



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ-ΤΟΜΕΑΣ ΙV  
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

---

**ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΚΑΙ  
ΔΙΑΥΓΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ  
ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΟΙΝΟΥΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΑΝΑΓΝΟΣ ΕΥΣΤΑΘΙΟΣ  
ΓΕΩΠΟΝΟΣ, ΓΠΑ**

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΝΤΟΥΛΙΑ ΔΑΝΑΗ**

ΑΘΗΝΑ, 2016



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ-ΤΟΜΕΑΣ ΙV  
ΣΥΝΘΕΣΗ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

**ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΔΙΑΧΩΡΙΣΜΟΥ ΜΕ ΜΕΜΒΡΑΝΕΣ ΚΑΙ ΔΙΑΥΓΑΣΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΓΙΑ  
ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΟΙΝΟΥΣ**

ΑΝΑΓΝΟΣ ΕΥΣΤΑΘΙΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ

ΝΤΟΥΛΙΑ ΔΑΝΑΗ Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΝΤΟΥΛΙΑ ΔΑΝΑΗ Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ  
ΡΗΓΑΣ ΦΩΤΙΟΣ Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ  
ΛΙΑΠΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ Ερευνητής Α΄, Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΝΤΟΥΛΙΑ ΔΑΝΑΗ Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ  
ΑΝΑΣΤΑΣΟΠΟΥΛΟΥ ΙΩΑΝΝΑ Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ  
ΔΗΜΟΤΙΚΑΛΗ ΔΗΜΗΤΡΑ Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ  
ΚΟΥΗ ΜΑΡΙΑ Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ  
ΡΗΓΑΣ ΦΩΤΙΟΣ Αναπληρωτής Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ  
ΔΕΤΣΗ ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ Επίκουρη Καθηγήτρια, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ  
ΠΟΛΥΜΕΝΗΣ ΣΤΥΛΙΑΝΟΣ Επίκουρος Καθηγητής, Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ



«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από την Ανωτάτη Σχολή Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Πολυτεχνείου  
δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνώμων του συγγραφέα. (Ν. 5343/1932, Άρθρο 202)».



Αφιερώνεται στην οικογένειά μου





## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η Διδακτορική διατριβή με τίτλο: «Διεργασίες διαχωρισμού με μεμβράνες και διαυγαστικές ουσίες για την απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων από οίνους» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., με επιβλέπουσα καθηγήτρια την Καθηγήτρια Ε.Μ.Π. κα Δανάη Ντούλια. Τα υπόλοιπα μέλη της τριμελούς επιτροπής επίβλεψης ήταν ο Αναπληρωτής Καθηγητής Ε.Μ.Π. κος Ρήγας Φώτης και ο Ερευνητής Α΄ στο Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο κος Κωνσταντίνος Λιαπής.

Το θεωρητικό μέρος της εργασίας περιλαμβάνει τα κεφάλαια 1 έως 5. Αυτά περιγράφουν γενικά στοιχεία για την άμπελο και τους οίνους, τη φυτοπροστασία της αμπέλου, τις μεθόδους διαύγασης και διήθησης των οίνων, βιβλιογραφική ανασκόπηση για την απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων από τον οίνο και την ανάλυση των φπ με αέρια χρωματογραφία. Το πειραματικό μέρος αποτελείται από τα κεφάλαια 6 έως και 12, όπου περιγράφεται η πειραματική μεθοδολογία, και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται, επεξεργάζονται και αξιολογούνται.

Πρωτίστως, θα ήθελα να εκφράσω και τις θερμές μου ευχαριστίες προς την επιβλέπουσα Καθηγήτρια κα Δανάη Ντούλια για την ανάθεση του θέματος της εργασίας, τη συνεχή και εποικοδομητική επίβλεψη και καθοδήγηση. Επίσης, θα ήθελα να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου για τη συμβολή της στην επεξεργασία και στην εμβάθυνση των αποτελεσμάτων, καθώς και για την εποικοδομητική συνεργασία μας για στη συγγραφή της διατριβής και των εργασιών.

Θερμά ευχαριστώ τον Αναπλ. Καθηγητή κο Φώτη Ρήγα για τις εύστοχες παρατηρήσεις της και την άποψη συνεργασία που είχαμε καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας διατριβής στο εργαστήριο ης Οργανικής Χημικής Τεχνολογίας του Ε.Μ.Π..

Ιδιαίτερες ευχαριστίες οφείλω στον Ερευνητή Α΄ (Μπενάκειο Φυτοπαθολογικό Ινστιτούτο) κο Κωνσταντίνο Λιαπή για τη σημαντική συνεισφορά στη χρωματογραφική ανάλυση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, καθώς και την παροχή προτύπων διαλυμάτων φυτοφαρμάκων.

Θα ήθελα να σημειώσω και τη συμβολή του Δημήτρη Κλημέντζου, πτυχιούχου Μηχανικού Ε.Μ.Π., στη μαθηματική έκφραση (μέσω δεικτών) φαινομένων των διεργασιών.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής για το χρόνο που αφιέρωσαν στην αξιολόγηση της διατριβής αυτής, καθώς και για τις χρήσιμες υποδείξεις που έκαναν με σκοπό τη βελτίωσή της.

Θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου προς τους συναδέλφους Δρ. Μάρκο Δασκαλάκη, Δρ. Χαράλαμπο Λεοντόπουλο, Δρ. Κωνσταντίνα Παπαδοπούλου και Κωνσταντίνο Τζάθα για το άριστο κλίμα συνεργασίας, στο οποίο είχα το προνόμιο να εργαστώ όλα αυτά τα χρόνια.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην οικογένειά μου, στην Αντωνία και την οικογένειά της, που με υποστήριζαν καθ' όλη τη διάρκεια της ερευνητικής μου προσπάθειας.



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων (φπ) στις καλλιέργειες μπορούν να δημιουργηθούν σοβαρά προβλήματα τόσο για το περιβάλλον, όσο και για την ανθρώπινη υγεία. Παρόλα αυτά, η φυτοπροστασία με χημικές μεθόδους αποτελεί αναγκαία πρακτική στην αμπελοργία για την παραγωγή οίνου, λόγω των ιδιοτεροτήτων της καλλιέργειας της αμπέλου και των εχθρών της. Τα υπολείμματα των φπ στα σταφύλια και στον οίνο εξαρτώνται από την ποσότητα της εφαρμογής τους στον αγρό, τον τρόπο, τον αριθμό των εφαρμογών και το χρόνο από την εφαρμογή έως τον τρύγο. Το πέρασμα των φπ από το σταφύλι στον οίνο εξαρτάται από τις ιδιότητες των φπ και κυρίως τη διαλυτότητά τους στο νερό και το συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού ( $K_{ow}$ ) και μπορεί να δημιουργεί προβλήματα στην ασφάλεια του οίνου. Συνεπώς, η απομάκρυνση των φπ από τον οίνο σε αποδεκτά επίπεδα είναι αναγκαία. Οι διεργασίες, που εφαρμόζονται κατά την οινοποίηση (μεταξύ των οποίων η διαύγαση και η διήθηση) αποσκοπούν στη βελτίωση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών του οίνου και στην παραγωγή διαυγούς και απαλλαγμένου από ανεπιθύμητες ουσίες και μικροοργανισμούς του οίνου, κατάλληλου για κατανάλωση. Κατά την οινοποίηση είναι δυνατόν να απομακρύνονται σε ένα βαθμό και υπολείμματα φυτοφαρμάκων από τον οίνο. Η συστηματική εξέταση της διαύγασης και της διήθησης για την ταυτόχρονη απομάκρυνση φυτοφαρμάκων από τους οίνους είναι χρήσιμη, τόσο για τους παραγωγούς όσο και για τους καταναλωτές.

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η μελέτη της απομάκρυνσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων με την εφαρμογή διαύγασης ή διήθησης δύο ελληνικών οίνων (λευκό Σαββατιανό και ερυθρό Αγιωργίτικο). Κάθε οίνος εμβολιάστηκε με μίγματα 23, 9 και 5 φπ αλλά και με απλά διαλύματα φπ. Χρησιμοποιήθηκαν 23 φυτοφάρμακα, που ανήκουν σε 11 ομάδες φπ, με διαφορά στη χημική δομή, στις ιδιότητες και στα μοριακά βάρη. Οι τιμές του  $\log K_{ow}$  κυμαίνονται από 2,7 έως 6,3, της υδατοδιαλυτότητας από 0,0002 έως 142 και τα MB από 172 έως 505.

Η εφαρμογή της διαύγασης περιλαμβάνει την εξέταση της αποτελεσματικότητας, στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων, επτά κατάλληλων διαυγαστικών μέσων (ενεργός άνθρακας, μπεντονίτης, πολυβινυλοπυρρολιδόνη-PVPP, ζελατίνη, ιχθυόκολλα, αλβουμίνη αυγού και καζεΐνη) σε δύο περιεκτικότητες (χαμηλή προτεινόμενη κατά την οινολογική πρακτική και υψηλή επιτρεπόμενη για τους οίνους). Για τα διαυγαστικά μέσα πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση, με υπολογισμό της ειδικής επιφάνειάς τους (μέθοδος Rosin-Rammler).

Η εφαρμογή της διήθησης περιλαμβάνει την εξέταση της αποτελεσματικότητας, στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων, έξι κατάλληλων μεμβρανών μικροδιήθησης (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, αναγεννημένη κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη, πολυαμίδιο και νάιλον).

Η ανάλυση των υπολειμμάτων των φπ γίνεται με συνδυασμό της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) με αέρια χρωματογραφία (GC-ECD). Η SPE περιλαμβάνει χρήση φυσιγγίων αντίστροφης φάσης, που περιείχαν C-18 (EC). Ελέγχθηκε η αξιοπιστία των μετρήσεων της χρωματογραφίας με τον υπολογισμό της γραμμικότητας του ανιχνευτή, τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, η αξιοπιστία του χρωματογραφικού συστήματος και της μεθόδου ανάλυσης, ενώ με πειράματα ανάκτησης εκτιμήθηκε η ορθότητα των μεθόδων. Η στατιστική ανάλυση διενεργείται με τη βοήθεια των λογισμικών Microsoft Excel 2010 και IBM SPSS 12.

Η επεξεργασία και εμβάθυνση των πειραματικών αποτελεσμάτων διαύγασης και διήθησης στους δύο οίνους (λευκό και ερυθρό) αφορά τα ακόλουθα θέματα:

- τον υπολογισμό της επιλεκτικότητας των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών στην απομάκρυνση φπ από τους οίνους.
- τον υπολογισμό της αποτελεσματικότητας (ικανότητας, χωρητικότητας) των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών στη συνολική απομάκρυνση φπ, ομάδων φπ και μεμονωμένων φπ εκφρασμένης σε διάφορες μονάδες.
- την αξιολόγηση των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών με βάση την αποτελεσματικότητα και επιλεκτικότητα απομάκρυνσης φυτοφαρμάκων με τη σύγκριση και κατάταξη των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών στους δύο οίνους.
- τον υπολογισμό της αποτελεσματικότητας (ικανότητας, χωρητικότητας) των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών στην απομάκρυνση φπ από πυκνότερα (σε αριθμό και συνολική περιεκτικότητα φπ) και αραιότερα μίγματα (σε αριθμό και συνολική περιεκτικότητα φπ) και από απλά διαλύματα ενός φπ.
- την επίδραση της υδροφοβικότητας των φπ στην αποτελεσματικότητα των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων από τους δύο οίνους στα μίγματα και στα απλά διαλύματα.
- την εκτίμηση της ανταγωνιστικότητας και της συνεργητικότητας των φπ στα μίγματα, με δείκτες (π.χ. δείκτης ανταγωνιστικότητας μεταξύ των φπ στα μίγματα), για κάθε διαυγαστικό μέσο και μεμβράνη στους δύο οίνους.
- την πιθανολόγηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φυτοφαρμάκων και των μέσων απομάκρυνσης, που αναπτύσσονται στη διεπιφάνειά τους, στο πολύπλοκο υδατικό σύστημα του όξινου οίνου. Η εκτίμηση των μηχανισμών συγκράτησης των φπ βασίζεται κυρίως στη δομή των φυτοφαρμάκων και των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών. Στις περιπτώσεις παρόμοιας σύνθετης δομής των διαυγαστικών μέσων ή μεμβρανών επιχειρείται ο εντοπισμός των διαφορών σε βασικά δομικά στοιχεία και η έκφρασή τους με δείκτες (π.χ. ο δείκτης ΔΥΟΠ-Διαθέσιμες Υδροφιλες Ομάδες Πρωτεΐνης).

Τα βασικά συμπεράσματα για τις δύο μεθόδους απομάκρυνσης φυτοφαρμάκων συνοψίζονται παρακάτω:

- Διαύγαση
  - Κάθε διαυγαστικό μέσο διακρίνεται από ειδική και χαρακτηριστική συμπεριφορά στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων.
  - Η απομάκρυνση των φπ (ποσότητας και συχνά αριθμού φπ) αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του διαυγαστικού μέσου στον οίνο, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας προσρόφησης φυτοφαρμάκων.
  - Κάθε διαυγαστικό μέσο έχει διαφορετική συμπεριφορά στην απομάκρυνση φπ μεταξύ λευκού και ερυθρού οίνου, η οποία αποδίδεται κυρίως στη διαφορετική περιεκτικότητα χρωστικών (π.χ. μεγαλύτερη παρουσία πολυφαινολών στον ερυθρό οίνο)
  - Η απομάκρυνση των φπ, κατά τη μετάβαση από τα αραιότερα ή/και απλά διαλύματα προς τα πυκνότερα και πιο σύνθετα μίγματα φπ (σε αριθμό και συνολική περιεκτικότητα φπ), βαίνει γενικώς μειούμενη τόσο για τα συνολικά όσο και για τα επί μέρους φπ, ανεξαρτήτως του τύπου του διαυγαστικού μέσου και στους δύο οίνους.
  - Τα πλέον υδρόφοβα φπ, με μικρή σχετικά διαλυτότητα στο νερό και υψηλό συντελεστή υδροφοβικότητας/υδροφιλικότητας ( $\log K_{ow}$ ), γενικώς απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά με τη χρήση κάθε διαυγαστικού μέσου και από τους δύο οίνους.
  - Τα πλέον υδρόφιλα φπ, με μεγάλη σχετικά διαλυτότητα στο νερό και μικρό σχετικά συντελεστή υδροφοβικότητας/υδροφιλικότητας ( $\log K_{ow}$ ), γενικώς παρουσιάζουν μικρές απομακρύνσεις με τη χρήση κάθε διαυγαστικού μέσου και στους δύο οίνους.

- Η ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ αναπτύσσεται στα μίγματα των φπ και στους δύο οίνους. Η ανταγωνιστικότητα είναι μεγαλύτερη στο πυκνότερο μίγμα των 23 φπ συγκριτικά με τα αραιότερα μίγματα των 9 και 5 φπ. Επίσης, η ανταγωνιστικότητα διαφέρει μεταξύ των δύο οίνων λόγω της παρουσίας των χρωστικών και άλλων προσμίξεων. Η συνεργετική δράση είναι μικρή στα μίγματα και στους δύο οίνους.
- Ο ενεργός άνθρακας αποδεικνύεται το πιο αποτελεσματικό, στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων, και λιγότερο εκλεκτικό διαυγαστικό μέσο, παρουσιάζοντας τις υψηλότερες απομακρύνσεις για τα υδρόφοβα αλλά και τα υδρόφιλα φπ και στους δύο οίνους. Ακολουθούν το PVPP και τα πρωτεϊνικά διαυγαστικά με μέτριες απομακρύνσεις και με διαφοροποιήσεις μεταξύ των φπ. Τις μικρότερες απομακρύνσεις παρουσιάζει ο μπεντονίτης σε όλες τις περιπτώσεις.
- Διήθηση
  - Κάθε μεμβράνη διακρίνεται από ειδική και χαρακτηριστική συμπεριφορά στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων.
  - Κάθε μεμβράνη έχει διαφορετική συμπεριφορά στην απομάκρυνση φπ μεταξύ λευκού και ερυθρού οίνου, η οποία αποδίδεται κυρίως στη διαφορετική παρουσία χρωστικών (π.χ. πολυφαινόλες στον ερυθρό οίνο).
  - Η απομάκρυνση των φπ, κατά τη μετάβαση από τα αραιότερα (σε αριθμό και συνολική περιεκτικότητα φπ) ή/και απλά διαλύματα προς τα πυκνότερα (σε αριθμό και συνολική περιεκτικότητα φπ) και πιο σύνθετα μίγματα φπ, βαίνει γενικώς μειούμενη τόσο για τα συνολικά όσο και για τα επί μέρους φπ, ανεξαρτήτως του τύπου της μεμβράνης και στους δύο οίνους.
  - Τα πλέον υδρόφοβα φπ, με μικρή σχετικά διαλυτότητα στο νερό και υψηλό συντελεστή υδροφοβικότητας/υδροφιλικότητας ( $\log K_{ow}$ ), γενικώς απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά με τη χρήση κάθε μεμβράνης και στους δύο οίνους.
  - Τα πλέον υδρόφιλα φπ, με μεγάλη σχετικά διαλυτότητα στο νερό και μικρό σχετικά συντελεστή υδροφοβικότητας/υδροφιλικότητας ( $\log K_{ow}$ ), γενικώς παρουσιάζουν μικρές απομακρύνσεις με τη χρήση κάθε μεμβράνης και στους δύο οίνους.
  - Η ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ αναπτύσσεται στα μίγματα των φπ και στους δύο οίνους. Η ανταγωνιστικότητα είναι μεγαλύτερη στο πυκνότερο μίγμα των 23 φπ συγκριτικά με τα αραιότερα μίγματα των 9 και 5 φπ. Επίσης, η ανταγωνιστικότητα διαφέρει μεταξύ των δύο οίνων λόγω της παρουσίας των χρωστικών και άλλων προσμίξεων. Η συνεργετική δράση είναι μικρή στα μίγματα και στους δύο οίνους.
  - Οι κυτταρινούχες μεμβράνες είναι γενικώς πιο αποτελεσματικές, στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων, από τις υπόλοιπες και στους δύο οίνους. Η οξική κυτταρίνη δίνει τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις και ακολουθούν η νιτρική κυτταρίνη, η αναγεννημένη κυτταρίνη, η πολυαιθεροσουλφόνη και τα πολυαμίδια. Ενισχύεται η αποτελεσματικότητα όλων των μεμβρανών, πλην του νάιλον, στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μεγαλύτερη παρουσία των χρωστικών στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό οίνο επηρεάζει την αποτελεσματικότητα των μέσων διαχωρισμού και αποκαλύπτει τη μεταβολή στο είδος και την ένταση των αλληλεπιδράσεων, οι οποίες αναπτύσσονται, αμέσως ή εμμέσως, μεταξύ των φυτοφαρμάκων και των επιφανειών των μέσων διαχωρισμού στο πολυσυστατικό υδατικό σύστημα του όξινου οίνου.

Τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων από τους οίνους με διαύγαση και διήθηση είναι χρήσιμα σε εφαρμογές πέραν των οίνων, δηλαδή σε υδατικά συστήματα με μεγάλο αριθμό φυτοφαρμάκων προερχόμενων από καλλιέργειες για την παραγωγή πόσιμου νερού ή κατάλληλου για άρδευση.



## ABSTRACT

Serious problems have arisen by the use of pesticides in agriculture for both the environment and human health. However, the crop protection with chemical methods is an essential practice in viticulture for wine making, due to the specificities of the cultivation of the vine and its enemies. Pesticide residues in grapes and wine depend on the quantity of their use in the field, the way, the number of applications and the time from application to harvest. The passage of pesticides from the vine to the wine depends on the properties of pesticides and especially their solubility in water and octanol/water partition coefficient ( $K_{ow}$ ), which can cause safety problems in the wine. Therefore, pesticide removal from wine is necessary. Processes are applied in winemaking (including clarification and filtration) in order to improve the organoleptic characteristics of wine and produce a clear and free of unwanted substances and microorganisms wine, suitable for consumption. During winemaking pesticide residues can be removed to some extent. The systematic examination of clarification and filtration to remove pesticides from wines is useful for both producers and consumers.

The aim of this thesis was the study of the removal of pesticides by clarifying or filtering two Greek wines (Savvatiano white wine and Agiorgitiko red wine). Each wine was fortified with mixtures of 23, 9 and 5 pesticides and single pesticide solutions. The 23 pesticides used, belong to 11 groups, differ in chemical structure, properties and molecular weights. Log  $K_{ow}$  is ranging from 2.7 to 6.3, water solubility from 0.0002 to 142 mg/L and molecular weights from 172 to 505.

In clarification, the effectiveness of seven appropriate clarifying agents (activated carbon, bentonite, polyvinylpyrrolidone-PVPP, casein, egg albumin, fishglue-isinglass and gelatin) in two levels (low suggested in the oenological practice and high permissible) was examined. Particle-size analysis was performed for the clarifying agents, by calculating their specific surface with the help of the Rosin-Rammler distribution.

In filtration, the effectiveness of six appropriate microfiltration membranes (cellulose acetate, cellulose nitrate, regenerated cellulose, polyethersulfone, nylon and polyamide) was examined.

Pesticides are analyzed by the use of solid phase extraction (SPE) and gas chromatography (GC-ECD). Reverse phase cartridges containing C-18 (EC) are used for the SPE. Pesticide analysis was tested by calculating the linearity of the detector, the limits of detection and quantification of the pesticides, the reliability of the chromatographic system and method of analysis, while recovery experiments evaluated the trueness of the methods. Statistical analysis was performed using Microsoft Excel 2010 and IBM SPSS 12.

The experimental results of clarification and filtration of both wines (white and red) allowed the determination of the following topics:

- the calculation of selectivity of fining agents and membranes to remove pesticides from wines.
- the calculation of efficiency (capacity, total capacity) of fining agents and membranes in removing pesticides (total pesticides, pesticide groups and individual pesticides expressed in different units).
- the evaluation of fining agents and membranes based on their efficiency and selectivity in removing pesticides by comparing and classifying fining agents and membranes for both wines.

- the calculation of efficiency (capacity, total capacity) of fining agents and membranes in removing pesticides from dense and more diluted pesticide mixtures (in pesticide number and initial total pesticide concentration) and from single pesticide solutions.
- the effect of pesticide hydrophobicity on the effectiveness of fining agents and membranes in removing pesticides from both wines, fortified with pesticide mixtures and single solutions.
- the estimation of antagonistic and synergistic effects in pesticide mixtures for the fining agents and membranes tested by indices (e.g. TAI-total antagonistic index).
- the speculation of interactions developed, directly or indirectly, between pesticides and fining agents or membranes, at their interface, in the multicomponent aqueous system of acidic wines. The estimation of the pesticide removal mechanisms is based mainly on the chemical structure of pesticides and fining agents and membranes. In the case of similar structure among the fining agents or membranes, their differences in effectiveness are attributed to changes in their basic components and expressed by indices (e.g. AHGP-Available Hydrophilic Groups in Proteins).

The main conclusions of the pesticide removal processes investigated are summarized below:

- Clarification
  - each fining agent shows distinct behavior in removing pesticides.
  - the pesticide removal (quantity and often number of pesticides) is increased by increasing fining agent concentration in the wine, due to the larger available pesticide adsorption surface.
  - each fining agent has different behavior in removing pesticides from white and red wines, which is mainly attributed to the higher presence of pigments (e.g. polyphenols) in red wine.
  - the pesticide removal, from both wines, is higher in the more diluted and/or single solutions with regard to the denser and more complex pesticide mixtures (in pesticide number and initial total pesticide concentration), regardless of the fining agent used.
  - the most hydrophobic pesticides, with relatively low water solubility and high hydrophobicity/hydrophilicity coefficient ( $\log K_{ow}$ ), generally show higher removal for each fining agent in both wines.
  - the most hydrophilic pesticides, with relatively high water solubility and relatively low hydrophobicity/hydrophilicity coefficient ( $\log K_{ow}$ ), generally show lower removal for each fining agents in both wines.
  - antagonism among pesticides develops in their mixtures in both wines. Also, the antagonism differs between the two wines examined, due mainly to the higher presence of pigments in the red wine. Antagonism is higher in the mixture of 23 pesticides compared to the mixtures of 9 and 5 pesticides. The synergistic effect is low in the pesticide mixtures in both wines.
  - activated carbon proved the most effective, in removing pesticides, and less selective fining agent with higher pesticide removal for both hydrophobic and hydrophilic pesticides in both wines. PVPP and protein fining agents showed lower pesticide removals. Bentonite showed the smallest removals in all cases.
- Membrane filtration
  - each membrane shows distinct behavior in removing pesticides.
  - each membrane shows different behavior in removing pesticides from white or red wine, which is mainly attributed to the higher presence of pigments (e.g. polyphenols) in red wine.



- the pesticide removal, from both wines, is higher in the more diluted and/or single solutions with regard to the denser and more complex pesticide mixtures (in pesticide number and initial total pesticide concentration), regardless of the membrane used.
- the most hydrophobic pesticides, with relatively low water solubility and high hydrophobicity/hydrophilicity coefficient ( $\log K_{ow}$ ), generally show higher removal for each membrane in both wines.
- the most hydrophilic pesticides, with relatively high water solubility and relatively low hydrophobicity/hydrophilicity coefficient ( $\log K_{ow}$ ), show generally lower removals for each membrane in both wines.
- antagonism among pesticides develops in their mixtures in both wines. Also, the antagonism differs between the two wines examined, due mainly to the higher presence of pigments in the red wine. Antagonism is higher in the mixture of 23 pesticides compared to the mixtures of 9 and 5 pesticides. The synergistic effect is low in the mixtures in both wines.
- cellulose membranes generally prove more effective, in removing pesticides, with regard to the rest membranes tested in both wines. Cellulose acetate shows the highest removals followed by cellulose nitrate, regenerated cellulose, polyethersulfone and polyamide. The membrane effectiveness is enhanced in the red wine (except nylon) compared to the white wine.

It should be noticed that the higher presence of pigments in the red wine, compared to the white wine, affects the pesticide removal effectiveness of separation agents and reveals the change in the type and strength of interactions developed, directly or indirectly, among pesticides and the separations agent surface, in the multicomponent acidic aqueous system of wine.

The results of the pesticide removal from wines by clarification or filtration are useful in separation processes beyond wine, i.e. in aqueous systems with a large number of pesticides derived from crops, for the production of drinking or irrigation water.



## ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑΣ

Η πρωτοτυπία της παρούσας εργασίας εστιάζεται στα εξής σημεία:

- Στη συστηματική μελέτη της αποτελεσματικότητας, για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων, πολλών (7) διαυγαστικών μέσων και (6) μεμβρανών μικροδιήθησης από λευκό και ερυθρό οίνο.
- Στο εύρος των φπ (23), που μελετήθηκαν, είτε σε μίγματα είτε μεμονωμένα.
- Στη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνσης φπ με τις ιδιότητες και τη δομή των φυτοφαρμάκων κατά τη διάγυση και τη διήθηση.
- Στην αποκάλυψη ανταγωνιστικών και συνεργητικών δράσεων μεταξύ των φυτοφαρμάκων στα μίγματα.
- Στη διερεύνηση της επίδρασης των χρωστικών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων από την εξέταση των δύο οίνων.



## ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Αντικείμενο της παρούσας διδακτορικής διατριβής αποτελεί η μελέτη της απομάκρυνσης μεγάλου αριθμού φυτοπροστατευτικών προϊόντων με την εφαρμογή διαύγασης ή διήθησης δύο ελληνικών οίνων (λευκού και ερυθρού). Η μελέτη περιλαμβάνει:

- την εξέταση της αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων, πολλών διαυγαστικών μέσων και μεμβρανών.
- την εκτίμηση της επιλεκτικότητας των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών στην απομάκρυνση φπ από τους οίνους.
- την αξιολόγηση των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών, τη σύγκριση και κατάταξή τους για τους δύο οίνους.
- την επίδραση της υδροφοβικότητας των φπ στην αποτελεσματικότητα των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων από τους δύο οίνους σε διάφορα μίγματα και απλά διαλύματα φπ.
- την εκτίμηση της ανταγωνιστικότητας και της συνεργετικότητας των φπ σε μίγματα, με δείκτες, για κάθε διαυγαστικό μέσο και μεμβράνη στους δύο οίνους.
- την πιθανολόγηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φυτοφαρμάκων και των μέσων απομάκρυνσης, που αναπτύσσονται στη διεπιφάνειά τους, στο πολύπλοκο υδατικό σύστημα του όξινου οίνου.



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	3
ABSTRACT .....	7
ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΠΡΩΤΟΤΥΠΙΑΣ.....	11
ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	13
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ .....	15
ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ .....	25
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΑΜΠΕΛΙ ΚΑΙ ΟΙΝΟΣ.....	29
1.1 Ιστορικά στοιχεία.....	29
1.2 Καλλιέργεια της αμπέλου στην Ελλάδα.....	29
1.2.1 Ταξινόμηση αμπέλου .....	29
1.2.2 Καλλιεργήσιμες εκτάσεις και παραγωγή οίνου στην ΕΕ.....	30
1.2.3 Καλλιεργούμενες ποικιλίες στην Ελλάδα.....	31
1.3 Περί Οίνου.....	33
1.3.1 Ορισμός και είδη του οίνου .....	33
1.3.2 Σύσταση οίνου .....	34
1.3.2.1 Φαινολικές ουσίες στον οίνο .....	35
1.4 Τεχνικές οινοποίησης .....	37
1.4.1 Λευκή οινοποίηση.....	37
1.4.2 Ερυθρή οινοποίηση .....	38
1.5 Ασθένειες και εχθροί αμπέλου .....	38
1.5.1 Εχθροί της αμπέλου .....	38
1.5.2 Μυκητολογικές ασθένειες.....	39
1.5.3 Ζιζάνια και ζιζανιοκτονία .....	39
1.5.4 Βακτηριολογικές ασθένειες .....	40
1.5.5 Ιώσεις και παρεμφερείς ασθένειες .....	40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΜΠΕΛΟΥ .....	41
2.1 Φυτοπροστασία.....	41

2.2 Ορισμοί-είδη φυτοπροστατευτικών προϊόντων .....	42
2.3 Ιστορική αναδρομή φυτοπροστατευτικών προϊόντων .....	43
2.4 Βασικές ιδιότητες των φυτοπροστατευτικών προϊόντων .....	44
2.5 Χημική ταξινόμηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων .....	45
2.6 Εντομοκτόνα.....	46
2.6.1 Οργανοχλωριωμένα .....	46
2.6.1.1 Υποομάδα του εξαχλωροκυκλοεξανίου .....	47
2.6.1.2 Υποομάδα των κυκλοδιενίων .....	47
2.6.2 Οργανοφωσφορικά.....	48
2.6.2.1 Ετεροκυκλικά οργανοφωσφορικά παράγωγα.....	49
2.6.3 Πυρεθρινοειδή.....	50
2.7 Μυκητοκτόνα .....	51
2.7.1 Οργανικές προστατευτικές ενώσεις πολλαπλής δράσης.....	51
2.7.1.1 Φθαλιμίδια και συγγενή φαινυλοσουλφαμίδια.....	52
2.7.2 Παρεμποδιστές συστημάτων παραγωγής ενέργειας .....	52
2.7.2.1 Στρομπιλουρίνες ή μεθοξακρυλικά .....	53
2.7.2.2 Μεθοξιμινοοξικά .....	53
2.7.3 Ενώσεις, που προκαλούν βλάβες στη δομή των κυτταρικών μεμβρανών .....	54
2.7.3.1 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, δικαρβοξυμιδικά και φαινυλοπυρρολικά.....	54
2.7.4 Παρεμποδιστές της βιοσύνθεσης εργοστερόλης (EBIs) ή στερολών (SBIs) των κυτταρικών μεμβρανών .....	55
2.7.4.1 Πυριμιδινικά .....	55
2.7.4.2 Τριαζολικά.....	56
2.7.4.3 Άλλοι παρεμποδιστές βιοσύνθεσης στερόλης .....	56
2.8 Ζιζανιοκτόνα.....	57
2.8.1 Παρεμποδιστές της βιοσύνθεσης του κυτταρικού τοιχώματος.....	57
2.8.1.1 Βενζονιτρίλια.....	57
2.8.2 Παρεμποδιστές διαίρεσης κυττάρων .....	58
2.8.2.1 Δινιτροτριφλουραλίνες.....	58
2.8.3 Παρεμποδιστές της βιοσύνθεσης χλωροφύλλης.....	58
2.8.3.1 Διφαινυλικοί αιθέρες .....	59
2.9 Μέγιστα όρια υπολειμμάτων φπ-MRLs .....	59
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΔΙΑΥΓΑΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗ ΟΙΝΟΥ .....	61
3.1 Εισαγωγή .....	61



3.2	Ιζήματα στους οίνους .....	61
3.3	Διαύγαση .....	62
3.3.1	Γενικά.....	62
3.3.2	Διαυγαστικές ουσίες .....	63
3.3.2.1	Ενεργός άνθρακας .....	63
3.3.2.2	Μπεντονίτης .....	64
3.3.2.3	Πολυβινυλπολυπυρρολιδόνη (PVPP).....	65
3.3.2.4	Πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα .....	66
3.4	Διήθηση .....	67
3.4.1	Γενικά.....	67
3.4.2	Διηθητικά υλικά .....	68
3.4.2.1	Γη διατόμων .....	68
3.4.2.2	Περλίτης .....	68
3.4.2.3	Κυτταρίνη.....	69
3.4.2.4	Οργανικά και ανόργανα υλικά μεμβρανών .....	69
3.4.3	Διατάξεις συσκευών διήθησης.....	69
3.4.4	Διήθηση με μεμβράνες.....	70
3.4.4.1	Ταξινόμηση των Μεμβρανών.....	70
3.4.4.2	Μικροδιήθηση .....	71
3.4.4.3	Υλικά μεμβρανών μικροδιήθησης.....	71
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ .....	75
	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ .....	85
5.1	Ανάλυση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων .....	85
5.2	Αξιολόγηση αναλυτικής μεθόδου.....	85
5.2.1	Βαθμονόμηση και γραμμικότητα.....	85
5.2.2	Όριο ανίχνευσης (limit of detection-LOD).....	87
5.2.3	Όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantitation-LOQ).....	87
5.2.4	Ευαισθησία (sensitivity) .....	87
5.2.5	Ειδικευση-εκλεκτικότητα (specificity-selectivity) .....	87
5.2.6	Ορθότητα-ανακτήσεις (trueness-recovery).....	88
5.2.7	Πιστότητα (precision) .....	88
5.3	Διαδικασία ανάλυσης με εκχύλιση-αέρια χρωματογραφία .....	89
5.3.1	Εκχύλιση στερεής φάσης– solid phase extraction SPE .....	89
5.3.2	Αέρια χρωματογραφία-GC .....	91

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	93
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	95
6.1 Υλικά .....	95
6.1.1 Οίνοι.....	95
6.1.2 Διαυγαστικές ουσίες .....	95
6.1.3 Μεμβράνες .....	95
6.1.4 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα.....	95
6.1.5 Λοιπά αντιδραστήρια, διαλύτες και σκεύη .....	96
6.2 Συσκευές-όργανα.....	97
6.3 Παρασκευή διαλυμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων .....	98
6.4 Μεθοδολογία .....	100
6.5 Διαύγαση .....	101
6.5.1 Σχεδιασμός πειραμάτων.....	101
6.5.2 Περιγραφή της διαδικασίας διαύγασης.....	104
6.6 Διήθηση .....	104
6.6.1 Σχεδιασμός πειραμάτων .....	104
6.6.2 Περιγραφή της διαδικασίας διήθησης.....	105
6.7 Ανάλυση φυτοπροστατευτικών προϊόντων .....	106
6.7.1 Εκχύλιση στερεάς φάσης (solid phase extraction-SPE) .....	106
6.7.2 Χρωματογραφική ανάλυση.....	106
6.7.3 Στατιστική ανάλυση.....	107
6.8 Κοκκομετρική ανάλυση και υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας των διαυγαστικών μέσων.....	107
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΕ ΟΙΝΟΥΣ .....	109
7.1 Εισαγωγή .....	109
7.2 Αξιολόγηση μεθόδου ανάλυσης .....	109
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΔΙΑΥΓΑΣΗ ΛΕΥΚΟΥ ΟΙΝΟΥ (Αποτελέσματα-Επεξεργασία-Εμβάθυνση) .....	113
8.1 Διαύγαση λευκού οίνου-μίγμα 23 φπ .....	113
8.1.1 Αποτελέσματα.....	113
8.1.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων.....	116
8.1.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων.....	117
8.2 Διαύγαση λευκού οίνου-μίγμα 9 φπ .....	127
8.2.1 Αποτελέσματα.....	127
8.2.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων.....	129

8.2.3	Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων.....	130
8.3	Διάγωση λευκού οίνου-απλά διαλύματα φπ .....	131
8.3.1	Αποτελέσματα.....	132
8.3.2	Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων.....	132
8.3.3	Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων.....	132
8.4	Διάγωση λευκού οίνου-μίγμα 5 φπ και απλά διαλύματα φπ.....	135
8.4.1	Αποτελέσματα.....	135
8.4.2	Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων.....	136
8.4.3	Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων.....	139
8.5	Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος).....	140
8.5.1	Εισαγωγή.....	140
8.5.2	Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 23 φπ).....	142
8.5.2.1	Ενεργός άνθρακας .....	142
8.5.2.2	Μπεντονίτης .....	147
8.5.2.3	PVPP.....	150
8.5.2.4	Πρωτεϊνικά διαυγαστικά .....	153
α.	Ζελατίνη .....	159
β.	Αλβουμίνη αυγού .....	162
γ.	Ιχθυόκολλα .....	166
δ.	Καζεΐνη.....	171
8.5.3	Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 9 φπ).....	175
8.5.4	Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-απλά διαλύματα φπ).....	180
8.5.5	Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 5 φπ).....	185
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΔΙΑΥΓΑΣΗ ΕΡΥΘΡΟΥ ΟΙΝΟΥ (Αποτελέσματα-Επεξεργασία-Εμβάθυνση) ....		189
9.1	Διάγωση ερυθρού οίνου-μίγμα 23 φπ .....	189
9.1.1	Αποτελέσματα.....	189
9.1.2	Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων.....	192

9.1.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων.....	193
9.2 Διαύγαση ερυθρού οίνου-μίγμα 9 φπ .....	201
9.2.1 Αποτελέσματα.....	201
9.2.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων.....	202
9.2.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων.....	204
9.3 Διαύγαση ερυθρού οίνου-απλά διαλύματα φπ .....	206
9.3.1 Αποτελέσματα.....	206
9.3.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων.....	206
9.3.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων.....	209
9.4 Διαύγαση ερυθρού οίνου-μίγμα 5 φπ και απλά διαλύματα φπ.....	209
9.4.1 Αποτελέσματα.....	210
9.4.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων.....	210
9.4.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων.....	213
9.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος).....	215
9.5.1 Εισαγωγή.....	215
9.5.2 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-μίγμα 23 φπ).....	216
9.5.2.1 Ενεργός άνθρακας .....	216
9.5.2.2 Μπεντονίτης .....	222
9.5.2.3 PVPP.....	226
9.5.2.4 Πρωτεϊνικά διαυγαστικά .....	230
α. Ζελατίνη .....	231
β. Αλβουμίνη αυγού .....	237
γ. Ιχθυόκολλα .....	240
δ. Καζεΐνη.....	244
9.5.3 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-μίγμα 9 φπ).....	247
9.5.4 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-απλά διαλύματα φπ).....	252
9.5.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-5 φπ)...	258
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΔΙΗΘΗΣΗ ΛΕΥΚΟΥ ΟΙΝΟΥ (Αποτελέσματα-Επεξεργασία-Εμβάθυνση) .....	261

10.1 Διήθηση λευκού οίνου-μίγμα 23 φπ.....	261
10.1.1 Αποτελέσματα.....	261
10.1.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	261
10.1.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	264
10.2 Διήθηση λευκού οίνου-μίγμα 9 φπ.....	269
10.2.1 Αποτελέσματα.....	269
10.2.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	272
10.2.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	273
10.3 Διήθηση λευκού οίνου-απλά διαλύματα φπ.....	274
10.3.1 Αποτελέσματα.....	275
10.3.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	276
10.3.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	276
10.4 Διήθηση λευκού οίνου-μίγμα 5 φπ και απλά διαλύματα φπ.....	277
10.4.1 Αποτελέσματα.....	278
10.4.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	278
10.4.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	279
10.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος).....	279
10.5.1 Εισαγωγή.....	280
10.5.2 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 23 φπ).....	280
10.5.2.1 Οξική κυτταρίνη.....	281
10.5.2.2 Νιτρική κυτταρίνη.....	284
10.5.2.3 Αναγεννημένη κυτταρίνη.....	287
10.5.2.4 Πολυαιθεροσουλφόνη.....	290
10.5.2.5 Νάιλον.....	293
10.5.2.6 Πολυαμίδιο.....	296
10.5.3 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 9 φπ).....	300
10.5.4 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-απλά διαλύματα φπ)....	304
10.5.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 5 φπ).....	309
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΔΙΗΘΗΣΗ ΕΡΥΘΡΟΥ ΟΙΝΟΥ (Αποτελέσματα-Επεξεργασία-Εμβάθυνση).....	311
11.1 Διήθηση ερυθρού οίνου-μίγμα 23 φπ.....	311

11.1.1	Αποτελέσματα.....	311
11.1.2	Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	311
11.1.3	Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	314
11.2	Διήθηση ερυθρού οίνου-μίγμα 9 φπ.....	319
11.2.1	Αποτελέσματα.....	319
11.2.2	Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	322
11.2.3	Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	322
11.3	Διήθηση ερυθρού οίνου-απλά διαλύματα φπ.....	324
11.3.1	Αποτελέσματα.....	324
11.3.2	Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	324
11.3.3	Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	326
11.4	Διήθηση ερυθρού οίνου-μίγμα 5 φπ και απλά διαλύματα φπ.....	327
11.4.1	Αποτελέσματα.....	327
11.4.2	Επιλεκτικότητα της μεμβράνης μικροδιήθησης.....	327
11.4.3	Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης.....	328
11.5	Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος).....	329
11.5.1	Εισαγωγή.....	329
11.5.2	Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-μίγμα 23 φπ).....	330
11.5.2.1	Οξική κυτταρίνη.....	330
11.5.2.2	Νιτρική κυτταρίνη.....	334
11.5.2.3	Αναγεννημένη κυτταρίνη.....	338
11.5.2.4	Πολυαιθεροσουλφόνη.....	341
11.5.2.5	Νάιλον.....	345
11.5.2.6	Πολυαμίδιο.....	348
11.5.3	Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της διήθησης ερυθρού οίνου με τη χημική δομή μεμβράνης και φυτοφαρμάκων (ερυθρός οίνος-μίγμα 9 φπ).....	352
11.5.4	Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-απλά διαλύματα φπ).....	358
11.5.5	Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της διήθησης ερυθρού οίνου με τη χημική δομή μεμβράνης και φυτοφαρμάκων (ερυθρός οίνος-μίγμα 5 φπ).....	363
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		365
12.1	Συμπεράσματα της διαύγασης του λευκού και ερυθρού οίνου.....	365
12.1.1	Σύγκριση επιλεκτικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση	

φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους .....	365
12.1.2 Σύγκριση αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων για απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους.....	365
12.1.3 Επίδρασης υδροφοβικότητας των φπ στην αποτελεσματικότητα των διαυγαστικών μέσων για απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους.....	371
12.1.4 Επίδραση του αριθμού των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στον οίνο στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσής τους κατά τη διαύγαση .....	373
12.1.5 Επίδραση του τύπου του οίνου στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φπ κατά τη διαύγαση .....	374
12.1.6 Ανταγωνιστική και συνεργετική δράση των φπ κατά τη διαύγαση στους δύο οίνους.....	374
12.2 Συμπεράσματα της διήθησης του λευκού και ερυθρού οίνου .....	376
12.2.1 Σύγκριση επιλεκτικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους .....	376
12.2.2 Σύγκριση αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους .....	377
12.2.3 Επίδρασης της υδροφοβικότητας των φπ στην αποτελεσματικότητα των μεμβρανών για απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων από τους δύο οίνους.....	380
12.2.4 Επίδραση του αριθμού των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στον οίνο στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσής τους κατά τη διήθηση .....	382
12.2.5 Επίδραση του τύπου του οίνου στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φπ κατά τη διήθηση .....	382
12.2.6 Ανταγωνιστική και συνεργετική δράση των φπ κατά τη διήθηση στους δύο οίνους.....	383
12.3 Μηχανισμοί απομάκρυνσης φυτοφαρμάκων κατά τη διαύγαση και διήθηση .....	383
12.4 Οικονομική αξιολόγηση .....	384
12.5 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.....	386
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ .....	387
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	397
ΕΥΡΩΠΑΪΚΕΣ ΟΔΗΓΙΕΣ .....	404
ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	404
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ.....	405





## ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

### Ελληνικές Συντομογραφίες

A	απομάκρυνση φπ ή ομάδας φπ
δμ	διαυγαστικό μέσο
ΔΑ	δείκτης ανταγωνιστικότητας
ΔΣ	δείκτης συνεργετικότητας
ΔΥΟΠ	διαθέσιμες υδρόφιλες ομάδες πρωτεΐνης
ε	επιφάνεια διαυγαστικού μέσου ή μεμβράνης
E	επιλεκτικότητα διαυγαστικού μέσου ή μεμβράνης
ΙΠ	ικανότητα προσρόφησης διαυγαστικού μέσου ή μεμβράνης
κ.β.	κατά βάρος
ΚΕ	κόστος εφαρμογής
κ.ό.	κατ' όγκο
μ	μεμβράνη
μα	μέσο απομάκρυνσης (διαυγαστικά μέσα και μεμβράνες)
$\bar{m}$	μέσος όρος μετρήσεων απομάκρυνσης κάθε φπ
ΜΑ	μέση απομάκρυνση των φπ
ΜΒ	μοριακό βάρος
ΜΙΠ	μέση ικανότητα προσρόφησης διαυγαστικού μέσου ή μεμβράνης
Ο.Π.Α.Π.	Ονομασία Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας
ΟΠΕ	Ονομασία Προέλευσης Ελεγχόμενη
ΣΑ	σχετική απομάκρυνση φπ
ΣΙΠ	συνολική ικανότητα προσρόφησης διαυγαστικού μέσου ή μεμβράνης
ΣΣΑΦ	συνολική σχετική απομάκρυνση των κοινών φπ
φπ	φυτοπροστατευτικό προϊόν
φ <sub>v</sub>	συντελεστής σχετικής υδροφιλικότητας για κάθε υδρόφιλη ομάδα αμινοξέων
X	χωρητικότητα διαυγαστικού μέσου ή μεμβράνης

### Λατινικές Συντομογραφίες

CA	cellulose acetate (οξική κυτταρίνη)
CN	cellulose nitrate (νιτρική κυτταρίνη)
ECD	electron capture detector (ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων)
GC	gas chromatography (αέρια χρωματογραφία)
ha	εκτάριο
hL	εκατόλιτρο
LOD	limit of detection (όριο ανίχνευσης)
log K <sub>ow</sub>	λογάριθμος του συντελεστή κατανομής οκτανόλης νερού
LOQ	limit of quantification (όριο ποσοτικοποίησης)
Mrl	maximum residue limit (ανώτατο όριο υπολειμμάτων)
NY	nylon (νάιλον)
PA	polyamide (πολυαμίδιο)
PESU	polyethersulfone (πολυαιθεροσουλφόνη)
PVPP	polyvinylpyrrolidone (πολυβινυλπολυπυρρολιδόνη)
RC	regenerated cellulose (αναγεννημένη κυτταρίνη)
RSD	relative standard deviation (σχετική τυπική απόκλιση)
S/N	signal to noise (σήμα προς θόρυβος)
SPE	solid phase extraction (εκχύλιση στερεάς φάσης)



## **ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΑΜΠΕΛΙ ΚΑΙ ΟΙΝΟΣ

## 1.1 Ιστορικά στοιχεία

Το αμπέλι και ο οίνος είναι γνωστά από αρχαιοτάτων χρόνων, ξεκινώντας από τα βάθη των αιώνων μαζί με την εμφάνιση του Ελληνισμού. Ο τρόπος παρασκευής του κρασιού παρουσιάζεται σχεδόν αναλλοίωτος από την εμφάνισή του έως και σήμερα.

Η άμπελος, από τα προϊστορικά χρόνια και στο πρώτο βιβλίο της Γένεσης στην Παλαιά Διαθήκη, αναφέρεται ως το πρώτο φυτό, που φύτευσε ο Νώε μετά από τον κατακλυσμό. Στα χριστιανικά χρόνια και μάλιστα κατά την περίοδο που δίδασκε ο Ιησούς Χριστός, ο ίδιος χρησιμοποιούσε αρκετές φορές την άμπελο για να παρομοιάσει τον εαυτό του με αυτήν και τα κλαδιά με τους μαθητές του: "*Εγώ ειμί η άμπελος...*". Στο Μυστικό Δείπνο, στην τελευταία διδασκαλία του, στην πλέον ιερή στιγμή ευλόγησε το κρασί και το ψωμί, λέγοντας "*...τούτο μου εστί το αίμα...*".

Το αμπέλι πρωτοφυτεύεται στην περιοχή της Εγγύς Ανατολής. Οι χώρες του Ευφράτη, η Φοινίκη, η Αίγυπτος, η Μικρά Ασία καταρχήν, καλλιεργούσαν την άμπελο και παρασκεύαζαν κρασί το οποίο μάλιστα και εμπορεύονταν στις γύρω περιοχές. Στον τάφο ενός εκ των πρώτων βασιλιάδων της Αιγύπτου ανακαλύφθηκαν 700 δοχεία, τα οποία πιθανότατα περιείχαν κρασί και είχαν τοποθετηθεί σε έναν από τους θαλάμους του τάφου περίπου το 3000 π.Χ..

Η καλλιέργεια του αμπελιού στην Ελλάδα ήρθε με τη λατρεία του Διονύσου, του θεού του κρασιού και της ευωχίας. Στην Ελλάδα φαίνεται ότι το κρασί γίνεται γνωστό πρώτα στη Θράκη, τη Χίο και στη Μινωική Κρήτη και από εκεί μέσω των θαλασσινών δρόμων περνά στα άλλα νησιά και στην ηπειρωτική χώρα, όπου η τεχνική της οινοποιίας βελτιώθηκε πολύ και κατέλαβε περίοπτη θέση. Ο Όμηρος και ο Ησίοδος δίνουν πρώτοι πλήθος πληροφοριών στις οποίες περιγράφονται αρκετές περιοχές, γνωστές για τα περίφημα κρασιά τους, όπως η Ιστιαία ως "*πολυστάφυλο*", η Επίδαυρος ως "*αμπελόεσσες*", η Θράκη ως "*πολύοινον*". Το γλυκό μαύρο κρασί της Θρακικής Ίσμαρους είναι αυτό που προσφέρθηκε από τον Οδυσσέα στον κύκλωπα Πολύφημο. Στην Αθηναϊκή κοινωνία, την εποχή της κλασικής περιόδου, ο οίνος προσφερόταν αναμειγμένος με νερό, από όπου και η λέξη κρασί, από το ρήμα κεράννυμι, που σημαίνει αναμειγνύω.

Η καλλιέργεια του αμπελιού εξαπλώθηκε και στη γειτονική Ιταλία. Εκεί, στην περιοχή της Απουλίας και Καμπανίας έβγαινε το καλύτερο σε ποικιλία και γεύση κρασί, ο καμπανίτης οίνος, γνωστός με το όνομα "*σαμπάνια*". Στην αρχαία Ρώμη το κρασί κατείχε ξεχωριστή θέση, όπως ακριβώς και στην αρχαία Ελλάδα. Γιορτές και συμπόσια πάντοτε πλαισιώνονταν με το κρασί. (Αλεξάκης, 2001, McGovern, 2003)

## 1.2 Καλλιέργεια της αμπέλου στην Ελλάδα

### 1.2.1 Ταξινόμηση αμπέλου

Η οικογένεια Vitaceae περιλαμβάνει 14 γένη με 450 είδη. Από τα 14 γένη της οικογένειας μόνο το Vitis ενδιαφέρει από αμπελουργική άποψη, το οποίο περιλαμβάνει το υπογένος Euvitis, στο οποίο ανήκει το είδος Vinifera (άμπελος η οινοφόρος) καθώς και άλλα αμερικάνικα και ασιατικά είδη (Σταύρακας, 1997).

Η συστηματική κατάταξη της αμπέλου έχει ως εξής:

- Βασίλειο (Regnum): Plantae
- Αθροισμα (Divisio): Magnoliophyta
- Κλάση (Classis): Rosidae
- Υποκλάση (Subclassis): Dicotyledones
- Τάξη (Ordo): Rhamnales
- Οικογένεια (Familia): Vitaceae
- Γένος (Genera): Vitis
- Είδος (Species): V. vinifera

Ανάλογα με τον προορισμό της κάθε ποικιλίας, αυτές διακρίνονται σε:

- Ποικιλίες για οινοποίηση
- Ποικιλίες για επιτραπέζια χρήση
- Ποικιλίες για σταφιδοποιία
- Ποικιλίες, που χρησιμοποιούνται ως υποκείμενα της ευρωπαϊκής αμπέλου για την αντιμετώπιση της φυλλοξήρας (Ζαρμπούτης, 2003).

### 1.2.2 Καλλιεργήσιμες εκτάσεις και παραγωγή οίνου στην ΕΕ

Στην Ευρώπη, η Ελλάδα κατέχει περίοπτη θέση με παραγωγή το 2011 2950 τόνους οίνου. Επίσης, σημαντική είναι και η πρόοδος του εμπορίου του οίνου για την Ελλάδα τα τελευταία έτη καθώς έχουν μειωθεί οι εισαγωγές από 236 σε 124 (x1000 hL) για τα έτη 2008 έως και 2011, με τις εξαγωγές να γνωρίζουν μεγάλη άνθηση από 261 σε 572 για τα αντίστοιχα έτη. Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι εκτάσεις, η εσοδεία και το ύψος της παραγωγής στις πιο σημαντικές οινοπαραγωγές χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης τα τελευταία χρόνια (2007-2011).

**Πίνακας 1.1** Καλλιέργεια οινοποιήσιμων σταφυλιών και παραγωγή οίνου σε χώρες της ΕΕ (EU agriculture-Statistical and economical information 2012)

Χώρες	Επιφάνεια (1000 ha)				Εσοδεία (hl/ha)				Παραγωγή (hl)			
	2007/8	2008/9	2009/10	2010/11	2007/8	2008/9	2009/10	2010/11	2007/8	2008/9	2009/10	2010/11
ΕΕ-27	3504	3455	3334	3278	47,2	47,6	49,7	48,1	165382	164319	165703	157773
Ελλάδα	71	70	68	67	47	55,3	49,6	44	3338	3874	3366	2950
Αυστρία	50	49	46	46	51,5	60,8	50,8	37,2	2578	2994	2314	1711
Βουλγαρία	104	98	76	69	17,2	16,5	16,3	17,8	1796	1617	1232	1225
Γαλλία	802	830	816	806	56,9	51,4	56,7	57,3	45672	42653	46268	46169
Γερμανία	103	103	103	103	101,1	98,2	90,8	67,7	10363	10089	9320	6975
Ισπανία	1098	1050	1019	968	33,5	34,2	34,8	36,5	36780	35913	35490	35353
Ιταλία	700	686	652	664	68,4	71,3	76,3	74,7	47919	48970	49765	49575
Κύπρος	14	11	10	9	10,9	14	14,5	12,7	148	154	147	114
Ουγγαρία	82	81	71	72	39,4	42,4	47,1	24,5	3222	3448	3344	1762
Πορτογαλία	240	238	237	237	25,2	23,6	24,8	30,1	6049	5620	5872	7133
Ρουμανία	182	181	182	182	29,1	37,4	36,9	18,1	5286	6786	6703	3287
Σλοβενία	17	16	16	16	49,4	45,1	48,8	47,7	857	740	790	763

### 1.2.3 Καλλιεργούμενες ποικιλίες στην Ελλάδα

Ο ελληνικός αμπελώνας αποτελείται κυρίως από γηγενείς ποικιλίες άλλοτε αυτόριζες και άλλοτε εμβολιασμένες με αντιφυλλοξηρικά υποκείμενα. Στην Ελλάδα καλλιεργούνται περίπου 300 ποικιλίες αμπέλου. Οι σπουδαιότερες ελληνικές οινοποιήσιμες ποικιλίες, που καλλιεργούνται στη χώρα μας, περιγράφονται αναλυτικά παρακάτω.

- **Αγιωργίτικο** (Μαύρο Νεμέας, Μαυρούδι). Το Αγιωργίτικο είναι η ποικιλία, που συνιστάται για το Ν. Κορινθίας, στην οριοθετημένη περιοχή ονομασίας προέλευσης ανώτερης ποιότητας «Νεμέας». Είναι γνωστή και ως Μαυρούδι και Μαύρο Νεμέας. Το φύλλο της είναι μέτριο, πεντάκολπο, παχύ και σφηνοειδές. Έχει μισχικό κόλπο σχήματος V κλειστού. Η κάτω επιφάνεια του ελάσματος έχει βαθύ πράσινο χρώμα. Το σταφύλι είναι μέτριου μεγέθους, κυλινδρικό και πυκνό. Η ράγα είναι μέτρια, σφαιρική, καλυμμένη με άφθονη άχνη, χρώματος βαθύ μπλε. Πρόκειται για πολύ ενδιαφέρουσα έγχρωμη ποικιλία, πολύ παραγωγική, που δίνει προϊόν άριστης ποιότητας. Η πλήρης ωρίμανση των σταφυλιών αρχίζει προς το τέλος του Σεπτεμβρίου. Τα πρέμνα μορφώνονται σε κύπελλο και δέχονται κλάδεμα βραχύ. Προβλήματα προσβολής από παθογόνα αναφέρονται συχνά, εξαιτίας των κλιματικών συνθηκών της περιοχής, που χαρακτηρίζονται από υψηλή υγρασία.
- **Αθήρι**. Καλλιεργείται στην Κρήτη και στις Κυκλάδες. Το φύλλο της ποικιλίας αυτής είναι μεγάλο, σχεδόν στρογγυλό, παχύ, με την κάτω επιφάνεια καλυμμένη με βαμβακώδη χνοασμό. Το σταφύλι που παράγεται είναι μεγάλου μήκους, πυκνό, ενώ η ράγα ωοειδής με μαλακή και ελαστική επιδερμίδα κίτρινου χρώματος. Η σάρκα έχει γεύση γλυκιά. Η ποικιλία αυτή είναι πρώιμη, τα δε πρέμνα διαμορφώνονται σε κύπελλο και δέχονται κλάδεμα βραχύ. Εξαιτίας της μεγάλης περιεκτικότητας του γλεύκους σε σάκχαρα, παράγεται οίνος καλής ποιότητας. Παραλλαγές του είναι το Θρασαθήρι και το Μαυραθήρι.
- **Ασύρτικο**. Καλλιεργείται κατά κύριο λόγο στις Κυκλάδες, είναι ποικιλία λευκή και πολύ παραγωγική. Ανάλογα με τις κλιματολογικές συνθήκες, που επικρατούν στην περιοχή, το πρέμνο (αμπέλι) μορφώνεται σε χαμηλό κύπελλο και δέχεται κλάδεμα μακρό. Η ποικιλία παρουσιάζει μεγάλες αντοχές σε περονόσπορο και οίδιο. Σε συνδυασμό με το γλεύκος των ποικιλιών Αϊδάνι, δίνει το κρασί Νυχτέρι και Βισάντο.
- **Βηλάνα**. Καλλιεργείται στους νομούς Ηρακλείου και Λασιθίου. Είναι λευκή ποικιλία μεγάλης παραγωγικότητας. Μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Από το γλεύκος της ποικιλίας αυτής παράγεται ο οίνος Πεζιά, Ονομασία Προέλευσης Ανωτέρας Ποιότητας.
- **Γουστολίδι** (Αυγουστολίδι, Βουστολίδι, Βοστυλίδι). Καλλιεργείται κυρίως στα νησιά του Ιονίου πελάγους, όπως η Ζάκυνθος, Κεφαλονιά, αλλά συναντάται και στη Δυτική Πελοπόννησο. Το φύλλο της ποικιλίας αυτής είναι μεγάλο με την άνω επιφάνεια λεία και την κάτω βαμβακώδη. Το σταφύλι της είναι μετρίου μεγέθους, ενώ η ράγα μικρή, σφαιρική με φλοιό χρυσαφί έως κίτρινο. Χαρακτηριστικό της σάρκας είναι η γλυκιά και αρωματική γεύση της. Η ποικιλία αυτή είναι πρώιμη, παραγωγική (ωριμάζει το πρώτο δεκαήμερο του Αυγούστου). Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Το γλεύκος που παράγεται είναι πλούσιο σε σάκχαρα και ο οίνος καλής ποιότητας, με χαρακτηριστικό το λαμπερό ανοιχτό χρώμα του.
- **Κοτσιφάλι**. Καλλιεργείται ως επί το πλείστον στο νησί της Κρήτης, στους νομούς Λασιθίου, Ηρακλείου και Χανίων. Το φύλλο είναι μεγάλο, κυκλικό, με βαμβακώδη υφή στην κάτω επιφάνειά του. Το σταφύλι είναι πυκνό και οι ράγες φέρουν σάρκα μαλακή με ελαφρά υπόξινη γεύση. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Οι οίνοι που

παράγονται από την ποικιλία αυτή είναι ανωτέρας ποιότητας και πολλοί από αυτούς είναι Ονομασίας Προέλευσης όπως π. χ. Πεζά και Αρχάνες.

- **Λημνιό** (Λημνιώνα, Καλαμπάκι). Η ποικιλία αυτή συναντάται στη Β. Ελλάδα και συγκεκριμένα στις περιοχές των Νομών Έβρου, Ξάνθης, Ροδόπης, Καβάλας, Χαλκιδικής, στα νησιά Λήμνο, Θάσο και Μυτιλήνη καθώς και στη Θεσσαλία. Παρουσιάζει φύλλο μεγάλο σε μέγεθος, σταφύλι ακανόνιστου σχήματος με ράγα σχεδόν σφαιρική. Η σάρκα είναι γλυκιά και εύγεστη. Είναι ποικιλία κανονικής ωριμότητας, ωριμάζει αρχές Σεπτεμβρίου, και μεγάλης παραγωγής. Οι οίνοι που προέρχονται από την ποικιλία αυτή είναι ανωτέρας ποιότητας.
- **Λιάτικο** (Λιάτης, Μαυρολιάτης, Διμηνίτης). Έγχρωμη ποικιλία αμπέλου, μεγάλης ζωνρότητας και παραγωγικότητας, που απαντάται στο νησί της Κρήτης, αλλά και στις Κυκλάδες, τα Δωδεκάνησα, τη Δ. Πελοπόννησο και τη Ζάκυνθο. Ωριμάζει πρώιμα, δηλαδή αρχές Ιουλίου, με μικρές αποκλίσεις ανάλογα με τις κατά τόπους κλιματολογικές συνθήκες. Από το γλεύκος της ποικιλίας αυτής παράγονται οίνοι με υψηλό αλκοολικό βαθμό, μικρή οξύτητα και μεγάλες ποσότητες χρωστικών.
- **Μαντηλάρι** (Μαντηλάρι, Αμοργιανό, Κουντούρα μαύρη, Κουτούρα, Κούντουρο, Δουμπραίνα μαύρη). Καλλιεργείται στα νησιά των Κυκλάδων, Δωδεκανήσου, Κρήτης. Το φύλλο της ποικιλίας αυτής είναι μεγάλο και ανθεκτικό. Η ράγα είναι μεγάλη, σφαιρική, με μεγάλες ποσότητες κηρώδους ανθηρότητας στην επιφάνειά της. Η επιδερμίδα έχει χαρακτηριστικό σκούρο μπλε χρώμα. Η ποικιλία αυτή είναι παραγωγική, μέσης πρωιμότητας (αρχές Σεπτεμβρίου). Το γλεύκος που δίνει είναι πλούσιο σε σάκχαρα, έως και 22 % και σε οξύτητα έως και 5 % σε τρυγικό οξύ, ανάλογα την περιοχή. Είναι από τις πιο πλούσιες σε χρώμα ερυθρές ποικιλίες. Για το λόγο αυτό, το γλεύκος της χρησιμοποιείται για την ενίσχυση του χρώματος ασθενέστερων ποικιλιών κατά την οινοποίησή τους όπως τα Ασύρτικο, Αθήρι κ.ά..
- **Μαυροδάφνη** (Θηνιάτικο). Καλλιεργείται στην περιοχή Πατρών και Κεφαλληνίας. Από την ποικιλία αυτή και σε συνδυασμό με τη γηγενή ποικιλία μαύρη Κορινθιακή, παράγεται ο γλυκός οίνος Μαυροδάφνη Πατρών. Ο οίνος Μαυροδάφνη ανήκει στους γλυκούς οίνους τύπου Porto.
- **Μοσχάτο Σάμου** (Μοσχοστάφυλο, Μοσχάτο άσπρο, Μοσχούδι). Η ποικιλία αυτή συναντάται στις περιοχές της Σάμου, Αχαΐας και στα Δωδεκάνησα. Το φύλλο είναι στρογγυλό, μετρίου μεγέθους και το σταφύλι μεγάλο, απλό και πυκνό. Η ράγα φέρει επιδερμίδα σκληρή και η σάρκα της είναι τραγανή, έντονα αρωματισμένη. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Από την ποικιλία αυτή παράγονται οίνοι σαν το ρητινίτη (κ. ρετσίνα), τα μιστέλια και ημίγλυκοι.
- **Μπατίκι** (Τιμπί-Μπατίκι, Ντεμπατίκι, Ντεβέ Μπατίκι). Είναι λευκή ποικιλία μικρασιατικής προέλευσης που καλλιεργείται κυρίως στην Θεσσαλία (Τύρναβος) αλλά και στη Β. Εύβοια και Δ. Μακεδονία. Το πρέμνο μορφώνεται σε κυπελλοειδές σχήμα και δέχεται βραχύ κλάδεμα. Οι οίνοι της ποικιλίας αυτής έχουν χαρακτηριστικό άρωμα.
- **Ντεμπίνα**. Συναντάται σε ψυχρά κυρίως κλίματα όπως αυτό των Ιωαννίνων και της γύρω περιοχής. Το φύλλο του φυτού είναι μεγάλο, κυκλικό με την κάτω επιφάνεια καλυμμένη με βαμβακώδη χυασμό. Το σταφύλι είναι μετρίου έως μεγάλου μεγέθους και η ράγα του, κιτρινωπή με χυμώδη σάρκα. Η ποικιλία αυτή είναι όψιμη, δηλαδή η πλήρης ωρίμανση παρατηρείται το δεύτερο δεκαήμερο του Οκτωβρίου και αρκετά παραγωγική. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Παρουσιάζει ευαισθησία στις προσβολές από περονόσπορο. Από την ποικιλία αυτή παρασκευάζεται και ο γνωστός οίνος ονομασίας Προελεύσεως Ζίτσα, καθώς και άλλοι τύποι οίνων όπως αφρώδεις, ξηροί κ.ά.



- **Ξινόμαυρο** (Μαύρο Ναούσης, Ξινόμαυρο Κοζάνης, Ξυνόγκαλτσο, Μαύρο Γουμένισσας, Ποπόλκα). Το συναντάμε στην περιοχή του νομού Ημαθίας, του νομού Κοζάνης και την επαρχία της Νάουσας. Σποραδικά η καλλιέργεια απαντά και στη Θεσσαλία (Ραψάνη). Η ποικιλία είναι έγχρωμη. Το φυτό μορφώνεται σε χαμηλό κύπελλο και δέχεται βραχύ κλάδεμα. Τα προϊόντα οινοποίησης της ποικιλίας αυτής είναι ανωτέρας ποιότητας.
- **Ροδίτης** (Ρογδίτης, Ροϊδίτης, Αλεπού, Ροδομούσι, Βιολεντό). Ευδοκίμει στις περιοχές των Νομών Ηλείας, Μαγνησίας, Ηλείας, Μεσσηνίας, στην Εύβοια, στην Αγχιάλο Θεσσαλίας αλλά και σποραδικά σε όλη τη χώρα (Κυκλάδες, Β.Δ. Ελλάδα κ.λπ.). Η ποικιλία αυτή είναι έγχρωμη και παραγωγική. Παρουσιάζει ευαισθησία στον περονόσπορο. Από την ποικιλία αυτή παράγονται λευκοί οίνοι.
- **Ρομπόλα** (Ρομπόλα κέρνη, Ασπρορομπόλα). Η ποικιλία αυτή καλλιεργείται με επιτυχία στην περιοχή της Κεφαλληνίας και Ζίτσας Μετσόβου. Είναι λευκή ποικιλία μεγάλης παραγωγικότητας. Μορφώνεται σε κυπελλοειδές σχήμα και δέχεται βραχύ κλάδεμα. Το φυτό της ποικιλίας αυτής αξιοποιεί εδάφη φτωχά και ξηρά δίνοντας οίνους ανωτέρας ποιότητας. Στον πληθυσμό της ρομπόλας απαντά και παραλλαγή με ερυθρές ρόγες, η Κοκκινόρομπόλα.
- **Σαββατιανό** (Κουντούρα άσπρη, Δουμπραίνα άσπρη, Σακέικο, Σαββαθιανό, Σταματιανό). Το Σαββατιανό καλλιεργείται σε πολλές περιοχές της χώρας και είναι η πρώτη σε έκταση καλλιέργειας, οινοποιήσιμη ποικιλία. Είναι μία διαδεδομένη λευκή ποικιλία ιδιαίτερα στην Κεντρική Ελλάδα (Αττική, Βοιωτία, Εύβοια) και σε μικρότερη έκταση στην Πελοπόννησο και στη Μακεδονία. Είναι γνωστή και ως Κουντούρα άσπρη, Δουμπραίνα άσπρη, Σακέικο, Σαββαθιανό, Παραχωρίτης, Σταματιανό. Είναι ένα φυτό μέτρια ζωνρό, με πολύ καλή παραγωγικότητα (συνήθως δύο σταφύλια ανά καρποφόρο βλαστό) ανθεκτικό στην ξηρασία, χωρίς να παρουσιάζει ιδιαίτερη ευαισθησία στις ασθένειες. Η ράγα έχει μεσαίο μέγεθος, σχήμα σφαιρικό και κιτρινόλευκο, μαλακό και χυμώδη φλοιό. Ωριμάζει από τα μέσα Σεπτεμβρίου. Από αυτή την ποικιλία παρασκευάζονται κρασιά με ευχάριστη γεύση και άρωμα φρούτων, εφόσον εφαρμοστούν σύγχρονες οινοποιητικές μέθοδοι. Συμμετέχει στην παραγωγή Τοπικών Οίνων, ΟΠΑΠ και Ονομασίας κατά Παράδοση ( Ρετσίνα).
- **Φιλέρι** (Μοσχοφίλερο). Η ποικιλία αυτή συναντάται στους νομούς Ηλείας και Μεσσηνίας. Το φύλλο είναι μεγάλο, παχύ, καθώς και η ράγα. Η σάρκα είναι μαλακή με λευκό χρωματισμό. Είναι ποικιλία παραγωγική. Το πρέμνο μορφώνεται σε κύπελλο και δέχεται κλάδεμα βραχύ. Ωριμάζει πλήρως στα τέλη του Σεπτεμβρίου. Οι οίνοι που παράγονται από την ποικιλία αυτή έχουν χαρακτηριστική γεύση και ιδιαίτερο άρωμα.

Οι ποικιλίες της αμπέλου, που καλλιεργούνται κυρίως στην Ελλάδα, δίνονται συνοπτικά με τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους στον Πίνακα 1.2. (Σταυρακάκης 1990, Σταυρακάκης 2004, Ζαρμπούτης 2003, Νταβίδης 1982, wineandgrapes.gr)

## 1.3 Περί Οίνου

### 1.3.1 Ορισμός και είδη του οίνου

Οίνος, κατά την ελληνική νομοθεσία, καλείται το ποτό που προέρχεται αποκλειστικά από ολική ή μερική αλκοολική ζύμωση νωπών σταφυλών ή γλεύκους εκ νωπών σταφυλών (Νόμος 396/76 ΦΕΚ 198/Α/31-7-1976).

Ο ίδιος ορισμός με κάποιες διευκρινήσεις δίνεται στην νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης: Οίνος ή κρασί καλείται το προϊόν, που παράγεται αποκλειστικά με αλκοολική ζύμωση, ολική

ή μερική, νωπών σταφυλιών, σπασμένων ή όχι, ή γλεύκους σταφυλιών (Κανονισμός Ε.Ο.Κ. 822/87, Παράρτημα Ι. Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων L 84/27-3- 1987).

Οι οίνοι διακρίνονται στα εξής είδη: λευκός οίνος, ερυθρωπός (ροζέ), ερυθρός, αφρώδης οίνος, γλυκός ή επιδόρπιος οίνος και αρωματισμένος οίνος (βερμούτ).

**Πίνακας 1.2** Στοιχεία καλλιεργούμενων ποικιλιών αμπέλου στην Ελλάδα

ονομασία	περιοχή	χρώμα	σκοπός καλλιέργειας	ιδιαίτερα χαρακτηριστικά
Αγιωργίτικο	Κόρινθος	έγχρωμη	ερυθρός οίνος και επιτραπέζια σταφύλια	υψόμετρο 205-800m, ποικιλία παραγωγική, Ο.Π.Α.Π. Νεμέας.
Αθήρι	Κρήτη, Κυκλάδες	λευκή	λευκός ξηρός, και αφρώδης οίνος	οίνος καλής ποιότητας, Ο.Π.Α.Π. "Ρόδος"
Ασύρτικο	Κυκλάδες (Σαντορίνη)	λευκή	ξηροί αλλά και γλυκείς οίνοι	ποικιλία παραγωγική
Βηλάνα	Κρήτη	λευκή	λευκός ξηρός οίνος	πρέμνο εύρωστο, πολύ παραγωγικό, Ο.Π.Α.Π. "Πεζά" και "Σητεία"
Γουστολίδι	Ζάκυνθος	λευκή	λευκός ξηρός οίνος	ποικιλία χαμηλής απόδοσης
Κοτσιφάλι	Κρήτη και Κυκλάδες	έγχρωμη	οίνοι μέτριου κόκκινου χρώματος	ποικιλία ζωηρή και παραγωγική, Ο.Π.Α.Π.
Λημνιό	Βορειοανατολική Ελλάδα	ερυθρή	ερυθροί, ροζέ και λευκοί ξηροί οίνοι	ποικιλία μέτριας ζωηρότητας και παραγωγικότητας, Ο.Π.Α.Π. "Πλαγιές Μελιτών"
Λιάτικο	Κρήτη	έγχρωμη	ερυθροί ξηροί και γλυκείς οίνοι	ως λιαστά μπορούν να βελτιώνονται για δεκαετίες
Μανδηλαριά	Κυκλάδες, Κρήτη	έγχρωμη	ερυθροί ξηροί οίνοι	πρέμνο εύρωστο, ζωηρό, παραγωγικό, Ο.Π.Α.Π., "Ρόδος"
Μαντηλάρι	Κρήτη, Κυκλάδες, Δωδεκάνησα	ερυθρή	ερυθροί ξηροί οίνοι	ποικιλία παραγωγική, πλούσια σε χρώμα
Μαυροδάφνη	Αχαΐα	ερυθρή	ερυθρός γλυκός οίνος	οίνος τύπου Port, οίνος ΟΠΕ
Μοσχάτο	Σάμου, Αχαΐας, Σάμου	λευκή	λευκοί ξηροί και γλυκείς οίνοι	υψόμετρο έως 900m, οίνοι ΟΠΕ
Μπατίκι	Θεσσαλία	λευκή	λευκοί οίνοι	
Ντεμπίνα	Ιωάννινα	λευκή	λευκοί ξηροί οίνοι	ποικιλία παραγωγική, Ο.Π.Α.Π. "Ζίτσα"
Ξινόμαυρο	Νάουσα, Αμύνταιο	ερυθρή	πλούσιοι ερυθροί οίνοι	ποικιλία μικρής απόδοσης
Ροδίτης	σε όλη την Ελλάδα	ερυθρή	οινοποιήσιμα επιτραπέζια σταφύλια	ποικιλία όχι αποκλειστικά ερυθρωπή
Ρομπόλα	Κεφαλονιά	λευκή	λευκοί ξηροί οίνοι εκλεκτοί	υψόμετρο 205-800m, παραγωγική, Ο.Π.Α.Π. "Ρομπόλα Κεφαλληνίας"
Σαββατιανό	Αττική, Βοιωτία και Εύβοια	λευκή	κυρίως οίνοι ρετσίνας	καλλιεργείται στην μεγαλύτερη έκταση, ποικιλία ανθεκτική ξηρασία
Φιλέρι	κεντροδυτική Πελοπόννησο	ερυθρή	λευκοί και ροζέ ξηροί οίνοι	ποικιλία ζωηρή και παραγωγική, Ο.Π.Α.Π. "Μαντινεία"

### 1.3.2 Σύσταση οίνου

Η ποιότητα του οίνου εξαρτάται κατά πολύ από την ποιότητα και τη σύσταση του σταφυλιού κατά την ωρίμανσή του. Ωστόσο, όσο άριστη και αν είναι μια σταφυλοπαραγωγή δεν είναι αρκετή για την παραγωγή οίνου ποιότητας αν δε συνδυασθεί με την άριστη τεχνική οινοποίησης και διατήρησης του παραγόμενου οίνου, έτσι ώστε να ικανοποιούνται και οι πιο απαιτητικοί καταναλωτές.

Το νερό αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό του οίνου και σε αυτό βρίσκονται διαλυμένα τα υπόλοιπα συστατικά του. Ο οίνος επιπλέον περιέχει οξέα (όπως τρυγικό, μηλικό και κιτρικό), σάκχαρα (τα οποία οι μύκητες μετατρέπουν σε αλκοόλες), πηκτινικές ουσίες, βιταμίνες, ένζυμα, αλκοόλες, αρωματικές ενώσεις σε μικροποσότητες, κρίσιμες ενώσεις για το άρωμα του οίνου (ανώτερες αλκοόλες, εστέρες, πτητικά οξέα, τερπενικές ενώσεις) και φυσικά φαινολικές ενώσεις (φαινολικά οξέα, φλαβόνες, ανθοκυανίνες, τανίνες κ.ά.), που είναι υπεύθυνες για το χρώμα του οίνου και τη διαμόρφωση της γεύσης. Δευτερεύουσες ουσίες, διαλυμένες στον οίνο, είναι οι βιταμίνες, τα ένζυμα, οι αλκοόλες (μεθυλική και αιθυλική αλκοόλη) και οι πολυαλκοόλες. Η σύσταση του οίνου και του χυμού του σταφυλιού δίνονται στον Πίνακα 1.3 (Coombe B. et al, 2004).

**Πίνακας 1.3** Σύσταση του χυμού του σταφυλιού και του οίνου

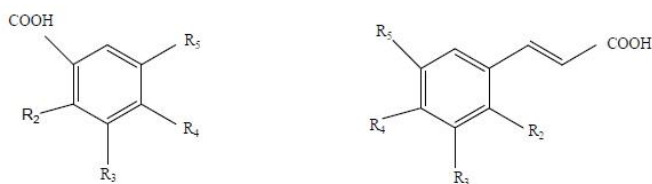
συστατικά	χυμός (g/L)	οίνος (g/L)
νερό	700-850	800-900
υδατάνθρακες	150-270	1-10
γλυκόζη	80-130	0.5-5
φρουκτόζη	70-120	0.5-5
πηκτίνες	0.1-0.8	ι*
οξέα	3-15	4.5-11
τρυγικό οξύ	3-12	1-6
μηλικό οξύ	1-8	0-8
γαλακτικό οξύ	ι	1-5
οξικό οξύ	ι	0.2-1.5
αιθανόλη	ι	80-150
γλυκερίνη	ι	3-14
φαινολικές ενώσεις απλές	0.1-1	ι-5
φαινολικές ενώσεις	ι-0.2	ι-0.2
ανθοκυανίνες	0-0.5	0-0.5
τανίνες	ι-5	ι-5
αζωτούχες ενώσεις	0.2-2	0.1-1
ανόργανα συστατικά	3-5	1.5-4
κάλιο	1-3	0.5-2
άλλα κατιόντα	0.2-1.0	0.1-2
ανιόντα	0.2-1.0	0.1-3

\*ι = ίχνη

### 1.3.2.1 Φαινολικές ουσίες στον οίνο

Τα φαινολικά συστατικά του οίνου προσδίδουν τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά σε κάθε οίνο, τα οποία και επηρεάζονται από την ποικιλία της αμπέλου, το έδαφος, τη διαδικασία οινοποίησης, το κλίμα, την ατμόσφαιρα και τις καλλιεργητικές τεχνικές (Ραίχαιο et al., 2007). Βασική διαφορά μεταξύ του λευκού και του ερυθρού οίνου είναι η περιεκτικότητά τους σε φαινολικές ουσίες. Το υψηλό ποσοστό των φαινολικών ουσιών στον ερυθρό οίνο οφείλεται στην παρουσία των στεμφύλων κατά την αλκοολική ζύμωση. Οι φαινολικές ουσίες μπορεί να είναι φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή, ανθοκυανίνες, τανίνες κ.ά. Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι στον ερυθρό οίνο η ποσότητα των φαινολών ανέρχεται σε άνω των 1600 mg/L, ενώ στο λευκό έως 400 mg/L (Minussia R., 2003, Ραίχαιο et al., 2007, Rupasinghea V., 2007).

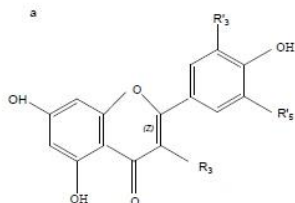
Τα **φαινολικά οξέα** (παράγωγα του βενζοϊκού και του κινναμωμικού οξέος) περιέχονται σε περιεκτικότητες 100-200 mg/L στον ερυθρό και 10-20 mg/L στο λευκό οίνο. Δίνονται οι κυριότεροι τύποι φαινολικών οξέων, όπου R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> και R<sub>5</sub> υποκαταστάτες του τύπου -OH, -H και -OCH<sub>3</sub> στο Σχήμα 1.1 (Ribereau-Gayon P., 2006).



παράγωγα του βενζοϊκού οξέος      παράγωγα του κινναμωμικού οξέος

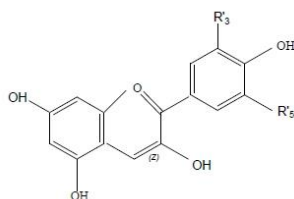
**Σχήμα 1.1** Φαινολικά οξέα στον οίνο

Τα **φλαβονοειδή** είναι οι κίτρινες χρωστικές ενώσεις των οίνων (Σχήμα 1.2). Συναντώνται στο φλοιό των λευκών και των κόκκινων σταφυλιών ως φλαβονόλες και φέρουν υποκαταστάτες -H και -OH. Στον ερυθρό οίνο βρίσκονται σε περιεκτικότητες της τάξης του 100 mg/L, ενώ στο λευκό σε μόλις 1-3 mg/L (Ribereau-Gayon P., 2006).



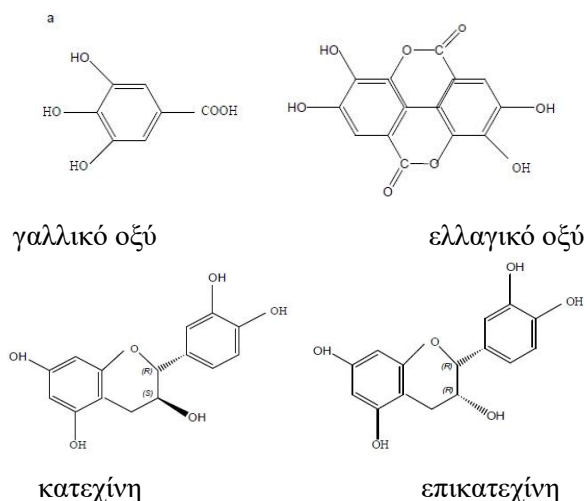
**Σχήμα 1.2** Φλαβονοειδή στον οίνο

Οι **ανθοκυανίνες** είναι οι κόκκινες χρωστικές των σταφυλιών και βρίσκονται στη σάρκα και το φλοιό. Η δομή τους δίνεται στο Σχήμα 1.3 και φέρουν υποκαταστάτες -OH, -H, -OCH<sub>3</sub>. Το pH και το SO<sub>2</sub> στον ερυθρό οίνο και η περιεκτικότητα σε διαφορετικό ποσοστό σε ανθοκυανίνες καθορίζουν το χρώμα του οίνου. Στις ερυθρές ποικιλίες (Syrah, Cabernet Sauvignon) οι ανθοκυανίνες ανέρχονται έως και 1500 mg/L (Ribereau-Gayon P., 2006).



**Σχήμα 1.3** Ανθοκυανίνες στον οίνο

Οι **τανίνες** είναι ενώσεις ικανές να δίνουν σταθερούς συνδυασμούς με πρωτεΐνες και άλλα φυτικά πολυμερή, όπως οι πολυσακχαρίτες. Το μοριακό τους βάρος κυμαίνεται από 600 έως 3500. Οι τανίνες (Σχήμα 1.4) διαχωρίζονται σε υδρολύσιμες τανίνες, οι οποίες και δίνουν μετά από όξινη υδρόλυση γαλλικό και ελλαγικό οξύ και σε συμπυκνωμένες τανίνες, πολυμερή της κατεχίνης (κατεχίνη και επικατεχίνη) (Ribereau-Gayon P., 2006).



**Σχήμα 1.4** Τανίνες στον οίνο

## 1.4 Τεχνικές οινοποίησης

Ο οίνος προέρχεται από τα χυμοτόπια της σάρκας των ραγών. Στα χυμοτόπια είναι συγκεντρωμένα τα σάκχαρα, όταν τα σταφύλια είναι ώριμα και επίσης αφθονούν τα οξέα, που δίνουν γεύση στο υδροαλκοολικό διάλυμα μετά την αλκοολική ζύμωση των σακχάρων. Στους φλοιούς των ραγών βρίσκονται οι ανθοκυάνες και φαινολικές ενώσεις, οι οποίες δίνουν και το χρώμα στους ερυθρούς οίνους. Αυτό μπορεί να επηρεαστεί με την τεχνική, που θα ακολουθήσει ο εκάστοτε οινοποιός.

### 1.4.1 Λευκή οινοποίηση

Οι λευκοί οίνοι παράγονται από τη ζύμωση γλευκών από λευκά σταφύλια χωρίς την παρουσία των στεμφύλων. Αυτή είναι η βασική διαφορά με την ερυθρά οινοποίηση, δίνοντας έτσι περιορισμένες ουσίες εκχυλισμένες από τη σάρκα των καρπών. Το άρωμα των λευκών οίνων οφείλεται στο άρωμα των σταφυλιών (πρωτοταγές άρωμα). Γι' αυτό το λόγο, η συγκομιδή των λευκών σταφυλιών πρέπει να γίνεται την κατάλληλη στιγμή ωριμότητας, όταν το άρωμά τους είναι πιο δυνατό και αυτό συμβαίνει λίγο πριν από την πλήρη ωρίμανση των σταφυλιών. Έτσι, μια πρόωμη συγκομιδή δίνει οίνους με λεπτό διακριτικό άρωμα αλλά και με ικανοποιητικό αλκοολικό βαθμό 11-12% κ.ό. Επίσης, επειδή η υγιεινή κατάσταση του σταφυλιού επηρεάζει πολύ τους λευκούς οίνους, προτιμάται τα σταφύλια να μην έχουν πλήρη ωρίμανση αλλά να είναι τελείως υγιή.

Τα στάδια της λευκής οινοποίησης είναι τέσσερα:

1. Τρυγητός, συλλογή και μεταφορά των σταφυλών στο οινοποιείο.
2. Εκθλιψη, αποβοστρύχωση, στράγγιση και πίεση των σταφυλών. Γενικά, η καλύτερη ποιότητα οίνου προέρχεται από τον πρόρρωγο (το γλεύκος που προέρχεται από τα στραγγιστήρια) στον οποίο μπορεί να ενσωματωθεί και το γλεύκος της πρώτης πίεσης. Οι επόμενες πιέσεις δίνουν οίνους κατώτερης ποιότητας με έντονο χρωματισμό, χορτώδη γεύση και βαριά οργανοληπτικά χαρακτηριστικά.
3. Θείωση και διαύγαση του γλεύκους. Η θείωση ειδικά στη λευκή οινοποίηση είναι αναγκαία διότι αφενός η επίδραση της οξείδωσης στο χρώμα και στο πρωτοταγές άρωμα του

οίνου είναι πιο έντονη και πιο εμφανής, αφετέρου οι λευκοί οίνοι δε διαθέτουν επαρκή ποσότητα φαινολικών ενώσεων για την άμυνά τους.

4. Αλκοολική ζύμωση του γλεύκους. Στους λευκούς οίνους δεν επιδιώκεται η εκδήλωση της μηλογαλακτικής ζύμωσης, διότι αυτοί δεν περιέχουν τανίνες και επομένως η υψηλότερη οξύτητα είναι ανεκτή, άλλωστε η υψηλή οξύτητα τονώνει τη φρεσκάδα των λευκών οίνων και τους καθιστά ποιοτικά ανώτερους. (Ζαραμπούτης Γ.Β., 2003)

#### 1.4.2 Ερυθρή οινοποίηση

Κατά την ερυθρή οινοποίηση διεξάγονται ταυτόχρονα δυο φυσικοχημικές διεργασίες:

- Η αλκοολική ζύμωση των σακχάρων του γλεύκους γίνεται παρουσία των στερεών μερών της σταφυλής (φλοιοί, γίγαρτα και ενδεχομένως βόστρυχοι).
- Η εκχύλιση των συστατικών των στερεών μερών της σταφυλής από το υδραλκοολικό διάλυμα, που σχηματίζεται κατά την αλκοολική ζύμωση.

Η κλασική μέθοδος της ερυθρής οινοποίησης αποτελείται από έξι στάδια:

1. Έκθλιψη (σπάσιμο) των σταφυλιών με ή χωρίς βοστρύχους (κοτσάνια).
2. Μεταφορά του γλεύκους μαζί με τα στέμφυλα στις δεξαμενές ζύμωσης, κατάλληλες διορθώσεις των συστατικών του γλεύκους (σακχάρου και οξέων) αν είναι αναγκαίες και θείωση.
3. Αλκοολική ζύμωση των σακχάρων του χυμού της σταφυλής (γλεύκους) παρουσία των στερεών μερών της, οπότε πραγματοποιείται η εκχύλιση των συστατικών των μερών αυτών.
4. Διαχωρισμός του ημιζυμωμένου ή αποζυμωμένου γλεύκους (που δεν έχει τελείως ζυμωθεί) από τα στερεά μέρη (στέμφυλα) προς παραγωγή του οίνου εκροής.
5. Εκκένωση των δεξαμενών από τα στέμφυλα.
6. Πίεση των στεμφύλων προς παραγωγή οίνου πίεσης. (Ζαραμπούτης Γ.Β., 2003)

### 1.5 Ασθένειες και εχθροί αμπέλου

Οι ασθένειες και οι εχθροί της αμπέλου ποικίλλουν και μπορούν να αποτελέσουν σοβαρό εμπόδιο είτε με τη μείωση της παραγωγής είτε με την αλλοίωση του τελικού προϊόντος.

#### 1.5.1 Εχθροί της αμπέλου

Η άμπελος μπορεί να ζημιωθεί από ένα σημαντικό αριθμό εντόμων, ακάρεων και νηματωδών. Από τους εχθρούς όμως της αμπέλου μόνο ορισμένοι θεωρείται ότι μπορεί να ζημιώσουν σοβαρά την αμπελοκαλλιέργεια και πρέπει κάθε χρόνο να καταπολεμούνται ανελλιπώς βάσει προγράμματος. Οι περισσότεροι εχθροί έχουν περιορισμένη διάδοση και αποτελούν τοπικό πρόβλημα.

Από τα έντομα, η φυλλοξήρα υπήρξε η σοβαρότερη απειλή που οδήγησε σταδιακά στην καταστροφή των αυτόρριζων αμπελώνων και στη χρησιμοποίηση των αμερικάνικων υποκειμένων. Σήμερα, στη χώρα μας, μεταξύ των εντόμων, που προσβάλλουν την άμπελο, τη σοβαρότερη απειλή αποτελεί η ευδεμίδα, η καταπολέμησι της οποίας βασίζεται στη χρησιμοποίηση παγίδων φερομόνης, από ειδικές υπηρεσίες του κράτους, που χρησιμεύουν για τον έλεγχο του μεγέθους του πληθυσμού του εντόμου και στη συνέχεια στην έγκαιρη προειδοποίηση των παραγωγών για τυχόν επέμβαση με εντομοκτόνα.

Από τα ακάρεα, το *Brevipalpus lewisi* προξένησε την περίοδο 1982-'86 σοβαρές ζημιές σε αμπελουργικές περιοχές της Κεντρικής και Βόρειας Ελλάδας. Η εμφάνιση και ταχεία εξάπλωσή του ευνοήθηκε από την πλήρη αντικατάσταση των θειαφισμάτων, που γίνονταν για την καταπολέμηση του ωιδίου, με σύγχρονα ωιδιοκτόνα, τα οποία παρέχουν βέβαια αποτελεσματική καταπολέμηση εναντίον του ωιδίου, δεν έχουν όμως την κατασταλτική δράση που έχει το θειάφι εναντίον των ακάρεων. Ο θρύπας *Frankliniella occidentalis* εμφανίστηκε το 1992 και '93 για πρώτη φορά στη χώρα μας, στην περιοχή της Καβάλας, και προξένησε σοβαρές ζημιές κυρίως στις ποικιλίες Βικτώρια και Ιτάλια.

Από τους νηματώδεις η διαπίστωση της ύπαρξης ορισμένων ειδών του γένους *Xiphinema*, που είναι φορείς ιώσεων της αμπέλου, έχει ιδιαίτερη σημασία. Η καταπολέμηση των ιολογικών ασθενειών της αμπέλου δε μπορεί να επιτευχθεί μόνο με τη χρησιμοποίηση υγιούς πολλαπλασιαστικού υλικού, αλλά θα πρέπει να ληφθεί σοβαρά υπόψη η ύπαρξη στη χώρα μας και των νηματωδών φορέων. (Ρούμπος Ι., 1996)

### 1.5.2 Μυκητολογικές ασθένειες

Οι ζημιές, που σημειώνονται κάθε χρόνο στην αμπελοκαλλιέργεια από τις μυκητολογικές ασθένειες, είναι μεγαλύτερες σε σύγκριση με τις άλλες ασθένειες και τους εχθρούς της αμπέλου. Στο παρελθόν μάλιστα ορισμένες ασθένειες, όπως ο περονόσπορος και ο βοτρυτής, είχαν συχνά καταστρεπτικό χαρακτήρα. Σήμερα η ύπαρξη στο εμπόριο κατάλληλων μυκητοκτόνων σκευασμάτων με θεραπευτικές ιδιότητες, καθώς και η εφαρμογή εντατικών προγραμμάτων καταπολέμησης, έχουν περιορίσει σημαντικά τη σημασία αυτών των ασθενειών.

Ο περονόσπορος μπορεί να απειλήσει την καλλιέργεια (ορισμένες χρονιές "χρονιές περονόσπορου"), όταν το διάστημα Απριλίου-Ιουνίου σημειωθούν παρατεταμένες βροχοπτώσεις. Ανάλογες σοβαρές ζημιές μπορεί να παρατηρηθούν από το βοτρυτή, όταν η άνοιξη είναι υγρή και κυρίως όταν σημειωθούν αρκετές και παρατεταμένες βροχοπτώσεις το φθινόπωρο, πριν τη συγκομιδή. Οι παρατηρούμενες, σε ορισμένες αμπελουργικές περιοχές της χώρας τα τελευταία χρόνια, σήψεις των σταφυλιών κατά τη συγκομιδή οφείλονται συνήθως στην όξινη σήψη. Αντίθετα η καταπολέμηση του ωιδίου αποτελεί σήμερα, σε πολλές αμπελουργικές περιοχές της χώρας μας τη σπουδαιότερη φροντίδα των παραγωγών. Επειδή ο μύκητας μπορεί να δράσει και κάτω από συνθήκες περιορισμένης υγρασίας, πρέπει οι ψεκασμοί να γίνονται ανελλιπώς. Συχνά παρατηρούνται επίσης σοβαρές απώλειες από μύκητες, που προσβάλλουν το ξύλο της αμπέλου (φόμοψη, ευτυπίωση, ίσκα, μακρόφωμα). Σε μέρη που ευνοείται η ανάπτυξη αυτών των ασθενειών θα πρέπει να αποφεύγεται η καλλιέργεια ευαίσθητων ποικιλιών. Επίσης μετά το κλάδεμα θα πρέπει να μαζεύονται οι κληματίδες και να καίγονται. Σε ορεινούς αμπελώνες, που εγκαταστάθηκαν σε εκχερσωμένες δασικές εκτάσεις ή σε περιπτώσεις αναμπελώσεων, που έγιναν χωρίς να ληφθούν τα ενδεικνυόμενα μέτρα, το σοβαρότερο πρόβλημα είναι οι σηψιρριζίες.

Σε περιπτώσεις χρησιμοποίησης υποβαθμισμένου πολλαπλασιαστικού υλικού παρατηρείται η εμφάνιση δυσεπίλυτων προβλημάτων, που προκαλούνται από μύκητες, που προσβάλλουν το ξύλο (ασθένεια του Petri, μελανή νέκρωση βραχιόνων, μελανή νέκρωση της βάσης του υποκείμενου). (Ρούμπος Ι., 1996)

### 1.5.3 Ζιζάνια και ζιζανιοκτονία

Για πολλούς λόγους τα ζιζάνια είναι ανεπιθύμητα σε μια καλλιέργεια. Βασικά, δρουν ανταγωνιστικά με τα φυτά της καλλιέργειας απλώνοντας το ριζικό τους σύστημα στα επιφανειακά στρώματα του εδάφους, με αποτέλεσμα να καταλαμβάνουν πολύτιμο χώρο της καλλιέργειας. Η παρουσία τους μπορεί να έχει αρνητική επίδραση στη ζωηρότητα και την ανάπτυξη των πρέμνων καθώς και στην ποσοτική και ποιοτική απόδοση του αμπελώνα. Επιπλέον η παρουσία τους συντελεί στη δημιουργία μικροκλίματος γύρω από τα φυτά, που ευνοεί πολλές φορές την ανάπτυξη ορισμένων ασθνειών.

Για αρκετούς επίσης λόγους, μεταξύ των οποίων ο σπουδαιότερος ίσως είναι η έλλειψη εργατικών χεριών, η χρήση των ζιζανιοκτόνων σε πολλές περιπτώσεις αντικατέστησε τη μέθοδο της καταστροφής των ζιζανίων με καλλιέργεια του εδάφους. Η αντικατάσταση αυτή ήταν σχεδόν ολοκληρωτική σε αμπελώνες εγκαταστημένους σε πλαγιές, όπου η καλλιέργεια του εδάφους με μηχανικά μέσα γίνεται με μεγάλη δυσκολία.

Η σύγχρονη τάση για την αντιμετώπιση των ζιζανίων στους αμπελώνες είναι η ολοκληρωμένη αντιμετώπισή τους. Η στρατηγική αυτή βασίζεται, εκτός των άλλων, στην εφαρμογή ζιζανιοκτόνων σε διάφορα χρονικά διαστήματα, ώστε να αποφεύγεται η καταστροφική επίδραση στη δομή του εδάφους, που προκαλείται από τη συνεχή μηχανική καλλιέργειά του.

Η χρησιμοποίηση των ζιζανιοκτόνων εμφανίζεται εδώ και πολλές δεκαετίες στο παρελθόν. Ήδη από το 1896 είχε παρατηρηθεί ότι ο βορδιγάλειος πολτός είναι φυτοτοξικός σε ορισμένα είδη πλατύφυλλων ζιζανίων. Σήμερα διατίθεται στο εμπόριο ποικιλία ζιζανιοκτόνων, τα οποία ανάλογα με τον τρόπο δράσης τους μπορεί να χωρισθούν σε τρεις ομάδες

- Ζιζανιοκτόνα επαφής: έχουν την ιδιότητα να καταστρέφουν μόνο τα εναέρια μέρη των ζιζανίων.
- Προφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα: εμφανίζονται στο έδαφος πριν βλαστήσουν τα ζιζάνια. Έχουν την ιδιότητα να παρεμποδίζουν τη βλάστηση των σπόρων ή να καταστρέφουν τα νεαρά φυτά.
- Διασυστηματικά ζιζανιοκτόνα: απορροφώνται από τα φύλλα και μεταφέρονται σε όλα τα μέρη του φυτού, υπέργεια τμήματα, ρίζες, ριζώματα, βολβούς και κονδύλους. (Ρούμπος Ι., 1996)

#### **1.5.4 Βακτηριολογικές ασθένειες**

Οι βακτηριολογικές ασθένειες, που προσβάλλουν την άμπελο, είναι λίγες και όχι ιδιαίτερα μεγάλης οικονομικής σημασίας. Ο καρκίνος μπορεί να αποτελέσει σοβαρό πρόβλημα κυρίως στα φυτώρια, ενώ η ασθένεια "τσιλίκ μαράζι" έχει επισημανθεί μόνο σε ορισμένες αμπελουργικές περιοχές και κυρίως σε ηλικιωμένους αμπελώνες. Η ασθένεια του Pierce είναι αρκετά σοβαρή και επικίνδυνη αλλά δεν υπάρχει στη χώρα μας, ούτε στην Ευρώπη.

#### **1.5.5 Ιώσεις και παρεμφερείς ασθένειες**

Περισσότεροι από 45 ιοί έχουν απομονωθεί από το αμπέλι μέχρι σήμερα σε διεθνές επίπεδο. Για άλλες 13 ασθένειες πιστεύεται ότι το παθογόνο τους είναι ιός. Ακόμη, υπάρχουν μερικές ασθένειες που αποδίδονται σε φυτοπλάσματα και ιοειδή. (Ρούμπος Ι., 1996)



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΜΠΕΛΟΥ

### 2.1 Φυτοπροστασία

Για την προστασία της γεωργικής παραγωγής είναι δυνατόν να ληφθούν μέτρα, που αφορούν στο καλλιεργούμενο φυτό ή στο φυτοπαράσιτο ή στο περιβάλλον ή τέλος στο χρόνο αλληλεπίδρασης ξενιστή και φυτοπαρασίτου. Τα μέτρα καταπολέμησης των εχθρών και ασθενειών των φυτών διακρίνονται σε:

**Διοικητικά μέτρα**, που περιλαμβάνουν την εφαρμογή νομοθετικών μέτρων σε εθνικό και διεθνές επίπεδο, σύμφωνα με τη Διεθνή Σύμβαση Φυτοπροστασίας του 1951, όπως οι φυτοϋγειονομικοί έλεγχοι, για την αποφυγή της εισόδου και της εξάπλωσης ανεπιθύμητων φυτοπαρασίτων από μια χώρα ή περιοχή σε μια άλλη. Τα εξαγόμενα γεωργικά προϊόντα από μία χώρα πρέπει να συνοδεύονται από πιστοποιητικά φυτοϋγείας, που εκδίδονται ανάλογα με τις απαιτήσεις της χώρας για την οποία προορίζονται. Στην κατηγορία των διοικητικών μέτρων υπάγονται και οι προσπάθειες εξάλειψης ή περιορισμού της εξάπλωσης ενός φυτοπαρασίτου, από τη στιγμή που θα εισέλθει σε μια χώρα ή μια περιοχή. Τα διοικητικά μέτρα περιλαμβάνουν μέτρα ενημέρωσης των παραγωγών και διάφορα καλλιεργητικά μέτρα υποχρεωτικής εφαρμογής, όπως η καταστροφή των προσβεβλημένων καλλιεργειών ή προϊόντων, η απαγόρευση της καλλιέργειας ευαίσθητων ποικιλιών, προγράμματα υποχρεωτικών ψεκασμών κ.α. Η έγκαιρη διάγνωση καιρικών φαινομένων, που ευνοούν την εμφάνιση φυτοπροστατευτικών προβλημάτων είναι επίσης πολύ σημαντικό μέτρο αυτής της κατηγορίας. Υπάρχουν όμως περιπτώσεις, όπου κανένα διοικητικό μέτρο δεν είναι αποτελεσματικό, γιατί τα παράσιτα μπορούν να μεταφερθούν πολλές φορές σε μεγάλες αποστάσεις, ή γιατί δεν είναι δυνατή η απόλυτη εφαρμογή τους. Η χρήση πιστοποιητικού υγιούς πολλαπλασιαστικού υλικού, για την αποφυγή της εισόδου και εξάπλωσης φυτοπαρασίτων, που μεταφέρονται με σπόρο, μωσχεύματα ή δενδρύλλια διασφαλίζει ταυτόχρονα και την πιστότητα του χρησιμοποιούμενου γενετικού υλικού.

**Καλλιεργητικά μέτρα**, τα οποία περιλαμβάνουν το σύνολο της καλλιεργητικής πρακτικής, που εφαρμόζεται από το γεωργό, όπως η αμειψισπορά, η αγρανάπαυση, η καταστροφή των υπολειμμάτων της καλλιέργειας, ο χρόνος σποράς, η εδαφοκατεργασία, το κλάδεμα κ.α. Τα καλλιεργητικά μέτρα στοχεύουν στη δημιουργία δυσμενών συνθηκών για την ανάπτυξη του φυτοπαρασίτου και ευνοϊκών για την ανάπτυξη της καλλιέργειας. Με τα καλλιεργητικά μέτρα μπορεί να επιτευχθεί μείωση του αρχικού πληθυσμού των φυτοπαρασίτων, αλλά και του ρυθμού ανάπτυξής τους, σπάνια όμως αποτρέπονται οι ζημιές της καλλιέργειας, ιδιαίτερα σε συνθήκες επιχειρηματικής γεωργίας.

**Χρήση ανθεκτικών ποικιλιών**, η αντιμετώπιση δηλαδή των φυτοπαρασίτων με την καλλιέργεια ποικιλιών, που δεν προσβάλλονται σε τέτοιο βαθμό ώστε να προκαλείται οικονομική ζημιά. Η μέθοδος αυτή, παρόλο ότι φαίνεται να αποτελεί τον ιδανικότερο τρόπο αντιμετώπισης των φυτοπαρασίτων, αφενός δίνει πολλές φορές πρόσκαιρα αποτελέσματα και αφετέρου απαιτεί πολλή προσπάθεια για τη δημιουργία των ανθεκτικών ποικιλιών.

**Βιολογικά μέτρα**, τα οποία περιλαμβάνουν τη χρήση άλλων οργανισμών, πλην του ανθρώπου, για τη μείωση του πληθυσμού ή της δραστηριότητας των φυτοπαρασίτων.

Συστηματικές προσπάθειες για την ανάπτυξη της βιολογικής καταπολέμησης γίνονται από τη δεκαετία του '60. Σημαντική πρόοδος έχει σημειωθεί στην αντιμετώπιση των εχθρών των καλλιεργειών με εντομοπαθολόγους μικροοργανισμούς, παρασιτοειδή και ωφέλιμα αρπακτικά. Στην περίπτωση των φυτοπαθολόγων τα αποτελέσματα είναι λιγότερο ικανοποιητικά. Εξακολουθούν να είναι λίγα τα παραδείγματα, όπου ο άνθρωπος επιτυγχάνει την καταπολέμηση ενός φυτοπαθολόγου με τη χρήση ενός βιολογικού παράγοντα. Στην περίπτωση των ζιζανίων τα παραδείγματα επιτυχούς βιολογικής καταπολέμησης είναι ελάχιστα και αναφέρονται κυρίως στην αντιμετώπιση ζιζανίων σε μη καλλιεργούμενες εκτάσεις.

**Χημικά μέτρα**, τα οποία περιλαμβάνουν τη χρήση χημικών ενώσεων για την αντιμετώπιση των φυτοπαράσιτων όλων των κατηγοριών, πλην των ιών. Από όλους τους τρόπους καταπολέμησης, η χρησιμοποίηση χημικών ενώσεων, που μπορούν να θανατώσουν ή να παρεμποδίσουν ή να επιβραδύνουν την ανάπτυξη των φυτοπαρασίτων, είναι ο συνηθέστερος τουλάχιστον στις περιοχές με ανεπτυγμένη γεωργία. Υπάρχουν γεωργικά προϊόντα, που η παραγωγή τους θα ήταν αδύνατη ή ασύμφορη χωρίς τη χρήση χημικών μέσων. Οι χημικές ενώσεις μπορεί να είναι συνθετικές (ανόργανες ή οργανικές) ή φυσικής προέλευσης, δηλαδή προϊόντα του δευτερογενούς μεταβολισμού φυτών, μικροοργανισμών και εντόμων. Στη χημική καταπολέμηση περιλαμβάνεται η χρήση των αντιπαθογονικών ενώσεων, δηλαδή ενώσεων που δεν είναι άμεσα τοξικές στα φυτοπαθολόγια, αλλά επηρεάζουν την αλληλεπίδραση ξενιστή-παθολόγου, με αύξηση της ανθεκτικότητας του ξενιστή ή μείωση της παθολόγου ικανότητας του παθολόγου. Στην περίπτωση των εντόμων, πολύ σημαντική είναι η χρήση ενώσεων, που διακόπτουν τη διάθεση των εντόμων για τροφή και επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους (φορμαμίδινες), ή που προκαλούν σεξουαλικό αποπροσανατολισμό (φερομόνες).

Η συνδυασμένη εφαρμογή όλων των παραπάνω μέτρων καταπολέμησης των φυτοπαράσιτων κατά την άσκηση της γεωργικής πρακτικής ονομάζεται **ολοκληρωμένη καταπολέμηση**, που αποτελεί βασική προϋπόθεση στα συστήματα ολοκληρωμένης διαχείρισης στη γεωργία. Όμως, η εφαρμογή όλων των μέτρων είναι απαραίτητη και στα συστήματα της συμβατικής και βιολογικής γεωργίας για την αποτελεσματικότερη αλλά και ασφαλέστερη άσκηση της φυτοπροστασίας. (Ζιώγας Β., 2007)

## 2.2 Ορισμοί-είδη φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Φυτοπροστατευτικό προϊόν είναι κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που έχει ως στόχο την παρεμπόδιση, την καταστροφή ή την απώθηση ενός φυτοπαρασίτου, καθώς και τη ρύθμιση της ανάπτυξης και εξέλιξης των φυτών.

Έτσι, τα φπ ανάλογα με το είδος του φυτοπαρασίτου που επηρεάζουν τη δράση τους διακρίνονται σε μυκητοκτόνα (fungicides), βακτηριοκτόνα (bactericides), εντομοκτόνα (insecticides), ακαρεοκτόνα (acaricides), νηματοδοκτόνα (nematicides), ζιζανιοκτόνα (herbicides), τρωκτικοκτόνα (rodenticides), κοχλιολεϊμακοκτόνα (molluscicides), απολυμαντικά (disinfectants) ή υποκαπνιστικά (fumigants), απωθητικά (repellents) κ.α. Στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα υπάγονται επίσης και οι φυτορυθμιστικές ουσίες (plant growth regulators) ή φυτοορμόνες (plant hormones), που σε μικρές συγκεντρώσεις επηρεάζουν βασικές φυσιολογικές λειτουργίες των φυτών και χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο της αύξησης και ανάπτυξης τους. Επιπλέον, στα φπ υπάγονται και τα βιοφυτοφάρμακα (biopesticides), που έχουν ως δραστικό συστατικό κάποιο μικροοργανισμό (μύκητες, βακτήρια, ιοί), καθώς και παρασιτοειδή και αρπακτικά των ζωικών εχθρών.

Η χρήση των φπ αποβλέπει:

- Στην αύξηση της παραγωγικότητας και των αποδόσεων στη γεωργία. Μελέτες έχουν δείξει ότι αύξηση ενός δολαρίου στη δαπάνη για φυτοφάρμακα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση στην απόδοση της καλλιέργειας από 3-7 δολάρια.
- Στην προμήθεια του καταναλωτή με φθηνά γεωργικά προϊόντα. Η μη χρήση φπ θα είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών των γεωργικών προϊόντων μέχρι και 60%, λόγω μείωσης της παραγωγής (Πίνακας 2.1).

**Πίνακας 2.1** Μείωση της παραγωγής (%) μετά από διακοπή της εφαρμογής μέτρων χημικής φυτοπροστασίας (GIFAP., 1980)

καλλιέργεια	πρώτο έτος	δεύτερο έτος
σιτηρά	24	45
πατάτα	27	42
ζαχαρότευτλα	37	67

- Στη βελτίωση της ποιότητας γεωργικών προϊόντων, δηλαδή στη μείωση ανεπιθύμητων μικροοργανισμών, μυκοτοξινών, εντόμων, και σπόρων ζιζανίων στα γεωργικά προϊόντα.
- Στη μείωση των απωλειών στα γεωργικά προϊόντα κατά την αποθήκευση, διακίνηση και εμπορία.
- Στη διασφάλιση της προμήθειας τροφών για τον άνθρωπο και τα ζώα. Η μη εφαρμογή φπ θα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση της παγκόσμιας γεωργικής παραγωγής έως και 50%.
- Στην προστασία των εδαφών στις επικλινείς περιοχές, με την αποφυγή της εδαφοκατεργασίας για την καταπολέμηση των ζιζανίων.

Η παγκόσμια αγορά φυτοφαρμάκων είναι της τάξης των 30 δισεκατομμυρίων δολαρίων. Τα ζιζανιοκτόνα έχουν το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς με ποσοστό 48%. Οι καλλιέργειες των δημητριακών (περίπου 9 δις δολάρια) και στη συνέχεια οι καλλιέργειες των οπωροκηπευτικών (6,5 δις δολάρια) και ανθοκομικών (5,3 δις δολάρια) είναι οι σημαντικότερες αγορές φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Τις μεγαλύτερες δαπάνες για χημική φυτοπροστασία παρουσιάζει η Β. Αμερική (9,2 δις δολάρια) και ακολουθεί η Δ. Ευρώπη (7,8) και η Ασία (7,1).

### 2.3 Ιστορική αναδρομή φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Οι αρχαίοι Αιγύπτιοι, Έλληνες και Ρωμαίοι είχαν ασχοληθεί με τις επιδημίες εντόμων και ασθενειών. Στους τάφους των αρχαίων Αιγυπτίων υπάρχουν ανάγλυφες παραστάσεις από σμήνη ακριδών σε σιταγρούς. Ο Αριστοτέλης (384-322 π.Χ.) και ο μαθητής του Θεόφραστος (370-286 π.Χ.) ήταν οι πρώτοι που έθεσαν τις βάσεις της φυτοπροστασίας. Ο Θεόφραστος μάλιστα, στα έργα του "Περί Φυτών Αιτιών" και "Περί Φυτών Ιστορία" αναφέρει πολλές οικολογικές έννοιες όπως: για την ευαισθησία των φυτών στα φυτοπαράσιτα, την εξάρτηση του μεγέθους του πληθυσμού των φυτοπαράσιτων από τις κλιματικές συνθήκες και τη χρησιμοποίηση των βιολογικών κύκλων για την αντιμετώπιση των φυτοπαράσιτων. Η χρησιμοποίηση χημικών ενώσεων από τον άνθρωπο για την καταπολέμηση των εντόμων εχθρών και ασθενειών των φυτών φαίνεται ότι γίνεται από αρχαιότατων χρόνων. Μαρτυρίες από την Ομήρου Ιλιάδα και την Ομήρου Οδύσσεια φανερώνουν ότι οι αρχαίοι Έλληνες από την εποχή εκείνη (1000-800 π.Χ.), και παρόλο ότι δεν γνώριζαν τα αίτια των προβλημάτων της γεωργικής παραγωγής, ιδιαίτερα στην περίπτωση των ασθενειών των φυτών, που πολλές φορές αποδίδονταν σε θεϊκές παρεμβάσεις, χρησιμοποιούσαν χημικές ουσίες για να τις αντιμετωπίσουν. Ο Όμηρος αναφέρει ότι ο Οδυσσεύς αφού σκότωσε τους μνηστήρες

χρησιμοποίησε θειάφι και φωτιά για να καθαρίσει και να απολυμάνει το ανάκτορο (Ομήρου Οδύσσεια, ραψωδία X: 481,482 και 492-494). Ο Δημόκριτος (470 π.Χ.) συνιστούσε τον ψεκασμό των φυτών με υγρά απόβλητα των ελαίων (κατσίγαρος) για την προστασία τους προφανώς από το ιώδιο. Διάφορες πηγές αναφέρουν ότι το θείο χρησιμοποιείτο σε μίγμα με έλαια ως εντομοαπωθητικό. Συγκεκριμένα αναφέρεται ότι το έβραζαν μαζί με φύλλα ελιάς για εφαρμογές υποκαπνισμού. Αναφέρεται επίσης ότι οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν και άλλα φυτικά εκχυλίσματα σε νερό ή που διαπίστωσε επίδραση του φωταερίου στην ανάπτυξη φυτών μπιζελιού.

