

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΓΕΩΡΓΙΚΗΣ ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΜΙΚΡΟΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΚΑΙ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ
ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΜΕ ΚΑΛΛΙΕΡΓΟΥΜΕΝΑ ΦΥΤΑ.
Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΗΣ 3,4-ΔΙΧΛΩΡΟΑΝΙΛΙΝΗΣ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΦΩΤΟΥΛΑ Η. ΔΡΟΥΛΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2011

Η έγκριση της παρούσας διατριβής υπό του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών
δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα (Ν.5343/1932 άρθρο 202, παρ.2).

ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ:

ΑΙΚ. ΧΡΟΝΟΠΟΥΛΟΥ-ΣΕΡΕΛΗ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

ΜΕΛΗ:

Μ. ΓΑΛΙΩΤΟΥ, τ. ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

Κ.Ν. ΓΙΑΝΝΟΠΟΛΙΤΗΣ, τ. ΕΡΕΥΝΗΤΗΣ Α΄ ΜΠΕΝΑΚΕΙΟΥ ΦΥΤ/ΚΟΥ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟΥ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:

ΑΙΚ. ΧΡΟΝΟΠΟΥΛΟΥ-ΣΕΡΕΛΗ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

Π. ΕΥΘΥΜΙΑΔΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

Α. ΦΛΟΚΑΣ, ΟΜΟΤΙΜΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟΥ ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΘΕΣ/ΝΙΚΗΣ

Ι. ΤΣΙΡΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

Α. ΚΑΜΟΥΤΣΗΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

Κ. ΣΕΡΕΛΗΣ, ΕΠΙΚΟΥΡΟΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ ΓΕΩΠΟΝΙΚΟΥ ΠΑΝ/ΜΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ

Β. ΚΑΤΗ, ΕΡΕΥΝΗΤΡΙΑ Γ΄ ΜΠΕΝΑΚΕΙΟΥ ΦΥΤ/ΚΟΥ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟΥ

Στη μικρή μου Πελαγία

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή με τίτλο «Μικρομετεωρολογικές συνθήκες και δυνατότητα απορρύπανσης του περιβάλλοντος με καλλιεργούμενα φυτά. Η περίπτωση της 3,4-διχλωροανιλίνης», αποτελείται από δυο ενότητες.

Στην πρώτη ενότητα (γενικό μέρος) γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση πάνω στις επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον, στη σημασία χρήσης φυτών για την αποκατάσταση του περιβάλλοντος «φυτοεξυγίανση», στους παράγοντες που επιδρούν στην αποτελεσματικότητα της μεθόδου, στην προέλευση της 3,4-διχλωροανιλίνης (3,4-DCA) ως προϊόντος αποδόμησης ζιζανιοκτόνων, στις ιδιότητες, στην περιβαλλοντική τύχη και στις επιπτώσεις της 3,4-DCA στο περιβάλλον και στους οργανισμούς. Η ενότητα αυτή ολοκληρώνεται με μια γενική πληροφόρηση για τα πειραματικά φυτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή.

Η δεύτερη ενότητα (ειδικό μέρος) περιλαμβάνει τρία κεφάλαια. Το πρώτο κεφάλαιο αναφέρεται στην επίδραση ελεγχόμενων συνθηκών περιβάλλοντος (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ένταση φωτισμού, φωτοπερίοδο) στην πρόσληψη της 3,4-DCA από καλλιεργούμενα φυτικά είδη, όταν χορηγείται μέσω θρεπτικού διαλύματος. Στο δεύτερο κεφάλαιο διερευνάται η ικανότητα αντιπροσωπευτικών αγροτικών εδαφών της Ελλάδος, διαφορετικών ιδιοτήτων, να προσροφούν την 3,4-DCA, καθώς και μεταβολές της ικανότητας αυτής, υπό την επίδραση της ασβέστωσης και της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου. Στο τρίτο κεφάλαιο μελετάται η επίδραση φαινομένων προσρόφησης της 3,4-DCA στην πρόσληψη και το μεταβολισμό της σε φυτά που αναπτύχθηκαν σε εδάφη διαφορετικής προσροφητικής ικανότητας. Τα κεφάλαια αυτά έχουν την ίδια δομή και περιλαμβάνουν μια εισαγωγική σύντομη βιβλιογραφική ενημέρωση, τη μεθοδολογία, τα αποτελέσματα, τα συμπεράσματα και τη βιβλιογραφία. Στο τέλος της δεύτερης αυτής ενότητας συνοψίζονται τα κυριότερα συμπεράσματα της διδακτορικής διατριβής.

Η παρούσα μελέτη εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Γεωργικής Μετεωρολογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών (Γ.Π.Α). Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα της διατριβής και Διευθύντρια του Εργαστηρίου, Καθηγήτρια κ. Αικ. Χρονοπούλου-Σερέλη για την ανεκτίμητη και συνεχή καθοδήγηση, την επιστημονική στήριξη και ηθική συμπαράσταση κατά την εκπόνηση της μελέτης αυτής, καθώς και την άριστη συνεργασία μου μαζί της όλο αυτό το διάστημα, που συνέβαλε καθοριστικά στην ολοκλήρωση και συγγραφή της μελέτης.

Το πειραματικό μέρος της διατριβής διεξήχθη στο Τμήμα Ζιζανιολογίας του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου (Μ.Φ.Ι) υπό τη Διεύθυνση του κ. Κ.Ν. Γιαννοπολίτη, μέλους της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, τον οποίο ευχαριστώ θερμά, που με την

πολύτιμη εμπειρία, τις συμβουλές, τις υποδείξεις και την ανεξάντλητη υπομονή και κατανόησή του, μου έδωσε τη δυνατότητα να εκπονήσω τη διατριβή αυτή.

Ευχαριστώ θερμά την Καθηγήτρια του Γ.Π.Α και μέλος της Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής, κ. Μ. Γαλιώτου για τη διάθεση των εγκαταστάσεων του Εργαστηρίου Μικροβιολογίας και Τεχνολογίας Τροφίμων, όπου διεξήχθησαν τα αρχικά (προκαταρκτικά) στάδια της μελέτης, για τις χρήσιμες παρατηρήσεις και τις υποδείξεις της.

Οφείλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα, τα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, κ. Ι. Τσίρο, Αναπληρωτή Καθηγητή του Εργαστηρίου Γενικής και Γεωργικής Μετεωρολογίας και κ. Κ. Σερέλη, Επίκουρο Καθηγητή του Εργαστηρίου Ορυκτολογίας και Γεωλογίας για το πραγματικό ενδιαφέρον και τη στήριξή τους, αλλά και την άμεση ανταπόκριση τους για γόνιμη ανταλλαγή απόψεων που συνέβαλλαν ουσιαστικά στην αρτιότητα της μελέτης.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη συνάδελφο και Ερευνήτρια του Μ.Φ.Ι., κ. Β. Κατή για την ουσιαστική συμβολή της στη διεξαγωγή των αναλύσεων, καθώς και τα λοιπά μέλη του Τμήματος Ζιζανιολογίας για την άριστη συνεργασία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του Εργαστηρίου Γενικής και Γεωργικής Μετεωρολογίας για την πολύπλευρη βοήθειά του και ιδιαίτερα τον Δρ. Αρ. Ματσούκη, μέλος Ε.Ε.ΔΙ.Π., για τις σημαντικές υποδείξεις του που με κατεύθυναν στην επιλογή και εφαρμογή των κατάλληλων στατιστικών μεθόδων επεξεργασίας των αποτελεσμάτων και τη συνεισφορά του στην αρτιότερη συγγραφή της μελέτης, ως και τον Δρ. κ. Κ. Χρονόπουλο του Εργαστηρίου Φυσικής για την ουσιαστική του συμβολή στη μορφοποίηση των κειμένων της διδακτορικής μου διατριβής.

Εκφράζω τις θερμές ευχαριστίες μου και στα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής, Ομότιμο Καθηγητή κ. Α. Φλόκα, Καθηγητή κ. Π. Ευθυμιάδη και τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Α. Καμούτση, για το χρόνο που διέθεσαν στη μελέτη της εργασίας αυτής και τη συμβολή τους στην ακεραιότητά της με τις εύστοχες παρατηρήσεις και χρήσιμες υποδείξεις τους.

Θεωρώ υποχρέωσή μου να ευχαριστήσω το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (Ι.Κ.Υ.) για τη χορήγηση υποτροφίας κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διδακτορικής μου διατριβής.

Τέλος, θέλω να εκφράσω τη βαθειά ευγνωμοσύνη μου στους ανθρώπους του στενού οικογενειακού μου περιβάλλοντος. Στους γονείς μου, που με στήριξαν με την παρουσία τους όποτε τους χρειάστηκα, στον αγαπημένο μου σύζυγο Χρήστο για την απεριόριστη υπομονή και συμπαράστασή του και τη μικρή μου Πελαγία, την ανεξάντλητη μαγική πηγή δύναμης, έμπνευσης και ευτυχίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η μαζική χρήση ζιζανιοκτόνων, στα πλαίσια της εντατικής γεωργίας, έχει δημιουργήσει σοβαρά προβλήματα υποβάθμισης της ποιότητας των περιβαλλοντικών μέσων εξαιτίας της ρύπανσής τους. Η μακροχρόνια εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων σε συνδυασμό με την ιδιότητά τους ως πηγών προέλευσης των χλωροανιλινών και ειδικότερα της 3,4-διχλωροανιλίνης (3,4-DCA) κάνουν αντιληπτή τη σημαντική επιβάρυνση του εδάφους με το εν λόγω προϊόν αποδόμησης, στις περιοχές εφαρμογής τους.

Σκοπός της εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας χρήσης καλλιεργούμενων φυτών στην “εξυγίανση” ρυπασμένων εδαφών. Χρησιμοποιήθηκαν δυο είδη εαρινών (αραβόσιτος, ρύζι) και τρία είδη χειμερινών αγρωστωδών (σιτάρι, κριθάρι, τριτικάλε), που αναπτύχθηκαν σε υδροπονική καλλιέργεια υπό την επίδραση ελεγχόμενων συνθήκων περιβάλλοντος (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ένταση φωτισμού, φωτοπερίοδο), αποκλείοντας, έτσι, την επίδραση των εδαφικών παραγόντων, που λειτουργούν παρεμποδιστικά στην πρόσληψη της 3,4-DCA από τις ρίζες, ώστε να είναι δυνατή η αντικειμενικότερη εκτίμηση των δυνατοτήτων απορρύπανσης με τη χρήση των παραπάνω πειραματικών φυτών. Παράλληλα, διερευνήθηκε η επίδραση αυξημένων συγκεντρώσεων της 3,4-DCA στην ικανότητα πρόσληψής της από ένα πλατύφυλλο είδος (βίγνα) σε σταθερές συνθήκες ανάπτυξης. Πραγματοποιήθηκε, επίσης, η συγκριτική εξέταση της ικανότητας αντιπροσωπευτικών αγροτικών εδαφών της Ελλάδος (σημαντικά διαφοροποιούμενων ως προς τις ιδιότητές τους) να προσροφούν την 3,4-DCA. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν ένας αμμοαργιλοπηλώδης (ΚΑΛ), αργιλώδης (ΗΜ), πηλώδης (ΚΑΡ) και ιλυοαργιλώδης (ΚΟΡ) εδαφικός τύπος, συμπεριλαμβανομένης και της ποταμίσιας άμμου (ΑΜΜΟΣ) για σκοπούς σύγκρισης. Για να διευκρινιστεί ο ρόλος της εδαφικής προσρόφησης της 3,4-DCA, στην ικανότητα των φυτών να την προσλαμβάνουν και να την μεταβολίζουν, επιλέχθηκε το φυτό βίγνα που παρουσίασε αξιοσημείωτη ικανότητα πρόσληψης υψηλών συγκεντρώσεων της εν λόγω ουσίας. Το φυτό αυτό αναπτύχθηκε σε εδάφη με σημαντικές διαφορές ως προς την προσροφητική τους ικανότητα (εδαφικοί τύποι ΚΑΛ και ΚΟΡ) και σε ΑΜΜΟ.

Από την ανάλυση των πειραμάτων υδροπονίας, διαπιστώθηκε ότι όλα τα πειραματικά φυτικά είδη (αραβόσιτος, ρύζι, σιτάρι, κριθάρι, τριτικάλε) αφαίρεσαν αξιοσημείωτα μεγάλη ποσότητα της 3,4-DCA από το διάλυμα ανάπτυξής τους. Λαμβάνοντας υπόψη τη μέση συνιστώμενη πυκνότητα φύτευσης, προέκυψε ότι η αναμενόμενη απομάκρυνση της

3,4-DCA από το έδαφος είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση του τριτικάλε. Διαπιστώθηκε, επιπλέον, ότι η πρόσληψη της 3,4-DCA από τα εαρινά αγρωστώδη (αραβόσιτος και ρύζι) επιταχύνθηκε σημαντικά (διπλασιασμός σχεδόν της συνολικής προσλαμβανόμενης από τα φυτά ποσότητας της 3,4-DCA) σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, ανεξάρτητα από τις συνθήκες φωτισμού. Η αύξηση της πρόσληψης της 3,4-DCA, σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, αποδόθηκε στην αύξηση της διαπνοής των φυτών, δεδομένου ότι στις συνθήκες αυτές τα φυτά αφαίρεσαν σημαντικά μεγαλύτερο όγκο διαλύματος (σχεδόν διπλάσιο) σε σχέση με τις συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας. Η ανάπτυξη των φυτών βίγνας, σε υψηλές συγκεντρώσεις της 3,4-DCA (σταδιακή επανατροφοδοσία με την αρχική συγκέντρωση), είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση (σχεδόν τριπλασιασμός) των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων της, μέχρι σχεδόν την πλήρη αφαίρεσή της από το διάλυμα, ανεξάρτητα από το ρυθμό ανάπτυξης των φυτών αλλά και το ρυθμό διαπνοής τους.

Από την ανάλυση των πειραμάτων προσρόφησης και πιο συγκεκριμένα τη συγκριτική εξέταση της ικανότητας των εδαφικών τύπων ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ και ΑΜΜΟΥ να προσροφούν την 3,4-DCA σε χρονικό διάστημα 48 ωρών (χρόνος εξισορόπησης προσρόφησης), διαπιστώθηκε ότι το πιο οργανικό έδαφος ΚΑΛ προσρόφησε σημαντικά μεγαλύτερα ποσά της 3,4-DCA σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων, ενώ ακολούθησαν κατά σειρά τα εδάφη ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, και η ΑΜΜΟΣ. Η ανάλυση συσχέτισης της προσροφημένης ποσότητας, με βασικές εδαφικές ιδιότητες, επιβεβαίωσε τον πρωταρχικό ρόλο της οργανικής ουσίας ως παράγοντα επίδρασης στην ικανότητα προσρόφησης των εδαφών. Διαπιστώθηκε, επιπλέον, ότι το ποσοστό της προσροφημένης ποσότητας της 3,4-DCA μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσής της και περισσότερο στο υψηλής προσροφητικής ικανότητας ΚΑΛ, γεγονός το οποίο έδειξε ότι οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης δεν είναι απεριόριστες. Έτσι, η περιγραφή του φαινομένου με την εξίσωση Freundlich υπήρξε ικανοποιητική και όλες οι ισόθερμες προσρόφησης ήταν τύπου L, δεδομένου ότι οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης περιορίζονται ακόμη περισσότερο, καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωσή της 3,4-DCA. Μικρή προσθήκη CaCO_3 (1%) αύξησε σημαντικά το pH των όξινων εδαφικών τύπων ΚΑΛ και ΚΑΡ, έχοντας παράλληλα ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση (έως 50%) της προσροφητικής τους ικανότητας για την 3,4-DCA, σε σύγκριση με τους αντίστοιχους μάρτυρες (χωρίς ασβέστωση). Παρατηρήθηκε, επίσης, σημαντική επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας (μέχρι τους 35 °C) που βελτίωσε ουσιαστικά την προσροφητική ικανότητα των εξεταζόμενων, στην προκειμένη περίπτωση, εδαφικών τύπων ΚΑΛ, ΗΜ, και ΚΟΡ. Η επίδραση της θερμοκρασίας ήταν περισσότερο εμφανής στο υψηλής προσροφητικής

ικανότητας οργανικό έδαφος ΚΑΛ, ενώ ακολούθησαν κατά σειρά τα εδάφη ΗΜ (ενδιάμεσης προσροφητικής ικανότητας λιγότερο οργανικό) και ΚΟΡ (χαμηλής προσροφητικής ικανότητας ακόμη λιγότερο οργανικό έδαφος).

Από την ανάλυση των πειραμάτων πρόσληψης και μεταβολισμού της 3,4-DCA σε φυτά βίγνας, που αναπτύχθηκαν στους εδαφικούς τύπους ΚΑΛ, ΚΟΡ, και στην ΑΜΜΟ, διαπιστώθηκε ο ουσιαστικός ρόλος της προσρόφησης στη διαθεσιμότητα της 3,4-DCA για την πρόσληψή της από τα φυτά. Αυτό διαπιστώθηκε από το γεγονός ότι τα φυτά, που αναπτύχθηκαν στο υψηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΑΛ, προσέλαβαν μικρότερη ποσότητα της 3,4-DCA σε σύγκριση με τα φυτά που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΟΡ και στην ΑΜΜΟ. Μεταβολισμός ωστόσο έλαβε χώρα στα φυτά, τόσο μετά από προσθήκη της 3,4-DCA κατά τη μεταφύτευση στα πειραματικά εδάφη, όσο και μετά από προσθήκη της 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση. Διαπιστώθηκε, επιπλέον, ότι σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των μεταβολιτών της 3,4-DCA ανιχνεύτηκαν σε φυτά που μεταφυτεύτηκαν σε εδάφη στα οποία η προσθήκη της 3,4-DCA είχε προηγηθεί κατά 48 ώρες. Στην περίπτωση αυτή, η κατάταξη των τριών μεταβολιτών, με βάση την ανιχνεύσιμη ποσότητά τους στις ρίζες των φυτών που αναπτύχθηκαν στα εδάφη ΚΑΛ και ΚΟΡ για 48 ώρες, ακολούθησε την φθίνουσα σειρά ΜGA (σύνθετο σύμπλοκο της 3,4-DCA με μαλονικό οξύ και γλυκόζη), ΜΑ (σύνπλοκο της 3,4-DCA με μαλονικό οξύ) και ΓΑ (σύνπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη). Σύμπλοκα ωστόσο δεν ανιχνεύτηκαν στην περίπτωση εφαρμογής της 3,4-DCA κατά τη μεταφύτευση στην ΑΜΜΟ, γεγονός που αποδόθηκε στην πιθανή απενεργοποίηση των μηχανισμών μεταβολισμού λόγω φαινομένων φυτοτοξικότητας. Ο μεταβολισμός του συνόλου σχεδόν της προσλαμβανόμενης 3,4-DCA προς τα σύμπλοκα ΓΑ, ΜΑ και ΜGA στις ρίζες των φυτών βίγνας, έδειξε ότι τα φυτά αποτελούν μέσο αποδόμησης της 3,4-DCA, πέραν του ότι είναι και μέσο απομάκρυνσής της από το έδαφος και ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές φυτοεξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών εφόσον δεσμεύουν και μεταβολίζουν την 3,4-DCA.

ABSTRACT

The massive use of herbicides in intensive agriculture has caused serious problems as regards to the lowering of the quality of the components of the environment because of its contamination. The application of herbicides for a long period, from which chloroanilines are produced and especially 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA), make obvious the noticeable aggravation of the soil with this substance in the regions where the herbicides are applied.

Purpose of this work is the investigation of the possibilities of cultivated plants to be used on the remediation of contaminated soils. Two and three plant species of spring (maize, rice) and winter cereals (wheat, barley, triticale) were used, respectively. These species were grown hydroponically under controlled environmental conditions (temperature, relative humidity, light intensity, photoperiod), for the elimination of the effects of soil parameters which constrain the root uptake of 3,4-DCA, in order to obtain a better evaluation on the remediation potential with the use of the aforementioned plant species. At the same time, the effect of increased concentration of 3,4-DCA was investigated on its uptake ability for a broadleaf plant species (cowpea) under constant growth conditions. Also, a comparative examination on the sorption capacity of 3,4-DCA, took place for typical Greek agricultural soils with distinct properties. Specifically, the examined soil types were a sandy clay loam (KAL), a clay (HM), a loam (KAR) and a silt clay (KOR) including river sand (AMMOS) for comparison. For the clarification of the role of soil sorption of 3,4-DCA on the ability of plants to absorb and metabolize this substance, the cowpea plant was selected which presented a remarkable capacity to uptake high concentrations of 3,4-DCA. This plant was developed in soils with significant differences as regards to their sorption capacity (soil types KAL and KOR) and in AMMOS.

The analysis of the hydroponic experiments showed that all the experimental plant species (maize, rice, wheat, barley, triticale) removed remarkably large amount of 3,4-DCA from the growth solution. Taking into account the average recommended planting density, it was found that the expected removal of 3,4-DCA from the soil is greater in the case of triticale. It was furthermore found that the uptake of 3,4-DCA from the spring cereals (maize and rice) was accelerated significantly (almost doubling of the total plant uptake of 3,4-DCA) in low relative humidity, regardless of lighting conditions. The increased uptake of 3,4-DCA at low relative humidity was attributed to the increased transpiration of plants, taking into account that in the aforementioned conditions the plants removed significantly greater volume of solution (almost two-fold) compared to the conditions of high relative

humidity. The growth of cowpea under high concentrations of 3,4-DCA (replenishment with the initial concentration of 3,4-DCA) resulted in the increase (almost three-fold) of its uptake, up to almost its complete removal from the solution, regardless of the rate of plant growth and transpiration.

From the analysis of the sorption experiments and more specifically from the comparative examination of the ability of the soil types KAL, HM, KAR, KOR and AMMOS to absorb 3,4-DCA for a period of 48 hours (sorption equilibration time), it was demonstrated that the soil with the highest amount of organic matter (KAL) sorbed significantly greater amounts of 3,4-DCA in the whole range of its applied concentrations, followed by the soils HM, KAR, KOR and AMMOS. The correlation analysis of the sorbed quantity with basic soil properties confirmed the principal role of the organic matter as an influencing factor of the sorption capacity of soils. It was furthermore found that the percentage of sorbed amount of 3,4-DCA decreases with the increasing initial concentration and especially to the soil KAL which presents high sorption capacity. From this it can be concluded that the available sorption sites are not unlimited. Thus, the description of the phenomenon with the Freundlich equation was satisfactory and all sorption isotherms were of type L, given that the available sorption sites are limited and even more as the initial concentration of 3,4-DCA increases. The addition of a small amount of CaCO₃ (1%) increased significantly the pH of the acidic soil types, KAL and KAR, resulting simultaneously in a significant reduction (50%) of their sorption capacity for 3,4-DCA, compared with the respective controls (without liming). A significant effect of the temperature increase (up to 35 °C) was also noticed, which substantially improved the sorption capacity of the examined, in this case, soil types KAL, HM and KOR. The effect of temperature was more evident in the organic soil KAL, with a high sorption capacity, followed by the HM (intermediate sorption capacity, less organic) and the KOR (low sorption capacity, even less organic) soils.

From the analysis of uptake and metabolism of 3,4-DCA in cowpea plants, grown in the soil types KAL, KOR, and AMMOS, it was demonstrated that sorption has an essential role on the availability of 3,4-DCA for its uptake by plants. This was strengthened by the fact that plants grown in soil with a high sorption capacity, KAL, absorb less amount of 3,4-DCA, compared to plants grown in KOR and AMMOS. The metabolism, however, took place in plants, either after the addition of 3,4-DCA when transplanting to the experimental soil, or after adding 3,4-DCA 48 hours before transplantation. It was furthermore demonstrated that significantly greater amounts of the metabolites of 3,4-DCA

were detected in the plants transplanted to soil in which the addition of 3,4-DCA was preceded by 48 hours. In this case, the ranking of the three metabolites, based on their concentration detected in the roots of the plants grown in soils KAL and KOR for 48 hours, followed the descending order MGA (conjugate of 3,4-DCA with malonic acid and glucose) , MA (conjugate of 3,4-DCA with malonic acid) and GA (conjugate of 3,4-DCA with glucose). These conjugates are not detected in the case of the 3,4-DCA, when transplanting plants in AMMOS, which was attributed to the possible deactivation of the metabolism mechanisms due to phytotoxicity. The metabolism of almost all absorbed 3,4-DCA to the GA, MA and MGA conjugates in the roots of cowpea showed that the plants are means of degradation and of removal of 3,4-DCA from the soil, and that they can be used in applications where phytoremediation of contaminated soil takes place as they bind and metabolize 3,4-DCA.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	1
1.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις φυτοπροστατευτικών προϊόντων	1
1.1.1 Ανθρώπινοι οργανισμοί.....	4
1.1.2 Υδάτινο περιβάλλον	6
1.1.3 Εδαφικό περιβάλλον	6
1.1.4 Φυτικοί οργανισμοί	9
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ	16
2.1 Τύποι, προϋποθέσεις και προοπτικές φυτοεξυγίανσης	16
2.2 Η Φυτοεξυγίανση στην αποκατάσταση του περιβάλλοντος	19
2.2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης	23
2.3 Φυτικοί οργανισμοί και εξυγίανση περιβάλλοντος.....	27
2.3.1 Ο ρόλος του ριζικού συστήματος.....	27
2.3.2 Ο ρόλος του μεταβολισμού	28
2.4 Παράγοντες που επιδρούν στη φυτοεξυγίανση.....	29
2.4.1 Εδαφικό περιβάλλον-Προσρόφηση	30
2.4.2 Ιδιότητες των φυτών-Διαπνοή.....	34
2.4.3 Ιδιότητες των ρύπων.....	38
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο:ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΣΠΟΥΔΑΙΟΤΗΤΑ (ΧΛΩΡΟ)ΑΝΙΛΙΝΩΝ ΩΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ	51
3.1 Προέλευση (χλωρο)ανιλινών	51
3.2 Ιδιότητες και περιβαλλοντική τύχη της 3,4- διχλωροανιλίνης.....	56
3.2.1 Η προσρόφηση της 3,4-DCA	58
3.3 Επιπτώσεις 3,4-διχλωροανιλίνης στο περιβάλλον και τους οργανισμούς	59
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	63
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΦΥΤΑ ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ-ΔΕΚΤΕΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	74
4.1 Αγρωστώδη	75
4.1.1 Χειμερινά	76
4.1.2 Εαρινά	82
4.2 Ψυχανθή	89
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	92

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΤΗΣ 3,4-DCA ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΑ ΟΤΑΝ ΧΟΡΗΓΕΙΤΑΙ ΜΕΣΩ ΘΡΕΠΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ.....	95
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ-ΣΚΟΠΟΣ	96
1.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	97
1.1.1 Προέλευση και προετοιμασία φυτικού υλικού	100
1.1.2 Χρησιμοποιούμενες χημικές ενώσεις.....	101
1.1.3 Εγκατάσταση πειραμάτων.....	101
1.1.3.1 Συνθήκες περιβάλλοντος κατά την ανάπτυξη των πειραματικών φυτών	105
1.1.4 Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.....	106
1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	108
1.2.1 Ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA από τα αγρωστώδη	108
1.2.2 Επίδραση σχετικής υγρασίας και έντασης φωτισμού στην πρόσληψη της 3,4-DCA από τα εαρινά αγρωστώδη	110
1.2.2.1 Αραβόσιτος	110
1.2.2.2 Ρύζι.....	119
1.2.3 Επίδραση επανατροφοδοσίας με την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA στη πρόσληψή της από φυτά βίγνας	128
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	135
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	138
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ 3,4-DCA ΑΠΟ ΤΑ ΕΛΑΦΗ.....	141
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ-ΣΚΟΠΟΣ	142
2.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	145
2.1.1 Προέλευση, ιδιότητες και προετοιμασία εδαφικού υλικού.....	147
2.1.1.1 Προσδιορισμός εδαφικών ιδιοτήτων.....	148
2.1.2 Χρησιμοποιούμενες χημικές ενώσεις.....	149
2.1.3 Απαιτούμενα όργανα και συσκευές	150
2.1.4 Προσδιορισμός χρόνου εξισορρόπησης.....	150
2.1.5 Διενέργεια πειραμάτων προσρόφησης της 3,4-DCA.....	151
2.1.5.1 Ασβέστωση των όξινων εδαφών	152
2.1.5.2 Ποσοτικός προσδιορισμός της 3,4-DCA	153
2.1.5.3 Συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου.....	155
2.1.6 Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.....	155
2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	157
2.2.1 Χρόνος εξισορρόπησης.....	157
2.2.2 Προσοφνητική ικανότητα εδαφών.....	159

2.2.3 Ο ρόλος του pH στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών	171
2.2.4 Ο ρόλος της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών	178
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	193
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	195
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΗΣ 3,4-DCA ΑΠΟ ΦΥΤΑ ΒΙΓΝΑΣ ΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΑΝ ΣΕ ΤΡΕΙΣ ΤΥΠΟΥΣ ΕΔΑΦΟΥΣ	198
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ-ΣΚΟΠΟΣ	199
3.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	204
3.1.2 Προέλευση και προετοιμασία φυτικού υλικού	204
3.1.3 Προέλευση, ιδιότητες και προετοιμασία εδαφικού υλικού.....	204
3.1.4 Εγκατάσταση πειραμάτων.....	205
3.1.5 Συνθήκες περιβάλλοντος κατά την ανάπτυξη των πειραματικών φυτών	206
3.1.6 Ποσοτικός προσδιορισμός της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της στα φυτά ...	206
3.1.7 Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.....	207
3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	209
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	227
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	229
ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	233

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΑ ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Η καθολική χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων¹ στην αγροτική παραγωγή είχε ως αποτέλεσμα τη θεαματική αύξηση των αποδόσεων των καλλιεργειών, καθώς, επίσης, και το σταθερό έλεγχο των εχθρών, ασθενειών και ζιζανίων των φυτών. Το γεγονός ωστόσο των ευεργετικών αποτελεσμάτων, από την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, σε ό,τι αφορά την κάλυψη των υψηλών διατροφικών απαιτήσεων, του ολοένα αυξανόμενου ανθρώπινου πληθυσμού σε παγκόσμιο επίπεδο, παρεκάλυψε σημαντικά τη συνειδητοποίηση παράλληλα και των ουσιαστικών αρνητικών επιδράσεων (από την εφαρμογή των φυτοπροστατευτικών) στους φυτικούς και ζωϊκούς οργανισμούς, το εναέριο και εδαφικό περιβάλλον και τον άνθρωπο.

1.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Τα σοβαρά προβλήματα, που προκύπτουν από τη μαζική χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα πλαίσια της εντατικής γεωργίας, θα μπορούσαν να κατηγοριοποιηθούν, αρχικά, στα γεωπονικού χαρακτήρα, που οφείλονται μεταξύ άλλων στη μεγάλη εκλεκτικότητά τους και περιλαμβάνουν, κυρίως, την ανάπτυξη ανθεκτικότητας των ανεπιθύμητων ζιζανίων (Kotoula-Syka et al., 2000; De Prado and Franco, 2004; Kaloumenos and Eleftherohorinos, 2008; 2009), την εξασθένηση των αμυντικών μηχανισμών και την εμφάνιση τοξικοτήτων και διαφοροποιήσεων στο μεταβολισμό των καλλιεργούμενων φυτικών ειδών (μη στόχων) (Berona and Zlatev, 2002; Saladin et al., 2003), την εκδήλωση φαινομένων ανθεκτικότητας των παθογόνων (Sanyal and Shrestha, 2008) και των ασθενειών (Cantonwine et al., 2007). Τα προβλήματα αυτά οδηγούν, με τη σειρά τους, στην αύξηση του κόστους παραγωγής (Gianessi, 2005) για τις γεωργικές εκμεταλλεύσεις λόγω των επαναλαμβανόμενων χειρισμών που απαιτούνται (εξαιτίας της μειωμένης αποτελεσματικότητας) και σε δυσκολίες στις εξαγωγές λόγω ανίχνευσης υπολειμμάτων στα προϊόντα. Η δεύτερη κατηγορία προβλημάτων συνδέεται με τους κινδύνους υποβάθμισης της ποιότητας του περιβάλλοντος εξαιτίας της ρύπανσης

¹ φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι το σύνολο των χημικών σκευασμάτων που χρησιμοποιεί ο καλλιεργητής στην καθημερινή γεωργική πρακτική, δηλαδή εντομοκτόνα, ακαρεοκτόνα, νηματώδοκτόνα, τρωκτικοκτόνα, μυκητοκτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, φυτορρυθμιστικές ουσίες, πλην των λιπασμάτων και βελτιωτικών εδάφους (Πολυράκης, 2003).

(έδαφος, νερά, ατμόσφαιρα) και την, κατ' επέκταση, εξάλειψη πληθυσμών ωφέλιμων ζωικών οργανισμών λόγω της βιομεταφοράς (Shelton and Miller, 2002) και βιοσυσσώρευσης (Fahl et al., 1995; Carafa et al., 2009) υπολειμμάτων ή μεταβολιτών των φυτοφαρμάκων μέσω της τροφικής αλυσίδας (Kamarianos et al., 2003; Sakellarides et al., 2006; Katagi, 2010). Τελικός αποδέκτης των παραπάνω συνεπειών είναι ο σύγχρονος άνθρωπος (γεωργός-χρήστης, καταναλωτής γεωργικών προϊόντων) (Χρυσόγελος, 1990; Μπεόπουλος, 1996).

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα θεωρούνται δυνητικοί ρυπαντές του περιβάλλοντος και πηγή διάχυτων ρυπάνσεων γεωργικής προέλευσης, όταν κάτω από την επίδραση διαφόρων παραγόντων εγκαταλείπουν τις θέσεις εφαρμογής, υφιστάμενα μια σειρά χημικών, φυσικών και βιολογικών διαδικασιών, όπως υδρόλυση, οξειδωση, διάσπαση, μεταφορά, εξάτμιση, εξάχνωση, κλπ. (Kerle et al., 2007). Η μεταφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων έξω από τα όρια των γεωργικών εκτάσεων, που δέχονται τους χειρισμούς (κυρίως στα νερά), γίνεται μέσω των διαδικασιών της επιφανειακής απορροής και της διάβρωσης, που εξαρτώνται από δυο συνδεδεμένους μεταξύ τους παράγοντες, το ανάγλυφο και τις μετεωρολογικές συνθήκες (Scriver and Liess, 2007). Άλλοι παράγοντες, που επιδρούν στη μετακίνηση, είναι ο τρόπος εφαρμογής, η υπολειμματική δράση της ενεργού ουσίας (χημικές ιδιότητες), ο τύπος της καλλιέργειας, η πυκνότητά της, καθώς και η γειτνίασή της με ρέοντα ύδατα, τα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους (δομική σταθερότητα, υδατοϊκανότητα κατά τη στιγμή των βροχοπτώσεων) και οι καλλιεργητικές τεχνικές που αφορούν στη δόση, στη συχνότητα και στο χρόνο εφαρμογής του προϊόντος, καθώς και στη μεθοδολογία άρδευσης (USGS, 2000; Bues et al., 2004). Λόγω των συχνών επεισοδίων ρύπανσης ποταμών και υδροφορέων σε πολλές χώρες της Ευρώπης, αποφασίστηκε η μείωση της εφαρμοζόμενης δόσης ή ακόμη και απαγόρευση της χρήσης ορισμένων φυτοφαρμάκων. Ως παράδειγμα μπορεί να αναφερθεί η ατραζίνη, μια από τις πλέον χρησιμοποιούμενες ενεργές ουσίες στη ζιζανιοκτονία του αραβοσίτου (Μπεόπουλος, 1996).

Η εμμονή-παραμονή (persistence) των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον-έδαφος και επομένως ο βαθμός της περιβαλλοντικής ρύπανσης, εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους (πηκτικότητα, αντιδραστικότητα, προσροφητικότητα και απορροφητικότητα, υδατοδιαλυτότητα, πολικότητα), η κατανομή τους μεταξύ της στερεής (έδαφος) και υγρής (νερό) φάσης, η αποδομησιμότητά τους από τους μικροοργανισμούς, οι

κλιματικές συνθήκες, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους, η πρόσληψή τους από εδαφικούς, υδρόβιους οργανισμούς και ο μηχανισμός δράσης τους (Boesten and van der Linden, 1991; Schwitzguébel et al. 2006). Ειδικότερα, οι παράγοντες που επηρεάζουν το χρόνο παραμονής των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος είναι τα χαρακτηριστικά του εδάφους (θερμοκρασία, υγρασία, τύπος, οργανική ουσία, pH, μικροβιακή χλωρίδα, βελτιωτικά), οι κλιματολογικοί παράγοντες (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, βροχόπτωση, διάρκεια και ένταση φωτισμού), οι ιδιότητες του ζιζανιοκτόνου (φυσικές και χημικές ιδιότητες, τύπος σκευάσματος, δόση, μέθοδος επανάληψη εφαρμογής, παρουσία άλλου φυτοπροστατευτικού προϊόντος) και τα χαρακτηριστικά του καλλιεργούμενου φυτού που αφορούν, κυρίως, στην ικανότητά του να απορροφά, να μεταβολίζει και να αδρανοποιεί ορισμένα ζιζανιοκτόνα (Ελευθεροχωρινός, 2008). Γίνεται, επομένως, κατανοητό ότι, σε αντίθεση με άλλες πηγές ρύπανσης, αυτές που προέρχονται από την αγροτική εκμετάλλευση είναι διάχυτες, καθώς οι χημικές ενώσεις κατανέμονται (διασπείρονται, εξαπλώνονται) σε μεγάλες επιφάνειες σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, αν λάβουμε υπόψη μας ότι, παρόλο που τα πιο σύγχρονα σκευάσματα είναι λιγότερο έμμονα, ή βιοσυσσωρευτικά, πολλά είναι περισσότερο ευκίνητα στο περιβάλλον (Atterby et al., 2002; Chaudhry et al., 2002). Ως έμμονα, για παράδειγμα, ζιζανιοκτόνα χαρακτηρίζονται αυτά που χρησιμοποιούνται σε προφυτρωτικές επεμβάσεις, δεδομένου ότι πρέπει να παραμείνουν τον απαραίτητο χρόνο (αρκετές εβδομάδες) για να ασκήσουν τη δράση τους και να είναι αποτελεσματικά στην καταπολέμηση ζιζανίων των οποίων η βλάστηση γίνεται κλιμακωτά και διαρκεί αρκετό χρόνο μετά την εφαρμογή τους. Γενικά, τα ζιζανιοκτόνα συγκρατούνται λόγω προσρόφησης στους επιφανειακούς εδαφικούς οριζόντες και τις περισσότερες φορές η έκπλυσή τους μπορεί να γίνει με την πρώτη βροχόπτωση που θα λάβει χώρα μετά την εφαρμογή τους, με ταυτόχρονη τη παρουσία κινδύνου μετακίνησης σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Σε ό,τι αφορά το ρόλο στην τύχη και μετακίνηση πολλών οργανικών ρύπων (ζιζανιοκτόνων και προϊόντων μεταβολισμού τους), η οργανική ουσία αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό συστατικό του εδάφους (Karthikeyan and Kulakow, 2003). Σε εδάφη, για παράδειγμα, πλούσια σε άργιλο και οργανική ουσία, συνιστάται μεγαλύτερη δόση ζιζανιοκτόνων, εφόσον τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα προσροφώνται στα κolloειδή της αργίλου και της οργανικής ουσίας με αποτέλεσμα μέρος της δόσης που εφαρμόζεται να αδρανοποιείται (Πολυράκης 2003). Τα ζιζανιοκτόνα εδάφους, γενικά, έχουν την τάση να προσροφώνται στην οργανική

ουσία του εδάφους με αποτέλεσμα να μειώνεται η συγκέντρωσή τους στο εδαφικό διάλυμα, όπου υπάρχει δυνατότητα απομάκρυνσής τους με λοιπές διεργασίες (π.χ. απορρόφηση από τα φυτά) και επομένως να αυξάνεται ο χρόνος παραμονής τους στο έδαφος. Ο χρόνος αυτός μειώνεται μόνο στις περιπτώσεις όπου είναι δυνατή η μικροβιακή αποδόμηση, με την προϋπόθεση ότι οι μικροοργανισμοί βρίσκονται πιο κοντά στις θέσεις προσρόφησης των οργανικών κolloειδών από ό,τι στο εδαφικό διάλυμα, ή όταν στις θέσεις προσρόφησης λαμβάνει χώρα η χημική υδρόλυση (Ελευθεροχωρινός, 2002).

Η περιβαλλοντική ρύπανση επομένως από τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα μπορεί να κατηγοριοποιηθεί, κυρίως, στη διάχυτη χαμηλού επιπέδου ρύπανση λόγω της συνεχιζόμενης χρήσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στη γεωργία και λόγω της υπολειμματικότητας των έμμονων φυτοπροστατευτικών προϊόντων που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν και στη βαριάς μορφής ρύπανση καθορισμένων περιοχών εξαιτίας της αθέλητης ή σκόπιμης (θελημένης) διάθεσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο περιβάλλον (Schwitzguébel et al., 2006). Ο Pimentel (1995), χαρακτηριστικά, αναφέρει ότι λιγότερο από το 0.1% των εφαρμοζόμενων ποσοτήτων των φυτοφαρμάκων φθάνει το στόχο, ενώ οι εναπομείνουσες ποσότητες εναποτίθενται στο έδαφος, σε οργανισμούς μη στόχους, το εναέριο περιβάλλον και το νερό. Έτσι, συχνά, αναφέρονται οι βραχυχρόνιες επιπτώσεις που περιγράφονται από τα πολυάριθμα περιστατικά οξείας τοξικότητας σε παγκόσμιο επίπεδο, καθώς και η μακροχρόνια παραμονή των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και των προϊόντων μετασχηματισμού τους για δεκαετίες μετά το πέρας της δράσης τους. Η βιοσυσσωρευση και βιοσυγκέντρωση, κατ' επέκταση, στην τροφική αλυσίδα έχουν θέσει μακροχρόνιους κινδύνους, που είναι και οι πλέον ανησυχητικοί, για τα είδη μη στόχους, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου (Chaudhry et al., 2002).

1.1.1 Ανθρώπινοι οργανισμοί

Επιπτώσεις (οξείες-βραχυχρόνιες ή μακροχρόνιες) στην υγεία είναι δυνατόν να προκληθούν με διάφορους τρόπους, οι κυριότεροι εκ των οποίων είναι η λήψη από λάθος (ατύχημα), οι επιπτώσεις επαγγελματικής φύσεως και η κατανάλωση τροφίμων με υπολείμματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων (Valsamaki et al., 2006; Amvrazi and Albanis, 2009). Σε ό,τι αφορά τις οξείες (άμεσες) επιδράσεις χαρακτηριστικά

αναφέρεται ότι σε κάθε ένα έως δύο λεπτά συμβαίνει μια περίπτωση δηλητηρίασης από φυτοφάρμακα σε παγκόσμιο επίπεδο, ενώ κάθε 1-2 ώρες πεθαίνει ένας άνθρωπος στις αναπτυσσόμενες χώρες. Σύμφωνα με έρευνες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (World Health Organisation, WHO) υπολογίζεται ότι κάθε χρόνο δηλητηριάζονται περίπου 1-1.5 εκατομμύρια άνθρωποι και από αυτούς περίπου 20.000 πεθαίνουν, ενώ το μεγαλύτερο μέρος αυτού του αριθμού αφορά χώρες του Τρίτου Κόσμου. Σημειώνεται ότι ο αριθμός των πραγματικών περιστατικών είναι πολύ υψηλότερος, δεδομένου ότι τα στατιστικά στοιχεία πολλών χωρών παρουσιάζουν ελλείψεις. Σύμφωνα με στοιχεία του κέντρου δηλητηριάσεων της χώρας μας, σημειώνονται κάθε χρόνο 1500 περίπου περιστατικά οξείων δηλητηριάσεων από φυτοπροστατευτικά προϊόντα, εκ των οποίων περίπου 30 περιπτώσεις καταλήγουν σε θάνατο (Χρυσόγελος, 1990; Πολυράκης, 2003). Από έρευνα που έγινε στη χώρα μας και ειδικότερα στη Β. Ελλάδα, την τετραετία 1982-85 (Τσουκάλη-Παπαδοπούλου κ.α., 1988), προέκυψε ότι το είδος των τοξικών ουσιών που ευθύνονται για το μεγαλύτερο ποσοστό (60%) των δηλητηριάσεων, που εξετάστηκαν, είναι τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Μεταξύ αυτών θανατηφόρες δηλητηριάσεις με τη μεγαλύτερη συχνότητα (ποσοστό 67%) προκαλούνται από τα εντομοκτόνα με πρώτα τα οργανοφωσφορικά και δεύτερα τους καρβαμιδικούς εστέρες (αντιχολινεστερεσικά εντομοκτόνα). Η υπολειμματικότητα των έμμονων φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον έχει συσχετιστεί με μακροχρόνιες επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία, οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι η αυξημένη επικινδυνότητα εμφάνισης καρκίνου, δυσλειτουργίες και διαταραχές του ανοσοποιητικού συστήματος, αναπαραγωγικές ανωμαλίες (διαταραχές στον έμμηνο κύκλο, στειρότητα, ανωμαλίες στη γονιμότητα, γέννηση παιδιών με ανωμαλίες) και αναπτυξιακές διαταραχές (αλλαγές στους εγκεφαλικούς κύκλους και στο μυελό των οστών, νευρολογικές ανωμαλίες, διαβήτης, αλλεργικές και φλεγμονώδεις αντιδράσεις, επιδράσεις στο ενδοκρινικό σύστημα) (Eskenazi et al., 1999; Wolff et al., 2000; Chaudhry et al., 2002; Chatzi et al., 2007; Gasnier et al., 2009; Sagiv et al., 2010).

1.1.2 Υδάτινο περιβάλλον

Πολλές είναι οι καταγραφές υπολειμμάτων και μεταβολιτών φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε επιφανειακά και υπόγεια νερά (Albanis et al., 1998; Papadopoulou-Mourkidou et al., 2004; Konstantinou et al., 2006) που έχουν πραγματοποιηθεί από έλληνες ερευνητές και που αποδεικνύουν τις υψηλές πιέσεις που δέχονται τα υδάτινα συστήματα στη χώρα μας (Hela et al., 2004). Η επιβάρυνση αυτή των υδάτων αποδίδεται, κυρίως, στη σημαντική μετακίνηση (Albanis et al., 1994; 1995) και συσσώρευση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και την, κατ'επέκταση, εμφάνιση φαινομένων βιοσυσσώρευσης (Sakellarides, et al., 2006) και διαφοροποίησης της σύστασής (Bellos et al., 2004) τους. Είναι, επομένως, αναμενόμενο ότι ένα ποσοστό των καταστροφών του θαλάσσιου οικοσυστήματος στη χώρα μας θα οφείλεται σε υπολείματα φυτοπροστατευτικών προϊόντων και παραγώγων τους, που κρίνονται ως ιδιαίτερα επικίνδυνα για τους υδρόβιους οργανισμούς μη στόχους. Περιοδικά φαινόμενα που θα έπρεπε να προκαλούν ανησυχία και αφύπνιση, όπως η δημιουργία σε μικρό βάθος από την επιφάνεια της θάλασσας στρώματος από νεκρά θαλάσσια φυτά και άλγη, εμφανίζονται όλο και πιο συχνά στις θάλασσές μας και ιδιαίτερα στις θάλασσες της Β. Ελλάδος. Νεκρά ψάρια εμφανίζονται συχνά στο Λουδία ποταμό, στον Αλιάκμονα, ενώ παλαιότερα εμφανίστηκαν φαινόμενα οικολογικής καταστροφής, όπως ο μαζικός θάνατος ψαριών στη λίμνη Βιστωνίδα, αποδιδόμενα κατά μεγάλη πιθανότητα στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα (Χρυσόγελος, 1990).

1.1.3 Εδαφικό περιβάλλον

Η υποβάθμιση των εδαφών, σε χώρες της λεκάνης της Μεσογείου, αποτελεί σοβαρή απειλή για την ευημερία των ανθρώπων και τη διατήρηση των φυσικών οικοσυστημάτων, ενώ αποτελεί επακόλουθο των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του κλίματος, της τοπογραφίας των εδαφών και της αγροτικής πρακτικής. Η υποβάθμιση των εδαφών περιγράφεται στις περισσότερες περιπτώσεις από τη διάβρωση, την ερημοποίηση, την αλάτωση, τη συμπίεση και τη ρύπανση (Zalidis et al., 2002). Οι Walker et al. (1982) ταξινομούν τις διεργασίες απομάκρυνσης των ζιζανιοκτόνων από το εδαφικό διάλυμα σε φυσικές που περιλαμβάνουν την προσρόφηση στα κολλοειδή του εδάφους, την έκπλυση, την εξάτμιση-εξάχνωση και την απορρόφηση

από τα φυτά και σε διεργασίες φωτοχημικής, χημικής και μικροβιακής διάσπασης ή αποδόμησης. Ορισμένες, επομένως, από τις διεργασίες που υφίστανται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα όταν βρεθούν στο έδαφος, όπως, για παράδειγμα, η προσρόφηση, αποτελούν σημαντικούς μηχανισμούς παραμονής των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος.

Έτσι, ορισμένα φυτοπροστατευτικά προϊόντα ασκούν δυσμενή επίδραση μικρής ή μεγάλης διάρκειας στη μικροπανίδα-μικροχλωρίδα του εδάφους και συγκεκριμένα στη σύνθεση και το ύψος των μικροβιακών πληθυσμών (Heydari et al., 1997; Atanassova et al., 2009), στη δράση των μικροβίων (Sawicka and Selwet, 1998) και επομένως στην ταχύτητα διάσπασης της οργανικής ουσίας, στους κύκλους των στοιχείων N, S, και P (Vitousek and Matson, 1985), καθώς και στη μικροβιακή σύνθεση της ριζόσφαιρας (Moorman and Dowler, 1991). Ο Πολυράκης (2003) αναφέρει χαρακτηριστικές επιπτώσεις στη μικροπανίδα και μικροχλωρίδα του εδάφους (μικροαρθρόποδα, έντομα, γαιοσκώληκες, μύκητες, βακτήρια) από εφαρμογές φυτοπροστατευτικών προϊόντων στη χώρα μας. Πιο συγκεκριμένα έχει παρατηρηθεί σημαντική μείωση στον πληθυσμό ωφέλιμων μικροαρθροπόδων του εδάφους και αλλαγή στη σύνθεση του πληθυσμού των εντόμων του εδάφους, από τη χρήση εντομοκτόνων φυλλώματος (Carbaryl) και εδάφους (εξαχλωριούχο βενζόλιο). Η χρησιμοποίηση καπνογόνων Varan και DD για απαλλαγή του εδάφους από διάφορα παθογόνα (απολύμανση) έχει προκαλέσει θνησιμότητα στο σύνολο σχεδόν των πληθυσμών αρθροπόδων του εδάφους, η αποκατάσταση των οποίων ολοκληρώθηκε μετά από σχεδόν δυο χρόνια. Ευρέως φάσματος απολυμαντικά του εδάφους (Metham sodium, DiTrapex, βρωμιούχο μεθύλιο κ.α.), νηματωδοκτόνα (διβρωμιούχο αιθυλένιο, διχλωροπροπάνιο κ.α.), οργανοφωσφορικά και καρβαμιδικά εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα (benomyl, Captan, carbendazim, dinocap, thiophanate-methyl, chloropicrin) έχουν αποδειχθεί πολύ τοξικά για τους γαιοσκώληκες, των οποίων η σημασία στη βελτίωση της γονιμότητας και της μηχανικής σύστασης του εδάφους είναι μεγάλη. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η εξαφάνιση πληθυσμών γαιοσκωλήκων του είδους *Lubricus terrestris* μετά από ψεκασμό με benomyl. Τοξική επίδραση στα διάφορα συμβιωτικά *Rhizobium* των ψυχανθών έχει, επίσης, επισημανθεί από κάποια μυκητοκτόνα (Thiram, captan, κ.α.), ενώ η συχνή χρήση τους, που περιορίζει το πληθυσμό των μυκήτων-ανταγωνιστών, προκαλεί αύξηση της εδαφικής βακτηριακής χλωρίδας στο υπάρχον θρεπτικό υπόστρωμα. Η εμφάνιση τροφικών ανωμαλιών στα φυτά πολλές φορές αποδίδεται

στο θάνατο των μυκορριζών, που προστατεύουν τα φυτά από ασθένειες και τα εμπλουτίζουν με αφομοιώσιμο φώσφορο, εξαιτίας της εφαρμογής διαφόρων απολυμαντικών εδάφους (χλωροπικρίνη, CH₃, Br, dazomet). Άλλα ελληνικά ερευνητικά δεδομένα πάνω σε επιδράσεις σε μυκόρριζες έδειξαν ότι η εφαρμογή στην ενδεικνυόμενη δόση των ζιζανιοκτόνων metolachlor, alachlor και bentazon δεν επηρέασε τον αποικισμό του αραβοσίτου από τη VA-μυκόρριζα (Καραγιαννίδης και Νταραράς, 1999) και ότι η εφαρμογή στην ενδεικνυόμενη δόση του ζιζανιοκτόνου narpromamide δεν επηρέασε, επίσης, τον αποικισμό της πιπεριάς από την ίδια μυκόρριζα (Καραγιαννίδης και Νταραράς, 1995). Αντίθετα με την εφαρμογή στη συνιστώμενη δόση του fluometuron παρατηρήθηκε μείωση του αποικισμού της μυκόρριζας αυτής στο βαμβάκι (Νταραράς και Καραγιαννίδης, 1996). Αλλαγή στη μικροχλωρίδα του εδάφους, όπως βακτήρια και επιβλαβείς για τα φυτά μύκητες, έχει παρατηρηθεί με τη χρησιμοποίηση ζιζανιοκτόνων και τη μεταβολή της σύνθεσης των φυτικών ειδών (Reddy et al., 2003). Επισημαίνεται, όμως, ότι η επίδραση των ζιζανιοκτόνων στη μικροχλωρίδα του εδάφους είναι παροδική και σύμφωνα με δεδομένα ερευνών, δεν έχει παρατηρηθεί εξαφάνιση ειδών (Freemark and Boutin, 1995). Από έρευνα του Eberbach (1993) συμπεραίνεται η σημασία της δόσης του ζιζανιοκτόνου στο μέγεθος της επίδρασης στη μικροχλωρίδα. Χαρακτηριστικά διαπιστώνεται ότι, σε δόσεις μεγαλύτερες των επιτρεπόμενων, τα ζιζανιοκτόνα trifluralin και alachlor προκαλούν σημαντική μείωση του πληθυσμού στελεχών αζωτοβακτηρίων του γένους *Rhizobium*, σε αντίθεση με μόλις την ελαφρά επίδραση στην αναπνοή τους, κατά τις συνιστώμενες δόσεις. Επειδή, εκτός των άλλων, τα ζιζανιοκτόνα προκαλούν αλλαγές στη φυτοκοινωνία και στο περιβάλλον, είναι, γενικά, παραδεκτό ότι ευνοούν και τις δασοπαθολογικές ασθένειες από μύκητες κλπ. (Jackson and Stack, 2002). Η αρνητική επίδραση των ζιζανιοκτόνων στην πανίδα του εδάφους και συγκεκριμένα στους γαιοσκώληκες, τα σκαθάρια και τα μυριάποδα, είναι άμεση στις περιπτώσεις που παρατηρείται οξεία τοξικότητα και έμμεση, εξαιτίας της μείωσης του πληθυσμού και ποικιλομορφίας των ζιζανίων που είναι πηγή τροφής και ενέργειας για τους προαναφερόμενους οργανισμούς (Edwards, 1993). Από μελέτες, στη Μεγάλη Βρετανία, έχει προκύψει ότι διαφορές στην αντιμετώπιση των ζιζανίων λόγω διαφορετικής αποτελεσματικότητας των ζιζανιοκτόνων, είχαν ως αποτέλεσμα την αύξηση των σαπροφάγων οργανισμών (Collembola), τη μείωση των κολεοπτέρων του εδάφους που τρέφονται από σπόρους ζιζανίων (Carabidae) και τη μείωση των φυτοφάγων (herbivores), των επικονιαστών

(pollinators) και λεπιδοπτέρων (Brooks et al., 2003; Hawes et al., 2003; Haughton, et al., 2003; Roy et al., 2003).

Επίδραση των ζιζανιοκτόνων εδάφους έχει παρατηρηθεί και στη δράση ενζύμων, όπως χαρακτηριστικά αναφέρεται για την περίπτωση του atrazine που αναστέλλει τη δράση του ενζύμων ουρεάση και φωσφατάση. Σε άλλες, ωστόσο περιπτώσεις εφαρμογών (π.χ. diuron), δεν παρατηρείται παρόμοια ή άλλη επίδραση σε ενζυμικούς οργανισμούς του εδάφους (Δάρης, 1984). Οι αρνητικές, όμως, επιδράσεις έχουν μικρή διάρκεια και επομένως είναι αναστρέψιμες. Η μακροχρόνια χρήση ζιζανιοκτόνων προκαλεί, επιπλέον, ελάττωση της οργανικής ουσίας του εδάφους στο επιφανειακό στρώμα (έως 30cm) με δυσμενείς συνέπειες στη χλωρίδα του εδάφους (Πίππας και Δάρης, 1978).

1.1.4 Φυτικοί οργανισμοί

Η πολυπλοκότερη και δαπανηρότερη αντιμετώπιση των ζιζανίων, σε καλλιεργούμενες εκτάσεις, οφείλεται στη βαθμιαία ελάττωση των ευαίσθητων ειδών ζιζανίων και στην επικράτηση άλλων ανθεκτικών, εξαιτίας της επανειλημμένης εφαρμογής ζιζανιοκτόνων. Φαινόμενα, που παρατηρούνται συνήθως από την εντατική χρήση ζιζανιοκτόνων σε μια φυτοκοινωνία, περιλαμβάνουν τη μείωση της πυκνότητας των φυτών, τη μείωση του αριθμού των ειδών, την επικράτηση των ανθεκτικών ειδών και την επικράτηση των ανθεκτικών βιοτύπων των ευαίσθητων φυτών (Kotoula-Syka et al., 2000; Kaloumenos and Eleftherohorinos, 2008; 2009). Στη χώρα μας, η μακροχρόνια χρήση του propanil σε ορυζώνες της Β. Ελλάδος είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση από πολύ νωρίς μη καταπολεμήσιμων βιοτύπων μουχρίτσας (Giannopolitis and Vassiliou, 1989). Η παρατεταμένη (3-4 χρόνια) χρήση τριαζινών σε αμπελώνες οδήγησε σε μείωση των ετήσιων ζιζανίων και στην επικράτηση άλλων πολυετών και δυσεξόντων. Η επανειλημμένη χρήση των 2,4-D ή MCPA οδήγησε σε σταδιακή επικράτηση των αγρωστωδών (αγριοβρώμη, φάλαρη κ.α.) και πλατύφυλλων (*Gallium*, *Chrysanthemum* κ.α.) ζιζανίων στα σιτηρά, με αποτέλεσμα τη δαπανηρότερη αντιμετώπισή τους με νεότερα ζιζανιοκτόνα. Η γενικευμένη ζιζανιοκτονία (Πολυράκης, 2003), σε οπωρώνες με glyphosate, είχε ως αποτέλεσμα την επικράτηση πιο ανθεκτικών ειδών (*Convolvulus arvensis*, *Cynodon dactylon*, *Paspalum distichum*), αλλά και την εμφάνιση παράλληλα νέων δύσκολων στην αντιμετώπισή τους ζιζανίων (*Parietaria juduica*, *Hedera helix*, *Arum italicum*

κ.α.).

Η καλλιέργεια γενετικώς τροποποιημένων φυτών, που χαρακτηρίζονται από την ανθεκτικότητα στα ζιζανιοκτόνα, έχει ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη ανθεκτικών βιοτύπων ζιζανίων. Οι Powels and Preston (2006) χαρακτηριστικά αναφέρουν ότι η καλλιέργεια τέτοιων φυτών αύξησε τη χρήση του glyphosate που είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της διάρκειας και της έντασης της επιλογής ανθεκτικών βιοτύπων των ζιζανίων. Η ανάπτυξη ανθεκτικότητας έχει παρατηρηθεί και εξαιτίας της μεταφερόμενης γύρης από γενετικώς τροποποιημένα φυτά σε συγγενικά ευαίσθητα είδη ζιζανίων ή σε άλλα γενετικώς τροποποιημένα φυτά του ίδιου είδους (Hall, et al., 2000). Μεταβολές στη χλωρίδα, έχουν, επίσης, παρατηρηθεί λόγω της συνεχούς καλλιέργειας γενετικώς τροποποιημένων φυτών ανθεκτικών σε ζιζανιοκτόνα. Συγκεκριμένα, οι Heard et al. (2003a; 2003b) διαπίστωσαν μεγαλύτερη μείωση στην πυκνότητα και στη βιομάζα των 12 επικρατέστερων ζιζανίων κατόπιν εφαρμογής του glufosinate σε καλλιέργειες γενετικώς τροποποιημένης ελαιοκράμβης και του glyphosate σε αντίστοιχες καλλιέργειες ζαχαρότευτλου, σε σχέση με τη συμβατική ζιζανιοκτονία. Η αυξημένη χρήση του glyphosate είχε ως αποτέλεσμα την αλλαγή της ζιζανιοχλωρίδας (Culpepper et al., 2006) που προέκυψε λόγω της μείωσης του πληθυσμού των ευαίσθητων ζιζανίων και της αύξησης του πληθυσμού των λιγότερο ευαίσθητων ζιζανίων.

Η λογική χρήση ζιζανιοκτόνων δεν έχει προκαλέσει δυσμενείς επιδράσεις στη φυσική χλωρίδα, εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις. Η ανεύθυνη και ανεξέλεγκτη χρήση, όμως, των ζιζανιοκτόνων είναι δυνατόν να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα σε σχετικά σταθερότερα οικοσυστήματα σε σχέση με τις καλλιεργούμενες εκτάσεις, όπως βοσκότοπους και δάση. Αυτό, που γενικά παρατηρείται, είναι ότι η μείωση ενός ανεπιθύμητου είδους δημιουργεί κενά που καλύπτονται σύντομα από άλλο ή άλλα είδη, τα οποία δεν αποκλείεται να γίνουν εξίσου ανεπιθύμητα, εάν δεν ληφθούν συμπληρωματικά μέτρα (Πολυράκης, 2003).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Albanis, T.A., Danis, T.G. and Kourgia, M.K. 1994. Transportation of pesticides in estuaries of the Axios, Loudias and Aliakmon rivers (Thermaikos Gulf), Greece. *Science of the Total Environment*, 156: 11-22.
- Albanis, T.A., Danis, T.G. and Hela, D.G. 1995. Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers (Amvrakikos Gulf, N. W. Greece). *Science of the Total Environment*, 171: 85-93.
- 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 waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 823: 59-71.
- Amvrazi, E.G. and Albanis, T.A. 2009. Pesticide residue assessment in different types of olive oil and preliminary exposure assessment of Greek consumers to the pesticide residues detected. *Food Chemistry*, 113: 253-261.
- Atanassova-Altimirska, R., Bakalivanov, D. and Poushkarov, N. 2009. Gardian and pivot herbicide effect on some non-symbiotic nitrogen fixing bacteria. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 23: 351-353.
- Bellos, D., Sawidis, T. and Tsekos I. 2004. Nutrient chemistry of river Pinios (Thessalia, Greece). *Environment International*, 30: 105-115.
- Berova, M. and Zlatev, Z. 2002. Growth and photosynthesis responses of young bean (*Phaseolus vulgaris* L.) plants to herbicide stress. Probable protective effect of polyamine diethylenetriamine. *Journal of Environmental Protection and Ecology*, 3: 661-667.
- Boesten, J. J. T. I. and van der Linden, A. M. A. 1991. Modeling the influence of sorption and transformation on pesticide leaching and persistence. *Journal of Environmental Quality*, 20: 425-435.
- Brooks, D.R., Bohan, D.A., Champion, G.T., Haughton, A.J., Hawes, C., Heard, M.S., Clark, S.J., Dewar, A.M., Firbank, L.G., Perry, J.N., Rothery, P., Scott, R.J., Woiwod, I.P., Birchall, C., Skellern, M.P., Walker, J.H., Baker, P., Bell, D., Browne, E.L., Dewar, A.J.G., Fairfax, C.M., Garner, B.H., Haylock, L.A., Horne, S.L., Hulmes, S.E., Mason, N.S., Norton, L.R., Nuttall, P., Randle, Z., Rossall, M.J., Sands, R.J.N., Singer, E.J. and Walker, M.J. 2003. Invertebrate responses to the management of genetically modified herbicide-tolerant and conventional spring crops. I. Soil-surface-active invertebrates. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 358: 1847-1862.
- Bues, R., Bussi eres, P., Dadomo, M., Dumas, Y., Garcia-Pomar, M. I. and Lyannaz, J. P. 2004. Assessing the environmental impacts of pesticides used on processing tomato crops. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 102: 155-162.
- Cantonwine, E. G., Culbreath, A. K. and Stevenson, K. L. 2007. Effects of cover crop residue and preplant herbicide on early leaf spot of peanut. *Plant Disease*, 91: 822-827.
- Carafa, R., Marinov, D., Dueri, S., Wollgast, J., Giordani, G., Viaroli, P., Zald ivar, J-M. 2009. A bioaccumulation model for herbicides in *Ulva rigida* and *Tapes philippinarum* in Sacca di Goro lagoon (Northern Adriatic). *Chemosphere*, 74: 1044-1052.
- Chatzi, L., Alegakis, A., Tzanakis, N., Siafakas, N., Kogevinas, M. Lionis, C. 2007. Association of allergic rhinitis with pesticide use among grape farmers in Crete, Greece. *Occupational and Environmental Medicine*, 64: 417-421.

- Chaudhry, M. Q., Schroeder, P., Werck-Reichhart, D., Grajek, W. and Marecik, R. 2002. Prospects and limitations of phytoremediation for the removal of persistent pesticides in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 9: 4-17.
- Culpepper, A.S. 2006. Glyphosate-induced weed shifts. *Weed Technology*, 20: 277-281.
- De Prado, R.A. and Franco, A.R. 2004. Cross-resistance and herbicide metabolism in grass weeds in Europe: biochemical and physiological aspects. *Weed Science*, 52: 441-447.
- Eberbach, L.P. 1993. The effects of herbicides and fungicides on legume-*Rhizobium* symbiosis. In: *Pesticide Interactions in Crop Production: Beneficial and Deleterious Effects*. Altman, J. (Ed.). Colorado State University, Fort Collins, Colorado, p. 183-208.
- Edwards, C.A. 1993. Effects of herbicides on soil and surface-inhabiting invertebrates. *Brighton Crop Protection Conference-Weeds*, p.133-138
- Eskenazi, B., Bradman, A. and Castorina, R. 1999. Exposures of children to organophosphate pesticides and their potential adverse health effects. *Environmental Health Perspectives*, 107: 409-419.
- Fahl, G.M., Kreft, L., Altenburger, R., Faust, M., Boedeker, W. and Grimme, L. H. 1995. pH-Dependent sorption, bioconcentration and algal toxicity of sulfonylurea herbicides. *Aquatic Toxicology*, 31: 175-187.
- Freemark, K. and Boutin, C. 1995. Impacts of agricultural herbicide use on terrestrial wildlife in temperate landscapes: a review with special reference to North America. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 52: 67-71.
- Gasnier, C., Dumont, C., Benachour, N., Clair, E., Chagnon, M-C. and Séralini, G-E. 2009. Glyphosate-based herbicides are toxic and endocrine disruptors in human cell lines. *Toxicology*, 262: 184-191.
- Gianessi, L.P. 2005. Economic and herbicide use impacts of glyphosate-resistant crops. *Pest Management Science*, 61: 241-245.
- Giannopolitis, C.N. and Vassiliou, G. 1989. Propanil tolerance in *Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv. *Tropical Pest Management*, 35: 6-7.
- Hall, L., Topinka, K., Huffman, J., Davis, L. and Good, A. 2000. Pollen flow between herbicide-resistant *Brassica napus* is the cause of multiple-resistant *B. napus* volunteers. *Weed Science*, 48: 688-694.
- Haughton, A.J., Champion, G.T., Hawes, C., Heard, M.S., Brooks, D.R., Bohan, D.A., Clark, S.J., Dewar, A.M., Firbank, L.G., Parish, A.M., Perry, J.N., Rothery, P., Scott, R.J., Skellern, M.P., Squire, G.R. and Hill, M.O. 2003. Weeds in fields with contrasting conventional and genetically modified herbicide-tolerant crops. I. Effects on abundance and diversity. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 358: 1839-1832.
- Hawes, C., Haughton, A.J., Osborne, J.L., Roy, D.B., Clark, S.J., Perry, J.N., Rothery, P., Bohan, D.A., Brooks, D.R., Champion, G.T., Dewar, A.M., Heard, M.S., Woiwod, I.P., Daniels, R.E., Young, M.W., Parish, A.M., Scott, R.J., Firbank, L.G. and Squire, G.R. 2003. Responses of plants and invertebrate trophic groups to contrasting herbicide regimes in the Farm Scale Evaluations of genetically modified herbicide-tolerant crops. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 358: 1899-1913.
- Heard, M.S., Hawes, C., Champion, G.T., Clark, S.J., Firbank, L.G., Osborne, J.L., Perry, Rothery, P., J.N., Roy, D.B., Scott, R.J., Woiwod, I.P., Birchall, C., Skellern, M.P., Walker, J.H., Baker, P., Browne, E.I., Dewar, A.J.G., Garner,

- B.H., Haylock, L.A., Horne, S.L., Mason, N.S., Sands, R.J.N. and Walker, M.J. 2003(a). Invertebrate responses to the management of genetically modified herbicide-tolerant and conventional spring crops. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 358: 1863-1877.
- Heard, M.S., Hawes, C., Champion, G.T., Clark, S.J., Firbank, L.G., Haughton, A.J., Parish, A.M., Perry, J.N., Rothery, P., Roy, D.B., Scott, R.J., Skellern, M.P., Squire, G.R. and Hill, M.O. 2003(b). Weeds in fields with contrasting conventional and genetically modified herbicide-tolerant crops. II. Effects on individual species. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 358: 1833-1846.
- Hela, D.G., Lambropoulou, D.A., Konstantinou, I.K., Albanis, T.A. 2004. Environmental monitoring and ecological risk assessment for pesticide contamination and effects in Lake Pamvotis, northwestern Greece. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 6: 1548-1556.
- Heydari, A., Misaghi, I.J. and McCloskey, W.B. 1997. Effects of three soil-applied herbicides on populations of plant disease suppressing bacteria in the cotton rhizosphere. *Plant and Soil*, 195: 75-81.
- Jackson, M.B. and Stack, R.W. 2002. Effects of dicamba herbicide on *Tubercularia ulmea* canker development. *Journal of Arboriculture*, 28: 94-98.
- Kaloumenos, N.S. and Eleftherohorinos, I.G. 2008. Corn poppy (*Papaver rhoeas*) resistance to ALS-inhibiting herbicides and its impact on growth rate. *Weed Science*, 56: 789-796.
- Kaloumenos, N.S. and Eleftherohorinos, I.G. 2009. Identification of a johnsongrass (*Sorghum halepense*) biotype resistant to ACCase-inhibiting herbicides in northern Greece. *Weed Technology*, 23: 470-476.
- Kamarianos, A., Karamanlis, X., Theodosiadou, E., Goulas, P. and Smokovitis, A. 2003. The presence of environmental pollutants in the semen of farm animals (bull, ram, goat, and boar). *Reproductive Toxicology*, 17: 439-445.
- Karthikeyan, R. and Kulakow, P.A. 2003. Soil Plant Microbe Interactions in Phytoremediation. In: *Phytoremediation*. Scheper, T. and Tsao, D.T. (Eds.). *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Vol. 78. Springer, Germany. pp. 51-74.
- Katagi, T. 2010. Bioconcentration, Bioaccumulation, and Metabolism of Pesticides in Aquatic Organisms. In: *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*. Whitacre (Ed.). Vol. 204. Springer Science and Business Media, LLC. pp. 1-132.
- Kerle, E.A., Jenkins, J.J. and Vogue, P.A. 2007. Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection. Oregon State University, Extension Service. pp. 1-8.
- Konstantinou, I.K., Hela, D.G. and Albanis, T.A. 2006. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*, 141: 555-570.
- Kotoula-Syka, E. Tal, A. and Rubin, B. 2000. Diclofop-resistant *Lolium rigidum* from northern Greece with cross-resistance to ACCase inhibitors and multiple resistance to chlorsulfuron. *Pest Management Science*, 56: 1054-1058.
- Moorman, T.B. and Dowler, C.C. 1991. Herbicide and rotation effects on soil and rhizosphere microorganisms and crop yields. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 35: 311-325.
- Papadopoulou-Mourkidou, E., Karpouzias, D.G., Patsias, J., Kotopoulou, A., Milothridou, A., Kintzikoglou, K. and Vlachou, P. 2004. The potential of

- pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin. Part II. Monitoring study in the south part of the basin. *Science of the Total Environment*, 321: 147-164.
- Pimentel, D. 1995. Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics. *Journal of Agricultural and Environmental Ethics*, 8: 17-29.
- Powels, S.B. and Preston, C. 2006. Evolved glyphosate resistance in plants: Biochemical and genetic basis of resistance. *Weed Technology*, 20: 282-289.
- Reddy, K.N., Zablotowicz, R.M., Locke, M.A., Koger, C.H. 2003. Cover crop, tillage, and herbicide effects on weeds, soil properties, microbial populations, and soybean yield. *Weed Science*, 51: 987-994.
- Roy, D.B., Bohan, D.A., Houghton, A.J., Hill, M.O., Osborne, J.L., Clark, S.J., Perry, J.N., Rothery, P., Scott, R.J., Brooks, D.R., Champion, G.T., Hawes, C., Heard, M.S. and Firbank, L.G. 2003. Invertebrates and vegetation of field margins adjacent to crops subject to contrasting herbicide regimes in the Farm Scale Evaluations of genetically modified herbicide-tolerant crops. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 358: 1879-1898.
- Sagiv, S.K., Thurston, S.W., Bellinger, D.C., Tolbert, P.E., Altshul, L.M. and Korrick, S.A. 2010. Prenatal organochlorine exposure and behaviors associated with attention deficit hyperactivity disorder in school-aged children. *American Journal of Epidemiology*, 171: 593-601.
- Sakellarides, T.M., Konstantinou, I.K., Hela, D.G., Lambropoulou, D., Dimou, A. and Albanis, T.A. 2006. Accumulation profiles of persistent organochlorines in liver and fat tissues of various waterbird species from Greece. *Chemosphere*, 63: 1392-1409.
- Saladin, G., Magné, C. and Clément, C. Gaëlle. 2003. Effects of flumioxazin herbicide on carbon nutrition of *Vitis vinifera* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 4017-4022.
- Sanyal, D and Shrestha, A. 2008. Direct effect of herbicides on plant pathogens and disease development in various cropping systems. *Weed Science*, 56: 155-160.
- Sawicka, A. and Selwet, M. 1998. Effect of active ingredients on Rhizobium and Bradyrhizobium legume dinitrogen fixation. *Polish Journal of Environmental Studies*, 7: 317-320.
- Schriever, C.A. and Liess, M. 2007. Mapping ecological risk of agricultural pesticide runoff. *Science of the Total Environment*, 384: 264-279.
- Schwitzguébel, J., Meyer, J. and Kidd, P. 2006. Pesticides removal using plants: phytodegradation versus phytostimulation. In: *Focus on Biotechnology*. Mackova, M., Dowling, D.N. and Macek, T. (Eds.). Phytoremediation and Rhizoremediation. Theoretical Background. Springer, The Netherlands. pp. 179-198.
- Shelton, A.D. and Miller, M.C. 2002. Herbicide bioconcentration in *Cladophora glomerata*: atrazine removal in a eutrophic agricultural river. *Hydrobiologia*, 469: 157-164.
- USGS (United States Geological Survey). National Water-Quality Assessment Program. Factors Affecting the Occurrence and Distribution of Pesticides in the Yakima River Basin, Washington, 2000. Scientific Investigations Report 2007-5180.
- Valsamaki, V.I., Boti, V.I., Sakkas, V.A. and Albanis, T.A. 2006. Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in chicken eggs by matrix solid phase dispersion. *Analytica Chimica Acta*, 573-574: 195-201.
- Vitousek, P.M. and Matson, P.A. 1985. Disturbance, nitrogen availability and

- nitrogen losses in an intensively managed loblolly pine plantation. *Ecology*, 66: 1360-1376.
- Walker, A., Briggs, G.G., Greaves, M.P., Hance, R.J. and Thompson, A.R. 1982. Herbicides in soil. In: *Weed Control Handbook: Principles*. Roberts, H.A. (Ed.). Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 87-105.
- Wolff, M.S., Zeleniuch-Jacquotte, A., Dubin, N. and Toniolo P. 2000. Risk of breast cancer and organochlorine exposure. *Cancer Epidemiology, Biomarkers & Prevention*, 9: 271-277.
- Zalidis, G., Stamatiadis, S., Takavakoglou, V., Eskridge, K. and Misopolinos, N. 2002. Impacts of agricultural practices on soil and water quality in the Mediterranean region and proposed assessment methodology. *Agriculture Ecosystems and Environment*, 88: 137-146.
- Δάρης, Β.Τ. 1984. Επιδράσεις των ζιζανιοκτόνων στη μικροχλωρίδα και τη γονιμότητα του εδάφους. *Γεωτεχνικά, Ειδική Έκδοση*, σελ. 59-63.
- Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. 2002. Ζιζανιολογία. Ζιζάνια, Ζιζανιοκτόνα, Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης. 2^η Έκδοση. Εκδόσεις Αγροτύπος ΑΕ, Αθήνα, σελ. 420.
- Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. 2008. Ζιζανιολογία. Ζιζάνια, Ζιζανιοκτόνα, Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης. 3^η Έκδοση. Εκδόσεις Αγροτύπος ΑΕ, Αθήνα, σελ. 408.
- Καραγιαννίδης, Ν. και Νταραράς, Β. 1995. Η επίδραση του ζιζανιοκτόνου parpropramide και της VA-μυκόρριζας στον αποικισμό, στην αύξηση και στη χημική σύσταση της πιπεριάς. *Γεωτεχνικά*, 6: 44-52.
- Καραγιαννίδης, Ν. και Νταραράς, Β. 1999. Η συνδυασμένη επίδραση της ενδομυκόρριζας και τριών ζιζανιοκτόνων στην ανάπτυξη του αραβοσίτου. *Γεωπονικά*, 383: 37-44.
- Νταραράς, Β. και Καραγιαννίδης, Ν. 1999. Αλληλεπίδραση μεταξύ του fluometuron και της VA-μυκόρριζας στην αύξηση και πρόσληψη των θρεπτικών στοιχείων στο βαμβάκι. 6^ο Πανελλήνιο Εδαφολογικό Συνέδριο, σελ. 766-781.
- Μπεόπουλος, Ν. 1996. Η Επίδραση των Αγροτικών Δραστηριοτήτων. Το Περιβάλλον στην Ελλάδα. 1991-1996. Κίνηση Πολιτών. Σύλλογος Ελλήνων Πολεοδόμων και Χωροτακτών. Παγκόσμιο Ταμείο για τη Φύση-WWF Ελλάς. Χορηγός Ίδρυμα Μποδοσάκη. 1996. Αθήνα.
- Πίππας, Β. και Δάρης, Β. 1978. Επίδρασις μακροχρονίου εφαρμογής ζιζανιοκτόνων επί της οργανικής ουσίας του εδάφους των αμπελώνων. *Γεωργική Έρευνα*, σελ. 5-17.
- Πολυράκης, Γ.Θ. 2003. Περιβαλλοντική Γεωργία. Εκδόσεις Ψύχαλος, Αθήνα.
- Τσουκάλη-Παπαδοπούλου, Ε., Τσούγκας, Μ., Ναθαναήλ, Β. και Επιβατιανός, Π. 1988. Οι δηλητηριάσεις σαν αιτία θανάτου. Πρακτικά Συνεδρίου Γ.Γ.Ν. Γενιάς, «Φυτοφάρμακα: Προβλήματα και εναλλακτικές λύσεις», Αθήνα, σελ. 249-254.
- Χρυσόγελος, Ν. 1990. Φυτοφάρμακα: Η Εισβολή και Κυριαρχία τους στον Ελληνικό Χώρο. Φυτοφάρμακα. Προβλήματα και Εναλλακτικές Λύσεις. Γενική Γραμματεία Νέας Γενιάς. Δίκτυο Δράσης για τα Φυτοφάρμακα. 1990. Αθήνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο : ΦΥΤΟΕΞΥΓΙΑΝΣΗ

Η απορρύπανση (εξυγίανση) εδαφών επιβαρυσμένων με ανθρωπογενή χημικά αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα. Τις τελευταίες δυο δεκαετίες η πρόληψη της ρύπανσης και η αποκατάσταση ρυπασμένων εδαφών αποτελούν προτεραιότητα για το περιβάλλον σε παγκόσμιο επίπεδο. Αρκετές τεχνολογίες έχουν αναπτυχθεί προς αυτή την κατεύθυνση συμπεριλαμβανομένης και της χρήσης οργανισμών που αφορούν από τους εδαφικούς μικροοργανισμούς έως τα ανώτερα φυτά, γνωστές ως φυτοτεχνολογίες (Tsao, 2003).

2.1 Τύποι, προϋποθέσεις και προοπτικές φυτοεξυγίανσης

Στο σύνολο, σχεδόν, των ανασκοπήσεων πάνω στις φυτοτεχνολογικές μεθόδους απαντάται ο όρος “phytoremediation” (=φυτοεξυγίανση), που προέρχεται από το ελληνικό πρόθεμα “phyto” που σημαίνει φυτό και τη λατινική κατάληξη “remedium” που σημαίνει θεραπεία, αποκατάσταση, εξυγίανση (Cunningham et al., 1997). Η φυτοεξυγίανση περιγράφεται ως η χρήση φυτών (green plants) για την απομάκρυνση, αποθήκευση και την ελευθέρωση στο περιβάλλον μη επιβλαβών προϊόντων μεταβολισμού και περιλαμβάνει τη χρήση βλάστησης για τον επιτόπου (*in situ*) χειρισμό των εδαφών, κατακαθισμάτων-ιζημάτων, υδάτων και αέρα (Cunningham and Berti, 1993; Cunningham et al.; 1995; Chaney et al., 1997; U.S. EPA, 2000; Dietz and Schnoor, 2001; Meagher, 2000; Macek et al., 2004).

Τύποι φυτοεξυγίανσης

Η φυτοαποδόμηση και ο φυτομετασχηματισμός (phytodegradation, phytotransformation) περιγράφουν διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στα φυτά πέρα από την πρόσληψη και την αποθήκευση των ρύπων και βασίζονται στην αποτελεσματικότερη πρόσληψη των μέτρια υδρόφοβων χημικών. Κατά τις διαδικασίες αυτές, οι ρύποι προσλαμβάνονται από το έδαφος, μεταβολίζονται στους φυτικούς ιστούς και διασπώνται σε λιγότερο τοξικές ή καθόλου τοξικές ενώσεις μέσω μεταβολικών διεργασιών υπό τη δράση ενώσεων που παράγονται από τα φυτά (Salt et al., 1998; Burken et al., 2000; Macek et al., 2000; Meagher, 2000). Ο όρος

της φυτοεξαγωγής (phytoextraction) αναφέρεται στη χρήση φυτών-συσσωρευτών που έχουν την ιδιότητα να συγκεντρώνουν τους ρύπους (μέταλλα και οργανικές ενώσεις) στα συγκομιζόμενα τμήματά τους, παρέχοντας, έτσι, τη δυνατότητα απομάκρυνσής τους από το έδαφος. Η διαδικασία αυτή συναντάται στα βαρέα μέταλλα (Leštan, 2006; McGrath et al., 2006), στα ραδιονουκλεΐδια (Payne et al., 2007) και σε ορισμένες οργανικές ενώσεις ανθεκτικές στο μεταβολισμό από τα φυτά (Whitfield Aslund et al., 2007). Τέτοια υπερσυσσώρευση είναι εφικτή μόνο όταν τα φυτά έχουν εύρωστη ανάπτυξη, παράγουν δηλαδή σημαντικές ποσότητες ξηράς ουσίας (περισσότερους από 3 τόνους ανά εκτάριο) (Salt et al., 1998; Yateem et al., 1999) και παράλληλα συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις του ρύπου(ων) στο συγκομιζόμενο φυτικό ιστό (περισσότερο από 1.000mg/kg). Οι διαδικασίες, κατά τις οποίες οι ρύποι μετασχηματίζονται από τους μικροβιακούς οργανισμούς της ριζόσφαιρας, περιγράφονται ως ριζοαποδόμηση (rhizodegradation) ή βιοεξυγίανση ριζόσφαιρας (rhizosphere bioremediation) (Siciliano et al., 1998; Liste and Alexander, 2000; Daane et al., 2001; McGrath et al., 2001) και βασίζονται στις διαφορετικές μεταβολικές αποκρίσεις και προσαρμογές των μικροοργανισμών στις περιβαλλοντικές συνθήκες του εδάφους και στην υψηλότερη μικροβιακή δραστηριότητα που εντοπίζεται μερικά χιλιοστά μακριά από την επιφάνεια των ριζών (Barea et al., 2005).

Προϋποθέσεις-δυνατότητες εφαρμογής της φυτοεξυγίανσης

Η φυτοεξυγίανση αποτελεί μια βιώσιμη και αποτελεσματική τεχνολογία περισσότερο εφαρμόσιμη σε περιοχές ρυπασμένες σε βάθος μικρότερο των 5 m, οι οποίες είναι επιβαρυνμένες με μέτρια υδρόφοβους ρύπους ($K_{ow}=0.5-3.0$) και με αλειφατικές χημικές ενώσεις βραχείας αλυσίδας, ή σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από υπερεπάρκεια θρεπτικών στοιχείων (Schnoor et al., 1995). Κρίσιμο σημείο αποτελεί η επιλογή των καταλληλότερων φυτικών ειδών, τα οποία θα πρέπει να συγκεντρώνουν διάφορα χαρακτηριστικά, τα σημαντικότερα εκ των οποίων είναι η υψηλή ανθεκτικότητα στην τοξικότητα των ρύπων και η καλή ανάπτυξη των ριζών τους δεδομένου ότι αποτελεί το σημαντικότερο όργανο για την απορρόφηση των ρύπων από το έδαφος. Σημαντική επιπλέον είναι η ικανότητα παραγωγής υψηλών ποσοτήτων βιομάζας, και οι κατ' επέκταση εντονότεροι ρυθμοί διαπνοής, επομένως η απορρόφηση μεγαλύτερων ποσοτήτων νερού από το έδαφος και η απομάκρυνση

μεγάλων ποσοτήτων ρύπων που εμπεριέχονται στο απορροφημένο νερό. Σημαντική είναι επίσης η εύκολη καλλιέργεια και η διατήρηση-συντήρηση των φυτών (Kawahigashi, 2009). Γενικά, η φυτοεξυγίανση αποτελεί τεχνική εφαρμόσιμη σε περιοχές, όπου άλλες μέθοδοι δεν μπορούν πρακτικά να εφαρμοστούν ή παρουσιάζουν υψηλό κόστος, ως και σε περιοχές που χαρακτηρίζονται από χαμηλό επίπεδο ρύπανσης, στις οποίες μπορεί να εφαρμοστεί μια χρονοβόρα μέθοδος, όπως η φυτοεξυγίανση. Μπορεί, όμως, να έχει εφαρμογή και σε συνδυασμό με άλλες μεθόδους, όπως τη βιοεξυγίανση (bioremediation) (Dietz and Schnoor, 2001).

Στα πλαίσια της έρευνας των δυνατοτήτων φυτοεξυγίανσης, διαθέσιμα, για τον ερευνητή, φυτικά πειραματικά συστήματα, κατά σειρά αυξανόμενου βαθμού πολυπλοκότητας, αποτελούν τα κυτταρικά εκχυλίσματα, κυτταροκαλλιέργειες αποδιαφοροποιημένων κυττάρων, όπως αυτές του φυτικού κάλου και των εναιωρημάτων κυττάρων, οι διαφοροποιημένες καλλιέργειες οργάνων, όπως των ριζών και των βλαστών, τα έκφυτα όπως οι δίσκοι φύλλων και οι αποκομμένες ρίζες, η υδροπονική καλλιέργεια ολόκληρων φυτών, η θερμοκηπιακή καλλιέργεια ολόκληρων φυτών σε γλάστρες και η καλλιέργεια φυτών στον αγρό. Οι καλλιέργειες ωστόσο των φυτικών ιστών δεν αντιπροσωπεύουν την πραγματική διάσταση της καλλιέργειας ολόκληρων φυτών και δεν αποτελούν πρακτική και εμπορικά υλοποιήσιμη τεχνολογία για άμεση εφαρμογή σε χειρισμούς εξυγίανσης μεγάλης κλίμακας. Ο προσεκτικός, επομένως, πειραματικός σχεδιασμός και η ορθή ερμηνεία των αποτελεσμάτων είναι απαραίτητα στοιχεία για τη μέγιστη ωφέλεια από τη χρήση μοντέλων καλλιέργειας φυτικών ιστών (Doran, 2009).

Προοπτικές φυτοεξυγίανσης

Αν και μερική βιοαποδόμηση ενός έμμονου οργανικού ρύπου μπορεί να επιτευχθεί από μια ή περισσότερες βιοχημικές αντιδράσεις, η ολική βιοαποδόμηση αφορά πιο εκτεταμένες μεταβολικές διεργασίες που οδηγούν στην ανοργανοποίησή του. Στην πράξη η χρήση μικροοργανισμών για την εξυγίανση επιβαρυσμένων εδαφών περιορίζεται από τους χαμηλούς ρυθμούς αποδόμησης. Για το λόγο αυτό η χρήση φυτών και των αλληλεπιδράσεών τους με τους μικροοργανισμούς της ριζόσφαιρας φαίνεται να είναι μια περισσότερο υποσχόμενη προσέγγιση σε προγράμματα εξυγίανσης και βασίζεται σε τρεις βασικές αρχές, στην προσβασιμότητα ή τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων στο βιολογικό σύστημα (ρίζες, μικροοργανισμούς), στις

βιοχημικές διεργασίες των φυτών ή των μικροβίων μέσω των οποίων μετατρέπεται ο ρύπος σε λιγότερο τοξικά προϊόντα και στη δυνατότητα βελτιστοποίησης της βιολογικής δραστηριότητας για την αποτελεσματική απομάκρυνση των ρύπων (Cunnigham and Ow, 1996; Atterby et al., 2002; Scröder et al., 2002; Belden et al., 2004; Kuiper et al., 2004; Gerhardt et al., 2009; Van Aken et al., 2010).

Νεότερες εξελίξεις της βιοτεχνολογικής έρευνας, προς την κατεύθυνση βελτιστοποίησης της ικανότητας αποδόμησης των έμμονων ρύπων (μεταξύ αυτών και κάποιων ζιζανιοκτόνων), έδωσαν δυνατότητες για τη γενετική μετατροπή των φυτών, την παραγωγή δηλαδή των γενετικώς τροποποιημένων φυτών (transgenic plants) (Trapp and Karlson, 2001; Cherian and Oliveira, 2005; Kawahigashi et al., 2006, Eapen et al., 2007; Macek et al., 2007; Doty, 2008; Van Aken, 2008). Πρόκειται για φυτά μοριακής γενετικής (βιοτεχνολογίας), τα οποία έχουν στο γενετικό τους υλικό γονίδια που προέρχονται από οργανισμούς του ίδιου ή διαφορετικού είδους, διαφορετικών γενών του ίδιου, ή ακόμη διαφορετικού επιπέδου ζωής, δηλαδή γονίδια που προέρχονται για παράδειγμα από ζώα, βακτήρια και μύκητες (Monaco et al., 2002). Μεταξύ άλλων χαρακτηριστικών των φυτών αυτών, αναφέρεται η ανθεκτικότητά τους στους ρύπους, στα έντομα, η αντοχή τους σε ασθένειες και στις αντίξοες συνθήκες, όπως τη ξηρασία και την αλατότητα.

2.2 Η Φυτοεξυγίανση στην αποκατάσταση του περιβάλλοντος

Από διερεύνηση της European Environment Agency (EEA) σε κράτη μέλη, προκύπτει ότι 250.000 περιοχές στην Ευρώπη καλύπτονται από επιβαρυμένα εδάφη που χρειάζονται εξυγίανση, αριθμός που αναμένεται να αυξηθεί κατά 50% έως το 2025, ενώ περισσότερες από 80.000 περιοχές έχουν εξυγιανθεί την τελευταία 30ετία. Το εύρος των δραστηριοτήτων και η σχετική τους σημασία ως εντοπισμένων πηγών ρύπανσης των εδαφών, ποικίλει σημαντικά μεταξύ των διάφορων περιοχών της Ευρώπης. Μεταξύ των δραστηριοτήτων αυτών ιδιαίτερη σημασία έχουν οι βιομηχανικές και εμπορικές δραστηριότητες, ενώ καθοριστικοί είναι και ο τρόπος χειρισμού και διάθεσης των αποβλήτων. Διεθνείς εκθέσεις, σε διερευνώμενες περιοχές, υποδεικνύουν ως συχνότερα απαντώμενους εδαφικούς ρύπους τα βαρέα μέταλλα και τα ορυκτέλαια) σε ποσοστό 38%, τα μεταλλικά στοιχεία στο 37% και τους πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) στο 13% (EEA, 2007).

Παρόλο που ως όρος είναι σχετικά πρόσφατος (χρησιμοποιήθηκε τη δεκαετία του '80), η φυτοεξυγίανση αποτελεί παλιά πρακτική δεδομένου ότι η χρήση φυτών για την απορρύπανση ραδιενεργών εδαφών και την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το έδαφος έχει διερευνηθεί από τη δεκαετία του '50. Αποδείχθηκε, στη συνέχεια, αποτελεσματική τεχνολογία για το χειρισμό οργανικών ενώσεων, όπως χλωριωμένων διαλυτών, εκρηκτικές υλών και πολυαρωματικών υδρογονανθράκων, ενώ παρουσίασε ταχύτατη εξέλιξη μόλις την τελευταία δεκαετία (Van Aken, 2009; Gerhardt et al., 2009).

Η πλειονότητα των βιβλιογραφικών ανασκοπήσεων, σε παγκόσμιο επίπεδο, αφορά τη φυτοεξυγίανση εδαφών επιβαρυσμένων με βαρέα μέταλλα και ραδιοϊσότοπα (radionuclides) (Chandra et al., 1997; Bañuelos, 2000; Blaylock, 2000; McGrath et al., 2000; Meagher et al., 2000; McIntyre, 2003; McGrath et al., 2006; Heinekamp and Willey, 2007; Payne et al., 2007; Singh and Ma, 2007; Van Nevel et al., 2007), ενώ μικρότερο μέρος αναφέρεται στην αποκατάσταση εδαφών επιβαρυσμένων με οργανικούς ρύπους (Cunningham et al., 1996) που αφορούν, κυρίως, τους χλωριωμένους διαλύτες (chlorinated solvents) (Gordon et al., 1997; Doty et al., 2003), τις εκρηκτικές ύλες (Schoenmuth and Pestemer, 2004; Mezzari et al., 2005; Brentner et al., 2008; Van Aken, 2009) και τους πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες (petroleum hydrocarbons) (Ferro et al., 1997; Banks et al., 2003; Huang et al., 2005; Collins, 2007). Έχει, ωστόσο, διερευνηθεί η εφαρμογή τεχνικών φυτοεξυγίανσης στην απομάκρυνση των έμμονων οργανικών ρύπων (persistent organic pollutants, POPs) (White and Zeeb, 2007), όπως των πολυπύρηνων αρωματικών υδρογονανθράκων (polynuclear aromatic hydrocarbons, PAHs) (Qui et al., 1997; Wetzel et al., 1997; Huang et al., 2004; Kuhn et al., 2004; Olson et al., 2008) και των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (polychlorinated biphenyls, PCBs) (Epuri and Sorensen, 1997; Alkorta and Garbisu, 2001; Chekol et al., 2004; Mackova et al., 2006; Sonoki et al., 2007; Shen et al., 2009; Van Aken et al., 2010).

