στις τέσσερις δειγματοληψίες και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των (σε παρένθεση). Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι τα φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στη δειγματοληψία Α, φαίνεται πως συνιστούν μόνιμη ρύπανση του εδάφους, καθώς αυτή πραγματοποιήθηκε κατά την προετοιμασία του εδάφους και πριν την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων. Όπως προκύπτει από τον πίνακα 6, σε 3 δείγματα το dichlofluanid ανιχνεύθηκε σε ποσότητα μεγαλύτερη από το όριο περιβαλλοντικού κινδύνου, που είναι 0,19 ppm (Wezel & van Vlaardingen 2004). Πρόκειται προφανώς για μόνιμη ρύπανση του εδάφους, η οποία σχετίζεται με το ποσοστό του οργανικού άνθρακα αλλά και το ποσοστό των αργιλικών ορυκτών, δεδομένου ότι το θερμοκήπιο 1 παρουσιάζει το υψηλότερο ποσοστό σε αργιλικά ορυκτά (πίνακας 2). Επειδή το θερμοκήπιο 1 καλλιεργήθηκε για πρώτη φορά, η ρύπανση θα πρέπει να έχει προέλθει από εκπτώσεις προερχόμενες από τα γειτονικά θερμοκήπια με πολυετή χρήση. Η υψηλότερη τιμή του dichlofluanid στο θερμοκήπιο 3 σχετίζεται με την υψηλότερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα, η οποία όπως αναφέρθηκε οφείλεται στο υψηλό ποσοστό σε οργανικό άνθρακα και λιγότερο στα αργιλικά ορυκτά, τα οποία έχουν πολύ χαμηλή συμμετοχή στο συγκεκριμένο δείγμα. Από τον πίνακα 5 προκύπτει ότι το dichlofluanid έχει μικρή διαλυτότητα και μέτρια κινητικότητα με πιθανή βιοσυσσώρευση, χαρακτηριστικά που εξηγούν την παραπάνω συμπεριφορά του. Η παρουσία του triadimefon σε όλες τις δειγματοληψίες εξηγείται από την σχετικά χαμηλή διαλυτότητά του, τον μεγάλο χρόνο ημιζωής και την μέτρια κινητικότητά του.

Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται οι ψεκασμοί που πραγματοποιήθηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια πριν από την κάθε δειγματοληψία.

Πίνακας 6. Φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στα τέσσερα θερμοκήπια και τις τέσσερις δειγματοληψίες.

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

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

1) Το fenamiphos έχει το μικρότερο χρόνο ημιζωής στο έδαφος από τις ουσίες που επιλέχθηκαν (12 ημέρες). Η δειγματοληψία πραγματοποιούνταν εντός δεκαπέντε ημερών από την εφαρμογή των

φυτοφαρμάκων. Τη στιγμή της δειγματοληψίας λοιπόν η μισή ποσότητα του φυτοφαρμάκου είχε ήδη αποδομηθεί.

2) Η κινητικότητα των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων (στα οποία ανήκει το fenamiphos) εξαρτάται από το pH, με υψηλές τιμές κινητικότητας σε εδάφη με υψηλές τιμές pH. Το έδαφος στο θερμοκήπιο 1, όπως φαίνεται και στον πίνακα 2 έχει pH ίσο με 8, τιμή μεγαλύτερη από αυτή των υπολοίπων θερμοκηπίων (Barcelo & Hennion 1997).

Στο θερμοκήπιο 2 έγινε ψεκασμός με dichlofluanid, pyriproxyfen και vinclozolin πριν τη δειγματοληψία Γ. Εν τούτοις, ανιχνεύθηκαν ποσότητες dichlofluanid στη δειγματοληψία Α γεγονός που συνηγορεί για μόνιμη ρύπανση του εδάφους του θερμοκηπίου.

Στο θερμοκήπιο 3 έγινε ψεκασμός με triadimefon πριν τη δειγματοληψία Γ. Πράγματι, η ποσότητα αυτή ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται (3ppm). Η δραστική ουσία ανιχνεύεται βέβαια και στις τέσσερις δειγματοληψίες του θερμοκηπίου 3, αλλά στη δειγματοληψία Γ εμφανίζεται με την υψηλότερη συγκέντρωση.

Στο θερμοκήπιο 4 πραγματοποιήθηκε ψεκασμός με pyriproxyfen πριν τη δειγματοληψία Β το οποίο όμως δεν ανιχνεύθηκε (όριο ανίχνευσης - 0,2 ppm), πιθανόν λόγω του μικρού χρόνου ημιζωής του (12 ημέρες). Αντίθετα ανιχνεύθηκαν ποσότητες triadimefon, με χρόνο ημιζωής 40 ημέρες, σε όλες τις δειγματοληψίες. Συγκρίνοντας τους πίνακες 2 και 6, παρατηρούμε πως τα θερμοκήπια 1 και 3, που έχουν τη μεγαλύτερη ικανότητα για συγκράτηση φυτοφαρμάκων, είναι εκείνα στα οποία εμφανίζεται συστηματική σχέση ανάμεσα στους ψεκασμούς που γίνονται και τις ποσότητες που ανιχνεύονται στο έδαφος.

Τέλος από την ορυκτολογική σύσταση των εδαφών των θερμοκηπίων προκύπτει ότι η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων συνδέεται με το ποσοστό σε αργιλικά ορυκτά και σε οργανικό άνθρακα.