Στη πιο σύγχρονη ιστορία, το 1934 ο Gane και το 1935 οι Crocker, Hitchcock και Zimmerman επέτυχαν την πρώτη πειραματική απόδειξη της φυτορυθμιστικής δράσης του αιθυλενίου. Οι γιββερελλίνες είναι μια άλλη ομάδα φυτοορμονών, που ανακαλύφθηκαν το 1926, από τον Ιάπωνα φυτοπαθολόγο Kurosawa. Το 1939 επιτεύχθηκε από τους Yabuta και Hayashi η απομόνωση της φυτορυθμιστικής ουσίας από καλλιέργειες του μύκητα *Gibberella fujikuroi*, που αργότερα αποδείχθηκε ότι ήταν μείγμα των γιββερελλινών GA1 και GA3. Η απομόνωση και ο προσδιορισμός των κυτοκινινών έγινε στα μέσα περίπου της δεκαετίας του '50 από τους Miller, Skoog, Saltz και Strong στο πανεπιστήμιο του Wisconsin, με την απομόνωση ενός παραγώγου της αδερίνης, της κινετίνης. Τελικά στις αρχές της δεκαετίας του '60, ο Letham στη Νέα Ζηλανδία και ο Miller στις ΗΠΑ απομόνωσαν σε καθαρή κρυσταλλική μορφή την πρώτη φυσική κυτοκινίνη από φυτά αραβοσίτου, που ονομάστηκε ζεατίνη από το όνομα του αραβοσίτου (*Zea mays*). Ο φυτορυθμιστικός ρόλος του αμπισισικού οξέος στη φυσιολογία των φυτών διαπιστώθηκε στη δεκαετία του '60, από μελέτες αρκετών ερευνητικών ομάδων. Τελικά, το 1965, οι επιστήμονες κατέληξαν ότι πρόκειται για την ίδια χημική ένωση, ανεξάρτητα του βιολογικού υλικού προέλευσης. Η ταυτοποίηση και αναγνώριση του ρόλου των παραπάνω φυσικών ουσιών στη διαφοροποίηση και φυσιολογία των φυτών, οδήγησε την έρευνα για την ανακάλυψη και ανάπτυξη συνθετικών ενώσεων με φυτορυθμιστική δράση, των οποίων η χρήση στη γεωργία γίνεται συνεχώς και μεγαλύτερη. Σήμερα, οι φυτορυθμιστικές ενώσεις χρησιμοποιούνται για την αύξηση της παραγωγής, τη βελτίωση της ποιότητας των γεωργικών προϊόντων, την παραγωγή εκτός εποχής, την αντικατάσταση των εργατικών χεριών, τη διευκόλυνση της εκμηχάνισης της παραγωγής, τη διευκόλυνση της γενετικής βελτίωσης και την αντιμετώπιση των ζιζανίων. (Ζιώγας Β., 2007)

## 2.4 Βασικές ιδιότητες των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα πρέπει να πληρούν έναν αριθμό επιθυμητών ιδιοτήτων ως προς τη βιολογική δράση, την εφαρμογή, την τοξικολογία για το χρήστη, τον καταναλωτή και τους άλλους οργανισμούς μη στόχους, αλλά και για την κίνηση και συμπεριφορά στο περιβάλλον. Το φυτοφάρμακο πρέπει να επιτυγχάνει αποτελεσματική καταπολέμηση σε μικρές συγκεντρώσεις, να μην είναι φυτοτοξικό, να μην επηρεάζει τους άλλους οργανισμούς του οικοσυστήματος, να μη ρυπαίνει το περιβάλλον και να μην αποτελεί κίνδυνο για την υγεία και την ασφάλεια του ανθρώπου.

Όμως, δύο από τις σημαντικότερες ιδιότητες ενός φυτοφαρμάκου, από τις οποίες εξαρτάται η βιολογική και η τοξικολογική συμπεριφορά του, είναι η εκλεκτική τοξικότητα και η ικανότητα πρόσληψης και μετακίνησης στα φυτά.

Η αναγνώριση ενώσεων που να είναι τοξικές σε ένα οργανισμό ή μια κατηγορία οργανισμών δεν είναι ιδιαίτερα δύσκολη. Η δυσκολία είναι στην αναγνώριση της εκλεκτικής τοξικότητας (selective toxicity), με την οποία θα επιτευχθεί θανάτωση ή παρεμπόδιση του παρασίτου με συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου που δεν θα έχει δυσμενείς επιδράσεις στο

καλλιεργούμενο φυτό ή σε άλλους οργανισμούς, οι οποίοι θα εκτεθούν στην επίδρασή του. Η εκλεκτική τοξικότητα είναι επιθυμητή, όχι μόνο για να μειωθούν στο ελάχιστο οι κίνδυνοι φυτοτοξικότητας, αλλά και να αποφευχθούν οι δυσμενείς επιδράσεις της εφαρμογής του φαρμάκου σε άλλες μορφές ζωής και η διατάραξη της βιολογικής ισορροπίας. Από την άποψη αυτή το ιδεώδες φάρμακο θα πρέπει να έχει πολύ μικρό φάσμα δράσης, να είναι δηλαδή τοξικό μόνο σε ένα μικρό αριθμό ειδών μιας κατηγορίας οργανισμών. Βεβαίως, φάρμακα με πολύ μικρό φάσμα δράσης έχουν μικρότερο εμπορικό ενδιαφέρον, γιατί μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε ένα μικρό αριθμό περιπτώσεων και αφού προηγουμένως έχει γίνει ασφαλής προσδιορισμός του παρασίτου.

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα από την άποψη της ικανότητας κίνησης εντός των φυτών διακρίνονται σε προστατευτικά και διασυστηματικά.

Τα **προστατευτικά** (protectives) χαρακτηρίζονται εκείνα που δεν εισέρχονται και δεν κυκλοφορούν (τουλάχιστον σε σημαντικό βαθμό) στο εσωτερικό των φυτικών οργάνων και που προστατεύουν μόνο το μέρος του φυτικού σώματος επί του οποίου έχουν εναποτεθεί. Η πρόσληψή τους από τα φυτά είναι σχεδόν αμελητέα και χρησιμοποιούνται μόνο σε προληπτικές επεμβάσεις.

Τα **διασυστηματικά** (systemics), αντιθέτως, φυτοπροστατευτικά προϊόντα έχουν την ικανότητα να εισέρχονται και να κυκλοφορούν μέσα στους φυτικούς ιστούς και να μεταφέρονται και σε άλλα όργανα του φυτού. Έτσι, ένα φυτοφάρμακο για να είναι διασυστηματικό θα πρέπει: να παρουσιάζει κατάλληλη λιπόφιλη και υδατοδιαλυτή ισορροπία, ώστε να μπορεί να εισέρχεται (λιπόφιλες ιδιότητες) δια μέσου των λιπόφιλων στοιβάδων των ιστών (κηροί, εφυμενίδα) και να μετακινείται (υδρόφιλες ιδιότητες) εντός των φυτών, να παρουσιάζει εκλεκτική τονικότητα στο υποκυτταρικό επίπεδο, ώστε να μην προκαλεί φυτοτοξικότητα, και να μη διασπάται γρήγορα εντός των φυτικών ιστών, δηλαδή να έχει ικανοποιητική υπολειμματική διάρκεια. Ο κίνδυνος φυτοτοξικότητας είναι ιδιαίτερα μεγάλος στην περίπτωση των διασυστηματικών φπ, καθόσον ο χημικός παράγοντας έρχεται σε άμεση επαφή με τα κύτταρα και τους ιστούς του φυτού και καθόσον ο ξενιστής και το παράσιτο παρουσιάζουν πολλές κυτταρικές και μεταβολικές ομοιότητες. (Ζιώγας Β., 2007)

## 2.5 Χημική ταξινόμηση φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Το χρησιμοποιούμενο εύρος των φυτοφαρμάκων μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε διάφορες χημικές ομάδες, ανάλογα με την εκάστοτε βασική δραστική χημική ουσία. Οι κυριότερες από τις ομάδες φυτοφαρμάκων είναι οι εξής:

- Οργανοχλωριωμένες ενώσεις
- Οργανοφωσφορικές ενώσεις
- Καρβαμικά
- Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες
- Ενώσεις χλωρο- και αμινο- τριαζινών
- Στρομπιλουρίνες
- Διθειοκαρβαμικά
- Παράγωγα διπυριδυλίου
- Χλωροφαινόξυ-οξέα
- Πυριδίνες
- Βενζαμίδια
- Υποκατεστημένα αμίδια

- Παράγωγα νιτροανιλίνης
- Ενώσεις της ομάδας των ουριών
- Ανόργανα άλατα των μετάλλων As, Zn, Cu

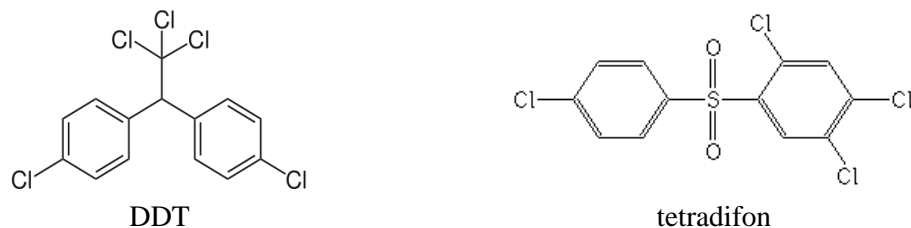
Στις επόμενες παραγράφους περιγράφονται συνοπτικά μερικές ομάδες φυτοφαρμάκων με βάση τη χημική τους δομή, στις οποίες ανήκουν και τα περισσότερα από τα εξεταζόμενα φπ της παρούσας μελέτης. (Ζιώγας Β., 2007, Αλμπάνης Τρ., 1999)

## 2.6 Εντομοκτόνα

Σε αυτά περιέχονται συνθετικές οργανικές ενώσεις με δράση στο νευρικό σύστημα του εντόμου. Οι πιο σημαντικές ομάδες συνθετικών οργανικών εντομοκτόνων είναι τα οργανοχλωριωμένα, τα οργανοφωσφορικά, τα καρβαμικά, τα πυρεθρινοειδή, και τα νεονικοτινοειδή. (Ζιώγας Β., 2007)

### 2.6.1 Οργανοχλωριωμένα

Τα οργανοχλωριωμένα (organochlorines) εντομοκτόνα (Σχήμα 2.1) είναι από τις παλαιότερες συνθετικές οργανικές ενώσεις, που έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην προστασία της γεωργικής παραγωγής και της δημόσιας υγείας μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο. Αυτή η κατηγορία εντομοκτόνων άρχισε να αναπτύσσεται ουσιαστικά με την ανακάλυψη του DDT, το οποίο θεωρείται και ο θεμέλιος λίθος της σύγχρονης χημικής αντιμετώπισης των ζωικών εχθρών των καλλιεργειών. Πρόκειται για παράγωγα οργανοχλωριωμένων υδρογονανθράκων, μεγάλης εντομοτοξικής δράσης και διάρκειας, που προσλαμβάνονται ταχύτατα από την επιδερμίδα των εντόμων λόγω της μεγάλης λιποδιαλυτότητάς τους. Χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα στο παρελθόν με θεαματικά αποτελέσματα στη χημική εντομοπροστασία των καλλιεργειών, αλλά και εναντίον παρασίτων υγειονομικής σημασίας (κουνούπια, κοριοί, ψείρες κ.ά.).



**Σχήμα 2.1** Οργανοχλωριωμένα

Ένα ακόμη οργανοχλωριωμένο φυτοφάρμακο είναι το tetradifon, το οποίο είναι μη διασυστηματικό ακαρεοκτόνο. Το tetradifon δρα κυρίως στο στάδιο της λάρβας παρεμποδίζοντας την οξειδωτική φωσφορυλίωση. Χρησιμοποιείται σε διάφορες καλλιεργείες όπως αμπέλι, φρούτα, λαχανικά, βαμβάκι και σε καλλωπιστικά φυτά.

Με την πάροδο όμως του χρόνου διαπιστώθηκαν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον, από τη χρήση των εντομοκτόνων αυτών, λόγω της μεγάλης σταθερότητάς τους και του φαινομένου της βιοσυσσώρευσης. Το μεγάλο μειονέκτημά των ενώσεων αυτών είναι ότι δεν αποδομούνται εύκολα, συσσωρεύονται στο λιπώδη ιστό, περνούν στο γάλα και τα αυγά και εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα των ζώων και του ανθρώπου. Έρευνες για πιθανή πρόκληση καρκινογένεσης

έδειξαν ότι τα περισσότερα από αυτά είναι δυνητικά καρκινογόνα. Έτσι, στη δεκαετία του '70 απαγορεύθηκε η χρήση των περισσότερων οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων σε όλες σχεδόν τις ανεπτυγμένες χώρες. Όμως, δεν φαίνεται να ισχύει το ίδιο και για τις αναπτυσσόμενες χώρες, όπου τα εντομοκτόνα αυτά εξακολουθούν να κυκλοφορούν, λόγω του χαμηλού κόστους.

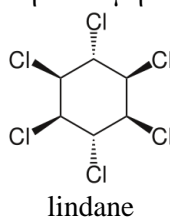
Με βάση τη χημική δομή τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα κατατάσσονται σε τέσσερις υποομάδες:

α) την υποομάδα του DDT και των παραγώγων του, β) την υποομάδα των παραγώγων του εξαχλωροκυκλοεξανίου, γ) την υποομάδα των κυκλοδιενίων και δ) την υποομάδα των πολυχλωροτερπενίων.

#### 2.6.1.1 Υποομάδα του εξαχλωροκυκλοεξανίου

Το εξαχλωροκυκλοεξάνιο (hexachlorocyclohexane, HCH) παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1825 από τον Άγγλο φυσικοχημικό Faraday, αλλά η εντομοτοξική του δράση ανακαλύφθηκε πολύ αργότερα, το 1942, στα εργαστήρια της εταιρείας ICI (Imperial Chemical Industries). Το HCH παρασκευάζεται βιομηχανικά με αντιδράσεις προσθήκης Cl στο βενζολικό δακτύλιο, παρουσία φωτός. Από τις αντιδράσεις αυτές παράγονται ισομερείς ενώσεις από τις οποίες εντομοκτόνες ιδιότητες έχει μόνο το γ-στερεοϊσομερές, το οποίο κυκλοφόρησε ως εντομοκτόνο με το κοινό όνομα lindane.

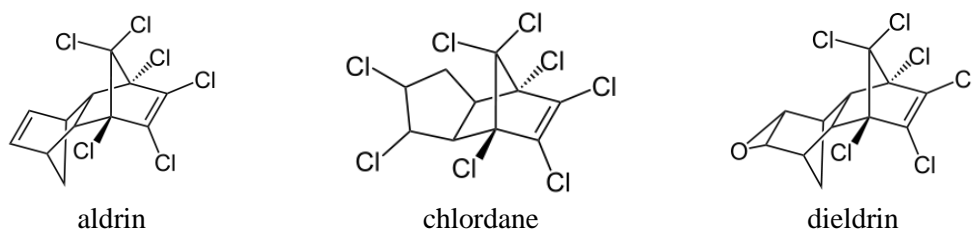
Το lindane (ή gamma-HCH, Devilin, Lintox κ.α.) (Σχήμα 2.2) δρα ως εντομοκτόνο στομάχου και επαφής, αλλά και ως ασφυκτικό. Είναι εντομοτοξικότερο του DDT για πολλά έντομα και χαρακτηρίζεται από ταχύτερη δράση. Μειονεκτεί σημαντικά στην υπολειμματική του δράση, λόγω της μεγαλύτερης πτητικότητάς του. Το lindane είναι λιγότερο τοξικό και έμμοιο από τα λοιπά οργανοχλωριωμένα. Δεν είναι φυτοτοξικό, με εξαίρεση τα κολοκυνθοειδή. Δεν επιτρέπεται η εφαρμογή του σε αγρούς που γειτνιάζουν με υδάτινους όγκους ή με επιφανειακούς υδροφόρους ορίζοντες. Απαγορεύεται η εγκατάσταση φυτείας με εδάδιμο υπόγειο μέρος πριν από παρέλευση οκτώ μηνών από την εφαρμογή του.



**Σχήμα 2.2** Εξαχλωροκυκλοεξάνια

#### 2.6.1.2 Υποομάδα των κυκλοδιενίων

Εκτός των χλωριωμένων παραγώγων των απλών αρωματικών υδρογονανθράκων της σειράς του βενζολίου, και άλλα χλωριωμένα παράγωγα σύνθετων αρωματικών ενώσεων, όπως του ναφθαλενίου, του ανθρακενίου, του ινδενίου και του καμφενίου, χρησιμοποιήθηκαν ως εντομοκτόνα και ακαρεοκτόνα στη φυτοπροστασία. Οι σημαντικότερες ενώσεις της υποομάδας αυτής, που χρησιμοποιήθηκαν στη γεωργική πράξη, είναι οι ακόλουθες: aldrin, chlordane, dieldrin (Σχήμα 2.3). Τα εντομοκτόνα αυτά ανακλύφθηκαν από τον Kearns και τους συνεργάτες του στα μέσα με τέλη της δεκαετίας του '40.



**Σχήμα 2.3** Κυκλοδιένια

Το aldrin (Aldrex, Octalene) είναι μη διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής, στομάχου και αναπνοής, που χρησιμοποιήθηκε ως προστατευτικό σπόρων και σε δολωματικούς ψεκασμούς για την καταπολέμηση εντόμων εδάφους, όπως σιδηροσκωλήκων, κοπτοσκωλήκων, γρυλλοτάλπας, μηλολόνης, ακρίδων, υλέμιας, μυρμηγκιών κ.ά.. Χρησιμοποιήθηκε επίσης στην καταπολέμηση διαφόρων φυλλοφάγων εντόμων, εναντίον κουνουπιών στα έλη και για την προστασία της ξυλείας από διάφορα ξυλοφάγα έντομα (τερμίτες).

### 2.6.2 Οργανοφωσφορικά

Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα είναι η πλέον πολυπληθής ομάδα συνθετικών οργανικών εντομοκτόνων, με ευρύ φάσμα δράσης κατά πολλών εντόμων. Τα εντομοκτόνα αυτά έτυχαν ευρύτατης εφαρμογής στη γεωργία, σχεδόν από τη λήξη του Β' Παγκοσμίου Πολέμου, ιδιαίτερα μετά τη διαπίστωση των κινδύνων χρόνιας τοξικότητας από τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα.

Γρήγορα διαπιστώθηκε ότι τα οργανοφωσφορικά παράγωγα ήταν πολύ αποτελεσματικά για την καταπολέμηση καρποφάγων διπτέρων, όπως π.χ. του δάκου της ελιάς (*Bactrocera oleae*), της μύγας της Μεσογείου (*Ceratitis capitata*), καθώς και πολλών φυτοφάγων προνυμφών λεπιδοπτέρων (πυρηνοτρήτης, καρπόκαψα) και κολεοπτέρων και εναντίον θριπών, ακρίδων, κοκκοειδών και άλλων φυτοπαρασίτων. Οι ενώσεις αυτές είναι πολύ αποτελεσματικές και για την καταπολέμηση πολλών φυτοφάγων ακάρεων, σε αντίθεση με τα περισσότερα οργανοχλωριωμένα τα οποία δεν είναι τοξικά στα ακάρεα.

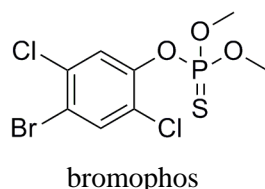
Η ευρεία εφαρμογή των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων, τα οποία υποκατέστησαν σχεδόν πλήρως τα οργανοχλωριωμένα, οφείλεται κυρίως στις φυσικοχημικές και βιολογικές τους ιδιότητες. Σε γενικές γραμμές χαρακτηρίζονται από υψηλή εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο δράση, έχουν ευρύ φάσμα δράσης, μικρή υπολειμματική διάρκεια και σχετικά γρήγορη αποδόμηση σε μεταβολικά προϊόντα μη τοξικά για τον άνθρωπο και τα ζώα. Πολλά από αυτά επιδεικνύουν διασυστηματικές ιδιότητες ή τοπική διεισδυτική δράση εισερχόμενα και διακινούμενα εντός των ιστών των φυτών. Τέλος, η κίνηση στο περιβάλλον είναι πρακτικά αμελητέα, αφού προσροφώνται ισχυρά στα κολλοειδή του εδάφους.

Από άποψη χημικής δομής, οι οργανοφωσφορικές ενώσεις είναι προϊόντα του πεντασθενούς τετραεδρικού φωσφόρου, από τις οποίες οι πιο συνήθεις στη γεωργία είναι κυρίως οι εστέρες του φωσφορικού, του φωσφονικού (φωσφορώδους), του θειοφωσφορικού, του θειονοφωσφορικού και του πυροφωσφορικού οξέος.

Η πρώτη διερεύνηση της εντομοτοξικής συμπεριφοράς των οργανοφωσφορικών εστέρων έγινε το 1934 από τους Γερμανούς χημικούς Sohrader και Kukenthal. Έτσι, στις αρχές της δεκαετίας του '40 ανακαλύφθηκαν οι ενώσεις dimefox και schradan και κατά το τέλος του 1944 ανακοινώθηκε η σύνθεση του πρώτου οργανοφωσφορικού γεωργικού εντομοκτόνου του parathion μιας ουσίας, που αρχικά έγινε γνωστή με τον κωδικό αριθμό 605 και περίπου τέσσερα



χρόνια αργότερα κυκλοφόρησε ως εμπορικό σκεύασμα. Μετά από διαδοχικές συνθέσεις ανακαλύφθηκε το bromophos (Σχήμα 2.4), ένας οργανοφωσφορικός εστέρας με LD<sub>50</sub> = 4000 mg/kg. Το εντομοκτόνο αυτό λόγω της πολύ μικρής οξείας τοξικότητας του στα θηλαστικά χρησιμοποιείται και για την καταπολέμηση εκτοπαρασίτων κατοικίδιων ζώων, επιπλέον της χρήσης του ως γεωργικού εντομοκτόνου και ακαρεοκτόνο.

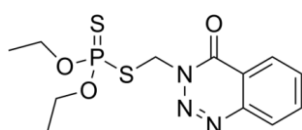


**Σχήμα 2.4** Οργανοφωσφορικά

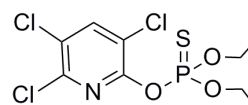
Οι οργανοφωσφορικοί εστέρες λόγω της πολύπλοκης χημικής τους δομής παρουσιάζουν δυσκολίες στην καθιέρωση ενός ενιαίου συστήματος ονοματολογίας και ταξινόμησης. Για το σκοπό αυτό είχαν προταθεί κατά καιρούς διάφορα συστήματα ταξινόμησης, τα οποία όμως δεν συμφωνούσαν απόλυτα μεταξύ τους ονοματολογικά. Ένας γενικά αποδεκτός, απλός και πρακτικός τρόπος διάκρισης των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων είναι η ταξινόμησή τους με βάση τη χημική δομή σε τρεις κύριες υποομάδες τα αλειφατικά, τα αρωματικά και τα ετεροκυκλικά παράγωγα.

#### 2.6.2.1 Ετεροκυκλικά οργανοφωσφορικά παράγωγα

Οι ενώσεις της υποομάδας αυτής χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενός ετεροκυκλικού δακτυλίου με άζωτο, θείο ή οξυγόνο στο μόριό τους. Τα ετεροκυκλικά οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα έχουν γενικά μεγαλύτερη υπολειμματική δράση σε σχέση με τα αλειφατικά και αρωματικά παράγωγα. Στην υποομάδα των ετεροκυκλικών οργανοφωσφορικών παραγώγων ανήκουν οι ακόλουθες ενώσεις: azamethlphos, azinphos ethyl, azinphos methyl, chlorpyrifos, chlorpyrifos-methyl, coumaphos (Σχήμα 2.5).



azinphos ethyl



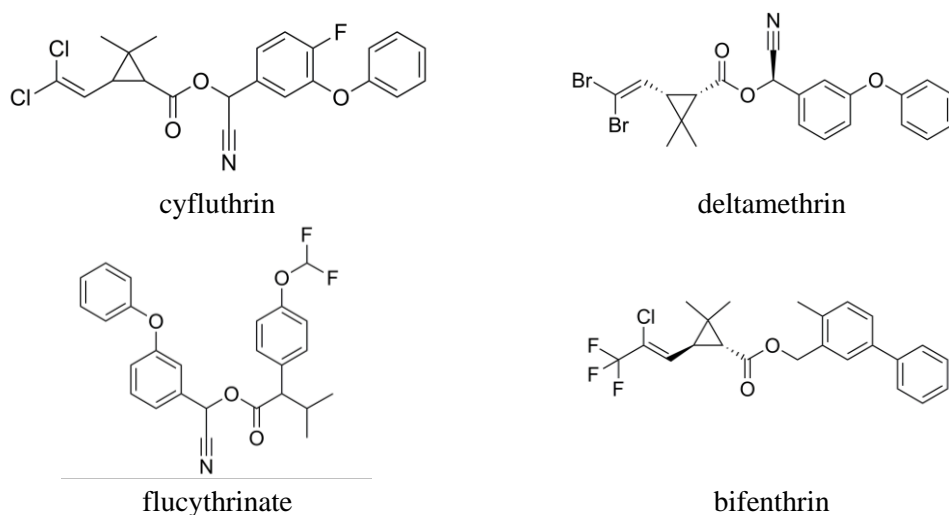
chlorpyrifos

**Σχήμα 2.5** Ετεροκυκλικά οργανοφωσφορικά παράγωγα

Το chlorpyrifos (chlorpyrifos-ethyl) εισάχθηκε στη φυτοπροστασία στα μέσα της δεκαετίας του 60 με το εμπορικό όνομα Dursban. Πρόκειται για μη διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής, στομάχου και ασφυκτικό, ευρέως φάσματος δράσης, αποτελεσματικό κατά κολεοπτέρων, διπτέρων, ομοπτέρων και λεπιδοπτέρων σε πολλές καλλιέργειες και για τον έλεγχο εντόμων υγειονομικής σημασίας.

### 2.6.3 Πυρεθρινοειδή

Τα πυρεθρινοειδή (pyrethroids) (Σχήμα 2.6) ή συνθετικές πυρεθρίνες είναι ενώσεις παράγωγα της φυσικής πυρεθρίνης I, που παραλαμβάνεται από τις ταξιανθίες του φυτού *Tanacetum* (*Chrysanthemum*, *Pyrethrum*) *cinerariaefolium*, γνωστό ως "πύρεθρο".



Σχήμα 2.6 Πυρεθρινοειδή

Τα πυρεθρινοειδή εντομοκτόνα και ακαρεοκτόνα, ιδιαίτερα εκείνα που εμφανίστηκαν από τα μέσα της δεκαετίας του '70, χαρακτηρίζονται από τις καλές ιδιότητες των φυσικών πυρεθρινών και επιπλέον παρουσιάζουν μεγαλύτερη φωτοσταθερότητα, ιδιότητα που τους προσδίδει ικανή υπολειμματική διάρκεια. Έχουν πολύ μεγαλύτερη εντομοτοξική δράση, ιδιότητα που τους επιτρέπει τη μείωση των δόσεων και του αριθμού των επεμβάσεων. Στον άνθρωπο διασπώνται πολύ σύντομα προς μη τοξικά παράγωγα και έτσι είναι πρακτικά ακίνδυνα. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές δόσεις, δίνει τη δυνατότητα εφαρμογής τους όχι μόνο στη γεωργία αλλά και στη δημόσια υγεία για απεντομώσεις σε κατοικημένους χώρους, στάβλους, κ.λπ. Όμως, παρά τα πολλά πλεονεκτήματα των πυρεθρινοειδών, οι χημικές αυτές ενώσεις είναι επικίνδυνες για τα ψάρια, είναι ισχυρώς μελισσοτοξικές και οι περισσότερες από αυτές επηρεάζουν την ωφέλιμη εντομοπανίδα. Χρειάζεται επομένως ιδιαίτερη προσοχή κατά τη χρήση τους σε περιοχές που γειτνιάζουν με ποταμούς, λίμνες, ή άλλους υδροβιότοπους, καθώς και κατά την ανθοφορία των φυτών. Από άποψη χημικής δομής πρόκειται για εστέρες του χρυσανθεμικού οξέος, κύριου συστατικού των φυσικών πυρεθρινών I και II, ή παραγώγων του με διάφορες αλκοόλες. Σχεδόν στο σύνολό τους περιέχουν ένα έως τρία ασύμμετρα άτομα άνθρακα και επομένως προκύπτουν 2-8 ισομερή, η εντομοκτόνος δράση των οποίων διαφέρει ανάλογα με το ισομερές.

Το cyfluthrin είναι μη διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου που εισάχθηκε στη γεωργική πράξη το 1983 με το εμπορικό όνομα Baythroid και στη δημόσια υγεία με τα ονόματα Baygon aerosol και Solfac. Χαρακτηρίζεται από γρήγορη (knockdown) δράση και μεγάλη υπολειμματική διάρκεια. Είναι αποτελεσματικό εναντίον πολλών λεπιδοπτέρων, κολεοπτέρων και ομοπτέρων στα σιτηρά, το βαμβάκι, τα οπωροφόρα και τα κηπευτικά. Είναι επίσης αποτελεσματικό και εναντίον ακρίδων. Χρησιμοποιήθηκε επίσης στην καταπολέμηση εντόμων υγειονομικής σημασίας, σε αποθηκευμένα γεωργικά προϊόντα και εναντίον εκτοπαρασίτων των ζώων.

Το deltamethrin είναι μη διασυστηματικό ισχυρό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου, γνωστό με το εμπορικό όνομα Decis. Είναι αποτελεσματικό σε ευρύ φάσμα εντόμων κολεοπτέρων, λεπιδοπτέρων, ημιπτέρων, θυσανοπτέρων, σε πολλές καλλιέργειες. Είναι επίσης αποτελεσματικό εναντίον ακρίδων και άλλων εντόμων εδάφους (Noctuidae, Scarabaeidae, Elateridae), εντόμων αποθηκευμένων γεωργικών προϊόντων και ξυλείας, καθώς και εκτοπαρασίτων (Muscidae, Tabanidae, Ixodidae και ακάρεων) των αγροτικών ζώων.

Το flucythrinate είναι μη διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου που πρωτοεμφανίστηκε το 1982 με το εμπορικό όνομα Cybolt. Είναι ευρέως φάσματος εντομοκτόνο αποτελεσματικό για τον έλεγχο μασητικών και μυζητικών εντόμων σε πολλές καλλιέργειες. Η αποτελεσματικότητά του σε υψηλές θερμοκρασίες είναι μεγαλύτερη εκείνης άλλων πυρεθρινοειδών. Επίσης παρουσιάζει δράση και σε ακάρεα, αλλά και σε πολλά έντομα ως απωθητικό.

Το bifenthrin είναι μη διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου και παρασκευάστηκε για πρώτη φορά το 1985. Είναι ευρέως φάσματος εντομοκτόνο, αποτελεσματικό σε αφίσεις, σκόληκες, θρύπες, αραχνοειδή κα. Εφαρμόζεται σε καλλιέργειες βαμβακιού, σιτηρών, φρούτων και λαχανικών.

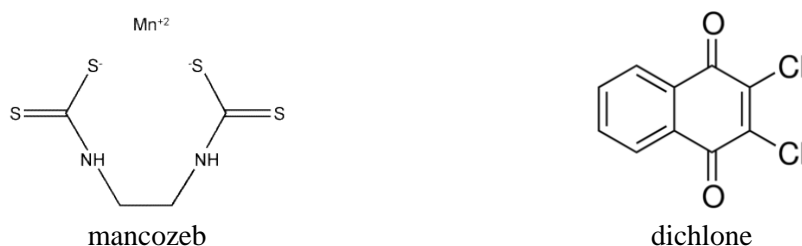
## 2.7 Μυκητοκτόνα

Στην περιοχή των μυκητοκτόνων βρίσκονται σημαντικές ομάδες φυτοφαρμάκων, όπως τα φθαλιμίδια, οι στρομπιλουρίνες, τα δικαρβοξυμιδικά, τα τριαζολικά κ.ά. (Ζιώγας Β., 2007).

### 2.7.1 Οργανικές προστατευτικές ενώσεις πολλαπλής δράσης

Η περίοδος των οργανικών προστατευτικών μυκητοκτόνων άρχισε ουσιαστικά το 1934 με την ανακάλυψη των διθειοκαρβαμιδικών από τους Tisdale και Williams. Τα μυκητοκτόνα αυτά δεν είναι φυτοτοξικά και έχουν μηδαμινή οξεία τοξικότητα στα θηλαστικά σε σύγκριση με τα μυκητοκτόνα, που βασίζονται σε μεταλλικό ιόν. Τα οργανικά προστατευτικά μυκητοκτόνα είναι χημικές ενώσεις γενικής μάλλον τοξικότητας στο υποκυτταρικό επίπεδο και από άποψη εκλεκτικότητας είναι μια “γενιά” πίσω από τα αντιβιοτικά. Η περίοδος της εκλεκτικότητας στο πεδίο των μυκητοκτόνων ουσιαστικά άρχισε στο δεύτερο μισό της δεκαετίας του 1960 με την ανακάλυψη των διασυστηματικών.

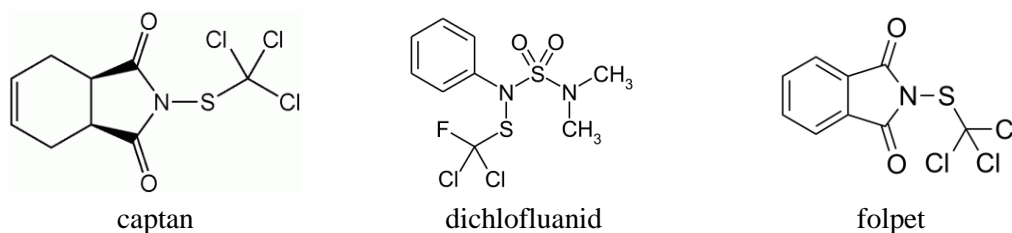
Σημαντικές ομάδες οργανικών προστατευτικών μυκητοκτόνων (Σχήμα 2.7), που παρεμποδίζουν πολλές θέσεις του κυτταρικού μεταβολισμού, είναι τα διθειοκαρβαμιδικά (π.χ. maneb και mancozeb), τα φθαλιμίδια και συγγενή φαινυλοσουλφαμίδια και οι κινόνες (π.χ. chloranil και dichlone).



Σχήμα 2.7 Οργανικές προστατευτικές ενώσεις πολλαπλής δράσης

### 2.7.1.1 Φθαλιμίδια και συγγενή φαινυλοσουλφαμίδια

Τα προστατευτικά αυτά μυκητοκτόνα (Σχήμα 2.8), από άποψη γεωργικής σημασίας, έρχονται αμέσως μετά τα διθειοκαρβαμιδικά. Από χημική άποψη είναι παράγωγα φθαλιμιδίων ή φαινυλοσουλφαμιδίων, που το μόριό τους χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενός πολυαλογονωμένου αλκυλίου ενωμένου με θείο. Το πολυαλογονωμένο αυτό αλκύλιο είναι και υπεύθυνο για τη μυκητοτοξικότητα. Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι των φθαλιμιδίων είναι το captan, το folpet, και το captafol.



**Σχήμα 2.8** Φθαλιμίδια και συγγενή φαινυλοσουλφαμίδια

Το captan (Captan Captec, Criptan, Merpan κ.α.), το folpet (Acryptan, Foldan, Folpan) και το captafol (Difoltan, Difolatan, Foltaf), είναι προστατευτικά μυκητοκτόνα αποτελεσματικά για πολλές ασθένειες των οπωροφόρων (*Venturia inaequalis*), της αμπέλου (*Plasmopara viticola*, *Botrytis cinerea*), των κηπευτικών και των καλλωπιστικών (*B. cinerea*, *Phytophthora infestans*, *Alternaria solani*, *Pythium* sp., *Thielaviopsis* sp.).

Σημαντικά φαινυλοσουλφαμίδια (phenylsulfamides) είναι το dichlofluanid και το tolylfluanid, που χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη φθορίου στο μόριό τους.

Το dichlofluanid και το tolylfluanid είναι μυκητοκτόνα ευρέως φάσματος και έχουν χρήσεις παρόμοιες με το captan.

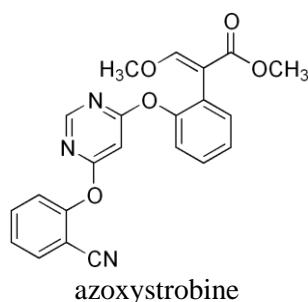
Τα τελευταία όμως χρόνια τα μυκητοκτόνα της ομάδας των φθαλιμιδίων αναγνωρίστηκαν σαν γενικά μεταλλαξιγόνα και τερατογόνα. Πειράματα με διπλοειδή στελέχη του μύκητα *Aspergillus nidulans* έδειξαν ότι τα μυκητοκτόνα αυτά προκαλούν αύξηση των μιτωτικών ανασυνδυασμών. Είναι πιθανό να έχουμε μείωση της γεωργικής χρησιμοποίησής τους. Ήδη έχει απαγορευθεί η χρήση του captafol σε πολλές χώρες, συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας.

### 2.7.2 Παρεμποδιστές συστημάτων παραγωγής ενέργειας

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί σημαντικά μυκητοκτόνα που παρεμποδίζουν την παραγωγή ενέργειας στα κύτταρα των μυκήτων με δράση στο σύμπλοκο III. Ήδη μεγάλος αριθμός μυκητοκτόνων της ομάδας αυτής έχουν πάρει έγκριση κυκλοφορίας σε πολλές χώρες, όπως και στη χώρα μας, για μεγάλο αριθμό παθογόνων σε πολλές καλλιέργειες. Τα μυκητοκτόνα αυτά διακρίνονται σε Q<sub>o</sub> (Quinone "outside") και Q<sub>i</sub> (Quinone "inside") παρεμποδιστές.

### 2.7.2.1 Στρομπιλουρίνες ή μεθοξυακρυλικά

Οι στρομπιλουρίνες (strobilurins, Σχήμα 2.9) ή β-μεθοξυακρυλικά (β-methoxyacrylates) είναι η πρώτη ομάδα γεωργικών μυκητοκτόνων με εξειδικευμένη δράση στο σύμπλοκο III της αναπνευστικής αλυσίδας, που εμφανίστηκε στη γεωργική πράξη το 1996. Οι ενώσεις αυτές προέκυψαν ως παράγωγα των φυσικών ενώσεων strobilyrins, oudemansins και mycothiazol, που παράγονται από διάφορα είδη μυκήτων και βακτηρίων. Πρόκειται για ενώσεις τοξικές σε ένα μεγάλο αριθμό μυκήτων και ζυμών, ενώ δεν έχουν σημαντική δράση εναντίον βακτηρίων.

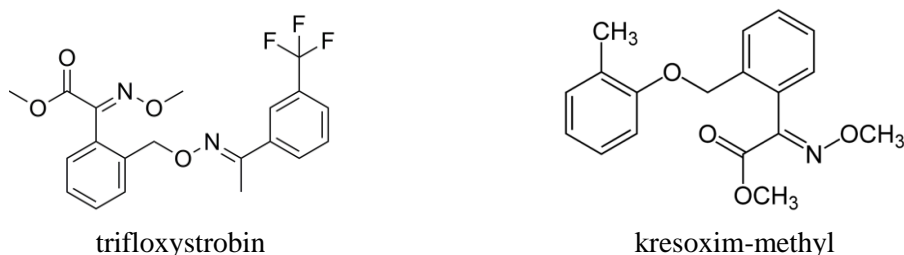


Σχήμα 2.9 Στρομπιλουρίνες

Η χρησιμοποίηση όμως των ίδιων των φυσικών προϊόντων στην πράξη δεν ήταν δυνατή, επειδή διασπώνται από το φως και είναι σχετικά πτητικά. Έτσι άρχισε από πολλές εταιρίες γεωργικών φαρμάκων η χημική σύνθεση φωτοσταθερών και λιγότερο πτητικών μορίων και προέκυψαν και άλλες χημικές υποομάδες πλην των στρομπιλουρινών, όπως τα μεθοξυιμινοοξικά, τα μεθοξυιμινοακεταμίδια, τα μεθοξυκαρβαμιδικά, οι διυδροδιοξαζίνες και οι αζολόνες.

### 2.7.2.2 Μεθοξυιμινοοξικά

Στην υποομάδα των μεθοξυιμινοοξικών (methoxyiminoacetates ή oximinoacetates) υπάγονται τα μυκητοκτόνα trifloxystrobin και kresoxim-methyl (Σχήμα 2.10).



Σχήμα 2.10 Μεθοξυιμινοοξικά

Το kresoxim-methyl είναι το πρώτο μυκητοκτόνο της ομάδας των Qo παρεμποδιστών, που εισάχθηκε στη γεωργική πράξη στα μέσα της δεκαετίας του '90. Χαρακτηρίζεται από προληπτική και θεραπευτική δράση και μεγάλη υπολειμματική διάρκεια. Χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση του φουζικλαδίου της μηλιάς (*Venturia inaequalis*) και της αχλαδιάς (*V. pirina*), του ωιδίου των μηλοειδών (*Podosphaera leucotricha*), της αμπέλου (*Uncinula necator*), των κολοκυνθοειδών (*Sphaerotheca fuliginea*, *Erysiphe cichoracearum* κά.).

Το trifloxystrobin είναι διελασματικό, ευρέως φάσματος μυκητοκτόνο με προληπτική και θεραπευτική δράση, που εισάχθηκε στη γεωργική πράξη στα τέλη της δεκαετίας του '90. Είναι

αποτελεσματικό σε ευρύ φάσμα μυκήτων (Ασκομύκητες, Αδηλομύκητες και Βασιδιομύκητες) και Ωομυκήτων σε πολλές καλλιέργειες.

### 2.7.3 Ενώσεις, που προκαλούν βλάβες στη δομή των κυτταρικών μεμβρανών

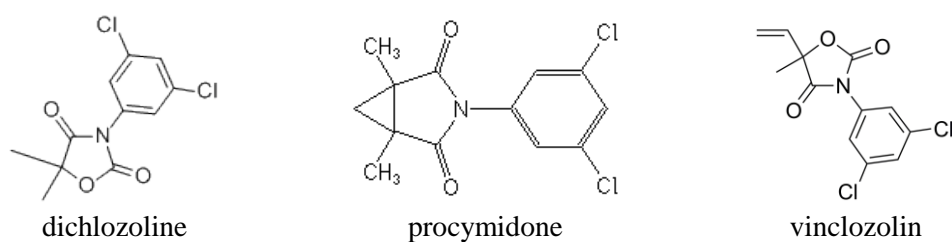
Στην ομάδα αυτή ανήκουν τα επιφανειοδραστικά, τα πολυένια, η ομάδα των αρωματικών υδρογονανθράκων, τα δικαρβοξιμιδικά και τα φαινυλοπυρρολικά.

#### 2.7.3.1 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες, δικαρβοξιμιδικά και φαινυλοπυρρολικά

Στην ομάδα αυτή υπάρχουν πολλά μυκητοκτόνα που είναι αποτελεσματικά ως σύνολο για την καταπολέμηση μυκήτων των γενών *Rhizoctonia*, *Sclerotinia*, *Monilinia*, *Botrytis*, *Ustilago*, *Tilletia*, *Fusarium* κ.α. Υπάρχουν όμως διαφορές μεταξύ των μελών της ομάδας ως προς το φάσμα δράσης. Γενικά, η δράση του κάθε μέλους περιορίζεται σε μάλλον λίγες κατηγορίες μυκήτων.

Η υπαγωγή των διαφορετικών, από άποψη χημικής δομής, μυκητοκτόνων στην ίδια ομάδα βασίστηκε στη διαπίστωση ότι η δημιουργία (με μετάλλαξη) ανθεκτικότητας από ένα ευαίσθητο μύκητα σε ένα μέλος της ομάδας, συνεπάγεται πάντα ανθεκτικότητα σε όλα τα μέλη. Αργότερα διαπιστώθηκε και μια δεύτερη κοινή επίδραση όλων αυτών των μυκητοκτόνων, που είναι η αύξηση της συχνότητας μιτωτικών ανασυνδυασμών σε διπλοειδή στελέχη του *Aspergillus nidulans*. Μελέτη των προϊόντων ανασυνδυασμού έδειξε ότι τα μυκητοκτόνα της ομάδας αυτής προκαλούν θραύσεις των χρωματοσωμάτων ή ότι παρεμποδίζουν τον αποχωρισμό των θυγατρικών χρωμοσωμάτων κατά τη μίτωση.

Τα μυκητοκτόνα της υποομάδας των δικαρβοξιμιδικών (Σχήμα 2.11) εμφανίστηκαν στα τέλη περίπου της δεκαετίας του '70, μετά την ανακάλυψη της αντιμικροβιακής δράσης των 3-phenyl-oxazolidine-2,4-diones και συγγενών μορίων και χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως προστατευτικά μυκητοκτόνα για την καταπολέμηση μυκήτων των γενών *Sclerotinia*, *Monilinia*, *Sclerotium*, *Alternaria*, *Phoma* και κυρίως του *Botrytis*. Η επικράτηση ανθεκτικών στα βενζιμιδαζολικά στελεχών του *B. cinerea* έδωσε την κατάλληλη ευκαιρία στα μυκητοκτόνα αυτά να κερδίσουν γρήγορα μια σημαντική θέση στην αγορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Δυστυχώς όμως, πολύ γρήγορα διαπιστώθηκε η εμφάνιση στελεχών του παθογόνου ανθεκτικών και στα δικαρβοξιμιδικά μυκητοκτόνα. Μελέτες της δράσης των μυκητοκτόνων αυτών έδειξαν ότι η μυκητοτοξικότητά τους οφείλεται κυρίως στους χλωρο-υποκαταστάτες στις θέσεις 3 και 5 του βενζολικού δακτυλίου και των μεθυλοομάδων του οξαζολιδινικού δακτυλίου.



Σχήμα 2.11 Δικαρβοξιμιδικά

Η πρώτη δραστική ένωση της ομάδας των δικαρβοξυμιδικών ήταν το dichlozoline που εισήχθηκε στη γεωργική πράξη με το εμπορικό όνομα Scler. Η αναζήτηση για ενώσεις της ομάδας αυτής με μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα έδωσε τη δυνατότητα ανακάλυψης νέων δραστικών ουσιών. Έτσι, πολύ σύντομα ανακαλύφθηκαν και αναπτύχθηκαν νέα δικαρβοξυμιδικά μυκητοκτόνα, όπως το chlozolate, το iprodione, το procymidone και το vinclozolin.

Το vinclozolin είναι προστατευτικό και θεραπευτικό μυκητοκτόνο και εφαρμόζεται για την καταπολέμηση μυκήτων στο αμπέλι, σε φρούτα και λαχανικά. Κυρίως αντιμετωπίζει τους δύο κοινούς μύκητες *Botrytis cinerea* και *Sclerotinia sclerotiorum*.

Το procymidone (Sumiscler) είναι προστατευτικό και θεραπευτικό μυκητοκτόνο που χαρακτηρίζεται από σημαντική διελεσματική κίνηση και αντισποριογόνο δράση. Είναι κατάλληλο για την καταπολέμηση ειδών των γενών *Botrytis*, *Alternaria* και *Sclerotinia* στα κηπευτικά, το αμπέλι και τα καλλωπιστικά. Επίσης, χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση της φαιάς σήψης (*Monilinia fructicola*) στα μηλοειδή και τα πυρηνόκαρπα.

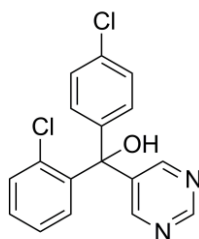
#### 2.7.4 Παρεμποδιστές της βιοσύνθεσης εργοστερόλης (EBIs) ή στερολών (SBI) των κυτταρικών μεμβρανών

Οι παρεμποδιστές της βιοσύνθεσης εργοστερόλης αποτελούν μία μεγάλη και σημαντική ομάδα διασυστηματικών μυκητοκτόνων, που έκαναν την εμφάνισή τους περί τα τέλη της δεκαετίας του '60. Από τότε μέχρι σήμερα τα φπ αυτά έχουν αποτελέσει αντικείμενο εκτεταμένων ερευνών. Είναι μυκητοκτόνα χρήσιμα τόσο στη γεωργική πράξη όσο και στην ιατρική και κτηνιατρική για τον έλεγχο δερματομυκητιάσεων στον άνθρωπο και στα ζώα. Οι SBI, που χρησιμοποιούνται στη γεωργική πράξη χαρακτηρίζονται από την παρουσία ενός αζωτο-ετεροδακτυλίου στο μόριό τους, που μπορεί να είναι ακόρεστος ή κορεσμένος.

##### 2.7.4.1 Πυριμιδινικά

Γνωστά μυκητοκτόνα της υποομάδας των πυριμιδινικών (pyrimidines) είναι οι ενώσεις fenarimol και nuarimol.

Το fenarimol (Σχήμα 2.12) είναι από τα πιο γνωστά μυκητοκτόνα της ομάδας των SBI. Ανακαλύφθηκε το 1975 και εμφανίστηκε στη γεωργική πράξη με τα εμπορικά ονόματα Rimidin και Rubigan. Χαρακτηρίζεται από διασυστηματική κίνηση, και χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση του ωιδίου στα μηλοειδή, τα πυρηνόκαρπα, τα κηπευτικά, τα καλλωπιστικά και του φουζικλαδίου και της σεπτορίωσης των μηλοειδών.

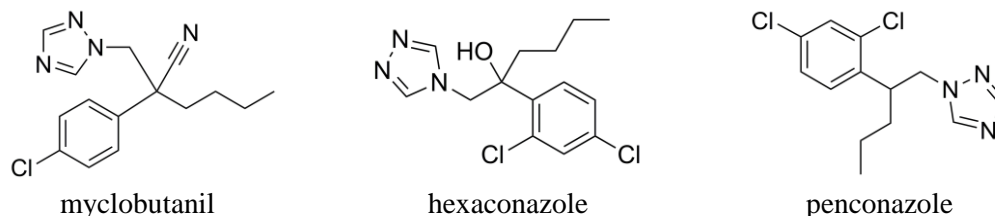


fenarimol

Σχήμα 2.12 Πυριμιδινικά

#### 2.7.4.2 Τριαζολικά

Το hexaconazole (Σχήμα 2.13) (Anvil, Planete) είναι αποτελεσματικό σε μύκητες, όπως *Podosphaera leucotricha* και *Venturia inaequalis* στα μηλοειδή, *Guignardia bidwellii* και *Uncinula necator* στο αμπέλι. Χρησιμοποιείται επίσης κατά πολλών Ασκομυκήτων και Βασιδιομυκήτων σε πολλές καλλιέργειες.



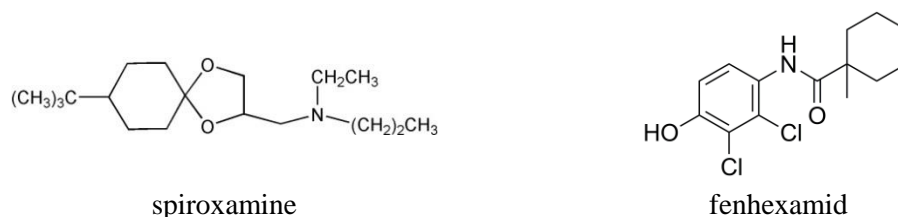
Σχήμα 2.13 Τριαζολικά

Το myclobutanil (Σχήμα 2.13) εμφανίστηκε στη γεωργική πράξη το 1989 με το εμπορικό όνομα Systhane. Είναι αποτελεσματικό εναντίον Ασκομυκήτων, Βασιδιομυκήτων και Αδηλομυκήτων σε πολλές καλλιέργειες. Χρησιμοποιείται κατά του ωιδίου και φουζικλαδίου των μηλοειδών, του ωιδίου της αμπέλου, των πυρηνοκάρπων και των κολοκυνθοειδών, των ωιδίων και σκωριάσεων των καλλωπιστικών, και κατά εδαφογενών παθογόνων στα σιτηρά, το βαμβάκι, το ρύζι και τον αραβόσιτο.

Το penconazole (Σχήμα 2.13) εμφανίστηκε στη γεωργική πράξη το 1983 με το εμπορικό όνομα Toras. Χαρακτηρίζεται από προληπτική και θεραπευτική δράση και χρησιμοποιείται κυρίως ως ωιδιοκτόνο σε πολλές καλλιέργειες.

#### 2.7.4.3 Άλλοι παρεμποδιστές βιοσύνθεσης στερόλης

Η βιοσύνθεση της εργοστερόλης παρεμποδίζεται στους μυκλιακούς μύκητες και τις ζύμες και από ενώσεις με διαφορετική χημική δομή από τους κύριους SBI. Τέτοιες ενώσεις είναι τα μυκητοκτόνα spiroxamine και fenhexamid (Σχήμα 2.14) των ομάδων των σπυροκεταλαμινών και υδροξυανιλιδίων αντίστοιχα, καθώς και οι αλλυλαμίνες και αζαστερόλες που χρησιμοποιούνται στην ιατρική και κτηνιατρική για την αντιμετώπιση δερματομυκητιάσεων.



Σχήμα 2.14 Σπυροκεταλαμίνες και Υδροξυανιλιδία

Το fenhexamid, είναι ένα νέο βοτρυδιοκτόνο που εισήχθη στη γεωργική πράξη με το εμπορικό όνομα Teldor. Είναι αποτελεσματικό για την καταπολέμηση του *Monilia* sp. Και άλλων παθογόνων ασκομυκήτων σε αμπέλι, μηλοειδή, εσπεριδοειδή και καλλωπιστικά.



## 2.8 Ζιζανιοκτόνα

Στην περιοχή των ζιζανιοκτόνων βρίσκονται σημαντικές ομάδες φυτοφαρμάκων, όπως τα βενζονιτρίλια, οι δινιτροανιλίνες και οι διφαινυλαιθέρες, τα οποία παρουσιάζονται συνοπτικά παρακάτω. (Ζιώγας Β., 2007)

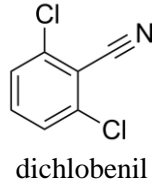
### 2.8.1 Παρεμποδιστές της βιοσύνθεσης του κυτταρικού τοιχώματος

Το κυτταρικό τοίχωμα περιβάλλει το κυτόπλασμα, προστατεύει την κυτοπλασματική μεμβράνη από μηχανική ή ωσμωτική πίεση και γενικά προσδίδει στα φυτικά κύτταρα μηχανική αντοχή, ελαστικότητα και σχήμα. Αποτελεί, επίσης, μια οδό για τη μετακίνηση ουσιών από και προς το κύτταρο. Το κυτταρικό τοίχωμα μπορεί να εκτείνεται, να αυξάνει σε μέγεθος και να μετασχηματίζεται κατά την πορεία διαφοροποίησης και αύξησης των κυττάρων σε συντονισμό με την αύξηση του κυτοπλάσματος και των χυμοτοπίων. Ο σχηματισμός και η μορφογένεση του κυτταρικού τοιχώματος αρχίζει από τις φάσεις της πυρηνικής και κυτταρικής διαίρεσης και ολοκληρώνεται μετά τη διαφοροποίηση και περάτωση της αύξησης του κυττάρου.

#### 2.8.1.1 Βενζονιτρίλια

Στην ομάδα των βενζονιτριλίων (benzotrioles) υπάγονται ζιζανιοκτόνα εδάφους, αποτελεσματικά στην αντιμετώπιση μεγάλου αριθμού αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων. Η δράση των ζιζανιοκτόνων αυτών στη βιοσύνθεση της κυτταρίνης έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή της αύξησης των φυτικών κυττάρων και κατά συνέπεια των νεαρών φυτών. Η υπολειμματική τους διάρκεια στο έδαφος κυμαίνεται από 6 μέχρι και 10 μήνες. Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της ομάδας αυτής είναι τα ζιζανιοκτόνα chlorthiamid και dichlobenil.

Το dichlobenil (Σχήμα 2.15) είναι διασυστηματικό, προφυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που εμφανίστηκε στη γεωργική πράξη τη δεκαετία του '60. Είναι αποτελεσματικό εναντίον ετήσιων και πολυετών ζιζανίων σε ξυλώδη καλλωπιστικά, στο αμπέλι, τα μηλοειδή, τα πυρηνόκαρπα, τα εσπεριδοειδή, την καρυδιά, καρποφόρους θάμνους, φυτώρια δασικών ειδών και χλοοτάπητες. Η εφαρμογή του θα πρέπει να γίνεται το χειμώνα και σε δένδρα ηλικίας τουλάχιστον 4 ετών. Επίσης χρησιμοποιείται ως καθολικό ζιζανιοκτόνο σε ακαλλιέργητες εκτάσεις, καθώς και για τον έλεγχο υδροχαρών φυτών σε αρδευτικά κανάλια, λίμνες κ.α. Παρεμποδίζει τη μεριστωματική διαίρεση κατά την έναρξη της βλάστησης των σπόρων, προκαλώντας ανάσχεση της αύξησης των φυτών και της επιμήκυνσης του ριζιδίου. Τα ζιζάνια εμφανίζουν συμπτώματα διόγκωσης των ιστών και αλλαγή του χρώματος των αναπτυσσόμενων άκρων, αρχικά προς το καστανό και αργότερα μελανό. Χαρακτηρίζεται από υψηλή πητικότητα και γι' αυτό συνιστάται η άμεση ενσωμάτωσή του στο έδαφος. Στα φυτά μεταβολίζεται με υδροξυλίωση σχηματίζοντας υδροξυ-2,6- διχλωροβενζονιτρίλια. Μερικά υδροξυ-βενζονιτρίλια είναι αποζεύκτες της οξειδωτικής φωσφορυλίωσης, με αποτέλεσμα στα φυτά στα οποία μεταβολίζεται σε σημαντικό βαθμό παρατηρείται μια επιπρόσθετη ζιζανιοκτόνος δράση που οφείλεται στα υδροξυλωμένα προϊόντα μεταβολισμού του μορίου.



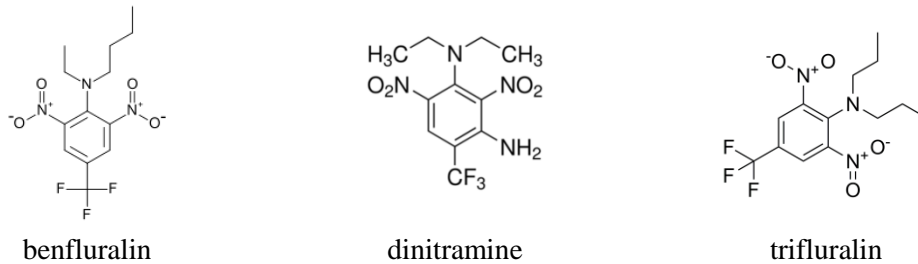
**Σχήμα 2.15** Βενζονιτρίλια

### 2.8.2 Παρεμποδιστές διαίρεσης κυττάρων

Τρεις κατηγορίες ζιζανιοκτόνων διακρίνονται στην ομάδα των παρεμποδιστών της διαίρεσης των κυττάρων και της μεριστωματικής αύξησης: εκείνα που παρεμποδίζουν τον πολυμερισμό της τομπουλίνης, εκείνα που παρεμβαίνουν στο κέντρο οργάνωσης των μικροσωληνίσκων και εκείνα που η δράση τους στη διαίρεση των κυττάρων δε φαίνεται να οφείλεται σε άμεση παρεμπόδιση του σχηματισμού της μιτωτικής ατράκτου.

#### 2.8.2.1 Δινιτροτριφλουραλίνες

Αντιπροσωπευτικά ζιζανιοκτόνα της υποομάδας των τριφλουραλινών είναι οι ενώσεις benfluralin, dinitramine, ethalfluralin, fluchloralin, prodiamine, profluralin και trifluralin (Σχήμα 2.16).



**Σχήμα 2.16** Δινιτροτριφλουραλίνες

Το trifluralin (Treflan, Olitref, Trigard κ.α.) είναι ζιζανιοκτόνο εδάφους, που χρησιμοποιείται προσπαρτικά ή προφυτρωτικά με ενσωμάτωση στο έδαφος, για τον έλεγχο πολλών ετήσιων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων σε σταυρανθή (λάχανο, κουνουπίδι), σολανώδη (τομάτα, πιπεριά), ψυχανθή (φασόλι, κουκί, αραχίδα, σόγια), βολβώδη (κρεμμύδι, σκόρδο), φυλλώδη λαχανικά (μαρούλι), καρότο, αγκινάρα, αμπέλι, φράουλα, εσπεριδοειδή, ηλιάνθο, καλλωπιστικά, βαμβάκι, ζαχαρότευτλα, ζαχαροκάλαμο και σε δασικά. Στην επιφάνεια του εδάφους αποδομείται από την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας (φωτοαποδόμηση) και εξατμίζεται, λόγω της πτητικότητας του μορίου. Η φυτοτοξικότητα του trifluralin μειώνεται με την αύξηση της οργανικής ουσίας του εδάφους.

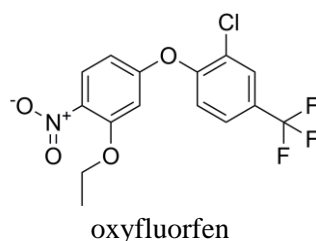
### 2.8.3 Παρεμποδιστές της βιοσύνθεσης χλωροφύλλης

Με το μηχανισμό αυτό δρουν ζιζανιοκτόνα των ομάδων των διαφαινυλικών αιθέρων, των θειοδιαζολικών, των οξαδιαζόλων, των οξαζολιδινεδιόνων, των πυριμιδινεδιόνων, των τριαζολινονών, των φαινυλοπυραζολικών και των φαινυλοφθαλμιδίων.

### 2.8.3.1 Διφαινυλικοί αιθέρες

Ο βασικός χημικός τύπος των διφαινυλικών αιθέρων (diphenylethers) περιλαμβάνει δύο φαινυλικούς δακτυλίους ενωμένους με αιθερικό δεσμό. Τα ζιζανιοκτόνα της ομάδας αυτής απορροφούνται εύκολα από τις ρίζες και τα φύλλα των νεαρών φυτών, αλλά η μετακίνησή τους εντός των φυτικών ιστών είναι περιορισμένη. Τα περισσότερα ζιζανιοκτόνα της ομάδας αυτής, όταν εφαρμόζονται στο φύλλωμα, δρουν ως ζιζανιοκτόνα επαφής, προκαλώντας αρχικά χλώρωση, αποτέλεσμα της μείωσης της χλωροφύλλης και τελικά μάρανση και νέκρωση των φύλλων και των φυτών. Η δράση τους εξαρτάται από την ένταση του φωτός και έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό ελεύθερων ριζών οξυγόνου, που προκαλούν υπεροξειδωση των λιπιδίων και βλάβες στις κυτταρικές μεμβράνες. Η έκπλυσή τους στο έδαφος είναι περιορισμένη, επειδή προσροφώνται ισχυρά από τα κολλοειδή. Η υπολειμματική τους διάρκεια κυμαίνεται από 1 μέχρι και 12 μήνες.

Το oxyfluorfen (Σχήμα 2.17) είναι ζιζανιοκτόνο επαφής που εισήχθη στη γεωργική πράξη στα μέσα της δεκαετίας του '70. Χρησιμοποιείται προ- ή μεταφυτρωτικά για τον έλεγχο ετήσιων πλατύφυλλων και αγρωστωδών ζιζάνιων σε πολλά τροπικά και υποτροπικά είδη, στα οπωροφόρα, το αμπέλι, τα σιτηρά, το καλαμπόκι, τη σόγια, την αραχίδα, το ρύζι, το βαμβάκι, σε βολβώδη λαχανικά (κρεμμύδια, σκόρδο, πράσο), καλλωπιστικούς θάμνους και δένδρα, και σε φυτώρια κωνοφόρων. Η μηχανική κατεργασία του εδάφους θα πρέπει να αποφεύγεται για αρκετό χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή του.



Σχήμα 2.17 Διφαινυλικοί αιθέρες

## 2.9 Μέγιστα όρια υπολειμμάτων φπ-MRLs

Ως μέγιστο όριο υπολείμματος (Maximum Residue Level-MRL), ορίζεται η μέγιστη συγκέντρωση φυτοπροστατευτικής ουσίας (εκφρασμένη σε mg/kg) που θεσπίζεται από την Ε.Ε. ως η μέγιστη νομίμως επιτρεπόμενη να υπάρχει πάνω ή μέσα στα φυτικά προϊόντα και ζωικές τροφές. Τρόφιμα με υπολείμματα λιγότερα ή ίσα με τα αντίστοιχα MRLs θεωρούνται τοξικολογικά αποδεκτά.

Οι τιμές των MRLs προσδιορίζονται χωριστά για κάθε δραστική ουσία, που περιέχεται σε ένα σκεύασμα προϊόν και για κάθε καλλιέργεια. Ο προσδιορισμός των MRLs βασίζεται στην Αποδεκτή Ημερήσια Λήψη για τον άνθρωπο (Acceptable Daily Intake-ADI) και την Ορθή Γεωργική Πρακτική (Good Agricultural Practice, GAP), όπως αυτή καθορίζεται από τον Διεθνή Οργανισμό Τροφίμων (Food and Agriculture Organization-FAO), δηλαδή: Η συνιστώμενη από τις αρμόδιες υπηρεσίες ή η εγκεκριμένη χρήση κάθε ουσίας υπό συνθήκες πράξης, σε κάθε στάδιο παραγωγής, αποθήκευσης, μεταφοράς, διανομής, ή επεξεργασίας των τροφίμων, των γεωργικών προϊόντων ή των ζωοτροφών, εξαρτάται από τις διαφορές μεταξύ ή

και εντός των διαφόρων περιοχών και προσδιορίζεται λαμβάνοντας υπ' όψιν τις ελάχιστες ποσότητες, που απαιτούνται για την επίτευξη επαρκούς ελέγχου των φυτοπαράσιτων, και τον τρόπο εφαρμογής σύμφωνα με τον οποίο περιορίζονται τα υπολείμματα της εν λόγω ουσίας σε επίπεδα, που να είναι τοξικολογικά αποδεκτά (Λέτζα-Ρίζου 1994).

Τα επεξεργασμένα τρόφιμα συνήθως δεν έχουν διαφορετικά μέγιστα όρια υπολειμμάτων από το προϊόν προέλευσης και το ίδιο συμβαίνει και στους οίνους, όπου εφαρμόζονται τα MRLs των σταφυλιών προς οινοποίηση ([www.awri.com](http://www.awri.com)). Παρόλα αυτά παραμένει αναγκαία η θέσπιση ορίων για τους οίνους ιδιαίτερα.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΔΙΑΥΓΑΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΗΘΗΣΗ ΟΙΝΟΥ

### 3.1 Εισαγωγή

Η διαύγαση και η διήθηση είναι δύο βασικές φυσικές διεργασίες διαχωρισμού, οι οποίες εφαρμόζονται και στην διαδικασία παραγωγής οίνου για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων περιεχομένων στερεών. Η παρουσία των στερεών (αιωρούμενων ή διαλυμένων) προκαλεί φαινόμενα θόλωσης, ιζηματοποίησης και μόλυνσης με συνέπεια όχι μόνον την υποβάθμιση της ποιότητας αλλά και την αλλοίωσή του οίνου. Για την αντιμετώπιση των ιζημάτων συνήθεις πρακτικές, που εφαρμόζονται, είναι η διαύγαση ή κολλάρισμα του οίνου και η διήθηση. Επίσης, διάφορες φυσικοχημικές επεξεργασίες, όπως θέρμανση, ψύξη, διαύγαση, φυγοκέντριση και χρησιμοποίηση διαφόρων χημικών ουσιών (πχ  $\text{SO}_2$ , μετα-τρυγικού και χρωστικών ουσιών) συντελούν στη σταθεροποίηση και τη συντήρηση του οίνου (Δαμηλάκος Σ., 1988).

Συγκρίνοντας τη διήθηση με τη διαύγαση (κολλάρισμα) των οίνων διαπιστώνεται ότι η διήθηση πλεονεκτεί της διαύγασης στην ταχύτητα και την ποιότητα και ειδικά στους νέους θολούς οίνους, που δεν εφαρμόζεται το κολλάρισμα. Το κολλάρισμα αντίθετα, υπερτερεί στο θέμα της σταθερότητας και της διαύγειας, επειδή απομακρύνει πολύ λεπτά στοιχεία όπως π.χ. η κολλοειδής χρωστική ύλη των ερυθρών οίνων, όπου η διήθηση υστερεί ή αποτυγχάνει. Το καλύτερο αποτέλεσμα ποιότητας οίνου προκύπτει με την εφαρμογή και των δύο μεθόδων, άλλωστε η διήθηση μετά από το κολλάρισμα αυξάνει σημαντικά την απόδοση των φίλτρων (Δαμηλάκος Σ., 1988).

### 3.2 Ιζήματα στους οίνους

Τα ιζήματα, που μπορεί να δημιουργηθούν στους οίνους, είναι από τα πιο σημαντικά προβλήματα, τα οποία συμβάλλουν στην υποβάθμιση της τελικής ποιότητας του προϊόντος. Το θόλωμα μπορεί να παρουσιαστεί είτε σε νέο είτε σε παλαιό οίνο. Όταν πρόκειται για ένα κρασί νέο, το οποίο είναι ακόμη θολό, επιβάλλεται να διαυγαστεί και να υποβληθεί σε ψύξη σε όσο το δυνατό συντομότερο χρονικό διάστημα, προκειμένου να βγει στη κατανάλωση την κατάλληλη στιγμή. Εάν δεν έχει υποστεί προκαταβολικώς ψύξη, θα είναι πολύ απίθανο να μην παρουσιάσει κρυστάλλωση κατά την διάρκεια της συντήρησης. Μόνο σε ιδανικές περιπτώσεις σύστασης οίνων δεν παρατηρείται κρυστάλλωση και ο οίνος παραμένει διαυγής. Όταν ο οίνος έχει προσβληθεί από πάθηση πρέπει να απαλλαγεί από επιβλαβείς μύκητες και βακτήρια, τα οποία έχουν αναβιώσει και να διαυγαστεί. Είναι δυνατόν, επίσης, ο οίνος να παρουσιάζεται στυφός, οπότε θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ισχυρή διαύγαση για να ελαττωθεί η τραχύτητά του.

Τα ιζήματα **χρωστικών** οφείλονται στην ένωση χρωστικών με πρωτεΐνες. Σε χαμηλές θερμοκρασίες γύρω στους  $0^\circ\text{C}$  προκαλούν ιζηματοποίηση. Με την επίδραση του ενζύμου διασάση υδρολύονται σε γλυκόζη αυξάνοντας τα ανάγοντα σάκχαρα. Το υπόλοιπο μέρος καθιζάνει σχηματίζοντας ένα χαρακτηριστικό άμορφο ίζημα. Σε αυτές τις περιπτώσεις της

δράσης οξειδωτικών ενζύμων συνιστάται καταστροφή τους με θέρμανση. Τα νέα κρασιά κυρίως διατρέχουν τον κίνδυνο προσβολής, αλλά ο κίνδυνος μειώνεται παρερχομένου του χρόνου.

Τα ιζήματα **πρωτεϊνικής φύσης** εμφανίζονται κυρίως στους λευκούς οίνους. Τα πρωτεολυτικά ένζυμα θεωρούνται υπεύθυνα για τα ιζήματα αυτά, γιατί διασπούν τις πρωτεΐνες σε αμινοξέα. Σε αυτές τις περιπτώσεις ενδείκνυται η χρησιμοποίηση του μπεντονίτη για την αφαίρεση των πρωτεϊνών, που δεν έχει καμιά αρνητική επίδραση στην ποιότητα του κρασιού. Η περίσσεια των πρωτεϊνών ανιχνεύεται με τη προσθήκη τανίνης και τη δημιουργία θολώματος. Η αποθήκευση λευκών κρασιών σε βαρέλια ελαττώνει το θόλωμα με την καταβύθιση των πρωτεϊνών.

Τα **κρυσταλλικά** ιζήματα Ca και κυρίως όξινου τρυγικού K έχουν σχέση με την περιεκτικότητα σε K, το pH, το γινόμενο διαλυτότητας, το βαθμό του οινοπνεύματος, τη θερμοκρασία και την παρουσία προστατευτικών κολλοειδών.

Ιζήματα **μεταλλικά** ιόντων Fe<sup>+++</sup> και Cu<sup>++</sup> καθώς επίσης και ιζήματα **μικροβιακής** φύσης συνδέονται με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό σε σχέση με το pH (Δαμηλάκος Σ., 1988).

### 3.3 Διαύγαση

#### 3.3.1 Γενικά

Η διαύγαση του οίνου αφορά την προσθήκη ενός στερεού μέσου ικανού να προσροφήσει αιωρούμενα ή διαλυμένα στερεά, ώστε να παραχθεί διαυγής και απαλλαγμένος από ανεπιθύμητες ουσίες οίνος, κατάλληλος για κατανάλωση. Στην περίπτωση χρησιμοποίησης πρωτεϊνούχου ουσίας (π.χ. κόλλας) σε θολό κρασί, η πρωτεΐνη κροκιδώνεται και καταβυθίζεται συμπαρασύροντας σωματίδια, που αιωρούνται. Εκτός από τις πρωτεϊνούχες κόλλες μπορούν να προστεθούν, εναλλακτικά ή σε συνδυασμό με αυτές, και οργανικές ή ανόργανες διαυγαστικές ουσίες με συχνά ικανοποιητική αποτελεσματικότητα.

Οι κόλλες είναι ουσίες, που περιέχουν μεγάλα μόρια πρωτεϊνών. Οι πρωτεΐνες αυτές όταν προστεθούν σε ένα κρασί (pH<4) συμπεριφέρονται ως υδρόφιλα κολλοειδή φορτισμένα θετικά, που δίνουν με τις τανίνες του οίνου σύμπλοκα φορτισμένα αρνητικά. Τα σύμπλοκα αυτά έχουν ιδιότητες υδρόφιλων κολλοειδών και καταβυθίζονται με την επίδραση θετικά φορτισμένων κατιόντων του κρασιού. Το υπόλειμμα, που συγκεντρώνεται στον πυθμένα της δεξαμενής μετά την προσθήκη της κόλλας, αποτελείται από πρωτεΐνες, τανίνες και ορισμένα δισθενή και τρισθενή ιόντα (Τσακίρη Α., 1998).

Η διαύγαση των ερυθρών οίνων είναι ευκολότερη από την διαύγαση των λευκών οίνων για δύο βασικούς λόγους. Οι ερυθροί οίνοι περιέχουν περισσότερες ουσίες διαλυμένες στην υγρή φάση, οι οποίες διευκολύνουν τη διαδικασία ανάλογα με τη διαυγαστική ουσία που θα χρησιμοποιηθεί, χωρίς καμιά δυσμενή επίδραση στον οργανοληπτικό χαρακτήρα του οίνου. Επιπλέον, οι τανίνες, που περιέχουν οι οίνοι σε μεγάλες ποσότητες, ευνοούν την καθίζηση της κόλλας. Πάρα ταύτα δεν είναι υποχρεωτική η προσθήκη τανίνης πριν από το κολλάρισμα. Συνήθως, οι χρησιμοποιούμενες πρωτεϊνούχες ουσίες στη διαύγαση είναι το ασπράδι του αυγού (αλβουμίνη αυγού), η καζεΐνη, η ιχθυόκολλα και η ζελατίνη.

Η διαύγαση των λευκών οίνων είναι περισσότερο απαιτητική εργασία, λόγω του κινδύνου υπερκολλάρισματος. Αφορά στην προσθήκη μιας κόλλας σε περίσσεια μέσα στο κρασί, ώστε να μείνει σε αιώρηση. Είναι φαινόμενο, που παρατηρείται σε κρασιά φτωχά σε τανίνες. Πρόκειται βέβαια για λανθασμένη κατεργασία. Η ζελατίνη μπορεί να προκαλέσει

υπερκολλάρισμα για αυτό δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε λευκά κρασιά, που είναι πολύ φτωγά σε τανίνες. Η καζεΐνη δεν προκαλεί υπερκολλάρισμα, η αλβουμίνη του αίματος είναι ελάχιστα ευαίσθητη στο υπερκολλάρισμα και η ιχθυόκολλα στις μικρές δόσεις που χρησιμοποιείται δεν προκαλεί υπερκολλάρισμα. Για την αποφυγή του υπερκολλαρίσματος προστίθεται τανίνη. Μια τέτοια προσθήκη όμως δίνει πικράδα στα λευκά κρασιά και τα καθιστά σκληρά (Δαμηλάκος Σ., 1988).

### 3.3.2 Διαυγαστικές ουσίες

Οι επιτρεπόμενες διαυγαστικές ύλες, που εφαρμόζονται στους οίνους, είναι η ζελατίνη, πρωτεϊνικές ύλες φυτικής προέλευσης από σιτάρι ή αρακά, η ιχθυόκολλα, η καζεΐνη, το καζεϊνικό κάλιο, η αλβουμίνη αυγού, ο μπεντονίτης, το διοξείδιο του πυριτίου σε μορφή πηκτής ή κολλοειδούς διαλύματος, ο καολινίτης, οι τανίνες, τα πηκτινολυτικά ένζυμα, και το ενζυμικό παρασκεύασμα β-γλυκανάσης (EC, 2009). Οι διαυγαστικές ουσίες βάσει της προέλευσής τους διακρίνονται σε ορυκτές (μοντομοριλλονίτης, μπεντονίτης), σε πρωτεΐνες (αλβουμίνη αυγού, ζελατίνη, καζεΐνη, ιχθυόκολλα), σε προϊόντα ξύλου (ενεργός άνθρακας) και σε συνθετικά πολυμερή (πολυβινυλοπολυπυρρολιδόνη ή PVPP) (Marchal M., 2009).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι πιο σημαντικές διαυγαστικές ουσίες για τη μελέτη της απομάκρυνσης φυτοπροστατευτικών προϊόντων από οίνους, οι οποίες αναφέρονται στον Πίνακα 3.1 με συνοπτική περιγραφή των συνιστώμενων ποσοτήτων, των ιδιοτήτων και του τρόπου δράσης τους (Τσακίρη Α. 1998).

Αναλυτικά στοιχεία σχετικά με τη δομή, τις ιδιότητες και τη δράση των διαυγαστικών μέσων στους οίνους αναφέρονται κατωτέρω.

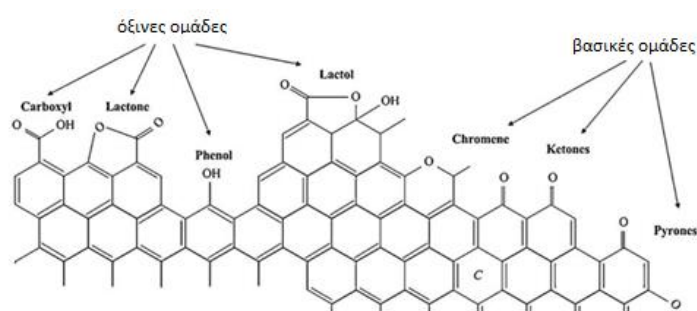
**Πίνακας 3.1** Διαυγαστικά μέσα για τη διαύγαση των οίνων (δοσολογία και ιδιότητες)

διαυγαστικές ουσίες	συνιστώμενες ποσότητες (g/hL)	φορτίο	δράση
ενεργός άνθρακας	10 έως 50	άνευ φορτίου	μη ειδική προσρόφιση, αφαίρεση πολυφαινόλων, ρύθμιση χρώματος και αρώματος οίνων
μπεντονίτης	25 έως 100	αρνητικό	επίδραση σε θετικά φορτισμένα σωματίδια (πρωτεΐνες), μείωση ερυθρού χρώματος
PVPP (πολυβινυλο-πολυπυρρολιδόνη)	10 έως 70	άνευ φορτίου	επίδραση κυρίως σε μικρού MB πολυφαινόλες (όχι τανίνες), μείωση πρωτεϊνών, δημιουργία δεσμών υδρογόνου
ζελατίνη	2 έως 10	θετικό	επίδραση σε αρνητικά φορτισμένες τανίνες (πολυφαινόλες) αλλά και πρωτεΐνες, βελτίωση γεύσης
αλβουμίνη αυγού	5 έως 10	θετικό	επίδραση σε αρνητικά φορτισμένες τανίνες, και στο χρώμα
ιχθυόκολλα	0,5 έως 3	θετικό	δράση χωρίς παρουσία τανίνης (λευκοί οίνοι), ήπια δράση
καζεΐνη	20 έως 100	θετικό	κροκίδωση και καταβύθιση ουσιών λόγω pH του οίνου

#### 3.3.2.1 Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας είναι ένα μη ειδικό προσροφητικό μέσο και προέρχεται κυρίως από ξύλο και κυτταρινούχα υλικά. Τα περισσότερα ανθρακούχα υλικά έχουν συγκεκριμένο πορώδες και εσωτερική ειδική επιφάνεια 10-15 m<sup>2</sup>/g. Κατά την ενεργοποίηση η επιφάνεια επεκτείνεται λόγω της οξειδωσίας των ατόμων άνθρακα και η επιφάνειά του μπορεί να φτάσει τα 500-1500 m<sup>2</sup>/g. Ο άνθρακας μπορεί να ενεργοποιηθεί είτε με φυσικές μεθόδους (δηλαδή με πυρόλυση στους 600-900°C ή με παροχή θερμού αέρα ή ατμού θερμοκρασίας 600-1200°C),

είτε με χημικές μεθόδους (π.χ. φωσφορικό οξύ, καυστικό κάλιο ή νάτριο), οι οποίες ακολουθούνται από θερμική επεξεργασία σε χαμηλότερες όμως θερμοκρασίες (450-900°C). Η ακριβής δομή του ενεργού άνθρακα είναι άγνωστη. Πιθανόν η δομή να μοιάζει με αυτή της επιφάνειας του γραφίτη, όπου πολλές τέτοιες διατάξεις βρίσκονται παράλληλα σε απόσταση λίγων νανομέτρων και δημιουργούν την ακανόνιστη δομή του εν. άνθρακα και το υψηλό του πορώδες, που του προσδίδει και την υψηλή ικανότητα προσρόφησης. Επίσης, πιθανόν η δομή του εν. άνθρακα να βασίζεται στην ύπαρξη φουλερενίων λόγω των πενταγώνων δακτυλίων άνθρακα, τα οποία και δίνουν μια καμπυλότητα στη δομή (Harris J.F.P. et al, 2008). Η δομή του εν. άνθρακα (Σχήμα 3.1) χαρακτηρίζεται από επιφανειακή ετερογένεια, καθώς εκτός των ατόμων άνθρακα μπορεί να υπάρχουν και ετεροάτομα στην επιφάνεια της δομής του (π.χ. άτομα υδρογόνου, οξυγόνου, θείου, φωσφόρου κ.ά.). Ο τύπος και ο αριθμός των ετεροατόμων εξαρτάται είτε από την αρχική πηγή του άνθρακα είτε από τον τρόπο ενεργοποίησής του (Bansal 2005, Shafeeyan 2010).



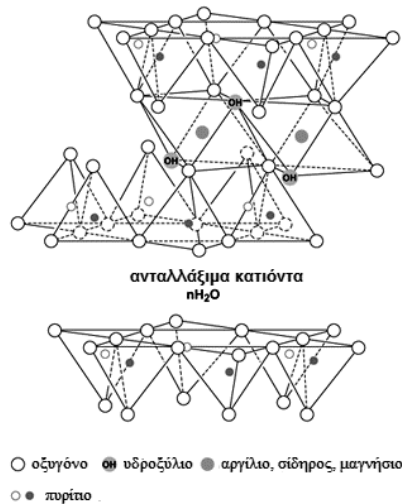
**Σχήμα 3.1** Δομή του ενεργού άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να αφαιρέσει φαινολικές ουσίες και ειδικότερα τις μικρομοριακές. Έχει μεγάλη επίδραση σε αρωματικές και μη πολικές ενώσεις. Μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για τον αποχρωματισμό ερυθρών οίνων. Απαιτείται προσοχή στην ποσότητα προσθήκης του ενεργού άνθρακα για να αποκλειστεί η πιθανότητα αλλοίωσης των χαρακτηριστικών του οίνου. Ο άνθρακας συνήθως περιέχει μεγάλες ποσότητες αέρα, ο οποίος προκαλεί την ταχύτερη οξείδωση του οίνου εάν δεν αφαιρεθεί σύντομα και ολοκληρωτικά από αυτόν. Οι συνιστώμενες δόσεις για τους οίνους είναι 10 έως 50 g/hL (Morris J.R., 1995, Boulton et al., 1996, Marchal R., 2010).

### 3.3.2.2 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης (Σχήμα 3.2) είναι ένα αργιλικό πέτρωμα λεπτότατης υφής, που πήρε το όνομά του από την τοποθεσία Fort Benton της πολιτείας Wyoming των Η.Π.Α., όπου πρωτοανακαλύφθηκε στα τέλη του 19<sup>ου</sup> αιώνα και άρχισε να εξορύσσεται. Οι κυριότερες ιδιότητές του, που καθορίζουν και τα πεδία εφαρμογής του, είναι η πλαστικότητα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η προσροφητική ικανότητα, οι κολλοειδείς ιδιότητες, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα κ.ά.. Ο μπεντονίτης αποτελείται από ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών, με κυρίαρχο συστατικό του το μοντμοριλλονίτη ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ ). Όταν η περιεκτικότητά σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη από 60-80%, το υλικό χαρακτηρίζεται ως “μπεντονιτική άργιλος”. Σε κάποιες περιπτώσεις περιέχει σε μικρή αναλογία μπαϊντελίτη ή άλλα σμεκτιτικά ορυκτά και σε κάποιο ποσοστό μη αργιλικά ορυκτά (Δημήρκου-Ιωάννου, 1992, Valenzuela Díaz and de Souza Santos, 2001).



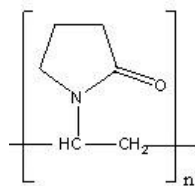


**Σχήμα 3.2** Δομή του μπεντονίτη

Η κατεργασία των οίνων με μπεντονίτη έχει σκοπό την αφαίρεση των πρωτεϊνών, που μπορούν να προκαλέσουν θόλωμα πρωτεϊνών ή ακόμη να υποβοηθήσουν την εμφάνιση θολώματος χαλκού. Χρησιμοποιείται σε δόσεις 25 έως 100 g/hL και η χρησιμοποίησή του έχει τα πλεονεκτήματα ότι βελτιώνει το κρασί γευστικά, αφαιρεί μερικώς τα οξειδωτικά ένζυμα, ευνοεί την απομάκρυνση του σχηματιζόμενου διοξειδίου του άνθρακα, διευκολύνει την κατανομή των ζυμών, χρησιμεύοντας ως υποστήριγμά τους μέσα στο γλεύκος σε ζύμωση. Δεν παρεμποδίζει την αλκοολική ζύμωση και η κατακάθισή του γίνεται μετά το τέλος της ζύμωσης μαζί με τις λάσπες, χωρίς να αυξάνεται σημαντικά ο όγκος της λάσπης. Η προσθήκη του μπεντονίτη πρέπει να γίνεται στο διαγές γλεύκος. Η απώλεια αρωματικών χαρακτηριστικών του κρασιού με τη χρήση του μπεντονίτη δεν μπορεί να αποκλεισθεί (Τσακίρη Α., 1998, Ribereau-Gayon P., 2006, Lovino R., et al 1999, Leske P. A et al, 1995).

### 3.3.2.3 Πολυβινυλπολυπυρρολιδόνη (PVPP)

Το πολυμερές PVPP έχει τη μορφή λεπτής λευκής σκόνης, που δε διαλύεται στο νερό, στα υδροαλκοολικά μείγματα ή τα οργανικά διαλύματα. Η δομή του πολυμερούς της βινυλπυρρολιδόνης (C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO) απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3. Το PVPP είναι απολύτως αδιάλυτο και δεν αφήνει υπολείμματα δηλαδή απομακρύνεται πλήρως με διήθηση ή καταβύθιση. Το PVPP έχει την ικανότητα επιλεκτικής προσρόφησης φαινολών. Γενικά, παρεμποδίζει ή θεραπεύει τα προβλήματα στους λευκούς οίνους, τους οίνους βάσης για αφρώδεις καθώς και τους ροζέ οίνους. Επίσης, χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με ενεργό άνθρακα ή μόνο του για τον αποχρωματισμό οίνων, που έχουν παραχθεί από κόκκινα σταφύλια. Οι συνήθεις δοσολογίες για το PVPP για τους λευκούς και ροζέ οίνους κυμαίνονται από 20 έως 70 g/hL και για τους ερυθρούς από 10 έως 20 g/hL. Η ανώτερη επιτρεπόμενη δοσολογία στις χώρες της Ε.Ε. είναι 80 g/hL (Τσακίρη Α. 1998, Boulton et al 1996, Doner L.W et al 1993).



Σχήμα 3.3 Δομή PVPP

### 3.3.2.4 Πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα

- Ζελατίνη

Οι ζελατίνες προέρχονται από τη μερική υδρόλυση του κολλαγόνου, που περιέχεται στο δέρμα, στα οστά και στα χονδροειδή μέρη των ζώων. Η βιομηχανική τους παραγωγή ξεκίνησε το 18<sup>ο</sup> αιώνα και σήμερα πολλές μορφές είναι διαθέσιμες στο εμπόριο. Χρησιμοποιούνται για το κολλάρισμα παντός τύπου κρασιών με σκοπό τη διαύγηση και την σταθεροποίηση τους καθώς και τη λέπτυνση των οργανοληπτικών χαρακτηριστικών τους. Οι ζελατίνες παράγονται από εκλεκτές πρώτες ύλες με ελεγχόμενες μεθόδους. Η παραγωγή των ζελατινών βασίζεται στην καταστροφή της οργανωμένης δομής του κολλαγόνου με υδρόλυση. Το κολλαγόνο ανήκει σε μια οικογένεια ινωδών πρωτεϊνών, που βρίσκονται σε όλους τους πολυκύτταρους οργανισμούς. Το κύριο χαρακτηριστικό του είναι η δομή του σε σχήμα τριπλής ελικοειδούς μορφής, που περιέχει ένα μεγάλο ποσοστό προλίνης (βλ. 8.5.2.4.α). Συνεπώς, οι ζελατίνες αποτελούνται από πρωτεϊνικά και πολυπεπτιδικά κλάσματα (Τσακίρη Α. 1998, Yokotsuka K. 1995).

Οι πρωτεΐνες, που συνθέτουν τις ζελατίνες, μπορούν να χαρακτηριστούν από τη μάζα τους, το μέγεθος των μορίων και την πυκνότητα του επιφανειακού ηλεκτρικού φορτίου τους. Είναι η συσχέτιση των δύο αυτών κριτηρίων, που καθορίζει τις οινολογικές ιδιότητες των ζελατινών. Οι δύο ανωτέρω παράγοντες είναι ανεξάρτητοι της μορφής των ζελατινών (στερεές ή υγρές) και καθορίζουν τη δράση των πρωτεϊνών των ζελατινών πάνω στα υπεύθυνα μόρια για το θόλωμα και πάνω στα φαινολικά συστατικά (τανίνες, κ.λπ.), που είναι υπεύθυνα κυρίως για τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά των κρασιών. Όσο περισσότερο φορτισμένη είναι μία ζελατίνη τόσο περισσότερο αλληλεπιδρά με τις τανίνες του ερυθρού οίνου. Οι ιδιότητες των ζελατινών εξαρτώνται από τη διαδικασία παραγωγής τους, δηλαδή, ανάλογα με τον τρόπο παραγωγής, ο παρασκευαστής ορίζει τις οινολογικές ποιότητες των ζελατινών. Έτσι, παρασκευάζεται μια πλήρης γκάμα ζελατινών, που απαντούν σε οποιαδήποτε ανάγκη των χρηστών. Η συνιστώμενη δοσολογία για τα λευκά και ροζέ κρασιά κυμαίνεται από 2 έως 6 g/hL και για τα κόκκινα από 5 έως 10 g/hL (Τσακίρη Α. 1998, Ribereau-Gayon P. 2006).

- Αλβουμίνη αυγού

Η αλβουμίνη αυγού αποτελείται από διάφορες πρωτεΐνες και αντιπροσωπεύει το 12,5% του βάρους του ασπραδιού του αυγού. Η αλβουμίνη είναι η παλαιότερη διαυγαστική πρωτεΐνη. Χρησιμοποιείται για το κολλάρισμα των λεπτών ερυθρών οίνων. Η αλβουμίνη αυγού μαλακώνει και λεπταίνει το σώμα των κόκκινων κρασιών. Δια μέσου της επιλεκτικής κροκιδώσής της με μερικές τανίνες του οίνου, η αλβουμίνη αυγού απομακρύνει, σαν τελικό κολλάρισμα, την πλεονάζουσα ποσότητα της πίκρας και της στυπτικότητας. Η αλβουμίνη αυγού, σαν λεπτή διαυγαστική ουσία, διατηρεί την ισορροπία του οίνου καθώς και τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του. Στις κανονικές δοσολογίες χρήσεως δεν υπάρχει κίνδυνος να παρουσιάσει το κρασί το φαινόμενο του υπερκολλαρίσματος. Η συνιστώμενη δοσολογία

για τα ερυθρά κρασιά είναι από 5 έως 10 g/hL (Τσακίρη Α. 1998, Ribereau-Gayon P. 2006, Zoecklein W.B. 1999).

- **Ιχθυόκολλα**

Η ιχθυόκολλα παράγεται μετά από αφυδάτωση σε χαμηλή θερμοκρασία και έχει υψηλό επίπεδο καθαρότητας. Η ιχθυόκολλα δρα πάνω στα πρωτεϊνικά σύμπλοκα των λευκών γλυκών κρασιών, που προέρχονται από σταφύλια μολυσμένα με *Botrytis cinerea* (γενικά προκαλούν την απόφραξη των φίλτρων) και βελτιώνει σημαντικά τη διηθητικότητα των οίνων. Επίσης, απομακρύνει τα χαρακτηριστικά πικρότητας με την κροκίδωση των πολυφαινόλων, σέβεται τις αρωματικές ιδιότητες των κρασιών και περιορίζει τον κίνδυνο μαυρίσματος των κρασιών. Στα πλεονεκτήματα της ιχθυόκολλας συγκαταλέγεται και η δυσκολία του υπερκολλαρίσματος. Η συνήθης δοσολογία για τους λευκούς οίνους είναι από 0,5 έως 2 g/hL, για τους ροζέ από 1 έως 2 g/hL (Τσακίρη Α. 1998).

- **Καζεΐνη**

Η καζεΐνη είναι μια ετεροπρωτεΐνη, που βρίσκεται σε μορφή αλάτων ασβεστίου στο γάλα. Επειδή η καθίζησή της γίνεται σε όξινο περιβάλλον (είναι αδιάλυτη στο νερό), η καζεΐνη παρουσιάζεται σε μορφή μείγματος λεπτής σκόνης από καζεΐνη και ανθρακικό κάλιο (η παρουσία του καλίου βοηθά την διάλυση της καζεΐνης). Η καζεΐνη απομακρύνει τις οξειδώσιμες φαινόλες, οι οποίες προκαλούν τις οξειδωτικές αμαυρώσεις των λευκών και ροζέ οίνων. Η καζεΐνη έχει μια άμεση ποιοτική επίδραση: φρεσκάρει το χρώμα και ευνοεί τη λεπτή γευστική δοκιμασία, διότι απομακρύνει τις στυπτικές φαινόλες. Η διαύγαση με καζεΐνη εξαφανίζει την οξειδωμένη γεύση καθώς και τα κιτρινο-καφέ χρώματα των οξειδωμένων οίνων. Η καζεΐνη χρησιμοποιείται σαν αποχρωστικό συστατικό στους οίνους, όπου το χρώμα είναι πολύ έντονο (λευκοί που είναι πολύ κίτρινοι ή ροζέ που είναι πολύ κόκκινοι). Η διαύγαση είναι επιτυχής στην περίπτωση των λευκών οίνων, που παράγονται από μάρκες ποικιλίες σταφυλιών. Η διαύγαση με πλήρες γάλα απαγορεύεται από την ΕΕ. Επίσης, η καζεΐνη εφαρμόζεται για προληπτικούς λόγους στα νέα κρασιά με δοσολογία 20 έως 60 g/hL και 20 έως 40 g/hL σε συνδυασμό με μπεντονίτη. Για θεραπευτικούς σκοπούς ανάλογα με το βαθμό οξειδωσης, η συνιστώμενη δοσολογία κυμαίνεται από 60 έως 100 g/hL (Τσακίρη Α. 1998, Ribereau-Gayon P. 2006).

### **3.4 Διήθηση**

#### **3.4.1 Γενικά**

Η διήθηση είναι μια φυσική διεργασία διαχωρισμού δύο φάσεων, μιας στερεής και μιας υγρής, με την χρησιμοποίηση πορώδους υλικού. Το υγρό μίγμα διέρχεται μέσω ενός φίλτρου, όπου συγκρατούνται τα στερεά, ενώ το υγρό πέρασμα εξέρχεται απαλλαγμένο από τα στερεά (πλήρως ή μερικώς).

Δύο είναι οι παράμετροι, που χαρακτηρίζουν μία διήθηση: το πορώδες και η διαπερατότητα. Πορώδες είναι το κενό ενός ηθμού σε σχέση με τον ολικό όγκο του και εκφράζεται ως ποσοστό επί τοις εκατό. Το πορώδες εξαρτάται από το σχήμα των σωματιδίων, που αποτελούν τον ηθμό και τη διάταξή τους στο χώρο. Δεν πρέπει να συγχέεται το πορώδες με τη διάμετρο των πόρων (οπών). Όσο περισσότερο πορώδες είναι ένα φίλτρο τόσο περισσότερο μπορεί να συγκρατεί ξένα υλικά. Διαπερατότητα είναι η ιδιότητα ενός υλικού να αφήνει να περάσει περισσότερο ή

λιγότερο εύκολα ένα υγρό και μετριέται σε μονάδες Darsie. Η ποσότητα υγρού, που διέρχεται σε ένα ορισμένο χρονικό διάστημα (παροχή) είναι ανάλογη της επιφάνειας του πορώδους υλικού, της διαφοράς πίεσης εισόδου και εξόδου, της διαπερατότητας και αντιστρόφως ανάλογη του ιξώδους του υγρού και του πάχους του υλικού (Τσακίρη Α., 1998, Ribereau-Gayon P, 2006).

Η εφαρμογή της διήθησης στους οίνους είναι μία σχετικά νέα φυσική διεργασία, σε αντίθεση με αυτή της διαύγασης, και εμφανίζεται κατά τα τελευταία 20 έτη στην οινοποιία. Η διήθηση στον οίνο μπορεί να σταθεροποιήσει τον οίνο, να μειώσει το μικροβιακό του φορτίο, να ελαχιστοποιήσει το θόλωμα και να βελτιώσει τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου. Στον αντίποδα, η διήθηση μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς τα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου, εμπλουτίζοντας τον οίνο σε οξυγόνο, που οδηγεί σε θόλωμα σιδήρου, όταν αυτός βρίσκεται σε περίσσεια και στην απόκτηση δυσάρεστης γεύσης. Επίσης, μπορεί να προσδώσει ανεπιθύμητη γεύση από τα χρησιμοποιούμενα υλικά διήθησης (χώμα, χαρτί, πανί, διαλύτες σε πολυμερικές μεμβράνες κλπ.) (Ribereau-Gayon P. 2006).

### 3.4.2 Διηθητικά υλικά

Τα φίλτρα γενικότερα μπορούν να κατηγοριοποιηθούν με βάση το υλικό κατασκευής. Τα υλικά της διήθησης μπορεί να προέρχονται από φυτικές ίνες (μαλλί, βαμβάκι κ.ά.), επεξεργασμένες φυτικές ίνες (κυτταρίνη), τεχνητές πολυμερείς ύλες, μέταλλα, γυαλί, ανθρακούχα υλικά, κεραμικά υλικά κ.ά.. Τα διηθητικά υλικά κατασκευάζονται σε διάφορες μορφές όπως κόκκοι, ίνες, φύλλα, μπλοκ, σωλήνες κ.ά. (Sutherland K. 2008). Επίσης, τα φίλτρα διακρίνονται και με βάση τον τρόπο διήθησης σε 2 κατηγορίες: τα φίλτρα βάθους διήθησης (depth filters) και τα φίλτρα επιφανειακής διήθησης (screen filters). Στα φίλτρα βάθους, η διήθηση πραγματοποιείται σε όλο τον όγκο του φίλτρου. Τέτοια φίλτρα είναι ο βάμβακας, το υαλόνημα, ο περλίτης και η γη διατόμων. Αποτελούνται από ίνες ή κόκκους ενωμένα τυχαία και δημιουργούν δαιδαλώδεις διαδρομές, όπου γίνεται η διήθηση. Τα screen filters, αντίθετα, έχουν πιο σταθερή και ομοιόμορφη δομή και ο διαχωρισμός ολοκληρώνεται κυρίως στην επιφάνειά τους. Τέτοια φίλτρα είναι οι μεμβράνες (Cheryan M. 1998). Ορισμένα σημαντικά υλικά διήθησης, που χρησιμοποιούνται στην οινοποιία, περιγράφονται παρακάτω.

#### 3.4.2.1 Γη διατόμων

Η γη διατόμων είναι ενυδατωμένο πυριτικό υλικό. Προέρχεται από τη συσσώρευση, στη διάρκεια των γεωλογικών αιώνων, κελυφών μικροσκοπικών μονοκύτταρων φυκών, των διατόμων. Βρίσκεται σε διάφορα σημεία ανά τον κόσμο σε μορφή μαλακών ερυθρωπών πετρωμάτων διογκωμένων από το νερό (60% περίπου), από όπου εξάγεται και οδηγείται σε κατεργασία (Τσακίρη Α. 1998).

#### 3.4.2.2 Περλίτης

Ο περλίτης προέρχεται από την επεξεργασία ηφαιστειογενούς πετρώματος (πυριτικό αργίλιο), και αποτελείται από σφαιρικά στοιχεία, που μοιάζουν με μαργαριτάρια (perles), από όπου προέρχεται και το όνομά του. Ο περλίτης, μετά από ψήσιμο, διαστέλλεται κατά 10-20

φορές σε σχέση με τον αρχικό του όγκο και έτσι αποκτά μικρή πυκνότητα και γίνεται κατάλληλο διαυγαστικό μέσο (Λιούνη Μ. 2006).

#### 3.4.2.3 Κυτταρίνη

Η κυτταρίνη, που προέρχεται από τα τοιχώματα των φυτικών κυττάρων, είναι ένας πολυσακχαρίτης της γλυκόζης. Η κυτταρίνη, που εφαρμόζεται στη διήθηση, πρέπει να αποτελείται από επιμήκεις ίνες, να είναι ελαφριά, λεία με μικρούς πόρους απαλλαγμένα από ανόργανα συστατικά και να φέρει ηλεκτροαρνητικό φορτίο, ώστε να προσροφούνται μικρές ποσότητες κατιόντων όπως Fe και Cu. Συνήθως χρησιμοποιείται λευκή χαρτομάζα καθαρισμένη με ειδική επεξεργασία ή ασπρισμένο βαμβάκι (Λιούνη Μ. 2006).

#### 3.4.2.4 Οργανικά και ανόργανα υλικά μεμβρανών

Για τα συνθετικά πολυμερικά υλικά και τα ανόργανα υλικά των μεμβρανών διήθησης δίνονται πληροφορίες σε επόμενη παράγραφο (βλ. 3.4.4.3).

### 3.4.3 Διατάξεις συσκευών διήθησης

Οι συσκευές της διήθησης αποτελούνται από ένα διαπερατό υποστήριγμα πάνω στο οποίο τοποθετείται η στιβάδα διήθησης και από ένα μηχανισμό, που οδηγεί τον οίνο να περάσει υπό πίεση μέσα από τη στιβάδα διήθησης. Οι συσκευές της διήθησης ποικίλλουν και οι πιο σημαντικές περιγράφονται παρακάτω.

- Φίλτρα με χαρτόνι

Το υποστήριγμα είναι από πορώδες χαρτόνι πάνω στο οποίο επιστρώνεται η διηθητική στιβάδα και τα υποστηρίγματα είναι κατακόρυφα και συγκρατούνται από πλαίσια. Το σύστημα είναι απλό στη χρήση του, αλλά φράζει γρήγορα και είναι ευαίσθητο στις διακυμάνσεις της πίεσης.

- Φίλτρα με μεταλλικούς δίσκους

Τα υποστηρίγματα των φίλτρων είναι κυκλικοί μεταλλικοί δίσκοι, των οποίων οι δύο επιφάνειες καλύπτονται με πλέγμα λεπτής ύφανσης από μεταλλικές ανοξείδωτες ίνες και με ενδιάμεσο ανοξείδωτο χονδροειδές πλέγμα για το διαχωρισμό τους. Μεταξύ των δίσκων επιστρώνεται η γη διατόμων ή άλλο διηθητικό υλικό. Οι δίσκοι στηρίζονται σε άξονα οριζόντιο ή κατακόρυφο μέσα σε μικρή κυλινδρική δεξαμενή, ώστε η διαδικασία να γίνεται σε κλειστό χώρο. Τα φίλτρα αυτά είναι τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα στην οινοποιία για προδιήθηση ή χονδροειδή διήθηση.

- Φίλτρα με κεριά

Σε αυτά τα φίλτρα τα υποστηρίγματα αποτελούνται από μεταλλικούς δακτυλίους (ροδέλες), που επικάθονται ο ένας στον άλλο κατά μήκος μεταλλικών αξόνων με διατομή σχήματος Y. Οι άξονες αυτοί περιέχονται σε κατακόρυφη διάταξη στο εσωτερικό μιας κατακόρυφης κυλινδρικής δεξαμενής και έχουν τη μορφή "κεριών". Ο οίνος γεμίζει τη δεξαμενή από κάτω διέρχεται μέσα από τη διηθητική στιβάδα, που επικάθεται στους δακτυλίους και οδηγείται μέσω των αυλακώσεων των κατακόρυφων αξόνων στο άνω μέρος του φίλτρου.

- Φίλτρα με περιστροφικό κύλινδρο

Τα φίλτρα αυτά λειτουργούν με υποπίεση και χρησιμοποιούνται για τη διήθηση οίνων με υψηλή περιεκτικότητα σε πηκτίνες και κόμματα.

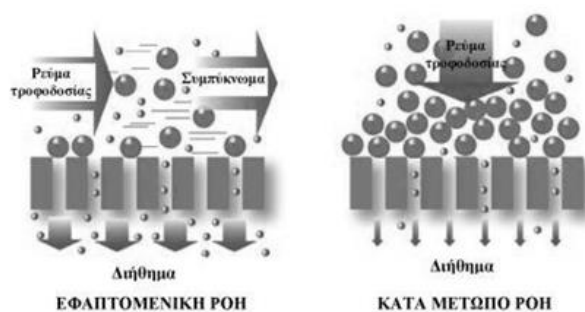
- Φίλτρα με πλάκες

Τα φίλτρα με πλάκες είναι μία πολύ διαδεδομένη τεχνική και αποτελούνται από ένα σταθερό πλαίσιο και δύο κύρια στηρίγματα ένα σταθερό και ένα κινητό, που εξασφαλίζει το σφίξιμο και τη στεγανοποίηση. Ανάμεσά τους τοποθετούνται πολλά κινητά στηρίγματα, στα οποία τοποθετούνται οι πλάκες διήθησης. Κάθε κινητό στηρίγμα έχει δακτυλίους μέσα από τους οποίους διέρχεται ο οίνος. (Τσακίρη Α., 1998, Λιούνη Μ., 2006)

### 3.4.4 Διήθηση με μεμβράνες

Πρόκειται για διήθηση μέσω συνθετικών μεμβρανών συγκεκριμένου πορώδους με αντλίες υποπίεσης. Ο πρωταρχικός ρόλος μιας μεμβράνης είναι να ενεργεί ως ένα επιλεκτικό φράγμα (selective barrier). Στην ευρύτερη έννοιά της η μεμβράνη θα μπορούσε να οριστεί ως μια διακριτή, λεπτή, διεπιφάνεια, η οποία τροποποιεί το πέρασμα χημικών ειδών, τα οποία έρχονται σε επαφή μαζί της. Αυτή η διεπιφάνεια μπορεί να είναι μοριακά ομοιογενής, δηλαδή εντελώς ομοιόμορφη στη σύνθεση και στη δομή, ή χημικώς ή φυσικώς ετερογενής, δηλαδή να περιέχει πόρους πεπερασμένων διαστάσεων ή να αποτελείται από κάποια μορφή στρωματοποιημένης δομής (Baker 2000).

Η διήθηση, ανάλογα με την κατεύθυνση, που έχει η ροή μέσα στη μεμβράνη, μπορεί να γίνεται είτε κατά μέτωπο (dead-end mode) είτε εφαπτομενικά (cross-flow mode) όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.4. Στην κατά μέτωπο διήθηση όλο το υγρό διέρχεται από τη μεμβράνη με αποτέλεσμα να δημιουργούνται επικαθήσεις, οι οποίες με το πέρασμα του χρόνου μειώνουν τη ροή διηθήματος. Στην εφαπτομενική διήθηση, το ρεύμα της τροφοδοσίας ρέει παράλληλα με την επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ μέρος αυτού διέρχεται μέσω των πόρων της. Ανάλογα με την ταχύτητα της εφαπτομενικής ροής του ρεύματος τροφοδοσίας είναι δυνατό να συμπαρασύρεται και μέρος των επικαθήσεων, οι οποίες εξέρχονται μαζί με το υγρό της τροφοδοσίας (συμπύκνωμα) από το άλλο άκρο της μεμβράνης.



Σχήμα 3.4 Εφαπτομενική και κατά μέτωπο διήθηση

Με τη χρήση μεμβρανών στον οίνο επιχειρείται η ρύθμιση της πυκνότητας της γεύσης του οίνου, της αλκοόλης στον οίνο, της μείωσης της οξύτητας, της συγκέντρωσης τανινών, των μικροοργανισμών και τέλος της σταθεροποίησης του οίνου (Reynolds G.A. 2010).

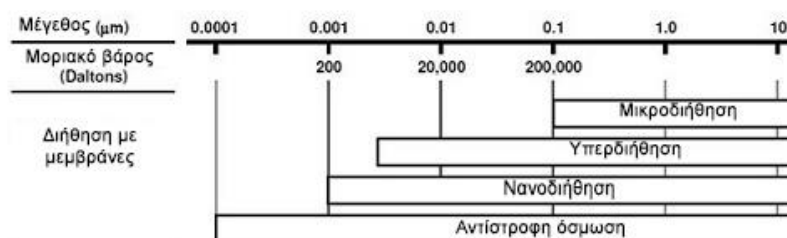
#### 3.4.4.1 Ταξινόμηση των Μεμβρανών

Μία μεμβράνη μπορεί να είναι αέρια, υγρή, ή στερεή ή συνδυασμός αυτών. Μια ταξινόμηση των μεμβρανών είναι δυνατόν να γίνει σύμφωνα με το υλικό κατασκευής και σύμφωνα με τη δομή τους (Huang και Kammermeyer 1984, Scott και Hughes 1996).

- Σύμφωνα με το **υλικό** κατασκευής οι μεμβράνες μπορούν να διακριθούν σε:
  - Οργανικές. Αυτές αφορούν σε ένα μεγάλο αριθμό πολυμερών με κυρίαρχες τις μεμβράνες πολυσουλφόνης, τις πολυαμιδικές μεμβράνες, τις μεμβράνες κυτταρίνης (παράγωγα κυτταρίνης, τροποποιημένη κυτταρίνη) και τις μεμβράνες από ελαστικά σιλικόνης.
  - Ανόργανες: κεραμικές και μεταλλικές μεμβράνες
- Σύμφωνα με τη **δομή** τους οι μεμβράνες διακρίνονται σε: συμμετρικές και ασύμμετρες.
  - Οι συμμετρικές μεμβράνες διακρίνονται σε αυτές με περίπου κυλινδρικούς πόρους, πορώδεις και μη πορώδεις.
  - Οι ασύμμετρες μεμβράνες χαρακτηρίζονται από μη ομοιόμορφη δομή αποτελούμενη από ένα ενεργό άνω στρώμα υποστηριζόμενο από ένα πορώδες υπόστρωμα (Kucera J. 2013, Sutherland K. 2008).

#### 3.4.4.2 Μικροδιήθηση

Η διήθηση διακρίνεται με βάση το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης (και συνεπώς της ικανότητάς της για συγκράτηση ορισμένου μεγέθους ουσιών) σε μικροδιήθηση, υπερδιήθηση, νανοδιήθηση και αντίστροφη ώσμωση (Σχήμα 3.5). Ειδικότερα η μικροδιήθηση αφορά το διαχωρισμό σωματιδίων διαμέτρου μεταξύ 0,1 και 10 μm καθώς αυτά διέρχονται από πορώδεις μεμβράνες. Η μικροδιήθηση εφαρμόζεται με επιτυχία στην επεξεργασία των τροφίμων και συγκεκριμένα στους οίνους (Trägårdh G. 1995, Ribereau-Gayon P. 2006).



**Σχήμα 3.5** Εύρος διηθητικής ικανότητας μεμβρανών με βάση το μέγεθος πόρων

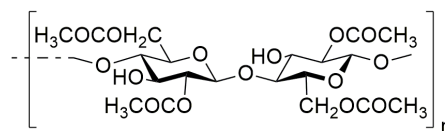
Οι μεμβράνες μικροδιήθησης μπορούν να κατασκευαστούν από ποικίλα υλικά όπως διάφορες κυτταρίνες, πολυακρυλονιτρίλιο, πολυπροπυλένιο, πολυαμίδιο, πολυσουλφόνη, πολυαιθεροσουλφόνη και άλλα πολυμερή υλικά. Κάθε ένα από αυτά τα υλικά έχει διαφορετικές ιδιότητες, ανάλογα πάντα με την επιφανειακή φόρτιση, το βαθμό υδροφοβικότητας, την ανοχή στο pH, τη μηχανική αντοχή και την ελαστικότητα (US-EPA, 2005).

#### 3.4.4.3 Υλικά μεμβρανών μικροδιήθησης

Στοιχεία για τις μεμβράνες μικροδιήθησης, οι οποίες χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία, δίνονται παρακάτω. (Scott K., 1996, Cheryan, 1998, Purchas B., 2002, Hoek, 2013, Starbard, 2008)

- Οξική κυτταρίνη (CA)

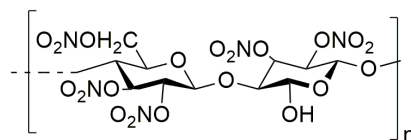
Η αρχική πρώτη ύλη, που χρησιμοποιείται για την παρασκευή των μεμβρανών, είναι η κυτταρίνη, η οποία είναι ένα πολυμερές από β-1,4 συνδεδεμένες μονάδες γλυκόζης. Η κυτταρίνη και τα παράγωγα της είναι, γενικά, ευθύγραμμα και άκαμπτα μόρια σε σχήμα ράβδου και αυτές οι ιδιότητες θεωρούνται σημαντικές στις εφαρμογές της μικροδιήθησης. Κύρια πηγή της κυτταρίνης είναι ο πολτός των ξύλων ή τα τριχίδια βαμβακόσπορου, εάν και υπήρξε ενδιαφέρον για μικροκρυσταλλική κυτταρίνη, η οποία είναι χημικά τροποποιημένος χαρτοπολτός. Η οξική κυτταρίνη (CA) (Σχήμα 3.6) παραλαμβάνεται από την κυτταρίνη με ακετυλίωση (π.χ. αντίδραση με οξικό ανυδρίτη, οξικό οξύ και θειικό οξύ). Τα πλεονεκτήματα της οξικής κυτταρίνης είναι: η υδροφιλικότητά της, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική στην ελαχιστοποίηση του στομώματος των μεμβρανών, οι υψηλές τιμές ροής και η σχετικά εύκολη παρασκευή με χαμηλό κόστος.



Σχήμα 3.6 Δομή οξικής κυτταρίνης

- Νιτρική κυτταρίνη (CN)

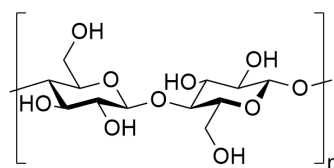
Η μεμβράνη CN, είναι ένας νιτρικός εστέρας της κυτταρίνης (Σχήμα 3.7). Η νιτρική κυτταρίνη παρασκευάζεται με την εισαγωγή της νιτροομάδας στην κυτταρίνη παρουσία νιτρικού οξέος (νίτρωση). Είναι υδρόφιλη μεμβράνη και έχει παρόμοιες ιδιότητες με την οξική κυτταρίνη, ενώ παραμένει εύκαμπτη και ταυτόχρονα ανθεκτική.



Σχήμα 3.7 Δομή νιτρικής κυτταρίνης

- Αναγεννημένη κυτταρίνη (RC)

Οι μεμβράνες αναγεννημένης κυτταρίνης (Σχήμα 3.8) κατασκευάστηκαν πρώτα από τη Sartorius το 1963. Η φυσική κυτταρίνη μπορεί να διασπαστεί σε μικρές ίνες με μηχανικό ή χημικό τρόπο, οι οποίες μπορούν να διατηρηθούν σε υγρή μορφή σαν ένα συνεκτικό υλικό. Η κυτταρίνη τότε μπορεί να διαλυθεί σε ένα σύνθετο διαλύτη και έπειτα με φυγοκεντρική περιδίνηση να παραχθεί η τεχνητή (αναγεννημένη) κυτταρίνη και από αυτή μεμβράνες. Οι μεμβράνες RC είναι πολύ υδρόφιλες και έχουν εξαιρετικές ιδιότητες μη ειδικής δέσμευσης πρωτεϊνών. Παρουσιάζουν εξαιρετική αντοχή σε κοινούς διαλύτες όπως 70% βουτανόλη και 70% αιθανόλη και μπορεί να αντέξουν σε θερμοκρασίες μέχρι 75°C.