Ο μεταβολισμός ειδικότερα των φυτοφαρμάκων από τα φυτά επισημάνθηκε τη δεκαετία του 1940 και αποτέλεσε την πρώτη ένδειξη ότι τα φυτά μπορούν να μεταβολίζουν ξενοβιοτικές ουσίες (Sandermann, 1994). Η ικανότητα πρόσληψης χημικών ρύπων από τα φυτά είναι γνωστή και ορισμένα είδη έχουν ευρέως μελετηθεί όσον αφορά την ικανότητα τους να συσσωρεύουν μεγάλες ποσότητες ανόργανων ρύπων, όπως τοξικών βαρέων μετάλλων. Ορισμένα φυτικά είδη έχουν, επίσης, αποδειχθεί ικανά για την απορρόφηση οργανικών ρύπων από επιβαρυσμένα εδαφικά,

υδάτινα και αέρια περιβάλλοντα μέσω των υπόγειων (ρίζες) και υπέργειων (επιδερμίδες φύλλων) τμημάτων τους, για ενζυμική αποδόμηση ή αποθήκευση (Schnoor et al., 1995; Simonich and Hites, 1995; Newman et al., 1997; Schröder and Collins, 2002).

Ειδικότερα, για τα ζιζανιοκτόνα, αναφέρεται ότι μεταβολίζονται εντός των περισσότερων φυτικών ειδών. Ελάχιστα είναι τα είδη τα οποία, αντί να μεταβολίζουν, τροποποιούν την ενδοκυτταρική κατανομή των ζιζανιοκτόνων σε χώρους όπου αδυνατούν να δράσουν. Λίγα, επίσης, είναι τα είδη που αδρανοποιούν τα ζιζανιοκτόνα μέσω προσρόφησης των μορίων ή ιόντων τους στα συστατικά του κυττάρου, ενώ αναφέρονται και περιπτώσεις φυτών που έχουν την ικανότητα μετά την απορρόφηση από τα φύλλα ορισμένων ζιζανιοκτόνων, να τα απεκκρίνουν από τις ρίζες τους στο έδαφος (Ελευθεροχωρινός, 2008).

Η τεχνική της φυτοεξυγίανσης έχει αποδειχθεί αποτελεσματική για την απομάκρυνση ζιζανιοκτόνων, όπως της ατραζίνης (Marcacci and Schwitzguébel, 2007) και του metolachlor (Moore et al., 2001). Η χρήση ανθεκτικών φυτών και φυτών μη στόχων, όπως δέντρων, θάμνων και αγρωστωδών (trees, shrubs, grasses), έχει προταθεί σε πολλές έρευνες σε μεθόδους φυτοεξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υδάτων (Karthikeyan et al., 2004). Είδη λεύκας (poplar trees) αποδεικνύονται ιδιαίτερα ικανά για το μεταβολισμό ζιζανιοκτόνων και ιδιαίτερα για το μεταβολισμό της ατραζίνης σε μεταβολίτες λιγότερο τοξικούς (Burken and Schnoor, 1997; Chang et al., 2005). Αποτελέσματα ερευνών, πάνω στην ικανότητα απομάκρυνσης των τριαζινών (simazine, atrazine), φαινυλουριών (isoproturon, linuron), καρβαμιδίων (carbaryl), οργανοφωσφορικών (fenamiphos) και πυρεθροϊδών (permethrin) από βλαστάνοντες σπόρους κυανού λούπινου (*Lupinus angustifolius*), δίνουν προοπτικές για την εξυγίανση ρυπασμένων υδάτων (Garcinuño et al., 2003). Μίγματα αυτοφυών αγρωστωδών (prairie grasses) έχουν αξιολογηθεί ως αποτελεσματικά για εφαρμογές φυτοεξυγίανσης στο έδαφος και νερό από ζιζανιοκτόνα, όπως των atrazine, alachlor, metolachlor και pendimethalin (Belden et al., 2004; Karthikeyan et al., 2004).

Συχνές είναι οι αναφορές πάνω στη διερεύνηση της δυνατότητας χρήσεως καλλιεργούμενων φυτικών ειδών για τη φυτοεξυγίανση ρυπασμένων εδαφών με βαρέα μέταλλα κυρίως, αλλά και με έμμοτους οργανικούς ρύπους. Σε πειράματα σε υδροπονικές συνθήκες, αλλά και στο έδαφος, φυτά μεγάλης καλλιέργειας αποδεικνύεται ότι είναι ιδιαίτερα ικανά να προσλαμβάνουν υψηλές συγκεντρώσεις και ως εκ τούτου να καθίστανται κατάλληλα για εφαρμογή τους σε προγράμματα

φυτοεξυγίανσης. Οι Poniedzialek et al. (2005), κατόπιν διερεύνησης της δυνατότητας χρήσης εννέα καλλιεργούμενων φυτικών ειδών (*Beta vulgaris*, *Cichorium intybus*, *Curcubita pepo*, *Phaseolus vulgaris*, *Hordeum vulgare*, *Brassica oleracea* var. *Capitata*, *Zea mays*, *Medicago sativa*, *Pastinaca sativa*) για την απομάκρυνση των Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn από το έδαφος, διέκριναν ως πιο αποτελεσματικά τα *Curcubita pepo* (πεπόνι), *Zea mays* (αραβόσιτο) και *Medicago sativa* (μηδική). Οι Huang and Cunningham (1996) συμπέραναν, επιπλέον, ότι κάποια αγρονομικά φυτά, όπως ο αραβόσιτος, σε συνδυασμό με βελτιωτικά εδάφους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πλήρη εξυγίανση εδαφών ρυπασμένων με Pb. Παρατήρησαν, δηλαδή, τη μεγαλύτερη συσσώρευση του Pb σε φυτά αραβοσίτου που αναπτύσσονταν σε υδροπονία αλλά και στο έδαφος σε σχέση με άλλα μελετώμενα καλλιεργούμενα (π.χ. σιτάρι) και μη φυτικά είδη, η οποία μεγιστοποιήθηκε με την προσθήκη βελτιωτικού. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές, η συσσωρευμένη συγκέντρωση στους βλαστούς φυτών αραβοσίτου (στην περίπτωση του εδάφους) ήταν η μεγαλύτερη που έχει καταγραφεί ποτέ στη διεθνή βιβλιογραφία. Η αποτελεσματικότητα του αραβοσίτου ως εξυγιαντή, έχει διαπιστωθεί και από τους Hoagland et al. (1997), που τόνισαν την ανθεκτικότητά του σε υπολείμματα ζιζανιοκτόνων (χλωροακεταμίδια alachlor και metolachlor), επομένως και την προοπτική χρήσης του σε προγράμματα φυτοεξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών. Η καταλληλότητα φυτών πεπονίου για την εξυγίανση εδαφών επιβαρυσμένων με έμμοτους οργανικούς ρύπους διαπιστώθηκε από τους White et al. (2003), οι οποίοι, επιπλέον, τόνισαν τη σημασία της προσθήκης στο έδαφος οργανικών οξέων που προάγουν τη βιοδιαθεσιμότητα των ρύπων και, επομένως, τη μεγαλύτερη πρόσληψή τους στο υπέργειο μέρος των φυτών. Σε πρόσφατη έρευνα (Mojiri, 2011), διαπιστώθηκε η αποτελεσματικότητα του αραβοσίτου στην απομάκρυνση των Cd και Pb από το έδαφος, δεδομένου ότι παρατηρήθηκε συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στις ρίζες, ακόμη και στις υψηλότερες εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις. Υποσχόμενο για τη χρήση του σε εφαρμογές φυτοεξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών, και συγκεκριμένα των επιβαρυσμένων με Cd, φαίνεται να είναι και το ζαχαροκάλαμο (*Saccharum officinarum* L.), δεδομένου ότι σε έρευνα των Xia et al. (2009) αποδείχθηκε ιδιαίτερα ικανό να αντέχει και να συσσωρεύει, περισσότερο στις ρίζες του, υψηλές συγκεντρώσεις του συγκεκριμένου μετάλλου. Σημαντική συγκράτηση υψηλών συγκεντρώσεων Cd έχει διαπιστωθεί και από τους Arao et al. (2003), στις ρίζες ορισμένων ποικιλιών σόγιας (*Glycine max*). Η συσσώρευση σημαντικών

ποσοτήτων Cr, κυρίως, στις ρίζες φυτών αραβοσίτου και σόργου έχει διαπιστωθεί από τους Abou-Shanab et al. (2007), μετά από σύγκριση καλλιεργούμενων (*Zea mays*, *Sorghum bicolor*, *Helianthus annuus*) και άγριων (*Conyza discoridies*, *Cynodon dactylon*) φυτικών ειδών ως προς την καταλληλότητά τους για φυτοεξυγίανση βαρέων μετάλλων. Με δυνατότητες για αποτελεσματική εξυγίανση είναι και τα φυτά βρώμης (*Avena sativa*) και κριθαριού (*Hordeum vulgare*) δεδομένου ότι, σε υδροπονικές συνθήκες, έχουν αποδειχθεί ως ιδιαίτερα ανθεκτικά στις χορηγούμενες υψηλές συγκεντρώσεις Cu, Cd και Zn, τις οποίες συσσωρεύουν στους βλαστούς (Ebbs and Cochian, 1998).

2.2.1 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα φυτοεξυγίανσης

Η διαδεδομένη εξάπλωση και εφαρμογή της φυτοεξυγίανσης οφείλεται στα σοβαρά πλεονεκτήματα που παρουσιάζει συγκριτικά με τις κλασικές μεθόδους απορρύπανσης. Τα πλεονεκτήματα αυτά αναφέρονται στη δημόσια αποδοχή της φυτοεξυγίανσης, που αποδίδεται στην ευρύτητα των εφαρμογών της, στη φιλικότητά της προς το περιβάλλον και στη δυνατότητα χειρισμού ευρέως φάσματος ρύπων (οργανικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων) σε επιβαρυσμένες περιοχές μεγάλης έκτασης. Ο οικολογικός χαρακτήρας της φυτοεξυγίανσης ενισχύεται τόσο από το αισθητικό αποτέλεσμα που προσφέρει μια φυτοκαλυμμένη περιοχή, όσο και από τις μειωμένες ενεργειακές απαιτήσεις των φυτών, δεδομένου ότι αποτελεί τεχνική που στηρίζεται στη φυσική ικανότητα των φυτικών οργανισμών να απομακρύνουν χημικές ενώσεις από τα περιβαλλοντικά μέσα (έδαφος, νερό), εκμεταλλευόμενα την ηλιακή ενέργεια.

Πλεονεκτήματα χρήσης φυτών

Σε πολλές έρευνες τονίζεται ο καθοριστικός ρόλος των φυτών στην εξυγίανση των εδαφών (Paterson et al., 1990; Schnoor et al., 1995; Simonich and Hites, 1995; Chang and Corapcioglu, 1998). Τα φυτά προάγουν την εξυγίανση ευρέως φάσματος χημικών, διαφοροποιώντας τις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες του εδάφους και, επομένως, την τύχη και μετακίνηση των ρύπων κάτω από την εδαφική επιφάνεια. Οι βασικές επιδράσεις, στις ιδιότητες των ρυπασμένων εδαφών, αφορούν τη βελτίωση του αερισμού του εδάφους με την άμεση έκλυση οξυγόνου στη ζώνη των ριζών, την αύξηση του πορώδους των ανώτερων εδαφικών στρωμάτων, την παρεμπόδιση και επιβράδυνση της μετακίνησης των ρύπων και την επίδραση στους ενζυμικούς και μικροβιακούς μετασχηματισμούς των έμμονων ρύπων. Η χρήση φυτών δεν επηρεάζει το επιφανειακό έδαφος, συντηρώντας με αυτόν τον τρόπο τη γονιμότητα και λειτουργικότητά του. Τα φυτά επαναενεργοποιούν τη δραστηριότητα του εδάφους, εφόσον βελτιώνουν τις ιδιότητες και της ριζόσφαιρας, με τις σημαντικές εισροές οργανικής ουσίας και τη μεταβολή του εδαφικού pH που επιφέρουν μέσω των ριζικών εκκριμάτων, διευκολύνοντας, έτσι, τη πρόσληψη και απομάκρυνση των ρύπων. Σημαντικό χαρακτηριστικό των τεχνολογιών φυτοεξυγίανσης αποτελεί η εκτεταμένη κατανάλωση νερού στις φυτοκαλυμμένες περιοχές που οφείλεται στην αυξημένη εξάτμιση και ισοδυναμεί, σχεδόν, με την ποσότητα του νερού άρδευσης. Έτσι, αποτρέπεται η έκπλυση και διήθηση των ρύπων, μειώνεται δηλαδή η πλευρική και, κυρίως, η κατακόρυφη κίνηση αυτών στο υπόγειο εδαφικό νερό, μέσω της πρόσληψης του διαθέσιμου νερού και αναστροφής της υδραυλικής κλίσης, διαδικασία που επιβραδύνει τη πιθανή μετακίνησή τους σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Επιπλέον, η ανοδική μετακίνηση του νερού μέσω της διαπνοής μεταφέρει τους περισσότερο διαλυτούς ρύπους στη ριζόσφαιρα για μικροβιακή ανοργανοποίηση και διευκολύνει τη μετακίνησή τους στο εσωτερικό των φυτών. Οι περισσότερο αποτελεσματικές, ωστόσο, τεχνικές δεν είναι αυτές που περιορίζουν την έκπλυση και συσσωρεύουν το ρύπο στη ριζόσφαιρα, αλλά αυτές που μεταβολίζουν το ρύπο σε μορφή που είτε είναι μη τοξική ή μη διαθέσιμη στην τροφική αλυσίδα. Κάτι τέτοιο επιτυγχάνεται ικανοποιητικά από τα ανώτερα φυτά, εφόσον διαθέτουν δυναμικά συστήματα αποτοξίνωσης των οργανικών ρύπων. Αυτό, βέβαια, συνδυάζεται σε ορισμένες περιπτώσεις και με το σημαντικό ρόλο που παίζει

η σχετιζόμενη μικροχλωρίδα, η ενεργοποίηση της οποίας υποκινείται από τα εκρίμματα των ριζών και τα αυξανόμενα αποθέματα οξυγόνου. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η αυξημένη αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων από τα φυτά, οφείλεται, αφενός, στην πρόσληψή τους από αυτά και το μετασχηματισμό τους και, αφετέρου, στη γενική επίδραση της ριζόσφαιρας που ευνοεί την ανάπτυξη και δραστηριοποίηση των βιοαποδομητικών μικροβίων του εδάφους. Σύμφωνα με τα προαναφερόμενα, η φυτοεξυγίανση, σε σύγκριση με τις φυσικές, χημικές και μικροβιακές μεθόδους εξυγίανσης, όχι μόνο δεν σχετίζεται με προβλήματα-περιορισμούς που αφορούν τη διατάραξη της εδαφικής δομής, την εδαφική διάβρωση και τη δευτερογενή ρύπανση, αλλά υπερτερεί των άλλων μεθόδων εξυγίανσης, λόγω των σημαντικά χαμηλότερων οικονομικών επιβαρύνσεων που επιφέρει. Τα οικονομικά οφέλη, που συχνά επισημαίνονται σε πολλές αναφορές, σχετίζονται, κυρίως, με τις μικρότερες οικονομικές δαπάνες που απαιτούνται για την εφαρμογή και διεξαγωγή προγραμμάτων φυτοεξυγίανσης, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες για τη διεξαγωγή συμβατικών μεθόδων εξυγίανσης (π.χ. μηχανικοί χειρισμοί). Αυτό αποδίδεται, κυρίως, στη χρήση της υπάρχουσας διαχείρισης γης και στη δυνατότητα προσαρμογής της μεθόδου σε συστήματα αμειψισποράς. Επιπλέον, η χρήση φυτών, σε σύγκριση για παράδειγμα με την εφαρμογή βιοαποδομητών (μικροβίων), παρέχει τη δυνατότητα ευκολότερης παρακολούθησης της προόδου της μεθόδου φυτοεξυγίανσης που εφαρμόζεται σε μια περιοχή, εφόσον ορατό δείκτη αποτελεσματικότητας αποτελεί η ίδια η εικόνα των φυτών, ενώ παράλληλα η δυνατότητα δειγματοληψιών από τους φυτικούς ιστούς δίνει επιπλέον πληροφόρηση για τη χρονική εξέλιξη παραμονής των ρύπων στο έδαφος (Cunnigham and Ow, 1996; Gaskin and Fletcher, 1997; Zablotowicz et al., 1997; Macek et al., 2000; Alkorta and Garbisu, 2001; Schröder et al., 2002; Karthikeyan and Kulakow, 2003; Suresh and Ravishankar, 2004; LeDuc and Terry, 2005; Pilon-Smits, 2005; Do Nascimento and Xing, 2006; Maxted et al., 2007; Padmavathiamma and Li, 2007; Shah and Nongkynrih, 2007; Doty, 2007, 2008; Wei et al., 2008).

Μειονεκτήματα χρήσης φυτών

Καθυστερήσεις, ωστόσο, και περιορισμοί από την εφαρμογή τεχνικών φυτοεξυγίανσης σε σχέση με συμβατικές μεθόδους αναφέρονται εξαιτίας του μεγαλύτερου συγκριτικά χρόνου που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διαδικασίας, την περιοριστική εφαρμογή των τεχνικών στο επιφανειακό έδαφος (μικρό βάθος διείσδυσης ριζών) και τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα των φυτών στην πρόσληψη μέτρια υδροφοβικών ενώσεων (ενότητα 2.4.3). Η χρήση φυτών άμεσα εκτεθειμένων στο εναέριο και εδαφικό περιβάλλον, συνεπάγεται την εξάρτησή τους από τις κλιματικές συνθήκες της περιοχής, εφόσον αυτές επιδρούν στη ζωτικότητα και στην ευρωστία των φυτών και, κατ'επέκταση, την επιτυχία της εξυγίανσης. Η αποτελεσματικότητα της φυτοεξυγίανσης καθορίζεται, επίσης, και από την επίδραση των εδαφικών συνθηκών που επιδρούν στη συνεργιστική δράση των μικροοργανισμών του εδάφους. Πρόσθετα προβλήματα είναι η πιθανή φυτοτοξικότητα εξαιτίας των υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στο έδαφος, η άγνωστη, πολλές φορές, τοξικότητα και βιοδιαθεσιμότητα των προϊόντων (βιο)αποδόμησης των ρύπων και, επομένως, η πιθανή εισαγωγή τους στη τροφική αλυσίδα, η ενδεχόμενη μετακίνηση των ρύπων στο εδαφικό νερό και η ανάγκη εφαρμογής βελτιωτικών εδάφους και θρεπτικών στοιχείων για την ελαχιστοποίηση των παραπάνω κινδύνων και για την ανάπτυξη εύρωστων φυτών ικανών για αποτελεσματική εξυγίανση. Για την αποφυγή των παραπάνω κινδύνων εξαιτίας της ατελούς αποδόμησης και για να είναι αποτελεσματική η φυτοεξυγίανση, πρέπει, επιπλέον, να συλλέγεται, να αποτεφρώνεται και να απομακρύνεται η παραγόμενη βιομάζα. Οι συχνότερα εμφανιζόμενοι περιορισμοί της μεθόδου ωστόσο, αφορούν, κυρίως, στο χαμηλό ρυθμό απομάκρυνσης των ρύπων, καθώς και στον ατελή μεταβολισμό τους που έχει ως πιθανή συνέπεια την αύξηση της βιοδιαθεσιμότητάς τους. Στην περίπτωση αυτή, οι αρχικές ενώσεις και οι τοξικοί μεταβολίτες τους συσσωρεύονται στους φυτικούς ιστούς και, τελικά, επιστρέφουν στο έδαφος ή την ατμόσφαιρα (εξάτμιση) (Dietz and Snoor, 2001; Schäffner et al., 2002; Schröder et al., 2002; Susarla et al., 2002; Gao and Zhu, 2003; Suresh and Ravishankar, 2004; Pilon-Smits, 2005; Eapen et al. 2007; Van Aken, 2008).

2.3 Φυτικοί οργανισμοί και εξυγίανση περιβάλλοντος

Η φυτοεξυγίανση δεν αποτελεί μεμονωμένη λειτουργία των φυτών αλλά συνδυαστικό αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φυτών και των μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας (Mackova et al., 2006; Rittmann, 2006). Οι δυο βασικοί λειτουργικοί ρόλοι των φυτών, στη φυτεξυγίανση των εδαφών, αφορούν στις μεταβολικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό των ριζών και στη δημιουργία ευνοϊκών συνθηκών για την αποδόμηση που συντελείται από μικροβιακές αποικίες του ριζικού συστήματος των φυτών (Macek et al., 2000).

Τα φυτά ως αυτότροφοι οργανισμοί δεν χρησιμοποιούν στην πράξη τις οργανικές ενώσεις ως πηγή ενέργειας. Έτσι, παρόλο που διαθέτουν την ενδογενή ιδιότητα να μετατρέπουν τις ξενοβιοτικές ουσίες σε λιγότερο φυτοτοξικές ενώσεις, δεν διαθέτουν, σε αντίθεση με τους μικροοργανισμούς (Eapen et al., 2007), τους απαραίτητους μηχανισμούς για τη πλήρη αποδόμηση (ανοργανοποίηση) των τοξικών ενώσεων. Παρόλο που σε καλλιέργειες φυτικών ιστών έχει παρατηρηθεί μερική ανοργανοποίηση σε CO₂ (Komoβα et al., 1992; Newman et al., 1997; Van Aken et al., 2004), είναι ευρέως αναγνωρισμένο ότι ο βαθμός στον οποίο οι οργανικοί ρύποι αποδομούνται στα φυτά είναι περιορισμένος συγκριτικά με τον αντίστοιχο στους μικροοργανισμούς. Σε αρκετές έρευνες, όπου διερευνάται η τύχη τοξικών οργανικών ενώσεων στα φυτά, συχνά αναφέρονται οι όροι “αποτοξίνωση/μετασχηματισμός” (detoxification/transformation), η “διαμερίσματοποίηση” (compartmentalization) και σπανίως η “ανοργανοποίησή” (mineralization) τους (Schnoor et al., 1995; Schröder and Collins, 2002).

2.3.1 Ο ρόλος του ριζικού συστήματος

Συνοπτικά, με τον όρο φυτοεξυγίανση περιγράφονται βασικές διαδικασίες που αφορούν την πρόσληψη του νερού, των θρεπτικών στοιχείων, ιχνοστοιχείων και πολλών οργανικών και ανόργανων ενώσεων από τις αναπτυσσόμενες ρίζες των φυτών, οι οποίες παίζουν πρωταγωνιστικό ρόλο στη βιολογική εξυγίανση. Οι ρίζες αποσπών τους ρύπους από το έδαφος και μπορούν, στη συνέχεια, να τους συσσωρεύσουν, μετασχηματίσουν και μεταφέρουν στα εναέρια τμήματα του φυτού (φύλλα, καρπούς ή βλαστούς), όπου αποθηκεύονται, μετασχηματίζονται ή από όπου

αποβάλλονται (Macek et al., 2007). Η σημαντικότερη, ίσως, συμβολή των φυτών στην επίτευξη του τελικού στόχου της φυτοεξυγίανσης, δηλαδή της πλήρους αποδόμησης και ανοργανοποίησης των οργανικών ρύπων σε μη τοξικά συστατικά, όπως διοξείδιο του άνθρακα, άζωτο, χλώριο και αμμωνία (Meagher, 2000), προέρχεται από την πολυπλοκότητα της φυσιολογίας και βιοχημείας των ριζών τους, που τους παρέχει μια τέτοια υψηλή δυνατότητα. Έτσι, τα φυτά συντηρούν το μικροβιακό πληθυσμό της ριζόσφαιρας με θρεπτικά στοιχεία που παρέχουν στη μορφή τις αποσυντιθέμενης βιομάζας και των ριζικών εκκριμάτων (Macek et al., 2000; Chaudhry et al., 2005). Τα εκκρίματα τροφοδοτούν τους μικροοργανισμούς του εδάφους με ενέργεια, ορισμένα δρουν ως πηγές άνθρακα και ορισμένα προάγουν το μικροβιακό μεταβολισμό, εφόσον ενεργοποιούν την ανάπτυξη και δραστηριότητα των μικροοργανισμών της ριζόσφαιρας, που τελικά με τη σειρά τους αποδομούν και ανοργανοποιούν τις οργανικές ενώσεις (Eapen et al., 2007). Η απέκκριση των προϊόντων-μεταβολιτών στη ζώνη των ριζών ενεργοποιεί συμμεταβολικούς μετασχηματισμούς που υποστηρίζουν τους μηχανισμούς εξυγίανσης που λαμβάνουν χώρα στις ρίζες (Suresh and Ravishankar, 2004).

2.3.2 Ο ρόλος του μεταβολισμού

Μετά την πρόσληψή τους από τις ρίζες οι οργανικές ενώσεις υπόκειται σε πολυσύνθετες διαδικασίες που καθορίζουν την τύχη τους στα φυτά. Έτσι, είναι πιθανή η μεταφορά τους σε άλλους φυτικούς ιστούς (Schroll et al., 1994), η πλήρης ή μερική αποδόμησή τους (Newman et al., 1997; Schnoor et al., 1995), ο μετασχηματισμός τους σε λιγότερο τοξικές ενώσεις και η δέσμευσή τους σε φυτικούς ιστούς ως μη διαθέσιμων μορφών (Field and Thurman, 1996).

Τα φυτά περιέχουν ένζυμα και χημικές ενώσεις που προκαλούν ταχύτατες χημικές αντιδράσεις μετασχηματισμού των οργανικών χημικών μέσω μιας αλληλουχίας μεταβολικών διεργασιών (Coleman et al., 1997; Dietz and Schnoor, 2001; Schaffner et al., 2002; Cherian and Oliveira, 2005; Schröder, 2006; Eapen et al., 2007; Doran, 2009; Kawahigashi 2009) που περιγράφονται συνοπτικά από:

- τη φάση του χημικού μετασχηματισμού/ενεργοποίησης των λιποφιλικών ενώσεων, μέσω οξειδωσης, αναγωγής, ή υδρόλυσης των ενεργών τους ομάδων (-OH, -NH₂, -SH), υπό τη δράση εξειδικευμένων ενζύμων: P450 μονοοξυγονάσες, καρβοξυλεστεράσες, υπεροξειδάσες, ρεδουκτάσες, διυδρογενάσες, εστεράσες,

- τη φάση II της συμπλοκοποίησης των μεταβολιτών της φάσης I με συστατικά των κυττάρων, όπως σάκχαρα (D-γλυκόζη), αμινοξέα και γλουταθειόνη, υπό την δράση τρανσφερασών: O- και N-γλυκοζυλ-τρανσφεράσες και μαλονυλ-τρανσφεράσες, κατά την οποία επιτυγχάνεται το μεγαλύτερο μέρος της αποτοξίνωσης σε σταθερές υδατοδιαλυτές πολικές ενώσεις και,
- τη φάση III που αφορά την εξαγωγή των συμπλοκοποιημένων παραγώγων από το κυτόπλασμα για την διαμερισματοποίηση και ακινητοποίησή τους στο χυμοτόπιο και τον αποπλάστη, ή την περαιτέρω ενζυμική μετατροπή, ή την δέσμευσή τους σε συστατικά των κυτταρικών τοιχωμάτων, όπως τη λιγνίνη, την ημικυτταρίνη και την πηκτίνη.

Η διαδικασία μεταβολισμού εντός των φυτών και ειδικότερα των ζιζανιοκτόνων, περιλαμβάνει τη Φάση I στην οποία λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις μετατροπής της δομής των μορίων τους (οξειδωση, αναγωγή, υδρόλυση), τη Φάση II στην οποία σχηματίζονται σύμπλοκα (με γλουταθειόνη, γλυκόζη και αμινοξέα) μεταξύ των μετατρεπόμενων μορίων (από Φάση I) και συστατικών του κυτταρολάσματος, τη Φάση III στην οποία τα μετατρεπόμενα μόρια (από Φάση I) ή/και τα σύμπλοκα (από Φάση II) εναποτίθενται στα χυμοτόπια και τέλος τη Φάση IV στην οποία τα μετατρεπόμενα μόρια (από Φάση I) ή/και τα σύμπλοκα (από Φάση II) απεκκρίνονται στο κυτταρικό τοίχωμα, όπου σχηματίζουν αδιάλυτα σύμπλοκα ή ισχυρώς προσροφημένα συστατικά, αντίστοιχα (Ελευθεροχωρινός, 2008).

2.4 Παράγοντες που επιδρούν στη φυτοεξυγίανση

Βασική γνώση για την κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν την πρόσληψη των οργανικών ενώσεων από τα φυτά, δόθηκε κατά παρασκευή των ζιζανιοκτόνων, δεδομένου ότι τελικός σκοπός υπήρξε η τελειοποίηση της εισόδου τους στους φυτικούς οργανισμούς στόχους, έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η μέγιστη αποτελεσματικότητά τους. Έτσι, οι σημαντικότεροι παράγοντες που διαφαίνεται ότι επιδρούν στη πρόσληψη των οργανικών ρύπων από το έδαφος είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους, οι περιβαλλοντικές συνθήκες (συνθήκες εδάφους) και τα χαρακτηριστικά των φυτών (Cunningham et al., 1997).

2.4.1 Εδαφικό περιβάλλον-Προσρόφηση

Η διαθεσιμότητα των ρύπων (οργανικών και μη ενώσεων) στα φυτά και, κατ' επέκταση, ο βαθμός κατά τον οποίο επηρεάζεται η διαδικασία της φυτοεξυγίανσης, βρίσκεται πρώτιστα υπό τον έλεγχο των περιβαλλοντικών παραγόντων του εδάφους, όπως της δομής, της περιεχόμενης οργανικής ουσίας και υγρασίας, της θερμοκρασίας, του pH, των αναγωγικών διαδικασιών, της ανταλλαγής ιόντων, της θρεπτικής κατάστασης και της βιοποικιλότητάς του. Δεδομένου ότι τα εδάφη αποτελούν πολύπλοκα υποστρώματα υπο συνεχή μεταβολή που καθορίζεται από τους παραπάνω παράγοντες, είναι φυσικό ότι οποιοσδήποτε ρύπος εισέρχεται σε ένα τέτοιο περιβάλλον, θα βρίσκεται περισσότερο ή λιγότερο υπό συνεχή αντίδραση με τα συστατικά του. Έτσι, μπορεί να δεσμευτεί, να χηλιωθεί, να φορτισθεί, ή να διηθηθεί κάτω από δεδομένες συνθήκες. Η ισορροπία των βιοδιαθέσιμων και μη ποσοτήτων ενός δεδομένου ρύπου συχνά διαταράσσεται από οποιαδήποτε αλλαγή των περιβαλλοντικών συνθηκών (pH, οξυγόνο, κλίμα, υδρολογία, βιολογία, ανόργανο-οργανικό περιεχόμενο, διάβρωση) εξαιτίας διάφορων μηχανισμών που περιγράφονται ως διάλυση-καθίζηση, οξειδωση-αναγωγή, συμπλοκοποίηση-αποσυμπλοκοποίηση και προσρόφηση-εκρόφηση (Paterson et al., 1990; Cunningham et al., 1997; Almas and Singh, 2001; Susarla et al., 2002; Angle et al., 2003; Gao and Zhu, 2003; Karthikeyan and Kulakow, 2003; Brown et al., 2004; Suresh and Ravishankar, 2004; Wei et al., 2008). Διαχείριση, ωστόσο, των διαθέσιμων ποσοτήτων ενός ρύπου επιτυγχάνεται και με εξωγενείς παρεμβάσεις, όπως τη χρήση βελτιωτικών εδάφους (soil amendments) (Vasilyeva et al., 2006; Hilber et al., 2009).

Η έννοια της προσρόφησης

Ως επιφανειακή προσρόφηση (adsorption) ορίζεται, γενικώς, το φαινόμενο της προσκόλλησης ενός λεπτότατου στρώματος του εν διαλύσει σώματος (ιόντος ή μορίου) επί της επιφάνειας στερεών με τα οποία το διάλυμα βρίσκεται σε επαφή (Αναλογίδης, 2007). Συχνά, ωστόσο, στη διεθνή βιβλιογραφία, η διαδικασία αυτή ονομάζεται (περιγράφεται ως, αποκαλείται) “sorption”, “adsorption”, ή και “partition”, χωρίς να λαμβάνεται υπόψη ο εμπλεκόμενος μηχανισμός (Weber et al., 1991 ή Delle Site, 2001). Όταν, δηλαδή, συμβαίνει και απορρόφηση (absorption) μιας ουσίας προς το εσωτερικό ενός στερεού, τότε χρησιμοποιείται επιτυχώς ο γενικότερος όρος ρόφηση (sorption) (Dragun, 1998).

Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας διαπιστώνεται ότι η προσρόφηση αποτελεί το σημαντικότερο μηχανισμό αλληλεπίδρασης εδάφους και ρύπων και, επομένως, βασικό φαινόμενο που καθορίζει τη συγκέντρωσή τους στο περιβάλλον, εφόσον τόσο η διάχυση, όσο η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητά τους εξαρτάται από την ικανότητα συγκράτησής τους από τα διάφορα συστατικά του εδάφους (Pignatello and Xing, 1996). Η προσρόφηση, επίσης, επηρεάζει την πτητικότητα, την φυτοτοξικότητα των οργανικών ρύπων, καθώς και το χημικό ή μικροβιακό μετασχηματισμό τους (Delle Site, 2001). Ο Ελευθεροχωρινός (2002) χαρακτηριστικά αναφέρει ότι η προσρόφηση είναι μια από τις ταχύτερες διαδικασίες απομάκρυνσης των ζιζανιοκτόνων από το εδαφικό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, ο χρόνος που απαιτείται για το μέγιστο της προσρόφησής τους από τα κολλοειδή του εδάφους κυμαίνεται από λίγα λεπτά της ώρας μέχρι τρεις ημέρες.

Ο βαθμός προσρόφησης εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες τόσο του εδάφους όσο και της προσροφούμενης ένωσης (μέγεθος, σχήμα, διαμόρφωση, μοριακή δομή, διαλυτότητα, πολικότητα, κατανομή φορτίου, οξύτητα, αλκαλικότητα) (Bailey and White, 1970; Senesi, 1992; Pignatello and Xing, 1996; Kowalska and Cocke, 1998). Οι τύποι προσρόφησης διακρίνονται κυρίως στη φυσική προσρόφηση η οποία σχετίζεται με ασθενείς ελκτικές δυνάμεις ή δυνάμεις *Van der Waals* και τη χημική προσρόφηση που προκύπτει από πολύ ισχυρότερες ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις (Gevao et al., 2000).

Περιγραφή των δεδομένων προσρόφησης-Μοντέλα προσρόφησης

Ο συνηθέστερος τρόπος γραφικής απεικόνισης των δεδομένων προσρόφησης γίνεται με τη χρήση ισόθερμων καμπύλων, οι οποίες είναι γραφικές παραστάσεις της σχέσης μεταξύ του προσροφούμενου υπό μελέτη σώματος από ένα στερεό και της συγκέντρωσής του στο διάλυμα ισορροπίας. Αποκαλούνται “ισόθερμες” καμπύλες, διότι προσδιορίζονται σε σταθερή θερμοκρασία, δεδομένου ότι η προσρόφηση μεταβάλλεται με την αυξομείωση της θερμοκρασίας. Ο προσδιορισμός, σε πειραματικό επίπεδο, μιας ισόθερμης καμπύλης προσρόφησης γίνεται με την εξισορρόπηση (equilibration) αυξανόμενων συγκεντρώσεων του μελετώμενου σώματος με τη σταθερή μάζα προσροφώντος σώματος. Η συγκέντρωση του σώματος στο διάλυμα μετράται με χημική ανάλυση, μετά την επίτευξη της ισορροπίας, ενώ η διαφορά μεταξύ της αρχικής ποσότητας του σώματος και αυτής στο διάλυμα ισορροπίας ποσοτικοποιεί το φαινόμενο (Αναλογίδης, 2007).

Ο Mc Bride (1994) περιγράφει τέσσερις τύπους (μορφές) καμπύλων προσρόφησης: την ισόθερμη καμπύλη τύπου L που εκφράζει τη στενή σχέση μεταξύ του προσροφούμενου και της επιφάνειας προσρόφησης στις χαμηλές συγκεντρώσεις και είναι ενδεικτική της χημικής προσρόφησης, την ισόθερμη καμπύλη τύπου S που υποδεικνύει τη χαμηλή συγγένεια μεταξύ προσροφούμενου και επιφάνειας προσρόφησης στις χαμηλές συγκεντρώσεις, την ισόθερμη καμπύλη τύπου C που χαρακτηρίζει τη σταθερή συγγένεια προσροφούμενου και επιφάνειας προσρόφησης και παρατηρείται, συνήθως, σε φαινόμενα προσρόφησης μικρής κλίμακας (ο τύπος αυτός είναι συχνά αντιπροσωπευτικός στις περιπτώσεις εδαφικής προσρόφησης μη πολικών οργανικών ενώσεων που προσροφούνται σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις) και, τέλος, η ισόθερμη καμπύλη τύπου H που είναι στην ουσία μια ακραία περίπτωση της καμπύλης L, ενδεικτική πολύ ισχυρού δεσμού προσροφούμενου και μέσου προσρόφησης και που υποδηλώνει την ύπαρξη ισχυρών ιονικών ή ομοιοπολικών ενώσεων με τα εδαφικά κolloειδή. Ο Αναλογίδης (2007), ωστόσο, επισημαίνει ότι το σχήμα μιας ισόθερμης καμπύλης καταφέρνει να υποδείξει αλλά όχι, όμως, και να επιβεβαιώσει τη σχέση αλληλεπίδρασης μεταξύ του προσροφούμενου και του προσροφητικού μέσου.

Σύμφωνα με τους Giles et al. (1960), η ισόθερμος του τύπου L βρίσκεται εφαρμογή σε ζιζανιοκτόνα των οποίων η προσρόφηση είναι αρχικά μεγάλη (δηλαδή η προσροφημένη ποσότητα στο έδαφος είναι μεγαλύτερη από εκείνη στο εδαφικό

διάλυμα) και αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσής τους στο εδαφικό διάλυμα, όσο υπάρχουν κενές θέσεις για προσρόφηση. Στη συνέχεια, όμως, μόλις οι θέσεις αυτές καταληφθούν (δηλαδή κορεσθούν οι θέσεις προσρόφησης), η επιπλέον αύξηση της συγκέντρωσης των ζιζανιοκτόνων στο εδαφικό διάλυμα δεν προκαλεί και ανάλογη αύξηση στην προσρόφησή τους από τα κολλοειδή του εδάφους. Η προσρόφηση των περισσοτέρων ζιζανιοκτόνων περιγράφεται από την ισόθερμο τύπου L, τα μόρια ή ιόντα των οποίων χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλή συγγένεια με τα κολλοειδή του εδάφους, δεν ανταγωνίζονται ισχυρά με τα μόρια του νερού για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης και η προσρόφησή τους δεν δημιουργεί νέες θέσεις προσρόφησης.

Από την ανασκόπηση της βιβλιογραφίας προκύπτει ότι το φαινόμενο της προσρόφησης των χλωροανιλινών, στο έδαφος και τα ορυκτά της αργίλου, περιγράφεται, κυρίως, από το μοντέλο προσρόφησης του Freundlich. Πρόκειται για ένα εμπειρικό μη γραμμικό μοντέλο που εφαρμόζεται ευρέως σε μελέτες προσρόφησης από ετερογενείς επιφάνειες (Weber et al., 1991). Σύμφωνα με τον Delle Site (2001), το μοντέλο αυτό εκτιμάται ως πιο προσαρμόσιμο σε δεδομένα προσρόφησης από φυσικές επιφάνειες σε αντίθεση για παράδειγμα με τα μοντέλα Langmuir, Gibbs και BET, που συχνά φαίνεται ότι αποτυγχάνουν να περιγράψουν επαρκώς παρόμοια φαινόμενα. Η καταλληλότητα του μοντέλου Freundlich, για την περιγραφή ισόθερμων καμπύλων φαινομένων προσρόφησης στο έδαφος, τονίζεται και σε ακόμα πιο πρόσφατες αναφορές (Barrow, 2008).

Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου προσρόφησης κατά τον Freundlich που περιγράφει ποσοτικά την προσρόφηση ιόντων ή μορίων από διαλύματα σε στερεές επιφάνειες, αντιπροσωπεύεται από την εξίσωση (Sparks, 1984; Αναλογίδης, 2007):

$$C_s = K_f C_d^{1/n}$$

όπου:

C_s = η ποσότητα των προσροφουμένων ιόντων ή μορίων ανά μονάδα βάρους προσροφώντος σώματος

C_d = η συγκέντρωση των προσροφημένων ιόντων ή μορίων στο διάλυμα, μετά την επίτευξη της ισορροπίας

K_f, n = εμπειρικές σταθερές

Προκειμένου να ελεγχθεί αν τα αποτελέσματα ενός πειράματος προσρόφησης μπορούν να εκφραστούν με το μοντέλο του Freundlich, η παραπάνω εξίσωση μετατρέπεται, με λογαρίθμηση στην:

$$\log C_s = 1/n \log C_d + \log K_f$$

η οποία είναι της μορφής $y=ax + b$, δίνει γράφημα με άξονες $\log C_d$ και $\log C_s$, και παρέχει τη δυνατότητα γραφικού υπολογισμού των σταθερών K_f , και n , εφόσον η ευθεία γραμμή που απεικονίζεται έχει κλίση: $a = 1/n$ και τομή: $b = \log K_f$. Η παράμετρος K_f , σχετίζεται με την ικανότητα προσρόφησης και η παράμετρος n με την ένταση προσρόφησης (Weber et al., 1991).

Σε μελέτες εδαφικής προσρόφησης οργανικών μορίων, η σταθερά προσρόφησης του Freundlich, K_f (*Freundlich adsorption coefficient*) εκφράζει την ποσότητα του οργανικού μορίου που προσροφάται ανά Kg εδάφους για $C_d = 1$ mg/l, δηλαδή την προσροφητική ικανότητα του εδάφους και η σταθερά n αποτελεί μέτρο της έντασης της προσρόφησης και δείχνει το βαθμό στον οποίο η προσρόφηση είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης (Fernández-Pérez et al., 1999; Socias-Viciano et al., 1999) ή αλλιώς είναι ένας εκθέτης που εκφράζει το βαθμό μη γραμμικότητας των ισόθερμων (η μη γραμμικότητα αυξάνεται καθώς το n αποκλίνει όλο και περισσότερο από τη μονάδα). Στις περισσότερες μελέτες προσρόφησης οργανικών ενώσεων το C_s εκφράζεται σε mg/g προσροφώντος σώματος και το C_d σε mg/cm³ διαλύματος (Delle Site, 2001).

2.4.2 Ιδιότητες των φυτών-Διαπνοή

Η πρόσληψη των οργανικών ενώσεων από τα φυτά περιγράφεται από μια ακολουθία αντιδράσεων καταμερισμού που πέρα από την κατανομή τους μεταξύ των εδαφικών στερεών και του νερού, περιλαμβάνει και την κατανομή τους μεταξύ του εδαφικού νερού και των ριζών, των ριζών και του διαπνευστικού ρεύματος και του διαπνευστικού ρεύματος και των βλαστών (Gao and Zhu, 2003). Χαρακτηριστικά των φυτών επομένως, όπως ο τύπος του ριζικού συστήματος και συγκεκριμένα η επιφάνειά του που προσδιορίζεται από τη μορφολογία των ανεπτυγμένων ριζών ή/και του μεγάλου αριθμού ριζικών τριχιδίων, μπορούν να διαφοροποιήσουν σημαντικά

την πρόσληψη (Susarla et al., 2002). Η περιεκτικότητα των φυτών σε λιπίδια και λιγνίνη επιδρά σημαντικά στην πρόσληψη των οργανικών ρύπων. Συχνά, παρατηρείται γραμμική αύξηση της πρόσληψης υδρόφοβων (λιπόφιλων) ρύπων με την αυξανόμενη περιεκτικότητα των φυτών σε λιπίδια (Gao and Zhu, 2003), ενώ σε σχετικές ανασκοπήσεις αναφέρεται ως παράδειγμα η συσσώρευση υψηλών επιπέδων δεσμευμένων υπολειμμάτων της 3,4-διχλωροανιλίνης σε ολόκληρα φυτά και κυτταροκαλλιέργειες σιταριού, λόγω του υψηλού περιεχομένου τους σε λιγνίνη (Schmidt et al., 1995).

Σημαντικές διαφορές παρατηρούνται μεταξύ των φυτικών ειδών ως προς την ικανότητα πρόσληψης και μετατόπισης των οργανικών ρύπων, οι οποίες αποδίδονται, κυρίως, σε διαφοροποιήσεις στη φυσιολογία τους και συγκεκριμένα στο ρυθμό διαπνοής (McFarlane and Pflieger, 1990). Ο ρυθμός διαπνοής καθορίζει σημαντικά το ρυθμό πρόσληψης σε μια δεδομένη εφαρμογή φυτοεξυγίανσης και εξαρτάται από το φυτικό είδος, τη φυλλική επιφάνεια και άλλα χαρακτηριστικά των φύλλων (σχήμα, πάχος, λιπώδες περιεχόμενο), τη θρεπτική κατάσταση του φυτού, τη σχετική υγρασία, τη θερμοκρασία, τις συνθήκες ανέμου και την εδαφική υγρασία. Μεγάλος ρυθμός διαπνοής συνεπάγεται ταχύτατη πρόσληψη και αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο γρήγορα αναπτυσσόμενα υδρόφυτα, όπως ιτιές και λεύκες τυγχάνουν ευρείας χρήσης σε εφαρμογές φυτοεξυγίανσης (Newman et al., 1997; Burken and Schnoor, 1998; Pulford and Watson, 2003; Ali et al., 2003; Máthé-Gáspár. And Anton. 2005; Kuhn et al., 2004; Brentner et al., 2008).

Διαπνοή

Ένα σημαντικό ποσοστό (95% ή και περισσότερο) του νερού που μεταφέρεται από τη ρίζα δεν παραμένει στο φυτό, αλλά αποδίδεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή υδρατμών, κυρίως μέσω των στοματίων. Ο μηχανισμός αυτός αναφέρεται ως διαπνοή (Αϊβαλάκис κ.ά., 2005). Η διαπνοή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας αναρροφητικής δύναμης των φύλλων, με την οποία μετακινείται το νερό από τα αγγεία προς τα φύλλα. Με τη σειρά τους τα αγγεία των φύλλων ξαναγεμίζουν, απορροφώντας νερό από τα αγγεία του βλαστού και αυτά από τα αγγεία της ρίζας. Έτσι, δημιουργείται ένα ρεύμα διαπνοής, το οποίο τροφοδοτεί το βλαστό με άφθονο νερό και με τα εν διαλύσει ανόργανα ιόντα. Η διαπνοή είναι σε θέση, επομένως, να μετακινήσει μεγάλες ποσότητες νερού από τις ρίζες στα φύλλα, συμβάλλοντας στην

ταχεία μεταφορά ενός μέρους των απαραίτητων ανόργανων αλάτων και οργανικών ουσιών σε μεγάλες αποστάσεις μέσα στο φυτό (Καράταγλης, 1999). Λαμβάνοντας υπόψη τη χαμηλή συγκέντρωση των θρεπτικών στοιχείων στο εδαφικό διάλυμα, γίνεται κατανοητή η αναγκαία πρόσληψη πολύ μεγάλων ποσοτήτων υδατικού εδαφικού διαλύματος από το φυτό, για την εξασφάλιση των αναγκών θρέψης του (Δροσόπουλος, 1998).

Η συνεχής απώλεια νερού από τα στομάτια οφείλεται, κυρίως, στη διαφορά της σχετικής υγρασίας (ΣΥ) που επικρατεί, συνήθως, μεταξύ του εσωτερικού του φύλλου και της ατμόσφαιρας. Ως σχετική υγρασία του ατμοσφαιρικού αέρα ορίζεται ο λόγος της μάζας των υδρατμών (ως πίεση ατμών) που περιέχονται σε δεδομένο όγκο υγρού αέρα, προς τη μάζα των υδρατμών που θα περιείχε ο όγκος αυτός, αν ήταν κορεσμένος με υδρατμούς, κάτω από τις ίδιες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, και εκφράζεται ποσοστιαία (%) (Φλόκας, 1997). Μέσω της ΣΥ (με μαθηματικές εφαρμογές) υπολογίζεται το δυναμικό του νερού της ατμόσφαιρας (Ψ) (Αϊβαλάκис κ.ά., 2005). Το υδατικό δυναμικό Ψ (water potential) εκφράζει την ικανότητα παραγωγής έργου (μετακίνηση του νερού) και αποδίδεται σε μονάδες πίεσης MPa (Mega Pascal=9.87 atm) (Γαλάτης κ.ά., 2003). Η διαφορά της ΣΥ μεταξύ του εσωτερικού του φύλλου και της ατμόσφαιρας που το περιβάλλει (και επομένως και η διαφορά των δυναμικών του νερού, $\Delta\Psi_w$), είναι, συνήθως, υψηλή. Η “εσωτερική ατμόσφαιρα” του φύλλου (στον υποστομάτιο θάλαμο και στους μεσοκυττάριους χώρους) θεωρείται πρακτικώς κορεσμένη σε υδρατμούς (ΣΥ \approx 100 %) υπό όλες τις συνθήκες (ιδιαίτερα χρήσιμη παραδοχή σε εφαρμογή μεθόδων για την εκτίμηση της ταχύτητας διαπνοής) λόγω της συνεχούς εξάτμισης νερού των κυττάρων του μεσοφύλλου, ενώ η ΣΥ της ελεύθερης ατμόσφαιρας, μόνο σε εξαιρετικές περιπτώσεις, φθάνει τις υψηλές τιμές που ισχύουν στους εσωτερικούς χώρους ενός φύλλου και είναι, συνήθως, πολύ μικρότερη από 80% (κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 50-70 %). Κατά συνέπεια, δημιουργούνται μεγάλες διαφορές υδατικού δυναμικού ($\Delta\Psi_w$) μεταξύ εξωτερικής και εσωτερικής ατμόσφαιρας που τελικά αποτελούν την κινητήρια δύναμη για τη διάχυση των υδρατμών από το εσωτερικό του φύλλου προς την ελεύθερη ατμόσφαιρα μέσω των στομάτων. Κρίνεται σκόπιμη η αναφορά ενδεικτικών τιμών του Ψ σε σχέση με την υφιστάμενη ατμοσφαιρική υγρασία. Δηλαδή, όταν η ΣΥ της ατμόσφαιρας είναι 100%, τότε το Ψ είναι ίσο με 0.0 MPa, για ΣΥ = 95% το Ψ = -6.9 MPa και ΣΥ = 50% το Ψ = -93.5 MPa (Αϊβαλάκис κ.ά., 2005; Γαλάτης κ.ά., 2003). Η σημαντική μείωση των τιμών του Ψ με τη μείωση της

σχετικής υγρασίας, δικαιολογεί την αύξηση του ρυθμού διαπνοής στις συνθήκες αυτές.

Ως φαινόμενο διάχυσης, η διαπνοή υπακούει στον αντίστοιχο νόμο του Fick² ο οποίος προβλέπει ότι η ταχύτητα ροής, T (δηλαδή της διαπνοής, εκφρασμένης σε moles $H_2O \text{ sec}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ φυλλικής επιφάνειας), είναι ανάλογη προς τη διαφορά των μερικών πιέσεων των υδρατμών μεταξύ των εσωτερικών (μεσοκυττάρων) χώρων του φύλλου (e_ϕ) και της ελεύθερης ατμόσφαιρας (e_a) και αντιστρόφως ανάλογη της απόστασης (x) που μεσολαβεί μεταξύ των σημείων που διαθέτουν τις συγκεκριμένες τιμές μερικών πιέσεων (e_ϕ και e_a). Η ταχύτητα της διαπνοής, επομένως, επηρεάζεται θετικά από το μέγεθος της κινούσας δύναμης ($e_\phi - e_a$) και η κλιμάκωση των συγκεντρώσεων των υδρατμών αυξάνεται όσο μεγαλώνει η μερική πίεση των υδρατμών μέσα στο φύλλο (e_ϕ) και όσο μικραίνει η πίεση των υδρατμών στην ελεύθερη ατμόσφαιρα (e_a). Το e_ϕ αυξάνεται όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του φύλλου και το e_a μειώνεται όσο μειώνεται η απόλυτη συγκέντρωση των υδρατμών και όσο αυξάνεται η θερμοκρασία του αέρα. Δηλαδή, το e_a εξαρτάται από τους παράγοντες που καθορίζουν τη σχετική υγρασία του αέρα (Αϊβαλάκις κ.ά., 2005). Έτσι, σημαντικοί περιβαλλοντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα της διαπνοής (όταν τα στόματα είναι ανοιχτά) είναι η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας, η θερμοκρασία του φύλλου και του αέρα, καθώς και η ταχύτητα του ανέμου (Γαλάτης κ.ά., 2003).

Τα καλλιεργούμενα φυτά παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές σε ό,τι αφορά τις απαιτήσεις τους σε νερό οι οποίες αντικατοπτρίζουν και το διαφορετικό γενετικό τους υπόβαθρο. Για παράδειγμα, τα φυτά τύπου C_4 (αραβόσιτος, σόργο), λόγω κατάλληλων ανατομικών χαρακτηριστικών αλλά και βιοχημικών μηχανισμών, παρουσιάζουν σημαντικά χαμηλότερο διαπνευστικό πηλίκο (δηλ. τα Kg νερού που απαιτούνται για να παραχθεί 1Kg ξηρής βιομάζας) σε σύγκριση με τα φυτά τύπου C_3 (μηδική, σόγια, βρώμη, πατάτα, σιτάρι, σακχαρότευτλα) (Πίνακας 1). Το μικρότερο διαπνευστικό πηλίκο παρουσιάζουν τα φυτά CAM, δεδομένου ότι ο φωτοσυνθετικός μεταβολισμός τους είναι κατάλληλα προσαρμοσμένος, ώστε τα στομάτια να παραμένουν κλειστά κατά τη διάρκεια της ημέρας (Αϊβαλάκις κ.ά., 2005).

² Εκφράζεται από τη σχέση: $T = D (e_\phi - e_a)/x$ όπου D είναι ο συντελεστής διάχυσης των υδρατμών, και x είναι η απόσταση από το εσωτερικό άκρο του στοματίου έως το σημείο της ατμόσφαιρας πάνω από την επιφάνεια του φύλλου.

Πίνακας 1. Διαπνευστικό πηλίκο ορισμένων καλλιεργούμενων φυτών (Αϊβαλάκις κ.ά., 2005).

Είδος	Kg απαιτούμενου νερού για κάθε Kg παραγόμενης ξηρής ουσίας
Μηδική (C ₃)	850
Σόγια (C ₃)	650
Βρώμη, πατάτα (C ₃)	580
Σιτάρι (C ₃)	550
Σακχαρότευτλα (C ₃)	380
Αραβόσιτος (C ₄)	350
Σόργο (C ₄)	300
Αντιπροσωπευτικός μέσος όρος φυτών CAM	125

Ενδεικτικά ο Καρατάγλης (1995, 1999) αναφέρει ότι ένα φυτό αραβοσίτου σε όλη τη διάρκεια της ανάπτυξής του μπορεί να διαπνεύσει περίπου έως και 200 lt νερού, δηλαδή 100 φορές περισσότερο νερό από το βάρος του, ενώ σε σχετικό πίνακα (Πίνακας 2) παρουσιάζει τις απώλειες νερού και από άλλα καλλιεργούμενα είδη. Ο ίδιος συγγραφέας επισημαίνει ότι το 60 έως 80% περίπου του εδαφικού νερού αποδίδεται στην ατμόσφαιρα μέσω της διαπνοής σε καλλιεργούμενες εκτάσεις.

Πίνακας 2. Νερό που χάνεται με τη διαπνοή από ένα φυτό σε μια μόνο βλαστική περίοδο (Καρατάγλης, 1995, 1999)

Φυτά	Απώλεια νερού (lt)
<i>Vigna sinensis</i> (αμπελοφάσουλο)	49
<i>Triticum aestivum</i> (σιτάρι)	95
<i>Lycopersicon esculentum</i> (ντομάτα)	125
<i>Zea mays</i> (αραβόσιτος)	206

2.4.3 Ιδιότητες των ρύπων

Οι παράγοντες, που συχνά αναφέρεται ότι επιδρούν στη χημική πρόσληψη (και επομένως τύχη) από τα φυτά, είναι οι φυσικοχημικές ιδιότητες των οργανικών ενώσεων, όπως η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, και η πολικότητα (Torpp et al., 1986; Paterson et al., 1990). Έτσι, η ευκολία με την οποία ένα συγκεκριμένο οργανικό μόριο μετακινείται διαμέσου της ρίζας εξαρτάται από τις προαναφερόμενες φυσικοχημικές ιδιότητές του, ενώ μεγάλη βαρύτητα δίνεται από αρκετούς ερευνητές στην επίδραση, κυρίως, της υδατοδιαλυτότητάς του, που εκφράζεται από την τιμή

του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού ($\log K_{ow}$) (Briggs et al., 1982; Ryan et al., 1988; Paterson et al., 1990; Burken and Schnoor, 1998; Burken et al., 2000; Meagher 2000; Dietz and Schnoor, 2001; Trapp and Karlson, 2001; Chaudhry et al., 2002; Gao and Zhu, 2003; Tsao, 2003; Cherian and Oliveira, 2005; Collins et al., 2006). Ενώσεις, που χαρακτηρίζονται από ακραίες τιμές αυτού του συντελεστή, δεν προσλαμβάνονται, κατά κανόνα, από τα φυτά. Πιο συγκεκριμένα, οι πολύ υδρόφοβες ενώσεις ($\log K_{ow} > \sim 3.5$) δεν είναι επαρκώς υδατοδιαλυτές ή είναι τόσο δεσμευμένες στην επιφάνεια των ριζών, ώστε η μεταφορά τους στο εσωτερικό του φυτού να καθίσταται αδύνατη (απορροφώνται πολύ ισχυρά και/ή μη αντιστρεπτά στα κυτταρικά τοιχώματα και δεν είναι διαθέσιμες για περαιτέρω κατανομή στο ξυλώδες παρέγχυμα). Οι ενώσεις αυτές συσσωρεύονται στις ρίζες (μετακινούνται ελάχιστα στα φύλλα) και είναι επομένως ενδεικνύομενες για βιοαποδόμηση στη ριζόσφαιρα, λόγω της μακροχρόνιας παραμονής τους εκεί. Από την άλλη πλευρά, ενώσεις υψηλής πολικότητας και πολύ υδρόφιλες-υδατοδιαλυτές ($\log K_{ow} < \sim 0.5, 1.0$) δεν προσροφώνται επαρκώς στις ρίζες, ούτε είναι ενεργά μεταφερόμενες διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών εξαιτίας ακριβώς της υψηλής πολικότητάς τους και, επομένως, μη καταφέρνοντας να εισέλθουν στο φυτό, απορρίπτονται εκλεκτικά στη ριζόσφαιρα.

Γενικά, συμπεραίνεται ότι όσο μεγαλύτερη είναι η υδροφοφικότητα του χημικού ρύπου τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση για κατανομή του εκτός της υδατικής φάσης και πάνω στην επιφάνεια των ριζών. Οι περισσότερο υδρόφοβοι οργανικοί ρύποι κατανέμονται στην επιδερμίδα των ριζών ή στα εδαφικά τεμαχίδια (κυρίως στην οργανική ουσία του εδάφους) και δεν εισέρχονται στο εσωτερικό των ριζών ή το ξυλώδες παρέγχυμα. Γενικά, δεν μεταφέρονται στο εσωτερικό των φυτών και δεν υφίστανται σημαντικό μεταβολισμό. Έτσι, οργανικοί ρύποι, με $\log K_{ow} > 5$, δεν αναμένεται να ανιχνεύονται στους υπέργειους φυτικούς ιστούς. Οι οργανικοί ρύποι, με τη μεγαλύτερη πιθανότητα πρόσληψης από τα φυτά, είναι αυτοί με ενδιάμεση υδατοδιαλυτότητα με τιμές $\log K_{ow}$ (περίπου 0.5-1.0 έως 3.0-3.5), καθώς ικανοποιούν τις απαιτήσεις για τη μεταφορά τους μέσω του υδατικού διαπνευστικού ρεύματος και την άμεση μεταφορά τους διαμέσου των κυτταρικών μεμβρανών, τη μεταφορά τους στο ξυλώδες παρέγχυμα και στους βλαστούς. Δεδομένου ότι τα φυτά προσλαμβάνουν ευκολότερα τις μέτρια υδροφοβικές ενώσεις, τονίζεται στο σημείο αυτό, ότι η φυτοεξυγίανση καθίσταται κατάλληλη για την απομάκρυνση των ζιζανιοκτόνων και

παραγώγων αυτών από το έδαφος (και το νερό), δεδομένου ότι τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα είναι μετρίως υδροφοβικά (Kawahigashi, 2009). Επισημαίνεται, εδώ, η περίπτωση της 3,4-διχλωροανιλίνης με συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού $\log K_{ow}$ ίσο με 2.69 (ενότητα 3.2). Άλλες διαδικασίες, που επίσης παίζουν ρόλο στη χημική πρόσληψη, αφορούν τη δέσμευση πολλών μορίων σε ενεργές θέσεις πάνω στα κυτταρικά τοιχώματα ως και τον ενζυμικό μετασχηματισμό από εξωκυτταρικές πρωτεΐνες ή πρωτεΐνες δεσμευμένες στις μεμβράνες (Doran, 2009). Ορισμένοι ρύποι μετασχηματίζονται ταχύτητα στην επιφάνεια των ριζών υπό τη δράση εξωκυτταρικών ενζύμων ή υπό τη δράση ενζύμων δεσμευμένων στις μεμβράνες. Οι αμινο- ($-NH_2$) και υδροξυ- ($-OH$) ενεργές ομάδες μετασχηματίζονται ενζυμικά. Οι ενώσεις, που περιέχουν τέτοιες ομάδες (όπως για παράδειγμα η ανιλίνη) και οι μεταβολίτες τους, δεσμεύονται μη αντιστρεπτά στις ρίζες και μετασχηματίζονται ενζυμικά. Έτσι, δεν σημειώνεται σημαντική εκροή τους από τις ρίζες (εκρόφηση), εφόσον δεσμεύονται και μετασχηματίζονται στους ιστούς των ριζών (Dietz and Schnoor, 2001).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abou-Shanab, R. Ghanem, N., Ghanem, K. and Al-Kolaibe, A. 2007. Phytoremediation potential of crop and wild plants for multi-metal contaminated soils. *Research Journal of Agriculture and Biological Sciences*, 3: 370-376.
- Ali, M.B., Vajpayee, P., Tripathi, R.D., Rai, U.N., Singh, S.N. and Singh, S. P. 2003. Phytoremediation of lead, nickel, and copper by *Salix acmophylla* Boiss.: Role of antioxidant enzymes and antioxidant substances. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 70: 462-469.
- Alkorta, I. and Garbisu, C. 2001. Phytoremediation of organic contaminants in soils. *Bioresource Technology*, 79: 273-276.
- Almas, A.R. and Singh, B.R. 2001. Heavy metals in the environment. plant uptake of cadmium-109 and zinc-65 at different temperature and organic matter levels. *Journal of Environmental Quality*, 30: 869-877.
- Angle, J.S., Baker, A.J.M., Whiting, N.S. and Chaney, R.L. 2003. Soil moisture effects on uptake of metals by *Thlaspi*, *Alyssum* and *Berkheya*. *Plant Soil*, 256: 325-332.
- Arao, T., Ae, N., Sugiyama, M. and Takahashi, M. 2003. Genotypic differences in cadmium uptake and distribution in soybeans. *Plant and Soil*, 251: 247-253.
- Atterby, H., Smith, N., Chaudhry, Q. and Stead, D. 2002. Exploiting microbes and plants to clean up pesticide contaminated environments. *Pesticide Outlook*. The Royal Society of Chemistry, 13: 9-13.
- Bailey, G.W. and White, J.L. 1970. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Residue Reviews*, 32: 29-92.
- Banks, M.K., Schwab, P., Liu, B., Kulakow, P.A., Smith, J.S. and Kim, R. 2003. The effect of plants on the degradation and toxicity of petroleum contaminants in soil: a field assessment. In: *Phytoremediation*. T. Scheper and Tsao, D.T. (Eds.). *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Vol. 78. Springer, Germany. pp.75-96.
- Bañuelos, G. S. 2000. Factors influencing field phytoremediation of selenium-laden soils. In: *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. N. Terry and Bañuelos, G. (Eds.). Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. pp.41-59.
- Barea J.M., Pozo, M.J., Azcón, R. and Azcón-Aguilar, C. 2005. Microbial co-operation in the rhizosphere. *Journal of Experimental Botany*, 56: 1761-1778.
- Barrow, N.J. 2008. The description of sorption curves. *European Journal of Soil Science*, 59: 900-910.
- Belden, J.B., Phillips, T.A. and Coats, J.R. 2004. Effect of prairie grass on the dissipation, movement and bioavailability of selected herbicides in prepared soil columns. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23: 125-132.
- Blaylock, M.J. 2000. Field demonstrations of phytoremediation of lead-contaminated soils. In: *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. N. Terry and Bañuelos, G. (Eds.). Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. pp.1-12.
- Bockers, M., Rivero, C. Thiede, B., Jankowski, T. and Schmidt, B. 1994. Uptake, translocation and metabolism of 3,4-dichloroaniline in soybean and wheat plants. *Z.Naturforsch*, 49C: 719-726.
- Brazier-Hicks, M. and Edwards, R. 2005. Functional importance of the family 1

- glucosyltransferase UGT72B1 in the metabolism of xenobiotics in *Arabidopsis thaliana*. *The Plant Journal*, 42: 556-566.
- Brazier-Hicks, M., Edwards, L.A. and Edwards, R. 2007. Selection of plants for roles in phytoremediation: the importance of glucosylation. *Plant Biotechnology Journal*, 5: 627-635.
- Brentner, L.B., Mukherji, S.T., Merchie, K.M., Moon Yoon, J., Schnoor, J.L. and Van Aken, B. 2008. Expression of glutathione S-transferases in poplar trees (*Populus trichocarpa*) exposed to 2,4,6-trinitrotoluene (TNT). *Chemosphere*, 73: 657-662.
- Briggs, G.G., Bromilow, R.H., Evans, A.A. 1982. Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pesticide Science*, 13: 495-504.
- Brown, S., Chaney, R., Hallfrisch, J., Ryan, J.A. and Berti, W.R. 2004. In situ soil treatments to reduce the phyto- and bioavailability of lead, zinc, and cadmium. *Journal of Environmental Quality*, 33:522-531.
- Burken, J.G. and Schnoor, J.L. 1997. Uptake and metabolism of atrazine by poplar trees. *Environmental Science and Technology*, 31: 1399-1406.
- Burken, J.G. and Schnoor, J.L. 1998. Predictive relationships for uptake of organic contaminants by hybrid poplar trees. *Environmental Science and Technology*, 32: 3379-3385.
- Burken, J.G., Shanks, J.V. and Thompson, P.L. 2000. Phytoremediation and plant metabolism of explosives and nitroaromatic compounds. In: *Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives*. Spain, J.C., Hughes, J.B., Knackmuss, H.J. (Eds.). Lewis, Washington, D.C., pp. 239-275.
- Chandra, P., Sinha, S. and Rai, U.N. 1997. Bioremediation of chromium from water and soil by vascular aquatic plants. In: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Kruger E.L., Todd A.A. and Coats J.R. (Eds.). ACS Symposium Series No 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp.274.
- Chaney, R.L., Malik, M., Li, Y.M., Brown, S.L., Angle, J.S. and Baker, A.J.M. 1997. Phytoremediation of soil metals. *Current Opinion in Biotechnology*, 8: 279-284.
- Chang, Y. and Corapcioglu, M.Y. 1998. Plant-enhanced subsurface bioremediation of nonvolatile hydrocarbons. *Journal of Environmental Engineering*, 112: 162-169.
- Chang, S.W., Lee, S.J. and Je, C.H. 2005. Phytoremediation of atrazine by poplar trees: toxicity, uptake, and transformation. *Journal of environmental Science and Health. Part B*, 40: 801-811.
- Chaudhry, Q., Schröder, P., Werck-Reichhart, D., Grajek, W and Marecik, R. 2002. Prospects and limitations of phytoremediation for the removal of persistent pesticides in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*. 9: 4-17.
- Chaudhry, Q., Blom-Zandstra, M., Gupta, S. and Joner, E.J. 2005. Utilising the synergy between plants and rhizosphere microorganisms to enhance breakdown of organic pollutants in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 12: 34-48.
- Chekol, T., Vough, L. R., Chaney, R.L. 2004. Phytoremediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soils: the rhizosphere effect. *Environment International*, 30: 799-804.
- Cherian, S and Oliveira, M. 2005. Transgenic plants in phytoremediation: recent advances and new possibilities. *Environmental Science and Technology*, 39: 9377-9390.

- Coleman, J.O.D., Mechteld, M.A., Blake-KaJff, M.M.A. and Emyr Davies, T.G. 1997. Detoxification of xenobiotics by plants: chemical modification and vacuolar compartmentation. *Trends in Plant Science*, 2: 144-151.
- Collins, C., Fryer, M. and Grosso, A. 2006. Plant uptake of non-ionic organic chemicals. *Environmental Science and Technology*, 40: 45-52.
- Collins, C.D. 2007. Implementing phytoremediation of petroleum hydrocarbons. In: *Phytoremediation: Methods and Reviews*. Willey, N. (Ed.). *Methods in Biotechnology Vol. 23*. Humana Press, Totowa, NJ. pp. 99-108.
- Cunningham S.D. and Berti, W. R. 1993. Remediation of contaminated soils with green plants: An overview. *In Vitro Cellular and Developmental Biology*, 29P: 207-212.
- Cunningham S.D., Berti, W. R. and Huang, J.W. 1995. Phytoremediation of contaminated soils. *Trends in Biotechnology*, 13: 393-397.
- Cunningham, S.D. and Ow, D.W. 1996. Promises and prospects of phytoremediation. *Plant Physiology*, 110: 715-719.
- Cunningham S.D., Anderson, T.A., Schwab, A.P., Hsu, F.C. 1996. Phytoremediation of soils contaminated with organic pollutants. *Advances in Agronomy*, 56: 55-114.
- Cunningham S.D., Shann J.R., Crowley D.E. and Anderson, T.A. 1997. Phytoremediation of contaminated water and soil. In: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Kruger E.L., Anderson, T.A. and Coats J.R. (Eds.). ACS Symposium Series No 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp. 4.
- Daane, L.L., Harjono, I., Zylstra, G.J. and Häggblom, M.M. 2001. Isolation and characterization of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria associated with the rhizosphere of salt marsh plants. *Applied and Environmental Microbiology*, 67: 2683-2691.
- Delle Site, A. 2001. Factors affecting sorption of organic compounds in natural sorbent/water systems and sorption coefficients for selected pollutants. A review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 30: 187-439.
- Dietz, A.C. and Schnoor, J.L. 2001. Advances in phytoremediation. *Environmental Health Perspectives*, 109: 163-168.
- Do Nascimento, C.W. and Xing, B.S. 2006. Phytoextraction: a review on enhanced metal ability and plant accumulation. *Scientia Agricola*, 63: 299-311.
- Doran, P.M. 2009. Application of plant tissue cultures in phytoremediation research: incentives and limitations. *Biotechnology and Bioengineering*, 103: 60-76.
- Doty, S.L., Shang, Q.T., Wilson, A.M., Moore, A.L., Newman, L.A., Strand, S.E. and Gordon, M.P. 2003. Metabolism of the soil and groundwater contaminants, ethylene dibromide and trichloroethylene, by the tropical leguminous tree, *Leucaena leucocephala*. *Water Research*, 37: 441-449.
- Doty, S.L., James, C.A., Moore, A.L., Vajzovic, A., Singleton, G.L., Ma, C., Khan, Z., Xin, G., Kang, J., Park, J., Meilan, R., Strauss, S.H., Wilkerson, J., Farin, F. and Strand, S.E. 2007. Enhanced phytoremediation of volatile environmental pollutants with transgenic trees. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*, 23: 16816-16821.
- Doty, S.L. 2008. Enhancing phytoremediation through the use of transgenics and endophytes. *New Phytologist*, 179: 318-333.
- Dragun, J. 1998. Adsorption and mobility of organic chemicals. In J. Dragun (Ed.). *The Soil Chemistry of Hazardous Materials*. Amherst Scientific Publishers, Massachusetts, USA.

- Eapen, S., Singh, S., and D'Souza, S.F. 2007. Advances in development of transgenic plants for remediation of xenobiotic pollutants. *Biotechnology Advances*, 25: 442-451.
- Ebbs, S.D. and Kochian, L.V. 1998. Phytoextraction of zinc by oat (*Avena sativa*), barley (*Hordeum vulgare*) and Indian mustard (*Brassica juncea*). *Environmental Science and Technology*, 32: 802-806.
- EEA (European Environment Agency). 2007. Progress in Management of Contaminated Sites, CSI 015, DK-1050 Copenhagen K, Denmark.
- Epuri, V. and Sorensen, L. 1997. Benzo(a)pyrene and hexachlorobiphenyl contaminated soil: Phytoremediation potential. In: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Kruger E.L., Todd A.A. and Coats J.R. (Eds.). ACS Symposium Series No 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp. 200.
- Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., González-Pradas, E. and Flores-Céspedes, F. 1999. Controlled release of diuron from an alginate-bentonite formulation: water release kinetics and soil mobility study. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 791-798.
- Ferro, A. Kennedy, J., Doucette, W., Nelson, S., Jauregui, G., McFarland, B. and Bugbee, B. 1997. Fate of benzene in soils planted with alfalfa: uptake, volatilization, and degradation. In: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Kruger E.L., Todd A.A. and Coats J.R. (Eds.). ACS Symposium Series No 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp.223.
- Field, J.A. and Thurman, E.M. 1996. Glutathione conjugation and contaminant transformation. *Environmental Science and Technology*, 30: 1413-1418.
- Gao, Y. and Zhu, L. 2003. Phytoremediation and its models for organic contaminated soils. *Journal of Environmental Sciences*, 15: 302-310.
- Garcinuño, R.M., Fernández-Hernando, P. and Cámara, C. 2003 Evaluation of pesticide uptake by *Lupinus* seeds. *Water Research*, 37: 3481-3489.
- Gaskin, J.L. and Fletcher, J. 1997. The metabolism of exogenously provided atrazine by ectomycorrhizal fungus *Hebeloma crustuliniforme* and the host plant *Pinus ponderosa*. In: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Kruger E.L., Todd A.A. and Coats J.R. (Eds.). ACS Symposium Series No 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp. 152.
- Gerhardt, K. E., Huang, X.-D., Glick, B.R. and Greenberg, B.M. 2009. Phytoremediation and rhizoremediation of organic contaminants: potential and challenges. *Plant Science*, 176: 20-30.
- Gevao, B., Semple, K.T. and Jones, K.C. 2000. Bound pesticide residues in soils: a review. *Environmental Pollution*, 108: 3-14.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification on solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Soc. Dyers Colourists*, 74: 3973-3993.
- Gordon, M., Choe, N., Duffy, J., Ekuan, G., Heilman, P., Muiznieks, I., Newman, L., Ruszaj, M., Shurtleff, B.B., Strand, S. and Wilmoth, J. 1997. Phytoremediation of trichloroethylene with hybrid poplars. In: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Kruger E.L., Todd A.A. and Coats J.R. (Eds.). ACS Symposium Series No 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp. 177.
- Heinekamp, Y and Willey, N. 2007. Using real-time polymerase chain reaction to quantify gene expression in plants exposed to radioactivity. In:

- Phytoremediation: Methods and Reviews. Willey, N. (Ed.). Methods in Biotechnology Vol. 23. Humana Press, Totowa, NJ. pp. 59-70.
- Hilber, I., Wyss, G.S., Mäder, P., Bucheli, T.D., Meier, I., Vogt, L. and Schulin, R. 2009. Influence of activated charcoal amendment to contaminated soil on dieldrin and nutrient uptake by cucumbers. *Environmental Pollution*, 157: 2224-2230.
- Hoagland, R.E., Zablotowicz, R.M., Locke, M.A., 1997. An integrated phytoremediation strategy for chloroacetamide herbicides in soil. In: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Kruger E.L., Todd A.A. and Coats J.R. (Eds.). ACS Symposium Series No 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp. 92.
- Huang, J.W. and Cunningham, S.D. 1996. Lead phytoextraction: species variation in lead uptake and translocation. *New Phytologist*, 134: 75-84.
- Huang, X., El-Alawi, Y., Penrose D. M., Glick, B. R., Greenberg, B. M. 2004. A multi-process phytoremediation system for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from contaminated soils. *Environmental Pollution*, 130: 465-476.
- Huang, X., El-Alawi, Y., Gurska, J., Glick, B. R., Greenberg, B. M. 2005. A multi-process phytoremediation system for decontamination of persistent total petroleum hydrocarbons (TPHs) from soils. *Microchemical Journal*, 81: 139-147.
- Karthikeyan, R. and Kulakow, P.A. 2003. Soil plant microbe interactions in phytoremediation. In: *Phytoremediation*. T. Scheper and Tsao, D.T. (Eds.). *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Vol. 78. Springer, Germany. pp. 51-74.
- Karthikeyan, R., Davis, L.C., Erickson, L.E., Al-Khatib, K., Kulakow, P.A., Barnes, P.L., Hutchinson, S.L. and Nurzhanova, A.A. 2004. Potential for plant-based remediation of pesticide-contaminated soil and water using nontarget plants such as trees, shrubs, and grasses. *Critical Reviews on Plant Science*, 23: 91-101.
- Kawahigashi, H., Hirose, S., Ohkawa, H. and Ohkawa, Y. 2006. Phytoremediation of the herbicides atrazine and metolachlor by transgenic rice plants expressing human *CYP1A1*, *CYP2B6*, and *CYP2C19*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54: 2985-2991.
- Kawahigashi, H. 2009. Transgenic plants for phytoremediation of herbicides. *Current Opinion in Biotechnology*, 20: 225-230.
- Komoša, D., Gennity, I. and Sandermann, H.JR. 1992. Plant metabolism of herbicides with C-P bonds: Glyphosate. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 43: 85-94.
- Kowalska, M. and Cocke, D.L. 1998. Interactions of chloroanilines with natural and ion-exchanged montmorillonites. *Chemosphere*, 36: 547-552.
- Kuhn, A., Ballach, H-J. and Witting, R. 2004. Studies in the biodegradation of 5 PAHs (phenanthrene, pyrene, fluoranthene, chrysene and benzo(a)pyrene) in the presence of rooted poplar cuttings. *Environmental Science and Pollution Research*, 11: 22-32.
- Kuiper, I., Legendijk, E.L.; Bloemberg, G.V., Lugtenberg, B.J.J. 2004. Rhizoremediation: a beneficial plant-microbe interaction. *Molecular Plant-Microbe Interactions*, 17: 6-15.
- LeDuc, D.L. and Terry, N. 2005. Phytoremediation of toxic trace elements in soil and water. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 32: 514-520.
- Leštan, D. 2006. Enhanced heavy metal phytoextraction. In: *Focus on Biotechnology*.

- M. Mackova, Dowling, D.N. and Macek, T. (Eds.). *Phytoremediation and Rhizoremediation. Theoretical Background*. Springer, The Netherlands. pp. 115-132.
- Liste, H.H. and Alexander, M. 2000. Accumulation of phenanthrene and pyrene in rhizosphere soil. *Chemosphere*, 40: 11-14.
- Macek, T., Macková, M. and Kás, J. 2000. Exploitation of plants for the removal of organics in environmental remediation. *Biotechnology Advances*, 18: 23-34.
- Macek, T., Francova, K., Kochankova, L., Lovecka, P., Ryslava, E., Rezek, J., Sura, M., Triska, J., Demnerova, K. and Mackova, M. 2004. Phytoremediation: Biological cleaning of a polluted environment. *Reviews on Environmental Health*, 19: 63-82.
- Macek, T., Kotrba, P., Svatos, A., Novakova, M., Demnerova, K. and Mackova, M. 2007. Novel roles for genetically modified plants in environmental protection. *Trends in Biotechnology*, 26: 146-152.
- Mackova, M., Barriault, D., Frankova, K., Sylvestre, M., Möder, M., Vrchtova, B., Lovecka, P., Najmanova, J., Demnerova, K., Novakova, M., Rezek, J. and Macek, T. 2006. Phytoremediation of polychlorinated biphenyls. In: *Focus on Biotechnology*. M. Mackova, Dowling, D.N. and Macek, T. (Eds.). *Phytoremediation and Rhizoremediation. Theoretical Background*. Springer, The Netherlands. pp.143-167.
- Marcacci, S. and Schwitzguébel, J.P. 2007. Using plant phylogeny to predict detoxification of triazine herbicides. In *Methods in Biotechnology Phytoremediation Methodes and Reviews*. Willey, N. (Ed.). Vol. 23. Humana Press Inc. pp. 233-249.
- Máthé-Gáspár, G. and A. Anton. 2005. Study of phytoremediation by use of willow and rape. *Proceedings of the 8th Hungarian Congress on Plant Physiology and the 6th Hungarian Conference on Photosynthesis, Acta Biologica Szegediensis*, 49(1-2): 73-74.
- Maxted, A. P., Black, C. R., West, H. M., Crout, N. M. J., Mcgrath, S. P. and Young, S. D. 2007. Phytoextraction of cadmium and zinc by *Salix* from soil historically amended with sewage sludge. *Plant Soil*, 290: 157-172.
- McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- McFarlane, C and Pfleeger, T. 1990. Effect, uptake and disposition of nitrobenzene in several terrestrial plants. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9: 513-520.
- McGrath, S.P., Dunham, S.J. and Correll, R.L. 2000. Potential for phytoextraction of zinc and cadmium from soils using hyperaccumulator plants. In: *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. N. Terry and Bañuelos, G. (Eds.). Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. pp.109-128.
- McGrath, S.P., Zhao, F.J. and Lombi, E. 2001. Plant and rhizosphere processes involved in phytoremediation of metal-contaminated soils. *Plant and Soil*, 232: 207-214.
- McGrath, S.P., Lombi, E., Gray, C.W., Caille, N., Dunham, S.J., and Zhao, F.J. 2006. Field evaluation of Cd and Zn phytoextraction potential by the hyperaccumulators *Thlaspi caerulescens* and *Arabidopsis halleri*. *Environmental Pollution*, 141: 115-125.
- McIntyre, T. 2003. Phytoremediation of heavy metals from soils. In: *Phytoremediation*. T. Scheper and Tsao, D.T. (Eds.). *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Vol. 78. Springer, Germany. pp. 97-123.

- Meagher, R.B., Rugh, C.L., Kandasamy, M.K. Gragson, G. and Wang, N.J. 2000. Engineered phytoremediation of mercury pollution in soil and water using bacterial genes. In: *Phytoremediation of Contaminated Soil and Water*. N. Terry and Bañuelos, G. (Eds.). Lewis Publishers, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C. pp.201-219.
- Meagher, R.B. 2000. Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants. *Current Opinion in Plant Biology*, 3: 153-162.
- Mezzari, M.P., Walters, K., Jelinkova, M., Shih, M-C., Just, C.L. and Schnoor, J.L. 2005. Gene expression and microscopic analysis of *Arabidopsis* exposed to chloroacetanilide herbicides and explosive compounds. A phytoremediation approach. *Plant Physiology*, 138: 858-869.
- Mojiri, A. 2011. The potential of corn (*Zea mays*) for phytoremediation of soil contaminated with cadmium and lead. *Journal of Biology and Environmental Science*, 5: 17-22.
- Monaco, J.T., Weller, S.C., and Ashton, F.M. 2002. *Weed Science: Principles and Practices*. 4th Edition. John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 671.
- Moore, M.T., Rodgers, J.H., Smith, S. Jr. and Cooper, C.M. 2001. Mitigation of metolachlor-associated agricultural runoff using constructed wetland in Mississippi, USA. *Agricultural Ecosystems and Environment*, 84: 169-176.
- Newman, L.A., Strand, S.E., Choe, N., Duffy, J., Ekuan, G., Ruszaj, M., Shurtleff, B.B., Wilmoth, J., Heilman, P. and Gordon, M.P. 1997. Uptake and biotransformation of trichloroethylene by hybrid poplars. *Environmental Science Technology*, 31: 1062-1067.
- Olson, P.E., Castro, A., Joern, M., DuTeau, N.M., Pilon-Smits, E. and Reardon, K.F. 2008. Effects of agronomic practices on phytoremediation of an aged PAH-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality*, 37: 1439-1446.
- Padmavathamma, P.K. and Li, L.Y. 2007. Phytoremediation technology: hyper-accumulation metals in plants. *Water Air Soil Pollution*, 184: 105-126.
- Paterson, A., Mackay, D., Tam, D., and Shiu, 1990. Uptake of organic chemicals by plants: A review of processes, correlations and models. *Chemosphere*, 21: 297-331.
- Payne, K.A., Bowen, H.C., Hammond, J.P., Hampton, C.R., White, P.J. and Broadley, M.R. 2007. Using quantitative trait loci analysis to select plants for altered radionuclide accumulation. In: *Phytoremediation: Methods and Reviews*. Willey, N. (Ed.). *Methods in Biotechnology* Vol. 23. Humana Press, Totowa, NJ. pp. 27-47.
- Pignatello, J.J. and Xing, B. 1996. Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, 30: 1-11.
- Pilon-Smits, E. 2005. Phytoremediation. *Annual Reviews in Plant Biology*, 56: 15-39.
- Poniedzialek, C.J., Sekara, M. and Jedrszczyk, E. 2005. The possibility of using crops as metal phytoremediants. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14: 17-22.
- Pulford, I.D. and Watson, C. 2003. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees-a review. *Environment International*, 29: 529-540.
- Qui, X., Leland, T.W., Shah, S.I., Sorensen, D.L., Kendall, E.W. 1997. Field study: grass remediation for clay soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. In: *Phytoremediation of Soil and Water Contaminants*. Kruger E.L., Todd A.A. and Coats J.R. (Eds.). ACS Symposium Series No 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp. 186.
- Rittmann, B.E. 2006. Microbial ecology to manage processes in environmental biotechnology. *Trends in Biotechnology*, 24: 261-266.

- Ryan, J.A., Bell, R.M., Davidson, J.M. and O'Connor, G.A. 1988. Plant uptake of non-ionic organic chemicals from soils. *Chemosphere*, 17: 2299-2323.
- Salt, D.E., Smith, R.D. and Raskin, I. 1998. Phytoremediation. *Annual Reviews in Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 49: 643-648.
- Sandermann, H. 1994. Higher plant metabolism of xenobiotics: The 'green liver' concept. *Pharmacogenetics*, 4: 225-241.
- Sandermann, H. Jr. 2004. Bound and unextractable pesticidal plant residues: chemical characterization and consumer exposure. *Pest Management Science*, 60. 613-623.
- Schäffner, A., Messner, B., Langebartels, C., Sandermann, H. 2002. Genes and enzymes for *in-planta* phytoremediation of air, water and soil. *Acta Biotechnol.*, 22: 141-152.
- Schmidt, B., Thiede, B. and Rivero, C. 1994. The metabolism of the pesticide metabolites 4-nitrophenol and 3,4-dichloroaniline in carrot (*Daucus carota*) cell suspension cultures. *Pesticide Science*, 40: 231-238.
- Schmidt, B., Rivero, C. and Thiede, B. 1995. 3,4-Dichloroaniline *N*-glucosyl and *N*-malonyltransferase activities in cell cultures and plants of soybean and wheat. *Phytochemistry*, 39: 81-84.
- Schnoor, J.L., Licht, L.A., McCutcheon, S.C., Wolfe, N.L., Carreira, L.H. 1995. Phytoremediation of organic and nutrient contaminants. *Environmental Science and Technology*, 29: 318A-323A.
- Schoenmuth, B.W. and Pestemer, W. 2004. Dendroremediation of trinitrotoluene (TNT). Part 2: fate of radio-labelled TNT in trees. *Environmental Science and Pollution Research*, 11: 331-339.
- Schröder, P. and Collins, C. 2002. Conjugating enzymes involved in xenobiotic metabolism of organic xenobiotics in plants. *International Journal of Phytoremediation*, 4: 247-265.
- Schröder, P., Harvey, P., and Schwitzguébel, J. 2002. Prospects for the phytoremediation of organic pollutants in Europe. *Environmental Science and Pollution Research*, 9: 1-3.
- Schroll, R., Bierling, B., Cao, G., Dörflerl, U., Lahaniati, M., Langenbach, T., Scheunert, I. and Winkler, R. 1994. Uptake pathways of organic chemicals by agricultural plants. *Chemosphere*, 28: 297-303.
- Senesi, N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of the Total Environment*, 123/124: 63-76.
- Shah, K and Nongkynrih, J.M. 2007. Metal hyperaccumulation and bioremediation. *Biologia Plantarum*, 51: 618-634.
- Shen, C., Tang, X., Cheema, S.A., Zhang, C., Khan, M.I., Liang, F., Chen, X., Zhu, Y., Lin, Q. and Chen, Y. 2009. Enhanced phytoremediation potential of polychlorinated biphenyl contaminated soil from e-waste recycling area in the presence of randomly methylated- β -cyclodextrins. *Journal of Hazardous Materials*, 172: 1671-1676.
- Siciliano, S.D., Goldie, H., Germida, J.J. 1998. Enzymatic activity in root exudates of dahurian wild rye (*Elymus dauricus*) that degrades 2-chlorobenzoic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46: 5-7.
- Simonich, S. and Hites, R.A. 1995. Organic pollutant accumulation in vegetation. *Environmental Science and Technology*, 29: 2905-2914.
- Singh, N. and Ma, L.Q. 2007. Phytoremediation of toxic aromatic pollutants from soil. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63: 128-135.
- Socias-Viciano, M., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., González-Pradas,

- E. and Flores-Céspedes, F. 1999. Sorption and leaching of atrazine and MCPA in natural and peat-amended calcareous soils from Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 1236-1241.
- Sonoki, S., Fujihira, S. and Hisamatsu, S. 2007. Genetic engineering of plants for phytoremediation of polychlorinated biphenyls. In: *Phytoremediation: Methods and Reviews*. Willey, N. (Ed.). *Methods in Biotechnology Vol. 23*. Humana Press, Totowa, NJ. pp. 3-13.
- Sparks, D.L. 1984. *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, San Diego, CA, USA.
- Suresh, B and Ravishankar, G.A. 2004. Phytoremediation - a novel and promising approach for environmental clean-up. *Critical Reviews in Biotechnology*, 24(2-3): 97-124.
- Susarla, S., Medina, V.F. and McCutcheon. 2002. Phytoremediation: An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering*, 18: 647-658.
- Topp, E., Scheunert, I., Attar, A. and Korte, F. 1986. Factors affecting the uptake of ¹⁴C-labeled organic chemicals by plants from soil. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 11: 219-228.
- Trapp, S. and Karlson, U. 2001. Aspects of Phytoremediation of organic pollutants. *Journal of Soils and Sediments*, 1: 37-43.
- Tsao, D.T. 2003. Overview of phytotechnologies. In: *Phytoremediation*. T. Scheper and Tsao, D.T. (Eds.). *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. Vol. 78. Springer, Germany. pp. 1-50.
- U.S. Environmental Protection Agency. 2000. *Introduction to Phytoremediation*. National Risk Management Research Laboratory. Office of Research and Development. Cincinnati, Ohio, EPA/600/R-99/107.
- Van Aken, B., Yoon, J.M., Just, C.L. and Schnoor, J.L. 2004. Metabolism and mineralization of hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine inside poplar tissues (*Populus deltoides* x *nigra* DN-34). *Environmental Science and Technology*, 38: 4572-4579.
- Van Aken, B. 2008. Transgenic plants for phytoremediation: helping nature to clean up environmental pollution. *Trends in Biotechnology*, 26: 225-227.
- Van Aken, B. 2009. Transgenic plants for enhanced phytoremediation of toxic explosives. *Current Opinion in Biotechnology*, 20: 231-236.
- Van Aken, B., Correa, P.A. and Schnoor, J.L. 2010. Phytoremediation of polychlorinated biphenyls: new trends and promises. *Environmental Science and Technology*, 44: 2767-2776.
- Van Nevel, L., Mertens, J., Oorts, K., Verheyen, K. 2007. Phytoextraction of metals from soils: How far from practice? *Environmental Pollution*, 150: 34-40.
- Vasilyeva, G.K., Bakhaeva, L.P., Strijakova, E.R. and Shea, P.J. 2003. Bioremediation of 3,4-dichloroaniline and 2,4,6-trinitrotoluene in soil in the presence of natural adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 1: 179-183.
- Vasilyeva, G.K., Strijakova, E.R. and Shea, P.J. 2006. Use of activated carbon for soil bioremediation. In: *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*. Twardowska et al. (Eds.). Springer, pp. 3-23.
- Weber Jr, W.J., McGinley, P.M. and Katz, L.E. 1991. Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models and effects on contaminant fate and transport. *Review Paper. Water Research*, 25: 499-528.
- Wei, S.H., da Silva, J.A.T. and Zhou, Q.X. 2008. Agro-improving method of phytoextracting heavy metal contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials*,

- 150: 662-668.
- Wetzel, S.C., Banks, M.K. and Schwab, A.P. 1997. Rhizosphere effects on the degradation of pyrene and anthracene in soil. In: Phytoremediation of Soil and Water Contaminants. Kruger E.L., Todd A.A. and Coats J.R. (Eds.). ACS Symposium Series No 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp. 254.
- White, J.C., Mattina, M.I., Lee, W-Y., Eitzer, B.D. and Iannucci-Berger, W. 2003. Role of organic acids in enhancing the desorption and uptake of weathered *p,p'*-DDE by *Cucurbita pepo*. Environmental Pollution, 124: 71-80.
- White, J.C. and Zeeb, B.A. 2007. Plant phylogeny and the remediation of persistent organic pollutants. In: Phytoremediation: Methods and Reviews. Willey, N. (Ed.). Methods in Biotechnology Vol. 23. Humana Press, Totowa, NJ. pp. 71-87.
- Whitfield Aslund, M.L., Zeeb, B.A., Rutter, A. and Reimer, K.J. 2007. In situ phytoextraction of polychlorinated biphenyl - (PCB) contaminated soil. Science of the Total Environment, 374: 1-12.
- Xia, H., Yan, Z., Chi, X. and Cheng, W. 2009. Evaluation of the phytoremediation potential of *Saccharum Officinarum* for Cd-contaminated soil. International Conference on Energy and Environment Technology, 3: 314-318.
- Yateem, A., Balba, M.T., El-Nawawy, A.S. and Al-Awadhi, N. 1999. Experiments in phytoremediation of Gulf war contaminated soil. Soil Groundwater Cleanup, 2: 31-33.
- Zablotowicz, R.M., Locke, M.A., Hoagland, R.E. 1997. Aromatic Nitroreduction of Acifluorfen in Soils, Rhizospheres, and Pure Cultures of Rhizobacteria. In: Phytoremediation of Soil and Water Contaminants. Kruger E.L., Todd A.A. and Coats J.R. (Eds.). ACS Symposium Series No 664. American Chemical Society, Washington, DC. pp. 38.
- Αϊβαλάκις, Γ., Καραμπουρνιώτης, Γ., και Φασσέας, Κ. Γενική Βοτανική. Η Μορφολογία, η Ανατομία και η Φυσιολογία των Ανώτερων Φυτών. Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα 2005, σελ. 496.
- Αναλογίδης Δ.Α. 2007. Τα Μικροθρεπτικά Στοιχεία στο Αγροτικό Οικοσύστημα. Εκδόσεις Αγροτύπος, Αθήνα, σελ. 368.
- Γαλάτης, Β., Γανωτάκης, Δ., Γκανή-Σπυροπούλου, Κ., Καραμπουρνιώτης, Γ., Κοτζαμπάσης, Κ., Κωνσταντινίδου, Ε.-Ι., Μανέτας, Ι., Ρουμπελάκη-Αγγελάκη, Κ.Α. 2003. Φυσιολογία Φυτών, από το μόριο στο περιβάλλον. Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο.
- Δροσόπουλος, Ι. Β. Η Φυσιολογία Φυτών. Αθήνα, 1998, σελ. 329.
- Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. 2002. Ζιζανιολογία. Ζιζάνια, Ζιζανιοκτόνα, Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης. 2^η Έκδοση. Εκδόσεις Αγροτύπος ΑΕ, Αθήνα, σελ. 420.
- Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. 2008. Ζιζανιολογία. Ζιζάνια, Ζιζανιοκτόνα, Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης. 3^η Έκδοση. Εκδόσεις Αγροτύπος ΑΕ, Αθήνα, σελ. 408.
- Καράταγλης, Σ. Φυσιολογία Φυτών. Εκδόσεις Art of Text, Θεσσαλονίκη, 1995, σελ. 137-138.
- Καράταγλης, Σ. Φυσιολογία Φυτών. Εκδόσεις Art of Text, Θεσσαλονίκη, 1999, σελ. 131, 133-134, 136.
- Φλόκας, Α. ΑΘ. 1997. Μαθήματα Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, σελ. 465.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο:ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΣΠΟΥΔΑΙΟΤΗΤΑ (ΧΛΩΡΟ)ΑΝΙΛΙΝΩΝ ΩΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ

3.1 Προέλευση (χλωρο)ανιλινών

Οι ανιλίνες, γενικά, αποτελούν διαδεδομένους ρύπους στο περιβάλλον και προέρχονται, κυρίως, από διαδικασίες παραγωγής αρωμάτων και βερνικιών, τη διάθεση αποβλήτων φαρμακοβιομηχανιών και τη βιομηχανία χρωμάτων (Schnell et al., 1989; Essington et al., 1992; Heim et al., 1995; Fábrega-Duque et al. 1998; Li and Lee, 1999; Weber et al., 2001).