Πίνακας 7. Φυτοφάρμακα με τα οποία έγινε ψεκασμός στα τέσσερα θερμοκήπια και τις τέσσερις δειγματοληψίες.

	Θερμοκήπιο 1	Θερμοκήπιο 2	Θερμοκήπιο 3	Θερμοκήπιο 4
Δειγματοληψία Α	-	-	-	-
Δειγματοληψία Β	Fenamiphos Triadimefon	- Dichlofluanid	- Triadimefon	Pyriproxyfen -
Δειγματοληψία Γ		Pyriproxyfen Vinclozolin		
Δειγματοληψία Δ	-	-	-	-

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν τον Ε.Λ.Κ.Ε. του Πολυτεχνείου Κρήτης για την οικονομική υποστήριξη της συγκεκριμένης μελέτης.

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- ΙΓΜΕ, Γεωλογικός Χάρτης της Ελλάδας, φύλλο Παλαιόχωρα, 1:50000.
Νικολάου Κ., Χριστούλας Δ., Βάρφη Α.Ζ., Κοιμτζόγλου Ι. & Γιαννακούρου Γ. 1999. Το Ανθρωπογενές Περιβάλλον, Πάτρα, Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο, .
Alpendurada M. 2000. Solid – phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis, *Journal of Chromatography A*, vol. 889, pp. 3 – 14.
Barcelo D. & Hennion M.C. 1997. Trace determination of pesticides and their degradation products in water, *Elsevier* .
Beltran J., Lopez F.J. & Hernandez F. 2000. Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis, *Journal of chromatography A*, vol. 885, pp. 389-404.
Hernandez F., Beltran J., Lopez F.J. & Gaspar J.V. 2000. Use of Solid-Phase Microextraction for the Quantitative Determination of Herbicides in Soil and Water Samples, *Analytical Chemistry*, vol. 72, pp. 2313-2322.
Lambropoulou D.A. & Albanis T.A. 2004. Determination of the fungicides vinclozolin and dicloran in soils using ultrasonic extraction coupled with solid-phase microextraction, *Analytical Chimica Acta*, vol. 514, pp. 125-130.

- Lambropoulou D.A., Konstantinou I.K. & Albanis T.A. 2000. Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas-chromatography coupled with electron-capture and mass spectrometric detection, *Journal of chromatography A*, vol. 893, pp. 143-156.
- Ng W.F., Teo M.J.K. & Lakso H.A. 1999. Determination of organophosphorus pesticides in soil by headspace solid-phase microextraction, *Fresenius J Anal Chem*, vol. 363, pp. 673-679.
- Oliva J., Navarro S., Barba A. & Navarro G. 1999. Determination of chlorpyrifos, penconazole, fenarimol, vinclozolin and metalaxyl in grapes, must and wine by on-line microextraction and gas chromatography, *Journal of chromatography A*, vol. 833, pp. 43-51.
- Oudejans J.H. 1991. *Agro-pesticides: properties and functions in integrated crop protection*, Bangkok, United Nations. .
- Sanchez-Brunete C., Miguel E. & Tadeo J.L. 2002. Multiresidue analysis of fungicides in soil by sonication-assisted extraction in small columns and gas chromatography, *Journal of chromatography A*, vol. 976, pp. 319-327.
- Sandra P., Tienpont B., Vercammen J., Tredoux A., Sandra T. & David F. 2001. Stir bar sorptive extraction applied to the determination of dicarboximide fungicides in wine, *Journal of chromatography A*, vol. 928, pp. 117-126.
- Schellin M., Hauser B. & Popp P. 2004. Determination of organophosphorus pesticides using membrane-assisted solvent extraction combined with large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of chromatography A*, vol. 1040, pp. 251-258.
- Soleas G.J., Yan J., Hom K. & Goldberg D.M. 2000. Multiresidue analysis of seventeen pesticides in wine by gas chromatography with mass-selective detection, *Journal of chromatography A*, vol. 882, pp. 205-212.
- Stajnbaher D. & Zupancic-Kralj L. 2003. Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of chromatography A*, vol. 1015, pp. 185-198.
- Wezel A.P. & Vlaardingen P. 2004. Environmental risk limits for antifouling substances, *Aquatic Toxicology*, vol. 66, pp. 427-444.
- Zambonin C.G., Cilenti A. & Palmisano F. 2002. Solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the rapid screening of triazole residues in wine and strawberries, *Journal of chromatography A*, vol. 967, pp. 255-260.

ABSTRACT

SOIL POLLUTION STUDY BY THE USE OF PESTICIDES IN GREENHOUSES IN THE PREFECTURE OF CHANIA

Perdikatsis V., Kizlary E., Pasadakis N. and Pentari D.

Technical University of Crete, Department of Mineral Resources Engineering, 73 100, Chania, vperdik@mred.tuc.gr

The aim of this work is the study of the pollution of the soil in greenhouses caused by pesticides. The study was conducted in the region of Kountoura, Palaiochora, situated in the south of the prefecture of Chania. The pollution level was examined with respect to the mineralogical and the pedologic properties of the soil. 16 samples of soil, originated from 4 greenhouses were analyzed. 5 pesticides with organic drastic compounds were selected for analytical determination using GC-MS. It was concluded that the adsorption of pesticides in the soil of greenhouses is connected with the percentage of the clay fraction and the content of organic carbon.