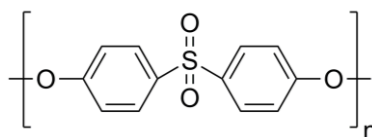


Σχήμα 3.8 Δομή αναγεννημένης κυτταρίνης



- Πολυαιθεροσουλφόνη (PES)

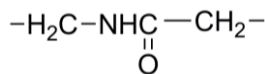
Η μεμβράνη PES έχει ίδια χημική δομή με την πολυσουλφόνη. Παρασκευάζεται με πολυμερισμό του μονομερούς (Σχήμα 3.9). Τυπικές πολυμερικές μεμβράνες, όπως αυτές της PES και του πολυαμιδίου, μπορούν να κατασκευαστούν με την κάτωθι διαδικασία: το πολυμερές αρχικά διαλύεται σε έναν συγκεκριμένο διαλύτη, το διάλυμα μορφοποιείται σε λεπτά φύλλα και ξηραίνεται σε θάλαμο σταθερών συνθηκών, όπου και εξατμίζεται ο διαλύτης. Σε αυτό το στάδιο δημιουργούνται οι πόροι της μεμβράνης. Ορισμένες μεμβράνες θα επεξεργαστούν επιπλέον για να ρυθμιστούν οι ιδιότητές τους, πχ η υδροφοβικότητά τους. Τέλος, ο κατασκευαστής θα δώσει την επιθυμητή μορφή στη μεμβράνη. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα των μεμβρανών PES είναι η ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή χρήσης (ως 125°C), η εύκολη κατασκευή και η καλή χημική αντοχή στους αλειφατικούς και αλογονωμένους υδρογονάνθρακες, στις αλκοόλες και στα οξέα. Επίσης, λόγω της ασύμμετρης δομής της μεμβράνης PES δίνει υψηλές ροές σε σχέση με άλλες μεμβράνες. Αντίθετα, δεν έχει αντοχή σε υψηλές πιέσεις και παρουσιάζει στόμωμα (fouling) ευκολότερα σε σχέση με τις κυτταρινούχες μεμβράνες. Παρατηρείται υψηλή διαφοροποίηση στις αποδόσεις των μεμβρανών PES μεταξύ διαφορετικών κατασκευαστών.



**Σχήμα 3.9** Δομή πολυαιθεροσουλφόνης

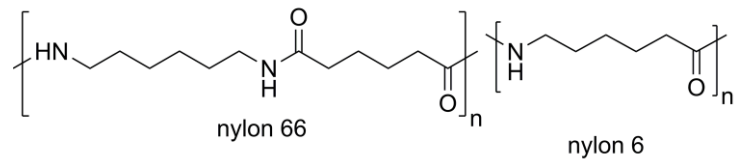
- Πολυαμίδια

Τα πολυαμιδικά υλικά είναι πολυμερή και χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη ενός αμιδικού δεσμού στη δομή τους (-CONH-). Μία χαρακτηριστική δομή των υλικών αυτών δίνεται στο Σχήμα 3.10. Λόγω της διαδικασίας παρασκευής των πολυαμιδικών μεμβρανών, συχνά δεν επιτυγχάνεται ομοιομορφία στη δομή τους, όπως συμβαίνει σε μεμβράνες άλλων υλικών. Έτσι, μπορεί να εμφανίζονται πόροι μεγαλύτεροι από αυτούς, που επιθυμεί ο κατασκευαστής. Γι αυτό συνηθίζεται, από ορισμένους κατασκευαστές, να ενώνουν δύο μεμβράνες τη μια πάνω στην άλλη, μειώνοντας όμως με αυτόν τον τρόπο τη ροή σε σχέση με την απλή μεμβράνη μίας στρώσης. Οι συγκεκριμένες μεμβράνες έχουν τις υψηλές ροές των κυτταρινούχων μεμβρανών, χωρίς να παρουσιάζουν κάποια προβλήματα τους, π.χ. η αντοχή στο pH είναι μεγαλύτερη. Αντίθετα, παρουσιάζουν υψηλή τάση στομώματος (fouling).



**Σχήμα 3.10** Τυπική δομή πολυαμιδίου

Το νάιλον (Σχήμα 3.11) ανήκει στα πολυαμίδια. Οι πιο διαδεδομένοι τύποι νάιλον είναι τα νάιλον 6 και νάιλον 66. Το νάιλον 6 παράγεται από τον πολυμερισμό της καπρολακτάμης με διάνοιξη του δακτυλίου άνθρακα. Το νάιλον 66 παράγεται από την πολυσυμπύκνωση της εξαμεθυλενοδιαμίνης και του αδιπικού οξέος.



**Σχήμα 3.11** Δομές νάιλον 66 και νάιλον 6

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ

Η απομάκρυνση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων από τους οίνους επηρεάζεται από τη διαδικασία οινοποίησης (βλ. κεφάλαιο 1.4). Οι επιμέρους διεργασίες π.χ. ο διαχωρισμός επιπλέοντος οίνου από κατακάθια, η έκθλιψη, η διαβροχή του χυμού των σταφυλιών με τα στέμφυλα, τα πρόσθετα υλικά, που χρησιμοποιούνται, μπορεί να συμβάλλουν στην απομάκρυνση των φπ. Η διαύγαση και λιγότερο η διήθηση έχουν μελετηθεί για την αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση φπ κατά την οινοποίηση, παρόλο που η βασική τους εφαρμογή αποσκοπεί στην απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών, οι οποίες προκαλούν αλλοίωση στο τελικό προϊόν.

Όσον αφορά στη διαύγαση, η δυνατότητα απομάκρυνσης των φπ από τους οίνους λόγω προσρόφησης σε διαυγαστικές ουσίες έχει ερευνηθεί κυρίως κατά τη διαδικασία της οινοποίησης και όχι σαν ξεχωριστή διεργασία για την αποτελεσματικότητά της. Η πρώτη αναφορά στην επίδραση της διαύγασης έγινε το 1962 από τον Painter, επιτυγχάνοντας με την προσθήκη μπεντονίτη την απομάκρυνση των φπ chlordane, DDT, endrin, kelthane, tedion, diazinon, trithion, ethion μετά τη ζύμωση, χωρίς παρόλα αυτά να υπάρχει διαφορά με αποτελέσματα χωρίς την προσθήκη μπεντονίτη. Επόμενες εργασίες πραγματοποιήθηκαν το 1975 από το Lemperle, από τον Cabras το 1987 και τον Zironi το 1991. Ερευνήθηκαν τα πιο αποτελεσματικά για την εποχή τους μυκητοκτόνα (π.χ. dichlofluanid, cymoxanil) σχετικά με την πορεία τους κατά τη διάρκεια της οινοποίησης και την επίδραση κάθε τεχνολογικής διαδικασίας στην ελάττωση της συγκέντρωσης φπ. Λόγω της παρατεταμένης και επαναλαμβανόμενης χρήσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων προκλήθηκε η εμφάνιση ανθεκτικότητας και η μείωση της απόδοσής τους. Ήταν αναγκαία η δημιουργία νέων μορίων, που θα ενεργούσαν μέσω νέων μηχανισμών. Ένα μεγάλο μέρος της ερευνητικής δραστηριότητας πάνω στα φπ (μυκητοκτόνα και εντομοκτόνα) περιλαμβάνεται στην ανασκόπηση των Cabras και Angioni του 2000a. Από τα εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα ο ενεργός άνθρακας αποδείχθηκε το πλέον αποτελεσματικό, σε σχέση με άλλα συνήθη dm (μπεντονίτης, PVPP, ζελατίνη, διοξειδίο του πυριτίου), με την αποτελεσματικότητά του όμως να μειώνεται για τα φπ με υψηλή διαλυτότητα στο νερό (πχ dichlorvos και dimethoate).

Η διήθηση, μία διεργασία σταθεροποίησης του οίνου, απομακρύνει ανεπιθύμητες ουσίες και μικροβιακά φορτία από τον οίνο, τα οποία μπορεί να προκαλέσουν θόλωμα και αλλοιώσεις στα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά του οίνου. Η διήθηση δεν έχει μελετηθεί συστηματικά, παρά μόνο ορισμένες μεμβράνες νάilon στα πλαίσια της διαδικασίας της οινοποίησης.

Στον Πίνακα 4.1 έχουν συγκεντρωθεί οι κυριότερες ερευνητικές εργασίες, που αφορούν στην εφαρμογή και στην επίδραση της διαύγασης και της διήθησης στην απομάκρυνση φπ, οι οποίες παρουσιάζονται κατά χρονολογική σειρά. Δίνονται στοιχεία για τους συγγραφείς, τα είδη των διαυγαστικών μέσων ή/και των μεμβρανών, το είδος του οίνου, τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που εξετάστηκαν και τα κύρια αποτελέσματα των εργασιών.

**Πίνακας 4.1** Ερευνητικές εργασίες στην απομάκρυνση φπ με διαύγαση και διήθηση από οίνους

α/α	Βιβλιογραφική αναφορά	Φυτοπροστατευτικό προϊόν	Διαύγαση	Διήθηση με μεμβράνη	Σκοπός-Πείραμα-Αποτελέσματα
1	Cabras et al., 1983	carbaryl, dimethoate, dichlofluanid, folpet, tetrachlorvinphos, vinclozolin	μπεντονίτης 100 g/hL εν. άνθρακας 20 g/hL καζέϊνη 100 g/hL		Λευκός οίνος (Nuragus). Ο άνθρακας πιο αποτελεσματικός. Τα υπόλοιπα διμ μικρές επιδράσεις.
2	Gennari et al, 1992	chlorzolinatε και ο μεταβολίτης του.	εν. άνθρακας 1 g/L μίγμα: μπεντονίτης 500 mg/L με ζελατινή 50 mg/L μίγμα: μπεντονίτης 500 mg/L με ζελατινή 50 mg/L και εν. άνθρακα 500 mg/L		Λευκός οίνος (Moscato, Italy). Εν. άνθρακας μόνος πιο αποτελεσματικός σε απομάκρυνση μεταβολίτη chlorzolinatε. Ο μπεντονίτης μόνος του ή σε συνδυασμό με τη ζελατινή δεν επηρέασε τα φπ.
3	Cabras et al, 1995a	chlorpyrifos methyl, fenthion, methidathion, parathion methyl, quinalphos	μπεντονίτης 100 g/hL εν. άνθρακας 20 g/hL, καζέϊνη 100 g/hL ζελατινή 20 g/hL PVPP 80 g/hL μίγμα: SiO <sub>2</sub> 50 g/hL με ζελατινή 5 g/hL		Ερυθρός οίνος (Cannonau). Διάκρεια διαύγασης 2 ημέρες. Μόνο ο εν. άνθρακας προσρόφησε σχεδόν όλη την ποσότητα των εντομοκτόνων. Τα υπόλοιπα διαυαστικά είχαν μικρή επιρροή.
4	Cabras et al, 1995b	azinphos methyl, chlorpyrifos methyl, dichlorvos, dimethoate, ethion, fenthion, malathion, methidathion, parathion methyl, phosalone, pyridaphenthion, quinalphos, tetrachlorvinphos	μπεντονίτης σκόνη 100 g/hL και κοκκώδη 20 g/hL εν. άνθρακας 20 και 40 g/hL καζέϊνη 100 g/hL ζελατινή 20 g/hL PVPP 80 g/hL SiO <sub>2</sub> 50 g/hL		Διάκρεια διαύγασης 2 ημέρες. Μόνο ο εν. άνθρακας έφερε σημαντική μείωση των φπ. Ο μπεντονίτης σε σκόνη είχε μικρή μείωση (20-35%) στα περισσότερα φπ, η καζέϊνη στα μισά φπ. Το PVPP εμπόρασε 2 φπ και η ζελατινή κανένα. Όσο μειώνεται η διαλυτότητα των φπ, αυξάνεται η απομάκρυνση από τους οίνους.

(συνεχίζεται)

## (συνέχεια)

α/α	Βιβλιογραφική αναφορά	Φυτοπροστατευτικό προϊόν	Διαύγηση	Διήθηση με μεμβράνη	Σκοπός-Πείραμα-Αποτελέσματα
5	Sala et al, 1996	chlorypyrifos, chlozolinate, dichlofluanid, fenitrothion, iprodione, procymidone, parathion-methyl, vinclozolin	μίγμα: ζελατίνη 3 g/hL και μπεντονίτης 30 g/hL (λευκός οίνος) αλβουμίνη αγρού 2 g/hL (ερυθρός οίνος)		Λευκός οίνος (Macabeo) ερυθρός οίνος (Cabernet Sauvignon). Τα dichlofluanid, chlorypyrifos και chlozolinate είχαν απομακρυνθεί πριν έναρξη της ζύμωσης και στους 2 οίνους. Το parathion-methyl απομακρύνθηκε κατά 29 και 52% από το λευκό και ερυθρό κρασί αντιστοίχως, το fenitrothion κατά 20 και 44%, το vinclozolin κατά 15 και 44%, το procymidone κατά 13 και 47% και το iprodione κατά 7 και 43% αντιστοίχως. Παρατηρήθηκαν μεγαλύτερες απομακρύνσεις στον ερυθρό οίνο.
6	Cabras et al, 1997a	cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil, tebuconazole	μπεντονίτης 100 g/hL εν. άνθρακας 20 g/hL καζεΐνη 100 g/hL ζελατίνη 20 g/hL PVPP 80 g/hL		Διαύγηση για 2 ημέρες. Μόνο ο εν. άνθρακας μείωσε σημαντικά τα φπ.
7	Cabras et al, 1997c	folpet και ο μεταβολίτης του (phthalimide)	μπεντονίτης 100 g/hL εν. άνθρακας 20 g/hL καζεΐνη 100 g/hL ζελατίνη 20 g/hL PVPP 80 g/hL		Λευκός οίνος (Niragus). Διαύγηση για 2 ημέρες. Μόνο ο άνθρακας έδειξε μείωση στο μεταβολίτη phthalimide κατά 23%.
8	Cabras et al, 1998b	azoxystrobin, fluazinam, kresoxim-methyl, mepanipyrim, tetraconazole	μπεντονίτης 100 g/hL εν. άνθρακας 20 g/hL καζεΐνη 100 g/hL ζελατίνη 20 g/hL PVPP 80 g/hL		Λευκός οίνος (Chardonnay). Διαύγηση για 2 ημέρες. Μόνο ο άνθρακας μείωσε σημαντικά τα φπ.

(συνεχίζεται)

## (συνέχεια)

α/α	Βιβλιογραφική αναφορά	Φυτοπροστατευτικό προϊόν	Διαγωγή	Διήθηση με μεμβράνη	Σκοπός-Πείραμα-Αποτελέσματα
9	Navarro et al, 1999	chlorpyrifos, fenarimol, mancozeb, metalaxyl, penconazole, vinclozolin	μίγμα: μπεντονίτης 30 g/hL με ζελατίνη 20 g/hL	μεμβράνη νεύδον 0,45 μm	Ερυθρός οίνος (Monastrell). Το chlorpyrifos μετά τη διαγωγή μειώθηκε κατά 43% και με τη διήθηση δεν ανιχνεύθηκε στον οίνο. Το mancozeb δεν ανιχνεύθηκε πριν το στάδιο της διαγωγής, ενώ τα fenarimol και metalaxyl δεν επηρεάστηκαν από αυτή. Το vinclozolin μετά τη διαγωγή και τη διήθηση μειώθηκε κατά 33 και 28% αντίστοιχως και το penconazole κατά 17 και 25%.
10	Ying Guang-Guo and Williams Brian, 1999	norflurazon, oxadiazon, oxyfluorfen, trifluralin	κυτταρίνη 5 g γη διατόμων 4 g μίγμα: γη διατόμων και άνθρακας (4+1 g) μίγμα: γη διατόμων και άνθρακας (2,5+2,5 g) άνθρακας 5 g		Ερυθρός οίνος (Shiraz). Ο άνθρακας είτε μόνος του είτε με γη διατόμων ελαχιστοποιεί ή και εξαφανίζει τα φτ. Η κυτταρίνη και η γη διατόμων δεν επηρέαζουν norflurazon και oxadiazon, αλλά απομακρύνουν το trifluralin 87 και 49% αντίστοιχα και το oxyfluorfen 41 και 26%.
11	Tsiropoulos et al, 1999	teflubenzuron	μπεντονίτης 40 g/hL εν. άνθρακας 20 g/hL PVPP 40 g/hL κυτταρίνη 30 g/hL καζέϊνη 40 g/hL μίγμα: SiO <sub>2</sub> με ζελατίνη 50 και 5 g/hL		Λευκός οίνος (Ροδίτης). Ο άνθρακας προσρόφησε πλήρως το φτ, το PVPP μείωσε κατά 23%, η κυτταρίνη 18%, η καζέϊνη 14%, ο μπεντονίτης 9% και το μίγμα διοξειδίου του πυριτίου με ζελατίνη 7%.
12	Soleas and Goldberg, 2000	μυκητοκτόνα: captan, dichloran, folpet, iprodione, vinclozolin	για τους 2 οίνους: μπεντονίτης 25 g/hL και 50 g/hL		Λευκός (Sauvignon Blanc) και ερυθρός οίνος (Cabernet Sauvignon). Τα διαγαστικά και στις 2 περιεκτικότητες είχαν παρόμοια συμπεριφορά στην απομάκρυνση των φτ. Η διαγωγή μετά τη ζύμωση

(συνεχίζεται)

## (συνέχεια)

α/α	Βιβλιογραφική αναφορά	Φυτοπροστατευτικό προϊόν	Διαγύαση	Διήθηση με μεμβράνη	Σκοπός-Πείραμα-Αποτελέσματα
		εντομοκτόνα: carbaryl, carbofuran, chlorpyrifos, dimethoate, a -endosulfan, imidan, malathion, methomyl phosalone, 1 και 3mg/L	kieselsol 25 g/hL και 50 g/hL με εφαρμογή πριν ή μετά τη ζύμωση		ήταν πιο αποτελεσματική. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση έγινε με την παρουσία kieselsol μετά τη ζύμωση για τα λευκά και τα κόκκινα κρασιά.
13	Cabras et al, 2001	fenhexamid 1mg/L	μπεντονίτης 100 g/hL εν. άνθρακας 20 g/hL καζένη 100 g/hL ζελατίνη 20 g/hL PVPP 80 g/hL		Λευκός οίνος (Vermentino). Διαγύαση 2 ημέρες. Μόνο ο άνθρακας μείωσε κατά 91% το fenhexamid.
14	Ruediger et al, 2004	μυκητοκτόνα: carbendazim 3 και 0,1 mg/L, chlorothalonil 1 και 0,1 mg/L, fenarimol 0,1 mg/L, metalaxyl 1 mg/L, oxadixyl 2 και 0,1 mg/L, procymidone 2 και 0,1 mg/L και triadimenol 0,5 και 0,1 mg/L	μπεντονίτης 50 και 250 g/hL PVPP 5 και 30 g/hL εν. άνθρακας 10 και 40 g/hL		Λευκός (Semillon) και ερυθρός οίνος (Shiraz). Ο μπεντονίτης απομάκρυνε τα carbendazim και chlorothalonil, και μείωσε τα dicofol και chlorpyrifos, με τις απομακρύνσεις να είναι μικρότερες στον ερυθρό οίνο. Το PVPP δεν επηρέασε τα φπ (πλην των dicofol και chlorpyrifos). Τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις πέτυχε ο εν. άνθρακας. Όσο μικρότερη η περιεκτικότητα του φπ, τόσο μεγαλύτερη η απομάκρυνση. Όσο μειώνεται η διαλυτότητα των φπ, τόσο αυξάνεται η απομάκρυνση από τους οίνους. Μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα παρατηρήθηκε στο λευκό κρασί.
15	Fernandez et al, 2005a	cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil, quinoxifen	αλβουμίνη ανογού, αλβουμίνη αίματος 10 g/hL μίγμα: μπεντονίτης 50 g/hL με ζελατίνη 6 mL/hL	μεμβράνη νάilon 0,45μm	Ερυθρός οίνος (Monastrell). Αντίστοιχα για τα cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil και quinoxifen η αλβουμίνη αίματος ήταν η πιο αποτελεσματική μειώνοντας στο 32, 71, 31 και 61%, ο άνθρακας

(συνεχίζεται)

(συνέχεια)

α/α	Βιβλιογραφική αναφορά	Φυτοπροστατευτικό προϊόν	Διαλύωση	Διήθηση με μεμβράνη	Σκοπός-Πείραγμα-Αποτελέσματα
16	Fernandez et al, 2005b	cyprodinil, pyrimethanil fluidioxonil, quinoxifen	εν. άνθρακα 50 g/hL PVPP 15 g/hL silica gel 70 mL/hL	Διήθηση με μεμβράνη	Έδωσε ποσοστά 32, 71, 31 και 60%, ο μπεντονίτης σε μίγμα με ζελατίνη 61, 95, 63 και 40%. Τις μικρότερες απομακρύνσεις είχε το PVPP. Η διήθηση ήταν πιο αποτελεσματική για τα cyprodinil, fluidioxonil. Όσο μειώνεται η διαλυτότητα των φπ, τόσο αυξάνεται η απομάκρυνση από τους οίνους.
17	Jimenez et al, 2007	deltamethrin, fenvalerate, lindane, metalaxyl	μίγμα: ζελατίνη 20 g/hL και μπεντονίτη 30 g/hL (ερυθρός οίνος) μίγμα: καζεΐνη 20 g/hL και μπεντονίτης 60 g/hL (λευκός οίνος)	μεμβράνη γάδων 0,45μm	Ερυθρός (Monastrell), ροζέ (Monastrell) και λευκός (Airen) οίνος. Οινόποίηση ερυθρού οίνου με παραδοσιακό τρόπο, με μακρά ζύμωση και με ζύμωση παρουσία CO <sub>2</sub> , ροζέ και λευκού οίνου. Το cyprodinil μειώθηκε μετά τη διαλύωση στην ερυθρή οινόποίηση με παρουσία CO <sub>2</sub> και στο λευκό οίνο. Το fluidioxonil απομακρύνθηκε μετά τη διαλύωση στην ερυθρή οινόποίηση με παρουσία CO <sub>2</sub> , ενώ στις υπόλοιπες διαδικασίες δεν ανιχνεύονταν από προηγούμενα στάδια. Το pyrimethanil δεν επηρεάστηκε από τη διαλύωση. Το quinoxifen είχε απομακρυνθεί από τους οίνους πριν το στάδιο της διαλύωσης.

(συνεχίζεται)



(συνέχεια)

α/α	Βιβλιογραφική αναφορά	Φυτοπροστατευτικό προϊόν	Διαύγηση	Διήθηση με μεμβράνη	Σκοπός-Πείραμα-Αποτελέσματα
18	Oliva et al, 2007	famoxadone, fluquinconazole, trifloxystrobin σε περιεκτικότητες 1 και 2 mg/L	αλβουμίνη αγού (1 ασπράδι αγού/100 l) αλβουμίνη αίματος 10 g/hL μίγμα: μπεντονίτης 50 g/hL με ζελατίνη 6 mL/hL εν. άνθρακας 50 g/hL PVPP 15 g/hL silica gel 70 mL/hL	μεμβράνη νάλων 0,45 μm	Ερυθρός οίνος (Monastrell). Διαύγηση για 5 ημέρες. Ο άνθρακας απομάκρυνε πλήρως τα fluquinconazole και trifloxystrobin και το famoxadone κατά 30%. Το PVPP απομάκρυνε πλήρως τα famoxadone trifloxystrobin (1 mg/L). Το μίγμα μπεντονίτη με ζελατίνη είχε μικρές προσροφήσεις μέχρι 30%, το silica gel έως 40% στο trifloxystrobin, ενώ οι δύο αλβουμίνες είχαν μέτριες απομακρύνσεις των φπ (30 έως 50%). Η διήθηση δεν επηρέασε σημαντικά τα φπ, είχε καλύτερες αποδόσεις όταν είχε προηγηθεί διαύγηση με PVVP ή silica gel.
19	Gonzalez-Rodriguez et al, 2009b	benalaxyl, cymoxanil, cyprodinil, famoxadone, fludioxonil, folpet, iprovalicarb, penconazole, pyraclostrobin	μπεντονίτης 80 g/hL		Λευκός οίνος (Godello, Ισπανία). Διαύγηση για 13 ημέρες. Η διαύγηση επηρέασε τα benalaxyl και cyprodinil, που είχαν περάσει τα προηγούμενα στάδια της οينوποίησης.
20	Gonzalez-Rodriguez et al, 2009c	tebuconazole	αλβουμίνη αγού 3 g/hL		Ερυθρός οίνος (Mencia, Ισπανία). Παρατηρήθηκε μείωση του φπ (25%) μετά τη διαύγηση.
21	Cuš et al, 2010	boscalid (0.213 mg/L και 0.023 mg/L)	μπεντονίτης 10 και 30 g/hL μίγμα: μπεντονίτης-καζείνη -, PVPP και γη διατόμων σε συνολική περιεκτικότητα 30 και 70 g/hL.		Λευκός οίνος. Μόνο το μίγμα των διαυγαστικών απομάκρυνε σημαντική ποσότητα του boscalid (0,213 mg/L), ενώ ο μπεντονίτης δεν επηρέασε το φπ σε καμία περίπτωση.

(συνεχίζεται)

(συνέχεια)

α/α	Βιβλιογραφική αναφορά	Φυτοπροστατευτικό προϊόν	Διαγνώση	Διήθηση με μεμβράνη	Σκοπός-Πείραγμα-Αποτελέσματα
22	Gonzalez-Rodriguez et al, 2011	benalaxyl, boscalid, cyazofamid, cymoxanil, cyprodinil, famoxadone, fludioxonil, folpet, mandipropamid, metrafenone, pyraclostrobin, proquinazid, valifenalate	μπεντρονίτης 80 g/hL		Αευκός οίνος (Godello, Ιταλία), Διαγνώση για 28 ημέρες. Μεγαλύτερη μείωση λόγω του μπεντρονίτη παρατηρήθηκε στα φτ cyprodinil και famoxadone 93% και 73% αντιστοίως. Για τα υπόλοιπα φτ οι μειώσεις κυμάνθηκαν από 25% έως 50%.
23	Angioni et al, 2011	boscalid, indoxacarb, iprovalicarb, 0,8 0,45 και 4 mg/L αντιστοίχα	μπεντρονίτης 30 g/hL καζέϊνη 20 g/hL και 50 g/hL ζελατινή 20 g/hL		Ερυθρός οίνος (Carignano). Τα φτ iprovalicarb και indoxacarb απομακρύνθηκαν περισσότερο καζέϊνης και ζελατινης. Ο μπεντρονίτης απομάκρυνε το iprovalicarb και μείωσε στο 50% το indoxacarb. Το boscalid μειώθηκε στο 50% από όλα τα διαγνωστικά πλάηη της καζέϊνης 20 mg/hL και της ζελατινης όπου έμεινε ανετηπέαστο.
24	Likas and Tsiropoulos, 2011	tebufenozide	μπεντρονίτης 40 g/hL εν. άνθρακας 20 g/hL PVPP 40 g/hL καζέϊνη 40 g/hL μίγμα: SiO <sub>2</sub> 50 g/hL και ζελατινή 2,5/5 g/hL		Αευκός (Ροδίτης) και ερυθρός (Cabernet Sauvignon) οίνος. Ο εν. άνθρακας απομάκρυνε το 95% του tebufenozide και στους δύο οίνους.
25	Sen, et al 2012	a-endosulfan, imazalil, nuarimol, penconazole, tetradifon, vinclozolin	εν. άνθ. 12, 30, 60 g/hL καζέϊνη 10, 30, 50 g/hL μίγμα: kieselsol-ζελατινή 20, 35, 50 mL/hL μπεν/ίτης 20, 60, 100 g/hL PVPP 12, 18, 24 g/hL		Αευκός οίνος (Emir, Τουρκία). Ο εσπρός άνθρακας είχε την καλύτερη απόδοση 93 έως 100%. Ακολούθησε η καζέϊνη, το μίγμα kieselsol-ζελατινή, ενώ το PVPP είχε τη μικρότερη απόδοση. Παρά το παρασλήσιο log K <sub>ow</sub> κάποιοι φτ υπήρχαν διαφορές

(συνεχίζεται)

(συνέχεια)

α/α	Βιβλιογραφική αναφορά	Φυτοπροστατευτικό προϊόν	Διαύγηση	Διήθηση με μεμβράνη	Σκοπός-Πείραμα-Αποτελέσματα
26	Pazzirota et al, 2013	acetamiprid, azoxystrobin, carbaril, carbendazim, cyprodinil, dimethoate, dimetomorph, imazalil, imidacloprid, kresoxim methyl, penconazole, procymidone, thiabendazole	μπεντονίτης και ζελατίνη		στην τελική τους συγκέντρωση. Γενικά, η αύξηση της διαλυτότητας των φπ, αυξάνει την απομάκρυνσή τους.  Μετά τη διαύγηση μετρήθηκαν στο ίζημα τα κάτωθι ποσοστά φπ που απομακρύνθηκαν από τον οίνο: acetamiprid (34%), azoxystrobin (34%), carbaril (33%), carbendazim (34%), cyprodinil (46%), dimethoate (33%), dimetomorph (35%), imazali (37%) I, imidacloprid (34%), kresoxim methyl (34%), penconazole (41%), procymidone (36%), thiabendazole (38%).
27	Alister et al, 2014	acetamiprid, buprofezin, lambda-cyhalothrin, imidacloprid, pyrimethanil tebuconazole	μπεντονίτης 45g/hL (Λευκός οίνος)	μεμβράνη από υαλώνημα 0,2mm	Λευκός οίνος (Sauvignon Blanc). Η διαύγηση επηρέασε σημαντικά το buprofezin (μείωση 76%), ενώ μείωσε και τα imidacloprid και tebuconazole κατά 22 και 19% αντιστοίχως. Η διήθηση απομάκρυνε τα buprofezin, pyrimethanil και acetamiprid κατά 21, 23 και 20% αντιστοίχως.  Ερυθρός οίνος (Pinot noir): Η διήθηση μείωσε τα imidacloprid και acetamiprid κατά 39 και 44% αντιστοίχως.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΝΑΛΥΣΗ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ

## 5.1 Ανάλυση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Οι μέθοδοι προσδιορισμού των υπολειμμάτων φπ διακρίνονται σε εξειδικευμένες ή μεμονωμένου υπολείμματος (specific or single residue methods) και σε πολυυπολειμματικές (multi-residue methods).

Εξειδικευμένες ή μεμονωμένου υπολείμματος μέθοδοι (specific or single residue methods) είναι αυτές με τις οποίες προσδιορίζεται ένα μόνον φπ ή ορισμένες μόνο συγγενείς ουσίες. Πριν το 1960 χρησιμοποιούνταν οι μέθοδοι-μεμονωμένου υπολείμματος ανάλυσης, καθώς όμως η χρήση των φπ αυξανόταν άλλαξαν και οι ανάγκες της ανάλυσης.

Οι πολυυπολειμματικές μέθοδοι (multiresidue methods ή MRM) αναπτύχθηκαν για να διευκολύνουν τον έλεγχο ρουτίνας των γεωργικών προϊόντων, επιτρέποντας τον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών φπ. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται αρκετές μέθοδοι, οι οποίες έχουν την δυνατότητα να προσδιορίζουν ένα σημαντικό μεγάλο αριθμό φπ διαφόρων κατηγοριών, ακόμη και άνω των 100 ουσιών (Gamon 2001, Ferrer 2007, Hiemstra 2007, Song 2007). Ο Pang το 2006 ανέπτυξε μέθοδο με την οποία ανέλυε 446 ουσίες σε μέλι, χυμούς φρούτων και οίνους χρησιμοποιώντας διπλό φυσίγγιο SPE, GC-MS και LC-MS-MS.

Στους οίνους (Πίνακας 5.1) εφαρμόζονται με επιτυχία, όπως φαίνεται και από την πληθώρα των εργασιών, πολυυπολειμματικές μέθοδοι προσδιορισμού φπ, οι οποίες συνδυάζουν διάφορες μεθόδους εκχύλισης και χρωματογραφικής ανάλυσης.

## 5.2 Αξιολόγηση αναλυτικής μεθόδου

Για την αξιολόγηση των αναλυτικών μεθόδων θα πρέπει να μελετώνται ορισμένες σημαντικοί παράμετροι, όπως αναφέρονται σε επόμενες παραγράφους (Λύκας 2009, EC 2009, Eurochem 2000 και 2002).

### 5.2.1 Βαθμονόμηση και γραμμικότητα

Σε όργανα μετρήσεων, όπως οι χρωματογράφοι, απαιτείται βαθμονόμηση κατά την εγκατάστασή τους ως μέρος της διαδικασίας επιβεβαίωσης και ρύθμισης της κανονικής τους λειτουργίας. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με τη χρήση προτύπων ουσιών αναφοράς. Η γραμμικότητα του συστήματος ανίχνευσης, είναι επιθυμητή αλλά δεν αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση και δεν είναι εξασφαλισμένη σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων. Η βαθμονόμηση πραγματοποιείται για την επαλήθευση της σχέσης μεταξύ των μετρήσεων ενός αναλυτικού οργάνου και των πραγματικών τιμών των προτύπων ουσιών. Η βαθμονόμηση πραγματοποιείται κατά την ανάπτυξη μιας αναλυτικής τεχνικής με τη μέτρηση μιας σειράς προτύπων ουσιών σε διαφορετικές περιεκτικότητες.

**Πίνακας 5.1** Ερευνητικές εργασίες για πολυτοπολειμματικές μεθόδους προσδιορισμού φπ σε οίνους με συνδυασμό εκχύλισης-χρωματογραφίας

βιβλιογραφική αναφορά	αρ. φπ	εκχύλιση	χρωματογραφία
Cabras 1998a	5	online microextraction με μίγμα ακετόνης-εξανίου	GC -NPD-MS
Vitalif 1998	14	SPME*	GC-MS
Prieto 1999	15	SPE με φυσίγγια άνθρακα	GC-NPD
Wong 1999	48	SPE φυσίγγια	GC-MS
Oliva 2000	12	on-line microextraction	GC- NPD-ECD
Soleas 2000b	17	SPE	GC-MS
Navarro 2000b	17	on-line microextraction	GC- NPD-ECD
Correia 2001	23	SPME* με ίνα PDMS	GC-ECD
Jiménez 2001	24 + 13	διάφορα φυσίγγια SPE της ODS, LiChrolut EN και Oasis	GC- NPD-ECD
Wong 2003	153	SPE και καθαρισμός με στήλες aminopropyl-MgSO <sub>4</sub>	GC-MS/SIM
Avramides 2003	48 + 40	οξικός αιθυλεστέρας, silica gel φυσίγγιο	GC- NPD-ECD
Zambonin 2004	8	SPME*	GC-MS
Wang 2007	19	εκχύλιση μεταξύ 2 υγρών και σύγκριση με εκχύλιση στερεάς φάσης	GC-MS
Cunha 2009	27	μέθοδος QuEChERS** (Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe)	low-pressure -GC/MS
Patil 2009	83	εκχύλιση μεταξύ 2 υγρών και καθαρισμός dispersive SPE	GC-time-of-flight MS
González-Rodríguez 2009a	11	εκχύλιση μεταξύ 2 υγρών και καθαρισμός SPE	GC-ITMS (ion trap mass spectrometry)
Zhang 2009	72	εκχύλιση μεταξύ 2 υγρών και καθαρισμός dispersive SPE	ultraperformance LC –electrospray ITMS
Jiang 2009	77	μέθοδος QuEChERS**	GC/MS-SIM
Economou 2009	46	SPE με φυσίγγια Oasis HLB	LC-MS/MS
Martins 2011b	24	SPE	GC-MS/MS
Dasgupta 2011	135	selective dispersive SPE	GC-time-of-flight MS
Walorczyk 2011	160	dispersive SPE	GC-QqQ-MS/MS
Martins 2011a	8	SPME	GC-MS/MS
Moeder 2012	18	membrane-assisted solvent	HPLC-MS/MS
Sen 2012	6	liquid/liquid	GC-ECD και GC-MS
Pazzirota, et al 2013	13	μέθοδος QuEChERS**	LC-MS/MS
Christodoulou 2015	172	οξικός αιθυλεστέρας	LC-MS/MS
J P dos Anjos 2015	11	SDME (single-drop microextraction)	GC-MS

\*SPME solid phase microextraction

\*\*QuEChERS Quick, Easy, Cheap, Effective

Στην περίπτωση, που ενδιαφέρει η μελέτη της γραμμικότητας ενός ανιχνευτή για μια προσδιοριζόμενη ουσία, θα πρέπει να ελέγχεται η γραμμικότητα σε 5 τουλάχιστον συγκεντρώσεις, οι οποίες να καλύπτουν όλο το εύρος της περιοχής μετρήσεων της αναλυτικής μεθόδου. Η γραμμικότητα αποδεικνύεται με εξέταση του διαγράμματος της απόκρισης του ανιχνευτή σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του αναλυτή. Για να θεωρηθεί η γραμμική σχέση μεταξύ απόκρισης του αναλυτικού οργάνου και συγκέντρωσης στατιστικά σημαντική θα πρέπει ο συντελεστής συσχέτισης να έχει τιμές > 0,98. Εάν δεν είναι γραμμική η συσχέτιση είναι δυνατόν να περιοριστεί η περιοχή των συγκεντρώσεων ώστε να καταστεί γραμμική.

### 5.2.2 Όριο ανίχνευσης (limit of detection-LOD)

Το όριο ανίχνευσης προσδιορίζει το ελάχιστο επίπεδο συγκέντρωσης του αναλύτη, στο οποίο αυτός μπορεί να ανιχνευτεί αξιόπιστα και εξαρτάται από τον αναλύτη, το υπόστρωμα και τον ανιχνευτή. Για τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στην πράξη η συγκέντρωση του αναλύτη στο δείγμα για την οποία ο λόγος σήμα προς θόρυβο (signal to noise, S/N) είναι 3:1.

### 5.2.3 Όριο ποσοτικοποίησης (limit of quantitation-LOQ)

Το όριο ποσοτικοποίησης μιας μεθόδου ορίζεται ως το ελάχιστο επίπεδο συγκέντρωσης της προσδιοριζόμενης ουσίας, το οποίο μπορεί αξιόπιστα να προσδιοριστεί ποσοτικά με αποδεκτή, δηλαδή, πιστότητα και ακρίβεια. Το όριο ποσοτικοποίησης εξαρτάται από τον αναλύτη, το υπόστρωμα και τον ανιχνευτή. Για τον προσδιορισμό του ορίου ποσοτικοποίησης κυρίως προσεγγίζεται η συγκέντρωση του αναλύτη για την οποία ο λόγος σήμα προς θόρυβο (signal to noise, S/N) είναι 10:1.

### 5.2.4 Ευαισθησία (sensitivity)

Η ευαισθησία ορίζεται ως η μεταβολή της απόκρισης του ανιχνευτή για μεταβολή της ποσότητας του δείγματος ίση με τη μονάδα. Η ευαισθησία δείχνει τη μικρότερη ποσότητα που μπορεί να ανιχνευθεί και ορίζεται με το όριο ανίχνευσης (LOD). Σε μια χρωματογραφική καμπύλη δεν είναι δυνατή η ανίχνευση μέχρι του σημείου εκείνου, όπου ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο του οργάνου είναι ίσος με το 2. Πρακτικά όμως θα είναι αντικειμενικότερο και περισσότερο ρεαλιστικό να θεωρείται ως το όριο ανίχνευσης η ποσότητα εκείνη του συστατικού που δίνει ένα σήμα τριπλάσιο από το θόρυβο του σήματος S/N=3. Ως όριο ποσοτικής αποτίμησης (LOQ) ορίζεται η ποσότητα εκείνη του συστατικού που δίνει ένα σήμα δεκαπλάσιο από το θόρυβο του σήματος S/N=10.

Η ευαισθησία για τις αναλύσεις υπολειμμάτων καθορίζεται από τη σχέση που έχει ορίσει η Ε.Ε. μεταξύ του ορίου ποσοτικοποίησης (LOQ) και των ανωτάτων αποδεκτών ορίων (MRLs) προκειμένου μία μέθοδος, από αυτές που προτείνονται, να θεωρείται ότι διαθέτει ικανοποιητική ευαισθησία. Η σχέση δίνεται στον Πίνακα 5.2.

**Πίνακας 5.2** Σχέση ορίου ποσοτικοποίησης (LOQ) και ανωτάτων αποδεκτών ορίων (MRLs)

MRL (mg/Kg)	LOQ (mg/Kg)
>0.5	0.1
0.5-0.05	0.1-0.2
<0.05	0.5*MRL

### 5.2.5 Ειδικεύση-εκλεκτικότητα (specificity-selectivity)

Ειδικεύση είναι η ικανότητα του ανιχνευτή να παρέχει σήμα, που να προσδιορίζει την ταυτότητα του αναλύτη. Εκλεκτικότητα είναι η ικανότητα της μεθόδου (συμπεριλαμβάνοντας τα στάδια της προκατεργασίας και καθαρισμού δείγματος) να παρέχει στον ανιχνευτή την

ικανότητα να διαχωρίσει την προσδιοριζόμενη ουσία σε μίγματα ή σε υποστρώματα χωρίς παρεμποδίσσεις από άλλες ενώσεις με παρόμοια συμπεριφορά από άλλα συστατικά του υποστρώματος. Ιδανικός είναι εκείνος ο ανιχνευτής ο οποίος ανιχνεύει μόνο το συστατικό που μας ενδιαφέρει και τίποτα παραπάνω από τα συστατικά του δείγματος.

### 5.2.6 Ορθότητα-ανακτήσεις (trueness-recovery)

Η ορθότητα αναφέρεται στη διαφορά (σφάλμα) μεταξύ της μέσης τιμής μιας σειράς μετρήσεων και της αληθούς τιμής της μετρούμενης ποσότητας. Αφορά στο συστηματικό σφάλμα και αντιστοιχεί στον κλασσικό όρο προκατάληψη (bias).

Ο όρος ορθότητα ή τυπικό σφάλμα αντικαθίσταται με αυτόν της ανάκτησης, εφαρμόζοντας τη μέθοδο σε δείγματα μάρτυρα, τα οποία δεν περιέχουν τον αναλύτη και τα οποία έχουν εμβολιαστεί τεχνητά με γνωστές συγκεντρώσεις του αναλύτη. Χρησιμοποιούνται διάφορα επίπεδα συγκέντρωσης εμβολιασμού ώστε να καλύπτουν την υπό μελέτη περιοχή. Συνήθως ένα σημαντικό επίπεδο εμβολιασμού είναι το όριο ποσοτικοποίησης και ένα άλλο το μέγιστο όριο υπολείμματος (MRL). Για κάθε τάξη μεγέθους επίπεδου εμβολιασμού απαιτούνται 2 ως 3 επίπεδα μελέτης. Οι εμβολιασμοί σε κάθε επίπεδο γίνονται σε ορισμένες επαναλήψεις (5 ως 6) και υπολογίζεται η μέση τιμή των ανακτήσεων και η σχετική τυπική απόκλιση τους. Σε περιπτώσεις όπου δεν είναι δυνατή η ανεύρεση μάρτυρα ή αν ο μάρτυρας περιέχει παρεμποδίζουσες κορυφές, το μικρότερο επίπεδο εμβολιασμού πρέπει να είναι τουλάχιστον 5 φορές μεγαλύτερο από το επίπεδο των παρεμποδίζουσών κορυφών.

Για αναλύσεις υπολειμμάτων φπ, η Ε.Ε. αναφέρει ως αποδεκτές μέσες εκατοστιαίες ανακτήσεις από 70% μέχρι 120% για όλες τις προσδιοριζόμενες ενώσεις σε κάθε επίπεδο εμβολιασμού. Παρ' όλα αυτά σε περιπτώσεις που ο στόχος αυτός δεν μπορεί να επιτευχθεί και δεν υπάρχει εναλλακτική μέθοδος, μπορούν να γίνουν αποδεκτές μικρότερες τιμές ανάκτησης, που όμως πρέπει να συνοδεύονται από ικανοποιητικά στοιχεία ακρίβειας.

### 5.2.7 Πιστότητα (precision)

Η εκτίμηση της πιστότητας αναφέρεται στην εγγύτητα των αποτελεσμάτων ανεξάρτητων εφαρμογών της μεθόδου υπό καθορισμένες συνθήκες. Η πιστότητα εκτιμάται με την επαναληψιμότητα, η οποία είναι το μέτρο της διασποράς μιας σειράς μετρήσεων μεταξύ τους και εκφράζεται με κάποιο στατιστικό μέτρο της διασποράς π.χ. με την τυπική απόκλιση (s), που έχει τις μονάδες των επιμέρους αποτελεσμάτων (π.χ. mg/L, mg/kg, κλπ.) ή με τη σχετική τυπική απόκλιση (RSD %) ή με το συντελεστή μεταβλητότητας (CV %), που είναι καθαρός αριθμός. Η πιστότητα έχει άλλη μια συνιστώσα, την αναπαραγωγιμότητα.

Ενδοεργαστηριακή επαναληψιμότητα είναι το μέτρο της διασποράς των αποτελεσμάτων διαδοχικών ελέγχων στο ίδιο δείγμα, που εκτελούνται κάτω από τις ίδιες συνθήκες δηλαδή, ίδια μέθοδος ελέγχου, ίδιος αναλυτής, ίδια συσκευή, ίδιο εργαστήριο και βραχύ χρονικό διάστημα. Οι αποδεκτές από την ΕΕ τιμές επαναληψιμότητας είναι  $RSD \leq 20\%$ .

Αναπαραγωγιμότητα είναι το μέτρο της διασποράς μεταξύ των αποτελεσμάτων που λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο στο ίδιο δείγμα κάτω από διαφορετικές συνθήκες δηλαδή, διαφορετικός αναλυτής ή διαφορετικές συσκευές ή σε βάθος χρόνου. Η αναπαραγωγιμότητα διακρίνεται σε ενδοεργαστηριακή (ίδιο εργαστήριο) ή διεργαστηριακή (διαφορετικά εργαστήρια).



Σχετικά με την επαναληψιμότητα αναφέρονται και οι παρακάτω όροι: ενδιάμεση επαναληψιμότητα ή εντός προσδιορισμού δείγματος επαναληψιμότητα, που αναφέρεται στην επαναληψιμότητα σειράς μετρήσεων του ίδιου διαλύματος εργασίας και εκφράζει το μέτρο της διασποράς των αποτελεσμάτων του σταδίου μέτρησης της αναλυτικής παραμέτρου και η μεταξύ προσδιορισμών επαναληψιμότητα, που αναφέρεται σε σειρά προσδιορισμών διαφορετικών τμημάτων του ίδιου δείγματος, στα οποία εφαρμόζονται όλα τα στάδια της αναλυτικής μεθόδου.

### 5.3 Διαδικασία ανάλυσης με εκχύλιση-αέρια χρωματογραφία

Για τον προσδιορισμό φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους οίνους απαιτείται μία διαδικασία προετοιμασίας του δείγματος (εκχύλιση-καθαρισμός) και μία διαδικασία ανάλυσης.

Οι πιο συνήθεις τεχνικές εκχύλισης είναι οι εξής:

- εκχύλιση μεταξύ δύο υγρών-liquid liquid extraction (LLE),
- εκχύλιση στερεής φάσης-solid phase extraction (SPE),
- μικροεκχύλιση στερεάς φάσης-solid phase microextraction (SPME),
- εκχύλιση με προσροφητικό αναδεδυμένου ράβδου-stir bar sorptive extraction (SBSE),
- μικροεκχύλιση μεμονωμένης σταγόνας-single drop microextraction (SDME), κ.ά.

Οι πιο συνήθεις τεχνικές ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των φπ είναι οι εξής:

- αέρια χρωματογραφία με διάφορους ανιχνευτές
  - ανιχνευτής δέσμευσης ηλεκτρονίων-electron capture detector (ECD),
  - ανιχνευτής αζώτου φωσφόρου-nitrogen phosphorus detector (NPD),
  - ανιχνευτής ιονισμού φλόγας-flame ionization detector (FID),
  - φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής-flame photometric detector (FPD),
- αέρια χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (GC-MS, GC MS/MS),

αλλά και πιο παραδοσιακές τεχνικές όπως

- υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC)
- υγρή χρωματογραφία-φασματομετρία μάζας (LC-MS και LC-MS/MS) (Jin 2012).

Στην παρούσα εργασία για την ανάλυση των φυτοφαρμάκων εφαρμόστηκε ο συνδυασμός της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) με τον αεριοχρωματογραφικό προσδιορισμό (GC-ECD).

#### 5.3.1 Εκχύλιση στερεής φάσης- solid phase extraction SPE

Εκχύλιση είναι η εκλεκτική παραλαβή με χρήση διαλύτη των προς προσδιορισμό ουσιών αποφεύγοντας την ταυτόχρονη παραλαβή ουσιών του υποστρώματος. Η τεχνική της εκχύλισης στερεής φάσης (solid phase extraction-SPE) προσφέρει ένα μεγάλο αριθμό πλεονεκτημάτων όπως: η μειωμένη χρήση διαλυτών και η φιλικότητα προς το περιβάλλον, η ταχύτητα και η ευκολία προς το χρήστη, η ευελιξία για το μέγεθος του δείγματος (μπορεί να είναι μικρό ή μεγάλο), η έλλειψη παρεμπόδισης των εκχυλισμάτων από το σχηματισμό γαλακτωμάτων, η μικρή επιμόλυνση του εκχυλίσματος από τη στερεά φάση, η υψηλή αποτελεσματικότητα εκχύλισης αλλά και η ταυτόχρονη συμπύκνωση των αναλυτών.

Η εκχύλιση με τη χρησιμοποίηση της τεχνικής SPE βρήκε μεγάλη εφαρμογή στην ανάλυση υπολειμμάτων με την ανάπτυξη πολυ-υπολειμματικών μεθόδων για την απομόνωση των ουσιών κυρίως σε υγρά υποστρώματα όπως σε χυμούς φρούτων (Albero 2005, Toruz 2005) με τη χρήση φυσιγγίων C-18 δίνοντας ανακτήσεις άνω του 91% για 50 φπ. Ακόμη, έχει

χρησιμοποιηθεί η SPE σε νερό (Quintana 2001, Albanis 1995) αλλά και φρούτα και λαχανικά (Stajnbaher 2003, Obana 2003). Στους οίνους η εκχύλιση στερεής φάσης έχει εφαρμοσθεί από πολλούς ερευνητές (Πίνακας 5.3).

**Πίνακας 5.3** Μέθοδοι εκχύλισης στερεής φάσης

βιβλιογραφική αναφορά	στήλη εκχύλισης	προετοιμασία στήλης	έκπλυση στήλης	εκρόφιση φπ
Kakalikova, 1996	Πορώδες προσροφητικό C 100, 250, ή 500 mg με E <sub>c</sub> 1200 m <sup>2</sup> /g	5 mL ακετόνη, 5 mL μεθανόλη και 3 mL χλωροφόρμιο αρχικά. Πριν χρήση, 3 mL 14% αιθανόλη και 5 mL νερό	15 mL νερό	χλωροφόρμιο
Miliadis, 1999	Isolute φυσίγγια που περιέχουν 500 mg (EC) C18	3mL ακετόνη, 4 mL 20% αιθανόλη σε νερό και 4 mL 2,5% αιθανόλη σε νερό	4 mL 2,5% αιθανόλη σε νερό	μεθανόλη έως συλλογή 2 mL εκλούσματος
Tsiropoulos, 1999	C18 στήλη	3 mL ακετόνη, 4 mL 20% αιθανόλη σε νερό και 4 mL 2,5% αιθανόλη σε νερό	4 mL 2,5% αιθανόλη σε νερό	μεθανόλη έως συλλογή 2 mL εκλούσματος
Ying, 1999	C18 στήλη	ακετονιτρίλιο και 20% αιθανόλη σε νερό		
Jimenez, 2001	Florisil και ODS 500 mg, και Oasis HLB 200 mg	15 mL μεθανόλη και 10 mL νερό	5 mL νερό-μεθανόλη 9:1	3 mL οξικό αιθυλεστέρα ή ακετόνη
Trajkovska, 2003	ENVI-Carb solid-phase extraction φυσίγγια 3 mL, 250 mg sorbent packing	5mL διχλωρομεθάνιο-μεθανόλη 80:20, 1mL μεθανόλη και 10mL 2% οξικό οξύ	1 mL μεθανόλη και 3.5 mL διχλωρομεθάνιο-μεθανόλη 80:20	2x500 mL μεθανόλη
Braga, 2007	Oasis HLB 1mL	2,5 mL μεθανόλη και 2,5 mL νερό	1,5 mL διαλύματος 2% ισοπροπανόλης	3 mL οξικό αιθυλεστέρα
Economou, 2009	Oasis HLB	6 mL μεθανόλη και 6 mL νερό	5mL νερό	2x5 mL μεθανόλη
Perez-Ortega, 2012	Oasis HLB και Bond Elut Plexa	4 mL μεθανόλη και 4 mL νερό	4 mL μεθανόλη/νερό 5:95	2 mL x 4 mL μεθανόλη

Η εκχύλιση στερεάς φάσης, η οποία και εφαρμόστηκε στην παρούσα εργασία, είναι μια από τις πιο συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές εκχύλισης οργανικών ενώσεων με προσροφητή από δείγματα νερού, αέρα, τροφίμων και εδάφους. Οι εφαρμογές της τεχνικής αυτής αυξάνονται με το χρόνο λόγω των βελτιώσεων της τεχνολογίας. Η ανάπτυξη αυτή οφείλεται κυρίως στη σχετική ευκολία χειρισμού των δειγμάτων και στο μεγάλο αριθμό στερεών υλικών που διατίθενται. Η αρχή της μεθόδου βασίζεται στην κατανομή των ουσιών μεταξύ μιας στερεής στατικής και υγρής κινητής φάσης. Οι αναλύτες προσροφώνται σε φυσίγγια, που περιέχουν κατάλληλο προσροφητικό υλικό, και ακολουθεί έκλουσή τους με κατάλληλο διαλύτη. Τέτοιες μικροστήλες κυκλοφορούν έτοιμες προς χρήση στο εμπόριο. Οι στήλες octa-silane (C8) και octadecyl-silane (C18) αποδείχτηκαν ιδιαίτερα αποτελεσματικές για τον καθαρισμό δειγμάτων νερού. Η SPE πλεονεκτεί, καθώς αποτελεί ταυτόχρονα μέθοδο εκχύλισης, καθαρισμού και συμπύκνωσης.

Η διαδικασία περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

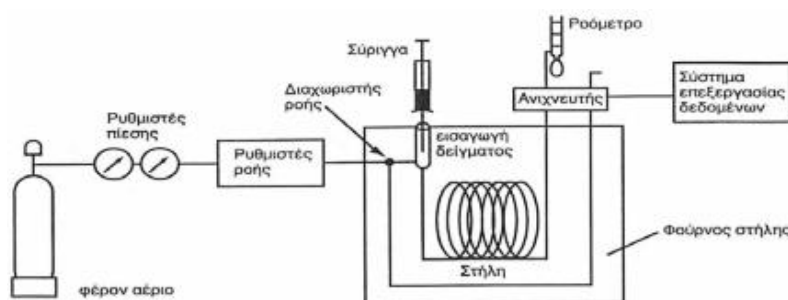
- Προετοιμασία του φυσιγγίου και δημιουργία κατάλληλων συνθηκών, ώστε να αλληλεπιδράσει το προσροφητικό με το δείγμα. Γίνεται καθαρισμός και ενεργοποίηση του

στερεού προσροφητή με οργανικούς διαλύτες. Οι διαλύτες, που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι όσο το δυνατόν παρόμοιας πολικότητας, ιοντικής ισχύος και pH με το δείγμα.

- Διαβίβαση του δείγματος μέσω του φυσιγγίου (loading) και κατακράτηση των ουσιών, που ενδιαφέρουν.
- Ξήρανση του στερεού προσροφητή με αέρα ή ρεύμα αζώτου.
- Έκπλυση και αποδέσμευση των ανεπιθύμητων ουσιών, που κατακρατούνται πάνω στον προσροφητή με τη διαβίβαση διαλύτη κατάλληλης πολικότητας.
- Εκλεκτική εκρόφιση των επιθυμητών ουσιών από τον προσροφητή (elution) με τη βοήθεια ενός άλλου διαλύτη κατάλληλης πολικότητας και συλλογή του εκλούσματος.

### 5.3.2 Αέρια χρωματογραφία-GC

Η αέρια χρωματογραφία είναι μία τεχνική σχετικά απλή, αν συγκριθεί με ανάλογες τεχνικές χημικής ανάλυσης και με τις μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής που έχει. Το πεδίο εφαρμογής της είναι πολύ εκτενές και περιλαμβάνει την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου, βιομηχανίες αρωματοποιίας κτλ. Στην παρούσα εργασία εφαρμόστηκε για την ανάλυση φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η τυπική διάταξη της αέριας χρωματογραφίας δίνεται στο Σχήμα 5.1.



Σχήμα 5.1 Διάταξη αέριας χρωματογραφίας.

Η αέρια χρωματογραφία αποτελείται από τρία μέρη: το φέρον αέριο, το κύριο μέρος του χρωματογράφου και το σύστημα καταγραφής και αποτίμησης του σήματος.

Τα δείγματα εισάγονται (Injection) συνήθως μέσα στη στήλη διαμέσου ενός διαφράγματος, το οποίο βρίσκεται στην είσοδο του οργάνου και σε όγκο 1  $\mu\text{L}$  με μία μικροσύριγγα. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο (το οποίο συνήθως είναι ήλιο, αργό, άζωτο ή υδρογόνο) κατά μήκος της στήλης και με σωστά σχεδιασμένες συνθήκες πίεσης, παροχής του φέροντος αερίου και θερμοκρασίας, το δείγμα εξατμίζεται, εξαερώνεται και διαχωρίζεται μέσα στη στήλη. Το κύριο μέρος του χρωματογράφου, η καρδιά του χρωματογράφου, είναι η στήλη. Το σχήμα της έχει τη μορφή έλικας και η διάμετρός της είναι πάρα πολύ μικρή. Οι χρωματογραφικές στήλες είναι κατασκευασμένες συνήθως από ανοξείδωτο χάλυβα ή ύαλο, έχουν εσωτερική διάμετρο 0,2 mm έως 0,8 mm και είναι τριχοειδείς με εσωτερική επικάλυψη (capillary) ή είναι στήλες πεπλήρωσης γεμισμένες με διάφορες στατικές φάσεις (packed). Σήμερα χρησιμοποιούνται οι τριχοειδείς γυάλινες στήλες μήκους 25-30 m, εσωτερικά καλυμμένες με διάφορα υλικά. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλυσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης ή το υλικό κάλυψης του εσωτερικού της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται από τον ανιχνευτή και

τα σήματα της ανίχνευσης καταγράφονται από το καταγραφικό ή οδηγούνται σε μικροϋπολογιστή, ο οποίος επεξεργάζεται τα αποτελέσματα (Παπαδογιάννης 1996, McNair J. 1997).

Ο σκοπός ενός ανιχνευτή είναι να μας δίνει μία απόκριση, η οποία να είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση ή την ποσότητα ενός συστατικού, που περνά μέσα από αυτόν και η απόκριση αυτή να έχει τη μορφή ενός σήματος, το οποίο μπορεί να μετρηθεί. Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει ανιχνευτής, ο οποίος να συνδυάζει ευαισθησία, γραμμικότητα και εκλεκτικότητα και να μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες τις αεριοχρωματογραφικές αναλύσεις.

Ο ανιχνευτής δέσμωσης ηλεκτρονίων, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, είναι ο πλέον ευαίσθητος ανιχνευτής της αέριας χρωματογραφίας. Ο ανιχνευτής αυτός είναι βασικά ένας θάλαμος ιονισμού και στηρίζεται στην αρχή ότι η αγωγιμότητα των αερίων στο θάλαμο αυτό μεταβάλλεται από την παρουσία ενός αερίου που μολύνει τα παραπάνω αέρια. Στο θάλαμο ιονισμού, χρησιμοποιώντας άζωτο ως φέρον αέριο και μια ραδιενεργό πηγή ακτινοβολίας  $\beta$ , παράγονται ελεύθερα ηλεκτρόνια από τη σύγκρουση των μορίων του φέροντος αερίου με την ακτινοβολία  $\beta$ . Έτσι λοιπόν εφαρμόζοντας μία διαφορά δυναμικού ανάμεσα σε μία πηγή ενέργειας και σε μια άνοδο, η οποία βρίσκεται μέσα στο θάλαμο ιονισμού είναι δυνατό να συλλέγουμε τα ηλεκτρόνια, που παράγονται και τα οποία φυσικά δημιουργούν ρεύμα, το οποίο μπορεί να ενισχυθεί και να καταγραφεί. Το ρεύμα αυτό είναι γνωστό ως στατικό ρεύμα (standing current). Ο ανιχνευτής δέσμωσης ηλεκτρονίων είναι πάρα πολύ ευαίσθητος ιδιαίτερα στα αλογονοπαράγωγα, που μπορεί να ανιχνευθούν στους οίνους και εμφανίζεται συχνά στη βιβλιογραφία, με στήλες και θερμοκρασιακά προγράμματα που ποικίλλουν (Oliva 2000, Navarro 2000, Jimenez 2001, Correia 2001, Tadeo 2003, Zhu 2007, Anli 2007).

## **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

### 6.1 Υλικά

#### 6.1.1 Οίνοι

Ο οίνοι, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, αγοράστηκαν από την τοπική αγορά προτού εμφιαλωθούν και ενώ δεν είχαν υποστεί άλλη επεξεργασία διάγνωσης ή διήθησης. Οι δύο οίνοι προήλθαν από τις οινοποιήσιμες ποικιλίες Σαββατιανό (λευκός οίνος) και Αγιωργίτικο (ερυθρός οίνος). Τα χαρακτηριστικά των δύο οίνων δίνονται στον Πίνακα 6.1.

**Πίνακας 6.1** Χαρακτηριστικά των δύο οίνων

	Σαββατιανό (λευκός)	Αγιωργίτικο (ερυθρός)
pH	3,26	3,48
αλκοόλη (% κ.ό.)	11,75	12,96
πηκτική οξύτητα (g/L)	0,22	0,54
ολική οξύτητα (g/L)	5,2	5,97
σάκχαρα αναγ. (g/L)	1,1	0,75
ελεύθερο SO <sub>2</sub> (mg/L)	29	28
ολικό SO <sub>2</sub> (mg/L)	95	80

#### 6.1.2 Διαυγαστικές ουσίες

Οι διαυγαστικές ουσίες, που μελετήθηκαν, οι περιεκτικότητες που μελετήθηκαν, οι περιεκτικότητες σύμφωνα με τις συνήθειες οινολογικές πρακτικές, τα όρια και ορισμένα χαρακτηριστικά τους από την ισχύουσα ευρωπαϊκή νομοθεσία, (κανονισμός 1493/1999) δίνονται στον Πίνακα 6.2.

#### 6.1.3 Μεμβράνες

Οι μεμβράνες, που μελετήθηκαν, έχουν διάμετρο πόρων 0,45 μm. Η διάμετρος των μεμβρανών είναι 47 mm. Τα είδη των μεμβρανών, ο κατασκευαστής και τα χαρακτηριστικά τους δίνονται στον Πίνακα 6.3.

#### 6.1.4 Φυτοπροστατευτικά προϊόντα

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα (23 φπ), που χρησιμοποιήθηκαν, δίνονται στον Πίνακα 6.4 μαζί με τις πιο σημαντικές ιδιότητές τους (EC, No 149/2008). Η χημική δομή όλων των φπ δίνεται στον Πίνακα Π.1 του Παραρτήματος. Τα επιλεγθέντα φυτοφάρμακα διαφέρουν όσον

αφορά στη δράση τους (εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα και ζιζανιοκτόνα). Τα 23 φπ ανήκουν σε 11 ομάδες φυτοφαρμάκων.

**Πίνακας 6.2** Διαγνωστικές ουσίες

διαγνωστική ουσία	μορφή	περιεκτικότητα διαγνωστικού μέσου (g/hL)				εταιρία	χαρακτηριστικά-προδιαγραφές
		ανώτατο όριο Ευρωπαϊκή νομοθεσία	συνήθειες οινολογικές πρακτικές	πείραμα min	max		
ενεργός άνθρακας	πούδρα	100	10 έως 50	10	50	Merck (Darmstadt, Γερμανία)	
μπεντονίτης	κόκκοι 0,4-1,5 mm	-	25 έως 100	25	100	Laffort (Μπορντό, Γαλλία)	μοντμοριλονίτης 80%, (SiO <sub>2</sub> 56.83%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 19.32%)
πολυβινυλ-πολυπυρρολιδόνη (PVPP)	πούδρα	80	10 έως 70	20	70	Laffort	
ζελατίνη	σκόνη	-	2 έως 10	3	10	Laffort	pure food grade, πρωτεΐνες >74%
αλβουμίνη αυγού	πούδρα	-	5 έως 10	6	10	Laffort	πρωτεΐνες >80%
ιχθυόκολλα	λεπτή πούδρα	-	0,5 έως 3	1	3	Laffort	πρωτεΐνες >64%, κιτρικό οξύ >23%
καζεΐνη	σκόνη	-	20 έως 100	20	60	Laffort	πρωτεΐνες >88%

Η επιλογή των 23 εξετασθέντων φυτοφαρμάκων βασίστηκε στα εξής κριτήρια: την πιθανή τους χρήση αυτών των φπ στο αμπέλι, την αντιπροσώπευση 11 κύριων χημικών ομάδων φυτοφαρμάκων (μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων και ζιζανιοκτόνων) και το εύρος των ιδιοτήτων τους (MB από 172 έως 505, log K<sub>ow</sub> από 2,7 έως 6,3 και υδατοδιαλυτότητα από 0,0002 έως 142 mg/L).

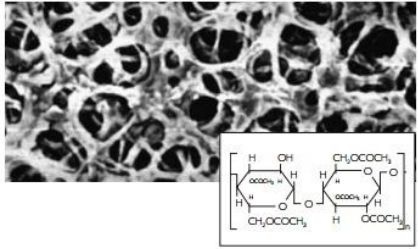
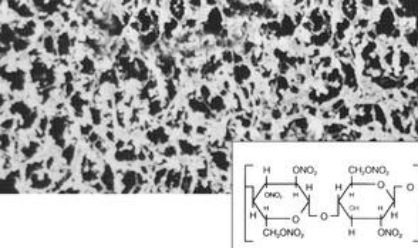
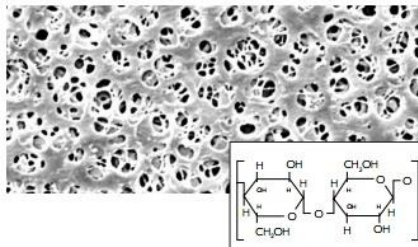
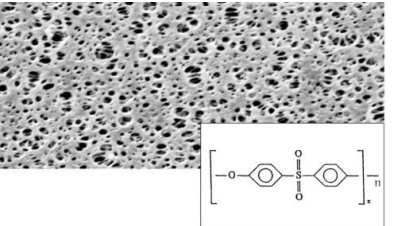
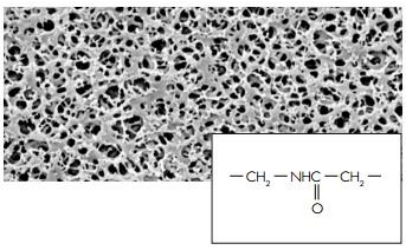
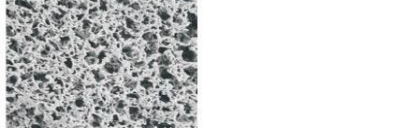
### 6.1.5 Λοιπά αντιδραστήρια, διαλύτες και σκεύη

Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν:

- Διαλύτες: ακετόνη και οξικός αιθυλεστέρας καθαρότητας pestanal (pesticide analysis) (Sigma-Aldrich), αιθανόλη (ethanol absolute for analysis, Merck-Millipore), νερό (καθαρότητας χρωματογραφίας, Merck-Millipore).
- Γυάλινες σύριγγες 10 mL.
- Φυσίγγια στερεάς φάσης (SPE) πληρωμένα με 500 mg υλικό C-18 (EC) Biotage (Ουψάλα, Σουηδία).
- Γυάλινα σκεύη: σιφόνια του 1, 2, 3, 5, 10 και 20 mL grade A, ογκομετρικές φιάλες 5, 10 mL grade A, ποτήρια ζέσεως, γυάλινα φιαλίδια 7 mL με βιδωτό πόμα από teflon, γυάλινα φιαλίδια 2 mL με καπάκι αλουμινίου/λάστιχου, γυάλινες φιάλες 75 mL.
- Πλαστικοί σωλήνες φυγόκεντρου 12 mL.
- Αυτόματες πιπέτες μεταβλητού όγκου 10-100μl, 100-1000μl και 500-5000μl.



**Πίνακας 6.3** Μεμβράνες

μεμβράνη	εταιρία	χαρακτηριστικά	δομή και εικόνα
οξική κυτταρίνη cellulose acetate(CA)	Sartorius (Göttingen, Γερμανία)	υδρόφιλη, υψηλή ταχύτητα ροής, θερμική σταθερότητα	
νιτρική κυτταρίνη- cellulose nitrate (CN)	Sartorius	υδρόφιλη	
αναγεννημένη κυτταρίνη- regenerated cellulose (RC)	Sartorius	υδρόφιλη, ανθεκτικότητα σε διαλύτες	
πολυαιθερο- σουλφώνη- polyethersulfone (PESU)	Sartorius	υδρόφιλη, υψηλή ταχύτητα ροής, ανθεκτική σε pH 2-12	
πολυαμίδιο- polyamide(PA)	Sartorius	υδρόφιλη, ανθεκτική σε οργανικούς διαλύτες	
νάιλον-nylon (NY)	GE, Magna (Sanford, FL, ΗΠΑ)	υδρόφιλη, ανθεκτική σε οργανικούς διαλύτες, ιδανικό για υδατικά και οργανικά διαλύματα	

## 6.2 Συσσκευές-όργανα

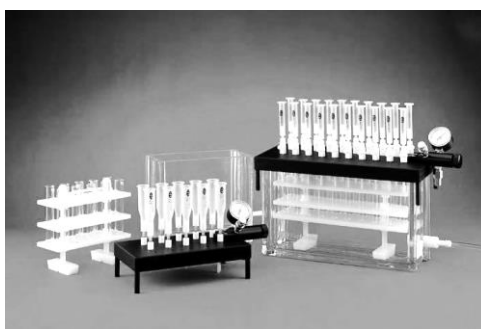
Χρησιμοποιήθηκαν οι εξής συσκευές και όργανα:

- Για τη διήθηση των οίνων χρησιμοποιήθηκε γυάλινη συσκευή διήθησης της εταιρίας Sartorius. Σε αυτή συνδέθηκε αντλία κενού της KNF ( $P_{\max} = 4 \text{ bar}$ ). (Σχήμα 6.1)



**Σχήμα 6.1** Συσκευή διήθησης και αντλία κενού

- Συσκευή πολλαπλών θέσεων φυσιγγίων (Σχήμα 6.2) της IST για την εντατικοποίηση και βελτίωση της επαναληψιμότητας της εκχύλισης, με σύνδεση σε αντλία κενού και ρύθμιση της ροής μέσω των φυσιγγίων εκχύλισης.



**Σχήμα 6.2** Συσκευή πολλαπλών θέσεων φυσιγγίων

- Αναλυτικός ζυγός της εταιρίας KERN, ABS220-4 ακρίβειας  $\pm 0,0001\text{g}$
- Συσκευή φυγοκέντρησης (Eppendorf Centrifuge 5702).
- Φούρνος Memmert.
- Υδατόλουτρο εφοδιασμένο με σύστημα ελέγχου-ρύθμισης της θερμοκρασίας και οριζόντια διάταξη ανακίνησης (GRANT GLS 400).
- Καταψύκτες με θερμοκρασία λειτουργίας  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- Αναδευτήρας vortex της labnet VX 100.
- Στήλη προτύπων κοσκίων της Fritsch-Vibrations-Siebmaschine ANALYSETTE 3 SPARTAN. Μέγεθος βροχίδας κοσκίων, που χρησιμοποιήθηκαν, 800, 500, 400, 250, 125 και 63  $\mu\text{m}$ .

### **6.3 Παρασκευή διαλυμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων**

Κατά τη διαδικασία των πειραμάτων παρασκευάστηκαν σειρές διαλυμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων με τα οποία έγινε η φόρτιση των δειγμάτων οίνων. Ειδικότερα αυτά διαχωρίζονται σε:

**Πίνακας 6.4** Φυτοπροστατευτικά προϊόντα (φπ)

φυτοπροστατευτικό προϊόν	Μοριακός τύπος	Ομάδα	Κατασκευαστής	Καθαρότητα (%)	Μοριακό Βάρος	Διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	log K <sub>ow</sub>	Σημείο τήξης (°C)	Δράση	MRL <sup>a</sup> (ppm)
aldrin	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>	organochlorine	Dr. Ehrenstorfer	98,5%	365	0,027	6,3	104	εντομοκτόνο	0,01*
bifenthrin	C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	pyrethroid	Dr. Ehrenstorfer	97%	422,9	0,1	6	51-66	εντομοκτόνο-ακαρεοκτόνο	0,2
bromophos	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> BrCl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS	organophosphorus	Dr. Ehrenstorfer	98%	366	40	5,68	141	εντομοκτόνο	0,01*
chlorpyrifos	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS	organophosphorus	Dr. Ehrenstorfer	98,4%	350,6	1,4	4,7	43	εντομοκτόνο	0,5
cyfluthrin	C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FNO <sub>3</sub>	pyrethroid	Dr. Ehrenstorfer	96%	434,3	0,002	6	2-3	εντομοκτόνο	0,3
deltamethrin	C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	pyrethroid	Dr. Ehrenstorfer	99%	505,2	0,0002	4,6	101	εντομοκτόνο	0,2
dichlobenil	C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N	benzotrile	Dr. Ehrenstorfer	99%	172	14,6	2,7	145	ζιζανιοκτόνο	0,01
dichlofluanid	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	n-trihalomethylthio	Dr. Ehrenstorfer	99%	333,2	1,3	3,7	106	μυκητοκτόνο	10
fenarimol	C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O	pyrimidine	Dr. Ehrenstorfer	98,5%	331,2	13,7	3,69	118	μυκητοκτόνο	0,3
fenhexamid	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	anilide	Dr. Ehrenstorfer	99%	302,2	20	3,5	153	μυκητοκτόνο	15
flucythrinate	C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>	pyrethroid	Chem Service	93,1%	451,4	0,5	6,2		εντομοκτόνο	0,01*
folpet	C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S	n-trihalomethylthio	Dr. Ehrenstorfer	98%	296,6	0,8	3,11	177	μυκητοκτόνο	10
hexaconazole	C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O	azole	Dr. Ehrenstorfer	97,5%	314,2	17	3,9	111	μυκητοκτόνο	0,01
kresoxim-methyl	C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>	strobilurin analogue	Dr. Ehrenstorfer	99%	313,4	2	3,4	98	μυκητοκτόνο	1
lindane γ-HCH	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	organochlorine	Dr. Ehrenstorfer	99%	290,8	7,3	3,85	113	εντομοκτόνο	0,01*
myclobutanil	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>	azole	Dr. Ehrenstorfer	98,5%	288,8	142	2,94	63-68	μυκητοκτόνο	1
oxyfluorfen	C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>	diphenyl ether	Dr. Ehrenstorfer	97,5%	361,7	0,116	4,47	88	ζιζανιοκτόνο	0,1
penconazole	C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	azole	Dr. Ehrenstorfer	98,5%	384,2	73	3,72	58	μυκητοκτόνο	0,2
procymidone	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>	dicarboximide	Dr. Ehrenstorfer	98%	284,13	4,5	3	164	μυκητοκτόνο	0,01*
tetradifon	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S	organochlorine	Dr. Ehrenstorfer	98%	356	0,078	4,61	149	εντομοκτόνο-ακαρεοκτόνο	0,01*
trifloxystrobin	C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	strobilurin analogue	Dr. Ehrenstorfer	99,5%	408,4	0,61	4,5	73	μυκητοκτόνο	3
trifluralin	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	dinitroaniline	Dr. Ehrenstorfer	97,5%	335,3	0,184	4,83	49	ζιζανιοκτόνο	0,01*
vinclozolin	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>	dicarboximide	Sigma	99,5%	286,1	2,6	3	108	μυκητοκτόνο	0,01

(\*) δηλώνει το όριο του αναλυτικού προσδιορισμού, <sup>a</sup> MRL για τα οиноποιήσιμα σταφύλια

- Πρότυπα διαλύματα **παρακαταθήκης**. Από τις πρότυπες δραστικές ουσίες παρασκευάστηκαν μητρικά διαλύματα παρακαταθήκης σε συγκέντρωση 1000 mg/L για κάθε χημική ένωση (φπ) σε διαλύτη ακετόνη ή μεθανόλη. Τα διαλύματα παρακαταθήκης συντηρήθηκαν στους -20°C. Τα διαλύματα αυτά λόγω της υψηλής τους συγκέντρωσης διατηρούνται στη θερμοκρασία αυτή χωρίς κίνδυνο διάσπασης για χρονικό διάστημα έως 2 ετών.
- **Ενδιάμεσα** διαλύματα των επιλεχθέντων φπ περιεκτικότητας 100 mg/L παρασκευάστηκαν για κάθε ουσία σε διαλύτη ακετόνη, τα οποία συντηρήθηκαν στους -20°C για χρονικό διάστημα έως 12 μηνών.
- **Μίγματα** προτύπων διαλυμάτων. Παρασκευάστηκαν μικτά πρότυπα διαλύματα περιεκτικότητας 20-100 mg/L, τα οποία διατηρούνται έως 2 μήνες σε θερμοκρασία -20°C. Τα διαλύματα αυτά χρησιμοποιήθηκαν για τις φορτίσεις και την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων αναφοράς.
- Πρότυπα διαλύματα **εργασίας**. Παρασκευάστηκαν τόσο σε καθαρό διαλύτη όσο και στα αντίστοιχα εκχυλίσματα των αναλυθέντων υποστρωμάτων καλύπτοντας τα αναγκαία εύρη συγκεντρώσεων για τις μετρήσεις.  
Όλα τα διαλύματα αποθηκεύτηκαν σε γυάλινα φιαλίδια καφέ χρώματος με βιδωτά πώματα teflon.

#### 6.4 Μεθοδολογία

Για τη μελέτη της απομάκρυνσης των φυτοπροστατευτικών προϊόντων από τους οίνους (λευκό Σαββατιανό και ερυθρό Αγιωργίτικο), που εξετάστηκαν, ακολουθήθηκε η διαδικασία εμβολιασμού των δειγμάτων του οίνου με διαφορετικό αριθμό και περιεκτικότητα φυτοφαρμάκων. Μελετήθηκαν πυκνότερα και αραιότερα μίγματα φπ (σε αριθμό και συνολική περιεκτικότητα φπ), καθώς και απλά διαλύματα φπ. Εν συνεχεία, εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι της διαύγασης με τα επιλεχθέντα διαυγαστικά μέσα ή της διήθησης με τις επιλεγθείσες μεμβράνες για κάθε μίγμα φπ ή απλό διάλυμα φπ. Για την ολοκλήρωση της διαδικασίας ανιχνεύτηκαν τα υπολείμματα των φπ με το συνδυασμό της μεθόδου εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE) και της χρωματογραφικής ανάλυσης (GC-ECD).

Από την επεξεργασία και εμβάθυνση των πειραματικών αποτελεσμάτων διαύγασης και διήθησης στους δύο οίνους υπολογίστηκαν και εκτιμήθηκαν τα κάτωθι μεγέθη:

- Η επιλεκτικότητα (E, %) των διαυγαστικών μέσων ή μεμβρανών στην απομάκρυνση φπ από τους οίνους.
- Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φπ (A, % κ.β.).
- Η ικανότητα προσρόφησης και η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ και ΣΙΠ) των μέσων απομάκρυνσης κάθε φπ ή όλων των φπ από τους οίνους (εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$ ,  $mol_{φπ}/g_{μα}$ ,  $mol_{φπ}/cm^2_{μα}$ ).
- Η χωρητικότητα (X) των μέσων απομάκρυνσης (διαυγαστικά και διηθητικά μέσα), δηλαδή το σύνολο των απομακρυνόμενων φπ ανά μονάδα όγκου διαλύματος για δεδομένη ποσότητα δμ ή επιφάνειας μεμβράνης (εκφρασμένη  $g_{φπ}/hL_{οιν}$  ή  $mol_{φπ}/hL_{οιν}$  ή  $g_{φπ}/μ$  ή  $mol_{φπ}/μ$ ).
- Η κατάταξη, αξιολόγηση και σύγκριση των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών με βάση την αποτελεσματικότητα και την επιλεκτικότητα.
- Η επίδραση υδροφοβικότητας ( $\log K_{ow}$ ) και υδροφιλικότητας (υδατοδιαλυτότητα) των φπ στην αποτελεσματικότητα των διεργασιών για την απομάκρυνσή τους.

- Η πρόβλεψη της απομάκρυνσης και άλλων φπ από τους οίνους με τα εξετασθέντα μέσα από τους οίνους. Κατασκευάστηκαν πίνακες και διαγράμματα με πρακτική χρησιμότητα για την επιλογή του πιο αποτελεσματικού διαυγαστικού μέσου και μεμβράνης για την απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου ή ομάδας φυτοφαρμάκων.
- Η πιθανολόγηση του είδους των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των φπ και των μέσων απομάκρυνσης, που αναπτύσσονται στη διεπιφάνειά τους, στο πολυσυστατικό όξινο περιβάλλον του οίνου. Η δομή των φυτοφαρμάκων και η δομή των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών ήταν οι κύριοι παράγοντες που βοήθησαν στην αποκάλυψη των μηχανισμών συγκράτησης φπ. Στις περιπτώσεις παρόμοιας σύνθετης δομής των διαυγαστικών μέσων ή μεμβρανών επιχειρήθηκε ο εντοπισμός των διαφορών σε βασικά δομικά στοιχεία και η έκφρασή τους με μαθηματικούς δείκτες (π.χ. ο δείκτης ΔΥΟΠ-Διαθέσιμες Υδροφιλες Ομάδες Πρωτεΐνης, διαφορές μεταξύ πολυαμιδικών μεμβρανών). Επίσης, πιθανολογήθηκε η διαφοροποίηση των μηχανισμών συγκράτησης φπ μεταξύ των δύο εξετασθέντων οίνων (λευκού και ερυθρού), που αποδόθηκε στη υψηλή παρουσία των φαινολικών ενώσεων στον ερυθρό οίνο.
- Ο υπολογισμός της ανταγωνιστικότητας (Δείκτης Ανταγωνιστικότητας-ΔΑ) ή της συνεργητικότητας (Δείκτης Ανταγωνιστικότητας-ΔΑ) των φπ στα μίγματα για κάθε διαυγαστικό μέσο και μεμβράνη. Η δυνατότητα της εκτίμησης της ανταγωνιστικότητας προέκυψε από την εξέταση των διαφόρων μιγμάτων και απλών διαλυμάτων φπ και την εισαγωγή μαθηματικών δεικτών (π.χ. ο ΣΑ σχετική απομάκρυνση των φπ). Επίσης, εξετάστηκε η διαφορά της ανταγωνιστικότητας μεταξύ των δύο οίνων λόγω της παρουσίας των χρωστικών και άλλων προσμίξεων.
- Η οικονομικοτεχνική αξιολόγηση των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών.

## 6.5 Διαύγηση

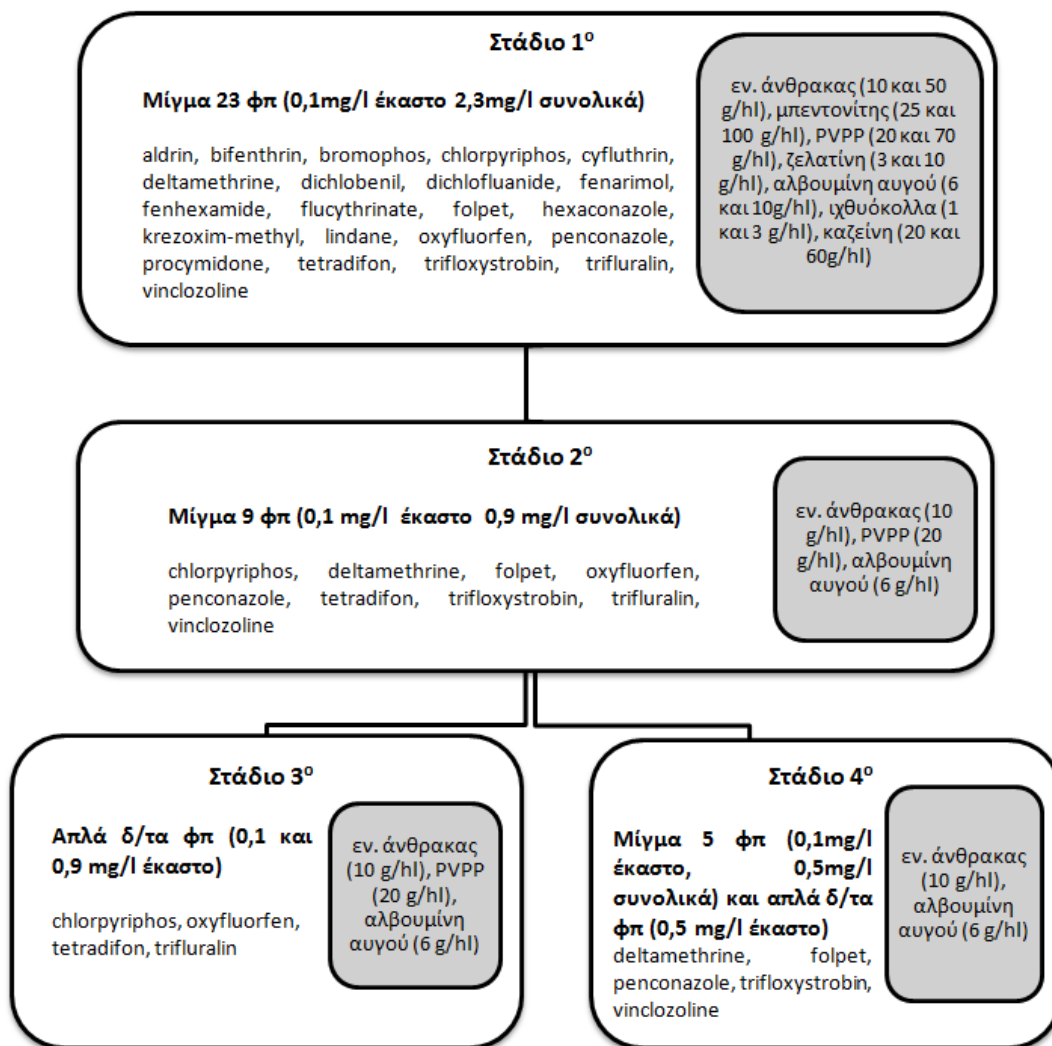
### 6.5.1 Σχεδιασμός πειραμάτων

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με προσθήκη διαυγαστικού μέσου, στη μικρή ή και τη μεγάλη περιεκτικότητά του και για τα δύο είδη κρασιών (λευκού και ερυθρού) εμβολιασμένων με διαφορετικό αριθμό φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε κάθε στάδιο.

Ο σχεδιασμός περιλάμβανε τέσσερα στάδια μιγμάτων ή απλών διαλυμάτων φπ με δύο σειρές πειραμάτων (λευκός και ερυθρός οίνος), όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 6.3 και περιγράφονται αναλυτικά κατωτέρω.

- Μίγμα 23 φπ (Στάδιο 1°)

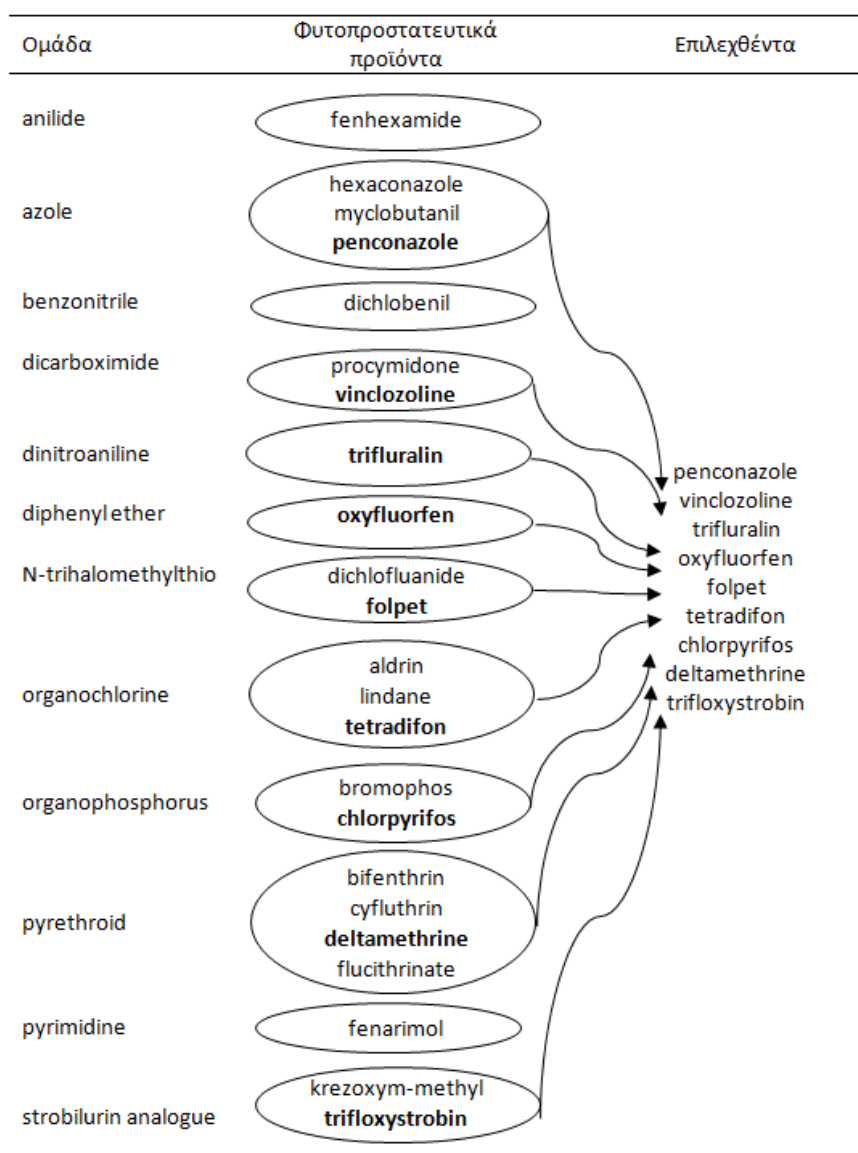
Αρχικά προστέθηκε το μίγμα των 23 φπ σε λευκό ή ερυθρό οίνο και εξετάστηκε η ικανότητα κάθε διαυγαστικού υλικού στην απομάκρυνση των φπ. Από το μίγμα των προτύπων ουσιών περιεκτικότητας 20 mg/L προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα σε 75 mL οίνου ώστε η τελική περιεκτικότητα για κάθε φπ να είναι 0,1 mg/L και 2,3 mg/L συνολικά στον οίνο. Έπειτα προστέθηκε η μέγιστη ή η ελάχιστη ποσότητα του διαυγαστικού μέσου (2 σειρές πειραμάτων). Εξετάστηκαν 7 διαυγαστικά μέσα. Συνοπτικά διενεργήθησαν 4 σειρές πειραμάτων στο στάδιο αυτό (644 μετρήσεις). Τα πειράματα διενεργήθηκαν εις τετραπλούν.



**Σχήμα 6.3** Σχεδιασμός πειραμάτων διαύγασης για την απομάκρυνση φπ από τους οίνους

- Μίγμα 9 φπ (Στάδιο 2<sup>ο</sup>)

Επιλέχθηκαν 9 φπ από τις 11 διαφορετικές ομάδες των 23 φπ και 3 διαγνωστικά μέσα (ενεργός άνθρακας, PVPP και αλβουμίνη αυγού) με βάση την αποτελεσματικότητα της διαύγασης στο μίγμα των 23 φπ και τις κατηγορίες των φπ (Σχήμα 6.4). Προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα από το μίγμα των προτύπων ουσιών περιεκτικότητας 100 mg/L στον οίνο, ώστε η τελική περιεκτικότητα για κάθε φπ να είναι 0,1 mg/L και 0,9 mg/L για το σύνολο των φπ στον οίνο. Η διαύγαση πραγματοποιήθηκε στη μικρότερη περιεκτικότητα του διαγνωστικού μέσου, η οποία αποτελεί την ελάχιστη συνιστώμενη ποσότητα κατά την οινολογική πρακτική. Συνοπτικά διενεργήθησαν 2 σειρές πειραμάτων στο στάδιο αυτό (54 μετρήσεις). Τα πειράματα διενεργήθηκαν εις τριπλούν.



Σχήμα 6.4 Επιλογή 9 φυτοφαρμάκων από τις 11 ομάδες φπ

- Απλά διαλύματα (4 φπ) (Στάδιο 3°)

Επιλέχθηκαν τα 4 φπ, που απομακρύνθηκαν σε μεγαλύτερο ποσοστό από το μίγμα των 9 φπ. Με κάθε φπ εμβολιάστηκε κάθε οίνος σε δύο περιεκτικότητες 0,1 mg/L και 0,9 mg/L. Τα διαυγαστικά μέσα, που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν ο ενεργός άνθρακας, το PVPP και η αλβουμίνη αυγού στη μικρότερη περιεκτικότητα, η οποία αποτελεί την ελάχιστη συνιστώμενη ποσότητα κατά την οινολογική πρακτική. Συνοπτικά διενεργήθησαν 4 σειρές πειραμάτων στο στάδιο αυτό (48 μετρήσεις). Τα πειράματα διενεργήθηκαν εις τριπλούν.

- Απλά διαλύματα ή μίγματα (5 φπ) (Στάδιο 4°)

Τα υπόλοιπα 5 φπ (από το μίγμα των 9) προστέθηκαν στους οίνους σε μίγμα περιεκτικότητας 0,1 mg/L το κάθε ένα και συνολικής 0,5 mg/L και εξετάστηκε η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσής τους με τη διαύγαση. Επίσης, μελετήθηκε και η απομάκρυνση κάθε φπ (από τα 5) στα απλά του διαλύματα σε περιεκτικότητα 0,5 mg/L. Τα διαυγαστικά μέσα, που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν ο ενεργός άνθρακας και η αλβουμίνη αυγού στη μικρότερη περιεκτικότητά τους κατά την οινολογική πρακτική. Συνοπτικά διενεργήθησαν

4 σειρές πειραμάτων στο στάδιο αυτό (40 μετρήσεις). Τα πειράματα διενεργήθηκαν εις τριπλούν.

### 6.5.2 Περιγραφή της διαδικασίας διαύγασης

Για τα πειράματα της διαύγασης, ο οίνος διαμοιράστηκε σε φιαλίδια των 75mL και φορτίστηκε με κατάλληλη ποσότητα φπ. Ζυγίστηκε η ποσότητα της διαυγαστικής ουσίας και προστέθηκε στον οίνο. Η φιάλη τοποθετήθηκε αρχικά σε λουτρό σε θερμοκρασία 20°C, όπου αναδεύτηκε για 1 ώρα και ακολούθως μεταφέρθηκε σε σκοτεινό μέρος για 48 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου.

Από τον υπερκείμενο οίνο, αφού φυγοκεντρήθηκε για την απομάκρυνση υπολειμμάτων διαυγαστικής ουσίας, παραλήφθηκε δείγμα 10 mL για τη σύνθετη διαδικασία της ανάλυσης (εκχύλιση στερεάς φάσης-SPE και χρωματογραφικός προσδιορισμός GC-ECD, βλ. 6.7).

## 6.6 Διήθηση

Για τη μελέτη της διεργασίας της διήθησης εφαρμόστηκε ανάλογη μεθοδολογία με αυτή της διαύγασης

### 6.6.1 Σχεδιασμός πειραμάτων

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διήθησης με κάθε μεμβράνη και για τα δύο είδη κρασιών (λευκού και ερυθρού) εμβολιασμένων με διαφορετικό αριθμό φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Ο σχεδιασμός περιελάμβανε τέσσερα στάδια με δύο σειρές πειραμάτων (λευκός και ερυθρός οίνος), όπως απεικονίζονται στο Σχήμα 6.5 και περιγράφονται κατωτέρω.

- Μίγμα 23 φπ (Στάδιο 1°)

Αρχικά προστέθηκε το μίγμα των 23 φπ σε λευκό ή ερυθρό οίνο και εξετάστηκε η ικανότητα κάθε μεμβράνης στην απομάκρυνση των φπ. Από το μίγμα των προτύπων ουσιών περιεκτικότητας 20 mg/L προστέθηκαν 0,375 mL σε οίνο όγκου 75 mL για να επιτευχθεί για κάθε φπ περιεκτικότητα 0,1 mg/L και 2,3 mg/L για το σύνολο των φπ στον οίνο. Συνοπτικά διενεργήθησαν 2 σειρές πειραμάτων με χρησιμοποίηση 6 μεμβρανών (276 μετρήσεις). Τα πειράματα διενεργήθηκαν εις τετραπλούν.

- Μίγμα 9 φπ (Στάδιο 2°)

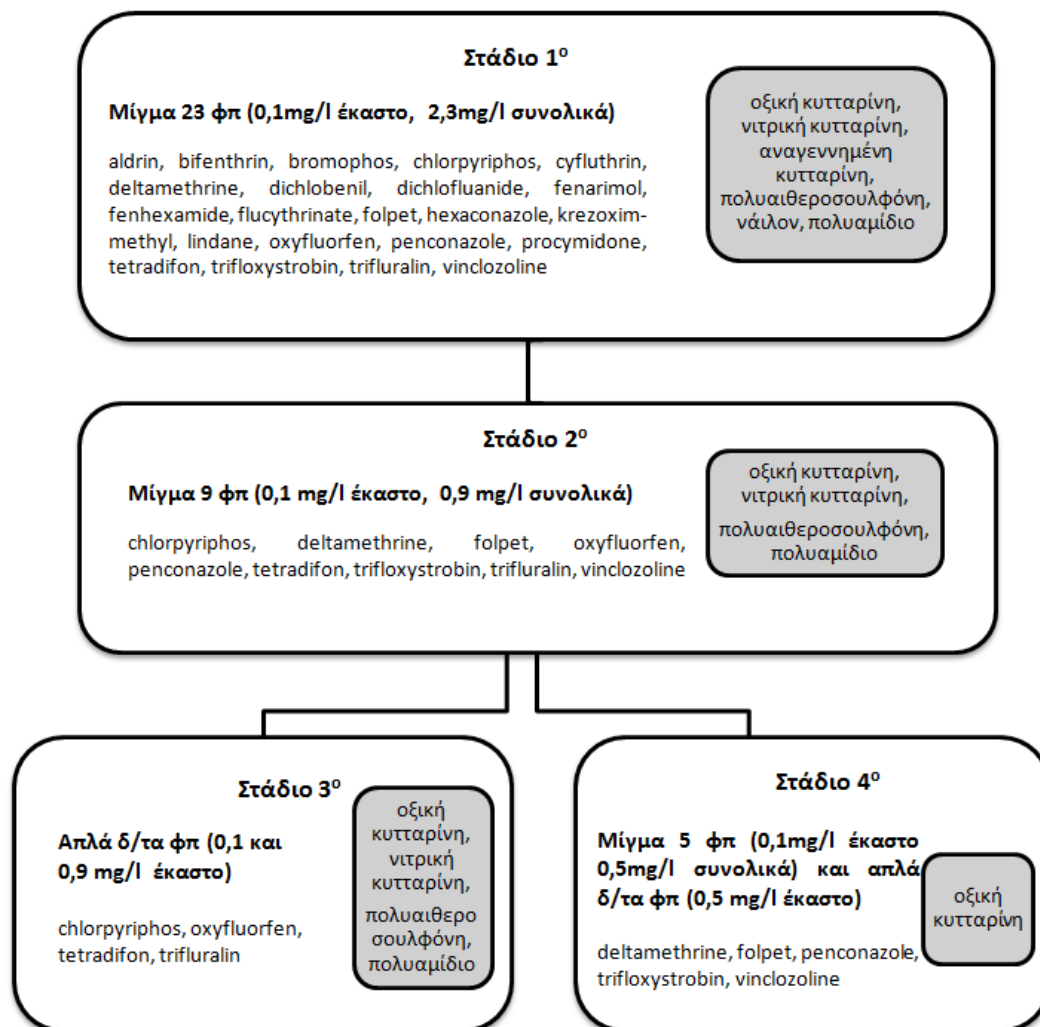
Επιλέχθηκαν 9 φπ από τις 11 διαφορετικές ομάδες των 23 φπ (βλ. Σχήμα 6.4) και 4 μεμβράνες (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο) με βάση την αποτελεσματικότητα της διήθησης στο μίγμα των 23 φπ. Προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα από το μίγμα των προτύπων ουσιών (περιεκτικότητας 100 mg/L) στον οίνο, ώστε η τελική περιεκτικότητα για κάθε φπ να είναι 0,1 mg/L και 0,9 mg/L συνολικά φπ στον λευκό ή ερυθρό οίνο. Συνοπτικά διενεργήθησαν 2 σειρές πειραμάτων (72 μετρήσεις). Τα πειράματα διενεργήθηκαν εις τριπλούν.

- Απλά διαλύματα (4 φπ) (Στάδιο 3°)

Επιλέχθηκαν 4 υδρόφοβα φπ από το μίγμα των 9 φπ έχοντας υπόψη τις απομακρύνσεις τους από τους οίνους. Με κάθε φπ εμβολιάστηκε κάθε οίνος σε δύο περιεκτικότητες 0,1 mg/L και 0.9 mg/L. Οι μεμβράνες, που χρησιμοποιήθηκαν, ήταν η οξική κυτταρίνη, η νιτρική κυτταρίνη,



η πολυαιθεροσουλφόνη και το πολυαμίδιο. Συνοπτικά διενεργήθησαν 4 σειρές πειραμάτων (64 πειράματα). Τα πειράματα διενεργήθηκαν εις τριπλούν.



**Σχήμα 6.5** Σχεδιασμός πειραμάτων διήθησης για την απομάκρυνση φπ από τους οίνους

- Απλά διαλύματα ή μίγματα (5 φπ) (Στάδιο 4<sup>ο</sup>)  
Τα υπόλοιπα 5 φπ (από το μίγμα των 9 φπ) προστέθηκαν στους οίνους και μελετήθηκε η ικανότητα απομάκρυνσής τους σε μίγμα περιεκτικότητας 0,1 mg/L το κάθε ένα και συνολικής 0,5 mg/L. Επίσης, εξετάστηκε η συμπεριφορά και των απλών διαλυμάτων σε περιεκτικότητα 0,5 mg/L. Η μεμβράνη, που μελετήθηκε, ήταν η οξική κυτταρίνη. Συνοπτικά διενεργήθησαν 2 σειρές πειραμάτων (20 μετρήσεις). Τα πειράματα διενεργήθηκαν εις τριπλούν.

### 6.6.2 Περιγραφή της διαδικασίας διήθησης

Για τα πειράματα της διήθησης, ο οίνος εμβολιάστηκε με την κατάλληλη ποσότητα διαλύματος φπ, μεταφέρθηκε σε φιάλες των 75mL και αναδεύτηκε. Η μεμβράνη της μικροδιήθησης τοποθετήθηκε με τη βοήθεια λαβίδας στη γυάλινη συσκευή διήθησης. Μετά τη σύνδεση της αντλίας κενού διαβιβάστηκε ο οίνος μέσω της μεμβράνης. Από το διήθημα

ελήφθησαν 10 mL για τη σύνθετη διαδικασία της ανάλυσης (εκχύλιση στερεάς φάσης-SPE και χρωματογραφικός προσδιορισμός-GC-ECD, βλ. 6.7).

## **6.7 Ανάλυση φυτοπροστατευτικών προϊόντων**

Για την ανάλυση των δειγμάτων του οίνου πραγματοποιήθηκε αρχικά το βήμα του καθαρισμού και εκχύλισης του δείγματος (SPE) και εν συνεχεία η ανάλυση του εκχυλίσματος από το χρωματογραφικό σύστημα (GC-ECD).

### **6.7.1 Εκχύλιση στερεάς φάσης (solid phase extraction-SPE)**

Η μέθοδος της εκχύλισης πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φυσιγγίων αντίστροφης φάσης, που περιέχουν 500 mg υλικό C-18 (EC). Το φυσίγγιο δεν έπρεπε να μείνει χωρίς υγρό σε οποιαδήποτε στιγμή της διαδικασίας. Η ενεργοποίηση αυτών έγινε με τη βοήθεια σύριγγας και διοχέτευση από το φυσίγγιο διαδοχικά 3 mL αιθανόλης, 4 mL 20% αιθανόλης σε νερό και 4 mL 2,5% αιθανόλης σε νερό με ροή περίπου 5 mL/min. Έπειτα το φυσίγγιο τοποθετήθηκε στη συσκευή πολλαπλών θέσεων. Εκεί διαβιβάστηκαν μέσω του φυσιγγίου 40 mL αραιωμένου δείγματος σε νερό (10 mL οίνος και 30 mL νερό) με ροή 3 έως 4 mL/min. Ακολούθησε η απομάκρυνση πολικών προσμίξεων με την έκπλυση του φυσιγγίου με 4 mL διαλύματος αιθανόλης σε νερό και απορρίφθηκε το έκλουσμα. Το φυσίγγιο στέγνωσε με διοχέτευση αέρα για περίπου 30 min. Τέλος, έγινε η έκλυση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Το φυσίγγιο αποσυνδέθηκε από τη συσκευή πολλαπλών θέσεων και συνδέθηκε πάλι στη βάση της σύριγγας για να διαβιβαστεί οξικός αιθυλεστέρας με μικρή ροή, σχεδόν βαρυτικά. Το έκλουσμα συλλέχθηκε σε διακριβωμένη ογκομετρική φιάλη των 5 mL μέχρις ότου ο όγκος φθάσει στη χαραγή, μεταφέρθηκε σε γυάλινο καφέ φιαλίδιο των 8 mL, σφραγίστηκε με πόμα από teflon και φυλάχθηκε σε κατάψυξη (-20°C) μέχρι τη χρωματογραφική ανάλυση.

### **6.7.2 Χρωματογραφική ανάλυση**

Η αέρια χρωματογραφία συνεχίζει και σήμερα να είναι μία από τις βασικές μεθόδους ανάλυσης υπολειμμάτων πολλών φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Η χρήση της αέριας χρωματογραφίας σε μεθόδους πολυπολεμματικής ανάλυσης πτητικών ή ημιπτητικών φπ προτιμάται λόγω του καλού διαχωρισμού των ουσιών και της υψηλής ταχύτητας της ανάλυσης.

Για τη χρωματογραφική ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το σύστημα της Shimadzu GC-17A σε συνδυασμό με:

- Σύστημα ανίχνευσης σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD) σε θερμοκρασία λειτουργίας 300 °C.
- Εγχυτήρα με θερμοκρασία 210 °C.
- Χρωματογραφική στήλη Agilent db5-ms με διαστάσεις 30m x 0,320mm x 0,25μm και φέρον αέριο ήλιο με ροή 1,4 mL/min.
- Αυτόματο σύστημα εισαγωγής δείγματος Shimadzu AOC-5000.
- Καταγραφέα, μετατροπέα σε ψηφιακό σήμα και επεξεργαστή του σήματος με χρήση λογισμικού Class VP.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα, που εφαρμόστηκε για τις αναλύσεις, δίνεται στον Πίνακα 6.5. Η θερμοκρασία του εγχυτήρα ήταν ρυθμισμένη στους 210°C και η ενέσιμη ποσότητα του δείγματος 1 μL.

**Πίνακας 6.5** Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης GC

βήματα	ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας (°C/min)	τελική θερμοκρασία (°C)	χρόνος παραμονής (min)
0	-	70	1,0
1	30,0	180	0,0
2	1,8	230	0,0
3	30,0	280	30,0

### 6.7.3 Στατιστική ανάλυση

Η στατιστική ανάλυση διενεργήθηκε με τη βοήθεια των λογισμικών Microsoft excel 2007 και IBM SPSS 20.

### 6.8 Κοκκομετρική ανάλυση και υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας των διαυγαστικών μέσων

Επειδή για τα διαυγαστικά μέσα είναι απαραίτητη η γνώση της διαθέσιμης επιφάνειας για προσρόφιση, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση και υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας κάθε χρησιμοποιηθέντος διαυγαστικού μέσου. Έτσι, πραγματοποιήθηκε κοκκομετρική ανάλυση με συστοιχία κοσκίνων 800, 500, 400, 250, 125 και 63  $\mu\text{m}$  διαδοχικά και τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 6.6.

**Πίνακας 6.6** Κοκκομετρική ανάλυση των διαυγαστικών μέσων διά κοσκίνων (συγκρατούμενο βάρος %)

μέγεθος κόκκων ( $\mu\text{m}$ )	ενεργός άνθρακας	μπεντονίτης	PVPP	ζελατίνη	αλβουμίνη αυγού	ιχθυόκολλα	καζεΐνη
>800	0,00	48,76	0,00	0,00	0,00	7,69	0,98
800-500	0,00	1,00	0,00	27,47	0,00	19,23	1,96
500-400	2,20	9,95	0,00	17,58	1,05	14,10	9,80
400-250	8,70	11,44	16,67	25,27	3,16	25,64	36,27
250-125	78,20	28,86	71,43	21,98	77,89	21,79	25,49
125-63	10,90	0,00	11,90	7,69	13,68	8,97	19,61
<63	0,00	0,00	0,00	0,00	4,21	2,56	5,88

Στη συνέχεια, έγινε χρήση του νομογραφήματος Rosin-Rammler με βάση την αντίστοιχη εξίσωση (Ζουμπούλη Α.Ι. 2003, Δεληγιάννη Α.Α., 1969)

$$R = 1 - D = e^{-(d/d')^n} \quad (\text{εξίσωση 6.1})$$

όπου:

R το συγκρατούμενο υλικό % κ.β

d το μέγεθος των κόκκων σε ορισμένο κόσκινο

d' το χαρακτηριστικό μέγεθος των κόκκων, που απαντά σε μεγαλύτερη συχνότητα

e η βάση των φυσικών λογαρίθμων

n η χαρακτηριστική σταθερά, που καθορίζει την ομοιομορφία του υλικού (κλίση της ευθείας)

όταν  $d=d'$  τότε  $R=0,368$  ή  $36,8\%$ .

Το νομογράφημα Rosin-Rammler έχει ως τετμημένη απλή λογαριθμική κλίμακα για την μέση διάμετρο των κόκκων κάθε κλάσματος και τεταγμένη διπλή λογαριθμική κλίμακα για το αθροιστικό υπόλειμμα.

Η τετμημένη του σημείου της τομής της ευθείας της κοκκομετρικής ανάλυσης για κάθε διαυγαστικό μέσο προκύπτει προς τη τεταγμένη των  $36,8\%$  εκφράζει τη σταθερά  $d'$ , η οποία δίνει το χαρακτηριστικό μέγεθος των κόκκων (που απαντά σε συχνότητα  $36,8\%$ ). Η παράμετρος  $n$ , η οποία εκφράζει το συντελεστή ομοιομορφίας του υλικού, είναι η εφαπτομένη της ευθείας και λαμβάνεται από την πρώτη βοηθητική κλίμακα στο νομογράφημα. Επίσης η ειδική επιφάνεια ( $E_c$ ) προκύπτει από την τομή της ευθείας του διαυγαστικού μέσου με τη δεύτερη βοηθητική κλίμακα του νομογραφήματος, η οποία δίνει το γινόμενο  $E \times d'$ . Ο υπολογισμός των χαρακτηριστικών παραμέτρων για τον ενεργό άνθρακα και την ειδική του επιφάνεια με χρήση του διαγράμματος Rosin-Rammler δίνεται στο Παράρτημα στο Σχήμα Π.1. Με ανάλογο τρόπο υπολογίστηκαν και τα αντίστοιχα μεγέθη για τα άλλα διαυγαστικά μέσα (Πίνακας 6.7).

**Πίνακας 6.7** Συντελεστές  $n$ ,  $d'$  και ειδική επιφάνεια  $E_c$  των διαυγαστικών μέσων

	$n$	$d'$ ( $\mu\text{m}$ )	$E_c \times 10^{-3}$ ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )
ενεργός άνθρακας	1,95	305	0,323
μπεντονίτης	1,41	900	0,172
PVPP	2	305	0,320
ζελατίνη	1,62	520	0,240
αλβουμίνη αυγού	1,94	250	0,408
ιχθυόκολλα	1,49	530	0,268
καζεΐνη	1,625	365	0,344

$d'$  το χαρακτηριστικό μέγεθος των κόκκων, που απαντά σε συχνότητα  $36,8\%$

$n$  συντελεστής ομοιομορφίας

$E_c$  ειδική επιφάνεια

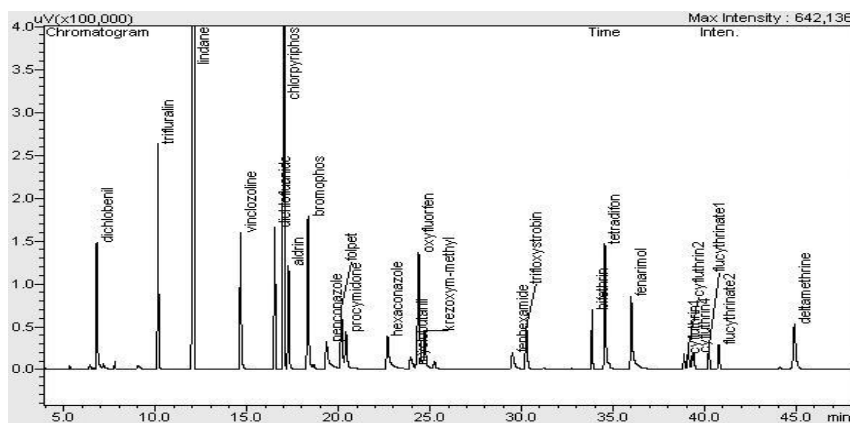
# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΕ ΟΙΝΟΥΣ

## 7.1 Εισαγωγή

Για την ανάλυση των δειγμάτων του οίνου εφαρμόστηκε αρχικά η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία και ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (GC-ECD) για την παρακολούθηση των υπολειμμάτων των κάτωθι φυτοπροστατευτικών προϊόντων: aldrin, bifenthrin, bromophos, chlorpyrifos, cyfluthrin, deltamethrin, dichlobenil, dichlofluanid, fenarimol, fenhexamid, flucythrinate, folpet, hexaconazole, kresoxim-methyl, lindane, oxyfluorfen, penconazole, procymidone, tetradifon, trifloxystrobin, trifluralin.

## 7.2 Αξιολόγηση μεθόδου ανάλυσης

Η μέθοδος της ανάλυσης (κεφ. 6.7), που εφαρμόστηκε, είχε σαν αποτέλεσμα έναν ικανοποιητικό διαχωρισμό των ουσιών που μελετήθηκαν. Στο Σχήμα 7.1 παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό χρωματογράφημα του μίγματος προτύπων διαλυμάτων των 23 φπ.



Σχήμα 7.1 Χρωματογράφημα μίγματος προτύπων διαλυμάτων 23 φπ

Οι χρόνοι κατακράτησης των φπ από το χρωματογραφικό σύστημα δίνονται στον Πίνακα 7.1. Η ταυτοποίηση των διαφορετικών φπ έγινε με χρωματογραφική ανάλυση του κάθε φπ ξεχωριστά και έπειτα σε μίγμα με στόχο το σαφή και διακριτό διαχωρισμό των κορυφών.

Η ορθότητα της μεθόδου εκχύλισης και της χρωματογραφικής ανάλυσης των φπ εκτιμήθηκε με πειράματα ανάκτησης. Δείγματα μάρτυρα εμβολιάστηκαν με γνωστή ποσότητα μίγματος προτύπου διαλύματος (έξι επαναλήψεις για κάθε οίνο). Ακολούθησε η εκχύλιση και η χρωματογραφική ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της δραστικής ουσίας που ανακτήθηκε. Το ποσοστό ανάκτησης της κάθε ουσίας υπολογίστηκε από τη συγκέντρωση της ουσίας που προσδιορίστηκε στο εμβολιασμένο ως προς την ονομαστική συγκέντρωση της ουσίας που αντιστοιχεί στο επίπεδο εμβολιασμού τον δείγματος. Στον Πίνακα 7.1 δίνονται οι

μέσες ανακτήσεις και η σχετική τυπική απόκλιση από την ανάλυση των φπ και στους δύο οίνους.