Βασική πηγή προέλευσης των (χλωρο)ανιλινών ειδικότερα, είναι τα ευρέως εφαρμοζόμενα ζιζανιοκτόνα (Kaufman and Blake, 1973), από τα οποία παράγονται, κατά κύριο λόγο, ως προϊόντα μικροβιακής διάσπασης στο έδαφος ή ως προϊόντα μεταβολισμού στα φυτά.

Κατηγορίες τέτοιων ζιζανιοκτόνων είναι, κυρίως, τα αμίδια (Kaufman and Blake, 1973; Hsu and Bartha, 1976; Zeyer and Kearney, 1982; Hirase and Matsunaka, 1991; Leah et al., 1995; Epperlein et al., 2006), οι φαινυλουρίες (De Kok et al., 1984; Khadrani et al., 1999; Shelton et al., 1996; Vroumsia et al., 1996; Berger, 1997; 1998; Esposito et al, 1998; Turnbull et al., 2001(a)) και τα φαινυλοκαρβαμικά (Kearney, 1965; Kearney and Kaufman, 1965; Kaufman, 1967; Bartha and Pramer, 1969; Clark and Wright, 1970; Mc Clure, 1977; Wright and Forey, 1972; Rouchaud et al., 1988; Rouillon et al., 1989), εκ των οποίων τα propanil (αμίδιο), linuron και diuron (φαινυλουρίες), χρησιμοποιούνται ευρύτατα στη χώρα μας σε οριζώνες, κηπευτικές καλλιέργειες και δενδρώνες-αμπελώνες, αντίστοιχα (Οδηγός Γεωργικών Φαρμάκων, 2005) και μαζί με το Swep (Marty et al., 1986) αποτελούν πηγές προέλευσης ειδικότερα της 3,4-διχλωροανιλίνης.

Το propanil (3',4'-dichloropropionanilide, DCPA) είναι ένα εκλεκτικό μεταφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο επαφής, που χρησιμοποιείται ευρύτατα στην καταπολέμηση της μουχρίτσας (*Echinochloa* spp.) και άλλων πλατύφυλλων και αγρωστωδών ζιζανίων κυρίως του ρυζιού. Ανήκει στην οικογένεια των αμιδίων (amides) και αποτελεί παρεμποδιστή της φωτοσύνθεσης στο φωτοσύστημα II στους χλωροπλάστες (Devine et al., 1993; Ελευθεροχωρινός, 2002). Προσροφάται ασθενώς στο έδαφος και αναφέρεται ότι μεταβολίζεται ταχύτατα (χρόνος ημίσειας ζωής περίπου 1 ημέρα) σε προπιονικό οξύ και 3,4-DCA, κάτω από αερόβιες συνθήκες, ενώ

ακολουθεί η αποδόμηση της 3,4-DCA σε πτητικές ουσίες (volatiles) και υπολείμματα, ισχυρά δεσμευμένα στα εδαφικά ιζήματα. Σε αναερόβιες συνθήκες, ο μεταβολισμός είναι παρόμοιος με τη διαφορά της χρονικής καθυστέρησης της αποδόμησης της 3,4-DCA (14 ημέρες μετά την εφαρμογή) (WSSA, 1994).

Σε έρευνες πάνω στο μηχανισμό προέλευσης της 3,4-DCA από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς, κυριαρχεί η αναφορά για την υδρόλυση του αμιδικού δεσμού του propanil από το ένζυμο αρυλακυλαμιδάση (aryl-acylamidase) το οποίο απαντάται στους φυτικούς οργανισμούς, τα βακτήρια, τους μύκητες και τα άλγη (Van Eerd et al., 2003). Οι Hoagland et al. (2004), που έχουν μελετήσει μεταξύ άλλων και το μεταβολισμό του propanil στους ανθεκτικούς βιότυπους της μουχρίτσας (*Echinochloa* spp.), έχουν επιβεβαιώσει την ενζυμική φύσεως διάσπαση του φυτοφαρμάκου σε 3,4-DCA, μιας διεργασίας που έχει εντοπισθεί και από προηγούμενους ερευνητές (Carey et al., 1997). Οι τελευταίοι έχουν αποδώσει την ανθεκτικότητα στο propanil και σε διαφορές στα επίπεδα και τη δραστηριότητα του ενζύμου μεταξύ του καλλιεργούμενου ρυζιού και των βιοτύπων του ζιζανίου (*Echinochloa* spp.). Οι Giannopolitis and Vassiliou (1989a; 1989b) εντόπισαν και αναγνώρισαν μη καταπολεμήσιμους βιότυπους μουχρίτσας σε ορυζώνες της Β. Ελλάδος, η ανθεκτικότητα των οποίων αποδόθηκε στη μακροχρόνια χρήση του propanil. Η ανθεκτικότητα αυτή μελετήθηκε και μεταγενέστερα από την ερευνητική ομάδα του Βασιλάκογλου (Vasilakoglou et al., 2000), ενώ οι Hirase and Hoagland (2006) απομόνωσαν και χαρακτήρισαν το υπεύθυνο για την ανθεκτικότητα ένζυμο από το φυτικό είδος *Echinochloa crus-galli* [L.] Beauv.

Οι μικροβιακές αρυλακυλαμιδάσες, σε αντίθεση με τις φυτικές, δρουν σε μεγαλύτερο εύρος υποστρωμάτων συμπεριλαμβανομένων και των αμιδίων (propanil), απελευθερώνοντας την 3,4-DCA στο περιβάλλον μέσω πάλι της αμιδικής υδρόλυσης. Μεγάλο μέρος βακτηριακών απομονώσεων ικανών να υδρολύουν το propanil προέρχεται από εδαφικά και υδατικά δείγματα καλλιεργειών ρυζιού (Hoagland and Zablotowicz, 1995). Είδη βακτηρίων από τα οποία έχουν απομονωθεί ένζυμα με παρόμοια δράση είναι τα *Bacillus sphaericus* (Engelhardt et al., 1973), *Pseudomonas fluorescences* (Hammond et al., 1983), *Pseudomonas pickettii* (Hirase and Matsunaka, 1991) *Pseudomonas aeuruginosa* (Riley and Behal, 1971), *Nocardia globerula* (Yoshioka et al., 1991), και *Pseudomonas alcaligenes* (Marty and Vouges, 1987).

Μηχανισμοί φωτοαποδόμησης έχουν, επίσης, θεωρηθεί υπεύθυνοι για την

απελευθέρωση της 3,4-DCA μετά από εφαρμογές του propanil σε δείγματα διαφορετικών τύπων φυσικών υδάτων συλλεγμένων από περιοχές της Ηπειρωτικής Ελλάδας (Ιωάννινα, λίμνη Παμβώτιδα, ποταμός Λούρος, Ιόνιο) και σε δείγματα συλλεγμένα από εντατικά καλλιεργούμενα εδάφη (Πρέβεζα, Ορεστιάδα, Λιβανάτες, (Konstantinou et al., 2001).

Αρκετές φαινουλουργίες, καθώς και κύριοι μεταβολίτες τους μεταξύ αυτών και η 3,4-DCA, έχουν ανιχνευτεί ως ρύποι σε επιφανειακά και υπόγεια νερά (Field et al., 1997; Spliid and Korpen, 1998), σε ποτάμια, ρυάκια (Stangroom, et al., 1998), λίμνες (Thurman, et al., 2000; Gerecke et al., 2001(a)) και θαλάσσια ύδατα (Gerecke et al., 2001(b)). Έτσι, εκτενής είναι η βιβλιογραφία πάνω στην ανίχνευση του diuron και των κύριων μεταβολιτών του σε φυσικά ύδατα σε παγκόσμιο επίπεδο (Thomas et al., 2002; Claver et al., 2006; Green and Young, 2006; Lapworth and Goody, 2006), ενώ, επιπλέον, κατατάσσεται ως δεύτερος πιο επικίνδυνος ρύπος για το πόσιμο νερό (U.S.EPA, 2005).

Οι φαινουλουργίες αποτελούν παρεμποδιστές της φωτοσύνθεσης στο φωτοσύστημα II στους χλωροπλάστες και η πλειονότητά τους εφαρμόζεται στο έδαφος (WSSA, 1994). Έτσι, οι φαινουλουργίες υφίστανται, κατά κύριο λόγο, μικροβιακή αποδόμηση (Cox, et al., 1996; Roberts et al., 1998; Tixier et al., 2000; Turnbull et al., 2001(b); Bending, et al., 2003), όπως έχει παρατηρηθεί στα isoproturon (Scheunert and Reuter, 2000; Sorensen et al., 2001; 2002), diuron (Cullington and Walker, 1999; Sorensen et al., 2008), fluometuron (Bozarth and Fundeburk, 1971; Mueller and Moorman, 1991), και τα linuron, chlorobromuron, metobromuron (Roberts et al., 1993; El-Fantroussi, 2000; Sorensen et al., 2005). Επιπλέον, η σημαντικά μειωμένη αποδόμηση των φαινουλουργιών κάτω από το επιφανειακό έδαφος δείχνει ότι η επιφάνεια του εδάφους αποτελεί την ενεργή ζώνη βιοαποδόμησης τους (Sorensen et al., 2003).

Από τα παραπάνω ζιζανιοκτόνα μόνο τα diuron και linuron δίνουν μεταξύ των κύριων προϊόντων μεταβολισμού τους και την 3,4-DCA.

Το diuron [N-(3,4-dichlorophenyl)-N,N-dimethylurea] κατά τα αρχικά στάδια αποδόμησης του στο έδαφος υπόκειται είτε σε N-διμεθυλίωση (N-demethylation) κατά την οποία παράγεται η [N'-(3,4-dichlorophenyl)-N-methylurea, DCPMU)], είτε σε υδρόλυση που δίνει τη 3,4-διχλωροανιλίνη (3,4-dichloroaniline, 3,4-DCA). Η περαιτέρω διμεθυλίωση του DCPMU δίνει τον τρίτο μεταβολίτη, δηλαδή τη (3,4-

dichlorophenylurea, DCPU) (Sorensen et al., 2003) που έχει ανιχνευθεί σε εργαστηριακά πειράματα και πειράματα αγρού (Goody et al., 2002; Guzzella et al., 2006).

Ο μεταβολισμός του linuron [3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea] στο έδαφος, βασίζεται σε παρόμοιους μηχανισμούς από τους οποίους παράγονται ως ενδιάμεσα προϊόντα τα 3,4-dichlorophenyl-1-methylurea, DCPU και η 3,4-DCA (Walker and Welch, 1991; 1992; Roberts et al., 1993).

Από έρευνες πάνω στη βακτηριακή αποδόμηση του diuron ωστόσο, προκύπτει ως μοναδικό προϊόν μεταβολισμού του ζιζανιοκτόνου η 3,4-DCA. Οι Cullington and Walker (1999) και οι Turnbull et al. (2001a) διαπίστωσαν την ταχύτατη αποδόμηση του diuron που είχε ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση μόνο της διχλωροανιλίνης αυτής στο έδαφος. Από εδάφη μακροχρόνια ρυπασμένα με diuron, οι Widehem et al. (2002) απομόνωσαν και αναγνώρισαν το βακτηριακό κλώνο *Arthrobacter* sp. N2 που μετασχημάτιζε το diuron μόνο σε 3,4-DCA. Ο μετασχηματισμός αυτός επιβεβαιώθηκε και σε οικοτοξικές μελέτες των Tixier et al. (2002), όπου διαπιστώθηκε ο περαιτέρω βιομετασχηματισμός της 3,4-DCA, υπό την δράση εδαφικών μυκήτων, σε ακόμη πιο τοξικές ενώσεις (3,4-dichloroacetanilide). Χαρακτηριστική είναι η αβιοτική (χημική) μη αντιστρεπτή υδρόλυση του diuron, σε υδατικά όμως διαλύματα, κατά την οποία προκύπτει πάλι ως μοναδικό προϊόν η 3,4-DCA (Salvestrini et al., 2002). Ο βακτηριακός κλώνος *Micrococcus* sp. (PS-1) βρέθηκε ότι αποδομεί ταχύτατα (μερικές ώρες) υψηλές συγκεντρώσεις (έως 250 ppm) του diuron, δίνοντας ως τελικό προϊόν την 3,4-DCA, σε αντίθεση με προγενέστερες έρευνες όπου ο μεταβολισμός διαρκούσε ημέρες και αφορούσε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις φαινυλουριών (Sharma et al., 2010).

Διάφορα βακτήρια έχουν απομονωθεί από εδάφη που έχουν δεχθεί χειρισμούς με linuron για πολλά χρόνια, όπως τα *Bacillus sphaericus* ATCC 12123 και *Arthrobacter globiformis* D47, που αποδομούν το linuron με αποτέλεσμα τη συσσώρευση της 3,4-DCA, ως τελικού προϊόντος (Wallnöfer, 1969; Cullington and Walker, 1999). Αναφέρονται, ωστόσο, και βακτήρια που ανήκουν στο γένος *Variovorax* και τα οποία διασπών και ανοργανοποιούν το linuron (πέραν δηλαδή του σταδίου της 3,4-DCA), παίζοντας, έτσι, ουσιαστικό ρόλο στην πλήρη αποδόμηση του linuron στο περιβάλλον (Dejonghe et al., 2003; Sørensen et al., 2005; Breugelmans et al., 2007). Ο κύριος μηχανισμός βακτηριακής αποδόμησης του linuron αρχίζει με την άμεση υδρόλυση του αμιδικού δεσμού από την οποία παράγονται οι μεταβολίτες 3,4-

DCA και *N,O*-dimethylhydroxylamine (Dejonghe et al., 2003; Engelhardt et al., 1971). Τα ένζυμα, που καταλύουν την υδρόλυση του αμιδικού δεσμού, είναι η αρυλακυλαμιδάση που απαντάται στο *B. sphaericus* ATCC 12123 (Engelhardt et al., 1973) και μια υδρολάση (phenylurea hydrolase: PuhA) στο *Arthrobacter globiformis* D47 (Turnbull et al., 2001b). Οι Badawi et al. (2009), σε μελέτη αποδόμησης των diuron, linuron αλλά και των chlortoluron και isoproturon από τον εδαφικό μύκητα *Mortierella* sp. Gr4, διαπίστωσαν τον ταχύτατο μεταβολισμό του linuron από τον οποίο παράχθηκε η 3,4-DCA ως κύριος μεταβολίτης.

Στα φυτά το diuron μεταβολίζεται μέσω της διμεθυλίωσης του αζώτου και της υδροξυλίωσης στη θέση 2 του βενζολικού δακτυλίου. Διαφορές στο μεταβολισμό μέσω της N-διμεθυλίωσης μπορεί να είναι η βάση για την εκλεκτικότητα του diuron, όπως για παράδειγμα, η κατάλυση της διμεθυλίωσης στο βαμβάκι από το ένζυμο N-διμεθυλάση (Hess and Warren, 2002). Το diuron, επίσης, μεταβολίζεται σε σύμπλοκα στο *Torilis arvenis* και σε N-απαλκυλιωμένα παράγωγα στο *Lolium rigidum* (De Prado et al., 1990). Κύριοι μεταβολίτες του diuron, που αναφέρονται ως 3,4-DCA, 3,4-DCPU και 3,4-DCMU, ανιχνεύονται και σε φυτάρια αραβοσίτου υδροπονικής καλλιέργειας κατόπιν πρόσληψης του ζιζανιοκτόνου από το θρεπτικό διάλυμα (Onley et al., 1968), ενώ παρόμοιος μεταβολισμός σε νεαρά φυτά αραβοσίτου έχει παρατηρηθεί και για το linuron. Ποσότητες της 3,4-DCA, κατόπιν εφαρμογής του linuron, έχουν μετρηθεί, επιπλέον, στη σόγια (*Glycine max* (L.) Merr.) και στο αιματόχορτο (*Digitaria sanguinalis* (L.) Scop.) (Nashed and Innicki, 1970). Η διάσπαση του linuron σε 3,4-DCA, 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxyurea, 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methylurea και 3-(3,4-dichlorophenyl)urea έχει παρατηρηθεί σε μελέτες εκλεκτικότητας του ζιζανιοκτόνου κατόπιν εφαρμογής του στο καρότο (*Daucus carota* L.) και την κοινή αμβροσία (*Ambrosia artemisiifolia* L.) (Kuratle et al., 1969).

Τα φαινυλοκαρβαμικά ζιζανιοκτόνα είναι παράγωγα του καρβαμικού οξέος NH₂COOH. Από αυτά τα protham και chlorprotham είναι, κυρίως, ζιζανιοκτόνα εδάφους και το carbetamide ζιζανιοκτόνο φυλλώματος. Δρουν ως αναστολείς της κυτταροδιαίρεσης. Οι περισσότερες μελέτες, πάνω στην αποδόμηση των φαινυλοκαρβαμικών, εστιάζουν στη βιολογική αποδόμηση των ζιζανιοκτόνων στο έδαφος (Clark and Wright, 1970; Rouchaud et al., 1988). Χαρακτηριστικά αναφέρεται η δράση βακτηρίων των γενών *Arthrobacter* και *Achromobacter* που

διασπών το prophan (isopropyl N-phenylcarbamate, IPC) σε ανιλίνη (Clark and Wright, 1970) και η δράση ενζύμων βακτηρίων του γένους *Pseudomonas* sp. που διασπών το chlorprophan (isopropyl-3-chlorophenylcarbamate, CIPC) σε τριχλωροανιλίνη (Kearney, 1965; Kearney and Kaufman, 1965). Από τους Marty et al. (1986) αναφέρεται η διάσπαση τεσσάρων φαινυλοκαρβαμιδικών ζιζανιοκτόνων υπό τη δράση απομονώσεων του βακτηριακού κλώνου *Pseudomonas alcaligenes*. Οι ερευνητές διαπίστωσαν την παραγωγή της ανιλίνης από τη διάσπαση του IPC, την παραγωγή της τριχλωροανιλίνης από τα chlorbufame (1-methylprop-2-ynyl-3-chlorophenylcarbamate, BIPC) και CIPC και την παραγωγή της 3,4-DCA από το Swep [methyl-N-(3,4-dichlorophenyl)carbamate]. Η διάσπαση του CIPC σε τριχλωροανιλίνη αναφέρεται και από τους Vega et al., 1985 που μελέτησαν τη δράση του βακτηριακού κλώνου *Pseudomonas cepacia*, ενώ η ίδια διάσπαση αναφέρεται και από τους Rouillon et al. (1989) που μελέτησαν τη δράση κλώνων μυκήτων, εκ των οποίων η μεγαλύτερη παρατηρήθηκε για τους *Hebeloma cylindrosporum*, *Suillus bellini* και *Suillus variegatus*. Απομονώσεις των εδαφικών βακτηρίων του γένους *Penicillium* sp. αναφέρεται ότι διασπών το barban (4-chloro-2-butynyl N-3-chlorophenylcarbamate), επίσης, σε τριχλωροανιλίνη με τη δράση υδρολυτικών ενζύμων πιθανότατα αμιδασών (Wright and Forey, 1972). Στο έδαφος αναφέρεται (Bartha and Pramer, 1969) ο μικροβιακός μεταβολισμός του Swep [methyl-N-(3,4-dichlorophenyl)carbamate] σε 3,4-DCA και σε 3,3',4,4'-tetrachloroazobenzene (TCAB), ενώ οι Kaufman and Blake (1973) επισημαίνουν την εξειδικευμένη αυτή δράση από απομονώσεις του είδους *Pseudomonas striata* Chester.

3.2 Ιδιότητες και περιβαλλοντική τύχη της 3,4- διχλωροανιλίνης

Η 3,4-διχλωροανιλίνη (3,4-dichloroaniline, 3,4-DCA) με συνώνυμα τα 1-amino-3,4-dichlorobenzene και 3,4-dichlorobenzenamine είναι μια οργανική ένωση με εμπειρικό τύπο $C_6H_5Cl_2N$. Σε θερμοκρασία δωματίου, είναι κρυσταλλική με ελαφρώς καφέ χρωματισμό και χαρακτηριστική οσμή. Έχει μοριακό βάρος 162.02 g/mol, υδατοδιαλυτότητα (στους 20 °C) 0.0092 g/dm³, πίεση ατμών Pa (στους 20 °C) 1.3, συντελεστή κατανομής log K_{ow} 2.69, πυκνότητα 1.57 g/cm³, σημείο τήξης 72 °C και σημείο βρασμού 272 °C. Η 3,4-DCA φωτοαποδομείται κυρίως, ενώ αποτελεί μια δύσκολα βιοαποδομήσιμη και υδρολυόμενη ένωση, η οποία διασπάται αργά κάτω από αναερόβιες συνθήκες και ταχύτατα στην ατμόσφαιρα. Λαμβάνοντας υπόψη τη

μικρή της διαλυτότητα, σε συνδυασμό με τη μικρή έκπλυσή της (Fava et al., 2005), καθίσταται ένας σημαντικός έμμοнос ρύπος για το νερό, τα ιζήματα και το έδαφος, ισχυρά τοξικός που ταξινομείται ως δευτερογενής δηλητηριώδης ουσία για τους οργανισμούς (EC, 2001; SCTEE, 2001; Gonzalez-Pradas et al., 2005; IPCS and EC, 2006).

Κύρια φωτοχημική αντίδραση της 3,4-DCA, είναι η φωτοϋδρόλυση που λαμβάνει χώρα σε υδατικούς αποδέκτες (λίμνες, ποτάμια, κ.ά.), δίνοντας ως προϊόν το ισχυρά τοξικό TCAB. Σε φυσικές συνθήκες, η φωτοχημική διάρκεια ημιζωής της κυμαίνεται από 2 έως 125 ώρες και εξαρτάται σημαντικά από την ηλιακή ακτινοβολία (κατά τη χειμερινή περίοδο είναι 10 φορές πιο μεγάλη από ότι τη θερινή), η οποία ευνοεί τον περαιτέρω μετασχηματισμό της σε aminophenol-xazones (Othmen and Boule, 1999).

Το μεγαλύτερο μέρος της 3,4-DCA δεσμεύεται στην οργανική ουσία του εδάφους (ενότητα 3.2.1) μέσω ομοιοπολικών δεσμών και αποδομείται πολύ αργά (ημίσεια ζωή μερικά χρόνια). Η μη δεσμευμένη, ωστόσο, 3,4-DCA μετατρέπεται από τη δράση μικροβιακών υπεροξειδασών σε 3,4-dichloro-phenylhydroxylamine, η οποία ενώνεται με την εναπομείνουσα 3,4-DCA και σχηματίζει το 3,3',4,4'-tetrachlorohydrazobenzene (TCHB) που μετατρέπεται κατόπιν οξειδωσης στα τοξικά 3,3',4,4'-tetrachlorobenzene (TCAB) (WSSA, 1994) και 3,3',4,4'-tetrachloro-azoxybenzene,(TCAOB) (Isensee et al., 1982; Perera et al., 1999).

Εκτενής είναι η βιβλιογραφία πάνω στη βιοαποδόμηση της 3,4-DCA από βακτήρια (Burnsbach and Reineke, 1993; Bakhaeva et al., 2001; Travkin et al., 2003) και μύκητες (Kremer and Sterner, 1996; Sandermann et al., 1998; Tixier et al., 2002), κατά την οποία παράγονται το TCAB, περισσότερο ή λιγότερο σύνθετα προϊόντα συμπύκνωσης καθώς και σύμπλοκα. Οι Dejonghe et al. (2003) έχουν απομονώσει βακτήρια (β' υποκλάση των πρωτεοβακτηρίων) από το έδαφος που αποδομούν την 3,4-DCA απουσία οποιασδήποτε πηγής C και N, ενώ παράλληλα τονίζουν τη σημαντική επίδραση ενός κλώνου του βακτηρίου *Delftia acidovorans* στην επιτάχυνση απομάκρυνσης του μεταβολίτη από το έδαφος. Σε αναερόβιες συνθήκες, οι Travkin et al. (2002) διαπίστωσαν την αποδόμηση της 3,4-DCA από κλώνο του γένους *Rhodococcus* κυρίως σε 1,2-dichlorobenzene.

3.2.1 Η προσρόφηση της 3,4-DCA

Η έρευνα, πάνω στην τύχη της 3,4-DCA στο έδαφος και ειδικότερα στην επίδραση του φαινομένου της προσρόφησης στη διαθεσιμότητα της εν λόγω ουσίας, είναι αρκετά περιορισμένη και αφορά σχετικές αλληλεπιδράσεις με τα ορυκτά του εδάφους και, κυρίως, το αργλικό κλάσμα (Angioi et al., 2005; Polati et al., 2006b; Bouras et al., 2007). Από παλαιότερες μελέτες ωστόσο, η προσρόφηση της 3,4-DCA στο έδαφος χαρακτηρίζεται ως μια αυστηρώς φυσικοχημική διεργασία αποτελούμενη από δυο μηχανισμούς που δρουν ανταγωνιστικά μεταξύ τους. Πιο συγκεκριμένα έχει διαπιστωθεί ότι το ένα μέρος της διαθέσιμης 3,4-DCA δεσμεύεται ισχυρά (χημικά) στην οργανική ουσία του εδάφους και το άλλο μέρος της προσροφάται ασθενώς (φυσικά) σε οργανικά και ανόργανα εδαφικά συστατικά. Η ισχυρή δέσμευση της 3,4-DCA αποδίδεται σε αντιδράσεις της ενεργής της αμινοομάδας με οργανικά χουμικά οξέα και ειδικότερα με καρβοξυλικές και καρβονυλικές ομάδες, από τις οποίες προκύπτουν ετεροκυκλικοί δακτύλιοι. Έτσι, η 3,4-DCA σχηματίζει δεσμευμένα υπολείμματα (bound residues), που την καθιστούν ως έμμοно ρύπο για το περιβάλλον (Bartha, 1971; Hsu and Bartha, 1974; Parris, 1980; Saxena and Bartha, 1983; Beyerle-Pfnür and Lay, 1990; Senesi, 1992; Thorn et al. 1996).

Η δέσμευση της 3,4-DCA, στην οργανική ουσία, επιβεβαιώνει και τον καθοριστικό ρόλο της παραμέτρου αυτής στην προσρόφησης της στα εδάφη. Η σημαντική επίδραση της οργανικής ουσίας στην προσρόφηση της 3,4-DCA επιβεβαιώνεται και σε έρευνες που αφορούν την βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης σχετικά ανόργανων εδαφών με την προσθήκη σε αυτά των διαλυτοποιημένων μορφών οργανικής ουσίας (González-Pradas et al., 2005; Flores-Céspedes et al., 2006) και την προσθήκη φυσικών προσροφητικών μέσων σε πειράματα βελτιστοποίησης της βιοεξυγίανσης (Vasilyeva et al., 2003; 2006).

Από έρευνες, πάνω στην επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση της 3,4-DCA, αναφέρεται αύξηση της δέσμευσής της στο έδαφος και τα χουμικά οξέα με την αύξηση της εφαρμοζόμενης συγκέντρωσης, φαινόμενο που σταδιακά μειώνεται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στις οποίες προκαλείται μείωση των θέσεων προσρόφησης (Hsu and Bartha, 1974).

Περιορισμένα βιβλιογραφικά δεδομένα σχετίζονται και με την επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην προσρόφηση της 3,4-DCA από τα εδάφη. Σε

πειράματα μεγάλης διάρκειας, έχει βρεθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προάγει σημαντικά την ανοργανοποίηση και τη δέσμευση της 3,4-DCA στην οργανική ουσία του εδάφους (Völkel et al., 1994). Σε πρόσφατες έρευνες, πάνω στην προσρόφηση της 3,4-DCA σε ενεργοποιημένες ανθρακοΐνες, έχει παρατηρηθεί μείωση της προσρόφησης με την αύξηση της θερμοκρασίας (Fontecha-Cámara et al., 2006).

Η κατανόηση των μηχανισμών προσρόφησης των χλωροανιλινών από τα εδάφη, ιζήματα και ορυκτά του εδάφους είναι καθοριστική στην πρόβλεψη της μεταφοράς και τύχης τους στα διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα και μπορεί να αποβεί ιδιαίτερα χρήσιμη στην εφαρμογή τεχνικών αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών με το λιγότερο δυνατό κόστος (Schroth and Sposito, 1997; Polati et al., 2006a). Τα συμπεράσματα μελετών προσρόφησης της 3,4-DCA από το έδαφος παρέχουν, επιπλέον, τη δυνατότητα πρόβλεψης ενδεχόμενου κινδύνου μετακίνησης του ρύπου σε βαθύτερα εδαφικά στρώματα και, κατ'επέκταση, πρόβλεψης της πιθανότητας ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου (Flores-Céspedes et al., 2006).

3.3 Επιπτώσεις 3,4-διχλωροανιλίνης στο περιβάλλον και τους οργανισμούς

Στη βιβλιογραφική ανασκόπηση του Crossland (1990) παρουσιάζονται οι δυσμενείς επιπτώσεις ρυπασμένων θαλάσσιων και γλυκών υδάτων με 3,4-DCA, σε πολλούς πληθυσμούς υδρόβιων οργανισμών (ψαριών, άλγεων, ζωοπλαγκτόν, φυτοπλαγκτόν, μακροασπονδύλων), με κριτήρια την εξέλιξη στην ανάπτυξη, την αναπαραγωγή και τη θνησιμότητά τους. Πολλές μεταγενέστερες έρευνες έχουν επιβεβαιώσει τις τοξικές και γενοτοξικές επιδράσεις της 3,4-DCA σε διάφορους υδρόβιους οργανισμούς (Ensenbach et al., 1996; Girling et al., 2000a; 2000b), όπως τα μικροάλγη (Sosak-Świdarska et al., 1998) στα οποία παρατηρείται παρεμπόδιση της μεταβολικής δραστηριότητας των κυττάρων με συνέπεια τη μείωση των διαστάσεών τους και της περιεχόμενης σε αυτά χλωροφύλλης, τα πρωτόζωα, το φυτοπλαγκτόν και τα βακτήρια στα οποία σημειώνεται μείωση στην ανάπτυξη και κατ'επέκταση θνησιμότητα (Tixier et al., 2001; Osano et al., 2002). Μελέτες, σε οργανισμούς δείκτες της υδρόβιας οικοτοξικολογίας, επαληθεύουν τις αρνητικές επιδράσεις της 3,4-DCA σε παραμέτρους αναπαραγωγής και επιβίωσης βραγχιόπεδων καρκινοειδών (ζωοπλαγκτόν) με αντιπροσωπευτικά γένη τα *Daphnia* και *Ceriodaphnia* (van der Hoeven, 1990; Klüttgen et al., 1996; Sosak-Świdarska et al., 1998; Barata and Baird, 2000; Pascoe et al., 2000; Rose et al., 2002; Trubetskova

and Lambert, 2002; Oda et al., 2007). Παρεμπόδιση της ανάπτυξης έχει καταγραφεί σε πληθυσμούς μακροασπονδύλων γλυκών νερών, όπως των *Gammarus pulex* (L.) και *Chironomus riparius* (Taylor et al., 1994), καθώς και μείωση του αριθμού, της βιοποικιλότητας, της εποίκησης, με αξιοσημείωτη, σε παρόμοιες μελέτες, την πλήρη εξάλειψη ειδών ωκεάνιων ασπονδύλων, όπως του *Pristina longiseta* (Schmitz and Nagel, 1995). Σημαντικές είναι και οι αναφορές στην υπεροξειδωση ζωτικών οργάνων ψαριών-δεικτών, όπως των ευρέως χρησιμοποιούμενων σε μελέτες τοξικότητας κυπρίνων (*Carassius auratus*) και γοβιών (*Pomatoschistus microps*), εξαιτίας της παραγωγής ελεύθερων ριζών και της πρόκλησης ιστολογικών αλλοιώσεων (Li et al., 2003; Monteiro et al., 2006). Μείωση στην ανάπτυξη και αναπαραγωγή έχουν παρατηρηθεί από τους Schäfers and Nagel (1991) και σε πληθυσμούς ζωτόκων ψαριών γνωστών ως ‘guppies’ (*Poecilia reticulata*) ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ οι ίδιοι ερευνητές (1993) έχουν εντοπίσει τη διαφοροποίηση στην ανθεκτικότητα των διαφόρων σταδίων ανάπτυξης της πέρκας (*Perca fluviatilis*). Μείωση του ρυθμού επιβίωσης καθώς και δυσμορφίες έχουν σημειωθεί και σε νεαρά στάδια του ‘zebrafish’ (*Brachydanio rerio*), ενός σημαντικού και συχνά χρησιμοποιούμενου υδρόβιου οργανισμού δείκτη (Nagel et al., 1991).

Από μελέτες σε θηλαστικά, έχουν προκύψει κυτταρογενετικές επιδράσεις της 3,4-DCA, η οποία προκαλεί ανευπλοϊδία αλληλεπιδρώντας με το μηχανισμό της μίτωσης (Bauchinger et al., 1989; Salassidis and Bauchinger, 1990) και μειώνει τη γένεση κυττάρων οφέλιμων στην παραγωγή αντισωμάτων του ανοσοποιητικού συστήματος των ποντικών (Barnett et al., 1992). Αποτελέσματα ερευνών, πάνω στην οξεία τοξικότητα της 3,4-DCA, έδειξαν ότι προκαλεί σε σύντομο χρονικό διάστημα (24 h) βλάβες στα ζωτικά όργανα (νεφρά, συκώτι, ουροδόχος κύστη) αρουραίων (Valentovic et al., 1997), ενώ παρόμοιες τοξικότητες της 3,4-DCA και ισομερών της έχουν παρατηρηθεί *in vitro* στους ίδιους οργανισμούς σε συντομότερο χρονικό (90 min) διάστημα (Valentovic et al, 1995). Οξείες είναι οι επιδράσεις της 3,4-DCA και σε αιματολογικές παραμέτρους, όπως στη συγκέντρωση της μεθαιμογλοβίνης, στον αριθμό των λευκοκυττάρων, στον αριθμό και το μέγεθος των αιματοπεταλίων στους ίδιους οργανισμούς (Guilhermino et al, 1998).

Μεθαιμοσφαιρινεμική δραστηριότητα έχει παρατηρηθεί στα ζώα και τον άνθρωπο μετά από έντονη έκθεση στο propanil και έχει αποδοθεί στην ενζυμική υδρόλυση του ζιζανιοκτόνου σε 3,4-DCA. Η 3,4-DCA μετατρέπεται, στη συνέχεια, σε N-hydroxy-3,4-dichloroaniline, η οποία εισέρχεται στα ερυθροκύτταρα και

οξειδώνεται από την αιμογλοβίνη σε 3,4-dichloronitrosobenzene και μεθαιμοσφαιρίνη (McMillan et al., 1990a; 1990b; 1991; Malerba et al., 2002).

Η 3,4-DCA έχει χαμηλό K_{ow} , της τάξεως του 2.7 (ενότητα 3.2) και μέτρια ικανότητα βιοσυσώρευσης στο νερό. Εξαιτίας της αντοχής της στη βιοαποδόμηση και το μεταβολισμό, είναι πολύ πιθανή η βιομεγέθυνσή της σε οργανισμούς που αναπτύσσονται σε ιζήματα και εδάφη, σε πτηνά και θηλαστικά (SCTEE, 2001; IPCS and EC, 2006). Ως έμμοнос ρύπος, επομένως, δύναται να εισέλθει στην τροφική αλυσίδα και να προκαλέσει με αυτόν τον τρόπο σοβαρές επιπτώσεις και στον άνθρωπο. Οι Worobey and Shields (1991) έχουν διαπιστώσει τη βιοδιαθεσιμότητα της 3,4-DCA σε αρουραίους οι οποίοι τρέφονταν με καρότα που είχαν προηγουμένως ψεκάσθει με ^{14}C -linuron και ^{14}C -3,4-DCA. Οι Caux et al. (1998) αναφέρονται σε μελέτες πάνω στην τύχη του linuron σε φυτά αραβοσίτου, σόγιας και αιματόχορτου, στις οποίες παρατηρήθηκε ο σχηματισμός διαφόρων μεταβολιτών, μεταξύ αυτών και η 3,4-DCA. Τύποι ανιλίνης, όπως η 4,5-dichloro-2-hydroxy aniline, έχουν ανιχνευθεί στο γάλα, στους ιστούς και στα ούρα αιγών που δέχονταν ημερήσιες διατροφικές δόσεις linuron (Du Pont, 1980). Μεγάλο ποσοστό αναληψιμότητας (recovery) (60-78%) της 3,4-DCA έχει παρατηρηθεί σε πειράματα ανίχνευσης μετά την εφαρμογή της σε πατάτες (Miliadis, 1990), ενώ ακόμα μεγαλύτερη αναληψιμότητα της διχλωροανιλίνης (82-85%) και του linuron (81-86%) διαπιστώθηκε κατόπιν εφαρμογής τους σε πατάτες από τον Maruyama (1992). Η ερευνητική ομάδα του Still (1980), ανίχνευσε την 3,4-DCA σε σπόρους ρυζιού κατόπιν ψεκάσμου του εδάφους, στο οποίο αναπτύσσονταν τα αντίστοιχα φυτά, με την εν λόγω ουσία. Η 3,4-DCA, ωστόσο, δεν ανιχνεύτηκε στους σπόρους φυτών των οποίων είχε ψεκάσθει το φύλλωμα. Οι ερευνητές απέδωσαν τη διαφοροποίηση αυτή στην ικανότητα των εδαφικών μικροοργανισμών να διασπούν τα χουμικά σύμπλοκα της διχλωροανιλίνης, καθιστώντας, έτσι, την τελευταία διαθέσιμη στο ριζικό σύστημα των φυτών, κατά την περίοδο ωρίμανσης των σπόρων. Παράγωγα του propanil (3,4-dichlorolactanilide, 3,4-dichloroacetanilide) και η 3,4-DCA απαντώνται και στο καλλιεργούμενο ρύζι (Lopez-Martinez et al., 2001), καθώς και σε υδρόβια φυτά δείκτες (*Lemna minor*) τοξικολογικών μελετών (Mitsou et al., 2006), σηματοδοτώντας την μεγάλη επικινδυνότητα συσώρευσης της διχλωροανιλίνης στα υδάτινα οικοσυστήματα και στην τροφική αλυσίδα. Σημαντική είναι η εύρεση της 3,4-DCA στην ανθρώπινη αιμογλοβίνη. Πιο συγκεκριμένα από δειγματοληψίες που πραγματοποίησαν οι Pastorelli et al. (1998) σε εργαζόμενους σε ορυζώνες που διενεργούσαν ψεκάσμους

με propranolol, διαπίστωσαν την ανίχνευση περισσότερης ανιλίνης στην αιμογλοβίνη ατόμου που είχε διενεργήσει τους περισσότερους ψεκασμούς με το ζιζανιοκτόνο, δίνοντας, έτσι, και τα πρώτα στοιχεία σχηματισμού συμπλόκων της 3,4-DCA με την ανθρώπινη αιμογλοβίνη.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Angioi, S., Polati, S., Roz, M., Rinaudo, C., Gianotti, V. and Gennaro, M.C. 2005. Sorption studies of chloroanilines on kaolinite and montmorillonite. *Environmental Pollution*, 134: 35-43.
- Badawi, N., Rønhede, S., Olsson, S., Kragelund, B.B., Johnsen, A.H. 2009. Metabolites of the phenylurea herbicides chlorotoluron, diuron, isoproturon and linuron produced by the soil fungus *Mortierella* sp. *Environmental Pollution*, 157: 2806–2812.
- Bakhaeva, L.P., Vasilyeva, G.K., Surovtseva, E.G. and Mukhin, V.M. 2001. Microbial degradation of 3,4-dichloroaniline sorbed by activated carbon. *Microbiology*, 70: 277-284.
- Barata, C. and Baird, D.J. 2000. Determining the ecotoxicological mode of action of chemicals from measurements made on individuals: results from instar-based tests with *Daphnia magna* Straus. *Aquatic Toxicology*, 48:195-209.
- Barnett, J.B., Gandy, J., Wilbourn, D. and Theus, S.A. 1992. Comparison of the immunotoxicity of propanil and its metabolite, 3,4-dichloroaniline, in C57BI/6 mice. *Fundamental and Applied Toxicology*, 18: 628-631.
- Bartha, R. and Pramer, D. 1969. Transformation of the herbicide methyl-N-(3,4-dichlorophenyl)-carbamate (Swep) in Soil. *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology*, 4: 240-245.
- Bartha, R. 1971. Fate of herbicide-derived chloroanilines in soil. 1971. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19: 385-387.
- Bauchinger, M., Kulka, U. and Schmid, E. 1989. Cytogenetic effects of 3,4-dichloroaniline in human lymphocytes and V79 Chinese hamster cells. *Mutation Research Letters*, 226: 197-202.
- Bending, G.D., Lincoln, S.D., Sorensen, S.R., Morgan, J.A.W., Aamand, J. and Walker, A. 2003. In-field spatial variability in the degradation of the phenylurea herbicide isoproturon is the result of interactions between degradative *Sphingomonas* spp. and soil pH. *Applied and Environmental Microbiology*, 69: 827-834.
- Berger, B. 1997. Improved Chromatographic method for the simultaneous determination of ten phenylurea herbicides and some of their degradation products in soil. *Journal of Chromatography A*, 769: 338-342.
- Berger, B. 1998. Parameters influencing biotransformation rates of phenylurea herbicides by soil microorganisms. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 60: 71-82.
- Beyerle-Pfnür, R. and Lay, J.P. 1990. Adsorption and desorption of 3,4-dichloroaniline on soil. *Chemosphere*, 21: 1087-1094.
- Bozarth, G.A. and Funderburk, H.H. 1971. Degradation of fluometuron in a sandy loam soil. *Weed Science*, 19: 691-695.
- Breugelmans, P., D’Huys, P.-J., De Mot, R. Springael, D. 2007. Characterization of novel linuron-mineralizing bacterial consortia enriched from long-term linuron-treated agricultural soils. *Federation of European Microbiological Societies (FEMS) Microbiology Ecology*, 62: 374-385.
- Brunsbach, F.R. and Reineke, W. 1993. Degradation of chloroanilines in soil slurry by specialized organisms. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 40: 402-407.
- Carey, V.F., Hoagland, R.E. and Talbert, R.E. 1997. Resistant mechanism of

- propanil-resistant barnyardgrass:II. In vivo metabolism of the propanil molecule. *Pesticide Science*, 49: 333-338.
- Caux, P.-Y., Kent, R.A., Fan, G.T. and Grande, C. 1998. Canadian water quality guidelines for linuron. *Environmental Toxicology and Water Quality*, 13: 1-41.
- Clark, C.G. and Wright, S.J.L. 1970. Degradation of the herbicide isopropyl *N*-phenylcarbamate by *Arthrobacter* and *Achromobacter* spp. from soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 2: 217-226.
- Claver, A., Ormad, P., Rodriguez, L. and Ovelleiro, J.L. 2006. Study of the presence of pesticides in surface waters in Ebro River basin (Spain). *Chemosphere*, 64: 1437-1443.
- Cox, L., Walker, A. and Welch, S.J. 1996. Evidence for the accelerated degradation of isoproturon in soils. *Pesticide Science*, 48: 253-260.
- Crossland, N.O. 1990. A review of the fate and toxicity of 3,4-dichloroaniline in aquatic environments. *Chemosphere*, 21: 1489-1497.
- Cullington, J.E. and Walker, A. 1999. Rapid biodegradation of diuron and other phenylurea herbicides by a soil bacterium. *Soil Biology and Biochemistry*, 31: 677-686.
- Dejonghe, W., Berteloot, E., Goris, J., Boon, N., Crul, K., Maertens, S., Höfte, M., De Vos, P., Verstraete, W. and Top, E.M. 2003. Synergistic degradation of linuron by a bacterial consortium and isolation of a single linuron-degrading *Variovorax* Strain. *Applied and Environmental Microbiology*, 69: 1532-1541.
- De Kok, A., Vos, Y.J., Van Garderen, C., De Jong, T., Van Opstal, M., Frei, R.W., Geerdink, R.B. and Brinkman, U.A.Th. 1984. Chromatographic determination of phenylurea herbicides and their corresponding aniline degradation products in environmental samples. I. *Journal of Chromatography A*, 288: 71-89.
- De Prado, R., Scalla, R. and Gaillardon, P. 1990. Differential toxicity of simazine and diuron to *Torilis arvensis* and *Lolium rigidum*. *Weed Research*, 30: 213-221.
- Devine, M.D., Duke, S.O. and Fedke, C. 1993. Herbicidal inhibition of photosynthetic electron transport. In: *Physiology of Herbicide Action*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, p.113.
- Du Pont. 1980. The Metabolism of ¹⁴C-Phenyl Labelled Linuron in the Lactating Nanny Goat. Du Pont Canada, Inc., Mississauga, Ontario.
- E.C. (European Commission). 2001. Opinion on the results of the risk assessment of 3,4-dichloroaniline, Brussels, CAS 95-76-1, EINECS 202-448-4.
- El-Fantroussi, S. 2000. Enrichment and molecular characterization of a bacterial culture that degrades methoxy-methyl urea herbicides and their aniline derivatives. *Applied and Environmental Microbiology*, 66: 5110-5115.
- Engelhardt, G., Wallnofer, P.R. Plapp, R. 1971. Degradation of linuron and some other herbicides and fungicides by a linuron-inducible enzyme obtained from *Bacillus sphaericus*. *Applied Microbiology*, 22: 284-288
- Engelhardt, G., Wallnofer, P.R. Plapp, R. 1973. Purification and properties of an aryl acylamidase of *Bacillus sphaericus*, catalyzing the hydrolysis of various phenylamide herbicides and fungicides. *Applied Microbiology*, 26: 709-718.
- Ensenbach, U., Hryk, R. and Nagel, R. 1996. Kinetics of 3,4-dichloroaniline in several fish species exposed to different types of water. *Chemosphere*, 32: 1643-1654.
- Epperlein, N., Kettner, B., Bergmüller, W., Kramböller, B. and Speer, K. 2006. GC/MS-Determination of 3,4-Dichloroaniline as a Metabolite of Selected Herbicides. 6th European Pesticide Residue Workshop, 21-25.05.2006, Corfu/Greece.

- Esposito, E., Paulillo, S.M. and Manfio, G.P. 1998. Biodegradation of the herbicide diuron in soil by indigenous actinomycetes. *Chemosphere*, 37: 541-548.
- Essington, M.E., Bowen, J.M., Wills, R.A. and Hart, B.K. 1992. Adsorption of aniline and toluidines on montmorillonite: Implications for the disposal of shale oil production wastes. Topical Report. University of Wyoming.
- Fábrega-Duque, J.R., Jafvert, C.T., Li, H. and Lee, L.S. 1998. Modeling short-term soil-water distribution of aromatic amines. *Environmental Science and Technology*, 32: 2788-2794.
- Fava, L., Orrù, M.A., Crobe, A., Caracciolo, A.B., Bottoni, P. and Funari, E. 2005. Pesticide metabolites as contaminants of groundwater resources: assessment of the leaching potential of endosulfan sulphate, 2,6-dichlorobenzoic acid, 3,4-dichloroaniline, 2,4-dichlorophenol and 4-chloro-2-methylphenol. *Microchemical Journal*, 79: 207-211.
- Field, J.A., Reed, R.L., Sawyer, T.E. and Martinez, M. 1997. Diuron and its metabolites in surface water and ground water by solid phase extraction and in-vial elution. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 3897-3902.
- Flores-Céspedes, F., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M. and González-Pradas, E. 2006. Cosorption study of organic pollutants and dissolved organic matter in soil. *Environmental Pollution*, 142: 449-56.
- Fontecha-Cámara, M.A., López-Ramón, M.V., Álvarez-Merino, M.A. and Moreno-Castilla, C. 2006. About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. *Letters to the Editor/Carbon*, 44: 2335-2338.
- Gerecke, A.C., Canonica, S., Müller, S.R., Scharer, M. and Schwarzenbach, R.P. 2001(a). Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) Mediated phototransformation of phenylurea herbicides in lakes. *Environmental Science and Technology*, 35: 3915-3923.
- Gerecke, A.C., Tixier, C., Bartels, T., Schwarzenbach, R.P. and Müller, S.R. 2001(b). Determination of phenylurea herbicides in natural waters at concentrations below 1 ng l⁻¹ using solid-phase extraction, derivatization, and solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 930: 9-19.
- Giannopolitis, C.N. and Vassiliou, G. 1989(a). Propanil tolerance in *Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv. *Tropical Pest Management*, 35: 6-7.
- Giannopolitis, C.N. and Vassiliou, G. 1989(b). The *Echinochloa crus-galli* complex in rice-morphological variants and tolerance to propanil in Greece. In: Importance and Perspectives on Herbicide-Resistant Weeds. Cavalloro, R. and Noye, G. (Eds.). EEC No.11561, Luxemburg, pp.23-28.
- Girling, A.E., Tattersfield, L., Mitchell, G.C., Crossland, N.O., Pascoe, D., Blockwell, S.J., Maund, S.J., Taylor, E.J., Wenzel, A., Janssen, C.R., Jüttner, I. 2000 (a). Derivation of predicted No-effect concentrations for lindane, 3,4-dichloroaniline, atrazine and copper. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46: 148-162.
- Girling, A.E., Pascoe, D., Janssen, C.R., Peither, A., Wenzel, A., Schäfer, H., Neumeier, B., Mitchell, G.C., Taylor, E.J., Maund, S.J., Lay, J.P., Jüttner, I. Crossland, N.O., Stephenson, R.P. and Persoone, G. 2000 (b). Development of methods for evaluating freshwater ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 45: 148-176.
- González-Pradas, E.; Fernández-Pérez, M.; Flores-Céspedes, F.; Villafranca-Sánchez, M.; Ureña-Amate, M.D.; Socías-Viciano, M.; Garrido-Herrera, F. 2005. Effects

- of dissolved organic carbon on sorption of 3,4-dichloroaniline and 4-bromoaniline in a calcareous soil. *Chemosphere*, 59: 721-728.
- Goody, D.C., Chilton, P.J. and Harrison, I. 2002. A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil. *The Science of the Total Environment*, 297: 67-83.
- Green, P.G. and Young, T.M. 2006. Loading of the herbicide diuron into the California water system. *Environmental Engineering and Science*, 23: 545-551.
- Guzzella, L., Capri, E., Di Corcia, A., Barra Caracciolo, A. and Giuliano, G. 2006. Fate of diuron and linuron in a field lysimeter experiment. *Journal of Environmental Quality*, 35: 312-323.
- Guilhermino, L., Soares, A.M.V.M., Carvalho, A.P. and Lopes, M.C. 1998. Acute effects of 3,4-dichloroaniline on blood of male Wistar rats. *Chemosphere*, 37: 619-632.
- Hammond, M., Price, C.P. and Scaven, M.D. 1983. Purification and properties of aryl acylamidase from *Pseudomonas fluorescens* ATCC 39004. *European Journal of Biochemistry*, 132: 651-655.
- Heim, K., Schupman, I. Schmidt, B. 1995. Behavior of [¹⁴C]-4-nitrophenol and [¹⁴C]-3,4-dichloroaniline in laboratory sediment-water systems: Part 2. Desorption experiments and identification of sorptive fraction. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14: 755-761.
- Hess, D. and Warren, F. 2002. *The Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America*. 8th Edition. pp. 159-161.
- Hirase, K. and Matsunaka, S. 1991. Physiological role of the propanil hydrolyzing enzyme (aryl acylamidase I) in rice plants. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 41: 82-88.
- Hirase, K. and Hoagland, R.E. 2006. Characterization of aryl acylamidase activity from propanil-resistant barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli* [L.] Beauv.). *Weed Biology and Management*, 6: 197-203.
- Hoagland, R.E. and Zablotowicz. 1995. Rhizobacteria with exceptionally high aryl acylamidase activity. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 52: 190-200.
- Hoagland, R.E., Norsworthy, J.K., Carey, F. and Talbert, R.E. 2004. Metabolically based resistance to the herbicide propanil in *Echinochloa* species. *Weed Science*, 52: 475-486.
- Hsu, T.S.; Bartha, R. 1974. Interaction of pesticide-derived chloroaniline residues with soil organic matter. *Soil Science*, 116: 444-452.
- Hsu, T. and Bartha, R. 1976. Hydrolyzable and nonhydrolyzable 3,4-dichloroaniline-humus complexes and their respective rates of biodegradation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 24: 118-122.
- IPCS and E.C. 2006. Cooperation between the International Programme on Chemicals and Safety and the European Commission. 3,4-Dichloroaniline (http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc01/icsc0144.pdf.)
- Isensee, A.R., Kaufman, D.D. and Jones, G.E.. 1982. Fate of 3,4-dichloroaniline in a rice (*Oryza sativa*)-paddy microecosystem. *Weed Science*, 30: 608-613.
- Kaufman, D.D. 1967. Degradation of carbamate herbicides in soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 15: 582-591.
- Kaufman, D.D. and Blake, J. 1973. Microbial degradation of several acetamide, acylanilide, carbamate, toluidine and urea pesticides. *Soil Biology and Biochemistry*, 5: 297-308.
- Kearney, P.C. 1965. Purification and properties of an enzyme responsible for

- hydrolyzing phenylcarbamates. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 13: 561-564.
- Kearney, P.C. and Kaufman, D.D. 1965. Enzyme from soil bacterium hydrolyzes phenylcarbamate herbicides. *Science*, 147: 740-71.
- Khadrani, A., Seigle-Murandi, F., Steiman, R. and Vroumsia, T. 1999. Degradation of three phenylurea herbicides (chlortoluron, isoproturon and diuron) by micromycetes isolated from soil. *Chemosphere*, 38: 3041-3050.
- Klüttgen, B., Kuntz, N. and Toni Ratte, H. 1996. Combined effects of 3,4-dichloroaniline and food concentration on life-table data of two related cladocerans, *Daphnia Magna* and *Ceriodaphnia Quadrangula*. *Chemosphere*, 32: 2015-2028.
- Konstantinou, I.K., Zarkadis, A.K. and Albanis, T.A. 2001. Organic compounds in the environment. Photodegradation of selected herbicides in various natural waters and soils under environmental conditions. *Journal of Environmental Quality*, 30: 121-130.
- Kremer, S. and Sterner, O. 1996. Metabolism of 3,4-dichloroaniline by the basidiomycete *Filoboletus* species TA9054. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 44: 1155-1159.
- Kuratle, H. Rahn, E.M. and Woodmansee, C.W. 1969. Basis of selectivity of linuron on carrot and common ragweed. *Weed Science*, 17: 216-219.
- Lapworth, D.J. and Goody, D.C. 2006. Source and persistence of pesticides in a semi-confined chalk aquifer of southeast England. *Environmental Pollution*, 144: 1031-1044.
- Leah, J.M., Caseley, J.C., Riches, C.R. and Valverde, B. 1995. Age-related mechanisms of propanil tolerance in jungle-rice *Echinochloa colona*. *Pesticide Science*, 43: 347-354.
- Li, H., and Lee, L.S. 1999. Sorption and abiotic transformation of aniline and α -naphthylamine by surface soils. *Environmental Science and Technology*, 33: 1864-1870.
- Li, W., Yin, D., Zhou, Y., Hu, S. and Wang, L. 2003. 3,4-Dichloroaniline-induced oxidative stress in liver of crucian carp (*Carassius auratus*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 56: 251-255.
- Lopez-Martinez, N., Gonzalez-Gutierrez, J. and De Prado, R. 2001. Propanil activity, uptake and metabolism in resistant *Echinochloa* spp. Biotypes. *Weed Research*, 41: 187-196.
- Malerba, I., Castoldi, A.F., Parent-Massin, D and Gribaldo, L. 2002. *In Vitro* myelotoxicity of propanil and 3,4-dichloroaniline on murine and human CFU-E/BFU-E progenitors. *Toxicological Sciences*, 69: 433-438.
- Marty, J.L. Khafif, T., Vega, D. and Bastide, J. 1986. Degradation of phenyl carbamate herbicides by *Pseudomonas alcaligenes* isolated from soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 18: 649-653.
- Marty, J.L. and Vouges, J. 1987. Purification and properties of a phenylcarbamate herbicide degrading enzyme of *Pseudomonas alcaligenes* isolated from Soil. *Agricultural and Biological Chemistry*, 51: 3287-3294.
- Maruyama, M. 1992. Determination of trace amounts of 3,4-dichloroaniline by high-performance liquid chromatography with amperometric detection and its application to pesticide residue analysis. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 343: 890-892.
- McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.

- McClure, G.W. 1977. Degradation of phenylcarbamates in soil by mixed suspension of IPC adapted microorganisms. *Journal of Environmental Quality*, 1: 177-180.
- McMillan, D.C., Freeman, J.P. and Hinson, J.A. 1990(a). Metabolism of the arylamide herbicide propanil. *Microsomal metabolism and in Vitro methemoglobinemia*. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 103: 90-101.
- McMillan, D.C., McRae, T.A. and Hinson, J.A. 1990(b). Propanil-induced methemoglobinemia and hemoglobin binding in the rat. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 105: 503-507.
- McMillan, D.C., Bradshaw, T.P., Hinson, J.A. and Jollow, D.J. 1991. Role of metabolites in propanil-induced hemolytic anemia. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 110: 70-78.
- Miliadis, G.E., Siskos, P.A. and Vasilikiotis, G.S. 1990. Simplified cleanup and liquid chromatographic ultraviolet determination of linuron and three metabolites in potatoes. *Journal Association of Official Analytical Chemists*, 73: 435-437.
- Mitsou, K., Koulianou, A., Lampropoulou D., Pappas, P., Albanis, T. and Lekka, M. 2006. Growth rate effects, responses of antioxidant enzymes and metabolic fate of the herbicide propanil in the aquatic plant *Lemna minor*. *Chemosphere*, 62: 275-284.
- Monteiro, M. Quintaneiro, C. Pastorinho, M. Pereira, M.L., Morgado, F., Guilhermino, L. and Soares, A.M.V.M. 2006. Acute effects of 3,4-dichloroaniline on biomarkers and spleen histology of the common goby *Pomatoschistus microps*. *Chemosphere*, 62: 1333-1339.
- Mueller, T.C. and Moorman, T.A. 1991. Analysis of fluometuron and its metabolites in soil. *Journal Association of Analytical Chemists*, 74: 671-673.
- Nagel, R., Bresch, H., Caspers, N., Hansen, P.D., Markert, M., Munk, R., Scholz, N. and terHöfte, B.B. Effect of 3,4-dichloroaniline on the early life stages of the zebrafish (*Brachydanio rerio*): results of a comparative laboratory study. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 21: 157-164.
- Nashed, R.B. and Ilnicki, R.D. 1970. Absorption, distribution and metabolism of linuron in corn, soybean and crabgrass. *Weed Science*, 18: 25-28.
- Oda, S., Tatarazako, N., Dorgerloh, M., Johnson, R.D., Ole Kusk, K., Leverett, D., Marchini, S., Nakari, T., Williams, T., Iguchi, T. 2007. Strain difference in sensitivity to 3,4-dichloroaniline and insect growth regulator, fenoxycarb, in *Daphnia magna*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 67: 399-405.
- Onley, J.H., Yip, G. and Aldridge, M.H. 1968. A metabolic study of 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) applied to corn seedlings. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 16: 426-433.
- Osano, O., Admiraal, W., Klamer, H.J.C., Pastor, D. and Bleeker, E.A.J. 2002. Comparative toxic and genotoxic effects of chloroacetanilides, formamidines and their degradation products on *Vibrio fischeri* and *Chironomus riparius*. *Environmental Pollution*, 119: 195-202.
- Othmen, K and Boule, P. 1999. Photochemical behaviour of dichloroanilines in water and formation of aminochlorophenoxazones. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 121: 161-167.
- Parris, G.E. 1980. Covalent binding of aromatic amines to humates. 1. Reactions with carbonyls and quinines. *Environmental Science and Technology*, 14: 1099-1106.
- Pascoe, D., Wenzel, A., Janssen, C., Girling, A.E., Jüttner, I., Fliedner, A., Blockwell, S.J., Maund, S.J., Taylor, E.J., Diedrich, M., Persoone, G., Verhelst, P., Stephenson, R.R., Crossland, N.O., Mitchell, G.C., Pearson, N., Tattersfield, L.,

- Lay, J.-P. Peither, A., Neumeier, B. and Velletti, A.-R. 2000. The development of toxicity tests for freshwater pollutants and their validation in stream and pond mesocosms. *Water Research*, 34: 2323-2329.
- Pastorelli, R., Catenacci, G., Guanci, M., Fanelli, R., Valoti, E., Minoia, C. and Airoldi, L. 1998. 3,4-Dichloroaniline-haemoglobin adducts in humans: preliminary data on agricultural workers exposed to propanil. *Biomarkers*, 3: 227-233.
- Perera, A., Burleigh, J.R. and Davis, C.B. 1999. Movement and retention of propanil *N*-(3,4-dichlorophenyl)propanamide in a paddy-riverine wetland system in Sri Lanka. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 72: 255-263.
- Polati, S., Gosetti, F., Gianotti, V. and Gennaro, M.C. 2006(a). Sorption and desorption behavior of chloroanilines and chlorophenols on montmorillonite and kaolinite. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41: 765-779.
- Polati, S., Angioi, S., Gianotti, V., Gosetti, F., and Gennaro, M.C. 2006(b). Sorption of pesticides on kaolinite and montmorillonite as a function of hydrophilicity. *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 41: 333-344.
- Riley, P. S. and Behal, F. J. 1971. Amino acid- β -naphthylamide hydrolysis by *Pseudomonas aeruginosa* arylamidase. *Journal of Bacteriology*, 108: 809-816.
- Roberts, S.J., Walker, A., Parekh, N.R., Welch, S.J. and Waddington, M.J. 1993. Studies on a mixed bacterial culture from soil which degrades the herbicide linuron. *Pesticide Science*, 39: 71-78.
- Roberts, S.J., Walker, A., Cox, L. and Welch, S.J. 1998. Isolation of isoproturon-degrading bacteria from treated soil via three different routes. *Journal of Applied Microbiology*, 85: 309-316.
- Rose, R.M., Warne, M.J. and Lim, R.P. 2002. Residual effects of 3,4-dichloroaniline on offspring born to *Ceriodaphnia cf. dubia* exposed for multiple generations. *Journal of Aquatic Ecosystem Stress and Recovery*, 9: 205-211.
- Rouchaud, J., Roucourt, P., Benoit, F. Ceustermans, N., Gillet, J. and Maraite, H. 1988. Plant and soil metabolism of the herbicide chlorpropham in field grown crops of lettuce, scorzonera and Italian chicory. *Soil Biology and Biochemistry*, 20: 251-253.
- Rouillon, R., Poulain, C., Bastide, J. and Coste, C.M. 1989. Degradation of the herbicide chlorpropham by some ectomycorrhizal fungi in pure culture. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 28: 421-424.
- Salassidis, K. and Bauchinger, M. 1990. Mitotic spindle damage induced by 3,4-dichloroaniline in V79 Chinese hamster cells examined by differential staining of the spindle apparatus and chromosomes. *Mutagenesis*, 5: 367-370.
- Salvestrini, S., Di Cerbo, P. and Capasso, S. 2002. Kinetics of the chemical degradation of diuron. *Chemosphere*, 48: 69-73.
- Sandermann, H.JR., Heller, W., Hertkorn, N., Hoque, E., Pieper, D. and Winkler, R. 1998. A New intermediate in the mineralization of 3,4-dichloroaniline by the White Rot Fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *Applied and Environmental Microbiology*, 64: 3305-3312.
- Saxena, A. and Bartha, R. 1983. Microbial mineralization of humic acid-3,4-dichloroaniline complexes. *Soil Biology and Biochemistry*, 15: 59-62.
- Schäfers, C and Nagel, R. 1991. Effects of 3,4-dichloroaniline on fish populations. Comparison between r- and K-strategies: A complete life cycle test with guppy (*Poecilia reticulata*). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 21: 297-302.

- Schäfers, C and Nagel, R. 1993. Toxicity of 3,4-dichloroaniline to perch (*Perca fluviatilis*) in acute and early life stage exposures. *Chemosphere*, 26: 1641-1651.
- Scheunert, I. and Reuter, S. 2000. Formation and release of residues of the ¹⁴C-labelled herbicide isoproturon and its metabolites bound in model polymers and in soil. *Environmental Pollution*, 108: 61-68.
- Schmitz, A. and Nagel, R. 1995. Influence of 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) on benthic invertebrates in indoor experimental streams. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 30: 63-71.
- Schnell, S., Bak, F., Pfenning, N. 1989. Anaerobic degradation of aniline and dihydroxybenzenes by newly isolated sulphate-reducing bacteria and description of *Desulfobacterium anilini*. *Archives in Microbiology*, 152: 556-563.
- Schroth, B.K. and Sposito, G. 1997. Surface charge properties of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 45: 85-91.
- SCTEE. 2001. Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment. Opinion on the Results of the Risk Assessment of: 3,4-dichloroaniline. (http://ec.europa.eu/health/ph_risk/committees/sct/documents/out205_en.pdf.)
- Senesi, N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of the Total Environment*, 123/124: 63-76.
- Sharma, P., Chopra, A., Singh Cameotra, S. and Raman Suri, C. 2010. Efficient biotransformation of herbicide diuron by bacterial strain *Micrococcus* sp. PS-1. *Biodegradation*, DOI: 10.1007/s10532-010-9357-9.
- Shelton, D.R., Khader, S., Karns, J.S. and Pogell, B.M. 1996. Metabolism of twelve herbicides by *Streptomyces*. *Biodegradation*, 7: 129-136.
- Sørensen, S.R., Ronen, Z. and Aamand, J. 2001. Isolation from agricultural soil and characterization of a *Sphingomonas* sp. able to mineralize the phenylurea herbicide isoproturon. *Applied and Environmental Microbiology*, 67: 5403-5409.
- Sørensen, S.R., Ronen, Z. and Aamand, J. 2002. Growth in coculture stimulates metabolism of the phenylurea herbicide isoproturon by *Sphingomonas* sp. strain SRS2. *Applied and Environmental Microbiology*, 68: 3478-3485.
- Sørensen, S.R., Bending, G.D., Jacobsen, C.S., Walker, A. and Aamand, J. 2003. Microbial degradation of isoproturon and related phenylurea herbicides in and below agricultural fields. *FEMS Microbiology Ecology*, 45: 1-11.
- Sørensen, S.R., Rasmussen, J., Jacobsen, C.S., Jacobsen, O.S., Juhler, R.K. and Aamand, J. 2005. Elucidating the key member of a linuron-mineralizing bacterial community by PCR and reverse transcription-PCR Denaturing gradient gel electrophoresis 16S rRNA gene fingerprinting and cultivation. *Applied and Environmental Microbiology*, 71: 4144-4148.
- Sørensen, S.R., Albers, C.N. and Aamand, J. 2008. Rapid mineralization of the phenylurea herbicide diuron by *Variovorax* sp. Strain SRS16 in pure culture and within a two-member consortium. *Applied and Environmental Microbiology*, 74: 2332-2340.
- Sosak-Świdarska, B., Tyrawska, D. and Maślikowska, B. 1998. Microalgal ecotoxicity test with 3,4-dichloroaniline. *Chemosphere*, 37(14-15): 2975-2982.
- Spliid, H.S. and Køppen, B. 1998. Occurrence of pesticides in Danish shallow groundwater. *Chemosphere*, 37: 1307-1316.
- Stangroom, S.J., Collins, C.D. and Lester, J.N. 1998. Sources of organic micropollutants to lowland rivers. *Environmental Technology*, 19: 643-666.
- Still, C.C., Hsu, T. and Bartha, R. 1980. Soil-bound 3,4-dichloroaniline: source of

- contamination in rice grain. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 24: 550-554.
- Taylor, E.J., Maund, S.J., Bennett, D. and Pascoe, D. 1994. Effects of 3,4-dichloroaniline on the growth of two freshwater macroinvertebrates in a stream mesocosm. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 29: 80-85.
- Thomas, K.V., McHugh, M. and Waldock, M. 2002. Antifouling paint booster biocides in UK coastal waters: input, occurrence and environmental fate. *Science of the Total Environment*, 293: 117-127.
- Thorn, K.A., Pettigrew, P.J. Goldenberg, W.S. and Weber, E.J. 1996. Covalent binding of aniline to humic substances. 2. ¹⁵N NMR studies of nucleophilic addition reactions. *Environmental Science and Technology*, 30: 2764-2775.
- Thurman, E.M., Bastian, K.C. and Mollhagen, T. 2000. Occurrence of cotton herbicides and insecticides in playa lakes of the High Plains of West Texas. *The Science of the Total Environment*, 248: 189-200.
- Tixier, C., Bogaerts, P., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Twagilimana, L., Cuer, A., Bohatier, J. and Veschambre, H. 2000. Fungal biodegradation of phenylurea herbicide, diuron: structure and toxicity of metabolites. *Pest Management Science*, 56: 455-462.
- Tixier, C., Sancelme, M., Bonnemoy, F., Cuer, A. and Veschambre, H. 2001. Degradation products of a phenylurea herbicide, diuron: synthesis, ecotoxicity and biotransformation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20: 1381-1389.
- Tixier, C., Sancelme, M., Aït-Aïssa, S., Widehem, P., Bonnemoy, F., Cuer, A., Truffaut, N. and Veschambre, H. 2002. Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter* sp. N2: structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi. *Chemosphere*, 46: 519-526.
- Travkin, V., Baskunov, B.P., Golovlev, E.L., Boersma, M.G., Boeren, S., Vervoort, J., van Berkel, W.J.H., Rietjens, I.M.C.M. and Golovleva, L.A. 2002. Reductive deamination as a new step in the anaerobic microbial degradation of halogenated anilines. *FEMS Microbiology Letters*, 209: 307-312.
- Travkin, V.M., Solyanikova, I.P., Rietjens, I.M.C.M., Vervoort, J., van Berkel, W.J.H. and Golovleva, L.A. 2003. Degradation of 3,4-Dichloro and 3,4-Difluoroaniline by *Pseudomonas fluorescens* 26-K. *Journal of Environmental Science and Health. Part B*, 38: 121-132.
- Trubetskova, I. and Lampert, W. 2002. The juvenile growth rate of *Daphnia*: a short-term alternative to measuring the per capita rate of increase in ecotoxicology? *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 42: 193-198.
- Turnbull, G.A., Cullington, J.E., Walker, A. and Morgan, J.A.W. 2001(a). Identification and characterisation of a diuron-degrading bacterium. *Biology and Fertility of Soils*, 33: 472-476.
- Turnbull, G.A., Ousley, M., Walker, A., Shaw, E. and Morgan, J.A.W. 2001(b). Degradation of substituted phenylurea herbicides by *Arthrobacter globiformis* Strain D47 and characterization of a plasmid-associated hydrolase gene, *puhA*. *Applied and Environmental Microbiology*, 67: 2270-2275.
- U.S. E.P.A. (United States Environmental Protection Agency). 2005. CCL. 2. Second drinking water contaminant candidate list. Washington, D.C. <http://www.epa.gov/safewater/ccl/ccl2.html>.
- Valentovic, M.A., Ball, J.G., Anestis, D.K. and Rankin, G.O. 1995. Comparison of the *in vitro* toxicity of dichloroaniline structural isomers. *Toxicology in Vitro*, 9: 75-81.

- Valentovic, M.A., Yahia, T. Ball, J.G., Hong, S.K., Brown, P.I. and Rankin, G.O. 1997. 3,4-Dichloroaniline acute toxicity in male Fischer 344 rats. *Toxicology*, 124: 125-134.
- Van der Hoeven, N. 1990. Effects of 3,4-dichloroaniline and metavanadate on *Daphnia* populations. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 20: 53-70.
- Van Eerd, L.L., Hoagland, R.E., Zablotowicz, R.M. and Hall, J.C. 2003. Pesticide metabolism in plants and microorganisms. *Weed Science*, 51: 472-495.
- Vasilakoglou, I.B., Eleftherohorinos, I.G. and Dhima, K.V. 2000. Propanil-resistant barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*) biotypes found in Greece. *Weed Technology*, 14: 524-529.
- Vasilyeva, G.K., Bakhaeva, L.P., Strijakova, E.R. and Shea, P.J. 2003. Bioremediation of 3,4-dichloroaniline and 2,4,6-trinitrotoluene in soil in the presence of natural adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 1: 179-183.
- Vasilyeva, G.K., Strijakova, E.R. and Shea, P.J. 2006. Use of activated carbon for soil bioremediation. In: *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*. Twardowska et al. (Eds.). Springer, pp. 3-23.
- Vega, D., Bastide, J. and Coste, C. 1985. Isolation from soil and growth characteristics of a cipc-degrading strain of *Pseudomonas cepacia*. *Soil Biology and Biochemistry*, 17: 541-545.
- Völkel, W., Choné, TH., Andreux, F., Mansour, M. and Korte, F. 1994. Influence of temperature on the degradation and formation of bound residues of 3,4-dichloroaniline in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 26: 1673-1679.
- Vroumsia, T., Steiman, R., Seigle-Murandi, F., Benoit-Guyod, J.-L. and Khadrani, A. 1996. Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron and isoproturon) by soil fungi. A comparative study. *Chemosphere*, 33: 2045-2056.
- Walker, A. and Welch, S.J. 1991. Enhanced degradation of some soil-applied herbicides. *Weed Research*, 31: 49-57.
- Walker, A. and Welch, S.J. 1992. Further studies of the enhanced biodegradation of some soil-applied herbicides. *Weed Research*, 32: 19-27.
- Wällnofer, P. 1969. The decomposition of urea herbicides by *Bacillus Sphaericus*, isolated from soil. *Weed Research*, 9: 333-339.
- Weber, E.J., Colón, D. and Baughman G.L. 2001. Sediment-associated reactions of aromatic amines. 1. Elucidation of sorption mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 35: 2470-2475.
- Widehem, P., Aït-Aïssa, S., Tixier, C., Sancelme, M., Veschambre, H. and Truffaut, N. 2002. Isolation, characterization and diuron transformation capacities of a bacterial strain *Arthrobacter* sp. N2. *Chemosphere*, 46: 527-534.
- Worobey, B.L. and Shields, J.B. 1991. Preliminary studies on the bioavailability and disposition of bioincurred carrot residues of [14C] linuron and [14C] 3,4-dichloroaniline in rats. *Food Additives and Contaminants*, 8: 193-200.
- Wright, S.J.L. and Forey, A. Metabolism of the herbicide barban by a soil *Penicillium*. *Soil Biology and Biochemistry*, 4: 207-213.
- W.S.S.A (Weed Science Society of America). 1994. *Herbicide Handbook*, In: William H. Ahrens (Ed.), 7th ed. Champaign, IL, USA. 252pp.
- Yoshioka H., Nagasawa T. and Yamada, H. 1991. Purification and characterization of aryl acylamidase from *Nocardia globerulea*. *European Journal of Biochemistry*, 199: 17-24.
- Yun, M., Chen, W., Deng, F. and Yogo, Y. 2007. Propanil and swep inhibit 4-coumarate: CoA ligase activity *in vitro*. *Pest Management Science*, 63: 815-820.

- Zeyer, J. and Kearney, P.C. 1982. Microbial metabolism of propanil and 3,4-dichloroaniline. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 17: 224-231.
- Γιαννοπολίτης Κ.Ν. Οδηγός Γεωργικών Φαρμάκων 2005, Εκδόσεις Αγροτύπος Α.Ε.
- Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. 2002. Ζιζανιολογία. Ζιζάνια, Ζιζανιοκτόνα, Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης. 2^η Έκδοση. Εκδόσεις Αγροτύπος ΑΕ, Αθήνα, σελ. 420.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΦΥΤΑ ΜΕΓΑΛΗΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑΣ-ΔΕΚΤΕΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

Η έκταση που καταλαμβάνουν, γενικά, τα αγρωστώδη σήμερα στη χώρα μας αντιστοιχεί στο 60% περίπου των εκτάσεων που καλλιεργούνται με φυτά μεγάλης καλλιέργειας ή είναι αροτραίες καλλιέργειες. Λαμβάνοντας υπόψη τη σημαντική αύξηση των αποδόσεων που σημειώθηκε από το 1940 έως το 2006 και που κυμάνθηκε από τους 1.39 εκατομ. τόνους σε 5.86 εκατομ. τόνους, παρόλη τη σημαντική μείωση των καλλιεργούμενων εκτάσεων με αγρωστώδη στη χώρα μας κατά το ίδιο χρονικό διάστημα, δηλαδή από τα 15 εκατομ. στρ. το 1940 στα 9.5 εκατομ. στρ. το 2006, (ΕΣΥΕ 2004, FAOSTAT, 2006), γίνεται αντιληπτή η σημαντική συμβολή της εντατικοποιημένης γεωργίας στις αποδόσεις των αγρωστωδών, που περιλαμβάνει την καλλιέργεια βελτιωμένων ποικιλιών, την εφαρμογή κατάλληλων καλλιεργητικών φροντίδων και, κυρίως, την εκτεταμένη εφαρμογή φυτοπρο-στατευτικών προϊόντων (καταπολέμηση εχθρών, ασθενειών και ζιζανίων), καθώς και τη χρήση λιπασμάτων.

Τα φυτά μεγάλης καλλιέργειας λόγω της εξάπλωσής τους και επομένως των υψηλών απαιτήσεών τους σε ζιζανιοκτονία, δέχονται επί σειρά ετών εκτεταμένες επεμβάσεις. Λαμβάνοντας υπόψη την ανθεκτικότητά τους τόσο στα ζιζανιοκτόνα όσο και στα προϊόντα αποδόμησης αυτών σε συνδυασμό με την επιβάρυνση που υφίστανται τα ελληνικά αγροτικά εδάφη λόγω της εντατικοποιημένης γεωργίας, τα φυτά μεγάλης καλλιέργειας, αλλά και τα συγκαλλιεργούμενα με αυτά φυτά, καθίστανται κατάλληλα για εφαρμογές εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών (αλλά και άλλων περιβαλλοντικών μέσων).

Η καταλληλότητά τους ως εξυγιαντών ενισχύεται και από τα μορφολογικά και φυσιολογικά χαρακτηριστικά τους, όπως την καλή ανάπτυξη του ριζικού τους συστήματος, το γρήγορο ρυθμό ανάπτυξης και την ικανότητά τους να παράγουν υψηλές ποσότητες βιομάζας, που συνεπάγονται την απομάκρυνση μεγάλων ποσοτήτων ρύπων από το έδαφος σε σύντομο χρονικό διάστημα (υψηλοί ρυθμοί πρόσληψης).

Εκτός των χαρακτηριστικών αυτών, ιδιαίτερο ρόλο στην επιλογή των χρησιμοποιούμενων φυτών για την εργασία αυτή, έπαιξε και η προσαρμοστικότητά τους σε διαφορετικά θερμοϋγρομετρικά περιβάλλοντα, καθώς και η δυνατότητα

καλλιέργειάς τους σε ποικιλία εδαφολογικών συνθηκών. Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμη η σύντομη αναφορά γενικών πληροφοριών για τα χρησιμοποιούμενα στην παρούσα διατριβή χειμερινά και εαρινά αγρωστώδη και ενός ψυχανθούς.

4.1 Αγρωστώδη

Ανάλογα με την αντοχή τους στις χαμηλές θερμοκρασίες και την εποχή σποράς, τα αγρωστώδη στη χώρα μας κατατάσσονται σε χειμερινά και εαρινά. Το σιτάρι, το κριθάρι, η βρίζα, η βρώμη και το τριτικάλε είναι χειμερινά και, συνήθως, σπέρνονται το φθινόπωρο, ενώ ο αραβόσιτος, το ρύζι, το σόργο και το κεχρί είναι εαρινά και σπέρνονται την άνοιξη.

Τα χειμερινά αγρωστώδη σπέρνονται το φθινόπωρο, που είναι η κύρια εποχή σποράς στη χώρα μας, και συνήθως τους μήνες Οκτώβριο και Νοέμβριο. Σε ορεινές περιοχές ορισμένες ποικιλίες κριθαριού και βρώμης σπέρνονται την άνοιξη. Γενικά, η φθινοπωρινή σπορά προτιμάται από την ανοιξιάτικη γιατί δίνει μεγαλύτερες αποδόσεις (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008). Πιο συγκεκριμένα το σιτάρι σπέρνεται στη χώρα μας σχεδόν αποκλειστικά κατά το φθινόπωρο και χειμώνα, διότι την άνοιξη παρουσιάζει μειωμένες αποδόσεις. Την εποχή αυτή το σιτάρι αντικαθίσταται από το κριθάρι. Ανάλογα με το χρόνο σποράς διακρίνουμε τις πρώιμες από τις 15 Οκτωβρίου έως τις 15 Νοεμβρίου, τις όψιμες σπορές από τις 15 Νοεμβρίου έως τις 15 Δεκεμβρίου και τις πολύ όψιμες από τις 15 Δεκεμβρίου μέχρι τις 15 Ιανουαρίου. Γενικά, η σπορά σε ορεινές περιοχές γίνεται τον Οκτώβριο, επειδή η πολύ πρώιμη ή πολύ όψιμη σπορά παρουσιάζει μειονεκτήματα. Σε ό,τι αφορά το κριθάρι, κατά μέσο όρο για την Ελλάδα, η χειμερινή σπορά πρέπει να γίνεται από τα μέσα μέχρι τέλη Νοεμβρίου. Σε περιοχές με ήπιο χειμώνα, η σπορά συνιστάται να γίνεται κατά τους μήνες Νοέμβριο-Δεκέμβριο. Η ανοιξιάτικη σπορά πρέπει να γίνεται όσο το δυνατόν νωρίτερα (μετά το πέρας των ανοιξιάτικων παγετών), δηλαδή από τα τέλη Φεβρουαρίου μέχρι τα μέσα Μαρτίου, ανάλογα με την περιοχή. Σε ορεινές, για παράδειγμα, περιοχές η σπορά πρέπει να γίνεται όσο το δυνατόν πιο νωρίς την άνοιξη, όπου μπορούν να χρησιμοποιηθούν φθινοπωρινοί και ανοιξιάτικοι τύποι. Αν το κριθάρι προορίζεται για βόσκηση, τότε πρέπει να σπέρνεται πολύ νωρίτερα, δηλαδή από τα μέσα Αυγούστου έως τις αρχές Σεπτεμβρίου. Δεδομένου ότι οι αποδόσεις του τριτικάλε είναι πολύ μειωμένες όταν η σπορά του γίνεται την άνοιξη, η καλλιέργειά του στη χώρα μας έχει καθιερωθεί να γίνεται κατά τη φθινοπωρινή

περίοδο (Καραμάνος, 2008; Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

Όταν η κύρια καλλιέργεια είναι ο αραβόσιτος, η σπορά του γίνεται την άνοιξη και κλιμακώνεται από τις αρχές μέχρι τέλος Απριλίου, ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες της κάθε περιοχής. Ειδικότερα, η θερμοκρασία του εδάφους θα πρέπει να έχει φθάσει τους 10 °C και να δείχνει τάση σταθεροποίησης, δεδομένου ότι η ελάχιστη απαιτούμενη θερμοκρασία για το φύτρωμα των σπόρων είναι περίπου 10 °C (το φύτρωμα καθυστερεί αρκετά μεταξύ 10 και 15 °C). Κατά συνέπεια, ο καταλληλότερος χρόνος σποράς είναι εκείνος κατά τον οποίο η θερμοκρασία του εδάφους στο συνηθισμένο βάθος σποράς (5 cm για τις ελληνικές συνθήκες την περίοδο Απριλίου-Μαΐου) είναι τουλάχιστον 15-16 °C. Οι θερμοκρασίες αυτές παρατηρούνται στη χώρα μας, συνήθως, από τις αρχές με μέσα Απριλίου. Γενικά, η σπορά του αραβοσίτου εξαρτάται από την περιοχή, την ακολουθούμενη αμειψισπορά και την τεχνική καλλιέργειας και κλιμακώνεται από τα τέλη Μαρτίου με αρχές Απριλίου έως τον Ιούλιο. Στην επίσπορη καλλιέργεια, η σπορά διενεργείται αμέσως μετά τη συγκομιδή της προηγούμενης καλλιέργειας, από τα τέλη Ιουνίου έως τις αρχές Ιουλίου. Ειδικά για την παραγωγή χλωρής μάζας, η σπορά μπορεί να είναι και πολύ οψιμότερη, δηλαδή να διενεργείται μέχρι και τις αρχές Αυγούστου. Γενικά, έχει διαπιστωθεί ότι οι πρώιμες σπορές αραβοσίτου δίνουν μεγαλύτερη παραγωγή σε σχέση με τις οψιμότερες.

Η σπορά του ρυζιού πραγματοποιείται μόνο όταν η θερμοκρασία του αέρα ή του ξηρού εδάφους (σε κατακλυζόμενες και μη καλλιέργειες) ανέλθει και σταθεροποιηθεί στους 15 °C και η θερμοκρασία του νερού κατάκλυσης είναι τουλάχιστον 12 °C. Στη χώρα μας πραγματοποιείται, συνήθως, από μέσα Απριλίου μέχρι τέλη Μαΐου. Στη Β. Ελλάδα, ο τύπος japonica σπέρνεται από 1 έως 15 Μαΐου, διάστημα στο οποίο εντοπίζονται οι ευνοϊκότερες περιβαλλοντικές συνθήκες, και ο τύπος indica, που απαιτεί υψηλότερες θερμοκρασίες για το φύτρωμα, 5 ημέρες αργότερα, δηλαδή από 5 έως 15 Μαΐου (Καραμάνος, 1999; Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

4.1.1 Χειμερινά

Από τις καλλιεργούμενες εκτάσεις με αγρωστώδη στη χώρα μας, τα χειμερινά αγρωστώδη καταλαμβάνουν περίπου το 80% (ΕΣΥΕ 2004, FAOSTAT, 2006), δεδομένου ότι, σε αντίθεση με τις ανοιξιάτικες καλλιέργειες, αξιοποιούν τις μη

αρδευόμενες εκτάσεις κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού το οποίο χαρακτηρίζεται από περιορισμένες βροχοπτώσεις. Η σημαντικότητά τους οφείλεται, επίσης, στο ότι αξιοποιούν φτωχές, άγονες και ορεινές εκτάσεις, στις οποίες αποδίδουν οικονομικά σε αντίθεση με οποιαδήποτε άλλη καλλιέργεια. Μεταξύ των τεσσάρων χειμερινών αγρωστωδών, πρώτη θέση κατέχει το σιτάρι και σε μεγάλη απόσταση ακολουθεί το κριθάρι, ενώ πολύ μικρότερη σπουδαιότητα έχουν η βρώμη και η σίκαλη. Το τριτικάλε, ή αλλιώς σιταρόβριζα, αξιοποιεί, όπως όλα τα χειμερινά αγρωστώδη, οριακά εδάφη, αλλά με δυνατότητα για μεγαλύτερες αποδόσεις και, επομένως, θα μπορούσε να έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τη χώρα μας.

Το σιτάρι ανήκει στο γένος *Triticum* (van Slageren, 1994) στο οποίο διακρίνονται, ως προς την εξάπλωσή τους, δυο βασικά είδη από τα οποία το πιο διαδεδομένο παγκοσμίως μέχρι και σήμερα είναι το κοινό σιτάρι *T. aestivum* L. subsp. *aestivum* ή αλλιώς μαλακό σιτάρι (όπως συχνά αναφέρεται στη χώρα μας), ακολουθούμενο με διαφορά από το σκληρό σιτάρι *T. turgidum* L. subsp. *durum* (Desf.) Husn.. Το κοινό ή μαλακό και το σκληρό σιτάρι είναι τα είδη που καλλιεργούνται στη χώρα μας (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008). Το κριθάρι ανήκει στο γένος *Hordeum*. Αναφέρονται διάφορες ταξινομήσεις των καλλιεργούμενων και μη καλλιεργούμενων τύπων κριθαριού. Σύμφωνα με νεότερη ταξινόμηση (Hancock, 2004), όλοι οι καλλιεργούμενοι τύποι ανήκουν στο είδος *Hordeum vulgare* L. subsp. *vulgare* και οι άγριοι τύποι στο *Hordeum vulgare* L. subsp. *spontaneum*. Οι Wiersema and Leon (1999) αναφέρουν τα συνώνυμα του καλλιεργούμενου είδους, τα *Hordeum distichon* L., *Hordeum hexastichon* L., *Hordeum irregulare* A.E. Aberg and Wiebe, *Hordeum sativum* Jess. Το είδος τριτικάλε προέρχεται από διασταυρώσεις σίτου και σίκαλης και επομένως το κοινό του όνομα (triticale) προέρχεται από το συνδυασμό των ονομάτων των δυο παραπάνω γενών, δηλαδή των *Triticum* (σιτάρι) και *Secale* (σίκαλη) και ισχύει για όλα τα είδη που προήλθαν από διασταυρώσεις σιταριού και σίκαλης. Το επιστημονικό όνομα του είδους των τριτικάλε που έχει επικρατήσει είναι το \times *Triticosecale* Wittmack και δόθηκε στο γόνιμο υβρίδιο που προήλθε από τη διασταύρωση σιταριού και σίκαλης (Stoskopf, 1985).

Η ποικιλία σίτου Μεξικάλι, αποτελείται από φυτά ύψους 85 έως 95 cm που χαρακτηρίζονται από στάχυ παράλληλο, μέσης συμπάγειας, λευκό με άγανα λευκά και σπόρο ωοειδή, μεγάλο, χρώματος ανοιχτού κεχριμπαρένιου. Σε ό,τι αφορά τα αγρονομικά και φυσιολογικά χαρακτηριστικά, πρόκειται για πολύ πρώιμη ποικιλία,

με μέτριο αδελφωμα, μεγάλη αντοχή στο πλάγιασμα, μέτρια αντοχή στον παγετό της άνοιξης, αντοχή στις περισσότερες μυκητολογικές ασθένειες (ανθεκτική στην μαύρη και κίτρινη σκωρίαση και ευαίσθητη στην καστανή) και μέτρια αντοχή στις άλλες ασθένειες. Ενδείκνυται για πρώιμη σπορά, όπου η απαιτούμενη ποσότητα σπόρου ανέρχεται στα 18 με 20 Kg ανά στρέμμα (www.cerealinstitute.gr).

Η ποικιλία κριθαριού Δήμητρα, αποτελείται από φυτά ύψους 80 έως 90 cm και τύπο στάχυ δίστοιχο. Σε ό,τι αφορά τα αγρονομικά και φυσιολογικά χαρακτηριστικά της, είναι μεσοπρώιμη ποικιλία, με πλούσιο αδελφωμα, πολύ καλή αντοχή στο πλάγιασμα, καλή αντοχή στον παγετό του χειμώνα και της άνοιξης και πολύ καλή αντοχή στις ασθένειες (ωίδιο, ρυγχοσπόριο, ελμινθοσπόριο, κ.ά.). Το βάρος των 1000 κόκκων ανέρχεται στα 38 έως 44 gr. Παρουσιάζει πολύ καλή προσαρμοστικότητα σε διάφορους τύπους εδαφοκλιματικών συνθηκών, ενώ είναι ειδική για βιολογική καλλιέργεια σε οικολογικά συστήματα αμειψισποράς. Η απόδοσή της είναι εξαιρετική. Ενδείκνυται για φθινοπωρινή σπορά σε όλες τις περιοχές, και για ανοιξιιάτικη στις πολύ ψυχρές περιοχές. Η χρήση της είναι κτηνοτροφική, ενώ είναι κατάλληλη και για ανθρώπινη κατανάλωση (www.cerealinstitute.gr).

Η ποικιλία τριτικάλε Θίσβη είναι αγανοφόρος ποικιλία, ψηλή (φυτά ύψους 110±5 cm), με δυνατό καλάμι, μέτριο αδελφωμα, πολύ ανταγωνιστική με τα ζιζάνια και άλλα φυτικά είδη γενικότερα, με άριστη αντοχή στο πλάγιασμα και το ψύχος. Δίνει πολύ καλές αποδόσεις και προσαρμόζεται καλύτερα από τις υπόλοιπες ποικιλίες τριτικάλε στα αμμώδη εδάφη. Ο σπόρος είναι μέτριου μεγέθους, γεμίζει ικανοποιητικά και είναι κατάλληλος για ψωμί και για κτηνοτροφία. Ενδείκνυται για πρώιμη σπορά, όπου η απαιτούμενη ποσότητα σπόρου ανέρχεται στα 18 με 20 Kg ανά στρέμμα (www.cerealinstitute.gr).