Για τον έλεγχο της **αξιοπιστίας** του χρωματογραφικού συστήματος εκτιμήθηκε η πιστότητα σε συνθήκες εντός προσδιορισμού δείγματος επαναληψιμότητας (ενδιάμεση επαναληψιμότητα), που αναφέρεται στην επαναληψιμότητα σειράς μετρήσεων της ίδιας περιεκτικότητας διαλύματος εργασίας (n=10 διαδοχικές μετρήσεις). Στον Πίνακα 7.1 δίνεται η σχετική τυπική απόκλιση για 10 αλληλάλληλες αναλύσεις εμβολιασμένου οίνου με μίγμα 23 φπ περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο.

**Πίνακας 7.1** Χρόνοι κατακράτησης, ανακτήσεις και επαναληψιμότητα των φπ στους δύο οίνους

φυτοπροστατευτικά προϊόντα	χρόνος κατακράτησης	μέση ανάκτηση ±	επαναληψιμότητα	μέση ανάκτηση ±	επαναληψιμότητα
		σχ. τυπική απόκλιση (%)	(%-RSD)	σχ. τυπική απόκλιση (%)	(%-RSD)
		λευκός οίνος		ερυθρός οίνος	
aldrin	16,73	71,1±2,8	4,5	63,1±9,6	5,1
bifenthrin	38,54	23,6±5,5	4,9	24,7±10,0	3,4
bromophos	17,87	93,7±3,0	3,7	98,2±1,7	6,8
chlorpyrifos	16,53	97,9±2,3	3,6	92,4±8,3	9,2
	46,69				
	46,99				
cyfluthrin	47,13	51,2±13,7	11,6	51,4±10,8	7,1
	47,28				
deltamethrin	53,09	31,2±13,0	11,0	35,0±10,4	9,8
dichlobenil	6,66	112,3±2,0	6,1	115,2±5,7	11,1
dichlofluanid	16,08	108,8±3,3	5,4	121,3±7,9	17,0
fenarimol	43,25	102,3±9,8	8,8	89,5±11,7	7,3
fenhexamid	31,33	173,7±5,4	5,6	164,3±14,4	8,0
	48,09				
flucythrinate	48,71	72,9±12,3	10,0	71,0±7,0	4,7
folpet	19,88	113,4±6,6	11,8	112,9±1,6	8,2
hexaconazole	22,69	107,4±9,7	8,0	110,3±11,2	7,8
kresoxim-methyl	24,32	101,9±6,7	6,6	85,9±6,1	4,6
lindane	11,77	113,2±3,9	10,4	99,5±8,0	14,1
myclobutanil	23,92	110,3±5,8	10,0	103,0±7,2	9,7
oxyfluorfen	24,17	99,6±5,5	7,3	85,9±6,6	6,2
penconazole	19,18	107,4±5,6	6,0	101,0±2,2	6,4
procymidone	20,25	123,2±3,5	3,8	122,8±8,6	6,6
tetradifon	35,83	96,2±7,2	7,0	87,6±11,2	6,9
trifloxystrobin	31,54	103,8±5,3	5,3	97,1±13,9	5,6
trifluralin	9,66	89,6±2,2	6,4	82,9±8,2	8,1
vinclozolin	14,29	108,8±4,9	2,5	105,5±8,9	9,6

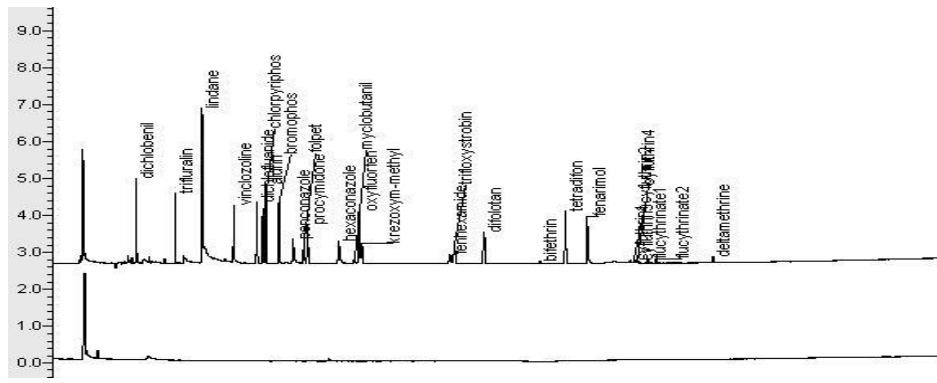
Η **γραμμικότητα** του ανιχνευτή ελέγχθηκε με την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς βάσει προτύπων διαλυμάτων σε πέντε επίπεδα. Τα πρότυπα διαλύματα απλά ή μίγματα αναλύονταν πριν και μετά από τα άγνωστα και η καμπύλη αναφοράς κατασκευαζόταν από το μέσο όρο των μετρήσεων αυτών. Για κάθε καμπύλη αναφοράς ξεχωριστά για κάθε ουσία υπολογίστηκε η κλίση της ευθείας, η τεταγμένη επί την αρχή και ο συντελεστής προσδιορισμού ( $R^2$ ). Στον Πίνακα 7.2 δίνονται οι παραπάνω χαρακτηριστικές μετρήσεις για μία καμπύλη αναφοράς.

**Πίνακας 7.2** Αξιολόγηση της μεθόδου προσδιορισμού των φπ ως προς τη γραμμικότητα

φυτοπροστατευτικά προϊόντα	συντελεστής		
	καμπύλης αναφοράς- R <sup>2</sup>	κλίση της ευθείας	τεταγμένη επί την αρχή
aldrin	0,9989	1282363,0	25022,2
bifenthrin	0,9985	206826,3	4362,2
bromophos	0,9989	721426,0	16051,2
chlorypyrifos	0,9991	473358,2	15129,4
cyfluthrin	0,9874	69826,7	-195,8
	0,9895	98517,6	-35,8
	0,9886	55069,9	-445,5
	0,9860	71465,0	-620,7
deltamethrin	0,9992	317390,4	555,6
dichlobenil	0,9976	445647,8	16054,5
dichlofluanid	0,9983	544544,4	7162,8
fenarimol	0,9905	5000319,7	-3016,9
fenhexamid	0,9964	452669,2	28337,9
flucythrinate	0,9886	109308,0	-112,0
	0,991	121221,9	-150,2
folpet	0,9991	206483,7	4408,2
hexaconazole	0,9942	308599,1	-4841,3
kresoxim-methyl	0,9992	274604,2	5422,7
lindane	0,9986	1343814,0	23019,3
myclobutanil	0,9945	47323,9	-3456,6
oxyfluorfen	0,9986	742334,9	14627,6
penconazole	0,9923	272044,8	-4766,0
procymidone	0,9984	378291,0	3021,7
tetradifon	0,9974	606884,8	8705,3
trifloxystrobin	0,9962	1628410,0	47774,1
trifluralin	0,9992	462901,3	15093,8
vinclozolin	0,9989	515194,2	10358,7

Το **όριο ανίχνευσης** (LOD), εκτιμήθηκε ως η μικρότερη περιεκτικότητα του αναλύτη στο δείγμα, για την οποία ο λόγος σήμα προς θόρυβο (signal to noise, S/N) είναι 3:1 στους αντίστοιχους χρόνους κατακράτησης των ουσιών. Το **όριο ποσοτικοποίησης** (LOQ) της μεθόδου ανάλυσης για την κάθε ουσία προσδιορίστηκε ως η μικρότερη περιεκτικότητα του αναλύτη στο δείγμα, για την οποία ο λόγος σήμα προς θόρυβο (signal to noise, S/N) είναι 10:1 στους αντίστοιχους χρόνους κατακράτησης των ουσιών. Το LOD είναι μικρότερο του 3 µg/L για όλα τα φπ που μελετήθηκαν. Το LOQ είναι μικρότερο του 10 µg/L για όλα τα φπ που μελετήθηκαν εκτός των myclobutanil, fenhexamide και cyfluthrin με LOQ 50 µg/L. Τα όρια ποσοτικοποίησης για τα εξετασθέντα φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι κατώτερα των ορισμένων από την ΕΕ μέγιστων υπολειμμάτων (MRLs) που δίνονται στον Πίνακα 6.4.

Στο Σχήμα 7.2 δίνονται τα χρωματογραφήματα της ανάκτησης των φπ από τον οίνο και του υποστρώματος όπου φαίνεται η μη παρεμπόδιση των κορυφών των φπ από το υπόστρωμα του



Σχήμα 7.2 Χρωματογράφημα διαλύματος των 23 φπ στον οίνο και υποστρώματος



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΔΙΑΥΓΑΣΗ ΛΕΥΚΟΥ ΟΙΝΟΥ (Αποτελέσματα-Επεξεργασία-Εμβάθυνση)

### 8.1 Διαύγαση λευκού οίνου-μίγμα 23 φπ

Αρχικά, διεξήχθη σειρά πειραμάτων διαύγασης του λευκού οίνου, ποικιλία Σαββατιανό, στον οποίο προστέθηκε μίγμα 23 φπ περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο φπ, και κατάλληλες ποσότητες διαυγαστικού μέσου. Μετά την ανάδευση ο οίνος παρέμεινε σε σκοτεινό μέρος για 48 ώρες για την ολοκλήρωση της διαδικασίας της διαύγασης, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.5.2.

#### 8.1.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διαύγασης του λευκού οίνου, εμβολιασμένου με μίγμα 23 φπ, με χρησιμοποίηση επτά διαυγαστικών μέσων, προέκυψαν από τον προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ με GC-ECD (βλ. Κεφάλαιο 6). Από χημική άποψη, τα 23 φπ ανήκουν σε 12 ομάδες και τα 7 εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα είναι ανόργανα (2) και οργανικά (5). Τα **υπολείμματα** (mg/L) των φπ στον λευκό οίνο από το μίγμα των 23 με τη χρησιμοποίηση κάθε διαυγαστικού μέσου στην ελάχιστη συνιστώμενη και μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα, δίνονται κατά αλφαβητική σειρά στον Πίνακα 8.1.

Η **απομάκρυνση** (A % κ.β.) εκάστου φπ σε σχέση με το μάρτυρα βασίζεται στο μέσο όρο των μετρήσεων της απομάκρυνσης κάθε φπ ( $\overline{\mu\alpha_{\phi\pi}}$ ) και υπολογίζεται από την εξίσωση 8.1.

$$A = \frac{\overline{\mu\alpha_{\phi\pi}}}{\alpha\pi_{\phi\pi}} \times 100 \quad (\text{εξίσωση 8.1})$$

όπου

A η απομάκρυνση κάθε φπ (% κ.β.),

$\alpha\pi_{\phi\pi}$  η αρχική ποσότητα του φπ (mg/L) και

$\overline{\mu\alpha_{\phi\pi}}$  ο μέσος όρος μετρήσεων απομάκρυνσης κάθε φπ (mg/L ή mol/L), οποίος υπολογίζεται ως εξής:

$$\overline{\mu\alpha_{\phi\pi}} = \frac{\sum_{i=1}^v \alpha_i}{v} \quad (\text{εξίσωση 8.2})$$

όπου  $\alpha_i$  η απομάκρυνση του i φπ (mg/L), δηλαδή:

$$\alpha_i = \alpha\pi_i - \nu_i \quad (\text{εξίσωση 8.3})$$

v οι επαναλήψεις (3 ή 4),

$\alpha\pi_i$  η αρχική ποσότητα κάθε φπ (mg/L) και

$\nu_i$  το υπόλειμμα κάθε φπ (mg/L).

Επίσης, ορίζεται η **μέση απομάκρυνση** ορισμένων φπ (MA, % κ.β.) ως εξής:

$$MA = \frac{\sum A}{N} \quad (\text{εξίσωση 8.4})$$

όπου

A η απομάκρυνση κάθε φπ (% κ.β.) και

N ο αριθμός των φπ.

**Πίνακας 8.1** Υπολειψίματα των φπ (mg/L) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα των 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Φυτοπροστατευτικό Προϊόν	ενεργός άνθρακας 50 g/hL	ενεργός άνθρακας 10 g/hL	μπεντο- νίτης 100 g/hL	μπεντο- νίτης 25 g/hL	PVPP 70 g/hL	PVPP 20 g/hL	ζελατινή 10 g/hL	ζελατινή 3 g/hL	άλβουμιν αυγού 10 g/hL	άλβουμιν η αυγού 6 g/hL	ιχθυό- κόλλα 3 g/hL	ιχθυό- κόλλα 1 g/hL	κασέϊνη 60 g/hL	κασέϊνη 20 g/hL
aldrin	<b>δ.α.</b>	<b>0,003</b>	<b>0,089</b>	<b>0,090</b>	<b>0,070</b>	<b>0,075</b>	<b>0,067</b>	<b>0,069</b>	<b>* 0,044</b>	<b>* 0,046</b>	<b>* 0,065</b>	<b>* 0,073</b>	<b>* 0,043</b>	<b>* 0,063</b>
bifenthrin	<b>δ.α.</b>	<b>δ.α.</b>	<b>0,070</b>	<b>0,065</b>	<b>0,043</b>	<b>0,041</b>	<b>* 0,051</b>	<b>* 0,103</b>	<b>0,028</b>	<b>0,032</b>	<b>* 0,055</b>	<b>* 0,071</b>	0,087	0,086
bromophos	<b>0,010</b>	<b>0,008</b>	0,097	0,087	<b>0,065</b>	<b>0,073</b>	<b>* 0,067</b>	<b>* 0,093</b>	<b>0,089</b>	0,092	<b>0,064</b>	<b>0,072</b>	<b>* 0,042</b>	<b>* 0,062</b>
chlorpyrifos	<b>0,022</b>	<b>0,032</b>	<b>0,069</b>	<b>0,065</b>	<b>0,057</b>	<b>0,063</b>	<b>* 0,026</b>	<b>* 0,049</b>	<b>* 0,085</b>	<b>* 0,082</b>	<b>* 0,043</b>	<b>* 0,060</b>	<b>0,055</b>	<b>0,056</b>
cyfluthrin	<b>* δ.α.</b>	<b>* 0,013</b>	<b>0,069</b>	<b>0,078</b>	<b>0,056</b>	<b>0,053</b>	<b>* 0,039</b>	<b>* 0,079</b>	<b>0,031</b>	<b>0,032</b>	<b>* 0,044</b>	<b>* 0,100</b>	<b>0,069</b>	<b>0,069</b>
deltamethrin	<b>* δ.α.</b>	<b>* 0,015</b>	<b>0,068</b>	<b>0,075</b>	<b>0,050</b>	<b>0,047</b>	<b>* 0,038</b>	<b>* 0,094</b>	<b>0,028</b>	<b>0,031</b>	<b>* 0,046</b>	<b>* 0,099</b>	<b>0,080</b>	<b>0,071</b>
dichlobenil	<b>* 0,023</b>	<b>* 0,053</b>	0,105	0,107	0,099	0,096	0,096	0,091	0,096	0,096	<b>0,092</b>	0,097	<b>* 0,093</b>	<b>* 0,099</b>
dichlofluanid	<b>* δ.α.</b>	<b>* 0,014</b>	0,109	0,109	0,095	0,099	0,101	0,105	<b>0,075</b>	<b>0,081</b>	<b>* 0,076</b>	<b>* 0,088</b>	<b>0,084</b>	<b>0,089</b>
fenarimol	<b>* 0,005</b>	<b>* 0,048</b>	0,099	0,108	0,092	0,111	0,102	0,102	0,102	0,102	0,092	0,101	0,104	0,105
fenhexamid	<b>* 0,011</b>	<b>* 0,061</b>	0,109	0,103	0,104	0,107	0,103	0,109	0,091	0,096	0,100	0,103	0,108	0,110
flucythrinate	<b>* δ.α.</b>	<b>* 0,009</b>	<b>0,074</b>	<b>0,084</b>	<b>0,048</b>	<b>0,042</b>	<b>* 0,045</b>	<b>* 0,082</b>	<b>0,031</b>	<b>0,033</b>	<b>* 0,050</b>	<b>* 0,102</b>	<b>0,075</b>	<b>0,072</b>
folpet	<b>* 0,034</b>	<b>* 0,076</b>	0,099	0,105	0,103	0,106	0,105	0,105	0,104	0,104	0,105	0,106	0,107	0,109
hexaconazole	<b>* 0,007</b>	<b>* 0,057</b>	0,105	0,106	0,095	0,096	0,096	0,094	0,096	0,100	0,098	0,100	<b>* 0,065</b>	<b>* 0,088</b>
kresoxim-methyl	<b>* δ.α.</b>	<b>* 0,051</b>	0,102	0,103	<b>0,087</b>	<b>0,086</b>	<b>0,088</b>	<b>0,089</b>	0,097	0,100	<b>0,086</b>	<b>0,090</b>	<b>* 0,081</b>	<b>* 0,089</b>
lindane	<b>* 0,061</b>	<b>* 0,079</b>	0,107	0,108	0,101	0,099	0,100	0,100	0,093	0,098	0,107	0,109	0,095	0,105
myclobutanil	<b>* 0,017</b>	<b>* 0,075</b>	0,100	0,108	0,100	0,107	0,102	0,110	0,095	0,100	0,105	0,103	0,106	0,109
oxyfluorfen	<b>* δ.α.</b>	<b>* 0,009</b>	<b>0,088</b>	0,093	<b>0,081</b>	<b>0,086</b>	<b>0,075</b>	<b>0,078</b>	<b>0,077</b>	<b>0,085</b>	<b>* 0,071</b>	<b>* 0,083</b>	<b>* 0,052</b>	<b>* 0,073</b>
penconazole	<b>* 0,007</b>	<b>* 0,042</b>	0,108	0,105	0,107	0,110	0,107	0,105	0,097	0,104	0,104	0,107	0,095	0,110
procymidone	<b>* δ.α.</b>	<b>* 0,058</b>	0,105	0,106	0,096	0,095	0,094	0,095	<b>0,072</b>	<b>0,078</b>	0,096	0,098	<b>0,088</b>	0,095
tetradifon	<b>δ.α.</b>	<b>0,006</b>	0,094	0,095	<b>0,080</b>	<b>0,085</b>	0,084	0,085	<b>0,085</b>	0,092	<b>0,075</b>	<b>0,086</b>	<b>* 0,050</b>	<b>* 0,073</b>
trifloxystrobin	<b>* δ.α.</b>	<b>* 0,035</b>	0,100	0,105	<b>0,088</b>	<b>0,089</b>	<b>0,086</b>	<b>0,086</b>	0,095	0,097	<b>0,082</b>	<b>0,090</b>	<b>* 0,067</b>	<b>* 0,081</b>
trifluralin	<b>* δ.α.</b>	<b>* 0,037</b>	<b>0,086</b>	<b>0,084</b>	<b>0,077</b>	<b>0,082</b>	<b>* 0,060</b>	<b>* 0,070</b>	<b>0,066</b>	<b>0,074</b>	<b>0,062</b>	<b>0,076</b>	<b>0,052</b>	<b>0,069</b>
vinclozolin	<b>* 0,005</b>	<b>* 0,056</b>	0,103	0,110	0,091	0,093	0,094	0,093	0,100	0,099	0,093	0,095	<b>* 0,082</b>	<b>* 0,095</b>

\* δηλώνει σημαντική διαφορά της παραμενοσύνης περιεκτικότητας του φπ μεταξύ μέγιστης και ελάχιστης περιεκτικότητας του ίδιου διαγαστικού σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

δ.α. δεν ανιχνεύθηκε

**Πίνακας 8.2** Απομάκρυνση A (% κ.β.) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μύγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έकाστο)

Ομάδα	Φυτοπροστατευτικό Προϊόν	ενεργός άνθρακας 50 g/hL	ενεργός άνθρακας 10 g/hL	μπεντο- νίτης 100 g/hL	μπεντο- νίτης 25 g/hL	PVPP 70 g/hL	PVPP 20 g/hL	ζελατίνη 10 g/hL	ζελατίνη 3 g/hL	άλβουμίνη αυγού 10 g/hL	άλβουμίνη αυγού 6 g/hL	ιχθό- κόλλα 3 g/hL	ιχθό- κόλλα 1 g/hL	καζεΐνη 60 g/hL	καζεΐνη 20 g/hL
anilide	fenhexamid	<b>89,31</b>	<b>39,45</b>	0	0	0	0	0	0	9,21	4,2	0	0	0	0
	hexaconazole	<b>92,79</b>	<b>43,2</b>	0	0	4,72	3,51	3,52	6,5	4,21	0	2,34	0,21	<b>35,23</b>	<b>11,75</b>
azole	myclobutamil	<b>82,81</b>	<b>24,86</b>	0	0	0,18	0	0	0	5,14	0	0	0	0	0
	penconazole	<b>92,64</b>	<b>58,07</b>	0	0	0	0	0	0	3,01	0	0	0	5,48	0
benzoxazole	dichlobenil	<b>76,64</b>	<b>46,75</b>	0	0	1,02	3,79	4,09	8,54	4,08	3,75	<b>7,86</b>	3,41	<b>7,4</b>	1,36
carbamate	procymidone	<b>100</b>	<b>42,1</b>	0	0	3,98	4,62	6,32	5,19	<b>28,32</b>	<b>21,52</b>	4,07	1,77	<b>12,34</b>	4,97
imidazole	vinclozolin	<b>95</b>	<b>43,86</b>	0	0	8,61	6,97	6,45	6,76	0,48	0,85	7,08	5,07	<b>17,73</b>	5,02
nitroimidazole	trifluralin	<b>100</b>	<b>63,11</b>	<b>14,27</b>	<b>15,94</b>	<b>23,39</b>	<b>18,11</b>	<b>39,59</b>	<b>29,7</b>	<b>33,65</b>	<b>25,99</b>	<b>38,42</b>	<b>24,24</b>	<b>47,62</b>	<b>30,62</b>
oxadiazole	oxyfluorfen	<b>100</b>	<b>90,93</b>	<b>12,03</b>	7,12	<b>19,38</b>	<b>13,81</b>	<b>25,49</b>	<b>21,57</b>	<b>23,39</b>	<b>14,94</b>	<b>29,22</b>	<b>16,96</b>	<b>47,79</b>	<b>27,28</b>
oxadiazole	dichlofluanid	<b>100</b>	<b>86,27</b>	0	0	5,09	1,12	0	0	<b>24,55</b>	<b>18,98</b>	<b>24,24</b>	<b>11,52</b>	<b>16,38</b>	<b>10,9</b>
thioamide	folpet	<b>65,77</b>	<b>23,78</b>	0,83	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
urea	aldrin	<b>100</b>	<b>96,7</b>	<b>11</b>	<b>9,94</b>	<b>29,8</b>	<b>25,02</b>	<b>32,93</b>	<b>31,1</b>	<b>55,96</b>	<b>54,5</b>	<b>34,95</b>	<b>26,84</b>	<b>56,53</b>	<b>36,97</b>
	lindane	<b>39,44</b>	<b>20,66</b>	0	0	0	0,91	0	0	6,66	1,68	0	0	4,83	0
organochlorine	tetradifon	<b>100</b>	<b>94,25</b>	6,37	4,91	<b>19,91</b>	<b>14,85</b>	16,39	15,13	<b>14,67</b>	8,07	<b>24,83</b>	<b>13,84</b>	<b>50,34</b>	<b>27,2</b>
	bromophos	<b>89,9</b>	<b>92,37</b>	3,47	13,39	<b>35,02</b>	<b>26,69</b>	<b>32,72</b>	7,21	<b>11,48</b>	7,67	<b>35,77</b>	<b>28,2</b>	<b>58,22</b>	<b>37,94</b>
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>77,8</b>	<b>67,83</b>	<b>31,08</b>	<b>34,68</b>	<b>43,12</b>	<b>36,69</b>	<b>74,16</b>	<b>51,27</b>	<b>14,55</b>	<b>17,85</b>	<b>56,78</b>	<b>39,54</b>	<b>45,43</b>	<b>43,52</b>
	bifenthrin	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>29,78</b>	<b>34,88</b>	<b>57,16</b>	<b>58,56</b>	<b>48,85</b>	0	<b>71,69</b>	<b>67,7</b>	<b>45,36</b>	<b>29,06</b>	13,38	13,7
	cyfluthrin	<b>100</b>	<b>86,85</b>	<b>30,95</b>	<b>22,06</b>	<b>44,24</b>	<b>46,54</b>	<b>61,25</b>	<b>20,7</b>	<b>69,45</b>	<b>67,57</b>	<b>56,17</b>	0	<b>31,06</b>	<b>30,58</b>
pyrethroid	deltamethrin	<b>100</b>	<b>85,27</b>	<b>32,47</b>	<b>24,6</b>	<b>50,03</b>	<b>53,29</b>	<b>62,19</b>	5,8	<b>72,31</b>	<b>68,52</b>	<b>54,38</b>	1,16	<b>20,24</b>	<b>28,82</b>
	flucythrinate	<b>100</b>	<b>90,92</b>	<b>25,84</b>	<b>16,46</b>	<b>52,2</b>	<b>57,58</b>	<b>54,82</b>	<b>17,55</b>	<b>68,64</b>	<b>67,37</b>	<b>50,35</b>	0	<b>25,04</b>	<b>27,84</b>
pyrimidine	fenarimol	<b>95,36</b>	<b>51,62</b>	0,84	0	8,04	0	0	0	0	0	8,22	0	0	0
strobilurin	kresoxim-methyl	<b>100</b>	<b>49,18</b>	0	0	<b>12,78</b>	<b>13,59</b>	<b>12,11</b>	<b>10,52</b>	3,16	0	<b>13,98</b>	<b>9,62</b>	<b>19,32</b>	<b>11,09</b>
analogue	trifloxystrobin	<b>100</b>	<b>65,44</b>	0,22	0	<b>12,05</b>	<b>11,23</b>	<b>14,48</b>	<b>13,99</b>	4,91	2,77	<b>17,85</b>	<b>9,77</b>	<b>33,03</b>	<b>18,97</b>

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Τα αποτελέσματα των απομακρύνσεων (A %) των φπ μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου δίνονται κατά ομάδες φυτοφαρμάκων στον Πίνακα 8.2. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

Παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε διαυγαστικού μέσου τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους. Γενικά, για όλα τα διαυγαστικά μέσα παρατηρείται μεγαλύτερη απομάκρυνση για κάθε φυτοφάρμακο στη μεγάλη περιεκτικότητα του διαυγαστικού μέσου σε σύγκριση με τη μικρή.

### 8.1.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων

Ο αριθμός των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ για κάθε διαυγαστικό μέσο στις δύο περιεκτικότητες του δίνεται στον Πίνακα 8.3. Τα φυτοφάρμακα, που απομακρύνονται στη μικρή περιεκτικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου, απομακρύνονται όλα και στη μεγάλη περιεκτικότητά του με πιθανή κάποια διεύρυνση και σε άλλα φυτοφάρμακα. Ο αριθμός διεύρυνσης ( $n_{\delta}$ ) είναι ο αριθμός των επιπλέον φπ που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά μετά τη διαύγαση με τη μέγιστη ποσότητα διαυγαστικού μέσου σε σχέση με την ελάχιστη, οποίος για το μίγμα των 23 φπ δίνεται στον Πίνακα 8.3.

**Πίνακας 8.3** Αριθμός απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων  $n_{\max}$ ,  $n_{\min}$  για κάθε διαυγαστικό μέσο (υψηλή και χαμηλή περιεκτικότητα αντιστοίχως) και αριθμός διεύρυνσης ( $n_{\delta}$ ) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

διαυγαστικά μέσα	αριθμός απομακρυνθέντων φπ		
	$n_{\max}$ *	$n_{\min}$ **	$n_{\delta}$ ( $n_{\max}-n_{\min}$ )
ενεργός άνθρακας	23	23	0
μπεντονίτης	8	7	1
PVPP	12	12	0
ζελατίνη	11	8	3
αλβουμίνη αυγού	12	10	2
ιχθυόκολλα	14	10	4
καζεΐνη	16	13	3

\* $n_{\max}$  αριθμός φπ, που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά, στη μέγιστη περιεκτικότητα δμ

\*\* $n_{\min}$  αριθμός φπ, που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά, στην ελάχιστη περιεκτικότητα δμ

Ορίζεται το μέγεθος **επιλεκτικότητα** κάθε διαυγαστικού μέσου (E %), για την εκτίμηση της προτίμησης κάθε διαυγαστικού μέσου στην απομάκρυνση ορισμένων φπ, επειδή παρατηρείται διαφοροποίηση στον αριθμό των απομακρυνθέντων φπ ανά διαυγαστικό μέσο, με την παρακάτω εξίσωση:

$$E (\%) = 100 - \frac{A_{\Sigma M_{\phi\pi}}}{\Sigma A_{\phi\pi}} \times 100 \quad (\text{εξίσωση 8.5})$$

όπου

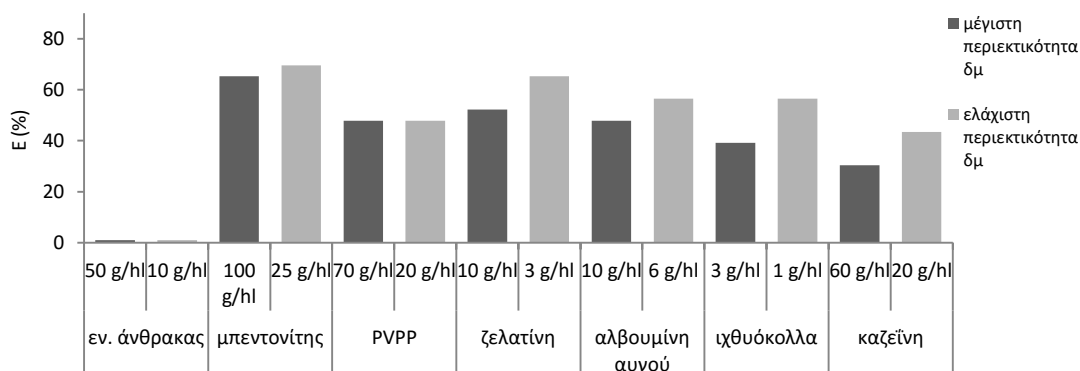
E η επιλεκτικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου (%)

$A_{\Sigma M_{\phi\pi}}$  ο αριθμός των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ και

$\Sigma A_{\phi\pi}$  ο συνολικός αριθμός των φπ.

Η επιλεκτικότητα των εξετασθέντων διαυγαστικών μέσων, στην υψηλή και χαμηλή τους περιεκτικότητα, στο λευκό οίνο για το μίγμα των 23 φπ φαίνεται στο Σχήμα 8.1. Παρατηρείται

ότι ο ενεργός άνθρακας έχει μηδενική επιλεκτικότητα, καθώς συγκρατεί όλα τα διαλυμένα φυτοφάρμακα και στις δύο περιεκτικότητές του. Ο μπεντονίτης έχει την υψηλότερη επιλεκτικότητα, καθώς προσροφά σημαντικά τα λιγότερα σε αριθμό φπ και στις δύο περιεκτικότητές του.



**Σχήμα 8.1** Επιλεκτικότητα (E) των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φπ μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Τα διαυγαστικά μέσα κατατάσσονται με βάση την επιλεκτικότητα μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με το μίγμα των 23 φπ κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

στην υψηλή τους περιεκτικότητα:

μπεντονίτης > ζελατίνη > PVPP = αλβουμίνη αυγού > ιχθυόκολλα > καζεΐνη >> εν. άνθρακας και

στη χαμηλή τους περιεκτικότητα:

μπεντονίτης > ζελατίνη > αλβουμίνη αυγού = ιχθυόκολλα > PVPP > καζεΐνη >> εν. άνθρακας.

Η κατάταξη των διαυγαστικών με βάση την επιλεκτικότητα παραμένει ουσιαστικά η ίδια και στις δύο περιεκτικότητες με μικρές διαφοροποιήσεις.

### 8.1.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων

Κρίνεται αναγκαίο να υπολογιστεί η **ικανότητα προσρόφησης** κάθε διαυγαστικού μέσου (ΙΠ) για κάθε φπ ή ομάδα φπ, η οποία ορίζεται ως εξής:

$$I\P = \frac{A \text{ ή } MA}{M_{\delta\mu} \text{ ή } \epsilon_{\delta\mu}} \quad (\text{εξίσωση 8.6})$$

όπου

ΙΠ η ικανότητα προσρόφησης κάθε διαυγαστικού μέσου ( $g_{\phi\pi}/g_{\delta\mu}$ , ή  $mol_{\phi\pi}/g_{\delta\mu}$  ή  $mol_{\phi\pi}/cm^2_{\delta\mu}$ ),

A ή MA η απομάκρυνση κάθε φπ ή η μέση απομάκρυνση ομάδας φπ (mg/L ή mol/L),

$M_{\delta\mu}$  η ποσότητα του διαυγαστικού μέσου (g/hL) και

$\epsilon_{\delta\mu}$  η επιφάνεια του διαυγαστικού μέσου ( $cm^2/hL$ ).

Η **μέση ικανότητα προσρόφησης** (ΜΙΠ) ορίζεται ως εξής:

$$MIP = \frac{\sum I\P}{N} \quad (\text{εξίσωση 8.7})$$

όπου

ΜΙΠ η μέση ικανότητα προσρόφησης κάθε διαυγαστικού μέσου για N φπ ( $g_{\phi\pi}/g_{\delta\mu}$ , ή  $mol_{\phi\pi}/g_{\delta\mu}$  ή  $mol_{\phi\pi}/cm^2_{\delta\mu}$ )

Π η ικανότητα προσρόφησης κάθε διαυγαστικού μέσου για κάθε φπ ( $g_{φπ}/g_{δμ}$ , ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ ),

N ο αριθμός των φπ.

Επίσης, η **συνολική ικανότητα προσρόφησης** (ΣΠ) κάθε διαυγαστικού μέσου, που αφορά στη συνολική απομάκρυνση των φπ, ορίζεται ως εξής:

$$\Sigma Π = \sum_i^N Π_i \quad (\text{εξίσωση 8.8})$$

όπου

ΣΠ η συνολική ικανότητα προσρόφησης κάθε διαυγαστικού μέσου ( $g_{φπ}/g_{δμ}$ , ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ )

Π η ικανότητα προσρόφησης κάθε διαυγαστικού μέσου για κάθε φπ ή ομάδα φπ ( $g_{φπ}/g_{δμ}$ , ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ ),

N ο αριθμός των φπ.

Τέλος, η **χωρητικότητα** (X) κάθε διαυγαστικού μέσου, που αφορά στη συνολική απομάκρυνση των φπ για τη συνολική δόση του διαυγαστικού μέσου σε 1 hL οίνου, ορίζεται ως εξής:

$$X = \Sigma Π \times M_{δμ} \quad (\text{εξίσωση 8.9})$$

όταν η ΣΠ εκφράζεται σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$ , ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$

$$\text{ή } X = \Sigma Π \times M_{δμ} \times Ec \quad (\text{εξίσωση 8.10})$$

όταν η ΣΠ εκφράζεται σε  $g_{φπ}/cm^2_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$

όπου

X η χωρητικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου ( $g_{φπ}/hL_{οίν}$  ή  $mol_{φπ}/hL_{οίν}$ ),

ΣΠ η συνολική ικανότητα προσρόφησης κάθε διαυγαστικού μέσου ( $g_{φπ}/g_{δμ}$ , ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $g$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ ),

$M_{δμ}$  η ποσότητα του διαυγαστικού μέσου ( $g_{δμ}/hL_{οίν}$ ) και

Ec η ειδική επιφάνεια του διαυγαστικού μέσου ( $cm^2/g$ ) $_{δμ}$ .

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η X έχει την ίδια τιμή με το μέγεθος ΣΠ/1hL ( $g_{φπ}/g_{δμ}hL$ , ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}hL$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}hL$ ), που εκφράζει την απομάκρυνση όλων των φπ ανά  $g_{δμ}$  ή  $cm^2_{δμ}$  διαυγαστικού μέσου και ανά hL οίνου.

Η απομάκρυνση ανά ομάδα φπ και μέση απομάκρυνση (A και MA), η ικανότητα και μέση ικανότητα (Π και ΜΠ), η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) και η χωρητικότητα (X) προσρόφησης για καθένα από τα διαυγαστικά μέσα (ενεργός άνθρακας, μπεντονίτης, PVPP, ζελατίνη, αλβουμίνη αυγού, ιχθυόκολλα, καζεΐνη), στη μέγιστη επιτρεπόμενη και στην ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητά τους, μετά τη διάγασση του λευκού οίνου εμβολιασμένου με μίγμα 23 φπ, δίνονται αντιστοίχως στους Πίνακες 8.4-8.10.

**Πίνακας 8.4** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) του ενεργού άνθρακα μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	ενεργός άνθρακας 50g/hL				ενεργός άνθρακας 10g/hL			
	A	ΙΙΙ			A	ΙΙΙ		
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(κ.β. %)	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	89,3	17,95	5,94	18,39	39,5	39,65	13,12	40,62
azole	89,4	17,97	6,08	18,84	42,0	42,25	14,33	44,38
benzotrile	76,6	15,40	8,96	27,73	46,8	46,98	27,32	84,57
dicarboximide	97,5	19,60	6,87	21,28	43,0	43,19	15,15	46,90
2,6-dinitroaniline	100,0	20,10	5,99	18,56	63,1	63,43	18,92	58,56
diphenyl ether	100,0	20,10	5,56	17,20	90,9	91,38	25,27	78,22
n-trihalomethylthio	82,9	16,66	5,24	16,24	55,0	55,30	17,04	52,75
organochlorine	79,8	16,04	4,63	14,32	70,5	70,89	20,12	62,30
organophosphorus	83,9	16,85	4,70	14,55	80,1	80,50	22,40	69,36
pyrethroid	100,0	20,10	4,45	13,79	90,8	91,21	20,27	62,75
pyrimidine	95,4	19,17	5,79	17,92	51,6	51,88	15,66	48,49
strobilurin analogue	100,0	20,10	5,67	17,55	57,3	57,60	15,94	49,34
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	91,23	18,34	5,82	18,03	60,88	61,19	18,80	58,19
ΣΙΙΙ		421,6	127,1	393,6		1470,8	425,8	1318,2
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> )		21079,5	6357,4			14707,9	4257,8	

**Πίνακας 8.5** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) του μπεντονίτη μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	μπεντονίτης 100g/hL				μπεντονίτης 25g/hL			
	A	ΙΙΙ			A	ΙΙΙ		
	(κ.β. %)	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> μ (×10 <sup>-4</sup> )	(κ.β. %)	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> μ (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
azole	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
benzotrile	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
dicarboximide	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
2,6-dinitroaniline	14,3	1,43	0,43	1,32	15,9	6,41	1,91	9,51
diphenyl ether	12,0	1,21	0,33	1,03	7,1	2,86	0,79	3,94
n-trihalomethylthio	0,4	0,04	0,01	0,04	0,0	0,00	0,00	0,00
organochlorine	5,8	0,58	0,16	0,50	5,0	1,99	0,55	2,74
organophosphorus	17,3	1,74	0,49	1,53	24,0	9,66	2,72	13,55
pyrethroid	29,8	2,99	0,66	2,05	24,5	9,85	2,20	10,92
pyrimidine	0,8	0,08	0,03	0,08	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	0,1	0,01	0,00	0,01	0,0	0,00	0,00	0,00
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	6,71	0,67	0,18	0,55	6,38	2,56	0,68	3,39
ΣΙΙΙ		20,0	4,9	49,7		74,0	18,6	158,6
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> )		2001,5	493,5			1849,0	464,5	

**Πίνακας 8.6** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) του PVPP μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	PVPP 70g/hL				PVPP 20g/hL			
	Α	ΙΙΙ			Α	ΙΙΙ		
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(κ.β. %)	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
azole	1,6	0,23	0,07	0,23	1,2	0,59	0,19	0,58
benzotrile	1,0	0,15	0,09	0,27	3,8	1,90	1,11	3,46
dicarboximide	6,3	0,90	0,32	0,99	5,8	2,91	1,02	3,19
2,6-dinitroaniline	23,4	3,36	1,00	3,13	18,1	9,10	2,71	8,48
diphenyl ether	19,4	2,78	0,77	2,40	13,8	6,94	1,92	6,00
n-trihalomethylthio	2,5	0,37	0,11	0,34	0,6	0,28	0,08	0,26
organochlorine	16,6	2,38	0,66	2,06	13,6	6,83	1,90	5,94
organophosphorus	39,1	5,61	1,57	4,91	31,7	15,92	4,46	13,94
pyrethroid	50,9	7,31	1,62	5,07	54,0	27,13	6,01	18,79
pyrimidine	8,0	1,15	0,35	1,09	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	12,4	1,78	0,50	1,58	12,4	6,24	1,78	5,56
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	15,10	2,17	0,59	1,84	12,92	6,49	1,77	5,52
ΣΙΙΙ		61,8	15,9	49,7		199,4	50,7	158,6
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιv</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιv</sub> )		4328,7	1112,3			3988,6	1014,9	

**Πίνακας 8.7** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της ζελατίνης μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	ζελατίνη 10 g/hL				ζελατίνη 3 g/hL			
	Α	ΙΙΙ			Α	ΙΙΙ		
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(κ.β. %)	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
azole	1,2	1,18	0,38	1,56	2,2	7,26	2,31	9,63
benzotrile	4,1	4,11	2,39	9,96	8,5	28,61	16,63	69,30
dicarboximide	6,4	6,42	2,25	9,38	6,0	20,02	7,02	29,24
2,6-dinitroaniline	39,6	39,79	11,87	49,44	29,7	99,50	29,67	123,64
diphenyl ether	25,5	25,62	7,08	29,51	21,6	72,26	19,98	83,24
n-trihalomethylthio	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
organochlorine	16,4	16,52	4,56	19,02	15,4	51,62	14,26	59,42
organophosphorus	53,4	53,71	15,12	63,01	29,2	97,95	27,79	115,81
pyrethroid	56,8	57,06	12,59	52,46	11,0	36,89	8,21	34,21
pyrimidine	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	13,3	13,36	3,72	15,51	12,3	41,05	11,36	47,33
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	18,06	18,15	5,00	20,82	11,33	37,93	11,44	47,65
ΣΙΙΙ		497,8	128,7	536,3		842,6	241,2	1004,9
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιv</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιv</sub> )		4978,4	1287,1			2527,9	723,5	



**Πίνακας 8.8** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της αλβουμίνης αυγού μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	αλβουμίνη αυγού 10 g/hL				αλβουμίνη αυγού 6 g/hL			
	Α		ΙΙΙ		Α		ΙΙΙ	
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	9,2	9,26	3,06	7,51	4,2	7,04	2,33	5,71
azole	4,1	4,14	1,40	3,43	0,0	0,00	0,00	0,00
benzotrile	4,1	4,10	2,38	5,84	3,8	6,28	3,65	8,95
dicarboximide	14,4	14,47	5,09	12,48	11,2	18,73	6,59	16,16
2,6-dinitroaniline	33,7	33,82	10,09	24,72	26,0	43,53	12,98	31,82
diphenyl ether	23,4	23,51	6,50	15,93	14,9	25,02	6,92	16,96
n-trihalomethylthio	12,3	12,34	3,70	9,07	9,5	15,90	4,77	11,69
organochlorine	25,8	25,89	7,28	17,85	21,4	35,87	9,92	24,33
organophosphorus	13,0	13,08	3,66	8,97	12,8	21,37	6,02	14,75
pyrethroid	70,5	70,88	15,69	38,46	67,8	113,55	25,15	61,64
pyrimidine	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	4,0	4,06	1,11	2,72	1,4	2,32	0,57	1,39
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	17,88	17,96	5,00	12,25	14,42	24,13	6,58	16,12
ΣΙΙΙ		532,2	138,0	338,2		760,3	192,1	470,9
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> )		5321,7	1379,9			4562,0	1152,9	

**Πίνακας 8.9** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της ιχθυόκολλας μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	ιχθυόκολλα 3 g/hL				ιχθυόκολλα 1 g/hL			
	Α		ΙΙΙ		Α		ΙΙΙ	
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
azole	0,8	2,61	0,83	3,10	0,1	0,70	0,22	0,84
benzotrile	7,9	26,33	15,31	57,12	3,4	34,27	19,92	74,35
dicarboximide	5,6	18,68	6,54	24,42	3,4	34,37	12,04	44,91
2,6-dinitroaniline	38,4	128,71	38,39	143,23	24,2	243,61	72,65	271,10
diphenyl ether	29,2	97,89	27,06	100,98	17,0	170,45	47,12	175,84
n-trihalomethylthio	12,1	40,60	12,19	45,47	5,8	57,89	17,37	64,83
organochlorine	19,9	66,75	18,48	68,96	13,6	136,28	37,66	140,51
organophosphorus	46,3	155,02	43,50	162,30	33,9	340,39	95,39	355,93
pyrethroid	51,6	172,74	38,17	142,43	7,6	75,93	17,84	66,57
pyrimidine	8,2	27,54	8,31	31,02	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	15,9	53,32	14,79	55,20	9,7	97,43	27,45	102,41
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	19,66	65,85	18,63	69,52	9,89	99,28	28,97	108,11
ΣΙΙΙ		1714,8	453,7	1693,0		2223,2	629,2	2347,76
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> )		5144,3	1361,2			2223,2	629,2	

**Πίνακας 8.10** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της καζεΐνης μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	καζεΐνη 60 g/hL				καζεΐνη 20 g/hL			
	Α	ΙΙ		Α	ΙΙ			
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(κ.β. %)	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
azole	13,6	2,27	0,73	2,13	3,9	1,97	0,63	1,82
benzotrile	7,4	1,24	0,72	2,09	1,4	0,68	0,40	1,16
dicarboximide	15,0	2,52	0,88	2,57	5,0	2,51	0,88	2,56
2,6-dinitroaniline	47,6	7,98	2,38	6,92	30,6	15,39	4,59	13,34
diphenyl ether	47,8	8,00	2,21	6,43	27,3	13,71	3,79	11,02
n-trihalomethylthio	8,2	1,37	0,41	1,20	5,5	2,74	0,82	2,39
organochlorine	37,2	6,24	1,75	5,08	21,4	10,75	2,98	8,65
organophosphorus	51,8	8,68	2,42	7,03	40,7	20,47	5,72	16,64
pyrethroid	22,4	3,76	0,83	2,42	25,2	12,68	2,78	8,09
pyrimidine	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	26,2	4,38	1,19	3,47	15,0	7,55	2,06	5,98
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	23,10	3,87	1,13	3,28	14,67	7,37	2,05	5,97
ΣΙΙΙ		91,7	25,9	75,3		185,2	49,7	144,4
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> )		5501,3	1553,6			3703,7	993,6	

Τα διαυγαστικά μέσα με βάση τη ΜΑ (% κ.β.) του **συνόλου των 23 φπ** (Πίνακες 8.4–8.10) κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

για τη μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητά τους:

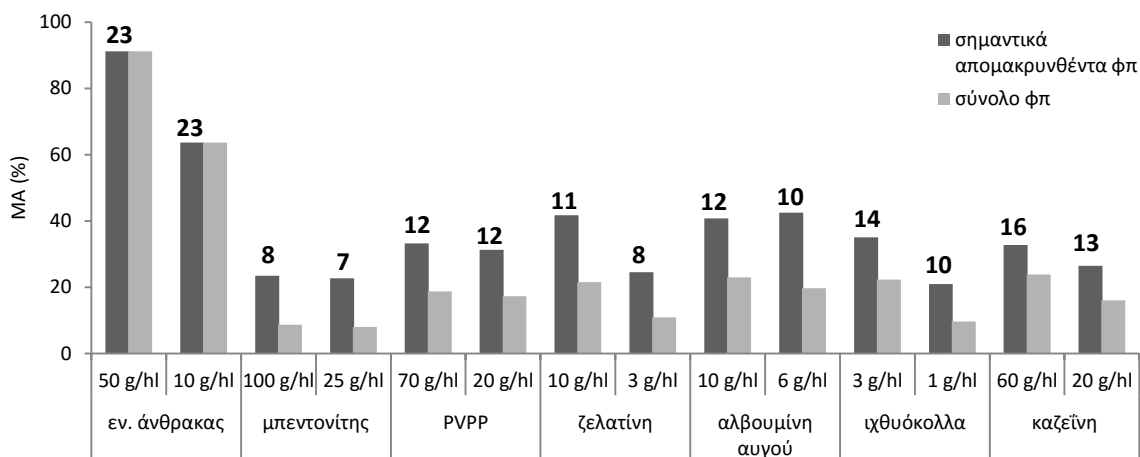
- ενεργός άνθρακας (91%) > καζεΐνη (24%) ≥ αλβουμίνη αυγού (23%) ≈ ιχθυόκολλα (22%) ≈ ζελατίνη (22%) > PVPP (19%) > μπεντονίτης (9%),

για την ελάχιστη επιτρεπόμενη ποσότητά τους:

- ενεργός άνθρακας (64%) > αλβουμίνη αυγού (20%) > PVPP (17%) ≥ καζεΐνη (16%) > ζελατίνη (13%) > ιχθυόκολλα (10%) > μπεντονίτης (8%).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάταξη με βάση τη μέση απομάκρυνση φπ, εκτός από την περίπτωση του ενεργού άνθρακα, δεν προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες για την απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου λόγω των μεγάλων διακυμάνσεων των απομακρύνσεων μεταξύ των απομακρυνθέντων φπ και της ιδιαίτερης συμπεριφοράς διαυγαστικού μέσου-φυτοφαρμάκου. Παρουσιάζεται με την κατάταξη αυτή μια υποβαθμισμένη εικόνα για τα διαυγαστικά μέσα (πλην του εν. άνθρακα), επειδή έχουν μηδενικές απομακρύνσεις σε ένα αριθμό φυτοφαρμάκων. Είναι σκόπιμο να δοθούν και τα στατιστικά σημαντικά απομακρυνθέντα φπ για κάθε διαυγαστικό μέσο.

Η μέση απομάκρυνση των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ συγκριτικά με τη μέση απομάκρυνση για το σύνολο των φπ, στην ανώτερη και ελάχιστη περιεκτικότητα των εξετασθέντων διαυγαστικών μέσων, καθώς και ο αριθμός των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ φαίνεται στο Σχήμα 8.2. Είναι εμφανές ότι όλα τα διαυγαστικά μέσα, πλην του άνθρακα, εμφανίζουν αυξημένη απομάκρυνση των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ σε σχέση με το σύνολο των περιεχομένων στο μίγμα των 23 φπ.



**Σχήμα 8.2** Αποτελεσματικότητα (MA) των διαλυαστικών μέσων για το σύνολο και τα στατιστικώς σημαντικά φπ (και ο αριθμός αυτών άνωθεν της στήλης) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Τα διαλυαστικά μέσα με βάση τη MA (% κ.β.) των **στατιστικώς σημαντικών απομακρυνθέντων φπ** κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:  
για τη μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητά τους:

- ενεργός άνθρακας (91%) > ζελατίνη (42%) > αλβουμίνη αυγού (41%) > ιχθυόκολλα (35%) > καζεΐνη (33%) ≈ PVPP (33%) > μπεντονίτης (23%)

για την ελάχιστη συνιστώμενη ποσότητά τους:

- ενεργός άνθρακας (64%) > αλβουμίνη αυγού (42%) > PVPP (31%) ≥ καζεΐνη (26%) > ζελατίνη (25%) > μπεντονίτης (23%) > ιχθυόκολλα (21%).

Ωστόσο, για την κατάταξη των διαλυαστικών μέσων, επειδή τόσο η μέγιστη επιτρεπόμενη, η ελάχιστη εκτιμώμενη ποσότητα και η κοκκομετρία (βλ. παρ. 6.8) κάθε διαλυαστικού μέσου όσο και τα μοριακά βάρη των εξεταζόμενων φπ γενικώς διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, είναι χρήσιμο να εξετάζονται η ικανότητα και η χωρητικότητα προσρόφησης κάθε διαλυαστικού μέσου εκφρασμένη σε  $g_{φπ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$  (Πίνακες 8.4-8.10 και συγκεντρωτικός Πίνακας 8.11). Σε κάθε περίπτωση η κατάταξη των διαλυαστικών μέσων είναι γενικώς διαφορετική. Για παράδειγμα, η κατάταξη των διαλυαστικών μέσων με βάση τη συνολική ικανότητα προσρόφησης ( $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ ) είναι η εξής:

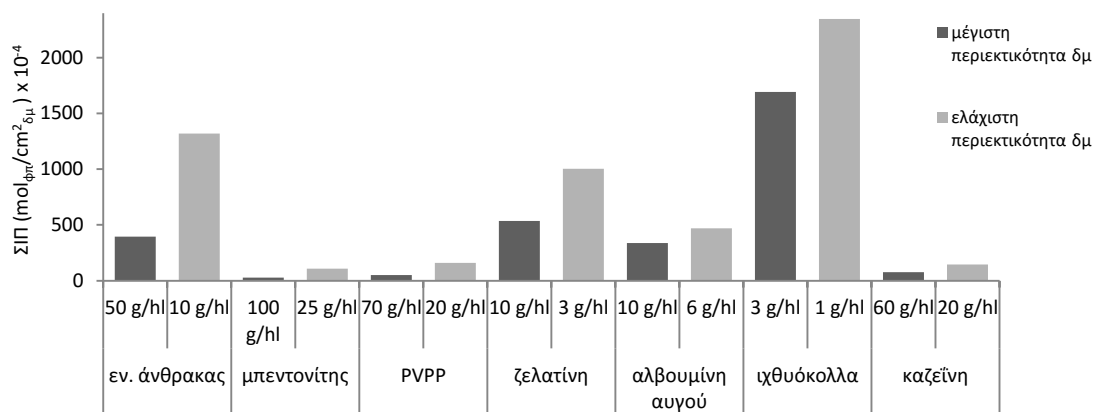
για τη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά τους:

- ιχθυόκολλα > ζελατίνη > εν. άνθρακας > αλβουμίνη αυγού > καζεΐνη > PVPP > μπεντονίτης

για την ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητά τους:

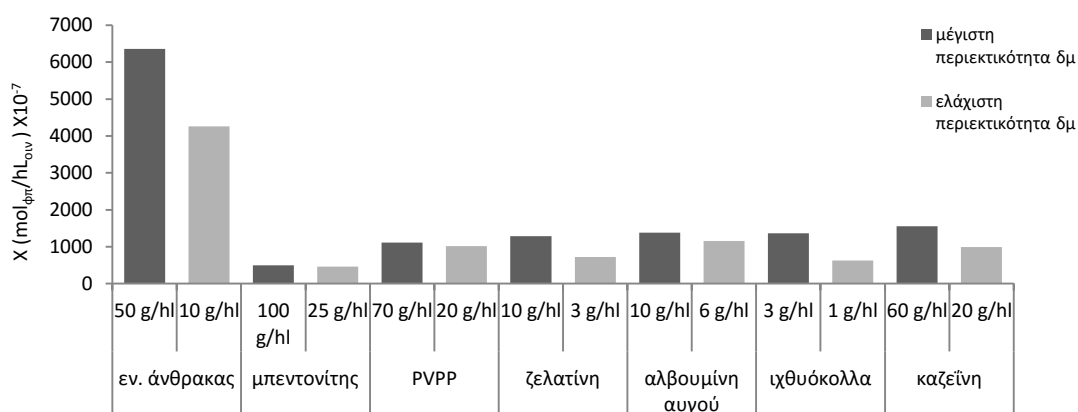
- ιχθυόκολλα > εν. άνθρακας > ζελατίνη > αλβουμίνη αυγού > PVPP > καζεΐνη > μπεντονίτης.

Η ανωτέρω κατάταξη διαλυαστικών μέσων (Σχ. 8.3) με βάση τη χωρητικότητα ( $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ ) διαφέρει από την κατάταξη με βάση τη MA (% κ.β.) φπ (Σχ. 8.2).



**Σχήμα 8.3** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) των διαυγαστικών μέσων μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει και η χωρητικότητα των διαυγαστικών στη μέγιστη επιτρεπόμενη και στην ελάχιστη συνιστώμενη δόση τους για 1 hL οίνου (Σχ. 8.4).



**Σχήμα 8.4** Χωρητικότητα (X) των διαυγαστικών μετά τη διαύγαση 1hL λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Η αύξηση της ποσότητας του διαυγαστικού μέσου συνεπάγεται την αύξηση της συνολικής και των επιμέρους απομακρύνσεων των φπ (βλ. Πίνακα 8.2 και Σχήμα 8.4). Όμως, η αύξηση αυτή δεν είναι αναλογική και υπολείπεται της αύξησης της ποσότητας του διαυγαστικού μέσου (Πίνακας 8.12). Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες έρευνες (Cabras 1995b, Ruediger 2004, Cus 2010, Angioni 2011, Sen 2012).

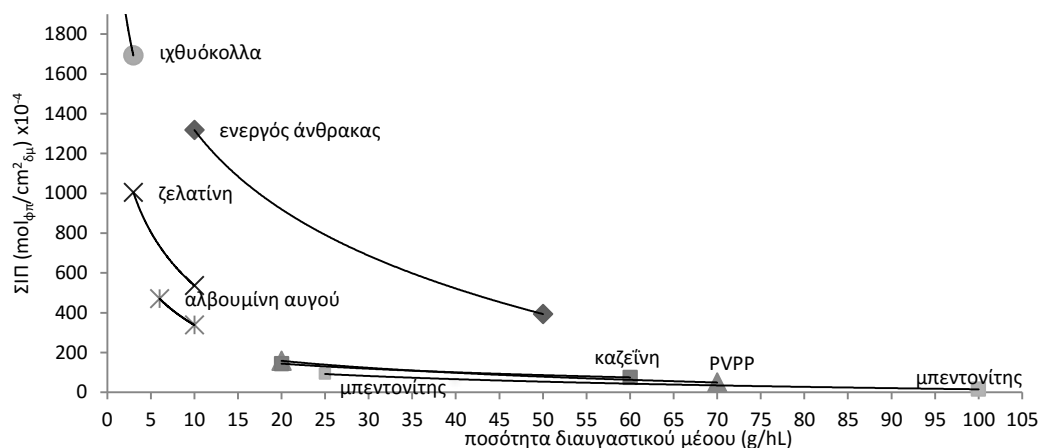
**Πίνακας 8.12** Μεταβολή της μέσης απομάκρυνσης φπ (MA % κ.β.) με την αύξησης της ποσότητας διαυγαστικού μέσου μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

	ενεργός άνθρακας	μπεντονίτης	PVPP	ζελατίνη	αλβουμίνη αυγού	ιχθυόκολλα	καζεΐνη
αύξηση ποσότητας διαυγαστικού (%)	400	300	250	233	67	200	200
αύξηση MA (%)	43	8	9	97	17	131	49

**Πίνακας 8.11** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΠ) και χωρητικότητα (X) των διαυγαστικών μέσων σε φπ μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μύγμα 23 φπ περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

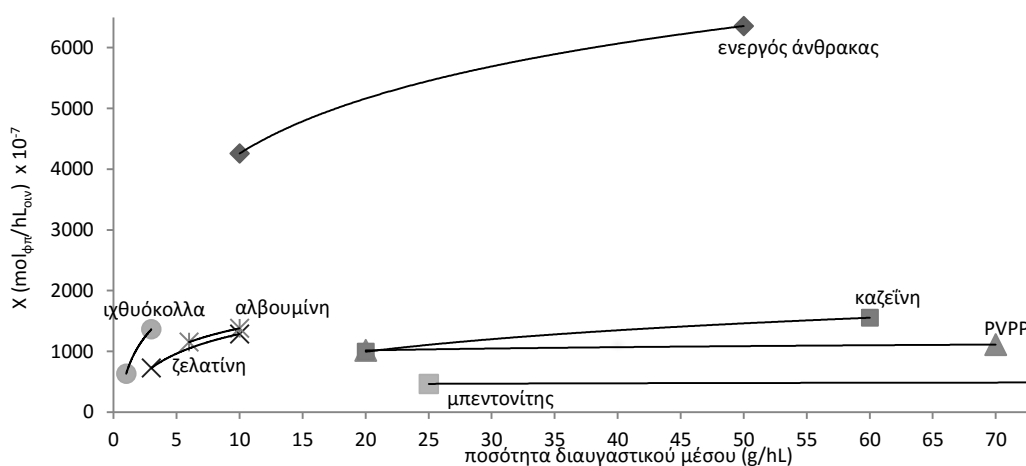
	ενεργός άνθρακας 50 g/hL	10 g/hL	100 g/hL	μπεντονίτης 25 g/hL	70 g/hL	70 g/hL	PVPP 20 g/hL	ζελατίνη 10 g/hL	3 g/hL	10 g/hL	αλβουμίνη αυγού 10 g/hL	6 g/hL	3 g/hL	1 g/hL	ιθυόκολλα 1 g/hL	3 g/hL	60 g/hL	20 g/hL	κάζεϊνη 20 g/hL	
ΣΠΠ ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\text{δπ}}$ ) $\times 10^{-5}$	421,6	1470,8	20,0	74,0	61,8	199,4	497,8	842,6	532,2	760,3	1714,8	2223,2	91,7	185,2						
X ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) $\times 10^{-5}$	21079,5	14707,9	2001,5	1849,0	4328,7	3988,6	4978,4	2527,9	5321,7	4562,0	5144,3	2223,2	5501,3	3703,7						
ΣΠΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\text{δπ}}$ ) $\times 10^{-7}$	127,1	425,8	4,9	18,6	15,9	50,7	128,7	241,2	138,0	192,2	453,7	629,2	25,8	49,7						
ΣΠΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δπ}}$ ) $\times 10^{-4}$	393,65	1318,22	28,7	108	49,66	158,58	536,28	1004,90	338,22	470,95	1693,04	2347,76	75,27	144,42						
X ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) $\times 10^{-7}$	6357,44	4257,9	493,5	464,5	1112,3	1014,9	1287,1	723,5	1379,9	1152,9	1361,2	629,2	1553,6	993,6						

Ειδικότερα, η επίδραση της αύξησης της ποσότητας του διαυγαστικού μέσου (για τις δύο περιεκτικότητές του) στη συνολική ικανότητα προσρόφησης του (ΣΙΠ σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) για το μίγμα των 23 φπ μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου φαίνεται στο Σχήμα 8.5, όπου είναι ευδιάκριτο και το εύρος ποσοτικής εφαρμογής και οι περιορισμοί για κάθε διαυγαστικό μέσο. Παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις μείωση της χωρητικότητας των δμ με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους.



**Σχήμα 8.5** Επίδραση της ποσότητας κάθε διαυγαστικού μέσου στη συνολική ικανότητα προσρόφησης του (ΣΙΠ) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Συγκριτικά με τα ανωτέρω, η επίδραση της αύξησης της ποσότητας του διαυγαστικού μέσου (για τις δύο περιεκτικότητές του) στη χωρητικότητά του ( $X$  σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) για το μίγμα των 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου φαίνεται στο Σχήμα 8.6, όπου είναι ευδιάκριτο και το εύρος ποσοτικής εφαρμογής και οι περιορισμοί για κάθε διαυγαστικό μέσο. Παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις αύξηση της συνολικής χωρητικότητας των δμ με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους.



**Σχήμα 8.6** Επίδραση της ποσότητας κάθε διαυγαστικού μέσου στη χωρητικότητά του ( $X$ ) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Συμπερασματικά, για την συγκριτική αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων είναι απαραίτητη η συνεκτίμηση της αποτελεσματικότητάς τους στην

απομάκρυνση φπ (Α), της ικανότητας (ΙΙΙ) και χωρητικότητάς τους (Χ) με όλες τις δυνατές εκφράσεις τους (π.χ. % κ.β,  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\delta\mu}$ ,  $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\delta\mu}$ , συνολικά  $\text{mol}_{\text{φπ}}$  στην μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα διαυγαστικού μέσου κλπ.) στο συγκεκριμένο μίγμα των 23 φπ στο περιβάλλον του εξετασθέντος λευκού οίνου. Η ανάγκη αυτή προέκυψε από τη χρησιμοποίηση διαυγαστικών μέσων με διαφορετικό εύρος εφαρμογής και με διαφορετική κοκκομετρία.

## 8.2 Διαύγαση λευκού οίνου-μίγμα 9 φπ

Διεξήχθη σειρά πειραμάτων διαύγασης του λευκού οίνου, στον οποίο προστέθηκε μίγμα 9 φυτοπροστατευτικών προϊόντων αντιπροσωπευτικών των ομάδων φπ σε αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L έκαστο. Τα 9 φπ επελέγησαν από το αρχικό μίγμα των 23 (βλ. Σχήμα 6.4) και ήταν τα εξής: penconazole, vinclozolin, trifluralin, oxyfluorfen, folpet, tetradifon, chlorpyrifos, deltamethrin και trifloxystrobin. Επίσης, περιορίστηκε ο αριθμός των διαυγαστικών μέσων σε 3 (ενεργός άνθρακας, PVPP και αλβουμίνη αυγού), επιλεγμένων με βάση την ικανότητα και τη χημική δομή. Τα 3 διαυγαστικά μέσα προστέθηκαν στην ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα τους κατά τις συνήθειες οινολογικές πρακτικές. Ακολούθησε η τυπική διαδικασία διαύγασης.

### 8.2.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διαύγασης του λευκού οίνου, εμβολιασμένου με 9 φπ με χρησιμοποίηση 3 διαυγαστικών μέσων, προέκυψαν από τον αναλυτικό προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ, του οποίου η αρχική περιεκτικότητα ήταν 0,1 mg/L στον οίνο.

Οι απομακρύνσεις και μέσες απομακρύνσεις (Α και ΜΑ % κ.β.) των φπ μαζί με την ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) κάθε φπ και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ) κάθε διαυγαστικού μέσου εκφρασμένη σε  $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\delta\mu}$  ή  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\delta\mu}$  ή  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\delta\mu}$ , τη συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) εκφρασμένη σε  $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\delta\mu}$ , ή  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\delta\mu}$  ή  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\delta\mu}$  και τη χωρητικότητα (Χ) σε  $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$  ή  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$  (βλ. εξισώσεις 8.1, 8.4, 8.6-8.9) για το μίγμα των 9 φπ, σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ, δίνονται στους Πίνακες 8.13-8.15. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

**Πίνακας 8.13** Απομάκρυνση (Α), μέση απομάκρυνση (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ), χωρητικότητα (Χ) του ενεργού άνθρακα (10 g/hL) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α		$(g_{φπ}/g_{δμ}) \times 10^{-5}$		ΙΙΙ		$(mol_{φπ}/cm^2_{δμ}) \times 10^{-4}$	
		% κ.β. μίγμα		μίγμα		μίγμα		μίγμα	
		9	23	9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	<b>63,65</b>	<b>58,07</b>	63,97	58,35	22,51	20,53	69,68	63,56
dicarboximide	vinclozolin	<b>55,59</b>	<b>43,85</b>	55,87	44,07	19,53	15,40	60,46	47,69
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>100,00</b>	<b>63,11</b>	100,50	63,43	29,97	18,92	92,80	58,56
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>100,00</b>	<b>90,93</b>	100,50	91,38	27,79	25,27	86,02	78,22
n-trihalomethylthio	folpet	<b>47,77</b>	<b>23,78</b>	48,01	23,90	16,19	8,06	50,11	24,95
organochlorine	tetradifon	<b>96,73</b>	<b>94,25</b>	97,21	94,72	27,31	26,61	84,54	82,37
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>100,00</b>	<b>67,83</b>	100,50	68,17	28,67	19,44	88,75	60,20
pyrethroid	deltamethrin	<b>90,75</b>	<b>85,27</b>	91,20	85,70	18,05	16,96	55,89	52,52
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>74,99</b>	<b>65,43</b>	75,36	65,76	18,45	16,10	57,13	49,85
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		81,05	69,93	81,46	66,16	23,16	18,59	71,71	57,55
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	σημαντ. απομ. φπ	81,05	69,93	81,46	66,16	23,16	18,59	71,71	57,55
ΣΙΙΙ				733,13	595,47	208,46	167,29	645,39	517,92
Χ ( $g_{φπ}/hL_{οιν}$ ή $mol_{φπ}/hL_{οιν}$ )				7331,27	5954,7	2084,60	1672,89		

**Πίνακας 8.14** Απομάκρυνση (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) του PVPP (20 g/hL) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α		$(g_{φπ}/g_{δμ}) \times 10^{-5}$		ΙΙΙ		$(mol_{φπ}/cm^2_{δμ}) \times 10^{-4}$	
		% κ.β. μίγμα		μίγμα		μίγμα		μίγμα	
		9	23	9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	0,63	0,00	0,32	0,00	0,11	0,00	0,35	0,00
dicarboximide	vinclozolin	9,24	6,97	4,64	3,50	1,62	1,22	5,07	3,83
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>27,02</b>	<b>18,11</b>	13,58	9,10	4,05	2,71	12,65	8,48
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>20,76</b>	<b>13,81</b>	10,43	6,94	2,88	1,92	9,01	6,00
n-trihalomethylthio	folpet	5,42	0,00	2,72	0,00	0,92	0,00	2,87	0,00
organochlorine	tetradifon	<b>18,06</b>	<b>14,85</b>	9,08	7,46	2,55	2,10	7,97	6,55
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>40,52</b>	<b>36,69</b>	20,36	18,44	5,81	5,26	18,15	16,43
pyrethroid	deltamethrin	<b>56,37</b>	<b>53,29</b>	28,33	26,78	5,61	5,30	17,52	16,56
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>17,58</b>	<b>11,23</b>	8,83	5,64	2,16	1,38	6,76	4,32
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		21,73	17,22	10,92	8,65	2,86	2,21	8,93	6,91
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	σημαντ. απομ. φπ	30,05	24,66	15,10	12,39	3,84	3,11	12,01	9,72
ΣΙΙΙ				98,29	77,86	25,71	19,89	80,35	62,17
Χ ( $g_{φπ}/hL_{οιν}$ ή $mol_{φπ}/hL_{οιν}$ )				1965,78	1557,25	514,25	397,88		



**Πίνακας 8.15** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της αλβουμίνης αυγού (6 g/hL) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α		ΙΙΙ					
		% κ.β. μίγμα		$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\delta\mu}) \times 10^{-5}$ μίγμα		$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\delta\mu}) \times 10^{-7}$ μίγμα		$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\delta\mu}) \times 10^{-4}$ μίγμα	
		9	23	9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
dicarboximide	vinclozolin	4,75	0,85	7,96	1,42	2,78	0,50	6,82	1,22
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>35,15</b>	25,99	58,88	43,53	17,56	12,98	43,04	31,82
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>28,48</b>	14,94	47,70	25,02	13,19	6,92	32,33	16,96
n-trihalomethylthio	folpet	<b>10,85</b>	0,00	18,17	0,00	6,13	0,00	15,02	0,00
organochlorine	tetradifon	<b>21,26</b>	8,07	35,61	13,52	10,00	3,80	24,52	9,31
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>26,63</b>	17,84	44,61	29,88	12,72	8,52	31,18	20,89
pyrethroid	deltamethrin	<b>82,09</b>	68,52	137,50	114,77	27,22	22,72	66,71	55,68
strobilurin analogue	trifloxystrobin	7,35	2,77	12,31	4,64	3,01	1,14	7,39	2,78
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		24,06	17,16	40,30	25,86	10,29	6,29	25,22	15,41
ΜΑ ή ΜΙΙΙ σημαντικά απομακρυνθέντων φπ		34,08	31,82	57,08	53,30	14,47	12,79	35,47	31,34
ΣΙΙΙ				362,74	232,79	92,61	56,57	226,99	138,66
X ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οί\upsilon}} \text{ ή } \text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οί\upsilon}}$ )				2176,43	1396,7	555,68	339,44		

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε διαυγαστικού μέσου τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους. Σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων στο μίγμα των 9.

## 8.2.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων

Ο αριθμός ( $n_9$ ) των απομακρυνθέντων φπ στο μίγμα των 9 για κάθε διαυγαστικό μέσο στην ελάχιστη περιεκτικότητα του και ο αριθμός διεύρυνσης ( $n_{9-23}$ ) των επιπλέον απομακρυνθέντων φπ συγκριτικά με τα ίδια (9) φυτοφάρμακα στο μίγμα των 23, δίνονται για το λευκό οίνο στον Πίνακα 8.16.

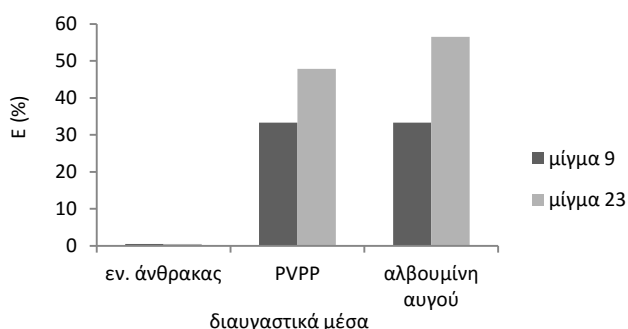
Είναι φανερό ότι ο αριθμός των απομακρυνθέντων φπ από τα 9, είναι ο ίδιος για τον ενεργό άνθρακα και το PVPP στα δύο μίγματα και αυξημένος για την αλβουμίνη αυγού στο μίγμα των 9 συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ. Επίσης, παρατηρείται ότι τα απομακρυνθέντα φπ από το μίγμα των 9 φπ απομακρύνονται και από το μίγμα των 23. Συνεπώς, στο λευκό οίνο επιβεβαιώνεται η επιλεκτικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου (εξίσωση 8.5) και στο αραιότερο μίγμα των 9 φπ (0,9 mg/L), παρά τη μειωμένη συνολικά ποσότητα φπ σε σχέση με το μίγμα των 23 φπ - 2.3 mg/L (Σχήμα 8.7). Ο ενεργός άνθρακας έχει μηδενική επιλεκτικότητα και τα PVPP και αλβουμίνη αυγού έχουν την ίδια (33%) στο μίγμα των 9 φπ.

**Πίνακας 8.16** Αριθμός απομακρυνθέντων φπ ( $n_9$ ) από το μίγμα των 9 και η διεύρυνση ( $n_{9-23}$ ) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ, για κάθε διαυγαστικό μέσο μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα των 9 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

διαυγαστικό μέσο (g/hL)	$n_9^*$	$n_{9-23}^{**}$
ενεργός άνθρακας (10)	9	0
PVPP (20)	6	0
αλβουμίνη αυγού (6)	6	2

\* $n_9$  αριθμός των απομακρυνθέντων φπ στο μίγμα των 9 φπ

\*\* $n_{9-23}$  επιπλέον απομακρυνθέντα φπ από το μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ



**Σχήμα 8.7** Επιλεκτικότητα (E) των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φπ μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Η κατάταξη των διαυγαστικών μέσων με βάση την επιλεκτικότητα κατά φθίνουσα σειρά είναι η εξής:

αλβουμίνη αυγού = PVPP > εν. άνθρακας

### 8.2.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων

Κατά τη διαύγαση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε διαυγαστικού μέσου, τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους.

Η απομάκρυνση (A), η ικανότητα προσρόφησης φπ (ΠΙ) και η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΙ) των 3 διαυγαστικών μέσων (ενεργός άνθρακας, PVPP, αλβουμίνη αυγού) στο μίγμα των 9 φπ στο λευκό οίνο στην ελάχιστη συνιστώμενη ποσότητά τους εκφρασμένη σε διάφορες μονάδες δίνονται στους Πίνακες 8.13-8.15 αντιστοίχως και συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ. Τα διαυγαστικά μέσα στο μίγμα των 9 φπ, με βάση τη μέση απομάκρυνση (ΜΑ) του συνόλου των 9 φπ αλλά και των σημαντικά απομακρυνθέντων, κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά γενικώς ως εξής:

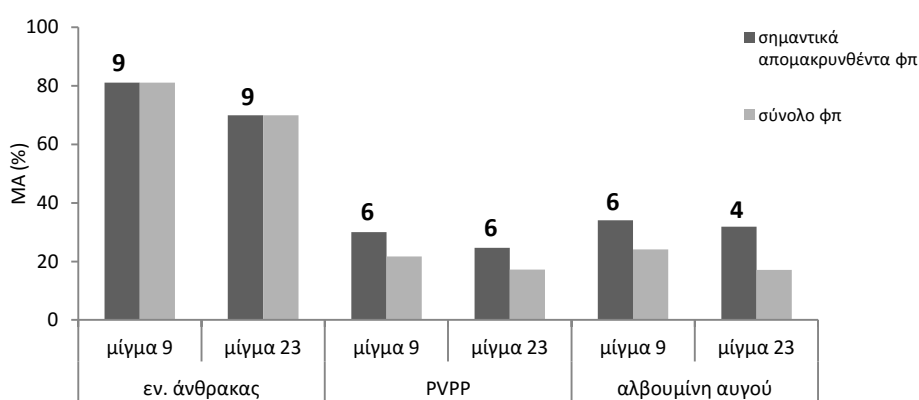
ενεργός άνθρακας >> αλβουμίνη αυγού > PVPP

Η κατάταξη των διαυγαστικών μέσων με βάση τη συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΙ σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) δε μεταβάλλεται, όμως επιβεβαιώνει με μεγαλύτερη έμφαση την υπεροχή της αλβουμίνης αυγού σε σχέση με το PVPP.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω κατάταξη των διαυγαστικών ισχύει γενικώς και για τα επιμέρους κοινά απομακρυνθέντα φπ. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί το chlorpyrifos όταν η σύγκριση βασίζεται στην απομάκρυνση (A) 41% στο PVPP έναντι 27% στην αλβουμίνη αυγού.

Ωστόσο, το chlorpyrifos εμφανίζει μεγαλύτερη ΙΠ και ΣΙΠ στην αλβουμίνη αυγού συγκριτικά με το PVPP (δηλαδή ακολουθεί τη γενική κατάταξη). Το PVPP στο αραιότερο μίγμα (9 φπ) εξακολουθεί να μην παρουσιάζει συνάφεια με τις ομάδες των azoles και dicarboximide και το folpet (όπως και στο μίγμα των 23 φπ) και η αλβουμίνη αυγού στις ομάδες των azoles, dicarboximide και strobilurin (όπως και στο μίγμα των 23 φπ). Επίσης, στο αραιότερο μίγμα φπ, η αλβουμίνη αναπτύσσει συνάφεια με τα φπ folpet και tetradifon (απόντα στο μίγμα των 23) με τις μικρότερες όμως απομακρύνσεις σε σχέση με τα άλλα απομακρυνθέντα φπ.

Η μέση απομάκρυνση (ΜΑ) του συνόλου και των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ για τα διαυγαστικά μέσα στην ελάχιστη περιεκτικότητά τους στο μίγμα των 9 φπ, καθώς και ο αριθμός των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ σε κάθε περίπτωση, απεικονίζονται συγκριτικά με το μίγμα των 23 στο Σχήμα 8.8. Σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης και των 9 φυτοφαρμάκων και στο σύνολο και επιμέρους.



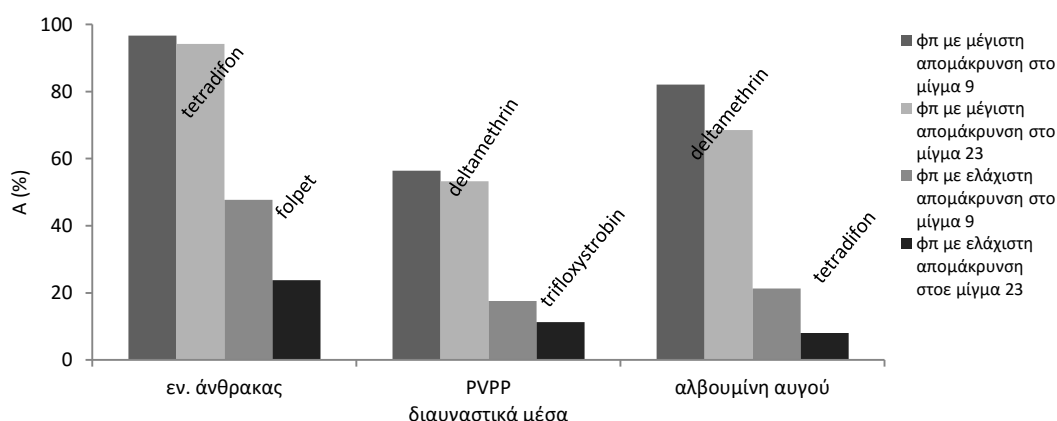
**Σχήμα 8.8** Αποτελεσματικότητα (ΜΑ) των διαυγαστικών μέσων για το σύνολο και τα στατιστικώς σημαντικά φπ (και ο αριθμός αυτών άνωθεν της στήλης τους) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

Για τα 3 εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα στο μίγμα των 9 φπ, διαπιστώνονται μεταξύ των φπ διαφοροποιήσεις στην απομάκρυνσή τους. Τα φυτοφάρμακα, που παρουσιάζουν μέγιστη και ελάχιστη απομάκρυνση (Α) για κάθε διαυγαστικό μέσο, δίνονται στο Σχήμα 8.9. Το PVPP και η αλβουμίνη αυγού δείχνουν αρκετά καλές απομακρύνσεις για το deltamethrin, που είχε τη μέγιστη απομάκρυνση (56 και 82% αντιστοίχως) από το μίγμα των 9 φπ, που δεν αντικατοπτρίζεται στο μέσο όρο (22 και 24% αντιστοίχως).

### 8.3 Διαύγαση λευκού οίνου-απλά διαλύματα φπ

Διεξήχθη σειρά πειραμάτων διαύγασης του λευκού οίνου με 2 σειρές απλών διαλυμάτων για 4 φυτοπροστατευτικά προϊόντα, επιλεγμένα από το προηγούμενο μίγμα των 9 φπ. Τα απλά διαλύματα είχαν αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L (όση και στο μίγμα των 23 και 9 φυτοφαρμάκων) και 0,9 mg/L έκαστο (όση και η συνολική στο μίγμα των 9 φπ). Τα τέσσερα φπ, που εξετάστηκαν, ήταν τα εξής: chlorpyrifos, oxyfluorfen, tetradifon και trifluralin. Τα εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα ήταν 3 (ενεργός άνθρακας, PVPP και αλβουμίνη αυγού) και

προστέθηκαν στην ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα τους. Ακολούθησε η τυπική διαδικασία διαύγασης.



**Σχήμα 8.9** Φυτοπροστατευτικά προϊόντα με τη μέγιστη και την ελάχιστη απομάκρυνση (A) ανά διαυγαστικό μέσο μετά τη διαύγαση του οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

### 8.3.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διαύγασης του λευκού οίνου, εμβολιασμένου με ένα φπ (σε δύο περιεκτικότητες) με χρησιμοποίηση 3 διαυγαστικών μέσων, προέκυψαν από τον αναλυτικό προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας του φπ στον οίνο.

Οι απομακρύνσεις των φπ (A σε % κ.β.) και η ικανότητα προσρόφησης κάθε φπ (Π) για κάθε διαυγαστικό μέσου εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$  (βλ. εξισώσεις 8.1 και 8.6) για τα απλά διαλύματα φπ, σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ, δίνονται για το λευκό οίνο στους Πίνακες 8.17-8.19 και για τις δύο περιεκτικότητες εκάστου φπ. Επίσης, δίνονται οι μέσοι όροι των τεσσάρων φπ MA και MΠΠ. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

### 8.3.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων

Η επιλεκτικότητα για τα απλά διαλύματα στο λευκό οίνο είναι προφανώς μηδενική.

### 8.3.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων

Παρατηρείται διαφορετική αποτελεσματικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου στην απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου. Επίσης, όλα τα εξετασθέντα φυτοφάρμακα και στις δύο συγκεντρώσεις τους απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά με την εφαρμογή και των τριών διαυγαστικών μέσων. Η ικανότητα προσρόφησης (Π) κάθε φπ (από το απλό του διάλυμα σε αρχικές περιεκτικότητες 0,1 mg/L και 0,9 mg/L), για κάθε διαυγαστικό μέσο από τα 3 εξετασθέντα (εν. άνθρακας, PVPP, αλβουμίνη αυγού) στην ελάχιστη συνιστώμενη ποσότητά του, εκφρασμένη σε διάφορες μονάδες δίνεται επίσης στους Πίνακες 8.17-8.19 αντιστοίχως και συγκριτικά με τα μίγματα των 9 φπ και 23 φπ.

**Πίνακας 8.17** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (Π) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΠ) του ενεργού άνθρακα (10 g/hL) μετά τη διώγηση του λευκού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα φπ	Α						Π								
	% κ.β.		$(g_{φπ}/g_{δμ}) \times 10^{-5}$		$(mol_{φπ}/g_{δμ}) \times 10^{-7}$		$(mol_{φπ}/cm^2_{δμ}) \times 10^{-4}$		μύγμα		μύγμα				
	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα			
φυτοπρο- στατευτικό προϊόν	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
2,6-dinitroaniline	<b>94,74</b>	<b>86,67</b>	<b>100</b>	<b>63,11</b>	95,2	783,9	100,50	63,43	28,4	233,8	29,97	18,92	87,9	723,8	92,8
diphenyl ether	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>90,93</b>	100,5	904,5	100,50	91,38	27,8	250,1	27,79	25,27	86,1	774,3	86,0
organochlorine	<b>100</b>	<b>96,82</b>	<b>96,73</b>	<b>94,25</b>	100,5	875,7	97,21	94,72	28,2	246,0	27,31	26,61	87,3	761,6	84,6
organophosphorus	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>67,83</b>	100,5	904,5	100,50	68,17	28,7	258,0	28,67	19,44	88,9	798,8	88,8
ΜΑ ή ΜΠ	98,69	95,87	99,18	88,25	99,18	867,15	99,68	79,43	28,28	246,98	28,44	22,56	87,55	764,63	88,05

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγυασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 8.18** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (Π) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων ΜΑ και ΜΠ) του ΡΥΡΡ (20 g/hL) μετά τη διώγηση του λευκού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα φπ	Α						Π								
	% κ.β.		$(g_{φπ}/g_{δμ}) \times 10^{-5}$		$(mol_{φπ}/g_{δμ}) \times 10^{-7}$		$(mol_{φπ}/cm^2_{δμ}) \times 10^{-4}$		μύγμα		μύγμα				
	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα			
φυτοπρο- στατευτικό προϊόν	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
2,6-dinitroaniline	<b>31,6</b>	<b>27,37</b>	<b>27,02</b>	<b>18,11</b>	15,9	123,8	13,58	9,10	4,7	36,9	4,05	2,71	14,7	115,3	12,7
diphenyl ether	<b>28,32</b>	<b>11,34</b>	<b>20,76</b>	<b>13,81</b>	14,2	51,3	10,43	6,94	3,9	14,2	2,88	1,92	12,2	44,4	9,0
Organochlorine	<b>18,8</b>	<b>13,04</b>	<b>18,06</b>	<b>14,85</b>	9,4	59,0	9,08	7,46	2,7	16,6	2,55	2,10	8,4	51,9	8,0
organophosphorus	<b>41,11</b>	<b>38,54</b>	<b>40,52</b>	<b>36,69</b>	20,7	174,3	20,36	18,44	5,9	49,7	5,81	5,26	18,4	155,3	18,2
ΜΑ ή ΜΠ	29,96	22,57	26,59	20,87	15,05	102,10	13,36	10,49	4,30	29,35	3,82	3,00	13,43	91,73	11,98

**Πίνακας 8.19** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (III) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜIII) της αλβουμίνης αυγού (6 g/HL) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με τα 4 ατμό δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα φπ	Α						III									
	% κ.β.		μίγμα		$(g_{φπ}/g_{δρ}) \times 10^{-5}$		μίγμα		$(mol_{φπ}/g_{δρ}) \times 10^{-7}$		$(mol_{φπ}/cm^2_{δρ}) \times 10^{-4}$					
φυτοπρο- στατευτικό προϊόν	ατμό	9	23	ατμό	9	23	ατμό	9	23	ατμό	9	23				
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L				
2,6-dinitroaniline	35,93	30,13	35,15	25,99	60,2	454,2	58,88	43,53	17,9	135,5	17,56	12,98	43,9	332,1	43,0	31,8
diphenyl ether	30,38	21,48	28,48	14,94	50,9	323,8	47,70	25,02	14,1	89,5	13,19	6,92	34,6	219,4	32,3	17,0
Organochlorine	18,75	14,36	21,26	8,07	31,4	216,5	35,61	13,52	8,8	60,8	10,00	3,80	21,6	149,0	24,5	9,3
organophosphorus	27,24	19,13	26,63	17,84	45,6	288,4	44,61	29,88	13,0	82,3	12,72	8,52	31,9	201,7	31,2	20,9
ΜΑ ή ΜIII	28,08	21,28	27,88	16,71	47,03	320,73	46,70	27,99	13,45	92,03	13,37	8,06	33,00	225,55	32,75	19,75

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

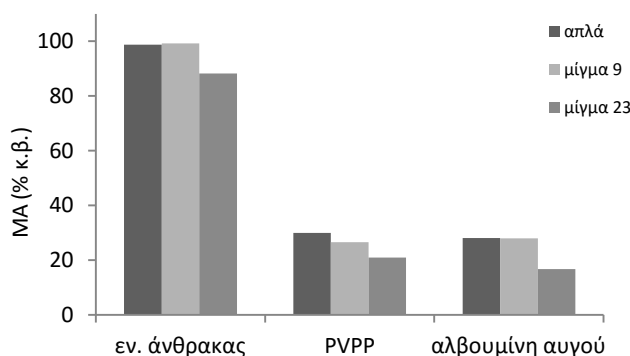
Τα διαυγαστικά μέσα με βάση το μέσο όρο των τεσσάρων απομακρύνσεων των φπ (ΜΑ % κ.β.) στα απλά διαλύματά τους, κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά γενικώς ως εξής:  
ενεργός άνθρακας >> αλβουμίνη αυγού = PVPP.

Η κατάταξη των διαυγαστικών μέσων με βάση το μέσο όρο των τεσσάρων τιμών της ικανότητας προσρόφησης (ΜΠ) υπολογισμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$  μεταβάλλεται όσον αφορά τη σαφή υπεροχή της αλβουμίνης σε σχέση με το PVPP:

ενεργός άνθρακας >> αλβουμίνη αυγού >> PVPP.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάταξη αυτή ισχύει γενικώς και για τα επιμέρους κοινά απομακρυνθέντα φπ. Μοναδική εξαίρεση φαίνεται ότι αποτελεί το chlorpyrifos, το οποίο όμως παρότι απομακρύνεται περισσότερο στο PVPP σε σχέση με την αλβουμίνη αυγού όταν η απομάκρυνσή (Α) του εκφράζεται σε (% κ.β.), συμβαίνει το αντίθετο όταν η απομάκρυνσή του εκφράζεται σε Π.

Ο μέσος όρος των απομακρύνσεων των τεσσάρων φπ στα απλά διαλύματα (ΜΑ % κ.β.) απεικονίζεται συγκριτικά με το μίγμα των 23 και 9 φπ στο Σχήμα 8.10.



**Σχήμα 8.10** Μέση απομάκρυνση (ΜΑ) για τα 4 φπ από το απλό τους διάλυμα μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L)

Κάθε φυτοφάρμακο, από τα 4 εξετασθέντα, στο αραιότερο διάλυμά του (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) στον οίνο παρουσιάζει μεγαλύτερη Α σε σύγκριση με το πυκνότερο διάλυμά του (αρχικής περιεκτικότητας 0,9 mg/L) για κάθε διαυγαστικό μέσο με τη χρησιμοποίηση της ίδιας ποσότητας διαυγαστικού μέσου στα δύο διαλύματα.

#### 8.4 Διαύγαση λευκού οίνου-μίγμα 5 φπ και απλά διαλύματα φπ

Διεξήχθησαν πειράματα διαύγασης λευκού οίνου με μίγμα 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο, όση και στο μίγμα των 9 και 23 φυτοφαρμάκων) και με απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L, όση και η συνολική περιεκτικότητα στο μίγμα των 5 φυτοφαρμάκων). Ο ενεργός άνθρακας και η αλβουμίνη αυγού χρησιμοποιήθηκαν ως διαυγαστικά μέσα στη μικρότερη χρησιμοποιούμενη περιεκτικότητα κατά τις συνήθεις οινολογικές πρακτικές. Τα φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν ήταν τα εξής: deltamethrin, folpet, penconazole, trifloxystrobin και vinclozolin. Ακολούθησε η τυπική διαδικασία διαύγασης.

##### 8.4.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διαύγασης του λευκού οίνου, εμβολιασμένου με ένα ή πέντε φπ με χρησιμοποίηση ενεργού άνθρακα και αλβουμίνης αυγού, προέκυψαν από τον αναλυτικό προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ.

Οι απομακρύνσεις και μέσες απομακρύνσεις (Α και ΜΑ % κ.β.) των φπ μαζί με την ικανότητα προσρόφησης (ΠΠ) κάθε φπ και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΠΠ) κάθε διαυγαστικού μέσου εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ , τη συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΠ) εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$ , ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$  και τη χωρητικότητα (Χ) σε  $g_{φπ}/hL_{οίν}$  ή  $mol_{φπ}/hL_{οίν}$  (βλ. εξισώσεις 8.1, 8.4, 8.6-8.9) για τα απλά διαλύματα και το μίγμα των 5 φπ και σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ δίνονται στους Πίνακες 8.20 και 8.21. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

#### 8.4.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων

Ο αριθμός ( $n_5$ ) των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ για κάθε διαυγαστικό μέσο στο μίγμα των 5 φπ και οι διευρύνσεις ( $n_{5-9}$  και  $n_{5-23}$ ) του αριθμού των κοινών απομακρυνθέντων φπ στα μίγματα των 9 και 23 φπ αντίστοιχα δίνονται στον Πίνακα 8.22.

**Πίνακας 8.22** Αριθμός των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ ( $n_5$ ) και οι διευρύνσεις ( $n_{5-9}$  και  $n_{5-23}$ ) για κάθε διαυγαστικό μέσο (χαμηλή περιεκτικότητα) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

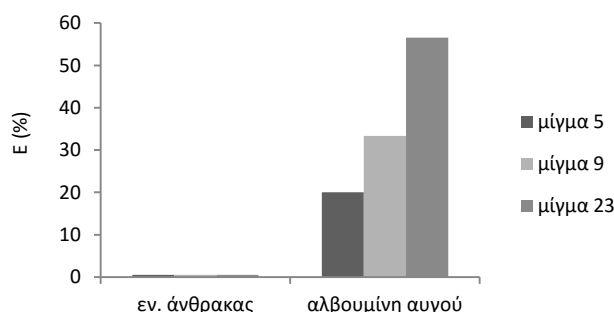
διαυγαστικό μέσο (g/hL)	$n_5^*$	$n_{5-9}^{**}$	$n_{5-23}^{***}$
ενεργός άνθρακας (10)	5	0	0
αλβουμίνη αυγού (6)	4	2	3

\* $n_5$  σημαντικά απομακρυνθέντα φπ στο μίγμα των 5 φπ

\*\* $n_{5-9}$  επιπλέον απομακρυνθέντα φπ από το μίγμα των 5 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 9 φπ

\*\*\* $n_{5-23}$  επιπλέον απομακρυνθέντα φπ από το μίγμα των 5 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ

Η επιλεκτικότητα των διαυγαστικών μέσων (εξίσωση 8.5) επιβεβαιώνεται και στο αραιότερο μίγμα σε σχέση με τα πυκνότερα μίγματα των 9 και 23 φπ (βλέπε Σχήμα 8.11), με τον ενεργό άνθρακα να έχει μηδενική επιλεκτικότητα και την αλβουμίνη αυγού να έχει υψηλότερη σε σχέση με τον εν. άνθρακα, αλλά μειωμένη σε σχέση με το μίγμα των 9 φπ και πολύ περισσότερο με το μίγμα των 23 φπ.



**Σχήμα 8.11** Επιλεκτικότητα (E) των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φπ μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ



**Πίνακας 8.20** Απομάκρυνση και μέση απομάκρυνση των φπ (Α, ΜΑ), ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (Π, ΜΠ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ), χωρητικότητα (Χ) του ενεργού άνθρακα (10 g/hL) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και με τα 5 απλά διαλύματα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα φπ	Α												Β																					
	φυτοπροστα-						% κ.β.						(g <sub>φπ</sub> /g <sub>δρ</sub> ) x 10 <sup>-5</sup>						(mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δρ</sub> ) x 10 <sup>-7</sup>						(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δρ</sub> ) x 10 <sup>-4</sup>									
	απλό	μίγμα	5	9	23	μίγμα	απλό	μίγμα	5	9	23	μίγμα	απλό	μίγμα	5	9	23	μίγμα	απλό	μίγμα	5	9	23	μίγμα	απλό	μίγμα	5	9	23	μίγμα				
azole	62,14	63,75	63,65	58,07	312,3	64,1	63,97	58,35	109,9	22,5	22,51	20,53	340,2	69,7	69,7	63,6																		
dicarboximide	56,45	59,27	55,59	43,85	283,7	59,6	55,87	44,07	87,5	20,8	19,53	15,40	270,9	64,4	60,5	47,7																		
n-trihalomethylthio	70,41	67,69	47,77	23,78	353,8	68,0	48,01	23,90	119,3	22,9	16,19	8,06	369,3	70,9	50,1	25,0																		
pyrethroid	94,69	93,24	90,75	85,27	475,8	93,7	91,20	85,70	94,2	18,5	18,05	16,96	291,6	57,3	55,9	52,5																		
strobilurin analogue	69,58	72,99	74,99	65,43	349,6	73,4	75,36	65,76	85,6	18,0	18,45	16,10	265,0	55,7	57,1	49,8																		
ΜΑ ή ΜΠ	70,65	71,39	66,55	55,28	355,04	71,76	66,88	55,56	99,30	20,54	18,95	15,41	307,40	63,60	58,66	47,72																		
ΣΠ						358,8	334,4	277,8		102,7	94,7	77,1		318	293,3	238,6																		
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>ov</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>ov</sub> )						3588,0	3344,1	2777,8		1027,0	947,3	770,5		318	293,3	238,6																		

Η έντονη γράφη δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 8.21** Απομάκρυνση και μέση απομάκρυνση των φτ (Α, ΜΑ), ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ, ΜΠΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΙ), χωρητικότητα (Χ) της αλβουμίνης αυγού (6 g/HL) μετά τη διάλυση του λευκού οίνου με το μίγμα των 5 φτ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και με τα 5 απλά διαλύματα φτ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φτ

ομάδα φτ	Α												ΠΙ																				
	φωτοπροστα- τευτικό προϊόν						% κ.β.						(g <sup>φτ</sup> /g <sub>δH</sub> ) x10 <sup>-5</sup>			(mol <sup>φτ</sup> /g <sub>δH</sub> ) x10 <sup>-7</sup>			(mol <sup>φτ</sup> /cm <sup>2</sup> <sub>δH</sub> ) x10 <sup>-4</sup>														
	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9															
azole	1,35	4,68	0	0	11,3	7,8	0,00	0,00	4,0	2,8	0,00	0,00	9,8	6,9	0,0	0,0	0,0	0,0															
dicarboximide	0	9,55	4,75	0,85	0,0	16,0	7,96	1,42	0,0	5,6	2,78	0,50	0,0	13,7	6,8	1,2	0,0	0,0															
n-trihalomethylthio	<b>13,72</b>	<b>15,93</b>	<b>10,85</b>	0	114,9	26,7	18,17	0,00	38,7	9,0	6,13	0,00	94,9	22,1	15,0	0,0	0,0	0,0															
pyrethroid	<b>89,45</b>	<b>84,76</b>	<b>82,09</b>	68,52	749,1	142,0	137,50	114,77	148,3	28,1	27,22	22,72	363,5	68,9	66,7	55,7	0,0	0,0															
strobilurin analogue	<b>11,64</b>	<b>9,73</b>	7,35	2,77	97,5	16,3	12,31	4,64	23,9	4,0	3,01	1,14	58,6	9,8	7,4	2,8	0,0	0,0															
ΜΑ ή ΜΠΙ συνόλου φτ	23,23	24,93	21,01	14,43	194,56	41,76	35,19	24,17	42,98	9,90	7,83	4,87	105,36	24,28	19,18	11,94	0,0	0,0															
ΜΑ ή ΜΠΙ σημ. Απομικ.	38,27	29,99	46,47	68,52	320,50	50,25	77,84	114,77	70,30	11,68	16,68	22,72	129,25	45,50	66,70	55,70	0,0	0,0															
ΣΠΙ	208,8						175,9						120,8			49,5			39,1			24,4			121,4			95,9			59,7		
X (g <sup>φτ</sup> /hL <sub>οιν</sub> ή mol <sup>φτ</sup> /hL <sub>οιν</sub> )	1252,8						1055,6						725,0			297,0			234,8			146,2											

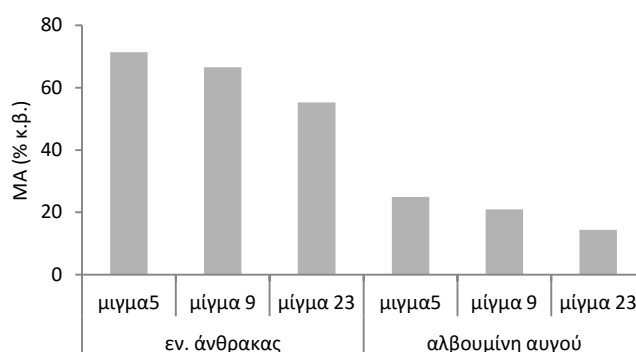
Η έντονη γροφφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η κατάταξη των διαυγαστικών μέσων με βάση την επιλεκτικότητα κατά φθίνουσα σειρά είναι ως αναμένεται η εξής:

αλβουμίνη αυγού > εν. άνθρακας

### 8.4.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων

Παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε διαυγαστικού μέσου τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους για το μίγμα των 5 φπ και για τα απλά διαλύματά τους στο λευκό οίνο (βλ. Πίνακες 8.20 και 8.21). Αμφότερα τα διαυγαστικά μέσα απομακρύνουν όλα τα φυτοφάρμακα στο μίγμα των 5 φπ (πλην της αλβουμίνης αυγού για το penconazole). Οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων για το σύνολο των φυτοφαρμάκων από τον ενεργό άνθρακα και την αλβουμίνη αυγού για το μίγμα των 5 φπ συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ στο λευκό οίνο δίνονται στο Σχήμα 8.12.



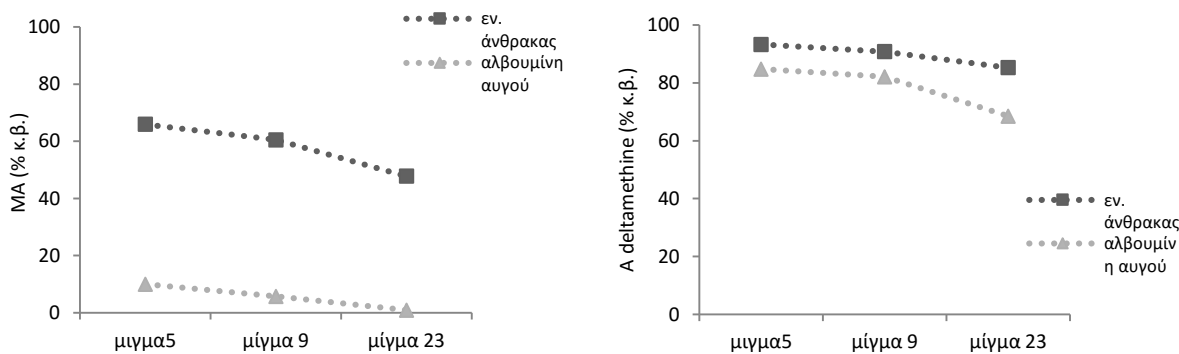
**Σχήμα 8.12** Αποτελεσματικότητα (MA) των διαυγαστικών μέσων μετά τη διάγνωση του λευκού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

Τα διαυγαστικά μέσα με βάση τη συνολική (MA) και τις επί μέρους απομακρύνσεις (A) στο μίγμα των 5 φπ κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

ενεργός άνθρακας >>> αλβουμίνη αυγού

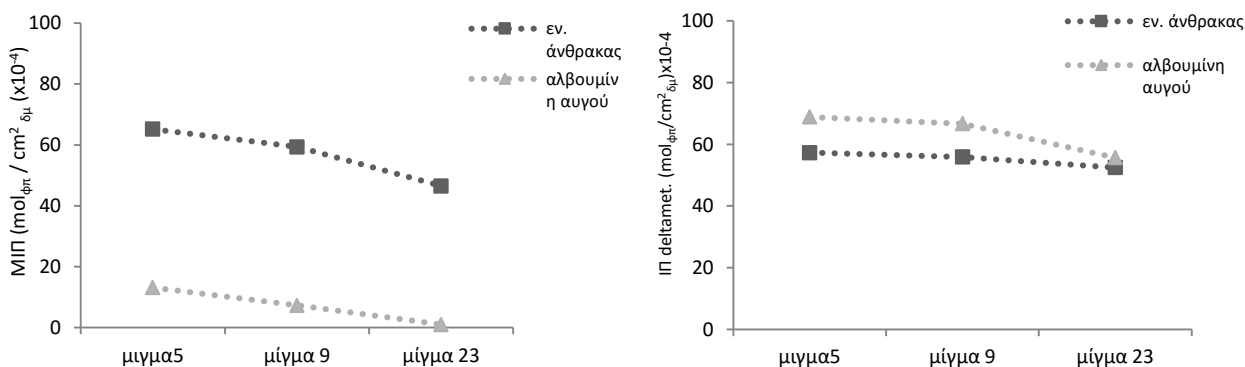
Η απομάκρυνση κάθε φπ είναι γενικώς μεγαλύτερη σε σύγκριση με εκείνη του μίγματος των 9 και των 23 φπ. Η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου στα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5mg/L) και για τα 2 διαυγαστικά μέσα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνη του μίγματος των 5 φπ.

Η μεταβολή της MA (% κ.β.) των 4 υδρόφιλων φπ (στα οποία δεν περιλαμβάνεται το deltamethrin) στα μίγματα των 5, 9 και 23 φπ, και η A του deltamethrin ξεχωριστά στα αντίστοιχα μίγματα για κάθε διαυγαστικό μέσο δίνονται στα Σχήματα 8.13. Το deltamethrin έχει προφανώς υψηλότερες απομακρύνσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα φπ του μίγματος των 5 φπ στον ενεργό άνθρακα και κυρίως στην αλβουμίνη. Συνεπώς παρατηρείται προσέγγιση των δύο διαυγαστικών μέσων ως προς την αποτελεσματικότητά τους στην απομάκρυνση του deltamethrin και μεγάλη απόκλιση στην απομάκρυνση των 5 φπ, με τον ενεργό άνθρακα να υπερσχύει της αλβουμίνης.



**Σχήμα 8.13** Μέση απομάκρυνση (ΜΑ) για το μίγμα των 5 φπ (πλην του deltamethrin) και απομάκρυνση (Α) για το deltamethrin μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με εν. άνθρακα και αλβουμίνη αυγού συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Ωστόσο, η μεταβολή της μέσης ικανότητας προσρόφησης (ΜΙΠ) των 4 υδρόφιλων φπ (στα οποία δεν περιλαμβάνεται το deltamethrin) και της ικανότητας προσρόφησης (ΙΠ) του deltamethrin για τα μίγματα 3, 9 και 23 φπ (Σχήμα 8.14) για κάθε διαυγαστικό δίνει διαφορετική συμπεριφορά των δύο διαυγαστικών μέσων. Είναι προφανής η υπερίσχυση της αλβουμίνης σε σχέση με τον άνθρακα στην απομάκρυνση του deltamethrin, ενώ διατηρείται η υπεροχή του άνθρακα στο μίγμα των 5 φπ.



**Σχήμα 8.14** Μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΠ) για το μίγμα των 5 φπ (πλην του deltamethrin) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ) για το deltamethrin μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με εν. άνθρακα και αλβουμίνη αυγού συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

## 8.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος)

### 8.5.1 Εισαγωγή

Στις παρακάτω παραγράφους καταγράφεται η προσπάθεια συσχέτισης της αποτελεσματικότητας κάθε διαυγαστικού και της επιλεκτικότητάς του στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων κατά τη διαύγαση του λευκού οίνου, εμβολιασμένου με διάφορα μίγματα ή απλά διαλύματα φυτοφαρμάκων, σε ένα πολύ σύνθετο διφασικό σύστημα. Επίσης,

σχολιάζονται οι πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ φυτοφαρμάκων και επιφάνειας του διαυγαστικού μέσου.

Από τα διαυγαστικά μέσα, που χρησιμοποιήθηκαν, τα 5 είναι οργανικής φύσεως και τα 2 ανόργανης (ενεργός άνθρακας και μπεντονίτης). Όλα χαρακτηρίζονται υδρόφοβα σε διαφορετικό βαθμό. Τα οργανικά διαυγαστικά είναι αφενός πρωτεϊνικής φύσεως (4) με συγγενή, δηλαδή αποτελούνται από αμινοξέα σαν βασικό κορμό, αλλά διαφορετική δομή και αφετέρου συνθετικής (πολυμερές PVPP). Τα διαυγαστικά μέσα διαφέρουν ως προς το φορτίο, δηλαδή οι πρωτεΐνες έχουν φορτίο θετικό, ο μπεντονίτης αρνητικό, ενώ ο ενεργός άνθρακας και το PVPP δεν έχουν φορτίο (βλ. Πίνακα 3.1).

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που χρησιμοποιήθηκαν, είναι όλα οργανικά μόρια και έχουν από 9 έως 23 άτομα άνθρακα, είτε υπό τη μορφή υδρογονανθρακικών αλυσίδων είτε υπό τη μορφή αρωματικών ή κυκλικών δακτυλίων. Στον υδρογονανθρακικό σκελετό οφείλεται κατά κύριο λόγο η υδροφοβικότητά τους. Όσο μεγαλύτερος είναι ο αριθμός ατόμων άνθρακα τόσο μεγαλύτερη είναι η υδροφοβικότητα του μορίου. Επιπλέον, τα μόρια των φπ περιέχουν υδρόφιλες ομάδες (π.χ. υδροξύλια, καρβοξύλια, καρβονύλια κ.λπ.), άλλες κυκλικές δομές (π.χ. δακτύλιος με άζωτο) και ετεροάτομα (π.χ. F, Cl, Br, P, S, N κ.ά.). Η χημική και συντακτική δομή τους καθορίζει την τελική υδροφοβικότητα και υδροφιλικότητά τους. Λόγω της πολύπλοκης δομής τους ενδέχεται να παρουσιάζουν πολικότητα (λόγω ετεροατόμων, αρωματικών δακτυλίων κ.λπ.).

Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων (αποτελεσματικότητα και διάταξη στη διεπιφάνεια) στα διαυγαστικά μέσα καθορίζεται από τους εξής παράγοντες:

- χημική δομή του μορίου του φπ και ιδιότητές του, κυρίως υδροφοβικότητα και υδατοδιαλυτότητα, η οποία εκφράζεται με το συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (σχέση υδροφοβικότητας προς υδροφιλικότητα του μορίου), παρουσία αρωματικών πυρήνων, χαρακτηριστικών ομάδων ή ετεροατόμων κλπ.
- χημική δομή και τεχνικά χαρακτηριστικά (π.χ. μέγεθος κόκκων, πορώδες) του διαυγαστικού μέσου
- σύνολο των αλληλεπιδράσεων αναπτυσσόμενων μεταξύ των δομικών ομάδων των διαυγαστικών-φυτοφαρμάκων
- ανάπτυξη ανταγωνιστικής ή/και συνεργετικής δράσης μεταξύ των φυτοφαρμάκων στα μίγματα των φυτοφαρμάκων
- περιβάλλον του πολύπλοκου υδατικού διαλύματος του οίνου (pH, παρουσία συστατικών και προσθέτων του οίνου, φαινολικών ενώσεων κ.λπ.).

Η χημική δομή των οργανικών μορίων, η οποία καθορίζει και τις ιδιότητές τους στα υδατικά διαλύματα είναι βασικός παράγοντας για το είδος και την ένταση των αλληλεπιδράσεων, οι οποίες αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων και των μέσων προσρόφησης. Από τις ιδιότητες των οργανικών μορίων σε υδατικό σύστημα, η υδατοδιαλυτότητα εκφράζει τη συνάφειά τους προς το νερό και η υδροφοβικότητα την τάση απομάκρυνσής τους από το νερό. Θα πρέπει να τονιστεί ότι η προσρόφηση των μορίων σε ένα στερεό υπόστρωμα μπορεί να χαρακτηρίζεται φυσική ή χημική ή φυσικοχημική ρόφηση, εξαρτώμενη από τον τρόπο συγκράτησής τους στην επιφάνεια του διαυγαστικού μέσου, του εγκλωβισμού στους πόρους και τη διεϊσδυσή τους στο εσωτερικό των πόρων. Η συγκράτηση του μορίου στο προσροφητικό μέσο προσδιορίζεται από το σύνολο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ μορίου-διεπιφάνειας του μέσου και μορίου-υδατικού διαλύματος. Το είδος και η ένταση των ελκτικών και απωστικών δυνάμεων καθορίζει την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης και τον προσανατολισμό των οργανικών μορίων στην επιφάνεια του διαυγαστικού μέσου. Με βάση τη δομή του φπ και του προσροφητικού μέσου, οι **μηχανισμοί** προσρόφησης των φπ θα περιλαμβάνουν:

- Δυνάμεις London-van der Waals, οι οποίες είναι πάντοτε παρούσες και εξαρτώνται από το μέγεθος του μορίου, και γενικώς είναι μικρότερης έντασης από άλλες αλληλεπιδράσεις.
- Υδρόφοβους δεσμούς, μεταξύ των υδρόφοβων αλυσίδων άνθρακα του διαυγαστικού και των αντίστοιχων των φυτοπροστατευτικών προϊόντων και μεταξύ προσροφημένων οργανικών μορίων. Οι υδρόφοβες δυνάμεις αυξάνονται με την αύξηση του αριθμού ατόμων άνθρακα.
- Πολικές ή ημιπολικές δυνάμεις, δυνάμεις (αλληλεπιδράσεις μεταξύ διπόλων, διπόλων-ανιόντων κ.λπ.).
- Δεσμούς υδρογόνου (ασθενείς πολικοί δεσμοί), που δημιουργούνται μεταξύ του ηλεκτροθετικού υδρογόνου και ηλεκτραρνητικών στοιχείων όπως το οξυγόνο, το άζωτο και το φθόριο. Οι δεσμοί μπορεί να δρουν ενισχυτικά ή αποτρεπτικά της προσρόφησης και είναι δυνατόν να αναπτυχθούν προς το υπόστρωμα, εάν αυτό διαθέτει σχετικές υδρόφιλες ομάδες (π.χ. πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα). Ωστόσο, μεγαλύτερης έκτασης δεσμοί υδρογόνου μεταξύ των υδρόφιλων ομάδων των φπ (π.χ. υδροξύλια, καρβονύλια, αμινοομάδες κ.ά.) και των μορίων του νερού μπορεί να εμποδίσουν την προσρόφηση των φπ.
- Δυνάμεις λόγω της πόλωσης των π ηλεκτρονίων των πλούσιων σε ηλεκτρόνια αρωματικών δακτυλίων με υπόστρωμα με θετικές θέσεις
- Δυνάμεις φορτίου μεταξύ ισχυρά αντίθετα φορτισμένων θέσεων κ.ά.  
(Rosen MJ., 1989)

### **8.5.2 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 23 φπ)**

Για την ερμηνεία τόσο της συνολικής όσο και της επί μέρους απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων από τον λευκό οίνο (όπου ήταν παρόντα) με καθένα από τα εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα σε πολυσυστατικά όξινα υδατικά διαλύματα, είναι αναγκαία η εξέταση της χημικής δομής και των ιδιοτήτων κάθε οργανικού μορίου ή ομάδας μορίων σε συνδυασμό με τη χημική δομή και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του διαυγαστικού μέσου.

Γενικώς, παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης φπ (ποσότητας και συχνά αριθμού) με την αύξηση της περιεκτικότητας του διαυγαστικού μέσου στον οίνο, η οποία εξηγείται με τη μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης φυτοφαρμάκων στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του δμ, με δεδομένο ότι η συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων παραμένει σταθερή στα εξετασθέντα μίγματα. Η παρατηρούμενη σε ελάχιστες περιπτώσεις λίγο μεγαλύτερη απομάκρυνση στη μικρή περιεκτικότητα του διαυγαστικού (π.χ. PVPP), μπορεί να αποδοθεί είτε στα όρια του σφάλματος κυρίως είτε στην μικρή ενίσχυση της δευτερογενούς προσρόφησης στην ισορροπία του διαυγαστικού συστήματος. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η δευτερογενής προσρόφηση αφορά συγκράτηση φπ σε δεύτερο στρώμα σε ήδη προσροφημένα μόρια.

#### **8.5.2.1 Ενεργός άνθρακας**

Ο ενεργός άνθρακας, στη μεγάλη του περιεκτικότητα (50 g/hL) στο λευκό οίνο, έχει μέση απομάκρυνση MA 91%, με διακύμανση A 39 έως 100%, επιλεκτικότητα (0%) σε 23 από τα 23 φυτοφάρμακα. Στη μικρή περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα (10 g/hL) η MA είναι 61% και η A 24 έως 100% με την επιλεκτικότητα (0%) σε 23 από τα 23 φυτοφάρμακα. Απομακρύνεται σημαντικά κάθε φπ αλλά γενικώς σε μικρότερα ποσοστά στη μικρή περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας του ενεργού άνθρακα με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 8.23 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνση των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

**Πίνακας 8.23** Ιδιότητες, απομάκρυνση (A) και ικανότητα προσρόφησης (Π) των φπ μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με ενεργό άνθρακα (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	$\log K_{ow}$	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	εν. άνθρακας 50 g/hL		εν. άνθρακας 10 g/hL	
					A (% κ.β.)	Π $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}} (\times 10^{-4})$	A (% κ.β.)	Π $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}} (\times 10^{-4})$
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	<b>89,31</b>	18,39	<b>39,45</b>	40,62
	hexaconazole	3,9	17	314,2	<b>92,79</b>	18,38	<b>43,2</b>	42,78
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	<b>82,81</b>	17,84	<b>24,86</b>	26,78
	penconazole	3,72	73	284,2	<b>92,64</b>	20,28	<b>58,07</b>	63,58
benzonitrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	<b>76,64</b>	27,73	<b>46,75</b>	84,57
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	<b>100</b>	21,90	<b>42,1</b>	46,10
	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>95</b>	20,66	<b>43,86</b>	47,70
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>100</b>	18,56	<b>63,11</b>	58,56
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>100</b>	17,20	<b>90,93</b>	78,22
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	<b>100</b>	18,68	<b>86,27</b>	80,56
	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>65,77</b>	13,80	<b>23,78</b>	24,95
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>100</b>	17,05	<b>96,7</b>	82,43
	lindane	3,85	7,3	290,8	<b>39,44</b>	8,44	<b>20,66</b>	22,11
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>100</b>	17,48	<b>94,25</b>	82,37
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>89,9</b>	15,29	<b>92,37</b>	78,53
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>77,8</b>	13,81	<b>67,83</b>	60,20
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>100</b>	14,71	<b>100</b>	73,57
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>100</b>	14,33	<b>86,85</b>	62,22
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>100</b>	12,32	<b>85,27</b>	52,52
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>100</b>	13,79	<b>90,92</b>	62,67
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	<b>95,36</b>	17,92	<b>51,62</b>	48,49
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	<b>100</b>	19,86	<b>49,18</b>	48,83
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>100</b>	15,24	<b>65,44</b>	49,86

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 8.4) με βάση τη MA (% κ.β.) από τον ενεργό άνθρακα (10 g/hL) στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

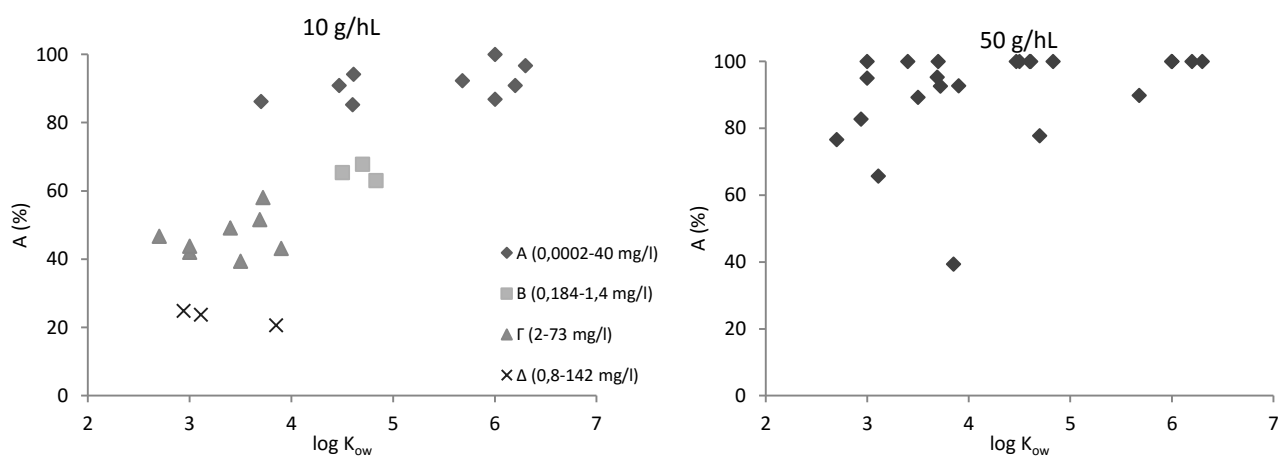
organochlorine *πλην lindane* (96%) > diphenyl ether, pyrethroids (91%) > organophosphorus (80%) > 2,6 dinitroaniline (63%) > strobilurin (57%) > n-trihalomethylthio (55%) > pyrimidine (52%).

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μικρότερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ. Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (Π) του εν. άνθρακα σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$  με εξαίρεση το μικρότερο μόριο του dichlobenil. Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια πολύ υψηλή απομάκρυνση (MA 92%) φπ (κατηγορία A) γενικώς θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη

με μέτρια έως μικρή υδατοδιαλυτότητα, πλην του πολύ υδρόφοβου και πολύ υδατοδιαλυτού bromophos και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα (Πίνακας 8.24 και Σχήμα 8.15). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μικρές έως μέτριες απομακρύνσεις με MA 23% (κατηγορία Δ). Επίσης, τα φπ με υψηλές τιμές  $\log K_{ow}$  και μέτριες τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Β) εμφανίζουν μεγάλες απομακρύνσεις (MA 66%). Τέλος, μέτριες τιμές απομάκρυνσης (47%) παρουσιάζουν τα φπ με μικρές έως μέτριες τιμές του  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Γ). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του  $\log K_{ow}$  και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας, με μικρές εξαιρέσεις πχ. τα organophosphorus.

**Πίνακας 8.24** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με ενεργό άνθρακα 10 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	85-100 (pyrethroids + 5φπ)	9	3,7-6,3	0,0002-40	333-505
B	63-67	3	4,5-4,83	0,184-1,4	335-408
Γ	40-58	8	2,7-3,9	2-73	172-331
Δ	21-25	3	2,9-3,9	0,8-142	289-297



**Σχήμα 8.15** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με ενεργό άνθρακα (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Όσον αφορά στους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των 23 διαφορετικής δομής φπ και του ενεργού άνθρακα, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ (βλ. 12.1.6) του όξινου λευκού οίνου και με δεδομένη τη δραστηριότητα πολλών ομάδων ή και στοιχείων των μορίων των φπ, προκύπτει από τα αποτελέσματα ότι αυτοί θα είναι σύνθετοι. Η εκτίμηση των μηχανισμών προσρόφησης βασίζεται στη διαπίστωση ότι η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το διάλυμα του λευκού οίνου αυξάνεται, όσο αυξάνεται η υδροφοβικότητά του ( $\log K_{ow}$ ), όσο μειώνεται η διαλυτότητά του στο νερό και όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του. Ο κυρίαρχος μηχανισμός, λόγω του πολύ υδρόφοβου και μη πολικού



χαρακτήρα του ενεργού άνθρακα, πρέπει να είναι ο υδρόφοβος μηχανισμός, συνεπικουρούμενος και από άλλους ελκτικούς μηχανισμούς (πολικούς δεσμούς, van der Waals κλπ.) αμέσως ή εμμέσως, λόγω της παρουσίας πολλών ενώσεων και ιόντων στον όξινο οίνο. Η ανάπτυξη και πολικών αλληλεπιδράσεων είναι πιθανή λόγω του όξινου διαλύματος του οίνου και της προσρόφησης κατιόντων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα και με δεδομένο ότι ο ενεργός άνθρακας έχει περιορισμένο αριθμό υδρόφιλων ομάδων στον κυρίως υδρόφοβο σκελετό του. Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η ανάπτυξη ανταγωνιστικών δράσεων στο μίγμα των 23 φπ για τον ενεργό άνθρακα (10 g/hL) αποδεικνύεται από την αύξηση των απομακρύνσεων των φπ όλων των ομάδων στα αραιότερα και στα απλά τους διαλύματα με την ίδια αρχική περιεκτικότητα κάθε φπ (βλ. 8.5.3 και 8.5.4). Επίσης, συμπεράσματα για την έκταση και ένταση των μηχανισμών μπορούν να εξαχθούν με βάση τα αποτελέσματα για το ίδιο μίγμα των 23 φπ στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα 50 g/hL. Επιπροσθέτως, λόγω του μεγάλου αριθμού των φπ, είναι πιθανόν ότι θα αναπτύσσονται είτε ελκτικές δυνάμεις μεταξύ μερικών φπ με ήδη προσροφημένα μόρια φυτοφαρμάκων (δευτερογενής προσρόφηση), είτε δυνάμεις παρεμπόδισης της προσρόφησης τους λόγω ανταγωνισμού με φπ ή με άλλα μόρια των συστατικών του οίνου, είτε και άλλοι μηχανισμοί. Οι παραπάνω υποθέσεις περί ανταγωνισμού και συνεργετικής δράσεως μεταξύ των φπ είναι βάσιμες, γιατί στηρίζονται σε πειραματικά αποτελέσματα τα οποία αναφέρονται σε επόμενα κεφάλαια. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά, επειδή τα πιο υδρόφοβα αυξάνουν περισσότερο την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος και κατά συνέπεια η αποβολή τους συνεπάγεται τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

#### Ειδικότερα

- Πολύ υψηλή απομάκρυνση παρουσιάζουν τα 9 περισσότερο υδρόφοβα φπ (Πίνακας 8.24, κατηγορία Α με ΜΑ 92%) δηλαδή τα pyrethroids, oxyfluorfen, dichlofluanid, aldrin, tetradifon και bromophos. Συγκεκριμένα:
  - Η πολύ υψηλή απομάκρυνση των υδρόφοβων pyrethroids (ΜΑ 91%) και των υδρόφοβων oxyfluorfen, aldrin και tetradifon αποκαλύπτει την ανάπτυξη κυρίως πολύ ισχυρών υδρόφοβων μηχανισμών στην επιφάνεια του υδρόφοβου εν. άνθρακα. Η δημιουργία ισχυρών πρωτογενών μάλλον υδρόφοβων μηχανισμών συγκράτησης επιβεβαιώνεται για τον εν. άνθρακα στο αραιότερο και στο απλό διάλυμα του deltamethrin (pyrethroids) (95% στο απλό διάλυμα έναντι 85% στο μίγμα των 23 φπ) (βλ. 8.4.1) δηλαδή σε περιβάλλον μικρότερου ή απουσία ανταγωνισμού. Επίσης, η υπόθεση των ανωτέρω μηχανισμών επιβεβαιώνεται και στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα (50 g/hL), όπου τα ανωτέρω φπ έχουν πλήρη απομάκρυνση.
  - Η πολύ υψηλή απομάκρυνση του πολύ υδρόφοβου bromophos επιβεβαιώνει την υπερίσχυση των ισχυρών υδρόφοβων μηχανισμών στην επιφάνεια του υδρόφοβου εν. άνθρακα παρά την υψηλή υδατοδιαλυτότητά του, γεγονός που επιβεβαιώνεται και στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα (50 g/hL). Η μη πλήρης απομάκρυνση του bromophos μπορεί να αποδοθεί ασφαλώς στη υψηλή συνάφεια προς το νερό λόγω υψηλής υδατοδιαλυτότητας.
  - Η πολύ υψηλή απομάκρυνση του σχετικά υδρόφιλου και μικρού μορίου dichlofluanid αποκαλύπτει την ανάπτυξη πιθανόν πέραν των υδρόφοβων μηχανισμών και πολικών μηχανισμών είτε πρωτογενώς στην επιφάνεια του υδρόφοβου εν. άνθρακα, είτε σε δευτερογενή προσρόφησης του στα ήδη προσροφημένα υδρόφοβα φπ, με δεδομένο ότι ο ενεργός άνθρακας δεν εμφανίζεται απόλυτα υδρόφοβος καθώς διαθέτει και υδρόφιλες ομάδες (βλ. Σχήμα 3.1). Η υπόθεση των ανωτέρω πολικών μηχανισμών επιβεβαιώνεται και στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα (50 g/hL).

- Υψηλή απομάκρυνση παρουσιάζουν 3 υδρόφοβα φπ (κατηγορία Β με MA 66%) δηλαδή τα chlorpyrifos, trifloxystrobin και trifluralin. Συγκεκριμένα:
  - Τα trifluralin (A 63%) και trifloxystrobin (65%) με παρόμοια  $\log K_{ow}$  και μικρή υδατοδιαλυτότητα θα συγκρατούνται με υδρόφοβους μηχανισμούς στην επιφάνεια του άνθρακα. Η υπόθεση των ανωτέρω υδρόφοβων μηχανισμών επιβεβαιώνεται και στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα (50 g/hL), όπου η Α αμφοτέρων των φπ ανέρχεται στο 100%. Η παρατηρούμενη μείωση στη μικρότερη περιεκτικότητα του άνθρακα οφείλεται στον ανταγωνισμό των περισσότερων υδρόφοβων (κατ. Α) και στη μικρότερη διαθέσιμη επιφάνεια για προσρόφησή τους. Επίσης, η υπόθεση των ανωτέρω υδρόφοβων μηχανισμών επιβεβαιώνεται και στα αραιότερα και απλά διαλύματα (π.χ. trifluralin  $A_{φπ}$  95% στο απλό δ/μα, απουσία ανταγωνισμού (βλ. Πίνακα 8.43).
  - Το chlorpyrifos ( $A_{φπ}$  68%) με παρόμοιο  $\log K_{ow}$  και με μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα από τα 2 προηγούμενα φπ, θα συγκρατείται κυρίως με υδρόφοβους μηχανισμούς. Η υπόθεση των ανωτέρω υδρόφοβων μηχανισμών επιβεβαιώνεται και στα αραιότερα και απλά διαλύματα του chlorpyrifos (με  $A_{φπ}$  100% στο απλό δ/μα). Η παρατηρούμενη μικρή σχετικά αύξηση της απομάκρυνσής του Α 78% στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα (50 g/hL), αποδεικνύει ότι θα υστερεί στο ανταγωνιστικό περιβάλλον λόγω της μεγαλύτερης υδατοδιαλυτότητάς του.
- Μέτρια απομάκρυνση παρουσιάζουν 8 λιγότερο υδρόφοβα φπ, με  $\log K_{ow} < 4$  (κατηγορία Γ με MA 47%) δηλαδή τα penconazole, fenarimol, kresoxim-methyl, dichlobenil, vinclozolin, hexaconazole, procymidone και fenhexamid. Τα ανωτέρω φπ θα συγκρατούνται κυρίως με υδρόφοβους μηχανισμούς συνεπικουρούμενους από πολικούς μηχανισμούς. Η υπόθεση για τους μηχανισμούς επιβεβαιώνεται και στα αραιότερα και απλά διαλύματα, όπου παρατηρείται μικρή αύξηση της απομάκρυνσης π.χ. penconazole και vinclozolin με Α 64% και 59% στο αραιότερο δ/μα των 5 φπ έναντι 58% και 59% αντιστοίχως στο μίγμα των 23 φπ. Η ανάπτυξη των ανωτέρω υδρόφοβων μηχανισμών επιβεβαιώνεται και στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα (50 g/hL), όπου η MA των ανωτέρω φπ αυξάνεται στο 93% από 48%. Τα ανωτέρω φπ χαρακτηρίζονται και από σχετική υδατοδιαλυτότητα δηλαδή συγγένεια με το νερό.
- Μικρή απομάκρυνση παρουσιάζουν 3 φπ (κατηγορία Δ με MA 23%) δηλαδή τα, myclobutanil, folpet και lindane. Τα ανωτέρω φπ θα συγκρατούνται κυρίως με υδρόφοβους μηχανισμούς συνεπικουρούμενους από άλλους πολικούς μηχανισμούς. Η υπόθεση για τους μηχανισμούς επιβεβαιώνεται και στα αραιότερα και απλά διαλύματα, όπου παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης π.χ. η απομάκρυνση του folpet αυξάνεται στο 70% στο απλό του δ/μα και 68% στο δ/μα των 5 φπ έναντι 24% στο μίγμα των 23 φπ και συνεπώς αποκαλύπτεται η ανάπτυξη ανταγωνισμού μεταξύ των φπ στο μίγμα των 23. Η ανάπτυξη των ανωτέρω σύνθετων μηχανισμών επιβεβαιώνεται και στην μεγαλύτερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα (50 g/hL), όπου η MA των ανωτέρω φπ αυξάνεται μεν, αλλά σε σημαντικά διαφορετικό βαθμό για κάθε φπ αποκαλύπτοντας τη δυνατότητα κάθε μορίου να σχηματίζει δεσμούς αμέσως ή εμμέσως με τον εν. άνθρακα.
 

Θα πρέπει να τονιστεί ότι ο κύριος προσανατολισμός των προσροφημένων φπ θα είναι με τα υδρόφοβα τμήματα προς την διεπιφάνεια και τα υδρόφιλα προς την υδατική φάση (συμπαγής διάταξη), χωρίς να αποκλείεται σε μικρότερη έκταση και ο αντίθετος προσανατολισμός (δευτερογενής προσρόφηση στα ήδη προσροφημένα φπ). Βεβαίως, λόγω της πολυπλοκότητας των μορίων των φπ (σε συνδυασμό και με τη μικρή παρουσία υδρόφιλων ομάδων στον άνθρακα και την παρουσία και πολλών άλλων ενώσεων στον οίνο) πέραν του

κάθετου προσανατολισμού αναμένονται και πιο πολύπλοκες διατάξεις στην διεπιφάνεια (zig-zag, μερικώς οριζόντιες συγκρατήσεις, στρεβλώσεις κλπ.) στο όξινο διάλυμα ου οίνου..

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η απομάκρυνση κάθε φπ στον ενεργό άνθρακα είναι ιδιαίτερη και δεν μπορεί να βασιστεί μόνο στις δύο ανωτέρω καθοριστικές ιδιότητες ( $\log K_{ow}$ , υδατοδιαλυτότητα). Θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν και η πληθώρα των πιθανών μηχανισμών, πέραν εκείνων που αναπτύσσονται μεταξύ φπ-ενεργού άνθρακα ή/και μεταξύ φπ-φπ στο περιβάλλον του λευκού οίνου (π.χ. αλληλεπιδράσεις μεταξύ φπ-άλλων συστατικών του οίνου, επιφάνειας του ενεργού άνθρακα-συστατικών του οίνου, επίδραση της ιοντικής ισχύος κλπ.).

#### 8.5.2.2 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης στο λευκό οίνο έχει, στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά του (100 g/hL), μέση απομάκρυνση (MA) 23% (με διακύμανση 11 έως 33%), επιλεκτικότητα σε 8 από τα 23 φυτοφάρμακα και 5 από τις 12 ομάδες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα του μπεντονίτη απομακρύνονται τα ίδια φπ αλλά γενικώς σε μικρότερα ποσοστά. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά, κυμαίνεται από 4,47-6,3, η υδατοδιαλυτότητα κάτω του 0,5 mg/L και τα μοριακά βάρη κυμαίνονται από 335-505.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας του μπεντονίτη με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίνονται στον Πίνακα 8.25 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 8.5) με βάση τη MA (% κ.β.) από το μπεντονίτη (25 g/hL) στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

pyrethroids (25%) > organophosphorus (24%) > 2,6 dinitroaniline (16%).

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μικρότερη περιεκτικότητα του μπεντονίτη ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ.

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (Π) του μπεντονίτη σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$  με μόνη διαφορά τη μικρή υπεροχή των organophosphorus έναντι των pyrethroids.

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει ότι για να επιτευχθεί έστω μικρή απομάκρυνση από το λευκό οίνο θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μέτρια έως μικρή υδατοδιαλυτότητα (πλην του πολύ υδρόφοβου και πολύ υδατοδιαλυτού bromophos) και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα. Έτσι, τα 8 υδρόφοβα φπ (με  $\log K_{ow} \geq 4,7$  και μικρή υδατοδιαλυτότητα πλην του πολύ υδατοδιαλυτού bromophos) έχουν μικρή  $A_{\text{φπ}}$  (κατηγορία A) με MA 22% (Πίνακας 8.26 και Σχήμα 8.16). Είναι προφανές, ότι τα υπόλοιπα 13 λιγότερο υδρόφοβα φπ (με εξαίρεση τα υδρόφοβα oxyfluorfen και tetradifon με ελάχιστες A) από εκείνα της A κατηγορίας (με  $\log K_{ow} \leq 4,6$ ) και με υψηλή έως μέτρια υδατοδιαλυτότητα παρουσιάζουν μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία B). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η απομάκρυνση κάθε φπ εξαρτάται από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει.

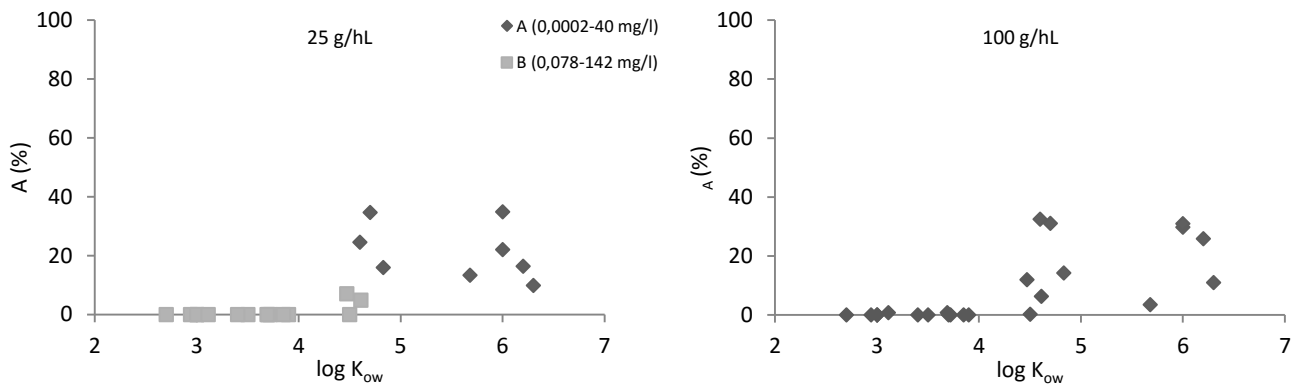
**Πίνακας 8.25** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ) των φπ μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με μπεντονίτη (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	μπεντονίτης 100 g/hL		μπεντονίτης 25 g/hL	
					A (% κ.β.)	ΠΙ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	A (% κ.β.)	ΠΙ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0	0,00	0	0,00
	hexaconazole	3,9	17	314,2	0	0,00	0	0,00
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0	0,00	0	0,00
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0,00	0	0,00
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	0	0,00	0	0,00
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	0	0,00	0	0,00
	vinclozolin	3	2,6	286,1	0	0,00	0	0,00
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>14,27</b>	2,49	<b>15,94</b>	11,11
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>12,03</b>	1,94	<b>7,12</b>	4,60
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	0	0,00	0	0,00
	folpet	3,11	0,8	296,6	0,83	0,16	0	0,00
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>11</b>	1,76	<b>9,94</b>	6,36
	lindane	3,85	7,3	290,8	0	0,00	0	0,00
	tetradifon	4,61	0,078	356	6,37	1,05	4,91	3,22
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	3,47	0,55	13,39	8,55
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>31,08</b>	5,18	<b>34,68</b>	23,12
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>29,78</b>	4,11	<b>34,88</b>	19,28
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>30,95</b>	4,16	<b>22,06</b>	11,87
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>32,47</b>	3,76	<b>24,6</b>	11,38
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>25,84</b>	3,34	<b>16,46</b>	8,52
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	0,84	0,15	0	0,00
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	0	0,00	0	0,00
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	0,22	0,03	0	0,00

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 8.26** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με μπεντονίτη 25 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	log K <sub>ow</sub>	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	10-35	8	4,6-6,3	A (0,0002-40 mg/L)	335-505
B	<7	15	2,7-4,6	B (0,078-142 mg/L)	172-408



**Σχήμα 8.16** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με μπεντονίτη (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Ο μπεντονίτης είναι ανόργανο, αρνητικά φορτισμένο, πολύ υδρόφοβο διαυγαστικό μέσο (Σχήμα 3.2). Ο μηχανισμός ρόφησης θα πρέπει να περιλαμβάνει κυρίως μικρής έκτασης ελκτικούς υδρόφοβους δεσμούς, δυνάμεις van der Waals και πιθανόν τοπικώς πολικές αλληλεπιδράσεις ή φορτίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι 20 από τα 23 φυτοφάρμακα διαθέτουν αρωματικούς δακτυλίους στο μόριό τους. Οι αλληλεπιδράσεις στη διεπιφάνεια θα επηρεάζονται από το όξινο pH του οίνου (περίπου 3,2). Παρότι η παρουσία των υδρογονοκατιόντων μπορεί να πρωτονιώνει πολικές θέσεις στα φπ (π.χ. εστερικούς δεσμούς) και να εξουδετερώνει φορτία στην επιφάνεια του μπεντονίτη, το αποτέλεσμα της απομάκρυνσης φπ είναι μικρό και περιορισμένο στα υδρόφοβα φπ. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο μπεντονίτης δεν ενεργοποιήθηκε για ασφάλεια της ποιότητας του οίνου.

Όσον αφορά στους ανωτέρω αναφερόμενους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των φπ και του μπεντονίτη, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου λευκού οίνου, η εκτίμησή τους βασίζεται στη γενική διαπίστωση ότι η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το διάλυμα του λευκού οίνου αυξάνεται, όσο αυξάνεται η υδροφοβικότητά του ( $\log K_{ow}$ ), όσο μειώνεται η διαλυτότητά του στο νερό και όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του, παραμένοντας όμως στην περίπτωση του μπεντονίτη σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι θα αναπτύσσονται κυρίως ασθενείς υδρόφοβοι ελκτικοί μηχανισμοί πέραν των πάντοτε αναπτυσσόμενων ελκτικών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των μεγαλύτερου MB φπ και του μπεντονίτη. Επίσης, οι μετρηθείσες μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις των 15 φπ και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού μέσου αποκαλύπτουν και τη φαινόμενη ανάπτυξη απωστικών αλληλεπιδράσεων παρά την πολύ μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του μπεντονίτη. Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά, επειδή τα πιο υδρόφοβα αυξάνουν περισσότερο την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος και κατά συνέπεια η αποβολή τους συνεπάγεται τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση μεταξύ των φπ της κατηγορίας A, αλλά σε χαμηλό επίπεδο, δείχνει η ομάδα των υδρόφοβων pyrethroids με MA 25% και των organophosphorus με MA 24% με μηχανισμούς που περιεγράφηκαν ανωτέρω, ακολουθούμενες από τα trifluralin, και aldrin με A γύρω στο 10% και στις δύο περιεκτικότητες του μπεντονίτη.

- Μηδενικές απομακρύνσεις και στις δύο περιεκτικότητες του μπεντονίτη παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ, ενώ ελάχιστη απομάκρυνση τα εναπομείναντα σχετικά υδρόφοβα φπ (tetradifon, oxyfluorfen).

- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:

Ο μπεντονίτης στο λευκό οίνο με MA με 23% υστερεί σημαντικά του ενεργού άνθρακα με 97% στη μέγιστη περιεκτικότητά τους για τα 8 κοινά τους φπ, η οποία υστέρηση αντανακλάται και στη X (Πίνακας 8.11) και επιβεβαιώνεται και στην ελάχιστη περιεκτικότητά τους (με MA 21% έναντι 85% αντιστοίχως). Η μείωση αυτή μπορεί ασφαλώς να αποδοθεί στη διαφορετική χημική δομή του, που δεν επιτρέπει την ανάπτυξη σημαντικών ελκτικών αλληλεπιδράσεων με τα φπ.

### 8.5.2.3 PVPP

Το PVPP στο λευκό οίνο έχει στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά του (70 g/hL) MA 33% (με διακύμανση 12-57%), επιλεκτικότητα σε 12 από τα 23 φυτοφάρμακα και 6 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται, κυμαίνεται από 3,4-6,3, η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 291-505. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα του PVPP απομακρύνονται τα ίδια ακριβώς φυτοφάρμακα, όπου τα 4 από τα 12 φπ, που ανήκουν στην ομάδα των pyrethroids, παρουσιάζουν λίγο μεγαλύτερη αλλά της ίδιας τάξης μεγέθους απομάκρυνση.

Για την συσχέτιση της αποτελεσματικότητας του PVPP με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίνονται στον Πίνακα 8.27 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ).

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 8.6) με βάση τη MA (% κ.β.) από το PVPP (20 g/hL) στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

pyrethroids (54%) > organophosphorus (32%) > organochlorine πλην lindane (20%) > 2,6 dinitroaniline (18%)

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μικρότερη περιεκτικότητα του PVPP, ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ.

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (ΠΙ) του PVPP σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ .

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει ότι για να επιτευχθεί υψηλή απομάκρυνση από το λευκό οίνο θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μέτρια έως μικρή υδατοδιαλυτότητα (πλην του πολύ υδρόφοβου και πολύ υδατοδιαλυτού bromophos) και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα. Έτσι, τα 4 υδρόφοβα φπ (pyrethroids) με (με  $\log K_{ow} \geq 4,6$  και με μικρή υδατοδιαλυτότητα) έχουν μέτρια έως υψηλή απομάκρυνση (κατηγορία Α) με MA 54% στη μικρή περιεκτικότητα του PVPP, η οποία παραμένει στα ίδια περίπου επίπεδα (51%) στη μεγάλη περιεκτικότητά του (Πίνακας 8.28 και Σχήμα 8.17). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μηδενικές έως πολύ μικρές απομακρύνσεις με MA 4% (κατηγορία Γ). Τα υδρόφοβα φπ με υψηλές τιμές  $\log K_{ow} > 4,5$  και μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (πλην των organophosphorus) (κατηγορία Β) εμφανίζουν μικρές απομακρύνσεις (MA 23%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του  $\log K_{ow}$  και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας.

**Πίνακας 8.27** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) των φπ μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με PVPP (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	PVPP 70 g/hL		PVPP 20 g/hL	
					A (% κ.β.)	ΙΙΙ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	A (% κ.β.)	ΙΙΙ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0	0,00	0	0,00
	hexaconazole	3,9	17	314,2	4,72	0,67	3,51	1,75
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0,18	0,03	0	0,00
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0,00	0	0,00
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	1,02	0,27	3,79	3,46
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	3,98	0,63	4,62	2,55
	vinclozolin	3	2,6	286,1	8,61	1,35	6,97	3,83
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>23,39</b>	3,13	<b>18,11</b>	8,48
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>19,38</b>	2,40	<b>13,81</b>	6,00
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	5,09	0,69	1,12	0,53
	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0,00	0	0,00
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>29,8</b>	3,66	<b>25,02</b>	10,76
	lindane	3,85	7,3	290,8	0	0,00	0,91	0,49
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>19,91</b>	2,51	<b>14,85</b>	6,55
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>35,02</b>	4,29	<b>26,69</b>	11,45
	chlorypyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>43,12</b>	5,52	<b>36,69</b>	16,43
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>57,16</b>	6,06	<b>58,56</b>	21,74
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>44,24</b>	4,57	<b>46,54</b>	16,83
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>50,03</b>	4,44	<b>53,29</b>	16,56
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>52,2</b>	5,19	<b>57,58</b>	20,03
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	8,04	1,09	0	0,00
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	<b>12,78</b>	1,83	<b>13,59</b>	6,81
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>12,05</b>	1,32	<b>11,23</b>	4,32

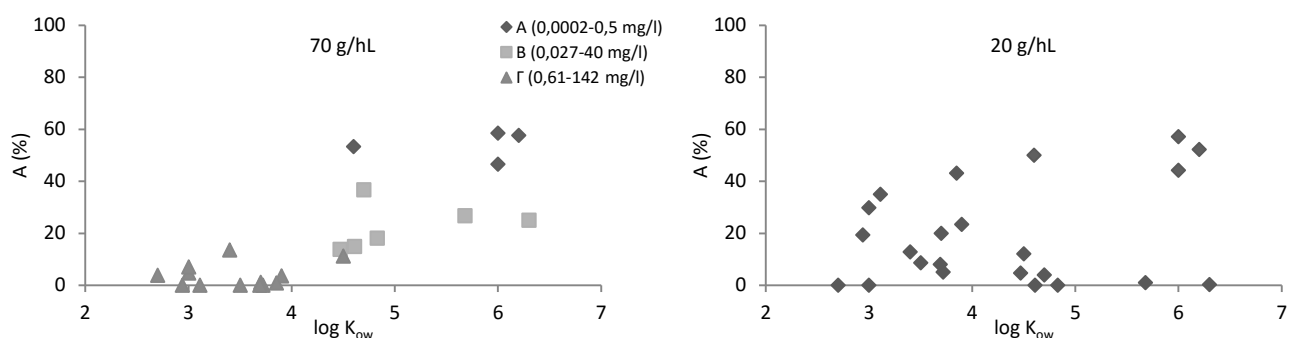
Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μάρτυρα (α=0,05)

**Πίνακας 8.28** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με PVPP 20 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	log K <sub>ow</sub>	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	47-59	4	4,6-6	A (0,0002-0,5 mg/L)	423-505
B	14-37	6	4,5-6,3	B (0,027-40 mg/L)	335-366
Γ	0-14	13	2,7-4,5	Γ (0,61-142 mg/L)	172-408

Το οργανικό πολυμερές διαυγαστικό PVPP (βλ. Σχήμα 3.3) είναι σχετικά υδρόφοβο με υδρόφιλες ομάδες καρβονυλίου και -N<, που του προσδίδουν υδροφιλικότητα και στερείται φορτίου. Ο μηχανισμός ρόφησης θα πρέπει να περιλαμβάνει ελκτικούς μηχανισμούς, κυρίως υδρόφοβους δεσμούς (περιοριζόμενους λόγω των υδρόφιλων ομάδων του PVPP), δυνάμεις van der Waals και πιθανόν άλλους πολικούς μηχανισμούς ή δεσμούς υδρογόνου τοπικώς σε μικρό βαθμό μεταξύ των υδρόφιλων ομάδων των φπ και του PVPP, αλλά και φαινόμενους απωστικούς μηχανισμούς, οι οποίοι διατηρούν πολλά φπ διαλυμένα στο νερό στο όξινο περιβάλλον του οίνου. Η παρουσία των υδρογονοκατιόντων μπορεί να πρωτονιώνει ηλεκτροαρνητικές θέσεις των φπ και ομάδων στην επιφάνεια του PVPP, επηρεάζοντας την

έκταση της συγκράτησης και δίνοντας μέτριο αποτέλεσμα απομάκρυνσης των φπ και περιορισμένο στα υδρόφοβα φπ.



**Σχήμα 8.17** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με PVPP 70 g/hL και 20 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχ. περ/τας 0,1 mg/L έκαστο)

Όσον αφορά στους ανωτέρω αναφερόμενους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των φπ και του PVPP, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου λευκού οίνου, η εκτίμησή τους βασίζεται στη διαπίστωση ότι η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το διάλυμα του λευκού οίνου γενικώς αυξάνεται, όσο αυξάνεται η υδροφοβικότητά του ( $\log K_{ow}$ ), όσο μειώνεται η διαλυτότητά του στο νερό και όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του, παραμένοντας όμως στην περίπτωση του PVPP σε χαμηλά έως υψηλά επίπεδα (κατηγορίες A και B). Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι αναπτύσσονται μέτριας έντασης (λόγω των υδρόφιλων ομάδων του PVPP) κυρίως υδρόφοβοι ελκτικοί μηχανισμοί, πέραν των πάντοτε αναπτυσσόμενων ελκτικών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των μεγαλύτερου MB φπ και του PVPP. Φαίνεται ότι αναπτύσσονται και απωστικές πολικές δυνάμεις μεταξύ υδρόφιλων ομάδων ή στοιχείων του PVPP και των φπ. Επίσης, οι μετρηθείσες μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις των πιο υδρόφιλων 13 φπ (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού μέσου αποκαλύπτουν την ανάπτυξη πολύ ασθενών ελκτικών δυνάμεων των φπ με το PVPP λόγω της συγγενείας τους με το νερό (δημιουργία δεσμών υδρογόνου). Η υπόθεση για τους μηχανισμούς επιβεβαιώνεται σε περιβάλλον μικρότερου ή απουσία ανταγωνισμού μεταξύ των φπ, δηλαδή στα αραιότερα και στα απλά τους διαλύματα, όπως αναλυτικά περιγράφεται παρακάτω (βλ. Πίνακες 8.42 και 8.43), όπου αποκαλύπτεται η ανταγωνιστική δράση μεταξύ των φπ στα μίγματα. Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφobων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά.

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα pyrethroids (κατηγορία A), σε μέτριο έως υψηλό επίπεδο (MA 54%) με ανάπτυξη περιορισμένης έκτασης πιθανών υδρόφobων μηχανισμών, που περιεγράφηκαν ανωτέρω, λόγω της παρουσίας υδρόφιλων ομάδων στο PVPP. Η παραδοχή των περιορισμένης έκτασης υδρόφobων μηχανισμών επιβεβαιώνεται και στο αραιότερο διάλυμα των 9 φπ για το deltamethrin, δηλαδή σε περιβάλλον μικρότερου ανταγωνισμού μεταξύ των φπ (βλ. 8.5.3).
- Μικρή έως μέτρια απομάκρυνση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα με μικρή διαλυτότητα φπ (κατηγορία B) (πχ. oxyfluorfen, trifluralin, aldrin) συγκρατούμενα με μικρότερης έκτασης ελκτικούς μηχανισμούς (υδρόφobους, πολικούς δεσμούς, υδρογόνου κλπ.). Η παραδοχή του μοντέλου των μηχανισμών αυτών ενισχύεται σε μεγάλο βαθμό από τις απομακρύνσεις 4 μελών



της κατηγορίας Β στα αραιότερα και στα απλά τους διαλύματα, όπου παρατηρείται αύξηση των απομακρύνσεων σε περιορισμένα ποσοστά.

- Μηδενικές ή πολύ μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες του PVPP παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ και οι σχετικά υδρόφοβες strobilurins με MA 12%, λόγω της συνάφειάς τους με το νερό και της αδυναμίας δημιουργίας δεσμών των με το PVPP, η οποία επιβεβαιώνεται για 3 φπ της κατηγορίας Γ και σε περιβάλλον μικρότερου ανταγωνισμού, δηλαδή στο αραιότερο διάλυμα των 9 φπ. Η απομάκρυνση του trifloxystrobin αυξάνεται σε 18% σε περιβάλλον μειωμένου ανταγωνισμού (βλ. 8.5.3).

- Σε σύγκριση με τον ενεργό άνθρακα:

Το PVPP με MA 33% υστερεί του ενεργού άνθρακα με 97%, στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά τους για τα 11 κοινά τους φπ. Η σημαντική αυτή διαφορά επιβεβαιώνεται και από τις τιμές της X (Πίνακας 8.11). Έτσι, είναι προφανής η υπεροχή του ενεργού άνθρακα ( $4258 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στην περιεκτικότητα 10 g/hL με βάση τη X έναντι της  $1112 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  του PVPP στην κατά πολύ υψηλότερη περιεκτικότητα των 70 g/hL. Η συμπεριφορά αυτή εξηγείται από τη μικρότερη υδροφοβικότητα του PVPP, λόγω της παρουσίας των υδρόφιλων ομάδων στην επιφάνειά του, η οποία συνεπάγεται μικρότερη ένταση και έκταση των υδρόφοβων και άλλου τύπου ελκτικών δυνάμεων προσρόφησης.

- Σε σύγκριση με το μπεντονίτη:

Το PVPP (70 g/hL) με MA 40% είναι πιο αποτελεσματικό από το μπεντονίτη (23% στα 100 g/hL) για τα 8 κοινά φπ κυρίως λόγω της διαφοράς στη χημική δομή και της αρχικής απουσίας φορτίου. Η σημαντική υπεροχή του PVPP επιβεβαιώνεται και στις τιμές της X (Πίνακας 8.11), καθώς είναι υψηλότερη ( $1015 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) ακόμα και στη μικρή περιεκτικότητα 20 g/hL του PVPP έναντι  $494 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  του μπεντονίτη στα 100 g/hL. Επίσης, το PVPP σε σχέση με το μπεντονίτη συγκρατεί επιπλέον 4 φπ είτε των ίδιων ομάδων (tetradifon, bromophos) είτε νέων ομάδων (strobilurin) με μικρότερο  $\log K_{\text{ow}}$  και γενικώς μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα. Οι ελκτικοί μηχανισμοί (υδρόφοβοι και μη) είναι εκτεταμένοι στο πολυμερές σε σχέση με το μπεντονίτη με αποτέλεσμα την απομάκρυνση των πιο υδρόφοβων φπ.

#### 8.5.2.4 Πρωτεϊνικά διαυγαστικά

Τα πρωτεϊνικά διαυγαστικά, γενικώς, μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου, δείχνουν μέτρια και διαφορετική MA για το σύνολο των φυτοφαρμάκων (Πίνακας 8.29).

**Πίνακας 8.29** Μέση απομάκρυνση (MA) των φπ μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L)

διαυγαστικό μέσο	ζελατίνη 10 g/hL	ζελατίνη 3 g/hL	αλβουμίνη αυγού 10 g/hL	αλβουμίνη αυγού 6 g/hL	ιχθυό- κολλα 3 g/hL	ιχθυό- κολλα 1 g/hL	καζεΐνη 60 g/hL	καζεΐνη 20 g/hL
MA (% κ.β.)	21,5	10,9	23,0	19,7	22,3	9,6	23,8	16,0

Είναι φανερό ότι η αποτελεσματικότητα MA κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα λόγω μηδενικών και πολύ μικρών απομακρύνσεων σε αριθμό φυτοφαρμάκων. Η MA αυξάνεται πολύ για τα σημαντικώς απομακρυνθέντα φπ. Η σειρά **απομάκρυνσης** των πρωτεϊνικών δμ (με βάση τη MA των σημαντικά συγκρατούμενων φπ), στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου, έχει ως εξής:

ζελατίνη (42%) > αλβουμίνη αυγού (41%) > ιχθυόκολλα (35%) > καζεΐνη (33%).

Η ανωτέρω κατάταξη μπορεί να μεταβάλλεται για τις ομάδες ή και για τα επί μέρους φυτοφάρμακα. Επειδή η διακύμανση από το μέσο όρο είναι μεγάλη, αυτή η σειρά κατάταξης έχει σχετική σημασία και θα πρέπει να ανατρέξει κανείς στον αναλυτικό Πίνακα 8.26 για την ανεύρεση του πιο αποτελεσματικού πρωτεϊνικού μέσου για κάθε ομάδα ή φυτοφάρμακο, πχ για την ομάδα των **pyrethroids** η σειρά κατάταξης μεταβάλλεται ως εξής:

αλβουμίνη αυγού (71%) > ζελατίνη (57%) > ιχθυόκολλα (52%) > καζεΐνη (25%).

Για την συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των πρωτεϊνικών διαυγαστικών μέσων με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των απομακρυνόμενων φπ, μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίνονται στον Πίνακα 8.30 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (III).

Η αποτελεσματικότητα των πρωτεϊνικών διαυγαστικών στην προσρόφηση των φυτοφαρμάκων καθορίζεται από τους μηχανισμούς προσρόφησης. Οι μηχανισμοί αυτοί θα περιλαμβάνουν τις πάντοτε παρούσες δυνάμεις van der Waals, τις υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υδρόφοβων τμημάτων των οργανικών μορίων των φπ και του υδρόφοβου σκελετού του πρωτεϊνικού υποστρώματος. Οι πολικές αλληλεπιδράσεις ή δεσμοί υδρογόνου και άλλες δυνάμεις φορτίου λόγω του θετικού φορτίου των πρωτεϊνικών διαυγαστικών φαίνεται να συμμετέχουν τοπικώς. Η συχνότητα παρουσίας των καρβονυλομάδων και αμινομάδων και άλλων υδρόφιλων ομάδων (π.χ. υδροξυλίων, δακτυλίων με N) στο μόριο της πρωτεΐνης φανερώνει τη δυνατότητα δημιουργίας δεσμών υδρογόνου με ομάδες των φυτοφαρμάκων. Επίσης, η παρουσία αζώτου σε υπάρχοντες δακτυλίους αμινοξέων (π.χ. προλίνη) του μορίου της πρωτεΐνης παρεμποδίζει την αναδίπλωση της πρωτεΐνης και αυξάνει τη δυνατότητα δημιουργίας δεσμών και επομένως την ικανότητα για προσρόφηση (Yokotsuka K, 1995). Το τελικό αποτέλεσμα καθορίζεται από τη συνισταμένη των μηχανισμών με υποχώρηση του καθαρού υδρόφοβου αποτελέσματος και σε μεγάλο βαθμό αντικατάστασή του από τους αναφερθέντες ανωτέρω μηχανισμούς (π.χ. υδρόφοβες δυνάμεις, δεσμοί υδρογόνου, πολικές αλληλεπιδράσεις κλπ.), οι οποίοι και θα διαμορφώνουν την τελική διάταξη και προσανατολισμό των μορίων στην διεπιφάνεια. Οι διαφορές μεταξύ των πρωτεϊνικών δμ θα πρέπει να αναζητηθούν στις διαφορές αφενός της δομής τους και αφετέρου της διάταξης και της διαμόρφωσης των μακρομορίων τους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι πρωτεΐνες χαρακτηρίζονται από διάφορα επίπεδα δομής (Σχήμα 8.18) την πρωτοταγή (ακολουθία των αμινοξέων), τη δευτεροταγή (α-ελίκες -α helices, β-πτυχωτά φύλλα-β-pleated sheets), την τριτοταγή (διαμόρφωση της πρωτεΐνης στο χώρο λόγω των συνδέσμων μεταξύ των α-ελίκων και των πτυχωτών φύλλων) και την τεταρτοταγή δομή (δομή των πρωτεϊνών όταν αυτές αποτελούνται από περισσότερες της μίας αλυσίδες αμινοξέων). (Toth, 2002)

**Πίνακας 8.30** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ) των φπ μετά τη διάγνωση του λευκού οίνου με πρωτεϊνικά διαγνωστικά μέσα (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

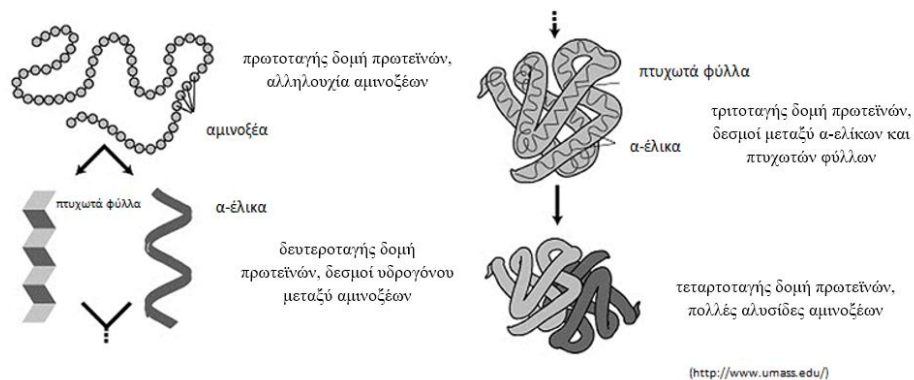
ομάδα φπ	φπ	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	ζελατίνη 10 g/hL		ζελατίνη 3 g/hL		αλβουμίνη αργού 10 g/hL		αλβουμίνη αργού 6 g/hL	
					A (% κ.β.)	ΠΙ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	A (% κ.β.)	ΠΙ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	A (% κ.β.)	ΠΙ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	A (% κ.β.)	ΠΙ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0	0,00	0	0,00	9,21	7,51	4,2	5,71
	hexaconazole	3,9	17	314,2	3,52	4,69	6,5	28,88	4,21	3,30	0	0,00
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0	0,00	0	0,00	5,14	4,38	0	0,00
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0,00	0	0,00	3,01	2,61	0	0,00
	dichlobenil	2,7	14,6	172	4,09	9,96	8,54	69,30	4,08	5,84	3,75	8,95
	procymidone	3	4,5	284,1	6,32	9,31	5,19	25,50	<b>28,32</b>	24,55	<b>21,52</b>	31,09
	vinclozolin	3	2,6	286,1	6,45	9,44	6,76	32,98	0,48	0,41	0,85	1,22
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>39,59</b>	49,44	<b>29,7</b>	123,64	<b>33,65</b>	24,72	<b>25,99</b>	31,82
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>25,49</b>	29,51	<b>21,57</b>	83,24	<b>23,39</b>	15,93	<b>14,94</b>	16,96
n-	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	0	0,00	0	0,00	<b>24,55</b>	18,15	<b>18,98</b>	23,39
trihalomethylthio	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
	aldrin	6,3	0,027	365	<b>32,93</b>	37,78	<b>31,1</b>	118,93	<b>55,96</b>	37,77	<b>54,5</b>	61,30
organochlorine	lindane	3,85	7,3	290,8	0	0,00	0	0,00	6,66	5,64	1,68	2,37
	tetradifon	4,61	0,078	356	16,39	19,28	15,13	59,32	<b>14,67</b>	10,15	8,07	9,31
	bromophos	5,68	40	366	<b>32,72</b>	37,44	7,21	27,50	<b>11,48</b>	7,73	7,67	8,60
organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>74,16</b>	88,58	<b>51,27</b>	204,12	<b>14,55</b>	10,22	<b>17,85</b>	20,90
	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>48,85</b>	48,37	0	0,00	<b>71,69</b>	41,76	<b>67,7</b>	65,72
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>61,25</b>	59,06	<b>20,7</b>	66,53	<b>69,45</b>	39,39	<b>67,57</b>	63,87
pyrethroid	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>62,19</b>	51,55	5,8	16,03	<b>72,31</b>	35,26	<b>68,52</b>	55,68
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>54,82</b>	50,85	<b>17,55</b>	54,27	<b>68,64</b>	37,46	<b>67,37</b>	61,27
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00
strobilurin	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	<b>12,11</b>	16,18	<b>10,52</b>	46,85	3,16	2,48	0	0,00
analogue	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>14,48</b>	14,85	<b>13,99</b>	47,82	4,91	2,96	2,77	2,78

(συνεχίζεται)

## (συνέχεια)

ομάδα φπ	φπ	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	ιχθυόκολλα 3 g/hL			ιχθυόκολλα 1 g/hL			καζεΐνη 60 g/hL			καζεΐνη 20 g/hL					
					A	III	A	A	III	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
					(% κ.β.)	mol <sub>opt</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δι</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)	(% κ.β.)	mol <sub>opt</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δι</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)	mol <sub>opt</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δι</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)	mol <sub>opt</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δι</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)	mol <sub>opt</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δι</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)	mol <sub>opt</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δι</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)	mol <sub>opt</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δι</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	
	hexaconazole	3,9	17	314,2	2,34	9,31	0,21	2,51	0,21	2,51	35,23	5,46	11,75	5,46	11,75	5,46	11,75		
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0,00	0	0,00	0	0,00	5,48	0,94	0	0,00	0	0,00	0	0,00	
benzotriazole	dichlobenil	2,7	14,6	172	7,86	57,12	3,41	74,35	3,41	74,35	7,4	2,09	1,36	1,16	1,36	1,16	1,36		
dicarboximide	procyimidone	3	4,5	284,1	4,07	17,91	1,77	23,36	1,77	23,36	12,34	2,11	4,97	2,56	4,97	2,56	12,34		
	vinclozolin	3	2,6	286,1	7,08	30,93	5,07	66,45	5,07	66,45	17,73	3,02	5,02	2,56	5,02	2,56	17,73		
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	38,42	143,23	24,24	271,10	24,24	271,10	47,62	6,92	30,62	13,34	47,62	6,92	30,62		
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	29,22	100,98	16,96	175,84	16,96	175,84	47,79	6,43	27,28	11,02	47,79	6,43	27,28		
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	24,24	90,94	11,52	129,65	11,52	129,65	16,38	2,39	10,9	4,78	16,38	2,39	10,9		
	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	34,95	119,69	26,84	275,75	26,84	275,75	56,53	7,54	36,97	14,80	56,53	7,54	36,97		
	lindane	3,85	7,3	290,8	0	0,00	0	0,00	0	0,00	4,83	0,81	0	0,00	4,83	0,81	0		
	tetradifon	4,61	0,078	356	24,83	87,18	13,84	145,79	13,84	145,79	50,34	6,89	27,2	11,16	50,34	6,89	27,2		
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	35,77	122,17	28,2	288,93	28,2	288,93	58,22	7,75	37,94	15,14	58,22	7,75	37,94		
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	56,78	202,44	39,54	422,92	39,54	422,92	45,43	6,31	43,52	18,13	45,43	6,31	43,52		
	bifenthrin	6	0,1	422,9	45,36	134,07	29,06	257,69	29,06	257,69	13,38	1,54	13,7	4,73	13,38	1,54	13,7		
pyrethroid	cyfluthrin	6	0,002	434,3	56,17	161,67	0	0,00	0	0,00	31,06	3,48	30,58	10,29	31,06	3,48	30,58		
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	54,38	134,55	1,16	8,61	1,16	8,61	20,24	1,95	28,82	8,33	20,24	1,95	28,82		
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	50,35	139,43	0	0,00	0	0,00	25,04	2,70	27,84	9,01	25,04	2,70	27,84		
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	8,22	31,02	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00	
strobilurin	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	13,98	55,76	9,62	115,11	9,62	115,11	19,32	3,00	11,09	5,17	19,32	3,00	11,09		
analogue	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	17,85	54,63	9,77	89,71	9,77	89,71	33,03	3,94	18,97	6,79	33,03	3,94	18,97		

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγαραμμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05



**Σχήμα 8.18** Τα επίπεδα δομής των πρωτεϊνών

Η ερμηνεία της διαφοροποίησης της αποτελεσματικότητας στην απομάκρυνση φπ των πρωτεϊνικών διαυγαστικών μέσω μπορεί να βασιστεί αρχικά στη διαφορετική ποσοτική και ποιοτική σύστασή τους σε αμινοξέα (Πίνακας 8.31). Περαιτέρω, από την ανάλυση της χημικής δομής κάθε αμινοξέος (συντακτικοί τύποι Πίνακας Π.2 στο Παράρτημα) υπολογίζεται ο διαθέσιμος αριθμός υδρόφιλων ομάδων (καρβοξυλίων, αμινομάδων, υδροξυλίων, δακτυλίων με άζωτο, -S-) και η παρουσία άλλων χαρακτηριστικών ομάδων (πχ αρωματικών δακτυλίων κ.ά.) για κάθε αμινοξύ.

**Πίνακας 8.31** Περιεκτικότητα (% κ.β.) των πρωτεϊνών σε αμινοξέα

αμινοξέα	μοριακός τύπος	ζελατινή	αλβουμίνη αυγού	ιχθυόκολλ α	καζεΐνη
alanine	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	11,90	5,70	11,60	5,40
arginine	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	9,90	5,90	10,00	4,00
aspartic acid	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	6,20	9,20	6,90	7,30
cysteine	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	-	-	-	1,40
glutamic acid	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	11,90	15,70	11,40	17,35
glycine	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	26,10	3,20	27,70	1,30
histidine	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	0,75	2,40	0,83	4,70
hydroxyproline	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	10,80	-	11,80	-
isoleucine	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	1,30	7,10	1,65	6,10
leucine	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	2,70	9,90	2,55	6,10
lysine	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3,63	6,40	3,46	5,80
methionine	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	0,50	5,40	1,43	1,00
phenylalanine	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	2,40	7,50	2,55	4,10
proline	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	15,80	3,80	12,80	8,80
serine	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	4,70	8,50	5,80	6,10
threonine	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	3,00	4,00	3,80	6,60
tryptophan	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	-	-	1,00
tyrosine	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	0,14	3,75	0,46	7,40
valine	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	2,20	8,80	2,30	5,10
βιβλιογραφική αναφορά		Eastoe J.E., 1956	Lewis J.C., 1950	Eastoe J.E., 1956	Jollès P., 1962

Με βάση τα ανωτέρω, για τη σύγκριση της ικανότητας προσρόφησης των πρωτεϊνικών διαυγαστικών, ορίζεται για κάθε πρωτεΐνη το μέγεθος Διαθέσιμες Υδρόφιλες Ομάδες Πρωτεΐνης (ΔΥΟΠ), το οποίο δίνεται από την εξίσωση 8.11. Το ΔΥΟΠ εκφράζει το άθροισμα

των διαθέσιμων υδρόφιλων ομάδων ή ετεροατόμων (καρβοξυλίων, αμινομάδων, δακτυλίων με άζωτο, υδροξυλίων, θείου) ανά αριθμό ατόμων άνθρακα αμινοξέος, λαμβανομένης υπόψη της αναλογίας του στην πρωτεΐνη,

$$\Delta\text{ΥΟΠ} = \sum_{i=1}^v x_i \left( \frac{n_{i\text{COOH}} \times \varphi_{\text{COOH}} + n_{i\text{NH}} + n_{i\text{N}} \times \varphi_{\text{N}} + n_{i\text{OH}} \times \varphi_{\text{OH}} + n_{i\text{S}} \times \varphi_{\text{S}} + \delta\pi}{n_{i\text{C}}} \right)_i \quad (\text{εξίσωση 8.11})$$

όπου  
*i* είναι κάθε αμινοξύ της πρωτεΐνης (1 έως *v*)  
*x<sub>i</sub>* το ποσοστό (%) του αμινοξέος *i* στην πρωτεΐνη  
*n<sub>iCOOH</sub>* ο αριθμός των καρβοξυλομάδων του αμινοξέος *i*  
*n<sub>iNH</sub>* ο αριθμός των αμινομάδων του αμινοξέος *i*  
*n<sub>iN</sub>* αριθμός των δακτυλίων αζώτου του αμινοξέος *i*  
*n<sub>iOH</sub>* αριθμός των υδροξυλίων του αμινοξέος *i*  
*n<sub>iS</sub>* αριθμός των -S- του αμινοξέος *i*  
*n<sub>iC</sub>* ο αριθμός των ατόμων άνθρακα του αμινοξέος *i*  
 δπ το άθροισμα των διορθωτικών παραγόντων  
 φ<sub>*v*</sub> ο συντελεστής σχετικής υδροφιλικότητας για κάθε υδρόφιλη ομάδα, ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$\varphi_v = \frac{\text{υδροφιλικότητα της ομάδας } (f_i)}{\text{υδροφιλικότητα της πρωτοταγούς αμινομάδας } (f_{\text{NH}_2})} \quad (\text{εξίσωση 8.12})$$

Οι τιμές του φ<sub>*v*</sub> για τις εξετασθείσες υδρόφιλες ομάδες, οι οποίες προκύπτουν με βάση το *f<sub>i</sub>* (Παράρτημα, Πίνακες Π.3 και Π.4 Meylan 1995), δίνονται στον Πίνακα 8.32. Για παράδειγμα η τιμή του φ<sub>COOH</sub> σε αλειφατική σύνδεση είναι: φ<sub>COOH</sub> = 0,6895/1,4148 = 0,4873

**Πίνακας 8.32** Συντελεστής σχετικής υδροφιλικότητας (φ<sub>*v*</sub>) και διορθωτικός παράγοντας (δπ) για κάθε υδρόφιλη ομάδα για τα αμινοξέα των πρωτεϊνών

υδρόφιλη ομάδα	φ <sub><i>v</i></sub>	δπ
-COOH σε αλειφατική σύνδεση	0,487	
-COOH επιπλέον του ενός		0,5865
-NH <sub>2</sub>	1	
-NH σε αλειφ. σύνδ.	1,058	
-N=C σε αλειφ. συνδ.	0,001	
-N σε αρωμ. 5μελή δακτ.	0,372	
-OH σε αλειφ. σύνδ.	0,996	
-OH σε αρωμ. σύνδ.	0,339	
-S-	0,286	

Οι υπολογισθείσες τιμές του ΔΥΟΠ (εξίσωση 8.11) για κάθε πρωτεϊνικό διαυγαστικό μέσο δίνονται στον Πίνακα 8.33.

**Πίνακας 8.33** ΔΥΟΠ των πρωτεϊνικών διαυγαστικών μέσων

διαυγαστικό μέσο	ΔΥΟΠ
ζελατίνη	0,6137
αλβουμίνη αυγού	0,4760
ιχθυόκολλα	0,6411
καζεΐνη	0,4365

## α. Ζελατίνη

Η ζελατίνη στο λευκό οίνο έχει στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά της (10 g/hL) MA 42% (με διακύμανση 12-74%), επιλεκτικότητα σε 11 από τα 23 φυτοφάρμακα και 6 από τις 12 ομάδες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα της ζελατίνης απομακρύνονται 3 λιγότερα φυτοφάρμακα (bromophos, bifenthrin και deltamethrin) και τα υπόλοιπα φπ σε μικρότερα ποσοστά. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται, κυμαίνεται από 3,4-6,3, η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 313-505 (Πίνακας 8.26).

Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση της ζελατίνης σε αμινοξέα κατά φθίνουσα σειρά περιεκτικότητας, ο διαθέσιμος αριθμός υδρόφιλων ομάδων ( $n_{COOH}$ ,  $n_{NH_2}$ ,  $n_{NH}$ ,  $n_N$ ,  $n_{OH}$ ,  $n_S$ ) ανά αριθμό ατόμων άνθρακα κάθε αμινοξέος δίνονται στον Πίνακα 8.34.

**Πίνακας 8.34** Σύσταση ζελατίνης σε αμινοξέα, αριθμός υδρόφιλων ομάδων ανά αριθμό ατόμων άνθρακα αμινοξέος

αμινοξέα	(%) κ.β.	$n_{COOH}/n_C$	$n_{NH_2}/n_C$	$n_{NH}/n_C$	$n_{NH=C}/n_C$	$n_{OH}/n_C$	$n_S$	παρατηρήσεις
glycine	26,1	1/2	1/2	-	-	-	-	
proline	15,8	1/5		1/5	-	-	-	NH σε 5μελή αλειφ. δακτ.
alanine	11,9	1/3	1/3	-	-	-	-	
glutamic acid	11,9	2/5	1/5	-	-	-	-	
hydroxyproline	10,8	1/5	-	1/5	-	1/5	-	NH σε 5μελή αλειφ. δακτ.
arginine	9,9	1/6	2/6	1/6	1/6	-	-	
aspartic acid	6,2	2/4	1/4	-	-	-	-	
serine	4,7	1/3	1/3	-	-	1/3	-	
lysine	3,63	1/6	2/6	-	-	-	-	
threonine	3	1/4	1/4	-	-	1/4	-	
leucine	2,7	1/6	1/6	-	-	-	-	
phenylalanine	2,4	1/9	1/9	-	-	-	-	αρωμ. δακτ. υδρόφοβος
valine	2,2	1/5	1/5	-	-	-	-	
isoleucine	1,3	1/6	1/6	-	-	-	-	
histidine	0,75	1/6	1/6	2/6	-	-	-	-NH και N= σε 5μελη αρωμ. δακτ.
methionine	0,5	1/5	1/5	-	-	-	-S-	
tyrosine	0,14	1/9	1/9	-	-	1/9	-	αρωμ. δακτ. υδρόφοβος

Η ζελατίνη περιέχει σημαντικό αριθμό αμινοξέων, που διαθέτουν μεγάλο αριθμό καρβοξυλομάδων, αμινομάδων, υδροξυλομάδων και δακτυλίων N. Κυρίαρχο αμινοξύ είναι το μικρό μόριο της γλυκίνης, που περιέχεται στο υψηλότερο ποσοστό (26%) και διαθέτει την υψηλότερη τιμή  $n_{COOH}/n_C = 1/2$  και  $n_{NH_2}/n_C = 1/2$ . Η γλυκίνη (πολύ μικρό μόριο με μεγάλο ποσοστό) παρουσιάζεται ανά 3 θέσεις στην αλυσίδα της ζελατίνης και αυξάνει τη δυνατότητά της για τη δημιουργία δεσμών. Επιπροσθέτως, η παρουσία σε μεγάλο ποσοστό προλίνης και υδροξυπρολίνης (συνολικά 26,6%), πέραν της συμβολής στην υδροφιλικότητα, επιβάλλει πιο ανοικτή δομή και αύξηση της ικανότητας δημιουργίας δεσμών υδρογόνου (Yokotsuka K, 1995). Σημαντική συνεισφορά με βάση τον Πίνακα 8.30 στην υδροφιλικότητα της ζελατίνης έχουν κατά φθίνουσα σειρά και το γλουταμινικό οξύ (11,9%), η αλανίνη (11,9%), το ασπαρτικό οξύ, η αργινίνη και η σερίνη, που συνολικά αποτελούν ποσοστό 44,3% της πρωτεΐνης και προσφέρουν πολλά καρβονύλια και αμινομάδες στο μόριό της. Τα υπόλοιπα 9 αμινοξέα με μικρότερη παρουσία (3,6-0,14%) συμμετέχουν σε μικρότερο βαθμό. Η ζελατίνη έχει σχετικά

υψηλή τιμή ΔΥΟΠ 0,6137 (βλ. Πίνακα 8.29), υψηλή σχετική υδροφιλικότητα (και συνεπώς μικρότερη υδροφοβικότητα) σε σχέση με την αλβουμίνη αυγού και την καζεΐνη.

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ με βάση τη ΜΑ (% κ.β.) από τη ζελατίνη (10 g/hL) στο λευκό οίνο (βλ. Πίνακας 8.7) γενικώς είναι:

pyrethroids (57%) > organophosphorus (53%) > 2,6 dinitroaniline (40%) > organochlorine πλην lindane (25%)

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της ζελατίνης, ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ.

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (III) ζελατίνης σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ , με τα organophosphorus να καταλαμβάνουν την πρώτη θέση.

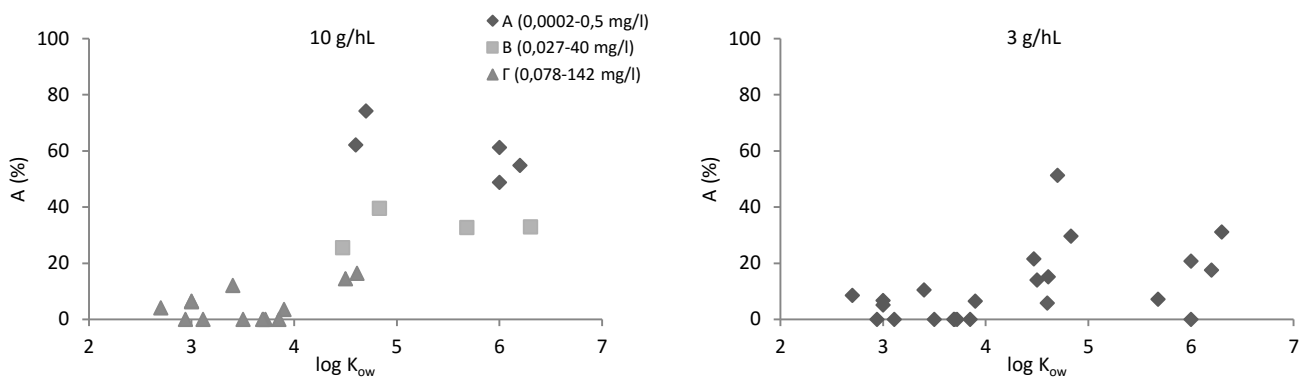
Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει ότι για να επιτευχθεί υψηλή απομάκρυνση από το λευκό οίνο θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μικρή υδατοδιαλυτότητα και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα. Έτσι, τα 5 υδρόφοβα φπ (pyrethroids και chlorpyrifos) με  $\log K_{ow} \geq 4,6$  και με μικρή υδατοδιαλυτότητα, έχουν μέτρια έως υψηλή απομάκρυνση (κατηγορία Α) με ΜΑ 60% στη μεγάλη περιεκτικότητα της ζελατίνης (Πίνακας 8.35 και Σχήμα 8.19). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές έως μέτριες τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μηδενικές έως πολύ μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ). Τα υδρόφοβα φπ με υψηλές τιμές  $\log K_{ow} > 4,5$  και μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (πλην του bromophos με υδατοδιαλυτότητα 40 mg/L) (κατηγορία Β) εμφανίζουν μικρές έως μέτριες απομακρύνσεις (ΜΑ 33%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του  $\log K_{ow}$  και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας.

**Πίνακας 8.35** Σύσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με ζελατίνη 10 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	Α (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	ΜΒ
Α	49-74	5	4,6-6,2	0,0002-0,5	351-505
Β	25-40	4	4,5-6,3	0,027-40	335-366
Γ	<16	14	2,7-4,6	0,078-142	172-408

Για τους μηχανισμούς προσρόφησης ισχύουν τα αναφερόμενα στην εισαγωγή (παράγραφο 8.5.1). Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ζελατίνης-φπ φαίνεται να περιλαμβάνουν υδρόφοβες δυνάμεις σε μικρότερη έκταση (λόγω της υδρόφιλης ζελατίνης), που θα αναπτύσσονται στα υδρόφοβα τμήματά της, δεσμούς υδρογόνου, λόγω των υδρόφιλων ομάδων της ζελατίνης (αμινομάδων και καρβονυλομάδων) με κατάλληλες ομάδες των φπ, άλλες πολικές ή φορτίου αλληλεπιδράσεις και βεβαίως τις πάντοτε παρούσες δυνάμεις van der Waals. Η παρουσία των υδρογονοκατιόντων μπορεί να πρωτονιώνει ηλεκτροαρνητικές θέσεις στο μόριο των φπ, με επίπτωση στην έκταση των πολικών μηχανισμών. Η υπόθεση για τους μηχανισμούς επιβεβαιώνεται με τα αποτελέσματα στη μικρότερη περιεκτικότητα της ζελατίνης και στον ερυθρό οίνο (βλ. παράγραφο 9.5.2.4.α) και με τη σύγκριση με τα άλλα διαυγαστικά μέσα. Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα και στην περίπτωση της ζελατίνης ευνοείται θερμοδυναμικά.





**Σχήμα 8.19** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους (log K<sub>ow</sub> και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με ζελατίνη (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα chlorpyrifos και pyrethroids (κατηγορία A), σε υψηλό επίπεδο (MA 60%) με τους μηχανισμούς, που περιεγράφηκαν ανωτέρω. Η ανάπτυξη αυτού του τύπου μηχανισμών επιβεβαιώνεται από την κατά προτεραιότητα μεγάλη συγκράτηση του chlorpyrifos και στις δύο περιεκτικότητες της ζελατίνης και από τη μικρότερη προσρόφηση των υδρόφοβων pyrethroids, με πιθανή τη συγκράτησή τους και με άλλου τύπου δεσμούς πέραν των υδρόφοβων μηχανισμών.
- Μικρή έως μέτρια απομάκρυνση (κατηγορία B) παρουσιάζουν τα υδρόφοβα με μικρή διαλυτότητα φπ, δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen, aldrin και το πολύ υδατοδιαλυτό bromophos. Οι μηχανισμοί συγκράτησης θα περιλαμβάνουν μικρής έκτασης υδρόφοβους μηχανισμούς, τοπικούς δεσμούς υδρογόνου, πολικούς μηχανισμούς λόγω και του ανταγωνισμού των φπ της κατηγορίας A. Η σχετική αναλογία των μηχανισμών αυτών στην απομάκρυνση των ανωτέρω φπ διαφοροποιείται και εξαρτάται από τη χημική δομή και τις ιδιότητες του φπ. Έτσι, η απομάκρυνση του πιο υδρόφοβου aldrin παραμένει στο ίδιο χαμηλό επίπεδο A 32% και στις δύο περιεκτικότητες της ζελατίνης, σε αντίθεση με το λιγότερο υδρόφοβο και σχετικά πιο υδρόφιλο trifluralin, το οποίο απομακρύνεται σε μεγαλύτερο βαθμό 30 και 40% στις δύο περιεκτικότητες της ζελατίνης αντιστοίχως. Τα πειραματικά αυτά δεδομένα ενισχύουν την υπόθεση για συγκράτηση του aldrin κυρίως με υδρόφοβους μηχανισμούς, ενώ στην περίπτωση του trifluralin πιθανόν να αναπτύσσονται και πολικοί μηχανισμοί. Αντιθέτως, για το πολύ υδρόφοβο bromophos (log K<sub>ow</sub> 5,7), θα πρέπει ο υδρόφοβος φαίνεται να εξασθενεί στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ, ενώ η συνάφεια προς το νερό φαίνεται να υπερισχύει (πολύ μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα 40 mg/L).
- Πολύ μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες της ζελατίνης παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ και οι σχετικά υδρόφοβες strobilurins με MA 12%, λόγω της συνάφειάς τους με το νερό στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι strobilurins υπερέχουν των πιο υδρόφιλων φπ με ανάπτυξη ασθενών σύνθετων μηχανισμών συγκράτησής τους στη ζελατίνη.
- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:

Η ζελατίνη με MA 43% υστερεί του ενεργού άνθρακα με 98% στην κοινή τους περιεκτικότητα των 10 g/hL για τα 10 κοινά τους φπ. Η υπεροχή του εν. άνθρακα επιβεβαιώνεται και για τη X στην κοινή περιεκτικότητα 10 g/hL των δύο δμ. Έτσι, ο εν. άνθρακας με  $4258 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{OIV}}$  είναι πολύ πιο αποτελεσματικός της ζελατίνης με  $1287 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{OIV}}$ . Αυτό σημαίνει ότι οι ελκτικοί μηχανισμοί συγκράτησης των φπ θα είναι

διαφορετικοί και μικρότεροι στη σχετικά πιο υδρόφιλη ζελατίνη και με μεγαλύτερο ανταγωνισμό μεταξύ των φπ.

- Συγκριτικά με το μπεντονίτη:

Η ζελατίνη (10 g/hL) με MA 50% είναι πιο αποτελεσματική από το μπεντονίτη (100 g/hL) με MA 23% για τα 8 κοινά τους φπ. Σαφέστερη εικόνα δίνει η σύγκριση της αποτελεσματικότητας με βάση τη X της ζελατίνης ( $724 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στα 10 g/hL έναντι του μπεντονίτη ( $494 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στη μεγάλη του περιεκτικότητα (100 g/hL). Η υπεροχή της ζελατίνης μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο αντίθετο αρχικό τους φορτίο και τη διαφορετική χημική δομή και τεχνικά χαρακτηριστικά των διαυγαστικών μέσων.

- Συγκριτικά με το PVPP:

Η ζελατίνη (10 g/hL) με MA είναι 43% πιο αποτελεσματική και από το πολυμερές PVPP (20 g/hL) με MA 33% για τα 11 κοινά τους φπ, λόγω της μεγαλύτερης δυνατότητάς της να δημιουργεί δεσμούς με τα φπ και η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στην αρχική έλλειψη φορτίου του PVPP έναντι της θετικά φορτισμένης ζελατίνης και στους μερικώς διαφορετικούς μηχανισμούς συγκράτησης με τα φπ. Η μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα της ζελατίνης με X  $1287 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ , στην περιεκτικότητα των 10 g/hL, αποδεικνύεται σε σχέση με αυτή του PVPP ( $1112 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) ακόμη και για την υψηλότερη περιεκτικότητα των 70 g/hL (βλ. Πίνακας 8.11).

## β. Αλβουμίνη αυγού

Η αλβουμίνη αυγού στο λευκό οίνο έχει, στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά της 10 g/hL, μέση απομάκρυνση MA 41%, για τα στατιστικώς σημαντικά σε σχέση με το μάρτυρα απομακρυνθέντα φπ, με διακύμανση 11- 72%, επιλεκτικότητα σε 12 από τα 23 φυτοφάρμακα και 7 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται, κυμαίνεται από 3-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 284-505 (Πίνακας 8.26). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα της αλβουμίνης αυγού απομακρύνονται τα ίδια ακριβώς φυτοφάρμακα (πλην των tetradifon και bromophos) αλλά σε μικρότερα ποσοστά.

Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση της αλβουμίνης αυγού σε αμινοξέα κατά φθίνουσα σειρά περιεκτικότητας, ο διαθέσιμος αριθμός υδρόφιλων ομάδων ( $n_{COOH}$ ,  $n_{NH_2}$ ,  $n_{NH}$ ,  $n_N$ ,  $n_{OH}$ ,  $n_S$ ) ανά αριθμό ατόμων άνθρακα κάθε αμινοξέος δίνονται στον Πίνακα 8.36.

Η αλβουμίνη αυγού περιέχει σημαντικό αριθμό αμινοξέων, που διαθέτουν μεγάλο αριθμό καρβοξυλομάδων, αμινομάδων, υδροξυλομάδων και δακτυλίων N, με το γλουταμινικό οξύ (15,7% κ.β.) να κατέχει το υψηλότερο ποσοστό και την υψηλότερη τιμή  $n_{COOH}/n_C$  (2/5) και καλή τιμή  $n_{NH}/n_C$  (1/5). Σημαντική συνεισφορά στην υδροφιλικότητα έχουν κατά φθίνον ποσοστό (10-8,5%) η λευκίνη, το ασπαρτικό οξύ, η βαλίνη και η σερίνη. Αισθητή είναι η απουσία της γλυκίνης και η μικρή παρουσία της προλίνης (3,8%). Τα υπόλοιπα 11 αμινοξέα με μικρότερη παρουσία (7,5-2,4%) συμμετέχουν ουσιαστικά στην υδροφιλικότητα της αλβουμίνης. Κατά συνέπεια, η αλβουμίνη αυγού έχει μικρότερη τιμή ΔΥΟΠ 0,4760 έναντι 0,6137 της ζελατίνης (βλ. Πίνακα 8.33), δηλαδή διαθέτει λιγότερες διαθέσιμες υδρόφιλες ομάδες και σε μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ τους και συνεπώς αναπτύσσει πιθανόν λιγότερους δεσμούς υδρογόνου με τα κατάλληλα φπ, ώστε τελικά να εμφανίζεται λιγότερο υδρόφιλη (και περισσότερο υδρόφοβη) της ζελατίνης.

**Πίνακας 8.36** Σύσταση αλβουμίνης αυγού σε αμινοξέα, αριθμός υδρόφιλων ομάδων ανά αριθμό ατόμων άνθρακα αμινοξέος

αμινοξέα	(%) κ.β.	n <sub>COOH</sub> /n <sub>c</sub>	n <sub>NH<sub>2</sub></sub> /n <sub>c</sub>	n <sub>NH</sub> /n <sub>c</sub>	n <sub>NH=C</sub> /n <sub>c</sub>	n <sub>OH</sub> /n <sub>c</sub>	n <sub>S</sub>	παρατηρήσεις
glutamic acid	15,7	2/5	1/5	-	-	-	-	
leucine	9,9	1/6	1/6	-	-	-	-	
aspartic acid	9,2	2/4	1/4	-	-	-	-	
valine	8,8	1/5	1/5	-	-	-	-	
serine	8,5	1/3	1/3	-	-	-	-	
phenylalanine	7,5	1/9	1/9	-	-	-	-	αρωμ. δακτ. υδρόφοβος
isoleucine	7,1	1/6	1/6	-	-	-	-	
lysine	6,4	1/6	2/6	-	-	-	-	
arginine	5,9	1/6	2/6	1/6	1/6	-	-	
alanine	5,7	1/3	1/3	-	-	-	-	
methionine	5,4	1/5	1/5	-	-	-	1/5	
threonine	4	1/4	1/4	-	-	1/4	-	
proline	3,8	1/5		1/5	-	-	-	NH σε 5μελή αλειφ. δακτ.
tyrosine	3,75	1/9	1/9	-	-	1/9	-	αρωμ. δακτ. υδρόφοβος
glycine	3,2	1/2	1/2	-	-	-	-	
histidine	2,4	1/6	1/6	2/6	-	-	-	-NH και N= σε 5μελη αρωμ. δακτ.

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 8.8) με βάση τη ΜΑ (% κ.β.) από την αλβουμίνη αυγού (10 g/hL) στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

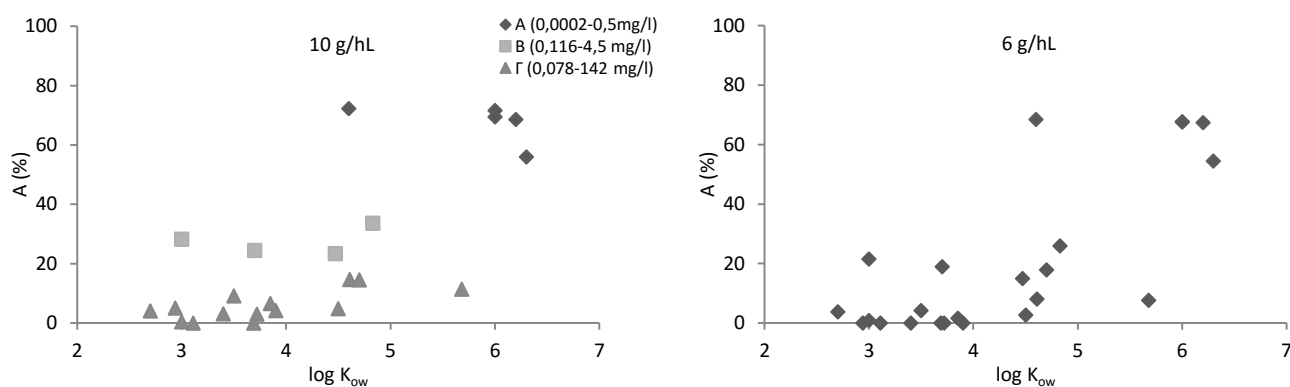
pyrethroids (71%) > organochlorine πλην lindane (35%) > 2,6 dinitroaniline (34%) > diphenyl ether (23%)

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της ζελατίνης (10 g/hL), ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ. Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (ΙΙΙ) ζελατίνης σε mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>δμ</sub>.

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει ότι για να επιτευχθεί υψηλή απομάκρυνση από το λευκό οίνο θα πρέπει ο log K<sub>ow</sub> να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μικρή υδατοδιαλυτότητα και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα. Έτσι, τα 5 υδρόφοβα φπ (pyrethroids και aldrin) με (με log K<sub>ow</sub> ≥ 4,6 και με μικρή υδατοδιαλυτότητα) έχουν μέτρια έως υψηλή απομάκρυνση (κατηγορία Α) με ΜΑ 68% στη μεγάλη περιεκτικότητα της αλβουμίνης αυγού (Πίνακας 8.37 και Σχήμα 8.20). Τα φπ με μικρές έως μέτριες τιμές log K<sub>ow</sub> (πλην του υδρόφοβου bromophos) και ανεξαρτήτως της υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μηδενικές έως πολύ μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ). Τα υδρόφοβα φπ με μέτριες τιμές log K<sub>ow</sub> και μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Β) εμφανίζουν μικρές έως μέτριες απομακρύνσεις (ΜΑ 28%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του log K<sub>ow</sub> και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας.

**Πίνακας 8.37** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με αλβουμίνη αυγού 10 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	log K <sub>ow</sub>	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	56-72	5	4,6-6,3	0,0002-0,5	365-505
B	23-34	4	3-4,8	0,116-4,5	284-362
Γ	<15	14	2,7-5,7	0,078-142	172-408



**Σχήμα 8.20** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους (log K<sub>ow</sub> και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με αλβουμίνη αυγού (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Για τους μηχανισμούς προσρόφησης ισχύουν τα αναφερόμενα για τα πρωτεϊνικά δμ στην εισαγωγή (παράγραφο 8.5.2.4) με διαφοροποιήσεις μεταξύ τους, οι οποίες οφείλονται στο είδος, την περιεκτικότητα των αμινοξέων της αλβουμίνης, την αλληλουχία τους, το επίπεδο δομής και τα τεχνικά χαρακτηριστικά των πρωτεϊνών. Συγκεκριμένα, οι υδρόφοβες δυνάμεις (μεγαλύτερη σχετική απομάκρυνση των υδρόφοβων pyrethroids) φαίνεται να είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός συγκράτησης των πιο υδρόφοβων φπ λόγω της πιο υδρόφοβης επιφάνειας της αλβουμίνης σε σχέση με τη ζελατίνη, που καταγράφεται στη μικρότερη τιμή του ΔΥΟΠ. Πάντοτε θα είναι παρούσες οι δυνάμεις van der Waals. Αναμένεται οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ αλβουμίνης αυγού-φπ να περιλαμβάνουν και πολικές αλληλεπιδράσεις τοπικώς (π.χ. δεσμούς υδρογόνου), λόγω των υδρόφιλων ομάδων της αλβουμίνης (αμινομάδων και καρβονυλομάδων) με κατάλληλες ομάδες ή ετεροάτομα των φπ. Η παρουσία των υδρογονοκατιόντων του όξινου οίνου θα εξουδετερώνει θέσεις ηλεκτροαρνητικότητας των φπ με επίπτωση στους πολικούς μηχανισμούς. Η υπόθεση για τους μηχανισμούς επιβεβαιώνεται με τα αποτελέσματα στη μικρότερη περιεκτικότητα της αλβουμίνης αυγού στο λευκό οίνο και στη διαύγαση στον ερυθρό οίνο (βλ. παράγραφο 9.5.2.4.β) καθώς και με τη σύγκριση με τα άλλα διαυγαστικά μέσα. Η υπόθεση για την ανάπτυξη σύνθετων μηχανισμών εξειδικεύεται και επιβεβαιώνεται και σε περιβάλλον μικρότερου ή απουσία ανταγωνισμού μεταξύ των φπ, δηλαδή στα αραιότερα και στα απλά τους διαλύματα, όπως αναλυτικά περιγράφεται παρακάτω, όπου αποκαλύπτεται και η ανταγωνιστική ή/και συνεργετική δράση μεταξύ των φπ (κεφ. 12.1.6). Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα και στην περίπτωση της αλβουμίνης αυγού ευνοείται θερμοδυναμικά.

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα pyrethroids και aldrin (κατηγορία Α), σε υψηλό επίπεδο (ΜΑ 68%) με τους μηχανισμούς, που περιεγράφηκαν ανωτέρω, δηλαδή κυρίως υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις μεταξύ της πιο υδρόφοβης επιφάνειας της αλβουμίνης (συγκριτικά με τη ζελατίνη) συνεπικουρούμενες με πολικές αλληλεπιδράσεις. Η αύξηση της απομάκρυνσης των ανωτέρω φπ στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της αλβουμίνης επιβεβαιώνει την ανάπτυξη των πιθανολογούμενων μηχανισμών στη μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Η σημαντική αύξηση του deltamethrin (pyrethroid) στο αραιότερο και απλό του διάλυμα επιβεβαιώνει τους ισχυρούς δεσμούς του με τη διεπιφάνεια σε περιβάλλον μικρότερου ή απουσία ανταγωνισμού.
- Μικρή έως μέτρια απομάκρυνση (κατηγορία Β) παρουσιάζουν τα υδρόφοβα με μικρή διαλυτότητα φπ δηλαδή τα trifluralin και oxyfluorfen και τα λιγότερο υδρόφοβα και περισσότερο υδατοδιαλυτά procymidone και dichlofluanid. Οι μηχανισμοί συγκράτησης αναμένεται να είναι σύνθετοι και ασθενείς, υδρόφοβοι ή πολικοί (π.χ. δεσμοί υδρογόνου) στα κατάλληλα υδρόφοβα τμήματα ή υδρόφιλες ομάδες της αλβουμίνης. Η μικρή αύξηση της απομάκρυνσης των ανωτέρω υδρόφοβων φπ, τόσο στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του δμ, όσο και στα αραιότερα και απλά διαλύματά τους (trifluralin και oxyfluorfen) επιβεβαιώνει την μικρή δυνατότητα ανάπτυξης δεσμών με την επιφάνεια και σε περιβάλλον μικρότερου ή απουσία ανταγωνισμού. Η ανάπτυξη πολύ ασθενών δεσμών με την επιφάνεια επιβεβαιώνεται και για τα υδρόφιλα procymidone και dichlofluanid στα αραιότερα και απλά διαλύματα μέσω των φπ της ίδιας ομάδας (vinclozolin και folpet αντιστοίχως). Η μικρή συγκράτηση τόσο των υδρόφοβων όσο και των υδρόφιλων φπ δείχνει την περιορισμένη συγκράτησή τους σε ορισμένες θέσεις στην επιφάνεια της αλβουμίνης.
- Πολύ μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες της αλβουμίνης αυγού παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ και οι σχετικά υδρόφοβες strobilurins και τα υδρόφοβα organophosphorus. Τα υδρόφιλα φπ έχουν αδυναμία σχηματισμού δεσμών με την αλβουμίνη και υπερισχύει η συνάφειά τους με το νερό, όχι μόνο στα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ αλλά και στα αραιότερα και απλά διαλύματά τους, δηλαδή σε μικρότερο ανταγωνισμό ή απουσία ανταγωνισμού. Η μεγάλη μείωση της Α των υδρόφοβων αλλά και υδατοδιαλυτών organophosphorus στην αλβουμίνη αυγού σε σχέση με τη ζελατίνη και η παραμένουσα μικρή απομάκρυνση και στα αραιότερα και απλά διαλύματα του chlorpyrifos φανερώνει την ανάπτυξη ασθενών ελκτικών μηχανισμών συγκράτησης με τη διεπιφάνεια στη πιο υδρόφοβη αλβουμίνη και σε περιβάλλον μικρότερου /απουσία ανταγωνισμού. Η μικρή συγκράτηση των organophosphorus δείχνει την περιορισμένη συγκράτησή τους, λόγω και της συνάφειάς τους με το νερό, σε ορισμένες θέσεις στην επιφάνεια της αλβουμίνης.
- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:  
 Η αλβουμίνη αυγού με ΜΑ 41% υστερεί του ενεργού άνθρακα (97%) στην κοινή περιεκτικότητα των 10 g/hL και για τα 12 κοινά τους φπ. Αυτό σημαίνει ότι οι ελκτικοί μηχανισμοί θα είναι διαφορετικοί και υποβαθμισμένοι λόγω της φύσεως της αλβουμίνης (διαθέτει υδρόφιλες ομάδες) όπως διαπιστώνεται από τη μικρότερη X ( $1380 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιυ}}$ ) σε σχέση με τον πολύ υδρόφοβο άνθρακα ( $4258 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιυ}}$ ) στην ίδια περιεκτικότητα διαυγαστικού μέσου (10 g/hL). Ειδικότερα, η αλβουμίνη εμφανίζεται λιγότερο υδρόφοβη από τον ενεργό άνθρακα αλλά αρκετά αποτελεσματική για τα πολύ υδρόφοβα φπ (pyrethroids, aldrin κλπ.) και αποτυγχάνει στα υπόλοιπα υδρόφοβα ή υδρόφιλα φπ (πχ. organophosphorus, trifluralin, oxyfluorfen) λόγω της παρουσίας υδρόφιλων ομάδων στην επιφάνειά της, η οποία περιορίζει την ανάπτυξη μηχανισμών συγκράτησης των φπ σε μεγαλύτερη έκταση.
- Συγκριτικά με το μπεντονίτη:

Η αλβουμίνη αυγού (10 g/hL) με MA 51% είναι πιο αποτελεσματική από το μπεντονίτη (25 g/hL) έναντι 23% για τα 8 κοινά φπ, λόγω κυρίως του αντίθετου φορτίου, της διαφορετικής χημικής δομής και των τεχνικών χαρακτηριστικών των διαυγαστικών μέσων. Η διαφορά αποτελεσματικότητας προκύπτει από τη σύγκριση της συνολικής τους χωρητικότητας (X). Έτσι, η αλβουμίνη είναι με διαφορά αποτελεσματικότερη με  $X 1152 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$  έναντι του μπεντονίτη ( $494 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ), ακόμη και όταν αυτή εφαρμόζεται στον οίνο σε περιεκτικότητα 6 g/hL έναντι 100 g/hL του μπεντονίτη.

- Συγκριτικά με το PVPP:

Η αλβουμίνη (10 g/hL) με MA 44% υπερτερεί του πολυμερούς PVPP (20 g/hL) με MA 37% για τα 10 κοινά σημαντικά απομακρυνόμενα φπ. Σαφέστερη εικόνα δίνει η σύγκριση της αποτελεσματικότητας με βάση τη X της αλβουμίνης αυγού ( $1380 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) στα 10 g/hL έναντι του PVPP ( $1112 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) στα 20 g/hL. Αποδεικνύεται ότι η αλβουμίνη αυγού έχει μεγαλύτερη ικανότητα σχηματισμού δεσμών με τα φπ και η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στην αρχική έλλειψη φορτίου του PVPP έναντι της θετικά φορτισμένης αλβουμίνης και στην διαφορετική χημική δομή και τεχνικά χαρακτηριστικά και επομένως σε ανάπτυξη μερικώς διαφορετικών μηχανισμών συγκράτησης με τα φπ.

- Συγκριτικά με τη ζελατίνη:

Η αλβουμίνη αυγού έχει την ίδια τιμή MA 47% με τη ζελατίνη (στην κοινή περιεκτικότητα των 10 g/hL) για τα 9 κοινά απομακρυνόμενα φπ. Η τιμή ΔΥΟΠ της αλβουμίνης (0,4760) είναι μικρότερη εκείνης της ζελατίνης (0,6137), που σημαίνει περισσότερο υδρόφοβη επιφάνεια. Η μεγαλύτερη συμμετοχή των υδρόφοβων μηχανισμών και υποχώρηση των άλλων μηχανισμών στο τελικό ελκτικό αποτέλεσμα φαίνεται στην αυξημένη συγκράτηση (και στις 2 περιεκτικότητες της αλβουμίνης) των υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids (MA 71%) και του aldrin (A 56%) στην αλβουμίνη αυγού έναντι 57% και 33% της ζελατίνης αντιστοίχως. Ο ισχυρισμός αυτός επιβεβαιώνεται και από τη μειωμένη συγκράτηση, λόγω κυρίως της υψηλής υδατοδιαλυτότητάς τους, των organophosphorus (13%) στην αλβουμίνη έναντι της ζελατίνης (53%) και σε περιβάλλον μικρότερου ή απουσία ανταγωνισμού (όπως προκύπτει από την εξέταση των αραιών και απλών διαλυμάτων). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η μεγαλύτερη απόσταση των υδρόφιλων ομάδων στην επιφάνεια της αλβουμίνης επιτρέπει την προσέγγιση των μεγαλύτερων μορίων (pyrethroids και aldrin). Η μεγαλύτερη αλλά μικρή συγκράτηση του procymidone στην αλβουμίνη αυγού σε σχέση με τα άλλα πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα θα μπορούσε να εξηγηθεί με το σχηματισμό δεσμών υδρογόνου σε ορισμένες θέσεις στην διεπιφάνεια ή σε δευτερογενή προσρόφηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις φαίνεται να αναπτύσσονται ανταγωνιστικές ή/και συνεργετικές επιδράσεις κατά την προσρόφηση των φπ στην επιφάνεια του μέσου (βλ. 8.5.4 και 8.5.5).

### γ. Ιχθυόκολλα

Η ιχθυόκολλα στο λευκό οίνο έχει στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά της (3 g/hL) μέση απομάκρυνση (MA) 35%, για τα στατιστικώς σημαντικά σε σχέση με το μάρτυρα απομακρυνθέντα φπ, (με διακύμανση 8-57%), επιλεκτικότητα σε 14 από τα 23 φυτοφάρμακα και 8 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται, κυμαίνεται από 2,7-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 172-505. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας απομακρύνονται 10 από τα 14 φπ της υψηλότερης περιεκτικότητας και όλα σε μικρότερα ποσοστά (Πίνακας 8.26).

Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση της ιχθυόκολλας σε αμινοξέα κατά φθίνουσα σειρά περιεκτικότητας, ο διαθέσιμος αριθμός υδρόφιλων ομάδων ( $n_{\text{COOH}}$ ,  $n_{\text{NH}_2}$ ,  $n_{\text{NH}}$ ,  $n_{\text{N}}$ ,  $n_{\text{OH}}$ ,  $n_{\text{S}}$ ) ανά αριθμό ατόμων άνθρακα κάθε αμινοξέος δίνονται στον Πίνακα 8.38.

**Πίνακας 8.38** Σύσταση ιχθυόκολλας σε αμινοξέα, αριθμός υδρόφιλων ομάδων ανά αριθμό ατόμων άνθρακα αμινοξέος

αμινοξέα	(%) κ.β.	$n_{\text{COOH}}/n_{\text{C}}$	$n_{\text{NH}_2}/n_{\text{C}}$	$n_{\text{NH}}/n_{\text{C}}$	$n_{\text{NH=C}}/n_{\text{C}}$	$n_{\text{OH}}/n_{\text{C}}$	$n_{\text{S}}$	παρατηρήσεις
glycine	27,7	1/2	1/2	-	-	-	-	
proline	12,8	1/5	-	1/5	-	-	-	NH σε 5μελή αλειφ. δακτ.
hydroxyproline	11,8	1/5	-	1/5	-	1/5	-	NH σε 5μελή αλειφ. δακτ.
alanine	11,6	1/3	1/3	-	-	-	-	
glutamic acid	11,4	2/5	1/5	-	-	-	-	
arginine	10	1/6	2/6	1/6	1/6	-	-	
aspartic acid	6,9	2/4	1/4	-	-	-	-	
serine	5,8	1/3	1/3	-	-	-	-	
threonine	3,8	1/4	1/4	-	-	1/4	-	
lysine	3,46	1/6	2/6	-	-	-	-	
leucine	2,55	1/6	1/6	-	-	-	-	
phenylalanine	2,55	1/9	1/9	-	-	-	-	αρωμ. δακτ. υδρόφοβος
valine	2,3	1/5	1/5	-	-	-	-	
isoleucine	1,65	1/6	1/6	-	-	-	-	
methionine	1,43	1/5	1/5	-	-	-	1/5	
histidine	0,83	1/6	1/6	2/6	-	-	-	-NH και N= σε 5μελη αρωμ. δακτ.
tyrosine	0,46	1/9	1/9	-	-	1/9	-	αρωμ. δακτ. υδρόφοβος

Η ιχθυόκολλα περιέχει σημαντικό αριθμό αμινοξέων, που διαθέτουν μεγάλο αριθμό καρβοξυλομάδων, αμινομάδων, υδροξυλομάδων και δακτυλίων N, με κυρίαρχο αμινοξύ το μικρό μόριο της γλυκίνης, που περιέχεται στο υψηλότερο ποσοστό (28% έναντι 26,6% της ζελατίνης) και διαθέτει την υψηλότερη τιμή  $n_{\text{COOH}}/n_{\text{C}} = 1/2$  και  $n_{\text{NH}_2}/n_{\text{C}} = 1/2$ , σε σχέση με τα υπόλοιπα αμινοξέα, προσδίδοντας υψηλή υδροφιλικότητα στην πρωτεΐνη, παρόμοια αλλά ανώτερη με εκείνη της ζελατίνης. Η σύσταση της ιχθυόκολλας σε είδος και ποσότητα αμινοξέων είναι πολύ κοντά με εκείνη της ζελατίνης (βλ Πίνακα 8.27). Η παρουσία σε μεγάλο ποσοστό προλίνης και υδροξυπρολίνης (συνολικά 24,6% κ.β. έναντι 26,6% της ζελατίνης), πέραν της συμβολής στην υδροφιλικότητα, επιβάλλει πιο ανοικτή δομή και αύξηση της ικανότητας δημιουργίας δεσμών υδρογόνου. Σημαντική συνεισφορά με (βάση τον Πίνακα 8.32) στην υδροφιλικότητα της ζελατίνης έχουν κατά φθίνουσα σειρά η αλανίνη (11,6% κ.β.), το γλουταμινικό οξύ (11,4%), η αργινίνη (10%) το ασπαρτικό οξύ (6,9%), και η σερίνη, με συνολικό ποσοστό 45,7% έναντι 44,3 % της ζελατίνης. Τα υπόλοιπα 9 αμινοξέα βρίσκονται σε μικρότερες αναλογίες (3,5-0,5%) στην ιχθυόκολλα αλλά και αυτά συνεισφέρουν σε μικρότερο βαθμό στη δραστηριότητά της. Η ιχθυόκολλα έχει τη μεγαλύτερη τιμή ΔΥΟΠ 0,6411 έναντι των υπολοίπων πρωτεϊνικών διαυγαστικών μέσων, δηλαδή διαθέτει περισσότερες διαθέσιμες υδρόφιλες ομάδες και συνεπώς θα μπορούσε να αναπτύξει σε μεγαλύτερη έκταση δεσμούς υδρογόνου με τις κατάλληλες ομάδες των φπ.

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων (βλ. Πίνακα 8.9) φπ με βάση τη MA (% κ.β.) από την ιχθυόκολλα (3 g/hL) στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

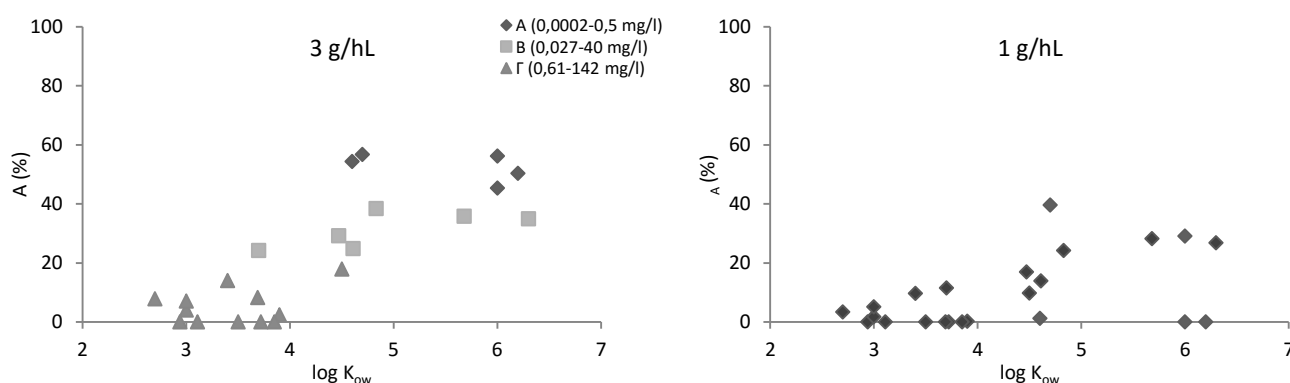
pyrethroids (52%) > organophosphorus (46%) > 2,6 dinitroaniline (38%) > organochlorine πλην lindane (30%) diphenyl ether (29%)

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας, ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ. Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (ΙΙΙ) της ιχθυόκολλας σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ , με τα organophosphorus όμως να καταλαμβάνουν την πρώτη θέση.

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει ότι για να επιτευχθεί υψηλή απομάκρυνση από το λευκό οίνο θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μικρή υδατοδιαλυτότητα και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα. Έτσι, τα 5 υδρόφοβα φπ (pyrethroids και chlorpyrifos) με  $\log K_{ow} \geq 4,6$  και με μικρή υδατοδιαλυτότητα, έχουν μέτρια έως υψηλή απομάκρυνση (κατηγορία Α) με ΜΑ 53% στη μεγάλη περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας (Πίνακας 8.39 και Σχήμα 8.21). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές έως μέτριες τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μηδενικές έως πολύ μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ). Η κατηγορία Β περιλαμβάνει 5 υδρόφοβα φπ με μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (πλην του bromophos με υδατοδιαλυτότητα 40 mg/L) και το σχετικά πιο υδρόφιλο dichlofluanid, τα οποία εμφανίζουν μικρές έως μέτριες απομακρύνσεις (ΜΑ 31%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του  $\log K_{ow}$  και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας.

**Πίνακας 8.39** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με ιχθυόκολλα 3 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	45-57	5	4,6-6,2	0,0002-0,5	351-505
B	24-38	6	3,7-6,3	0,027-40	333-366
Γ	<18	12	2,7-4,5	0,61-142	172-408



**Σχήμα 8.21** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με ιχθυόκολλα (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Για τους μηχανισμούς προσρόφησης ισχύουν τα αναφερόμενα στην εισαγωγή (παράγραφο 8.5.1). Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιχθυόκολλας-φπ θα περιλαμβάνουν υδρόφοβες δυνάμεις σε περιορισμένη έκταση (λόγω της υδρόφιλης ιχθυόκολλας), οι οποίοι θα αναπτύσσονται στα υδρόφοβα τμήματα της ιχθυόκολλας, τις πάντοτε παρούσες δυνάμεις van der Waals, πολικούς δεσμούς τοπικώς (π.χ. δεσμούς υδρογόνου, λόγω των υδρόφιλων ομάδων



της ιχθυόκολλας (αμινομάδων και καρβονυλομάδων) με κατάλληλες ομάδες των φπ κλπ). Η παρουσία των υδρογονοκατιόντων του όξινου οίνου θα εξουδετερώνει θέσεις ηλεκτροαρνητικότητας των φπ με επίπτωση στους πολικούς μηχανισμούς. Η υπόθεση για τους μηχανισμούς επιβεβαιώνεται με τα αποτελέσματα στη μικρότερη περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας (με την κατά προτεραιότητα προσρόφιση των υδρόφοβων αλλά με υδατοδιαλυτότητα organophosphorus), με τη σύγκριση με τα άλλα διαυγαστικά μέσα και με την αποτελεσματικότητα της ιχθυόκολλας στον ερυθρό οίνο (βλ. παράγραφο 9.5.2.4.γ). Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η δράση της ιχθυόκολλας αναφέρεται χωρίς παρουσία τανίνης και ότι είναι ήπια (βλ. Πίνακα 3.1). Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα όπως και στην περίπτωση της ζελατίνης ευνοείται θερμοδυναμικά.

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα chlorpyrifos και pyrethroids (κατηγορία Α), σε υψηλό επίπεδο (ΜΑ 53%) στα 3 g/hL, με τους μηχανισμούς που περιεγράφηκαν ανωτέρω, δηλαδή υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις σε στοχευμένες θέσεις στην επιφάνεια της ιχθυόκολλας και τοπικώς πολικές αλληλεπιδράσεις (π.χ. δεσμούς υδρογόνου αμέσως ή εμμέσως με την επιφάνεια της ιχθυόκολλας). Η ανάπτυξη αυτού του τύπου μηχανισμών επιβεβαιώνεται από την κατά προτεραιότητα μεγάλη συγκράτηση του chlorpyrifos και στις δύο περιεκτικότητες της ιχθυόκολλας και από την εν συνεχεία προσρόφιση των υδρόφοβων pyrethroids, με πιθανή τη συγκράτησή τους, πέραν των υδρόφοβων μηχανισμών, με άλλους μηχανισμούς. Η κατά προτεραιότητα προσρόφιση του chlorpyrifos ακολουθούμενη από τα pyrethroids προκύπτει από τη σύγκριση των απομακρύνσεων στις δύο περιεκτικότητες της ιχθυόκολλας και την μεγαλύτερη αύξηση των απομακρύνσεων των pyrethroids στη μεγάλη περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας.
- Μικρή έως μέτρια απομάκρυνση (κατηγορία Β) παρουσιάζουν τα υδρόφοβα με μικρή διαλυτότητα φπ δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen, aldrin, tetradifon, το υδρόφοβο αλλά πολύ υδατοδιαλυτό bromophos και το λιγότερο υδρόφοβο με υδατοδιαλυτότητα dichlofluanid. Οι μηχανισμοί συγκράτησης θα περιλαμβάνουν μικρής έκτασης δεσμούς υδρογόνου, μηχανισμούς φορτίου και υδρόφοβους μηχανισμούς λόγω και του ανταγωνισμού από την κατά προτεραιότητα προσρόφιση των φπ της κατηγορίας Α και στις δύο περιεκτικότητές της. Η σχετική αναλογία των μηχανισμών αυτών στην απομάκρυνση των ανωτέρω φπ διαφοροποιείται και εξαρτάται από τη χημική δομή και τις ιδιότητες του φπ. Η απομάκρυνση των φπ της κατηγορίας Β αυξάνεται στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας του δμ, αλλά παραμένει σε μικρά έως μέτρια επίπεδα.
- Μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες της ιχθυόκολλας παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ και οι σχετικά υδρόφοβες strobilurins, λόγω της συνάφειάς τους με το νερό στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι strobilurins υπερέρχουν των πιο υδρόφιλων φπ με ανάπτυξη ασθενών αλλά ισχυρότερων σύνθετων μηχανισμών συγκράτησής τους στην ιχθυόκολλα.
- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:  
Η ιχθυόκολλα (3 g/hL) με ΜΑ 35% υστερεί σημαντικά του ενεργού άνθρακα (10 g/hL) με 80% για τα 14 κοινά τους φπ. Η ιχθυόκολλα με βάση τη Χ δε μπορεί άμεσα ούτε έμμεσα να συγκριθεί με τον εν. άνθρακα, επειδή διαφέρουν πολύ τα εύρη των περιεκτικότητων τους. Ωστόσο, από τη σύγκριση με τα άλλα πρωτεϊνικής φύσεως διαυγαστικά μέσα με βάση τη Χ, προκύπτει ότι ιχθυόκολλα είναι πιο αποτελεσματική από τη ζελατίνη και την αλβουμίνη αλλά λιγότερο αποτελεσματική από τον εν. άνθρακα (βλ. 8.5.2.4 α και β) κυρίως για τα πιο υδρόφιλα φπ. Οι μηχανισμοί συγκράτησης θα είναι διαφορετικοί και εξασθενημένοι λόγω της

πρωτεϊνικής φύσεως της ιχθυόκολλας και της μεγάλης αποτελεσματικότητας του άνθρακα τόσο στα υδρόφοβα όσο και στα πιο υδρόφιλα φπ.

- Συγκριτικά με το μπεντονίτη:

Η ιχθυόκολλα (3 g/hL) με MA 48% είναι αποτελεσματικότερη από το μπεντονίτη (25 g/hL) με MA 23% για τα 8 κοινά σημαντικά απομακρυνόμενα φπ. Ωστόσο, επειδή η μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα των διαυγαστικών διαφέρει, θα πρέπει να εξεταστεί η συνολική τους χωρητικότητα (X). Έτσι, η ιχθυόκολλα είναι αποτελεσματικότερη με  $X 629 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$  του μπεντονίτη ( $494 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ), ακόμη και όταν αυτή εφαρμόζεται στον οίνο σε περιεκτικότητα 1 g/hL έναντι 100 g/hL του μπεντονίτη στο λευκό οίνο. Η υπεροχή της ιχθυόκολλας μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο αντίθετο αρχικά, στη διαφορετική χημική δομή και στα τεχνικά χαρακτηριστικά των διαυγαστικών μέσων.

- Συγκριτικά με το PVPP:

Η ιχθυόκολλα (3 g/hL) με MA 38% είναι περισσότερο αποτελεσματική από το PVPP (20 g/hL) με 31% για τα 12 κοινά φπ. Επίσης, η υπεροχή της ιχθυόκολλας ( $1361 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) επιβεβαιώνεται και με βάση τη X ακόμη και σε περιεκτικότητα 3 g/hL έναντι του PVPP ( $1112 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) σε 70 g/hL (Πίνακας 8.11). Η υπεροχή της ιχθυόκολλας οφείλεται στη μεγαλύτερη δυνατότητά της να δημιουργεί δεσμούς με μερικώς διαφορετικούς μηχανισμούς με τα φπ και στην αρχική έλλειψη φορτίου του PVPP έναντι της θετικά φορτισμένης πρωτεΐνης, στη διαφορετική χημική δομή και τεχνικά χαρακτηριστικά των δμ.

- Συγκριτικά με τη ζελατίνη:

Η ιχθυόκολλα δίνει υψηλότερες απομακρύνσεις αλλά της ίδιας τάξης μεγέθους, με μέσο όρο απομάκρυνσης MA 37% έναντι 25% της ζελατίνης στην κοινή τους περιεκτικότητα των 3 g/hL για τα 8 κοινά τους φπ. Η αποτελεσματικότητα και με βάση τη X φανερώνει τη σημαντική υπεροχή της ιχθυόκολλας με  $1361 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$  (στα 3 g/hL) έναντι της ζελατίνης ( $724 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$  στα 3 g/hL) (Πίνακας 8.11). Η μεγάλη αποτελεσματικότητα της ιχθυόκολλας σε σχέση με τη ζελατίνη μπορεί να εξηγηθεί από τη μεγαλύτερη τιμή ΔΥΟΠ (0,64 της ιχθυόκολλας έναντι 0,61 της ζελατίνης) και με τη μεγαλύτερη ειδική της επιφάνεια ( $0,268 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$  της ιχθυόκολλας έναντι  $0,24 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$  της ζελατίνης). Επίσης, συμπληρωματικά, μπορεί να εξηγηθεί είτε με την πιθανή διαφορετική διάταξη των ίδιων αμινοξέων στο σκελετό της πρωτεΐνης είτε στη δευτεροταγή, τριτοταγή, τεταρτοταγή δομή της, είτε στην παρουσία προσμίξεων στην ιχθυόκολλα (μικρότερης καθαρότητας από τα υπόλοιπα πρωτεϊνικά δμ), που διαμορφώνουν το τελικό αποτέλεσμα. Για τους μηχανισμούς προσρόφησης ισχύουν όσα αναφέρονται στα κεφάλαια 8.5.2.4 και 8.5.2.4.α για τη ζελατίνη, με την οποία έχει παρόμοια αλλά λίγο μεγαλύτερη τιμή ΔΥΟΠ και παρόμοια σύνθεση και περιεκτικότητα σε αμινοξέα με συνέπεια να αναμένεται η σε μεγαλύτερη έκταση συγκράτηση πιο υδρόφοβων φπ. Ο σχολιασμός της αποτελεσματικότητας σε διάφορες κατηγορίες φπ είναι αντίστοιχος με εκείνων της ζελατίνης με μικρές διαφοροποιήσεις. Αξίζει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας (1 g/hL) απομακρύνονται κατά προτίμηση τα λιγότερα υδρόφοβα φπ (π.χ. trifluralin και oxyfluorfen) σε σχέση με τα υδρόφοβα pyrethroids με μικρή έως μηδενική απομάκρυνση, όπως διαπιστώθηκε και στην περίπτωση της ζελατίνης. Η ιχθυόκολλα και η ζελατίνη παρουσιάζουν στις δυο περιεκτικότητες παρόμοια συμπεριφορά στην κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των organophosphorus ακολουθούμενη από τα pyrethroids στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα των δμ.

- Συγκριτικά με την αλβουμίνη αυγού:

Η ιχθυόκολλα (3 g/hL) δίνει μικρότερες αλλά της ίδιας τάξης μεγέθους απομακρύνσεις, με MA = 43% έναντι 45% της αλβουμίνης αυγού (6 g/hL) για τα 9 κοινά τους φπ. Ωστόσο, η αποτελεσματικότητα με βάση τη X φανερώνει την υπεροχή της ιχθυόκολλας με  $1361 \times 10^{-7}$

$\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$  (στα 3 g/hL) έναντι της αλβουμίνης αυγού με  $1380 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$  (στα 10 g/hL) (Πίνακας 8.11). Η μεγάλη αποτελεσματικότητα της ιχθυόκολλας σε σχέση με την αλβουμίνη αυγού μπορεί να εξηγηθεί μερικώς από τη μεγαλύτερη τιμή ΔΥΟΠ (0,64 της ιχθυόκολλας έναντι 0,48 της αλβουμίνης) παρά την πολύ μικρότερη ειδική επιφάνεια ( $0,268 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$  της ιχθυόκολλας έναντι  $0,40 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{g}$  της αλβουμίνης). Η πιο υδρόφιλη ιχθυόκολλα θα καθορίζει πιο πολικούς μηχανισμούς συγκράτησης ορισμένων φπ έναντι της υδρόφοβης αλβουμίνης. Παράδειγμα αποτελούν τα υδρόφοβα και με υδατοδιαλυτότητα organophosphorus με μέτριες έως υψηλές απομακρύνσεις στις μικρότερες περιεκτικότητες της ιχθυόκολλας σε σύγκριση με τις πολύ μικρές απομακρύνσεις τους στις μεγαλύτερες περιεκτικότητες της αλβουμίνης αυγού. Επίσης, οι διαφορές μπορεί να αποδοθούν γενικώς είτε στην πιο ανοικτή δομή (δευτεροταγής, τριτοταγής, τεταρτοταγής δομή), είτε στην παρουσία διαφορετικών προσμίξεων στην ιχθυόκολλα, είτε στα τεχνικά χαρακτηριστικά των διαυγαστικών μέσων.

#### δ. Καζεΐνη

Η καζεΐνη στο λευκό οίνο έχει στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά της (60 g/hL) μέση απομάκρυνση, για τα στατιστικώς σημαντικά σε σχέση με το μάρτυρα απομακρυνθέντα φπ,  $\text{MA} = 33\%$  (με διακύμανση 7 έως 58%), επιλεκτικότητα σε 16 από τα 23 φυτοφάρμακα και 10 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{\text{ow}}$ ) των φπ που απομακρύνονται κυμαίνεται από 2,7-6,3, η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 172-505. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα της καζεΐνης απομακρύνονται τα ίδια ακριβώς φυτοφάρμακα (πλην των υδρόφιλων dichlobenil, procymidone και vinclozolin), με τα πιο υδρόφοβα φπ (πλην των pyrethroids) να παρουσιάζουν σημαντική μείωση και τα pyrethroids συνολικά να εμφανίζουν μικρές μεταβολές (Πίνακας 8.26).

Η ποιοτική και ποσοτική σύσταση της καζεΐνης σε αμινοξέα κατά φθίνουσα σειρά περιεκτικότητας, ο διαθέσιμος αριθμός υδρόφιλων ομάδων ( $\text{pCOOH}$ ,  $\text{pNH}_2$ ,  $\text{pNH}$ ,  $\text{pN}$ ,  $\text{pOH}$ ,  $\text{pS}$ ) ανά αριθμό ατόμων άνθρακα κάθε αμινοξέος δίνονται στον Πίνακα 8.40.