Γενικά, η θερμοκρασία και η υγρασία του εδάφους καθορίζουν την έναρξη της βλάστησης όλων των χειμερινών αγρωστωδών. Η ελάχιστη θερμοκρασία που απαιτείται για το φύτεμα τους είναι οι 4 °C και η άριστη οι 22 με 25 °C. Σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 35 °C η βλάστηση γίνεται ακανόνιστα ή αναστέλλεται (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

Πιο συγκεκριμένα, το σιτάρι (όπως λίγα φυτά) έχει ικανοποιητική παραγωγή σε μεγάλη ποικιλία εδαφοκλιματικών συνθηκών (Gooding and Davies, 1997). Δεδομένου ότι είναι φυτό τύπου C₃, ευνοείται από σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Η ελάχιστη θερμοκρασία φυτρώματος και ανάπτυξης των φυτών είναι 3 έως 4 °C, η

άριστη 20 έως 25 °C και η μέγιστη 32 έως 35 °C (Porter and Gawith, 1999) ή 30-32 °C. Επιπλέον, σαν φυτό τύπου C₃ έχει την ιδιότητα κορεσμού του φωτοσυνθετικού του μηχανισμού στο 1/3-1/2 της πλήρους ηλιοφάνειας σε συνθήκες αγρού (Χρονοπούλου-Σερέλη και Φλόκας, 2010), οπότε ο ρυθμός φωτοσύνθεσης φθάνει τα 30-35 mg CO₂ dm⁻² h⁻¹. Οι άριστες θερμοκρασίες, για φωτοσύνθεση, κυμαίνονται από 10 έως 25 °C. Σε συνθήκες μικρής ημέρας παρατηρείται επιμήκυνση του βλαστικού σταδίου, σε αντίθεση με τις συνθήκες μεγάλης ημέρας όπου επιταχύνεται η έναρξη της άνθησης (Δαλιάνης, 1983a). Η αντοχή του, σε συνθήκες ανεπαρκούς εδαφικής υγρασίας, αποδίδεται στην ικανότητα προσαρμογής του, όπως την ανάπτυξη βαθύτερου ριζικού συστήματος (Aggarwal and Sinha, 1987), παρόλο που δεν συγκαταλέγεται στα φυτά που αντέχουν στη ξηρασία. Παρά το ότι το σιτάρι μπορεί να καλλιεργηθεί σε ποικιλία εδαφών (από αμμώδη μέχρι βαριά αργιλώδη), ευδοκیمی σε εδάφη μέσης σύστασης μέχρι βαριά (αμμοπηλώδη, πηλώδη, αργιλώδη) και τις υψηλότερες αποδόσεις δίνει σε γόνιμα, βαθιά, καλώς στραγγιζόμενα ιλυοπηλώδη ή αργιλοπηλώδη εδάφη. Τα πολύ ελαφρά ή αργιλώδη εδάφη δεν συνιστώνται. Ελαφρά εδάφη συνιστώνται, ιδίως, σε ξηρές περιοχές. Επίσης, δεν ευδοκیمی σε εδάφη με υψηλό υδατικό ορίζοντα. Εδάφη πλούσια σε οργανική ουσία, δημιουργούν προδιάθεση για πλάγιασμα (Καραμάνος, 2008). Δεδομένου ότι το σιτάρι είναι μέτρια ανθεκτικό στην οξύτητα, το ελάχιστο pH που συνιστάται για την καλλιέργεια του σιταριού είναι το 5.5 (Carver and Ownby, 1995), ενώ υψηλότερες αποδόσεις διαπιστώνονται σε εδάφη με ακόμη μεγαλύτερο pH που κυμαίνεται από 7.0 έως 8.5 (Delorit et al., 1984).

Η ελάχιστη θερμοκρασία στην οποία φυτρώνει το κριθάρι είναι 3-4 °C, η άριστη γύρω στους 15 έως 20 °C και η μέγιστη στους 28 έως 30 °C. Παρουσιάζει μικρότερη αντοχή στο κρύο σε σχέση με το σιτάρι και τη σίκαλη (Fowler and Limin, 1987; Kolar et al., 1991) και μεγαλύτερη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες που είναι λιγότερο επιζήμιες για το κριθάρι σε σχέση με το ίδιο φυτό. Το κριθάρι αναπτύσσεται, γενικά, σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών (Δαλιάνης, 1983a). Η βλαστητική ανάπτυξη ευνοείται από σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες (16-18 °C), ενώ η αναπαραγωγική από υψηλότερες (25-35 °C). Είναι φυτό μεγάλης ημέρας. Μεταξύ τους οι ποικιλίες διαφοροποιούνται σημαντικά ως προς τις απαιτήσεις τους σε φωτοπερίοδο, ενώ υπάρχουν πολλές ποικιλίες που χαρακτηρίζονται ως αδιάφορες φωτοπεριόδου (Καραμάνος, 2008). Δεν αντέχει πολύ στη ξηρασία και η σπουδαιότητά του ως καλλιέργειας σε ξηροθερμικά κλίματα, έγκειται στην

πρωιμότητά του, εξαιτίας της οποίας αποφεύγεται η περίοδος ξηρασίας και επομένως δύναται να αποδώσει σε ξηρικές συνθήκες (Stanca et al., 2003). Προσαρμόζεται καλύτερα σε βαθιά, πηλώδη εδάφη (ευδοκιμεί κυρίως σε πηλώδη και αργιλοπηλώδη εδάφη), που αποστραγγίζονται καλά, καθώς υποφέρει από περίσσεια υγρασίας (ο υδατικός ορίζοντας πρέπει να βρίσκεται οπωσδήποτε κάτω από τα 2 m), με pH =6 - 7.5, 8 (απαιτεί εδάφη λιγότερο όξινα από το σιτάρι), ενώ έχει χαμηλές αποδόσεις σε αμμώδη και συνεκτικά. Μπορεί να καλλιεργείται και να αποδίδει ικανοποιητικά και σε εδάφη λιγότερο γόνιμα από ό,τι το σιτάρι, ενώ η μεγάλη γονιμότητα του εδάφους προκαλεί πλάγιασμα των φυτών και είναι επομένως επιζήμια. Όπως όλα σχεδόν τα χειμερινά αγρωστώδη, το κριθάρι είναι ευαίσθητο στα όξινα εδάφη και περισσότερο ευαίσθητο από τη σίκαλη, τη βρώμη, το κεχρί και το σιτάρι (Bona et al., 1991). Σε τιμές εδαφικού pH μικρότερες του 5.5, εμφανίζει τοξικότητα αλουμινίου (Ma et al., 1997; Gallardo et al., 1999), δεδομένου ότι μεταξύ των χειμερινών αγρωστωδών είναι το περισσότερο ευαίσθητο στο μέταλλο αυτό, η διαθεσιμότητα του οποίου αυξάνεται σε όξινο εδαφικό περιβάλλον. Είναι, ωστόσο, το πιο ανθεκτικό στα άλατα, δεδομένου ότι σε όλα, σχεδόν, τα στάδια ανάπτυξής του είναι ίσως το περισσότερο ανθεκτικό στην αλατότητα από τα καλλιεργούμενα φυτά (von Bothmer, 1985). Είναι, επίσης, το πιο ανθεκτικό στην αλκαλικότητα του εδάφους (Poehlman, 1985), αφού το εύρος τιμών του εδαφικού pH από 6 μέχρι και 8.5 είναι, γενικά, αποδεκτό για την ανάπτυξη του.

Το τριτικάλε αναπτύσσεται καλύτερα σε ψυχρό περιβάλλον και μεγάλο υψόμετρο (μέχρι και 2600 m), όπου συναγωνίζεται και συνήθως ξεπερνά σε αποδόσεις το σιτάρι. Έτσι, η μεγαλύτερη ανθεκτικότητα του τριτικάλε (κυρίως στα πρώτα στάδια ανάπτυξης), στο κρύο σε σχέση με το σιτάρι, καθιστά ικανή την αντικατάσταση του τελευταίου από χειμερινές ποικιλίες τριτικάλε στις πιο ψυχρές περιοχές. Επίσης, το τριτικάλε είναι αποδοτικότερο από το σιτάρι και σε χαμηλά υψόμετρα, εάν και εφόσον επικρατούν σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες. Υψηλές θερμοκρασίες, κατά την πρώτη ανάπτυξη, προκαλούν ανωμαλίες και τελική μείωση των αποδόσεων. Παρόλο που το τριτικάλε ήταν φυτό μεγάλης ημέρας (καθυστερούσε την ωρίμανσή του σε συνθήκες μικρής φωτοπεριόδου), σήμερα έχουν αναπτυχθεί ποικιλίες σχετικά αδιάφορες στη φωτοπερίοδο, οι οποίες αδελφώνουν λίγο και παράγουν βραχείς στάχεις σε συνθήκες μεγάλης ημέρας. Το τριτικάλε, παρόλο που παρουσιάζει ίδιες γενικά απαιτήσεις σε έδαφος με το σιτάρι, παρουσιάζει μεγαλύτερη ανθεκτικότητα από το σιτάρι σε όξινα pH (αποδίδει και σε pH=4.5). Αξιοποιεί

φτωχά, ημίξηρα, αμμώδη και όξινα εδάφη, στα οποία έχει μεγαλύτερες αποδόσεις από το σιτάρι (κάτι που δε συμβαίνει σε εδάφη υψηλής γονιμότητας) και επομένως μπορεί σε τέτοιου είδους εδάφη να το υποκαταστήσει. Εδάφη, με υψηλές συγκεντρώσεις αλουμινίου και χαλκού (Stoskopf, 1985) στα οποία δεν δύναται να καλλιεργηθούν άλλα αγρωστώδη, μπορούν, επίσης, να αξιοποιηθούν με το τριτικάλε. Δεδομένου επιπλέον ότι αποτελεί ανθεκτικό είδος στην αλατότητα, μπορεί, επίσης, να καλλιεργηθεί και σε αλατούχα εδάφη όπου δίνει ικανοποιητικές αποδόσεις (Fageria, 1992). Σε γόνιμα εδάφη το τριτικάλε δίνει καλές αποδόσεις. Από πειράματα του Ινστιτούτου Αγρωστωδών Θεσσαλονίκης (Γκόγκας, 1991) έχει προκύψει η υψηλή αποδοτικότητα ποικιλιών τριτικάλε σε γόνιμα εδάφη, η οποία ξεπέρασε έως και 10%, την καλύτερη ποικιλία σιταριού.

Τα κυριότερα αγρωστώδη ζιζάνια που εμφανίζονται στις καλλιέργειες των χειμερινών αγρωστωδών της χώρας μας είναι η αγριοβρώμη (*Avena sterilis* L.), η ήρα (*Lolium rigidum* Gaud. κ.ά), η φάλαρη (*Phalaris* spp.), η αλεπονουρά (*Alopecurus myosuroides* Hunds.), το μίλιο (*Milium vernale* Bieb.), ενώ τα σπουδαιότερα πλατύφυλλα ζιζάνια είναι η κολλητσίδα (*Gallium* spp.), η παπαρούνα (*Papaver rhoeas* L.), το άγριο σινάπι (*Sinapis arvensis* L.) και η βερόνικα (*Veronica* spp.) (Γιαννοπολίτης και Ελευθεροχωρινός, 1991; Γιαννοπολίτης, 2004). Ο αποτελεσματικότερος και πιο διαδεδομένος τρόπος αντιμετώπισης των ζιζανίων είναι η εφαρμογή ζιζανιοκτόνων. Το μεγαλύτερο μέρος αυτών καταπολεμά μεμονωμένα τα αγρωστώδη ή πλατύφυλλα ζιζάνια, ενώ περιορισμένος είναι ο αριθμός των ζιζανιοκτόνων που καταπολεμούν ταυτοχρόνως αγρωστώδη και πλατύφυλλα. Η εφαρμογή τους γίνεται προφυτρωτικά ή τις περισσότερες φορές μεταφυτρωτικά, σε στάδιο του φυτού, που υποδεικνύεται από το είδος του ζιζανιοκτόνου (Ελευθεροχωρινός, 2002). Επιπλέον, η εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων πρέπει να γίνεται όταν ο πληθυσμός των ζιζανίων είναι αρκετά μεγάλος, έτσι ώστε να δικαιολογείται το κόστος εφαρμογής τους, δεδομένου ότι τα χειμερινά αγρωστώδη είναι εκτατικές καλλιέργειες και δεν πρέπει να επιβαρύνονται με επιπρόσθετες επεμβάσεις που αυξάνουν το κόστος.

Πρέπει ακόμη να αναφερθεί ότι, από τα παραπάνω αναφερόμενα ζιζάνια, η ήρα και η παπαρούνα συγκαταλέγονται μεταξύ των πέντε ειδών ζιζανίων της χώρας μας και έχουν αναπτύξει ανθεκτικούς βιότυπους στο ζιζανιοκτόνο chlorsulfuron (Kotoula-Syka et al., 2000; Heap, 2008).

4.1.2 Εαρινά

Από τα τέσσερα εαρινά αγρωστώδη μεγαλύτερη σημασία, για τη χώρα μας, κατέχουν ο αραβόσιτος και το ρύζι, των οποίων οι αποδόσεις κατατάσσονται μεταξύ των μεγαλύτερων αποδόσεων παγκοσμίως. Ο αραβόσιτος καλλιεργείται σε γόνιμα εδάφη και απαιτεί άφθονη άρδευση και το ρύζι σε αλατούχα και αλκαλιωμένα εδάφη (συντελεί και στη βελτίωση αυτών των εδαφών), παρουσία άφθονου νερού για άρδευση.

Πιο συγκεκριμένα, ο αραβόσιτος στη χώρα μας, καλλιεργείται αποκλειστικά σε αρδευόμενες εκτάσεις και μάλιστα σε περιοχές όπου υπάρχει άφθονο νερό και αρδευτικά δίκτυα, δεδομένου ότι έχει μεγάλες απαιτήσεις σε νερό για ικανοποιητική παραγωγή. Τέτοια γεωγραφικά διαμερίσματα είναι η Μακεδονία, η Θράκη και η Δ. Στερεά Ελλάδα, σε αντίθεση με περιοχές, όπως τη Θεσσαλία που η καλλιεργούμενη έκταση είναι μικρότερη, καθώς το νερό είναι αντλούμενο και το κόστος άρδευσης υψηλό (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008). Από παλαιότερα δεδομένα της Εθνικής Στατιστικής Υπηρεσίας πάνω στην κατανομή των καλλιεργούμενων εκτάσεων με αραβόσιτο στα διάφορα διαμερίσματα της χώρας, διαπιστώνεται ότι το μεγαλύτερο μέρος (περισσότερο από το 35%) της ολικής παραγωγής προέρχεται από τη Μακεδονία (Καραμάνος, 1999).

Το ρύζι αποτελεί μια από τις δυναμικότερες καλλιέργειες στη χώρα μας και απαντάται κυρίως στους Νομούς Θεσσαλονίκης (51%), Σερρών (16%) και λιγότερο στους Νομούς Καβάλας (8%), Ημαθίας (7%), Φθιώτιδας (5%), Αιτωλοακαρνανίας (6%), Πιερίας (6%) και σε έξι άλλους Νομούς (1%) (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008). Μεγαλύτερη απόδοση κατά την πενταετία 2001-2005 καταγράφηκε στο Νομό Θεσσαλονίκης (www.cerealinsitute.gr), ενώ η Ελλάδα κατατάσσεται στις τέσσερις χώρες με την υψηλότερη απόδοση στον κόσμο μετά την Αυστραλία, τις ΗΠΑ και την Αίγυπτο.

Τα καλλιεργούμενα είδη αραβοσίτου ανήκουν στο *Zea maize* L. subsp. *mays*. Μεταξύ των βάσιμων θεωριών ως προς τη βοτανική του προέλευση, προκύπτει ότι ο πιθανότερος πρόγονος του αραβοσίτου είναι το είδος *Zea mays* L. subsp. *mexicana* (Schrad.) Pitis., με παλαιότερες ονομασίες τις *Euchlaena mexicana* Schrad. και *Zea mexicana* (Schrad.) Kuntze κοινώς γνωστές ως teosinte (Hancock, 2004).

Το ρύζι ανήκει στο γένος *Oryza*. Το γένος αυτό περιλαμβάνει 20 άγρια είδη πλήρως αναγνωρισμένα (Chang, 2003) και δυο μόνο καλλιεργούμενα είδη το *Oryza*

sativa L. και το *Oryza glaberrima* Stend.. Στο *Oryza sativa* ανήκουν τρεις οικοτύποι, οι *indica*, *japonica* και *javanica* (Nayar, 1973; De Datta, 1987c). Στην Ελλάδα, καλλιεργούνται ποικιλίες τύπου *indica* και *japonica*. Η αναλογία των καλλιεργούμενων εκτάσεων μεταξύ τους εξαρτάται από την εκάστοτε διαμόρφωση της τιμής του προϊόντος, από την παραγωγικότητα των ποικιλιών και τη δυνατότητα διάθεσης του προϊόντος. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι οι ποικιλίες τύπου *indica* την περίοδο 1969-1989, καταλάμβαναν κατά μέσο όρο μόλις το 12% της καλλιεργούμενης έκτασης, ενώ το ποσοστό έφθασε το 66% την περίοδο 2001-2005 (www.cereal institute.gr). Το Ινστιτούτο Αγρωστωδών έχει δημιουργήσει αρκετές ποικιλίες και των δυο τύπων (περισσότερες του τύπου *japonica*), οι οποίες καταλαμβάνουν σημαντικό μέρος των εκτάσεων που καλλιεργούνται με ρύζι στη χώρα μας (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

Η ποικιλία αραβοσίτου Πτολεμαίος περιλαμβάνει φυτά ύψους 230 έως 250 cm αρκετά ανθεκτικών στο πλάγιασμα με μέτριο ύψος έκφυσης σπάδικα 110 έως 120 cm. Ο σπάδικας είναι μακρύς με μήκος 28 cm και με 14 έως 16 σειρές και κόκκινο άξονα. Ο σπόρος είναι τύπου Dent, κίτρινου χρώματος, επιμήκης, μεγάλου μεγέθους με βάρος 1000 σπόρων 400 περίπου gr. Είναι ποικιλία πολύ ανθεκτική στο γυμνό άνθρακα και ελμινθοσπόριο και αρκετά ανθεκτική στο φουζάριο. Είναι κατάλληλη για γόνιμα και μέτριας γονιμότητας εδάφη, με ευρεία προσαρμοστικότητα και μέση απόδοση 1200 έως 1400 Kg στο στρέμμα. Χάνει πολύ γρήγορα την υγρασία του σπόρου μετά τη φυσιολογική ωρίμανση. Πρέπει να συγκομίζεται έγκαιρα γιατί υπάρχει κίνδυνος να παρουσιαστεί πτώση σπαδικών (www.cereal institute.gr).

Η ποικιλία ρυζιού Διον περιλαμβάνει φυτά ύψους 100 έως 105 cm και φόβη ημιόρθια, συμπαγή, μήκους 14 cm. Με βάση τη μορφολογία του λευκού κόκκου κατατάσσεται στις μακρόσπερμες ποικιλίες, με μήκος κόκκου 6.2 mm και αναλογία μήκος προς πλάτος 2.4. Σύμφωνα με τα αγρονομικά και φυσιολογικά χαρακτηριστικά της ποικιλίας, απαιτεί 135 ημέρες από τη σπορά μέχρι την ωρίμανση, έχει μέτριο αδελφωμα, μέση αντοχή στο πλάγιασμα, καλή αντοχή στις χαμηλές θερμοκρασίες και πολύ καλή αντοχή στο τίναγμα του σπόρου. Παρουσιάζει, επίσης, αντοχή στην εντομολογική προσβολή από Σεσάμια και στη μυκητολογική ασθένεια Πυρικούλαρίωση. Το βάρος των 1000 σπόρων ανέρχεται στα 31 gr και η πολύ υψηλή απόδοση σε καρπό στα 800 έως 1000 Kg στο στρέμμα. Η περιεκτικότητα των κόκκων σε αμυλόζη ανέρχεται στο 19 έως 20 % (τύπος *Japonica*), ενώ

χαρακτηρίζεται ως άριστης ποιότητας και κατάλληλο για επεξεργασία ως μισοβρασμένου ή αλλιώς barboiled. Η ποσότητα του σπόρου που απαιτείται για τη σπορά ανέρχεται στα 20 έως 21 Kg ανά στρέμμα (www.cerealinstitute.gr).

Ο αραβόσιτος ως φυτό των θερμών περιοχών, αναπτύσσεται σε περιοχές ή εποχές του έτους που επικρατούν σχετικά υψηλές θερμοκρασίες. Πρακτικά, δεν μπορεί να αναπτυχθεί όταν η μέση θερμοκρασία του καλοκαιριού είναι μικρότερη από 19 °C ή όταν η μέση νυκτερινή θερμοκρασία κατά τους θερινούς μήνες είναι μικρότερη από 15 °C (Shaw, 1977). Δεδομένου ότι η μεταβολική δραστηριότητα είναι μειωμένη σε θερμοκρασίες μικρότερες των 10 °C, απαιτείται θερμοκρασία άνω των 10 °C για το φύτευμα (Hicks and Thomison, 2004), ενώ ελάχιστοι είναι οι γενότυποι που φυτρώνουν σε πιο χαμηλές θερμοκρασίες. Η βλαστητική ανάπτυξη αυξάνεται, σχεδόν, γραμμικά με τη θερμοκρασία από τους 15 °C έως τους 30 °C, εύρος στο οποίο εντάσσονται οι άριστες θερμοκρασίες ανάπτυξης του αραβόσιτου. Μπορεί να αναπτυχθεί και σε υψηλότερες θερμοκρασίες, με την προϋπόθεση της επάρκειας νερού σε όλα τα στάδια της ανάπτυξης. Δεν υπάρχει ανώτερο όριο θερμοκρασίας για την ανάπτυξη του αραβόσιτου, αλλά η απόδοση μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από τους 30-32 °C (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008). Οι Farham et al. (2007) επισημαίνουν ότι ο αραβόσιτος παρουσιάζει μικρή ανάπτυξη σε θερμοκρασίες μικρότερες των 10 °C και μεγαλύτερες των 45 °C και ότι μεγαλύτερες αποδόσεις σημειώνονται σε περιοχές όπου χρησιμοποιεί 130 με 140 ημέρες έως την ωρίμανση, σε μέγιστη θερμοκρασία ημέρας τους 24 έως 30 °C. Κατά τους Hicks and Thomison (2004), οι ρυθμοί φωτοσύνθεσης και αύξησης μεγιστοποιούνται μεν στους 30-35 °C, αλλά θερμοκρασίες υψηλότερες των 30 °C κατά τη διάρκεια της ημέρας ασκούν μάλλον ανασταλτική επίδραση στο ρυθμό ανάπτυξης και, κατ' επέκταση, στις αποδόσεις, διότι οι υψηλές θερμοκρασίες σχετίζονται με αυξημένες απώλειες νερού λόγω εξατμισοδιαπνοής.

Ο αραβόσιτος λόγω καταγωγής του θεωρείται φυτό βραχείας ημέρας. Μεγάλες ημέρες προκαλούν επιμήκυνση στη διάρκεια της βλαστητικής περιόδου με αποτέλεσμα τη μεγάλη ανάπτυξη του φυτικού σώματος (ύψος φυτών, μέγεθος και αριθμός φύλλων) και την πολύ όψιμη εμφάνιση των ταξιανθιών, εις βάρος της παραγωγής καρπού (Δαλιάνης, 1983b). Νεότερα δεδομένα αποδεικνύουν ότι υπάρχουν γονότυποι λιγότερο ευαίσθητοι στη φωτοπερίοδο, που δύναται, έτσι, να καλλιεργηθούν σε διάφορα γεωγραφικά πλάτη. Από την άποψη του φωτοσυνθετικού

του μηχανισμού, ο αραβόσιτος είναι φυτό τύπου C_4 και ο ρυθμός καθαρής φωτοσύνθεσης είναι πολύ υψηλότερος (περίπου διπλάσιος) σε σύγκριση με αυτόν στα χειμερινά αγρωστώδη τύπου C_3 (σιτάρι, κριθάρι, ρύζι, βρώμη) λόγω της μεγαλύτερης ικανότητας δέσμευσης του CO_2 και της απουσίας φωτοαναπνοής. Έτσι, ο ρυθμός καθαρής φωτοσύνθεσης φύλλων αραβοσίτου, κάτω από συνθήκες άπλετου φυσικού φωτισμού, φθάνει τα $60-80 \text{ mg } CO_2 \text{ dm}^{-2} \text{ φύλλου h}^{-1}$, ενώ για τα άλλα αγρωστώδη του τύπου C_3 είναι της τάξης των $30 \text{ mg } CO_2 \text{ dm}^{-2} \text{ φύλλου h}^{-1}$. Σε αντίθεση με τα αγρωστώδη του τύπου C_3 , ο μηχανισμός φωτοσύνθεσης στον αραβόσιτο είναι εξαιρετικά αποδοτικός σε συνθήκες υψηλού φωτισμού, επειδή ακριβώς τα φυτά C_4 δεν δείχνουν τάση κορεσμού σε υψηλές εντάσεις ακτινοβολίας, όπως τα φυτά C_3 (Καραμάνος, 1999). Δεδομένου ότι τα φυτά αραβοσίτου δεν επιτελούν τη λειτουργία της φωτοαναπνοής, αλλά μόνο τη νυκτερινή αναπνοή, γίνεται κατανοητός ο υψηλός ρυθμός αύξησης της καλλιέργειας. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι ο ρυθμός αύξησης της καλλιέργειας του αραβόσιτου μπορεί να φθάσει τα $51 \text{ g/m}^2/\text{ημέρα}$, ενώ του σιταριού μόλις τα $18 \text{ g/m}^2/\text{ημέρα}$ (Fageria, 1992). Σε συνθήκες μειωμένης έντασης φωτισμού, τα φυτά αραβοσίτου παρουσιάζουν μικρότερη ευαισθησία κατά τα πρώτα στάδια της ανάπτυξής τους, σε αντίθεση με τη μεγαλύτερη ευαισθησία που παρουσιάζουν στις 10 με 20 ημέρες μετά την άνθηση (Gerakis and Parakosta-Tasoroulou, 1980). Δεδομένης της μεγάλης παραγωγής ξηράς ουσίας του, ο αραβόσιτος είναι φυτό απαιτητικό σε νερό για να έχει ικανοποιητικές αποδόσεις. Σε μη αρδευόμενες καλλιέργειες, η έλλειψη νερού αποτελεί το μεγαλύτερο περιοριστικό παράγοντα για υψηλότερες αποδόσεις, ακόμη και όταν εφαρμόζεται η κατάλληλη γεωργική πρακτική (Hoefl et al., 2000). Προσαρμόζεται σε διάφορα εδάφη (Farnham et al., 2007) και είναι δυνατή η καλλιέργειά του σε ένα ευρύ φάσμα τύπων εδαφών, εάν γίνουν οι απαραίτητοι καλλιεργητικοί χειρισμοί. Τα ιδεώδη εδάφη, όμως, για τον αραβόσιτο είναι τα βαθιά, μέσης σύστασης, πηλώδη έως ιλυοπηλώδη, γόνιμα, με καλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, καλή στράγγιση και μεγάλη ικανότητα συγκράτησης νερού. Τα αμμώδη εδάφη είναι ακατάλληλα, λόγω της μικρής, συνήθως, γονιμότητάς τους, της εύκολης ξήρανσής τους και των υψηλών αναγκών τους σε νερό άρδευσης. Στα συνεκτικά εδάφη δημιουργούνται προβλήματα κακού αερισμού που περιορίζουν την ανάπτυξη του ριζικού συστήματος, όπως και ολόκληρου του φυτού. Το pH των εδαφών που είναι κατάλληλο για τον αραβόσιτο, βρίσκεται μεταξύ του ελαφρώς όξινου μέχρι του ουδέτερου και κυμαίνεται από 5.6 έως 7.5 με άριστο το 6.8

(Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008). Ο αραβόσιτος συγκαταλέγεται στα φυτά που θεωρούνται μέτρια ως προς την ευαισθησία τους στην αλατότητα του εδάφους και του νερού άρδευσης. Η ευαισθησία αυτή δεν παρουσιάζεται ίδια σε όλα τα στάδια ανάπτυξης του φυτού. Έτσι, ο αραβόσιτος, κατά το στάδιο του φυτρώματος, φαίνεται να είναι αρκετά ανθεκτικός στην αλατότητα δεδομένου ότι παρατηρείται μόνο μια επιβράδυνση του σταδίου αυτού, χωρίς απώλειες στα νεαρά φυτά (Δαλιάνης, 1983b).

Το ρύζι παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα προσαρμογής. Θεωρείται φυτό των τροπικών και υποτροπικών περιοχών, δεδομένου ότι είναι το μόνο μικρό αγρωστώδες που δύναται να καλλιεργηθεί στις περιοχές αυτές, αλλά και φυτό που προσαρμόζεται πολύ καλά και στα εύκρατα κλίματα, δίνοντας μάλιστα έως και 50 % μεγαλύτερες αποδόσεις (Δαλιάνης, 1983b). Για επιτυχή καλλιέργεια απαιτεί μέση θερμοκρασία μεγαλύτερη από 20 °C σε όλη τη διάρκεια του βιολογικού κύκλου, ενώ ως άριστη θερμοκρασία ανάπτυξης θεωρούνται οι 30 έως 32 °C. Ανάλογα με την ποικιλία, οι ελάχιστες απαιτούμενες θερμοκρασίες εδάφους και νερού για το φύτεμα θεωρούνται οι 12 έως 15 °C και οι 12 °C, αντίστοιχα. Άριστη θερμοκρασία για φωτοσύνθεση είναι οι 25-30 °C. Γενικά, οι ποικιλίες τύπου *indica* απαιτούν υψηλότερες θερμοκρασίες για το φύτεμα και την έκπτυξη της φόβης, ενώ, επιπλέον, είναι περισσότερο ευαίσθητες στις χαμηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις *japonica* (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008). Οι απαιτήσεις, σε ηλιακή ακτινοβολία ενός σπουδαίου κλιματικού παράγοντα για την ανάπτυξη του ρυζιού, διαφέρουν μεταξύ των διαφόρων σταδίων ανάπτυξης. Επισημαίνεται ότι η περιορισμένη ηλιακή ακτινοβολία, κατά τη φάση της βλαστικής ανάπτυξης, έχει μικρή επίδραση στην απόδοση του ρυζιού σε αντίθεση με τις μειωμένες αποδόσεις που παρατηρούνται στις άλλες φάσεις ανάπτυξης, όπως από τη διαφοροποίηση της φόβης μέχρι τη φυσιολογική ωρίμανση των καρπών, που έχουν αυξημένες απαιτήσεις σε ακτινοβολία (De Datta, 1987a). Εδώ αξίζει να αναφερθεί ότι οι μεγαλύτερες αποδόσεις, που παρατηρούνται στις εύκρατες περιοχές σε σύγκριση με τις τροπικές, αποδίδονται στις μικρότερες θερμοκρασίες, τη μεγάλη διάρκεια της ημέρας και τα υψηλά επίπεδα ηλιακής ακτινοβολίας κατά την ωρίμανση των καρπών (De Datta, 1987a). Το ρύζι, γενικά, είναι φυτό βραχείας ημέρας και ευαίσθητο στη φωτοπερίοδο (Vergara and Chang, 1976). Τα φυτά δεν αντιδρούν στη φωτοπερίοδο στα πρώτα στάδια ανάπτυξης (2-10 εβδομάδες μετά το φύτεμα), αλλά αργότερα. Η άριστη φωτοπερίοδος κυμαίνεται από 9 έως 12.5 ώρες. Έχουν, ωστόσο, δημιουργηθεί ποικιλίες ουδέτερες ως προς τη φωτοπερίοδο με διάρκεια βιολογικού κύκλου

μικρότερη από 130 ημέρες, που ανθίζουν χωρίς καθυστέρηση ακόμα και σε μεγάλες φωτοπεριόδους και προσαρμόζονται καλύτερα στις διάφορες κλιματικές συνθήκες των υποτροπικών και εύκρατων περιοχών (Chang and Vergara, 1972). Οι πολύ μεγάλες απαιτήσεις του ρυζιού σε νερό τεκμηριώνουν τον από πολλούς ερευνητές χαρακτηρισμό του ως ημι-υδρόβιου φυτού (Stoskopf, 1985). Παρόλα αυτά καλλιεργείται και σε επικλινείς εκτάσεις ή σε υψόμετρο όπου καλύπτουν τις απαιτήσεις τους σε νερό από τις βροχοπτώσεις ή τις συμπληρωματικές αρδεύσεις. Αποτελεί πολύτιμη καλλιέργεια, που λόγω των υψηλών απαιτήσεών της σε νερό και χαμηλών απαιτήσεών της σε εδαφική “αεροϊκανότητα”, αξιοποιεί ακατάλληλα για άλλες καλλιέργειες εδάφη, στα οποία επιπλέον εμφανίζει αυξημένες αποδόσεις. Με την εφαρμογή διπλάσιων έως τριπλάσιων ποσοτήτων νερού είναι δυνατή η καλλιέργεια του ρυζιού σε περισσότερο χονδρόκοκκα εδάφη και μάλιστα με παρόμοια απόδοση με αυτή που σημειώνεται στα λεπτόκοκκα εδάφη. Σε εδάφη με μέση περιεκτικότητα σε οργανική ουσία και αυξημένο ρυθμό χουμοποίησης, η ανάπτυξη είναι ικανοποιητική σε αντίθεση με τα τυρφώδη και με υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία εδάφη, λόγω ενδεχομένως της κακής τους αποστράγγισης (Καραμάνος, 1999). Για το ρύζι, που καλλιεργείται υπό κατάκλυση, τα καλύτερα εδάφη είναι τα συνεκτικά, που έχουν μεγάλη και περίπου ίση αναλογία αργίλου και ιλύος, με ανάλογο υπέδαφος για την αποφυγή διήθησης του νερού άρδευσης. Για το λόγο αυτό δεν συνιστώνται τα ελαφρά εδάφη στα οποία παρατηρούνται σημαντικές απώλειες θρεπτικών στοιχείων μέσω του διηθούμενου νερού. Για την καλλιέργεια ρυζιού μεγάλου υψομέτρου κατάλληλα εδάφη θεωρούνται τα μέτρια έως βαριά πηλώδη (Δαλιάνης, 1983b). Το ρύζι αναπτύσσεται σε μεγάλη ποικιλία εδαφολογικών συνθηκών. Σύμφωνα με τον De Datta (1987b) καλλιεργείται σε εδάφη με αμμώδη έως αργιλώδη σύσταση, με εύρος pH από 3 έως 10, με οργανικό περιεχόμενο από 1 έως 50 % και με περιεχόμενο σε άλατα από 0 έως 1 %. Μεγαλύτερη, ωστόσο, προσαρμοστικότητα και υψηλότερες αποδόσεις εμφανίζει στα λεπτόκοκκα (αργιλώδη και αργιλοπηλώδη) εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο (40-60%, ιδιαίτερα όπου επικρατεί ο μοντμοριλλονίτης) και τα ελαφρώς όξινα (pH 5.5 έως 6.5) εδάφη. Στην περίπτωση των υψηλών τιμών pH, είναι πιθανή η μειωμένη διαθεσιμότητα ορισμένων στοιχείων (σίδηρος και ψευδάργυρος) στα φυτά και επομένως η μειωμένη παραγωγή. Το ρύζι χαρακτηρίζεται μεν ως φυτό μετρίως ανθεκτικό στην αλατότητα, είναι ωστόσο πολύ ευαίσθητο σε ορισμένα στάδια του βιολογικού κύκλου (φύτρωμα, αδελφωμα, στάδιο

διόγκωσης της ταξιανθίας). Γενικά, παρατηρείται μείωση της ευαισθησίας στην αλατότητα με την ενηλικίωση των φυτών. Παρά τη σχετική του ευπάθεια στα άλατα, το ρύζι μπορεί να καλλιεργείται σε αλατούχα εδάφη υπό κατάκλυση με την προϋπόθεση ότι το νερό είναι καλής ποιότητας. Σε υψηλή συγκέντρωση αλάτων παρατηρείται μείωση των αποδόσεων έως και 50%, όπου τα φυτά γίνονται χλωρωτικά, στη συνέχεια χρωματίζονται καστανά και τελικά ξηραίνονται. Στη χώρα μας, το ρύζι καλλιεργείται κυρίως (κατά 90%) σε αλατούχα παθογενή εδάφη, με κατάκλυση, όπου δεν παρουσιάζονται σημαντικά προβλήματα στα φυτά, δεδομένου ότι γίνεται διήθηση των αλάτων (μέσω του νερού) στα κατώτερα εδαφικά στρώματα (Καραμάνος, 1999; Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008).

Μερικά από τα σπουδαιότερα αγρωστώδη ζιζάνια που εμφανίζονται στις καλλιέργειες των εαρινών αγρωστωδών της χώρας μας και ειδικότερα στον αραβόσιτο, είναι το αιματόχορτο (*Digitaria sanguinalis* (L.) Scop.), ο βέλιουρας (*Sorghum halepense* (L.) Pers.), η μουχρίτσα (*Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv.) και η σετάρια (*Setaria* spp.), ενώ τα σπουδαιότερα πλατύφυλλα ζιζάνια είναι η αγριοβαμβακιά (*Abutilon theophrasti* Medicus), η αγριομελιτζάνα (*Xanthium strumarium* L.), η αγριοντοματιά (*Solanum nigrum* L.), τα βλήτα (*Amaranthus* spp.), η λουβουδιά (*Chenopodium album* L.) και ο τάτουλας (*Datura stramonium* L.) (Γιαννοπολίτης, 2003a). Για την αποτελεσματικότερη αντιμετώπιση των ζιζανίων του αραβοσίτου κρίνεται απαραίτητος ο συνδυασμός της εφαρμογής ζιζανιοκτόνων και καλλιεργητικών μέτρων. Η μεταφυτρωτική ζιζανιοκτονία είναι ο πιο δημοφιλής τρόπος αντιμετώπισης των ζιζανίων του αραβοσίτου στη χώρα μας, καθώς και σε άλλες χώρες. Ειδικότερα, σε περιπτώσεις μη καταπολέμησης των ζιζανίων και για την πρόληψη της εξάπλωσής τους, προτείνονται (Γιαννοπολίτης, 2003b) αποτελεσματικά μέτρα, όπως το μηχανικό σκάλισμα που θα πρέπει να γίνεται νωρίς ή τον κατευθυνόμενο ψεκάσμο με καθολικά ζιζανιοκτόνα μεταξύ των γραμμών και η χρήση, μετά τη συγκομιδή της καλλιέργειας, διασυστηματικών ζιζανιοκτόνων για τα πολυετή ζιζάνια.

Τα κυριότερα ετήσια ζιζάνια της καλλιέργειας ρυζιού, κατά σειρά σπουδαιότητας, είναι η μουχρίτσα (*Echinochloa* spp.), το κόκκινο ρύζι (*Oryza sativa* L.) και η μοσχοκύπερη (*Cyperus difformis* L.), ενώ από τα πολυετή ζιζάνια το σπουδαιότερο είναι το ραγάζι (*Scirpus maritimus* L.) και η νεραγριάδα (*Paspalum distichum* L.) (Ντάνος και Φιλίππου, 1996; Ελευθεροχωρινός 2002). Για τη

μουχρίτσα, εκτός από τους πολλούς βιότυπους *Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv., εμφανίστηκε στους ορυζώνες και το είδος *Echinochloa hispidula* (Retz.) Nees ex Royle. Η κυριότερη μέθοδος καταπολέμησης των ζιζανίων του ρυζιού είναι η χημική. Τα ζιζανιοκτόνα εφαρμόζονται, κυρίως, μεταφυτρωτικά με ψεκασμό ή διασπορά με το χέρι στην επιφάνεια του νερού και σπανίως προσπαρτικά με ενσωμάτωση στο έδαφος (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008). Η χημική καταπολέμηση εφαρμόζεται και στα ζιζάνια που αναπτύσσονται στα αναχώματα. Τα ζιζανιοκτόνα, όμως, είναι διαφορετικά από εκείνα που χρησιμοποιούνται, όταν τα ίδια ζιζάνια εμφανίζονται μέσα στην καλλιέργεια του ρυζιού.

Από τα παραπάνω είδη ζιζανίων του αραβοσίτου και ρυζιού, ανθεκτικούς βιότυπους έχουν αναπτύξει η μουχρίτσα, τα βλήτα και η λουβουδιά. Πιο συγκεκριμένα, έχει διαπιστωθεί η ανθεκτικότητα της μουχρίτσας στο ζιζανιοκτόνο propanil (Vasilakoglou et al., 2000) και η ανθεκτικότητα του βλήτου και της λουβουδιάς στο metribuzin (Eleftherohorinos et al., 2000).

Το πρόβλημα της μουχρίτσας εντάθηκε τα τελευταία χρόνια, λόγω της μη εφαρμογής αμυγεισποράς, της ανάπτυξης ανθεκτικών στα ζιζανιοκτόνα βιοτύπων, τη μείωση του ύψους του νερού κατάκλυσης και της επέκτασης της καλλιέργειας ποικιλιών τύπου indica, που έχουν μικρή ανταγωνιστικότητα έναντι των ζιζανίων. Σύμφωνα με τους Ntanos and Koutroubas (2002), η καθυστέρηση στην εγκατάσταση των φυτών ρυζιού τύπου indica συνετέλεσε στο φύτευμα περισσότερων φυτών μουχρίτσας, με αποτέλεσμα τη μικρότερη αποτελεσματικότητα του ζιζανιοκτόνου propanil.

Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι η αντοχή φυτών μουχρίτσας στο propanil έχει διαπιστωθεί από πολύ νωρίς στη χώρα μας (Giannopolitis and Vasiliou, 1989) και έχει αποδοθεί στη χρησιμοποίηση του ίδιου ζιζανιοκτόνου για πολλά χρόνια. Η μακροχρόνια χρήση του, σε συνδυασμό με την ιδιότητά του ως πηγή προέλευσης των χλωροανιλινών και ειδικότερα της 3,4-διχλωροανιλίνης (ενότητα 3.1), κάνουν αντιληπτή τη σημαντική επιβάρυνση του εδάφους με το εν λόγω προϊόν αποδόμησης, στις περιοχές εφαρμογής του propanil.

4.2 Ψυχανθή

Στο γένος *Vigna* έχουν σήμερα υπαχθεί ορισμένα είδη τα οποία παλαιότερα

ανήκαν στα γένη *Phaseolous* και *Dolichos*. Έτσι, τα μαυρομάτικα φασόλια, τα αμπελοφάσουλα, τα γυφτοφάσουλα και ορισμένα άλλα φυτά, που αναφέρονται κοινώς ως φασόλια, δεν ανήκουν στο γένος *Phaseolous* αλλά σε άλλα γένη, όπως το *Vigna*. (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2005). Όπως αναφέρει ο Δαλιάνης (1993), στη χώρα μας καλλιεργούνται δυο είδη βίγνας, το *Vigna unguiculata* και το *Vigna mungo* που είναι γνωστά με το όνομα φασόλια. Πιο συγκεκριμένα το πρώτο είδος είναι γνωστό ως αμπελοφάσουλο, γυφτοφάσουλο, αραποφάσουλο, σμυρναϊκό φασολάκι, βελονάκι, ή μαυρομάτικο φασόλι και το δεύτερο με το όνομα πράσινο φασολάκι των Καλαμών. Η ταξινομική σύγχυση μεταξύ των γενών *Vigna* και των *Phaseolus*, *Dolichus*, λόγω της στενής μεταξύ τους συγγένειας έχει αποκατασταθεί και σύμφωνα με νεότερα δεδομένα οι καλλιεργούμενες ποικιλίες βίγνας υπάγονται όλες στο είδος *Vigna unguiculata* και στο υποείδος *unguiculata* var. *Unguiculata* (Pasquet, 1997; 1999).

Στην Ελλάδα, η καλλιέργεια της βίγνας και περισσότερο γνωστής ως μαυρομάτικο φασόλι, απαντάται σε αμιγείς εκτάσεις ή ως συγκαλλιέργεια με τον αραβόσιτο και καταλαμβάνει περίπου τα 60.000 στρέμματα σε ετήσια βάση. Η βίγνα σπέρνεται την άνοιξη, όταν η θερμοκρασία του εδάφους φθάσει στους 15 °C και ξεπεραστεί η επικινδυνότητα παγετού. Πιο συγκεκριμένα, η σπορά πραγματοποιείται την ίδια περίοδο με τον αραβόσιτο (ή το πολύ δυο εβδομάδες αργότερα), όταν η καλλιέργεια προορίζεται για καρπό ή σανό, ή πολύ αργότερα (3 περίπου μήνες, σε κάθε περίπτωση, όμως, πριν τις παγωνιές του φθινοπώρου), με την προϋπόθεση των ευνοϊκών επιπέδων εδαφικής υγρασίας, αν προορίζεται για χλωρή λίπανση, χλωρή νομή, ή σανό. Σε ό,τι αφορά την προσαρμοστικότητα της βίγνας, χαρακτηριστικό γνώρισμα, που τη διαφοροποιεί από τα λοιπά ψυχανθή, είναι ότι ανέχεται καλύτερα τις υψηλότερες θερμοκρασίες, ενώ είναι πολύ ευπαθής και στις πιο ήπιες παγωνιές της άνοιξης ή του φθινοπώρου. Είναι, επίσης, αρκετά ανθεκτική στη ξηρασία και μάλιστα απουσία υγρασίας επηρεάζεται περισσότερο η βλαστική της ανάπτυξη και λιγότερο η παραγωγή σπόρου, όπου παρατηρείται επιπλέον (ξηρική καλλιέργεια) η πιο ομοιόμορφη ωρίμανσή του (Δαλιάνης, 1993). Η βίγνα δεν χαρακτηρίζεται ως φυτό ιδιαίτερα απαιτητικό σε έδαφος, δεδομένου ότι αναπτύσσεται με επιτυχία σε όλους σχεδόν τους τύπους εδαφών (αμμώδη έως βαριά αργιλώδη). Ευδοκμεί καλύτερα, σε σύγκριση με το τριφύλλι, σε άγονα και όξινα εδάφη. Προϋποθέτει ύπαρξη αζωτοβακτηρίων και καλή στράγγιση. Μεγαλύτερες, ωστόσο, αποδόσεις επιτυγχάνει στα μέτριας γονιμότητας και καλής στράγγισης εδάφη, δεδομένου ότι

επιτυγχάνει μικρή σποροπαραγωγή και καλή βλαστική ανάπτυξη στα πολύ πλούσια εδάφη, σε αντίθεση με την καλή σποροπαραγωγή και περιορισμένη βλαστική ανάπτυξη στα φτωγά εδάφη (Ταλέλλης, 1967; Παρασκευόπουλος, 1990).

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aggarwal, P.K. and Sinha, S.K. 1987. Performance of wheat and triticale varieties in a variable soil water environment. IV. Yield components and their action with grain yield. *Field Crops Research*, 17: 45-53.
- Bona, L., Wright, R. J. and Baligar, V.C. 1991. A rapid method for screening cereals for acid soil tolerance. *Cereal Res. Comm.*, 19: 465-468.
- Carver, B.F and Ownby, J.D. 1995. Acid soil tolerance in wheat. *Advances in Agronomy*, 54: 117-173.
- Chang, T.T and Vergara, B.S. 1972. Ecological and genetic information on adaptability and yielding ability in tropical rice varieties. International Rice Research Institute. *Rice Breeding*. Los Bãnos, Philippines, p. 431-453.
- Chang, T. T. 2003. Origin, domestication and diversification. In: *Rice: origin, history, technology and production*. Smith, C.W. and Dilday, R.H. (Eds.). John Wiley and Sons, Inc., USA, pp. 3-25.
- De Datta, S. K. 1987(a). The climatic environment and its effects on rice production. In: *Principles and Practices of Rice Production*. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, p. 618.
- De Datta, S. K. 1987(b). Landscape and soils on which rice is grown. In: *Principles and Practices of Rice Production*. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, p. 618.
- De Datta, S. K. 1987(c). Varietal development of rice. In: *Principles and Practices of Rice Production*. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, p. 618.
- Delorit, R.J., Greub, L.J. and Ahlgren, H.L. 1984. *Crop Production*. 5th Edition. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, p. 768.
- Eleftherohorinos, I.G., Vasilakoglou, I.B. and Dhima, K.V. 2000. Metribuzin resistance in *Amaranthus retroflexus* and *Chenopodium album* found in Greece. *Weed Science*, 48: 69-74.
- Fageria, N.K. 1992. Maximizing crop yields. Marcel Dekker, Inc. New York, p. 274.
- FAOSTAT 2006. FAOSTAT Database results.
- Farnham, D.E., Benson, G.O. and Pearce, R.B. 2007. Corn perspective and culture. In: *Corn: Chemistry and Technology*. 2nd Edition. White, P.J. and Johnson, L.A. (Eds.). American Association of Cereal Chemists, Inc., St. Paul, Minnesota, USA, p. 892.
- Fowler, D.B. and Limin, A.E. 1987. Exploitable genetic variability for cold tolerance in commercially grown cereals. *Canadian Journal of Plant Science*, 67: 278.
- Gallardo, F., Borie, F., Alvear, M. and von Baer. 1999. Evaluation of aluminium tolerance of three barley cultivars by two short-term screening methods and field experiments. *Soil Science and Plant Nutrition*, 45: 713-719.
- Gerakis, P.A. and Papakosta-Tasopoulou, D. 1980. Effects of dense planting and artificial shading on five maize hybrids. *Agricultural Meteorology*, 24: 129-137.
- Giannopolitis, C.N. and Vassiliou, G. 1989. Propanil tolerance in *Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv. *Tropical Pest Management*, 35: 6-7.
- Gooding, M.G. and Davies, W.P. 1997. *Wheat Production and Utilization. Systems, Quality and the Environment*. Cab International, New York, USA, p. 355.
- Hancock, J.F. 2004. *Plant Evolution and the Origin of Crop Species*. 2nd Edition. CABI Publishing, USA, p. 313.
- Heap, I. 2008. International survey of herbicide resistant weeds.

- (<http://www.weedresearch.com/in.asp>).
- Hicks, D.R. and Thomison, P.R. 2004. Corn management. In: Corn. Origin, History, Technology and Production. Smith, C.W., Betrán, J. and Runge E.C.A. (Eds.). John Wiley and Sons, Inc., New Jersey, USA, p. 949.
- Hoelt, R.G., Nafzinger, E.D., Johnson, R.R. and Aldrich, S.R. 2000. Modern Corn and Soybean Production. MCSP Publications, Champaign, IL. (www.mcsp_pubs.com).
- Kolar, S.C., Hayes, P.M., Chen, T.H.H. and Linderman, R.G. 1991. Genotypic variation for cold tolerance in winter and facultative barley. *Crop Science*, 31: 1149-1152.
- Kotoula-Syka, E., Tal, A. and Rubin, B. 2000. Dichlofop-resistant *Lolium rigidum* from northern Greece with cross-resistance to ACCase inhibitors and multiple resistance to chlorsulfuron. *Pest Management Science*, 56: 1054-1058.
- Ma, J.F., Zheng, S.J., Li, X.F., Takeda, K. and Matsomoto, H. 1997. A rapid hydroponic screening for aluminium tolerance in barley. *Plant and Soil*, 191: 133-137.
- Nayar, N.W. 1973. Origin and cytogenetics of rice. *Advances in Genetics*, 17: 153-292.
- Ntanos, D.A. and Koutroubas, S.D. 2002. Competition of barnyardgrass with rice varieties. *Journal of Agronomy and Crop Science*, 184: 241-246.
- Pasquet, R.S. 1997. A new subspecies of *Vigna unguiculata* (Leguminosae-Papilionideae). *Kew Bulletin* 52, p.840.
- Pasquet, R.S. 1999. Genetic relationships among subspecies of *Vigna unguiculata* (L.) Walp. based on allozyme variation. *Theoretical and Applied Genetics*, 98: 1104-1119.
- Poehlman, J.M. 1985. Adaptation and distribution. Climate and soil requirements. In: Barley. Rasmusson, D.C. (Ed.). Number 26 in series in Agronomy, pp. 2-3. American Society of Agronomy, Inc., USA.
- Porter, G.R. and Gawith, M. 1999. Temperatures and the growth and development of wheat: a review. *European Journal of Agronomy*, 10: 23-36.
- Shaw, R.H. 1977. Climatic requirement. In: Corn and corn improvement. Sprague, G.F. (Ed.). Number 18 in series in Agronomy, pp. 591-623. American Society of Agronomy, Inc., USA.
- Stanca, A.M., Romagosa, I., Takeda, K., Lundborg, T., Terzi, V. and Cattiveli, L. 2003. Diversity in abiotic stress tolerance. In: Diversity in Barley (*Hordeum vulgare*). Von Bothmer, R., van Hintum, T., Knüpffer, H., and Sato, K. (Eds.). Elsevier Science B.V., The Netherlands, pp. 179-199.
- Stoskopf, N.C. 1985. Cereal grain crops. Reston Pub. Co., Inc., Reston, Virginia, p. 516.
- van Slageren, M.W. 1994. Wild Wheats: a Monograph of *Aegilops K.* and *Amblyopyrum* (Jaub & Spach) Eig (*Poaceae*). Papers 1994, Wageningen Agricultural University, Wageningen.
- Vasilakoglou, I.B. Eleftherohorinos, I.G. and Dhima, K.V. 2000. Propanil-resistant Barnyardgrass (*Echinochloa crus-galli*) biotypes found in Greece. *Weed Technology*, 14: 524-529.
- Vergara, B.S. and Chang, T.T. 1976. The flowering response of the rice plant to photoperiod: a review of literature. *International Rice Research Institute technological Bulletin* (Int. Rice Res. Inst. Tech. Bull.), 8: 1-75.
- von Bothmer, R. 1985. Origin, taxonomy, and related species. General ecology. In: Barley. Rasmusson, D.C. (Ed.). Number 26 in series in Agronomy, pp. 21-22.

- American Society of Agronomy, Inc., USA.
- Wierserma, J.H. and Leon, B. 1999. World Economic Plants: A Standard Reference. CRC Press, New York, p. 749.
- Γιαννοπολίτης, Κ.Ν. και Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. 1991. Τα ζιζάνια των αγρωστωδών. Αναγνώριση των σπουδαιότερων ειδών. Επιλογή κατάλληλου ζιζανιοκτόνου. Γεωργία-Κτηνοτροφία, 5: 17-24.
- Γιαννοπολίτης, Κ.Ν. 2003(a). Αντιμετώπιση των ζιζανίων στον αραβόσιτο. Γεωργία-Κτηνοτροφία, 10: 33-42.
- Γιαννοπολίτης, Κ.Ν. 2003(b). Ζιζανιοκτονία σε αραβόσιτο και βιομηχανική τομάτα. Γεωργία-Κτηνοτροφία, 1: 13-14.
- Γιαννοπολίτης, Κ.Ν. 2004. Ζιζανιοκτόνα για τα χειμερινά σιτηρά. Γεωργία-Κτηνοτροφία, 1: 14-15.
- Γκόγκας, Δ. 1991. Το τριτικάλε: ένα νέο σιτηρό. Γεωργία-Κτηνοτροφία, 5: 26-33.
- Δαλιάνης, Κ. 1983(a). Χειμερινά Σιτηρά. Εκδόσεις Γ. Μπούκας, Αθήνα, σελ. 416.
- Δαλιάνης, Κ. 1983(b). Ανοιξιζίατικα Σιτηρά. Εκδόσεις Γ. Μπούκας, Αθήνα, σελ. 416.
- Δαλιάνης, Κ. 1993. Ψυχανθή για Καρπό και Σανό. Εκδόσεις Α. Σταμούλης, Αθήνα, σελ. 480.
- Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. 2002. Αντιμετώπιση της μουχρίτσας και του κόκκινου ρυζιού στην καλλιέργεια του ρυζιού. Πρακτικά Συνεδρίου με θέμα: Η ορυζοκαλλιέργεια στο Νομό Σερρών - Προβλήματα, δυνατότητες, προοπτικές. Άνω Καμήλα, Νομός Σερρών, σελ. 39-41.
- Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. 2002. Ζιζανιολογία. Ζιζάνια, Ζιζανιοκτόνα, Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης. 2^η Έκδοση. Εκδόσεις Αγροτύπος ΑΕ, Αθήνα, σελ. 420.
- Ελευθεροχωρινός, Η.Γ. 2008. Ζιζανιολογία. Ζιζάνια, Ζιζανιοκτόνα, Περιβάλλον, Αρχές και Μέθοδοι Διαχείρισης. 3^η Έκδοση. Εκδόσεις Αγροτύπος ΑΕ, Αθήνα, σελ. 408.
- ΕΣΥΕ: Εθνική Στατιστική Υπηρεσία της Ελλάδας. 2004. Δελτίο Τύπου: Εκδόσεις Γεωργικών Καλλιεργειών κατά είδος έτους 2003.
- Καραμάνος Α. Ι. 1999. Τα Σιτηρά των Θερμών Κλιμάτων, Αραβόσιτος – Σόργο - Ρύζι – Κεχρί, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, σελ. 384.
- Καραμάνος Α. Ι. 2008. Τα Σιτηρά των Εύκρατων Κλιμάτων, Εκδόσεις Παπαζήση, Αθήνα, σελ. 342.
- Ντάνος, Δ. και Φιλίππου, Ν. 1996. Αντιμετώπιση ζιζανίων στο ρύζι. 1^η Πανελλήνια Συνάντηση Φυτοπροστασίας: Σύγχρονη αντιμετώπιση των κυριότερων ασθενειών, εχθρών και ζιζανίων των καλλιεργούμενων φυτών στην Ελλάδα. Λάρισα, σελ. 35-40.
- Παπακώστα-Τασοπούλου, Δ. 2005. Ψυχανθή (Καρποδοτικά-Χορτοδοτικά), Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία, Θεσσαλονίκη, σελ. 358.
- Παπακώστα-Τασοπούλου, Δ. 2008. Σιτηρά (Χειμερινά, Εαρινά), Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία, Θεσσαλονίκη, σελ. 415.
- Παρασκευόπουλος, Κ.Π. 1990. Σύγχρονη Λαχανοκομία, Εκδόσεις Ψύχαλου, Αθήνα, pp. 131.
- Ταλέλλης, Ε. 1967. Τα Ψυχανθή και η Καλλιέργειά των. Παραδόσεις Ειδικής Γεωργίας Α.Γ.Σ.Α (Ανώτατης Γεωπονικής Σχολής Αθηνών), Αθήνα, σελ. 151.
- Χρονοπούλου-Σερέλη, Α και Φλόκας, Α.Α. 2010. Μαθήματα Γεωργικής Μετεωρολογίας και Κλιματολογίας. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, σελ. 557.

ΕΙΔΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΣΤΗΝ ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΤΗΣ 3,4-DCA ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΑ ΟΤΑΝ ΧΟΡΗΓΕΙΤΑΙ ΜΕΣΩ ΘΡΕΠΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ-ΣΚΟΠΟΣ

Η ρύπανση των περιβαλλοντικών μέσων από τις διχλωροανιλίνες αποτελεί ερευνητικό πεδίο με έντονο ενδιαφέρον, όπου ένα μεγάλο μέρος των μελετών επικεντρώνεται στην περιβαλλοντική τύχη των ρύπων αυτών στο έδαφος. Κατόπιν εκτεταμένης βιβλιογραφικής διερεύνησης, διαπιστώθηκε σημαντική έλλειψη πληροφόρησης πάνω στην ικανότητα διαφόρων φυτικών ειδών να προσλαμβάνουν την 3,4- διχλωροανιλίνη (3,4-DCA) και ειδικότερα από φυτά που αναπτύσσονται σε υδροπονικές συνθήκες, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος. Οι περισσότερες μελέτες, σε υδροπονικές συνθήκες, εστιάζουν στο μεταβολισμό της 3,4-DCA σε καλλιέργειες εναιωρήματος κυττάρων (Harms and Langebartels, 1986; Sandermann et al., 1991), σε καλλιέργειες φυτικών ιστών (Gareis et al., 1992) και σπανιότερα σε ολόκληρα φυτά (Winkler and Sandermann, 1989; Harms, 1992; Bockers et al., 1994; Pflugmacher and Sandermann, 1998). Χαρακτηριστικά, αναφέρεται ότι φυτικά είδη στα οποία έχει μελετηθεί η μεταβολική τύχη χλωροανιλινών περιλαμβάνουν το σιτάρι (Schmidt et al., 1995), τη σόγια (Gallandt and Balke, 1995; Schmidt et al., 1995), το ρύζι (Still et al., 1980; 1981), την αραχίδα (Matern et al., 1984), τα καρότα (Schmidt et al., 1994) και την αραβίδοψη (Lao et al., 2003; Loutre et al., 2003; Brazier-Hicks and Edwards, 2005; Brazier-Hicks et al., 2007), όπου συχνότερα μελετώμενα πειραματικά συστήματα αποτελούν οι καλλιέργειες κυττάρων. Επισημαίνεται, επιπλέον, ότι η παράθεση των αποτελεσμάτων μέρους των παραπάνω μελετών, που αφορούν την υδροπονική καλλιέργεια ολόκληρων φυτών, επικεντρώνεται στο μεταβολισμό και δέσμευση των χλωροανιλινών, μεταξύ αυτών και της 3,4-DCA, ενώ δεν γίνεται αναφορά στις αρχικά προσλαμβανόμενες από τα φυτά ποσότητες αυτών και ακόμη περισσότερο στην επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος στην ικανότητα πρόσληψης των χλωροανιλινών από τα φυτά.

Στόχος της παρούσας έρευνας είναι η διερεύνηση της πρόσληψης της 3,4-DCA από φυτά που αναπτύσσονταν σε υδροπονική καλλιέργεια κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ένταση φωτισμού και φωτοπερίοδο), αποκλείοντας, έτσι, την επίδραση του εδάφους, που λειτουργεί παρεμποδιστικά στην πρόσληψη του ρύπου, ώστε να είναι δυνατή η αντικειμενικότερη εκτίμηση των δυνατοτήτων απορρύπανσης με τη χρήση των υπο μελέτη φυτικών ειδών.

1.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Το πειραματικό μέρος της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Ζιζανιολογίας του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου. Εξετάσθηκε η πρόσληψη της 3,4-διχλωροανιλίνης (3,4-DCA) από φυτά που αναπτύσσονταν σε θρεπτικό διάλυμα (υδροπονική καλλιέργεια) κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ένταση φωτισμού και φωτοπερίοδο), αποκλείοντας, έτσι, σε πρώτη φάση την επίδραση των εδαφικών παραγόντων, που λειτουργούν παρεμποδιστικά στην πρόσληψη από τις ρίζες, ώστε να είναι δυνατή η αντικειμενικότερη εκτίμηση των δυνατοτήτων απορρύπανσης με τη χρήση των υπο μελέτη φυτικών ειδών. Ως πειραματικά φυτά χρησιμοποιήθηκαν εαρινά (αραβόσιτος, ρύζι), χειμερινά (σιτάρι, κριθάρι, τριτικάλε) αγρωστώδη και ένα είδος πλατύφυλλων (βίγνα).

Τα πειράματα που διενεργήθηκαν αφορούν:

- Τη σύγκριση των πέντε αγρωστωδών (αραβόσιτος, ρύζι, σιτάρι, κριθάρι, τριτικάλε) ως προς την ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA σε σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος.
- Τη διερεύνηση της επίδρασης μεταβαλλόμενων συνθηκών περιβάλλοντος σχετικής υγρασίας και έντασης φωτισμού στην ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA από εαρινά αγρωστώδη (αραβόσιτος, ρύζι).
- Τη διερεύνηση της επίδρασης της επανατροφοδοσίας με την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA στην ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA από πλατύφυλλο φυτικό είδος (βίγνα) σε σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος.

Αρχικά, μελετήθηκε η πρόσληψη της 3,4-DCA από τα πέντε αγρωστώδη, που αναπτύχθηκαν σε θρεπτικό διάλυμα για τρεις ημέρες, με σκοπό την εξεύρεση του αποτελεσματικότερου φυτικού είδους όσον αφορά την απομάκρυνση της 3,4-DCA από το διάλυμα ανάπτυξης σε σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος που διαμορφώθηκαν ανάλογα με τις απαιτήσεις των υπό μελέτη φυτικών ειδών.

Για να διαφανεί, ωστόσο, καλύτερα η σημασία των διαφορών σε ό,τι αφορά στην ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA, υπολογίσθηκε η σχετική παραγόμενη φυτομάζα και η αναμενόμενη απομάκρυνση της 3,4-DCA ανά στρέμμα, από πυκνότητες των φυτικών αυτών ειδών που χρησιμοποιούνται στην καλλιεργητική

πράξη.

Σχετικά με την επιλογή των συνθηκών περιβάλλοντος ανάπτυξης των πειραματικών φυτών, ελήφθησαν υπόψη οι θερμομετρικές συνθήκες ανάπτυξης των φυτών στον Ελλαδικό χώρο και οι οικολογικές απαιτήσεις τους. Έτσι, όσον αφορά τη θερμοκρασία, ελήφθη υπόψη η γεωγραφική κατανομή των καλλιεργειών στον Ελλαδικό χώρο και οι διαμορφούμενες μέγιστες και ελάχιστες θερμοκρασίες κατά τη θερινή και χειμερινή περίοδο, έτσι ώστε να εκφραστούν οι ημερήσιες και νυχτερινές θερμομετρικές συνθήκες που επικρατούν, κατά μέσο όρο, στις περιοχές καλλιέργειας των εαρινών και χειμερινών αγρωστώδων, σε ακραίες θερμοκρασίες. Λαμβάνοντας υπόψη τις θερμοκρασιακές απαιτήσεις των εαρινών (άριστες θερμοκρασίες ανάπτυξης του αραβόσιτου 24-30 °C και του ρυζιού 30-32 °C) και των χειμερινών αγρωστώδων (άριστη θερμοκρασία ανάπτυξης του σιταριού, κριθαριού και τριτικάλε 20-25 °C) (Παπακώστα-Τασοπούλου, 2008), σε συνδυασμό με δεδομένα θερμομετρικών συνθηκών σειράς ετών των περιοχών καλλιέργειας των ανωτέρω φυτών που προέκυψαν από κλιματικά στοιχεία των σταθμών της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας (EMY) για την περίοδο 1955 έως 1997 (Κορνάρος, 1999), προσδιορίστηκαν οι θερμοκρασίες ανάπτυξης των πειραματικών φυτών.

Συγκεκριμένα, για τα εαρινά αγρωστώδη, η ελάχιστη θερμοκρασία ανάπτυξης (θερμοκρασία νύκτας) προσδιορίστηκε στους 20°C και η μέγιστη (θερμοκρασία ημέρας) στους 28 °C. Ομοίως, για τα χειμερινά αγρωστώδη, η ελάχιστη και μέγιστη θερμοκρασία ανάπτυξης προσδιορίστηκαν στους 15 και 22 °C, αντίστοιχα.

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα φυτά, σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, παρουσιάζουν αυξημένη ταχύτητα διαπνοής (Αϊβαλάκис κ.ά., 2005) και, κατ' επέκταση, αυξημένη πρόσληψη θρεπτικού διαλύματος που περιέχει την 3,4-DCA, χρησιμοποιήθηκε χαμηλή σχετική υγρασία (40%), στα πειράματα με τον αραβόσιτο και το ρύζι, αντιπροσωπευτική των επιπέδων που διαμορφώνονται κατά την περίοδο καλλιέργειας των εαρινών αγρωστώδων, σύμφωνα με κλιματικά δεδομένα της EMY (Κορνάρος, 1999). Παράλληλα, έγιναν πειράματα με υψηλή σχετική υγρασία (80%), δεδομένου ότι οι καλλιέργειες αυτές ευδοκιμούν και σε διαμερίσματα του ελλαδικού χώρου (π.χ. για τον αραβόσιτο η Δ. Στερεά Ελλάδα), όπου διαμορφώνονται υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας ακόμη και κατά τη διάρκεια του θέρους. Ανάλογο σκεπτικό χρησιμοποιήθηκε και στα πειράματα με τα χειμερινά αγρωστώδη. Έτσι, εφαρμόστηκε το υψηλότερο επίπεδο σχετικής υγρασίας (80%), λαμβάνοντας υπόψη τις υψηλές τιμές σχετικής υγρασίας που διαμορφώνονται κατά τη χειμερινή περίοδο

στις περιοχές καλλιέργειας των σχετικών φυτικών ειδών (Κορνάρος, 1999).

Σχετικά με την ένταση φωτισμού δεν υπάρχουν καταγραφές στην πλειονότητα των μετεωρολογικών σταθμών της χώρας μας. Για το λόγο αυτό, πολλοί ερευνητές προσανατολίζονται και στον προσδιορισμό της παραμέτρου αυτής (Καμούτσης Α., 1999; Καμούτσης κ.ά., 1998; 2000; Matsoukis and Chronopoulou-Sereli, 2000; Ματσούκης και Χρονοπούλου-Σερέλη, 2001). Στην παρούσα έρευνα, για τον προσδιορισμό των τιμών της έντασης φωτισμού που έπρεπε να διαμορφωθούν στο θάλαμο ανάπτυξης των πειραματικών φυτών, έγινε εκτεταμένη διερεύνηση της παραμέτρου αυτής (εκφρασμένη σε KLux) που έχουν σημειωθεί κατά τη θερινή και χειμερινή περίοδο στην Αττική (Climatological Bulletin, 1995-2002). Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα φυτά τύπου C₃ και, κατ'έκταση, τα υπό μελέτη χειμερινά αγρωστώδη (σιτάρι, κριθάρι τριτικάλε) έχουν την ιδιότητα κορεσμού του φωτοσυνθετικού τους μηχανισμού στο 1/3 έως 1/2 της πλήρους ηλιοφάνειας σε συνθήκες αγρού (Παπακώστα-Γασοπούλου, 2008) και τις μέσες μηνιαίες τιμές έντασης φωτισμού (Climatological Bulletin, 1995-2002), το αντιπροσωπευτικό ποσό στο οποίο έπρεπε να αναπτυχθούν τα φυτά προσδιορίστηκε στα 20 KLux. Σε ό,τι αφορά τα ποσά φωτισμού, που εφαρμόστηκαν στα εαρινά αγρωστώδη, αυτά βασίστηκαν πάλι στο συλλογισμό των μειωμένων απαιτήσεων του ρυζιού ως φυτού τύπου C₃. Λαμβάνοντας υπόψη, επιπλέον, ότι τα κύρια γεωγραφικά διαμερίσματα του ελλαδικού χώρου στα οποία καλλιεργείται το ρύζι και ο αραβόσιτος παρουσιάζουν σημαντικά μειωμένες τιμές έντασης φωτισμού σε σύγκριση με την Αττική, τα ανώτερα και κατώτερα επίπεδα έντασης φωτισμού μεταξύ των οποίων πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις και στα δυο φυτικά είδη, διαμορφώθηκαν στα 24 και 10 KLux, αντίστοιχα. Επισημαίνεται ότι ο αραβόσιτος αναπτύχθηκε στις ίδιες συνθήκες έντασης φωτισμού με το ρύζι, έτσι ώστε να εξυπηρετηθούν σκοποί σύγκρισης μεταξύ των δυο φυτών.

Για τον προσδιορισμό της φωτοπερίόδου μετά από διερεύνηση των τιμών της, που σημειώθηκαν στον Ελλαδικό χώρο, ελήφθη υπόψη το μέσο διάστημα της ημέρας που προκύπτει από τις περιόδους σποράς των πειραματικών φυτών και διαμορφώθηκε στις 14 ώρες για τα εαρινά αγρωστώδη και στις 9 ώρες για τα χειμερινά αγρωστώδη.

Τα πειράματα με τη βίγνα διενεργήθηκαν σε σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος, εφόσον επιδιώχθηκε η διερεύνηση, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, μόνο της ικανότητας πρόσληψης υψηλών συγκεντρώσεων της 3,4-DCA που

επιτεύχθηκε με την επανατροφοδοσία των φυτών με την αρχική ποσότητα της 3,4-DCA. Οι διαμορφούμενες συνθήκες προέκυψαν κατόπιν διενέργειας επαναλαμβανόμενων προκαταρκτικών πειραμάτων³, που αποσκοπούσαν στην καλύτερη ανάπτυξη των φυτών. Έτσι, οι περιβαλλοντικές συνθήκες μελέτης της ικανότητας πρόσληψης υψηλών συγκεντρώσεων της 3,4-DCA διαμορφώθηκαν σε Θερμοκρασία (ημέρας/νύκτας) 25/20 °C που στο εξής θα συμβολίζεται ως Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}, σε σχετική υγρασία (ΣΥ) 60 %, σε ένταση φωτισμού 20 KLux και σε φωτοπερίοδο 16 ώρες.

1.1.1 Προέλευση και προετοιμασία φυτικού υλικού

Για την παραγωγή των πειραματικών φυτών εαρινών και χειμερινών αγρωστώδων, πραγματοποιήθηκε σπορά πιστοποιημένων σπόρων ελληνικών ποικιλιών που χορηγήθηκαν από το Ινστιτούτο Σιτηρών Θεσσαλονίκης και για την παραγωγή φυτών βίγνας χρησιμοποιήθηκαν πιστοποιημένοι σπόροι εμπορίου. Στον Πίνακα 1 παρατίθενται οι ποικιλίες των φυτικών ειδών που χρησιμοποιήθηκαν.

Η σπορά πραγματοποιήθηκε σε πλαστικές γλάστρες διαστάσεων 38 x 15.5 x 12.5 cm που περιείχαν περλίτη και η έκπτυξη των φυταρίων έλαβε χώρα σε θάλαμους ανάπτυξης ελεγχόμενων συνθηκών (GRW 1000TB CMP και GRW 1000T CMP της κατασκευάστριας εταιρείας Χρυσάγης ΑΕ). Οι συνθήκες σποράς διαμορφώθηκαν σε 28/20 °C Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}, 80 % σχετική υγρασία, 24 KLux ένταση φωτισμού και 14 ώρες φωτοπερίοδο (εαρινά αγρωστώδη), σε 22/15 °C Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}, 80 % σχετική υγρασία, 20 KLux ένταση φωτισμού και 9 ώρες φωτοπερίοδο (χειμερινά αγρωστώδη) και σε 25/20 °C Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}, 60 % σχετική υγρασία, 20 KLux ένταση φωτισμού και 16 ώρες φωτοπερίοδο (βίγνα).

Πίνακας 1. Φυτικά είδη και ποικιλίες

Φυτικό είδος	Επιστημονική ονομασία	Ποικιλία
Αραβόσιτος	<i>Zea mays</i> L.	Πτολεμαίος
Ρύζι	<i>Oryza sativa</i> L.	Διον
Σιτάρι	<i>Triticum aestivum</i> L.	Μεξικάλι
Κριθάρι	<i>Hordeum vulgare</i> L.	Δήμητρα
Τριτικάλε (σιταρόβριζα)	<i>Triticum aestivum</i> x <i>Secale cereale</i>	Θίσβη
Βίγνα	<i>Vigna unguiculata</i> L.	Τήνου

³ Συνδυασμοί θερμοκρασίας και έντασης φωτισμού (30 °C, 25 °C, 20 °C, 15 °C, 10 KLux, 20 KLux).

1.1.2 Χρησιμοποιούμενες χημικές ενώσεις

Χρησιμοποιήθηκαν η 3,4-διχλωροανιλίνη: 3,4-DCA ($C_6H_5Cl_2N$) (M.B. = 162.02, καθαρότητα 99 %) της Fluka Chemicals, το νιτρώδες νάτριο ($NaNO_2$) (M.B. = 69.00, καθαρότητα 98 %) της British Drug Houses LTD, το σουλφαμικό οξύ (H_3NO_3S) (M.B. = 97.09, καθαρότητα 99.3 %) της Fluka Chemicals, η μεθανόλη (MeOH) (M.B. = 32.04, analytical grade 99.9 %) της Lab-Scan Analytical Sciences και το N-(Naphthyl)ethylene-diamine-dihydrochloride ($C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$) (M.B. = 259.18, καθαρότητα 96.0 %) της Merck.

1.1.3 Εγκατάσταση πειραμάτων

Τα πειραματικά φυτά, σε πρώτη φάση, αναπτύσσονταν για 72 ώρες σε πλήρες θρεπτικό διάλυμα και, στη συνέχεια, μεταφέρονταν σε ίδιο θρεπτικό διάλυμα που περιείχε την 3,4-DCA, όπου αναπτύσσονταν για 24, 48 και 72 ώρες. Αναλυτικότερα, νεαρά φυτά ομοιογενούς ευρωστίας επιλέγονταν και εξάγονταν από τον περλίτη στο στάδιο του ενός φύλλου (εαρινά και χειμερινά αγρωστώδη) και στο στάδιο του ενός ζεύγους πραγματικών φύλλων (βίγνα). Ακολουθούσε απομάκρυνση του περλίτη από το ριζικό σύστημα με απιονισμένο νερό, απολύμανση των ριζών με εμβάπτισή τους σε υδατικό διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου 1%, άμεσο ξέπλυμα με απιονισμένο νερό και καλή στράγγιση. Τα φυτά στηρίζονταν σε ειδικά πόματα κατάλληλης διαμέτρου ώστε να εφαρμόζουν πλήρως στις διαστάσεις δοχείων από ενισχυμένη πολυστερίνη (Εικόνα 1), ανώτερης διαμέτρου και ύψους 6 και 7 cm, αντίστοιχα.



Εικόνα 1. Στήριξη νεαρού φυτού βίγνας με ειδικό πόμα σε δοχείο από ενισχυμένη πολυστερίνη.



Εικόνα 2. Ριζικό σύστημα νεαρού φυτού βίγνας σε επαφή με το θρεπτικό διάλυμα.

Η στήριξη των φυτών στα πόματα εξασφάλιζε την επαφή αποκλειστικά των ριζών τους με το θρεπτικό διάλυμα (Εικόνα 2). Το κάθε δοχείο περιείχε 80 ml πλήρους θρεπτικού διαλύματος Hoagland (Hoagland and Arnon, 1950) αραιωμένο με απιονισμένο νερό σε αναλογία 1/4, τα συστατικά του οποίου περιγράφονται στον Πίνακα 2.

Πίνακας 2. Πλήρες θρεπτικό διάλυμα Hoagland.

Συστατικά (1M)	ml/lit
1. KH_2PO_4	1
2. KNO_3	5
3. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	5
4. MgSO_4	2
5. Ξηροστοιχεία (1ml/lit)	gr/lit
H_3BO_3	2.86
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1.81
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.22
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0.08
$\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.02
6. Οργανικός Fe (1M)	1 ml/lit

Στην έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 612 φυτά. Ειδικότερα, πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων για τα εαρινά αγρωστώδη όπου χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 108 φυτά αραβοσίτου (54 συνολικά δοχεία x 2 φυτά/δοχείο, εφόσον σε κάθε σειρά πειραμάτων χρησιμοποιούνταν 9 δοχεία x 3 επίπεδα περιβαλλοντικών συνθηκών = 27 δοχεία) και 216 φυτά ρυζιού (54 συνολικά δοχεία x 4 φυτά/δοχείο, εφόσον σε κάθε σειρά πειραμάτων χρησιμοποιούνταν 9 δοχεία x 3 συνθήκες = 27 δοχεία), δυο σειρές πειραμάτων για τα χειμερινά σιτηρά, όπου χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 72 φυτά σιταριού (2 x 9 = 18 δοχεία x 4 φυτά/δοχείο), 72 φυτά κριθαριού (2 x 9 = 18 δοχεία x 4 φυτά/δοχείο) και 72 φυτά τριτικάλε (2 x 9 = 18 δοχεία x 4 φυτά/δοχείο) και δυο σειρές πειραμάτων για τη βίγνα, όπου χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 72 φυτά (2 x 18 δοχεία ανά πειραματικό σχήμα = 36 δοχεία x 2 φυτά/δοχείο).

Τα φυτά αναπτύσσονταν σε θάλαμο ελεγχόμενων συνθηκών για τρία 24ωρα μετά τη συμπλήρωση των οποίων ακολουθούσε ο χειρισμός με 3,4-DCA, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Μετά το πέρας των τριών ημερών, τα φυτά εξάγονταν από τα δοχεία χωρίς να

απομακρύνονται από το πόμα και κατόπιν ξεπλύματος των ριζών τους με απιονισμένο νερό, τοποθετούνταν σε άλλα ήδη προετοιμασμένα δοχεία (ιδίων χαρακτηριστικών) που περιείχαν το καθένα 80 ml θρεπτικού διαλύματος Hoagland αραιωμένο 1/4 και 100 μM 3,4-DCA (ή 1296 μg 3,4-DCA) που θα αναφέρεται στο εξής ως «διάλυμα». Για την παρασκευή, επομένως, διαλύματος συνολικού όγκου 720 ml που απαιτούνταν για την συμπλήρωση των 9 δοχείων (9 δοχεία x 80 ml/δοχείο), αναμιγνύονταν 200 ml πλήρους υδατικού διαλύματος Hoagland με 600ml απιονισμένου H_2O (θρεπτικό διάλυμα Hoagland αραιωμένο 1/4) και, στη συνέχεια, (στα 800 ml) γινόταν προσθήκη 2 ml μητρικού διαλύματος 3,4-DCA 40 mM.

Τα φυτά αναπτύσσονταν στα διαλύματα (θρεπτικό διάλυμα Hoagland με 3,4-DCA) για 24, 48 και 72 ώρες, μετά το πέρας των οποίων, πραγματοποιούνταν αναλύσεις των διαλυμάτων της 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας αντίστοιχα, όπως αναλύεται παρακάτω.

Η ανάλυση κάθε διαλύματος αποσκοπούσε στον ποσοτικό προσδιορισμό της συνολικής ποσότητας της 3,4-DCA που αφαιρέθηκε από τα φυτά, έμμεσα, με αφαίρεση από την αρχικά παρεχόμενη ποσότητα της 3,4-DCA, της μετρούμενης εναπομείνουσας ποσότητας αυτής στο διάλυμα. Σημειώνεται ότι, με τη διενέργεια προκαταρκτικών πειραμάτων απουσία φυτών και στις ίδιες συνθήκες περιβάλλοντος, αποκλείστηκε το ενδεχόμενο προσρόφησής της 3,4-DCA στα τοιχώματα του δοχείου και μικροβιακής ή μη διάσπασης της 3,4-DCA στους εξεταζόμενους χρόνους, δεδομένου ότι δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση της συγκέντρωσης της 3,4-DCA στο διάλυμα.

Έτσι, μετά το πέρας του πρώτου 24ωρου από τον ακριβή χρόνο εγκατάστασης των φυτών, οδηγούνταν προς ανάλυση η πρώτη ομάδα διαλυμάτων (ανάλυση διαλύματος 1^{ης} ημέρας από κάθε δοχείο που ανήκε στην 1^η τριάδα) και το ίδιο επαναλαμβανόταν μετά το πέρας του δεύτερου και τρίτου 24ωρου (αναλύσεις διαλυμάτων 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας, αντίστοιχα).

Τα φυτά μετά από καλή στράγγιση, απομακρύνονταν προσεκτικά από το πόμα και ζυγίζονταν για τον προσδιορισμό του νωπού τους βάρους. Ακολουθούσε ογκομέτρηση του εναπομείναντος διαλύματος και επαναφορά του στον αρχικό όγκο (80 ml) με προσθήκη απιονισμένου νερού. Η συμπλήρωση στον αρχικό όγκο δεν πραγματοποιούνταν την 3^η ημέρα, δεδομένου ότι η αραιώση στον περιορισμένο πλέον όγκο διαλύματος που απέμενε στο δοχείο, καθιστούσε αδύνατη την ανίχνευση και, κατ' επέκταση, τον ποσοτικό προσδιορισμό της 3,4-DCA.

Σημειώνεται ότι, στη μελέτη της επίδρασης μεταβαλλόμενων συνθηκών περιβάλλοντος στην ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA από τα εαρινά αγρωστώδη (αραβόσιτος, ρύζι) και ειδικότερα σε συνθήκες υψηλού φωτισμού και χαμηλής σχετικής υγρασίας, κρίθηκε απαραίτητη η επανατροφοδοσία των φυτών τη 2^η ημέρα με την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA, σε απιονισμένο νερό, έτσι ώστε να εξασφαλίζεται το ίδιο περιβάλλον θρέψης μεταξύ φυτών που αναπτύσσονταν σε διαφορετικές συνθήκες και να είναι, κατά αυτόν τον τρόπο, δυνατή η σύγκριση της ικανότητας πρόσληψης μεταξύ των διαφορετικών συνθηκών

Επιπλέον, επισημαίνεται ότι, στη μελέτη των επιδράσεων επανατροφοδοσίας με την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (που θα αναφέρεται στο εξής ως «αλλαγή διαλύματος») στην ικανότητα πρόσληψης αυτής από τα φυτά βίγνας, πραγματοποιούνταν αντικατάσταση του διαλύματος σε ημερήσια βάση με νέο που περιείχε την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA. Η ανάπτυξη των φυτών κατά την 1^η, 2^η και 3^η ημέρα γινόταν, στην περίπτωση αυτή, σε θρεπτικό διάλυμα που περιείχε κάθε φορά τις αρχικές συγκεντρώσεις θρεπτικών στοιχείων και 3,4-DCA. Αυτό γινόταν με αντικατάσταση του παλιού δοχείου με άλλο δοχείο που περιείχε νέο διάλυμα συγκέντρωσης 100 μM 3,4-DCA, μετά από ξέπλυμα των ριζών με απιονισμένο νερό. Έτσι, στην περίπτωση αυτή, οι αναλύσεις 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας γίνονταν σε διαλύματα στα οποία τα φυτά αναπτύσσονταν μόνο για ένα 24ωρο.

Παράλληλα με τα επανατροφοδοτούμενα φυτά, αναπτύσσονταν και πειραματικά φυτά για 3 ημέρες που παρέμεναν στο ίδιο διάλυμα με την αρχική συγκέντρωση θρεπτικών στοιχείων και 3,4-DCA.

Από το κάθε δοχείο γινόταν λήψη 3 ml διαλύματος (με δυο επαναλήψεις), στα οποία πραγματοποιούνταν ποσοτική μέτρηση της 3,4-DCA με την εφαρμογή της σπεκτροφωτομετρικής μεθόδου (Hoagland et al., 1974) που περιγράφεται στην παράγραφο που ακολουθεί και βασίζεται στη διαζώτωση (diazotation) της 3,4-DCA και τη σύζευξη των παραγόμενων διαζωνιακών αλάτων με το N-(Naphthyl)ethylene-diamine-dihydrochloride, για την ανάπτυξη χρώματος (κατά την αντίδραση της διαζώτωσης, η 3,4-DCA μετατρέπεται σε διαζωνιακό άλας, μέσω της αμινοομάδας της (-NH₂) που αντιδρά με το νιτρώδες οξύ. Το οξύ αυτό παράγεται *in situ* από την αντίδραση του νιτρώδους νατρίου και ενός ισχυρού οξέος, όπως του θειικού ή του σουλφαμικού οξέος).

Η ανάλυση δειγμάτων διαλύματος όγκου 3 ml πραγματοποιούνταν με την προσθήκη 0.5 ml υδατικού διαλύματος NaNO₂ 1% κ.β., άμεση ανάδευση και

παραμονή για 10 min, ακολουθούσε προσθήκη 1 ml υδατικού διαλύματος H_3NO_3S 10% κ.β. και 1 ml CH_3OH , άμεση ανάδευση και παραμονή για 10 min και τέλος προσθήκη 0.5 ml διαλύματος $C_{12}H_{14}N_2 \cdot 2HCl$ 1% κ.β. σε μεθανόλη, άμεση ανάδευση και παραμονή για 15 min.

Μετά το πέρας του απαραίτητου χρόνου για την ανάπτυξη χρώματος (15 min), ακολουθούσε προσδιορισμός της απορρόφησης σε μήκος κύματος 555 nm με σπεκτροφωτόμετρο (JASCO V-530, UV/VIS της κατασκευάστριας εταιρίας Hellenic Labware s.a.). Η συγκέντρωση της 3,4-DCA στο δείγμα υπολογιζόταν με σύγκριση των μετρούμενων τιμών απορρόφησης με την καμπύλη αναφοράς απορροφήσεων γνωστών χαμηλών συγκεντρώσεων αυτής. Οι υπολογισμοί, δηλαδή, διεξάγονταν με εφαρμογή γραμμικής εξίσωσης που περιέγραφε την καμπύλη αναφοράς και είχε γραμμικότητα σε εύρος συγκεντρώσεων της 3,4-DCA από 0.2 έως 16.2 $\mu g/ml$. Η ακρίβεια προσδιορισμού της μεθόδου, στο γραμμικό εύρος των παραπάνω συγκεντρώσεων, κυμαινόταν μεταξύ $\pm 5.4-7.2\%$.

Η πρόσληψη της 3,4-DCA από τα φυτά υπολογιζόταν στη συνέχεια, όπως προαναφέρθηκε, με αφαίρεση της προσδιορισμένης συγκέντρωσης στο διάλυμα από τη συγκέντρωση που είχε εφαρμοστεί σε αυτό αρχικά.

1.1.3.1 Συνθήκες περιβάλλοντος κατά την ανάπτυξη των πειραματικών φυτών

Μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών επιπέδων έντασης φωτισμού και σχετικής υγρασίας στην ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA από το διάλυμα. Έτσι, οι ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος στις οποίες αναπτύχθηκαν ο αραβόσιτος και το ρύζι χαρακτηρίστηκαν και σημειώθηκαν ως:

Υψηλός Φωτισμός και Υψηλή Υγρασία (ΥΦ/ΥΥ) με $\Theta_{\text{ημέρας}}/\Theta_{\text{νύκτας}}$: 28/20 $^{\circ}C$, σχετική υγρασία (ΣΥ): 80 %, ένταση φωτισμού: 24 KLux και φωτοπερίοδο: 14 ώρες.

Χαμηλός Φωτισμός και Υψηλή Υγρασία (ΧΦ/ΥΥ) με $\Theta_{\text{ημέρας}}/\Theta_{\text{νύκτας}}$: 28/20 $^{\circ}C$, σχετική υγρασία (ΣΥ): 80 %, ένταση φωτισμού: 10 KLux και φωτοπερίοδο: 14 ώρες.

Υψηλός Φωτισμός και Χαμηλή Υγρασία (ΥΦ/ΧΥ) με $\Theta_{\text{ημέρας}}/\Theta_{\text{νύκτας}}$: 28/20 $^{\circ}C$, σχετική υγρασία (ΣΥ): 40 %, ένταση φωτισμού: 24 KLux και φωτοπερίοδο: 14 ώρες.

Η διερεύνηση της ικανότητας πρόσληψης της 3,4-DCA από τα σιτάρι, κριθάρι, και τριτικάλε πραγματοποιήθηκε σε σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος που χαρακτηρίστηκαν και σημειώθηκαν ως:

Υψηλός Φωτισμός και Υψηλή Υγρασία (ΥΦ/ΥΥ) με: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 22/15 °C, σχετική υγρασία (ΣΥ): 80 %, ένταση φωτισμού: 20 KLux και φωτοπερίοδο: 9 ώρες.

Η ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA από τη βίγνα παρατηρήθηκε σε σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος που χαρακτηρίστηκαν και σημειώθηκαν ως:

Υψηλός Φωτισμός και Μέτρια Υγρασία (ΥΦ/ΜΥ) με:

Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 25/20 °C, σχετική υγρασία (ΣΥ): 60 %, ένταση φωτισμού: 20 KLux και φωτοπερίοδο: 16 ώρες.

Στον Πίνακα 3 εμφανίζονται συγκεντρωτικά οι συνθήκες περιβάλλοντος στις οποίες αναπτύχθηκαν τα πειραματικά φυτά.

Πίνακας 3. Περιβαλλοντικές συνθήκες μελέτης της ικανότητας πρόσληψης της 3,4-DCA από τα αγρωστώδη φυτά και τη βίγνα.

Φυτικό είδος	Θερμοκρασία (Θ ⁰ C _{ημέρας} / Θ ⁰ C _{νύκτας})	Ένταση φωτισμού (KLux)	Σχετική υγρασία (%)	Φωτοπερίοδος (ώρες)
Αραβόσιτος Ρύζι	28/20	24	80	14
		10	80	
		24	40	
Σιτάρι Κριθάρι Τριτικάλε	22/15	20	80	9
Βίγνα	25/20	20	60	16

1.1.4 Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Τα πειράματα, που διενεργήθηκαν στη μελέτη αυτή, είναι διπαραγοντικά και ακολουθούν το εντελώς τυχαίοποιημένο σχέδιο με δυο επεμβάσεις (χρόνος και συνθήκες περιβάλλοντος για τα εαρινά και χειμερινά αγρωστώδη), έξι επαναλήψεις ανά επέμβαση και τρία μελετούμενα χαρακτηριστικά ανά επέμβαση (νωπό βάρος εκφρασμένο σε g ανά φυτό, συνολική ποσότητα της 3,4-DCA που αφαιρέθηκε από το διάλυμα σε μg ανά φυτό και σε μg ανά g νωπού βάρους και όγκος διαλύματος που

αφαιρέθηκε από τα φυτά σε ml/δυο φυτά για τον αραβόσιτο και σε ml/τέσσερα φυτά για το ρύζι και τα χειμερινά αγρωστώδη). Η ανάλυση της διακύμανσης (ANOVA) έγινε με τη βοήθεια του στατιστικού πακέτου SPSS[®], όπου εκτιμήθηκε η επίδραση του χρόνου (παράγοντας A) και των συνθηκών περιβάλλοντος ή χειρισμών θρεπτικού διαλύματος (παράγοντας B), καθώς και η αλληλεπίδρασή τους σε επίπεδο σημαντικότητας 5%.

Η εκτίμηση της σημαντικότητας των αποτελεσμάτων έγινε με σύγκριση των μέσων όρων κάθε επέμβασης, σύμφωνα με τη μέθοδο Tukey HSD test σε επίπεδο σημαντικότητας 5%.

Ειδικότερα, η σύγκριση των πέντε αγρωστωδών ως προς την ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA σε σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος, αντιμετωπίστηκε ως μονοπαραγοντικό πείραμα που ακολουθεί το εντελώς τυχαιοποιημένο σχέδιο με μια επέμβαση (φυτικό είδος), έξι επαναλήψεις ανά επέμβαση και τρία μελετούμενα χαρακτηριστικά ανά επέμβαση (νωπό βάρος εκφρασμένο σε g ανά φυτό ανά ημέρα, συνολική ποσότητα της 3,4-DCA που αφαιρέθηκε από το διάλυμα σε μg ανά φυτό ανά ημέρα και σε μg ανά g νωπού βάρους ανά ημέρα).

Στα πειράματα μελέτης της επίδρασης της επανατροφοδοσίας στην ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA από φυτά βίγνας, η εκτίμηση της σημαντικότητας των αποτελεσμάτων έγινε με σύγκριση των μέσων όρων κάθε επέμβασης σύμφωνα με τη δοκιμή t σε επίπεδο σημαντικότητας 5%.

Σημειώνεται ότι σε περιπτώσεις όπου από την ανάλυση της διακύμανσης προέκυψε σημαντική αλληλεπίδραση των πηγών παραλλακτικότητας (παράγοντες χρόνου και συνθηκών περιβάλλοντος ανάπτυξης των φυτών) στις εξεταζόμενες παραμέτρους, το μελετώμενο διπαραγοντικό πείραμα αντιμετωπίστηκε ως δυο ξεχωριστά μονοπαραγοντικά πειράματα συγκρίνοντας τους μέσους των επεμβάσεων μεταξύ τους. Σε περιπτώσεις, όμως, όπου από την ανάλυση της διακύμανσης προέκυψε μη σημαντική αλληλεπίδραση των παραγόντων, πραγματοποιήθηκε ανάλυση των επιδράσεων κάθε παράγοντα μεμονωμένα, συγκρίνοντας τους αντίστοιχους περιθωριακούς μέσους μεταξύ τους (Καλτσίκης, 1989; Matsoukis and Chronopoulou-Sereli, 2005; Matsoukis et al., 2009).