Η καζεΐνη περιέχει σημαντικό αριθμό αμινοξέων, που διαθέτουν μεγάλο αριθμό καρβοξυλομάδων, αμινομάδων, υδροξυλομάδων και δακτυλίων N, με το γλουταμινικό οξύ (17,35%) να κατέχει το υψηλότερο ποσοστό και την υψηλότερη τιμή  $\text{pCOOH}/\text{pC} = 2/5$  και τιμή  $\text{pNH}/\text{pC} = 1/5$ . Τα υπόλοιπα αμινοξέα βρίσκονται σε ποσοστά μικρότερα του 9% και συνεισφέρουν αναλόγως στο μόριό της αμινομάδες, καρβοξυλομάδες, υδροξυλομάδες και δακτυλίους N. Η περιεκτικότητα σε προλίνη είναι της τάξεως του 9%, μεγαλύτερη από εκείνη της αλβουμίνης αυγού και σημαντικά μικρότερη από τη ζελατίνη και την ιχθυόκολλα (Πίνακας 8.27). Η καζεΐνη έχει τη μικρότερη τιμή ΔΥΟΠ 0,4365 και διαθέτει τις λιγότερες διαθέσιμες υδρόφιλες ομάδες και συνεπώς αναμένεται να αναπτύσσει σε μικρότερη έκταση πολικούς ή δεσμούς υδρογόνου με τα κατάλληλα φπ και σε μεγαλύτερη έκταση υδρόφοβους δεσμούς. Η τιμή ΔΥΟΠ της καζεΐνης είναι λίγο μικρότερη αλλά βρίσκεται πολύ κοντά με το συντελεστή ΔΥΟΠ της αλβουμίνης και απέχει σημαντικά από τα ΔΥΟΠ της ζελατίνης και ιχθυόκολλας. Η υδροφοβικότητα της σε σχέση με τα υπόλοιπα πρωτεϊνικά διαυγαστικά θα πρέπει να είναι μεγαλύτερη.

**Πίνακας 8.40** Σύσταση καζεΐνης σε αμινοξέα, αριθμός υδρόφιλων ομάδων ανά αριθμό ατόμων άνθρακα αμινοξέος

αμινοξέα	(%) κ.β.	n <sub>COOH</sub> /n <sub>c</sub>	n <sub>NH<sub>2</sub></sub> /n <sub>c</sub>	n <sub>NH</sub> /n <sub>c</sub>	n <sub>NH=C</sub> /n <sub>c</sub>	n <sub>OH</sub> /n <sub>c</sub>	n <sub>S</sub>	παρατηρήσεις
glutamic acid	17,35	2/5	1/5	-	-	-	-	
proline	8,8	1/5		1/5	-	-	-	NH σε 5μελή αλειφ. δακτ.
tyrosine	7,4	1/9	1/9	-	-	1/9	-	αρωμ. δακτ. υδρόφοβος
aspartic acid	7,3	2/4	1/4	-	-	-	-	
threonine	6,6	1/4	1/4	-	-	1/4	-	
isoleucine	6,1	1/6	1/6	-	-	-	-	
leucine	6,1	1/6	1/6	-	-	-	-	
serine	6,1	1/3	1/3	-	-	-	-	
lysine	5,8	1/6	2/6	-	-	-	-	
alanine	5,4	1/3	1/3	-	-	-	-	
valine	5,1	1/5	1/5	-	-	-	-	
histidine	4,7	1/6	1/6	2/6	-	-	-	-NH και N= σε 5μελη αρωμ. δακτ.
phenylalanine	4,1	1/9	1/9	-	-	-	-	αρωμ. δακτ. υδρόφοβος
arginine	4	1/6	2/6	1/6	1/6	-	-	
cysteine	1,4	1/3	1/3	-	-	-	1/3	
glycine	1,3	1/2	1/2	-	-	-	-	
methionine	1	1/5	1/5	-	-	-	1/5	
tryptophan	1	1/5	1/5	-	-	-	-	-NH σε 5μελη αρωμ. δακτ.

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 8.10) με βάση τη MA (% κ.β.) από την καζεΐνη (20 g/hL) στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

organophosphorus (41%) > organochlorine πλην lindane (32%) > 2,6 dinitroaniline (31%) > diphenyl ether (27%) > pyrethroids (25%)

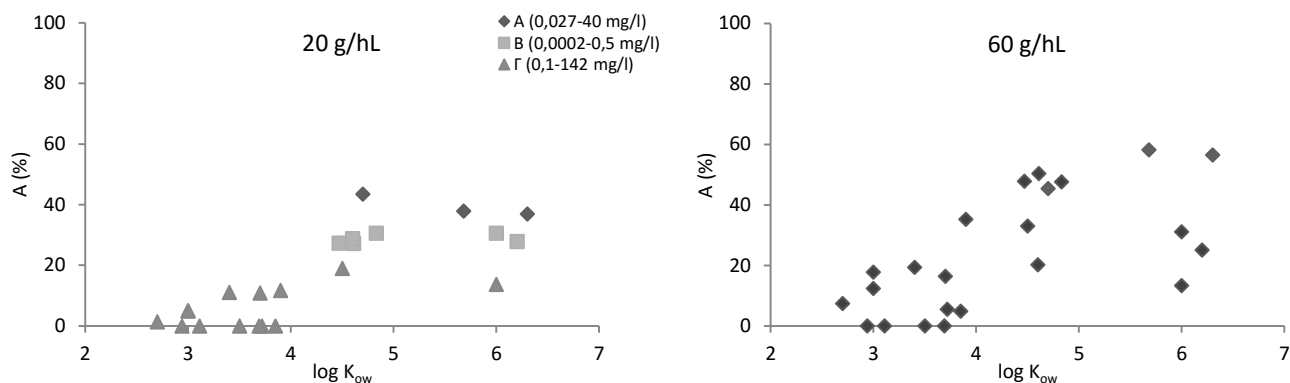
Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μικρότερη περιεκτικότητα της καζεΐνης, ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ.

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (ΙΙΙ) της καζεΐνης σε mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>δμ</sub>.

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μέτρια απομάκρυνση από το λευκό οίνο θα πρέπει ο log K<sub>ow</sub> να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή. Έτσι, τα 3 υδρόφοβα φπ (τα υδατοδιαλυτά organophosphorus και το μη υδατοδιαλυτό aldrin) με log K<sub>ow</sub> ≥ 4,7 έχουν μέτρια απομάκρυνση (κατηγορία Α) με MA 40% στη μικρή περιεκτικότητα της καζεΐνης (Πίνακας 8.41 και Σχήμα 8.22). Είναι προφανές, ότι τα περισσότερα φπ (14) με μικρές έως μέτριες τιμές log K<sub>ow</sub> και με μεγάλες γενικώς τιμές υδατοδιαλυτότητας και το πολύ υδρόφοβο bifenthrin παρουσιάζουν μηδενικές έως μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ). Τα υδρόφοβα φπ με υψηλές τιμές log K<sub>ow</sub> > 4,5 και μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Β) εμφανίζουν μικρές απομακρύνσεις (MA 29%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες, αλλά σε χαμηλά επίπεδα, απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του log K<sub>ow</sub> και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας.

**Πίνακας 8.41** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με καζεΐνη 20 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	log K <sub>ow</sub>	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	37-44	3	4,7-6,3	0,027-40	351-366
B	27-31	6	4,5-6,2	0,0002-0,5	335-505
Γ	<19	14	2,7-4,5	0,1-142	172-423



**Σχήμα 8.22** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους (log K<sub>ow</sub> και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με καζεΐνη (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Για τους μηχανισμούς προσρόφησης στο λευκό οίνο ισχύουν τα αναφερόμενα στην εισαγωγή (παράγραφο 8.5.1). Οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ καζεΐνης-φπ θα είναι σύνθετες και θα περιλαμβάνουν υδρόφοβες και πολικές αλληλεπιδράσεις, λόγω των υδρόφιλων ομάδων της καζεΐνης, με κατάλληλες ομάδες των φπ, και δυνάμεις van der Waals. Η παρουσία των υδρογονοκατιόντων του όξινου οίνου θα εξουδετερώνει θέσεις ηλεκτροαρνητικότητας των φπ με επίπτωση στους πολικούς μηχανισμούς. Με βάση τα αποτελέσματα και στις δύο περιεκτικότητες της καζεΐνης, τη σύγκριση με τα άλλα διαυγαστικά μέσα στο λευκό οίνο και τη διαύγαση με καζεΐνη στον ερυθρό οίνο (βλ. παράγραφο 9.5.2.4.δ) φαίνεται ότι οι ανωτέρω αναφερόμενοι μηχανισμοί αναπτύσσονται με μικρή ένταση και έκταση λόγω της υδροφιλικότητάς της επιλεκτικά σε θέσεις στην επιφάνεια. Η μικρότερη δραστηριότητα της υδρόφοβης καζεΐνης (ΔΥΟΠ 0,44) με τα φπ σε σύγκριση με τη μεγαλύτερη δραστηριότητα της λίγο μικρότερης υδροφοβικότητας αλβουμίνης αυγού (ΔΥΟΠ 0,48), παρά την υψηλότερη καθαρότητα και ειδική επιφάνειά της μπορεί να αποδοθεί είτε στην πιθανή διαφορετική διάταξη των ίδιων αμινοξέων στο σκελετό της πρωτεΐνης είτε στη δευτεροταγή, τριτοταγή, τεταρτοταγή δομή της, είτε στην παρουσία διαφορετικών προσμίξεων και στα τεχνικά χαρακτηριστικά (πχ πορώδες, δαιδαλώδες κλπ.), που διαμορφώνουν το τελικό αποτέλεσμα. Για την πειραματικά προκύπτουσα μικρότερη δραστηριότητα της καζεΐνης συνηγορεί το γεγονός της μεγάλης ποσότητας εφαρμογής της στην πράξη σε σχέση με τα άλλα πρωτεϊνικά δμ. Η συνισταμένη των δυνάμεων συγκράτησης εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφωβων φπ από το διάλυμα και στην περίπτωση της καζεΐνης ευνοείται θερμοδυναμικά.

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα organophosphorus και aldrin (κατηγορία A), σε μέτριο επίπεδο (MA 40%) με τους μηχανισμούς, που περιεγράφηκαν ανωτέρω, δηλαδή κυρίως δεσμούς υδρογόνου, πολικές αλληλεπιδράσεις ή φορτίου και

δευτερευόντως υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Η ανάπτυξη αυτού του τύπου μηχανισμών επιβεβαιώνεται από την κατά προτεραιότητα μέτρια έως υψηλή συγκράτηση σε ειδικές θέσεις στην επιφάνεια της καζεΐνης των υδατοδιαλυτών organophosphorus και του μη υδατοδιαλυτού aldriu και στις δύο περιεκτικότητες της καζεΐνης και την εκτόπιση των μεγαλύτερου MB υδρόφοβων pyrethroids στην κατηγορία Β (με μικρή απομάκρυνση).

- Μικρή απομάκρυνση (κατηγορία Β) παρουσιάζουν τα υδρόφοβα με μικρή διαλυτότητα φπ δηλαδή 3 pyrethroids και τα trifluralin, oxyfluorfen, και tetradifon. Οι μηχανισμοί συγκράτησης περιλαμβάνουν μικρής έκτασης υδρόφοβους δεσμούς και δεσμούς υδρογόνου ή πολικούς λόγω και του ανταγωνισμού των φπ της κατηγορίας Α. Η σχετική αναλογία των μηχανισμών αυτών στην απομάκρυνση των ανωτέρω φπ διαφοροποιείται και εξαρτάται από τη χημική δομή και τις ιδιότητες του φπ. Η ανάπτυξη αυτού του τύπου μηχανισμών επιβεβαιώνεται από την αυξημένη έως μέτρια συγκράτηση σε ειδικές θέσεις στην επιφάνεια της καζεΐνης των ανωτέρω φπ στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της καζεΐνης.

- Μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ) για την καζεΐνη παρουσιάζουν τα 14 πιο υδρόφιλα φπ και οι σχετικά υδρόφοβες strobilurins, λόγω της αδυναμίας σχηματισμού σημαντικών δεσμών με την καζεΐνη και της συνάφειάς τους με το νερό στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι strobilurins υπερέχουν των πιο υδρόφιλων φπ με ανάπτυξη ασθενών σύνθετων μηχανισμών συγκράτησής τους στην καζεΐνη.

- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:

Η καζεΐνη (60 g/hL) με αποτελεσματικότητα (MA) 33% υστερεί του ενεργού άνθρακα (50 g/hL) με 96% για τα 16 κοινά τους φπ. Αυτό επιβεβαιώνεται και με τις τιμές της X (Πίνακας 8.11). Αυτό σημαίνει ότι οι ελκτικοί μηχανισμοί θα είναι υποβαθμισμένοι λόγω της φύσεως και δομής της καζεΐνης (διαθέτει υδρόφιλες ομάδες). Η μικρή συγκράτηση των υδρόφοβων pyrethroids, η σχετικά υψηλή απομάκρυνση των organophosphorus, σε συνδυασμό με τη διεύρυνση της συγκράτησης και πιο υδρόφιλων φπ φανερώνει ότι ο πολικός μηχανισμός με π.χ. δεσμούς υδρογόνου πρέπει να παίζει σημαντικό ρόλο σε βάρος του κυρίως καθαρά υδρόφοβου μηχανισμού και ειδικό ρόλο για κάθε φπ.

- Συγκριτικά με το μπεντονίτη:

Η καζεΐνη (20 g/hL) με MA<sub>φπ</sub> 33% είναι περισσότερο αποτελεσματική από το μπεντονίτη (25 g/hL) με 21% για τα 6 κοινά φπ. Ωστόσο, επειδή η μέγιστη περιεκτικότητα των δμ διαφέρει πολύ, εξετάζεται η X των δύο διαυγαστικών μέσων. Έτσι, η καζεΐνη ( $722 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{ov}}$ ) είναι εμφανώς ανώτερη του μπεντονίτη ( $526 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{ov}}$ ) ακόμη και για τη χαμηλότερη ποσότητα της καζεΐνης (20 g/hL) έναντι της μέγιστης του μπεντονίτη (100 g/hL), που οφείλεται κυρίως στο αντίθετο φορτίο, στη διαφορετική χημική δομή και στα τεχνικά χαρακτηριστικά των διαυγαστικών μέσων.

- Συγκριτικά με το PVPP:

Η καζεΐνη (29%) είναι εξίσου αποτελεσματική με το πολυμερές PVPP (29%) για τα 11 κοινά φπ στην κοινή περιεκτικότητά τους των 20 g/hL. Με βάση όμως τη X προκύπτει η ελαφρά υπεροχή του PVPP ( $1014 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{ov}}$ ) έναντι της καζεΐνης ( $993 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{ov}}$ ) στην κοινή τους περιεκτικότητα 20 g/hL. Οι μηχανισμοί συγκράτησης διαφέρουν μεταξύ των δύο δμ κυρίως λόγω της διαφορετικής χημικής δομής τους, της αρχικής έλλειψης φορτίου του PVPP έναντι της θετικά φορτισμένης καζεΐνης και των τεχνικών χαρακτηριστικών των δμ. Η μικρότερη συγκράτηση των pyrethroids και η μεγαλύτερη συγκράτηση των organophosphorus και άλλων πιο υδρόφιλων φπ στην καζεΐνη συγκριτικά με το PVPP επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό ότι ο πολικός μηχανισμός συγκράτησης των φπ είναι κυρίαρχος. Επίσης, αποδεικνύεται ότι η καζεΐνη είναι πιο υδρόφιλη από το PVPP.

- Συγκριτικά με τα προηγούμενα πρωτεϊνικά δμ:

Η καζεΐνη με βάση τη ΜΑ κατατάσσεται σε σχέση με τα υπόλοιπα πρωτεϊνικά διαυγαστικά, στις πιο κοντινές τους περιεκτικότητες, για τα 10 κοινά σημαντικά απομακρυνθέντα φυτοφάρμακα ως εξής: ζελατίνη (45% στα 10 g/hL) > αλβουμίνη αυγού (44% στα 10 g/hL) > ιχθυόκολλα (43% στα 3 g/hL) > καζεΐνη (30% στα 20 g/hL). Με βάση τη Χ η κατάταξη μεταβάλλεται ως εξής για τις αντίστοιχες περιεκτικότητές τους: καζεΐνη > αλβουμίνη αυγού > ιχθυόκολλα > ζελατίνη (Πίνακας 9.11). Συνεπώς, η καζεΐνη κατέχει την τελευταία θέση στην σειρά αποτελεσματικότητας μεταξύ των πρωτεϊνικών δμ. Όσον αφορά τους μηχανισμούς ρόφησης παρατηρείται ότι η καζεΐνη έχει διευρυμένη ικανότητα να συγκρατεί επιλεκτικά και περισσότερο υδρόφιλα φπ. Ο μηχανισμός προσρόφησης είναι οπωσδήποτε σύνθετος, με τους πολικούς και μηχανισμούς φορτίου να είναι κυρίαρχοι (π.χ. organophosphorus, υδρόφιλα φπ), τους υδρόφοβους μηχανισμούς (η καζεΐνη έχει τον πιο υδρόφοβο χαρακτήρα από όλες τις πρωτεΐνες) να ενισχύονται επιλεκτικά για τα μικρότερου μεγέθους υδρόφοβα φπ (aldrin, trifluralin, oxyfluorfen) αλλά να υποχωρούν στην περίπτωση των υδρόφοβων και μεγάλου μεγέθους pyrethroids.

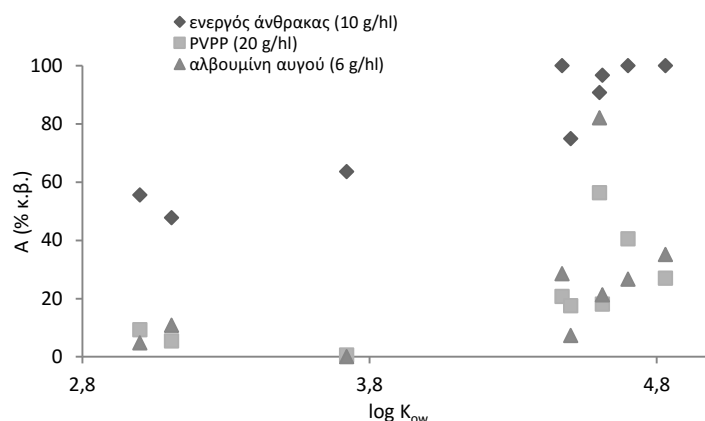
### 8.5.3 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 9 φπ)

Αύξηση της απομάκρυνσης διαπιστώνεται για όλα τα φπ και στα τρία εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα (εν. άνθρακας, PVPP, αλβουμίνη αυγού) στο μίγμα των 9 φπ έναντι του αρχικού μίγματος των 23 φπ (με αρχική περιεκτικότητα εκάστου φυτοφαρμάκου 0,1 mg/L) για την ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα των διαυγαστικών. Στο μίγμα των 9 φπ ο συνολικός αριθμός των φπ είναι πολύ μικρότερος και η συνολική αρχική περιεκτικότητα είναι μικρότερη 0,9 mg/L έναντι 2,3 mg/L του μίγματος των 23 φπ. Η διακύμανση των αυξήσεων στην απομάκρυνση (Α) είναι πολύ μεγάλη από 3% έως 101% (είτε εκφρασθεί %κβ. είτε σε προσροφημένα mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>δμ</sub>).

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ, μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου στο μίγμα των 9 φπ, δίνονται στον Πίνακα 8.42, ο συντελεστής οκτανόλης νερού log K<sub>ow</sub> (μέτρο του λόγου υδροφοβικότητας προς υδροφιλικότητα), το μοριακό βάρος, η υδατοδιαλυτότητα (μέτρο της συνάφειας με το νερό), η απομάκρυνσή των φπ (Α) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ.

Στο μίγμα των 9 φπ δε μεταβάλλεται γενικώς ουσιαστικά ούτε η τάξη μεγέθους της απομάκρυνσης ούτε η σχετική θέση στην κατάταξη των απομακρυνθέντων φπ σε κάθε διαυγαστικό μέσο σε σχέση με το μίγμα των 23 φπ, παρότι διαπιστώνεται αύξηση της απομάκρυνσής τους. Υψηλότερες απομακρύνσεις των φπ στο μίγμα των 9 παρατηρούνται κυρίως μεταξύ των πιο υδρόφοβων φπ, οι οποίες είναι αυξημένες σε σχέση με το πυκνό διάλυμα των 23 φπ (λόγω του μεγάλου ανταγωνισμού μεταξύ των φπ). Η συμπεριφορά αυτή αποκαλύπτει ότι τα υδρόφοβα διαθέτουν μεγαλύτερη ικανότητα δημιουργίας δεσμών με τα δμ σε περιβάλλον μικρότερου ανταγωνισμού. Μικρότερες απομακρύνσεις στο μίγμα των 9 φπ παρατηρούνται στα υπόλοιπα λιγότερο υδρόφοβα φπ, οι οποίες είναι επίσης αυξημένες λόγω του μικρότερου ανταγωνισμού σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ (Σχήμα 8.23). Όλα τα φπ στο μίγμα των 9 φπ πλησιάζουν σε διαφορετικό βαθμό την μέγιστη ικανότητά τους για δημιουργία πρωτογενών δεσμών με τα δμ και αποκαλύπτουν την έκταση του ανταγωνισμού στα μίγματα (βλ. 8.5.4 και 8.5.5). Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παρατηρούμενη ενίοτε αυξημένη απομάκρυνση κάθε φπ σε σχέση με εκείνη του απλού διαλύματός του (βλ. 8.5.4 και 8.5.5) αποκαλύπτει την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης μεταξύ των φπ στο μίγμα των 9 φπ.

Παρά την σε ποσοστό 61% μείωση της συνολικής ποσότητας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο μίγμα των 9 φπ έναντι του μίγματος των 23 φπ, προκαλείται μη αναλογική αύξηση της απομάκρυνσης των φπ. Έτσι, η αύξηση της μέσης απομάκρυνσης (ΜΑ) των σημαντικά απομακρυνόμενων φπ είναι 16%, 26% και 56% για τα διαυγαστικά μέσα εν. άνθρακα, PVPP και αλβουμίνη αυγού αντιστοίχως. Η αλβουμίνη αυγού φαίνεται να ακολουθεί την παραπάνω αναλογικότητα στο σύνολο των 9 φπ, η οποία όμως δεν επαληθεύεται για τα επιμέρους φπ.



**Σχήμα 8.23** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τον log K<sub>ow</sub> μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου (μίγμα 9 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Όσον αφορά στους μηχανισμούς προσρόφησης στο μίγμα των 9 φπ ισχύουν τα αναφερόμενα για το μίγμα των 23 φπ στην εισαγωγή (κεφάλαιο 8.5.1) και για τα επί μέρους διαυγαστικά. Η παρατηρούμενη αύξηση της απομάκρυνσης των φπ στο μίγμα των 9 είναι αναμενόμενη λόγω του μικρότερου αριθμού τους (9 αντί 23) και της μικρότερης συνολικής ποσότητας φπ στο διάλυμα (0,9 αντί 2,3 mg/L). Είναι φανερό ότι στο αραιότερο διάλυμα ο ανταγωνισμός μεταξύ των φπ είναι πολύ μειωμένος και συνεπώς η διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης είναι μεγαλύτερη, ώστε να έλκονται στην διεπιφάνεια μεγαλύτερες ποσότητες φπ κυρίως με πρωτογενείς δεσμούς μεταξύ φπ-επιφάνειας δμ και δευτερευόντως με δευτερογενή προσρόφηση μεταξύ των φπ. Βεβαίως, η έκταση της απομάκρυνσης κάθε φπ εξαρτάται από τη δομή και τις ιδιότητές του (log K<sub>ow</sub>, διαλυτότητα στο νερό, MB), από τη φύση του διαυγαστικού μέσου και από την ανταγωνιστικότητά του στο αραιότερο περιβάλλον.

Η σειρά αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων με βάση τη μέση απομάκρυνση (ΜΑ) των 9 φπ είναι η εξής:

ενεργός άνθρακας » αλβουμίνη αυγού > PVPP

Ειδικότερα



**Πίνακας 8.42** Απομάκρυνση φπ (Α) και μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ) των τριών διαυγαστικών μέσων μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα	φωτοπροστατευτικό προϊόν	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	μοριακό βάρος	εν. άνθρακας (10 g/hL)			PVPP (20 g/hL)			άλβουμίνη αυγού (6 g/hL)			
					A (% κ.β.)	συγκρίσεις (%)	μίγμα 9	A (% κ.β.)	συγκρίσεις (%)	μίγμα 9	A (% κ.β.)	συγκρίσεις (%)	μίγμα 9	A (% κ.β.)
azole	penconazole	3,72	73	284,2	<b>63,65</b>	9,60	0,63	0,00	-	0	0,00	-	0,00	-
dicarboximide	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>55,59</b>	26,8	9,24	6,97	-	4,75	0,85	-	0,85	-
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>100</b>	58,5	<b>27,02</b>	<b>18,11</b>	49,2	<b>35,15</b>	<b>25,99</b>	35,2	<b>25,99</b>	35,2
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>100</b>	10,0	<b>20,76</b>	<b>13,81</b>	50,3	<b>28,48</b>	<b>14,94</b>	90,6	<b>14,94</b>	90,6
n-trihalomethylthio	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>47,77</b>	100,9	5,42	0,00	-	<b>10,85</b>	0,00	-	<b>10,85</b>	-
organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>96,73</b>	2,6	<b>18,06</b>	<b>14,85</b>	21,6	<b>21,26</b>	8,07	163,4	<b>21,26</b>	163,4
organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>100</b>	47,4	<b>40,52</b>	<b>36,69</b>	10,4	<b>26,63</b>	<b>17,84</b>	49,3	<b>26,63</b>	49,3
pyrethroid	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>90,75</b>	6,4	<b>56,37</b>	<b>53,29</b>	5,8	<b>82,09</b>	<b>68,52</b>	19,8	<b>82,09</b>	19,8
strobilurin analogue	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>74,99</b>	14,6	<b>17,58</b>	<b>11,23</b>	56,5	7,35	2,77	-	7,35	-
ΜΑ					81,05	69,93	21,73	17,22		24,06	15,44		24,06	15,44
ΜΑ	σημαντικά απομακρυνθέντων φπ				81,05	69,93	30,05	24,66		34,08	31,82		34,08	31,82
Μέση αύξηση σημ. απομακρυνθ. φπ(%)						15,9			26,2					55,8

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

για τον ενεργό άνθρακα ισχύουν τα εξής:

- Η απομάκρυνση των 9 φπ ενισχύεται στο μίγμα των 9 (MA 81%) έναντι της απομάκρυνσής τους (64%) στο μίγμα των 23 φπ. Απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά και τα 9 φπ με  $\log K_{ow}$  3-4,83. Η αύξηση της απομάκρυνσης όλων των φπ οφείλεται στη μικρότερη ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ και τη μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια ανά φπ για προσρόφηση στο διαλυτικό μέσο στο αραιότερο περιβάλλον. Παρουσιάζεται πολύ υψηλή διακύμανση (2-100%) των επιμέρους αυξήσεων των φπ στο μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ. Η χωρητικότητα του εν. άνθρακα στα 10 g/hL ( $X = 2085 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στο μίγμα των 9 φπ είναι αυξημένη σε σχέση με την  $X = 1673 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  των 9 φπ στο μίγμα των 23 φπ και μειωμένη σε σχέση με τη συνολική  $X = 4257 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  στο μίγμα των 23 φπ. Με δεδομένη την ίδια ποσότητα του δμ στα δύο μίγματα και τη αρχική συνολική ποσότητα των φπ  $2635 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  στο μίγμα των 9 φπ, συμπεραίνεται ότι η συγκράτηση είναι υψηλή, αλλά δεν είναι πλήρης για όλα τα φπ, παρά τη σημαντικά αυξημένη διαθέσιμη επιφάνεια.
- Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για τον ενεργό άνθρακα στο το μίγμα των 23 φπ δηλαδή ότι οι μηχανισμοί είναι κυρίως υδρόφοβοι αλλά και πιθανόν σε μικρότερη έκταση πολικοί. (βλ. 8.5.2.1).
- Πολύ υψηλή (σχεδόν πλήρη) απομάκρυνση (MA 98%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα 5 πιο υδρόφοβα φπ δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen, tetradifon, chlorpyrifos και deltamethrin, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία Α στο μίγμα των 23 φπ (με MA 80%). Σε σύγκριση με τα απλά τους διαλύματα (Πίνακας 8.43), 3 φπ έχουν την ίδια απομάκρυνση (Α 100%), το deltamethrin δεν έχει φθάσει την μέγιστη συγκράτησή του (υποδηλώνοντας μικρό ανταγωνισμό στο μίγμα των 9) και το trifluralin έχει μικρή αυξημένη συγκράτηση (υποδηλώνοντας μικρή συνεργετική δράση). Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι τα πιο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν πρωτογενώς πολύ ισχυρούς δεσμούς με τον ενεργό άνθρακα (βλ. 8.5.4 και 8.5.5).
- Υψηλή έως μέτρια μέση απομάκρυνση (MA 61%) στο μίγμα των 9 φπ παρουσιάζουν τα 4 λιγότερο υδρόφοβα και περισσότερο υδρόφιλα φπ, δηλαδή τα vinclozolin, penconazole, trifloxystrobin και folpet, τα οποία ανήκουν στις κατηγορίες Β, Γ και Δ στο μίγμα των 23 φπ (με MA 48%). Συγκριτικά με τα αραιότερα και τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακες 8.43 και 8.44), τα 4 αυτά φπ έχουν μειωμένη ή παρόμοια απομάκρυνση υποδηλώνοντας την ανάπτυξη ανταγωνισμού και μικρής συνεργετικής δράσης με τα άλλα φπ στο μίγμα των 9 φπ. Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι τα λιγότερο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν πρωτογενώς σχετικά υψηλής ή μέτριας έντασης δεσμούς (υδρόφοβους ή/και πολικούς) στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα (βλ. Πίνακες 8.43 και 8.44).

Για το **PVPP** ισχύουν τα εξής:

- Η μέση απομάκρυνση των 9 φπ (MA 22%) στο μίγμα των 9 είναι ενισχυμένη έναντι της απομάκρυνσής τους (MA 17%) στο μίγμα των 23 φπ, λόγω της επικρατούσας μικρότερης ανταγωνιστικότητας. Τα 6 πιο υδρόφοβα (με  $\log K_{ow}$  4,47-4,83) από τα 9 φπ, που προσροφώνται σημαντικά στο PVPP, είναι τα ίδια και στα δύο μίγματα. Η θέση κατάταξης κάθε φπ παραμένει η ίδια και στα δύο μίγματα δηλαδή deltamethrin > chlorpyrifos > trifluralin > oxyfluorfen > tetradifon > trifloxystrobin > vinclozolin > folpet > penconazole. Η χωρητικότητα του PVPP για περιεκτικότητα 20 g/hL ( $X = 514 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στο μίγμα των 9 φπ είναι αυξημένη σε σχέση με την  $X = 398 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  των 9 φπ στο μίγμα των 23 και μειωμένη σε σχέση με τη συνολική  $X = 1015 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  στο μίγμα των 23 φπ. Με δεδομένη την ίδια ποσότητα του δμ στα δύο μίγματα και τη αρχική συνολική ποσότητα των φπ  $2635 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  στο μίγμα των 9 φπ, συμπεραίνεται ότι η συγκράτηση κινείται σε μέτρια έως χαμηλά επίπεδα, δηλαδή η δημιουργία δεσμών είναι περιορισμένη, παρά τη σημαντικά

αυξημένη διαθέσιμη επιφάνεια στο περιβάλλον του μικρότερου ανταγωνισμού. Είναι προφανές ότι η συγκράτηση των φπ είναι δυνατή σε ορισμένες θέσεις στη διεπιφάνεια) στις συνθήκες ισορροπίας του συστήματος (οίνου + φπ)-PVPP.

- Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για το PVPP στο μίγμα των 23 φπ, δηλαδή ότι οι μηχανισμοί είναι κυρίως υδρόφοβοι και δεσμοί υδρογόνου (παρ. 8.5.2.3) σε επιλεκτικές θέσεις στη διεπιφάνεια (μη αποκλεισμένων σε μικρότερη έκταση και άλλων πολικών δεσμών).
- Υψηλή έως μέτρια απομάκρυνση στο μίγμα των 9 φπ παρουσιάζουν τα υδρόφοβα deltamethrin και chlorpyrifos με A 56 και 41% έναντι των A 53 και 37% των 2 φπ αντιστοίχως (τα οποία ανήκουν στις κατηγορίες A και B) στο μίγμα των 23 φπ (λόγω του μικρότερου ανταγωνισμού και της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας για προσρόφηση ανά φπ στο μίγμα των 9 φπ). Η μεγαλύτερη συγκράτηση του μη υδρόφιλου deltamethrin συγκριτικά με το υδρόφιλο chlorpyrifos αποκαλύπτει την υπεροχή των υδρόφοβων δεσμών. Η πολύ μικρή αύξηση της απομάκρυνσης του chlorpyrifos από το απλό του διάλυμα φανερώνει την προσέγγιση της μέγιστης συγκράτησής του. Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι τα υδρόφοβα φπ σχηματίζουν πρωτογενώς σχετικά υψηλής ή μέτριας έντασης δεσμούς (υδρόφοβους ή/και υδρόφιλους) στην επιφάνεια του PVPP.
- Μικρή απομάκρυνση παρουσιάζουν τα 4 υδρόφοβα με μικρή υδατοδιαλυτότητα φπ, (που ανήκουν στις κατηγορίες B κυρίως και Γ του μίγματος των 23 φπ), δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen tetradifon και trifloxystrobin με MA 21% έναντι της MA 15 % για το μίγμα των 23 φπ, λόγω του μικρότερου ανταγωνισμού και της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας προσρόφησης ανά φπ. Η απομάκρυνση των ανωτέρω φπ είναι μειωμένη σε σύγκριση με εκείνη των απλών τους διαλυμάτων (η οποία παραμένει σε χαμηλά επίπεδα) και φανερώνει την ανάπτυξη ανταγωνισμού στο μίγμα των 9 φπ (βλ. Πίνακα 8.43). Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι τα υδρόφοβα φπ σχηματίζουν πρωτογενώς ασθενείς ελκτικούς δεσμούς με την επιφάνεια του πολυμερούς PVPP, το οποίο διαθέτει και υδρόφιλες ομάδες.
- Μη σημαντικές έως μηδενικές απομακρύνσεις παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ, δηλαδή τα vinclozolin, penconazole και folpet και στα 2 μίγματα, των οποίων η συνάφεια με το υδατικό οίνο δεν διαταράσσεται από την παρουσία του PVPP.

Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα, το PVPP είναι λιγότερο αποτελεσματικό όπως διαπιστώνεται και στο μίγμα των 23 φπ για το λευκό οίνο.

Για την **αλβουμίνη αυγού** ισχύουν τα εξής

- Η μέση απομάκρυνση των 9 φπ (MA 24%) στο μίγμα των 9 είναι ενισχυμένη έναντι της απομάκρυνσής τους (MA 20%) στο μίγμα των 23 φπ, λόγω της επικρατούσας μικρότερης ανταγωνιστικότητας και της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας προσρόφησης ανά φπ. Απομακρύνονται 6 φπ (έναντι 4 στο μίγμα των 23 φπ), τα οποία είναι τα πιο υδρόφοβα (με  $\log K_{ow}$  4,47-4,83). Η θέση κατάταξης κάθε φπ παραμένει η ίδια περίπου και στα δύο μίγματα δηλαδή deltamethrin > trifluralin > oxyfluorfen > chlorpyrifos > tetradifon > folpet > trifloxystrobin > vinclozolin > penconazole. Η χωρητικότητα της αλβουμίνης στα 6 g/hL ( $X = 556 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{oiv}}$ ) στο μίγμα των 9 φπ είναι αυξημένη σε σχέση με την  $X = 340 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{oiv}}$  των 9 φπ στο μίγμα των 23 και μειωμένη σε σχέση με τη συνολική  $X = 1153 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{oiv}}$  στο μίγμα των 23 φπ. Με δεδομένη την ίδια ποσότητα του δμ στα δύο μίγματα και τη αρχική συνολική ποσότητα των φπ  $2635 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{oiv}}$  στο μίγμα των 9 φπ, συμπεραίνεται ότι η συγκράτηση κινείται σε μέτρια έως χαμηλά επίπεδα, δηλαδή η δημιουργία δεσμών είναι περιορισμένη, παρά τη σημαντικά αυξημένη διαθέσιμη επιφάνεια στο περιβάλλον του μικρότερου ανταγωνισμού. Είναι προφανές ότι η συγκράτηση των φπ είναι

δυνατή σε ορισμένες θέσεις στη διεπιφάνεια) στις συνθήκες ισορροπίας του συστήματος (οίνου + φπ)-αλβουμίνης αυγού.

- Όσον αφορά στους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για την αλβουμίνη αυγού στο μίγμα των 23 φπ, δηλαδή ότι οι μηχανισμοί είναι σύνθετοι (υδρόφοβοι μηχανισμοί, δεσμοί υδρογόνου ή/και άλλοι πολικοί μηχανισμοί) (παρ. 8.5.2.4.β) σε επιλεκτικές θέσεις στη διεπιφάνεια.
- Υψηλή απομάκρυνση παρουσιάζει το υδρόφοβο pyrethroid deltamethrin με πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα (ανήκον στην κατηγορία Α στο μίγμα των 23 φπ) με Α 82% στο μίγμα των 9 φπ έναντι της Α 69% στο μίγμα των 23 φπ (λόγω του μικρότερου ανταγωνισμού και της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας προσρόφησης ανά φπ). Η απομάκρυνση αυτή είναι μειωμένη συγκριτικά με το απλό του διάλυμα και υποδηλώνει την παρουσία ανταγωνισμού και στο μίγμα των 9 φπ. Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι αναπτύσσονται πρωτογενώς ισχυροί δεσμοί (κυρίως υδρόφοβοι ή/και πολικοί) για τα πιο υδρόφοβα φπ στην επιφάνεια της αλβουμίνης.
- Μικρή απομάκρυνση παρουσιάζουν 4 υδρόφοβα μικρή υδατοδιαλυτότητα φπ, (που ανήκουν στις κατηγορίες Β και Γ του μίγματος των 23 φπ), δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen chlorpyrifos και tetradifon με ΜΑ 28% έναντι της ΜΑ 17% για το μίγμα των 23 φπ, λόγω του μικρότερου ανταγωνισμού και της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας προσρόφησης ανά φπ. Η απομάκρυνση των ανωτέρω φπ είναι γενικώς μειωμένη σε σύγκριση με εκείνη των απλών τους διαλυμάτων (η οποία παραμένει σε χαμηλά επίπεδα), δηλώνοντας την ανάπτυξη μικρού ανταγωνισμού και ελάχιστης συνεργετικής δράσης στο μίγμα των 9 φπ. Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι υδρόφοβα φπ μικρότερου ΜΒ σχηματίζουν πρωτογενώς ασθενείς ελκτικούς δεσμούς (υδρόφοβους ή/και πολικούς) σε περιορισμένη έκταση και σε ειδικές θέσεις στην επιφάνειά της αλβουμίνης αυγού.
- Μη σημαντικές έως μηδενικές απομακρύνσεις παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ, δηλαδή τα vinclozolin, penconazole και folpet στα 2 μίγματα, των οποίων η συνάφεια με το υδατικό οίνο δεν διαταράσσεται από την παρουσία της αλβουμίνης.

Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα, η αλβουμίνη αυγού είναι λιγότερο αποτελεσματική όπως διαπιστώνεται και στο μίγμα των 23 φπ για το λευκό οίνο. Συγκριτικά με το PVPP, η αλβουμίνη είναι πιο αποτελεσματική για όλα τα φπ πλην πιθανόν του chlorpyrifos όπως διαπιστώνεται και στο μίγμα των 23 φπ.

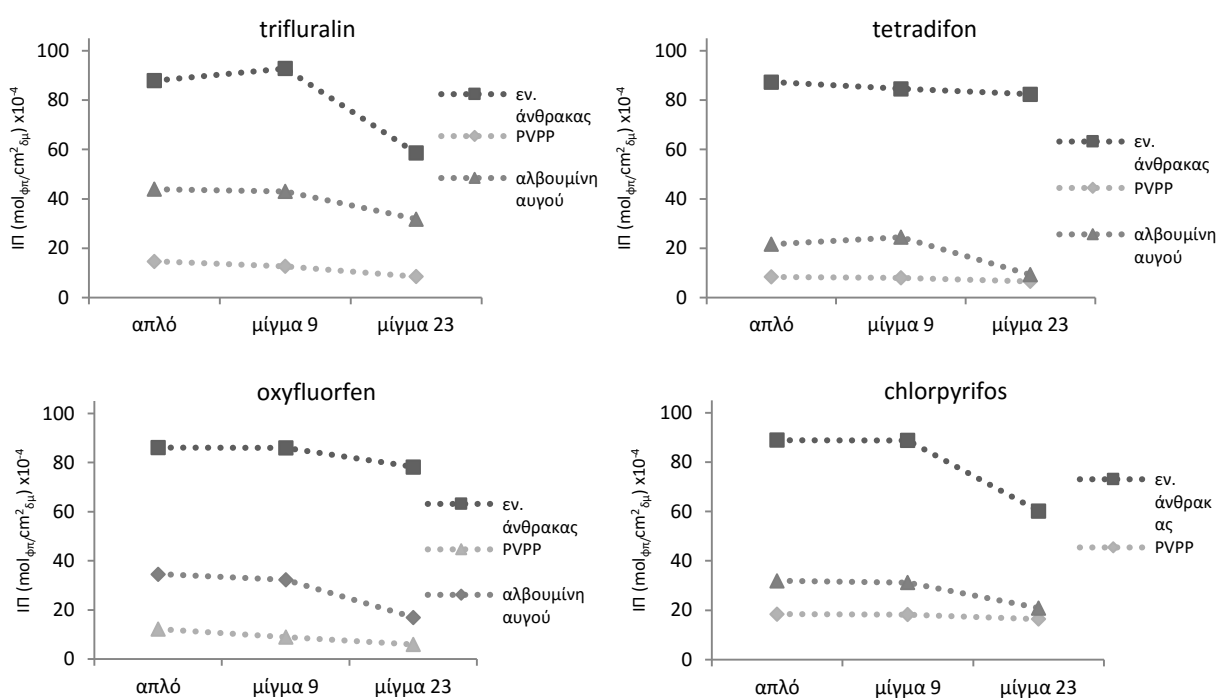
#### **8.5.4 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-απλά διαλύματα φπ)**

Στα απλά διαλύματα με αρχική περιεκτικότητα 0,1 και 0,9 mg/L για κάθε φπ (από τα 4 εξετασθέντα υδρόφοβα chlorpyrifos, oxyfluorfen, tetradifon, trifluralin), για τα 3 διαυγαστικά μέσα (ενεργό άνθρακα, PVPP και αλβουμίνη αυγού), παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης (Α % κ.β.) κάθε φπ με την μείωση της περιεκτικότητάς του στο διάλυμα για την ίδια ποσότητα διαυγαστικού στα δύο διαλύματα.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των εξετασθέντων δμ με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ, μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με απλά διαλύματα τεσσάρων φπ, δίδονται στον Πίνακα 8.43 ο συντελεστής οκτανόλης νερού  $\log K_{ow}$  (μέτρο του λόγου υδροφοβικότητας προς υδροφιλικότητα), η υδατοδιαλυτότητα (μέτρο της συνάφειας με το νερό), το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (Π) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ.

Η απομάκρυνση κάθε φπ από το απλό του διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) μετά τη διαύγαση αποτελεί την «καθαρή απομάκρυνσή» του σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον.

Γενικώς, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση κάθε φπ από τα 4 είναι μεγαλύτερη στο απλό του διάλυμα και βαίνει μειούμενη στο μίγμα των 9 φπ και περισσότερο στο μίγμα των 23 φπ με τη ίδια περιεκτικότητα κάθε φπ (Σχήμα 8.24). Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας για κάθε φπ, που προκύπτει από την απουσία ανταγωνιστικότητας στα απλά διαλύματα. Η ανταγωνιστικότητα αυξάνεται στα περισσότερο πυκνά μίγματα, καθώς η παρουσία μεγαλύτερου αριθμού φπ και υψηλότερη συνολική ποσότητα παρεμποδίζουν την προσέγγιση της «καθαρής απομάκρυνσης» κάθε φπ. Μικρή εξαίρεση παρατηρείται (και επισημαίνεται για κάθε διαυγαστικό μέσο), δηλαδή αύξηση της απομάκρυνσης ενός φπ στα μίγματα σε σχέση με το απλό του διάλυμα, που αποδίδεται σε συνεργετική δράση των συνυπαρχόντων φπ. Βεβαίως, η έκταση της απομάκρυνσης κάθε φπ καθορίζεται από τη δομή και τις ιδιότητές του ( $\log K_{ow}$ , διαλυτότητα στο νερό, MB κλπ.), από τη φύση του διαυγαστικού μέσου και το περιβάλλον του λευκού οίνου. Τις υψηλότερες μεταβολές (%) στην απομάκρυνση (Α) στα απλά διαλύματα σε σχέση με τα πυκνότερα (9 και 23 φπ) δείχνουν τα φπ που έχουν μικρές ή μέτριες απομακρύνσεις στα πυκνά τους διαλύματα. Ωστόσο, δε μεταβάλλεται γενικώς ουσιαστικά ούτε η τάξη μεγέθους της απομάκρυνσης των φπ, με συνέπεια να διατηρείται η σχετική θέση απομάκρυνσης στην κατάταξη των φπ σε κάθε διαυγαστικό μέσο. Μηδενικές ή πολύ μικρές αυξήσεις στα απλά διαλύματα παρατηρούνται για τα φπ με υψηλές απομακρύνσεις στα πυκνά διαλύματα.



**Σχήμα 8.24** Επίδραση της ανταγωνιστικότητας στην ικανότητα προσρόφησης (IP) των φπ για τα 4 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) στο λευκό οίνο

**Πίνακας 8.43** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΠΠ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων των τεσσάρων φπ (ΜΑ και ΜΠ) τριών διαυαστικών μέσων μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

διαυαστικό μέσο	ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	μοριακό βάρος	Α		συγκρίσεις μεταβολή (%)				III		συγκρίσεις μεταβολή (%)									
						(%)	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα										
						9	23	0,1 mg/L (i)	0,1 mg/L (ii)	0,1 mg/L (iii)	0,1 mg/L (iv)	0,1 mg/L (i')	0,1 mg/L (ii')	0,1 mg/L (iii')	0,1 mg/L (iv')	i'- ii'	i'- iii'	i'- iv'	iii'- ii'				
ενεργός άνθρακας (10 g/hL)		trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>63,11</b>	<b>100</b>	<b>94,74</b>	<b>86,67</b>	<b>100</b>	9,3	-5,3	50,1	13,3	87,9	723,8	92,8	58,56	723,4	-5,3	50,1	680,0	
		oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>90,93</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	0	0	10,0	0	86,1	774,3	86,0	78,2	799,3	0,1	10,1	800,3	
		tetradifon	4,61	0,078	356	<b>96,82</b>	<b>100</b>	<b>96,82</b>	<b>96,73</b>	<b>94,25</b>	3,3	3,4	6,1	-0,1	87,3	761,6	84,6	82,4	772,4	3,2	5,9	800,2	
		chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	0	0	47,4	0	88,9	798,8	88,8	60,2	798,5	0,1	47,7	799,5	
ΜΑ ή ΜΠ						98,69	95,87	99,18	88,25					87,6	764,6	88,1	78,4						
PVPP (20 g/hL)		trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>18,11</b>	<b>27,02</b>	<b>31,6</b>	<b>27,37</b>	<b>18,11</b>	15,5	17,0	74,5	-1,3	14,7	115,3	12,7	8,5	684,4	15,7	72,9	807,9	
		oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>13,81</b>	<b>20,76</b>	<b>28,32</b>	<b>11,34</b>	<b>20,76</b>	149,736,4	105,145,4	12,2	44,4	9,0	6,0	263,9	35,6	103,3393,3				
		tetradifon	4,61	0,078	356	<b>18,8</b>	<b>13,04</b>	<b>18,06</b>	<b>14,85</b>	<b>44,2</b>	4,1	26,6	27,8	8,4	51,9	8,0	6,6	517,9	5,0	27,3	548,8		
		chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>41,11</b>	<b>38,54</b>	<b>40,52</b>	<b>36,69</b>	<b>6,7</b>	1,5	12,0	4,9	18,4	155,3	18,2	16,4	744,0	1,1	12,2	753,3		
ΜΑ ή ΜΠ						29,96	22,57	26,59	20,87					13,4	91,7	12,0	9,4						
αλβουμίνη αγού (6 g/hL)		trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>35,93</b>	<b>30,13</b>	<b>35,15</b>	<b>25,99</b>	<b>19,2</b>	2,2	38,2	14,3	43,9	332,1	43,0	31,8	656,5	2,1	38,1	672,3		
		oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>30,38</b>	<b>21,48</b>	<b>28,48</b>	<b>14,94</b>	<b>41,4</b>	6,7	103,324,6	34,6	219,4	32,3	17,0	534,1	7,1	103,5579,3				
		tetradifon	4,61	0,078	356	<b>18,75</b>	<b>14,36</b>	<b>21,26</b>	<b>8,07</b>	<b>30,6</b>	-11,8	132,332,5	21,6	149,0	24,5	9,3	589,8-11,8	8132,3508,2					
		chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>27,24</b>	<b>19,13</b>	<b>26,63</b>	<b>17,84</b>	<b>42,4</b>	2,3	52,7	28,2	31,9	201,7	31,2	20,9	532,3	2,2	52,6	546,5		
ΜΑ ή ΜΠ						28,08	21,28	27,88	16,71					33,0	225,6	32,8	19,8						

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Οι μικρότερες A (% κ.β.) στο πυκνότερο διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,9 mg/L) σε σχέση με το αραιότερο (0,1 mg/L) δείχνουν ότι η A γενικώς μειώνεται αυξανόμενης της περιεκτικότητας κάθε φπ. Ωστόσο, η προσροφούμενη ποσότητα φπ ( $\text{III mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) στο πυκνό διάλυμα είναι μεγαλύτερη από εκείνη του αραιού. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη, επειδή η αρχική ποσότητα κάθε φπ είναι αυξημένη στο πυκνότερο διάλυμα στις συνθήκες ισορροπίας του καθαρού διαλύματος (οίνου + φπ)-δμ. Αυτό σημαίνει ότι στη μικρότερη περιεκτικότητα κάθε φπ είτε δεν έχουν εξαντληθεί οι θέσεις συγκράτησης στην επιφάνεια, είτε ή κύρια προσρόφηση του συνοδεύεται από προσροφήσεις σε πολλαπλά στρώματα (παρατηρείται δηλαδή ένα είδος «εξαλάτωσης»). Η «καθαρή απομάκρυνση» για κάθε περιεκτικότητα ενός φπ και με δεδομένη την περιεκτικότητα του δμ είναι διαφορετική και εξαρτάται από το είδος του φπ και του δμ στις συνθήκες ισορροπίας του διφασικού συστήματος (λευκού οίνου+φπ)-δμ. Η III αποτελεί μέτρο της ικανότητας κάθε δμ για προσρόφηση ενός φπ και μέτρο για σύγκριση της αποτελεσματικότητας των δμ. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η τιμή της  $(\text{III})_{0,9}$  είναι μικρότερη ή ίση με  $9x(\text{III})_{0,1}$  για τα απλά διαλύματα. Όταν η  $(\text{III})_{0,9}$  πλησιάζει ή είναι ίση με την  $9x(\text{III})_{0,1}$  σημαίνει ότι η προσρόφηση κινείται στο αρχικό ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης συγκράτησης των φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας στο απλό διάλυμα. Στην περίπτωση που η τιμή  $(\text{III})_{0,9}$  είναι μικρότερες από τις αναλογικές σημαίνει ότι η προσρόφηση προσεγγίζει ή ότι έχει φτάσει στο μέγιστο επίπεδο της καμπύλης συγκράτησης των φπ συναρτήσει της αρχικής του περιεκτικότητας στο απλό διάλυμα.

Όσον αφορά τους μηχανισμούς προσρόφησης ισχύουν όσα αναφέρονται στην εισαγωγή της διαύγασης του λευκού οίνου (κεφ. 8.5.1) και στις επιμέρους παραγράφους για κάθε μίγμα και διαυγαστικό μέσο.

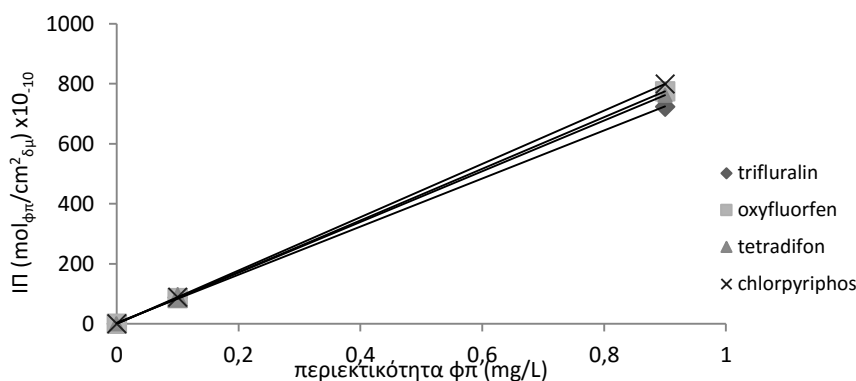
Η σειρά αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων με βάση την απομάκρυνση (A) των τεσσάρων φπ για τα απλά διαλύματα είναι η εξής:  
ενεργός άνθρακας » PVPP  $\geq$  αλβουμίνη αυγού.

Η παραπάνω κατάταξη όμως με βάση την III ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) μεταβάλλεται ως εξής:  
ενεργός άνθρακας » αλβουμίνη αυγού > PVPP.

Ειδικότερα:

- Ο **ενεργός άνθρακας** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9 mg/L, πολύ υψηλές μέσες απομακρύνσεις για τα υδρόφοβα φπ (MA 99 και 96% αντιστοίχως) και γι αυτό η μέση αύξηση στο ποσοστό απομάκρυνσης είναι πολύ μικρή (3%). Τρία φπ εμφανίζουν πλήρη απομάκρυνση στα απλά διαλύματα (απουσία ανταγωνισμού), η οποία είναι υψηλότερη από τα πυκνότερα μίγματα των 9 και 23 φπ. Εξάιρεση αποτελεί το trifluralin, με λίγο μικρότερη προσρόφηση 95% στο απλό του διάλυμα μειωμένη έναντι του μίγματος των 9 φπ, αλλά αρκετά αυξημένη έναντι του μίγματος των 23. Η συμπεριφορά αυτή αποκαλύπτει την ανάπτυξη δευτερογενούς προσρόφησης (συνεργετικής δράσης) για το trifluralin στο μίγμα των 9 φπ και την παρουσία ανταγωνισμού στο μίγμα των 23 φπ.

Ο ενεργός άνθρακας χαρακτηρίζεται από «αναλογική συμπεριφορά» για κάθε φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος δηλαδή αναλογικά αυξημένη απομάκρυνση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 8.25).

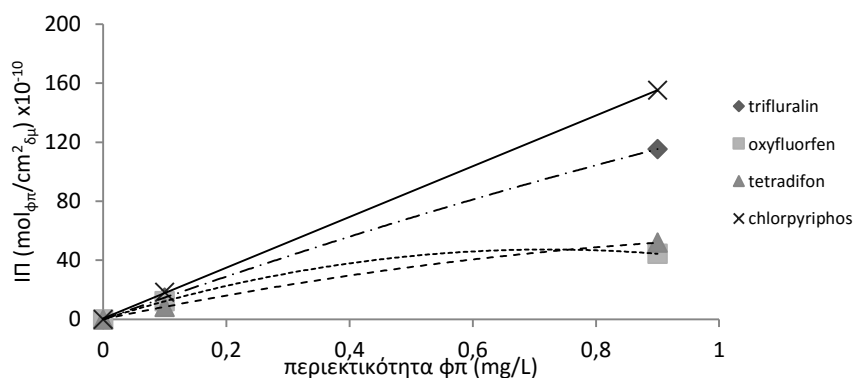


**Σχήμα 8.25** Επίδραση της αρχικής περιεκτικότητας κάθε φπ στην ικανότητα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα (10 g/hL) από τα απλά διαλύματα μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου

- Το **PVPP** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) μέτριες έως μικρές (41-19%) απομακρύνσεις (A) και ισχύουν τα σχόλια της γενικής ανωτέρω παραγράφου, δηλαδή αύξηση της απομάκρυνσης ή της ικανότητας προσρόφησης κάθε φπ στο απλό του διάλυμα σε σχέση με τα μίγματα. Παρατηρείται επίσης ότι η σειρά κατάταξης των φπ με βάση την απομάκρυνση (A %) ή την ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ mol<sub>φπ</sub>/g<sub>δμ</sub>) παραμένει γενικώς ίδια στα απλά διαλύματα και στα μίγματα, δηλαδή chlorpyrifos > trifluralin > oxyfluorfen > tetradifon. Η ίδια σειρά κατάταξης συνηγορεί στη βασιμότητα του ισχυρισμού ότι κάθε ένα από τα 4 φπ καταλαμβάνει συγκεκριμένες θέσεις (στα πλαίσια του ανταγωνισμού με τα άλλα φπ) στην επιφάνεια του PVPP.

Είναι φανερό ότι οι αναπτυσσόμενοι μηχανισμοί στα απλά διαλύματα καθενός από τα 4 φπ δεν επιτρέπουν πολύ μεγαλύτερες απομακρύνσεις τους σε σύγκριση με τα μίγματά τους για την ίδια περιεκτικότητα του PVPP. Επίσης, από τη σύγκριση της απομάκρυνσης για κάθε φπ στα απλά διαλύματα και στα μίγματα, επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη ανταγωνισμού και η απουσία συνεργετικών δράσεων.

Το PVPP χαρακτηρίζεται από «μη αναλογική συμπεριφορά» για τα 3 φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος δηλαδή μη αναλογικά αυξημένη απομάκρυνση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 8.26). «Αναλογική συμπεριφορά» δείχνει το chlorpyrifos.



**Σχήμα 8.26** Επίδραση της αρχικής περιεκτικότητας κάθε φπ στην ικανότητα προσρόφησης του (ΙΠ) στον PVPP (20 g/hL) από τα απλά διαλύματα μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου

- Η **αλβουμίνη αυγού** παρουσιάζει στο απλό διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) μέτριες έως μικρές (36%-19%) απομακρύνσεις (A) και ισχύουν τα σχόλια της γενικής ανωτέρω

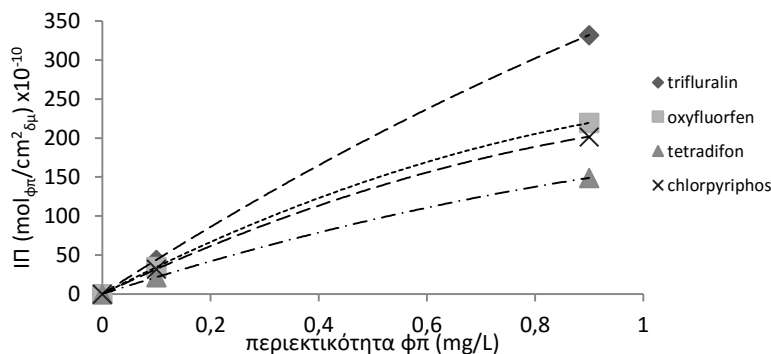


παραγράφου, δηλαδή αύξηση της απομάκρυνσης ή της ικανότητας προσρόφησης κάθε φπ στο απλό του διάλυμα σε σχέση με τα μίγματα. Όλα τα φπ έχουν παραπλήσιες απομακρύνσεις (απόκλιση 4-13%) στα απλά διαλύματά τους και στο μίγμα των 9, δηλαδή προσεγγίζουν τη μέγιστη προσρόφησης στο απλό διάλυμα στις συνθήκες ισορροπίας του συστήματος (οίνου+1 φπ)-αλβουμίνης αυγού. Σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ η Α είναι μεγαλύτερη. Παρατηρείται επίσης ότι η σειρά κατάταξης των φπ με βάση την απομάκρυνση (Α %) ή την ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\text{δμ}}$ ) παραμένει γενικώς ίδια στα απλά διαλύματα και στα μίγματα: trifluralin > oxyfluorfen > chlorpyrifos > tetradifon. Η ίδια σειρά κατάταξης συνηγορεί στη βασιμότητα του ισχυρισμού ότι κάθε ένα από τα 4 φπ καταλαμβάνει συγκεκριμένες θέσεις (στα πλαίσια του ανταγωνισμού με τα άλλα φπ) στην επιφάνεια της αλβουμίνης. Είναι φανερό ότι οι αναπτυσσόμενοι μηχανισμοί στα απλά διαλύματα των 4 φπ για την αλβουμίνη δεν επιτρέπουν πολύ μεγαλύτερες απομακρύνσεις τους σε σύγκριση με τα μίγματά τους. Επίσης, από τη σύγκριση της απομάκρυνσης για κάθε φπ στα απλά διαλύματα και στα μίγματα, επιβεβαιώνεται η παρουσία ανταγωνισμού και πιθανόν μικρή ανάπτυξη συνεργετικών δράσεων (π.χ. tetradifon).

Η αλβουμίνη αυγού χαρακτηρίζεται από «μη αναλογική συμπεριφορά» για όλα τα φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος δηλαδή μη αναλογικά αυξημένη απομάκρυνση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 8.27).

### 8.5.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 5 φπ)

Στο απλό τους διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L) τα 5 φυτοφάρμακα (τα υδρόφοβα deltamethrin και trifloxystrobin και τα σχετικά υδρόφιλα folpet, penconazole, και vinclozolin) έχουν της ίδιας τάξης μεγέθους απομάκρυνση (Α % κ.β.) με εκείνη του μίγματος των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο). Φαίνεται ότι η παρουσία των άλλων φυτοφαρμάκων στο μίγμα των 5 φπ δεν επηρεάζει σημαντικά τις επιμέρους απομακρύνσεις και στα δύο διαυγαστικά μέσα. Γενικώς, παρατηρείται στο μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) ότι η απομάκρυνση (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) κάθε φπ από τα 5 είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με τα πυκνότερα μίγματα και βαίνει μειούμενη στο μίγμα των 9 και περισσότερο στο μίγμα των 23 φπ. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη λόγω της μικρότερης ανταγωνιστικότητάς τους στο αραιότερο μίγμα σε σχέση με τα συνυπάρχοντα άλλα φπ στα πυκνότερα μίγματα, τα οποία παρεμποδίζουν την προσρόφησης τους στην επιφάνεια του διαυγαστικού μέσου.



**Σχήμα 8.27** Επίδραση της αρχικής περιεκτικότητας κάθε φπ στην ικανότητα προσρόφησης του (ΙΙΙ) στην αλβουμίνη αυγού (6 g/hL) από τα απλά διαλύματα μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου

Τα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L) κάθε φπ δεν είναι δυνατόν να συγκριθούν με τα μίγματα όπου η αρχική περιεκτικότητα κάθε φπ είναι 0,1 mg/L. Είναι δυνατόν όμως να πιθανολογηθεί, με βάση τα αποτελέσματα για τα απλά διαλύματα των 4 φπ (βλ 8.5.4), ότι η άγνωστη «καθαρή» απομάκρυνση (Α) στο απλό διάλυμα κάθε φπ με αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L θα είναι γενικώς μεγαλύτερη ή ίση με εκείνη του πυκνότερου απλού του διαλύματος (0,5 mg/L) και των μιγμάτων του. Σε σύγκριση με τα απλά τους διαλύματα, φαίνεται ότι η απομάκρυνση κάθε φπ στο μίγμα των 5 προσεγγίζει τη μέγιστη απομάκρυνσή του από το απλό διάλυμα και στα δύο διαυγαστικά μέσα.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας του ενεργού άνθρακα και της αλβουμίνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ, μετά τη διαύγαση του λευκού οίνου στο μίγμα των 5 φπ και στα απλά διαλύματα, δίδονται στον Πίνακα 8.44 ο συντελεστής οκτανόλης νερού (log  $K_{ow}$ ) η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, απομάκρυνση και οι μέσες απομακρύνσεις των φπ (Α και ΜΑ), η ικανότητα προσρόφησης και οι μέσες τιμές τους (ΙΙΙ και ΜΙΙΙ) και η χωρητικότητα των μιγμάτων (ΣΙΙΙ) σε σύγκριση με το μίγμα των 9 και 23 φπ.

Μεταξύ των διαυγαστικών μέσων ο ενεργός άνθρακας αποδεικνύεται πολύ αποτελεσματικότερος από την αλβουμίνη για όλα τα φπ, πλην του deltamethrin όπου και τα 2 δμ έχουν παραπλήσια αποτελεσματικότητα.

Όσον αφορά τους μηχανισμούς προσρόφησης ισχύουν όσα αναφέρονται στην εισαγωγή της διαύγασης του λευκού οίνου (βλ. 8.5.1) και στις επιμέρους παραγράφους για κάθε μίγμα και διαυγαστικό μέσο.

Ειδικότερα:

Ο **ενεργός άνθρακας** στο μίγμα των 5 φυτοφαρμάκων (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L εκάστου φπ) παρουσιάζει αυξημένη μεγάλη μέση απομάκρυνση (Α) 71% και σε ορισμένα φπ σημαντικά αυξημένη Α (π.χ. folpet) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 φπ και 23 φπ. Στο μίγμα των 5 φπ η σειρά απομάκρυνσης των φπ έχει ως εξής:

deltamethrin > trifloxystrobin > folpet > penconazole > vinclozolin.

Η σειρά παραμένει ίδια και στα πυκνότερα μίγματα των 9 και 23 φπ με μόνη διαφορά ότι το folpet είναι τελευταίο στην κατάταξη λόγω της μεγαλύτερης ευαισθησίας του στον ανταγωνισμό στα πυκνά διαλύματα. Παρατηρείται ότι η Α κάθε φπ στα μίγματα των 5 και 9 φπ δεν διαφέρει σημαντικά (πλην του folpet). Το γεγονός αυτό σημαίνει ότι (παρά το μικρότερο ανταγωνισμό στο αραιότερο διάλυμα) η προσρόφηση κάθε φπ πλησιάζει τη μέγιστη, η οποία πραγματοποιείται σε ορισμένες θέσεις στην επιφάνεια του διαυγαστικού μέσου και για τα δύο μίγματα. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται και στο απλό διάλυμα κάθε φπ, όπου η Α είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Στην περίπτωση του folpet, η μεγάλη αύξηση της Α ερμηνεύεται από το μικρότερο ανταγωνισμό στο αραιό διάλυμα και τη μικρότερη υδατοδιαλυτότά του σε σχέση με τα άλλα υδρόφιλα φπ.

Η **αλβουμίνη αυγού** στο μίγμα των 5 φυτοφαρμάκων (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L κάθε φπ) παρουσιάζει μεγάλη απομάκρυνση για το υδρόφοβο deltamethrin και μικρές έως μηδενικές Α για τα υπόλοιπα φπ. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το deltamethrin με Α 85% στο μίγμα των 5 φπ, λίγο αυξημένη (Α 82%) σε σχέση με το μίγμα των 9 φπ (φανερώνοντας ότι κινείται στη μέγιστη απομάκρυνσή του) και περισσότερο αυξημένη (Α 69%) σε σχέση με το μίγμα των 23 φπ. Στο μίγμα των 5 φπ η κατάταξη των φπ με βάση τη Α μετά τη διαύγαση με αλβουμίνη, η οποία παραμένει ίδια και στα πυκνότερα μίγματα των 9 και 23 φπ, έχει ως εξής: deltamethrin >> folpet > trifloxystrobin > vinclozolin > penconazole.

Η ανωτέρω κατάταξη επιβεβαιώνεται και στα απλά διαλύματα των 5 φπ.

**Πίνακας 8.44** Απομάκρυνση και μέση ικανότητα απομάκρυνσης (Π, ΜΠ) και συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) του ενεργού άνθρακα και της αλβουμίνης αγγού μετά τη διαόγωση του λευκού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και με τα 5 απλά διαλύματα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

δμ	ομάδα φπ	φπ	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	Α				Π				συγκρίσεις μεταβολή (%)				
						% κ.β.				συγκρίσεις μεταβολή (%)					III			
						απλό	μίγμα	9	23	απλό	μίγμα	5	9		23	απλό	μίγμα	5
						απλό	μίγμα	9	23	απλό	μίγμα	5	9	23	iii'-ii'			
						mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L			
						(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(i')	(ii')	(iii')	(iv')					
ενεργός άνθρακας (10 g/hL)	penconazole	3,72	73	284,2	<b>62,14</b>	<b>63,75</b>	<b>63,65</b>	<b>58,07</b>	2,6	0,2	340,2	69,7	69,7	63,6	388,1	0,0		
	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>56,45</b>	<b>59,27</b>	<b>55,59</b>	<b>43,85</b>	5,0	6,6	270,9	64,4	60,5	47,7	320,7	6,4		
	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>70,41</b>	<b>67,69</b>	<b>47,77</b>	<b>23,78</b>	-3,9	41,7	369,3	70,9	50,1	25,0	420,9	41,5		
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>94,69</b>	<b>93,24</b>	<b>90,75</b>	<b>85,27</b>	-1,5	2,7	291,6	57,3	55,9	52,5	408,9	2,5		
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>69,58</b>	<b>72,99</b>	<b>74,99</b>	<b>65,43</b>	4,9	-2,7	265,0	55,7	57,1	49,8	375,8	-2,5		
	ΜΑ ή ΜΠΠ				70,65	71,39	66,55	55,28			307,4	63,6	58,7	47,7				
	ΣΠΠ										318	293,3	238,6					
αλβουμίνη αγγού (6 g/hL)	penconazole	3,72	73	284,2	1,35	4,68	0	0	-	-	9,8	6,9	0	0	-	-		
	vinclozolin	3	2,6	286,1	0	9,55	4,75	0,85	-	101,1	0	13,7	6,8	1,2	-	101,5		
	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>13,72</b>	<b>15,93</b>	<b>10,85</b>	0	16,1	46,8	94,9	22,1	15	0	329,4	47,3		
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>89,45</b>	<b>84,76</b>	<b>82,09</b>	<b>68,52</b>	-5,2	3,3	363,5	68,9	66,7	55,7	427,6	3,3		
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>11,64</b>	9,73	7,35	2,77	-16,4	32,4	58,6	9,8	7,4	2,8	498	32,4		
	ΜΑ ή ΜΠΠ				23,23	24,93	21,01	14,43			105,4	24,3	19,2	11,9				
	ΣΠΠ										121,4	95,9	59,7					

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστική σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9. ΔΙΑΥΓΑΣΗ ΕΡΥΘΡΟΥ ΟΙΝΟΥ (Αποτελέσματα-Επεξεργασία-Εμβάθυνση)

### 9.1 Διαύγαση ερυθρού οίνου-μίγμα 23 φπ

Αρχικά, διεξήχθη σειρά πειραμάτων διαύγασης του ερυθρού οίνου, ποικιλίας Αγιορείτικου, στο οποίο προστέθηκε μίγμα 23 φπ, με περιεκτικότητα 0,1 mg/L έκαστο φπ και κατάλληλες ποσότητες διαυγαστικού μέσου. Μετά την ανάδευση ο οίνος παρέμεινε σε σκοτεινό μέρος για 48 ώρες για την ολοκλήρωση της διαδικασίας της διαύγασης, όπως περιγράφεται στο Κεφάλαιο 6.5.2.

#### 9.1.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διαύγασης του ερυθρού οίνου, εμβολιασμένου με 23 φπ, με χρησιμοποίηση 7 διαυγαστικών μέσων προέκυψαν από τον προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ με GC-ECD σε συνδυασμό με SPE (βλ. Κεφάλαιο 6). Από χημική άποψη τα 23 φπ ανήκουν σε 12 ομάδες και τα 7 εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα είναι ανόργανα (2) και οργανικά (5). Τα **υπολείμματα** (mg/L) των φπ στον ερυθρό οίνο από το μίγμα των 23 με τη χρησιμοποίηση κάθε διαυγαστικού μέσου στην ελάχιστη συνιστώμενη και μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα, δίνονται στον Πίνακα 9.1.

Η **απομάκρυνση** (A % κ.β.) εκάστου φπ σε σχέση με το μάρτυρα βασίζεται στο μέσο όρο των μετρήσεων της απομάκρυνσης κάθε φπ ( $\overline{\mu_{\phi\pi}}$ ), που υπολογίζεται από την εξίσωση 8.1 και δίνεται στον Πίνακα 9.2. Με έντονη γραφή στον Πίνακα 9.2 δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

Παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε διαυγαστικού μέσου τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους. Είναι φανερό ότι για όλα τα διαυγαστικά μέσα παρατηρείται μεγαλύτερη A για κάθε φυτοφάρμακο στη μεγάλη περιεκτικότητα του διαυγαστικού μέσου σε σύγκριση με τη μικρή.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το φυτοφάρμακο **dichlofluanid** (της ομάδας N-trihalomethylthio), σε αντίθεση με τα υπόλοιπα φπ τα οποία παρουσίασαν διαφοροποιημένες απομακρύνσεις στα διάφορα διαυγαστικά, έδειξε πλήρη απομάκρυνση μετά τη διαύγαση με όλα τα διαυγαστικά μέσα αλλά και στο μάρτυρα (που δεν περιείχε διαυγαστικό). Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε στη διάσπασή του στο διάλυμα του ερυθρού οίνου (pH = 3,48) είτε στη δημιουργία συμπλόκων, πλειάδων-ligands (clusters) ή άλλων μορφών με χρωστικές ή άλλες προσμίξεις του ερυθρού οίνου. Παρόμοια συμπεριφορά του παραπάνω φυτοφαρμάκου δεν παρατηρήθηκε στο λευκό οίνο (pH = 3,26). Για τον υπολογισμό των μέσων όρων των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ στους Πίνακες 9.4-9.10 δε συμπεριλαμβάνεται το dichlofluanid.

**Πίνακας 9.1** Υπολείμματα (mg/L) των φπ μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μύγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Φυτοπροστατευτικό Προϊόν	ενεργός άνθρακας 50 g/hL	ενεργός άνθρακας 10 g/hL	μπεντο-νίτης 100 g/hL	μπεντο-νίτης 25 g/hL	PVPP 70 g/hL	PVPP 20 g/hL	ζελατίνη 10 g/hL	ζελατίνη 3 g/hL	αλβουμίνη 10 g/hL	αλβουμίνη 6 g/hL	ιχθύ-κόλλα 3 g/hL	ιχθύ-κόλλα 1 g/hL	καζεΐνη 60 g/hL	καζεΐνη 20 g/hL
aldrin	* δ.α.	* 0,019	0,062	0,071	* 0,038	* 0,053	* 0,037	* 0,049	0,045	0,046	0,060	0,068	0,060	0,057
bifenthrin	δ.α.	δ.α.	* 0,055	* 0,065	* 0,031	* 0,045	* 0,019	* 0,043	0,031	0,033	0,064	0,076	0,086	0,082
bromophos	* δ.α.	* 0,007	0,088	0,093	0,071	0,070	0,075	0,080	0,078	0,083	0,084	0,083	* 0,059	* 0,068
chlorpyrifos	* δ.α.	* 0,023	0,090	0,094	0,072	0,073	0,074	0,080	0,087	0,084	0,084	0,083	0,063	0,067
cyfluthrin	* δ.α.	* 0,052	0,076	0,083	* 0,044	* 0,056	* 0,031	* 0,045	0,031	0,033	0,075	0,073	0,074	0,072
deltamethrin	* 0,007	* 0,034	0,066	0,077	* 0,041	* 0,058	* 0,025	* 0,051	0,028	0,032	0,070	0,074	0,080	0,081
dichlobenil	* 0,003	* 0,054	0,105	0,102	0,089	0,090	0,100	0,104	0,097	0,098	0,091	0,094	0,109	0,111
dichlofluanid	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
fenarimol	* 0,048	* 0,104	0,107	0,105	* 0,090	* 0,100	0,106	0,111	0,103	0,103	0,104	0,101	0,103	0,108
fenhexamid	* 0,049	* 0,090	0,103	0,106	0,094	0,093	0,100	0,105	0,098	0,099	0,097	0,098	0,101	0,102
flucythrinate	* δ.α.	* 0,046	0,072	0,076	* 0,043	* 0,053	* 0,031	* 0,054	0,032	0,033	0,084	0,090	0,080	0,073
folpet	* 0,028	* 0,090	0,103	0,109	0,104	0,102	0,104	0,104	0,105	0,106	0,106	0,102	0,103	0,111
hexaconazole	* 0,038	* 0,088	0,110	0,105	0,096	0,095	0,108	0,112	0,098	0,102	0,107	0,106	0,107	0,113
kresoxim-methyl	* 0,030	* 0,093	0,108	0,101	0,107	0,104	0,105	0,109	0,104	0,103	0,103	0,102	0,104	0,103
lindane	* 0,019	* 0,081	0,108	0,109	0,095	0,094	0,096	0,100	0,097	0,100	0,098	0,097	* 0,088	* 0,098
myclobutanil	* 0,045	* 0,088	0,097	0,094	0,094	0,098	0,106	0,106	0,097	0,102	0,097	0,097	0,104	0,110
oxyfluorfen	* δ.α.	* 0,035	0,097	0,099	0,083	0,084	* 0,084	* 0,090	0,083	0,087	0,093	0,092	* 0,066	* 0,078
penconazole	* 0,024	* 0,074	0,108	0,105	0,091	0,099	0,097	0,104	0,098	0,105	0,104	0,102	0,096	0,101
procyimidone	* δ.α.	* 0,080	0,105	0,103	0,099	0,097	0,063	0,068	0,073	0,080	0,070	0,073	0,103	0,103
tetradifon	* δ.α.	* 0,033	0,106	0,108	0,090	0,085	0,092	0,096	0,092	0,093	0,095	0,092	* 0,069	* 0,086
trifloxystrobin	* 0,036	* 0,082	0,106	0,100	0,094	0,097	0,098	0,101	0,103	0,100	0,108	0,103	* 0,084	* 0,101
trifluralin	* 0,005	* 0,070	* 0,084	* 0,091	0,072	0,074	0,065	0,072	* 0,069	* 0,075	0,080	0,082	0,057	0,064
vinclozolin	* 0,019	* 0,083	0,112	0,110	0,092	0,095	0,098	0,101	0,100	0,101	0,101	0,098	0,093	0,102

\* δηλώνει σημαντική διαφορά της παραμενούσης περιεκτικότητας του φπ μετάξυ μέγιστης και ελάχιστης περιεκτικότητας του ίδιου διαγνωστικού σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγνωσμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05. δ.α. δεν ανιχνεύθηκε

**Πίνακας 9.2** Απομάκρυνση Α (% κ.β.) μετά τη διάγνωση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ ορχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	ενεργός άνθρακας 50 g/hL	ενεργός άνθρακας 10 g/hL	μπεντο- νίτης 100 g/hL	μπεντο- νίτης 25 g/hL	PVPP 70 g/hL	PVPP 20 g/hL	ζελατινή 10 g/hL	ζελατινή 3 g/hL	άλβουμίν η αυγού 10 g/hL	άλβουμίν αυγού 6 g/hL	ιχθό- κολλα 3 g/hL	ιχθό- κολλα 1 g/hL	καζέϊνη 60 g/hL	καζέϊνη 20 g/hL
amide	fenhexamid	<b>51,49</b>	<b>10,03</b>	0	0	5,83	6,71	0,16	0	2,13	1,48	3,12	2,28	0	0
	hexaconazole	<b>61,62</b>	<b>12,14</b>	0	0	4,34	4,88	0	0	2,02	0	0	0	0	0
azole	myclobutanil	<b>54,74</b>	<b>11,91</b>	2,67	6,33	5,74	1,62	0	0	2,97	0	3,09	3,44	0	0
	penconazole	<b>76,24</b>	<b>25,60</b>	0	0	8,87	1,18	3,26	0	1,79	0	0	0	3,79	0
	benzimidazole	<b>96,54</b>	<b>45,89</b>	0	0	10,90	10,40	0,35	0	2,87	2,02	8,51	6,49	0	0
	procymidone	<b>100</b>	<b>19,57</b>	0	0	1,47	3,13	<b>36,88</b>	<b>31,96</b>	<b>27,42</b>	<b>20,11</b>	<b>29,92</b>	<b>26,53</b>	0	0
	vinclozolin	<b>80,58</b>	<b>17,43</b>	0	0	8,30	5,37	1,75	0	0,24	0	0	1,60	7,31	0
	2,6-dinitroaniline	<b>95,39</b>	<b>30,43</b>	<b>16,30</b>	8,73	<b>28,09</b>	<b>25,86</b>	<b>34,78</b>	<b>28,17</b>	<b>30,72</b>	<b>24,67</b>	<b>20,36</b>	<b>18,36</b>	<b>42,71</b>	<b>36,35</b>
	diphenyl ether	<b>100</b>	<b>64,79</b>	3,46	0,96	<b>17,10</b>	<b>16,33</b>	<b>16,41</b>	<b>10,32</b>	<b>17,41</b>	<b>12,52</b>	6,60	7,57	<b>33,69</b>	<b>21,76</b>
N-trihalo-	dichlofluanid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
methylthio	folpet	<b>72,07</b>	<b>10,29</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	aldrin	<b>100</b>	<b>81,17</b>	<b>38,20</b>	<b>28,51</b>	<b>61,83</b>	<b>46,77</b>	<b>63,07</b>	<b>50,61</b>	<b>55,40</b>	<b>53,68</b>	<b>39,92</b>	<b>32,03</b>	<b>39,96</b>	<b>42,71</b>
organochlorine	lindane	<b>80,71</b>	<b>19,33</b>	0	0	5,48	6,06	4,26	0,29	2,53	0	2,13	2,97	11,79	1,96
	tetradifon	<b>100</b>	<b>66,87</b>	0	0	<b>10,37</b>	<b>15,33</b>	7,94	3,81	8,01	7,37	4,54	7,91	<b>30,64</b>	<b>14,31</b>
	organo-phosphorus	<b>100</b>	<b>93,28</b>	11,64	7,27	<b>28,68</b>	<b>29,62</b>	<b>24,72</b>	<b>19,61</b>	<b>21,73</b>	<b>17,19</b>	<b>16,32</b>	<b>17,30</b>	<b>40,63</b>	<b>31,94</b>
	chlorpyrifos	<b>100</b>	<b>77,23</b>	10,17	6,04	<b>27,85</b>	<b>26,67</b>	<b>25,98</b>	<b>19,95</b>	<b>13,47</b>	<b>16,37</b>	<b>15,59</b>	<b>16,71</b>	<b>36,66</b>	<b>32,51</b>
	bifenthrin	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>45,11</b>	<b>35,02</b>	<b>69,26</b>	<b>54,79</b>	<b>81,34</b>	<b>56,71</b>	<b>69,49</b>	<b>66,78</b>	<b>36,11</b>	<b>24,21</b>	<b>13,77</b>	<b>17,83</b>
pyrethroid	cyfluthrin	<b>100</b>	<b>47,69</b>	<b>23,71</b>	<b>17,16</b>	<b>55,85</b>	<b>43,75</b>	<b>69,07</b>	<b>55,11</b>	<b>69,07</b>	<b>66,99</b>	<b>24,97</b>	<b>27,29</b>	<b>26,19</b>	<b>28,32</b>
	deltamethrin	<b>92,86</b>	<b>65,86</b>	<b>34,17</b>	<b>23,36</b>	<b>59,01</b>	<b>41,91</b>	<b>74,72</b>	<b>49,45</b>	<b>71,96</b>	<b>68,28</b>	<b>29,97</b>	<b>25,63</b>	<b>19,94</b>	<b>19,40</b>
	flucythrinate	<b>100</b>	<b>54,07</b>	<b>27,94</b>	<b>24,14</b>	<b>57,36</b>	<b>46,94</b>	<b>69,45</b>	<b>46,17</b>	<b>68,24</b>	<b>66,79</b>	<b>15,83</b>	<b>9,89</b>	<b>20,41</b>	<b>26,97</b>
pyrimidine	fenarimol	<b>52,05</b>	0	0	0	<b>9,91</b>	0,47	0	0	0	0	0	0	0	0
strobilurin	kresoxim-methyl	<b>69,74</b>	6,64	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
analogue	trifloxystrobin	<b>64,01</b>	<b>18,27</b>	0	0	6,32	2,67	0	0	0	0,01	0	0	<b>16,11</b>	0

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγνασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

### 9.1.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων

Ο αριθμός των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ για κάθε διαυγαστικό μέσο στις δύο περιεκτικότητες του δίνεται στον Πίνακα 9.3. Είναι αξιοσημείωτο ότι τα φυτοφάρμακα, που απομακρύνονται στη μικρή περιεκτικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου, απομακρύνονται όλα και στη μεγάλη περιεκτικότητά του με πιθανή κάποια διεύρυνση και σε άλλα φυτοφάρμακα. Ο αριθμός διεύρυνσης ( $n_{\delta}$ ) είναι ο αριθμός των επιπλέον φπ, που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά, μετά τη διαύγαση με τη μέγιστη ποσότητα διαυγαστικού μέσου σε σχέση με την ελάχιστη στο μίγμα των 23 φπ και δίνεται στον Πίνακα 9.3.

**Πίνακας 9.3** Αριθμός στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων  $n_{\max}$ ,  $n_{\min}$  για κάθε διαυγαστικό μέσο (υψηλή και χαμηλή περιεκτικότητα αντιστοίχως) και αριθμός διεύρυνσης ( $n_{\delta}$ ) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ)

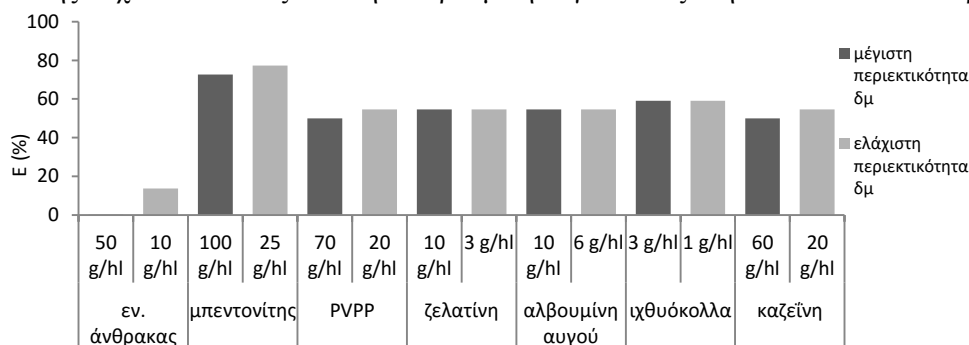
διαυγαστικά μέσα	αριθμός απομακρυνθέντων φπ		
	$n_{\max}$ *	$n_{\min}$ *	$n_{\delta}$ ( $n_{\max}-n_{\min}$ )
ενεργός άνθρακας	22	19	3
μπεντονίτης	6	5	1
PVPP	11	10	1
ζελατίνη	10	10	0
αλβουμίνη αυγού	10	10	0
ιχθυόκολλα	9	9	0
καζεΐνη	11	10	1

\* $n_{\max}$  αριθμός φπ στη μέγιστη περιεκτικότητα δμ

\*\* $n_{\min}$  αριθμός φπ στην ελάχιστη περιεκτικότητα δμ

Η **επιλεκτικότητα** (εξίσωση 8.5) των εξετασθέντων διαυγαστικών μέσων στον ερυθρό οίνο στο μίγμα των 23 φπ στην υψηλή και χαμηλή τους περιεκτικότητα δίνεται στο Σχήμα 9.1. Παρατηρείται ότι ο ενεργός άνθρακας έχει μηδενική επιλεκτικότητα στην υψηλή του περιεκτικότητα, καθώς συγκρατεί όλα τα διαλυμένα φπ, και 14% στη χαμηλή προτεινόμενη περιεκτικότητά του. Ο μπεντονίτης έχει την υψηλότερη επιλεκτικότητα, καθώς προσροφά στατιστικώς σημαντικά τα λιγότερα σε αριθμό φπ και για τις δύο του περιεκτικότητες. Τα διαυγαστικά μέσα κατατάσσονται με βάση την επιλεκτικότητα μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με το εξετασθέν μίγμα των 23 φπ κατά φθίνουσα σειρά ως εξής και για τις δύο περιεκτικότητές τους:

μπεντονίτης > ιχθυόκολλα > ζελατίνη = αλβουμίνη αυγού > καζεΐνη = PVPP >> εν. άνθρακας,



**Σχήμα 9.1** Επιλεκτικότητα (E) των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φπ μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)



### 9.1.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων

Κρίνεται αναγκαίο να υπολογιστεί η **ικανότητα προσρόφησης** (Π) (εξίσωση 8.6) εκάστου φπ ή ομάδας φπ για κάθε διαυγαστικό μέσο και στις δύο περιεκτικότητές του εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$ ,  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  και  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$  (πέραν της A % κ.β.). Επίσης, υπολογίστηκαν για κάθε διαυγαστικό μέσο η **συνολική ικανότητα προσρόφησης** (ΣΠ) (εξίσωση 8.8) εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $g$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$  και η **χωρητικότητα** (X) (εξίσωση 8.9 ή 8.10) εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/hL_{οιν}$  ή  $mol_{φπ}/hL_{οιν}$ .

Η απομάκρυνση ανά ομάδα φπ και μέση απομάκρυνση (A και MA), η ικανότητα και μέση ικανότητα (Π και ΜΠ), η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) και η χωρητικότητα (X) προσρόφησης για καθένα από τα διαυγαστικά μέσα (ενεργός άνθρακας, μπεντονίτης, PVPP, ζελατίνη, αλβουμίνη αυγού, ιχθυόκολλα, καζεΐνη), στη μέγιστη επιτρεπόμενη και στην ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητά τους μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου εμβολιασμένου με μίγμα 23 φπ, δίνονται αντιστοίχως στους Πίνακες 9.4-9.10.

**Πίνακας 9.4** Απομάκρυνση ομάδων φπ (A), μέση απομάκρυνση φπ (MA), ικανότητα προσρόφησης (Π), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΠ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) και χωρητικότητα (X) του ενεργού άνθρακα μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	ενεργός άνθρακας 50g/hL				ενεργός άνθρακας 10g/hL			
	A	Π			A	Π		
κ.β. %	$g_{φπ}/g_{δμ}$ ( $\times 10^{-5}$ )	$mol_{φπ}/g_{δμ}$ ( $\times 10^{-7}$ )	$mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ ( $\times 10^{-4}$ )	(κ.β. %)	$g_{φπ}/g_{δμ}$ ( $\times 10^{-5}$ )	$mol_{φπ}/g_{δμ}$ ( $\times 10^{-7}$ )	$mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ ( $\times 10^{-4}$ )	
anilide	51,5	10,35	3,42	10,60	10,0	10,08	3,34	10,33
azole	64,2	12,90	4,38	13,56	16,6	16,63	5,69	17,63
benzonitrile	96,5	19,40	11,28	34,93	45,9	46,12	26,81	83,01
dicarboximide	90,3	18,15	6,37	19,71	18,5	18,59	6,52	20,19
2,6-dinitroaniline	95,4	19,17	5,72	17,70	30,4	30,58	9,12	28,24
diphenyl ether	100,0	20,10	5,56	17,20	64,8	65,11	18,00	55,73
n-trihalomethylthio	72,1	14,49	4,88	15,12	10,3	10,34	3,49	10,79
organochlorine	93,6	18,81	5,58	17,27	55,8	56,07	15,97	49,44
organophosphorus	100,0	20,10	5,61	17,38	85,3	85,68	23,88	73,92
pyrethroid	98,2	19,74	4,38	13,57	66,9	67,24	14,99	46,39
pyrimidine	52,1	10,46	3,16	9,78	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	66,9	13,44	3,81	11,80	12,5	12,52	3,31	10,26
MA ή ΜΠ	81,73	16,43	5,35	16,55	34,75	34,91	10,93	33,83
ΣΠ		371,5	113,0	349,9		882,9	253,1	783,6
X ( $g_{φπ}/hL_{οιν}$ ή $mol_{φπ}/hL_{οιν}$ )		18572,8	5650,6			8828,8	2531,1	

**Πίνακας 9.5** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) του μπεντονίτη μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	μπεντονίτης 100g/hL				μπεντονίτης 25g/hL			
	Α	ΙΙΙ			Α	ΙΙΙ		
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(κ.β. %)	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
azole	0,9	0,09	0,03	0,10	2,1	0,85	0,29	1,46
benzotrile	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
dicarboximide	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
2,6-dinitroaniline	16,3	1,64	0,49	1,51	8,7	3,51	1,05	5,21
diphenyl ether	3,5	0,35	0,10	0,30	1,0	0,39	0,11	0,53
n-trihalomethylthio	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
organochlorine	12,7	1,28	0,35	1,09	9,5	3,82	1,05	5,21
organophosphorus	10,9	1,10	0,31	0,95	6,7	2,68	0,75	3,71
pyrethroid	32,7	3,29	0,73	2,26	24,9	10,02	2,23	11,10
pyrimidine	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	6,42	0,65	0,17	0,52	4,41	1,77	0,46	2,27
ΣΙΙΙ		21,4	5,3	30,6		63,3	15,6	90,6
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> )		2144,4	526,3			1583,1	389,8	

**Πίνακας 9.6** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) του PVPP μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	PVPP 70g/hL				PVPP 20g/hL			
	Α	ΙΙΙ			Α	ΙΙΙ		
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(κ.β. %)	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	5,8	0,84	0,28	0,87	6,7	3,37	1,12	3,49
azole	8,3	1,19	0,41	1,28	2,6	1,29	0,42	1,32
benzotrile	10,9	1,56	0,91	2,84	10,4	5,23	3,04	9,49
dicarboximide	4,9	0,70	0,25	0,77	4,3	2,14	0,75	2,34
2,6-dinitroaniline	28,1	4,03	1,20	3,76	25,9	12,99	3,88	12,11
diphenyl ether	17,1	2,46	0,68	2,12	16,3	8,21	2,27	7,09
n-trihalomethylthio	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
organochlorine	25,9	3,72	1,04	3,25	22,7	11,42	3,22	10,05
organophosphorus	28,3	4,06	1,13	3,54	28,1	14,14	3,94	12,33
pyrethroid	60,4	8,67	1,92	6,01	46,8	23,54	5,24	16,38
pyrimidine	9,9	1,42	0,43	1,34	0,5	0,24	0,07	0,22
strobilurin analogue	3,2	0,45	0,11	0,35	1,3	0,67	0,16	0,51
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	16,9	2,4	0,7	2,2	13,8	6,9	2,0	6,3
ΣΙΙΙ		70,1	18,5	57,9		196,2	52,0	162,4
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> )		4910,0	1296,8			3924,1	1039,4	

**Πίνακας 9.7** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της ζελατίνης μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	ζελατίνη 10 g/hL				ζελατίνη 3 g/hL			
	Α		ΙΙΙ		Α		ΙΙΙ	
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	0,2	0,16	0,05	0,22	0,0	0,00	0,00	0,00
azole	1,1	1,09	0,38	1,60	0,0	0,00	0,00	0,00
benzotrile	0,4	0,35	0,20	0,85	0,0	0,00	0,00	0,00
dicarboximide	19,3	19,41	6,83	28,46	16,0	53,53	18,84	78,50
2,6-dinitroaniline	34,8	34,95	10,42	43,44	28,2	94,37	28,14	117,27
diphenyl ether	16,4	16,49	4,56	19,00	10,3	34,57	9,56	39,83
n-trihalomethylthio	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
organochlorine	25,1	25,22	7,03	29,28	18,2	61,09	16,79	69,96
organophosphorus	25,4	25,48	7,12	29,66	19,8	66,26	18,51	77,11
pyrethroid	73,6	74,01	16,41	68,37	51,9	173,73	38,62	160,92
pyrimidine	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	16,4	16,4	4,4	18,4	12,0	40,3	10,9	45,
ΣΙΙΙ		516,7	131,0	545,9		1246,7	317,3	1321,9
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οiv</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οiv</sub> )		5167,1	1310,1			3740,2	951,8	

**Πίνακας 9.8** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της αλβουμίνης αυγού μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	αλβουμίνη αυγού 10 g/hL				αλβουμίνη αυγού 6 g/hL			
	Α		ΙΙΙ		Α		ΙΙΙ	
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	2,1	2,14	0,71	1,74	1,5	2,48	0,82	2,01
azole	2,3	2,27	0,77	1,89	0,0	0,00	0,00	0,00
benzotrile	2,9	2,88	1,68	4,11	2,0	3,38	1,97	4,82
dicarboximide	13,8	13,90	4,89	11,99	10,1	16,84	5,93	14,53
2,6-dinitroaniline	30,7	30,87	9,21	22,57	24,7	41,32	12,32	30,21
diphenyl ether	17,4	17,50	4,84	11,86	12,5	20,97	5,80	14,21
n-trihalomethylthio	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
organochlorine	22,0	22,09	6,13	15,02	20,4	34,09	9,37	22,96
organophosphorus	17,6	17,69	4,91	12,04	16,8	28,11	7,84	19,23
pyrethroid	69,7	70,04	15,50	37,99	67,2	112,58	24,93	61,10
pyrimidine	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,01	0,00	0,01
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	14,9	14,9	4,1	9,9	12,9	21,7	5,8	14,1
ΣΙΙΙ		469,8	118,7	291,1		710,6	176,3	432,0
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οiv</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οiv</sub> )		4698,1	1187,5			4263,8	1057,6	

**Πίνακας 9.9** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της ιχθυόκολλας μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	ιχθυόκολλα 3 g/hL				ιχθυόκολλα 1 g/hL			
	Α		ΙΙΙ		Α		ΙΙΙ	
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	3,1	10,45	3,46	12,91	2,3	22,91	7,58	28,29
azole	1,0	3,45	1,19	4,46	1,1	11,52	3,99	14,89
benzotrile	8,5	28,51	16,57	61,85	6,5	65,22	37,92	141,50
dicarboximide	15,0	50,12	17,64	65,81	14,1	141,35	49,73	185,56
2,6-dinitroaniline	20,4	68,21	20,34	75,90	18,4	184,52	55,03	205,34
diphenyl ether	6,6	22,11	6,11	22,81	7,6	76,08	21,03	78,48
n-trihalomethylthio	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
organochlorine	15,5	52,03	14,45	53,94	14,3	143,75	40,26	150,23
organophosphorus	16,0	53,45	14,92	55,66	17,0	170,90	47,70	177,99
pyrethroid	26,7	89,51	19,87	74,15	21,8	218,64	48,42	180,68
pyrimidine	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	9,4	31,5	9,6	35,6	8,6	86,2	26,0	96,9
ΣΙΙΙ		860,9	238,0	888,2		2313,6	642,9	2398,8
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οiv</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οiv</sub> )		2582,6	714,1			2313,6	642,9	

**Πίνακας 9.10** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της καζεΐνης μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδες φπ	καζεΐνη 60 g/hL				καζεΐνη 20 g/hL			
	Α		ΙΙΙ		Α		ΙΙΙ	
	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	κ.β. %	g <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-5</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /g <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-7</sup> )	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
azole	1,3	0,21	0,07	0,22	0,0	0,00	0,00	0,00
benzotrile	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
dicarboximide	3,7	0,61	0,21	0,62	0,0	0,00	0,00	0,00
2,6-dinitroaniline	42,7	7,15	2,13	6,20	36,4	18,27	5,45	15,84
diphenyl ether	33,7	5,64	1,56	4,54	21,8	10,93	3,02	8,79
n-trihalomethylthio	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
organochlorine	27,5	4,60	1,32	3,83	19,7	9,88	2,75	7,98
organophosphorus	38,6	6,47	1,81	5,25	32,2	16,19	4,52	13,15
pyrethroid	20,1	3,36	0,74	2,16	23,1	11,62	2,58	7,51
pyrimidine	0,0	0,00	0,00	0,00	0,0	0,00	0,00	0,00
strobilurin analogue	8,1	1,35	0,33	0,96	0,0	0,00	0,00	0,00
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	14,6	2,5	0,7	2,0	11,1	5,6	1,5	4,4
ΣΙΙΙ		57,6	15,5	45,2		137,7	36,1	104,9
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οiv</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οiv</sub> )		3453,2	932,7			2754,3	721,6	

Τα διαυγαστικά μέσα με βάση την απομάκρυνση (ΜΑ % κ.β.) του **συνόλου των 23 φπ** (Πίνακες 9.4-9.10) κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

για τη μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητά τους:

ενεργός άνθρακας (84%) > ζελατίνη (23%) > PVPP (22%) > αλβουμίνη αυγού (21%) > καζεΐνη (16%) > ιχθυόκολλα (12%) > μπεντονίτης (10%),

για την ελάχιστη επιτρεπόμενη ποσότητά τους:

ενεργός άνθρακας (40%) > αλβουμίνη αυγού (19%) > PVPP (18%) > ζελατίνη (17%) > καζεΐνη (12%) > ιχθυόκολλα (10%) > μπεντονίτης (7%).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάταξη με βάση τη μέση απομάκρυνση των φπ, εκτός από την περίπτωση του ενεργού άνθρακα, δεν προσφέρει χρήσιμες πληροφορίες για την απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου, λόγω των μεγάλων διακυμάνσεων των απομακρύνσεων μεταξύ των απομακρυνθέντων φπ και της ιδιαίτερης συμπεριφοράς διαυγαστικού μέσου-φυτοφαρμάκου. Παρουσιάζεται με την κατάταξη αυτή μια υποβαθμισμένη εικόνα για τα διαυγαστικά μέσα (πλην του εν. άνθρακα), επειδή έχουν μηδενικές απομακρύνσεις σε ένα αριθμό φυτοφαρμάκων. Είναι σκόπιμο να δοθούν και τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ για κάθε διαυγαστικό μέσο.

Τα διαυγαστικά μέσα με βάση την απομάκρυνση (ΜΑ) των **στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ** κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

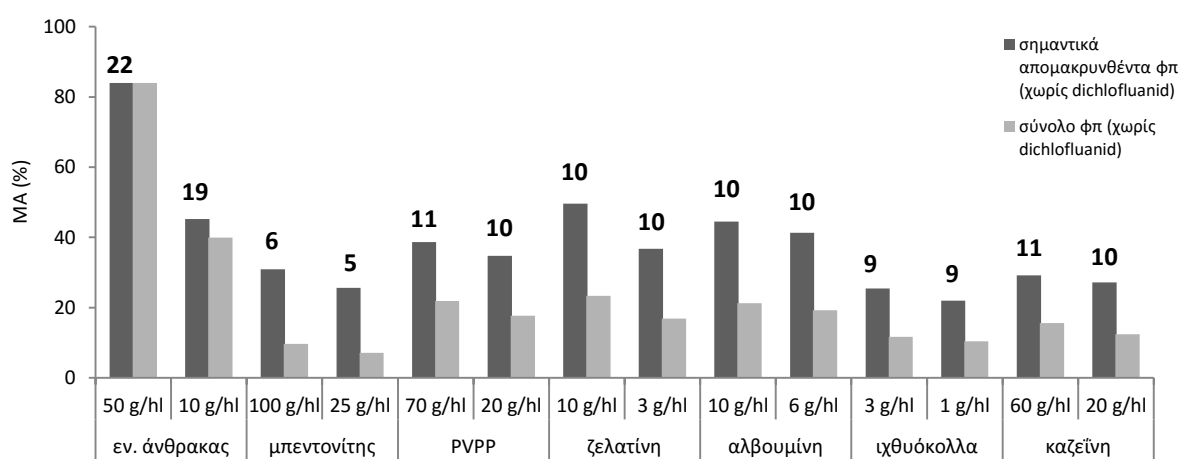
για τη μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητά τους:

ενεργός άνθρακας (89%) > ζελατίνη (50%) > αλβουμίνη αυγού (44%) > PVPP (39%) > μπεντονίτης (31%) > καζεΐνη (29%) > ιχθυόκολλα (25%),

για την ελάχιστη προτεινόμενη ποσότητά τους:

ενεργός άνθρακας (45%) > αλβουμίνη αυγού (41%) > ζελατίνη (37%) > PVPP (35%) > καζεΐνη (27%) > μπεντονίτης (26%) > ιχθυόκολλα (22%).

Συγκριτικά, η αποτελεσματικότητα των διαυγαστικών μέσων με βάση τη μέση απομάκρυνση (ΜΑ) για το σύνολο αλλά και για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ στη μέγιστη και ελάχιστη περιεκτικότητά τους, καθώς και ο αριθμός των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ φαίνεται στο Σχήμα 9.2. Είναι εμφανές ότι όλα τα διαυγαστικά μέσα εμφανίζουν αυξημένη μέση απομάκρυνση των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ σε σχέση με το σύνολο των περιεχομένων στο μίγμα των 23 φπ.

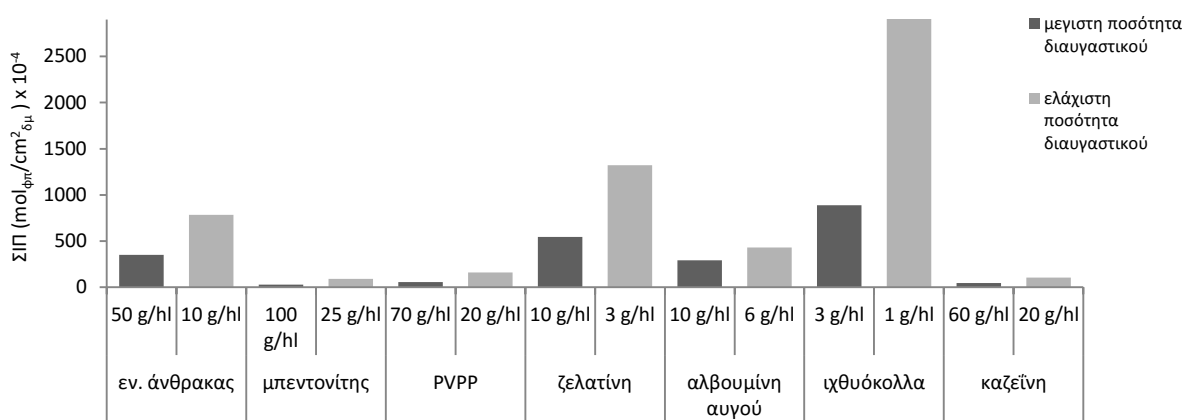


**Σχήμα 9.2** Αποτελεσματικότητα (ΜΑ) των διαυγαστικών μέσων για το σύνολο και τα στατιστικώς σημαντικά φπ (και ο αριθμός αυτών άνωθεν της στήλης τους) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Ωστόσο, για την κατάταξη των διαυγαστικών μέσων, επειδή τόσο η μέγιστη επιτρεπόμενη και η ελάχιστη εκτιμώμενη ποσότητα και η κοκκομετρία (βλ. 6.8) κάθε διαυγαστικού μέσου όσο και τα μοριακά βάρη των εξεταζόμενων φπ γενικώς διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, είναι χρήσιμο να εξετάζονται η ικανότητα και η χωρητικότητα προσρόφησης κάθε διαυγαστικού μέσου εκφρασμένη σε διαφορετικές μονάδες (Πίνακες 9.4-9.10 και συγκεντρωτικός Πίνακας 9.11). Σε κάθε περίπτωση η κατάταξη των διαυγαστικών μέσων είναι γενικώς διαφορετική. Για παράδειγμα, η κατάταξη των διαυγαστικών μέσων με βάση τη συνολική ικανότητα προσρόφησης ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) είναι η εξής:

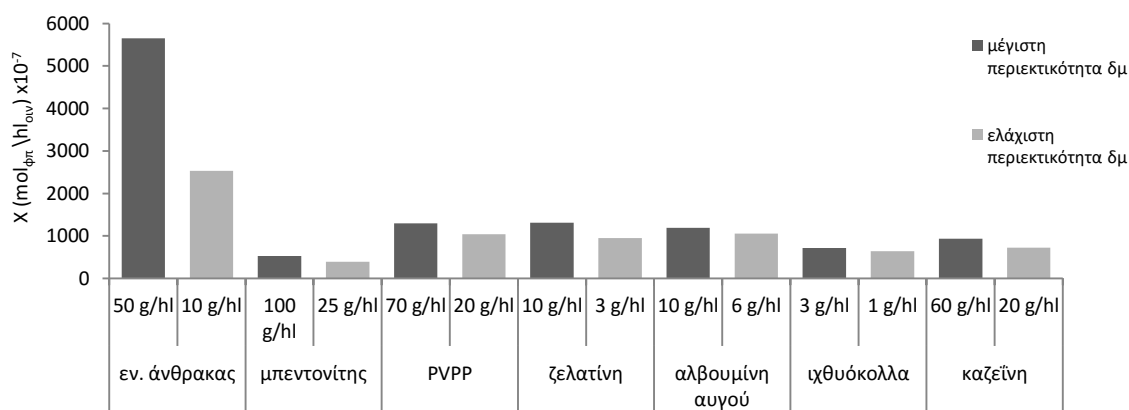
και για τις δύο περιεκτικότητες των δμ:  
 ιχθυόκολλα >> ζελατίνη > εν. άνθρακας > αλβουμίνη αυγού > PVPP > καζεΐνη > μπεντονίτης,

Η ανωτέρω κατάταξη διαυγαστικών μέσων βασισμένη στη χωρητικότητα-ΣΠΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) δίνεται στο Σχήμα 9.3 και διαφέρει από την κατάταξη με βάση την Α (% κ.β.) φπ (βλ. Σχήμα 9.2).



**Σχήμα 9.3** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΠ) των διαυγαστικών μέσων μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Πρακτικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η χωρητικότητα (X) στη μέγιστη επιτρεπόμενη και στην ελάχιστη συνιστώμενη ποσότητα κάθε διαυγαστικού μέσου, η οποία δίνεται στο Σχήμα 9.4.



**Σχήμα 9.4** Χωρητικότητα (X) των διαυγαστικών μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

**Πίνακας 9.11** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΠ) και χωρητικότητα (X) φπ των διαγνωστικών μέσων μετά τη διάγνωση του ερυθρού οίνου (μύγμα 23 φπ περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

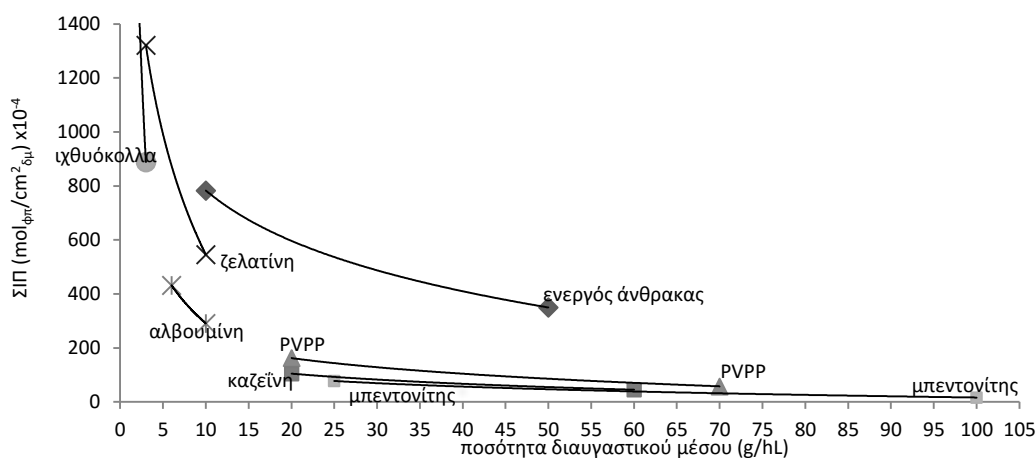
	ενεργός άνθρακας		μπεντονίτης		PVPP		ζελατίνη		αλβουμίνη αγγού		ιχθυόκολλα		καζεΐνη	
	50 g/hL	10 g/hL	100 g/hL	25 g/hL	70 g/hL	20 g/hL	10 g/hL	3 g/hL	10 g/hL	6 g/hL	3 g/hL	1 g/hL	60 g/hL	20 g/hL
ΣΠΠ ( $g_{φπ}/g_{δμ}$ ) $\times 10^{-5}$	371,46	882,88	21,44	63,32	70,14	196,21	516,71	1246,74	469,81	710,64	860,88	2313,61	57,55	137,72
X ( $g_{φπ}/hL_{οιν}$ ) $\times 10^{-5}$	18572,80	8828,82	2144,37	1583,08	4910,03	3924,12	5167,11	3740,21	4698,07	4263,81	2582,65	2313,61	3453,18	2754,30
ΣΠΠ ( $mol_{φπ}/g_{δμ}$ ) $\times 10^{-7}$	113,01	253,11	5,26	15,59	18,53	51,97	131,01	317,25	118,75	176,27	238,03	642,88	15,55	36,08
ΣΠΠ ( $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ ) $\times 10^{-4}$	349,88	783,62	30,6	90,6	57,89	162,41	545,87	1321,89	291,05	432,03	888,19	2398,8	45,19	104,89
X ( $mol_{φπ}/hL_{οιν}$ ) $\times 10^{-7}$	5650,59	2531,09	526,31	389,79	1296,84	1039,42	1310,09	951,76	1187,49	1057,60	714,10	642,88	932,71	721,62

Είναι εμφανές ότι η αύξηση της ποσότητας του διαυγαστικού μέσου συνεπάγεται την αύξηση της συνολικής και των επιμέρους απομακρύνσεων των φπ (βλ. Πίνακα 9.2 και Σχήμα 9.4). Όμως, η αύξηση αυτή δεν είναι αναλογική και υπολείπεται της αύξησης της ποσότητας του διαυγαστικού μέσου (Πίνακας 9.12). Παρόμοια συμπεριφορά έχει παρατηρηθεί και σε προηγούμενες έρευνες (Cabras 1995b, Ruediger 2004, Cus 2010, Angioni 2011, Sen 2012)

**Πίνακας 9.12** Μεταβολή της μέσης απομάκρυνσης φπ (MA % κ.β.) με την αύξησης της ποσότητας διαυγαστικού μέσου μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

	εν. άνθρακας	μπεντονίτης	PVPP	ζελατίνη	αλβουμίνη αυγού	ιχθυόκολλα	καζεΐνη
αύξηση ποσότητας διαυγαστικού (%)	400	300	250	233	67	200	200
αύξηση MA (%)	110	35	25	38	10	12	25

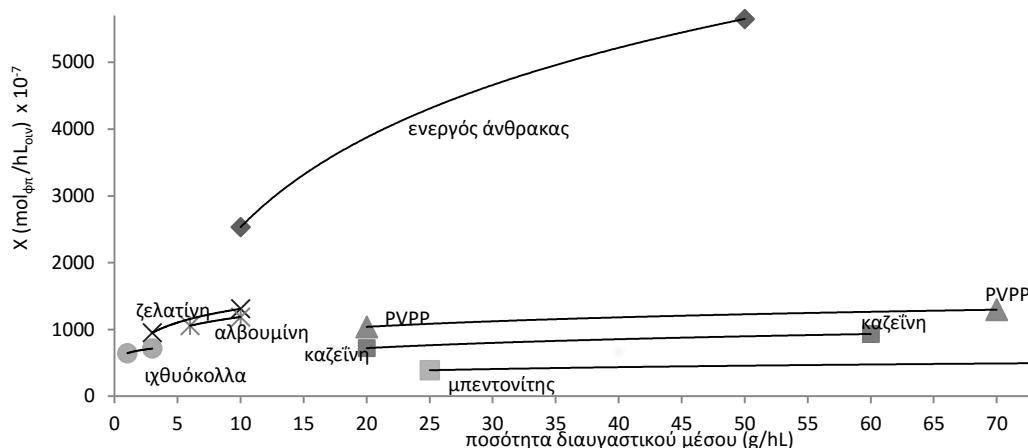
Ειδικότερα, η επίδραση της αύξησης της ποσότητας του διαυγαστικού μέσου (για τις δύο περιεκτικότητές του) στη συνολική ικανότητα προσρόφησής του (ΣΠ σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) για το μίγμα των 23 φπ μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου φαίνεται στο Σχήμα 9.5, όπου είναι ευδιάκριτο και το εύρος ποσοτικής εφαρμογής και οι περιορισμοί για κάθε διαυγαστικό μέσο. Παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις μείωση της χωρητικότητας των δμ με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους.



**Σχήμα 9.5** Επίδραση της ποσότητας κάθε διαυγαστικού μέσου στη συνολική ικανότητα προσρόφησής του (ΣΠ) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Συγκριτικά με τα ανωτέρω, η επίδραση της αύξησης της ποσότητας του διαυγαστικού μέσου (για τις δύο περιεκτικότητές του) στη χωρητικότητά του ( $X$  σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) για το μίγμα των 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου φαίνεται στο Σχήμα 9.6, όπου είναι ευδιάκριτο και το εύρος ποσοτικής εφαρμογής και οι περιορισμοί για κάθε διαυγαστικό μέσο. Παρατηρείται σε όλες τις περιπτώσεις αύξηση της συνολικής χωρητικότητας των δμ με την αύξηση της περιεκτικότητάς τους.





**Σχήμα 9.6** Επίδραση της ποσότητας κάθε διαγαστικού μέσου στη χωρητικότητά του (X) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Συμπερασματικά, για τη συγκριτική αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας των διαγαστικών μέσων είναι απαραίτητη η συνεκτίμηση της αποτελεσματικότητάς τους στην απομάκρυνση φπ (Α), της ικανότητας προσρόφησης (ΙΙΙ) και χωρητικότητάς τους (X) με όλες τις δυνατές εκφράσεις τους (π.χ. % κ.β, mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>δμ</sub>, g<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>δμ</sub>, συνολικά mol<sub>φπ</sub> στην μέγιστη επιτρεπόμενη ποσότητα διαγαστικού μέσου κ.λπ.) στο συγκεκριμένο μίγμα των 23 φπ στο περιβάλλον του εξετασθέντος ερυθρού οίνου. Η ανάγκη αυτή προέκυψε από την χρησιμοποίηση διαγαστικών μέσων με διαφορετικό εύρος εφαρμογής και με διαφορετική κοκκομετρία.

## 9.2 Διαύγαση ερυθρού οίνου-μίγμα 9 φπ

Διεξήχθη σειρά πειραμάτων διαύγασης του ερυθρού οίνου, στον οποίο προστέθηκε μίγμα 9 φυτοπροστατευτικών προϊόντων αντιπροσωπευτικών των ομάδων φπ σε αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L έκαστο. Τα 9 φπ επελέγησαν από το αρχικό μίγμα των 23 (βλ. Σχήμα 6.4) και ήταν τα εξής: penconazole, vinclozolin, trifluralin, oxyfluorfen, folpet, tetradifon, chlorpyrifos, deltamethrin και trifloxystrobin. Επίσης, περιορίστηκε ο αριθμός των διαγαστικών μέσων σε 3 (ενεργός άνθρακας, PVPP και αλβουμίνη αυγού), επιλεγμένων με βάση την ικανότητα και τη χημική δομή. Τα 3 διαγαστικά μέσα προστέθηκαν στην ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα τους κατά τις συνήθειες οινολογικές πρακτικές. Ακολούθησε η τυπική διαδικασία διαύγασης.

### 9.2.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διαύγασης του ερυθρού οίνου, εμβολιασμένου με 9 φπ με χρησιμοποίηση 3 διαγαστικών μέσων, προέκυψαν από τον αναλυτικό προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ, του οποίου η αρχική περιεκτικότητα ήταν 0,1 mg/L στον οίνο.

Οι απομακρύνσεις και μέσες απομακρύνσεις (Α και MA % κ.β.) των φπ μαζί με την ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) κάθε φπ και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ) κάθε διαγαστικού μέσου εκφρασμένη σε g<sub>φπ</sub>/g<sub>δμ</sub> ή mol<sub>φπ</sub>/g<sub>δμ</sub> ή mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>δμ</sub>, τη συνολική ικανότητα

προσρόφησης (ΣΠ) εκφρασμένη σε  $g_{\phi\pi}/g_{\delta\mu}$ , ή  $mol_{\phi\pi}/g_{\delta\mu}$  ή  $mol_{\phi\pi}/cm^2_{\delta\mu}$  και τη χωρητικότητα (X) σε  $g_{\phi\pi}/hL_{oiv}$  ή  $mol_{\phi\pi}/hL_{oiv}$  (βλ. εξισώσεις 8.1, 8.4, 8.6-8.9) για το μίγμα των 9 φπ, σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ, δίνονται στους Πίνακες 9.13-9.15. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

Παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε διαυγαστικού μέσου τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους. Σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων στο μίγμα των 9 φπ.

**Πίνακας 9.13** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (Π), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΠ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) και χωρητικότητα (X) του ενεργού άνθρακα (10 g/hL) μετά τη διάγνωση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α		Π					
		% κ.β. μίγμα		$(g_{\phi\pi}/g_{\delta\mu}) \times 10^{-5}$ μίγμα		$(mol_{\phi\pi}/g_{\delta\mu}) \times 10^{-7}$ μίγμα		$(mol_{\phi\pi}/cm^2_{\delta\mu}) \times 10^{-4}$ μίγμα	
		9	23	9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	<b>37,92</b>	<b>25,6</b>	38,11	25,73	13,41	9,05	41,52	28,03
dicarboximide	vinclozolin	<b>26,77</b>	<b>17,43</b>	26,90	17,52	9,40	6,12	29,11	18,96
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>44,01</b>	<b>30,43</b>	44,23	30,58	13,19	9,12	40,84	28,24
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>74,26</b>	<b>64,79</b>	74,63	65,11	20,63	18,00	63,88	55,73
n-trihalomethylthio	folpet	<b>36,95</b>	<b>10,29</b>	37,13	10,34	12,52	3,49	38,76	10,79
organochlorine	tetradifon	<b>67,99</b>	<b>66,87</b>	68,33	67,20	19,19	18,88	59,42	58,44
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>79,6</b>	<b>77,23</b>	80,00	77,62	22,82	22,14	70,64	68,54
pyrethroid	deltamethrin	<b>72,51</b>	<b>65,86</b>	72,87	66,19	14,42	13,10	44,66	40,56
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>31,45</b>	<b>18,27</b>	31,61	18,36	7,74	4,50	23,96	13,92
ΜΑ ή ΜΠ		52,38	41,86	52,65	42,07	14,81	11,60	45,87	35,91
ΜΑ σημαντικά απομακρυνθέντων φπ		52,38	41,86	52,65	42,07	14,81	11,60	45,87	35,91
ΣΠ				473,82	378,65	133,33	104,40	412,80	323,22
X ( $g_{\phi\pi}/hL_{oiv}$ ή $mol_{\phi\pi}/hL_{oiv}$ )				4738,2	3786,5	1333,3	1044,0		

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

## 9.2.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων

Ο αριθμός ( $n_9$ ) των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ στο μίγμα των 9 για κάθε διαυγαστικό μέσο στην ελάχιστη περιεκτικότητα του και ο αριθμός διεύρυνσης ( $n_{9-23}$ ) των επιπλέον απομακρυνθέντων φπ συγκριτικά με τα ίδια (9) φυτοφάρμακα στο μίγμα των 23, δίνονται για τον ερυθρό οίνο στον Πίνακα 9.16.

**Πίνακας 9.14** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) του PVPP (20 g/hL) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α				ΙΙΙ			
		% κ.β. μίγμα		$(g_{φπ}/g_{δμ}) \times 10^{-5}$ μίγμα		$(mol_{φπ}/g_{δμ}) \times 10^{-7}$ μίγμα		$(mol_{φπ}/cm^2_{δμ}) \times 10^{-4}$ μίγμα	
		9	23	9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	6,8	1,18	3,42	0,59	1,20	0,21	3,76	0,65
dicarboximide	vinclozolin	6,36	5,37	3,20	2,70	1,12	0,94	3,49	2,95
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>47,69</b>	<b>25,86</b>	23,96	12,99	7,15	3,88	22,33	12,11
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>27,34</b>	<b>16,33</b>	13,74	8,21	3,80	2,27	11,87	7,09
n-trihalomethylthio	folpet	9,16	2,88	4,60	1,45	1,55	0,49	4,85	1,52
organochlorine	tetradifon	<b>23,66</b>	<b>15,33</b>	11,89	7,70	3,34	2,16	10,44	6,76
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>37,49</b>	<b>26,67</b>	18,84	13,40	5,37	3,82	16,79	11,95
pyrethroid	deltamethrin	<b>63,83</b>	<b>41,91</b>	32,07	21,06	6,35	4,17	19,84	13,03
strobilurin analogue	trifloxystrobin	9,23	2,67	4,64	1,34	1,14	0,33	3,55	1,03
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		25,73	15,36	12,93	7,72	3,45	2,03	10,77	6,34
ΜΑ σημαντικά απομακρυνθέντων φπ		40,00	25,22	20,10	12,67	5,20	3,26	16,25	10,19
ΣΙΙΙ				116,36	69,45	31,01	18,27	96,92	57,09
Χ ( $g_{φπ}/hL_{οιν}$ ή $mol_{φπ}/hL_{οιν}$ )				2327,18	1388,91	620,28	365,35		

**Πίνακας 9.15** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της αλβουμίνης αυγού (6 g/hL) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α				ΙΙΙ			
		% κ.β. μίγμα		$(g_{φπ}/g_{δμ}) \times 10^{-5}$ μίγμα		$(mol_{φπ}/g_{δμ}) \times 10^{-7}$ μίγμα		$(mol_{φπ}/cm^2_{δμ}) \times 10^{-4}$ μίγμα	
		9	23	9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	2,88	0	4,82	0,00	1,70	0,00	4,16	0,00
dicarboximide	vinclozolin	6,42	0	10,75	0,00	3,76	0,00	9,21	0,00
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>62,7</b>	<b>24,66</b>	105,02	41,31	31,32	12,32	76,77	30,19
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>36,61</b>	<b>12,52</b>	61,32	20,97	16,95	5,80	41,55	14,21
n-trihalomethylthio	folpet	4,82	0	8,07	0,00	2,72	0,00	6,67	0,00
organochlorine	tetradifon	<b>26,23</b>	7,37	43,94	12,34	12,34	3,47	30,25	8,50
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>49,14</b>	<b>16,37</b>	82,31	27,42	23,48	7,82	57,54	19,17
pyrethroid	deltamethrin	<b>93,64</b>	<b>68,28</b>	156,85	114,37	31,05	22,64	76,09	55,49
strobilurin analogue	trifloxystrobin	7,66	0,01	12,83	0,02	3,14	0,00	7,70	0,01
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		32,23	14,36	53,99	24,05	14,05	5,78	34,44	14,17
ΜΑ σημαντικά απομακρυνθέντων φπ		53,66	30,46	89,89	51,02	23,03	12,15	56,44	29,77
ΣΙΙΙ				485,92	216,43	126,46	52,05	309,95	127,57
Χ ( $g_{φπ}/hL_{οιν}$ ή $mol_{φπ}/hL_{οιν}$ )				2915,51	1298,56	758,76	312,29		

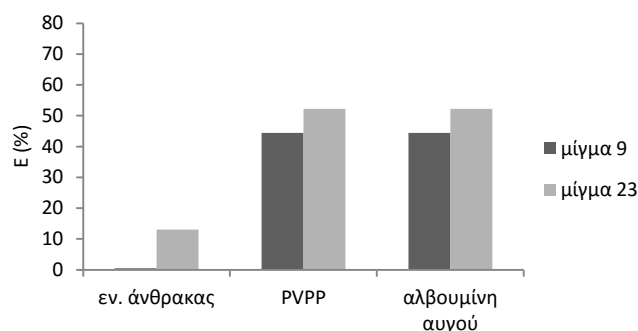
**Πίνακας 9.16** Αριθμός των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ ( $n_9$ ) από το μίγμα των 9 και η διεύρυνση ( $n_{9-23}$ ) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ, για κάθε διαυγαστικό μέσο (χαμηλή περιεκτικότητα) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα 9 φπ)

διαυγαστικό μέσο (g/hL)	$n_9^*$	$n_{9-23}^{**}$
ενεργός άνθρακας (10)	9	0
PVPP (20)	5	0
αλβουμίνη αυγού (6)	5	1

\* $n_9$  αριθμός των απομακρυνθέντων φπ στο μίγμα των 9 φπ

\*\* $n_{9-23}$  επιπλέον απομακρυνθέντα φπ από το μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ

Είναι φανερό ότι ο αριθμός των απομακρυνθέντων φπ από τα 9, είναι ο ίδιος για τον ενεργό άνθρακα και το PVPP στα δύο μίγματα και αυξημένος κατά 1 για την αλβουμίνη αυγού στο μίγμα των 9 συγκριτικά με το μίγμα των 23. Επίσης, παρατηρείται ότι τα απομακρυνθέντα φπ από το μίγμα των 9 φπ απομακρύνονται και από το μίγμα των 23. Συνεπώς, στον ερυθρό οίνο επιβεβαιώνεται η επιλεκτικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου (εξίσωση 8.5) και στο αραιότερο μίγμα των 9 φπ, παρά τη μειωμένη συνολικά ποσότητα φπ σε σχέση με το μίγμα των 23 φπ (Σχήμα 9.7). Ο ενεργός άνθρακας έχει μηδενική επιλεκτικότητα και τα PVPP και αλβουμίνη αυγού έχουν 44% στο μίγμα των 9 φπ.



**Σχήμα 9.7** Επιλεκτικότητα (E) των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φπ μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

Η κατάταξη των διαυγαστικών μέσων με βάση την επιλεκτικότητα κατά φθίνουσα σειρά είναι η εξής:

αλβουμίνη αυγού = PVPP >> εν. άνθρακας

### 9.2.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων

Κατά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με το μίγμα 9 φπ, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε διαυγαστικού μέσου τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους.

Η απομάκρυνση (A), η ικανότητα προσρόφησης φπ (ΠΙ) και η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΙ) των 3 διαυγαστικών μέσων (ενεργός άνθρακας, PVPP, αλβουμίνη αυγού) στο μίγμα των 9 φπ στον ερυθρό οίνο στην ελάχιστη συνιστώμενη ποσότητά τους εκφρασμένη σε διάφορες μονάδες δίνονται στους Πίνακες 9.13-9.15 αντιστοίχως και συγκριτικά με το μίγμα

των 23 φπ. Τα διαυγαστικά μέσα στο μίγμα των 9 φπ, με βάση τη μέση απομάκρυνση (ΜΑ) κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

για το σύνολο των φπ:

ενεργός άνθρακας > αλβουμίνη αυγού > PVPP και

για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ:

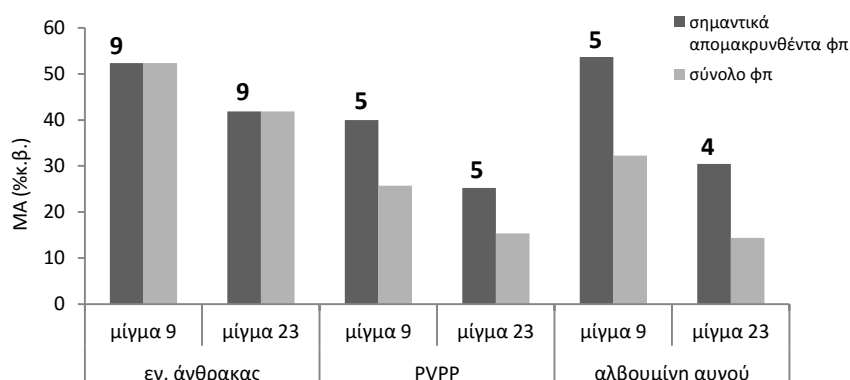
αλβουμίνη αυγού ≥ ενεργός άνθρακας > PVPP

Η κατάταξη των διαυγαστικών μέσων με βάση τη χωρητικότητα ( $X$  σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) δε μεταβάλλεται με εκείνη της (ΜΑ) του συνόλου των φπ, δηλαδή:

ενεργός άνθρακας > αλβουμίνη αυγού > PVPP.

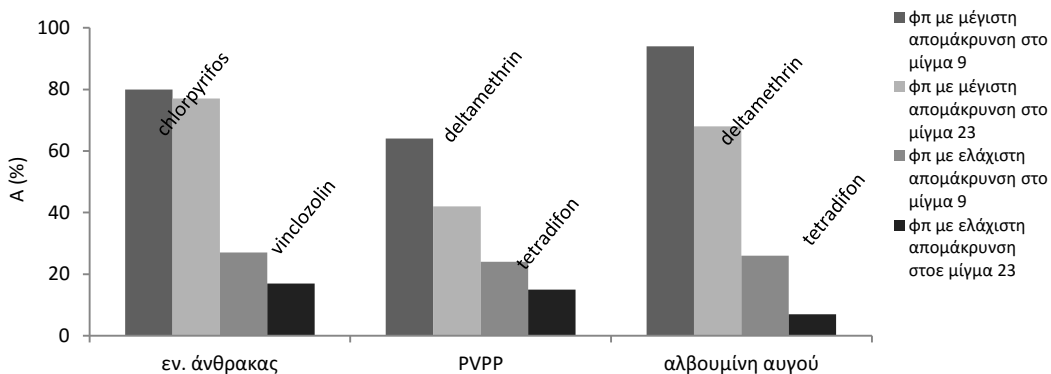
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω κατάταξη των διαυγαστικών ισχύει γενικώς και για τα επιμέρους κοινά απομακρυνθέντα φπ. Η αλβουμίνη αυγού να είναι πιο αποτελεσματική από τον ενεργό άνθρακα για τα deltamethrin και trifluralin. Το PVPP και η αλβουμίνη δεν παρουσιάζουν συνάφεια με τις ομάδες των azoles, dicarboximide, strobilurin analogue και N-trihalomethylthio (όπως και στο μίγμα των 23 φπ).

Η μέση απομάκρυνση (ΜΑ) του συνόλου και των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ για τα διαυγαστικά μέσα στην ελάχιστη περιεκτικότητά τους στο μίγμα των 9 φπ, καθώς και ο αριθμός των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ σε κάθε περίπτωση, απεικονίζονται συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ στο Σχήμα 9.8. Σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης και των 9 φυτοφαρμάκων και στο σύνολο και επιμέρους.



**Σχήμα 9.8** Αποτελεσματικότητα (ΜΑ) των διαυγαστικών μέσων για το σύνολο και τα στατιστικώς σημαντικά φπ (και ο αριθμός αυτών άνωθεν της στήλης τους) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

Για τα 3 εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα στο μίγμα των 9 φπ, διαπιστώνονται μεταξύ των φπ διαφοροποιήσεις στην απομάκρυνσή τους. Τα φυτοφάρμακα, που παρουσιάζουν μέγιστη και ελάχιστη απομάκρυνση (Α) για κάθε διαυγαστικό μέσο, δίνονται στο Σχήμα 9.9. Το PVPP και η αλβουμίνη αυγού δίνουν πολύ υψηλή απομάκρυνση για το deltamethrin, που είχε τη μέγιστη απομάκρυνση (64 και 94% αντιστοίχως) από το μίγμα των 9 φπ, η οποία δεν αντικατοπτρίζεται στο μέσο όρο (26 και 32% αντιστοίχως).



**Σχήμα 9.9** Φυτοπροστατευτικά προϊόντα με τη μέγιστη και την ελάχιστη απομάκρυνση (A) ανά διαυγαστικό μέσο μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

### 9.3 Διαύγαση ερυθρού οίνου-απλά διαλύματα φπ

Διεξήχθη σειρά πειραμάτων διαύγασης του ερυθρού οίνου με 2 σειρές απλών διαλυμάτων για 4 φυτοπροστατευτικά προϊόντα, επιλεγμένα από το προηγούμενο μίγμα των 9 φπ. Τα απλά διαλύματα είχαν αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L (όση και στο μίγμα των 23 και 9 φυτοφαρμάκων) και 0,9 mg/L έκαστο (όση και η συνολική στο μίγμα των 9 φπ). Τα τέσσερα φπ, που εξετάστηκαν, ήταν τα εξής: chlorpyrifos, oxyfluorfen, tetradifon και trifluralin. Τα εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα ήταν 3 (ενεργός άνθρακας, PVPP και αλβουμίνη αυγού) και προστέθηκαν στην ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα τους. Ακολούθησε η τυπική διαδικασία διαύγασης.

#### 9.3.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διαύγασης του ερυθρού οίνου, εμβολιασμένου με ένα φπ (σε δύο περιεκτικότητες) με χρησιμοποίηση 3 διαυγαστικών μέσων, προέκυψαν από τον αναλυτικό προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας του φπ στον οίνο.

Οι απομακρύνσεις (A) σε % κ.β. των φπ και η ικανότητα προσρόφησης (ΠΠ) κάθε φπ για κάθε διαυγαστικού μέσου εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$  (βλ. εξισώσεις 8.1 και 8.6) για τα απλά διαλύματα φπ, σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ, δίνονται για τον ερυθρό οίνο στους Πίνακες 9.17-9.19 και για τις δύο περιεκτικότητες εκάστου φπ. Επίσης, δίνονται οι μέσοι όροι των τεσσάρων των φπ ΜΑ και ΜΠΠ. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

#### 9.3.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων

Η επιλεκτικότητα για τα απλά διαλύματα είναι προφανώς μηδενική.

**Πίνακας 9.17** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΠ) του ενεργού άνθρακα (10 g/hL) μετά τη διάγνωση του ερυθρού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα φπ	Α				Β				Γ				Δ			
	% κ.β.		$(\frac{g_{φπ}}{g_{δμ}}) \times 10^{-5}$		μίγμα		σπλό		$(\frac{mol_{φπ}}{g_{δμ}}) \times 10^{-7}$		μίγμα		σπλό		$(\frac{mol_{φπ}}{cm^2_{δμ}}) \times 10^{-4}$	
	απλό	μίγμα	9	23	απλό	9	23	απλό	9	23	απλό	9	23	απλό	9	23
φυτοπροστατευτικό προϊόν	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
2,6-dinitroaniline	<b>52,67</b>	<b>39,63</b>	<b>44,01</b>	<b>30,43</b>	52,9	358,5	44,23	30,58	15,8	106,9	13,19	9,12	48,92	330,96	40,84	28,24
diphenyl ether	<b>87,32</b>	<b>74,98</b>	<b>74,26</b>	<b>64,79</b>	87,8	678,2	74,63	65,11	24,3	187,5	20,63	18,00	75,23	580,50	63,87	55,73
organochlorine	<b>79,37</b>	<b>68,74</b>	<b>67,99</b>	<b>66,87</b>	79,8	621,8	68,33	67,20	22,4	174,6	19,19	18,88	69,35	540,56	59,41	58,45
organophosphorus	<b>85,79</b>	<b>78,92</b>	<b>79,6</b>	<b>77,23</b>	86,2	713,8	80,00	77,62	24,6	203,6	22,82	22,14	76,16	630,34	70,65	68,54
ΜΑ ή ΜΠ	76,29	65,57	66,47	59,83	76,68	593,08	66,80	60,13	21,78	168,15	18,96	17,04	67,42	520,59	58,69	52,74

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαλυασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 9.18** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΠ) του ΡΥΡΡ (20 g/hL) μετά τη διάγνωση του ερυθρού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα φπ	Α				Β				Γ				Δ			
	% κ.β.		$(\frac{g_{φπ}}{g_{δμ}}) \times 10^{-5}$		μίγμα		σπλό		$(\frac{mol_{φπ}}{g_{δμ}}) \times 10^{-7}$		μίγμα		σπλό		$(\frac{mol_{φπ}}{cm^2_{δμ}}) \times 10^{-4}$	
	απλό	μίγμα	9	23	απλό	9	23	απλό	9	23	απλό	9	23	απλό	9	23
φυτοπροστατευτικό προϊόν	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
2,6-dinitroaniline	<b>41,13</b>	<b>25,73</b>	<b>47,69</b>	<b>25,86</b>	20,7	116,4	23,96	12,99	6,2	34,7	7,15	3,88	19,38	108,44	22,34	12,13
diphenyl ether	<b>31,06</b>	<b>18,57</b>	<b>27,34</b>	<b>16,33</b>	15,6	84,0	13,74	8,21	4,3	23,2	3,80	2,27	13,44	72,50	11,88	7,09
organochlorine	<b>20,95</b>	<b>15,77</b>	<b>23,66</b>	<b>15,33</b>	10,5	71,3	11,89	7,70	3,0	20,0	3,34	2,16	9,38	62,50	10,44	6,75
organophosphorus	<b>15,12</b>	<b>16,75</b>	<b>37,49</b>	<b>26,67</b>	7,6	75,8	18,84	13,40	2,2	21,6	5,37	3,82	6,88	67,50	16,78	11,94
ΜΑ ή ΜΠ	27,07	19,21	34,05	21,05	13,60	86,88	17,11	10,58	3,93	24,88	4,92	3,03	12,27	77,74	15,36	9,48

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαλυασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 9.19** Ατομιάκρυσνη φτ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΠΠ) και οι μέσοι όροι των ατομιακρύνσεων (ΜΑ και ΜΠΠ) της αλβουμίνης αυγού (6 g/HL) μετά τη διαλύωση του ερυθρού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φτ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φτ

ομάδα φτ	Α						ΠΠ									
	φωτορροστού- τευτικό προϊόν		% κ.β.		(g <sub>φτ</sub> /g <sub>δH</sub> ) x 10 <sup>-5</sup>		(mol <sub>φτ</sub> /g <sub>δH</sub> ) x10 <sup>-7</sup>		(mol <sub>φτ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δH</sub> ) x10 <sup>-4</sup>							
	απλό	μίγμα	απλό	μίγμα	απλό	μίγμα	απλό	μίγμα	απλό	μίγμα	απλό	μίγμα				
2,6-dinitroaniline	62,21	42,48	62,7	24,66	104,2	640,4	105,02	41,31	31,1	191,0	31,32	12,32	76,23	468,14	76,76	30,20
diphenyl ether	41,33	34,88	36,61	12,52	69,2	525,8	61,32	20,97	19,1	145,4	16,95	5,80	46,81	356,37	41,54	14,22
organochlorine	20,92	13,83	26,23	7,37	35,0	208,5	43,94	12,34	9,8	58,6	12,34	3,47	24,02	143,63	30,25	8,50
organophosphorus	37	25,78	49,14	16,37	62,0	388,6	82,31	27,42	17,7	110,8	23,48	7,82	43,38	271,57	57,55	19,17
ΜΑ ή ΜΠΠ	40,37	29,24	43,67	15,23	67,60	440,83	73,15	25,51	19,43	126,45	21,02	7,35	47,61	309,93	51,53	18,02

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαλυσιμμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05



### 9.3.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων

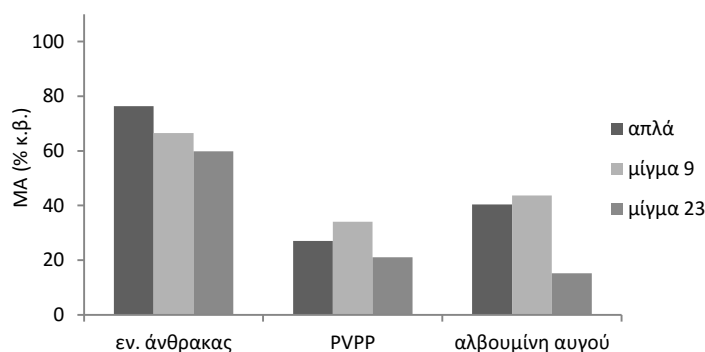
Παρατηρείται διαφορετική αποτελεσματικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου στην απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου. Επίσης, όλα τα εξετασθέντα φυτοφάρμακα απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά με την εφαρμογή και των τριών διαυγαστικών μέσων και στις δύο περιεκτικότητες.

Η ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ) κάθε φπ (από το απλό του διάλυμα σε αρχικές περιεκτικότητες 0,1 mg/L και 0,9 mg/L), για κάθε διαυγαστικό μέσο από τα 3 εξετασθέντα (εν. άνθρακας, PVPP, αλβουμίνη αυγού) στην ελάχιστη συνιστώμενη ποσότητά του, εκφρασμένη σε διάφορες μονάδες δίνεται στους Πίνακες 9.17-9.19 αντιστοίχως και συγκριτικά με τα μίγματα των 9 φπ και 23 φπ. Τα διαυγαστικά μέσα με βάση το μέσο όρο των τεσσάρων απομακρύνσεων των φπ (ΜΑ % κ.β.) στα απλά διαλύματά τους, κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά γενικά ως εξής:

ενεργός άνθρακας >> αλβουμίνη αυγού > PVPP.

Η κατάταξη των διαυγαστικών μέσων με βάση το μέσο όρο των τεσσάρων τιμών της ικανότητας προσρόφησης (ΜΙΠ) υπολογισμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$  μεταβάλλεται όσον αφορά τη σαφή υπεροχή της αλβουμίνης σε σχέση με το PVPP: ενεργός άνθρακας > αλβουμίνη αυγού >> PVPP.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάταξη αυτή ισχύει γενικώς και για τα επιμέρους κοινά απομακρυνθέντα φπ. Εξάιρεση αποτελεί το trifluralin για το οποίο η αλβουμίνη αυγού είναι πιο αποτελεσματική από τον ενεργό άνθρακα. Ο μέσος όρος των τεσσάρων απομακρύνσεων των φπ (ΜΑ % κ.β.) (καθώς και τα 4 φπ απομακρύνονται σημαντικά σε όλες τις περιπτώσεις) απεικονίζεται συγκριτικά με το μίγμα των 23 και 9 φπ στο Σχήμα 9.10.



**Σχήμα 9.10** Απομάκρυνση (ΜΑ) για τα 4 φπ από το απλό τους διάλυμα μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

Κάθε φυτοφάρμακο, από τα 4 εξετασθέντα, στο αραιότερο διάλυμά του (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) στον οίνο παρουσιάζει γενικώς αυξημένη Α σε σύγκριση με το πυκνότερο διάλυμά του (αρχικής περιεκτικότητας 0,9 mg/L) για κάθε διαυγαστικό μέσο με τη χρησιμοποίησης της ίδιας ποσότητας διαυγαστικού μέσου στα δύο διαλύματα.

### 9.4 Διαύγαση ερυθρού οίνου-μίγμα 5 φπ και απλά διαλύματα φπ

Διεξήχθησαν πειράματα διαύγασης ερυθρού οίνου με μίγμα 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο, όση και στο μίγμα των 9 και 23 φυτοφαρμάκων) και με απλά διαλύματα

(αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L, όση και η συνολική περιεκτικότητα στο μίγμα των 5 φυτοφαρμάκων). Ο ενεργός άνθρακας και η αλβουμίνη αυγού χρησιμοποιήθηκαν ως διαυγαστικά μέσα στη μικρότερη χρησιμοποιούμενη περιεκτικότητα κατά τις συνήθεις οινολογικές πρακτικές. Τα φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν ήταν τα εξής: deltamethrin, folpet, penconazole, trifloxystrobin και vinclozolin. Ακολούθησε η τυπική διαδικασία διαύγασης.

#### 9.4.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διαύγασης του ερυθρού οίνου, εμβολιασμένου με ένα ή πέντε φπ με χρησιμοποίηση ενεργού άνθρακα και αλβουμίνης αυγού, προέκυψαν από τον αναλυτικό προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ.

Οι απομακρύνσεις και μέσες απομακρύνσεις (Α και ΜΑ % κ.β.) των φπ μαζί με την ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ) κάθε φπ και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΠΙ) κάθε διαυγαστικού μέσου εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$ , τη συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΙ) εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/g_{δμ}$ , ή  $mol_{φπ}/g_{δμ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{δμ}$  και τη χωρητικότητα (Χ) σε  $g_{φπ}/hL_{οιν}$  ή  $mol_{φπ}/hL_{οιν}$  (βλ. εξισώσεις 8.1, 8.4, 8.6-8.9) για τα απλά διαλύματα και το μίγμα των 5 φπ και σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ δίνονται στους Πίνακες 9.20-9.21. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

#### 9.4.2 Επιλεκτικότητα διαυγαστικών μέσων

Ο αριθμός ( $n_5$ ) των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ για κάθε διαυγαστικό μέσο στο μίγμα των 5 φπ και οι διευρύνσεις ( $n_{5-9}$  και  $n_{5-23}$ ) του αριθμού των κοινών απομακρυνθέντων φπ στα μίγματα των 9 και 23 φπ αντίστοιχα δίνονται για τον ερυθρό οίνο στον Πίνακα 9.22.

**Πίνακας 9.22** Αριθμός των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ ( $n_5$ ) και οι διευρύνσεις ( $n_{5-9}$  και  $n_{5-23}$ ) για κάθε διαυγαστικό μέσο μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

διαυγαστικό μέσο (g/hL)	$n_5^*$	$n_{5-9}^{**}$	$n_{5-23}^{***}$
ενεργός άνθρακας (10)	5	0	0
αλβουμίνη αυγού (6)	2	1	1

\* $n_5$  σημαντικά απομακρυνθέντα φπ στο μίγμα των 5 φπ

\*\* $n_{5-9}$  επιπλέον απομακρυνθέντα φπ από το μίγμα των 5 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 9 φπ

\*\*\* $n_{5-23}$  επιπλέον απομακρυνθέντα φπ από το μίγμα των 5 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ

Η επιλεκτικότητα των διαυγαστικών μέσων (εξίσωση 8.5) επιβεβαιώνεται και στο αραιότερο μίγμα σε σχέση με τα πυκνότερα μίγματα των 9 και 23 φπ (βλέπε Σχήμα 9.11), με τον ενεργό άνθρακα να έχει μηδενική επιλεκτικότητα και την αλβουμίνη αυγού να έχει υψηλότερη.

**Πίνακας 9.20** Απομάκρυνση και μέση απομάκρυνση των φπ (Α, ΜΑ), ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (Π, ΜΠ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ), χωρητικότητα (Χ) του ενεργού άνθρακα (10 g/hL) μετά τη διάγνωση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και με τα 5 απλά διαλύματα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

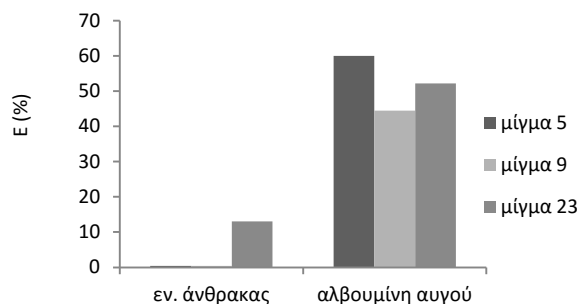
ομάδα φπ	Α												Π																													
	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν						% κ.β.						(g <sub>φπ</sub> /g <sub>φπ</sub> ) x 10 <sup>-5</sup>						(mol <sub>φπ</sub> /g <sub>φπ</sub> ) x 10 <sup>-7</sup>						(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>φπ</sub> ) x 10 <sup>-4</sup>																	
	απλό	μίγμα	5	9	23	μίγμα	απλό	μίγμα	5	9	23	μίγμα	απλό	μίγμα	5	9	23	μίγμα	απλό	μίγμα	5	9	23	μίγμα	απλό	μίγμα	5	9	23	μίγμα	απλό	μίγμα	5	9	23							
azole	33,89	35,3	37,92	25,6	170,3	35,5	38,11	25,73	59,9	12,5	13,41	9,05	185,45	38,70	41,52	28,02																										
dicarboximide	31,85	31,27	26,77	17,43	160,0	31,4	26,90	17,52	49,4	11,0	9,40	6,12	152,94	34,06	29,10	18,95																										
n-trihalomethylthio	40,7	36,5	36,95	10,29	204,5	36,7	37,13	10,34	69,0	12,4	12,52	3,49	213,62	38,39	38,76	10,80																										
pyrethroid	60,92	61,79	72,51	65,86	306,1	62,1	72,87	66,19	60,6	12,3	14,42	13,10	187,62	38,08	44,64	40,56																										
strobilurin analogue	30,91	29,84	31,45	18,27	155,3	30,0	31,61	18,36	38,0	7,3	7,74	4,50	117,65	22,60	23,96	13,93																										
ΜΑ ή ΜΠ	39,65	38,94	41,12	27,49	199,24	39,14	41,32	27,63	55,38	11,10	11,50	7,25	171,46	34,37	35,60	22,45																										
ΣΠ						195,7	206,6	138,1		55,5	57,5	36,3		171,83	177,98	112,26																										
X (g <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> )						1957,0	2066,2	1381,4		555,0	574,9	362,6																														

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγνωσμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 9.21** Απομάκρυνση και μέση απομάκρυνση των φπ (Α, ΜΑ), ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (Π, ΜΠ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ), χωρητικότητα (Χ) της αλβουμίνης αυγού (6 g/HL) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και με τα 5 απλά διαλύματα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα φπ	Α												ΠΙ					
	% κ.β.						$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\text{HL}}) \times 10^{-5}$						$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{g}_{\text{HL}}) \times 10^{-7}$			$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{HL}}) \times 10^{-4}$		
	φπ	απλό	μίγμα	μίγμα	απλό	απλό	απλό	απλό	απλό	απλό	απλό	απλό	απλό	απλό	απλό	απλό	απλό	απλό
azole	penconazole	6,48	9	2,88	0	54,3	15,1	4,82	0,00	19,1	5,3	1,70	0,00	46,81	12,99	4,17	0,00	
dicarboximide	vinclizolin	3,63	8,02	6,42	0	30,4	13,4	10,75	0,00	10,6	4,7	3,76	0,00	25,98	11,52	9,22	0,00	
n-trihalomethylthio	folpet	<b>15,77</b>	<b>15,7</b>	4,82	0	132,1	26,3	8,07	0,00	44,5	8,9	2,72	0,00	109,07	21,81	6,67	0,00	
pyrethroid	deltamethrin	<b>87,38</b>	<b>90,2</b>	<b>93,64</b>	<b>68,28</b>	731,8	151,1	156,85	114,37	144,9	29,9	31,05	22,64	355,15	73,28	76,10	55,49	
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>12,49</b>	4,48	7,66	0	104,6	7,5	12,83	0,02	25,6	1,8	3,14	0,00	62,75	4,41	7,70	0,00	
ΜΑ ή ΜΠΠ	ΜΑ ή ΜΠΠ συνόλου	25,15	25,48	23,08	13,66	210,64	42,68	38,66	22,88	48,94	10,12	8,47	4,53	119,95	24,80	20,77	11,10	
σημαντικά απομακρυν.		38,55	52,95	93,64	68,28	322,83	88,70	156,85	114,37	71,67	19,40	31,05	22,64	175,66	47,55	76,10	55,49	
ΣΠΠ						213,4	193,3	114,4		50,6	42,4	22,6		124,01	103,86	55,49		
X ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{HL}_{\text{ov}} \dot{\eta}$ $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{HL}_{\text{ov}}$ )						1280,4	1159,9	686,3		303,6	254,2	135,8						

Η έντονη γροφή δηλώνει τη στατιστική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05



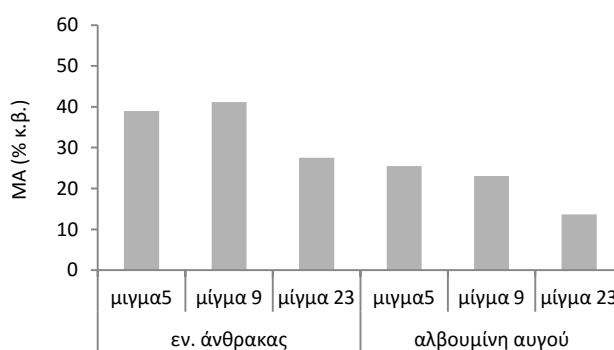
**Σχήμα 9.11** Επιλεκτικότητα (E) των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φπ μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

Η κατάταξη των διαυγαστικών μέσων με βάση την επιλεκτικότητα κατά φθίνουσα σειρά είναι η εξής:

αλβουμίνη αυγού > εν. άνθρακας

#### 9.4.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των διαυγαστικών μέσων

Παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε διαυγαστικού μέσου τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους για το μίγμα των 5 φπ και για τα απλά διαλύματά τους στον ερυθρό οίνο (βλ. Πίνακες 9.20-9.21). Ο ενεργός άνθρακας απομακρύνει όλα τα φυτοφάρμακα στο μίγμα των 5 φπ. Η αλβουμίνη αυγού προσροφά σε υψηλό ποσοστό μόνο το deltamethrin. Γενικώς, για τον ενεργό άνθρακα δεν παρατηρείται, όπως θα αναμενόταν, υψηλότερη MA στο μίγμα των 5 φπ σε σχέση με αυτό των 9, αλλά της ίδιας τάξης μεγέθους (39% έναντι 41% αντιστοίχως). Στο Σχήμα 9.12 δίνονται οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων για το σύνολο των φυτοφαρμάκων από τον ενεργό άνθρακα και την αλβουμίνη αυγού για το μίγμα των 5 φπ συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ στον ερυθρό οίνο.

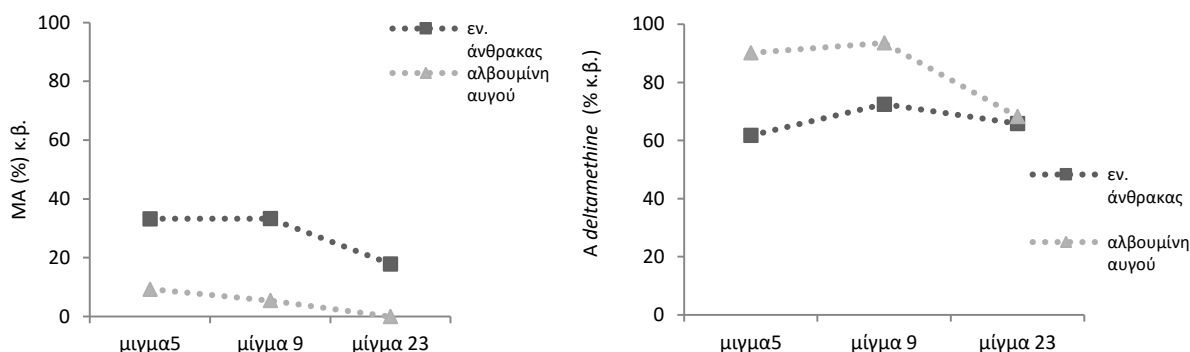


**Σχήμα 9.12** Αποτελεσματικότητα (MA) των διαυγαστικών μέσων για τα 5 φπ μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

Τα διαυγαστικά μέσα με βάση τη συνολική και τις επί μέρους απομακρύνσεις (πλην του deltamethrin) για κάθε φπ στο μίγμα των 5 φπ κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής: ενεργός άνθρακας > αλβουμίνη αυγού

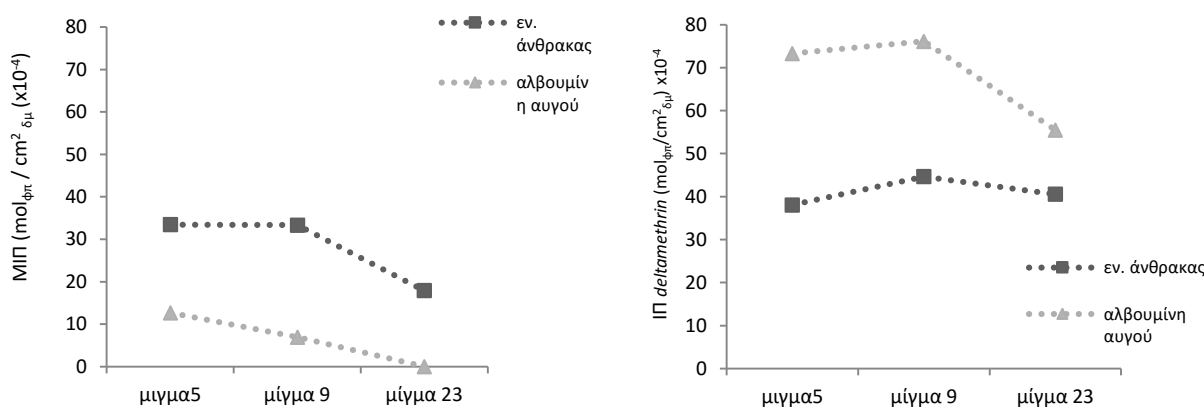
Η απομάκρυνση κάθε φπ κινείται γενικώς στα ίδια επίπεδα με εκείνη του μίγματος των 9 φπ και είναι μεγαλύτερη από εκείνη του μίγματος των 23 φπ. Η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου στα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L) και για τα 2 διαυγαστικά μέσα είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνη του μίγματος των 5 φπ.

Η μεταβολή της MA των 4 υδρόφιλων φπ (στα οποία δεν περιλαμβάνεται το deltamethrin) στα μίγματα των 5, 9 και 23 φπ, και της A του υδρόφοβου deltamethrin ξεχωριστά στα αντίστοιχα μίγματα για κάθε διαυγαστικό μέσο δίνονται στο Σχήμα 9.13. Το deltamethrin παρουσιάζει υψηλότερες απομακρύνσεις σε σχέση με τα υπόλοιπα φπ του μίγματος των 5 φπ στον ενεργό άνθρακα και κυρίως στην αλβουμίνη.



**Σχήμα 9.13** Μέση απομάκρυνση (MA) των 4 υδρόφιλων φπ (πλην του deltamethrin) και απομάκρυνση (A) του υδρόφοβου deltamethrin μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Ωστόσο, η μεταβολή της μέσης ικανότητας προσρόφησης (ΜΙΠ) των 4 υδρόφιλων φπ (στα οποία δεν περιλαμβάνεται το deltamethrin) και της ικανότητας προσρόφησης (ΙΠ) του deltamethrin στα μίγματα 5, 9 και 23 φπ (Σχήμα 9.14) για κάθε διαυγαστικό δείχνει διαφορετική συμπεριφορά των δύο διαυγαστικών μέσων. Επιβεβαιώνεται η υπεροχή της αλβουμίνης σε σχέση με τον άνθρακα στην απομάκρυνση του deltamethrin και η υπεροχή του άνθρακα στην απομάκρυνση των 4 υδρόφιλων φπ.



**Σχήμα 9.14** Μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΠ) των 4 υδρόφιλων φπ (πλην του deltamethrin) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ) για το υδρόφοβο deltamethrin μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

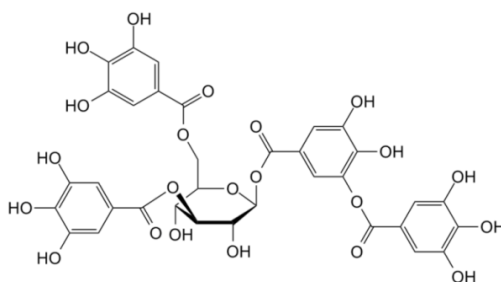
## 9.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος)

### 9.5.1 Εισαγωγή

Στις παρακάτω παραγράφους καταγράφεται η προσπάθεια συσχέτισης της αποτελεσματικότητας κάθε διαυγαστικού και της επιλεκτικότητάς του στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων κατά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου, εμβολιασμένου με διάφορα μίγματα ή απλά διαλύματα φυτοφαρμάκων, σε ένα πολύ σύνθετο διφασικό σύστημα.

Τα διαυγαστικά μέσα και τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που χρησιμοποιήθηκαν στη διαύγαση του ερυθρού οίνου, είναι τα ίδια με εκείνα του λευκού και ισχύουν όσα αναφέρονται σχετικά με το χαρακτηρισμό των διαυγαστικών μέσων (ανόργανα, οργανικά, πολυμερικά, πρωτεϊνικής φύσεως), το φορτίο τους και τους γενικούς μηχανισμούς προσρόφησης των επιλεχθέντων οργανικών φπ στα διαυγαστικά υποστρώματα (βλ. 8.5.1). Το είδος και η έκταση των μηχανισμών αναμένεται να διαφοροποιούνται σε ένα βαθμό λόγω της παρουσίας διαφορετικών ουσιών σε κάθε οίνο, πέραν των βασικών συστατικών, που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και μερικώς την επιλεκτικότητα της προσρόφησης των φπ.

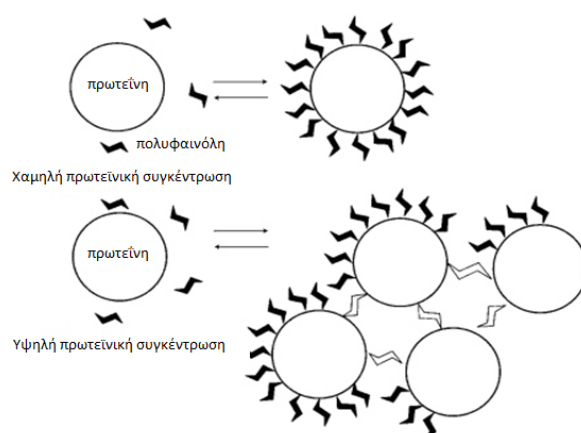
Μία από τις βασικές διαφορές του λευκού από τον ερυθρό οίνο είναι η υψηλή περιεκτικότητα του ερυθρού σε φαινολικές ουσίες (βλ. κεφ.1.3.3). Αυτές οι ουσίες μπορεί να είναι φαινολικά οξέα, φλαβονοειδή, ανθοκυανίνες κ.ά. Στις φαινολικές ενώσεις ανήκουν και οι τανίνες, μεγαλομοριακές ενώσεις με MB 600-3500, οι οποίες έχουν στο μόριό τους πολύ μεγάλο αριθμό υδροξυλίων και καρβοξυλίων (Σχήμα 9.15) και είναι αρνητικά φορτισμένες. Τα φαινολικά συστατικά του οίνου, που προσδίδουν τα ιδιαίτερα οργανοληπτικά χαρακτηριστικά σε κάθε οίνο, δεν προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία, όμως διερευνάται η επίδραση της παρουσίας τους στην αποτελεσματικότητα της διαύγασης. Στον ερυθρό οίνο το σύνολο των φαινολών κυμαίνεται σε μεγέθη άνω του 1600 mg/L ενώ στο λευκό έως 400 mg/L.



Σχήμα 9.15 Μόριο τανίνης

Στη διαύγαση του ερυθρού οίνου είναι προφανές ότι θα λαμβάνει χώρα και προσρόφηση των μεγαλομοριακών ενώσεων και των άλλων οργανικών μορίων των έγχρωμων συστατικών (με μοριακά βάρη μεγαλύτερο του 250) σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό στα εξετασθέντα προσροφητικά μέσα. Τα μόρια αυτά παρουσιάζουν μία σημαντική υδροφοβικότητα, ενώ η παρουσία υδρόφιλων ομάδων προσφέρει στα μόρια τη δυνατότητα σχηματισμού δεσμών (π.χ. δεσμών υδρογόνου μεταξύ φαινολικών υδροξυλίων και καρβονυλίων με ομάδες του προσροφητικού μέσου ή με ομάδες των φπ (Σχήμα 9.16). Επίσης, με την προσρόφησή τους μπορεί να μεταβάλλουν το φορτίο των υποστρωμάτων. Επομένως, αναμένεται τα μόρια αυτά να δρουν είτε ανταγωνιστικά κατά την προσρόφηση των φπ είτε συνεργητικά. Η επίδρασή τους

στο τελικό αποτέλεσμα μπορεί να είναι αρνητική δηλαδή παρεμπόδιση της απομάκρυνσης φπ από τον οίνο ή θετική, δηλαδή ενίσχυση της απομάκρυνσης μέσω προσρόφησης φπ σε δευτερογενές στρώμα.



Σχήμα 9.16 Μοντέλο προσρόφησης φαινολών στην επιφάνεια πρωτεϊνών

### 9.5.2 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-μίγμα 23 φπ)

Για την ερμηνεία τόσο της συνολικής όσο και της επί μέρους απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων από τον ερυθρό οίνο (όπου ήταν παρόντα) με καθένα από τα εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (όπως ο ερυθρός οίνος), είναι αναγκαία η εξέταση της χημικής δομής και των ιδιοτήτων κάθε οργανικού μορίου ή ομάδας μορίων σε συνδυασμό με τη χημική δομή και τα τεχνικά χαρακτηριστικά του διαυγαστικού μέσου.

*Γενική παρατήρηση:* η αύξηση της απομάκρυνσης των φπ (ποσότητας και συχνά αριθμού) με την αύξηση της περιεκτικότητας του διαυγαστικού μέσου στον ερυθρό οίνο εξηγείται με τη μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης ανά φυτοφάρμακο, με δεδομένο ότι η συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων παραμένει σταθερή στα εξετασθέντα μίγματα. Επισημαίνεται ότι είναι δυνατόν να συμβαίνει και προσρόφηση δευτερογενώς στα ήδη προσροφημένα φπ ή σε προσροφημένες άλλες ουσίες του οίνου (πχ. χρωστικές). Η παρατηρούμενη σε ελάχιστες περιπτώσεις λίγο μεγαλύτερη απομάκρυνση στη μικρή περιεκτικότητα του διαυγαστικού, μπορεί να αποδοθεί είτε στα όρια του σφάλματος είτε στην μικρή ενίσχυση της δευτερογενούς προσρόφησης στην ισορροπία του διφασικού συστήματος.

#### 9.5.2.1 Ενεργός άνθρακας

Ο ενεργός άνθρακας έχει, στον ερυθρό οίνο στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά του (50 g/hL), μέση απομάκρυνση ( $MA_{φπ}$ ) 84%, με διακύμανση 52-100%, επιλεκτικότητα (0%) σε 22 από τα 22 φυτοφάρμακα και για τις 12 ομάδες φυτοφαρμάκων. Στη μικρή περιεκτικότητα (10 g/hL) του ενεργού άνθρακα απομακρύνονται 3 λιγότερα υδρόφιλα φπ (myclobutanil, fenarimol και kresoxim-methyl) και όλα σε μικρότερα ποσοστά.



Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας του ενεργού άνθρακα με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίνονται στον Πίνακα 9.23 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνση των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (III).

**Πίνακας 9.23** Ιδιότητες, απομάκρυνση (A) και ικανότητα προσρόφησης (III) των φπ μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με ενεργό άνθρακα (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	$\log K_{ow}$	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	εν. άνθρακας 50 g/hL		εν. άνθρακας 10 g/hL	
					A (% κ.β.)	III $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ( $\times 10^{-4}$ )	A (% κ.β.)	III $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ( $\times 10^{-4}$ )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	<b>51,49</b>	10,60	<b>10,03</b>	10,33
	hexaconazole	3,9	17	314,2	<b>61,62</b>	12,20	<b>12,14</b>	12,02
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	<b>54,74</b>	11,80	<b>11,91</b>	12,83
	penconazole	3,72	73	284,2	<b>76,24</b>	16,69	<b>25,6</b>	28,03
benzonitrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	<b>96,54</b>	34,93	<b>45,89</b>	83,01
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	<b>100</b>	21,90	<b>19,57</b>	21,43
	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>80,58</b>	17,53	<b>17,43</b>	18,96
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>95,39</b>	17,70	<b>30,43</b>	28,24
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>100</b>	17,20	<b>64,79</b>	55,73
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	-	-	-	-
	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>72,07</b>	15,12	<b>10,29</b>	10,79
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>100</b>	17,05	<b>81,17</b>	69,19
	lindane	3,85	7,3	290,8	<b>80,71</b>	17,27	<b>19,33</b>	20,68
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>100</b>	17,48	<b>66,87</b>	58,44
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>100</b>	17,00	<b>93,28</b>	79,30
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>100</b>	17,75	<b>77,23</b>	68,54
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>100</b>	14,71	<b>100</b>	73,57
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>100</b>	14,33	<b>47,69</b>	34,17
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>92,86</b>	11,44	<b>65,86</b>	40,56
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>100</b>	13,79	<b>54,07</b>	37,27
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	<b>52,05</b>	9,78	0	0,00
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	<b>69,74</b>	13,85	6,64	6,59
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>64,01</b>	9,75	<b>18,27</b>	13,92

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 9.4) με βάση τη MA (% κ.β.) από τον ενεργό άνθρακα (10 g/hL) στον ερυθρό οίνο γενικώς είναι: organophosphorus (85%) > organochlorine πλην lindane (74%) > pyrethroids (67%) > diphenyl ether (65%) > benzonitrile (46%) > 2,6 dinitroaniline (30%).

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μικρότερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα, ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ.

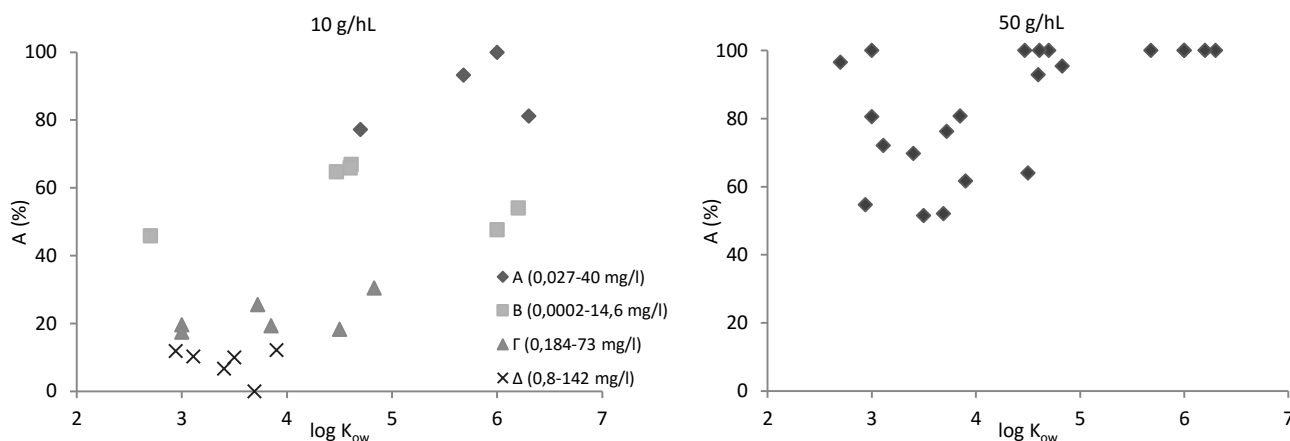
Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (III) του εν. άνθρακα σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$  με σημαντικότερη εξαίρεση το μικρότερο μόριο του dichlobenil, το οποίο έρχεται στην πρώτη θέση στην κατάταξη αυτή.

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια πολύ υψηλή απομάκρυνση (MA 88%) φπ (κατηγορία A) γενικώς θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως

πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μικρή υδατοδιαλυτότητα, πλην του πολύ υδρόφοβου και πολύ υδατοδιαλυτού bromophos και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα (Πίνακας 9.24 και Σχήμα 9.17). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν πολύ μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Δ). Επίσης, τα φπ με υψηλές τιμές  $\log K_{ow}$  και μέτριες τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Β) εμφανίζουν μεγάλες απομακρύνσεις (ΜΑ 58%), πλην του πολύ υδατοδιαλυτού και λιγότερο υδρόφοβου με μικρό μοριακό βάρος dichlobenil. Τέλος, μικρές έως μέτριες τιμές απομάκρυνσης (ΜΑ 22%) παρουσιάζουν τα φπ με μικρές έως μέτριες τιμές του  $\log K_{ow}$  και διάφορες τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Γ). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του  $\log K_{ow}$  και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας, με μικρές εξαιρέσεις πχ. τα organophosphorus.

**Πίνακας 9.24** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με ενεργό άνθρακα 10 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	77-100	4	4,7-6,3	0,027-40	351-423
B	46-67	6	2,7-6,2	0,0002-14,6	172-505
Γ	17-30	6	3-4,8	0,184-73	284-408
Δ	0-12	6	0,8-142	0,8-142	289-331



**Σχήμα 9.17** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με ενεργό άνθρακα (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο (ΜΑ = 91%), ο ενεργός άνθρακας έχει μικρότερη αποτελεσματικότητα (84%) για τα 22 κοινά τους φπ στην υψηλή περιεκτικότητά του. Στη μικρή περιεκτικότητα ο ενεργός άνθρακας είναι επίσης λιγότερο αποτελεσματικός στον ερυθρό οίνο (45%) σε σχέση με το λευκό (66%) για τα κοινά τους 19 φπ. Είναι σκόπιμο να σημειωθεί ότι η μείωση στην απομάκρυνση των φπ στον ερυθρό οίνο σε σχέση με τον λευκό αποτυπώνεται και στη μείωση των προσροφημένων moles των φυτοφαρμάκων (συνολικών και επί μέρους) και για τις δύο περιεκτικότητες του ενεργού άνθρακα (Πίνακας 9.25).

Διαπιστώνεται ότι οι 4 ομάδες φπ, που βρίσκονται πρώτες στην κατάταξη της απομάκρυνσης του ερυθρού οίνου, βρίσκονται υψηλά και στο λευκό οίνο αλλά με μεγαλύτερες απομακρύνσεις, ενώ η σειρά κατάταξης των ομάδων φπ είναι λίγο διαφοροποιημένη.

Η μεγαλύτερη μείωση προσρόφησης των φπ, που παρατηρείται στη μικρή περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα, οφείλεται, με δεδομένη την ίδια περιεκτικότητα χρωστικών, στην παραδοχή της κατά προτεραιότητα προσρόφησης τους και στην παρεμπόδιση της απομάκρυνσης πολλών φπ του μίγματος, καθώς στην περίπτωση της μικρής περιεκτικότητας, δεν έχει το διαυγαστικό μέσο διαθέσιμη επιφάνεια για υψηλότερες απομακρύνσεις φπ.

**Πίνακας 9.25** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΠ) και χωρητικότητα (X) του ενεργού άνθρακα μετά τη διαύγαση του λευκού και ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

	50 g/hL				10 g/hL			
	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)
ΣΠΠ (mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> ) x10 <sup>-4</sup>	393,65	349,88	43,77		1318,22	783,62	534,60	
X (mol <sub>φπ</sub> /hL <sub>οιν</sub> ) x10 <sup>-7</sup>	6357,44	5650,59	706,8	11	4257,9	2531,09	1726,8	41

Όσον αφορά στους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των φπ και του ενεργού άνθρακα, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, προκύπτει από τα αποτελέσματα ότι αυτοί θα είναι σύνθετοι (κυρίως υδρόφοβοι δεσμοί, πολικοί μηχανισμοί, δεσμοί υδρογόνου, δυνάμεις van der Waals) και θα αναπτύσσονται όχι μόνον μεταξύ φπ-εν. άνθρακα και μεταξύ των φπ αλλά και μεταξύ προσροφημένων χρωστικών-φπ (δευτερογενής προσρόφηση). Θα ισχύουν γενικώς όσα αναφέρονται στο λευκό οίνο για τον ενεργό άνθρακα (8.5.2.1) με τις διαφοροποιήσεις να οφείλονται κυρίως στην κατά προτεραιότητα προσρόφηση των χρωστικών (Ribereau-Gayon P. 2006). Επίσης, θα πρέπει να εξετάζεται η μεταβολή της μη πολικής επιφάνειας του άνθρακα λόγω των τανινών στο όξινο διάλυμα του οίνου (βλ. 9.5.2). Η εκτίμηση των μηχανισμών προσρόφησης βασίζεται στη διαπίστωση ότι η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το διάλυμα του ερυθρού οίνου αυξάνεται, όσο αυξάνεται η υδροφοβικότητά του (log K<sub>ow</sub>), όσο μειώνεται η διαλυτότητά του στο νερό και όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του. Κυρίαρχη θέση θα κατέχει ο υδρόφοβος μηχανισμός, λόγω του πολύ υδρόφοβου χαρακτήρα του ενεργού άνθρακα, συνεπικουρούμενος από δεσμούς υδρογόνου και άλλες πολικές αλληλεπιδράσεις. Ωστόσο, οι αλληλεπιδράσεις αυτές μεταβάλλονται (θετικά ή αρνητικά) επηρεαζόμενες από την παρουσία των υδρόφοβων έγχρωμων και μεγαλομοριακών οργανικών συστατικών του ερυθρού οίνου, τα οποία δρουν ανταγωνιστικά ή συνεργετικά προς τα φπ. Διαπιστώνεται τελικά, ότι η συνισταμένη των ελκτικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ εν. άνθρακα και των 23 φπ είναι μικρότερη στον ερυθρό οίνο συγκριτικά με το λευκό και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού. Η ανταγωνιστικότητα ή η συνεργετικότητα μεταξύ των φπ στο μίγμα των 23 φπ προκύπτει από τα πειραματικά αποτελέσματα των αραιότερων και απλών διαλυμάτων (βλ. σχετικά κεφάλαια). Διαπιστώνεται αύξηση των απομακρύνσεων των φπ όλων των ομάδων στα αραιότερα και στα απλά τους διαλύματα με την ίδια αρχική περιεκτικότητα κάθε φπ, που οφείλεται στο μικρότερο ανταγωνισμό ή στην απουσία ανταγωνισμού μεταξύ των φπ. Επίσης, συμπεράσματα για την έκταση και ένταση των μηχανισμών στο μίγμα των 23 φπ με περιεκτικότητα εν. άνθρακα 10 g/hL μπορούν να εξαχθούν με βάση τα αποτελέσματα για το ίδιο μίγμα των 23 φπ στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα 50 g/hL. Η κατά

προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά, επειδή τα πιο υδρόφοβα αυξάνουν περισσότερο την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος και κατά συνέπεια η αποβολή τους συνεπάγεται τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Ειδικότερα

- Πολύ υψηλή απομάκρυνση παρουσιάζουν τα 4 περισσότερο υδρόφοβα φπ (κατηγορία Α με MA 88%) δηλαδή τα bifenthrin, bromophos, aldrin και chlorpyrifos. Συγκεκριμένα:

- Η 100% απομάκρυνση του bifenthrin (pyrethroid) επιβεβαιώνει την ανάπτυξη ισχυρών υδρόφοβων μηχανισμών στην επιφάνεια (αμέσως ή εμμέσως) του υδρόφοβου εν. άνθρακα και στις δύο περιεκτικότητες του και τη φαινόμενη απουσία επίδρασης των χρωστικών στην απομάκρυνσή του.

- Η πολύ υψηλή απομάκρυνση του aldrin (81%) είναι μικρότερη από εκείνη του λευκού οίνου (97%) και επιβεβαιώνει την ανάπτυξη ισχυρών υδρόφοβων μηχανισμών στην επιφάνεια του υδρόφοβου εν. άνθρακα και ταυτόχρονα αποκαλύπτει την εκδίωξη μορίων του aldrin από τις προσροφημένες χρωστικές του ερυθρού οίνου. Η ανάπτυξη των ισχυρών υδρόφοβων μηχανισμών επαληθεύεται και στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του ενεργού άνθρακα με την 100% απομάκρυνση του aldrin.

- Η πολύ υψηλή απομάκρυνση των organophosphorus είναι μεγαλύτερη από εκείνη του λευκού οίνου και επιβεβαιώνει την ανάπτυξη υδρόφοβων δεσμών στην επιφάνεια του εν. άνθρακα αλλά και πολικών ή/και υδρόφοβων μηχανισμών στις ήδη προσροφημένες χρωστικές ή φπ (δευτερογενής προσρόφηση). Επίσης, οι ανωτέρω μηχανισμοί (πρωτογενείς και δευτερογενείς) διαπιστώνονται και στα αραιότερα και στα απλά διαλύματα του chlorpyrifos στον ερυθρό οίνο, όπου η απομάκρυνσή του είναι αυξημένη λόγω μικρότερου ή απουσίας ανταγωνισμού. Έτσι, στον ερυθρό οίνο το chlorpyrifos έχει αυξημένη A 86% στον ενεργό άνθρακα (10 g/hL) στο απλό του δ/μα έναντι 77% στο μίγμα τα 23 φπ. Η πλήρης συγκράτηση του chlorpyrifos 100% στο απλό του δ/μα στο λευκό οίνο συγκριτικά με τη μικρότερη 86% στον ερυθρό (για περιεκτικότητα εν. άνθρακα 10 g/hL) αποκαλύπτει την κατά προτεραιότητα προσρόφηση των χρωστικών εις βάρος του chlorpyrifos. Η πλήρης απομάκρυνση των organophosphorus στη μεγάλη περιεκτικότητα του εν. άνθρακα (50 g/hL) στον ερυθρό οίνο σε σχέση με τη μικρότερη (10 g/hL) επιβεβαιώνει την πρωτογενή (και πιθανόν δευτερογενή) προσρόφησης τους.

- Υψηλή έως μέτρια απομάκρυνση παρουσιάζουν 6 φπ, 5 υδρόφοβα και το σχετικά υδρόφιλο dichlobenil (κατηγορία Β με MA 58%) δηλαδή τα tetradifon, deltamethrin, oxyfluorfen, flucythrinate, cyfluthrin και dichlobenil. Ειδικότερα:

- Η υψηλή απομάκρυνση των ανωτέρω φπ (πλην του dichlobenil) στο μίγμα των 23 φπ η οποία είναι αρκετά μειωμένη συγκριτικά με το λευκό οίνο αποκαλύπτει την ανάπτυξη ισχυρών υδρόφοβων δυνάμεων με τον ενεργό άνθρακα σε περιορισμένη όμως έκταση, λόγω της συγκράτησης των χρωστικών. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται μεταξύ των δύο οίνων και στα αραιότερα και απλά διαλύματά τους στον ενεργό άνθρακα (10 g/hL). Επίσης, οι ανωτέρω μηχανισμοί (κυρίως πρωτογενείς) διαπιστώνονται και στα αραιότερα και στα απλά διαλύματά τους στον ερυθρό οίνο, όπου η απομάκρυνσή τους είναι αυξημένη λόγω μικρότερου ή της απουσίας ανταγωνισμού μεταξύ των φπ. Παραδείγματα αποτελούν το oxyfluorfen με A 87% και tetradifon με 79% στα απλά τους διαλύματα έναντι των 65% και 67% αντιστοίχως στο μίγμα των 23 φπ. Η λίγο αυξημένη A 66% του υδρόφοβου deltamethrin στο μίγμα των 23 φπ έναντι 61% στο απλό του δ/μα υπονοεί την παρουσία συνεργετικής δράσης στο μίγμα των 23 φπ. Επίσης, η μικρότερη απομάκρυνση του deltamethrin στον ερυθρό οίνο έναντι της πολύ υψηλής στο λευκό οίνο και στις δύο του

περιεκτικότητες επιβεβαιώνει την εκτόπισή του λόγω των χρωστικών και της αυξημένης συγκράτησης ορισμένων φπ της κατηγορίας Α. Η πλήρης απομάκρυνση σχεδόν όλων των ανωτέρω φπ στη μεγάλη περιεκτικότητα του εν. άνθρακα επιβεβαιώνει την κυρίως πρωτογενή προσρόφηση τους.

- Το υδρόφιλο σχετικά dichlobenil (με το μικρότερο MB) παρουσιάζει στη μικρή περιεκτικότητα του εν. άνθρακα μέτρια  $A_{φπ}$  46%, ίδια με του λευκού οίνου και στη μεγάλη περιεκτικότητα του εν. άνθρακα αυξημένη 97% έναντι 77% του λευκού. Αυτό σημαίνει ότι το μικρό και υδρόφιλο μόριο θα συγκρατείται είτε πρωτογενώς με τον εν. άνθρακα, είτε και δευτερογενώς στα ήδη προσροφημένα φπ. Η συγκράτηση του dichlobenil αποδεικνύεται, στη μεγάλη περιεκτικότητα του εν. άνθρακα, ότι ενισχύεται στον ερυθρό οίνο πιθανόν λόγω δευτερογενούς προσρόφησης του στις χρωστικές. Η ίδια απομάκρυνσή του στη μικρή περιεκτικότητα του άνθρακα εξηγείται με την υπόθεση της τροποποίησης των μηχανισμών συγκράτησής του στους δύο οίνους. Πιθανόν, η αυξημένη συγκράτηση του σε σχέση με τα άλλα υδρόφιλα φπ να οφείλεται στην κινητικότητα του μικρού του μορίου.
- Μικρή απομάκρυνση παρουσιάζουν 2 σχετικά υδρόφοβα φπ με  $\log K_{ow}$  4,5-4,8 και 4 λιγότερο υδρόφοβα, με  $\log K_{ow} < 3,9$  (κατηγορία Γ με MA 22%) δηλαδή τα trifluralin, penconazole, procymidone, lindane, trifloxystrobin και vinclozolin. Συγκεκριμένα:
  - Η σημαντικά μειωμένη απομάκρυνση όλων των ανωτέρω φπ στον ερυθρό οίνο, πλην του lindane, και στις δύο περιεκτικότητες του ενεργού άνθρακα σε σχέση με το λευκό αποδεικνύει την ισχυρή επίδραση των χρωστικών στην εκτόπιση των ανωτέρω φπ, η οποία είναι μεγαλύτερη από εκείνη των πιο υδρόφοβων φπ (κατηγορίες Α και Β). Η μείωση της απομάκρυνσης, όπως είναι αναμενόμενο, είναι εξαιρετικά σημαντική στη μικρότερη περιεκτικότητα του άνθρακα, λόγω του ανταγωνισμού των χρωστικών και των φπ. Η ισχυρή επίδραση των χρωστικών στη μείωση της συγκράτησης των ανωτέρω φπ επιβεβαιώνεται και στα αραιότερα και απλά τους διαλύματα. Παραδείγματα αποτελούν τα trifluralin, trifloxystrobin, penconazole και vinclozolin με Α 53%, 31%, 34% και 32% στα απλά τους διαλύματα στον ερυθρό οίνο έναντι 95%, 70%, 62% και 56% αντιστοίχως στο λευκό.
  - Η σημαντικά μεγαλύτερη συγκράτηση των ανωτέρω φπ στον ερυθρό οίνο στη μεγάλη περιεκτικότητα του εν. άνθρακα (50 g/hL) σε σχέση με τα μικρότερα (10 g/hL) φανερώνει την ανάπτυξη ισχυρών ελκτικών αλληλεπιδράσεων με τον εν. άνθρακα, οι οποίες όμως είναι μικρότερες για όλα τα φπ, πλην lindane, συγκριτικά με το λευκό οίνο λόγω της παρουσίας των χρωστικών. Το αποτέλεσμα της μεγαλύτερης συγκράτησης στα 50 g/hL είναι αναμενόμενο λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας και της δυνατότητας των φπ για μεγαλύτερες προσροφήσεις πρωτογενώς ή δευτερογενώς.
  - Η μεγαλύτερη συγκράτηση των ανωτέρω φπ στα αραιότερα και απλά διαλύματά τους είναι αναμενόμενη λόγω του μικρότερου ανταγωνισμού των φπ και είναι σημαντικά μεγαλύτερη για τα πιο υδρόφοβα (πχ. trifluralin με Α 95% στο απλό του δ/μα, έβαβτι 30% στο μίγμα των 23 φπ) και παραμένει σε χαμηλό επίπεδο για τα πιο υδρόφιλα φπ (πχ. στο επίπεδο του 32% για τα penconazole, vinclozolin και trifloxystrobin στα απλά διαλύματα, έναντι 20% στο μίγμα των 23 φπ).
  - Η απομάκρυνση του lindane στη μικρή περιεκτικότητα του εν. άνθρακα στο μίγμα των 23 φπ είναι μικρή (στο επίπεδο του 20%) και στους δύο οίνους, ενώ στη μεγάλη περιεκτικότητα του εν. άνθρακα είναι μέτρια (39%) στο λευκό οίνο και πολλή υψηλή (81%) στον ερυθρό οίνο, αποτελώντας τη μοναδική εξαίρεση. Η αύξηση της απομάκρυνσης του lindane στη μεγάλη περιεκτικότητα του εν. άνθρακα στον ερυθρό οίνο σε σύγκριση με το λευκό μπορεί να αποδοθεί κυρίως σε δευτερογενείς προσροφήσεις σε χρωστικές ή σε φπ. Η ίδια απομάκρυνσή του στη μικρή περιεκτικότητα του άνθρακα μπορεί να εξηγηθεί είτε με

την πρωτογενή προσρόφησή του είτε λόγω τροποποίησης των μηχανισμών συγκράτησής του στους δύο οίνους.

- Ελάχιστη απομάκρυνση παρουσιάζουν 6 πιο υδρόφιλα φπ (κατηγορία Δ με MA 9%) δηλαδή hexaconazole, myclobutanil, folpet, fenhexamid, kresoxim-methyl και fenarimol.

- Η σημαντικά μειωμένη απομάκρυνση όλων των ανωτέρω υδρόφιλων φπ στον ερυθρό οίνο, πλην folpet, και στις δύο περιεκτικότητες του ενεργού άνθρακα σε σχέση με το λευκό αποδεικνύει την ισχυρότατη επίδραση των χρωστικών στην εκτόπιση των ανωτέρω φπ, η οποία είναι μεγαλύτερη από εκείνη των υπολοίπων φπ (κατηγορίες Α, Β και Γ). Η μείωση της απομάκρυνσης, όπως είναι αναμενόμενο, είναι εξαιρετικά σημαντική στη μικρότερη περιεκτικότητα του άνθρακα, λόγω του ανταγωνισμού των χρωστικών και των φπ και της μικρότερης διαθέσιμης επιφάνειας. Παρατηρείται ότι τα ανωτέρω φπ παρουσιάζουν στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του άνθρακα μέτριες έως υψηλές απομακρύνσεις και κατέχουν τις τελευταίες θέσεις στην κατάταξη απομάκρυνσης των 23 φπ και στους δύο οίνους. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι οι μηχανισμοί συγκράτησης είναι ασθενείς και πιθανόν σύνθετοι υδρόφοβοι, πολικοί ή μη, πρωτογενείς ή δευτερογενείς, αναπτυσσόμενοι στη διεπιφάνεια του άνθρακα-χρωστικών. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί η συνάφεια των ανωτέρω φπ με το νερό.

- Το folpet, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα φπ της κατηγορίας Δ, παρουσιάζει πολλή αυξημένη απομάκρυνση στη μεγάλη περιεκτικότητα του εν. άνθρακα, όπως και στο λευκό οίνο. Η μικρή αύξηση της απομάκρυνσης του folpet στη μεγάλη περιεκτικότητα (50 g/hL) του εν. άνθρακα στον ερυθρό οίνο (Α 72%) σε σύγκριση με το λευκό (Α 66%) αποκαλύπτει τη δυνατότητά του να δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς πρωτογενώς με τον άνθρακα και δευτερογενώς με τα άλλα προσροφημένα φπ ή χρωστικές. Η αύξηση της συγκράτησης του folpet (Α 10%) από το μίγμα των 23 φπ στα αραιότερα και απλά διαλύματά του (Α 40%) και η μειωμένη προσρόφησή του έναντι του μίγματος των 23 φπ (23%) και του απλού διαλύματός του (70%) στο λευκό οίνο δείχνει την ανάπτυξη ισχυρών δεσμών με τον ενεργό άνθρακα και τη σημαντική εκτόπισή του από τις χρωστικές.

Θα πρέπει να τονιστεί ότι θα υπάρχει μερικώς κάλυψη της επιφάνειας με τις χρωστικές. Ο κύριος προσανατολισμός των προσροφημένων φπ θα είναι για πρωτογενή προσρόφηση κυρίως με τα υδρόφοβα τμήματα προς την διεπιφάνεια και τα υδρόφιλα προς την υδατική φάση συνεκτιμώντας και την πολυπλοκότητα των μορίων των φπ αλλά και πιθανούς μηχανισμούς μεταξύ φπ-ενεργού άνθρακα (κεφ. 8.5.2.1). Επίσης, σε μικρότερο βαθμό είναι πιθανός και ο αντίθετος προσανατολισμός των φπ στη διεπιφάνεια σε υδρόφιλες περιοχές. Επιπροσθέτως, εκτιμάται ότι θα αναπτύσσεται και δευτερογενής προσρόφηση είτε στις προσροφημένες χρωστικές είτε στα προσροφημένα φπ.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η απομάκρυνση κάθε φπ στον ενεργό άνθρακα από τον ερυθρό οίνο είναι ιδιαίτερη και δεν μπορεί να βασιστεί μόνο στις δύο ανωτέρω καθοριστικές ιδιότητες ( $\log K_{ow}$ , υδατοδιαλυτότητα) αλλά σε συνεκτίμηση των πιθανών μηχανισμών στο διφασικό σύστημα μεταξύ φπ-ενεργού άνθρακα, μεταξύ φπ-φπ, μεταξύ χρωστικών-εν. άνθρακα και μεταξύ χρωστικών-φπ στο όξινο περιβάλλον του ερυθρού οίνου.

#### 9.5.2.2 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης στον ερυθρό οίνο έχει στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά του (100 g/hL) μέση απομάκρυνση (MA) 23% για τα σημαντικά απομακρυνθέντα φπ (με διακύμανση 16 έως 45%), επιλεκτικότητα σε 6 από τα 22 φυτοφάρμακα και 3 από τις 12 ομάδες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα του μπεντονίτη απομακρύνονται τα ίδια

φυτοφάρμακα, πλην του trifluralin, σε μικρότερα ποσοστά. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται, κυμαίνεται από 4,6-6,3, η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-0,5 mg/L και τα μοριακά βάρη από 335-505.

Για την συσχέτιση της αποτελεσματικότητας του μπεντονίτη με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίνονται στον Πίνακα 9.26 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνση των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (ΙΙ).

**Πίνακας 9.26** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙ) των φπ μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με μπεντονίτη (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	$\log K_{ow}$	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	μπεντονίτης 100 g/hL		μπεντονίτης 25 g/hL	
					Α (% κ.β.)	ΙΙ $\frac{\text{mol}_{\text{φπ}}}{\text{cm}^2_{\text{δμ}}} (\times 10^{-4})$	Α (% κ.β.)	ΙΙ $\frac{\text{mol}_{\text{φπ}}}{\text{cm}^2_{\text{δμ}}} (\times 10^{-4})$
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0	0,00	0	0,00
	hexaconazole	3,9	17	314,2	0	0,00	0	0,00
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	2,67	0,54	6,33	5,12
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0,00	0	0,00
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	0	0,00	0	0,00
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	0	0,00	0	0,00
	vinclozolin	3	2,6	286,1	0	0,00	0	0,00
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>16,30</b>	2,84	8,73	6,09
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	3,46	0,56	0,96	0,62
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	-	-	-	-
	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0,00	0	0,00
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>38,2</b>	6,12	<b>28,51</b>	18,26
	lindane	3,85	7,3	290,8	0	0,00	0	0,00
	tetradifon	4,61	0,078	356	0	0,00	0	0,00
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>11,64</b>	1,86	7,27	4,64
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>10,17</b>	1,69	6,04	4,03
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>45,11</b>	6,23	<b>35,02</b>	19,35
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>23,71</b>	3,19	<b>17,16</b>	9,23
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>34,17</b>	3,95	<b>23,36</b>	10,81
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>27,94</b>	3,62	<b>24,14</b>	12,50
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	0	0,00	0	0,00
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	0	0,00	0	0,00
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	0	0,00	0	0,00

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 9.5) με βάση τη ΜΑ (% κ.β.) από το μπεντονίτη (25 g/hL) στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

aldrin (29%) > pyrethroids (25%).

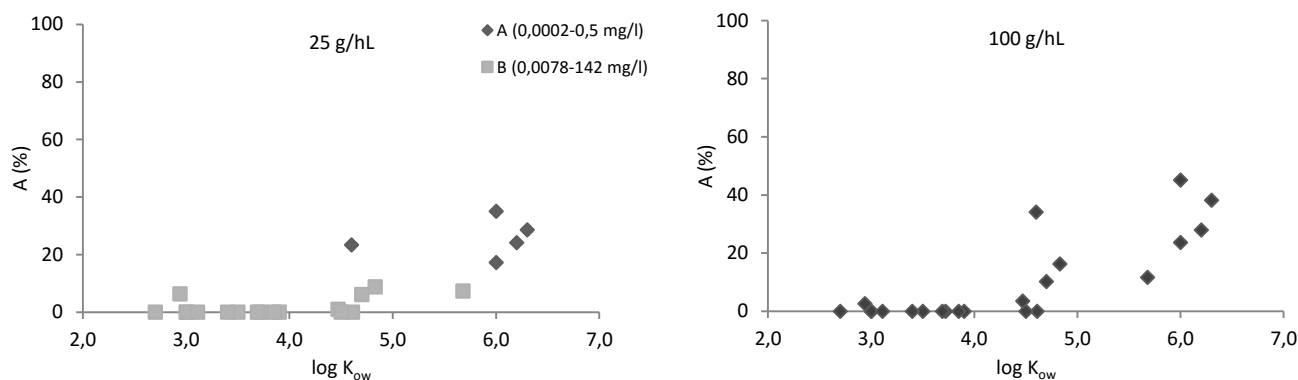
Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μικρότερη περιεκτικότητα του μπεντονίτη ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ. Η σειρά απομάκρυνσης δεν μεταβάλλεται και στη μεγάλη περιεκτικότητα του μπεντονίτη.

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει ότι για να επιτευχθεί έστω μικρή απομάκρυνση από το λευκό οίνο θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή

συνδυαζόμενη με μικρή υδατοδιαλυτότητα και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα (Πίνακας 9.27 και Σχήμα 9.18). Έτσι, τα 5 υδρόφοβα φπ με (με  $\log K_{ow} \geq 4,6$  και με μικρή υδατοδιαλυτότητα) έχουν μικρή απομάκρυνση (κατηγορία A) με MA 26%. Είναι προφανές, ότι τα υπόλοιπα 12 λιγότερο υδρόφοβα φπ (με εξαίρεση τα υδρόφοβα organophosphorus oxyfluorfen, tetradifon και trifluralin με ελάχιστες έως μικρές A) από κείνα της A κατηγορίας (με  $\log K_{ow} \leq 4,5$ ) και με υψηλή έως μέτρια υδατοδιαλυτότητα παρουσιάζουν μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία B). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η απομάκρυνση κάθε φπ εξαρτάται από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει.

**Πίνακας 9.27** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με μπεντονίτη 25 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	17-35	5	4,6-6,3	0,0002-0,5	365-505
B	0-9	17	2,7-5,7	0,0078-142	172-408



**Σχήμα 9.18** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με μπεντονίτη (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Ο μπεντονίτης και στις δύο περιεκτικότητές του έχει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό.

Συγκριτικά με το λευκό οίνο, ο μπεντονίτης (στη μεγάλη περιεκτικότητά του) με MA 23% έχει ίδια περίπου αποτελεσματικότητα με το λευκό οίνο (24%) για τα κοινά 6 φπ. Όμοια συμπεριφορά παρατηρείται και στη μικρή περιεκτικότητά του σε σχέση με το λευκό οίνο. Όσον αφορά στη  $X_{\delta\mu}$  και στους δύο οίνους είναι της ίδιας τάξης μεγέθους στη μεγάλη περιεκτικότητα του μπεντονίτη, ενώ είναι μικρότερη στη μικρή του περιεκτικότητα στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό (Πίνακας 9.28). Διαπιστώνεται ότι και στους δύο οίνους απομακρύνεται σε μικρό ποσοστό (MA 25%) η ομάδα των υδρόφοβων pyrethroids, ενώ το υδρόφοβο aldrin σε μεγαλύτερο ποσοστό A 29% στον ερυθρό οίνο έναντι 10% του λευκού και δεν εμφανίζονται τα άλλα σχετικά υδρόφοβα φπ της A κατηγορίας του λευκού οίνου, λόγω της παρουσίας των χρωστικών.



**Πίνακας 9.28** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΠ) και χωρητικότητα (X) του μπεντονίτη μετά τη διαγύαση του λευκού και ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

	100 g/hL				25 g/hL			
	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)
ΣΠΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) $\times 10^{-4}$	28,69	30,60	-1,91		108,02	90,65	17,37	
X ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) $\times 10^{-7}$	493,5	526,31	-32,81	-7	464,5	389,79	74,71	16

Ο μπεντονίτης είναι ανόργανο, αρνητικά φορτισμένο, υδρόφοβο διαυγαστικό μέσο. Για τους μηχανισμούς ρόφησης στον ερυθρό οίνο (υδρόφοβους δεσμούς, van der Waals και φαινόμενες απωστικές δυνάμεις) ισχύουν όσα αναφέρονται για το λευκό στην παράγραφο 8.5.2.2 με διαφοροποιήσεις που οφείλονται στην κατά προτεραιότητα προσρόφηση των χρωστικών.

Όσον αφορά στους ανωτέρω αναφερόμενους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των φπ και του μπεντονίτη, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, η εκτίμησή τους βασίζεται στα πειραματικά αποτελέσματα. Διαπιστώνεται ότι αναπτύσσονται ασθενείς κυρίως υδρόφοβοι ελκτικοί μηχανισμοί για την απομάκρυνση των πιο υδρόφοβων φπ (πχ. pyrethroids και aldrin) πέραν των πάντοτε αναπτυσσόμενων ελκτικών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των μεγαλύτερου MB φπ και του μπεντονίτη. Είναι προφανής η επίδραση των χρωστικών είτε με την ενίσχυση της προσρόφησης (πχ. aldrin) στον ερυθρό οίνο, είτε με την εκδίωξη υδρόφοβων αλλά και με υδροφιλικότητα φπ (organophosphorus), λόγω της ανταγωνιστικότητάς τους με τις χρωστικές ή/και φπ. Επίσης, οι μετρηθείσες ελάχιστες έως μηδενικές απομακρύνσεις των 17 φπ (πλην του trifluralin με μικρή απομάκρυνση) και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού μέσου αποκαλύπτουν την αδυναμία σχηματισμού δεσμών πρωτογενώς με την επιφάνεια του μπεντονίτη και δευτερογενώς με τις προσροφημένες χρωστικές, παρά την πολύ μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα του μπεντονίτη. Το φορτίο του αρνητικού μπεντονίτη θα έλκει τα υδρογονοκατιόντα του όξινου οίνου και θα διευκολύνει την προσρόφηση των χρωστικών. Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε φπ. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά.

#### Ειδικότερα

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση εμφανίζουν τα φπ της κατηγορίας A, αλλά σε χαμηλό επίπεδο, με το πυρεθροειδές bifenthrin και το aldrin να παρουσιάζουν ενδιαφέρουσα μέτρια απομάκρυνση 45% και 38% αντιστοίχως στη μεγάλη περιεκτικότητα του μπεντονίτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρούνται αυξήσεις στην απομάκρυνση των φπ της κατηγορίας A και του trifluralin στη μεγάλη περιεκτικότητα του μπεντονίτη, επιβεβαιώνοντας την ενίσχυση της συνάφειας των πιο υδρόφοβων φπ με το διαυγαστικό μέσο.
- Σχεδόν μηδενικές απομακρύνσεις και στις δύο περιεκτικότητες του μπεντονίτη παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ και αρκετά υδρόφοβα φπ, επιβεβαιώνοντας τον ισχυρισμό για αδυναμία σχηματισμού δεσμών των φπ της κατηγορίας B με το μπεντονίτη και επιπλέον για ανταγωνισμό των πιο υδρόφοβων με τις χρωστικές.
- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:

Ο μπεντονίτης στον ερυθρό οίνο υστερεί σε αποτελεσματικότητα έναντι του ενεργού άνθρακα σε αμφοτέρως τις περιεκτικότητες. Η συμπεριφορά αυτή αντανακλάται και στη Χ (βλ. Πίνακα 9.11). Η μείωση αυτή μπορεί ασφαλώς να αποδοθεί στη διαφορετική χημική δομή του, που δεν επιτρέπει την ανάπτυξη σημαντικών ελκτικών αλληλεπιδράσεων με τα φπ, όπως παρατηρείται και στο λευκό οίνο. Αξίζει να σημειωθεί στον ερυθρό οίνο η επιλεκτική ενίσχυση της απομάκρυνσης των πιο υδρόφοβων φπ εις βάρος τόσο υδρόφοβων όσο και υδρόφιλων φπ.

### 9.5.2.3 PVPP

Το PVPP στον ερυθρό οίνο έχει στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά του (70 g/hL) μέση απομάκρυνση (MA) 39% (με διακύμανση 10 έως 69%), επιλεκτικότητα σε 11 από τα 22 φυτοφάρμακα και 6 από τις 12 ομάδες. Στη μικρή περιεκτικότητα του PVPP (20 g/hL) απομακρύνονται σημαντικά τα ίδια 10 φπ πλην του fenarimol, αλλά γενικώς σε μικρότερα ποσοστά (πλην του tetradifon). Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ που απομακρύνονται κυμαίνεται από 3,69-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 331-505.

Για την συσχέτιση της αποτελεσματικότητας του PVPP με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίνονται στον Πίνακα 9.29 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνση των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ).

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 9.6) με βάση τη MA (% κ.β.) από το PVPP (20 g/hL) στον ερυθρό οίνο γενικώς είναι:

pyrethroids (47%) > organochlorine πλην lindane (31%) > organophosphorus (28%) > 2,6 dinitroaniline (26%).

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μικρότερη περιεκτικότητα του PVPP, ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ.

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (ΙΙΙ) του PVPP σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ .

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ, για να επιτευχθεί μεγαλύτερη απομάκρυνση θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μικρή υδατοδιαλυτότητα και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα (Πίνακας 9.30 και Σχήμα 9.19). Έτσι, τα 5 υδρόφοβα φπ (pyrethroids και aldrin) (με  $\log K_{ow} \geq 4,6$  και με μικρή υδατοδιαλυτότητα) έχουν μέτρια έως υψηλή απομάκρυνση (κατηγορία Α) με MA 47% στη μικρή περιεκτικότητα του PVPP. Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μηδενικές έως πολύ μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ). Τα 5 υδρόφοβα φπ (κατηγορία Β) με υψηλές τιμές  $\log K_{ow} > 4,5$  αλλά με διαφορές στην υδατοδιαλυτότητα (3 φπ με μικρές τιμές και 2 organophosphorus με υψηλές τιμές) εμφανίζουν μικρές απομακρύνσεις (MA 23%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει.

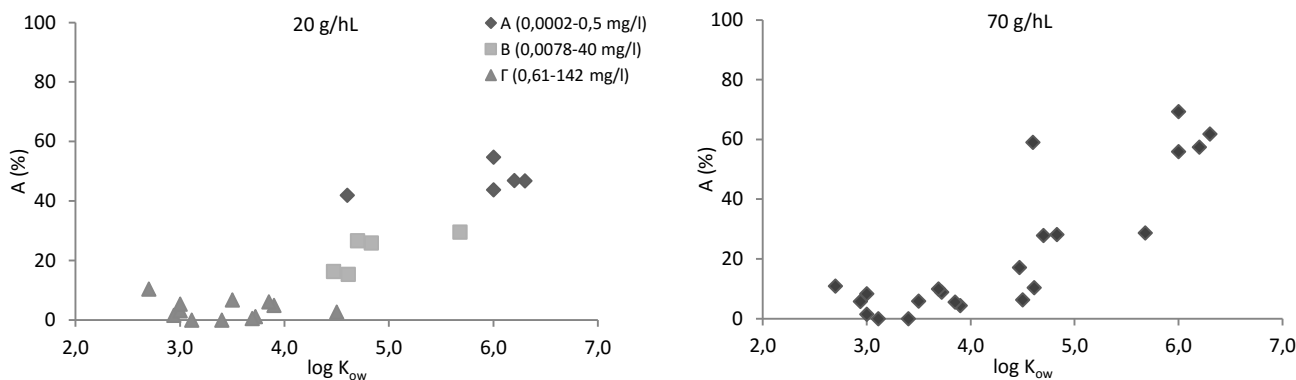
**Πίνακας 9.29** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) των φπ μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με PVPP (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			PVPP 70 g/hL		PVPP 20 g/hL	
		log K <sub>ow</sub>	στο νερό (mg/L)	MB	A (% κ.β.)	ΙΙΙ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	A (% κ.β.)	ΙΙΙ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	5,83	0,87	6,71	3,49
	hexaconazole	3,9	17	314,2	4,34	0,62	4,88	2,44
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	<b>11,74</b>	1,82	1,62	0,88
	penconazole	3,72	73	284,2	8,87	1,40	1,18	0,65
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	10,9	2,84	10,4	9,49
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	1,47	0,23	3,13	1,73
	vinclozolin	3	2,6	286,1	8,3	1,30	5,37	2,95
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>28,09</b>	3,76	<b>25,86</b>	12,11
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>17,1</b>	2,12	<b>16,33</b>	7,09
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	-	-	-	-
	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0,00	0	0,00
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>61,83</b>	7,60	<b>46,77</b>	20,12
	lindane	3,85	7,3	290,8	5,48	0,85	6,06	3,27
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>10,37</b>	1,31	<b>15,33</b>	6,76
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>28,68</b>	3,52	<b>29,62</b>	12,71
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>27,85</b>	3,56	<b>26,67</b>	11,95
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>69,26</b>	7,35	<b>54,79</b>	20,34
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>55,85</b>	5,77	<b>43,75</b>	15,82
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>59,01</b>	5,24	<b>41,91</b>	13,03
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>57,36</b>	5,70	<b>46,94</b>	16,33
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	<b>9,91</b>	1,34	0,47	0,22
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	0	0,00	0	0,00
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	6,32	0,69	2,67	1,03

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 9.30** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με PVPP 20 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	log K <sub>ow</sub>	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	42-55	5	4,6-6,3	0,0002-0,5	365-505
B	15-30	5	4,5-5,7	0,0078-40	335-366
Γ	0-10	12	2,7-4,5	0,61-142	172-408



**Σχήμα 9.19** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με PVPP (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Το PVPP και στις δύο περιεκτικότητές του έχει λίγο μεγαλύτερη επιλεκτικότητα στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό.

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο (MA 37%), το PVPP στη μεγάλη περιεκτικότητά του έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στον ερυθρό οίνο (42%) για τα 10 κοινά υδρόφοβα φπ, ενώ της ίδιας τάξης απομάκρυνση (35%) παρατηρείται στη μικρή περιεκτικότητά του, αλλά με διαφοροποιήσεις στις επιμέρους απομακρύνσεις. Η αύξηση της απομάκρυνσης και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού αποτυπώνεται και στην αύξηση των συνολικά προσροφημένων moles φπ (Πίνακας 9.31). Διαπιστώνεται ότι οι 4 ομάδες φπ, που βρίσκονται πρώτες στην κατάταξη της απομάκρυνσης του ερυθρού οίνου, βρίσκονται υψηλά και στο λευκό οίνο αλλά με διαφοροποιήσεις θετικές ή αρνητικές σε σχέση με το λευκό οίνο, τόσο μεταξύ των ομάδων φπ όσο και μεταξύ των μελών των ομάδων. Η μειωμένη προσρόφηση των φπ στον ερυθρό οίνο, που παρατηρείται στη μικρή περιεκτικότητα του PVPP, οφείλεται στη μικρότερη διαθέσιμη επιφάνεια ανά φπ για προσρόφηση.

**Πίνακας 9.31** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) και χωρητικότητα (X) του PVPP μετά τη διαύγαση του λευκού και ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

	70 g/hL				20 g/hL			
	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)
ΣΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) $\times 10^{-4}$	49,66	57,89	-8,23		158,58	162,41	-3,83	
X ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) $\times 10^{-7}$	1112,3	1296,84	-184,54	-17	1014,9	1039,42	-24,52	-2

Ο χαρακτηρισμός και οι μηχανισμοί διαύγασης για το αρχικά άνευ φορτίου PVPP, που αναφέρονται στο κεφάλαιο 8.5.2.3 για το λευκό οίνο, ισχύουν και για τον ερυθρό σε συνδυασμό με τις νέες συνθήκες, που διαμορφώνονται λόγω των χρωστικών του ερυθρού οίνου (δηλαδή την κατά προτεραιότητα προσρόφησης τους με υδρόφοβες δυνάμεις και πολικούς π.χ δεσμούς υδρογόνου) και αναφέρονται στην παράγραφο 9.5.1. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το PVPP προσροφά μικρού MB πολυφαινόλες γενικώς και όχι τανίνες (βλ. Πίνακα 3.1). Συνοπτικά, ο κυρίαρχος ελκτικός μηχανισμός συγκράτησης των φπ θα είναι ο υδρόφοβος (πρωτογενής ή δευτερογενής στις χρωστικές), συνεπικουρούμενος από μικρής έκτασης

πολικούς δεσμούς και δεσμούς υδρογόνου λόγω των υδρόφιλων ομάδων του PVPP και των προσροφημένων χρωστικών. Ωστόσο, είναι προφανής η περιορισμένη και επιλεκτική ανάπτυξη των υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, λόγω της παρουσίας υδρόφιλων ομάδων στην επιφάνεια του PVPP σε συνδυασμό με τη χημική δομή των φπ (πχ. τη συνάφεια των φπ με το υδατικό περιβάλλον του οίνου). Τα υδρογονοκατιόντα της οξύτητας του οίνου θα εξουδετερώνουν τις τανίνες, ηλεκτροαρνητικές θέσεις στο μόριο των φπ και θα προσροφώνται στην επιφάνεια του PVPP, με επίπτωση στους πολικούς μηχανισμούς.

Όσον αφορά στους ανωτέρω αναφερόμενους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των φπ και του PVPP, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, η εκτίμησή τους βασίζεται στη διαπίστωση ότι η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το διάλυμα του ερυθρού οίνου γενικώς αυξάνεται, όσο αυξάνεται η υδροφοβικότητά του ( $\log K_{ow}$ ), όσο μειώνεται η διαλυτότητά του στο νερό και όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του, παραμένοντας όμως στην περίπτωση του PVPP σε υψηλά έως χαμηλά επίπεδα (κατηγορίες A και B). Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι αναπτύσσονται ισχυρές έως μέτριας έκτασης (λόγω των υδρόφιλων ομάδων του PVPP) κυρίως υδρόφοβοι ελκτικοί μηχανισμοί, πέραν των πάντοτε αναπτυσσόμενων ελκτικών δυνάμεων van der Waals μεταξύ των μεγαλύτερου MB φπ και του PVPP. Είναι προφανές ότι πιθανόν θα αναπτύσσονται και πολικοί δεσμοί. Επίσης, οι μετρηθείσες μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις των πιο υδρόφιλων 12 φπ (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού μέσου αποκαλύπτουν την ανάπτυξη πολύ ασθενών ελκτικών δυνάμεων των φπ με το PVPP λόγω και της συγγενείας τους με το νερό (δημιουργία δεσμών υδρογόνου). Η υπόθεση για τους μηχανισμούς επιβεβαιώνεται σε περιβάλλον μικρότερου ή απουσίας ανταγωνισμού μεταξύ των φπ, δηλαδή στα αραιότερα και στα απλά τους διαλύματα, όπως αναλυτικά περιγράφεται παρακάτω, όπου αποκαλύπτεται η ανταγωνιστική και συνεργετική δράση μεταξύ των φπ και μεταξύ φπ-χρωστικών. Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά.

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα pyrethroids και aldrin (κατηγορία A), σε μέτριο έως υψηλό επίπεδο (MA 47%) κυρίως με περιορισμένης έκτασης κυρίως υδρόφοβους αλλά και πιθανόν πολικούς μηχανισμούς, που περιεγράφηκαν ανωτέρω, λόγω της παρουσίας των υδρόφιλων ομάδων του PVPP και των χρωστικών. Η παραδοχή των περιορισμένης έκτασης υδρόφοβων μηχανισμών επιβεβαιώνεται τόσο και στις 2 περιεκτικότητες του PVPP (59% και 42%) στον ερυθρό οίνο όσο και στο αραιότερο διάλυμα των 9 φπ (64%) για το deltamethrin, δηλαδή σε περιβάλλον μικρότερου ανταγωνισμού μεταξύ των φπ. Στον ερυθρό οίνο η μεγάλη αύξηση της απομάκρυνσης του aldrin και των pyrethroids έναντι του λευκού οίνου στη μεγάλη περιεκτικότητα του PVPP φανερώνει την κατά προτεραιότητα προσρόφηση των χρωστικών με τη μετατροπή της επιφάνειάς του σε περισσότερο υδρόφοβη, όπου ευνοείται η συγκράτηση των πιο υδρόφοβων φπ. Στη μικρή περιεκτικότητα του PVPP, η αύξηση της συγκράτησης του aldrin (σε σχέση με το λευκό) έγινε εις βάρος μικρής ποσότητας pyrethroids λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των φπ.
- Μικρή έως μέτρια απομάκρυνση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα φπ της κατηγορίας B (πχ. oxyfluorfen, trifluralin και tetradifon) συγκρατημένα με ασθενείς μηχανισμούς. Η αύξηση της απομάκρυνσης των ανωτέρω φπ στα αραιότερα και απλά διαλύματά τους και σε σύγκριση με τα διαλύματα στο λευκό οίνο φανερώνει την ενίσχυση των ελκτικών μηχανισμών σε περιβάλλον μικρότερου ή απουσία ανταγωνισμού μεταξύ των φπ, όσο και την δευτερογενή προσρόφηση παρουσία των χρωστικών (σύγκριση με τα αντίστοιχα διαλύματα του λευκού

οίνου). Στον ερυθρό οίνο η μικρή απομάκρυνση των organophosphorus μικρότερη γενικώς από την απομάκρυνση στο λευκό οίνο και για τις 2 περιεκτικότητες του PVPP και σε συνδυασμό με τη μικρή απομάκρυνση του chlorpyrifos στο απλό του διάλυμα αποκαλύπτει τη μικρή δυνατότητά του για το σχηματισμό δεσμών με την επιφάνεια του PVPP (η οποία μειώνεται αισθητά παρουσία των χρωστικών), την έλλειψη ανταγωνιστικότητας σε σχέση με τα πολύ υδρόφοβα φπ και την αδυναμία του για δευτερογενή προσρόφηση στις προσροφημένες χρωστικές στο PVPP στον ερυθρό οίνο.

- Μηδενικές ή πολύ μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες του PVPP παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ και οι σχετικά υδρόφοβες strobilurins με MA 4%, λόγω αδυναμίας συγκράτησης φυσικώς ή χημικώς στην επιφάνεια του PVPP σε συνδυασμό με τη συνάφειά τους με το νερό. Η παρουσία των χρωστικών (σύγκριση με το λευκό οίνο) φαίνεται να ενισχύει την απομάκρυνση (προσρόφηση στις χρωστικές), η οποία όμως παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα και η σύγκριση με το αραιότερο διάλυμα των 9 φπ επιβεβαιώνει την ύπαρξη ανταγωνισμού μεταξύ των φπ στο μίγμα των 23. Η απομάκρυνση του trifloxystrobin αυξάνεται σε 18% σε περιβάλλον μειωμένου ανταγωνισμού.

- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:

Το PVPP (20 g/hL) με MA 39% υστερεί του ενεργού άνθρακα (10 g/hL) με 95% για τα 10 κοινά τους φπ λόγω της μικρότερης ανάπτυξης ελκτικών δυνάμεων, οι οποίες περιορίζονται κυρίως στα πιο υδρόφοβα φπ. Σαφής είναι η υπεροχή του ενεργού άνθρακα και με βάση τη X ( $2531 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στην περιεκτικότητα 10 g/hL έναντι  $1297 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  στην κατά πολύ υψηλότερη περιεκτικότητα των 70 g/hL του PVPP. Η μικρότερη απομάκρυνση των φπ στο υδρόφοβο πολυμερές PVPP οφείλεται και στον περισσότερο υδρόφιλο χαρακτήρα του, έναντι του ανόργανου άνθρακα, πέραν των τεχνικών χαρακτηριστικών τους.

- Συγκριτικά με το μπεντονίτη:

Το PVPP (20 g/hL) με MA 47% είναι πιο αποτελεσματικό από το μπεντονίτη (25 g/hL) με 26% για τα 5 κοινά φπ κυρίως λόγω της διαφοράς φορτίου. Επίσης, η ανωτερότητα του PVPP επαληθεύεται και με βάση τη χωρητικότητα (Πίνακας 9.11).

#### 9.5.2.4 Πρωτεϊνικά διαυγαστικά

Τα πρωτεϊνικά διαυγαστικά γενικώς μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου, στην μέγιστη επιτρεπόμενη και στην ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητά τους, δείχνουν μέτρια και διαφορετική ικανότητα για το σύνολο των φυτοφαρμάκων (Πίνακας 9.32).

**Πίνακας 9.32** Μέση απομάκρυνση (MA) όλων των φπ από τον ερυθρό οίνο με χρήση πρωτεϊνικών διαυγαστικών (μίγμα 23 φπ)

διαυγαστικό μέσο	ζελατίνη 10 g/hL	ζελατίνη 3 g/hL	αλβουμίνη αυγού 10 g/hL	αλβουμίνη αυγού 6 g/hL	ιχθυό- κολλα 3 g/hL	ιχθυό- κολλα 1 g/hL	καζεΐνη 60 g/hL	καζεΐνη 20 g/hL
MA (% κ.β.)	23,4	16,9	21,2	19,3	10,5	12,8	15,6	12,5

Είναι φανερό ότι η αποτελεσματικότητα (MA) κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα λόγω μηδενικών και πολύ μικρών απομακρύνσεων σε αριθμό φυτοφαρμάκων. Η αποτελεσματικότητα αυξάνεται πολύ για τα σημαντικώς απομακρυνθέντα φπ. Η σειρά αποτελεσματικότητας (με βάση τη MA των σημαντικά συγκρατούμενων φπ), στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου, έχει ως εξής:

ζελατίνη (50%) > αλβουμίνη αυγού (45%) > καζεΐνη (29%) > ιχθυόκολλα (25%).

Η σειρά αυτή μπορεί να μεταβάλλεται στις ομάδες ή και στα επί μέρους φυτοφάρμακα. Για παράδειγμα, η καζεΐνη αναδεικνύεται ανώτερη για την ομάδα των organophosphorus, το trifluralin και oxyfluorfen, με τη ζελατίνη και την αλβουμίνη να ακολουθούν σε απόδοση.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των πρωτεϊνικών διαυγαστικών μέσων με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των απομακρυνόμενων φπ, μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίνονται στον Πίνακα 9.33 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

Για τους μηχανισμούς προσρόφησης και για την ερμηνεία της αποτελεσματικότητας των πρωτεϊνικών διαυγαστικών ισχύουν όσα αναφέρονται αναλυτικά στην παράγραφο 8.5.2.4 για το λευκό οίνο, με τροποποιήσεις που οφείλονται στην παρουσία των χρωστικών-προσμίξεων στον ερυθρό οίνο (παρ. 9.5.1). Συνοπτικά, σημαντικό ρόλο θα έχουν οι δεσμοί υδρογόνου, οι πολικοί μηχανισμοί, οι υδρόφοβοι μηχανισμοί, που θα αναπτύσσονται τόσο πρωτογενώς με τις πρωτεΐνες όσο και δευτερογενώς με τις προσροφηθείσες χρωστικές. Βεβαίως, θα είναι παρούσες οι δυνάμεις van der Waals. Τα υδρογονοκατιόντα της οξύτητας του οίνου θα εξουδετερώνουν τις τανίνες, ηλεκτροαρνητικές θέσεις στο μόριο των φπ με επίπτωση στους πολικούς μηχανισμούς. Η παρουσία των χρωστικών-προσμίξεων δημιουργεί ανταγωνιστικό περιβάλλον για τα φπ και με την κατά προτεραιότητα προσρόφησή τους στην επιφάνεια των πρωτεϊνών, τις καθιστά περισσότερο υδρόφοβες, ώστε να επηρεάζεται το τελικό αποτέλεσμα και κυρίως να ευνοείται η προσρόφηση των πιο υδρόφοβων φπ σε δευτερογενές στρώμα.

#### α. Ζελατίνη

Η ζελατίνη στον ερυθρό οίνο έχει στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά της (10 g/hL) MA 50% (με διακύμανση 16-81%), επιλεκτικότητα σε 10 από τα 22 φυτοφάρμακα και 6 από τις 12 ομάδες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα της ζελατίνης απομακρύνονται τα ίδια ακριβώς φυτοφάρμακα αλλά σε μικρότερα ποσοστά. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ που απομακρύνονται κυμαίνεται από 3-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 284-505 (Πίνακας 9.29).

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 9.7) με βάση τη MA (% κ.β.) από τη ζελατίνη (10 g/hL) στον ερυθρό οίνο γενικώς είναι:

pyrethroids (74%) > organochlorine μόνο aldrin (63%) > 2,6 dinitroaniline (35%) > organophosphorus (25%).

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της ζελατίνης, ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ.

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (Π) ζελατίνης σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ .

**Πίνακας 9.33** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΠΠ) των φπ μετά τη διάλυση του ερυθρού οίνου με πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα (μύγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	ζελατίνη 10 g/hL			ζελατίνη 3 g/hL			άλβουμίνη αυγού 10 g/hL			άλβουμίνη αυγού 6 g/hL		
					A (% κ.β.)	ΠΠ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	A (% κ.β.)	ΠΠ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	A (% κ.β.)	ΠΠ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	A (% κ.β.)	ΠΠ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	A (% κ.β.)	ΠΠ mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )		
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0,16	0,00	0	0,00	2,13	1,74	1,48	2,01				
	hexaconazole	3,9	17	314,2	0	0,00	0	0,00	2,02	1,58	0	0,00				
azole	myclobutamil	2,94	142	288,8	0	0,00	0	0,00	2,97	2,53	0	0,00				
	penconazole	3,72	73	284,2	3,26	4,80	0	0,00	1,79	1,55	0	0,00				
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	0,35	0,85	0	0,00	2,87	4,11	2,02	4,82				
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	<b>36,88</b>	54,35	<b>31,96</b>	157,01	<b>27,42</b>	23,77	<b>20,11</b>	29,06				
	vinclozolin	3	2,6	286,1	1,75	2,56	0	0,00	0,24	0,21	0	0,00				
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>34,78</b>	43,44	<b>28,17</b>	117,27	<b>30,72</b>	22,57	<b>24,67</b>	30,21				
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>16,41</b>	19,00	<b>10,32</b>	39,83	<b>17,41</b>	11,86	<b>12,52</b>	14,21				
n-	dichlofluamid	3,7	1,3	333,2	-	-	-	-	-	-	-	-				
trihalomethylthio	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00				
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>63,07</b>	72,36	<b>50,61</b>	193,54	<b>55,4</b>	37,39	<b>53,68</b>	60,38				
	lindane	3,85	7,3	290,8	4,26	6,13	0,29	1,39	2,53	2,14	0	0,00				
	tetradifon	4,61	0,078	356	7,94	9,34	3,81	14,94	8,01	5,54	7,37	8,50				
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>24,72</b>	28,28	<b>19,61</b>	74,79	<b>21,73</b>	14,62	<b>17,19</b>	19,28				
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>25,98</b>	31,03	<b>19,95</b>	79,43	<b>13,47</b>	9,46	<b>16,37</b>	19,17				
	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>81,34</b>	80,54	<b>56,71</b>	187,18	<b>69,49</b>	40,48	<b>66,78</b>	64,83				
pyrethroid	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>69,07</b>	66,60	<b>55,11</b>	177,12	<b>69,07</b>	39,17	<b>66,99</b>	63,32				
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>74,72</b>	61,93	<b>49,45</b>	136,63	<b>71,96</b>	35,09	<b>68,28</b>	55,49				
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>69,45</b>	64,43	<b>46,17</b>	142,77	<b>68,24</b>	37,24	<b>66,79</b>	60,74				
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00				
strobilurin	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00				
analogue	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0,01	0,01				

(συνεχίζεται)



## (συνέχεια)

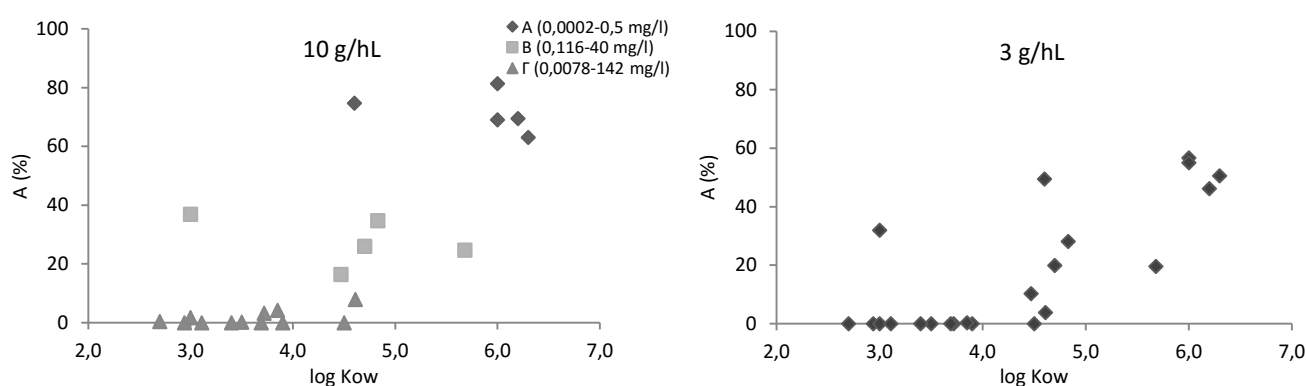
ομάδα φπ	φπ	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	ιχθυόκολλα 3 g/hL			ιχθυόκολλα 1 g/hL			καζεΐνη 60 g/hL			καζεΐνη 20 g/hL		
					A	III	A	A	III	A	A	A	III	A	A	III
					(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)	(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>δμ</sub> (×10 <sup>-4</sup> )	(% κ.β.)
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	12,91	2,28	28,29	0	0,00	0	0,00	0	0,00			
	hexaconazole	3,9	17	314,2	0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00			
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	13,37	3,44	44,67	0	0,00	0	0,00	0	0,00			
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0	0,00	3,79	0,65	0	0,00	0	0,00			
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	61,85	6,49	141,50	0	0,00	0	0,00	0	0,00			
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	131,63	26,53	350,15	0	0,00	0	0,00	0	0,00			
	vinclozolin	3	2,6	286,1	0	1,6	20,97	7,31	1,24	0	0,00	0	0,00			
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	75,90	18,36	205,34	42,71	6,20	36,35	15,84	21,76	8,79			
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	22,81	7,57	78,48	33,69	4,54	0	0,00	0	0,00			
n-	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00			
trihalomethylthio	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00			
	aldrin	6,3	0,027	365	136,71	32,03	329,08	39,96	5,33	42,71	17,09	42,71	17,09			
organochlorine	lindane	3,85	7,3	290,8	9,16	2,97	38,30	11,79	1,97	1,96	0,98	1,96	0,98			
	tetradifon	4,61	0,078	356	15,94	7,91	83,32	30,64	4,19	14,31	5,87	14,31	5,87			
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	55,74	17,3	177,25	40,63	5,41	31,94	12,75	31,94	12,75			
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	55,58	16,71	178,73	36,66	5,09	32,51	13,55	32,51	13,55			
	bifenthrin	6	0,1	422,9	106,73	24,21	214,68	13,77	1,59	17,83	6,16	17,83	6,16			
pyrethroid	cyfluthrin	6	0,002	434,3	71,87	27,29	235,64	26,19	2,94	28,32	9,53	28,32	9,53			
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	74,15	25,63	190,25	19,94	1,92	19,4	5,61	19,4	5,61			
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	43,84	9,89	82,16	20,41	2,20	26,97	8,73	26,97	8,73			
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00			
strobilurin	kresoxim-	3,4	2	313,4	0	0	0,00	0	0,00	0	0,00	0	0,00			
analogue	methyl															
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	0	0	0,00	16,11	1,92	0	0,00	0	0,00			

Η έντονη γράφη δηλώνει τη στατιστική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγνωσμένο αίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει, ότι για να επιτευχθεί υψηλή απομάκρυνση από τον ερυθρό οίνο θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μικρή υδατοδιαλυτότητα και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα. Έτσι, τα 5 υδρόφοβα φπ (pyrethroids και aldrin) με (με  $\log K_{ow} \geq 4,6$  και με μικρή υδατοδιαλυτότητα) έχουν υψηλή απομάκρυνση (κατηγορία Α) με ΜΑ 72% στη μεγάλη περιεκτικότητα της ζελατίνης (Πίνακας 9.34 και Σχήμα 9.20). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές έως μέτριες τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μηδενικές έως ελάχιστες απομακρύνσεις (κατηγορία Γ). Τα υδρόφοβα φπ με τιμές  $\log K_{ow} > 4,5$  και το procymidone με  $\log K_{ow} 3$  (κατηγορία Β) εμφανίζουν μικρές έως μέτριες απομακρύνσεις (ΜΑ 28%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του  $\log K_{ow}$  και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας.