1.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

1.2.1 Ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA από τα αγρωστώδη

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα σύγκρισης εαρινών (αραβόσιτος, ρύζι) και χειμερινών (σιτάρι, κριθάρι, τριτικάλε) αγρωστωδών ως προς την ικανότητα πρόσληψης της 3,4-DCA από το διάλυμα. Όπως φαίνεται από τα δεδομένα, και τα πέντε είδη φυτών αφαιρούν αξιοσημείωτη ποσότητα της 3,4-DCA μέσα στις πρώτες 24 ώρες από την προσθήκη της στο διάλυμα στο οποίο αναπτύσσονται.

Πίνακας 4. Πρόσληψη της 3,4-DCA από αγρωστώδη φυτά που αναπτύσσονταν σε διάλυμα και ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος κατά το πρώτο 24ωρο.

Φυτικό Είδος	Νωπό βάρος (g/φυτό/ημέρα)	Πρόσληψη 3,4-DCA	
		(μg/φυτό/ημέρα)	(μg/g νωπού βάρους/ημέρα)
<u>Εαρινά αγρωστώδη</u>			
Αραβόσιτος	0.91±0.096 ¹ b ²	376.1±25.670 c	422.5±16.345 a
Ρύζι	0.05±0.003 a	121.5±3.662 a	2784.5±185.870 d
<u>Χειμερινά αγρωστώδη</u>			
Σιτάρι	0.12±0.007 a	178.2±9.617 b	1507.5±24.789 bc
Κριθάρι	0.14±0.004 a	178.4±5.387 b	1301.4±56.230 b
Τριτικάλε	0.12±0.003 a	208.1±1.773 b	1864.3±11.938 c

3,4-DCA: 3,4-διγλωροανιλίνη.

Συνθήκες ανάπτυξης εαρινών σιτηρών: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 28/20 °C, σχετική υγρασία: 80%, ένταση φωτισμού: 24 KLux, φωτ/δος: 14ώρες.

Συνθήκες ανάπτυξης χειμερινών σιτηρών: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 15/22 °C, σχετική υγρασία: 80%, ένταση φωτισμού: 20 KLux, φωτ/δος: 9ώρες.

(¹) Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6 με 2 φυτά/επανάληψη (αραβόσιτος) και με 4 φυτά/επανάληψη (ρύζι, σιτάρι, κριθάρι, τριτικάλε).

(²) Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς το φυτικό είδος σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Το νωπό βάρος αφορά το υπέργειο μέρος των φυτών.

Η αφαιρούμενη ποσότητα της 3,4-DCA εκφρασμένη ανά φυτό και ημέρα είναι στατιστικά μεγαλύτερη στον αραβόσιτο σε σχέση με τα άλλα είδη (μεταξύ των χειμερινών αγρωστωδών μάλιστα δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά). Φαίνεται, έτσι, ότι ο αραβόσιτος ο οποίος επιτυγχάνει μεγαλύτερη ανάπτυξη (αύξηση νωπού βάρους φυτού/ημέρα) υπερτερεί έναντι των άλλων ειδών ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης της 3,4-DCA από το διάλυμα. Εκφράζοντας, όμως, την αφαιρούμενη ποσότητα της 3,4-DCA ανά γραμμάριο νωπού βάρους, διαπιστώνουμε

ότι το ρύζι, που μαζί με τα χειμερινά αγρωστώδη, είναι το φυτό μικρότερης ανάπτυξης σε σύγκριση με τον αραβόσιτο, είναι το πιο αποτελεσματικό στην πρόσληψη της 3,4-DCA, ακολουθούμενο από το τριτικάλε, τα σιτάρι και κριθάρι, ενώ ο αραβόσιτος, το φυτό της μεγαλύτερης ανάπτυξης, είναι τελευταίο όσον αφορά την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης της 3,4-DCA ανά γραμμάριο νωπού βάρους από το διάλυμα.

Για να διαφανεί καλύτερα η σημασία των διαφορών αυτών μεταξύ των μελετώμενων ειδών υπολογίσθηκε η σχετική παραγόμενη φυτομάζα και η αναμενόμενη απομάκρυνση της 3,4-DCA ανά στρέμμα από πυκνότητες των φυτικών αυτών ειδών που χρησιμοποιούνται στην πράξη (Πίνακας 5).

Πίνακας 5. Μέση πυκνότητα φύτευσης, σχετική φυτομάζα και απομάκρυνση της 3,4-DCA ανά στρέμμα που αναμένεται από τα υπό μελέτη φυτικά είδη.

Φυτικό είδος	Μέση συνιστώμενη πυκνότητα (φυτά/στρ.)*	Υπολογιζόμενη σχετική φυτομάζα (g/στρ.)	Αναμενόμενη απομάκρυνση της 3,4-DCA (g/στρ.)
<u>Εαρινά αγρωστώδη</u>			
Αραβόσιτος	7500	6825	2.88
Ρύζι	300000	15000	41.76
<u>Χειμερινά αγρωστώδη</u>			
Σιτάρι	500000	60000	90.45
Κριθάρι	500000	70000	91.1
Τριτικάλε	500000	60000	111.86

*Πληροφορίες από: Ανώνυμο (2003) για τον Αραβόσιτο, Γκόγκα κ.ά. (2005) για τα Χειμερινά σιτηρά, και Καθηγητή κ. Ελευθεροχωρινό (προσωπική επικοινωνία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης) για το Ρύζι.

Από τον Πίνακα 5 διαπιστώνεται ότι τα χειμερινά αγρωστώδη, με πρώτο το τριτικάλε, τα οποία χρησιμοποιούνται στην πράξη σε υψηλές πυκνότητες φύτευσης κατέχουν την υψηλότερη θέση όσον αφορά τη δυνητική απομάκρυνση της 3,4-DCA από το έδαφος παρά το γεγονός ότι προσλαμβάνουν μικρότερες ποσότητες εκφρασμένες ανά γραμμάριο νωπού βάρους σε σύγκριση με το φυτό (ρύζι) της μεγαλύτερης αποτελεσματικότητας ως προς την πρόσληψη της 3,4-DCA (Πίνακας 4). Ακολουθεί το ρύζι που χρησιμοποιείται σε ενδιάμεσες πυκνότητες φύτευσης και τελευταίος ο αραβόσιτος που χρησιμοποιείται στις μικρότερες πυκνότητες. Η πυκνότητα των φυτών, επομένως, αναμένεται να παίζει καθοριστικό ρόλο στη

συνολική ποσότητα της 3,4-DCA που μπορεί να απομακρυνθεί από διάφορα φυτικά είδη από το έδαφος σε συνθήκες αγρού.

1.2.2 Επίδραση σχετικής υγρασίας και έντασης φωτισμού στην πρόσληψη της 3,4-DCA από τα εαρινά αγρωστώδη

1.2.2.1 Αραβόσιτος

Από την ανάλυση της διακύμανσης που παρουσιάζεται στους Πίνακες 6 και 7 διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του χρόνου και των συνθηκών περιβάλλοντος, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδρασή τους στη μέση ημερήσια πρόσληψη της 3,4-DCA εκφρασμένης σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ και σε $\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους, αντίστοιχα από τον αραβόσιτο.

Πίνακας 6. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του χρόνου (XP) και των συνθηκών περιβάλλοντος (ΣΠ) στη μέση ημερήσια πρόσληψη της 3,4-DCA ($\mu\text{g}/\text{φυτό}$) από τον αραβόσιτο.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
XP	2	14.31×10^5 ⁽¹⁾	7.15×10^5	397.00 ^{***}
ΣΠ	2	9.81×10^5	4.9×10^5	272.19 ^{***}
XP x ΣΠ	4	7.02×10^5	1.75×10^5	97.37 ^{***}
Υπόλοιπο	45	8.11×10^4	0.18×10^4	
Σύνολο	53	22.04×10^6		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

XP: Χρόνος (1, 2, 3 ημέρες).

ΣΠ: Συνθήκες περιβάλλοντος Υψηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 24 Klux/80% (ΥΦ/ΥΥ), Υψηλού φωτισμού/Χαμηλής υγρασίας: 24 Klux/40% (ΥΦ/ΧΥ) και Χαμηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 10 Klux/80% (ΧΦ/ΥΥ).

⁽¹⁾ Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

^{***}: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Πίνακας 7. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του χρόνου (XP) και των συνθηκών περιβάλλοντος (ΣΠ) στη μέση ημερήσια πρόσληψη της 3,4-DCA (μg/g νωπού βάρους) από τον αραβόσιτο.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
XP	2	21.61x10 ⁴ (1)	10.80x10 ⁴	22.82***
ΣΠ	2	43.51x10 ⁴	21.75x10 ⁴	45.95***
XP x ΣΠ	4	16.97x10 ⁴	4.24x10 ⁴	8.96***
Υπόλοιπο	45	21.30x10 ⁴	0.47x10 ⁴	
Σύνολο	53	13.88x10 ⁶		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

XP: Χρόνος (1, 2, 3 ημέρες).

ΣΠ: Συνθήκες περιβάλλοντος Υψηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 24 Klux/80% (ΥΦ/ΥΥ), Υψηλού φωτισμού/Χαμηλής υγρασίας: 24 Klux/40% (ΥΦ/ΧΥ) και Χαμηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 10 Klux/80% (ΧΦ/ΥΥ).

(1) Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

***: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Η σημαντική επίδραση των πηγών παραλλακτικότητας επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας των δεδομένων πρόσληψης της 3,4-DCA που εμφανίζονται στον Πίνακα 8 εκφρασμένων σε μg/φυτό και στον Πίνακα 9 εκφρασμένων σε μg/g νωπού βάρους.

Πίνακας 8. Επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος (ΥΦ/ΥΥ, ΧΦ/ΥΥ, ΥΦ/ΧΥ) και του χρόνου (1, 2, 3 ημέρες) στη συνολική πρόσληψη της 3,4-DCA (μg/φυτό) από τον αραβόσιτο.

Συνθήκες περιβάλλοντος	Πρόσληψη της 3,4-DCA (μg/φυτό)		
	Χρόνος (ημέρες)		
	1	2	3
ΥΦ/ΥΥ	376.1±25.67 ¹ a ² a ³	555.7±3.05 ab b	619.0±0.45 b c
ΧΦ/ΥΥ	360.1±6.94 a a	494.5±35.86 a b	571.5±8.51 a b
ΥΦ/ΧΥ	488.6±17.61 b a	630.8±6.43 b b	1220.0±16.62 c c

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΥΦ/ΥΥ: Υψηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 24 KLux/80%.

ΧΦ/ΥΥ: Χαμηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 10 KLux/80%.

ΥΦ/ΧΥ: Υψηλός φωτισμός/Χαμηλή υγρασία: 24 KLux/40%.

Σταθερές συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 28/20°C, φωτ/δος: 14 ώρες.

(1) Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6 και με 2 φυτά/επανάληψη.

(2) Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τις συνθήκες περιβάλλοντος σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

(3) Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς το χρόνο σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Πίνακας 9. Επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος (ΥΦ/ΥΥ, ΧΦ/ΥΥ, ΥΦ/ΧΥ) και του χρόνου (1, 2, 3 ημέρες) στη συνολική πρόσληψη της 3,4-DCA (μg/g νωπού βάρους) από τον αραβόσιτο.

Συνθήκες περιβάλλοντος	Πρόσληψη της 3,4-DCA (μg/g νωπού βάρους)		
	Χρόνος (ημέρες)		
	1	2	3
ΥΦ/ΥΥ	422.5±16.35 ¹ b ² a ³	432.4±33.49 a a	447.3±3.54 a a
ΧΦ/ΥΥ	367.0±4.50 a a	413.0±30.90 a ab	464.9±16.98 a b
ΥΦ/ΧΥ	474.4±8.76 c a	561.9±13.16 b a	806.3±64.70 b b

3,4-DCA: 3,4-διγλωροανιλίνη.

ΥΦ/ΥΥ: Υψηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 24 KLux/80%.

ΧΦ/ΥΥ: Χαμηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 10 KLux/80%.

ΥΦ/ΧΥ: Υψηλός φωτισμός/Χαμηλή υγρασία: 24 KLux/40%.

Σταθερές συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 28/20°C, φωτ/δος: 14 ώρες.

(¹) Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6 και με 2 φυτά/επανάληψη.

(²) Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τις συνθήκες περιβάλλοντος σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

(³) Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς το χρόνο σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Από τον Πίνακα 8 διαπιστώνεται ότι την 1^η ημέρα η πρόσληψη της 3,4-DCA, εκφρασμένης σε μg/φυτό, είναι στατιστικά μεγαλύτερη σε συνθήκες ΥΦ/ΧΥ, ενώ δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές στις υπόλοιπες περιβαλλοντικές συνθήκες όπου τα επίπεδα φωτισμού είναι διαφορετικά (ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ). Η μη σημαντική επίδραση των διαφορετικών επιπέδων φωτισμού σε συνθήκες ΥΥ είναι εμφανής και τη 2^η ημέρα, όπου στατιστικά σημαντικές διαφορές προκύπτουν μεταξύ των συνθηκών ΧΦ/ΥΥ και ΥΦ/ΧΥ. Μη στατιστικά σημαντικές διαφορές, ωστόσο, σημειώνονται μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων σχετικής υγρασίας στα ίδια επίπεδα φωτισμού (ΥΦ/ΥΥ και ΥΦ/ΧΥ). Την 3^η ημέρα στατιστικά σημαντικές διαφορές προκύπτουν μεταξύ και των τριών συνθηκών περιβάλλοντος, όπου οι τιμές των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων της 3,4-DCA ακολουθούν στις μελετώμενες συνθήκες τη φθίνουσα σειρά ΥΦ/ΧΥ, ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ. Αξιοσημείωτη είναι η αύξηση της πρόσληψης που σημειώνεται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας (ΥΦ/ΧΥ) την 3^η ημέρα, όπου παρατηρείται περίπου διπλασιασμός της αφαιρούμενης 3,4-DCA από τα φυτά σε σύγκριση με τις λοιπές συνθήκες ανάπτυξης.

Η πρόσληψη της 3,4-DCA διαφοροποιείται σημαντικά και ως προς το χρόνο (Πίνακας 8) δεδομένου ότι παρουσιάζονται στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών ημερών (1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας) στις συνθήκες ΥΦ/ΥΥ και ΥΦ/ΧΥ και

μεταξύ 1^{ης} και 2^{ης} καθώς και 1^{ης} και 3^{ης} ημέρας στις συνθήκες ΧΦ/ΥΥ. Αξιοσημείωτη είναι η ιδιαίτερα αυξημένη πρόσληψη της 3,4-DCA την 3^η ημέρα στις συνθήκες ΥΦ/ΧΥ, όπου τα φυτά αραβοσίτου συσσωρεύουν τη διπλάσια, σχεδόν, ποσότητα σε σχέση με αυτήν που έχουν προσλάβει στις δυο ημέρες.

Από τον Πίνακα 9 διαπιστώνονται στατιστικά σημαντικές διαφορές στην προσλαμβανόμενη ποσότητα της 3,4-DCA εκφρασμένης σε $\mu\text{g/g}$ νωπού βάρους των φυτών που αναπτύχθηκαν κατά την 1^η ημέρα μεταξύ των τριών μελετώμενων συνθηκών, σε αντίθεση με τη 2^η και 3^η ημέρα, όπου δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων φωτισμού σε συνθήκες ΥΥ. Στατιστικά σημαντική διαφορά, ωστόσο, διαπιστώνεται (όπως και την 1^η ημέρα) μεταξύ των συνθηκών ΥΥ και ΧΥ. Αξιοσημείωτη είναι η αύξηση της πρόσληψης που σημειώνεται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας (ΥΦ/ΧΥ) σε σύγκριση με τις λοιπές συνθήκες ανάπτυξης την 3^η ημέρα, όπου παρατηρείται, σχεδόν, διπλασιασμός της αφαιρούμενης 3,4-DCA από τα φυτά.

Σημαντική επίδραση του χρόνου μέτρησης (Πίνακας 9) δεν παρατηρείται σε συνθήκες ΥΦ/ΥΥ, δεδομένης της στατιστικά μη σημαντικής διαφοροποίησης των τιμών των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων της 3,4-DCA από τα φυτά. Η σημαντική επίδραση του χρόνου διαπιστώνεται με τη σημαντική αύξηση των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων μεταξύ 1^{ης} και 3^{ης} ημέρας στις συνθήκες ΧΦ/ΥΥ και μεταξύ 1^{ης} και 3^{ης} καθώς και 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας στις συνθήκες ΥΦ/ΧΥ. Στη δεύτερη περίπτωση (ΥΦ/ΧΥ), επισημαίνεται η ιδιαίτερα αυξημένη πρόσληψη της 3,4-DCA όπου τα φυτά συσσωρεύουν στις τρεις ημέρες πολύ μεγαλύτερη ποσότητα σε σχέση με αυτήν που έχουν προσλάβει στις δυο προηγούμενες ημέρες.

Από τα δεδομένα και των δυο πινάκων (8 και 9) φαίνεται, γενικά, ότι σε φυτά αραβοσίτου που αναπτύσσονται σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας (ΥΥ), η πρόσληψη της 3,4-DCA δεν διαφοροποιείται σημαντικά, ανεξάρτητα αν οι συνθήκες αυτές συνδυάζονται με υψηλή (ΥΦ) ή χαμηλή ένταση φωτισμού (ΧΦ). Ειδικότερα, αυτό φαίνεται από τη σύγκριση της συνολικής ποσότητας της 3,4-DCA εκφρασμένης σε $\mu\text{g/φυτό}$ (Πίνακας 8) που αφαιρέθηκε από το διάλυμα από φυτά της 1^{ης} αλλά και από φυτά της 2^{ης} ημέρας, καθώς και της εκφρασμένης σε $\mu\text{g/g}$ νωπού βάρους (Πίνακας 9) που αφαιρέθηκε από το διάλυμα από φυτά της 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας. Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση της πρόσληψης (εκφρασμένης τόσο σε $\mu\text{g/φυτό}$ όσο και σε $\mu\text{g/g}$ νωπού βάρους) επισημαίνεται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας την 3^η ημέρα, όπου παρατηρείται, σχεδόν, διπλασιασμός της αφαιρούμενης από τα φυτά

ποσότητας της 3,4-DCA σε σύγκριση με τις λοιπές συνθήκες ανάπτυξης.

Η στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση του φαινομένου μεταξύ των τριών χρόνων διερεύνησης γίνεται ιδιαίτερα εμφανής, όταν η πρόσληψη της 3,4-DCA εκφράζεται σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ (Πίνακας 8) και ειδικότερα σε συνθήκες ΥΦ/ΥΥ και ΥΦ/ΧΥ. Η μεγαλύτερη, ωστόσο, διαφοροποίηση των τιμών της προσλαμβανόμενης 3,4-DCA εκφρασμένης τόσο σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ όσο και σε $\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους επισημαίνεται μεταξύ 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας σε συνθήκες ΥΦ/ΧΥ. Πιο συγκεκριμένα, η επιτάχυνση του ρυθμού πρόσληψης διαπιστώνεται από τον, σχεδόν, διπλασιασμό των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων της 3,4-DCA ($\mu\text{g}/\text{φυτό}$) σε φυτά της 3^{ης} ημέρας. Αναλυτικότερα, η αύξηση του ρυθμού πρόσληψης είναι τέτοια που τα φυτά στις συνθήκες χαμηλής υγρασίας προσλαμβάνουν το σύνολο, σχεδόν, της διαθέσιμης 3,4-DCA ήδη από τη δεύτερη ημέρα. Από τον Πίνακα 8 και σε συνθήκες ΥΦ/ΧΥ, διαπιστώνεται ότι η συνολική ποσότητα της 3,4-DCA που αφαιρείται από τα φυτά αραβοσίτου (2 φυτά/δοχείο) την 2^η ημέρα είναι: $2 \times 630.8 \mu\text{g}/\text{φυτό} = 1261.6 \mu\text{g}/2\text{φυτά}$, ενώ η αρχική ποσότητα της 3,4-DCA που εφαρμόστηκε στο θρεπτικό διάλυμα είναι 1296 μg . Για το λόγο αυτό έγινε επανατροφοδοσία των φυτών στο τέλος της 2^{ης} ημέρας, με την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (ενότητα 1.1.3).

Από τον Πίνακα 10 διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του χρόνου, η μη σημαντική επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος και η σημαντική αλληλεπίδραση του χρόνου και των συνθηκών περιβάλλοντος στην ανάπτυξη των φυτών αραβοσίτου εκφρασμένης σε g νωπού βάρους.

Πίνακας 10. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του χρόνου (XP) και των συνθηκών περιβάλλοντος (ΣΠ) στο νωπό βάρος ($\text{g}/\text{φυτό}$) αραβοσίτου.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
XP	2	1.62	0.81	28.26 ^{***}
ΣΠ	2	0.10	0.05	1.69 <i>ns</i>
XP x ΣΠ	4	0.39	0.10	3.45 [*]
Υπόλοιπο	45	1.29	0.03	
Σύνολο	53	80.58		

XP: Χρόνος (1, 2, 3 ημέρες).

ΣΠ: Συνθήκες περιβάλλοντος Υψηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 24 Klux/80% (ΥΦ/ΥΥ), Υψηλού φωτισμού/Χαμηλής υγρασίας: 24 Klux/40% (ΥΦ/ΧΥ) και Χαμηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 10 Klux/80% (ΧΦ/ΥΥ).

^{*, ***,} : σημαντική επίδραση για $p \leq 0.05$ και $p \leq 0.001$, αντίστοιχα, *ns*: μη σημαντική επίδραση.

Από τα δεδομένα της στατιστικής επεξεργασίας του Πίνακα 11 προκύπτει ότι τα νωπά βάρη των φυτών αραβοσίτου, που αναπτύχθηκαν κατά τα ίδια χρονικά διαστήματα και συγκεκριμένα την 1^η και 2^η ημέρα, δεν παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μελετώμενων συνθηκών. Αντίθετα, την 3^η ημέρα σημαντικά μεγαλύτερη ανάπτυξη των φυτών διαπιστώνεται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας (ΥΦ/ΧΥ) σε σχέση με τις συνθήκες ΧΦ/ΥΥ, ενώ η ανάπτυξη δεν διαφοροποιείται μεταξύ των συνθηκών ΧΥ και ΥΦ/ΥΥ, καθώς και μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων φωτισμού σε συνθήκες ΥΥ.

Από τον ίδιο πίνακα φαίνεται, επίσης, ότι η ανάπτυξη των φυτών αραβοσίτου διαφοροποιείται σημαντικά ως προς το χρόνο τη 2^η ημέρα στις συνθήκες της ΥΥ (ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ), πέραν της οποίας (3^η ημέρα) δεν παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές στο νωπό βάρος των φυτών. Κάτι τέτοιο δεν παρατηρείται στις συνθήκες ΥΦ/ΧΥ, όπου τα φυτά παρουσιάζουν μεγαλύτερο νωπό βάρος την 3^η ημέρα σε σύγκριση με την 1^η και 2^η ημέρα μεταξύ των οποίων τα φυτά δεν εμφανίζουν σημαντική διαφοροποίηση στην ανάπτυξή τους.

Πίνακας 11. Επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος (ΥΦ/ΥΥ, ΧΦ/ΥΥ, ΥΦ/ΧΥ) και του χρόνου (1, 2, 3 ημέρες) στο νωπό βάρος (g/φυτό) αραβοσίτου.

Συνθήκες Περιβάλλοντος	Νωπό βάρος (g/φυτό)		
	Χρόνος (ημέρες)		
	1	2	3
ΥΦ/ΥΥ	0.91±0.10 ¹ a ² a ³	1.33±0.11 a b	1.39±0.01 ab b
ΧΦ/ΥΥ	0.98±0.02 a a	1.20±0.02 a b	1.24±0.04 a b
ΥΦ/ΧΥ	1.03±0.04 a a	1.13±0.02 a a	1.57±0.13 b b

ΥΦ/ΥΥ: Υψηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 24 KLux/80%.

ΧΦ/ΥΥ: Χαμηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 10 KLux/80%.

ΥΦ/ΧΥ: Υψηλός φωτισμός/Χαμηλή υγρασία: 24 KLux/40%.

Σταθερές συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 28/20°C, φωτ/δος: 14 ώρες.

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6 και με 2 φυτά/επανάληψη.

⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τις συνθήκες περιβάλλοντος σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς το χρόνο σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Η σημαντική διαφοροποίηση στην πρόσληψη της 3,4-DCA (Πίνακες 8 και 9) μεταξύ των μελετώμενων συνθηκών την 1^η και 2^η ημέρα δεν φαίνεται να συνδέεται με την ανάπτυξη των φυτών, δεδομένου ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο νωπό τους βάρος (Πίνακας 11). Την 3^η ημέρα, η στατιστικά

διαφοροποιημένη πρόσληψη της 3,4-DCA εκφρασμένη σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ που μεταξύ των μελετώμενων συνθηκών ακολουθεί την αύξουσα σειρά ΧΦ/ΥΥ, ΧΦ/ΥΥ και ΥΦ/ΧΥ (Πίνακας 8), επίσης, δεν φαίνεται να συνδέεται με την ανάπτυξη των φυτών δεδομένου ότι δεν παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές στο νωπό βάρος μεταξύ των συνθηκών της ΥΥ, αλλά και μεταξύ των συνθηκών του ΥΦ. Οι στατιστικά σημαντικές διαφορές στην προσλαμβανόμενη από τα φυτά 3,4-DCA εκφρασμένη σε $\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους (Πίνακας 9) μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων σχετικής υγρασίας σε συνθήκες ΥΦ την 3^η ημέρα, επίσης, δεν συνδέεται με την ανάπτυξη των φυτών (μη στατιστικά σημαντικές διαφορές στο νωπό βάρος μεταξύ των ΥΦ/ΥΥ και ΥΦ/ΧΥ). Η μεγαλύτερη αύξηση της πρόσληψης (εκφρασμένης σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ και σε $\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους) που επισημαίνεται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας την 3^η ημέρα, φαίνεται, ωστόσο, να συνδέεται με την σημαντική αύξηση στην ανάπτυξη των φυτών αραβοσίτου, λαμβάνοντας υπόψη τη στατιστικά σημαντική διαφορά που παρατηρείται στο νωπό βάρος των φυτών μεταξύ συνθηκών ΧΦ/ΥΥ και ΥΦ/ΧΥ.

Η σημαντική επίδραση του χρόνου σε συνθήκες ΥΦ/ΧΥ και πιο συγκεκριμένα η ιδιαίτερα αυξημένη πρόσληψη της 3,4-DCA (εκφρασμένης τόσο σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ όσο και σε $\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους) που επισημάνθηκε σε φυτά της 3^{ης} ημέρας, φαίνεται ότι σχετίζεται με τη σημαντική ανάπτυξη των φυτών την ημέρα αυτή, δεδομένου ότι παρατηρείται στατιστικά μεγαλύτερο νωπό βάρος των φυτών στο συγκεκριμένο χρόνο σε σχέση με το αντίστοιχο νωπό βάρος την 1^η και 2^η ημέρα, χρόνων μεταξύ των οποίων δεν διαφοροποιείται σημαντικά η ανάπτυξη των φυτών.

Από την ανάλυση της διακύμανσης, που παρουσιάζεται στον Πίνακα 12, διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του χρόνου, των συνθηκών περιβάλλοντος, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδραση του χρόνου και των συνθηκών περιβάλλοντος στη μέση ημερήσια πρόσληψη διαλύματος από τον αραβόσιτο εκφρασμένης σε $\text{ml}/2$ φυτά/δοχείο.

Πίνακας 12. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του χρόνου (XP) και των συνθηκών περιβάλλοντος (ΣΠ) στη μέση ημερήσια πρόσληψη διαλύματος (ml/2 φυτά/δοχείο) από τον αραβόσιτο.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
XP	2	72.25x10 ² ⁽¹⁾	36.12x10 ²	476.73 ^{***}
ΣΠ	2	29.94x10 ²	14.97x10 ²	197.58 ^{***}
XP x ΣΠ	4	7.84x10 ²	1.96x10 ²	25.87 ^{***}
Υπόλοιπο	45	3.41x10 ²	0.08x10 ²	
Σύνολο	53	50.33x10 ³		

XP: Χρόνος (1, 2, 3 ημέρες).

ΣΠ: Συνθήκες Υψηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 24 Klux/80% (ΥΦ/ΥΥ), Υψηλού φωτισμού/Χαμηλής υγρασίας: 24 Klux/40% (ΥΦ/ΧΥ) και Χαμηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 10 Klux/80% (ΧΦ/ΥΥ).

⁽¹⁾ Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

^{***}: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Η επίδραση του χρόνου και των συνθηκών περιβάλλοντος στη μέση ημερήσια πρόσληψη διαλύματος από τον αραβόσιτο αναλύεται και στα δεδομένα της στατιστικής επεξεργασίας του Πίνακα 13.

Πίνακας 13. Επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος (ΥΦ/ΥΥ, ΧΦ/ΥΥ, ΥΦ/ΧΥ) και του χρόνου (1, 2, 3 ημέρες) στον αφαιρούμενο όγκο διαλύματος (ml/2 φυτά/δοχείο) από τον αραβόσιτο.

Συνθήκες περιβάλλοντος	Αφαιρούμενος όγκος διαλύματος (ml/2 φυτά/δοχείο)		
	Χρόνος (ημέρες)		
	1	2	3
ΥΦ/ΥΥ	10.5±0.41 ¹ a ² a ³	27.5±1.06 b b	37.5±0.47 b c
ΧΦ/ΥΥ	9.5±0.26 a a	18.8±0.36 a b	27.8±0.33 a c
ΥΦ/ΧΥ	18.0±0.68 b a	34.5±1.84 c b	57.7±2.62 c c

ΥΦ/ΥΥ: Υψηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 24 Klux/80%.

ΧΦ/ΥΥ: Χαμηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 10 Klux/80%.

ΥΦ/ΧΥ: Υψηλός φωτισμός/Χαμηλή υγρασία: 24 Klux/40%.

Σταθερές συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 28/20°C, φωτ/δος: 14 ώρες.

⁽¹⁾ Μέσοσ±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6 και με 2 φυτά/επανάληψη.

⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τις συνθήκες περιβάλλοντος σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς το χρόνο σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Από τα δεδομένα αυτά διαπιστώνεται ότι την 1^η ημέρα η πρόσληψη του διαλύματος από τα φυτά αραβοσίτου δεν παρουσιάζει στατιστικά σημαντικές διαφορές στα διαφορετικά επίπεδα φωτισμού σε συνθήκες ΥΥ (ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ) εν αντιθέσει με την 2^η και την 3^η ημέρα όπου ο αφαιρούμενος όγκος διαλύματος είναι στατιστικά σημαντικά μεγαλύτερος σε συνθήκες υψηλού φωτισμού (ΥΦ/ΥΥ). Επιπλέον, τη 2^η αλλά και την 3^η ημέρα προκύπτουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών συνθηκών, όπου οι τιμές των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων διαλύματος ακολουθούν στις μελετώμενες συνθήκες τη φθίνουσα σειρά ΥΦ/ΧΥ, ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ. Σε όλους, ωστόσο, τους εξεταζόμενους χρόνους διαπιστώνεται σημαντικά μεγαλύτερη πρόσληψη διαλύματος σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας σε σχέση με αυτές της υψηλής σχετικής υγρασίας. Πιο συγκεκριμένα, η αξιοσημείωτη αύξηση της πρόσληψης που σημειώνεται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας (ΥΦ/ΧΥ) την 1^η, 2^η και 3^η ημέρα, φαίνεται από το διπλασιασμό περίπου του αφαιρούμενου όγκου διαλύματος από τα φυτά, που γίνεται ιδιαίτερα εμφανής σε σύγκριση με τις συνθήκες ΧΦ/ΥΥ.

Η πρόσληψη διαλύματος από τα φυτά αραβοσίτου διαφοροποιείται σημαντικά και ως προς το χρόνο δεδομένου ότι παρουσιάζονται στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών ημερών (1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας) και στις τρεις μελετώμενες συνθήκες. Πιο συγκεκριμένα μεγαλύτερη διαφοροποίηση των αφαιρούμενων ποσοτήτων διαλύματος επισημαίνεται μεταξύ 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας (ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ), που φαίνεται ότι σχετίζεται με την ανάπτυξη των φυτών, δεδομένου ότι μεταξύ των αντίστοιχων χρόνων προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο νωπό τους βάρος (Πίνακας 11). Η σημαντική αύξηση στις αφαιρούμενες ποσότητες διαλύματος ωστόσο που επισημαίνεται μεταξύ 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας (ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ), δεν φαίνεται να σχετίζεται με την ανάπτυξη των φυτών, δεδομένου ότι μεταξύ των δυο αυτών χρόνων δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο νωπό βάρος των φυτών. Σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας (ΥΦ/ΧΥ), μεγαλύτερη διαφοροποίηση των αφαιρούμενων ποσοτήτων διαλύματος επισημαίνεται μεταξύ 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας, η οποία, επίσης, φαίνεται ότι συνδέεται με τη σημαντική αύξηση του νωπού βάρους των φυτών που παρατηρείται μεταξύ των αντίστοιχων χρόνων. Η σημαντική αύξηση στις αφαιρούμενες ποσότητες διαλύματος, ωστόσο, που επισημαίνεται μεταξύ 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας σε συνθήκες ΥΦ/ΧΥ, δεν φαίνεται να

σχετίζεται με την ανάπτυξη των φυτών, δεδομένου ότι δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο νωπό βάρος των φυτών μεταξύ των παραπάνω χρόνων.

Η ιδιαίτερα αυξημένη πρόσληψη διαλύματος που παρατηρείται στον αραβόσιτο, στις συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, φαίνεται να είναι αποτέλεσμα της αύξησης της διαπνοής των φυτών (Αϊβαλάκις κ.ά., 2005) στις συνθήκες αυτές. Δεδομένου, επιπλέον, της μεγαλύτερης παρατηρούμενης πρόσληψης που συνδέεται με την ανάπτυξη αραβοσίτου στο χρόνο, προκύπτει ότι το φαινόμενο της διαπνοής εντείνεται παροδικά, με την αύξηση της ανάπτυξης των φυτών με το χρόνο.

Σημειώνεται επίσης, ότι, γενικά, η σημαντική αύξηση στον αφαιρούμενο όγκο διαλύματος που παρατηρήθηκε από φυτά που αναπτύσσονταν σε υψηλή (ΥΦ) ένταση φωτισμού σε σύγκριση με αυτά σε χαμηλή (ΧΦ) ένταση φωτισμού, σε συνθήκες ΥΥ και τις 3 ημέρες, μπορεί να αποδοθεί, επίσης, στην αναμενόμενη αυξημένη διαπνοή των φυτών σε υψηλά επίπεδα φωτισμού (Αϊβαλάκις κ.ά., 2005). Διαφαίνεται, ωστόσο, η ισχυρότερη επίδραση των επιπέδων σχετικής υγρασίας ως παράγοντα που επιδρά στη διαπνοή των φυτών συγκρινόμενου με την ένταση του φωτισμού, δεδομένου ότι παρατηρείται σημαντικά μεγαλύτερη πρόσληψη διαλύματος στις συνθήκες ΥΦ/ΧΥ σε σχέση με τις ΥΦ/ΥΥ, λαμβάνοντας, επιπλέον, υπόψη ότι ο αφαιρούμενος όγκος διαλύματος από τα φυτά αραβοσίτου στις μελετώμενες συνθήκες περιβάλλοντος ακολουθεί την φθίνουσα σειρά ΥΦ/ΧΥ, ΥΦ/ΥΥ, ΧΦ/ΥΥ.

1.2.2.2 Ρύζι

Η σημαντική επίδραση του χρόνου και των συνθηκών περιβάλλοντος, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδρασή τους στη μέση ημερήσια πρόσληψη της 3,4-DCA εκφρασμένης σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ και σε $\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους, διαπιστώθηκε και στα φυτά ρυζιού, όπως προκύπτει από την ανάλυση της διακύμανσης στους Πίνακες 14 και 15, αντίστοιχα.

Πίνακας 14. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του χρόνου (XP) και των συνθηκών περιβάλλοντος (ΣΠ) στη μέση ημερήσια πρόσληψη της 3,4-DCA (μg/φυτό) από το ρύζι.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
XP	2	15.08x10 ⁴ ⁽¹⁾	7.54x10 ⁴	291.73 ^{***}
ΣΠ	2	11.52x10 ⁴	5.76x10 ⁴	222.94 ^{***}
XP x ΣΠ	4	5.36x10 ⁴	1.34x10 ⁴	51.82 ^{***}
Υπόλοιπο	45	1.16x10 ⁴	0.03x10 ⁴	
Σύνολο	53	23.24x10 ⁵		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

XP: Χρόνος (1, 2, 3 ημέρες).

ΣΠ: Συνθήκες περιβάλλοντος Υψηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 24 Klux/80% (ΥΦ/ΥΥ), Υψηλού φωτισμού/Χαμηλής υγρασίας: 24 Klux/40% (ΥΦ/ΧΥ) και Χαμηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 10 Klux/80% (ΧΦ/ΥΥ).

⁽¹⁾ Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

^{***}: σημαντική επίδραση για p≤0.001.

Πίνακας 15. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του χρόνου (XP) και των συνθηκών περιβάλλοντος (ΣΠ) στη μέση ημερήσια πρόσληψη της 3,4-DCA (μg/g νωπού βάρους) από το ρύζι.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
XP	2	16.74x10 ⁶ ⁽¹⁾	8.37x10 ⁶	78.70 ^{***}
ΣΠ	2	36.92x10 ⁶	18.46x10 ⁶	173.60 ^{***}
XP x ΣΠ	4	11.10x10 ⁶	2.78x10 ⁶	26.10 ^{***}
Υπόλοιπο	45	4.79x10 ⁶	0.11x10 ⁶	
Σύνολο	53	87.29x10 ⁷		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

XP: Χρόνος (1, 2, 3 ημέρες).

ΣΠ: Συνθήκες περιβάλλοντος Υψηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 24 Klux/80% (ΥΦ/ΥΥ), Υψηλού φωτισμού/Χαμηλής υγρασίας: 24 Klux/40% (ΥΦ/ΧΥ) και Χαμηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 10 Klux/80% (ΧΦ/ΥΥ).

⁽¹⁾ Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

^{***}: σημαντική επίδραση για p≤0.001.

Από τα δεδομένα στατιστικής επεξεργασίας του Πίνακα 16 διαπιστώνονται στατιστικά σημαντικές διαφορές στην πρόσληψη της 3,4-DCA (εκφρασμένης σε μg/φυτό) σε φυτά που αναπτύχθηκαν μεταξύ διαφορετικών συνθηκών κατά τα ίδια χρονικά διαστήματα. Μη στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση των

προσλαμβανόμενων ποσοτήτων διαπιστώνεται μόνο μεταξύ των διαφορετικών επιπέδων φωτισμού (ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ) σε φυτά της 2^{ης} ημέρας. Οι τιμές των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων από τα φυτά την 3^η ημέρα (όπως στον αραβόσιτο, Πίνακας 8) ακολουθούν στις μελετώμενες συνθήκες την φθίνουσα σειρά ΥΦ/ΧΥ, ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ, ενώ και εδώ αξιοσημείωτη είναι η αυξημένη πρόσληψη που σημειώνεται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας (ΥΦ/ΧΥ) σε σύγκριση με τις λοιπές συνθήκες ανάπτυξης. Η αυξημένη αυτή πρόσληψη, σε συνθήκες ΥΦ/ΧΥ, γίνεται ιδιαίτερα εμφανής με τον υπερδιπλασιασμό των αφαιρούμενων ποσοτήτων της 3,4-DCA από το διάλυμα σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ποσότητες που προσλαμβάνονται από τα φυτά σε συνθήκες ΧΦ/ΥΥ.

Πίνακας 16. Επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος (ΥΦ/ΥΥ, ΧΦ/ΥΥ, ΥΦ/ΧΥ) και του χρόνου (1, 2, 3 ημέρες) στη συνολική πρόσληψη της 3,4-DCA (μg/φυτό) από το ρύζι.

Συνθήκες περιβάλλοντος	Πρόσληψη της 3,4-DCA (μg/φυτό)		
	<u>Χρόνος (ημέρες)</u>		
	1	2	3
ΥΦ/ΥΥ	121.5±3.66 ¹ a ² a ³	144.3±12.42 a a	226.5±4.52 b b
ΧΦ/ΥΥ	135.8±1.30 b a	148.3±2.52 a b	180.7±3.13 a c
ΥΦ/ΧΥ	174.4±3.16 c a	207.5±6.96 b b	389.7±11.11 c c

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΥΦ/ΥΥ: Υψηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 24 KLux/80%.

ΧΦ/ΥΥ: Χαμηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 10 KLux/80%.

ΥΦ/ΧΥ: Υψηλός φωτισμός/Χαμηλή υγρασία: 24 KLux/40%.

Σταθερές συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 28/20°C, φωτ/δος: 14 ώρες.

(¹) Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6 και με 4 φυτά/επανάληψη.

(²) Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τις συνθήκες περιβάλλοντος σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

(³) Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς το χρόνο σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Ως προς την επίδραση του χρόνου διαπιστώνεται ότι, σε συνθήκες ΥΦ/ΥΥ, η πρόσληψη της 3,4-DCA δεν διαφέρει σημαντικά μεταξύ της 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας, ενώ αυξάνεται σημαντικά την 3^η ημέρα σε σχέση με τις προηγούμενες ημέρες. Σε συνθήκες, ωστόσο, ΧΦ/ΥΥ και ΥΦ/ΧΥ, η πρόσληψη της 3,4-DCA παρουσιάζεται σημαντικά διαφοροποιημένη μεταξύ και των τριών χρόνων. Η μεγαλύτερη, όμως, διαφοροποίηση της πρόσληψης μεταξύ των τριών ημερών διαπιστώνεται, όπως και στον αραβόσιτο, σε συνθήκες ΧΥ, όπου το φαινόμενο επιταχύνεται ιδιαίτερα την 3^η ημέρα, δεδομένου ότι τα φυτά συσσωρεύουν τη διπλάσια σχεδόν ποσότητα 3,4-DCA

σε σχέση με αυτήν που έχουν προσλάβει στις δυο ημέρες.

Από τα δεδομένα στατιστικής επεξεργασίας του Πίνακα 17 προκύπτουν μη στατιστικά σημαντικές διαφορές στην προσλαμβανόμενη ποσότητα της 3,4-DCA (εκφρασμένης σε μg ανά g νωπού βάρους) από φυτά που αναπτύχθηκαν μεταξύ διαφορετικών επιπέδων φωτισμού σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας (ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ) την 1^η και 3^η ημέρα, εν αντιθέσει με τη σημαντικά μεγαλύτερη πρόσληψη που παρατηρήθηκε σε συνθήκες ΧΦ/ΥΥ σε σχέση με τις ΥΦ/ΥΥ τη 2^η ημέρα. Η μεγαλύτερη ωστόσο πρόσληψη από τα φυτά διαπιστώνεται σε συνθήκες ΥΦ/ΧΥ και στους τρεις εξεταζόμενους χρόνους.

Πίνακας 17. Επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος (ΥΦ/ΥΥ, ΥΦ/ΧΥ, ΧΦ/ΥΥ) και του χρόνου (1, 2, 3 ημέρες) στη συνολική πρόσληψη της 3,4-DCA ($\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους) από το ρύζι.

Συνθήκες περιβάλλοντος	Πρόσληψη της 3,4-3,4-DCA ($\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους)		
	<u>Χρόνος (ημέρες)</u>		
	1	2	3
ΥΦ/ΥΥ	2784.5±185.87 ¹ a ² a ³	2855.9±47.40 a a	3880.6±50.43 a b
ΧΦ/ΥΥ	3339.2±64.36 a a	3369.9±141.26 b a	3421.1±33.02 a a
ΥΦ/ΧΥ	4180.3±214.00 b a	4252.0±53.50 c a	6629.3±215.26 b b

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΥΦ/ΥΥ: Υψηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 24 KLux/80%.

ΧΦ/ΥΥ: Χαμηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 10 KLux/80%.

ΥΦ/ΧΥ: Υψηλός φωτισμός/Χαμηλή υγρασία: 24 KLux/40%.

Σταθερές συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 28/20°C, φωτ/δος: 14 ώρες.

(¹) Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6 και με 4 φυτά/επανάληψη.

(²) Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τις συνθήκες περιβάλλοντος σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

(³) Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς το χρόνο σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Η επίδραση του χρόνου στην πρόσληψη της 3,4-DCA από τα φυτά δεν είναι σημαντική στις συνθήκες ΧΦ/ΥΥ, δεδομένου ότι προκύπτουν μη στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας. Η σημαντική επίδραση του χρόνου φαίνεται στις λοιπές συνθήκες (ΥΦ/ΥΥ και ΥΦ/ΧΥ) την 3^η ημέρα, όπου η προσλαμβανόμενη ποσότητα της 3,4-DCA από τα φυτά είναι στατιστικά μεγαλύτερη σε σχέση με την αντίστοιχη ποσότητα που δεν διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ της 1^{ης} και 2^{ης} ημέρας. Όπως και στον αραβόσιτο (Πίνακας 9), ιδιαίτερα αυξημένη πρόσληψη επισημαίνεται την 3^η ημέρα σε συνθήκες ΥΦ/ΧΥ, όπου στα φυτά ρυζιού συσσωρεύεται πολύ μεγαλύτερη ποσότητα της 3,4-DCA σε σχέση με αυτήν που

προσλαμβάνεται στις δυο προηγούμενες ημέρες.

Από τα δεδομένα και των δυο πινάκων (16 και 17), γενικά, διαπιστώνεται (όπως και στον αραβόσιτο) η επιτάχυνση της πρόσληψης της 3,4-DCA (εκφρασμένης σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ και σε $\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους) από τα φυτά ρυζιού σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας (XY) και σε όλους τους εξεταζόμενους χρόνους. Σχετικά με την επίδραση του χρόνου, όπως και στον αραβόσιτο, η μεγαλύτερη διαφοροποίηση των τιμών της προσλαμβανόμενης 3,4-DCA (εκφρασμένης σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ και σε $\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους) από τα φυτά ρυζιού επισημαίνεται μεταξύ 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας σε συνθήκες ΥΦ/XY. Η επιτάχυνση αυτή του ρυθμού πρόσληψης γίνεται ιδιαίτερα εμφανής με το διπλασιασμό σχεδόν των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων της 3,4-DCA (εκφρασμένων σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$) την 3^η ημέρα. Η αύξηση, δηλαδή, του ρυθμού πρόσληψης είναι τέτοια που τα φυτά στις συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας προσλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της διαθέσιμης 3,4-DCA ήδη από τη δεύτερη ημέρα. Πιο συγκεκριμένα από τον Πίνακα 16 και σε συνθήκες ΥΦ/XY διαπιστώνεται ότι η συνολική ποσότητα της 3,4-DCA που αφαιρείται από τα φυτά ρυζιού (4 φυτά/δοχείο) την 2^η ημέρα είναι: $4 \times 207.5 \mu\text{g}/\text{φυτό} = 830 \mu\text{g}/4\text{φυτά}$ και, έτσι, υπολείπονται μόλις $1296 \mu\text{g}$ (αρχική ποσότητα της 3,4-DCA που εφαρμόστηκε στο θρεπτικό διάλυμα) – $830 \mu\text{g}$ (συνολική ποσότητα της 3,4-DCA που αφαιρέθηκε από το θρεπτικό διάλυμα) = $466 \mu\text{g}$ 3,4-DCA, που θεωρήθηκε ανεπαρκής ποσότητα για την τροφοδοσία των φυτών μέχρι την ολοκλήρωση και του τρίτου 24ωρου. Για το λόγο αυτό, έγινε επανατροφοδοσία των φυτών με την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA ήδη από τη δεύτερη ημέρα (ενότητα 1.1.3).

Από τον Πίνακα 18 διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του χρόνου και των συνθηκών περιβάλλοντος, καθώς και η μη σημαντική αλληλεπίδραση του χρόνου και των συνθηκών περιβάλλοντος στην ανάπτυξη των φυτών ρυζιού εκφρασμένης σε mg νωπού βάρους.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 19 η σημαντική επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος στην ανάπτυξη των φυτών ρυζιού φαίνεται από την παρουσία στατιστικά σημαντικών διαφορών μεταξύ των περιθωριακών μέσων και συγκεκριμένα μεταξύ των συνθηκών ΥΦ/ΥΥ και ΧΦ/ΥΥ. Οι σημαντικές διαφορές των περιθωριακών μέσων μεταξύ της 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας, επίσης, δείχνουν τη σημαντική επίδραση του χρόνου στην αύξηση του νωπού βάρους των φυτών.

Πίνακας 18. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του χρόνου (XP) και των συνθηκών περιβάλλοντος (ΣΠ) στο νωπό βάρος (mg/φυτό) ρυζιού.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
XP	2	18.69x10 ² ⁽¹⁾	9.35x10 ²	34.22 ^{***}
ΣΠ	2	2.47x10 ²	1.23x10 ²	4.52 [*]
XP x ΣΠ	4	0.37x10 ²	0.09x10 ²	0.34 ns
Υπόλοιπο	45	12.29x10 ²	0.27x10 ²	
Σύνολο	53	13.32x10 ⁴		

XP: Χρόνος (1, 2, 3 ημέρες).

ΣΠ: Συνθήκες περιβάλλοντος Υψηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 24 Klux/80% (ΥΦ/ΥΥ), Υψηλού φωτισμού/Χαμηλής υγρασίας: 24 Klux/40% (ΥΦ/ΧΥ) και Χαμηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 10 Klux/80% (ΧΦ/ΥΥ).

⁽¹⁾ Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

^{*}, ^{***}: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.05$ και $p \leq 0.001$, αντίστοιχα, ns: μη σημαντική επίδραση.

Πίνακας 19. Επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος (ΥΦ/ΥΥ, ΧΦ/ΥΥ, ΥΦ/ΧΥ) και του χρόνου (1, 2, 3 ημέρες) στο νωπό βάρος (mg/φυτό) ρυζιού.

Συνθήκες περιβάλλοντος	Νωπό βάρος (mg/φυτό)			Περιθωριακός μέσος
	Χρόνος (ημέρες)			
	1	2	3	
ΥΦ/ΥΥ	44.38±2.38 ¹	50.42±4.12	58.35±0.51	51.05 ² b
ΧΦ/ΥΥ	40.77±1.10	44.58±2.73	52.85±1.03	46.07 a
ΥΦ/ΧΥ	42.16±1.81	48.75±1.15	58.96±1.93	49.96 ab
Περιθωριακός μέσος	42.44 ³ a	47.92 b	56.72 c	

ΥΦ/ΥΥ: Υψηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 24 KLux/80%.

ΧΦ/ΥΥ: Χαμηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 10 KLux/80%.

ΥΦ/ΧΥ: Υψηλός φωτισμός/Χαμηλή υγρασία: 24 KLux/40%.

Σταθερές συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 28/20°C, φωτ/δος: 14 ώρες.

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6 και με 2 φυτά/επανάληψη.

⁽²⁾ Οι επιδράσεις των συνθηκών περιβάλλοντος στο νωπό βάρος ρυζιού αναλύθηκαν ξεχωριστά δεδομένου ότι από την ανάλυση της διακύμανσης προέκυψε μη σημαντική αλληλεπίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος και του χρόνου.

⁽³⁾ Οι επιδράσεις του χρόνου στο νωπό βάρος ρυζιού αναλύθηκαν ξεχωριστά δεδομένου ότι από την ανάλυση της διακύμανσης προέκυψε μη σημαντική αλληλεπίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος και του χρόνου.

Επιπλέον, από τον Πίνακα 19 διαπιστώνεται ότι η μη σημαντική μεταβολή του ρυθμού ανάπτυξης των φυτών στις συνθήκες ΧΥ και ΥΥ, όπου δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο νωπό βάρος τους, δεν μπορεί να δικαιολογήσει την επιτάχυνση της πρόσληψης της 3,4-DCA που παρατηρήθηκε στα φυτά ρυζιού

(Πίνακες 16 και 17) σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας (XY) σε όλους τους εξεταζόμενους χρόνους. Όπως στον αραβόσιτο, έτσι και στο ρύζι, η αυξημένη πρόσληψη της 3,4-DCA που παρατηρήθηκε από τα φυτά την 3^η ημέρα σε σχέση με την αντίστοιχη την 1^η και 2^η ημέρα σε συνθήκες XY, φαίνεται ότι συνδέεται με τη σημαντική αύξηση του νωπού βάρους των φυτών που παρατηρείται, επίσης, την 3^η ημέρα σε σχέση με τους λοιπούς χρόνους.

Από την ανάλυση της διακύμανσης που παρουσιάζεται στον Πίνακα 20 διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του χρόνου, των συνθηκών περιβάλλοντος, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδραση του χρόνου και των συνθηκών περιβάλλοντος στη μέση ημερήσια πρόσληψη διαλύματος από το ρύζι εκφρασμένης σε ml/4 φυτά/δοχείο.

Πίνακας 20. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του χρόνου (XP) και των συνθηκών περιβάλλοντος (ΣΠ) στη μέση ημερήσια πρόσληψη διαλύματος (ml/4 φυτά/δοχείο) από το ρύζι.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
XP	2	8.68x10 ² ⁽¹⁾	4.34x10 ²	982.15 ^{***}
ΣΠ	2	4.32 x10 ²	2.16x10 ²	488.88 ^{***}
XP x ΣΠ	4	1.53x10 ²	0.38x10 ²	86.33 ^{***}
Υπόλοιπο	45	0.20x10 ²	0.44	
Σύνολο	53	66.44x10 ²		

XP: Χρόνος (1, 2, 3 ημέρες).

ΣΠ: Συνθήκες περιβάλλοντος Υψηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 24 Klux/80% (YΦ/YΥ), Υψηλού φωτισμού/Χαμηλής υγρασίας: 24 Klux/40% (YΦ/XY) και Χαμηλού φωτισμού/Υψηλής υγρασίας: 10 Klux/80% (XΦ/YΥ).

⁽¹⁾ Στις τιμές που ψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

^{***}: σημαντική επίδραση για p≤0.001.

Η επίδραση του χρόνου και των συνθηκών περιβάλλοντος στη μέση ημερήσια πρόσληψη διαλύματος από το ρύζι αναλύεται και στα δεδομένα της στατιστικής επεξεργασίας του Πίνακα 21. Από τα δεδομένα αυτά διαπιστώνεται παρόμοια επίδραση (ιδιαίτερα αυξημένη πρόσληψη διαλύματος) σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας και στο ρύζι που αποδίδεται, όπως και στον αραβόσιτο, κυρίως στις ιδιαίτερα αυξημένες απαιτήσεις σε διαπνοή των φυτών. Πιο συγκεκριμένα, προκύπτουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών συνθηκών περιβάλλοντος, όπου οι τιμές των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων ακολουθούν στις μελετώμενες συνθήκες τη φθίνουσα σειρά YΦ/XY, YΦ/YΥ, XΦ/YΥ και στους τρεις

εξεταζόμενους χρόνους. Σε όλους, δηλαδή, τους χρόνους διαπιστώνεται σημαντικά μεγαλύτερη πρόσληψη διαλύματος σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας. Η αξιοσημείωτη αύξηση της πρόσληψης, που σημειώνεται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας (ΥΦ/ΧΥ), φαίνεται και, εδώ, από τον υπερδιπλασιασμό του αφαιρούμενου όγκου διαλύματος από τα φυτά, σε σύγκριση με τις συνθήκες ΧΦ/ΥΥ τη 2^η και την 3^η ημέρα.

Πίνακας 21. Επίδραση των συνθηκών περιβάλλοντος (ΥΦ/ΥΥ, ΧΦ/ΥΥ, ΥΦ/ΧΥ) και του χρόνου (1, 2, 3 ημέρες) στον αφαιρούμενο όγκο διαλύματος (ml/4 φυτά/δοχείο) από το ρύζι.

Συνθήκες περιβάλλοντος	Αφαιρούμενος όγκος διαλύματος (ml/4 φυτά/δοχείο)		
	Χρόνος (ημέρες)		
	1	2	3
ΥΦ/ΥΥ	5.0±0.22 ¹ b ² a ³	8.7±0.17 b b	13.0±0.29 b c
ΧΦ/ΥΥ	4.1±0.15 a a	6.5±0.18 a b	10.0±0.29 a c
ΥΦ/ΧΥ	6.0±0.18 c a	13.3±0.44 c b	21.5±0.37 c c

ΥΦ/ΥΥ: Υψηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 24 KLux/80%.

ΧΦ/ΥΥ: Χαμηλός φωτισμός/Υψηλή υγρασία: 10 KLux/80%.

ΥΦ/ΧΥ: Υψηλός φωτισμός/Χαμηλή υγρασία: 24 KLux/40%.

Σταθερές συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 28/20⁰C, φωτ/δος: 14 ώρες.

(¹) Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6 και με 4 φυτά/επανάληψη.

(²) Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τις συνθήκες περιβάλλοντος σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

(³) Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς το χρόνο σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Όπως στον αραβόσιτο, σημαντική διαφοροποίηση της πρόσληψης διαλύματος από τα φυτά ρυζιού διαπιστώνεται και ως προς το χρόνο, δεδομένου ότι παρουσιάζονται στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών ημερών (1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας) και στις τρεις μελετώμενες συνθήκες. Η σημαντική αύξηση στις αφαιρούμενες ποσότητες διαλύματος, που επισημαίνεται μεταξύ 1^{ης}, 2^{ης} και 3^{ης} ημέρας σε όλες τις συνθήκες, φαίνεται να σχετίζεται με την ανάπτυξη των φυτών, δεδομένου ότι διαπιστώθηκε σημαντική επίδραση του χρόνου στο νωπό τους βάρος. (Πίνακας 19).

Οι ιδιαίτερα αυξημένες απαιτήσεις σε διαπνοή, σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, αποδεικνύονται και, εδώ, από το σημαντικά μεγαλύτερο όγκο διαλύματος (διπλασιασμός τιμών σε συνθήκες ΧΥ την 2^η και την 3^η ημέρα) που αφαιρείται από τα φυτά στις συνθήκες αυτές. Το φαινόμενο της διαπνοής εντείνεται στο χρόνο με

την ανάπτυξη των φυτών, όπως και στον αραβόσιτο.

Επιπλέον η σημαντικά μεγαλύτερη πρόσληψη διαλύματος, που επισημάνθηκε στα υψηλότερα επίπεδα φωτισμού (ΥΦ) σε σύγκριση με τα χαμηλότερα επίπεδα φωτισμού (ΥΦ) σε συνθήκες ΥΥ, διαπιστώθηκε σε όλους τους εξεταζόμενους χρόνους. Όπως και στον αραβόσιτο, διαφαίνεται, ωστόσο, η ισχυρότερη επίδραση των επιπέδων σχετικής υγρασίας ως παράγοντα που επιδρά στη διαπνοή των φυτών ρυζιού, συγκρινόμενου με την ένταση του φωτισμού, δεδομένου ότι παρατηρείται σημαντικά μεγαλύτερη πρόσληψη διαλύματος στις ΥΦ/ΧΥ σε σχέση με τις ΥΦ/ΥΥ.

Διευκρινίζεται ότι δεν έχουν επισημανθεί μέχρι σήμερα αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικές με τον ρόλο της διαπνοής των φυτών στην ικανότητά τους να προσλαμβάνουν την 3,4-DCA σε υδροπονικές συνθήκες ανάπτυξης. Επισημαίνονται, ωστόσο, μελέτες πάνω στην επίδραση του ρυθμού διαπνοής στην πρόσληψη των ρύπων γενικότερα, όπως οργανικών ενώσεων και βαρέων μετάλλων (Pb, Cd, Zn). Χαρακτηριστικά, ο Salah (2001) επισημαίνει, σε σχετική έρευνα, τη σημαντικά μεγαλύτερη πρόσληψη Cd και Zn σε νεαρά φυτά σιταριού που αναπτύσσονταν σε χαμηλότερα επίπεδα σχετικής υγρασίας (70%) συγκριτικά με υψηλότερα επίπεδα (90%). Ο ίδιος ερευνητής συμπεραίνει ακόμη ότι στο χαμηλότερο ποσοστό σχετικής υγρασίας, τα φυτά αύξησαν τον ρυθμό διαπνοής τους και προσέλαβαν μεγαλύτερες ποσότητες και των δυο μετάλλων. Οι Gifferty και Barrington (2000), επίσης, διαπίστωσαν τη σημαντική επίδραση της διαπνοής, δεδομένης της αυξημένης πρόσληψης του Zn που παρατήρησαν σε νεαρά φυτά σιταριού σε συνθήκες μειωμένης τάσης υδρατμών κάτω από τις οποίες εξασφαλιζόνταν αυξημένος ρυθμός διαπνοής. Οι Tani και Barrington (2005), επίσης, διαπίστωσαν μεγαλύτερη πρόσληψη του Zn και Cu σε φυτά φαγόπυρου (*Fagopyrum esculentum* L.) κατά την μεγαλύτερη διαπνοή τους σε συνθήκες μειωμένης τάσης υδρατμών. Η αυξημένη πρόσληψη σε συνθήκες αυξημένης διαπνοής αναφέρεται και από τους Liao et al. (2006) που παρατήρησαν τη συσσώρευση του Pb σε φυτά μαρουλιού, τα επίπεδα διαπνοής των οποίων ελέγχονταν με τη διοχέτευση (παροχή) ρεύματος αέρα πάνω από την φυλλική επιφάνεια. Σε ίδια φυτά παρατηρήθηκε από τους Seyfferth και Parker (2007) η συσσώρευση του perchlorate (ClO_4^-), ενός σημαντικού ρύπου στο πόσιμο νερό, στο χαμηλότερο ποσοστό σχετικής υγρασίας (50%), στο οποίο ο ρυθμός διαπνοής των φυτών υπολογίστηκε έως 2.7 φορές μεγαλύτερος σε σχέση με τον αντίστοιχο ρυθμό διαπνοής στο υψηλότερο ποσοστό σχετικής υγρασίας (80%). Οι McFarlane et al. (1987), που μελέτησαν την ικανότητα πρόσληψης βιομηχανικών

αποβλήτων σε φυτά σόγιας, επίσης, διαπίστωσαν τη θετική επίδραση του αυξημένου ρυθμού διαπνοής των φυτών στη μεγαλύτερη πρόσληψη του νιτροβενζόλιου (nitrobenzene) μιας πρόδρομης ένωσης της ανιλίνης.

1.2.3 Επίδραση επανατροφοδοσίας με την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA στη πρόσληψή της από φυτά βίγνας

Από τα παραπάνω αποτελέσματα για τα εαρινά αγρωστώδη (αραβόσιτος, ρύζι) που αναπτύχθηκαν σε μεταβαλλόμενες συνθήκες σχετικής υγρασίας και έντασης φωτισμού, βρέθηκε, γενικά, ότι η πρόσληψη της 3,4-DCA επιταχύνθηκε σημαντικά σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας ανεξάρτητα από τα επίπεδα έντασης φωτισμού.

Οι κατάλληλες συγκρίσεις έδειξαν ότι η επιτάχυνση πρόσληψης της 3,4-DCA αποδίδεται στην αύξηση του ρυθμού διαπνοής των φυτών στις συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, φαινόμενο που εντείνεται στο χρόνο με την ανάπτυξη των φυτών, όπως επισημαίνεται ιδιαίτερα μετά την επανατροφοδοσία τους με 3,4-DCA (αποτελέσματα τρίτης ημέρας).

Δεδομένου ότι η πρόσληψη της 3,4-DCA, από τα παραπάνω αγρωστώδη, επιταχύνεται σημαντικά σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας και ειδικότερα όταν αναπτύσσονται σε διάλυμα υψηλής περιεκτικότητας σε 3,4-DCA, θεωρήθηκε σκόπιμη η διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης της 3,4-DCA στην ικανότητα των φυτών να την απομακρύνουν από το διάλυμα ανάπτυξης.

Έτσι, επιλέχθηκε ένα πλατύφυλλο φυτικό είδος (βίγνα) που χαρακτηρίζεται από ταχεία ανάπτυξη και αυξημένη διαπνευστική λειτουργία (για να διαφανούν καλύτερα οι συνπαράμετροι που επιδρούν στην ικανότητα των φυτών να απομακρύνουν υψηλές συγκεντρώσεις της 3,4-DCA) το οποίο αναπτύχθηκε σε σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος, ώστε να απομονωθούν τυχόν διάφορες πηγές παραλλακτικότητας.

Στους Πίνακες 22 και 23 παρουσιάζονται τα συγκριτικά αποτελέσματα ημερήσιας πρόσληψης της 3,4-DCA εκφρασμένης σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ και σε $\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους, αντίστοιχα, από φυτά βίγνας που αναπτύσσονταν για τρεις ημέρες στο ίδιο διάλυμα (χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος) και από φυτά βίγνας που επανατροφοδοτούνταν με την αρχική ποσότητα της 3,4-DCA μέσω ανανέωσης του θρεπτικού διαλύματος μετά την συμπλήρωση κάθε 24ωρου (με καθημερινή αλλαγή διαλύματος).

Επισημαίνεται ότι η πρώτη αλλαγή διαλύματος πραγματοποιείται μετά το πέρας του πρώτου 24ωρου (ενότητα 1.1.3). Έτσι, δικαιολογείται η εμφάνιση τιμών των εξεταζόμενων παραμέτρων (συνολική πρόσληψη της 3,4-DCA, νωπό βάρος φυτών, αφαιρούμενος όγκος διαλύματος) που αντιστοιχούν στους διαφορετικούς χειρισμούς του διαλύματος (χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος, με καθημερινή αλλαγή διαλύματος) μόνο του δεύτερου και τρίτου 24ωρου στους πίνακες που ακολουθούν (Πίνακες 22, 23, 24 και 25).

Από τα δεδομένα των συγκρίσεων μεταξύ φυτών που αναπτύσσονται χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος και φυτών που επανατροφοδοτούνται με την αρχική ποσότητα της 3,4-DCA κατά τα ίδια χρονικά διαστήματα, προκύπτει ότι η προσλαμβανόμενη ποσότητα της 3,4-DCA εκφρασμένη σε $\mu\text{g}/\text{φυτό}$ (Πίνακας 22) και σε $\mu\text{g}/\text{g}$ νωπού βάρους (Πίνακας 23) είναι στατιστικά μεγαλύτερη στα φυτά στα οποία πραγματοποιούνταν καθημερινή αλλαγή διαλύματος σε σχέση με τα φυτά που παρέμειναν στο ίδιο διάλυμα. Η σημαντική επίδραση της επανατροφοδοσίας στην αύξηση των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων της 3,4-DCA από τα φυτά βίγνας παρατηρήθηκε και στους δυο χρόνους μέτρησης (2^η και 3^η ημέρα).

Πίνακας 22. Συνολική πρόσληψη της 3,4-DCA ($\mu\text{g}/\text{φυτό}$) στις 2 & 3 ημέρες από φυτά βίγνας που αναπτύσσονταν στο ίδιο διάλυμα που περιείχε 3,4-DCA (χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος) και από φυτά βίγνας που επανατροφοδοτούνταν με την αρχική ποσότητα της 3,4-DCA μετά τη συμπλήρωση κάθε 24ώρου (με καθημερινή αλλαγή διαλύματος).

Χρόνος (ημέρες)	Πρόσληψη 3,4-DCA ($\mu\text{g}/\text{φυτό}$)		Τιμή Δοκιμής t
	Χειρισμός διαλύματος		
	χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος	με καθημερινή αλλαγή διαλύματος	
2	645.4±0.56 ⁽¹⁾	1129.0±7.15	-63.32***
3	647.6±0.12	1708.0±12.29	-86.21***

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

Συνθήκες ανάπτυξης: $\Theta_{\text{ημέρας}}/\Theta_{\text{νυκτας}}$: 25/20 °C, σχετική υγρασία: 60%, ένταση φωτισμού: 20 KLux, φωτ/δος: 16 ώρες.

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

Μέσοι όροι στην ίδια σειρά διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (***) : $p \leq 0.001$) κατά τη δοκιμή t.

Γενικά, διαπιστώθηκε ότι η ανάπτυξη των φυτών, σε υψηλές συγκεντρώσεις της 3,4-DCA (καθημερινή αλλαγή διαλύματος), προκάλεσε επιτάχυνση του ρυθμού πρόσληψης της 3,4-DCA στο βαθμό, όπου οι προσλαμβανόμενες ποσότητες της

(μg/φυτό, μg/g νωπού βάρους) στην περίπτωση αυτή σχεδόν διπλασιάστηκαν και τριπλασιάστηκαν στις 2 και 3 ημέρες, αντίστοιχα.

Πίνακας 23. Συνολική πρόσληψη της 3,4-DCA (μg/g νωπού βάρους) στις 2 & 3 ημέρες από φυτά βίγνας που αναπτύσσονταν στο ίδιο διάλυμα που περιείχε 3,4-DCA (χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος) και από φυτά βίγνας που επανατροφοδοτούνταν με την αρχική ποσότητα της 3,4-DCA μετά τη συμπλήρωση κάθε 24ώρου (με καθημερινή αλλαγή διαλύματος).

Χρόνος (ημέρες)	Χειρισμός διαλύματος		Τιμή δοκιμής t
	χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος	με καθημερινή αλλαγή διαλύματος	
2	189.0±6.53 ⁽¹⁾	338.2±6.63	-13.03***
3	182.5±4.88	521.8±32.83	-9.20***

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 Συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 25/20 °C, σχετική υγρασία: 60%, ένταση φωτισμού: 20 KLux, φωτ/δος: 16 ώρες.
⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.
 Μέσοι όροι στην ίδια σειρά διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (***: p≤0.001) κατά τη δοκιμή t.

Από τον Πίνακα 24 διαπιστώνεται ότι μεταξύ των φυτών, που δέχθηκαν τους δυο χειρισμούς και που αναπτύχθηκαν κατά τα ίδια χρονικά διαστήματα, δεν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στο νωπό τους βάρος. Η επιτάχυνση, επομένως, του ρυθμού πρόσληψης της 3,4-DCA, που παρατηρήθηκε με την επανατροφοδοσία των φυτών (Πίνακες 22 και 23) και στους δυο χρόνους μέτρησης (2^η και 3^η ημέρα) δεν φαίνεται να συνδέεται με αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης αυτών, δεδομένης της μη σημαντικής επίδρασης της επανατροφοδοσίας στο νωπό τους βάρος.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 25 διαπιστώνεται, επιπλέον, μη σημαντική επίδραση της επανατροφοδοσίας στο ρυθμό ημερήσιας πρόσληψης διαλύματος από τα φυτά βίγνας. Η επιτάχυνση του ρυθμού πρόσληψης της 3,4-DCA, που σημειώθηκε σε φυτά που δέχθηκαν επανατροφοδοσία (Πίνακες 22 και 23) και στους δυο χρόνους μέτρησης (2^η και 3^η ημέρα), δεν φαίνεται να συνδέεται με το ρυθμό ημερήσιας πρόσληψης διαλύματος από αυτά, δεδομένου ότι από τη σύγκριση του συνολικού όγκου διαλύματος που αφαιρέθηκε μεταξύ φυτών που δέχθηκαν τους δυο χειρισμούς και που αναπτύχθηκαν κατά τα ίδια χρονικά διαστήματα, δεν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές διαφορές.

Πίνακας 24. Νωπό βάρος (g/φυτό) στις 2 & 3 ημέρες φυτών βίγνας που αναπτύσσονταν στο ίδιο διάλυμα που περιείχε 3,4-DCA (χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος) και φυτών βίγνας που επανατροφοδοτούνταν με την αρχική ποσότητα της 3,4-DCA μετά τη συμπλήρωση κάθε 24ώρου (με καθημερινή αλλαγή διαλύματος).

Νωπό βάρος (g/φυτό)			
Χρόνος (ημέρες)	Χειρισμός διαλύματος		Τιμή δοκιμής t
	Χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος	με καθημερινή αλλαγή διαλύματος	
2	3.5±0.17 ⁽¹⁾	3.4±0.07	0.35 ns
3	3.6±0.11	3.4±0.28	0.58 ns

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 Συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 25/20 °C, σχετική υγρασία: 60%, ένταση φωτισμού: 20 KLux, φωτ/δος: 16 ώρες.
⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.
 Μέσοι όροι στην ίδια σειρά δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (ns) κατά τη δοκιμή t.

Πίνακας 25. Αφαιρούμενος όγκος διαλύματος (ml/2 φυτά/δοχείο) στις 2 & 3 ημέρες από φυτά βίγνας που αναπτύσσονταν στο ίδιο διάλυμα που περιείχε 3,4-DCA (χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος) και φυτά βίγνας που επανατροφοδοτούνταν με την αρχική ποσότητα της 3,4-DCA μετά τη συμπλήρωση κάθε 24ώρου (με καθημερινή αλλαγή διαλύματος).

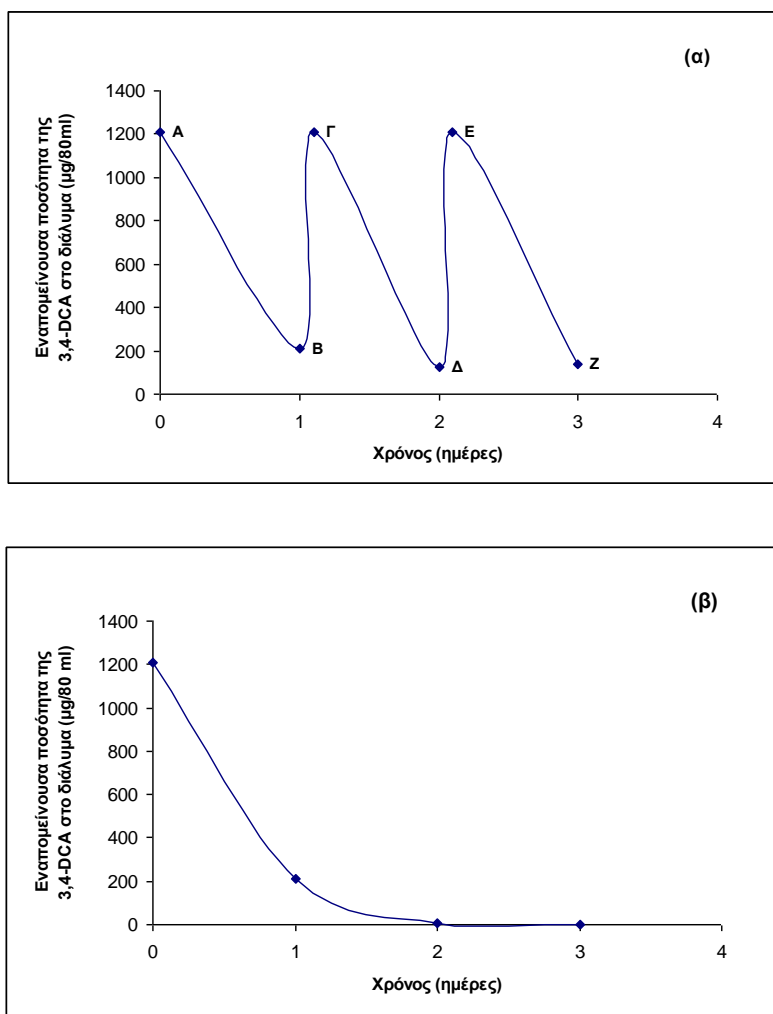
Αφαιρούμενος όγκος διαλύματος (ml/2 φυτά/δοχείο)			
Χρόνος (ημέρες)	Χειρισμός διαλύματος		Τιμή δοκιμής t
	χωρίς καμία αλλαγή διαλύματος	με καθημερινή αλλαγή διαλύματος	
2	42.8±2.40 ⁽¹⁾	41.3±1.66	0.44 ns
3	57.3±1.19	61.0±2.07	-1.64 ns

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 Συνθήκες ανάπτυξης: Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 25/20 °C, σχετική υγρασία: 60%, ένταση φωτισμού: 20 KLux, φωτ/δος: 16 ώρες.
⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.
 Μέσοι όροι στην ίδια σειρά δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (ns) κατά τη δοκιμή t.

Από τα παραπάνω γίνεται σαφής η σημαντική επίδραση της συγκέντρωσης της 3,4-DCA στην ικανότητα των φυτών να την απομακρύνουν από το διάλυμα ανάπτυξης, δεδομένου ότι η αύξηση του ρυθμού πρόσληψης της 3,4-DCA, σε συνθήκες υψηλών συγκεντρώσεων, δεν φαίνεται να συνδέεται με το ρυθμό ανάπτυξης των φυτών αλλά ούτε και με το ρυθμό διαπνοής τους. Διαπιστώνεται,

δηλαδή, ότι η τελικά προσλαμβανόμενη, από τα φυτά βίγνας, ποσότητα της 3,4-DCA σχετίζεται με την περιεκτικότητά της στο διάλυμα.

Στο Διάγραμμα 1 απεικονίζονται οι εναπομείνουσες στο διάλυμα ποσότητες της 3,4-DCA κατά την επανατροφοδοσία των φυτών βίγνας με την αρχική ποσότητα αυτής (α) και κατά την παραμονή τους στο ίδιο διάλυμα με την αρχική ποσότητα της 3,4-DCA μέχρι το πέρας των τριών ημερών (β).



Διάγραμμα 1. Ποσότητα 3,4-DCA που παραμένει στο διάλυμα όγκου 80 ml (σημεία Β, Δ, Ζ), όταν αυτό αλλάζεται καθημερινά (σημεία Α, Γ, Ε) (α) ή όταν δεν αλλάζεται καθόλου (β). Τα σημεία 1, 2 και 3 αντιπροσωπεύουν το πέρας του 1^{ου}, 2^{ου} και 3^{ου} 24ωρου, αντίστοιχα.

Από το Διάγραμμα 1α διακρίνεται η ικανότητα των φυτών να μειώσουν τα επίπεδα της 3,4-DCA στο διάλυμα σε ποσοστά χαμηλότερα (10% και 11% της αρχικής συγκέντρωσης, σημεία Δ και Ζ, αντίστοιχα) σε σχέση με το ποσοστό που παρέμεινε στο διάλυμα την πρώτη ημέρα (17%, σημείο Β), μετά από κάθε

τροφοδοσία τους με την αρχική ποσότητα της 3,4-DCA (100%, σημεία Γ και Ε). Φαίνεται, έτσι, ότι η βίγνα διαθέτει την ικανότητα συνεχούς πρόσληψης της 3,4-DCA μέχρι σχεδόν την πλήρη αφαίρεσή της από το διάλυμα, όσο, δηλαδή, συνεχίζεται η επανατροφοδοσία του φυτού με την αρχική ποσότητα αυτής. Διαπιστώνεται, επιπλέον, από το Διάγραμμα 1β η αποτελεσματικότητα των φυτών βίγνας που παρέμειναν στο ίδιο διάλυμα να απομακρύνουν το σύνολο της αρχικής ποσότητας της 3,4-DCA (εναπομείναντα ποσοστά στο διάλυμα: 17% την 1^η ημέρα, 0.4% την 2^η ημέρα και 0% την 3^η ημέρα).

Από τη μέχρι σήμερα ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας δεν έχει επισημανθεί πληροφόρηση σχετική με την επίδραση της συγκέντρωσης της 3,4-DCA στην ικανότητα πρόσληψής της από τα φυτά σε υδροπονικές συνθήκες ανάπτυξης. Οι περισσότερες αναφορές σχετίζονται με την πρόσληψη υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, ραδιενεργών στοιχείων και χημικών ενώσεων σε καλλιεργούμενα ή μη φυτικά είδη. Οι Singh et al. (2009) παρατήρησαν την πλήρη, σχεδόν, απομάκρυνση (έως 85%) μετά το πέρας 21 ημερών ακόμη και των υψηλότερων συγκεντρώσεων Cd από θρεπτικό διάλυμα στο οποίο αναπτύσσονταν φυτά μηδικής. Οι ίδιοι ερευνητές επεσήμαναν τη μείωση στην ανάπτυξη των φυτών στην υψηλότερη συγκέντρωση (50 µg/ml), όπου τα φυτά επέδειξαν μεγάλη ικανότητα συσσώρευσης του συγκεκριμένου μετάλλου. Από μελέτες σε πολύ μικρότερους μελετώμενους χρόνους διαπιστώνεται, επίσης, η μεγαλύτερη ικανότητα των φυτών να προσλαμβάνουν υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων. Χαρακτηριστικά, από τον Xiong (1999), συμπεραίνεται η θετική επίδραση του χρόνου στην πρόσληψη του Pb από φυτά κράμβης (*Brassica chinensis* L.), τα οποία μετά το πέρας τριών ημερών κατάφεραν να απομακρύνουν το σύνολο της αρχικής ποσότητας Pb, δεδομένου του εναπομείναντος ποσοστού του στο διάλυμα ανάπτυξης (11% στις 3 ημέρες). Επιπλέον, στο διάστημα αυτό διαπιστώθηκε ότι, μεγαλύτερες ποσότητες Pb ανιχνεύτηκαν μετά από έκθεση των φυτών στην υψηλότερη συγκέντρωση, αποδεικνύοντας, έτσι, την υψηλή ανθεκτικότητα αλλά και ικανότητά τους να συσσωρεύουν τον σχετικό ρύπο. Από μελέτες σε υδροπονική καλλιέργεια άλλων ειδών του γένους *Brassica* sp. (*Brassica juncea*, *Brassica rapa*), επισημαίνεται η θετική επίδραση των υψηλών συγκεντρώσεων στη συσσώρευση υψηλότερων επιπέδων Pb σε διάστημα 15 ημερών (Liu et al., 2000) και Zn σε διάστημα 6 ημερών (Cooling and Randle, 2003), ενώ παράλληλα παρατηρήθηκαν συμπτώματα

τοξικότητας, μειωμένης ανάπτυξης και χλώρωσης στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Οι Ramaswami et al. (2001) που μελέτησαν την πρόσληψη διαφορετικών επιπέδων ουρανίου (U) σε διάστημα 9 ημερών από τον ηλιάνθο (*Helianthus giganteus*), τον κοινό και άγριο βίκο (*Vicia sativa* και *Vicia villosa*), τον άρκευθο (*Juniperus monosperma*), το ινδικό σινάπι (*Brassica juncea*) και το νάνο φασόλι (*Phaseolus nanus*), διαπίστωσαν την ικανότητα αφαίρεσης σημαντικών ποσοτήτων U από το διάλυμα ανάπτυξης από όλα τα μελετώμενα είδη. Επιπλέον, επεσήμαναν την ικανότητα που επέδειξαν τα φυτά φασολιού, άρκευθου και βίκου ως προς την πρόσληψη των υψηλότερων συγκεντρώσεων U στις πρώτες 48 ώρες, η οποία υπολογίστηκε στο 85-90% της συνολικά αφαιρούμενης από τα φυτά ποσότητας στις 9 ημέρες.

Σε βραχύχρονη μελέτη των Fletcher et al. (1990), διαπιστώθηκε ότι η αυξημένη συσσώρευση του νιτροβενζολίου (nitrobenzene, πρόδρομη ένωση της ανιλίνης) και προϊόντων του, υπήρξε ανάλογη της εφαρμοζόμενης συγκέντρωσής του στις ρίζες φυτών σόγιας (*Glycine max*) σε υδροπονικές συνθήκες ανάπτυξης. Η μεγαλύτερη πρόσληψη παρατηρήθηκε στην υψηλότερη συγκέντρωση (100μg/ml), παρότι παρατηρήθηκε μείωση στην ανάπτυξη των ριζών που, όμως, δεν συνοδεύτηκε από εξασθένιση των διαδικασιών της διαπνοής και φωτοσύνθεσης. Αύξηση των επιπέδων νιτροβενζολίου στις μεγαλύτερες εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις έως την πλήρη αφαίρεσή του από το διάλυμα ανάπτυξης σε διάστημα 5 ημερών έχει παρατηρηθεί και σε καλαμιώνες (*Phragmites australis*), σε έρευνα των Yanyu et al. (2010). Η πρόσληψη άλλων χημικών ενώσεων όπως της ο-χλωροφαινόλης (o-chlorophenol) της 2,4-διχλωροφαινόλης (2,4-dichlorophenol), και της ατραζίνης (atrazine) από τις ρίζες και βλαστούς φυταρίων ρυζιού (*Oryza sativa* L.) έχει, επίσης, διερευνηθεί κατόπιν έκθεσης των ριζών σε υδροπονικό διάλυμα για 48 ώρες. Συγκεκριμένα, οι Su et al. (2009) παρατήρησαν τη σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων των παραπάνω ενώσεων στους φυτικούς ιστούς με την αύξηση των ποσοτήτων τους στο θρεπτικό διάλυμα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Διαπιστώθηκε ότι όλα τα φυτικά είδη, που εξετάσθηκαν, αφαιρούν αξιοσημείωτα μεγάλη ποσότητα της 3,4-DCA από το διάλυμα ανάπτυξής τους σε ελεγχόμενες συνθήκες. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η πρόσληψη της 3,4-DCA από το φυτό της μικρότερης ανάπτυξης (ρύζι) ανέρχεται στα 2855.9 μg/g νωπού βάρους/ημέρα. Η μέση συνιστώμενη πυκνότητα των φυτών, ωστόσο, είναι αυτή που καθορίζει τη δυνητική απομάκρυνση της 3,4-DCA από το έδαφος, καθιστώντας, έτσι, αποτελεσματικότερα τα χειμερινά σιτηρά (με πρώτο το τριτικάλε) που χρησιμοποιούνται στην πράξη σε υψηλές πυκνότητες φύτευσης. Βάσει της μέσης συνιστώμενης πυκνότητας φύτευσης του τριτικάλε (500000 φυτά στο στρέμμα) η αναμενόμενη απομάκρυνση της 3,4-DCA από αυτό το φυτικό είδος εκτιμάται στα 111.86 g ανά στρέμμα, εν αντιθέσει με τον αραβόσιτο που αναμένεται να απομακρύνει μόλις 2.85 g ανά στρέμμα, λόγω κυρίως της μικρότερης πυκνότητας φύτευσής του.
2. Ο ρυθμός πρόσληψης της 3,4-DCA από τα φυτά αραβοσίτου και ρυζιού που αναπτύσσονταν σε διάλυμα κάτω από διαφορετικές συνθήκες σχετικής υγρασίας και έντασης φωτισμού, βρέθηκε ότι επιταχύνθηκε σημαντικά σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, ανεξάρτητα από τις συνθήκες της χαμηλής και υψηλής έντασης φωτισμού. Η αξιοσημείωτη αυτή επιτάχυνση, σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, αποδεικνύεται από το διπλασιασμό της συνολικής προσλαμβανόμενης από τα φυτά ποσότητας της 3,4-DCA εκφρασμένης σε μg/φυτό. Χαρακτηριστική είναι η συνολική ποσότητα που αφαιρέθηκε από τα φυτά αραβοσίτου που αναπτύσσονταν για τρεις ημέρες που από τα 600 μg/φυτό, κατά μέσο όρο, σε συνθήκες υψηλής υγρασίας, ανήλθε στα 1220 μg/φυτό σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας. Σχεδόν, διπλασιασμός των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων παρατηρήθηκε και στα φυτά ρυζιού ιδίου χρόνου παραμονής στην 3,4-DCA (3 ημέρες) που σε συνθήκες υψηλής υγρασίας αφαίρεσαν περί τα 200 μg/φυτό, κατά μέσο όρο, από το διάλυμα, ποσότητα που αυξήθηκε στα 390 μg/φυτό σε συνθήκες χαμηλής υγρασίας.
3. Η αύξηση του ρυθμού πρόσληψης της 3,4-DCA σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, γενικά, δεν φαίνεται να σχετίζεται με μεταβολές στην

ανάπτυξη των δυο εαρινών αγρωστωδών (αραβόσιτος, ρύζι), εφόσον μεταξύ των συνθηκών αυτών και των υπόλοιπων συνθηκών περιβάλλοντος δεν παρατηρήθηκε ανάλογη διαφοροποίηση του νωπού βάρους των φυτών σε όλους τους μελετώμενους χρόνους. Η επιτάχυνση στην πρόσληψη της 3,4-DCA, που παρατηρείται σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, φαίνεται να σχετίζεται με μεταβολές στην ανάπτυξη των φυτών με την πάροδο του χρόνου που εντείνουν το φαινόμενο της πρόσληψης. Οι μεγαλύτερες τιμές των προσλαμβανόμενων ποσοτήτων παρατηρήθηκαν μετά την ανάπτυξη των φυτών σε διάλυμα υψηλής περιεκτικότητας σε 3,4-DCA, δίνοντας, έτσι, μια πρώτη πληροφόρηση πάνω στη θετική επίδραση των αυξημένων συγκεντρώσεων της εν λόγω ουσίας στην ικανότητα των φυτών να την απομακρύνουν από το διάλυμα.

4. Η αύξηση του ρυθμού πρόσληψης της 3,4-DCA από τα φυτά αραβοσίτου και ρυζιού, σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, συνδέεται με την επιτάχυνση του ρυθμού διαπνοής των φυτών, εφόσον στις συνθήκες αυτές τα φυτά αφαιρούν σημαντικά μεγαλύτερο όγκο διαλύματος σε σχέση με τις συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας. Αυτό αποδεικνύεται από τα δεδομένα του αφαιρούμενου όγκου διαλύματος από τον αραβόσιτο την 3^η ημέρα μέτρησης, όπου στις συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας ο όγκος αυτός, σχεδόν, διπλασιάστηκε στα 58 ml/2 φυτά/δοχείο από τα 33 ml/2 φυτά/δοχείο (μέσος όρος σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας). Αντίστοιχα για το ρύζι διαπιστώθηκε παρόμοιος, σχεδόν, διπλασιασμός σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, όπου ο αφαιρούμενος όγκος διαλύματος ανήλθε στα 21.5 ml/4 φυτά/δοχείο από τα 11.5 ml/4 φυτά/δοχείο (μέσος όρος σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας).
5. Η επανατροφοδοσία των φυτών βίγνας, με την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA επιτάχυνε το ρυθμό πρόσληψης της ανεξάρτητα από το ρυθμό ανάπτυξης των φυτών αλλά και το ρυθμό διαπνοής τους, εφόσον μεταξύ των χειρισμών (με και χωρίς αλλαγή διαλύματος) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ανάπτυξη των φυτών και στατιστικά σημαντικές διαφορές στον αφαιρούμενο όγκο διαλύματος από τα φυτά, αντίστοιχα. Η επιτάχυνση αυτή του ρυθμού πρόσληψης σε υψηλές συγκεντρώσεις της 3,4-DCA, ήταν τέτοια που η αφαιρούμενη συνολική ποσότητα από το διάλυμα στις τρεις ημέρες από τα φυτά στα οποία πραγματοποιούνταν

επανατροφοδοσία με την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (με αλλαγή διαλύματος) και τα φυτά που παρέμειναν στο ίδιο διάλυμα (χωρίς αλλαγή διαλύματος) σχεδόν τριπλασιάστηκε. Αυτό διαπιστώνεται από την προσλαμβανόμενη από τα φυτά βίγνας ποσότητα 3,4-DCA την 3^η ημέρα μέτρησης, η οποία αυξήθηκε από τα 648 μg/φυτό (χωρίς αλλαγή διαλύματος) στα 1708 μg/φυτό (με αλλαγή διαλύματος) και από τα 183 μg/g νωπού βάρους (χωρίς αλλαγή διαλύματος) στα 522 μg/g νωπού βάρους (με αλλαγή διαλύματος). Η αύξηση του ρυθμού πρόσληψης της 3,4-DCA από τα φυτά βίγνας, που δέχθηκαν καθημερινή τροφοδοσία με την αρχική ποσότητα αυτής, σχετίζεται, επομένως, με την ανάπτυξή τους σε θρεπτικό διάλυμα υψηλών συγκεντρώσεων της 3,4-DCA.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bockers, M., Rivero, C., Thiede, B., Jankowski, T. and Schmidt, B. 1994. Uptake, translocation and metabolism of 3,4-dichloroaniline in soybean and wheat plants. *Z.Naturforsch*, 49C: 719-726.
- Brazier-Hicks, M. and Edwards, R. 2005. Functional importance of the family 1 glucosyltransferase UGT72B1 in the metabolism of xenobiotics in *Arabidopsis thaliana*. *The Plant Journal*, 42: 556-566.
- Brazier-Hicks, M., Edwards, L.A. and Edwards, R. 2007. Selection of plants for roles in phytoremediation: the importance of glucosylation. *Plant Biotechnology Journal*, 5: 627-635.
- Climatological Bulletin. National Observatory of Athens. Institute of Meteorology and Physics of the Atmospheric Environment, Athens Greece (data: period 1995-2002).
- Coolong, T.W. and Randle, W.M. 2003. Zinc concentration in hydroponic solution culture influences zinc and sulfur accumulation in *Brassica rapa* L. *Journal of Plant Nutrition*, 26: 949-959.
- Fletcher, J.S., McFarlane, J.C., Pflieger, T. and Wickliff, C. 1990. Influence of root exposure concentration on the fate of nitrobenzene in soybean. *Chemosphere*, 20: 513-523.
- Gallandt, E.R. and Balke, N.E. 1995. Xenobiotic glucosyltransferase activity from suspension-cultured *Glycine max* cells. *Pesticide Science*, 43: 31-40.
- Gareis, C., Rivero, C., Schuphan, I. and Schmidt, B. 1992. Plant metabolism of xenobiotics. Comparison of the metabolism of 3,4-dichloroaniline in soybean excised leaves and soybean cell-suspension cultures. *Z. Naturforsch*, 47c: 823-829.
- Grifferty, A. and Barrington, S. 2000. Zinc uptake by young wheat plants under two transpiration regimes. *Journal of Environmental Quality*, 29: 443-446.
- Harms, H.H. and Langebartels, C. 1986. Standardized plant cell suspension test systems for an evaluation of the metabolic fate of xenobiotics. *Plant Science*, 45: 157-165.
- Harms, H.H. 1992. In-vitro systems for studying phytotoxicity and metabolic fate of pesticides and xenobiotics in plants. *Pesticide Science*, 35: 277-281.
- Hoagland D.R. and Arnon, D.I. 1950. The water-culture method for growing plants without soil. *California Agricultural Experimental Station Circular* 347, Berkeley. pp.32.
- Hoagland, R.E., Graf, G. and Handel, E. D. 1974. Hydrolysis of 3',4'-dichloropropionanilide by plant aryl acylamidases. *Weed Research*, 14: 371-374.
- Lao, S.-h., Loutre, C., Brazier, M., Coleman, J.O.D, Cole, D.J., Edwards, R. and Theodoulou, F.L. 2003. 3,4-Dichloroaniline is detoxified and exported via different pathways in *Arabidopsis* and soybean. *Phytochemistry*, 63: 653-661.
- Liao, Y.C., Chang Chien, S.W., Wang, M.C. and Shen, Y., Hung, P.L. and Biswanath Das. 2006. Effect of transpiration on Pb uptake by lettuce and on water soluble low molecular weight organic acids in rhizosphere. *Chemosphere*, 65: 343-351.
- Liu, D., Jiang, W., Liu, C., Xin, C. and Hou, W. 2000. Uptake and accumulation of lead by roots, hypocotyls and shoots of Indian mustard [*Brassica juncea* (L.)]. *Bioresource Technology*, 71: 273-277.
- Loutre, C., Dixon, D.P., Brazier, M., Slater, M., Cole, D.J. and Edwards, R. 2003.

- Isolation of a glucosyltransferase from *Arabidopsis thaliana* active in the metabolism of the persistent pollutant 3,4-dichloroaniline. *The Plant Journal*, 34: 485-493.
- McFarlane, J.C., Pflieger, T. and Fletcher, J. 1987. Transpiration effect on the uptake and distribution of bromacil, nitrobenzene, and phenol in soybean plants. *Journal of Environmental Quality*, 16: 372-376.
- Matern, U., Feser, C and Heller, W. 1984. N-Malonyltransferases from peanut. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 235: 218-227.
- Matsoukis, A. and Chronopoulou-Sereli, A. 2000. The creation of compact plants of *Lantana camara* L. subsp. *camara* with the aid of plant growth regulators. *Acta Horticulturae*, 541: 311-316.
- Matsoukis, A. and Chronopoulou-Sereli, A. 2005. Interaction of chlormequat chloride and photosynthetic photon flux on the growth and flowering of *Lantana camara* subsp. *camara*. *Acta Horticulturae*, 683: 265-270.
- Matsoukis, A., Chronopoulou-Sereli, A. and Gasparatos, D. 2009. Influence of triazoles on leaf mineral content of *Lantana camara* subsp. *camara* in relation to light regime. *Acta Horticulturae*, 813: 615-622.
- Pflugmacher, S. and Sandermann, H. Jr. 1998. Taxonomic distribution of plant glucosyltransferases acting on xenobiotics. *Phytochemistry*, 49: 507-511.
- Ramaswami, A., Carr, P. and Burkhardt, M. 2001. Plant-uptake of uranium: Hydroponic and soil system studies. *International Journal of Phytoremediation*, 3: 189-201.
- Salah, S.A. 2001. Heavy metals uptake by wheat under two transpiration rates. A Thesis submitted to the Faculty of Graduate Studies and Research, in partial fulfilment of the requirements for the degree of Master Sciences. Department of Agricultural and Biosystems Engineering, McGill University, Quebec, Canada.
- Sandermann, H. Jr., Schmitt, R., Eckey, H. and Bauknecht, T. 1991. Plant biochemistry of xenobiotics: isolation and properties of soybean O- and N-glucosyl and O- and N-malonyltransferases for chlorinated phenols and anilines. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 287: 341-350.
- Schmidt, B., Thiede, B. and Rivero, C. 1994. The metabolism of the pesticide metabolites 4-nitrophenol and 3,4-dichloroaniline in carrot (*Daucus carota*) cell suspension cultures. *Pesticide Science*, 40: 231-238.
- Schmidt, B., Rivero, C. and Thiede, B. 1995. 3,4-Dichloroaniline N-glucosyl and N-malonyltransferase activities in cell cultures and plants of soybean and wheat. *Phytochemistry*, 39: 81-84.
- Seyfferth, A.L. and Parker, D.R. 2007. Effects of genotype and transpiration rate on the uptake and accumulation of perchlorate (ClO₄⁻) in lettuce. *Environmental Science and Technology*, 41: 3361-3367.
- Still, C.C., Hsu, T.S. and Bartha, R. 1980. Soil bound 3,4-dichloroaniline: Source of contamination in rice grain. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 24: 550-554.
- Still, G.G., Balba, H.M. and Mansager, E.R. 1981. Studies on the nature and identity of bound chloroaniline residues in plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29: 739-746.
- Singh, A., Eapen, S. and Fulekar, M.H. 2009. Potential of *Medicago sativa* for uptake of cadmium from contaminated environment. *Romanian Biotechnological Letters*, 14: 4164-4169.
- Su, Y., Zhu, Y. and Liang, Y. 2009. Interactions of mixed organic contaminants in uptake by rice seedlings. *Chemosphere*, 74: 890-895.
- Tani, F.H. and Barrington, S. 2005. Zinc and copper uptake by plants under two

- transpiration rates. Part II. Buckwheat (*Fagopyrum esculentum* L.). *Environmental Pollution*, 138: 548-558.
- Winkler, R. and Sandermann, H. JR. 1989. Plant metabolism of chlorinated anilines: isolation and identification of *N*-glucosyl and *N*-malonyl conjugates. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 33: 239-248.
- Xiong, Z.T. 1999. Lead accumulation and tolerance in *Brassica chinensis* L. grown in sand and liquid culture. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 69: 9-18.
- Yanyu, S., Changchun, S., Songbai, J., Junhai, C., Jun, G. and Quandong, Z. 2010. Hydroponic uptake and distribution of nitrobenzene in *Phragmites australis*: potential for phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation*, 12: 217-225.
- Αϊβαλάκις, Γ., Καραμπουρνιώτης, Γ., και Φασσέας, Κ. 2005. Η δομή και η λειτουργία των φύλλων. Γενική Βοτανική. Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα, σελ. 496.
- Ανώνυμος. 2003. Διατιθέμενα υβρίδια αραβοσίτου στην Ελλάδα. Γεωργία-Κτηνοτροφία. 10: 66-85.
- Γκόγκας, Δ., Μπλαδενόπουλος, Κ., και Κοτζαμανίδης, Σ. 2005. Τεχνική της καλλιέργειας των χειμερινών σιτηρών. Γεωργία-Κτηνοτροφία, 10: 43.
- Καλτσίκης, Π. Ι. 1989. Γεωργικός Πειραματισμός. Παραγοντικά Πειράματα, Εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε., σελ. 295.
- Καμουύτσης, Α., Ματσούκης, Α. και Χρονοπούλου-Σερέλη, Αικ. 1998. Επίδραση των μικρομετεωρολογικών παραμέτρων και του επιβραδυντή αύξησης 'triarpenhenol' στην ανάπτυξη των φυτών *Gardenia jasminoides* Ellis και *Lantana camara* L. *Πρακτικά 4^ο Πανελληνίου Συνεδρίου Μετεωρολογίας-Κλιματολογίας-Φυσικής της Ατμόσφαιρας*, 3: 367-373.
- Καμουύτσης, Α. 1999. Συμβολή στη μελέτη της επίδρασης μετεωρολογικών παραμέτρων στην αποτελεσματικότητα των επεμβάσεων με "raclobutrazol" και "triarpenhenol" στη γαρδένια (*Gardenia jasminoides*, Ellis). Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα, σελ. 111.
- Καμουύτσης, Α., Ματσούκης, Α. και Χρονοπούλου-Σερέλη, Αικ. 2000. Επίδραση των συνθηκών φωτισμού και των ρυθμιστών ανάπτυξης raclobutrazol και triarpenhenol στο μέγεθος των στοματίων των φύλλων της *Gardenia jasminoides* Ellis. *Πρακτικά 5^ο Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Μετεωρολογίας-Κλιματολογίας Φυσικής της Ατμόσφαιρας*, σελ. 461-467.
- Κορνάρος, Γ. 1999. Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία. Διεύθυνση Κλιματολογίας. Τμήμα Ελέγχου-Επεξεργασίας. Κλιματικά Στοιχεία των Σταθμών της ΕΜΥ. Περίοδος 1955-1997. Τεύχη Α' και Β'.
- Ματσούκης, Α. και Χρονοπούλου-Σερέλη, Αικ. 2001. Η αποτελεσματικότητα του raclobutrazol σε φυτά λαντάνας κάτω από διαφορετικές συνθήκες φωτισμού. *Πρακτικά 19^ο Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου της Ελληνικής Εταιρείας της Επιστήμης των Οπωροκηπευτικών*, 6: 457-460.
- Παπακώστα-Τασοπούλου, Δ. 2008. Σιτηρά (Χειμερινά, Εαρινά). Εκδόσεις Σύγχρονη Παιδεία, Θεσσαλονίκη, σελ. 415.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΤΗΣ 3,4-DCA ΑΠΟ ΤΑ ΕΔΑΦΗ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ-ΣΚΟΠΟΣ

Η προσρόφηση της 3,4-DCA από το έδαφος δεν έχει αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης. Οι περισσότερες σύγχρονες βιβλιογραφικές αναφορές σχετίζονται με την προσρόφηση της από τα ορυκτά του εδάφους και, κυρίως, από το αργιλικό κλάσμα, τον καολινίτη και το μοντμοριλλονίτη (Angioi et al., 2005; Polati et al., 2006a; Bouras et al., 2007). Η προσρόφηση της ευρύτερης ομάδας των (χλωρο)ανιλινών στο έδαφος περιγράφεται από κινητικές δυο φάσεων (biphasic kinetics) που περιλαμβάνουν μια ταχύτατη αρχικά αντιστρεπτή εξισορρόπηση, η οποία ακολουθείται από μια βραδύτερη μη αντιστρεπτή διαδικασία προσρόφησης και αποδίδονται σε μεταβολές του μηχανισμού προσρόφησης με το χρόνο, καθώς και στη συνεισφορά της περιορισμένης ενεργότητας και/ή διαθεσιμότητας των θέσεων προσρόφησης (Weber et al., 1996; Fábrega-Duque et al., 2000; Weber et al., 2001).

Παλαιότεροι ερευνητές ωστόσο, στα πλαίσια μελετών πάνω στην υπολειμματικότητα της 3,4-DCA στο έδαφος, έχουν ασχοληθεί σε μεγάλο βαθμό με τη διερεύνηση των εμπλεκόμενων μηχανισμών προσρόφησης της από αυτό, χαρακτηρίζοντάς την ως μια αυστηρώς φυσικοχημική διεργασία αποτελούμενη από δυο μηχανισμούς που δρουν ανταγωνιστικά μεταξύ τους. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα σχετικών ερευνών, ένα μέρος της διαθέσιμης 3,4-DCA δεσμεύεται ισχυρά (χημικά) στην οργανική ουσία του εδάφους και το άλλο μέρος της προσροφάται ασθενώς (φυσικά) σε οργανικά και ανόργανα εδαφικά συστατικά. Η 3,4-DCA, ως μια σχετικά πολική ουσία που διαθέτει μια ενεργή αμινοομάδα, αντιδρά, κατά προτίμηση, με τα οργανικά χουμικά οξέα (η αμινοομάδα αντιδρά με καρβοξυλικές και καρβονυλικές ομάδες δίνοντας ετεροκυκλικούς δακτύλιους), σχηματίζοντας δεσμευμένα υπολείμματα (bound residues), που την καθιστούν κατά αυτόν τον τρόπο ως έναν έμμονο ρύπο για το περιβάλλον (Bartha, 1971; Hsu and Bartha, 1974; Parris, 1980; Saxena and Bartha, 1983; Beyerle-Pfnür and Lay, 1990; Senesi, 1992; Thorn et al., 1996).

Η δέσμευση των χλωροανιλινών, στην οργανική ουσία, επιβεβαιώνει και τον καθοριστικό ρόλο της παραμέτρου αυτής στην προσρόφηση τους από τα εδάφη. Διαθέτοντας πολλαπλές θέσεις πάνω στην υδροφοβική της επιφάνεια, η οργανική ουσία εκδηλώνει υψηλή συγγένεια για τις χλωροανιλίνες που διαθέτουν υψηλή ηλεκτραρνητική ομάδα (Moreale and van Bladel, 1976). Έτσι, σε ένα σχετικό φάσμα

μελετών, όπου διερευνάται η επίδραση της οργανικής ουσίας στην προσρόφηση των χλωροανιλινών, διαπιστώνεται ο πρωταγωνιστικός ρόλος του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα σε εδάφη στα οποία παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση (Payá-Pérez and Pelusio, 1992), αλλά και ο υψηλότερος έλεγχος της βιοδιαθεσιμότητας των χλωροανιλινών στα περισσότερα οργανικά εδάφη σε πειράματα φυτοτοξικότητας (Van Gestel, et al., 1996) και σε μελέτες ανιχνεύσεων σε καλλιεργούμενα φυτικά είδη (Hilber et al., 2009). Η σημαντική επίδραση της οργανικής ουσίας, στην προσρόφηση της 3,4-DCA, επιβεβαιώνεται και σε έρευνες που αφορούν τη βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης σχετικά ανόργανων εδαφών με την προσθήκη σε αυτά των διαλυτοποιημένων μορφών οργανικής ουσίας (González-Pradas et al., 2005; Flores-Céspedes et al., 2006) και την προσθήκη φυσικών προσροφητικών μέσων σε πειράματα βελτιστοποίησης της βιοεξυγίανσης (Vasilyeva et al., 2003; 2006).

Ένα ευρύτερο πεδίο μελετών αφορά την προσρόφηση από το έδαφος άλλων αρωματικών αμινών, μεταξύ αυτών και της ανιλίνης και εστιάζει στην επίδραση άλλων βασικών εδαφικών ιδιοτήτων, όπως αυτή της ΙΑΚ, του pH και της αρχικά εφαρμοζόμενης συγκέντρωσης. Οι ανιλίνες, όπως αναφέρεται και για τις χλωροανιλίνες (Moreale and van Bladel, 1979), συμπεριφέρονται σε υδατικά διαλύματα ως ασθενείς βάσεις που εύκολα μετατρέπονται σε πρωτονιομένες (protonated) ενώσεις. Έτσι, από αρκετές έρευνες συμπεραίνεται ότι η προσρόφηση των ανιλινών ευνοείται από τη μείωση του pH, όπου σε όξινα περιβάλλοντα το μεγαλύτερο μέρος τους αποτελείται από πρωτονιομένες μορφές, η προσρόφηση των οποίων σε βραχύχρονα πειράματα καθορίζεται από την ΙΑΚ του εδάφους (Li and Lee, 1999; Li et al., 2000; Li et al., 2001; Donaldson and Nyman, 2006).

Παρόλο που η προσρόφηση των ανιλινών κατά τα αρχικά στάδια λαμβάνει χώρα σε θέσεις αναταλλαγής κατιόντων, η ανικανότητα ανάληψης (recovery) όλης της προσροφημένης ανιλίνης υποδεικνύει το σχηματισμό πρόωρων ομοιοπολικών δεσμών σε θέσεις υψηλής αντιδραστικότητας (highly reactive sites) και/ή στην προσρόφηση σε θέσεις υψηλής ενεργότητας (highly energy sites), στις αργίλους και την οργανική ουσία του εδάφους. Η αναληψιμότητα της ανιλίνης συσχετίζεται και με την αρχικά εφαρμοζόμενη συγκέντρωση αυτής, μικρές τιμές της οποίας επιτρέπουν την εκχύλιση μικρών ποσοστών ανιλίνης, σε αντίθεση με τις μεγαλύτερες τιμές στις οποίες παρατηρούνται πολύ μεγάλα ποσοστά αναληψιμότητας (Weber et al., 1996; Lee et al., 1997). Από έρευνες πάνω στην επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην

προσρόφηση της 3,4-DCA, αναφέρεται αύξηση της δέσμευσής της στο έδαφος και τα χουμικά οξέα με την αύξηση της εφαρμοζόμενης συγκέντρωσης, φαινόμενο που σταδιακά μειώνεται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στις οποίες προκαλείται μείωση των θέσεων αντιδραστικότητας (Hsu and Bartha, 1974).

Περιορισμένα βιβλιογραφικά δεδομένα σχετίζονται με την επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην προσρόφηση της 3,4-DCA από τα εδάφη. Σε πειράματα μεγάλης διάρκειας έχει βρεθεί ότι η αύξηση της θερμοκρασίας προάγει σημαντικά τη ανοργανοποίηση και τη δέσμευση της 3,4-DCA από την οργανική ουσία του εδάφους (Völkel et al., 1994). Απουσία επίδρασης, ωστόσο, των μεταβολών θερμοκρασίας σημειώνεται σε μελέτες προσρόφησης των ανιλινών, γενικότερα, από οργανοφιλικές αργίλους (Uribe et al., 2002), ενώ, σε πρόσφατες έρευνες που δεν αφορούν στην προσρόφηση της 3,4-DCA στο έδαφος αλλά την προσρόφησή της σε ενεργοποιημένες ανθρακοΐνες, έχει παρατηρηθεί μείωση της προσρόφησης με την αύξηση της θερμοκρασίας (Fontecha-Cámara et al., 2006).

Η κατανόηση των μηχανισμών προσρόφησης των χλωροανιλινών από τα εδάφη, ιζήματα και ορυκτά του εδάφους είναι καθοριστική στην πρόβλεψη της μεταφοράς και τύχης τους στα διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα και μπορεί να αποβεί ιδιαίτερα χρήσιμη στην εφαρμογή τεχνικών αποκατάστασης ρυπασμένων εδαφών με το λιγότερο δυνατό κόστος (Schroth and Sposito, 1997; Polati et al., 2006b). Τα συμπεράσματα μελετών προσρόφησης της 3,4-DCA από το έδαφος παρέχουν, επιπλέον, τη δυνατότητα πρόβλεψης ενδεχόμενου κινδύνου μετακίνησης του ρύπου σε βαθύτερα στρώματα και, κατ' επέκταση, πρόβλεψης της πιθανότητας ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου (Flores-Céspedes et al., 2006).

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι η διερεύνηση των παραμέτρων που επιδρούν στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών για την 3,4-DCA, ώστε να δοθεί πληροφόρηση πάνω στις δυνατότητες μεταβολής της ικανότητας αυτής προς την κατεύθυνση βελτιστοποίησης της αποτελεσματικότητας της φυτοεξυγίανσης επιβαρυνμένων αγροτικών περιοχών.

2.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Το πειραματικό μέρος της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Ζιζανιολογίας του Μπενακειού Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου (Μ.Φ.Ι) και περιλαμβάνει τα παρακάτω στάδια:

1. Τη διερεύνηση του χρόνου εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA στο έδαφος, δηλαδή του απαιτούμενου χρόνου από την προσθήκη της 3,4-DCA στο έδαφος μέχρι την επίτευξη της μέγιστης προσρόφησης σε αυτό (equilibration time).
2. Τη συγκριτική εξέταση της ικανότητας τεσσάρων εδαφών και της άμμου (μάρτυρας) να προσροφούν την 3,4-DCA.
3. Τη διερεύνηση της επίδρασης της μεταβολής του pH μετά από προσθήκη CaCO_3 (ασβέστωση) στην ικανότητα δυο εδαφών να προσροφούν την 3,4-DCA.
4. Τη διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου στην ικανότητα τριών εδαφών να προσροφούν την 3,4-DCA.

Αρχικά, αναζητήθηκε ο χρόνος που απαιτείται για να επιτευχθεί η μέγιστη προσρόφηση της 3,4-DCA στο έδαφος από τη χρονική στιγμή της προσθήκης της σε αυτό, δηλαδή του ευρέως γνωστού ως χρόνου εξισορρόπησης (equilibration time). Σε αυτήν τη φάση και εφόσον δεν είχαν προκύψει δεδομένα για την προσροφητική ικανότητα των πειραματικών εδαφών, κριτήρια επιλογής του καταλληλότερου εδάφους αποτέλεσαν εδαφικές ιδιότητες που η επίδρασή τους στην προσρόφηση των χλωροανιλινών, γενικότερα, έχει αποδειχθεί σημαντική. Έτσι, σύμφωνα με σχετικές αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία, κριτήριο επιλογής θεωρήθηκε, κατά κύριο λόγο, η οργανική ουσία του εδάφους (Moreale and Van Bladel, 1976; Payá-Pérez and Pelusio, 1992; Van Gestel, et al., 1996), ως παράγοντα που επηρεάζει περισσότερο το φαινόμενο, καθώς και το pH του που φαίνεται να καθορίζει την προσρόφηση της ανιλίνης κατά τους αρχικούς χρόνους επαφής της με το έδαφος (Lee et al., 1997; Li et al., 2000; Li et al., 2001; Donaldson and Nyman, 2006). Λαμβάνοντας υπόψη, επομένως, τις επιδράσεις των προαναφερόμενων ιδιοτήτων, επιλέχθηκε ένα αργιλώδες έδαφος που χαρακτηρίζεται από ενδιάμεσο ποσοστό οργανικής ουσίας σε σχέση με τα υπόλοιπα μελετώμενα εδάφη και από ουδέτερη τιμή pH.

Στόχο, στη συνέχεια, αποτέλεσε η σύγκριση τεσσάρων τυπικών αγροτικών εδαφών της Ελλάδος ως προς την ικανότητά τους να προσροφούν την 3,4-DCA, δεδομένου ότι δεν έχουν επισημανθεί, μέχρι σήμερα, σχετικά δεδομένα στη διεθνή βιβλιογραφία. Έτσι, επιλέχθηκαν εδάφη που παρουσίαζαν αξιοσημείωτη διαφοροποίηση μεταξύ τους ως προς το περιεχόμενό τους σε οργανική ουσία (SOM), την περιεχόμενη άργιλο, την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) και το pH. Αναλυτικότερα, χρησιμοποιήθηκαν ένα αμμοαργιλοπηλώδες μη καλλιεργούμενο έδαφος ορεινού βοσκοτόπου (pH=6.2, SOM= 4.29 %), ένα αργιλώδες έδαφος οπωρώνα (pH=7.2, SOM= 3.82 %), ένα πηλώδες έδαφος αμπελώνα (pH=5.3, SOM= 1.94 %) και ένα ιλυοαργιλώδες έδαφος αμπελώνα (pH=7.8, SOM= 1.34 %), συμπεριλαμβανομένης και της ποταμίσις άμμου για σκοπούς σύγκρισης (μάρτυρας).

Ακολούθως, επιδιώχθηκε η διασάφηση του ρόλου του εδαφικού pH στην ικανότητα των εδαφών να προσροφούν την 3,4-DCA, μέσω διερεύνησης της επίδρασης της ασβέστωσης, δηλαδή της μεταβολής-αύξησης του εδαφικού pH μετά από προσθήκη, σε όξινα εδάφη, του CaCO_3 . Έναυσμα για τη συγκεκριμένη μελέτη αποτέλεσε το γεγονός ότι η επίδραση του pH στην προσρόφηση της 3,4-DCA στο έδαφος δεν έχει διερευνηθεί μέχρι σήμερα, παρόλο που η ασβέστωση αποτελεί πολύ κοινή γεωργική πρακτική για τη βελτίωση όξινων εδαφών. Έτσι, από τα τέσσερα εδάφη που χρησιμοποιήθηκαν στην παραπάνω μελέτη (συγκριτική εξέταση της ικανότητας τεσσάρων εδαφών και της άμμου) επιλέχθηκαν το αμμοαργιλοπηλώδες και πηλώδες έδαφος, που επέδειξαν υψηλή και μέτρια ικανότητα προσρόφησης για την 3,4-DCA και χαρακτηρίζονται από ελαφρώς όξινο (pH = 6.2) και όξινο (pH = 5.3) pH, αντίστοιχα, ως καταλληλότερων για τη διερεύνηση ενδεχόμενης μεταβολής της προσροφητικής ικανότητας εξαιτίας μεταβολών του pH μέσω ασβέστωσης.

Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των τεσσάρων εδαφών και της άμμου, καθώς και η διερεύνηση της επίδρασης της μεταβολής του pH στην προσροφητική ικανότητα των όξινων εδαφών πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία (25 °C), η οποία εκφράζει περίπου το μέσο όρο των θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου στην προσροφητική ικανότητα των τριών εκ των τεσσάρων εδαφικών τύπων, όπως περιγράφεται παρακάτω.

Σημαντική θεωρήθηκε, επίσης, η διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου στην ικανότητα των εδαφών να προσροφούν την 3,4-DCA,

δεδομένου ότι δεν έχει επισημανθεί, μέχρι σήμερα, εκτεταμένη σχετική έρευνα στη διεθνή βιβλιογραφία. Στο σημείο αυτό διευκρινίζεται ότι δεν ήταν εφικτή η μελέτη των επιδράσεων άλλων μικρομετεωρολογικών παραμέτρων, εξαιτίας του τρόπου διενέργειας των πειραμάτων προσρόφησης, που περιελάμβαναν τον εγκλεισμό (σφραγισμένες κωνικές φιάλες) της υγρής φάσης (υδατικό διάλυμα της 3,4-DCA) και στερεής φάσης (πειραματικό έδαφος) και τη συνεχή κυκλική ανάδευσή τους σε μηχανικό αναδευτήρα ελεγχόμενης μόνο της θερμοκρασίας. Επίσης, διευκρινίζεται ότι στη διερεύνηση αυτή, επιλέχθηκαν πειραματικά εδάφη με αξιοσημείωτη διαφοροποίηση μεταξύ τους ως προς το σύνολο των εδαφικών τους ιδιοτήτων (αναλυτική αναφορά στην ενότητα 2.1.5). Έτσι, από τα προαναφερόμενα πειραματικά εδάφη, χρησιμοποιήθηκαν ο αμμοαργιλοπηλώδης, ο αργιλώδης και ο ιλυοαργιλώδης εδαφικός τύπος. Σχετικά με την επιλογή των συνθηκών θερμοκρασίας περιβάλλοντος, ελήφθησαν υπόψη δεδομένα θερμομετρικών συνθηκών σειράς ετών στον Ελλαδικό χώρο (κλιματικά στοιχεία σταθμών της Εθνικής Μετεωρολογικής Υπηρεσίας-ΕΜΥ για την περίοδο 1955 έως 1997 από Κορνάρο, 1999) και ειδικότερα οι μέγιστες και ελάχιστες θερμοκρασίες, οι τιμές των οποίων αντιπροσωπεύονται, κατά μέσο όρο, από δυο θερμοκρασιακά επίπεδα, τους 10 και 35⁰C.

2.1.1 Προέλευση, ιδιότητες και προετοιμασία εδαφικού υλικού

Οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε επιλεγμένα δείγματα⁴ αγροτικών εδαφών της Ελλάδος (Καλάβρυτα, Ημαθία, Καρδίτσα, Κορινθία), και σε καθαρή ποταμίσις άμμο⁵, η οποία χρησιμοποιήθηκε για σκοπούς σύγκρισης. Τα δείγματα εδάφους συλλέχθηκαν στα μέσα Ιουνίου από το επιφανειακό στρώμα (10 cm) καλλιεργούμενων εκτάσεων με οπωρώνες (τύπος εδάφους από την Ημαθία σημειούμενος ως ΗΜ), με αμπελώνες (τύποι εδάφους από την Κορινθία και την Καρδίτσα σημειούμενοι ως ΚΟΡ και ΚΑΡ, αντίστοιχα) και από το επιφανειακό στρώμα μη καλλιεργούμενου ορεινού βοσκότοπου (τύπος εδάφους από τα Καλάβρυτα σημειούμενος ως ΚΑΛ). Διευκρινίζεται ότι η άμμος θα αναφέρεται στο εξής ως τύπος εδάφους σημειούμενος ως ΑΜΜΟΣ.

⁴ Χορηγήθηκαν από το Εργαστήριο Μη Παρασιτικών Παθήσεων του Τμήματος Φυτοπαθολογίας του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου και προέκυψαν από δειγματοληψίες ώστε να εκφράζουν τις εδαφολογικές συνθήκες των συγκεκριμένων περιοχών.

⁵ Χορηγήθηκε από το Εργαστήριο Μη Παρασιτικών Παθήσεων του Τμήματος Φυτοπαθολογίας του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου και έχει χρησιμοποιηθεί ως αδρανές υπόστρωμα σε πειράματα θρέψης φυτών.

Τα εδάφη ΗΜ, ΚΟΡ και ΚΑΡ είχαν δεχθεί εντατική καλλιέργεια και τακτική λίπανση, σύμφωνα με καθιερωμένες πρακτικές που εφαρμόζονται στις αντίστοιχες περιοχές για πολλά χρόνια, πλην του εδάφους ΚΑΛ που δεν είχε δεχθεί καμία λίπανση ή άλλη επέμβαση πλην της περιοδικής βόσκησης προβάτων.

2.1.1.1 Προσδιορισμός εδαφικών ιδιοτήτων

Μετά την λειοτριβίση και το κοσκίνισμα των εδαφικών δειγμάτων (πέρασμα από κόσκινο διαμέτρου 2 mm) πραγματοποιήθηκε μηχανική και χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό των βασικών ιδιοτήτων των εδαφών. Οι δραστηριότητες αυτές έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Γεωργικής Χημείας του Τμήματος Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Η κοκκομετρική σύσταση των εδαφών προσδιορίστηκε με την μέθοδο Βουγιούκου (Gee and Bauder, 1986), η οποία βασίζεται στον νόμο του Stokes (περί ταχύτερης καθίζησης των χονδρόκοκκων υλικών σε στήλη ύδατος).

Για τον ποσοστιαίο (%) προσδιορισμό της ολικής οργανικής ουσίας εφαρμόστηκε η μέθοδος της υγρής οξείδωσης κατά Walkley-Black, η οποία στηρίζεται στην οξείδωση της οργανικής ουσίας από ένα ισχυρό οξειδωτικό μέσο ($K_2Cr_2O_7$, 1N) σε ισχυρό όξινο περιβάλλον (H_2SO_4) και την τιτλοδότηση της περίσσειας του οξειδωτικού μέσου με δισθενή θειικό σίδηρο ($FeSO_4 \cdot H_2O$, 0.5N) (Nelson and Sommers, 1982).

Ο προσδιορισμός της Ενεργότητας Ιόντων Υρογόνου (pH) πραγματοποιήθηκε σε αιώρημα εδάφους-νερού 1:1 μετά από χρόνο εξισορρόπησης μιας ώρας με τη βοήθεια πεχάμετρου (McLean, 1982), το οποίο προετοιμάστηκε με τη χρήση δυο ρυθμιστικών διαλυμάτων (pH=4 και pH=7).

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (ΙΑΚ) υπολογίστηκε με τη μέθοδο του οξικού νατρίου (Rhoades, 1982), σύμφωνα με την οποία οι θέσεις ανταλλαγής του εδαφικού κολλοειδούς καλύπτονται με Na^+ τα οποία, στη συνέχεια, αντικαθίστανται από NH_4^+ και τα εκροφηθέντα πλέον Na^+ μετρώνται σε φλογοφωτόμετρο.

Ο προσδιορισμός των ιδιοτήτων των πειραματικών εδαφών έχει ιδιαίτερη σημασία. Στην προκειμένη, όμως, περίπτωση καθορίζει, επιπλέον, και τις διαδικασίες αξιολόγησης και επιλογής των εδαφικών δειγμάτων που χρησιμοποιούνται στην

προσρόφηση της 3,4-DCA. Για το λόγο αυτό, κρίθηκε σκόπιμη η παράθεση των εδαφικών ιδιοτήτων στην ενότητα αυτή.

Η ταξινόμηση των εδαφών, σύμφωνα με το τριγωνικό διάγραμμα υφής του USDA (Singer and Munns, 1996) και οι ιδιότητες των εδαφών, δίνονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 26).

Πίνακας 26. *Ιδιότητες των πειραματικών εδαφών*

Κωδικός Εδάφους	pH	Τύπος Εδάφους	Μηχανική Σύσταση (%)			Οργανική ουσία (%)	ΙΑΚ (meq 100g ⁻¹)
			Άργιλος	Ίλύς	Άμμος		
ΚΑΛ	6.2	Αμμοαργιλοπηλώδες (Sandy clay loam)	20.6	20.0	59.4	4.29	20.26
ΗΜ	7.2	Αργιλώδες (Clay)	60.6	24.6	14.8	3.82	49.23
ΚΑΡ	5.3	Πηλώδες (Loam)	20.6	28.0	51.4	1.94	14.09
ΚΟΡ	7.8	Ίλυοαργιλώδες (Silty Clay)	46.6	48.6	4.8	1.34	18.70

2.1.2 Χρησιμοποιούμενες χημικές ενώσεις

Χρησιμοποιήθηκαν η 3,4-διχλωροανιλίνη: 3,4-DCA (C₆H₅Cl₂N) (M.B. = 162.02, καθαρότητα 99 %), το θειικό οξύ (H₂SO₄) (M.B. = 98.08, καθαρότητα 95-97%), το σουλφαμικό οξύ (H₃NO₃S) (M.B. = 97.09, καθαρότητα 99.3 %) και το ανθρακικό ασβέστιο (CaCO₃) (M.B. = 100.09, καθαρότητα 99.9%) της Fluka Chemicals, το νιτρώδες νάτριο (NaNO₂) (M.B. = 69.00, καθαρότητα 98 %) της British Drug Houses Ltd, η μεθανόλη (MeOH) (M.B. = 32.04, καθαρότητας 99.9 %) της Lab-Scan Analytical Sciences και το N-(Naphthyl)ethylene-diamine-dihydrochloride (C₁₂H₁₄N₂·2HCl) (M.B. = 259.18, καθαρότητα 96.0 %) της Merck.

Τα εφαρμοζόμενα, στα εδαφικά δείγματα, υδατικά διαλύματα όλων των συγκεντρώσεων της 3,4-DCA (25, 50, 100, 200 και 400 μM) παρασκευάζονταν από αρχικό διάλυμα 3,4-DCA συγκέντρωσης 40 mM (ή 6.48 g/l) σε μεθανόλη, κατόπιν διαδοχικών αραιώσεων με απιονισμένο νερό.

2.1.3 Απαιτούμενα όργανα και συσκευές

Για την ανακίνηση των δειγμάτων εδάφους (χρόνος εξισορρόπησης) χρησιμοποιήθηκε μηχανικός αναδευτήρας ελεγχόμενων συνθηκών (Controlled environment incubator shaker, New Brunswick Scientific Co, Inc. Edison, N.J. USA), για το διαχωρισμό των φάσεων χρησιμοποιήθηκε φυγόκεντρος (Meditronic BL-S, P-Selecta), για τον σπεκτροφωτομετρικό ποσοτικό προσδιορισμό της 3,4-DCA χρησιμοποιήθηκε σπεκτροφωτόμετρο (JASCO V-530, UV/VIS) και για τον ποσοτικό προσδιορισμό της 3,4-DCA με την υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης: HPLC (*high pressure liquid chromatography*) χρησιμοποιήθηκε υγρός χρωματογράφος υψηλής πίεσης Shimadzu (LC-10Avp Series).

2.1.4 Προσδιορισμός χρόνου εξισορρόπησης

Για τη διερεύνηση του χρόνου εξισορρόπησης (*equilibration time*) προσρόφησης της 3,4-DCA στο έδαφος, δηλαδή του απαιτούμενου χρόνου από την προσθήκη της 3,4-DCA στο έδαφος μέχρι την επίτευξη της μέγιστης προσρόφησης σε αυτό, επιλέχθηκε το έδαφος HM. Κριτήρια επιλογής του αποτέλεσαν το ποσοστό της οργανικής ουσίας που χαρακτηρίζεται από ενδιάμεσες τιμές, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα εδάφη και η τιμή του pH που πλησιάζει στο 7.0 (Πίνακας 26). Αναλυτικότερα, πραγματοποιήθηκε προσθήκη 20 ml υδατικού διαλύματος πέντε συγκεντρώσεων της 3,4-DCA: 25, 50, 100, 200 και 400 μM (ή 4.05, 8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 $\mu\text{g/ml}$) σε σφραγισμένες (διπλό παραφίλμ και αλουμινόχαρτο) κωνικές φιάλες των 100 ml που περιείχαν η κάθε μια από 2 g εδάφους. Οι κωνικές φιάλες με έξι επαναλήψεις (για κάθε συνδυασμό χρόνου και συγκέντρωσης) διατηρήθηκαν σε συνεχή κυκλική ανάδευση για 0, 24, 48 και 72 ώρες σε θερμοκρασία 25 $^{\circ}\text{C}$.

Η μεθοδολογία ανάλυσης των εδαφικών δειγμάτων και ποσοτικού προσδιορισμού της 3,4-DCA είναι η ίδια με αυτήν που εφαρμόστηκε στα πειράματα που ακολούθησαν, όπως περιγράφεται παρακάτω (ενότητα 2.1.5).

2.1.5 Διενέργεια πειραμάτων προσρόφησης της 3,4-DCA

Η συγκριτική εξέταση της ικανότητας των εδαφών ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ και ΑΜΜΟΣ να προσροφούν την 3,4-DCA, η διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην ικανότητα των εδαφών ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ να προσροφούν την 3,4-DCA και η διερεύνηση της επίδραση της μεταβολής του pH στην ικανότητα των εδαφών ΚΑΛ και ΚΑΡ να προσροφούν την 3,4-DCA, διενεργούνταν με την εφαρμογή της ακόλουθης μεθοδολογίας. Δηλαδή, της προσθήκης 20 ml υδατικού διαλύματος 3,4-DCA τεσσάρων συγκεντρώσεων: 50, 100, 200 και 400 μM (ή 4.0, 8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 $\mu\text{g/ml}$, αντίστοιχα) σε σφραγισμένες κωνικές φιάλες των 100 ml που περιείχαν η κάθε μια από 2 g κάθε τύπου εδάφους. Οι κωνικές φιάλες με έξι επαναλήψεις (για κάθε συνδυασμό τύπου εδάφους και συγκέντρωσης) διατηρούνταν σε συνεχή κυκλική ανάδευση στις 125 περιστροφές ανά λεπτό (rpm) σε μηχανικό αναδευτήρα ελεγχόμενων συνθηκών (New Brunswick Scientific Co, Inc. Edison, N.J. USA) για 48 ώρες που αποτελεί το χρόνο εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA, ο οποίος προσδιορίστηκε με τη μεθοδολογία που περιγράφεται στην ενότητα 2.1.4. Μετά την εξισορρόπηση τα εδαφικά εναιωρήματα (*soil suspensions*) μεταφέρονταν σε σωλήνες φυγοκέντρισης από πολυαιθυλένιο και φυγοκεντρούνταν για 10 min στις 5000 rpm σε φυγόκεντρο Meditronic BL-S (Selecta, Ισπανία). Τα υπερκείμενα διαλύματα συλλέγονταν, φιλτράρονταν (φίλτρα MN 616 1/4, \varnothing 125 mm) και χρησιμοποιούνταν για τον ποσοτικό προσδιορισμό της 3,4-DCA στο διάλυμα εξισορρόπησης.

Σημειώνεται ότι, με τη διενέργεια προκαταρκτικών πειραμάτων παραλείποντας το έδαφος και χρησιμοποιώντας πανομοιότυπες κωνικές φιάλες και υδατικά διαλύματα ιδίων συγκεντρώσεων της 3,4-DCA, διαπιστώθηκε μηδενική προσρόφηση της 3,4-DCA από τα υλικά των φιαλών. Με μια άλλη σειρά προκαταρκτικών πειραμάτων, στα οποία ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς πειραματική διαδικασία με αυτήν που περιγράφεται παραπάνω, διαπιστώθηκε, επίσης, αμελητέα μικροβιακή ή άλλη διάσπαση της 3,4-DCA κατά τη διάρκεια της περιόδου εξισορρόπησης. Στους ελέγχους αυτούς η εναπομείνουσα, στο σωλήνα φυγοκέντρισης, ποσότητα εδάφους εκχυλιζόταν με ακετόνη (3x20 ml) και η 3,4-DCA προσδιοριζόταν στο υπερκείμενο διάλυμα και στο εδαφικό εκχύλισμα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η ολική αναληψιμότητα της 3,4-DCA ήταν ικανοποιητική και κυμαινόταν μεταξύ 95 και 100 % (98-100% απουσία εδάφους και 95-96% μετά την εκχύλιση του εδάφους με

ακετόνη).

Επίσης, διευκρινίζεται ότι στη διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών επιλέχθηκαν τα τρία (ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ) από τα τέσσερα αρχικά εδάφη (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ και ΚΟΡ), δεδομένου ότι από τη σύγκριση των τελευταίων, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας, προέκυψε ότι τα εδάφη ΗΜ και ΚΑΡ διαθέτουν παρόμοια προσροφητική ικανότητα. Η επιλογή του εδάφους ΗΜ και όχι του ΚΑΡ βασίστηκε, επιπλέον, στο γεγονός ότι το έδαφος ΗΜ συγκεντρώνει (στο μεγαλύτερο μέρος) ενδιάμεσες ιδιότητες των άλλων δυο τύπων εδαφών (ΚΑΛ και ΚΟΡ), εν αντιθέσει με το έδαφος ΚΑΡ που παρουσιάζει πολλές ομοιότητες (Πίνακας 26). Το έδαφος ΚΑΡ έχει το ίδιο ποσοστό αργίλου και παραπλήσιο ποσοστό άμμου με το ΚΑΛ, παραπλήσιο ποσοστό οργανικής ουσίας με το ΚΟΡ, παραπλήσια τιμή ΙΑΚ με τα ΚΑΛ και ΚΟΡ, ενώ αντίθετα το ΗΜ έχει διαφορετικό (μεγαλύτερο) ποσοστό αργίλου από τα ΚΑΛ και ΚΟΡ, ενδιάμεσο ποσοστό άμμου από τα ΚΑΛ και ΚΟΡ, ενδιάμεσο ποσοστό οργανικής ουσίας από τα ΚΑΛ και ΚΟΡ και διαφορετική (μεγαλύτερη) ΙΑΚ από τα ΚΑΛ και ΚΟΡ, ενώ χαρακτηρίζεται από το μισό ποσοστό ιλύος σε σχέση με το έδαφος ΚΟΡ, που ούτως ή άλλως και το ΚΑΡ διαθέτει το μισό, σχεδόν, ποσοστό ιλύος σε σχέση με το ίδιο έδαφος.

2.1.5.1 Ασβέστωση των όξινων εδαφών

Στα πειράματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν τα ελαφρώς όξινα εδάφη ΚΑΛ και ΚΑΡ με τιμές pH 6.2 και 5.3, αντίστοιχα (Πίνακας 26). Έτσι, δείγματα βάρους 150 g από κάθε τύπο εδάφους, με τρεις επαναλήψεις, αναμείχθηκαν σε 5 αναλογίες με CaCO₃: 0% (μάρτυρες), 1%, 2%, 4%, και 8% και, στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε δοχεία από ενισχυμένη πολυστερίνη, όπου ποτίζονταν από τη βάση των δοχείων που διέθεταν τρύπες αποστράγγισης. Τα εδάφη διατηρήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (18-20 °C) για 1 εβδομάδα με τακτικό πότισμα, έτσι ώστε να διατηρείται η υγρασία στο επίπεδο της εδαφικής υδατοϊκανότητας. Στη συνέχεια, τα εδαφικά δείγματα αποξηράνθηκαν στους 40 °C σε φούρνο ανακυκλούμενου αέρα και ακολούθησε μέτρηση του pH κατόπιν δειγματοληψίας 20 g από κάθε δείγμα εδάφους. Όλα τα δείγματα, που δέχθηκαν χειρισμό με ίσες ή μεγαλύτερες αναλογίες του 1% CaCO₃, βρέθηκε ότι είχαν pH 7.8 και οι μάρτυρες (0% CaCO₃) διατήρησαν τις αρχικές τιμές pH (pH = 6.2 για το έδαφος ΚΑΛ και pH = 5.3 για το έδαφος ΚΑΡ). Η ασβέστωση,

δηλαδή, των εδαφών στις αυξανόμενες ποσότητες CaCO_3 έδειξε ότι το 1% CaCO_3 ήταν επαρκές για την αύξηση του pH και των δυο εδαφών έως το 7.8, δεδομένου ότι, μεγαλύτερες ποσότητες CaCO_3 έως το 8%, δεν προκάλεσαν μεγαλύτερη αύξηση του pH).

Εφόσον η ασβέστωση και των δυο τύπων εδάφους υπήρξε αποτελεσματική με την προσθήκη 1% CaCO_3 , τα δείγματα, που δέχθηκαν το χειρισμό με 1% CaCO_3 και οι αντίστοιχοι μάρτυρες (0 % CaCO_3), χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της επίδρασης της ασβέστωσης στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών, ακολουθώντας την ίδια ακριβώς διαδικασία, όπως αναφέρεται στην ενότητα 2.1.5.

2.1.5.2 Ποσοτικός προσδιορισμός της 3,4-DCA

Όπως έχει ήδη αναφερθεί (ενότητα 2.1.5), μετά την εξισορρόπηση του φαινομένου της προσρόφησης, τα εδαφικά εναιωρήματα φυγοκεντρούνταν και τα υπερκείμενα διαλύματα, που προέκυπταν, χρησιμοποιούνταν μετά από φιλτράρισμα για τον ποσοτικό προσδιορισμό της 3,4-DCA στο διάλυμα εξισορρόπησης. Για το σκοπό αυτό εφαρμόστηκε η σπεκτροφωτομετρική μέθοδος και η μέθοδος HPLC. Επισημαίνεται ότι, με τη διενέργεια προκαταρκτικών πειραμάτων, διαπιστώθηκε ότι οι δυο μέθοδοι (σπεκτροφωτομετρία και HPLC) παρουσίασαν συγκρίσιμα αποτελέσματα.

Σε κάθε περίπτωση, ο υπολογισμός της προσροφημένης ποσότητας της 3,4-DCA πραγματοποιούνταν με αφαίρεση από την αρχική συγκέντρωση υδατικού διαλύματος 3,4-DCA που εφαρμοζόταν στο έδαφος, της προσδιορισμένης συγκέντρωσης της 3,4-DCA στο διάλυμα εξισορρόπησης.

Ο σπεκτροφωτομετρικός προσδιορισμός της 3,4-DCA έγινε με τη μεθοδολογία που αναφέρεται από τους Hoagland et al. (1974) και περιγράφεται στο Κεφάλαιο 1 (ενότητα 1.1.3). Επισημαίνεται ότι η εφαρμογή της μεθοδολογίας αυτής γινόταν μετά από ογκομέτρηση κάθε υπερκείμενου διαλύματος στα 15 ml, την οξίνιση με προσθήκη 2.5 ml H_2SO_4 2M και τη συντήρησή του στους 9.0 °C για 24 ώρες. Ακολουθούσε, πάλι, φυγοκέντριση των υπερκείμενων διαλυμάτων στις 5.000 στροφές για 10 min και εφαρμογή κατάλληλων αραιώσεων σε αυτά με απιονισμένο νερό, ώστε να εμπεριέχονται οι μετρήσεις στο γραμμικό τμήμα της απορρόφησης. Στο τελικό στάδιο λαμβάνονταν 3.5 ml από κάθε δείγμα τα οποία υποβάλλονταν στη σπεκτροφωτομετρική μέθοδο ποσοτικού προσδιορισμού της 3,4-DCA. Μετά το

πέρας του απαραίτητου χρόνου για την ανάπτυξη χρώματος (15 min), ο προσδιορισμός της απορρόφησης γινόταν σε μήκος κύματος 555 nm, ενώ η συγκέντρωση της 3,4-DCA στο διάλυμα εξισορρόπησης υπολογιζόταν με την εφαρμογή γραμμικής εξίσωσης που περιέγραφε την καμπύλη αναφοράς που προέκυπτε για εύρος συγκεντρώσεων της 3,4-DCA από 1 έως 8 µg/ml. Η ακρίβεια προσδιορισμού της μεθόδου, στο γραμμικό εύρος των 1-8 mg/ml, κυμαινόταν μεταξύ $\pm 5.4-7.2\%$. Ο σπεκτροφωτομετρικός προσδιορισμός χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση δειγμάτων των προκαταρκτικών δοκιμών των πειραμάτων.

Ο προσδιορισμός της 3,4-DCA, με την υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC), έγινε σύμφωνα με τη μεθοδολογία που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο Ζιζανιολογίας του Μ.Φ.Ι. από τους Γιαννοπολίτης και Κατή και τυγχάνει εφαρμογής (Balayiannis et al., 2007) μέχρι σήμερα. Πιο συγκεκριμένα, μετά από την προετοιμασία (φυγοκέντριση εδαφικών εναιωρημάτων και φιλτράρισμα υπερκείμενων) το κάθε δείγμα, μέσω φίλτρου PTFE (μέγεθος πόρων 0.45 µm) εγκατεστημένου σε σύριγγα μίας χρήσης, φιλτράρονταν απευθείας σε δειγματοληπτικό γυάλινο φιαλίδιο χωρητικότητας 1.5 ml, που έφερε βιδωτό πώμα με προσαρμοσμένο διάφραγμα PTFE από σιλικόνη. Ο όγκος έγχυσης ήταν 50 µl. Για την εκτέλεση της HPLC ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε ο υγρός χρωματογράφος υψηλής πίεσης Shimadzu που ήταν εξοπλισμένος με μια αντλία, ένα θερμαντήρα στήλης και έναν ανιχνευτή συστοιχίας (σειράς) φωτοδιοδίων Shimadzu. Η αναλυτική στήλη, που χρησιμοποιήθηκε, ήταν η Genesis C18 (250mm x 4.6mm i.d., μέγεθος κόκκων 5µm) αντίστροφης φάσης, με μια προστήλη C18. Η θερμοκρασία του θερμαντήρα ήταν 40 °C.

Χρησιμοποιήθηκε η βαθμιδωτή έκλυση (*gradient elution*), εφαρμόζοντας τη μεθανόλη (διάλυμα Α) και ένα ρυθμιστικό διάλυμα οξικού άλατος με pH 5.2 (διάλυμα Β) σε προγραμματισμό διάρκειας 37 λεπτών με σταθερό ρυθμό ροής το 1 ml ανά λεπτό. Κατά τα πρώτα 20 λεπτά, η έκλυση ήταν ισοκρατική (*isocratic elution*) σε αναλογία 47%A : 53%B. Κατά το χρονικό διάστημα των 20-30 min γινόταν γραμμική βαθμιδωτή έκλυση (*linear gradient elution*) από την αναλογία 47%A : 53%B στην αναλογία 60%A : 40%B. Κατά το διάστημα 30.00-30.01 min το πρόγραμμα μετέβαινε από την αναλογία 60%A : 40%B στην αναλογία 47%A : 53%B και, στη συνέχεια, μέχρι το πέρας της διαδικασίας (δηλαδή κατά τα 30.01-37.00 min) επέστρεφε στην ισοκρατική έκλυση 47%A : 53%B για την εξισορρόπηση της στήλης. Όλοι οι διαλύτες εξαερώνονταν σε εξαερωτή κενού (Shimadzu). Η

ανίχνευση της 3,4-DCA πραγματοποιούνταν σε μήκος κύματος 243 nm, ενώ για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της 3,4-DCA εφαρμόζοταν εξίσωση βαθμονόμησης (γραμμική εξίσωση) που περιέγραφε καμπύλη αναφοράς σε εύρος συγκεντρώσεων της 3,4-DCA από 10 έως 150 μM . Η ακρίβεια προσδιορισμού της μεθόδου, στο γραμμικό εύρος των 10-150 μM , κυμαινόταν μεταξύ ± 1.3 -2.7%. Ο προσδιορισμός με τη μέθοδο HPLC χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση δειγμάτων των τελικών δοκιμών όλων των πειραμάτων.

2.1.5.3 Συνθήκες θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου

Ο χρόνος εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA στο έδαφος ΗΜ, η σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των εδαφών ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ και ΑΜΜΟΣ, καθώς και η διερεύνηση της επίδρασης της μεταβολής του pH στην προσροφητική ικανότητα των όξινων εδαφών ΚΑΛ και ΚΑΡ πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία (25 $^{\circ}\text{C}$), η οποία εκφράζει περίπου το μέσο όρο των θερμοκρασιών που χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ (10 και 35 $^{\circ}\text{C}$).

2.1.6 Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με την ανάλυση της διακύμανσης (ANOVA) που εκτελέστηκε με τη βοήθεια του στατιστικού πακέτου SPSS[®]. Η εκτίμηση της σημαντικότητας των αποτελεσμάτων πάνω στο χρόνο εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA (έδαφος ΗΜ), στη σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των εδαφών (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) και στην επίδραση της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΟΡ) έγινε με σύγκριση των μέσων όρων κάθε επέμβασης σύμφωνα με τη δοκιμή Tukey's HSD, σε επίπεδο σημαντικότητας 5%.

Σημειώνεται ότι, δεδομένης της σημαντικής αλληλεπίδρασης των πηγών παραλλακτικότητας (παράγοντες χρόνος και αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA και παράγοντες εδαφικός τύπος και αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA) που προέκυψε από την ανάλυση της διακύμανσης στις εξεταζόμενες παραμέτρους, το μελετώμενο

διπαραγοντικό πείραμα αντιμετωπίστηκε ως δυο ξεχωριστά μονοπαραγοντικά πειράματα, συγκρίνοντας τους μέσους των επεμβάσεων μεταξύ τους (Καλτσίκης, 1989; Matsoukis and Chronopoulou-Sereli, 2005; Matsoukis et al., 2009).

Η εκτίμηση της σημαντικότητας των αποτελεσμάτων πάνω στη διερεύνηση της επίδρασης της μεταβολής του pH στην προσροφητική ικανότητα όξινων εδαφών (ΚΑΛ, ΚΑΡ) έγινε με σύγκριση των μέσων όρων κάθε επέμβασης, σύμφωνα με τη δοκιμή t, σε επίπεδο σημαντικότητας 5%.

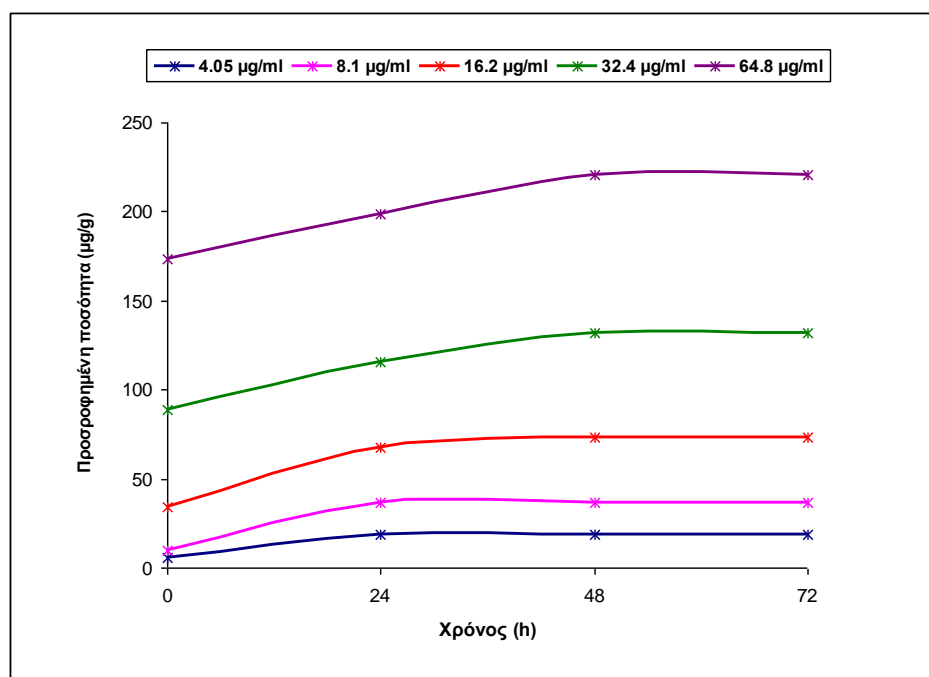
Συνολικά, στην έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκαν 480 δείγματα από τα εδάφη. Πιο συγκεκριμένα, στο πειραματικό σχήμα που αφορούσε τον προσδιορισμό του χρόνου εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA από το έδαφος ΗΜ, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 120 δείγματα εδάφους (1 τύπος εδάφους x 6 επαναλήψεις x 5 συγκεντρώσεις: 25, 50, 100, 200, 400 μM x 4 χρόνους: 0, 24, 48, 72 ώρες). Στο πειραματικό σχήμα, που αφορούσε τη συγκριτική εξέταση της ικανότητας πέντε τύπων εδαφών (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) να προσροφούν την 3,4-DCA, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 120 δείγματα εδάφους (5 τύποι εδάφους x 6 επαναλήψεις x 4 συγκεντρώσεις: 50, 100, 200, 400 μM x 1 χρόνο: 48 ώρες). Στο πειραματικό σχήμα, που αφορούσε τη διερεύνηση της επίδρασης της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου στην ικανότητα τριών τύπων εδαφών (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΟΡ) να προσροφούν την 3,4-DCA, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 144 δείγματα εδάφους (3 τύποι εδάφους x 6 επαναλήψεις x 4 συγκεντρώσεις: 50, 100, 200, 400 μM x 1 χρόνο x 2 επίπεδα θερμοκρασίας: 10 $^{\circ}\text{C}$ και 35 $^{\circ}\text{C}$). Στο πειραματικό σχήμα, που αφορούσε τη διερεύνηση της επίδρασης της μεταβολής του pH στην προσροφητική ικανότητα των όξινων εδαφών (ΚΑΛ και ΚΑΡ) να προσροφούν την 3,4-DCA, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 96 δείγματα εδάφους (2 τύποι εδάφους x 6 επαναλήψεις x 4 συγκεντρώσεις: 50, 100, 200, 400 μM x 1 χρόνο: 48 ώρες x 2 αναλογίες CaCO_3 : 0% και 1%).

Σημειώνεται ότι, πέραν των 480 δειγμάτων εδάφους, χρησιμοποιήθηκαν, επιπλέον, 30 δείγματα εδάφους των εδαφικών τύπων ΚΑΛ και ΚΑΡ για τη διενέργεια της ασβέστωσης (2 τύποι εδάφους x 3 επαναλήψεις x 1 εβδομάδα x 5 αναλογίες CaCO_3 : 0, 1, 2, 4 και 8%).

2.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

2.2.1 Χρόνος εξισορρόπησης.

Η μεταβολή προσρόφησης της 3,4-DCA με το χρόνο, μετά την εφαρμογή πέντε αρχικών συγκεντρώσεων (4.05, 8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 µg/ml) της 3,4-DCA στο έδαφος ΗΜ, παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 2. Από την απεικόνιση των αποτελεσμάτων διαπιστώνεται ότι η διαδικασία της προσρόφησης ξεκινάει ταχύτατα μετά την προσθήκη της 3,4-DCA στο έδαφος και ότι το φαινόμενο ολοκληρώνεται κατά τις πρώτες 24 ώρες μετά την προσθήκη των δυο κατώτερων αρχικών συγκεντρώσεων (4.05 και 8.1 µg/ml). Παρόλα αυτά, κάποια, επιπλέον, ποσότητα της 3,4-DCA προσροφάται και κατά τις επόμενες 24 ώρες, μόνο μετά την προσθήκη των υψηλότερων συγκεντρώσεων (16.2, 32.4 και 64.8 µg/ml).



Διάγραμμα 2. Προσρόφηση της 3,4-DCA στο έδαφος ΗΜ σε σχέση με το χρόνο (0, 24, 48, και 72 h), σε πέντε αρχικές συγκεντρώσεις (4.05, 8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 µg/ml) και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου 25 °C.

Από την ανάλυση της διακύμανσης (Πίνακας 27) διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του χρόνου και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδρασή τους στην προσρόφησης της (µg/g εδάφους) στο έδαφος ΗΜ.

Πίνακας 27. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του χρόνου (XP) και της αρχικής συγκέντρωσης (ΑΣ) της 3,4-DCA ($\mu\text{g/ml}$) στην προσρόφησή της ($\mu\text{g/g}$) στο έδαφος ΗΜ.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
XP	3	23.26×10^3 ⁽¹⁾	7.75×10^3	122.09×10^4 ^{***}
ΑΣ	4	56.18×10^4	14.05×10^4	2212.22×10^4 ^{***}
XP x ΑΣ	12	3.87×10^3	0.32×10^3	5.07×10^4 ^{***}
Υπόλοιπο	100	0.64	0.006	
Σύνολο	119	14.69×10^5		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΗΜ: Εδαφικός τύπος Ημαθίας.

XP: Χρόνος (0, 24, 48, 72h).

ΑΣ: Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (4.05, 8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$).

⁽¹⁾ Στις τιμές που εκφράζονται ως δυνάμεις του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

^{***}: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Οι παραπάνω διαπιστώσεις που προκύπτουν από το Διάγραμμα 2 επιβεβαιώνονται και από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προσρόφησης που παρουσιάζονται στον Πίνακα 28. Από τα δεδομένα του πίνακα προκύπτει ότι, στις δυο κατώτερες συγκεντρώσεις (4.05 και 8.1 $\mu\text{g/ml}$), η προσρόφηση ολοκληρώνεται στο πρώτο 24ωρο, δεδομένου ότι δεν σημειώνονται σημαντικές διαφορές στην προσρόφηση της 3,4-DCA μεταξύ των 24, 48 και 72 ωρών.

Η επιπλέον προσρόφηση της 3,4-DCA που παρατηρείται στις υψηλότερες συγκεντρώσεις (16.2, 32.4 και 64.8 $\mu\text{g/ml}$) επιβεβαιώνεται από τις σημαντικές διαφορές που προκύπτουν μεταξύ των 24 και 48 ωρών, πέραν των οποίων δεν παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές (μη σημαντικές διαφορές μεταξύ 48 και 72 ωρών). Σε όλους τους χρόνους σημειώνονται, ωστόσο, σημαντικές διαφορές μεταξύ των αρχικών συγκεντρώσεων της 3,4-DCA, διαπιστώνεται, δηλαδή, στατιστικά σημαντική αύξηση της προσροφημένης ποσότητας ($\mu\text{g/g}$) της 3,4-DCA, με την αύξηση των συγκεντρώσεών της.

Πίνακας 28. Επίδραση του χρόνου (0, 24, 48 και 72h) και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (4.05, 8.1, 16.2, 32.4, 64.8 µg/ml) στην προσρόφησή της (µg/g εδάφους) στο έδαφος ΗΜ.

Προσροφημένη ποσότητα της 3,4-DCA (µg/g εδάφους)								
Χρόνος (h)	Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (µg/ml)							
	4.05	8.1	16.2	32.4	64.8			
0	5.48±0.07 ¹ a ² a ³	9.94±0.03 a b	34.49±0.06 a c	88.74±0.01 a d	173.20±0.01 a e			
24	18.55±0.06 b a	36.94±0.03 b b	67.89±0.07 b c	115.54±0.02 b d	198.74±0.01 b e			
48	18.58±0.01 b a	36.96±0.01 b b	73.43±0.02 c c	132.10±0.01 c d	220.70±0.01 c e			
72	18.60±0.01 b a	36.98±0.01 b b	73.44±0.01 c c	132.14±0.01 c d	220.73±0.02 c e			

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΗΜ: Εδαφικός τύπος Ημαθίας.

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς το χρόνο σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς την αρχική συγκέντρωση σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

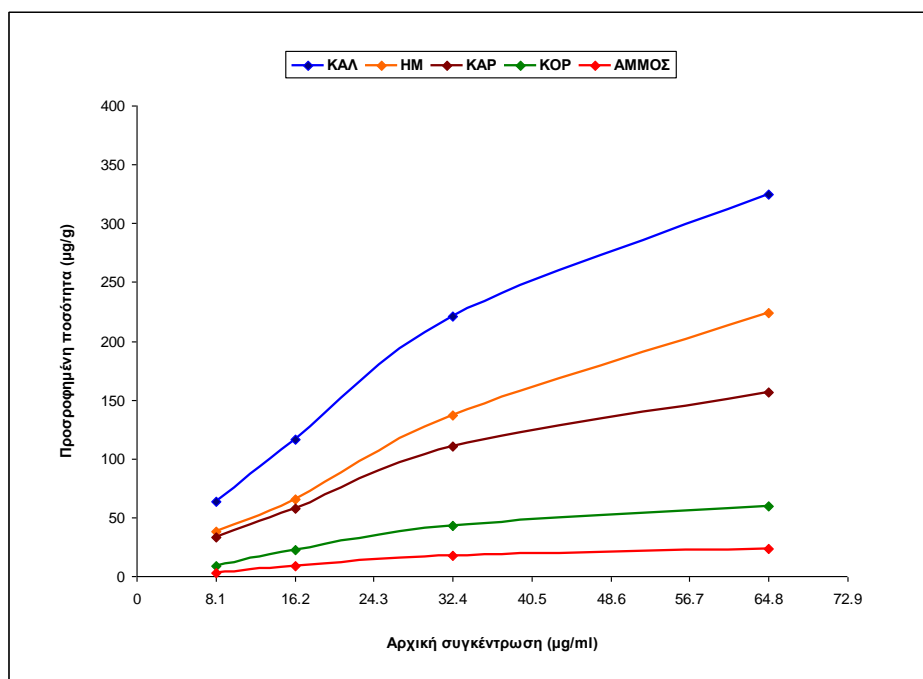
Δεδομένου ότι το μεγαλύτερο μέρος της προσρόφησης ολοκληρώνεται εντός 24 ωρών, ενώ κάποια, επιπλέον, προσρόφηση λαμβάνει χώρα και κατά τις επόμενες 24 ώρες (μόνο σε υψηλότερες συγκεντρώσεις), η διερεύνηση της προσρόφησης, σε όλα τα πειράματα που ακολούθησαν, πραγματοποιήθηκε στο διάστημα των 48 ωρών, που χρησιμοποιήθηκε ως χρόνος εξισορρόπησης.

Τα παραπάνω αποτελέσματα που αφορούν την ολοκλήρωση του φαινομένου της προσρόφησης στα χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης (4.05, 8.1 µg/ml) βρίσκονται σε συμφωνία με αυτά των Hsu and Bartha (1974) που μελέτησαν την προσρόφηση της χλωροανιλίνης σε επίπεδο συγκέντρωσης 5ppm στους 28 °C σε ένα αμμοαργιλώδες έδαφος και διαπίστωσαν την ταχύτατη δέσμευσή της από την οργανική ουσία του εδάφους, που, σχεδόν, ολοκληρώθηκε στο διάστημα μιας ημέρας. Αυτό δεν παρατηρείται βέβαια στις υψηλότερες συγκεντρώσεις.

2.2.2 Προσροφητική ικανότητα εδαφών.

Τα πειραματικά αποτελέσματα σύγκρισης των 5 εδαφικών τύπων (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ), ως προς την ικανότητα προσρόφησης της 3,4-DCA σε θερμοκρασία 25 °C, παρουσιάζονται σχηματικά στο Διάγραμμα 3. Από το διάγραμμα αυτό διαπιστώνεται η αύξηση της προσροφημένης ποσότητας (µg/g) της 3,4-DCA

και στους 5 εδαφικούς τύπους, με την αύξηση των, αρχικά, εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεών της. Επισημαίνεται, ωστόσο, ότι η αύξηση αυτή της προσρόφησης δεν είναι ανάλογη της αύξησης των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων και διαφέρει μεταξύ των εξεταζόμενων εδαφών. Συγκεκριμένα, η κατάταξη των εδαφών, σύμφωνα με την προσρόφηση της 3,4-DCA με την αυξανόμενη αρχική της συγκέντρωση, παρουσιάζει την ακόλουθη φθίνουσα σειρά: ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ και ΑΜΜΟΣ.



Διάγραμμα 3. Προσρόφηση της 3,4-DCA σε πέντε τύπους εδάφους (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) σε σχέση με τις τέσσερις εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις (8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 μg/ml) στους 25.0 °C.

Από την ανάλυση της διακύμανσης (Πίνακας 29) διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του εδαφικού τύπου και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδρασή τους στην προσρόφηση της (μg/g εδάφους) στους πέντε εδαφικούς τύπους.

Πίνακας 29. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του εδαφικού τύπου (ET) και της αρχικής συγκέντρωσης (ΑΣ) της 3,4-DCA ($\mu\text{g/ml}$) στην προσρόφησή της ($\mu\text{g/g}$ εδάφους).

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ET	4	43.38×10^4 ⁽¹⁾	10.84×10^4	$331.08 \times 10^{3***}$
ΑΣ	3	29.16×10^4	9.72×10^4	$296.80 \times 10^{3***}$
ET x ΑΣ	12	13.79×10^4	1.15×10^4	$35.08 \times 10^{3***}$
Υπόλοιπο	100	32.75	0.33	
Σύνολο	119	17.65×10^5		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ET: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων (ΚΑΛ), Ημαθίας (ΗΜ), Καρδίτσας (ΚΑΡ), Κορινθίας (ΚΟΡ) και άμμου (ΑΜΜΟΣ).

ΑΣ: Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$).

⁽¹⁾ Στις τιμές που εκφράζονται ως δυνάμεις του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

***: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Η επίδραση αυτή επιβεβαιώνεται και από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων του Πίνακα 30.

Πίνακας 30. Επίδραση του εδαφικού τύπου (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$) στην προσρόφησή της ($\mu\text{g/g}$ εδάφους).

Τύπος εδάφους	Προσροφημένη ποσότητα της 3,4-DCA ($\mu\text{g/g}$ εδάφους)			
	Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA ($\mu\text{g/ml}$)			
	8.1	16.2	32.4	64.8
ΚΑΛ	63.79 ± 0.29 ¹ a ² a ³	116.80 ± 0.06 a b	220.70 ± 0.82 a c	324.28 ± 0.28 a d
ΗΜ	37.70 ± 0.10 b a	65.60 ± 0.14 b b	136.50 ± 0.14 b c	224.40 ± 0.17 b d
ΚΑΡ	33.71 ± 0.15 c a	57.30 ± 0.11 c b	110.30 ± 0.18 c c	156.10 ± 0.11 c d
ΚΟΡ	8.60 ± 0.14 d a	22.50 ± 0.10 d b	43.50 ± 0.06 d c	59.50 ± 0.13 d d
ΑΜΜΟΣ	3.30 ± 0.14 e a	8.40 ± 0.14 e b	17.50 ± 0.04 e c	23.40 ± 0.10 e d

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

Τύπος εδάφους Καλαβρύτων (ΚΑΛ), Ημαθίας (ΗΜ), Καρδίτσας (ΚΑΡ), Κορινθίας (ΚΟΡ) και άμμου (ΑΜΜΟΣ).

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τον τύπο εδάφους σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

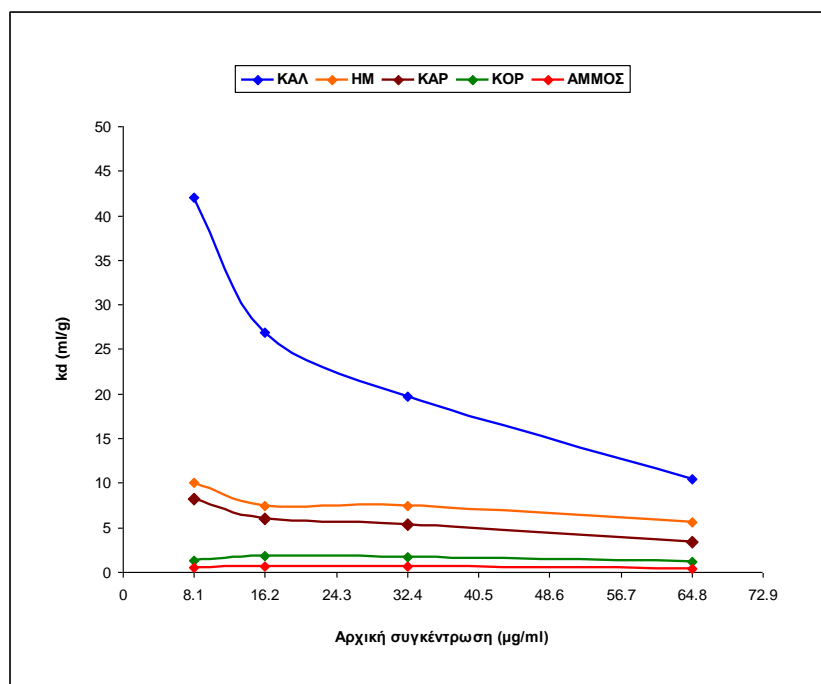
⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς την αρχική συγκέντρωση σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Από τον Πίνακα 30 διαπιστώνεται ότι, σε όλες τις εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις της 3,4-DCA, προκύπτουν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των μελετώμενων εδαφικών τύπων. Επιπλέον, σε κάθε τύπο εδάφους επισημαίνονται στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα της 3,4-DCA που προσροφάται μεταξύ των αρχικών συγκεντρώσεων που επιβεβαιώνουν τη σημαντική αύξηση του φαινομένου προς τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Πιο συγκεκριμένα, από τα δεδομένα του πίνακα, φαίνεται η σημαντικά υψηλότερη προσροφητική ικανότητα του εδάφους ΚΑΛ, σε σχέση με τα υπόλοιπα εδάφη σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων. Ακολουθούν τα ενδιάμεσης προσροφητικής ικανότητας εδάφη ΗΜ και ΚΑΡ, στα οποία σημειώνεται λιγότερο διαφοροποιημένη η προσρόφηση της 3,4-DCA στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις (8.1 και 16.2 $\mu\text{g/ml}$) και περισσότερο διαφοροποιημένη στις υψηλότερες συγκεντρώσεις (32.4 και 64.8 $\mu\text{g/ml}$). Στα χαμηλότερης προσροφητικής ικανότητας εδάφη ΚΟΡ και ΑΜΜΟΣ, η προσρόφηση της 3,4-DCA παρουσιάζεται αρκετά μειωμένη και λιγότερο αυξανόμενη μεταξύ των αρχικών συγκεντρώσεων, ιδιαίτερα στην ΑΜΜΟ. Από τα δεδομένα προσρόφησης της 3,4-DCA, που παρουσιάζονται στον Πίνακα 30, υπολογίστηκε ο γραμμικός συντελεστής κατανομής K_d (*distribution coefficient*), της 3,4-DCA, μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης με εφαρμογή της εξίσωσης $K_d = C_s/C_e$, όπου C_s είναι η συγκέντρωση της 3,4-DCA που προσροφήθηκε σε $\mu\text{g/g}$ και C_e είναι η συγκέντρωση της 3,4-DCA στο διάλυμα εξισορρόπησης σε $\mu\text{g/ml}$. Από την γραφική απεικόνιση των αποτελεσμάτων, για τις τιμές του K_d (Διάγραμμα 4), διακρίνεται η μειωτική τάση του συντελεστή με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, αλλά και η διαφοροποίηση της τάσης αυτής μεταξύ των εδαφών.

Από την ανάλυση της διακύμανσης (Πίνακας 31), διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του εδαφικού τύπου και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδρασή τους στην κατανομή της στους πέντε εδαφικούς τύπους.

Η μειωτική τάση του συντελεστή K_d , με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, αλλά και η διαφοροποίηση της τάσης αυτής μεταξύ των εδαφών που είναι εμφανή στο Διάγραμμα 4, επιβεβαιώνονται από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων του Πίνακα 32. Συγκεκριμένα, η υψηλότερη τιμή του K_d καταγράφεται για το έδαφος ΚΑΛ, όπου ο συντελεστής μειώνεται σημαντικά από τα 42.04 ml/g στα 10.46 ml/g (κατά 4 φορές) για αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης

από τα 8.1 στα 64.8 $\mu\text{g/ml}$. Οι τιμές του K_d για τα εδάφη ΗΜ και ΚΑΡ είναι πολύ μικρότερες σε σύγκριση με το έδαφος ΚΑΛ, όπου για την ίδια αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης (8.1 έως 64.8 $\mu\text{g/ml}$), η τάση μείωσης του K_d είναι πολύ μικρότερη σε σχέση με αυτή που παρατηρείται στο έδαφος ΚΑΛ.



Διάγραμμα 4. Συντελεστής κατανομής (K_d) της 3,4-DCA σε πέντε τύπους εδάφους (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) σε σχέση με τις τέσσερις εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις (8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 $\mu\text{g/ml}$) στους 25.0 $^{\circ}\text{C}$.

Πίνακας 31. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του εδαφικού τύπου (ΕΤ) και της αρχικής συγκέντρωσης (ΑΣ) της 3,4-DCA ($\mu\text{g/ml}$) στο συντελεστή κατανομής (K_d).

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ΕΤ	4	9215.09	2303.77	$94.72 \times 10^{2***}$
ΑΣ	3	1062.37	354.12	$14.56 \times 10^{2***}$
ΕΤ x ΑΣ	12	2269.06	189.09	$7.77 \times 10^{2***}$
Υπόλοιπο	100	24.32	0.24	
Σύνολο	119	20318.17		

3,4-DCA: 3,4-διγλωροανιλίνη.

ΕΤ: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων (ΚΑΛ), Ημαθίας (ΗΜ), Καρδίτσας (ΚΑΡ), Κορινθίας (ΚΟΡ) και άμμου (ΑΜΜΟΣ).

ΑΣ: Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$).

***: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Πίνακας 32. Επίδραση του εδαφικού τύπου (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$) στο συντελεστή κατανομής (K_d).

Συντελεστής κατανομής (K_d) της 3,4-DCA ($\text{ml}/\mu\text{g}$)					
Τύπος εδάφους	Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA ($\mu\text{g/ml}$)				
	8.1	16.2	32.4	64.8	
ΚΑΛ	42.04±0.872 ¹ a ² a ³	26.84±0.048 a b	19.66±0.196 a c	10.46±0.017 a d	
ΗΜ	10.03±0.050 b a	7.50±0.026 b b	7.40±0.012 b b	5.67±0.007 b c	
ΚΑΡ	8.22±0.062 c a	6.06±0.017 c b	5.33±0.013 c c	3.44±0.003 c d	
ΚΟΡ	1.37±0.025 d c	1.81±0.010 d a	1.65±0.003 d b	1.11±0.003 d d	
ΑΜΜΟΣ	0.49±0.022 d b	0.62±0.011 e a	0.61±0.001 e a	0.41±0.002 e c	

3,4-DCA: 3,4-δihλωροανιλίνη.
 Τύπος εδάφους Καλαβρύτων (ΚΑΛ), Ημαθίας (ΗΜ), Καρδίτσας (ΚΑΡ), Κορινθίας (ΚΟΡ) και άμμου (ΑΜΜΟΣ).
⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.
⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τον τύπο εδάφους σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.
⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς την αρχική συγκέντρωση σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Οι τιμές του K_d , για το έδαφος ΚΟΡ και για την ΑΜΜΟ, είναι οι μικρότερες, ενώ η αντίστοιχη τάση μείωσης δεν φαίνεται να επηρεάζεται στον ίδιο βαθμό από την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, δεδομένου ότι παρατηρείται πολύ μικρή διαφοροποίηση των τιμών K_d μεταξύ των αρχικών συγκεντρώσεων, κάτι που γίνεται ιδιαίτερα εμφανές στην ΑΜΜΟ. Επισημαίνεται ότι, για τα εδάφη ΚΟΡ και ΑΜΜΟΣ, η μείωση των τιμών K_d παρατηρείται από τη δεύτερη κατά σειρά μεγέθους συγκέντρωση (16.2 $\mu\text{g/ml}$).

Γενικά, από τα δεδομένα του Πίνακα 32 διαπιστώνεται η στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση των εδαφών ως προς την κατανομή της 3,4-DCA σε όλα τα επίπεδα των αρχικών συγκεντρώσεων πλην της μικρότερης συγκέντρωσης (8.1 $\mu\text{g/ml}$), όπου δεν παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές του K_d μεταξύ των χαμηλής προσροφητικής ικανότητας εδαφών ΚΟΡ και ΑΜΜΟΣ. Παρατηρείται, επιπλέον, στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση του συντελεστή K_d μεταξύ των αρχικών συγκεντρώσεων σε όλα τα εξεταζόμενα εδάφη (πλην της περίπτωσης του εδάφους ΗΜ όπου δεν παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων 16.2 και 32.4 $\mu\text{g/ml}$).

Στον Πίνακα 33 παρατίθενται οι τιμές του K_d για κάθε τύπο εδάφους και

αποτελούν τους μέσους όρους των συντελεστών που προκύπτουν για όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων σε κάθε έδαφος και κυμαίνονται από τα 24.75 ml/g για το έδαφος ΚΑΛ έως τα 0.53 ml/g για την ΑΜΜΟ. Από τις τιμές αυτές του K_d και τον περιεχόμενο οργανικό άνθρακα των εδαφών ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ και ΚΟΡ, υπολογίστηκαν, επιπλέον, οι αντίστοιχες σταθερές προσρόφησης ανά γραμμάριο οργανικού άνθρακα⁶ στο έδαφος K_{oc} (*adsorption constant per gram of the organic carbon in soil*) με εφαρμογή της εξίσωσης: $K_{oc} = (K_d/OC) \times 100$.

Πίνακας 33. Μέσες τιμές του συντελεστή κατανομής K_d (ml/g) και της σταθεράς προσρόφησης ανά γραμμάριο οργανικού άνθρακα στο έδαφος K_{oc} (ml/g) για όλο το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων της 3,4-DCA, στους πέντε τύπους εδάφους (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ), στους 25⁰C.

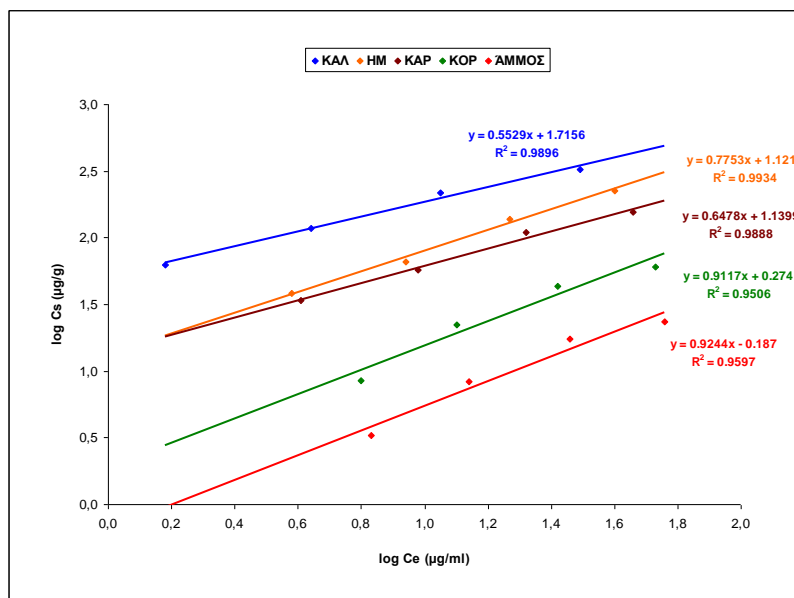
Τύπος εδάφους	25 ⁰ C	
	K_d	K_{oc}
ΚΑΛ	24.75	994.62
ΗΜ	7.65	345.25
ΚΑΡ	5.76	511.87
ΚΟΡ	1.48	190.41
ΑΜΜΟΣ	0.53	

Από τον Πίνακα 33 φαίνεται ότι οι τιμές του K_{oc} κυμαίνονται από τα 994.62 ml/g για το έδαφος ΚΑΛ, που χαρακτηρίζεται ως υψηλής προσροφητικής ικανότητας οργανικό έδαφος, έως τα 190.41 ml/g για το έδαφος ΚΟΡ, που αποτελεί ένα χαμηλής προσροφητικής ικανότητας με μικρότερο ποσοστό οργανικής ουσίας έδαφος και δείχνουν την αυξημένη πιθανότητα ρύπανσης του υπόγειου υδροφόρου (Socias-Viciano et al., 1999; González-Pradas et al., 2005) από την 3,4-DCA στο χαμηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΟΡ, παρόλο που η 3,4-DCA χαρακτηρίζεται από υδατοδιαλυτότητα της τάξεως των 0.0920 g/dm³ και έχει συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (*octanol-water partition coefficient*) K_{ow} ίσο με 2.69.

⁶ Ο οργανικός άνθρακας εκτιμήθηκε βάσει της υπόθεσης ότι η οργανική ουσία του εδάφους περιέχει 58% οργανικό άνθρακα, δηλαδή βάσει της σχέσης: ολική οργανική ουσία (%) = 1.724 x ολικός οργανικός άνθρακας (Howard, 1965; Rutherford et al., 1992; Schumacher, 2002).

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης εκφράστηκαν με το μοντέλο του Freundlich, με εφαρμογή τους στη γραμμική μορφή της βασικής εξίσωσης που το περιγράφει: $C_s = K_f C_e^n$, δηλαδή της: $\log C_s = n \log C_e + \log K_f$ (Διάγραμμα 5), που παρέχει τη δυνατότητα γραφικού υπολογισμού των σταθερών K_f , και n , εφόσον η ευθεία γραμμή που απεικονίζεται έχει κλίση: $a = n$ και τομή: $b = \log K_f$.

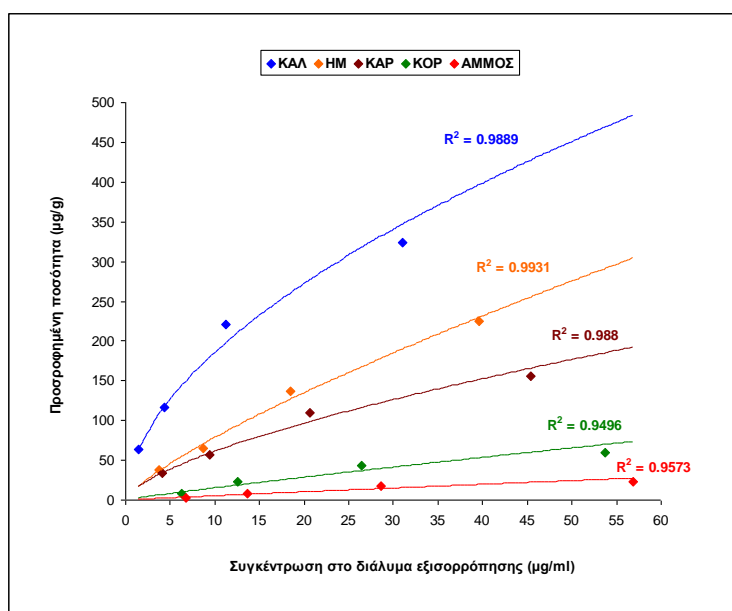
Επισημαίνεται ότι η παραπάνω εξίσωση είναι της μορφής: $y=ax + b$, που δίνει γράφημα με άξονες $\log C_e$ και $\log C_s$, όπου C_s είναι η ποσότητα της 3,4-DCA που προσροφήθηκε (μg/g), C_e είναι η συγκέντρωση της 3,4-DCA στο διάλυμα εξισορρόπησης (μg/ml), K_f (ml/g) είναι η σταθερά προσρόφησης του Freundlich (*Freundlich adsorption coefficient*) που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα και n είναι ένας εκθέτης που εκφράζει το βαθμό απόκλισης των ισόθερμων από τη γραμμικότητα ή αλλιώς εκφράζει το βαθμό μη γραμμικότητας των ισόθερμων (η μη γραμμικότητα αυξάνεται, καθώς το n αποκλίνει όλο και περισσότερο από τη μονάδα). Δεδομένου ότι, από την εφαρμογή της παραπάνω εξίσωσης, προκύπτουν υψηλές τιμές των συντελεστών γραμμικότητας R^2 ($R^2 \geq 0.95$) επαληθεύεται ότι η προσρόφηση της 3,4-DCA σε όλους τους τύπους εδάφους περιγράφεται ικανοποιητικά από τις ισόθερμες καμπύλες του Freundlich που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6.



Διάγραμμα 5. Γραμμική έκφραση κατά Freundlich για την προσρόφηση της 3,4-DCA σε πέντε τύπους εδάφους (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ), με εφαρμογή τεσσάρων αρχικών συγκεντρώσεων (8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 μg/ml) για χρόνο εξισορρόπησης 48 h στους 25.0 °C.

C_s : η προσροφημένη ποσότητα της 3,4-DCA σε μg/g και

C_e : η συγκέντρωση της 3,4-DCA στο διάλυμα εξισορρόπησης σε μg/ml.



Διάγραμμα 6. Οι ισόθερμες προσρόφησης της 3,4-DCA σε πέντε τύπους εδάφους (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) με εφαρμογή τεσσάρων αρχικών συγκεντρώσεων (8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 μg/ml) για χρόνο εξισορρόπησης 48 h στους 25.0 °C.

Στον Πίνακα 34, παρουσιάζονται οι εκτιμώμενες από την εξίσωση του Freundlich τιμές των K_f και n για κάθε τύπο εδάφους. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι τιμή του K_f για το έδαφος ΚΑΛ είναι σχεδόν 4 φορές μεγαλύτερη από τις αντίστοιχες τιμές για τα εδάφη ΗΜ και ΚΑΡ, τα οποία διαθέτουν παρόμοια προσροφητική ικανότητα και των οποίων οι τιμές του K_f είναι σχεδόν 7 φορές

Πίνακας 34. Σταθερές προσρόφησης n , K_f (ml/g) και συντελεστές προσδιορισμού R^2 που προκύπτουν από την εξίσωση Freundlich για πέντε τύπους εδάφους (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ), στους 25°C.

Τύπος εδάφους	n	K_f	R^2
ΚΑΛ	0.55	51.95	0.99
ΗΜ	0.78	13.23	0.99
ΚΑΡ	0.65	13.80	0.99
ΚΟΡ	0.91	1.88	0.95
ΑΜΜΟΣ	0.92	0.65	0.96

μεγαλύτερες από την αντίστοιχη τιμή για το έδαφος ΚΟΡ. Γενικά, η κατάταξη των εδαφών, βάσει των τιμών του συντελεστή K_f , ακολουθεί τη φθίνουσα σειρά: ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΑΡ, ΚΟΡ και ΑΜΜΟΣ. Σχετικά με τις τιμές του n , σε όλα τα εδάφη, είναι μικρότερες της μονάδας, υποδεικνύοντας τη δυνατότητα χαρακτηρισμού όλων των ισοθέρμων που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 6 ως τύπου L (Giles et al., 1960; Mc Bride, 1994).

Σχετικά, με την περιγραφή της προσρόφησης της 3,4-DCA από ισόθερμες καμπύλες του Freundlich, οι González-Pradas et al. (2005) περιγράφουν την προσρόφηση σε ένα αντιπροσωπευτικό ασβεστούχο έδαφος από την Ισπανία με ισόθερμη καμπύλη τύπου L. Ο ίδιος τύπος καμπύλης περιγράφει την προσρόφηση της ανιλίνης σε ένα κορεσμένο με διαφορετικά κατιόντα αργιλικό κλάσμα (μοντοριλλονίτη) από τους Moreale and Van Bladel (1979). Σύμφωνα με τους ερευνητές, η περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης με ισόθερμες καμπύλες τύπου L υποδηλώνει την υψηλή συγγένεια της προσροφούμενης ουσίας με την επιφάνεια προσρόφησης στις χαμηλές συγκεντρώσεις, εν αντιθέσει με την αντίστοιχη στις υψηλότερες, στις οποίες μειώνεται.

Οι πληροφορίες αυτές υποδεικνύουν την υψηλή συγγένεια της 3,4-DCA με την επιφάνεια προσρόφησης (εδαφικά κολλοειδή) με απουσία φαινομένων ισχυρού ανταγωνισμού από το νερό για τις θέσεις προσρόφησης (Giles et al., 1960). Έτσι, δημιουργείται έλλειψη νέων θέσεων προσρόφησης πάνω στα εδαφικά κολλοειδή μετά την προσρόφηση της 3,4-DCA. Αυτό σημαίνει ότι οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης πάνω στα εδαφικά κολλοειδή περιορίζονται ακόμη περισσότερο, καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA στο εδαφικό διάλυμα και για το λόγο αυτό, όπως προαναφέρθηκε, η προσρόφησης της δεν αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις ισόθερμες καμπύλες του τύπου L, που περιγράφουν την προσρόφηση της 3,4-DCA στις οποίες παρατηρείται μείωση της κλίσης της καμπύλης με την κάλυψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης (Διάγραμμα 6).

Τα παραπάνω τεκμηριώνονται και από τη χαρακτηριστική μείωση της τιμής του K_d που παρατηρείται στο πιο προσροφητικό έδαφος ΚΑΛ, που, όπως προαναφέρθηκε, μειώνεται μεταξύ των αρχικών συγκεντρώσεων κατά 4 φορές από τα 42.04 ml/g στα 10.46 ml/g (Πίνακας 32), τιμές που αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα το 78.27 έως 47.31 % της 3,4-DCA που προσροφήθηκε μετά από εφαρμογή της

μικρότερης και μεγαλύτερης συγκέντρωσή της. Η προσρόφηση, δηλαδή, ευνοείται στις χαμηλές συγκεντρώσεις και παρεμποδίζεται στις υψηλότερες, με την σταδιακή κάλυψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης, υποδεικνύοντας, έτσι, τον ανταγωνισμό της προσροφούμενης ουσίας καθώς αυξάνεται η συγκέντρωσή της για τις θέσεις πάνω στο προσροφητικό μέσο.

Σε ίδιες παρατηρήσεις κατέληξαν οι Hsu and Bartha (1974) κατά τη μελέτη της φυσικής προσρόφησης και χημικής δέσμευσης αυξανόμενων συγκεντρώσεων διχλωροανιλίνης από ένα αμμοαργιλώδες έδαφος (pH 5.8, οργανική ουσία 6.0%). Συγκεκριμένα, συμέραναν ότι δεν υπάρχει απόλυτος αριθμός θέσεων δέσμευσης της DCA στα χουμικά οξέα, καθώς δεν παρατηρήθηκε απόλυτος κορεσμός ακόμα και σε συγκέντρωση 5000 ppm, αλλά παρατήρησαν τη σταδιακή μείωση των θέσεων ενεργότητας για τη δέσμευση της διχλωροανιλίνης με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης.

Στα εδάφη ΗΜ και ΚΑΡ μεγάλο μέρος της 3,4-DCA συγκεντρώνεται στο διάλυμα εξισορρόπησης (εδαφικό διάλυμα), εφόσον προκύπτουν πολύ μικρότεροι συντελεστές κατανομής K_d , συγκριτικά με το έδαφος ΚΑΛ σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων (Πίνακας 32). Οι συντελεστές αυτοί αντιπροσωπεύουν μικρότερα ποσοστά προσρόφησης, ιδιαίτερα στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις (8.1 και 16.2 $\mu\text{g/ml}$) στο έδαφος ΗΜ και σε όλο το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων στο έδαφος ΚΑΡ, όπου τα δυο αυτά εδάφη προσροφούν, σχεδόν, μόλις το μισό ποσό της 3,4-DCA σε σχέση με το έδαφος ΚΑΛ. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι στο έδαφος ΗΜ προσροφάται το 46.26 % της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (8.1 $\mu\text{g/ml}$) σε σχέση με το 78.27 %, στο έδαφος ΚΑΛ και στο έδαφος ΚΑΡ το 22.77 % της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (64.8 $\mu\text{g/ml}$) σε σχέση με το 47.31 %, στο έδαφος ΚΑΛ. Ο ανασταλτικός ρόλος της σταδιακής κάλυψης των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης με την αυξανόμενη συγκέντρωση της 3,4-DCA είναι εμφανής και εδώ, σε μικρότερο ωστόσο βαθμό.

Στο χαμηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΟΡ και στην ΑΜΜΟ, όλη σχεδόν, η 3,4-DCA κατανέμεται στην υγρή φάση, εφόσον παρατηρούνται πολύ χαμηλοί συντελεστές κατανομής K_d (Πίνακας 32) που αντιστοιχούν σε πολύ χαμηλά ποσοστά προσρόφησης, που σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων κυμαίνονται μεταξύ 3.42 % και 13.43 %. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, εδώ, δεν φαίνεται να μεταβάλλει την κατανομή μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης και, κατ' επέκταση, τα ποσοστά της προσροφημένης 3,4-DCA στον ίδιο βαθμό με αυτόν που

παρατηρείται στο έδαφος ΚΑΛ, γεγονός που είναι ιδιαίτερα εμφανές στην ΑΜΜΟ. Στον Πίνακα 35 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ των εδαφικών ιδιοτήτων (οργανική ουσία, άργιλος, ΙΑΚ) και του συντελεστή κατανομής (K_d) για τον κάθε εδαφικό τύπο (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, και ΚΟΡ) και για κάθε αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA. Από τα αποτελέσματα διαπιστώνεται ότι η προσροφητική ικανότητα των εξεταζόμενων εδαφών (εκφρασμένη ως K_d) συσχετίζεται, σε όλες τις εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις, περισσότερο με την περιεχόμενη σε αυτά οργανική ουσία και όχι με την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ή την περιεχόμενη άργιλο. Αυτό αποδεικνύεται από τις υψηλότερες τιμές του συντελεστή συσχέτισης (r) που προκύπτουν για την οργανική ουσία σε σύγκριση με τις αντίστοιχες για την άργιλο και την ΙΑΚ και που κυμαίνονται από την 0.78 (τιμή που αντιστοιχεί στη μικρότερη αρχική συγκέντρωση των 8.1 $\mu\text{g/ml}$) έως την 0.93 (τιμή που αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση των 64.8 $\mu\text{g/ml}$). Επιπλέον, τα δεδομένα αυτά υποστηρίζουν τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 4 και τον Πίνακα 32, όπου το έδαφος ΗΜ που διαθέτει (Πίνακας 26) το μεγαλύτερο ποσοστό (%) αργίλου (σχεδόν τριπλάσιο σε σύγκριση με το έδαφος ΚΑΛ) και την υψηλότερη τιμή ΙΑΚ (διπλάσια

Πίνακας 35. Συντελεστής συσχέτισης (r) μεταξύ των εδαφικών ιδιοτήτων (οργανική ουσία, άργιλος, ΙΑΚ) και της προσροφητικής ικανότητας των εδαφών (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ) εκφρασμένης με το συντελεστή κατανομής K_d (ml/g) για καθεμιά από τις αρχικές συγκεντρώσεις της 3,4-DCA που εφαρμόστηκαν.

Συντελεστής κατανομής (K_d)	Οργανική ουσία	Άργιλος	ΙΑΚ
K_{d1}	0.78	0.54	0.10
K_{d2}	0.79	0.53	0.10
K_{d3}	0.84	0.48	0.01
K_{d4}	0.93	0.36	0.17

Τα K_{d1} , K_{d2} , K_{d3} και K_{d4} αναφέρονται στις τιμές των συντελεστών κατανομής (K_d) της 3,4-DCA στα εδάφη (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ και ΚΟΡ) που δέχτηκαν χειρισμό με τις αρχικές συγκεντρώσεις της: 8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$, αντίστοιχα.

από το έδαφος ΚΑΛ και μεγαλύτερη από όλα τα εδάφη), παρουσιάζει μικρότερη τιμή συντελεστή κατανομής (K_d) σε σύγκριση με το έδαφος ΚΑΛ που έχει τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα οργανικής ουσίας. Η μειωμένη επίδραση της αργίλου και της ΙΑΚ

στην προσρόφηση της 3,4-DCA σε σχέση με την οργανική ουσία, φαίνεται και στο έδαφος ΚΑΛ, το οποίο, περιέχει μεν μικρότερο ποσοστό (%) αργίλου σε σύγκριση με το έδαφος ΚΟΡ (λιγότερο από το ήμισυ) και εμφανίζει μικρότερη τιμή ΙΑΚ από το ίδιο έδαφος (Πίνακας 26), παρουσιάζει δε μεγαλύτερη τιμή συντελεστή κατανομής (K_d) σε σύγκριση με το έδαφος ΚΟΡ, το οποίο είναι λιγότερο οργανικό.

Διευκρινίζεται ότι δεν έχουν επισημανθεί μέχρι σήμερα αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικές με την επίδραση της οργανικής ουσίας των εδαφών στην προσρόφηση της 3,4-DCA. Μελέτες, ωστόσο, πάνω στην επίδραση των εδαφικών ιδιοτήτων στην προσρόφηση των χλωροανιλινών γενικότερα, τονίζουν το σημαντικό ρόλο της οργανικής ουσίας του εδάφους ως παράγοντα που επηρεάζει περισσότερο το φαινόμενο. Πιο συγκεκριμένα δεδομένα ανάλυσης πάνω στην προσρόφηση της p-χλωροανιλίνης από δεκατέσσερα διαφορετικά εδαφικά δείγματα, αποδίδουν μεγαλύτερη συσχέτιση του φαινομένου με την οργανική ουσία του εδάφους ($R^2=0.96$) σε σύγκριση με την περιεχόμενη άργιλο ($R^2=0.48$) και την ΙΑΚ ($R^2=0.58$) (Moreale and Van Bladel, 1976). Οι μελέτες των Payá-Pérez and Pelusio (1992), στην προσρόφηση της 3,4,5-τριχλωροανιλίνης σε εδαφικό προφίλ, έδειξαν ότι ο οργανικός άνθρακας αποτελεί το κύριο κλάσμα που καθορίζει το φαινόμενο αυτό. Έτσι, οι μέγιστες τιμές των K_f και K_d υπολογίστηκαν για τον εδαφικό ορίζοντα με το μεγαλύτερο περιεχόμενο σε οργανικό άνθρακα, ενώ ακολουθούσαν τιμές των αντίστοιχων συντελεστών για τους λοιπούς ορίζοντες που παρουσίαζαν διακυμάνσεις ανάλογα με τον περιεχόμενο σε αυτά οργανικό άνθρακα. Επίσης, η μεγαλύτερη προσρόφηση τριών χλωροανιλινών (3-χλωροανιλίνη, 2,4,5-τριχλωροανιλίνη, 2,3,5,6-τετραχλωροανιλίνη) παρατηρήθηκε σε ένα περισσότερο οργανικό έδαφος (pH 6.2, οργανική ουσία 8.1 %) σε σύγκριση με ένα πολύ λιγότερο οργανικό πηλώδες έδαφος (pH 7.5, οργανική ουσία 2.0 %) σε πειράματα φυτοτοξικότητας (Van Gestel, et al., 1996).

2.2.3 Ο ρόλος του pH στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών

Έχει διαπιστωθεί ότι η προσροφητική ικανότητα των εδαφών για τις ανιλίνες επηρεάζεται σημαντικά από τις τιμές του pH. Πιο συγκεκριμένα, παρατηρείται μείωση της προσρόφησης με την αύξηση της αλκαλικότητας των εδαφών (Donaldson and Nyman, 2006; Li et al., 2001; Li et al., 2000; Li and Lee, 1999). Δεδομένου ότι στη γεωργική πράξη, είναι συνήθης, η ασβέστωση των όξινων εδαφών, που

συνεπάγεται την αύξηση του pH και, κατ' επέκταση, τη μεταβολή (μείωση) της προσροφητικότητάς τους, κρίθηκε σκόπιμη η διερεύνηση παρόμοιας επίδρασης στην προσρόφηση της 3,4-DCA σε ελληνικά αγροτικά εδάφη. Για τον σκοπό αυτό, επιλέχθηκαν τα εδάφη ΚΑΛ και ΚΑΡ που επέδειξαν υψηλή και μέτρια προσροφητική ικανότητα για την 3,4-DCA και διαθέτουν ελαφρώς όξινο (pH = 6.2) και όξινο pH (pH = 5.3).

Στον Πίνακα 36 παρουσιάζονται οι τιμές του pH των εδαφών ΚΑΛ και ΚΑΡ που προέκυψαν μετά το χειρισμό με CaCO₃. Τα δεδομένα της ασβέστωσης δείχνουν ότι η προσθήκη 1% CaCO₃ είναι επαρκής για την αύξηση του pH (έως 7.8) και στα δυο εδάφη, γεγονός που ενδεχομένως αποδίδεται στο μικρό περιεχόμενό τους σε άργιλο και τις μικρές τιμές τους σε ΙΑΚ (Πίνακας 26). Από τα δεδομένα του Πίνακα 36 προκύπτει ότι η τιμή αυτή δεν διαφέρει από τις αντίστοιχες τιμές pH που διαμορφώθηκαν με την προσθήκη των λοιπών αναλογιών CaCO₃ (2, 4, και 8%) και οι οποίες δεν παρουσιάζουν διαφορές μεταξύ τους (η μεγαλύτερη δηλαδή του 1%, προσθήκη CaCO₃ και στα δυο εδάφη, δεν προκάλεσε περαιτέρω αύξηση του pH).

Πίνακας 36. Επίδραση της προσθήκης CaCO₃ (επίπεδα 0-8 %) στο pH των εδαφών ΚΑΛ και ΚΑΡ στους 25⁰C.

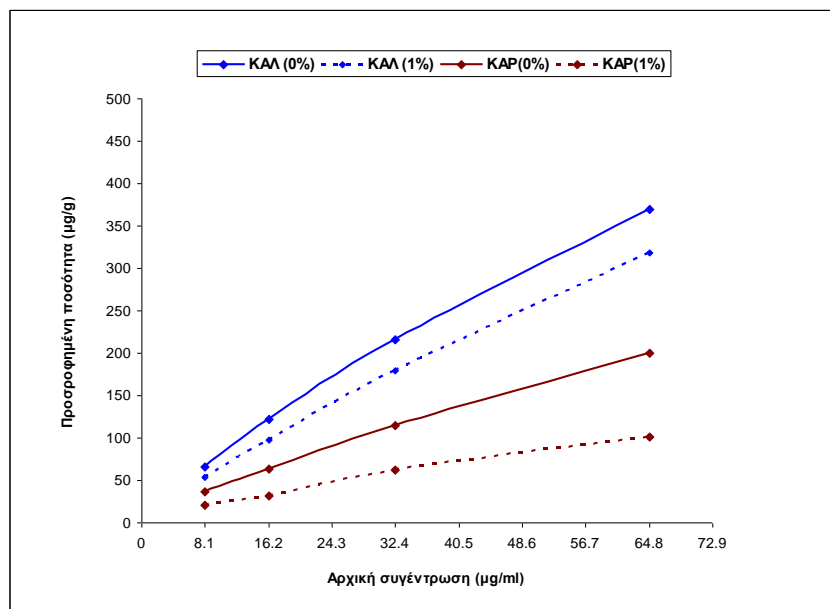
Επίπεδα CaCO ₃ (%)	pH	
	ΚΑΛ	ΚΑΡ
0	6.2 ⁽¹⁾	5.3
1	7.8	7.8
2	7.8	7.8
4	7.9	7.9
8	7.9	7.9

⁽¹⁾ Μέσος, n=3.

Εφόσον η ασβέστωση και των δυο τύπων εδάφους υπήρξε αποτελεσματική με την προσθήκη 1% CaCO₃, τα δείγματα, που δέχθηκαν το χειρισμό με αυτήν την αναλογία και οι αντίστοιχοι μάρτυρες, χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της επίδρασης της ασβέστωσης στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών.

Από το Διάγραμμα 7 διαπιστώνεται η αύξηση της προσροφημένης ποσότητας (μg/g) της 3,4-DCA στους δυο εδαφικούς τύπους, με την αύξηση των, αρχικά,

εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων της. Επισημαίνεται, ωστόσο, ότι η αύξηση αυτή της προσρόφησης δεν είναι ανάλογη της αύξησης των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων και διαφέρει μεταξύ των εξεταζόμενων εδαφών.



Διάγραμμα 7. Προσρόφηση της 3,4-DCA σε δυο τύπους εδάφους (ΚΑΛ, ΚΑΡ) χωρίς (0 %) και με την προσθήκη (1 %) CaCO_3 σε σχέση με τις τέσσερις αρχικές συγκεντρώσεις (8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 µg/ml) της 3,4-DCA στους 25.0 °C.

Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι η προσθήκη CaCO_3 (1%) μειώνει, σε σημαντικό βαθμό, την προσρόφηση της 3,4-DCA και στους δυο τύπους εδάφους, ενώ διαπιστώνεται μεγαλύτερη διαφοροποίηση της επίδρασης αυτής στο έδαφος ΚΑΡ. Η σημαντική επίδραση της προσθήκης CaCO_3 στην προσρόφηση της 3,4-DCA στα υπό μελέτη εδάφη ΚΑΛ και ΚΑΡ αποδεικνύεται και από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων που παρουσιάζεται στους Πίνακες 37 και 38, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 37 εμφανίζονται τα αποτελέσματα προσρόφησης της 3,4-DCA στο υψηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΑΛ. Από τα δεδομένα των συγκρίσεων μεταξύ δειγμάτων που δεν δέχτηκαν προσθήκη CaCO_3 (0%) και αυτών που δέχθηκαν προσθήκη CaCO_3 (1%), διαπιστώνεται, στη δεύτερη περίπτωση, στατιστικά σημαντική μείωση στην ποσότητα της 3,4-DCA που προσροφήθηκε σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων της.

Η ίδια διαπίστωση προκύπτει και για το μικρότερης προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΑΡ, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του Πίνακα 38, όπου είναι εμφανής η στατιστικά σημαντική μείωση των ποσοτήτων της 3,4-DCA που προσροφήθηκαν με

την προσθήκη (1%) του CaCO₃ σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων.

Πίνακας 37. Προσρόφηση της 3,4-DCA (μg/g εδάφους) σε τέσσερις αρχικά εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις της (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 μg/ml) στο έδαφος ΚΑΛ χωρίς την προσθήκη (0 %) και με την προσθήκη (1%) CaCO₃.

Προσροφημένη ποσότητα της 3,4-DCA (μg/g εδάφους)			
Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (μg/ml)	CaCO ₃		Τιμή δοκιμής t
	0 (%)	1 (%)	
8.1	65.9±0.01 ¹	54.10±0.18	62.42 ^{***}
16.2	122.0±0.19	97.8±0.14	218.24 ^{***}
32.4	215.6±0.27	178.8±0.09	174.68 ^{***}
64.8	369.5±0.24	318.7±0.39	202.22 ^{***}

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

Μέσοι όροι στην ίδια σειρά διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (***: p≤0.001) κατά τη δοκιμή t.

Πίνακας 38. Προσρόφηση της 3,4-DCA (μg/g εδάφους) σε τέσσερις αρχικά εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις της (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 μg/ml) στο έδαφος ΚΑΡ χωρίς την προσθήκη (0 %) και με την προσθήκη (1%) CaCO₃.

Προσροφημένη ποσότητα της 3,4-DCA (μg/g εδάφους)			
Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (μg/ml)	CaCO ₃		Τιμή δοκιμής t
	0 (%)	1 (%)	
8.1	36.9±0.02 ¹	21.2±0.33	46.28 ^{***}
16.2	63.5±0.06	32.1±0.34	87.62 ^{***}
32.4	114.4±0.07	61.9±0.04	1318.00 ^{***}
64.8	199.9±0.21	101.7±0.05	406.42 ^{***}

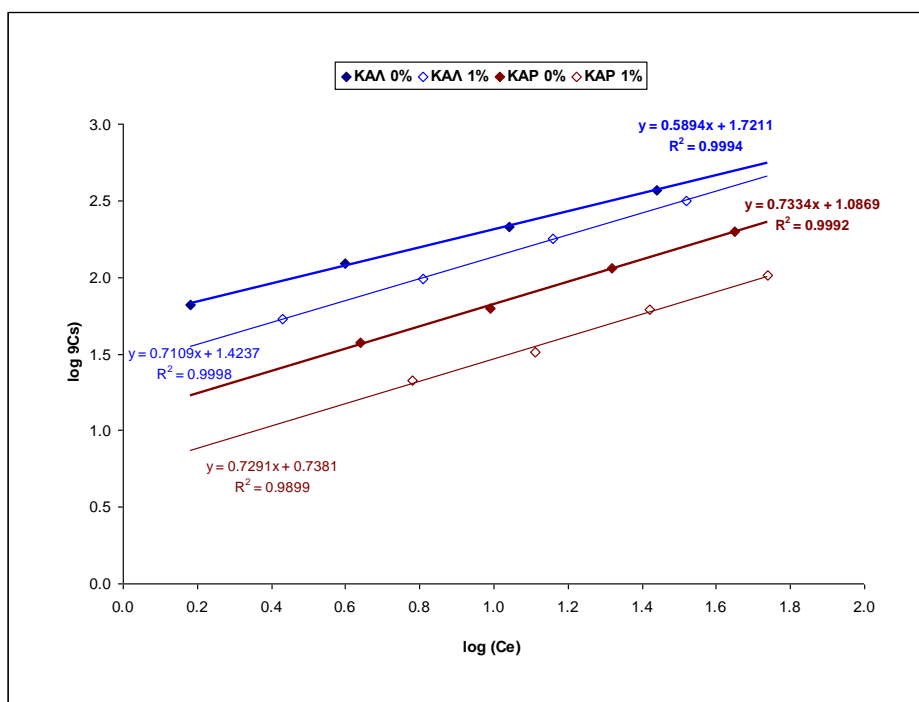
⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

Μέσοι όροι στην ίδια σειρά διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (***: p≤0.001) κατά τη δοκιμή t.

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης (Διάγραμμα 8) εκφράστηκαν και, εδώ, με το μοντέλο του Freundlich, όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.2.2.

Δεδομένου ότι από την εφαρμογή της γραμμικής μορφής της βασικής εξίσωσης του Freundlich (Διάγραμμα 8) προκύπτουν υψηλές τιμές των συντελεστών προσδιορισμού R^2 ($R^2 \geq 0.99$), επαληθεύεται ότι η προσρόφηση της 3,4-DCA σε

όλους τους τύπους εδάφους περιγράφεται ικανοποιητικά από τις ισόθερμες καμπύλες του Freundlich που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 9.



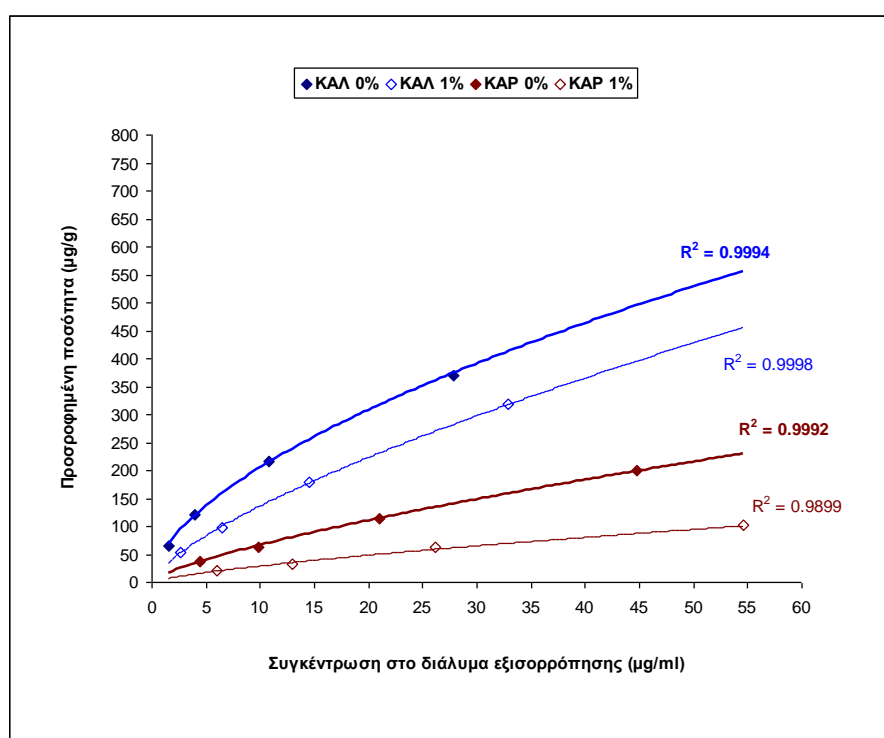
Διάγραμμα 8. Γραμμική έκφραση κατά Freundlich για την προσρόφηση της 3,4-DCA σε δυο τύπους εδάφους (ΚΑΛ και ΚΑΡ), χωρίς την προσθήκη (0%) και με την προσθήκη (1%) CaCO₃ με εφαρμογή τεσσάρων αρχικών συγκεντρώσεων (8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 µg/ml) της 3,4-DCA για χρόνο εξισορρόπησης 48 h στους 25.0 °C.
 C_s: η προσροφημένη ποσότητα της 3,4-DCA σε µg/g
 C_ε: η συγκέντρωση της 3,4-DCA στο διάλυμα εξισορρόπησης σε µg/ml.

Στον Πίνακα 39, παρουσιάζονται οι εκτιμώμενες από την γραμμική μορφή της εξίσωσης του Freundlich τιμές των K_f και n, για κάθε τύπο εδάφους.

Πίνακας 39. Σταθερές προσρόφησης n, K_f (ml/g) και συντελεστές προσδιορισμού R² που προκύπτουν από την εξίσωση Freundlich για την προσρόφηση της 3,4-DCA σε 2 τύπους εδάφους (ΚΑΛ, ΚΑΡ) χωρίς την προσθήκη (0 %) και με την προσθήκη (1%) CaCO₃.

CaCO %	ΚΑΛ				ΚΑΡ			
	pH	K _f	n	R ²	pH	K _f	N	R ²
0	6.2	52.61	0.58	0.9994	5.3	12.22	0.73	0.9992
1	7.8	26.53	0.71	0.9998	7.8	5.47	0.73	0.9899

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι τιμές του K_f , και για το δυο εδάφη που δεν δέχθηκαν ασβέστωση (0% CaCO_3), είναι διπλάσια από την αντίστοιχη τιμή που προκύπτει μετά την προσθήκη του CaCO_3 (0% CaCO_3). Διαπιστώνεται, δηλαδή, ότι με την αύξηση του εδαφικού pH μειώνεται η προσροφητική ικανότητα και των δυο εδαφών στο 50%. Επιπλέον, οι τιμές του n είναι μικρότερες της μονάδας τόσο στους μάρτυρες 0% CaCO_3) όσο και στα εδάφη που δέχθηκαν τη μεταχείριση με 1% CaCO_3 , υποδεικνύοντας, έτσι, τη δυνατότητα χαρακτηρισμού όλων των ισόθερων που εμφανίζονται στο Διάγραμμα 9 ως τύπου L (Giles et al., 1960; Mc Bride, 1994).



Διάγραμμα 9. Οι ισόθερες προσρόφησης της 3,4-DCA σε δυο τύπους εδάφους (ΚΑΛ και ΚΑΡ), χωρίς την προσθήκη (0%) και με την προσθήκη (1%) CaCO_3 με εφαρμογή τεσσάρων αρχικών συγκεντρώσεων (8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 $\mu\text{g/ml}$) για χρόνο εξισορρόπησης 48 h στους 25.0 $^{\circ}\text{C}$.

Τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι το εδαφικό pH παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα των ελληνικών αγροτικών εδαφών να προσροφούν την 3,4-DCA και φαίνεται ότι αποτελεί τον δεύτερο πιο σημαντικό παράγοντα που επιδρά στην προσροφητική τους ικανότητα μετά την οργανική ουσία. Αυτό ενισχύεται από το γεγονός ότι η βελτίωση του εδαφικού pH, σε όξινα εδάφη μέσω της ασβέστωσης, ελαττώνει σημαντικά την προσρόφηση της 3,4-DCA στα εδάφη και, κατ' επέκταση,

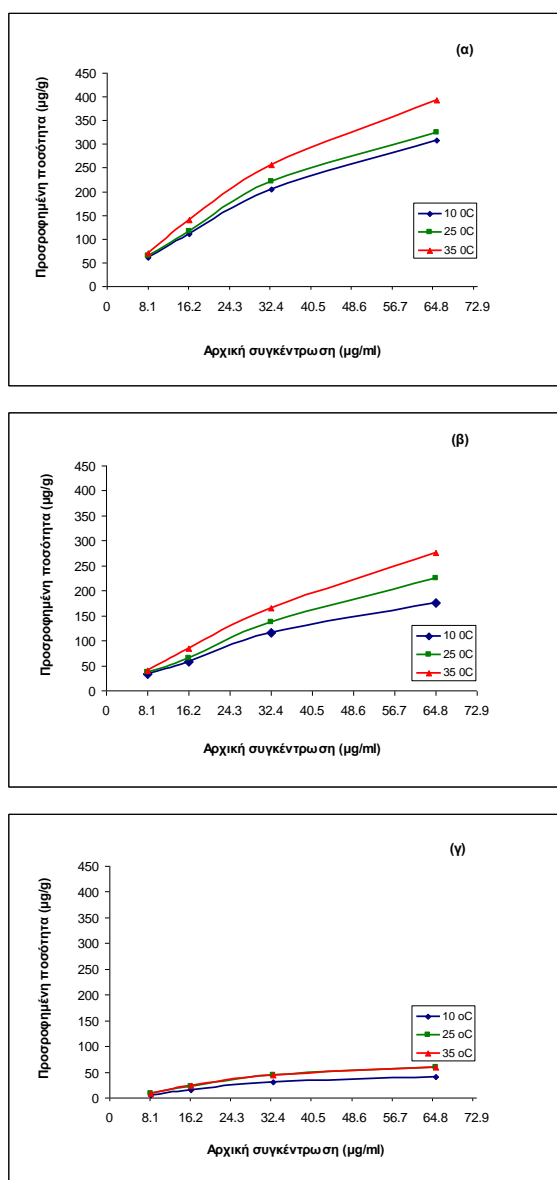
μπορεί να αυξήσει τη διήθησή της.

Αποτελέσματα πάνω στην επίδραση του εδαφικού pH στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών αναφέρονται και από άλλους ερευνητές (Li et al., 2000; Li et al., 2001) που διαπίστωσαν μειωτική τάση στην προσρόφηση των ανιλινών με την αύξηση του εδαφικού pH. Η τάση αυτή αποδίδεται στο ότι η ανιλίνη μεταπίπτει από την πρωτονιομένη μορφή (κατιόν) σε όξινο pH στην ουδέτερη μορφή (μόριο) σε ουδέτερο pH.

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι βραχύχρονες αλληλοαντιδράσεις της ανιλίνης με τρία εδάφη έδειξαν ότι στο ιλαιοαργιλώδες έδαφος σημειώθηκαν (σύμφωνα με τις υπολογιζόμενες τιμές των K_f και n) τα υψηλότερα αναμενόμενα επίπεδα προσρόφησης εξαιτίας των υψηλότερων τιμών της οργανικής ουσίας και IAK, σε σύγκριση με το αμμοπηλώδες και αμμώδες έδαφος. Τα τελευταία δυο εδάφη ωστόσο, επέδειξαν παρόμοιο βαθμό προσρόφησης παρόλο που το αμμοπηλώδες έδαφος είχε περισσότερη οργανική ουσία, μικρότερο pH, αλλά και μικρότερη IAK, σε σχέση με το αμμώδες έδαφος. Η ομοιότητα αυτή αποδόθηκε από τους ερευνητές στην ανταλλαγή κατιόντων που κυριάρχησε στις βραχύχρονες αλληλεπιδράσεις (<24 ώρες) των ανιλινών με το έδαφος (Donaldson and Nyman, 2006), όπου στα μικρότερα επίπεδα pH επικράτησαν οι πρωτονιομένες μορφές της ανιλίνης. Η ανταλλαγή κατιόντων, επίσης, χαρακτηρίζεται ως πρωταρχική διαδικασία που λαμβάνει χώρα κατά τους αρχικούς χρόνους επαφής (<24 ώρες) της ανιλίνης με τρία ιλαιοαργιλώδη εδάφη. Στην περίπτωση αυτή, η αύξηση της προσρόφησης, που παρατηρήθηκε, δε συσχετίστηκε με τον περιεχόμενο οργανικό άνθρακα αλλά με τη μείωση των τιμών pH του εδαφικού διαλύματος, όπου το μεγαλύτερο υδατικό κλάσμα της ανιλίνης ήταν πρωτονιομένο (Lee et al., 1997).

2.2.4 Ο ρόλος της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών.

Τα πειραματικά αποτελέσματα σύγκρισης των τριών επιπέδων της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C) ως προς την επίδρασή τους στην προσρόφηση της 3,4-DCA στα εδάφη ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ παρουσιάζονται σχηματικά στο Διάγραμμα 10.



Διάγραμμα 10. Επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C) στην προσρόφηση της 3,4-DCA στα εδάφη ΚΑΛ (α), ΗΜ (β) και ΚΟΡ (γ) σε σχέση με τις τέσσερις εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις (8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 $\mu\text{g/ml}$).

Σημειώνεται ότι στην ενότητα αυτή συμπεριλαμβάνονται (για σκοπούς σύγκρισης) και τα αποτελέσματα προσρόφησης της 3,4-DCA στα αντίστοιχα εδάφη στους 25 °C (ενότητα 2.2.2, Πίνακας 30).

Από το Διάγραμμα 10 διαπιστώνεται η αύξηση της προσροφημένης ποσότητας (μg/g) της 3,4-DCA με την αύξηση της θερμοκρασίας και στα τρία εδάφη (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΟΡ). Η αύξηση αυτή της προσρόφησης δεν είναι ανάλογη της αύξησης των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων και διαφέρει μεταξύ των εξεταζόμενων εδαφών.

Από την ανάλυση της διακύμανσης που παρουσιάζεται στους Πίνακες 40, 41 και 42 διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας και της αρχικής συγκέντρωσης, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδρασή τους στην προσρόφηση της 3,4-DCA στα εδάφη ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ, αντίστοιχα.

Πίνακας 40. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (ΘΠ) και της αρχικής συγκέντρωσης (ΑΣ) της 3,4-DCA (μg/ml) στην προσρόφησης της (μg/g) στο έδαφος ΚΑΛ.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ΘΠ	2	24.74x10 ³ ⁽¹⁾	12.37x10 ³	29.46x10 ^{3***}
ΑΣ	3	80.21x10 ⁴	26.74x10 ⁴	63.67x10 ^{4***}
ΘΠ x ΑΣ	6	10.14x10 ³	1.69x10 ³	4.02x10 ^{3***}
Υπόλοιπο	60	25.20	0.42	
Σύνολο	71	34.12x10 ⁵		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΚΑΛ: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων.

ΘΠ: Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C).

ΑΣ: Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 μg/ml).

⁽¹⁾ Στις τιμές που εκφράζονται ως δυνάμεις του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

*** : σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Πίνακας 41. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (ΘΠ) και της αρχικής συγκέντρωσης (ΑΣ) της 3,4-DCA ($\mu\text{g/ml}$) στην προσρόφησή της ($\mu\text{g/g}$) στο έδαφος ΗΜ.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ΘΠ	2	25.69×10^3 ⁽¹⁾	12.84×10^3	$274.55 \times 10^{3***}$
ΑΣ	3	37.72×10^4	12.57×10^4	$268.80 \times 10^{4***}$
ΘΠ x ΑΣ	6	14.61×10^3	2.43×10^3	$52.03 \times 10^{3***}$
Υπόλοιπο	60	2.81	0.05	
Σύνολο	71	14.18×10^5		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 ΗΜ: Εδαφικός τύπος Ημαθίας.
 ΘΠ: Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C).
 ΑΣ: Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$).
⁽¹⁾ Στις τιμές που εκφράζονται ως δυνάμεις του 10 έγινε στρουγγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.
 *** : σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Πίνακας 42. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (ΘΠ) και της αρχικής συγκέντρωσης (ΑΣ) της 3,4-DCA ($\mu\text{g/ml}$) στην προσρόφησή της ($\mu\text{g/g}$) στο έδαφος ΚΟΡ.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ΘΠ	2	1948.12	974.06	$31.13 \times 10^{3***}$
ΑΣ	3	22262.24	7420.75	$237.14 \times 10^{3***}$
ΘΠ x ΑΣ	6	520.46	86.74	$2.77 \times 10^{3***}$
Υπόλοιπο	60	1.88	0.03	
Σύνολο	71	90019.61		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 ΚΟΡ: Εδαφικός τύπος Κορινθίας.
 ΘΠ: Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C).
 ΑΣ: Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$).
 *** : σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Η επίδραση αυτή επιβεβαιώνεται και από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων που παρουσιάζεται στους Πίνακες 43, 44 και 45, από όπου προκύπτει στατιστικά σημαντική αύξηση της προσροφημένης ποσότητας της 3,4-DCA με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεών της και στα τρία εδάφη ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ. Στατιστικά σημαντική διαφοροποίηση στην προσρόφηση της 3,4-DCA παρατηρείται και με την αύξηση των αρχικών συγκεντρώσεων, κατά την οποία το φαινόμενο εντείνεται και στα τρία επίπεδα θερμοκρασίας.

Πίνακας 43. Επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C) και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 µg/ml) στην προσρόφηση της (µg/g εδάφους) στο έδαφος ΚΑΛ.

Προσροφημένη ποσότητα της 3,4-DCA (µg/g εδάφους)				
Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (°C)	Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (µg/ml)			
	8.1	16.2	32.4	64.8
10	60.80±0.03 ¹ a ² a ³	110.40±0.02 a b	205.30±0.01 a c	308.69±0.01 a d
25	63.79±0.29 b a	116.80±0.06 b b	220.70±0.82 b c	324.28±0.28 b d
35	70.67±0.01 c a	140.06±0.02 c b	256.00±0.04 c c	392.00±0.03 c d

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 ΚΑΛ: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων.
⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.
⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τη θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.
⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς την αρχική συγκέντρωση σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Πίνακας 44. Επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C) και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 µg/ml) στην προσρόφηση της (µg/g εδάφους) στο έδαφος ΗΜ.

Προσροφημένη ποσότητα της 3,4-DCA (µg/g εδάφους)				
Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (°C)	Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (µg/ml)			
	8.1	16.2	32.4	64.8
10	33.00±0.04 ¹ a ² a ³	58.00±0.03 a b	116.00±0.02 a c	176.00±0.03 a d
25	37.70±0.10 b a	65.60±0.14 b b	136.50±0.14 b c	224.40±0.17 b d
35	41.00±0.04 c a	83.99±0.02 c b	166.07±0.09 c c	276.56±0.03 c d

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 ΗΜ: Εδαφικός τύπος Ημαθίας.
⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.
⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τη θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.
⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς την αρχική συγκέντρωση σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Πίνακας 45. Επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C) και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 µg/ml) στην προσρόφησή της (µg/g εδάφους) στο έδαφος ΚΟΡ.

Προσροφημένη ποσότητα της 3,4-DCA (µg/g εδάφους)				
Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (°C)	Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (µg/ml)			
	8.1	16.2	32.4	64.8
10	5.00±0.03 ¹ a ² a ³	15.05±0.03 a b	30.00±0.04 a c	41.0±0.06 a d
25	8.60±0.14 b a	22.50±0.10 b b	43.50±0.06 b c	59.5±0.13 b d
35	9.08±0.03 c a	23.00±0.03 c b	44.12±0.03 c c	60.0±0.04 c d

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 ΚΟΡ: Εδαφικός τύπος Κορινθίας.
⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.
⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τη θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.
⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς την αρχική συγκέντρωση σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Από τα αποτελέσματα των παραπάνω πινάκων σημειώνεται, επιπλέον, ότι στο υψηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΑΛ (Πίνακας 43), η προσρόφηση της 3,4-DCA αυξάνεται περισσότερο στους 35 °C και αυτό γίνεται περισσότερο εμφανές καθώς αυξάνεται η εφαρμοζόμενη συγκέντρωση. Στο ενδιάμεσης προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΗΜ (Πίνακας 44), οι υψηλότερες προσροφήσεις της 3,4-DCA σημειώνονται, επίσης, στους 35 °C, όπου παρατηρείται αύξηση της διαφοροποίησης των προσροφημένων ποσοτήτων με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης, όπως και στο έδαφος ΚΑΛ. Η προσρόφηση της 3,4-DCA παρουσιάζεται μεγαλύτερη στους 35 °C και στο χαμηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΟΡ (Πίνακας 45), όπου παρατηρείται, επιπλέον, μεγαλύτερη σύγκλιση των τιμών της προσρόφησης στις θερμοκρασίες των 25 και 35 °C.

Στους Πίνακες 46, 47 και 48 παρατίθενται τα αποτελέσματα ανάλυσης της διακύμανσης για την επίδραση της θερμοκρασίας, της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA, καθώς και της αλληλεπίδρασής τους στο συντελεστή κατανομής K_d της 3,4-DCA στα εδάφη ΚΑΛ, ΗΜ, και ΚΟΡ, από τους οποίους προκύπτει η σημαντική επίδραση των πηγών παραλλακτικότητας.

Πίνακας 46. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (ΘΠ) και της αρχικής συγκέντρωσης (ΑΣ) της 3,4-DCA ($\mu\text{g/ml}$) στην προσρόφηση της στο έδαφος ΚΑΛ εκφρασμένης με το συντελεστή κατανομής (K_d).

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ΘΠ	2	8572.87	4286.44	105.08×10^2 ***
ΑΣ	3	15433.73	5144.58	126.12×10^2 ***
ΘΠ x ΑΣ	6	3120.94	520.16	12.75×10^2 ***
Υπόλοιπο	60	24.47	0.41	
Σύνολο	71	93391.10		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΚΑΛ: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων.

ΘΠ: Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C).

ΑΣ: Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$).

***: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Πίνακας 47. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (ΘΠ) και της αρχικής συγκέντρωσης (ΑΣ) της 3,4-DCA ($\mu\text{g/ml}$) στην προσρόφηση της στο έδαφος ΗΜ εκφρασμένης με το συντελεστή κατανομής (K_d).

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ΘΠ	2	247.06	123.53	579.23×10^2 ***
ΑΣ	3	152.84	50.95	238.88×10^2 ***
ΘΠ x ΑΣ	6	11.48	1.91	8.97×10^2 ***
Υπόλοιπο	60	0.13	0.002	
Σύνολο	71	5045.85		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΗΜ: Εδαφικός τύπος Ημαθίας.

ΘΠ: Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C).

ΑΣ: Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$).

***: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Πίνακας 48. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (ΘΠ) και της αρχικής συγκέντρωσης (ΑΣ) της 3,4-DCA ($\mu\text{g/ml}$) στην προσρόφησης της στο έδαφος ΚΟΡ εκφρασμένης με το συντελεστή κατανομής (K_d).

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ΘΠ	2	5.22	2.61	$66.36 \times 10^{2***}$
ΑΣ	3	4.09	1.36	$34.64 \times 10^{2***}$
ΘΠ x ΑΣ	6	0.25	0.04	$1.05 \times 10^{2***}$
Υπόλοιπο	60	0.02	0.001	
Σύνολο	71	134.08		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΚΟΡ: Εδαφικός τύπος Κορινθίας.

ΘΠ: Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C).

ΑΣ: Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 $\mu\text{g/ml}$).

***: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Η επίδραση αυτή επιβεβαιώνεται και από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων που παρουσιάζεται στους Πίνακες 49, 50 και 51 από την οποία διακρίνεται, επιπλέον, η σημαντική διαφοροποίηση των θερμοκρασιών ως προς το συντελεστή κατανομής της 3,4-DCA σε όλα τα επίπεδα των αρχικών συγκεντρώσεων, ενώ παρατηρείται, επίσης, η σημαντική διαφοροποίηση του συντελεστή K_d μεταξύ των αρχικών συγκεντρώσεων σε όλες τις θερμοκρασίες που εφαρμόστηκαν. Γενικά, και στα τρία εδάφη ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ παρατηρείται στατιστικά σημαντική αύξηση του συντελεστή K_d με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων και μείωση του K_d με την αύξηση των αρχικών συγκεντρώσεων σε όλες τις θερμοκρασίες. Γενικά, και στα τρία εδάφη ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ παρατηρείται στατιστικά σημαντική αύξηση του συντελεστή K_d με την αύξηση της θερμοκρασίας σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων και μείωση του K_d με την αύξηση των αρχικών συγκεντρώσεων σε όλες τις θερμοκρασίες.

Πίνακας 49. Επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C) και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 µg/ml) στην προσρόφησης της στο έδαφος ΚΑΛ εκφρασμένης με το συντελεστή κατανομής (K_d).

Συντελεστής κατανομής (K_d) της 3,4-DCA (ml/µg)				
Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (°C)	Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (µg/ml)			
	8.1	16.2	32.4	64.8
10	34.22±0.06 ¹ a ² a ³	22.52±0.01 a b	16.36±0.002 a c	9.54±0.002 a d
25	42.04±0.87 b a	26.84±0.05 b b	19.66±0.19 b c	10.46±0.02 b d
35	76.08±0.08 c a	59.46±0.06 c b	31.23±0.05 c c	15.56±0.003 c d

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΚΑΛ: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων.

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τη θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς την αρχική συγκέντρωση σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Πίνακας 50. Επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C) και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 µg/ml) στην προσρόφησης της στο έδαφος ΗΜ εκφρασμένης με το συντελεστή κατανομής (K_d).

Συντελεστής κατανομής (K_d) της 3,4-DCA (ml/µg)				
Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (°C)	Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (µg/ml)			
	8.1	16.2	32.4	64.8
10	7.93±0.018 ¹ a ² a ³	6.17±0.005 a b	5.74±0.003 a c	4.02±0.002 a d
25	10.03±0.050 b a	7.50±0.026 b b	7.40±0.012 b b	5.67±0.007 b c
35	11.79±0.021 c a	11.72±0.006 c a	10.43±0.011 c b	7.88±0.001 c

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΗΜ: Εδαφικός τύπος Ημαθίας.

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τη θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς την αρχική συγκέντρωση σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Πίνακας 51. Επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου (10, 25, 35 °C) και της αρχικής συγκέντρωσης της 3,4-DCA (8.1, 16.2, 32.4, 64.8 µg/ml) στην προσρόφηση της στο έδαφος ΚΟΡ εκφρασμένης με το συντελεστή κατανομής (K_d).

Συντελεστής κατανομής (K_d) της 3,4-DCA (ml/µg)				
Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου (°C)	Αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA (µg/ml)			
	8.1	16.2	32.4	64.8
10	0.77±0.005 ¹ a ² b ³	1.15±0.003 a d	1.09±0.001 a c	0.74±0.001 a a
25	1.37±0.025 b b	1.81±0.010 b d	1.65±0.003 b c	1.11±0.003 b a
35	1.46±0.005 c b	1.86±0.003 c d	1.67±0.065 c c	1.12±0.001 c a

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΚΟΡ: Εδαφικός τύπος Κορινθίας.

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τη θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

⁽³⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της γραμμής εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς την αρχική συγκέντρωση σε επίπεδο 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Ειδικότερα για το έδαφος ΚΑΛ (Πίνακας 49) διαπιστώνεται η αυξητική τάση του συντελεστή κατανομής με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων. Ειδικότερα, η υψηλότερη τιμή του K_d καταγράφεται στους 35 °C όπου ο συντελεστής αυξάνεται σημαντικά, δηλαδή διπλασιάζεται μεταξύ των 10 και 35 °C σε όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις. Αξιοσημείωτη είναι, επιπλέον, η εμφάνιση μεγαλύτερης αύξησης των τιμών K_d μεταξύ των 25 και 35 °C σε σχέση με την αντίστοιχη αύξηση που παρατηρείται μεταξύ 10 και 25 °C. Η τάση, δηλαδή, αύξησης του K_d παρουσιάζεται ιδιαίτερα έντονη μετά τους 25 °C, φαινόμενο που εντοπίζεται σε όλες τις εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις και που επιβεβαιώνει τη μεγαλύτερη προσρόφηση της 3,4-DCA από το υψηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΑΛ στους 35 °C (Πίνακας 43).

Στο ενδιάμεσης προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΗΜ (Πίνακας 50), διαπιστώνεται, επίσης, η αυξητική τάση του συντελεστή κατανομής K_d (σε μικρότερο, ωστόσο, βαθμό σε σχέση με το έδαφος ΚΑΛ) με την αύξηση της θερμοκρασίας, σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων. Όπως και στο έδαφος ΚΑΛ, παρατηρείται μεγαλύτερη αυξητική τάση του K_d μετά τους 25 °C, σε όλες τις εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις που επιβεβαιώνει και εδώ τη μεγαλύτερη προσρόφηση της 3,4-DCA από το ενδιάμεσης προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΗΜ στους 35 °C. Σημαντική μείωση του K_d παρατηρείται και, εδώ, μεταξύ των

αρχικών συγκεντρώσεων, εξαιρουμένων των μη στατιστικά σημαντικών διαφορών που παρατηρούνται για τις τιμές του K_d μεταξύ των αρχικών συγκεντρώσεων 16.2 και 32.4 $\mu\text{g/ml}$ στους 25 $^{\circ}\text{C}$ και μεταξύ των 8.1 και 16.2 $\mu\text{g/ml}$ στους 35 $^{\circ}\text{C}$.

Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει και το χαμηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΟΡ (Πίνακας 51), όπου ο συντελεστής κατανομής K_d παρουσιάζεται ελάχιστα αυξανόμενος προς την υψηλότερη θερμοκρασία σε όλες τις εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις. Στο έδαφος ΚΟΡ, ωστόσο, διαπιστώνεται μεγαλύτερη σύγκλιση των τιμών του K_d στις θερμοκρασίες των 25 και 35 $^{\circ}\text{C}$ σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων. Επισημαίνεται ότι, για το έδαφος ΚΟΡ, η μείωση των τιμών K_d παρατηρείται από τη δεύτερη κατά σειρά μέγεθους συγκέντρωση (16.2 $\mu\text{g/ml}$).

Στον Πίνακα 52 παρατίθενται οι τιμές του K_d για κάθε τύπο εδάφους (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΟΡ) και για κάθε επίπεδο θερμοκρασίας (10, 25, 35 $^{\circ}\text{C}$) και αποτελούν τους μέσους όρους των συντελεστών που προκύπτουν για όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων σε κάθε έδαφος. Οι τιμές αυτές για αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 στους 35 $^{\circ}\text{C}$ κυμαίνονται, κατά μέσο όρο, από τα 20.66 ml/g έως τα 45.58 ml/g για το έδαφος ΚΑΛ, από τα 5.97 ml/g έως τα 10.45 ml/g για το έδαφος ΗΜ και από τα 0.94 ml/g έως τα 1.53 ml/g για το έδαφος ΚΟΡ. Από τις τιμές αυτές του K_d και τον περιεχόμενο οργανικό άνθρακα των εδαφών ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ, υπολογίστηκαν, επιπλέον, οι αντίστοιχες σταθερές προσρόφησης ανά γραμμάριο οργανικού άνθρακα στο έδαφος (K_{oc}).

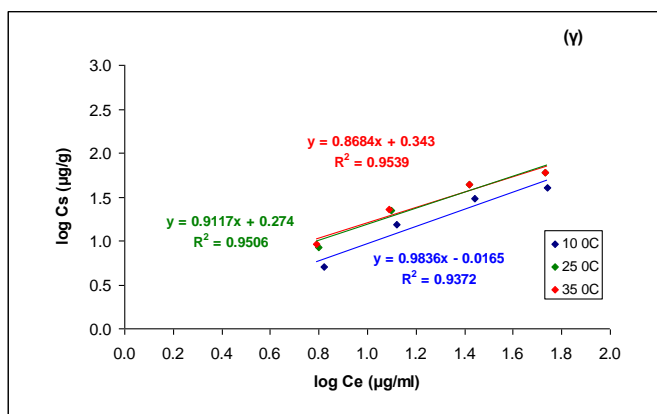
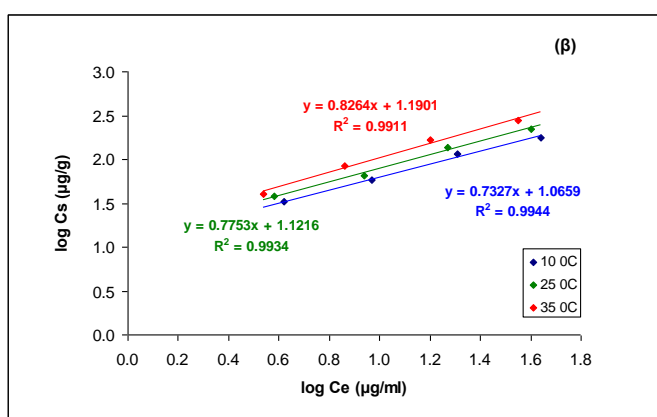
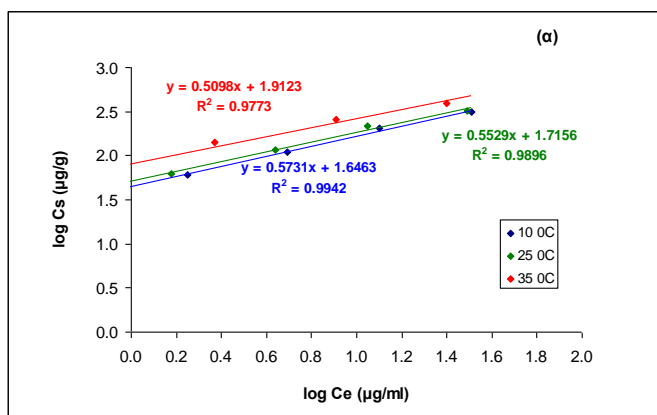
Πίνακας 52. Μέσες τιμές του συντελεστή κατανομής K_d (ml/g) και της σταθεράς προσρόφησης ανά γραμμάριο οργανικού άνθρακα στο έδαφος K_{oc} (ml/g) για όλο το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων της 3,4-DCA, σε τρεις τύπους εδάφους (ΚΑΛ, ΗΜ, και ΚΟΡ), για 10, 25 και 35 $^{\circ}\text{C}$.

Θερμοκρασία περιβάλλοντος χώρου ($^{\circ}\text{C}$)	Τύπος εδάφους					
	ΚΑΛ		ΗΜ		ΚΟΡ	
	K_d	K_{oc}	K_d	K_{oc}	K_d	K_{oc}
10	20.66	830.25	5.97	269.43	0.94	120.94
25	24.75	994.62	7.65	345.25	1.48	190.41
35	45.58	1831.70	10.45	471.62	1.53	196.85

Από τον Πίνακα 52 φαίνεται ότι οι υπολογιζόμενες τιμές του K_{oc} αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας και στους τρεις τύπους εδάφους. Η μεγαλύτερη, ωστόσο, αύξηση του συντελεστή K_{oc} παρατηρείται στο υψηλής προσροφητικής ικανότητας οργανικό έδαφος ΚΑΛ, με τον υπερδιπλασιασμό της τιμής του (από την τιμή 830.25 ml/g στην τιμή 1831.70 ml/g) στη μεγαλύτερη θερμοκρασία (35 °C). Βελτίωση των τιμών K_{oc} παρατηρείται και στα ενδιάμεσης και χαμηλής προσροφητικής ικανότητας εδάφη ΗΜ και ΚΟΡ, αντίστοιχα, που είναι περισσότερο έντονη στο έδαφος ΗΜ στους 35 °C και στο έδαφος ΚΟΡ στους 25 °C (παρατηρείται σύγκλιση των συντελεστών K_{oc} στις θερμοκρασίες των 25 και 35 °C).

Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν τον ουσιαστικό ρόλο της αύξησης της θερμοκρασίας στην μείωση της πιθανότητας ρύπανσης λόγω διήθησης της 3,4-DCA σε κατώτερα εδαφικά στρώματα σε οργανικά εδάφη υψηλής προσροφητικής ικανότητας, όπως το έδαφος ΚΑΛ. Η επίδραση της αύξησης της θερμοκρασίας στη μείωση της πιθανότητας ρύπανσης από την 3,4-DCA υφίσταται σε μικρότερο βαθμό (μικρότερες τιμές K_{oc}) μέχρι ένα αρκετά αυξημένο θερμοκρασιακό επίπεδο (35 °C) στα μέτριας προσροφητικής ικανότητας εδάφη (χαμηλά επίπεδα οργανικής ουσίας) όπως το έδαφος ΗΜ και μέχρι ένα ενδιάμεσο περίπου θερμοκρασιακό επίπεδο (25 °C) στα χαμηλής προσροφητικής ικανότητας εδάφη (μικρότερα ποσοστά οργανικής ουσίας), όπως το έδαφος ΚΟΡ.

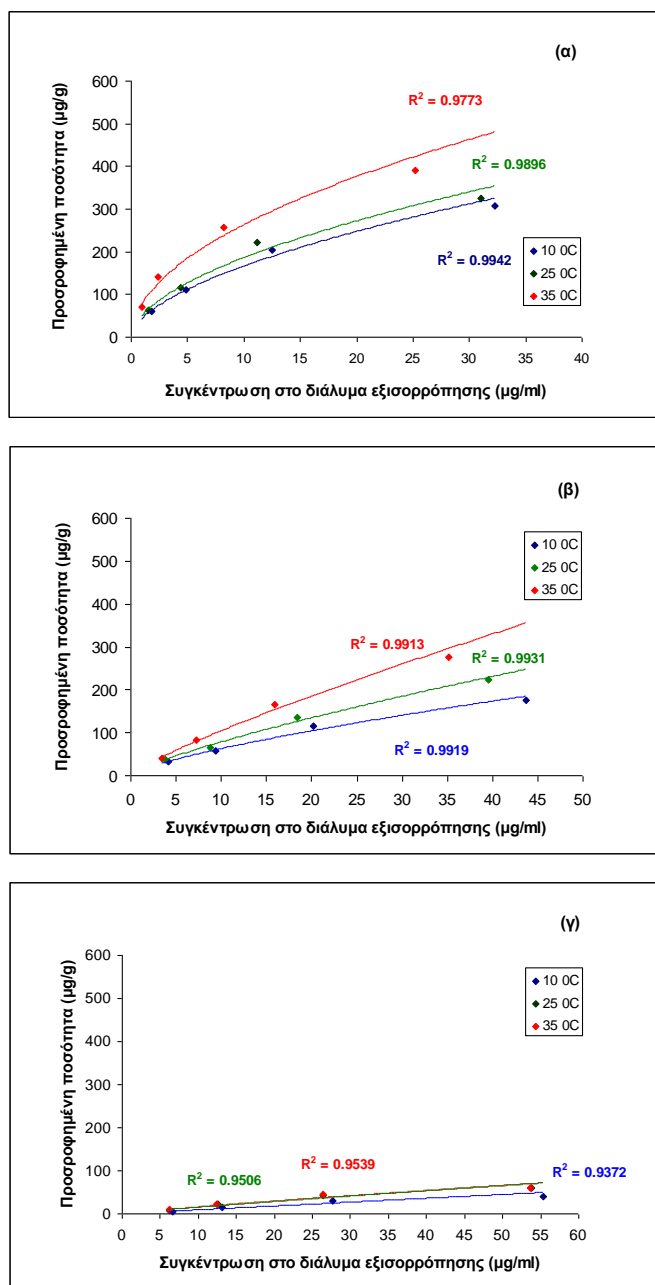
Τα πειραματικά αποτελέσματα επίδρασης της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου στην προσρόφηση της 3,4-DCA στα εδάφη ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ, εκφράστηκαν και, εδώ, με το μοντέλο του Freundlich, όπως περιγράφεται στην ενότητα 2.2.2. Δεδομένου ότι από την εφαρμογή της γραμμικής μορφής της βασικής εξίσωσης του Freundlich (Διάγραμμα 11) προκύπτουν υψηλές τιμές των συντελεστών προσδιορισμού R^2 ($0.94 \leq R^2 \leq 0.99$) επαληθεύεται ότι η προσρόφηση της 3,4-DCA σε όλους τους τύπους εδάφους και σε όλα τα επίπεδα θερμοκρασίας περιγράφεται ικανοποιητικά από τις ισόθερμες καμπύλες τύπου L που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 12.



Διάγραμμα 11. Γραμμική έκφραση κατά Freundlich για την προσρόφηση της 3,4-DCA στα εδάφη ΚΑΛ (α), ΗΜ (β) και ΚΟΡ (γ) στους 10, 25 και 35 °C με εφαρμογή τεσσάρων αρχικών συγκεντρώσεων (8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 µg/ml) για χρόνο εξισορρόπησης 48 h.

C_s: η προσροφημένη ποσότητα της 3,4-DCA σε µg/g

C_e: η συγκέντρωση της 3,4-DCA στο διάλυμα εξισορρόπησης σε µg/ml.



Διάγραμμα 12. Οι ισόθερμες προσρόφησης της 3,4-DCA στα εδάφη ΚΑΛ (α), ΗΜ (β), και ΚΟΡ (γ) στους 10, 25 και 35 °C με εφαρμογή τεσσάρων αρχικών συγκεντρώσεων (8.1, 16.2, 32.4 και 64.8 μg/ml) για χρόνο εξισορρόπησης 48 h.

Στον Πίνακα 53, παρουσιάζονται οι εκτιμώμενες από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης του Freundlich τιμές των K_f και n , για κάθε τύπο εδάφους (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΟΡ) στις τρεις εφαρμοζόμενες θερμοκρασίες (10, 25 και 35 °C).

Πίνακας 53. Σταθερές προσρόφησης n , K_f (ml/g) και συντελεστές προσδιορισμού R^2 που προκύπτουν από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich σε τρεις τύπους εδάφους (ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΟΡ) στους 10, 25 και 35 °C.

Τύπος Εδάφους	10 °C			25 °C			35 °C		
	n	K_f	R^2	n	K_f	R^2	n	K_f	R^2
ΚΑΛ	0.57	44.29	0.99	0.55	51.95	0.99	0.51	81.71	0.98
ΗΜ	0.73	11.64	0.99	0.78	13.23	0.99	0.83	15.49	0.99
ΚΟΡ	0.98	0.96	0.94	0.91	1.88	0.95	0.87	2.20	0.95

Από την επισκόπηση των δεδομένων του Πίνακα 53 σε ό,τι αφορά την προσροφητική ικανότητα των υπό μελέτη εδαφών βάσει των τιμών του συντελεστή K_f , γενικά, διαπιστώνεται ότι η κατάταξη των εδαφών στους 10 και 35 °C ακολουθεί τη φθίνουσα σειρά: ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΟΡ, δηλαδή την ίδια σειρά κατάταξης με αυτήν που προέκυψε στους 25 °C (ενότητα 3.2). Παρόμοια σειρά κατάταξης παρατηρείται και σε ό,τι αφορά το βαθμό της μη γραμμικότητας των ισόθερων βάσει των συντελεστών n , που και στα τρία εδάφη είναι μικρότεροι της μονάδας, υποδεικνύοντας, έτσι, τη δυνατότητα χαρακτηρισμού όλων των ισόθερων που παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 12 ως τύπου L.

Η επίδραση των τριών επιπέδων θερμοκρασίας στην ικανότητα προσρόφησης της 3,4-DCA διαφοροποιείται, ωστόσο, ανάμεσα στα εδάφη ΚΑΛ, ΗΜ και ΚΟΡ. Από τα δεδομένα των τιμών του συντελεστή K_f (Πίνακας 53) προκύπτει ότι η προσροφητική ικανότητα του εδάφους ΚΑΛ βελτιώνεται περισσότερο στους 35 °C, δεδομένου ότι παρατηρείται μικρή αύξηση της τιμής του K_f με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 °C στους 25 °C (44.29 έως 51.95 ml/g) και διπλασιασμός, σχεδόν, της ίδιας τιμής από τους 10 °C στους 35 °C (44.29 έως 81.71 ml/g). Βελτίωση της προσροφητικής ικανότητας μεταξύ των 10 °C και 35 °C παρατηρείται και για το έδαφος ΗΜ, σε μικρότερο, ωστόσο, βαθμό σε σχέση με το έδαφος ΚΑΛ, δεδομένου ότι σημειώνεται, σχεδόν, σταθερή αύξηση του συντελεστή K_f από τους 10 °C στους 25 °C (11.64 έως 13.23 ml/g) και από τους 25 °C στους 35 °C (13.23 έως 15.49 ml/g), με τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα να σημειώνεται, επίσης, στους 35 °C. Ουσιαστική βελτίωση στην προσροφητική ικανότητα του εδάφους ΚΟΡ

παρατηρείται στην θερμοκρασία των 25 °C, με το διπλασιασμό της τιμής K_f (0.96 έως 1.88 ml/g), δεδομένου ότι στους 35 °C σημειώνεται μικρή μόνο αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του ίδιου εδάφους.

Γενικά, διαπιστώνεται, μετά την στατιστική επεξεργασία, ότι η αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 στους 35 °C βελτιώνει την προσροφητική ικανότητα και των τριών τύπων εδαφών. Η προσρόφηση μεγαλύτερων ποσοτήτων της 3,4-DCA στην υψηλότερη θερμοκρασία, ακόμη και από τα ενδιάμεσης και χαμηλής προσροφητικής ικανότητας εδάφη ΗΜ και ΚΟΡ, αντίστοιχα, δείχνει ξεκάθαρα ότι οι υψηλές θερμοκρασίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην ικανότητα των ελληνικών αγροτικών εδαφών να προσροφούν την 3,4-DCA.

Σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην προσρόφηση των ανιλινών στο έδαφος, υπάρχει εξαιρετικά περιορισμένος αριθμός αναφορών στη διεθνή βιβλιογραφία. Πιο συγκεκριμένα, έχει μελετηθεί μόνο η επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην προσρόφηση της 3,4-DCA σε εδάφη για μεγάλα χρονικά διαστήματα (έως 478 ημέρες) από τους Völkel et al. (1994). Η έρευνα αυτή αναφέρεται στην αποδόμηση και το σχηματισμό δεσμευμένων υπολειμμάτων σε εδάφη καλλιεργούμενων πεδινών εκτάσεων (pH 6.4, οργανική ουσία 1.73%, άργιλος 24.2%, ιλύς 48.0%, άμμος 5.3%, ΙΑΚ 13.7) κατά τη διάρκεια μακρόχρονων πειραμάτων σε θερμοκρασίες 20, 25 και 28 °C. Από τη μελέτη αυτή διαπιστώνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ενεργοποιεί σημαντικά την ενσωμάτωση της 3,4-DCA στα χουμικά κλάσματα έως τους 28 °C, όπου αυξάνεται σημαντικά ο σχηματισμός δεσμευμένων υπολειμμάτων. Όμως, πειράματα βραχείας διάρκειας που αναφέρονται στην επίδραση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην προσρόφηση της 3,4-DCA σε οργανικά εδάφη (όπως στην παρούσα διατριβή τα ΚΑΛ και ΗΜ), δεν έχουν μέχρι σήμερα επισημανθεί στη διεθνή βιβλιογραφία.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Από τη διερεύνηση του χρόνου εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA στο έδαφος ΗΜ προκύπτει ότι η μέγιστη προσρόφηση ολοκληρώνεται σε χρονικό διάστημα 24 ωρών, ενώ κάποια, επιπλέον, προσρόφηση λαμβάνει χώρα και κατά τις επόμενες 24 ώρες, μόνο στις μεγαλύτερες, αρχικά, εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις (16.2, 32.4 και 64.8 $\mu\text{g/ml}$) της 3,4-DCA. Για το λόγο αυτό, ο χρόνος εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA εκτιμήθηκε στο χρονικό διάστημα των 48 ωρών.
2. Από τη συγκριτική εξέταση της ικανότητας των εδαφών ΚΑΛ, ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ και ΑΜΜΟΣ να προσροφούν την 3,4-DCA συμπεραίνεται ότι το έδαφος ΚΑΛ, με την περισσότερη οργανική ουσία, προσροφά σημαντικά μεγαλύτερα ποσά της 3,4-DCA σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων, ενώ ακολουθούν κατά σειρά τα εδάφη ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, και ΑΜΜΟΣ. Επιπλέον, η ανάλυση συσχέτισης της προσροφημένης ποσότητας με βασικές εδαφικές ιδιότητες επιβεβαιώνει τον πρωταρχικό ρόλο της οργανικής ουσίας ως παράγοντα επίδρασης στην ικανότητα προσρόφησης. Το ποσοστό της προσροφημένης ποσότητας της 3,4-DCA μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Η μείωση αυτή είναι εμφανής στο έδαφος ΚΑΛ, με την υψηλή προσροφητική ικανότητα και λιγότερο εμφανής στα εδάφη ΗΜ, ΚΑΡ και ΚΟΡ, γεγονός το οποίο δείχνει ότι σε όλα τα εδάφη οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης δεν είναι απερίοριστες. Η μειωμένη προσρόφηση στο έδαφος ΚΟΡ και περισσότερο στην ΑΜΜΟ σε όλες τις εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις υποδεικνύει την κατανομή της 3,4-DCA στην υγρή φάση, η οποία δεν φαίνεται να μεταβάλλεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης.
3. Από τη διερεύνηση της επίδρασης της ασβέστωσης στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών, συμπεραίνεται ότι ακόμα και μικρή προσθήκη CaCO_3 (1%) είναι επαρκής για να αυξήσει σημαντικά το pH των δυο όξινων εδαφών ΚΑΛ και ΚΑΡ, ενώ προκαλεί σημαντική μείωση στην προσρόφηση της 3,4-DCA και στα δυο εδάφη (έως 50%) συγκρινόμενης με την προσρόφηση στα αντίστοιχα εδάφη που δεν δέχτηκαν ασβέστωση (μάρτυρες).

4. Τα πειραματικά αποτελέσματα επίδρασης της θερμοκρασίας περιβάλλοντος χώρου στην προσρόφηση της 3,4-DCA από τα εδάφη ΚΑΛ, ΗΜ, και ΚΟΡ δείχνουν το σημαντικό ρόλο της αύξησης της θερμοκρασίας (μέχρι τους 35 °C) που βελτιώνει ουσιαστικά την προσροφητική ικανότητα και στα τρία εδάφη. Η επίδραση αυτή είναι περισσότερο εμφανής στο υψηλής προσροφητικής ικανότητας οργανικό έδαφος ΚΑΛ και ακολουθούν το ενδιάμεσης προσροφητικής ικανότητας λιγότερο οργανικό (σε σχέση με το ΚΑΛ) έδαφος ΗΜ και το χαμηλής προσροφητικής ικανότητας λιγότερο οργανικό (σε σχέση με τα ΚΑΛ και ΗΜ) έδαφος ΚΟΡ.
5. Η προσρόφηση της 3,4-DCA, σε όλα τα εδάφη, περιγράφεται από την εξίσωση Freundlich και όλες οι ισόθερμες προσρόφησης είναι τύπου L που υποδηλώνουν την υψηλή συγγένεια της προσροφούμενης 3,4-DCA με την επιφάνεια προσρόφησης στις χαμηλές συγκεντρώσεις, σε αντίθεση με την αντίστοιχη στις υψηλότερες, στις οποίες μειώνεται. Έτσι, η προσρόφηση της 3,4-DCA δεν αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων αυτής, εφόσον οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης περιορίζονται ακόμη περισσότερο, καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωσή της.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Angioi, S., Polati, S., Roz, M., Rinaudo, C., Gianotti, V. and Gennaro, M.C. 2005. Sorption studies of chloroanilines on kaolinite and montmorillonite. *Environmental Pollution*, 134: 35-43.
- Balayiannis G., Kati V. and Giannopolitis C. N. 2007. Study of 3,4-dichloroaniline metabolism in plants using HPLC and LC-MS-MS. 5th International Conference "Instrumental Methods of Analysis-IMA", Abstracts p. 146.
- Bartha, R. 1971. Fate of herbicide-derived chloroanilines in soil. 1971. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 19: 385-387.
- Beyerle-Pfnür, R. and Lay, J.P. 1990. Adsorption and desorption of 3,4-dichloroaniline on soil. *Chemosphere*, 21: 1087-1094.
- Bouras, O., Bollinger, J-C., Baudu, M. and Khalaf, H. 2007. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays. *Applied Clay Science*, 37: 240-250.
- Donaldson, F.P. and Nyman, M.C. 2006. Short-term interactions of aniline and benzidine with three soils in both natural and artificial matrices. *Chemosphere*, 65: 854-862.
- Fábrega-Duque, J.R., Javfert, C.T., Li, H. and Lee, L.S. 2000. Modeling abiotic processes of aniline in water-saturated soils. *Environmental Science and Technology*, 34: 1687-1693.
- Flores-Céspedes, F., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M. and González-Pradas, E. 2006. Cosorption study of organic pollutants and dissolved organic matter in soil. *Environmental Pollution*, 142: 449-56.
- Fontecha-Cámara, M.A., López-Ramón, M.V., Álvarez-Merino, M.A. and Moreno-Castilla, C. 2006. About the endothermic nature of the adsorption of the herbicide diuron from aqueous solutions on activated carbon fiber. *Letters to the Editor/Carbon*, 44: 2335-2338.
- Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N. and Smith, D. 1960. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification on solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Soc. Dyers Colourists*, 74: 3973-3993.
- González-Pradas, E.; Fernández-Pérez, M.; Flores-Céspedes, F.; Villafranca-Sánchez, M.; Ureña-Amate, M.D.; Socías-Viciana, M.; Garrido-Herrera, F. 2005. Effects of dissolved organic carbon on sorption of 3,4-dichloroaniline and 4-bromoaniline in a calcareous soil. *Chemosphere*, 59: 721-728.
- Hilber, I., Wyss, G. S., Mäder, P., Bucheli, T.D., Meier, I., Vogt, L. and Schulin, R. 2009. Influence of activated charcoal amendment to contaminated soil on dieldrin and nutrient uptake by cucumbers. *Environmental Pollution*, 157: 2224-2230.
- Hoagland, R.E., Graf, G. and Handel, E. D. 1974. Hydrolysis of 3',4'-dichloropropionanilide by plant aryl acylamidases. *Weed Research*, 14: 371-374.
- Howard, P.J.A. 1965. The carbon-organic matter factor in various soil types. *Oikos*, 15: 229-236.
- Hsu, T.S.; Bartha, R. 1974. Interaction of pesticide-derived chloroaniline residues with soil organic matter. *Soil Science*, 116: 444-452.
- Lee, L.S., Nyman, A.K., Li, H., Nyman, M.C and Jafvert C. 1997. Initial sorption of

- aromatic amines to surface soils. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16: 1575-1582.
- Li, H., and Lee, L.S. 1999. Sorption and abiotic transformation of aniline and α -naphthylamine by surface soils. *Environmental Science and Technology*, 33: 1864-1870.
- Li, H., Lee, L.S., Jafvert, C.T. and Graveel, J.G. 2000. Effect of substitution on irreversible binding and transformation of aromatic amines with soils in aqueous systems. *Environmental Science and Technology*, 34: 3674-3680.
- Li, H., Lee, L.S., Fabrega, J.R. and Jafvert, C.T. 2001. Role of pH in partitioning and cation exchange of aromatic amines in water-saturated soils. *Chemosphere*, 44: 627-635.
- Matsoukis, A. and Chronopoulou-Sereli, A. 2005. Interaction of chlormequat chloride and photosynthetic photon flux on the growth and flowering of *Lantana camara* subsp. *Camara*. *Acta Horticulturae*, 683: 265-270.
- Matsoukis, A., Chronopoulou-Sereli, A. and Gasparatos, D. 2009. Influence of triazoles on leaf mineral content of *Lantana camara* subsp. *camara* in relation to light regime. *Acta Horticulturae*, 813: 615-622.
- McBride, M.B. 1994. *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York.
- Mc Lean F. 1982. Soil pH and Lime requirement. In: A.L. Page (eds.), *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. Agronomy, 9: 199-223.
- Moreale, A. and Van Bladel, R. 1976. Influence of soil properties on adsorption of pesticide-derived aniline and p-chloroaniline. *Journal of Soil Science*, 27: 48-57.
- Moreale, A. and Van Bladel, R. 1979. Adsorption of herbicide-derived anilines in dilute aqueous montmorillonite suspensions. *Clay Minerals*, 14: 1-11.
- Nelson, D.W. and Sommers, L.E. 1982. Total carbon, organic carbon and organic matter. In: *Methods of Soil Analysis. Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. Page, A.L., Miller, R.H. and Keeney, D.R. (Eds.). 2nd Edition. American Society of Agronomy, Madison WI. p.538-580.
- Parris, G.E. 1980. Covalent binding of aromatic amines to humates. 1. Reactions with carbonyls and quinones. *Environmental Science and Technology*, 14: 1099-1106.
- Payá-Pérez, A.B. and Pelusio, F. 1992. Sorption of 3,4,5-trichloroaniline in a soil profile. *The Science of the Total Environment*, 123/124: 519-529.
- Polati, S., Gosetti, F., Gianotti, V. and Gennaro, M.C. 2006(a). Sorption and desorption behavior of chloroanilines and chlorophenols on montmorillonite and kaolinite. *Journal of Environmental Science and Health. Part B*, 41: 765-779.
- Polati, S., Angioi, S., Gianotti, V., Gosetti, F., and Gennaro, M.C. 2006(b). Sorption of pesticides on kaolinite and montmorillonite as a function of hydrophilicity. *Journal of Environmental Science and Health. Part B*, 41: 333-344.
- Rhoades, J.D. 1982. Cation Exchange Capacity. In: *Methods of Soil Analysis. Part 2*. Page, A.L. (Ed.). 2nd Edition. Agron. Monogr. 9. ASA and SSSA, Madison, WI. p.149-157.
- Rutherford, D.W., Chiou, C. T. and Kile, D.E. 1992. Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environmental Science and Technology*, 26: 336-340.
- Saxena, A. and Bartha, R. 1983. Microbial mineralization of humic acid-3,4-

- dichloroaniline complexes. *Soil Biology and Biochemistry*, 15: 59-62.
- Schroth, B.K. and Sposito, G. 1997. Surface charge properties of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, 45: 85-91.
- Schumacher, B.A. 2002. Methods for the determination of total organic carbon (TOC) in soils and sediments. NCEA-C-1282. US. Environmental Protection Agency.
- Senesi, N. 1992. Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Science of the Total Environment*, 123/124: 63-76.
- Singer, M.J. and Munns, D.N. 1996. *Soils, An Introduction*. Pentice-Hall, Inc, New Jersey.
- Socias-Viciano, M., Fernández-Pérez, M., Villafranca-Sánchez, M., González-Pradas, E. and Flores-Céspedes, F. 1999. Sorption and leaching of atrazine and MCPA in natural and peat-amended calcareous soils from Spain. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 1236-1241.
- Thorn, K.A., Pettigrew, P.J. Goldenberg, W.S. and Weber, E.J. 1996. Covalent binding of aniline to humic substances. 2. ¹⁵N NMR studies of nucleophilic addition reactions. *Environmental Science and Technology*, 30: 2764-2775.
- Uribe, A., Bishop, P.L. and Pinto, N.G. 2002. The influence of pH and temperature changes on the adsorption behavior of organophilic clays used in the stabilization/solidification of hazardous wastes. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 1: 123-133.
- van Gestel, C.A.M., Adema, D.M.M. and Dirven-Van Breemen, E.M. 1996. Phytotoxicity of some chloroanilines and chlorophenols, in relation to bioavailability in soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 88: 119-132.
- Vasilyeva, G.K., Bakhaeva, L.P., Strijakova, E.R. and Shea, P.J. 2003. Bioremediation of 3,4-dichloroaniline and 2,4,6-trinitrotoluene in soil in the presence of natural adsorbents. *Environmental Chemistry Letters*, 1: 179-183.
- Vasilyeva, G.K., Strijakova, E.R. and Shea, P.J. 2006. Use of activated carbon for soil bioremediation. In: *Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation*. Twardowska et al. (Eds.), Springer, pp. 3-23.
- Völkel, W., Choné, TH., Andreux, F., Mansour, M. and Korte, F. 1994. Influence of temperature on the degradation and formation of bound residues of 3,4-dichloroaniline in soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 26:1673-1679.
- Weber, E.J., Spidle, D.L. and Thorn, K.A. 1996. Covalent binding of aniline to humic substances. 1. Kinetic studies. *Environmental Science and Technology*, 30: 2755-2763.
- Weber, E.J., Colón, D. and Baughman G.L. 2001. Sediment-associated reactions of aromatic amines. 1. Elucidation of sorption mechanisms. *Environmental Science and Technology*, 35: 2470-2475.
- Καλτσίκης, Π. Ι. 1989. Γεωργικός Πειραματισμός. Παραγοντικά Πειράματα, Εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε., σελ. 295.
- Κορνάρος, Γ. 1999. Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία. Διεύθυνση Κλιματολογίας. Τμήμα Ελέγχου-Επεξεργασίας. Κλιματικά Στοιχεία των Σταθμών της ΕΜΥ. Περίοδος 1955-1997. Τεύχη Α' και Β'.

**ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΠΡΟΣΛΗΨΗ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΣΜΟΣ ΤΗΣ 3,4-
DCA ΑΠΟ ΦΥΤΑ ΒΙΓΝΑΣ ΠΟΥ ΑΝΑΠΤΥΧΘΗΚΑΝ ΣΕ ΤΡΕΙΣ
ΤΥΠΟΥΣ ΕΔΑΦΟΥΣ**

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΕΝΗΜΕΡΩΣΗ-ΣΚΟΠΟΣ

Τα φυτά θεωρείται ότι αποθηκεύουν τα σύμπλοκα-προϊόντα που προκύπτουν από τις μεταβολικές διεργασίες παρά ό,τι τα αποβάλλουν-εξαλείφουν-εξουδετερώνουν. Η μεταφορά των συμπλόκων προς αποθήκευση στα χυμοτόπια ερμηνεύεται ως αμυντικός μηχανισμός δέσμευσης για τη μείωση πιθανών τοξικών επιδράσεων των υπολειμμάτων στο κυτόπλασμα. Παρόλα αυτά, σημαντικές ποσότητες συγκεκριμένων μεταβολιτών, συχνά, ανιχνεύονται στο μέσο ανάπτυξης στην περίπτωση κυτταρικών καλλιιεργειών (Canivenc et al., 1989; Glaßgen et al. 1999; Schmidt et al., 1994). Η επιλεκτική αποδέσμευση ορισμένων μεταβολιτών (και όχι του συνόλου) συνεπάγεται ότι το φαινόμενο αυτό δεν οφείλεται σε λύση των κυττάρων (cell lysis). Η αποδέσμευση αυτή θεωρείται ότι είναι επακόλουθο είτε της μειωμένης ενζυμικής συγγένειας (enzyme affinity), ή των λιγότερο αποτελεσματικών μηχανισμών συμπλοκοποίησης εντός των φυτικών κυττάρων (Lao et al., 2003), είτε διότι οι μεταβολίτες δεν απομονώνονται-συγκρατούνται-διαχωρίζονται (sequestered) αποτελεσματικά στα κενοτόπια (Schmidt et al., 1994). Οι προαναφερόμενες συμπλοκοποιήσεις, που αποδίδονται ως μαλονυλίωση (malonylation) και γλυκοζυλίωση (glucosylation), επηρεάζουν τη μετακίνηση και αποθήκευση μεταβολιτών και δρουν ως σήματα (signals) που κατευθύνουν τους μεταβολίτες είτε προς τα κενοτόπια για τη απομόνωση-συγκράτηση-διαχωρισμό (sequestration) στα φυτικά κύτταρα, είτε προς τον εξωκυτταρικό χώρο (Lao et al., 2003). Τα μαλονυλικά σύμπλοκα των ξενοβιοτικών (malonyl xenobiotic conjugates) αποβάλλονται, συχνά, στο μέσο καλλιέργειας φυτικών ιστών (Gareis et al., 1992; Schmidt et al., 1994; Lao et al., 2003). Η έκκριση (excretion) στο μέσο, αυξάνει, επίσης, την πιθανότητα αβιοτικού μετασχηματισμού των μεταβολιτών και το ενδεχόμενο απωλειών των μεταβολιτών λόγω προσρόφησης (adsorption) ή εξάτμισης (evaporation). Ορισμένες μελέτες, σε καλλιέργειες κυττάρων, έχουν δείξει ότι οι αποδεσμευμένοι μεταβολίτες, όπως τα σύμπλοκα γλυκοσυλίωσης (Lao et al., 2003), μαλονυλίωσης (Schmidt et al., 1994; Lao et al., 2003), καθώς και τα σύμπλοκα γλουταθιόνης (Schröder et al., 2007), δεν επαναπορροφώνται-επαναπροσλαμβάνονται (reabsorbed) εύκολα από τα φυτικά κύτταρα.

Από την ανασκόπηση της διεθνούς βιβλιογραφίας προκύπτει, επίσης, ότι στην πλειονότητα των ερευνών πάνω στο μεταβολισμό της 3,4-DCA από τα ανώτερα φυτά

εφαρμόζονται τεχνικές *in vivo* και *in vitro*, όπου μελετώνται οι σχετικοί μηχανισμοί σε καλλιέργειες (εναιωρήματος) κυττάρων, καλλιέργειες ιστών και σπανιότερα σε ολόκληρα φυτά (Harms and Langebartels, 1986; Winkler and Sandermann, 1989; Gareis et al. 1992; Sandermann, 1992; Bockers et al., 1994). Φυτικά είδη, που έχουν μελετηθεί, περιλαμβάνουν το σιτάρι, τη σόγια, το ρύζι, την αραχίδα, τα καρότα και την αραβίδοψη και στα οποία περιγράφονται μηχανισμοί σχηματισμού συμπλόκων της διχλωροανιλίνης με τη γλυκόζη και το μαλονικό οξύ, μηχανισμοί ταυτόχρονου σχηματισμού σύνθετων συμπλόκων και με τα δυο, καθώς και μηχανισμοί μη αντιστρεπτής προσρόφησης της διχλωροανιλίνης (μη εκχυλίσμα, αδιάλυτα υπολείμματα) σε διάφορα συστατικά των κυττάρων. Η αποδόμηση της διχλωροανιλίνης, σε σύμπλοκα γλυκόζης, αποδίδεται σε μηχανισμούς γλυκοζυλίωσης (*N*-glucosylation), υπό την εξειδικευμένη δράση της γλυκοζυλτρανσφεράσης (DCA-*N*-glucosyltransferase) και σε σύμπλοκα μαλονικού οξέος από μηχανισμούς μαλονυλίωσης (*N*-Malonylation) υπό την δράση της μαλονυλτρανσφεράσης (DCA-*N*-malonyltransferase) (Still et al., 1981; Pflugmacher and Sandermann, 1998; Gallandt and Balke, 1995; Sandermann et al., 1991; Matern et al., 1984; Schmidt et al., 1995; Brazier-Hicks and Edwards, 2005). Ο σχηματισμός αδιάλυτων υπολειμμάτων αναφέρεται και σε φυτά, όπου οι μεταβολικοί μηχανισμοί της γλυκοζυλίωσης και μαλονυλίωσης λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα, όπως το σιτάρι, τη σόγια (Bockers et al., 1994) και τα καρότα (Schmidt et al., 1994) και στα οποία σημειώνεται ανταγωνισμός για την 3,4-DCA, μεταξύ των ενζυμικών διεργασιών και του σχηματισμού των δεσμευμένων υπολειμμάτων της ανιλίνης (Gareis et al., 1992; Winkler and Sandermann, 1989).

Σημαντική είναι η διαφοροποίηση των μεταβολικών αυτών μηχανισμών ανάλογα με το μελετώμενο φυτικό είδος. Οι περισσότερες μελέτες συγκλίνουν στο συμπέρασμα ότι η γλυκοζυλίωση αποτελεί κύριο μεταβολικό μηχανισμό της διχλωροανιλίνης στα μονοκοτυλήδονα φυτά, ενώ η μαλονυλίωση κύριο μηχανισμό στα δικοτυλήδονα φυτά. Έτσι, από μελέτες των Schmidt et al. (1995) προκύπτει η γλυκοζυλίωση ως το κυρίαρχο μεταβολικό μονοπάτι της 3,4-DCA στις ρίζες φυτών σιταριού και σε καλλιέργειες κυττάρων του ίδιου είδους, ενώ οι Winkler and Sandermann (1989), πέραν του σχηματισμού συμπλόκων με τη γλυκόζη (*N*-glucosyl conjugate), τονίζουν την επικράτηση των αδιάλυτων υπολειμμάτων της ανιλίνης λόγω της υψηλής περιεκτικότητας των κυττάρων σε λιγνίνη. Στις ίδιες μελέτες, σε καλλιέργειες κυττάρων σόγιας, προκύπτει ως κύριο προϊόν μεταβολισμού της 3,4-

DCA το σύμπλοκο με μαλονικό οξύ (*N*-malonyl conjugate), επιπλέον δε σε ολόκληρα φυτά σόγιας η δράση της μαλονυλτρανσφεράσης βρίσκεται ότι είναι μέγιστη στις ρίζες. Ο σχηματισμός σύνθετων συμπλόκων της 3,4-DCA έχει διαπιστωθεί σε μελέτες σε φυτά σιταριού (*N*-glucosyl-6''-*O*-malonate) (Bockers et al., 1994) και σε καλλιέργειες κυττάρων καρότου [(6'-*O*-malonyl-*N*-(β-D-glucopyranosyl)-3,4-dichloroaniline], όπου στη δεύτερη περίπτωση παρατηρήθηκε ταχύτατος και πλήρης μεταβολισμός της διχλωροανιλίνης και ο αναμενόμενος σχηματισμός αμελητέας ποσότητας δεσμευμένων υπολειμμάτων αυτής λόγω μειωμένης ξυλοποίησης (*lignification*) στα υπό μελέτη κύτταρα (Schmidt et al., 1994). Οι Lao et al. (2003) περιγράφουν τη βραχύχρονη (48 ώρες) παραγωγή συμπλόκων διχλωροανιλίνης μέσω γλυκοζυλίωσης (*N*-glucosyl-DCA) σε καλλιέργειες κυττάρων ριζών αραβίδοψης και την παραγωγή συμπλόκων μέσω μαλονυλίωσης (*N*-malonyl-DCA) σε ρίζες φυτών σόγιας, καθώς και την εξωκυτταρική εναπόθεση των συμπλόκων αυτών στο μέσο ανάπτυξης. Ο ταχύτατος μεταβολισμός της 3,4-DCA μέσω της γλυκοζυλίωσης σε καλλιέργειες κυττάρων ριζών αραβίδοψης περιγράφεται και από τους Loutre et al. (2003), οι οποίοι, επιπλέον, διαπιστώνουν τη δέσμευση των 5 από τους 6 παραγόμενους μεταβολίτες της 3,4-DCA στις ρίζες και τη συσσώρευση στο μέσο ανάπτυξης μόνο του συμπλόκου της διχλωροανιλίνης με τη γλυκόζη (*N*-glucosyl-DCA). Σε παρόμοια έρευνα, οι Brazier-Hicks and Edwards (2005) συμπεραίνουν ότι ο αποτελεσματικότερος τρόπος απομάκρυνσης της διχλωροανιλίνης είναι ο σχηματισμός δεσμευμένων υπολειμμάτων αυτής και όχι η γλυκοζυλίωσή της, εφόσον διαπιστώνουν μειωμένη παραγωγή συμπλόκων σε καλλιέργειες κυττάρων ριζών αραβίδοψης.

Λαμβάνοντας υπόψη την εξωκυτταρική εναπόθεση (*extracellular deposition*) των συμπλόκων της διχλωροανιλίνης στο μέσο ανάπτυξης, καθώς και τη μειωμένη επαναπρόσληψη (*reabsorption*) που παρατηρείται σε ορισμένα φυτικά είδη (Lao et al., 2003), γίνεται αντιληπτό ότι οι μηχανισμοί απομάκρυνσης της διχλωροανιλίνης εξαρτώνται από την χημική ή μικροβιακή σταθερότητα των μεταβολιτών της στο εδαφικό περιβάλλον. Σε αντίθεση με το σύμπλοκο της 3,4-DCA με το μαλονικό οξύ (DCA-*N*-malonate) το οποίο είναι σταθερό στην χημική υδρόλυση (Winkler and Sandermann, 1989), το σύμπλοκο της 3,4-DCA με τη γλυκόζη (DCA-*N*-glucoside), μετά την διάθεσή του στην ριζόσφαιρα, υπόκειται σε μικροβιακή και χημική υδρόλυση μέσω της οποίας απελευθερώνεται η 3,4-DCA που, στη συνέχεια, επανεισάγεται (*re-imported*) στο φυτό μέσω του ριζικού συστήματος (Winkler and

Sandermann, 1992). Ο αποτελεσματικότερος, επομένως, μηχανισμός απομάκρυνσης της 3,4-DCA σε αυτή την περίπτωση φαίνεται να σχετίζεται με την κυκλική επαναπρόσληψη και συγχώνευση της διχλωροανιλίνης στα κυτταρικά τοιχώματα φυτών που, κατά κύριο λόγο, μεταβολίζουν τον ρύπο μέσω της γλυκοζυλίωσης. Η εξωκυτταρική εναπόθεση συμπλόκων της διχλωροανιλίνης με το μαλονικό οξύ παραπέμπουν σε αποτελεσματικές μεθόδους αποδόμησης που αφορούν μακροχρόνιες διαδικασίες μεταβολισμού (Winkler and Sandermann 1989; 1992).

Η πλήρης απομάκρυνση των δεσμευμένων υπολειμμάτων της 3,4-DCA μπορεί να πραγματοποιηθεί με την συγκομιδή των φυτών, ενώ, στην περίπτωση που παραμένουν τα φυτά στο έδαφος, λαμβάνουν χώρα διεργασίες μικροβιακής αποδόμησης στους νεκρούς πλέον φυτικούς ιστούς που έχουν ως τελικό αποτέλεσμα την απελευθέρωση εν μέρει αποδομημένων λιγνινικών παραγώγων της (Harvey et al., 2002; Sandermann, 2004).

Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων πρόσληψης της 3,4-DCA από φυτά, που αναπτύσσονταν σε υδροπονικές συνθήκες (Κεφάλαιο 1), διαπιστώθηκε η ικανότητα των θερινών αγρωστωδών (ενότητα 1.2.2) να απομακρύνουν από το διάλυμα αυξημένες συγκεντρώσεις της μελετώμενης ουσίας. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η πρόσληψη της 3,4-DCA από φυτά βίγνας (ενότητα 1.2.3), από όπου διαπιστώθηκε εντυπωσιακή αύξηση της πρόσληψης της μελετώμενης ουσίας σε συνθήκες υψηλής περιεκτικότητάς της στο διάλυμα ανάπτυξης. Σε εργασία των Balayiannis et al. (2007), όπου μελετήθηκε η πρόσληψη της 3,4-DCA από φυτά βίγνας, που αναπτύσσονταν σε υδροπονία και σε ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος (Θημέρας/Θυκτας 25/20 °C και φωτοπερίοδο 14 ώρες), διαπιστώθηκε ότι τα φυτά αποθηκεύουν την 3,4-DCA αποκλειστικά στο ριζικό τους σύστημα, ενώ η πολύ μικρή ποσότητα της διχλωροανιλίνης, που ανιχνεύεται στα φυτά σε σχέση με την αρχική ποσότητα αυτής που προστέθηκε στο διάλυμα, αποδίδεται στην απώλεια μεγάλου μέρους της προσλαμβανόμενης διχλωροανιλίνης που αποβάλλεται από τα φυτά υπό την μορφή του συμπλόκου της με μαλονικό οξύ (MA). Βιβλιογραφικές αναφορές πρόσληψης και μεταβολισμού της 3,4-DCA σε φυτά που αναπτύσσονται σε εδάφη δεν έχουν μέχρι σήμερα επισημανθεί. Μετά από αυτό, κρίθηκε απαραίτητη η διερεύνηση της πρόσληψης και του μεταβολισμού της 3,4-DCA από φυτά βίγνας, όταν η εφαρμογή της γίνεται σε διαφορετικούς χρόνους και σε εδάφη διαφορετικής προσροφητικής ικανότητας. Για τις πειραματικές διαδικασίες του κεφαλαίου αυτού, ελήφθησαν υπόψη τα πειραματικά δεδομένα του Κεφαλαίου 1, από τα οποία

διαπιστώθηκε, επιπλέον, ότι η πρόσληψη της 3,4-DCA είναι ανεξάρτητη του ρυθμού ανάπτυξης και του ρυθμού διαπνοής των φυτών σε συνθήκες υψηλής περιεκτικότητας της μελετώμενης ουσίας. Έτσι, τα φαινόμενα της πρόσληψης και μεταβολισμού της 3,4-DCA διερευνήθηκαν κάτω από σταθερές συνθήκες περιβάλλοντος διαμορφούμενων ως ιδανικών για την ανάπτυξη των συγκεκριμένων φυτών στα πειραματικά εδάφη. Στη διερεύνηση αυτή, προκειμένου να διευκρινιστεί ο ρόλος των φαινομένων προσρόφησης στην ικανότητα των φυτών να προσλαμβάνουν την 3,4-DCA από το έδαφος, χρησιμοποιήθηκαν ο αμμοαργιλοπηλώδης και ύλοαργιλώδης τύπος εδάφους καθώς και η άμμος που αποδείχθηκαν και χαρακτηρίστηκαν ως υψηλής, χαμηλής και σχεδόν μηδενικής προσροφητικής ικανότητας, αντίστοιχα, κατόπιν ανάλυσης πειραματικών δεδομένων στην ενότητα 2.2.2 του Κεφαλαίου 2. Για τον ίδιο σκοπό, μελετήθηκε, επιπλέον, η επίδραση του χρόνου προσθήκης της 3,4-DCA στα εδάφη, πριν τη μεταφύτευση των πειραματικών φυτών. Ο χρόνος αυτός καθορίστηκε στις 48 ώρες, λαμβάνοντας υπόψη το χρόνο εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA στο έδαφος που προέκυψε από σχετική αναζήτηση στην ενότητα 2.2.1 του Κεφαλαίου 2 και στις 0 ώρες, δηλαδή της προσθήκης της 3,4-DCA κατά τη μεταφύτευση.

Σκοπός, επομένως, της παρούσας διερεύνησης είναι η μελέτη της επίδρασης φαινομένων προσρόφησης στη διαθεσιμότητα του ρύπου (3,4-DCA) στο έδαφος, για πρόσληψη και μεταβολισμό του από φυτά υψηλής απορροφητικής ικανότητας και, συνεπώς, η διαπίστωση της δυνητικής απομάκρυνσής του από επιβαρυμένα εδάφη.

3.1 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

Το πειραματικό μέρος της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκε στο Τμήμα Ζιζανιολογίας του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου. Εξετάστηκε η πρόσληψη και ο μεταβολισμός της 3,4-DCA από φυτά που αναπτύσσονταν σε δυο τύπους εδάφους και την άμμο κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ένταση φωτισμού και φωτοπερίοδο). Ως πειραματικό φυτό χρησιμοποιήθηκε η βίγνα (*Vigna unguiculata*).

3.1.2 Προέλευση και προετοιμασία φυτικού υλικού

Για την παραγωγή των πειραματικών φυτών βίγνας πραγματοποιήθηκε σπορά πιστοποιημένων σπόρων εμπορίου. Η σπορά έγινε σε πλαστικές γλάστρες διαστάσεων 38 x 15.5 x 12.5 cm που περιείχαν περλίτη και η έκπτυξη των φυταρίων έλαβε χώρα σε θάλαμους ανάπτυξης ελεγχόμενων συνθηκών (GRW 1000TB CMP της κατασκευάστριας εταιρίας Χρυσάγης ΑΕ). Οι συνθήκες σποράς διαμορφώθηκαν σε Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}: 25/20⁰C, σχετική υγρασία (ΣΥ): 60%, ένταση φωτισμού: 20 KLux και φωτοπερίοδο: 16 ώρες.

3.1.3 Προέλευση, ιδιότητες και προετοιμασία εδαφικού υλικού

Οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε επιλεγμένα δείγματα⁷ αγροτικών εδαφών της Ελλάδος (Καλάβρυτα, Κορινθία), και σε καθαρή ποταμίσις άμμο⁸ η οποία χρησιμοποιήθηκε για σκοπούς σύγκρισης. Η προέλευση και οι ιδιότητες των εδαφών περιγράφονται στην ενότητα 2.1.1 του Κεφαλαίου 2. Όπως και στο αναφερόμενο Κεφάλαιο, τα δείγματα εδάφους σημειώνονται ως ΚΑΛ (τύπος εδάφους από τα Καλάβρυτα), ΚΟΡ (τύπος εδάφους από την Κορινθία), ενώ η άμμος θα θεωρείται τύπος εδάφους σημειούμενος ως ΑΜΜΟΣ.

⁷ Χορηγήθηκαν από το Εργαστήριο Μη Παρασιτικών Παθήσεων του Τμήματος Φυτοπαθολογίας του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου και προέκυψαν από δειγματοληψίες ώστε να εκφράζουν τις εδαφολογικές συνθήκες των συγκεκριμένων περιοχών.

⁸ Χορηγήθηκε από το Εργαστήριο Μη Παρασιτικών Παθήσεων του Τμήματος Φυτοπαθολογίας του Μπενακείου Φυτοπαθολογικού Ινστιτούτου και έχει χρησιμοποιηθεί ως αδρανές υπόστρωμα σε πειράματα θρέψης φυτών.

3.1.4 Εγκατάσταση πειραμάτων

Δοχεία από ενισχυμένη πολυστερίνη διαμέτρου και ύψους 6 και 7 cm αντίστοιχα, αφού συμπληρώνονταν με 100 g εδάφους ΚΑΛ, 100 g εδάφους ΚΟΡ και 140 g ΑΜΜΟ δέχονταν δυο χειρισμούς. Ο πρώτος αναφέρεται στην προσθήκη της 3,4-DCA 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση και ο δεύτερος κατά τη μεταφύτευση των φυτών βίγνας που προέρχονται από σπορά σε ελεγχόμενες συνθήκες (ενότητα 3.1.2). Η επιλογή του χρόνου προσθήκης της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση των πειραματικών φυτών στα εδάφη (48 ώρες) έγινε αφού ελήφθη υπόψη ο χρόνος εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA στο έδαφος που προέκυψε από σχετική αναζήτηση στο Κεφάλαιο 2.

➤ Προσθήκη της 3,4-DCA 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση (48h)

Κατά τον πρώτο χειρισμό πραγματοποιούνταν προσθήκη 100 μg 3,4-διγλωροανιλίνης: 3,4-DCA ($C_6H_5CL_2N$: καθαρότητα 99.0 % της Fluka Chemicals) ανά g εδάφους (ή 62 μmoles/δοχείο) από μητρικό διάλυμα 0.5g 3,4-DCA/100ml μεθανόλης. Προκειμένου να αξιοποιηθεί, πλήρως, η παρεχόμενη ποσότητα της 3,4-DCA από τα πειραματικά φυτά, έγινε προσδιορισμός της υδατοϊκανότητας των εδαφών η οποία ελήφθη υπόψη για την παρασκευή κατάλληλου όγκου διαλυμάτων με 3,4-DCA. Έτσι, για την χορήγηση της παραπάνω ποσότητας της 3,4-DCA στα εδάφη (100 μg 3,4-DCA ανά g εδάφους), αρχικά παρασκευάζονταν διαλύματα με την προσθήκη 2 ml μητρικού διαλύματος της 3,4-DCA σε 50 ml νερού, 2 ml σε 41 ml νερού και 2.8 ml σε 34 ml νερού, τα οποία, στη συνέχεια, παρέχονταν με πότισμα στα εδάφη ΚΑΛ, ΚΟΡ και ΑΜΜΟ, αντίστοιχα. Τα πειραματικά εδάφη παρέμεναν σε συνθήκες δωματίου για 48 ώρες και, στη συνέχεια, αποξηραίνονταν στους 40-45 °C σε φούρνο ανακυκλούμενου αέρα. Η επίδραση του χρόνου προσθήκης της 3,4-DCA στα εδάφη διαμορφώθηκε στις 48 ώρες, λαμβάνοντας υπόψη το χρόνο εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA στο έδαφος που προέκυψε από σχετικά πειράματα (Κεφάλαιο 2), έτσι ώστε να καταστεί δυνατή η εξέλιξη του φαινομένου πριν τη μεταφύτευση των πειραματικών φυτών, που περιγράφεται ακολούθως.

Μετά το πέρας των 48 ωρών εξάγονταν από το θάλαμο ελεγχόμενων συνθηκών τα φυτά βίγνας προς μεταφύτευση στα δοχεία με τα εδάφη. Αναλυτικότερα, νεαρά φυτά ομοιογενούς ευρωστίας επιλέγονταν και εξάγονταν από τον περλίτη στο στάδιο

του ενός ζεύγους πραγματικών φύλλων και κατόπιν ξεπλύματος των ριζών τους με νερό βρύσης μεταφυτεύονταν (2 φυτά/δοχείο) στα εδάφη τα οποία, στη συνέχεια, ποτίζονταν στην υδατοϊκανότητά τους με νερό κατάλληλου όγκου, ώστε να φτάσουν στην υδατοϊκανότητά τους.

➤ Προσθήκη της 3,4-DCA κατά τη μεταφύτευση (0h)

Παράλληλα έγιναν μεταφυτεύσεις φυτών βίγνας (2 φυτά/δοχείο) ιδίου σταδίου ανάπτυξης και ευρωστίας σε εδάφη στα οποία δεν είχε πραγματοποιηθεί καμία προσθήκη 3,4-DCA. Έτσι, στα εδάφη αυτά, αμέσως, μετά τη μεταφύτευση ακολουθούσε η προσθήκη της ίδιας δόσης 3,4-DCA (100μg/g εδάφους) μέσω παροχής διαλύματος ανάλογου με τον προηγούμενο χειρισμό όγκου, ακολουθώντας τα ίδια βήματα όπως έχει ήδη περιγραφεί.

3.1.5 Συνθήκες περιβάλλοντος κατά την ανάπτυξη των πειραματικών φυτών

Τα φυτά αναπτύσσονταν στα εδάφη και των δυο χειρισμών για 48 ώρες σε ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος που διαμορφώθηκαν σε Θερμοκρασία (ημέρας/νύκτας) 25/20 °C που στο εξής θα συμβολίζεται ως Θ_{ημέρας}/Θ_{νύκτας}, σε σχετική υγρασία (ΣΥ) 60 %, σε ένταση φωτισμού 20 KLux και σε φωτοπερίοδο 16 ώρες.

3.1.6 Ποσοτικός προσδιορισμός της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της στα φυτά

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της στα φυτά βίγνας αναλύθηκε μόνο το υπόγειο μέρος τους, δεδομένου ότι από προηγούμενη μελέτη των Balayiannis et al. (2007) διαπιστώθηκε ότι τα φυτά αυτά αποθηκεύουν την 3,4-DCA αποκλειστικά στο ριζικό σύστημα και δεν ανιχνεύεται διχλωροανιλίνη στο υπέργειο μέρος των φυτών.

Έτσι, οι εκχυλίσσεις μόνο των ριζών πραγματοποιήθηκαν μετά τη συμπλήρωση των 48 ωρών ανάπτυξης των φυτών στα εδάφη και των δυο χειρισμών σε ελεγχόμενες συνθήκες περιβάλλοντος. Τα φυτά απομακρύνθηκαν προσεκτικά από τα εδάφη και ακολούθησε ξέπλυμα των ριζών με νερό βρύσης, στράγγιση, και αποθήκευση σε θερμοκρασία -20 °C περίπου.

Αναλυτικότερα, η διαδικασία της εκχύλισης περιέλαβε τον ψιλοτεμαχισμό των

ρίζων και την πολτοποίησή τους (γουδί από πορσελάνη) με προσθήκη ισόποσου (50:50) υδατικού μίγματος CH₃OH (καθαρότητα 99.9%, της Lab-Scan Analytical Sciences) όγκου 10 ml. Ακολούθησε φυγοκέντριση για 5 min στις 5.000 στροφές (φυγόκεντρος Meditronic BL-S, P-Selecta), φιλτράρισμα των υπερκείμενων διαλυμάτων (φίλτρα PTFE με μέγεθος πόρων 0.45 μm, προσαρμοσμένα σε σύριγγες μιας χρήσης) και χρήση τους για τον ποσοτικό προσδιορισμό της 3,4-DCA με εφαρμογή της υγρής χρωματογραφίας υψηλής πίεσης (HPLC: *high pressure liquid chromatography*), σύμφωνα με την μεθοδολογία που εφαρμόστηκε στην ενότητα 2.3.2 του Κεφαλαίου 2. Σημειώνεται ότι η ανίχνευση της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της πραγματοποιούνταν σε μήκη κύματος 243 nm για την 3,4-DCA, 249 nm για το GA (σύμπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη), 251 nm για το MA (σύμπλοκο της 3,4-DCA με μαλονικό οξύ) και 249 nm για το MGA (σύνθετο σύμπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη και μαλονικό οξύ). Η ακρίβεια της μεθόδου κυμαινόταν μεταξύ ±1.3-2.7%. Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της εφαρμόστηκαν εξισώσεις βαθμονόμησης, οι οποίες περιέγραφαν καμπύλες αναφοράς που έχουν αναπτυχθεί και εφαρμοστεί από τους Γιαννοπολίτης και Κατή κατά την ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της. Οι προσδιορισμένοι μεταβολίτες αναφέρονται από τους ίδιους ερευνητές ως σύμπλοκο της διχλωροανιλίνης με γλυκόζη (GA), με μαλονικό οξύ (MA) ή σύνθετο σύμπλοκο και με τα δυο (MGA).

3.1.7 Στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με την ανάλυση της διακύμανσης (ANOVA) που εκτελέστηκε με τη βοήθεια του στατιστικού πακέτου SPSS[®]. Σημειώνεται ότι, δεδομένης της σημαντικής αλληλεπίδρασης των πηγών παραλλακτικότητας (παράγοντες εδαφικός τύπος και χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν την μεταφύτευση) που προέκυψε από την ανάλυση της διακύμανσης στις εξεταζόμενες παραμέτρους, το μελετώμενο διπαραγοντικό πείραμα αντιμετωπίστηκε ως δυο ξεχωριστά μονοπαραγοντικά πειράματα (Καλτσίκης, 1989; Matsoukis and Chronopoulou-Sereli, 2005; Matsoukis et al., 2009). Η εκτίμηση της σημαντικότητας των αποτελεσμάτων, σχετικά με την επίδραση του εδαφικού τύπου στην πρόσληψη και τον μεταβολισμό της 3,4-DCA από τα φυτά βίγνας, έγινε με σύγκριση των μέσων όρων κάθε επέμβασης, σύμφωνα με τη δοκιμή Tukey's HSD σε επίπεδο

σημαντικότητας 5%. Η εκτίμηση της σημαντικότητας των αποτελεσμάτων, σχετικά με την επίδραση του χρόνου εφαρμογής της 3,4-DCA (δηλαδή της προσθήκης της 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση και κατά τη μεταφύτευση των φυτών) στην πρόσληψη και το μεταβολισμό της από τα φυτά βίγνας, έγινε με σύγκριση των μέσων όρων κάθε επέμβασης, σύμφωνα με τη δοκιμή t σε επίπεδο σημαντικότητας 5%.

Συνολικά στην έρευνα αυτή χρησιμοποιήθηκαν 108 δείγματα εδάφους (συμπλήρωση 108 δοχείων) και 216 φυτά βίγνας. Πιο συγκεκριμένα, στο πειραματικό σχήμα που αφορούσε τη διερεύνηση της πρόσληψης και του μεταβολισμού της 3,4-DCA σε φυτά που αναπτύχθηκαν στους τρεις τύπους εδάφους με εφαρμογή της 3,4-DCA στα εδάφη 48 h πριν τη μεταφύτευση, χρησιμοποιήθηκαν 54 δείγματα εδάφους (3 τύποι εδάφους x 18 επαναλήψεις x 1 χρόνο: 48 ώρες) και 108 φυτά βίγνας. Αντίστοιχα, στο πειραματικό σχήμα που αφορούσε τη διερεύνηση της πρόσληψης και του μεταβολισμού της 3,4-DCA σε φυτά που αναπτύχθηκαν στους τρεις τύπους εδάφους με εφαρμογή της 3,4-DCA στα εδάφη κατά τη μεταφύτευση, χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος αριθμός δειγμάτων εδάφους και φυτών βίγνας, όπως ήδη προαναφέρθηκε.

3.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Από την ανάλυση της διακύμανσης, που παρουσιάζεται στον Πίνακα 54, διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του εδαφικού τύπου και του χρόνου εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση των φυτών στα εδάφη, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδρασή τους στην πρόσληψη της 3,4-DCA από τα φυτά εκφρασμένης σε (nmoles/2φυτά) σε χρονικό διάστημα ανάπτυξης 48 ωρών μετά τη μεταφύτευση.

Σημειώνεται ότι ο χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση των φυτών συμβολίζεται στους πίνακες των αποτελεσμάτων με «0h» που περιγράφουν την προσθήκη της 3,4-DCA στα εδάφη κατά το χρόνο της μεταφύτευσης της βίγνας σε αυτά και με «48h» που περιγράφουν τη προσθήκη της 3,4-DCA στα εδάφη 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση.

Πίνακας 54. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του εδαφικού τύπου (ET) και του χρόνου (XP) εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση στην πρόσληψή της (nmoles/2φυτά) από τη βίγνα 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ET	2	90.27x10 ⁵ ⁽¹⁾	45.13x10 ⁵	2290.04 ^{***}
XP	1	59.36x10 ⁵	59.36x10 ⁵	3011.93 ^{***}
ET x XP	2	96.32x10 ⁵	48.16x10 ⁵	2443.68 ^{***}
Υπόλοιπο	102	20.10x10 ⁴	0.20x10 ⁴	
Σύνολο	107	33.74x10 ⁶		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ET: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων (ΚΑΛ), Κορινθίας (ΚΟΡ) και άμμου (ΑΜΜΟΣ).

XP: Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48 h).

⁽¹⁾ Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

*** : σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Η σημαντική επίδραση των παραπάνω πηγών παραλλακτικότητας επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα της στατιστικής επεξεργασίας των δεδομένων πρόσληψης της 3,4-DCA, που εμφανίζονται στον Πίνακα 55.

Πίνακας 55. Επίδραση του εδαφικού τύπου (ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) και του χρόνου εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48h) στην πρόσληψή της (nmoles/2φυτά) από τη βίγνα 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Τύπος εδάφους	Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (h)		Τιμή δοκιμής ³ t
	0	48	
	ΚΑΛ	7.67±0.67 ¹ c ²	
ΚΟΡ	216.33±15.47 b	111.33±7.16 a	4.74 ^{***}
ΑΜΜΟΣ	1342.67±19.07 a	31.67±1.34 b	66.83 ^{***}

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ: Τύπος εδάφους Καλαβρύτων, Κορινθίας και άμμου, αντίστοιχα.

(¹) Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

(²) Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τον τύπο εδάφους σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

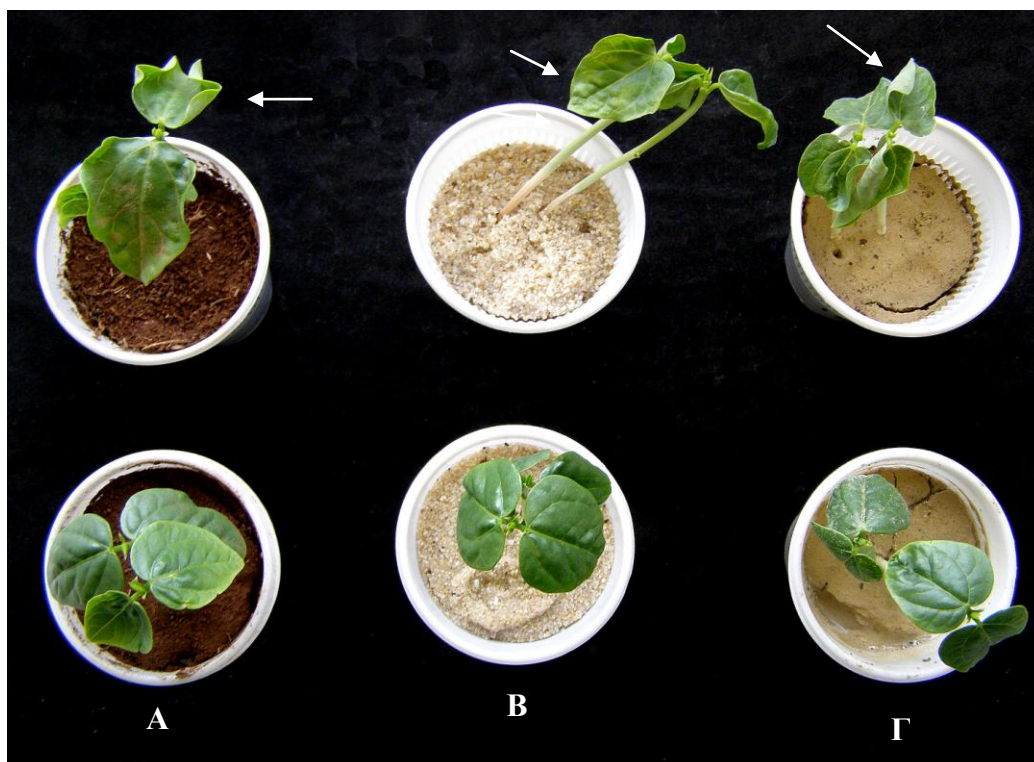
(³) Μέσοι όροι στην ίδια γραμμή διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (^{***}: p≤0.001) κατά τη δοκιμή t.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 55 φαίνεται ότι τα φυτά βίγνας που αναπτύχθηκαν για 48 ώρες σε εδάφη στα οποία είχε προστεθεί ίδια ποσότητα της 3,4-DCA (62 μmoles/δοχείο) κατά το χρόνο της μεταφύτευσης ή 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση, μετά από ανάλυση έδειξαν, σε όλες τις περιπτώσεις, να έχουν προσλάβει μέρος της ποσότητας της διχλωροανιλίνης αυτής. Διαπιστώνεται, επιπλέον, ότι τα φυτά, που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΑΛ, προσλαμβάνουν στατιστικά σημαντικά μικρότερη ποσότητα της 3,4-DCA σε σύγκριση με τα φυτά που αναπτύχθηκαν τόσο στο έδαφος ΚΟΡ όσο και στην ΑΜΜΟ. Αυτό παρατηρείται και στους δυο χρόνους εφαρμογής της 3,4-DCA στα εδάφη και εξηγείται από το γεγονός ότι το έδαφος ΚΑΛ παρουσιάζει μέγιστη προσροφητική ικανότητα, σε σύγκριση με τους άλλους δυο εδαφικούς τύπους (ενότητα 2.2.2 του Κεφάλαιου 2), μην επιτρέποντας, έτσι, μεγάλη πρόσληψη της 3,4-DCA από τα φυτά. Έτσι, ερμηνεύεται η στατιστικά μεγαλύτερη ανιχνευόμενη ποσότητα της 3,4-DCA στα φυτά που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΟΡ, σε σχέση με το έδαφος ΚΑΛ, δεδομένου ότι το έδαφος ΚΟΡ χαρακτηρίστηκε ως μικρότερης προσροφητικής ικανότητας για την 3,4-DCA, σε σύγκριση με το έδαφος ΚΑΛ.

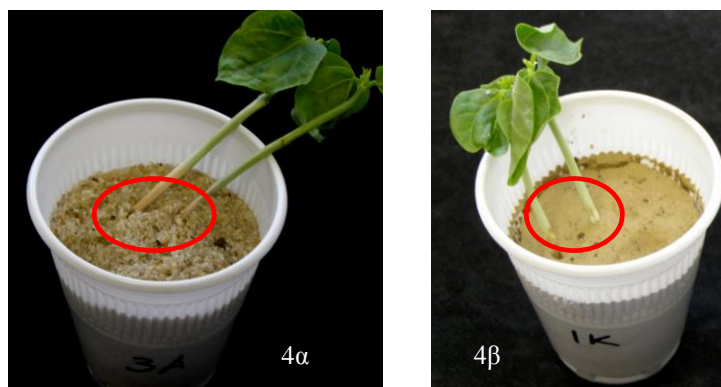
Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται και αποτελέσματα συγκρίσεων της πρόσληψης της 3,4-DCA μεταξύ των χρόνων εφαρμογής της (0 και 48h) στα εδάφη πριν τη μεταφύτευση της βίγνας. Στην περίπτωση αυτή, ανιχνεύεται στατιστικά πολύ

μεγαλύτερη ποσότητα της 3,4-DCA στα φυτά που αναπτύσσονται στην ΑΜΜΟ και στο έδαφος ΚΟΡ, όταν γίνεται προσθήκη της κατά το χρόνο της μεταφύτευσης (0h) σε σχέση με την ποσότητα που ανιχνεύεται μετά από την προσθήκη της 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο μεταβολισμό της στα φυτά, όπως αναλύεται παρακάτω (Πίνακες 59, 60, 61), που δικαιολογεί την ανίχνευση στατιστικά μικρότερων ποσοτήτων της 3,4-DCA, όταν η προσθήκη της γίνεται 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση της βίγνας.

Στο σημείο αυτό πρέπει να αναφερθεί ότι 24 ώρες μετά τη μεταφύτευση, παρατηρήθηκαν συμπτώματα φυτοτοξικότητας στην περίπτωση εφαρμογής της διχλωροανιλίνης κατά το χρόνο της μεταφύτευσης (0h) και στους τρεις εδαφικούς τύπους. Η φυτοτοξικότητα ήταν εμφανής με καρούλιασμα-γύρισμα των φύλλων προς τα πάνω και ελαφρά περιφερειακή χλώρωση. Το σύμπτωμα της περιφερειακής χλώρωσης ήταν πολύ εντονότερο στα φυτά που αναπτύχθηκαν στην ΑΜΜΟ και λιγότερο στα φυτά που αναπτύχθηκαν στα εδάφη ΚΟΡ και ΚΑΛ (Εικόνα 3). Η φυτοτοξικότητα εκδηλώθηκε, επίσης, με συμπτώματα νέκρωσης-συρρίκνωσης στη βάση του στελέχους στην ΑΜΜΟ (Εικόνα 4α). Στο έδαφος ΚΟΡ το σύμπτωμα της νέκρωσης ήταν λιγότερο έντονο και είχε τη μορφή νεκρωτικών κηλίδων ή γραμμώσεων (Εικόνα 4β). Συμπτώματα νέκρωσης δεν εμφανίστηκαν στο οργανικό έδαφος ΚΑΛ. Η έντονη φυτοτοξικότητα που παρατηρήθηκε στην ΑΜΜΟ, στην περίπτωση εφαρμογής της 3,4-DCA κατά το χρόνο της μεταφύτευσης (0h), προφανώς απενεργοποίησε τους μηχανισμούς μεταβολισμού, εφόσον στην περίπτωση αυτή δεν ανιχνεύτηκαν κάποια σύμπλοκα ή ανιχνεύτηκαν πολύ μικρότερες ποσότητες συμπλόκων διχλωροανιλίνης σε σχέση με τα εδάφη ΚΑΛ και ΚΟΡ, όπως διαπιστώνεται, στη συνέχεια, από τα δεδομένα μεταβολισμού που παρατίθενται στους Πίνακες 59, 60 και 61. Η ηπιότερη δε φυτοτοξικότητα, που παρατηρήθηκε στην περίπτωση των εδαφών ΚΟΡ και ΚΑΛ (Εικόνα 3), δεν φαίνεται να επηρέασε στον ίδιο βαθμό το μεταβολισμό της 3,4-DCA, εφόσον ανιχνεύτηκαν κάποιες ποσότητες ορισμένων μεταβολιτών οι οποίες παρατίθενται σε σχετικούς πίνακες που ακολουθούν (Πίνακες 59, 60 και 61) και που δικαιολογούν τις σημαντικά μικρότερες ανιχνευόμενες ποσότητες της 3,4-DCA στα φυτά που αναπτύχθηκαν στα εδάφη ΚΑΛ και ΚΟΡ σε σύγκριση με αυτές στα φυτά που αναπτύχθηκαν στην ΑΜΜΟ (Πίνακας 55), μετά από εφαρμογή της 3,4-DCA κατά το χρόνο της μεταφύτευσης (0h).



Εικόνα 3. Εκδήλωση συμπτωμάτων φυτοτοξικότητας σε φυτά βίγνας 24 ώρες μετά τη μεταφύτευσή τους στον τύπο εδάφους των Καλαβρύτων-ΚΑΛ (Α), της άμμου- ΑΜΜΟΣ (Β) και της Κορινθίας-ΚΟΡ (Γ): καρούλιασμα-γύρισμα των φύλλων προς τα πάνω και ελαφρά περιφερειακή χλώρωση. Σύγκριση μεταξύ προσθήκης της 3,4-DCA στο έδαφος κατά τη μεταφύτευση (1^η σειρά φυτών) ή 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση (2^η σειρά φυτών).



Εικόνα 4. Εκδήλωση συμπτωμάτων φυτοτοξικότητας σε φυτά βίγνας 24 ώρες μετά την προσθήκη της 3,4-DCA κατά το χρόνο της μεταφύτευσης: νέκρωση-συρρίκνωση στη βάση του στελέχους στην άμμο-ΑΜΜΟΣ (Εικ. 4α) νεκρωτικές κηλίδες ή γραμμώσεις στη βάση του στελέχους στον τύπο εδάφους της Κορινθίας-ΚΟΡ (Εικ. 4β).

Διευκρινίζεται ότι δεν έχουν επισημανθεί μέχρι σήμερα αναφορές στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικές με τη φυτοτοξικότητα της 3,4-DCA και ειδικότερα την επίδραση των φαινομένων τοξικότητας στο μεταβολισμό της 3,4-DCA στα φυτά. Μετρήσεις, ωστόσο, της φυτοτοξικότητας (εκτίμηση του EC_{50} = συγκέντρωση ουσίας που προκαλεί 50% παρεμπόδιση στην ανάπτυξη) της ανιλίνης αλλά και ορισμένων χλωροανιλινών έχουν διενεργηθεί κατόπιν χορήγησής τους σε ανώτερα φυτά μέσω θρεπτικών διαλυμάτων και εδάφους. Συγκεκριμένα, οι Feng et al. (1996) διαπίστωσαν παρεμπόδιση στην επιμήκυνση των ριζών κράμβης ηλικίας 5 ημερών σε θρεπτικά διαλύματα που περιείχαν ανιλίνη ($EC_{50}=203.5$ ppm), 4-βρομοανιλίνη ($EC_{50}=37.8$ ppm), 3-νιτροανιλίνη ($EC_{50}=69.2$ ppm), 4-χλωροανιλίνη ($EC_{50}=39.4$ ppm) και 3,4-διχλωροανιλίνη ($EC_{50}=14.1$ ppm), ενώ δεν παρείχαν καμμία πληροφόρηση πάνω στους μηχανισμούς της τοξικότητας αυτής. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από την έρευνα των Wang et al. (2001), κατόπιν εφαρμογής της ανιλίνης σε σπόρους αγγουριού. Οι Van Gestel et al. (1996) αναφέρουν την τοξικότητα της 3-χλωροανιλίνης ($EC_{50}=23$ ppm), της 2,4,5-τριχλωροανιλίνης ($EC_{50}=23$ ppm) και της 2,3,5,6-τετραχλωροανιλίνης ($EC_{50}=17$ ppm) και συγκεκριμένα την αναστολή της ανάπτυξης φυτών μαρουλιού σε ένα λιγότερο οργανικό πηλώδες έδαφος (οργανική ουσία 2%) και ένα περισσότερο οργανικό τεχνητό έδαφος (οργανική ουσία 8%). Πρέπει να αναφερθεί ότι, στη συγκεκριμένη μελέτη, προέκυψαν ανάλογα συμπεράσματα με αυτά της παρούσας εργασίας σχετικά με την εμφάνιση εντονότερης φυτοτοξικότητας στο έδαφος με τα χαμηλότερα επίπεδα οργανικής ουσίας όπως στην ΑΜΜΟ, σε αντίθεση με το λιγότερο οργανικό έδαφος ΚΟΡ και πολύ περισσότερο με το πιο οργανικό έδαφος ΚΑΛ. Οι ίδιοι ερευνητές τονίζουν τη σημασία της διαθεσιμότητας των χλωροανιλινών που καθορίζεται από την περιεχόμενη οργανική ουσία του εδάφους και που προσδιορίζει το βαθμό της τοξικότητας στα φυτά. Οι Hulzebos et al. (1993) εκτίμησαν την επίδραση 75 οργανικών ενώσεων στην ανάπτυξη του μαρουλιού σε πηλώδη εδάφη και σε θρεπτικά διαλύματα και διαπίστωσαν την αύξηση της φυτοτοξικότητας των χλωροανιλινών με την αύξηση των ατόμων χλωρίου αλλά και την σημαντική διαφοροποίηση της φυτοτοξικότητας μεταξύ ισομερών. Πιο συγκεκριμένα, προέκυψε η μεγαλύτερη τοξικότητα της 3-χλωροανιλίνης σε σχέση με αυτήν της 2-χλωροανιλίνης και η μεγαλύτερη τοξικότητα της 3,4-DCA σε σχέση με αυτήν των 2,4- και 3,5 ισομερών της.

Η πλειονότητα των ερευνών πάνω στην επίδραση των φαινομένων τοξικότητας,

σε διεργασίες μεταβολισμού στα φυτά και ειδικότερα στη βίγνα (*Vigna unguiculata*), σχετίζονται με την τροφοδοσία υψηλών επιπέδων ιχνοστοιχείων και βαρέων ή μη μετάλλων (Cu, Ni, Al, La, Ga, Gd, Hg, In, Ru, Sc, Mn, Si, Ag) σε υδροπονικές συνθήκες ανάπτυξης (Fecht-Christoffers et al., 2003; Kopittke and Menzies, 2006; Kopittke et al., 2007; 2008; 2009; Führs et al., 2009; Blamey et al., 2010). Στις μελέτες αυτές διαπιστώνονται συμπτώματα μείωσης της ανάπτυξης και διάρρηξης των ριζών, συμπτώματα μείωσης της ανάπτυξης των βλαστών, συμπτώματα μεσονεύριας χλώρωσης και καφέ κηλίδωσης στα φύλλα, καθώς και η επαγωγή συγκεκριμένων ενζυμικών δραστηριοτήτων στα φύλλα.

Επιδράσεις ανόργανων στοιχείων και ενώσεων (Zn, NaCl, NaSO₄, Mn, P) στη φυσιολογία φυτών υδροπονικής ανάπτυξης, όπως του κοινού φασολιού (*Phaseolus vulgaris* L.), σχετίζονται με τη μείωση της ανάπτυξης και της φωτοσυνθετικής δραστηριότητας (Van Assche and Clijsters, 1986a; 1986b; Kaymakanova and Stoeva, 2008), την αύξηση της διαπνοής (Horst and Marschner, 1978), το μειωμένο μεταβολισμό του αζώτου στις ρίζες και τα φύλλα (Sánchez et al., 2009), την εμφάνιση καφέ στιγμάτων, χλώρωσης στα γηραιότερα φύλλα και τη φυλλόπτωση (Horst, 1983) και τη μειωμένη αγωγιμότητα σε στομάτια φύλλων με συμπτώματα προχωρημένης χλώρωσης (González and Lynch, 1997).

Συμπτώματα τοξικότητας, στο κοινό φασόλι, αναφέρονται και σε πειράματα, όπου η επίδραση ανόργανων στοιχείων (N) και βαρέων μετάλλων (Cd, Zn) διερευνάται μετά τη χορήγησή τους σε τεχνητά εδάφη (Vassilev et al., 2005) και σε βερμικουλίτη (Van Assche et al., 1988; Sánchez et al., 2007). Αυτά σχετίζονται με τη μείωση της ανάπτυξης και φωτοσυνθετικής δραστηριότητας των φυτών, τη μείωση της ανάπτυξης των βλαστών και τη διαφοροποίηση της δραστηριότητας συγκεκριμένων ενζύμων στα φύλλα και στους σπόρους.

Η παρεμπόδιση σημαντικών μεταβολικών διεργασιών, σε υδροπονικές συνθήκες, διαπιστώνεται, επίσης, σε υψηλά επίπεδα βαρέων μετάλλων (Cd) στη *Vigna radiata* L. γνωστής ως “mung bean”, όπου παρατηρούνται επιπτώσεις στην ανάπτυξη, στη φωτοσύνθεση, στο επίπεδο θρέψης (nutritional level) των φυτών, επιπτώσεις σε ωφέλιμους μικροβιακούς πληθυσμούς της ριζόσφαιρας (Azmat et al., 2005a; 2005b), καθώς και διαφοροποιήσεις της δράσης συγκεκριμένων ενζύμων στα φύλλα (Samantary, 2002). Σημαντική παρεμπόδιση των ρυθμών φωτοσύνθεσης και διαπνοής έχει επισημανθεί και από τους Ahmad et al. (2008), οι οποίοι παρατήρησαν χλωρώσεις και νεκρώσεις σε νεαρά φύλλα του mung bean που αναπτύχθηκε στην

άμμο σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Pb, Cu).

Στους Πίνακες 56, 57 και 58 παρουσιάζονται αποτελέσματα ανάλυσης της διακύμανσης από όπου διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του εδαφικού τύπου και του χρόνου εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση των φυτών στα εδάφη, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδρασή τους στις ποσότητες των μεταβολιτών της διχλωροανιλίνης: GA, MA και MGA, που ανιχνεύονται στη βίγνα στις 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Πίνακας 56. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του εδαφικού τύπου (ET) και του χρόνου (XP) εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση στην ποσότητα (nmoles/2φυτά) του μεταβολίτη GA που ανιχνεύτηκε στις ρίζες βίγνας 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ET	2	18.05x10 ⁴	9.03x10 ⁴	40.88 ^{***}
XP	1	61.71x10 ⁴	61.71x10 ⁴	279.43 ^{***}
ET x XP	2	20.08x10 ⁴	10.04x10 ⁴	45.46 ^{***}
Υπόλοιπο	102	22.53x10 ⁴	0.22x10 ⁴	
Σύνολο	107	31.70x10 ⁵		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ET: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων (ΚΑΛ), Κορινθίας (ΚΟΡ) και άμμου (ΑΜΜΟΣ).

XP: Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48 h).

GA: Μεταβολίτης προσδιορισμένος ως σύμπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη.

⁽¹⁾ Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

***: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Πίνακας 57. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του εδαφικού τύπου (ET) και του χρόνου (XP) εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση στην ποσότητα (nmoles/2φυτά) του μεταβολίτη MA που ανιχνεύτηκε στις ρίζες βίγνας 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ET	2	30.48x10 ⁵	15.24x10 ⁵	165.53 ^{***}
XP	1	8.80x10 ⁵	8.80x10 ⁵	95.60 ^{***}
ET x XP	2	2.62x10 ⁵	1.31x10 ⁵	14.20 ^{***}
Υπόλοιπο	102	9.39x10 ⁵	0.09x10 ⁵	
Σύνολο	107	12.42x10 ⁶		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 ET: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων (ΚΑΛ), Κορινθίας (ΚΟΡ) και άμμου (ΑΜΜΟΣ).
 XP: Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48 h).
 MA: Μεταβολίτης προσδιορισμένος ως σύμπλοκο της 3,4-DCA με μαλονικό οξύ.
⁽¹⁾ Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.
^{***}: σημαντική επίδραση για p≤0.001.

Πίνακας 58. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του εδαφικού τύπου (ET) και του χρόνου (XP) εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση στην ποσότητα (nmoles/2φυτά) του μεταβολίτη MGA που ανιχνεύτηκε στις ρίζες βίγνας 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ET	2	89.23x10 ⁵	44.62x10 ⁵	309.23 ^{***}
XP	1	67.93x10 ⁵	67.93x10 ⁵	470.84 ^{***}
ET x XP	2	22.38x10 ⁵	11.19x10 ⁵	77.56 ^{***}
Υπόλοιπο	102	14.72x10 ⁵	0.14x10 ⁵	
Σύνολο	107	40.30x10 ⁶		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 ET: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων (ΚΑΛ), Κορινθίας (ΚΟΡ) και άμμου (ΑΜΜΟΣ).
 XP: Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48 h).
 MGA: Μεταβολίτης προσδιορισμένος ως σύνθετο σύμπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη και μαλονικό οξύ.
⁽¹⁾ Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.
^{***}: σημαντική επίδραση για p≤0.001.

Η σημαντική επίδραση του εδαφικού τύπου και του χρόνου εφαρμογής της 3,4-DCA, πριν τη μεταφύτευση στις ποσότητες των μεταβολιτών GA, MA και MGA που ανιχνεύτηκαν στα φυτά βίγνας, επαληθεύεται και από τα δεδομένα στατιστικής επεξεργασίας που παρουσιάζονται στους Πίνακες 59, 60 και 61, αντίστοιχα.

Πίνακας 59. Επίδραση του εδαφικού τύπου (ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) και του χρόνου εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48h) στην ποσότητα (nmoles/2φυτά) του μεταβολίτη GA που ανιχνεύτηκε στις ρίζες βίγνας 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Μεταβολίτης GA (nmoles/2φυτά)			
Τύπος εδάφους	Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (h)		Τιμή δοκιμής ³ t
	0	48	
ΚΑΛ	78.00±6.32 ¹ a ²	109.57±4.98 c	-21.93 ^{***}
ΚΟΡ	95.07±8.32 a	285.43±22.19 a	-9.85 ^{***}
ΑΜΜΟΣ	2.91±0.01 b	234.4±10.48 b	-22.10 ^{***}

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ: Τύπος εδάφους Καλαβρύτων, Κορινθίας και άμμου, αντίστοιχα.

GA: Μεταβολίτης προσδιορισμένος ως σύμπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη.

(¹) Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

(²) Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τον τύπο εδάφους σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

(³) Μέσοι όροι στην ίδια γραμμή διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (^{***}: p≤0.001) κατά τη δοκιμή t.

Πίνακας 60. Επίδραση του εδαφικού τύπου (ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) και του χρόνου εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48h) στην ποσότητα (nmoles/2φυτά) του μεταβολίτη MA που ανιχνεύτηκε στις ρίζες βίγνας 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Μεταβολίτης MA (nmoles/2φυτά)			
Τύπος εδάφους	Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (h)		Τιμή δοκιμής ³ t
	0	48	
ΚΑΛ	80.33±5.37 ¹ b ²	142.00±3.76 c	-6.84 ^{***}
ΚΟΡ	406.00±31.79 a	583.33±42.30 a	-2.57 [*]
ΑΜΜΟΣ	22.33±5.81 b	325.00±14.72 b	-19.37 ^{***}

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ: Τύπος εδάφους Καλαβρύτων, Κορινθίας και άμμου, αντίστοιχα.

MA: Μεταβολίτης προσδιορισμένος ως σύμπλοκο της 3,4-DCA με μαλονικό οξύ.

(¹) Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

(²) Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τον τύπο εδάφους σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

(³) Μέσοι όροι στην ίδια γραμμή διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (^{*}: p≤0.05, ^{***}: p≤0.001) κατά τη δοκιμή t.

Πίνακας 61. Επίδραση του εδαφικού τύπου (ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) και του χρόνου εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48h) στην ποσότητα (nmoles/2φυτά) του μεταβολίτη MGA που ανιχνεύτηκε στις ρίζες βίγνας 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Τύπος εδάφους	Μεταβολίτης MGA (nmoles/2φυτά)				Τιμή δοκιμής ³ t
	Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (h)				
	0		48		
ΚΑΛ	96.33±6.88 ¹	b ²	191.03±3.17	c	-17.18 ^{***}
ΚΟΡ	470.20±30.68	a	1187.70±56.77	a	-8.22 ^{***}
ΑΜΜΟΣ	0.00±0.00	c	692.60±24.26	b	-28.55 ^{***}

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.
 ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ: Τύπος εδάφους Καλαβρύτων, Κορινθίας και άμμου, αντίστοιχα.
 MGA: Μεταβολίτης προσδιορισμένος ως σύνθετο σύμπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη και μαλονικό οξύ.
⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.
⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τον τύπο εδάφους σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.
⁽³⁾ Μέσοι όροι στην ίδια γραμμή διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (***: p≤0.001) κατά τη δοκιμή t.

Από τα δεδομένα των παραπάνω πινάκων δικαιολογούνται τα φαινόμενα φυτοτοξικότητας που παρατηρήθηκαν στην περίπτωση εφαρμογής της 3,4-DCA κατά το χρόνο της μεταφύτευσης (0h) και στα τρία εδάφη, όπου, λόγω της πιθανής απενεργοποίησης των μηχανισμών μεταβολισμού, ανιχνεύονται σημαντικά μικρότερες ποσότητες των συμπλόκων GA, MA και MGA σε σχέση με τη μεταφύτευση 48h μετά την προσθήκη της 3,4-DCA (στατιστικά σημαντική επίδραση του χρόνου προσθήκης της 3,4-DCA στα εδάφη κατά τη δοκιμή t).

Από τα δεδομένα των ανιχνευόμενων ποσοτήτων των μεταβολιτών στα φυτά βίγνας μετά από προσθήκη της 3,4-DCA κατά το χρόνο της μεταφύτευσης (0h), διαπιστώνονται στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα του μεταβολίτη GA που ανιχνεύτηκε σε φυτά που αναπτύχθηκαν στην ΑΜΜΟ σε σύγκριση με την αντίστοιχη στα εδάφη ΚΑΛ και ΚΟΡ μεταξύ των οποίων δεν προκύπτουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (Πίνακας 59), στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ποσότητα του μεταβολίτη MA που ανιχνεύτηκε σε φυτά που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΟΡ σε σύγκριση με το έδαφος ΚΑΛ και την ΑΜΜΟ μεταξύ των οποίων δεν προκύπτουν στατιστικά σημαντικές διαφορές (Πίνακας 60) και στατιστικά σημαντικές διαφορές του σύνθετου μεταβολίτη MGA που ανιχνεύτηκε μεταξύ των αναπτυχθέντων φυτών

και στα 3 πειραματικά εδάφη ΚΟΡ, ΚΑΛ και ΑΜΜΟΣ (Πίνακας 61). Η μη σημαντική διαφοροποίηση των ανιχνευόμενων ποσοτήτων του μεταβολίτη ΓΑ μεταξύ φυτών που αναπτύχθηκαν στα εδάφη ΚΑΛ και ΚΟΡ (Πίνακας 59) μπορεί να αποδοθεί στην ικανότητα των φυτών να μεταβολίζουν την 3,4-DCA σε ΓΑ ανεξάρτητα του βαθμού δέσμευσής της σε ένα υψηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος (όπως το ΚΑΛ) και σε ένα χαμηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος (όπως το ΚΟΡ). Οι χαμηλές ποσότητες του μεταβολίτη ΜΑ (Πίνακας 60), που ανιχνεύονται σε φυτά κατά την ανάπτυξη στο έδαφος ΚΑΛ και στην ΑΜΜΟ σε σχέση με το έδαφος ΚΟΡ, μπορούν να αποδοθούν στο μειωμένο μεταβολισμό της 3,4-DCA (μικρές τιμές ΜΑ) στην ΑΜΜΟ και στην υψηλή δέσμευσή της στην οργανική ουσία του υψηλής προσροφητικής ικανότητας εδάφους ΚΑΛ. Η ανιχνευόμενη ποσότητα του μεταβολίτη ΜΓΑ στα φυτά βίγνας, που παρουσιάζει στα πειραματικά εδάφη τη φθίνουσα σειρά ΚΟΡ, ΚΑΛ, ΑΜΜΟΣ (Πίνακας 61), μπορεί να εξηγηθεί από τη χαμηλή προσροφητική ικανότητα του ΚΟΡ για την 3,4-DCA (μικρότερη δέσμευση της 3,4-DCA στο έδαφος και επομένως μεγαλύτερος μεταβολισμός της στα φυτά), στην υψηλή προσροφητική ικανότητα του ΚΑΛ για την 3,4-DCA (μεγαλύτερη δέσμευση της 3,4-DCA στο έδαφος και επομένως μικρότερος μεταβολισμός της στα φυτά), και τον μειωμένο μεταβολισμό της 3,4-DCA στην ΑΜΜΟ (απενεργοποίηση μηχανισμών μεταβολισμού στα φυτά). Από τα δεδομένα και των τριών πινάκων (Πίνακες 59, 60, και 61) προκύπτει, γενικά, ότι η ηπιότερη φυτοτοξικότητα που παρατηρήθηκε στην περίπτωση των εδαφών ΚΟΡ και ΚΑΛ (Εικόνα 1) δεν φαίνεται να επηρέασε το μεταβολισμό της 3,4-DCA σε τόσο μεγάλο βαθμό όσο στην ΑΜΜΟ, εφόσον δεν παρατηρήθηκε ανάλογη μείωση στις ποσότητες των μεταβολιτών που ανιχνεύτηκαν.

Από τα δεδομένα των ανιχνευόμενων ποσοτήτων των μεταβολιτών στα φυτά βίγνας μετά από προσθήκη της 3,4-DCA 48h πριν τη μεταφύτευση, διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του εδάφους δεδομένου ότι παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των τριών τύπων εδάφους και στους τρεις εξεταζόμενους μεταβολίτες. Πιο συγκεκριμένα, οι μικρότερες στατιστικά ποσότητες και των τριών μεταβολιτών ανιχνεύονται σε φυτά που αναπτύχθηκαν στο υψηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΑΛ, ενώ ακολουθούν αυτές που ανιχνεύτηκαν σε φυτά κατά την ανάπτυξη στο έδαφος ΚΟΡ και στην ΑΜΜΟ.

Γενικά, από τα αποτελέσματα και των τριών πινάκων (Πίνακες 59, 60 και 61) διαπιστώνεται ότι η ανάπτυξη των φυτών σε εδάφη στα οποία πραγματοποιήθηκε

προσθήκη της 3,4-DCA 48h πριν τη μεταφύτευσή τους σε αυτά, έχει ως αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μεταβολισμό της. Αυτό φαίνεται από την αύξηση των ανιχνευόμενων ποσοτήτων των μεταβολιτών της 3,4-DCA σε χρόνο εφαρμογής της 48h πριν τη μεταφύτευση, η επίδραση του οποίου αποδεικνύεται ως στατιστικά σημαντική κατά τη δοκιμή t.

Από την ανάλυση της διακύμανσης, που παρουσιάζεται στον Πίνακα 62, διαπιστώνεται η σημαντική επίδραση του εδαφικού τύπου και του χρόνου εφαρμογής της 3,4-DCA στα εδάφη, καθώς και η σημαντική αλληλεπίδρασή τους στη συνολική ποσότητα της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της που ανιχνεύονται στη βίγνα.

Πίνακας 62. Ανάλυση της διακύμανσης για τις επιδράσεις του εδαφικού τύπου (ET) και του χρόνου (XP) εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση στη συνολική ποσότητα (nmoles/2φυτά) της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της (GA, MA, MGA) που ανιχνεύτηκε στις ρίζες βίγνας 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Πηγή παραλλακτικότητας	B.E.	A.T.	M.T.	F
ET	2	33.46x10 ⁶	16.73x10 ⁶	294.33***
XP	1	3.59x10 ⁶	3.59x10 ⁶	63.08***
ET x XP	2	5.48x10 ⁶	2.74x10 ⁶	48.17***
Υπόλοιπο	102	5.80x10 ⁶	0.06x10 ⁶	
Σύνολο	107	18.42x10 ⁷		

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ET: Εδαφικός τύπος Καλαβρύτων (ΚΑΛ), Κορινθίας (ΚΟΡ) και άμμου (ΑΜΜΟΣ).

XP: Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48 h).

GA, MA: Μεταβολίτες προσδιορισμένοι ως σύμπλοκα της 3,4-DCA με γλυκόζη και μαλονικό οξύ, αντίστοιχα.

MGA: Μεταβολίτης προσδιορισμένος ως σύνθετο σύμπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη και μαλονικό οξύ.

(¹) Στις τιμές που υψώνονται σε δύναμη του 10 έγινε στρογγυλοποίηση στα 2 δεκαδικά ψηφία.

***: σημαντική επίδραση για $p \leq 0.001$.

Η σημαντική αυτή επίδραση επιβεβαιώνεται και από τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων που παρουσιάζεται στον Πίνακα 63. Από την επεξεργασία αυτή προκύπτει ότι, στην περίπτωση εφαρμογής της 3,4-DCA κατά το χρόνο της μεταφύτευσης (0h), ανιχνεύονται οι μικρότερες στατιστικά ποσότητες της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της σε φυτά που αναπτύσσονται στο υψηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΑΛ (ενότητα 2.2.2 Κεφάλαιου 2). Αυτό διαπιστώνεται και στην περίπτωση που η εφαρμογή της 3,4-DCA γίνεται 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση. Κατά την εφαρμογή της 3,4-DCA στο χρόνο της μεταφύτευσης (0h), διαπιστώνεται, επιπλέον, ότι η μεγαλύτερη συνολική ποσότητα (3,4-DCA και μεταβολιτών)

ανιχνεύεται σε φυτά που αναπτύσσονται στην ΑΜΜΟ σε σύγκριση με το έδαφος ΚΟΡ, γεγονός που μπορεί να ερμηνευθεί από τη μεγαλύτερη πρόσληψη της 3,4-DCA στην ΑΜΜΟ σε σχέση με το έδαφος ΚΟΡ (Πίνακας 55). Το ποσό αυτό, στην περίπτωση της άμμου, αφορά κυρίως τη μη μεταβολισμένη 3,4-DCA σε αντίθεση με την περίπτωση του ΚΟΡ, όπου αφορά, κυρίως, προϊόντα μεταβολισμού της 3,4-DCA δεδομένου ότι αποτελεί ένα χαμηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος από το οποίο προσλαμβάνεται η 3,4-DCA από τα φυτά άμεσα και μεταβολίζεται. Το συνολικό ποσό, που ανιχνεύτηκε στα φυτά του υψηλής προσροφητικής ικανότητας εδάφους ΚΑΛ, είναι στατιστικά μικρότερο δεδομένου ότι αφορά μικρότερη προσλαμβανόμενη ποσότητα της 3,4-DCA καθώς και το μικρότερο μεταβολισμό της.

Πίνακας 63. Επίδραση του εδαφικού τύπου (ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ) και του χρόνου εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48h) στη συνολική ποσότητα (nmoles/2φυτά) της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της (GA, MA, MGA) που ανιχνεύτηκε στις ρίζες βίγνας 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση.

Συνολική ποσότητα της 3,4-DCA και μεταβολιτών της GA, MA, MGA (nmoles/2φυτά)				
Τύπος εδάφους	Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (h)			Τιμή δοκιμής ³ t
	0	48		
ΚΑΛ	262.33±18.01 ¹ c ²	459.60±5.18	c	-13.72 ^{***}
ΚΟΡ	1187.60±59.36 b	2167.80±113.05	a	-5.76 ^{***}
ΑΜΜΟΣ	1367.90±21.14 a	1283.67±42.97	b	2.62 [*]

3,4-DCA: 3,4-δυχλωροανιλίνη.

GA, MA: Μεταβολίτες προσδιορισμένοι ως σύμπλοκα της 3,4-DCA με γλυκόζη και μαλονικό οξύ, αντίστοιχα.

MGA: Μεταβολίτης προσδιορισμένος ως σύνθετο σύμπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη και μαλονικό οξύ.

ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ: Τύπος εδάφους Καλαβρύτων, Κορινθίας και άμμου, αντίστοιχα.

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς τον τύπο εδάφους σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

⁽³⁾ Μέσοι όροι στην ίδια γραμμή διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (*: p≤0.05, ***: p≤0.001) κατά τη δοκιμή t.

Σε εδάφη, στα οποία πραγματοποιήθηκε προσθήκη της 3,4-DCA 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση, η ανίχνευση της μεγαλύτερης συνολικής ποσότητας της 3,4-DCA και των μεταβολιτών της διαπιστώνεται στο έδαφος ΚΟΡ, ενώ ακολουθούν κατά σειρά η ΑΜΜΟΣ και το έδαφος ΚΑΛ. Η διπλάσια, σχεδόν, συνολική ποσότητα που ανιχνεύεται σε αναπτυσσόμενα φυτά στο έδαφος ΚΟΡ σε σύγκριση με την αντίστοιχη στην ΑΜΜΟ, μπορεί να αποδοθεί τόσο στη σημαντική πρόσληψη της 3,4-DCA από τα φυτά (Πίνακας 55) όσο και στο μεγαλύτερο μεταβολισμό της σε

αυτά (Πίνακες 59, 60, 61). Χαρακτηριστικά αναφέρεται η αξιοσημείωτη διαφορά στην παραγωγή του μεταβολίτη MGA, όπου στα φυτά του εδάφους ΚΟΡ ανιχνεύεται η διπλάσια, σχεδόν, ποσότητα σε σχέση με αυτήν στα φυτά της άμμου (Πίνακας 61).

Στον πίνακα 63, από τα αποτελέσματα της δοκιμής t, διαπιστώνεται, επίσης, η σημαντική επίδραση της εφαρμογής της 3,4-DCA 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση στη συνολική ποσότητα της 3,4-DCA και των μεταβολιτών που ανιχνεύτηκαν στα αναπτυσσόμενα φυτά και στα τρία πειραματικά εδάφη. Σε αυτόν το χρόνο διαπιστώθηκε τάση μεγαλύτερης συγκέντρωσης της συνολικής ποσότητας της 3,4-DCA και των μεταβολιτών στα φυτά που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΟΡ αλλά και στο έδαφος ΚΑΛ, ενώ η ίδια τάση δεν παρατηρήθηκε στην ΑΜΜΟ. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί σε φαινόμενα απο-προσρόφησης (desorption) και πρόσθετης πρόσληψης από τα φυτά που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΟΡ, λαμβάνοντας υπόψη ότι το έδαφος αυτό έχει μια μικρή προσροφητική ικανότητα για την 3,4-DCA. Επισημαίνεται ότι 48 ώρες πριν την μεταφύτευση (εφαρμογή της 3,4-DCA) έχει ήδη λάβει χώρα η μέγιστη προσρόφηση της 3,4-DCA στο έδαφος λαμβάνοντας υπόψη το χρόνο εξισορρόπησης της προσρόφησης της (Κεφάλαιο 2). Το φαινόμενο αυτό δεν συμβαίνει στην ΑΜΜΟ η οποία έχει, σχεδόν, μηδενική προσροφητική ικανότητα. Η ίδια τάση, δηλαδή, της μεγαλύτερης συγκέντρωσης συνολικής ποσότητας 3,4-DCA και μεταβολιτών στην περίπτωση προσθήκης της 3,4-DCA 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση διαπιστώνεται και για τα φυτά που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΑΛ, σε μικρότερο, ωστόσο, βαθμό σε σχέση με το έδαφος ΚΟΡ, πράγμα που είναι λογικό, αφού το έδαφος αυτό είναι υψηλής προσροφητικής ικανότητας.

Οι Beyerle-Pfnür and Lay (1990), που μελέτησαν φαινόμενα προσρόφησης και απο-προσρόφησης (desorption) της 3,4-DCA σε ένα ίζημα (OC: οργανικός άνθρακας 3%), ένα αγροτικό έδαφος (OC: 1.5%) και ένα αμμώδες έδαφος (OC: 1.2%), διαπίστωσαν ότι στο χρόνο εξισορρόπησης (50 ώρες) προσροφάται τουλάχιστον το 66% της ουσίας. Διαπίστωσαν, επιπλέον, τον καθοριστικό ρόλο του οργανικού περιεχομένου στην προσρόφηση και απο-προσρόφηση της 3,4-DCA, δεδομένου ότι παρατήρησαν αύξηση στην ικανότητα προσρόφησης και μείωση στην ικανότητα απο-προσρόφησης της 3,4-DCA με την αύξηση του οργανικού άνθρακα των δειγμάτων. Οι ίδιοι ερευνητές δεν μελέτησαν πρόσληψη ή μεταβολισμό της 3,4-DCA σε φυτά. Οι Liu et al. (2010) μελέτησαν φαινόμενα προσρόφησης και απο-προσρόφησης του diuron (ζιζανιοκτόνο πρόδρομο της 3,4-DCA) σε έξι αγροτικά εδάφη με διαφορετικό περιεχόμενο σε οργανική ουσία (0.58, 1.32, 1.94, 2.08, 2.62,

2.92 %), όπου διαπίστωσαν τη μικρότερη προσρόφηση και μεγαλύτερη απο-προσρόφηση του στο λιγότερο οργανικό έδαφος (οργανική ουσία 0.58%). Πιο συγκεκριμένα, ο μεγαλύτερος συντελεστής προσρόφησης εκτιμήθηκε στα περισσότερα οργανικά εδάφη και ο μικρότερος στο ανόργανο έδαφος, ενώ οι τιμές των αντίστοιχων συντελεστών απο-προσρόφησης ακολουθούσαν αντίστροφη κατάταξη. Οι ίδιοι ερευνητές, επίσης, δεν μελέτησαν το μέγεθος της πρόσληψης ή του μεταβολισμού της 3,4-DCA σε φυτά.

Συγκρινόμενη με την ποσότητα της 3,4-DCA που προστέθηκε στο έδαφος (62 $\mu\text{moles}/\text{δοχείο}$), η συνολική ποσότητα αυτής και των μεταβολιτών της που ανιχνεύθηκαν στα φυτά είναι βέβαια πολύ μικρή (Πίνακας 63), δεδομένου ότι στις 0 ώρες κυμαίνεται, μεταξύ των μελετώμενων εδαφικών τύπων, από τα 262 έως τα 1368 nmoles και στις 48 ώρες από τα 460 έως τα 2167 nmoles . Η διαφορά μεταξύ προστιθέμενης στο έδαφος ποσότητας της 3,4-DCA και της ανιχνευόμενης στα φυτά συνολικής ποσότητας αυτής και των μεταβολιτών της, μπορεί να αποδοθεί στην απώλεια μεγάλου μέρους της προσλαμβανόμενης διχλωροανιλίνης που αποβάλλεται από τα φυτά στο έδαφος υπό την μορφή του μεταβολίτη MA, φαινόμενο το οποίο παρατηρήθηκε και σε συνθήκες υδροπονίας (Balayiannis et al., 2007).

Στον Πίνακα 64 παρουσιάζεται η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων σύγκρισης των ανιχνευόμενων ποσοτήτων των μεταβολιτών GA, MA και MGA μετά τους δυο χρόνους εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48h) φυτών βίγνας στους εδαφικούς τύπους ΚΑΛ, ΚΟΡ και ΑΜΜΟ. Διαπιστώθηκε, γενικά, ότι στα φυτά που αναπύχθηκαν και στα 3 πειραματικά εδάφη έλαβε χώρα ο μεταβολισμός της 3,4-DCA και στους τρεις μεταβολίτες GA, MA και MGA. Ειδικότερα, στην περίπτωση εφαρμογής της 3,4-DCA κατά τη μεταφύτευση (0h), διαπιστώνεται η ανίχνευση παρόμοιων ποσοτήτων των τριών μεταβολιτών στο έδαφος ΚΑΛ, παραπλήσιων ποσοτήτων των MA και MGA, στατιστικά μεγαλύτερων του GA στο έδαφος ΚΟΡ και ελάχιστων έως μηδενικών ποσοτήτων των GA και MGA, στατιστικά μικρότερων του MA στην ΑΜΜΟ. Στην περίπτωση εφαρμογής της 3,4-DCA 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση (48h), η κατάταξη των τριών μεταβολιτών, με βάση την ανιχνευόμενη ποσότητά τους στα φυτά βίγνας, ακολουθεί τη φθίνουσα σειρά MGA, MA, GA και στα τρία πειραματικά εδάφη ΚΑΛ, ΚΟΡ και ΑΜΜΟ.

Πίνακας 64. Σύγκριση των ποσοτήτων (nmoles/2φυτά) των μεταβολιτών (GA, MA, MGA) της 3,4-DCA που ανιχνεύτηκαν 48 ώρες μετά τη μεταφύτευση στις ρίζες βίγνας μετά από δυο χρόνους εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (0, 48h) των φυτών σε τρεις εδαφικούς τύπους (ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ).

Μεταβολίτες της 3,4-DCA	Χρόνος εφαρμογής της 3,4-DCA πριν τη μεταφύτευση (h)					
	0			48		
	ΚΑΛ	ΚΟΡ	ΑΜΜΟΣ	ΚΑΛ	ΚΟΡ	ΑΜΜΟΣ
GA	78.00±6.32 ¹ a ²	95.07±8.32 b	2.91±0.01 b	109.57±4.98 c	285.43±22.19 c	234.4±10.48 c
MA	80.33±5.37 a	406.00±31.79 a	22.33±3.13 a	142.00±3.76 b	583.33±42.30 b	325.00±14.72 b
MGA	96.33±6.88 a	470.20±30.68 a	0.00±0.00 b	191.03±3.17 a	1187.70±56.77 a	692.60±24.26 a

3,4-DCA: 3,4-διχλωροανιλίνη.

ΚΑΛ, ΚΟΡ, ΑΜΜΟΣ: Τύπος εδάφους Καλαβρύτων, Κορινθίας και άμμου, αντίστοιχα.

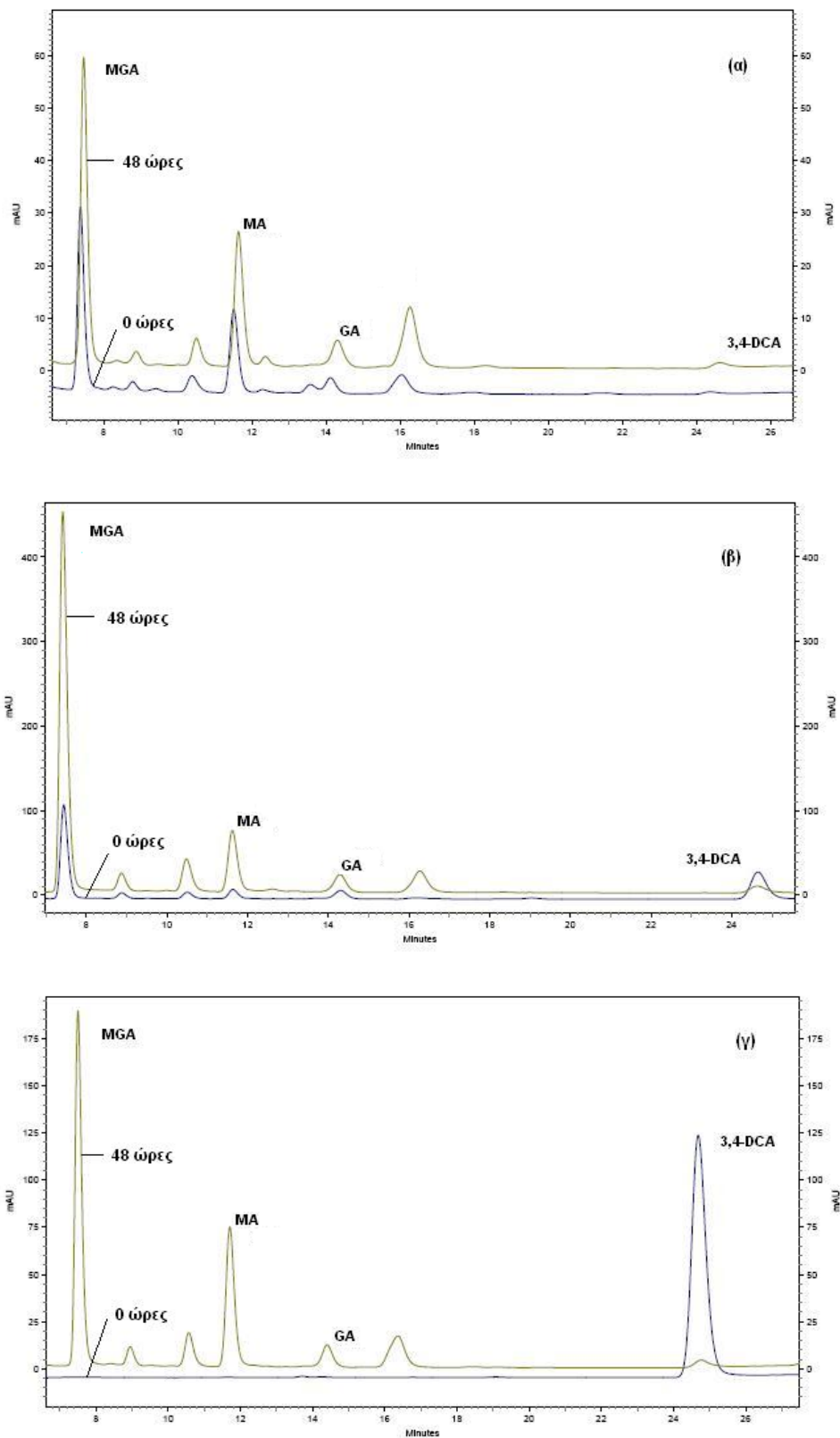
GA, MA: Μεταβολίτες προσδιορισμένοι ως σύμπλοκα της 3,4-DCA με γλυκόζη και μαλονικό οξύ, αντίστοιχα.

MGA: Μεταβολίτης προσδιορισμένος ως σύνθετο σύμπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη και μαλονικό οξύ.

⁽¹⁾ Μέσος±τυπικό σφάλμα του μέσου, n=6.

⁽²⁾ Τα διαφορετικά γράμματα της στήλης εκφράζουν σημαντικές διαφορές ως προς το είδος του μεταβολίτη σε επίπεδο σημαντικότητας 5% κατά τη δοκιμή Tukey's HSD.

Τα χρωματογραφήματα με τους μεταβολίτες της 3,4-DCA στα φυτά βίγνας που αναπτύχθηκαν στους τρεις τύπους εδαφών φαίνονται στο Σχήμα 1. Από τα γραφήματα αυτά πιστοποιείται ο σχηματισμός συμπλόκων της 3,4-DCA στα φυτά και στους τρεις εδαφικούς τύπους (Σχήμα 1α, 1β, 1γ). Ειδικότερα, στο υψηλής προσροφητικής ικανότητας οργανικό έδαφος ΚΑΛ (Σχήμα 1α) διαπιστώθηκε σημαντική ποσότητα των μεταβολιτών και ιδιαίτερα του MGA, με αποτέλεσμα η ανιχνευόμενη 3,4-DCA να βρίσκεται σε εξαιρετικά χαμηλά επίπεδα. Στην περίπτωση της άμμου (Σχήμα 1γ) που χαρακτηρίζεται από μηδενική, σχεδόν, προσροφητική ικανότητα και κατά την άμεση προσθήκη της 3,4-DCA (0h), διαπιστώθηκε σημαντικά μειωμένη ποσότητα των μεταβολιτών με αποτέλεσμα η ανιχνευόμενη 3,4-DCA να βρίσκεται σε εξαιρετικά υψηλά επίπεδα. Διαπιστώνεται, επίσης, ότι, σε όλους τους εδαφικούς τύπους (Σχήμα 1α, 1β, 1γ), οι συγκεντρώσεις των μεταβολιτών στη μεταχείριση των 48 ωρών παρουσιάζουν μεγαλύτερες τιμές από τις αντίστοιχες κατά τη μεταχείριση των 0 ωρών.



Σχήμα 1. Χρωματογραφήματα στα οποία φαίνονται η 3,4-DCA και οι μεταβολίτες της (MGA, MA, GA) στις ρίζες φυτών βίγνας που αναπτύχθηκαν στον τύπο εδάφους των Καλαβρύτων-ΚΑΛ (α), της Κορινθίας-ΚΟΡ (β) και την άμμο-ΑΜΜΟΣ (γ) για 48 ώρες. Σύγκριση μεταξύ προσθήκης της 3,4-DCA στο έδαφος κατά τη μεταφύτευση (0 ώρες) ή 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση (48 ώρες).

Τα δεδομένα μεταβολισμού της 3,4-DCA αποδεικνύουν ότι τα φυτά βίγνας μπορούν και προσλαμβάνουν μέρος της ποσότητας της 3,4-DCA από το έδαφος παρά τη γρήγορη προσρόφησή της σε αυτό. Οι μηχανισμοί απο-προσρόφησης μετά την αρχική απομάκρυνση της 3,4-DCA από το εδαφικό διάλυμα μπορούν να συμβάλλουν στην περαιτέρω πρόσληψη αυτής με το χρόνο. Από το γεγονός ότι, σχεδόν, το σύνολο της προσλαμβανόμενης 3,4-DCA μεταβολίζεται προς τα προαναφερόμενα σύμπλοκα, διαπιστώνεται ότι τα φυτά μπορούν να αποτελέσουν μέσο αποδόμησης της 3,4-DCA πέρα του ότι είναι και μέσο απομάκρυνσης αυτής από το έδαφος.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Διαπιστώθηκε πρόσληψη της 3,4-DCA σε φυτά βίγνας που αναπτύχθηκαν για 48 ώρες σε εδάφη στα οποία είχε προστεθεί ίδια ποσότητα της 3,4-DCA κατά το χρόνο της μεταφύτευσης ή 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση ανεξάρτητα του μεταβολισμού της. Όμως, τα φυτά, που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΑΛ, προσέλαβαν μικρότερη ποσότητα της 3,4-DCA σε σύγκριση με τα φυτά που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΟΡ και στην ΑΜΜΟ. Αυτό αποδίδεται στην μεγαλύτερη προσρόφηση της 3,4-DCA από το υψηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΑΛ σε σχέση με το χαμηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΟΡ και της, σχεδόν, μηδενικής προσροφητικής ικανότητας ΑΜΜΟ.
2. Η ανίχνευση πολύ μεγαλύτερων ποσοτήτων της 3,4-DCA στα φυτά, που αναπτύχθηκαν στην ΑΜΜΟ μετά από προσθήκη της κατά το χρόνο της μεταφύτευσης (0h), αποδίδεται στην απενεργοποίηση των μηχανισμών μεταβολισμού της 3,4-DCA, δεδομένου ότι στην περίπτωση αυτή δεν ανιχνεύτηκαν σύμπλοκα διχλωροανιλίνης. Μεταβολικές διεργασίες έλαβαν, ωστόσο, χώρα στην περίπτωση των εδαφών ΚΟΡ και ΚΑΛ (ανίχνευση μεταβολιτών).
3. Σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες των μεταβολιτών της 3,4-DCA (GA, MA και MGA) ανιχνεύτηκαν σε φυτά, που μεταφυτεύτηκαν σε εδάφη στα οποία η προσθήκη της 3,4-DCA είχε προηγηθεί κατά 48h, δηλαδή ο χρόνος αυτός συνέβαλε σημαντικά στο μεγαλύτερο μεταβολισμό της στα φυτά. Στην περίπτωση αυτή, η κατάταξη των τριών μεταβολιτών, με βάση την ανιχνευόμενη ποσότητά τους στις ρίζες των φυτών που αναπτύχθηκαν για 48 ώρες στα εδάφη ΚΑΛ και ΚΟΡ, ακολούθησε τη φθίνουσα σειρά MGA, MA, GA.
4. Η χρωματογραφική ανάλυση έδειξε ότι, σε εδάφη υψηλής προσροφητικής ικανότητας (όπως το ΚΑΛ) τα φυτά βίγνας μπορούν και προσλαμβάνουν μέρος της ποσότητας της 3,4-DCA παρά τη γρήγορη προσρόφησης της σε αυτά. Στην περίπτωση αυτή αλλά και σε εδάφη μικρής προσροφητικής ικανότητας για την 3,4-DCA (όπως το ΚΟΡ), τα φυτά καταφέρνουν να συγκεντρώσουν μεγαλύτερες ποσότητες 3,4-DCA και μεταβολιτών μέσω μηχανισμών απο-προσρόφησης που συμβάλλουν στην περαιτέρω πρόσληψη

της 3,4-DCA με το χρόνο (τάση μεγαλύτερης συγκέντρωσης συνολικής ποσότητας 3,4-DCA και μεταβολιτών στην περίπτωση προσθήκης της 3,4-DCA 48 ώρες πριν τη μεταφύτευση στα εδάφη ΚΑΛ και ΚΟΡ).

5. Ο μεταβολισμός του συνόλου, σχεδόν, της προσλαμβανόμενης 3,4-DCA προς τα σύμπλοκα GA, MA και MGA στις ρίζες των φυτών βίγνας, έδειξε ότι τα φυτά μπορούν να αποτελέσουν μέσο αποδόμησης της 3,4-DCA πέραν του ότι είναι και μέσο απομάκρυνσης αυτής από το έδαφος και ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές φυτοεξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών, εφόσον μεταβολίζουν και δεσμεύουν την 3,4-DCA.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ahmad, M.S.A., Hussain, M., Ijaz, S. and Alvi, A.K. 2008. Photosynthetic performance of two mung bean (*Vigna radiata*) cultivars under lead and copper stress. *International Journal of Agriculture and Biology*, 10: 167-172.
- Azmat, R., Huma, Z., Hayat, A., Khanum, T. and Talat, R. 2005(a). The inhibition of bean plant metabolism by cadmium metal: I. Effect of Cd metal on physiological process of bean plant and *Rhizobium* species. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 8: 401-404.
- Azmat, R., Akhtar, Y., Talat, R. and Uddin F. 2005(b). The inhibition of bean plant metabolism by Cd metal and atrazine: I. The effect of atrazine with Cd metal on growth, photosynthesis, nutritional level and rhizosphere of soil. *Biotechnology*, 4: 238-242.
- Balayiannis G., Kati V. and Giannopolitis C. N. 2007. Study of 3,4-dichloroaniline metabolism in plants using HPLC and LC-MS-MS. 5th International Conference "Instrumental Methods of Analysis-IMA", Abstracts p. 146.
- Beyerle-Pfnür, R. and Lay, J.P. 1990. Adsorption and desorption of 3,4-dichloroaniline on soil. *Chemosphere*, 21: 1087-1094.
- Blamey, F.P.C., Kopittke, P.M., Wehr, J.B., Kinraide, T.B. and Menzies, N.W. 2010. Rhizotoxic effects of silver in cowpea seedlings. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29: 2072-2078.
- Bockers, M., Rivero, C. Thiede, B., Jankowski, T. and Schmidt, B. 1994. Uptake, translocation and metabolism of 3,4-dichloroaniline in soybean and wheat plants. *Z.Naturforsch*, 49C: 719-726.
- Brazier-Hicks, M. and Edwards, R. 2005. Functional importance of the family 1 glucosyltransferase UGT72B1 in the metabolism of xenobiotics in *Arabidopsis thaliana*. *The Plant Journal*, 42: 556-566.
- Canivenc, M.-C., Cagnac, B.; Cabanne, F.; Scalla, R. 1989. Induced changes of chlorotoluron metabolism in wheat cell suspension cultures. *Plant Physiology and Biochemistry*, 27: 193-201.
- Fecht-Christoffers, M.M., Braun, H-P., Lemaitre-Guillier, C., VanDorselaer, A. and Horst, W.J. 2003. Effect of manganese toxicity on the proteome of the leaf apoplast in cowpea. *Plant Physiology*, 133: 1-12.
- Feng, L., Wang, L., Zhao, Y. and Song, B. 1996. Effects of substituted anilines and phenols on root elongation of cabbage seed. *Chemosphere*, 32: 1575-1583.
- Führs, H., Götze, S., Specht, A., Erban, A., Gallien, S., Heintz, D, Van Dorselaer, A., Kopka, J., Braun, H-P. and Horst, W.J. 2009. Characterization of leaf apoplastic peroxidases and metabolites in *Vigna unguiculata* in response to toxic manganese supply and silicon. *Journal of Experimental Botany*, 60: 1663-1678.
- Gallandt, E.R. and Balke, N.E. 1995. Xenobiotic glucosyltransferase activity from suspension-cultured *Glycine max* cells. *Pesticide Science*, 43: 31-40.
- Gareis, C. Rivero, C., Schuphan, I. and Schmidt, B. 1992. Plant metabolism of xenobiotics. Comparison of the metabolism of 3,4-dichloroaniline in soybean excised leaves and soybean cell-suspension cultures. *Z. Naturforsch*, 47c: 823-829.
- Gläßgen, W.E., Komosa, D., Bohnenkämper, O., Haas, M., Hertkorn, N., Robert G. May, R.G., Szymczak, W. and Sandermann, Jr. H. 1999. Metabolism of the herbicide isoproturon in wheat and soybean cell suspension cultures. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 63: 97-113.

- González, A. and Lynch, J.P. 1997. Effects of manganese toxicity on leaf CO₂ assimilation of contrasting common bean genotypes. *Physiologia Plantarum*, 101: 872-880.
- Harms, H.H. and Langebartels, C. 1986. Standardized plant cell suspension test systems for an evaluation of the metabolic fate of xenobiotics. *Plant Science*, 45: 157-165.
- Harvey, P.J., Campanella, B.F., Castro, P.M.L., Harms, H., Lichtfouse, E., Schäffner, A.R., Smrcek, S. and Werck-Reichhart, D. 2002. Phytoremediation of polyaromatic hydrocarbons, anilines and phenols. *Environmental Science and Pollution Research*, 9: 29-47.
- Horst, W.J. and Marschner, H. 1978. Effect of excessive manganese supply on uptake and translocation of calcium in bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.). *Zeitschrift für Pflanzenphysiologie*, 87: 137-148.
- Horst, W.J. 1983. Factors responsible for genotypic manganese tolerance in cowpea (*Vigna unguiculata*). *Plant and Soil*, 72: 213-218.
- Hulzebos, E.M., Adema, D.M.M., Dirven-Van Breemen, E.M., Henzen, L., Van Dis, W.A., Herbold, H.A., Hoekstra, J.A., Baerselman, R. and Van Gestel, C.A.M. 1993. Phytotoxicity studies with *Lactuca sativa* in soil and nutrient solution. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12: 1079-1094.
- Kaymakanova, M. and Stoeva, N. 2008. Physiological reaction of bean plants (*Phaseolus vulg.* L.) to salt stress. *Gen. Appl. Plant Physiology*, 34(3-4): 177-188.
- Kopittke, P.M. and Menzies, N.W. 2006. Effect of Cu toxicity on growth of cowpea (*Vigna unguiculata*). *Plant and Soil*, 279: 287-296.
- Kopittke, P.M., Asher, C.J. and Menzies, N.W. 2007. Toxic effects of Ni²⁺ on growth of cowpea (*Vigna unguiculata*). *Plant Soil*, 292: 283-289.
- Kopittke, P.M., Blamey, F.P.C. and Menzies, N.W. 2008. Toxicities of soluble Al, Cu, and La include ruptures to rhizodermal and root cortical cells of cowpea. *Plant Soil*, 303: 217-227.
- Kopittke, P.M., McKenna, B.A., Blamey, F.P.C., Wehr, J.B. and Menzies, N.W. 2009. Metal-induced cell rupture in elongating roots is associated with metal ion binding strengths. *Plant Soil*, 322: 303-315.
- Lao, S.-h., Loutre, C., Brazier, M., Coleman, J.O.D, Cole, D.J., Edwards, R. and Theodoulou, F.L. 2003. 3,4-Dichloroaniline is detoxified and exported via different pathways in *Arabidopsis* and soybean. *Phytochemistry*, 63: 653-661.
- Liu, Y., Xu, Z., Wu, X., Gui, W. and Zhu, G. 2010. Adsorption and desorption behavior of herbicide diuron on various Chinese cultivated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 178: 462-468.
- Loutre, C., Dixon, D.P., Brazier, M., Slater, M., Cole, D.J. and Edwards, R. 2003. Isolation of a glucosyltransferase from *Arabidopsis thaliana* active in the metabolism of the persistent pollutant 3,4-dichloroaniline. *The Plant Journal*, 34: 485-493.
- Matern, U., Feser, C and Heller, W. 1984. N-Malonyltransferases from peanut. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 235: 218-227.
- Matsoukis, A. and Chronopoulou-Sereli, A. 2005. Interaction of chlormequat chloride and photosynthetic photon flux on the growth and flowering of *Lantana camara* subsp. *Camara*. *Acta Horticulturae*, 683: 265-270.
- Matsoukis, A., Chronopoulou-Sereli, A. and Gasparatos, D. 2009. Influence of triazoles on leaf mineral content of *Lantana camara* subsp. *camara* in relation to light regime. *Acta Horticulturae*, 813: 615-622.

- Pflugmacher, S. and Sandermann, H. Jr. 1998. Taxonomic distribution of plant glucosyltransferases acting on xenobiotics. *Phytochemistry*, 49: 507-511.
- Samantary, S. 2002. Biochemical responses of Cr-tolerant and Cr-sensitive mung bean cultivars grown on varying levels of chromium. *Chemosphere*, 47: 1065-1072.
- Sánchez, E., Ávila-Quezada, G., Gardea, A.A., Ruiz, J.M. and Romero, L. 2007. Biosynthesis of proline in fruits of green bean plants: deficiency *versus* toxicity of nitrogen. *ΦΥΤΟΝ International Journal of Experimental Botany*, 76: 143-152.
- Sánchez, E., Ávila-Quezada, G., Gardea, A.A., Munoz, E., Ruiz, J.M. and Romero, L. 2009. Nitrogen metabolism in roots and leaves of green bean plants exposed to different phosphorus doses. *ΦΥΤΟΝ International Journal of Experimental Botany*, 78: 11-16.
- Sandermann, H. Jr., Schmitt, R., Eckey, H. and Bauknecht, T. 1991. Plant biochemistry of xenobiotics: isolation and properties of soybean O- and N-glucosyl and O- and N-malonyltransferases for chlorinated phenols and anilines. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 287: 341-350.
- Sandermann, H. Jr. 1992. Plant metabolism of xenobiotics. *Trends in Biochemical Sciences*, 17: 82-84.
- Sandermann, H. Jr. 2004. Bound and unextractable pesticidal plant residues: chemical characterization and consumer exposure. *Pest Management Science*, 60: 613-623.
- Schmidt, B., Thiede, B. and Rivero, C. 1994. The metabolism of the pesticide metabolites 4-nitrophenol and 3,4-dichloroaniline in carrot (*Daucus carota*) cell suspension cultures. *Pesticide Science*, 40: 231-238.
- Schmidt, B., Rivero, C. and Thiede, B. 1995. 3,4-Dichloroaniline N-glucosyl and N-malonyltransferase activities in cell cultures and plants of soybean and wheat. *Phytochemistry*, 39: 81-84.
- Schröder, P., Scheer, C.E., Diekmann, F. and Stampfl, A. 2007. How Plants Cope with Foreign Compounds. Translocation of xenobiotic glutathione conjugates in roots of barley (*Hordeum vulgare*). *Environmental Science and Pollution Research*, 14: 114-122.
- Still, G.G, Balba, H.M. and Mansager, E.R. 1981. Studies on the nature and identity of bound chloroaniline residues in plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 29: 739-746.
- Van Assche, F., and Clijsters, H. 1986(a). Inhibition of photosynthesis in *Phaseolus vulgaris* by treatment with toxic concentrations of zinc: Effects of electron transport and photophosphorylation. *Physiologia Plantarum*, 66: 717-721.
- Van Assche, F., and Clijsters, H. 1986(b). Inhibition of photosynthesis in *Phaseolus vulgaris* by treatment with toxic concentration of zinc: Effect on ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase/oxygenase. *Plant Physiology*, 125: 355-360.
- Van Assche, F., Cardinaels, C. and Clijsters, H. 1988. Induction of enzyme capacity in plants as a result of heavy metal toxicity: Dose-response relations in *Phaseolus vulgaris* L., treated with zinc and cadmium. *Environmental Pollution*, 52:103-115.
- Van Gestel, C.A.M., Adema, D.M.M. and Dirven-Van Breemen, E.M. 1996. Phytotoxicity of some chloroanilines and chlorophenols, in relation to bioavailability in soil. *Water, Air and Soil Pollution*, 88: 119-132.
- Vassilev, A., Berova, M., Stoeva, N., Zlatev, Z. 2005. Chronic Cd toxicity of bean plants can be partially reduced by supply of ammonium sulphate. *Journal of*

- Central European Agriculture, 6: 389-396.
- Wang, X., Sun, C., Gao, S., Wang, L. and Shuokui, H. 2001. Validation of germination rate and root elongation as indicator to assess phytotoxicity with *Cucumis sativus*. Chemosphere, 44: 1711-1721.
- Winkler, R. and Sandermann, H. JR. 1989. Plant metabolism of chlorinated anilines: isolation and identification of *N*-glucosyl and *N*-malonyl conjugates. Pesticide Biochemistry and Physiology, 33: 239-248.
- Winkler, R. and Sandermann, H. 1992. *N*-glucosyl conjugates of chlorinated anilines: spontaneous formation and cleavage. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 40: 2008-2012.
- Καλτσίκης, Π. Ι. 1989. Γεωργικός Πειραματισμός. Παραγοντικά Πειράματα, Εκδόσεις Σταμούλης Α.Ε., σελ. 295.

ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Από την ανάλυση των πειραμάτων υδροπονίας, διαπιστώθηκε ότι όλα τα πειραματικά φυτικά είδη (αραβόσιτος, ρύζι, σιτάρι, κριθάρι, τριτικάλε) αφαιρούν αξιοσημείωτα μεγάλη ποσότητα της 3,4-DCA από το διάλυμα ανάπτυξής τους σε ελεγχόμενες συνθήκες. Όμως, η πυκνότητα φύτευσης μπορεί να γίνει κριτήριο αποτελεσματικότητας στον αγρό. Έτσι, αν ληφθεί υπόψη η μέση συνιστώμενη πυκνότητα φύτευσης, τότε διαπιστώνεται ότι, για την περίπτωση του τριτικάλε, η αναμενόμενη απομάκρυνση της 3,4-DCA εκτιμάται στα 111.86 g ανά στρέμμα, σε αντίθεση με τον αραβόσιτο που αναμένεται να απομακρύνει μόλις 2.85 g ανά στρέμμα, λόγω, κυρίως, της μικρότερης πυκνότητας φύτευσής του.
2. Διαπιστώθηκε ότι η πρόσληψη της 3,4-DCA από τα θερινά αγρωστώδη (αραβόσιτος και ρύζι) επιταχύνθηκε σημαντικά σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, ανεξάρτητα από τις συνθήκες της χαμηλής και υψηλής έντασης φωτισμού. Η αξιοσημείωτη αυτή επιτάχυνση, σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, αποδεικνύεται από το διπλασιασμό, σχεδόν, της συνολικής προσλαμβανόμενης από τα φυτά ποσότητας της 3,4-DCA εκφρασμένης σε mg/φυτό και σε mg/g νωπού βάρους. Η αύξηση του ρυθμού πρόσληψης της 3,4-DCA, σε συνθήκες χαμηλής σχετικής υγρασίας, συνδέεται με την επιτάχυνση του ρυθμού διαπνοής των φυτών, εφόσον στις συνθήκες αυτές τα φυτά αφαιρούν σημαντικά μεγαλύτερο όγκο διαλύματος (σχεδόν διπλάσιο) σε σχέση με τις συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας. Η επιτάχυνση, όμως, στην πρόσληψη της 3,4-DCA, που παρατηρείται στις συνθήκες αυτές, φαίνεται να σχετίζεται και με μεταβολές στην ανάπτυξη των φυτών σε συνάρτηση με το χρόνο, γεγονός το οποίο εντείνει το φαινόμενο της διαπνοής και, κατ'επέκταση, της πρόσληψης.
3. Η επανατροφοδοσία των φυτών βίγνας, με την αρχική συγκέντρωση της 3,4-DCA, επιτάχυνε το ρυθμό πρόσληψής της (σχεδόν τριπλασιάστηκε) ανεξάρτητα από το ρυθμό ανάπτυξης των φυτών αλλά και το ρυθμό διαπνοής τους, εφόσον μεταξύ των χειρισμών (με και χωρίς επανατροφοδοσία) δεν παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές διαφορές στην ανάπτυξη των φυτών και στατιστικά σημαντικές διαφορές στον αφαιρούμενο όγκο διαλύματος από

- τα φυτά, αντίστοιχα. Η αύξηση του ρυθμού πρόσληψης της 3,4-DCA από τα φυτά βίγνας, που δέχθηκαν καθημερινή τροφοδοσία με την αρχική ποσότητά της, σχετίζεται, επομένως, με την παραμονή τους σε θρεπτικό διάλυμα υψηλών συγκεντρώσεων της 3,4-DCA.
4. Από την ανάλυση των πειραμάτων προσρόφησης και πιο συγκεκριμένα τη συγκριτική εξέταση της ικανότητας αμμοαργιλοπηλώδους (ΚΑΛ), αργιλώδους (ΗΜ), πηλώδους (ΚΑΡ), ιλυοαργιλώδους (ΚΟΡ) εδάφους και της άμμου (ΑΜΜΟΣ) να προσροφούν την 3,4-DCA σε χρονικό διάστημα 48 ωρών (χρόνος εξισορρόπησης προσρόφησης της 3,4-DCA), συμπεραίνεται ότι το πιο οργανικό έδαφος ΚΑΛ προσροφά σημαντικά μεγαλύτερα ποσά της 3,4-DCA σε όλο το εύρος των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεων, ενώ ακολουθούν κατά σειρά τα εδάφη ΗΜ, ΚΑΡ, ΚΟΡ, και η ΑΜΜΟΣ. Επιπλέον, η ανάλυση συσχέτισης της προσροφημένης ποσότητας με τις βασικές εδαφικές ιδιότητες επιβεβαιώνει τον πρωταρχικό ρόλο της οργανικής ουσίας ως παράγοντα επίδρασης στην ικανότητα προσρόφησης.
 5. Διαπιστώθηκε ότι το ποσοστό της προσροφημένης ποσότητας της 3,4-DCA μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσής της. Η μείωση αυτή είναι εμφανής στο έδαφος ΚΑΛ με την υψηλή προσροφητική ικανότητα και λιγότερο εμφανής στα εδάφη ΗΜ, ΚΑΡ και ΚΟΡ, γεγονός το οποίο δείχνει ότι σε όλα τα εδάφη οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης δεν είναι απεριόριστες. Η μειωμένη προσρόφηση στο έδαφος ΚΟΡ και περισσότερο στην ΑΜΜΟ, σε όλες τις εφαρμοζόμενες συγκεντρώσεις, υποδεικνύει την κατανομή της 3,4-DCA στην υγρή φάση, η οποία δεν φαίνεται να μεταβάλεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης.
 6. Από την διερεύνηση της επίδρασης της ασβέστωσης στην προσροφητική ικανότητα των εδαφών, συμπεραίνεται ότι ακόμα και μικρή προσθήκη CaCO_3 (1%) είναι επαρκής για να αυξήσει σημαντικά το pH των δυο όξινων εδαφών ΚΑΛ και ΚΑΡ, ενώ προκαλεί σημαντική μείωση στην προσρόφηση της 3,4-DCA και στα δυο εδάφη (έως 50%) σε σύγκριση με την προσρόφηση που παρατηρήθηκε στα αντίστοιχα εδάφη που δεν δέχτηκαν ασβέστωση (μάρτυρες).
 7. Τα πειραματικά αποτελέσματα επίδρασης της θερμοκρασίας, στην προσρόφηση της 3,4-DCA από τα εδάφη ΚΑΛ, ΗΜ, και ΚΟΡ, δείχνουν το σημαντικό ρόλο της αύξησης της θερμοκρασίας (μέχρι τους 35 °C) που

- βελτιώνει ουσιαστικά την προσροφητική ικανότητα και στα τρία εδάφη. Η επίδραση αυτή είναι περισσότερο εμφανής στο υψηλής προσροφητικής ικανότητας οργανικό έδαφος ΚΑΛ και ακολουθούν το ενδιάμεσης προσροφητικής ικανότητας λιγότερο οργανικό έδαφος ΗΜ και το χαμηλής προσροφητικής ικανότητας ακόμη λιγότερο οργανικό έδαφος ΚΟΡ.
8. Η προσρόφηση της 3,4-DCA, σε όλα τα εδάφη, περιγράφεται από την εξίσωση Freundlich και όλες οι ισόθερμες προσρόφησης είναι τύπου L, που υποδηλώνουν την υψηλή συγγένεια της προσροφούμενης 3,4-DCA με την επιφάνεια προσρόφησης στις χαμηλές συγκεντρώσεις, σε αντίθεση με την αντίστοιχη στις υψηλότερες, στις οποίες μειώνεται. Έτσι, η προσρόφηση της 3,4-DCA δεν αυξάνεται ανάλογα με την αύξηση των εφαρμοζόμενων συγκεντρώσεών της, εφόσον οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης περιορίζονται ακόμη περισσότερο, καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωσή της.
 9. Από την ανάλυση των πειραμάτων πρόσληψης και μεταβολισμού της 3,4-DCA σε φυτά βίγνας, που αναπτύσσονταν σε εδάφη διαφορετικής προσροφητικής ικανότητας (ΚΑΛ, ΚΟΡ ΑΜΜΟΣ), διαπιστώθηκε πρόσληψη της 3,4-DCA από φυτά που αναπτύχθηκαν για 48 ώρες σε εδάφη στα οποία είχε προστεθεί ίδια ποσότητα της 3,4-DCA κατά το χρόνο της μεταφύτευσης ή 48 ώρες πριν την μεταφύτευση ανεξάρτητα του μεταβολισμού της. Όμως, τα φυτά, που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΑΛ, προσέλαβαν μικρότερη ποσότητα της 3,4-DCA σε σύγκριση με τα φυτά που αναπτύχθηκαν στο έδαφος ΚΟΡ και στην ΑΜΜΟ. Αυτό αποδίδεται στη μεγαλύτερη προσρόφηση της 3,4-DCA από το υψηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΑΛ, σε σχέση με το χαμηλής προσροφητικής ικανότητας έδαφος ΚΟΡ και της, σχεδόν, μηδενικής προσροφητικής ικανότητας ΑΜΜΟ.
 10. Η ανίχνευση πολύ μεγαλύτερων ποσοτήτων της 3,4-DCA στα φυτά, που αναπτύχθηκαν στην ΑΜΜΟ μετά από προσθήκη της κατά το χρόνο της μεταφύτευσης, αποδίδεται στην απενεργοποίηση των μηχανισμών μεταβολισμού της 3,4-DCA, δεδομένου ότι, στην περίπτωση αυτή, δεν ανιχνεύτηκαν σύμπλοκα διχλωροανιλίνης. Μεταβολικές διεργασίες έλαβαν, ωστόσο, χώρα στην περίπτωση των εδαφών ΚΟΡ και ΚΑΛ (ανίχνευση μεταβολιτών).

11. Σημαντικά μεγαλύτερες ποσότητες των μεταβολιτών της 3,4-DCA ανιχνεύτηκαν σε φυτά, που μεταφυτεύτηκαν σε εδάφη στα οποία η προσθήκη της 3,4-DCA είχε προηγηθεί κατά 48h, δηλαδή ο χρόνος αυτός συνέβαλε σημαντικά στο μεγαλύτερο μεταβολισμό της στα φυτά. Στην περίπτωση αυτή, η κατάταξη των τριών μεταβολιτών με βάση την ανιχνευόμενη ποσότητά τους στις ρίζες των φυτών, που αναπτύχθηκαν για 48 ώρες στα εδάφη ΚΑΛ και ΚΟΡ, ακολούθησε την φθίνουσα σειρά ΜΓΑ (σύνθετο σύμπλοκο της 3,4-DCA με μαλονικό οξύ και γλυκόζη), ΜΑ (σύμπλοκο της 3,4-DCA με μαλονικό οξύ) και ΓΑ (σύμπλοκο της 3,4-DCA με γλυκόζη).
12. Η χρωματογραφική ανάλυση έδειξε ότι, σε εδάφη υψηλής προσροφητικής ικανότητας (όπως το ΚΑΛ), τα φυτά βίγνας μπορούν και προσλαμβάνουν μια ποσότητα της 3,4-DCA παρά τη γρήγορη προσρόφησή της σε αυτά. Τόσο στην περίπτωση αυτή όσο και σε εδάφη μικρής προσροφητικής ικανότητας για την 3,4-DCA (όπως το ΚΟΡ), τα φυτά καταφέρνουν να συγκεντρώσουν μεγαλύτερες ποσότητες 3,4-DCA και μεταβολιτών μέσω μηχανισμών αποπροσρόφησης, που συμβάλλουν στην περαιτέρω πρόσληψη της 3,4-DCA με τον χρόνο (τάση μεγαλύτερης συγκέντρωσης συνολικής ποσότητας 3,4-DCA και μεταβολιτών στην περίπτωση προσθήκης της 3,4-DCA 48 ώρες πριν την μεταφύτευση στα εδάφη ΚΑΛ και ΚΟΡ).
13. Ο μεταβολισμός του συνόλου, σχεδόν, της προσλαμβανόμενης 3,4-DCA προς τα σύμπλοκα ΓΑ, ΜΑ και ΜΓΑ στις ρίζες των φυτών βίγνας, έδειξε ότι τα φυτά μπορούν να αποτελέσουν μέσο αποδόμησης της 3,4-DCA πέραν του ότι είναι και μέσο απομάκρυνσης αυτής από το έδαφος και ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε εφαρμογές φυτοεξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών, εφόσον μεταβολίζουν και δεσμεύουν την 3,4-DCA.