**Πίνακας 9.34** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με ζελατίνη 10 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	63-81	5	4,6-6,3	0,0002-0,5	365-505
B	16-37	5	3-5,7	0,116-40	284-366
Γ	0-8	12	2,7-4,6	0,0078-142	172-408



**Σχήμα 9.20** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με ζελατίνη (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο, η ζελατίνη με ΜΑ 50% στον ερυθρό οίνο στη μεγάλη περιεκτικότητά της έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα έναντι του λευκού 42% για τα 10 κοινά φπ και η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στη μικρή περιεκτικότητά της. Η αύξηση της απομάκρυνσης και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού αποτυπώνεται και στην αύξηση των προσροφημένων moles φπ (Πίνακας 9.35). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι αύξηση της συγκράτησης παρατηρείται γενικώς στα πιο υδρόφοβα φπ (π.χ. pyrethroids, aldrin) και σημαντική μείωση στα organophosphorus και κυρίως στο chlorpyrifos στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό. Διαπιστώνεται ότι γενικώς οι 4 ομάδες φπ, που βρίσκονται πρώτες στην κατάταξη της απομάκρυνσης του ερυθρού οίνου, βρίσκονται υψηλά και στο λευκό οίνο αλλά με διαφοροποιήσεις θετικές ή αρνητικές σε σχέση με το λευκό οίνο, τόσο μεταξύ των ομάδων

φπ όσο και μεταξύ των μελών των ομάδων. Η μειωμένη προσρόφηση των φπ, που παρατηρείται στη μικρή περιεκτικότητα της ζελατίνης, οφείλεται, με δεδομένη την ίδια περιεκτικότητα χρωστικών, στη μικρότερη διαθέσιμη επιφάνεια ανά φπ για προσρόφηση.

**Πίνακας 9.35** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) και χωρητικότητα (X) της ζελατίνης μετά τη διαύγαση του λευκού και ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

	10 g/hL				3 g/hL			
	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)
ΣΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) $\times 10^{-4}$	536,28	545,87	-9,59		1004,90	1321,89	-316,99	
X ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) $\times 10^{-7}$	1287,1	1310,09	-22,99	-2	723,5	951,76	-228,26	-32

Η παρόμοια μέση χωρητικότητα στη μεγάλη περιεκτικότητα της ζελατίνης και στους δύο οίνους δεν αποκαλύπτει τις μεγάλες διαφοροποιήσεις στην απομάκρυνση μεταξύ των διαφόρων ομάδων ή μεμονωμένων φπ. Παραδείγματα αποτελούν η ομάδα των pyrethroids και το aldrin, με απομακρύνσεις κατά μέσο όρο 74% και 63% (έναντι 57% και 33% του λευκού οίνου αντιστοίχως). Η ενίσχυση της προσρόφησης των πολύ υδρόφοβων pyrethroids και aldrin οφείλεται πιθανόν σε σημαντική δευτερογενή προσρόφηση τους λόγω των χρωστικών. Οι αρκετά μειωμένες απομακρύνσεις των organophosphorus στον ερυθρό οίνο και κυρίως του chlorpyrifos από A 74% στο λευκό οίνο σε 26% στον ερυθρό, θα οφείλονται στην εκτόπισή τους από τις χρωστικές λόγω ανταγωνισμού και με δεδομένη τη μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα των ενώσεων αυτών. Η μέτρια απομάκρυνση του procymidone (37%) σε σχέση με τη μηδενική απομάκρυνση στο λευκό οίνο μπορεί να εξηγηθεί με τη συνεργετικότητα του με τις χρωστικές-προσμίξεις του ερυθρού οίνου, ενώ δεν εμφανίζονται οι strobilurins λόγω του εκτοπισμού τους από τα πιο υδρόφοβα φπ σε συνδυασμό με τις χρωστικές. Η επίδραση των χρωστικών φαίνεται να περιορίζει την προσρόφηση του trifluralin (στο 35% έναντι 40% στο λευκό οίνο) λόγω του ανταγωνισμού τόσο με τις χρωστικές όσο και με τα άλλα πιο υδρόφοβα φπ.

Η ζελατίνη έχει λίγο μεγαλύτερη επιλεκτικότητα στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό στη μεγάλη περιεκτικότητά της, ενώ στη μικρή συμβαίνει το αντίθετο.

Για το χαρακτηρισμό και τους μηχανισμούς προσρόφησης της ζελατίνης ισχύουν τα αναφερόμενα στο κεφάλαιο 8.5.2.4.α για τη ζελατίνη στο λευκό οίνο με σημαντικές διαφοροποιήσεις λόγω της παρουσίας των χρωστικών (βλ. 9.5.1) του ερυθρού οίνου και ειδικότερα για τα πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα (βλ. 9.5.2.4). Λόγω της κατά προτεραιότητα συγκράτησης των χρωστικών, η επιφάνεια της ζελατίνης φαίνεται να καθίσταται περισσότερο υδρόφοβη. Κατά συνέπεια οι ελκτικοί μηχανισμοί θα είναι κυρίως υδρόφοβοι μηχανισμοί συνεπικουρούμενοι και από άλλου τύπου μηχανισμούς (πχ. δεσμούς υδρογόνου, πολικούς, φορτίου κλπ.). Η προσρόφηση των αρνητικών τανινών στη ζελατίνη θα διαφοροποιηθεί και το θετικό της φορτίο.

Όσον αφορά στους ανωτέρω αναφερόμενους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των φπ και της ζελατίνης, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, η εκτίμησή τους βασίζεται στη διαπίστωση ότι η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το διάλυμα του ερυθρού οίνου γενικώς αυξάνεται, όσο αυξάνεται η υδροφοβικότητά του ( $\log K_{ow}$ ), όσο μειώνεται η διαλυτότητά του στο νερό και όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του, παραμένοντας όμως στην περίπτωση της ζελατίνης σε υψηλά έως χαμηλά επίπεδα (κατηγορίες Α και Β). Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι

θα αναπτύσσονται κυρίως ισχυρής έντασης υδρόφοβοι ελκτικοί μηχανισμοί λόγω της κατά προτεραιότητα προσρόφησης των χρωστικών για τα πολύ υδρόφοβα φπ της κατηγορίας A (pyrethroids και aldrin). Μικρής έντασης και έκτασης ελκτικοί μηχανισμοί καταγράφονται για τα υπόλοιπα υδρόφοβα φπ (κατηγορία B) και το πιο υδρόφιλο procymidone. Επίσης, οι μετρηθείσες μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις των πιο υδρόφιλων 12 φπ (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού μέσου αποκαλύπτουν την ανάπτυξη πολύ ασθενών ελκτικών δυνάμεων των φπ με τη ζελατίνη λόγω της συγγενείας τους με το νερό (δημιουργία δεσμών υδρογόνου) και την άπωσή τους από την υδρόφοβη επιφάνεια της ζελατίνης στον ερυθρό οίνο. Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά.

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα pyrethroids και aldrin (κατηγορία A), σε υψηλό επίπεδο (MA 72%) με υδρόφοβους μηχανισμούς δευτερογενούς προσρόφησης στις χρωστικές και με άλλους πρωτογενείς μηχανισμούς, που περιεγράφηκαν ανωτέρω.
- Μικρή έως μέτρια απομάκρυνση (κατηγορία B) με MA 28%, παρουσιάζουν τα υδρόφοβα με μικρή διαλυτότητα φπ (trifluralin, oxyfluorfen με παρόμοιες απομακρύνσεις με το λευκό οίνο), τα υδρόφοβα και υδατοδιαλυτά organophosphorus (εκτοπίζονται σημαντικά σε σχέση με το λευκό οίνο) και το υδρόφιλο procymidone απομακρύνεται μόνο από τον ερυθρό. Τα δεδομένα αυτά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι στα πλαίσια του ανταγωνισμού τους τόσο με τα φπ της κατηγορίας A όσο και με τις χρωστικές, τα ανωτέρω υδρόφοβα φπ υστερούν, ενώ μεμονωμένα υδρόφιλα φπ κερδίζουν έδαφος. Η σημαντική μείωση των organophosphorus αποκαλύπτει την εις βάρος τους προσρόφηση των χρωστικών και τον περιορισμό της απομάκρυνσής τους (πρωτογενώς ή δευτερογενώς).
- Πολύ μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες της ζελατίνης παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ λόγω της συνάφειάς τους με το νερό στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ σε συνδυασμό με την περισσότερο υδρόφοβη επιφάνεια της ζελατίνης στον ερυθρό οίνο. Συνεπώς, οι μηχανισμοί συγκράτησης είναι αναμενόμενο να είναι ιδιαίτερα εξασθενημένοι.
- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:  
Η ζελατίνη, στον ερυθρό οίνο, με MA 50% υστερεί του ενεργού άνθρακα (63%) στην κοινή περιεκτικότητα των 10 g/hL της για τα 10 κοινά τους φπ. Αυτό σημαίνει ότι οι ελκτικοί μηχανισμοί θα είναι ασθενέστεροι λόγω της φύσεως της ζελατίνης και φορτίου (διαθέτει υδρόφιλες ομάδες) όπως διαπιστώνεται από τη μικρότερη X ( $1310 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) σε σχέση με τον πολύ υδρόφοβο άνθρακα ( $2531 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) σε ίδια περιεκτικότητα διαυγαστικού μέσου (10 g/hL). Παρά την παραπλήσια προσρόφηση των υδρόφοβων pyrethroids στη ζελατίνη (MA 74%) έναντι του εν. άνθρακα (67%), στην ίδια περιεκτικότητα των 10 g/hL, οι μηχανισμοί συγκράτησης θα είναι διαφορετικοί με τη δευτερογενή προσρόφηση των πιο υδρόφοβων φπ πιθανόν να είναι πιο εκτεταμένη στη ζελατίνη.
- Συγκριτικά με το μπεντονίτη:  
Η ζελατίνη στα 10 g/hL με MA 72% είναι πιο αποτελεσματική από το μπεντονίτη (25 g/hL) με 26% για τα 5 κοινά υδρόφοβα φπ, που οφείλεται κυρίως στη διαφορετική χημική δομή των διαυγαστικών μέσων και στη διαφορά φορτίου. Σαφέστερη εικόνα δίνει η σύγκριση της αποτελεσματικότητας με βάση τη X της ζελατίνης ( $1310 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στα 10 g/hL έναντι του μπεντονίτη ( $526 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) ακόμη και στην μεγάλη του περιεκτικότητα (100 g/hL).
- Συγκριτικά με το PVPP:

Η ζελατίνη (10 g/hL) υπερτερεί με MA 51% του πολυμερούς PVPP (20 g/hL) με 37% για τα 9 κοινά φπ, λόγω της μεγαλύτερης δυνατότητάς της να δημιουργεί δεσμούς με τα φπ παρουσία των χρωστικών και η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική χημική δομή, τη διαφορά φορτίου μεταξύ του PVPP-ζελατίνης στους διαφορετικούς μηχανισμούς συγκράτησης με τα φπ και στη διαφορά στα τεχνικά χαρακτηριστικά.. Η καλύτερη αποτελεσματικότητα της ζελατίνης αποδεικνύεται εμφανώς από την υψηλότερη X σε σχέση με αυτή του PVPP (βλ. Πίνακας 9.11).

## β. Αλβουμίνη αυγού

Η αλβουμίνη αυγού στον ερυθρό οίνο έχει στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά της (10 g/hL) MA 45% (με διακύμανση 14-72%), επιλεκτικότητα σε 10 από τα 22 φυτοφάρμακα και 7 από τις 12 ομάδες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα της αλβουμίνης αυγού απομακρύνονται τα ίδια φυτοφάρμακα αλλά σε λίγο μικρότερα ποσοστά. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ που απομακρύνονται κυμαίνεται από 3-6,3, η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 284-505 (Πίνακας 9.30).

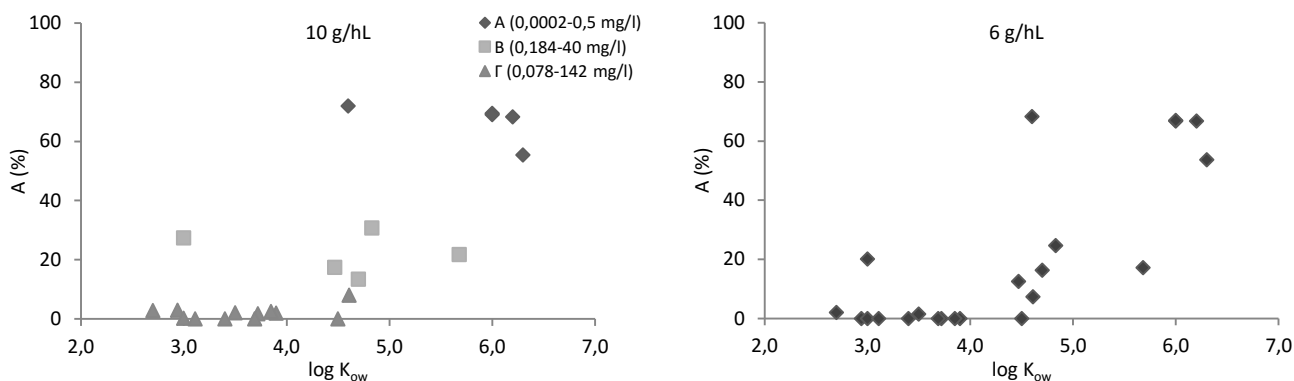
Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 9.8) με βάση τη MA (% κ.β.) από την αλβουμίνη αυγού (10 g/hL) στον ερυθρό οίνο γενικώς είναι: pyrethroids (70%) > organochlorine μόνο το aldrin (55%) > 2,6 dinitroaniline (31%) > organophosphorus (18%) > diphenyl ether (17%).

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της αλβουμίνης, ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ. Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ΠΙ σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$  της αλβουμίνης.

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει ότι για να επιτευχθεί υψηλή απομάκρυνση από τον ερυθρό οίνο θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μικρή υδατοδιαλυτότητα και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα (Πίνακας 9.36 και Σχήμα 9.21). Έτσι, τα 5 υδρόφοβα φπ (pyrethroids και aldrin) με  $\log K_{ow} \geq 4,6$  και με μικρή υδατοδιαλυτότητα έχουν μέτρια έως υψηλή απομάκρυνση (κατηγορία Α) με MA 67% στη μεγάλη περιεκτικότητα της αλβουμίνης αυγού. Τα φπ με μικρές έως μέτριες τιμές  $\log K_{ow}$  και ανεξαρτήτως της υδατοδιαλυτότητας (αλλά γενικώς με μεγάλες τιμές αυτής) παρουσιάζουν μηδενικές έως πολύ μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ). Τα υδρόφοβα φπ με μέτριες τιμές  $\log K_{ow}$  και μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (πλην του πιο υδρόφιλου procymidone με A 27% και του πολύ υδρόφοβου αλλά με υψηλή υδατοδιαλυτότητα bromophos 22%) της κατηγορίας Β εμφανίζουν μικρές έως μέτριες απομακρύνσεις (MA 22%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του  $\log K_{ow}$  και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας.

**Πίνακας 9.36** Σύσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με αλβουμίνη αυγού 10 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	55-72	5	4,6-6,3	0,0002-0,5	365-505
B	13-31	5	3-5,7	0,184-40	284-366
Γ	0-8	12	2,7-4,6	0,078-142	172-408



**Σχήμα 9.21** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με αλβουμίνη αυγού (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο, η αλβουμίνη αυγού με MA 45% στον ερυθρό οίνο στη μεγάλη της περιεκτικότητα έχει την ίδια περίπου αποτελεσματικότητα με το λευκό 44% για τα 10 κοινά φπ και ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στη μικρή περιεκτικότητά της. Ωστόσο, στο σύνολο των φπ διαπιστώνεται μικρή μείωση της απομάκρυνσης στον ερυθρό οίνο και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού, η οποία αποτυπώνεται και στα προσροφημένα moles φπ (Πίνακας 9.37). Η μείωση αυτή οφείλεται κυρίως στη μεγαλύτερη απομάκρυνση των πιο υδρόφοβων και μεγαλύτερου MB φπ από την αλβουμίνη εις βάρος των λιγότερο υδρόφοβων λόγω της παρουσίας των χρωστικών στον ερυθρό οίνο. Ειδικότερα, είναι φανερό ότι η παρουσία των χρωστικών δεν επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση των φπ, πχ. τα pyrethroids απομακρύνονται με MA 70% στον ερυθρό έναντι 71% του λευκού οίνου και το aldrin με 56 και 55% αντιστοίχως. Η αλβουμίνη είναι σχετικά υδρόφοβη πρωτεΐνη ( $\Delta Y_{OII} = 0,4760$ ) και η παρουσία των χρωστικών στον ερυθρό οίνο φαίνεται να μην επηρεάζει την απομάκρυνση των υδρόφοβων φπ, δηλαδή να ισχύει η πρωτογενής προσρόφηση. Ωστόσο, είναι δυνατόν η παρουσία των χρωστικών να εκδιώκει σε κάποιο βαθμό τα ανωτέρω φπ, τα οποία όμως συκρατούνται δευτερογενώς από τις χρωστικές.

**Πίνακας 9.37** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) και χωρητικότητα (X) της αλβουμίνης αυγού μετά τη διαύγαση του λευκού και ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

	10 g/hL				6 g/hL			
	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)
ΣΠ ( $\text{mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\delta\mu}$ ) $\times 10^{-4}$	338,22	291,05	47,17	14	470,95	432,03	38,92	8
X ( $\text{mol}_{\phi\pi}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) $\times 10^{-7}$	1379,9	1187,49	192,41		1152,9	1057,60	95,30	

Η αλβουμίνη αυγού έχει λίγο μεγαλύτερη επιλεκτικότητα στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό στη μεγάλη περιεκτικότητά της, ενώ στη μικρή συμβαίνει το αντίθετο.

Για το χαρακτηρισμό και τους μηχανισμούς προσρόφησης της αλβουμίνης αυγού στον ερυθρό οίνο ισχύουν τα αναφερόμενα στο κεφάλαιο 8.5.2.4.β για την αλβουμίνη στο λευκό οίνο με τις διαφοροποιήσεις να οφείλονται στην παρουσία κυρίως των χρωστικών (παράγραφος 9.5.1) του ερυθρού οίνου. Ειδικότερα, για τα πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα

περιγράφονται στην παράγραφο 9.5.2.4. Λόγω της κατά προτεραιότητα συγκράτησης των χρωστικών, η επιφάνεια της αλβουμίνης φαίνεται να καθίσταται περισσότερο υδρόφοβη. Κατά συνέπεια οι ελκτικοί μηχανισμοί θα είναι κυρίως υδρόφοβοι μηχανισμοί συνεπικουρούμενοι από άλλου τύπου μηχανισμούς (πχ. υδρόφιλους, φορτίου κλπ.).

Όσον αφορά στους ανωτέρω αναφερόμενους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των φπ και της αλβουμίνης, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, η εκτίμησή τους βασίζεται στη διαπίστωση ότι η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το διάλυμα του ερυθρού οίνου γενικώς αυξάνεται, όσο αυξάνεται η υδροφοβικότητά του ( $\log K_{ow}$ ), όσο μειώνεται η διαλυτότητά του στο νερό και όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του, παραμένοντας όμως στην περίπτωση της αλβουμίνης σε υψηλά έως χαμηλά επίπεδα (κατηγορίες Α και Β). Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι αναπτύσσονται κυρίως ισχυρής έντασης και έκτασης υδρόφοβοι ελκτικοί μηχανισμοί λόγω της κατά προτεραιότητα προσρόφησης των χρωστικών για τα πολύ υδρόφοβα φπ κατηγορίας Α (pyrethroids και aldrin). Μικρής έντασης και έκτασης ελκτικοί μηχανισμοί καταγράφονται για τα υπόλοιπα υδρόφοβα φπ (κατηγορία Β) και το πιο υδρόφιλο procymidone και ακόμη ασθενέστεροι για τα φπ της κατηγορίας Γ και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού μέσου. Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα εννοείται θερμοδυναμικά.

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν τα πολύ υδρόφοβα pyrethroids και aldrin (κατηγορία Α), σε υψηλό επίπεδο (ΜΑ 67%) με κυρίως υδρόφοβους μηχανισμούς πρωτογενώς κυρίως, επειδή είναι του ίδιου επιπέδου με το λευκό οίνο και λιγότερο δευτερογενώς στις προσροφημένες χρωστικές. Η ανωτέρω υπόθεση για τους ισχυρούς υδρόφοβους μηχανισμούς επιβεβαιώνεται και στα απλά και αραιότερα διαλύματα του deltamethrin στον ερυθρό οίνο σε περιβάλλον μικρότερου ή απουσίας ανταγωνισμού και σε σύγκριση με τα αντίστοιχα διαλύματά του στο λευκό οίνο.

- Μικρή έως μέτρια απομάκρυνση (κατηγορία Β) με ΜΑ 22%, παρουσιάζουν τα υδρόφοβα με μικρή διαλυτότητα φπ (trifluralin, oxyfluorfen) και τα υδρόφοβα αλλά υδατοδιαλυτά organophosphorus καθώς επίσης και το πιο υδρόφιλο procymidone. Η παρουσία των χρωστικών σε συνδυασμό με την υψηλή προσρόφηση των πολύ υδρόφοβων φπ της κατηγορίας Α φαίνεται να περιορίζει την απομάκρυνσή τους σε χαμηλά επίπεδα.

- Πολύ μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες της αλβουμίνης παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ λόγω της συνάφειάς τους με το νερό στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ σε συνδυασμό με την περισσότερο υδρόφοβη επιφάνεια της αλβουμίνης στον ερυθρό οίνο. Συνεπώς, οι μηχανισμοί συγκράτησης είναι αναμενόμενο να είναι ιδιαίτερα εξασθενημένοι.

- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:

Στον ερυθρό οίνο, η αλβουμίνη αυγού με ΜΑ 44% υστερεί του ενεργού άνθρακα 63% στην κοινή περιεκτικότητα των 10 g/hL για τα 10 κοινά τους φπ. Αυτό σημαίνει ότι οι ελκτικοί μηχανισμοί θα είναι υποβαθμισμένοι και διαφορετικοί λόγω της φύσεως (διαθέτει υδρόφιλες ομάδες) και του φορτίου της αλβουμίνης όπως διαπιστώνεται από τη μικρότερη X ( $1188 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) σε σχέση με τον πολύ υδρόφοβο άνθρακα ( $2531 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) στην ίδια περιεκτικότητα διαυγαστικού μέσου (10 g/hL).

- Συγκριτικά με το μπεντονίτη:

Η αλβουμίνη αυγού (10 g/hL) με ΜΑ 67% είναι πιο αποτελεσματική από το μπεντονίτη (25 g/hL) 26% για τα 5 κοινά φπ, που οφείλεται κυρίως στη διαφορετική δομή των διαυγαστικών

μέσων. Ωστόσο, επειδή η μέγιστη επιτρεπτή ποσότητα των διαυγαστικών διαφέρει θα πρέπει για τη σύγκριση να εξεταστεί η συνολική τους χωρητικότητα (X). Έτσι, η αλβουμίνη είναι με διαφορά αποτελεσματικότερη με  $X = 1188 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$  του μπεντονίτη ( $526 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) ακόμη και όταν αυτή εφαρμόζεται στον οίνο σε περιεκτικότητα 6 g/hL έναντι 100 g/hL του μπεντονίτη στον ερυθρό οίνο.

- Συγκριτικά με το PVPP:

Η αλβουμίνη (10 g/hL) υπερτερεί με βάση τη MA 46% του πολυμερούς PVPP (25 g/hL) με 37% για τα 9 κοινά φπ. Όμοια εικόνα δίνει και η σύγκριση της αποτελεσματικότητας με βάση τη X της αλβουμίνης αυγού ( $1188 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) στα 10 g/hL έναντι του PVPP ( $1039 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) στα 20 g/hL. Αποδεικνύεται ότι η αλβουμίνη αυγού έχει μεγαλύτερη ικανότητα σχηματισμού δεσμών με τα φπ και η διαφορά μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική χημική δομή, τα τεχνικά χαρακτηριστικά και τη διαφορά φορτίου μεταξύ αλβουμίνης- PVPP και επομένως σε ανάπτυξη διαφορετικών μηχανισμών συγκράτησης με τα φπ.

- Συγκριτικά με τη ζελατίνη:

Η αλβουμίνη αυγού είναι λιγότερο αποτελεσματική (44%) (στην κοινή περιεκτικότητα των 10 g/hL) από τη ζελατίνη (50%) για τα επί μέρους κοινά φπ και έχει την ίδια επιλεκτικότητα και στον αριθμό αλλά και στο είδος των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων. Παρά τη διαφοροποιημένη σύνθεση της αλβουμίνης αυγού σε σχέση με τη ζελατίνη, η αλβουμίνη συμπεριφέρεται λόγω της πρωτεϊνικής φύσης της παρόμοια με τη ζελατίνη με απομάκρυνση γενικώς των ίδιων φπ σε λίγο χαμηλότερο επίπεδο, ενώ δείχνει σχεδόν παρόμοια απομάκρυνση για τα υδρόφοβα pyrethroids στον ερυθρό οίνο (σε αντίθεση με το λευκό).

### γ. Ιχθυόκολλα

Η ιχθυόκολλα στον ερυθρό οίνο έχει στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά της (3 g/hL) μέση απομάκρυνση ( $MA_{\text{φπ}}$ ) 25% (με διακύμανση 16-40%), επιλεκτικότητα σε 9 από τα 22 φυτοφάρμακα και 5 από τις 12 ομάδες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας απομακρύνονται τα ίδια ακριβώς φυτοφάρμακα και γενικώς σε ίδια ή μικρότερα ποσοστά. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ που απομακρύνονται κυμαίνεται από 3-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 284-505 (Πίνακας 9.30).

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 9.9) με βάση τη MA (% κ.β.) από την ιχθυόκολλα (3 g/hL) στον ερυθρό οίνο γενικώς είναι:

organochlorine μόνο aldrin (40%) > pyrethroids (27%) > 2,6 dinitroaniline (20%) > organophosphorus (16%) > dicarboximide (15%)

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας, ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ. Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ ( $\text{III mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\delta\mu}$ ) της ιχθυόκολλας.

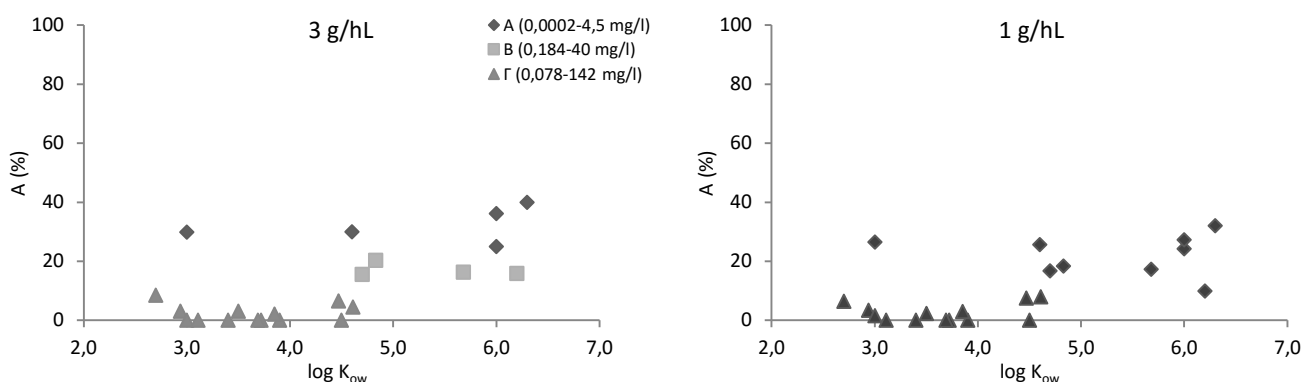
Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει, ότι για να επιτευχθεί μέτρια απομάκρυνση από τον ερυθρό οίνο θα πρέπει γενικώς ο  $\log K_{ow}$  να έχει μέτρια έως πολύ υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μικρή υδατοδιαλυτότητα και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα. Έτσι, τα 4 υδρόφοβα φπ (3 pyrethroids και aldrin) με  $\log K_{ow} \geq 4,6$  και με μικρή υδατοδιαλυτότητα και το υδρόφιλο procymidone με μικρό  $\log K_{ow} = 3$  έχουν μέτρια απομάκρυνση (κατηγορία Α) με MA 32% στη μεγάλη περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας (Πίνακας 9.38 και Σχήμα 9.22). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές έως μέτριες τιμές  $\log K_{ow} < 4,5$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μηδενικές έως ελάχιστες απομακρύνσεις (κατηγορία Γ). Τα



υδρόφοβα φπ με τιμές  $\log K_{ow} \geq 4,8$  και γενικά λίγο μεγαλύτερες τιμές υδατοδιαλυτότητας από τα φπ της κατηγορίας Α (κατηγορία Β) εμφανίζουν μικρές απομακρύνσεις (ΜΑ 17%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του  $\log K_{ow}$  και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας.

**Πίνακας 9.38** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με ιχθυόκολλα 3 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	25-40	5	3-6,3	0,0002-4,5	284-505
B	16-20	4	4,8-6,2	0,184-40	335-451
Γ	0-9	13	2,7-4,6	0,078-142	172-408



**Σχήμα 9.22** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με ιχθυόκολλα (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο, στη μεγάλη περιεκτικότητά της, η ιχθυόκολλα έχει πολύ μικρότερη αποτελεσματικότητα (ΜΑ 25%) για τα 8 κοινά φπ έναντι του λευκού (47%). Στη μικρή περιεκτικότητά (1 g/hL) της ιχθυόκολλας, η απομάκρυνση στον ερυθρό οίνο είναι του ίδιου επιπέδου (10%) με το λευκό, αλλά με σοβαρές διαφοροποιήσεις στις απομακρύνσεις των φπ. Οι παραπάνω μεταβολές της απομάκρυνσης και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού αποτυπώνονται και στις μεταβολές των προσροφημένων moles των φπ (Πίνακας 9.39).

**Πίνακας 9.39** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) και χωρητικότητα (Χ) της ιχθυόκολλας μετά τη διαύγαση του λευκού και ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

	3 g/hL				1 g/hL			
	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)
ΣΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}} \times 10^{-4}$ )	1693,04	888,19	804,85		2347,76	2398,8	-51,04	
X ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}} \times 10^{-7}$ )	1361,2	714,10	647,10	48	629,2	642,88	-13,68	-2

Η ιχθυόκολλα, στην μικρή περιεκτικότητά της, έχει μεγαλύτερη  $X$  στον ερυθρό σε σχέση με το λευκό κυρίως λόγω της αύξησης των pyrethroids, που μπορεί να εξηγηθεί με τη δευτερογενή προσρόφησή τους λόγω των χρωστικών του ερυθρού οίνου. Στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της ιχθυόκολλας, η σημαντικά μικρότερη  $X$  στον ερυθρό οίνο μπορεί να εξηγηθεί με την ανταγωνιστική δράση των χρωστικών έναντι των υδρόφοβων κυρίως φπ, τα οποία εκδιώκονται σε μεγάλο βαθμό από την υδρόφοβη επιφάνεια, ώστε το τελικό επίπεδο συγκράτησής τους, με πρωτογενείς ή δευτερογενείς αλληλεπιδράσεις, να είναι μικρότερο από εκείνο του λευκού οίνου. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η δράση της ιχθυόκολλας αναφέρεται χωρίς παρουσία τανίνης και ότι είναι ήπια (βλ. Πίνακα 3.1).

Η ιχθυόκολλα και στις δύο περιεκτικότητές της έχει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό. Για το χαρακτηρισμό και τους μηχανισμούς προσρόφησης της ιχθυόκολλας στον ερυθρό οίνο ισχύουν τα αναφερόμενα στο κεφάλαιο 8.5.2.4.γ για την ιχθυόκολλα στο λευκό οίνο με τις διαφοροποιήσεις να οφείλονται στην παρουσία κυρίως των χρωστικών (παράγραφος 9.5.1) του ερυθρού οίνου. Ειδικότερα, για τα πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα περιγράφονται στην παράγραφο 9.5.2.4. Λόγω της κατά προτεραιότητα συγκράτησης των χρωστικών, η επιφάνεια της ιχθυόκολλας καθίσταται περισσότερο υδρόφοβη. Κατά συνέπεια οι ελκτικοί μηχανισμοί θα είναι υδρόφοβοι μηχανισμοί σε δευτερογενή προσρόφηση των φπ, συνεπικουρούμενοι και από άλλου τύπου μηχανισμούς.

Όσον αφορά στους ανωτέρω αναφερόμενους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των φπ και της ιχθυόκολλας, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, η εκτίμησή τους βασίζεται στη διαπίστωση ότι η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το διάλυμα του ερυθρού οίνου γενικώς αυξάνεται, όσο αυξάνεται η υδροφοβικότητά του ( $\log K_{ow}$ ), όσο μειώνεται η διαλυτότητά του στο νερό και όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του, παραμένοντας όμως στην περίπτωση της ιχθυόκολλας σε μέτρια έως χαμηλά επίπεδα (κατηγορίες Α και Β). Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι αναπτύσσονται κυρίως μέτριας έντασης και έκτασης υδρόφοβοι ελκτικοί μηχανισμοί, λόγω της κατά προτεραιότητα προσρόφησης των χρωστικών, με κυρίως δευτερογενή προσρόφηση των φπ της κατηγορίας Α στις χρωστικές. Μικρής έντασης και έκτασης μηχανισμοί καταγράφονται για τα υπόλοιπα υδρόφοβα φπ (κατηγορία Β). Επίσης, οι μετρηθείσες μικρές έως μηδενικές απομακρύνσεις των πιο υδρόφιλων 12 φπ (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού μέσου αποκαλύπτουν την ανάπτυξη πολύ ασθενών ελκτικών δυνάμεων των φπ με την ιχθυόκολλα. Η συνισταμένη των δυνάμεων αυτών εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά. Η παρόμοια μικρή συγκράτηση των φπ στις δύο περιεκτικότητες της ιχθυόκολλας στον ερυθρό οίνο αποδεικνύει μετά τη προσρόφηση των χρωστικών την περιορισμένη δυνατότητα της επιφάνειας για δημιουργία δεσμών πρωτογενώς σε θέσεις της επιφάνειας ή δευτερογενώς στις χρωστικές.

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν τα φπ της κατηγορίας Α, τα υδρόφοβα 3 pyrethroids, το aldrin και το υδρόφιλο procymidone, σε μέτριο επίπεδο (MA 32%) με κυρίως υδρόφοβους μηχανισμούς μεταξύ φπ-επιφάνειας, φπ-χρωστικών ή και φπ-φπ και με πολικούς δεσμούς.
- Μικρή απομάκρυνση (κατηγορία Β) με MA 17%, παρουσιάζουν τα υδρόφοβα με μικρή διαλυτότητα φπ (trifluralin, flucythrinate) και τα υδρόφοβα αλλά υδατοδιαλυτά organophosphorus. Τα ανωτέρω φπ εκτοπίζονται από την υδρόφοβη επιφάνεια της ιχθυόκολλας (λόγω της μεγάλης ανταγωνιστικότητας των χρωστικών) και η συγκράτησή τους

περιορίζεται σε πολύ χαμηλό επίπεδο με ασθενείς ελκτικούς μηχανισμούς στα πλαίσια του ανταγωνισμού τους τόσο με τα φπ της κατηγορίας Α όσο και με τις χρωστικές.

- Ελάχιστες έως μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες της αλβουμίνης παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ λόγω της συνάφειάς τους με το νερό στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ σε συνδυασμό με την περισσότερο υδρόφοβη επιφάνεια της ιχθυόκολλας στον ερυθρό οίνο. Συνεπώς, οι μηχανισμοί συγκράτησης είναι αναμενόμενο να είναι ιδιαίτερα εξασθενημένοι.

- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:

Στον ερυθρό οίνο στη μέγιστη περιεκτικότητά της, η ιχθυόκολλα (3 g/hL) με MA 25% υστερεί σημαντικά του ενεργού άνθρακα στα 10 g/hL με 63% για τα 9 κοινά τους φπ. Ωστόσο, επειδή η μέγιστη περιεκτικότητα των δμ διαφέρει πολύ, εξετάζεται η X των δύο διαυγαστικών μέσων. Η ιχθυόκολλα δεν είναι δυνατόν να συγκριθεί άμεσα με τον εν. άνθρακα αλλά μέσω της ζελατίνης. Ο άνθρακας με  $X 2531 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  είναι αποτελεσματικότερος της ζελατίνης ( $1310 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στην περιεκτικότητα των 10 g/hL. Η ζελατίνη με X (952  $\times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) είναι ανώτερη της ιχθυόκολλας ( $714 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στην περιεκτικότητα των 3 g/hL. Κατά συνέπεια η ιχθυόκολλα υστερεί του εν. άνθρακα. Αυτό σημαίνει ότι οι ελκτικοί μηχανισμοί θα είναι υποβαθμισμένοι λόγω της φύσεως της ιχθυόκολλας και των διαφορετικών μηχανισμών προσρόφησης.

- Συγκριτικά με το μπεντονίτη:

Η ιχθυόκολλα (3 g/hL) με MA 29% είναι λιγότερο αποτελεσματική από το μπεντονίτη (25 g/hL) με 26% για τα 5 κοινά φπ. Ωστόσο, επειδή η μέγιστη επιτρεπτή ποσότητα των διαυγαστικών διαφέρει θα πρέπει να εξεταστεί η συνολική τους χωρητικότητα (X). Έτσι, η ιχθυόκολλα είναι με διαφορά αποτελεσματικότερη με  $X 714 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  έναντι του μπεντονίτη (526,31), ακόμη και όταν αυτή εφαρμόζεται στον ερυθρό οίνο σε περιεκτικότητα 3 g/hL έναντι 100 g/hL του μπεντονίτη στον ερυθρό οίνο αντιστοίχως, που οφείλεται κυρίως στο αντίθετο φορτίο και τη διαφορετική χημική δομή των διαυγαστικών μέσων.

- Συγκριτικά με το PVPP:

Η ιχθυόκολλα (3 g/hL) με MA 25% είναι λιγότερο αποτελεσματική από το PVPP (25 g/hL) με 40% για τα 8 κοινά φπ. Η ιχθυόκολλα με βάση τη X δε μπορεί άμεσα ούτε έμμεσα να συγκριθεί με το PVPP, επειδή διαφέρουν πολύ τα εύρη των περιεκτικότητων τους. Ωστόσο, η X της ιχθυόκολλας ( $714 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στα 3 g/hL αναμένεται να αυξηθεί στα 20 g/hL, όπου η X του PVPP είναι  $1039 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  και με συνεκτίμηση των απομακρύνσεων της ζελατίνης πιθανολογείται να κυμαίνεται σε επίπεδα της ίδιας τάξης μεγέθους. Οι μηχανισμοί συγκράτησης διαφέρουν μεταξύ των δύο δμ κυρίως λόγω της διαφορετικής χημικής δομής, των τεχνικών χαρακτηριστικών, της διαφοράς φορτίου και της διαφορετικής προσρόφησης χρωστικών.

- Συγκριτικά με τα προηγούμενα πρωτεϊνικά δμ:

Η ιχθυόκολλα με 25% μέση απομάκρυνση είναι υποδεέστερη σε σχέση με τη ζελατίνη (40%) στην κοινή τους περιεκτικότητα των 3 g/hL. Επίσης, η ιχθυόκολλα (στα 3 g/hL) με 25% υστερεί και της αλβουμίνης αυγού (6 g/hL) με 45%. Έτσι η ιχθυόκολλα με βάση τη MA για τα 9 κοινά σημαντικά απομακρυνθέντα φυτοφάρμακα κατατάσσεται μεταξύ των πρωτεϊνικών διαυγαστικών μέσων ως εξής: ζελατίνη > αλβουμίνη αυγού > ιχθυόκολλα. Η ιχθυόκολλα με βάση τις X οδηγεί στην ίδια κατάταξη, όσον αφορά στη ζελατίνη άμεσα, καθώς έχει  $X 714 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  έναντι  $952 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  της ζελατίνης για την κοινή περιεκτικότητα των 3 g/hL. Η ιχθυόκολλα με βάση τις X οδηγεί μάλλον στην ίδια κατάταξη, με  $X 714 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  στα 3 g/hL, η οποία αναμένεται να αυξηθεί στα 6 g/hL, όπου η X της αλβουμίνης είναι  $1057 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  και να κυμαίνεται σε μάλλον χαμηλότερα επίπεδα αλλά της ίδιας

τάξης μεγέθους. Οι μειωμένοι μηχανισμοί συγκράτησης φπ στην ιχθυόκολλα, η οποία αναφέρεται και βιβλιογραφικά (βλ. 3.3.2.4), έναντι των δύο προηγούμενων δμ μπορεί να αποδοθούν κυρίως στην παρουσία των χρωστικών, οι οποίες επηρεάζουν περισσότερο την μεγαλύτερης υδροφιλικότητας επιφάνειά της (ΔΥΟΠ 0,6411 έναντι 0,6137 της ζελατίνης και 0,4760 της αλβουμίνης) και δευτερευόντως στις πιθανές διαφορετικές δευτερογενείς δομές και στην παρουσία περισσότερων προσμίξεων στην ιχθυόκολλα (Πίνακας 6.2). Η υπεροχή της ζελατίνης και της αλβουμίνης αυγού έναντι της ιχθυόκολλας αντιστρέφονται στην περίπτωση του λευκού οίνου (κεφ. 8.5.2.4).

#### δ. Καζεΐνη

Η καζεΐνη στον ερυθρό οίνο έχει στη μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητά της (60 g/hL) μέση απομάκρυνση (MA) 29% (με διακύμανση 16 έως 81%), επιλεκτικότητα σε 11 από τα 22 φυτοφάρμακα και 6 από τις 12 ομάδες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μικρή περιεκτικότητα της καζεΐνης απομακρύνονται τα ίδια ακριβώς φυτοφάρμακα (πλην του trifloxystrobin) σε μικρότερο βαθμό συνολικά. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ που απομακρύνονται κυμαίνεται από 4,47-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 335-505 (Πίνακας 9.30).

Η σειρά κατάταξης των κυριοτέρων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 9.10) με βάση τη MA (% κ.β.) από την καζεΐνη (20 g/hL) στον ερυθρό οίνο γενικώς είναι:

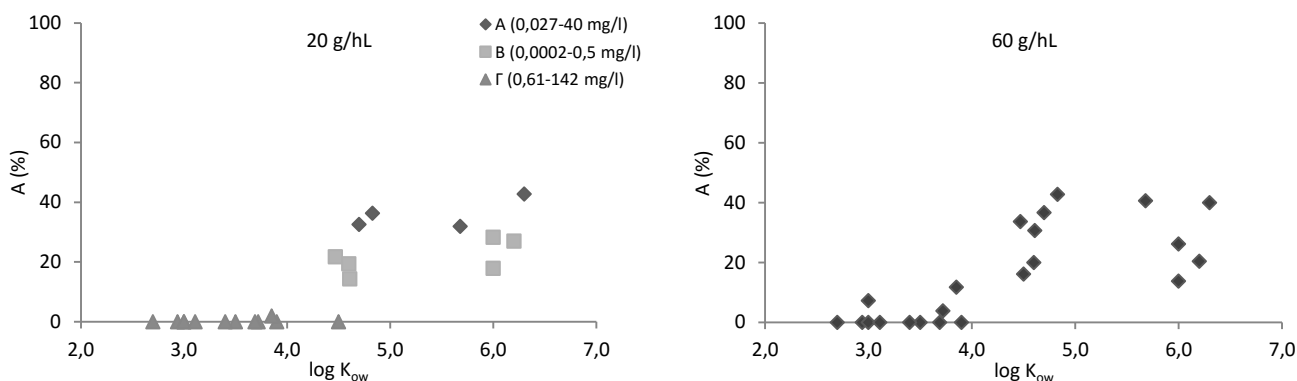
2,6 dinitroaniline (36%) > organophosphorus (32%) > organochlorine χωρίς lindane (29%) > pyrethroids (23%) > diphenyl ether (22%).

Θεωρείται σκόπιμο η κατάταξη των ομάδων να βασιστεί στη μικρότερη περιεκτικότητα της καζεΐνης, ώστε να είναι περισσότερο δυνατή η σύγκριση με τα άλλα δμ. Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει γενικώς και για την ικανότητα προσρόφησης φπ ( $\text{III mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) της καζεΐνης.

Με βάση τη σειρά κατάταξης όλων των φπ προκύπτει, ότι για να επιτευχθεί μέτρια απομάκρυνση από τον ερυθρό οίνο θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει υψηλή τιμή (μεγαλύτερη του 4,7) συνδυαζόμενη με μικρή (aldrin και trifluralin) ή με μεγάλη (organophosphorus) υδατοδιαλυτότητα και τα μοριακά βάρη να είναι μεγάλα. Έτσι, τα 4 υδρόφοβα φπ έχουν μέτρια απομάκρυνση (κατηγορία Α) με MA 36% στη μικρή περιεκτικότητα της καζεΐνης (Πίνακας 9.40 και Σχήμα 9.23). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές έως μέτριες τιμές  $\log K_{ow} < 4,5$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ). Τα υδρόφοβα με μικρή υδατοδιαλυτότητα φπ (pyrethroids, tetradifon και oxyfluorfen) με τιμές  $\log K_{ow} > 4,5$  (κατηγορία Β) εμφανίζουν μικρές απομακρύνσεις (MA 21%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει ότι οι μεγαλύτερες, αλλά σε χαμηλό επίπεδο, απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για φπ στην περιοχή των υψηλών τιμών του  $\log K_{ow}$  και μικρών τιμών υδατοδιαλυτότητας.

**Πίνακας 9.40** Σύσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διαλύγαση του ερυθρού οίνου με καζεΐνη 20 g/hL (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	32-43	4	4,7-6,3	0,027-40	335-366
B	14-28	6	4,5-6,2	0,0002-0,5	356-505
Γ	0-2	12	2,7-4,5	0,61-142	172-408



**Σχήμα 9.23** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου με καζεΐνη (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο, στη μεγάλη περιεκτικότητά της, η καζεΐνη έχει μικρότερη αποτελεσματικότητα (MA 31%) για τα 10 κοινά φπ έναντι του λευκού οίνου (42%). Η ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στη μικρή περιεκτικότητά της σε σχέση με το λευκό οίνο με ποσοστά 28% για τον ερυθρό και 32% για το λευκό οίνο για τα 9 κοινά φυτοφάρμακα. Η μείωση της απομάκρυνσης και στις δύο περιεκτικότητες του διαυγαστικού αποτυπώνεται και στη μείωση των προσροφημένων moles φπ (Πίνακας 9.41).

Η παρουσία των χρωστικών-προσμίξεων, που καθιστά την επιφάνεια περισσότερο υδρόφοβη, είναι φανερό ότι μειώνει σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό την απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων με μερική εκδίωξη από την επιφάνεια των φπ. Έτσι, η αποτελεσματικότητα της καζεΐνης στον ερυθρό οίνο είναι μικρότερη σε σχέση με το λευκό.

Η καζεΐνη και στις δύο περιεκτικότητες της έχει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό, περιοριζόμενη στα υδρόφοβα φπ.

**Πίνακας 9.41** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΠ) και χωρητικότητα (X) της καζεΐνης μετά τη διαύγαση του λευκού και ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

	3 g/hL				1 g/hL			
	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)	λευκός οίνος (α)	ερυθρός οίνος (β)	α-β	μεταβολή (%)
ΣΙΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\delta\mu}$ ) $\times 10^{-4}$	75,27	45,19	30,08		144,42	104,89	39,53	
X ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) $\times 10^{-7}$	1553,6	932,71	620,89	40	993,6	721,62	271,98	27

Για το χαρακτηρισμό και τους μηχανισμούς προσρόφησης της καζεΐνης, στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, ισχύουν τα αναφερόμενα στο κεφάλαιο 8.5.2.4.δ για την καζεΐνη στο λευκό οίνο με τις διαφοροποιήσεις να οφείλονται στην παρουσία κυρίως των χρωστικών (παράγραφος 9.5.1) του ερυθρού οίνου. Ειδικότερα, για τα πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα περιγράφονται στην παράγραφο 9.5.2.4 προσαρμοσμένες όμως στην καζεΐνη. Λόγω της κατά προτεραιότητα συγκράτησης των χρωστικών, η επιφάνεια της καζεΐνης καθίσταται περισσότερο υδρόφοβη. Κατά συνέπεια οι ελκτικοί μηχανισμοί (μικρής έως μέτριας έντασης και έκτασης) είναι υδρόφοβοι μηχανισμοί μεταξύ χρωστικών και υδρόφοβων φπ (δευτερογενής προσρόφηση) ή μεταξύ φπ και επιφάνειας

καζεΐνης (πρωτογενής προσρόφηση) συνεπικουρούμενοι από μηχανισμούς φορτίου ή πολικούς και δεσμούς υδρογόνου (πρωτογενείς). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, στη μεγαλύτερη περιεκτικότητα της καζεΐνης, η παρατηρούμενη μεγαλύτερη απομάκρυνση των φπ οφείλεται στη μεγαλύτερη διαθέσιμη επιφάνεια και ότι η σειρά απομάκρυνσης των φπ δε μεταβάλλεται, φανερώνοντας τη στοχευμένη συγκράτησή τους πρωτογενώς ή δευτερογενώς. Η συνισταμένη των δυνάμεων συγκράτησης εξαρτάται από τη δομή κάθε μορίου. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα και στην περίπτωση της καζεΐνης ευνοείται θερμοδυναμικά.

Όσον αφορά στους ανωτέρω αναφερόμενους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των φπ και της καζεΐνης, η εκτίμησή τους βασίζεται στη διαπίστωση ότι η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το διάλυμα του ερυθρού οίνου γενικώς αυξάνεται, όσο αυξάνεται η υδροφοβικότητά του ( $\log K_{ow}$ ), όσο μειώνεται η διαλυτότητά του στο νερό και όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του, παραμένοντας όμως στην περίπτωση της καζεΐνης σε μικρά έως μέτρια επίπεδα (κατηγορίες Α και Β). Με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα προκύπτει ότι αναπτύσσονται κυρίως μικρής έως μέτριας έντασης και έκτασης ελκτικοί μηχανισμοί (υδρόφοβοι, υδρόφιλοι, φορτίου κλπ., πρωτογενείς ή δευτερογενείς, βλέπε ανωτέρω) παρουσία των χρωστικών. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η καζεΐνη έχει ισοηλεκτρικό σημείο 3,7 (πιο κοντά στο pH του οίνου σε σχέση με τις άλλες πρωτεΐνες).

Ειδικότερα:

- Μεγαλύτερη απομάκρυνση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα με μικρή υδατοδιαλυτότητα aldrin και trifluralin και τα υδρόφοβα αλλά υδατοδιαλυτά organophosphorus (κατηγορία Α) με MA 36%. Οι μηχανισμοί πιθανολογείται να είναι σύνθετοι, υδρόφοβοι μεταξύ φπ-χρωστικών, φπ-επιφάνειας και δεσμοί υδρογόνου και φορτίου. Η μειωμένη προσρόφηση των φπ στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό αποκαλύπτει την αρνητική γενικώς επίπτωση των χρωστικών στην απομάκρυνση των περισσοτέρων φπ και την περιορισμένη αποτελεσματικότητα της καζεΐνης.
- Μικρή απομάκρυνση (κατηγορία Β) με MA 21%, παρουσιάζουν τα υδρόφοβα ( $\log K_{ow} > 4,5$ ) και με μικρή διαλυτότητα φπ (pyrethroids, tetradifon και oxyfluorfen). Οι μηχανισμοί συγκράτησης θα περιλαμβάνουν μικρής έκτασης δευτερογενείς υδρόφοβους μηχανισμούς μεταξύ φπ-χρωστικών και πρωτογενείς δεσμούς υδρογόνου και φορτίου στα πλαίσια του ανταγωνισμού τους τόσο με τα φπ της κατηγορίας Α όσο και με τις χρωστικές. Επίσης, επιβεβαιώνεται η περιορισμένη συγκράτηση, ακόμη και των υδρόφοβων φπ, στην καζεΐνη λόγω της φύσης της.
- Ελάχιστες έως μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ) και στις δύο περιεκτικότητες της αλβουμίνης παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ λόγω της συνάφειάς τους με το νερό στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ σε συνδυασμό με την περισσότερο υδρόφοβη αλλά λιγότερη δραστική επιφάνεια της καζεΐνης στον ερυθρό οίνο. Συνεπώς, οι μηχανισμοί συγκράτησης είναι αναμενόμενο να είναι ιδιαίτερα εξασθενημένοι.
- Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα:  
Στον ερυθρό οίνο, στη μέγιστη περιεκτικότητά της (60 g/hL), η καζεΐνη με αποτελεσματικότητα (MA = 29%) υστερεί του ενεργού άνθρακα στα 50 g/hL (96%) για τα 11 κοινά τους φπ. Αυτό επιβεβαιώνεται και με βάση τις ΣΙΠ και Χ (Πίνακας 9.11). Αυτό σημαίνει ότι οι ελκτικοί μηχανισμοί θα είναι υποβαθμισμένοι λόγω διαφορών τόσο στη φύση και δομή (διαθέτει υδρόφιλες ομάδες), όσο και στα τεχνικά χαρακτηριστικά, φορτίο και καθαρότητα της καζεΐνης.
- Συγκριτικά με το μπεντονίτη:

Η καζεΐνη με MA 23% είναι πιο αποτελεσματική από το μπεντονίτη (21%) για τα 5 κοινά φπ. Ωστόσο, η σύγκριση των δύο διαυγαστικών μέσων, επειδή η μέγιστη περιεκτικότητά τους διαφέρει πολύ, πρέπει να βασιστεί στη Χ. Έτσι, η καζεΐνη ( $722 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) είναι εμφανώς ανώτερη του μπεντονίτη ( $526 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) ακόμη και για τη χαμηλότερη ποσότητα της καζεΐνης (20 g/hL) έναντι της μέγιστης του μπεντονίτη (100 g/hL), που οφείλεται κυρίως στη διαφορετική δομή και στη διαφορά φορτίου των διαυγαστικών μέσων.

- Συγκριτικά με το PVPP:

Η καζεΐνη (27%) είναι λιγότερο αποτελεσματική από το πολυμερές PVPP (35%) για τα 10 κοινά φπ αντιστοίχως στα 20 g/hL. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται και με βάση τη Χ με τη καζεΐνη ( $722 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) να υστερεί του PVPP (1039) στην περιεκτικότητα των 20 g/hL. Οι μηχανισμοί συγκράτησης διαφέρουν μεταξύ των δύο δημ κυρίως λόγω της διαφορετικής χημικής δομής τους, της έλλειψης φορτίου του PVPP έναντι της θετικά φορτισμένης και λοιπών χαρακτηριστικών της καζεΐνης και κυρίως της παρουσίας των χρωστικών στον ερυθρό οίνο, οι οποίες εκτοπίζουν σε μεγαλύτερο βαθμό τα φπ στην περίπτωση της καζεΐνης έναντι του PVPP. Αξίζει να σημειωθεί ότι για τη χωρητικότητα των δημ για τα ίδια περίπου φπ ισχύουν τα εξής: η Χ της καζεΐνης ( $994 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνη του PVPP ( $1015 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$ ) στο λευκό οίνο, ενώ στον ερυθρό οίνο περιορίζεται στα  $722 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$  για την καζεΐνη έναντι  $1039 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οιν}}$  του PVPP. Η απόκλιση αυτή της Χ στον ερυθρό οίνο των δύο δημ σε σύγκριση με το λευκό αποκαλύπτει τους διαφορετικούς μηχανισμούς συγκράτησης των ίδιων φπ, οι οποίοι στη περίπτωση της καζεΐνης επηρεάζονται σημαντικά από τις χρωστικές σε αντίθεση με το PVPP.

- Συγκριτικά με τα προηγούμενα πρωτεϊνικά δημ:

Η καζεΐνη με βάση τη MA κατατάσσεται σε σχέση με τα υπόλοιπα πρωτεϊνικά διαυγαστικά (στις πιο κοντινές περιεκτικότητες των δημ στον ερυθρό οίνο) για τα 9 κοινά τους σημαντικά απομακρυνθέντα φυτοφάρμακα ως εξής: ζελατίνη (51% στα 10 g/hL) > αλβουμίνη αυγού (46% στα 10 g/hL) > καζεΐνη (29% στα 20 g/hL) > ιχθυόκολλα (23% στα 3 g/hL). Με βάση τη Χ (Πίνακας 9.11), στις πιο κοντινές περιεκτικότητες των δημ, η κατάταξη έχει ως εξής ζελατίνη > αλβουμίνη αυγού > καζεΐνη > ιχθυόκολλα. Γενικώς, οι μηχανισμοί συγκράτησης θα είναι σε ένα βαθμό του ίδιου τύπου για τα πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα, όμως θα υπάρχουν διαφοροποιήσεις που αφορούν το ΔΥΟΠ, τις πρόσθετες δομές, την ειδική επιφάνεια, την καθαρότητα και τη συνάφεια των χρωστικών με το δημ. Σε σύγκριση με τα πρωτεϊνικά διαυγαστικά μέσα η καζεΐνη αποτυγχάνει στην απομάκρυνση των πιο υδρόφιλων φπ (π.χ. procymidone), που εξηγείται με τη μικρότερη τιμή ΔΥΟΠ (περισσότερο υδρόφοβη επιφάνεια). Επίσης, προσροφά (σε μέτριο και συγκρίσιμο βαθμό με τα άλλα πρωτεϊνικά δημ) κατά προτεραιότητα τα υδρόφοβα φπ με μικρή ή μεγάλη υδατοδιαλυτότητα (π.χ. organophosphorus, aldrin, trifluralin και oxyfluorfen). Αντιθέτως, αποτυγχάνει στην απομάκρυνση των υδρόφοβων pyrethroids σε σχέση με τα υπόλοιπα πρωτεϊνικά δημ.

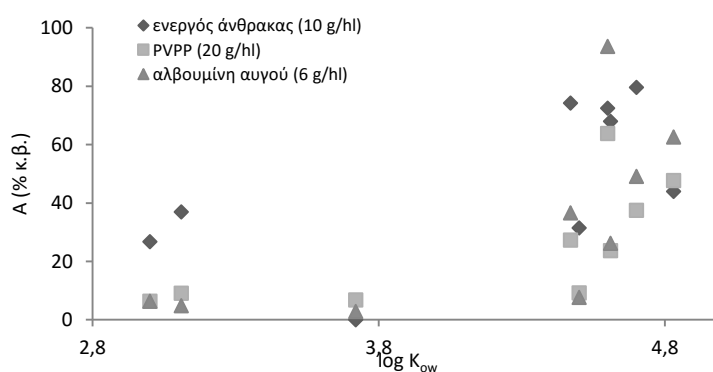
### 9.5.3 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-μίγμα 9 φπ)

Αύξηση της απομάκρυνσης διαπιστώνεται για όλα τα φπ και στα τρία εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα (εν. άνθρακας, PVPP, αλβουμίνη αυγού) στο μίγμα των 9 φπ έναντι του αρχικού μίγματος των 23 φπ (με περιεκτικότητα κάθε φυτοφαρμάκου 0,1 mg/L και στις 2 περιπτώσεις) (βλ. Πίνακα 9.42) για την ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα των διαυγαστικών. Στο μίγμα των 9 φπ, τόσο ο συνολικός αριθμός των φπ είναι μικρότερος όσο

και η συνολική αρχική περιεκτικότητα είναι 0,9 mg/L έναντι 2,3 mg/L του μίγματος των 23 φπ. Η διακύμανση των αυξήσεων στην απομάκρυνση είναι πολύ μεγάλη από 2% έως 259%.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ, μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 9 φπ, δίδονται στον Πίνακα 9.34 ο συντελεστής οκτανόλης νερού  $\log K_{ow}$  (μέτρο του λόγου υδροφοβικότητας προς υδροφιλικότητα), η υδατοδιαλυτότητα (μέτρο της συνάφειας με το νερό), το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή (A) των φπ και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (MA) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ.

Στο μίγμα των 9 φπ, δε μεταβάλλεται γενικώς ουσιαστικά ούτε η τάξη μεγέθους της απομάκρυνσης ούτε η σχετική θέση στην κατάταξη των απομακρυνθέντων φπ σε κάθε διαυγαστικό μέσο σε σχέση με το μίγμα των 23 φπ (πλην του trifluralin στην αλβουμίνη αυγού), παρότι διαπιστώνεται λόγω μικρότερου ανταγωνισμού, αύξηση της απομάκρυνσής τους. Οι υψηλότερες ποσοστιαία αυξήσεις στην απομάκρυνση των φπ στο μίγμα των 9 παρατηρούνται στα φπ με μικρές ή μέτριες απομακρύνσεις στο πυκνό διάλυμα των 23 φπ. Μηδενικές ή πολύ μικρές αυξήσεις παρατηρούνται στις υψηλές απομακρύνσεις. Στο μίγμα των 9 φπ παρατηρούνται υψηλότερες απομακρύνσεις για τα πιο υδρόφοβα φπ και μικρότερες απομακρύνσεις για τα λιγότερο υδρόφοβα και περισσότερο υδρόφιλα φπ (Σχήμα 9.24). Όλα τα φπ στο μίγμα των 9 φπ πλησιάζουν σε διαφορετικό βαθμό την μέγιστη ικανότητά τους για δημιουργία πρωτογενών δεσμών με τα δμ και αποκαλύπτουν την ένταση του ανταγωνισμού στα μίγματα (βλ. 9.5.4). Ωστόσο, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η παρατηρούμενη, ενίοτε αυξημένη, απομάκρυνση φπ σε σχέση με εκείνη του απλού διαλύματός του αποκαλύπτει την ανάπτυξη μικρής συνεργετικής δράσης μεταξύ των φπ στο μίγμα των 9 φπ. Παρόλο που η μείωση της συνολικής περιεκτικότητας στα 2 μίγματα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι 61%, προκαλείται μη αναλογική αύξηση της απομάκρυνσης των φπ (πλην του PVPP). Έτσι, η αύξηση της μέσης απομάκρυνσης (MA) των σημαντικά απομακρυνόμενων φπ είναι 25%, 68% και 124% για τα διαυγαστικά μέσα εν. άνθρακα, PVPP και αλβουμίνη αυγού αντιστοίχως. Το PVPP φαίνεται να πλησιάζει την αναλογικότητα με τη μείωση της συνολικής περιεκτικότητας του μίγματος και στο σύνολο και στα επί μέρους φυτοφάρμακα.



**Σχήμα 9.24** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τον  $\log K_{ow}$  τους μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου (μίγμα φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)



**Πίνακας 9.42** Απομάκρυνση φπ (Α) και μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ) των τριών διαυγαστικών μέσων μετά τη διαύγηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστατευτικό προϊόν	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	μοριακό βάρος	εν. άνθρακας (10 g/hL)		PVPP (20 g/hL)		αλβουμίνη αυγού (6 g/hL)	
					A (% κ.β.)	συγκρίσεις (%)	A (% κ.β.)	συγκρίσεις (%)	A (% κ.β.)	συγκρίσεις (%)
azole	penconazole	3,72	73	284,2	μίγμα 9	μίγμα 23	μίγμα 9	μίγμα 23	μίγμα 9	μίγμα 23
					<b>37,92</b>	<b>25,6</b>	6,8	1,18	2,88	0
dicarboximide	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>26,77</b>	<b>17,43</b>	6,36	5,37	6,42	0
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>44,01</b>	<b>30,43</b>	<b>47,69</b>	<b>25,86</b>	<b>62,7</b>	<b>24,66</b>
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>74,26</b>	<b>64,79</b>	<b>27,34</b>	<b>16,33</b>	<b>36,61</b>	<b>12,52</b>
n-trihalomethylthio	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>36,95</b>	<b>10,29</b>	9,16	2,88	4,82	0
organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>67,99</b>	<b>66,87</b>	<b>23,66</b>	<b>15,33</b>	<b>26,23</b>	<b>7,37</b>
organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>79,6</b>	<b>77,23</b>	<b>37,49</b>	<b>26,67</b>	<b>49,14</b>	<b>16,37</b>
pyrethroid	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>72,51</b>	<b>65,86</b>	<b>63,83</b>	<b>41,91</b>	<b>93,64</b>	<b>68,28</b>
strobilurin analogue	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>31,45</b>	<b>18,27</b>	9,23	2,67	7,66	0,01
ΜΑ					52,38	41,86	25,73	15,36	32,23	14,36
ΜΑ σημειωτικά απομακρυνθέντων φπ					52,38	41,86	40,00	25,22	53,66	30,46
Μέση αύξηση σημ. απομακρυνθ. φπ(%)					25	68	68	68	124	124

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστική σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Όσον αφορά στους μηχανισμούς προσρόφησης στο μίγμα των 9 φπ για τον ερυθρό οίνο, ισχύουν τα αναφερόμενα για το μίγμα των 23 φπ στην εισαγωγή για τον ερυθρό οίνο (κεφ. 9.5.1) και στα επί μέρους διαυγαστικά. Η παρατηρούμενη αύξηση της απομάκρυνσης των φπ στο μίγμα των 9 είναι αναμενόμενη λόγω του μικρότερου αριθμού τους (9 αντί 23) και της μικρότερης συνολικής ποσότητας φπ στο διάλυμα (0,9 αντί 2,3 mg/L). Είναι φανερό ότι στο αραιότερο διάλυμα ο ανταγωνισμός μεταξύ των φπ είναι πολύ μειωμένος και συνεπώς η διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης είναι μεγαλύτερη, ώστε να έλκονται στην διεπιφάνεια μεγαλύτερες ποσότητες φπ είτε πρωτογενώς είτε σε δευτερογενή προσρόφηση μεταξύ φπ-χρωστικών ή/και φπ-φπ. Βεβαίως, η έκταση της απομάκρυνσης κάθε φπ εξαρτάται από τη δομή και τις ιδιότητές του ( $\log K_{ow}$ , διαλυτότητα στο νερό, MB), από τη φύση του διαυγαστικού μέσου και από την ανταγωνιστικότητά του στο περιβάλλον του ερυθρού οίνου.

Η σειρά αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων με βάση τη μέση απομάκρυνση (MA) των 9 φπ στα απλά διαλύματα είναι η εξής:

ενεργός άνθρακας » αλβουμίνη αυγού > PVPP

Συγκριτικά με το λευκό οίνο, η μέση απομάκρυνση των 9 φπ στο μίγμα του ερυθρού οίνου εμφανίζει διαφοροποιήσεις θετικές ή αρνητικές ανάλογα με το διαυγαστικό μέσο.

Ειδικότερα:

για τον **ενεργό άνθρακα** ισχύουν τα εξής:

- Η απομάκρυνση των 9 φπ ενισχύεται στο μίγμα των 9 (MA 52%), λόγω της μικρότερης ανταγωνιστικότητας, έναντι της απομάκρυνσής τους (MA 43%) στο μίγμα των 23 φπ. Απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά και τα 9 φπ με  $\log K_{ow}$  3-4,83 με πολύ υψηλή διακύμανση (2-259%) μεταξύ των 2 μιγμάτων. Η χωρητικότητα του εν. άνθρακα ( $X = 1333 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) στο μίγμα των 9 φπ είναι αυξημένη σε σχέση με την  $X$  ( $1044 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) των 9 φπ στο μίγμα των 23 φπ και μειωμένη σε σχέση με τη συνολική  $X$  ( $2531 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) στο μίγμα των 23 φπ. Με δεδομένη την ίδια ποσότητα του δμ στα δύο μίγματα και την αρχική συνολική ποσότητα των φπ  $2635 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$  στο μίγμα των 9 φπ, συμπεραίνεται ότι η συγκράτηση απέχει από την πλήρη, παρά τη σημαντικά αυξημένη διαθέσιμη επιφάνεια.
- Όσον αφορά στους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για τον ενεργό άνθρακα στο μίγμα των 23 φπ για τον ερυθρό οίνο, δηλαδή ότι οι μηχανισμοί είναι κυρίως υδρόφοβοι αλλά και πιθανόν σε μικρότερη έκταση πολικοί, πρωτογενείς ή/και δευτερογενείς λόγω της παρουσίας των χρωστικών (βλ. 9.5.2.1).
- Υψηλή απομάκρυνση (MA 74%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν 4 υδρόφοβα φπ, δηλαδή τα chlorpyrifos, oxyfluorfen, deltamethrin και tetradifon, τα οποία ανήκουν στις κατηγορίες Α και Β στο μίγμα των 23 φπ (με MA 69%) στον ερυθρό οίνο. Σε σύγκριση με τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακες 9.43 και 9.44), τα 3 φπ, που δεν έχουν φθάσει την μέγιστη συγκράτησή τους, δηλώνουν την παρουσία ανταγωνισμού στο μίγμα των 9 φπ και το deltamethrin, που έχει αυξημένη συγκράτηση στο μίγμα των 9 φπ, υποδηλώνει την ανάπτυξη μικρής συνεργετικής δράσης. Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι τα πιο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν ισχυρούς δεσμούς με τον ενεργό άνθρακα στον ερυθρό οίνο.
- Μέτρια και μικρή μέση απομάκρυνση (MA 35%) παρουσιάζουν 5 φπ στο μίγμα των 9 φπ, (τα υδρόφοβα trifluralin και trifloxystrobin και τα πιο υδρόφιλα vinclozolin, penconazole και folpet), τα οποία ανήκουν στις κατηγορίες Γ και Δ του μίγματος των 23 φπ (με MA 20%). Συγκριτικά με τα αραιότερα και τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακες 9.43 και 9.44), τα ανωτέρω φπ έχουν μειωμένη ή παρόμοια απομάκρυνση υποδηλώνοντας την ανάπτυξη μικρού ανταγωνισμού και ελάχιστης δράσης με τα άλλα φπ. Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι ορισμένα υδρόφοβα φπ και τα περισσότερα υδρόφιλα φπ σχηματίζουν μέτριας ή μικρής έντασης δεσμούς (υδρόφοβους ή/και πολικούς) με τον ενεργό άνθρακα στον ερυθρό οίνο.

- Συγκριτικά με το λευκό οίνο (MA 81%), η μέση απομάκρυνση των 9 φπ στο μίγμα του ερυθρού (52%) οίνου εμφανίζει σημαντική μείωση, που οφείλεται στην παρουσία των χρωστικών, οι οποίες ανταγωνίζονται δυσμενώς τα 9 φυτοφάρμακα εκδιώκοντάς τα σε μεγάλο βαθμό από την επιφάνεια του ενεργού άνθρακα. Παρόμοια αρνητική δράση των χρωστικών-προσμίξεων στην προσρόφηση των φπ παρατηρείται και στα αντίστοιχα διαλύματα του ερυθρού και λευκού οίνου των 23 φπ.

Για το **PVPP** ισχύουν τα εξής:

- Η απομάκρυνση των 9 φπ είναι μικρή στο μίγμα των 9 (MA 26%), λόγω της μικρότερης ανταγωνιστικότητας, έναντι της απομάκρυνσής τους (MA 21%) στο μίγμα των 23 φπ. Απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά τα 5 πιο υδρόφοβα από τα 9 φπ με  $\log K_{ow}$  4,5- 4,83. Παρουσιάζεται υψηλή διακύμανση (41-84%) των επιμέρους αυξήσεων των φπ στο μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ. Η σειρά κατάταξης των φπ παραμένει περίπου η ίδια και στα δύο μίγματα δηλαδή *deltamethrin* > *trifluralin* > *chlorpyrifos* > *oxyfluorfen* > *tetradifon*. Η χωρητικότητα του PVPP ( $X = 620 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) στο μίγμα των 9 φπ είναι αυξημένη σε σχέση με την  $X$  ( $365 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) των 9 φπ στο μίγμα των 23 φπ και μειωμένη σε σχέση με τη συνολική  $X$  ( $1039 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$ ) στο μίγμα των 23 φπ. Με δεδομένη την ίδια ποσότητα του δμ στα δύο μίγματα και την αρχική συνολική ποσότητα των φπ  $2635 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}$  στο μίγμα των 9 φπ, συμπεραίνεται ότι η συγκράτηση απέχει από την πλήρη, παρά τη σημαντικά αυξημένη διαθέσιμη επιφάνεια.

- Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για το PVPP (πολυμερές με υδρόφιλικότητα) στο μίγμα των 23 φπ για τον ερυθρό οίνο (παρ. 9.5.2.3) δηλαδή ότι οι μηχανισμοί είναι κυρίως υδρόφοβοι περιορισμένοι σε επιλεκτικές θέσεις στη διεπιφάνεια PVPP-χρωστικών, πρωτογενείς και δευτερογενείς.

- Σχετικά υψηλή μέση απομάκρυνση (MA 56%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα υδρόφοβα *deltamethrin* και *trifluralin*, τα οποία ανήκουν στις κατηγορίες Α και Β στο μίγμα των 23 φπ (με MA 34%) στον ερυθρό οίνο. Σε σύγκριση με το απλό του διάλυμα (βλ. Πίνακα 9.43), το *trifluralin*, φαίνεται ότι έχει φθάσει την μέγιστη συγκράτησή του, δηλώνοντας ταυτόχρονα την ανάπτυξη μικρής συνεργετικής δράσης. Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι ορισμένα από τα πιο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν σχετικά ισχυρούς δεσμούς με το PVPP στον ερυθρό οίνο.

- Μικρή μέση απομάκρυνση (MA 30%) παρουσιάζουν 3 υδρόφοβα φπ δηλαδή τα *chlorpyrifos*, *oxyfluorfen* και *tetradifon*, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία Β του μίγματος των 23 φπ (με MA 19%). Συγκριτικά με τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακα 9.43), τα ανωτέρω φπ έχουν είτε μειωμένη απομάκρυνση (*oxyfluorfen*) φανερώνοντας την παρουσία ανταγωνισμού είτε αυξημένη απομάκρυνση (κυρίως το *chlorpyrifos* αλλά και το *tetradifon*) αποκαλύπτοντας σημαντική συνεργετική δράση στο μίγμα των 9 φπ. Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι ορισμένα υδρόφοβα φπ θα σχηματίζουν μέτριας ή μικρής έντασης δεσμούς (υδρόφοβους ή/και πολικούς) με το PVPP στον ερυθρό οίνο.

- Μη σημαντικές ή μηδενικές απομακρύνσεις παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ (*vinclozolin*, *penconazole* και *folpet*) και το υδρόφοβο *trifloxystrobin* αναδεικνύοντας την αδυναμία δημιουργίας δεσμών με το PVPP.

- Συγκριτικά με το λευκό οίνο (MA 21%), η μέση απομάκρυνση των φπ στο μίγμα του ερυθρού (26%) οίνου εμφανίζει μικρή αύξηση, που μπορεί να αποδοθεί στη συνεργετική δράση των χρωστικών-προσμίξεων (δευτερογενής προσρόφηση). Παρόμοια θετική δράση των χρωστικών-προσμίξεων στην προσρόφηση των φπ παρατηρείται και στα αντίστοιχα διαλύματα του ερυθρού και λευκού οίνου των 23 φπ.

Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα, το PVPP στο μίγμα των 9 φπ είναι λιγότερο αποτελεσματικό όπως διαπιστώνεται και στο μίγμα των 23 φπ για τον ερυθρό οίνο.

Για την **αλβουμίνη αυγού** ισχύουν τα εξής:

- Η μέση απομάκρυνση των 9 φπ είναι μέτρια στο μίγμα των 9 (MA 32%), λόγω της μικρότερης ανταγωνιστικότητας, έναντι της απομάκρυνσής τους (MA 23%) στο μίγμα των 23 φπ. Οι διαφορές στην απομάκρυνση μεταξύ των φπ είναι μεγάλες. Απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά τα 5 πιο υδρόφοβα από τα 9 φπ με  $\log K_{ow}$  4,5- 4,83. Παρουσιάζεται πολύ υψηλή διακύμανση (47-200%) των επιμέρους αυξήσεων των φπ στο μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ. Η σειρά κατάταξης των φπ παραμένει περίπου η ίδια και στα δύο μίγματα δηλαδή deltamethrin > trifluralin > chlorpyrifos > oxyfluorfen > tetradifon. Η χωρητικότητα της αλβουμίνης ( $X = 759 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στο μίγμα των 9 φπ είναι αυξημένη σε σχέση με την  $X$  ( $312 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) των 9 φπ στο μίγμα των 23 φπ και μειωμένη σε σχέση με τη συνολική  $X$  ( $1058 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$ ) στο μίγμα των 23 φπ. Με δεδομένη την ίδια ποσότητα του δμ στα δύο μίγματα και την αρχική συνολική ποσότητα των φπ  $2635 \times 10^{-7} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οiv}}$  στο μίγμα των 9 φπ, συμπεραίνεται ότι η συγκράτηση απέχει από την πλήρη, παρά τη σημαντικά αυξημένη διαθέσιμη επιφάνεια.

- Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για την αλβουμίνη στο μίγμα των 23 φπ για τον ερυθρό οίνο (παρ. 9.5.2.4.β) δηλαδή ότι οι μηχανισμοί είναι σύνθετοι (υδρόφοβοι, πολικοί) και μπορεί να είναι πρωτογενείς και δευτερογενείς. Η συγκράτηση των υδρόφοβων φπ γίνεται σε επιλεκτικές θέσεις στη διεπιφάνεια αλβουμίνης-χρωστικών.

- Υψηλή μέση απομάκρυνση (MA 69%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα υδρόφοβα deltamethrin, trifluralin και chlorpyrifos (με υδατοδιαλυτότητα), τα οποία ανήκουν στις κατηγορίες Α και Β στο μίγμα των 23 φπ (με MA 36 %) στον ερυθρό οίνο. Σε σύγκριση με τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακες 9.43 και 9.44), το trifluralin φαίνεται ότι έχει φθάσει την μέγιστη συγκράτησή του και τα άλλα 2 φπ έχουν αυξημένη απομάκρυνση στο μίγμα των 9 φπ, που σηματοδοτεί την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης. Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι ορισμένα από τα πιο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν σχετικά ισχυρούς δεσμούς με την αλβουμίνη (π.χ. pyrethroids).

- Μικρή μέση απομάκρυνση (MA 26%) παρουσιάζουν 2 υδρόφοβα φπ, δηλαδή τα oxyfluorfen και tetradifon, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία Β του μίγματος των 23 φπ (με MA 19%). Συγκριτικά με τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακα 9.43), τα ανωτέρω φπ έχουν είτε μικρή μειωμένη απομάκρυνση (oxyfluorfen) φανερώνοντας την παρουσία ανταγωνισμού είτε λίγο αυξημένη απομάκρυνση (το tetradifon) αποκαλύπτοντας μικρή συνεργετική δράση στο μίγμα των 9 φπ. Επιβεβαιώνεται, επίσης, ότι ορισμένα υδρόφοβα φπ σχηματίζουν ασθενείς δεσμούς (υδρόφοβους ή/και πολικούς) με την αλβουμίνη στον ερυθρό οίνο.

- Μη σημαντικές ή μηδενικές απομακρύνσεις παρουσιάζουν τα πιο υδρόφιλα φπ (vinclozolin, penconazole και folpet) και το υδρόφοβο trifloxystrobin αναδεικνύοντας την αδυναμία δημιουργίας δεσμών με το PVPP.

- Συγκριτικά με το λευκό οίνο (MA 24%), η μέση απομάκρυνση των 9 φπ στο μίγμα του ερυθρού (32%) οίνου εμφανίζει αύξηση, που μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία των χρωστικών-προσμίξεων, που δρουν συνεργετικά στην απομάκρυνσή τους από το διάλυμα (δευτερογενής προσρόφηση).

Συγκριτικά με τον ενεργό άνθρακα, η αλβουμίνη αυγού είναι λιγότερο αποτελεσματική για όλα τα φπ, πλην του deltamethrin, όπως διαπιστώνεται και στο μίγμα των 23 φπ για τον ερυθρό οίνο. Συγκριτικά με το PVPP, η αλβουμίνη είναι πιο αποτελεσματική για όλα τα φπ όπως διαπιστούται και στο μίγμα των 23 φπ σε συνδυασμό με τα απλά τους διαλύματα.

#### 9.5.4 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-απλά διαλύματα φπ)

Στα απλά διαλύματα με αρχική περιεκτικότητα 0,1 και 0,9 mg/L για κάθε φπ (από τα 4 εξετασθέντα υδρόφοβα chlorpyrifos, oxyfluorfen, tetradifon, trifluralin), για όλα τα διαυγαστικά μέσα (ενεργό άνθρακα, PVPP και αλβουμίνη αυγού), παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης (A % κ.β.) κάθε φπ με την μείωση της περιεκτικότητάς του στο διάλυμα για την ίδια ποσότητα διαυγαστικού στα δύο διαλύματα.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των εξετασθέντων διαυγαστικών μέσων με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ, μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου στα απλά διαλύματα των φπ, δίδονται στον Πίνακα 9.43 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ) σε σύγκριση με τα μίγματα 9 και 23 φπ.

Η «καθαρή απομάκρυνσή» κάθε φπ από το απλό του διάλυμα μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου γενικώς αυξάνεται συγκριτικά με την A του στα μίγματα των 9 και 23 φπ, λόγω της απουσίας ανταγωνισμού στα απλά διαλύματα με τα εξετασθέντα δμ. Εξαιρέσεις παρατηρούνται στο PVPP και στην αλβουμίνη αυγού (και επισημαίνονται ειδικότερα κατωτέρω), δηλαδή αύξηση της απομάκρυνσης του φπ στα μίγματα σε σχέση με το απλό του διάλυμα, που αποδίδονται σε συνεργετική δράση των συνυπαρχόντων φπ και προσροφημένων χρωστικών από τον ερυθρό οίνο (Σχήμα 9.25). Βεβαίως, η έκταση της απομάκρυνσης κάθε φπ καθορίζεται από τη δομή και τις ιδιότητές του ( $\log K_{ow}$ , διαλυτότητα στο νερό, MB κλπ.), από τη φύση του διαυγαστικού μέσου και το περιβάλλον του ερυθρού οίνου. Τις υψηλότερες μεταβολές (%) στην απομάκρυνση (A) στα απλά διαλύματα σε σχέση με τα πυκνότερα (9 και 23 φπ) δείχνουν τα φπ, που έχουν μικρές ή μέτριες απομακρύνσεις στα πυκνά τους διαλύματα. Ωστόσο, δε μεταβάλλεται γενικώς ουσιαστικά ούτε η τάξη μεγέθους της απομάκρυνσης των φπ, με συνέπεια να διατηρείται η σχετική θέση απομάκρυνσης στην κατάταξη των φπ σε κάθε διαυγαστικό μέσο. Οι μικρότερες A (% κ.β.) στο πυκνότερο διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,9 mg/L) σε σχέση με το αραιότερο (0,1 mg/L) δείχνουν ότι η A γενικώς μειώνεται αυξανομένης της περιεκτικότητας κάθε φπ και ισχύουν και για τον ερυθρό οίνο όσα αναφέρονται στο κεφάλαιο 8.5.4 στο λευκό οίνο.

Όσον αφορά τους μηχανισμούς προσρόφησης ισχύουν όσα αναφέρονται στην εισαγωγή της διαύγασης του ερυθρού οίνου (κεφ. 9.5.1) και στις επιμέρους παραγράφους για κάθε μίγμα και διαυγαστικό μέσο.

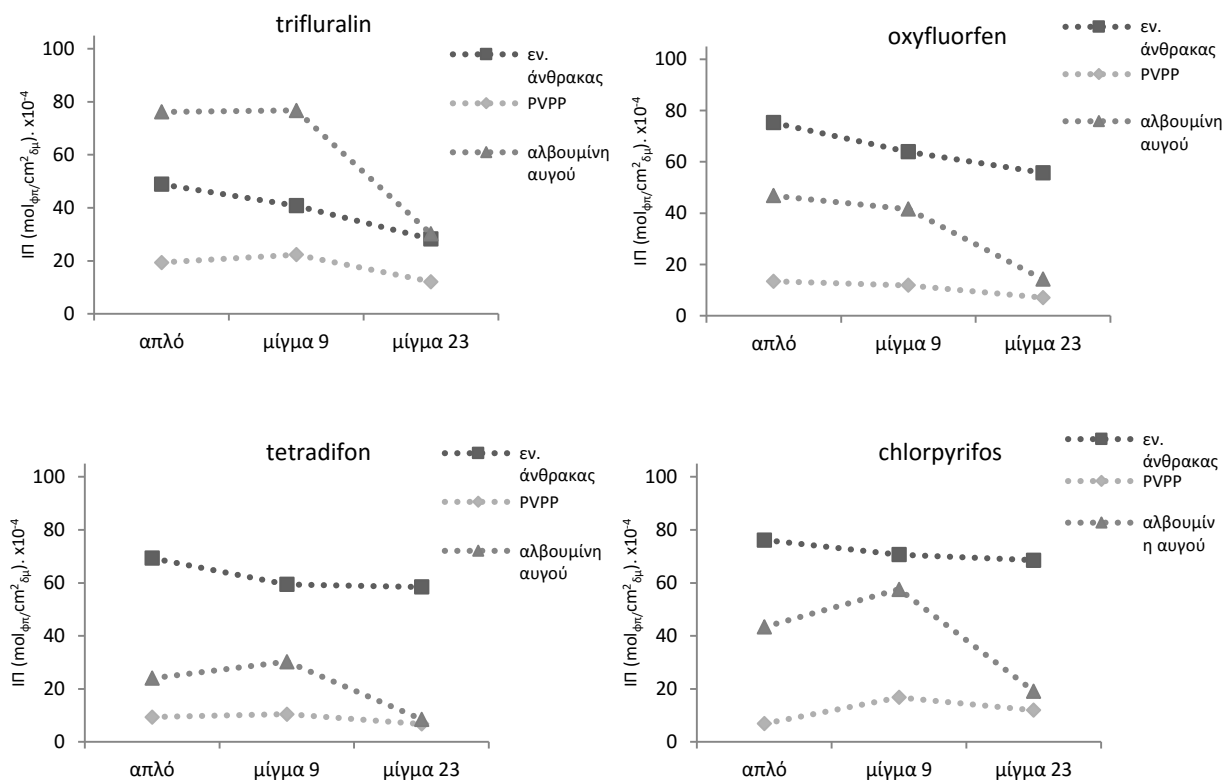
Η σειρά αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων με βάση τη μέση απομάκρυνση (MA) και τη μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΠΙ) των τεσσάρων φπ στα απλά διαλύματα είναι η εξής:

ενεργός άνθρακας » αλβουμίνη αυγού > PVPP.

**Πίνακας 9.43** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων των τεσσάρων φπ (ΜΑ και ΜΠ) τριών διαυγαστικών μέσων μετά τη διάγνωση του ερυθρού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

διαυγαστικό μέσο	ομάδα	φυτοπροστατευτικό προϊόν	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	μοριακό βάρος	Α (% κ.β.)						ΠΙ						συγκρίσεις μεταβολή (%)				
						απλό		μίγμα		συγκρίσεις μεταβολή (%)		mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>φπ</sub> (x10 <sup>-4</sup> )		συγκρίσεις μεταβολή (%)								
						(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	(i)	(ii)	(iii)	(iv)	
ενεργός άνθρακας	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	52,67	39,63	44,01	30,43	32,919,7	73,1	10,0	48,92	330,96	40,84	28,24	576,5	19,8	73,2	710,4	73,2	710,4
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	87,32	74,98	74,26	64,79	16,517,6	34,8	-1,0	75,23	580,50	63,87	55,73	671,6	17,8	35,0	808,9	17,8	808,9
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	79,37	68,74	67,99	66,87	15,516,7	18,7	-1,1	69,35	540,56	59,41	58,45	679,5	16,7	18,6	809,9	16,7	809,9
	organopho-sphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	85,79	78,92	79,6	77,23	8,7	7,8	11,1	0,9	76,16	630,34	70,65	68,54	727,7	7,8	11,1	792,2	7,8
	ΜΑ ή ΜΠ					76,29	65,57	66,47	59,83				67,42	520,59	58,69	52,74						
ΡVPP	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	41,13	25,73	47,69	25,86	59,9-13,8	59,0	46,0	19,38	108,44	22,34	12,13	459,5	-13,2	59,8	385,4	-13,2	385,4
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	31,06	18,57	27,34	16,33	67,313,6	90,2	32,1	13,44	72,50	11,88	7,09	439,4	13,1	89,6	510,3	13,1	510,3
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	20,95	15,77	23,66	15,33	32,8-11,5	36,7	33,3	9,38	62,50	10,44	6,75	566,3	-10,2	39,0	498,7	-10,2	498,7
	organopho-sphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	15,12	16,75	37,49	26,67	-9,7-59,7	-43,3	55,3	6,88	67,50	16,78	11,94	881,1	-59,0	-42,4	302,3	-59,0	302,3
	ΜΑ ή ΜΠ					27,07	19,21	34,05	21,05				12,27	77,74	15,36	9,48						
αλβουμίνη αγγού	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	62,21	42,48	62,7	24,66	46,4-0,8	152,3	332,2	76,23	468,14	76,76	30,20	514,1	-0,7	152,4	509,9	-0,7	509,9
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	41,33	34,88	36,61	12,52	18,512,9	230,1	4,7	46,81	356,37	41,54	14,22	661,3	12,7	229,2	757,9	12,7	757,9
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	20,92	13,83	26,23	7,37	51,3-20,2	183,9	47,3	24,02	143,63	30,25	8,50	498,0	-20,6	182,6	374,8	-20,6	374,8
	organopho-sphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	37	25,78	49,14	16,37	43,5-24,7	126,0	47,5	43,38	271,57	57,55	19,17	526,0	-24,6	126,3	371,9	-24,6	371,9
	ΜΑ ή ΜΠ					40,37	29,24	43,67	15,23				47,61	309,93	51,53	18,02						

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαυγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05



**Σχήμα 9.25** Επίδραση της ανταγωνιστικότητας στην ικανότητα προσρόφησης (IP) των φπ για τα 4 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) στον ερυθρό οίνο

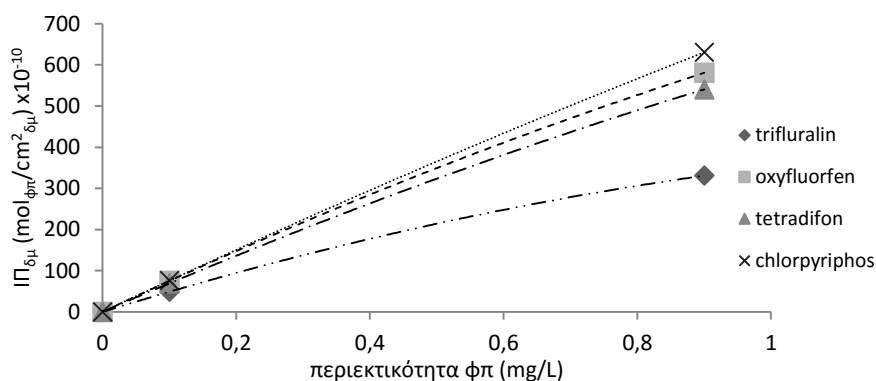
Συγκριτικά με το λευκό οίνο, η Α στα απλά διαλύματα του ερυθρού και του λευκού οίνου εμφανίζει διαφοροποιήσεις θετικές ή αρνητικές ανάλογα με το διαυγαστικό μέσο.

Ειδικότερα:

Ο **ενεργός άνθρακας** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9 mg/L, πολύ υψηλές μέσες απομακρύνσεις για τα υδρόφοβα φπ (MA 73 και 66% αντιστοίχως). Ο ενεργός άνθρακας εμφανίζει στα απλά διαλύματα αυξημένες απομακρύνσεις (Α) συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ.

Ο ενεργός άνθρακας χαρακτηρίζεται από μη αναλογική συμπεριφορά για κάθε φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος, δηλαδή μη αναλογικά αυξημένη προσρόφηση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 9.26).

Συγκριτικά με το λευκό οίνο με MA 99 και 96% για τα διαλύματα αρχικής περιεκτικότητας 0,1 και 0,9 mg/L αντιστοίχως, ο ερυθρός εμφανίζει σημαντική μείωση της απομάκρυνσης με MA 76 και 66%. Επίσης, η καθαρή απομάκρυνση (Α) για καθένα από τα 4 φπ στα απλά διαλύματά τους είναι μειωμένη στον ερυθρό οίνο συγκριτικά με το λευκό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία των χρωστικών και τον ανταγωνισμό τους με τα φυτοφάρμακα, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της συγκράτησής τους σε μεγάλο βαθμό στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα.



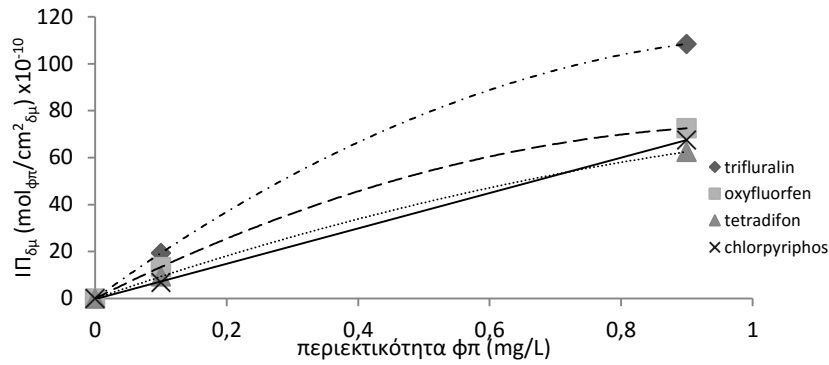
**Σχήμα 9.26** Επίδραση της αρχικής περιεκτικότητας κάθε φπ στην ικανότητα προσρόφησης του (ΙΠ) στον ενεργού άνθρακα (10 g/hL) από τα απλά διαλύματα μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου

Το **PVPP** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9 mg/L, μικρές MA 27 και 19% αντιστοίχως. Η παρατηρούμενη αύξηση της απομάκρυνσης στα απλά δ/τα τριών φπ σε σχέση με το μίγμα των 23 φπ αποκαλύπτει την ανάπτυξη ανταγωνισμού στο πυκνό διάλυμα. Αντίθετα, η παρατηρούμενη μείωση της απομάκρυνσης στα απλά δ/τα τριών φπ σε σχέση με το μίγμα των 9 φπ αποκαλύπτει την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης στο μίγμα των 9 φπ. Όσον αφορά το oxyfluorfen, η κανονική συμπεριφορά του σημαίνει ανάπτυξη ανταγωνιστικών δράσεων και στα μίγματα των 9 και 23 φπ. Παρατηρείται επίσης ότι η σειρά κατάταξης των φπ με βάση την «καθαρή απομάκρυνση» (A %) ή την ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ mol<sub>φπ</sub>/g<sub>δμ</sub>) είναι: trifluralin > oxyfluorfen > tetradifon > chlorpyrifos. Είναι φανερό ότι οι αναπτυσσόμενοι μηχανισμοί στα απλά διαλύματα καθενός από τα 4 φπ δεν επιτρέπουν πολύ μεγαλύτερες απομακρύνσεις τους σε σύγκριση με τα μίγματά τους. Επίσης, από τη σύγκριση της απομάκρυνσης για κάθε φπ στα απλά διαλύματα και στα μίγματα, επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη ανταγωνισμού και συνεργετικών δράσεων.

Το PVPP χαρακτηρίζεται από μη αναλογική συμπεριφορά για τα 3 φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος δηλαδή μη αναλογικά αυξημένη απομάκρυνση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 9.27). Κανονική συμπεριφορά δείχνει το chlorpyrifos, όπως συμβαίνει και στο λευκό οίνο.

Συγκριτικά με το λευκό οίνο με MA 30 και 23% στα απλά διαλύματα 0,1 και 0,9 mg/L αντιστοίχως, ο ερυθρός εμφανίζει μείωση 27 και 19% αντιστοίχως. Ωστόσο, η MA δεν μας δίνει την πραγματική εικόνα για κάθε φπ. Έτσι, για 3 φπ η καθαρή απομάκρυνση (A) στα απλά διαλύματα είναι λίγο αυξημένη στον ερυθρό οίνο, αποκαλύπτοντας τη συνεργετική δράση των χρωστικών-προσμίξεων. Εξάιρεση αποτελεί το chlorpyrifos, το οποίο εκτοπίζεται σημαντικά (από μέτρια σε πολύ χαμηλά επίπεδα) από την επιφάνεια λόγω της ανταγωνιστικής δράσης των χρωστικών.



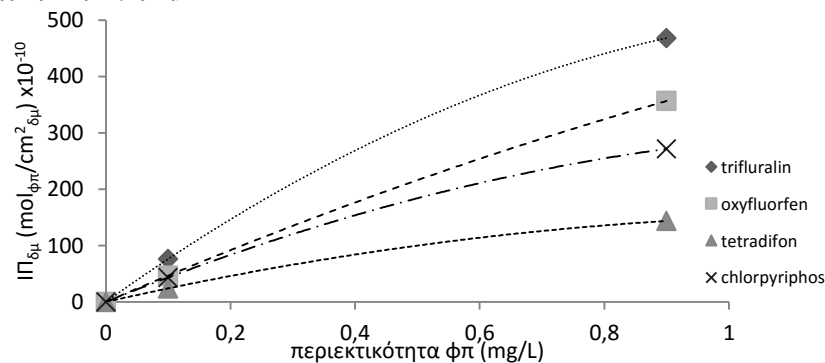


**Σχήμα 9.27** Επίδραση της αρχικής περιεκτικότητας κάθε φπ στην ικανότητα προσρόφησης του (ΙΙΙ) στο PVPP (20 g/hL) από τα απλά διαλύματα μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου

Η **αλβουμίνη αυγού** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9 mg/L μέτριες έως μικρές MA 40% και 29% αντιστοίχως. Η παρατηρούμενη αύξηση της απομάκρυνσης στα απλά δ/τα και των 4 φπ σε σχέση με το μίγμα των 23 φπ αποκαλύπτει την ανάπτυξη ανταγωνισμού στο πυκνό διάλυμα. Αντίθετα, η παρατηρούμενη μείωση της απομάκρυνσης στα απλά δ/τα 2 φπ σε σχέση με το μίγμα των 9 φπ αποκαλύπτει την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης στο μίγμα των 9 φπ. Όσον αφορά τα trifluralin και oxyfluorfen, η αναλογική συμπεριφορά τους σημαίνει ανάπτυξη ανταγωνιστικών δράσεων και στο μίγμα των 9 φπ. Παρατηρείται επίσης ότι η σειρά κατάταξης των φπ με βάση την «καθαρή απομάκρυνση» (A %) ή την ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ mol<sub>φπ</sub>/g<sub>δμ</sub>) είναι: trifluralin > oxyfluorfen > chlorpyrifos > tetradifon. Είναι φανερό ότι οι αναπτυσσόμενοι μηχανισμοί στα απλά διαλύματα καθενός από τα 4 φπ δεν επιτρέπουν πολύ μεγαλύτερες απομακρύνσεις τους σε σύγκριση με τα μίγματά τους. Επίσης, από τη σύγκριση της απομάκρυνσης για κάθε φπ στα απλά διαλύματα και στα μίγματα, επιβεβαιώνεται η ανάπτυξη ανταγωνισμού και συνεργετικών δράσεων.

Η αλβουμίνη αυγού χαρακτηρίζεται από μη αναλογική συμπεριφορά για όλα τα φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος δηλαδή μη αναλογικά αυξημένη απομάκρυνση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 9.28).

Συγκριτικά με το λευκό οίνο με MA 28 και 21% στα απλά διαλύματα 0,1 και 0,9 mg/L αντιστοίχως, ο ερυθρός εμφανίζει αύξηση 40 και 29% αντιστοίχως. Επίσης, η καθαρή απομάκρυνση (A) για καθένα από τα 4 φπ στα απλά διαλύματά τους είναι αυξημένη στον ερυθρό οίνο συγκριτικά με το λευκό. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην παρουσία των χρωστικών, οι οποίες δρουν συνεργετικά στην απομάκρυνσή τους από το διάλυμα (δευτερογενής προσρόφηση).



**Σχήμα 9.28** Επίδραση της αρχικής περιεκτικότητας κάθε φπ στην ικανότητα προσρόφησης του (ΙΙΙ) στην αλβουμίνη αυγού (6 g/hL) από τα απλά διαλύματα μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου

### 9.5.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-5 φπ)

Στο απλό τους διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L), τα 5 φυτοφάρμακα (τα υδρόφοβα deltamethrin και trifloxystrobin και τα σχετικά υδρόφιλα folpet, penconazole, και vinclozolin) έχουν της ίδιας τάξης μεγέθους απομάκρυνση (A % κ.β.) με εκείνη του μίγματος των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο). Φαίνεται ότι η παρουσία των άλλων φυτοφαρμάκων στο μίγμα των 5 φπ δεν επηρεάζει σημαντικά τις επιμέρους απομακρύνσεις και στα δύο διαυγαστικά μέσα. Γενικώς, παρατηρείται στο μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) ότι η απομάκρυνση (A) και η ικανότητα προσρόφησης (III σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$ ) κάθε φπ από τα 5 είναι της ίδιας τάξης μεγέθους (λίγο μεγαλύτερη ή μικρότερη) συγκριτικά με τα πυκνότερα μίγματα και βαίνει μειούμενη κυρίως στο μίγμα των 23 φπ. Αυτή η συμπεριφορά εξηγείται στις περισσότερες περιπτώσεις λόγω της μικρότερης ανταγωνιστικότητάς τους στο αραιότερο μίγμα σε σχέση με τα συνυπάρχοντα άλλα φπ στα πυκνότερα μίγματα και τις χρωστικές και αποκαλύπτει την ανάπτυξη συνεργητικών δράσεων (κυρίως στο μίγμα των 9 φπ).

Τα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L) κάθε φπ δεν είναι δυνατόν να συγκριθούν με τα μίγματα όπου η αρχική περιεκτικότητα κάθε φπ είναι 0,1 mg/L. Είναι δυνατόν όμως να πιθανολογηθεί, με βάση τα αποτελέσματα για τα απλά διαλύματα των 4 φπ (βλ 9.5.4), ότι η άγνωστη «καθαρή» απομάκρυνση (A) στο απλό διάλυμα κάθε φπ με αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L θα είναι γενικώς μεγαλύτερη ή ίση με εκείνη του πυκνότερου απλού του διαλύματος (0,5 mg/L) και των μιγμάτων του. Στο απλό τους διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L) τα 5 φυτοφάρμακα (deltamethrin, folpet, penconazole, trifloxystrobin και vinclozolin) έχουν την ίδια μέση (MA %) και επιμέρους απομάκρυνση (A %) με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και απουσία ανταγωνισμού. Επίσης, η απομάκρυνση κάθε φπ στο μίγμα των 5 προσεγγίζει τη μέγιστη απομάκρυνσή του από το απλό διάλυμα και στα δύο διαυγαστικά μέσα.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας του ενεργού άνθρακα και της αλβουμίνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ, μετά τη διαύγαση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 5 φπ και στα απλά διαλύματα, δίδονται στον Πίνακα 9.44 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνση και οι μέσες απομακρύνσεις των φπ (A και MA), η ικανότητα προσρόφησης και οι μέσες τιμές τους (III και MIII) και η χωρητικότητα των μιγμάτων (ΣIII) σε σύγκριση με το μίγμα των 9 και 23 φπ.

Μεταξύ των διαυγαστικών μέσων η σειρά αποτελεσματικότητας με βάση την απομάκρυνση (MA) των φπ, πλην του deltamethrin (με A 61 και 87% στα δύο δμ) είναι η εξής: ενεργός άνθρακας » αλβουμίνη αυγού.

Όσον αφορά τους μηχανισμούς προσρόφησης ισχύουν όσα αναφέρονται στην εισαγωγή της διαύγασης του ερυθρού οίνου και στις επιμέρους παραγράφους για κάθε μίγμα και διαυγαστικό μέσο (κεφ. 9.5.1).

Συγκριτικά με το λευκό οίνο, η A στα απλά διαλύματα του ερυθρού είναι χαμηλότερη γενικώς από εκείνη του λευκού οίνου και για τα δύο διαυγαστικά μέσα.

Ειδικότερα:

Ο **ενεργός άνθρακας** στο μίγμα των 5 φυτοφαρμάκων (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστου φπ) παρουσιάζει παρόμοια μέτρια μέση απομάκρυνση με MA 39% (και επιμέρους A) σε σύγκριση με το μίγμα των 9 φπ, δείχνοντας ότι προσεγγίζει τη μέγιστη A, και αυξημένη συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ, λόγω μειωμένου ανταγωνισμού στο μίγμα των 5 φπ. Η υψηλή A 61% του πιο υδρόφοβου deltamethrin στο μίγμα των 5 φπ, που είναι μικρότερη από

εκείνη των μιγμάτων 9 και 23 φπ, αποκαλύπτει την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης στα πυκνότερα διαλύματα. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιώνεται και στο απλό διάλυμα κάθε φπ, όπου η Α είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Στο μίγμα των 5 φπ η σειρά απομάκρυνσης των φπ έχει ως εξής:

deltamethrin >> folpet  $\approx$  penconazole > vinclozolin  $\approx$  trifloxystrobin.

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο, στον ερυθρό οίνο η ΜΑ στο μίγμα των 5 φπ είναι 39% και στο απλό διάλυμα είναι 40% πολύ μειωμένη έναντι 71% και 71% του λευκού αντιστοίχως. Η σημαντική μείωση οφείλεται στην παρουσία των χρωστικών, που προσροφώνται εις βάρος των φπ εκδιώκοντάς τα σε μεγάλο βαθμό από την επιφάνεια του ενεργού άνθρακα.

Η **αλβουμίνη αυγού** στο μίγμα των 5 φυτοφαρμάκων (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L κάθε φπ) παρουσιάζει μικρή μέση απομάκρυνση (ΜΑ) 25% της ίδιας τάξης μεγέθους σε σύγκριση με το μίγμα των 9 φπ (23%) και αυξημένη με το μίγμα των 23 φπ (14%). Όμως, η ΜΑ δε μας δίνει την πραγματική εικόνα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει το deltamethrin με Α 90% στο μίγμα των 5 φπ. Η μικρή μείωση σε σχέση με το μίγμα των 9 φπ (Α 94%) δείχνει ότι πλησιάζει τη μέγιστη απομάκρυνσή του και ότι παρουσιάζει μικρή δευτερογενή προσρόφηση στο μίγμα των 9 φπ. Η μικρή διεύρυνση και στο λιγότερο υδρόφοβο folpet (16%) είναι αναμενόμενη λόγω της μειωμένης ανταγωνιστικότητας στο αραιότερο μίγμα. Το γεγονός της προσέγγισης των φπ στη μέγιστη προσρόφηση στο μίγμα των 5 φπ φανερώνει ότι πραγματοποιείται σε ορισμένες θέσεις στην επιφάνεια του διαυγαστικού μέσου και επιβεβαιώνεται και από την Α στο απλό τους διάλυμα.

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο, στον ερυθρό οίνο η ΜΑ στο μίγμα των 5 φπ και στο απλό διάλυμα είναι 25% και είναι της ίδιας τάξης μεγέθους σε σχέση με το λευκό 25% και 23% αντιστοίχως. Ενδιαφέρον έχει η πολύ υψηλή απομάκρυνση του deltamethrin και στους δύο οίνους. Εμφανίζεται μία σταθερότητα στις μέσες και στις επιμέρους απομακρύνσεις, που δεν επηρεάζονται από το περιβάλλον του ερυθρού οίνου.

**Πίνακας 9.44** Απομάκρυνση και μέση απομάκρυνση των φπ (Α, ΜΑ), ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) και συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΠ) του ενεργού άνθρακα και της αλβουμίνης αυγού μετά τη διάγνωση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και με τα 5 απλά διαλύματα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

δημ	ομάδα	φπ	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	MB	Α												Β			συγκρίσεις μεταβολή (%)
						(% κ.β.)						συγκρίσεις μεταβολή (%)						III			
						απλό	μίγμα 5	9	23	μίγμα 5	9	23	απλό	μίγμα 5	9	23	απλό	μίγμα 5	9	23	
ενεργός άνθρακας (10 g/hL)	azole	penconazole	3,72	73	284,2	33,89	35,3	37,92	25,6	4,2	-6,9	185,45	38,70	41,52	28,02	379,2	-6,8				
	dicarboximide	vinclozolin	3	2,6	286,1	31,85	31,27	26,77	17,43	-1,8	16,8	152,94	34,06	29,10	18,95	349,1	17,0				
	n-trihalomethylthio	folpet	3,11	0,8	296,6	40,7	36,5	36,95	10,29	-10,3	-1,2	213,62	38,39	38,76	10,80	456,5	-1,0				
	pyrethroid	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	60,92	61,79	72,51	65,86	1,4	-14,8	187,62	38,08	44,64	40,56	392,7	-14,7				
	strobilurin analogue	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	30,91	29,84	31,45	18,27	-3,5	-5,1	117,65	22,60	23,96	13,93	420,5	-5,7				
	MA ή ΜΠΠ					39,65	38,94	41,12	27,49			171,46	34,37	35,60	22,45						
	ΣΠΠ												171,83	177,98	112,26						
	αλβουμίνη αυγού (6 g/hL)	azole	penconazole	3,72	73	284,2	6,48	9	2,88	0	-	-	46,81	12,99	4,17	0,00	-	-			
		dicarboximide	vinclozolin	3	2,6	286,1	3,63	8,02	6,42	0	-	-	25,98	11,52	9,22	0,00	-	-			
		n-trihalomethylthio	folpet	3,11	0,8	296,6	15,77	15,7	4,82	0	-0,4	-	109,07	21,81	6,67	0,00	400,1	-			
pyrethroid		deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	87,38	90,2	93,64	68,28	3,2	-3,7	355,15	73,28	76,10	55,49	384,6	-3,7				
strobilurin analogue		trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	12,49	4,48	7,66	0,01	-	-	62,75	4,41	7,70	0,00	-	-				
MA ή ΜΠΠ						25,15	25,48	23,08	13,66			119,95	24,80	20,772	11,10						
ΣΠΠ												124,01	103,86	55,49							

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διαγασμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΔΙΗΘΗΣΗ ΛΕΥΚΟΥ ΟΙΝΟΥ (Αποτελέσματα-Επεξεργασία-Εμβάθυνση)

### 10.1 Διήθηση λευκού οίνου-μίγμα 23 φπ

Αρχικά, διεξήχθη σειρά πειραμάτων διήθησης του λευκού οίνου, ποικιλίας Σαββατιανό, στον οποίο προστέθηκε μίγμα 23 φπ με περιεκτικότητα 0,1 mg/L έκαστο φπ. Ο οίνος διαβιβάστηκε μέσω 6 διαφορετικών διηθητικών μεμβρανών (οργανικής φύσεως) με μέγεθος πόρων 0,45 μm. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας περιγράφεται στη παράγραφο 6.6.2.

#### 10.1.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διήθησης του λευκού οίνου, εμβολιασμένου με 23 φπ με χρησιμοποίηση 6 μεμβρανών μικροδιήθησης, προέκυψαν από τον προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ με GC-ECD (βλ. Κεφάλαιο 6). Τα 23 φπ ανήκουν σε 12 χημικές ομάδες και τα 6 εξετασθέντα φίλτρα είναι όλα οργανικά (3 κυτταρινούχα, 1 πολυαιθεροσουλφόνη και 2 πολυαμίδια).

Τα **υπολείμματα** (mg/L) των φπ, σε σχέση με το μάρτυρα από το μίγμα των 23 φπ στο λευκό οίνο μετά τη διήθηση, δίνονται στον Πίνακα 10.1.

Η **απομάκρυνση** (A % κ.β.) εκάστου φπ σε σχέση με το μάρτυρα βασίζεται στο μέσο όρο των μετρήσεων της απομάκρυνσης κάθε φπ ( $\overline{\mu\alpha_{\phi\pi}}$ ), υπολογίζεται από την εξίσωση 8.1 και δίνεται στον Πίνακα 10.2. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

#### 10.1.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Οι εξετασθείσες μεμβράνες παρουσιάζουν επιλεκτικότητα στην απομάκρυνση ορισμένων φπ από το σύνολο των 23 φπ. Ο αριθμός των στατιστικώς σημαντικά συγκρατούμενων φπ για κάθε μεμβράνη είναι διαφορετικός και δίνεται στον Πίνακα 10.3.

**Πίνακας 10.3** Αριθμός των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων για κάθε μεμβράνη μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

μεμβράνη	αριθμός στατιστικώς σημαντικά απομ. φπ
οξική κυτταρίνη	18
νιτρική κυτταρίνη	16
αναγεννημένη κυτταρίνη	14
πολυαιθεροσουλφόνη	13
νάιλον	17
πολυαμίδιο	11

**Πίνακας 10.1** Υπολείμματα (mg/L) των φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1mg/L έκαστο) στο μίγμα των 23 φπ μετά τη διήθηση στο λευκό οίνο

φυτοπροστατευτικό προϊόν	οξική κυτταρίνη	νιτρική κυτταρίνη	αναγεννημένη κυτταρίνη	πολυαιθερο-σουλφόνη	νάιλον	πολυαμίδιο
aldrin	<b>0,367</b>	<b>0,0424</b>	<b>0,0277</b>	<b>0,0349</b>	<b>0,0328</b>	<b>0,0349</b>
bifenthrin	<b>0,0786</b>	<b>0,0756</b>	<b>0,0821</b>	<b>0,0797</b>	<b>0,0764</b>	<b>0,0639</b>
bromophos	<b>0,0034</b>	<b>0,0324</b>	<b>0,0650</b>	<b>0,0291</b>	<b>0,0643</b>	<b>0,0642</b>
chlorpyrifos	<b>0,0084</b>	<b>0,0631</b>	<b>0,0689</b>	<b>0,0479</b>	<b>0,0723</b>	<b>0,0812</b>
cyfluthrin	<b>0,0775</b>	<b>0,0797</b>	<b>0,0793</b>	<b>0,0822</b>	<b>0,0680</b>	<b>0,0686</b>
deltamethrin	<b>0,0811</b>	<b>0,0830</b>	<b>0,0838</b>	<b>0,0890</b>	<b>0,0787</b>	<b>0,0730</b>
dichlobenil	<b>0,0832</b>	<b>0,0895</b>	0,0991	0,0935	0,0975	0,1039
dichlofluanid	<b>0,0629</b>	<b>0,0701</b>	<b>0,0690</b>	<b>0,0840</b>	<b>0,0789</b>	<b>0,0927</b>
fenarimol	0,0953	0,0987	0,0997	0,0990	<b>0,0882</b>	0,1004
fenhexamid	0,0943	0,1019	0,1063	0,1051	<b>0,0801</b>	0,0975
flucythrinate	<b>0,0764</b>	<b>0,0778</b>	<b>0,0792</b>	<b>0,0821</b>	<b>0,0713</b>	<b>0,0688</b>
folpet	<b>0,0809</b>	<b>0,0908</b>	0,0975	0,0964	0,0915	0,1036
hexaconazole	0,0967	0,1019	0,1002	0,0961	<b>0,0860</b>	0,1036
kresoxim-methyl	<b>0,0886</b>	0,0939	0,0967	<b>0,0885</b>	<b>0,0816</b>	0,1011
lindane	<b>0,0593</b>	0,0960	<b>0,0914</b>	0,0944	0,0896	0,0983
myclobutanil	0,0998	0,0968	0,1004	0,1060	0,0961	0,0981
oxyfluorfen	<b>0,0164</b>	<b>0,0222</b>	<b>0,0604</b>	<b>0,0248</b>	<b>0,0526</b>	<b>0,0684</b>
penconazole	0,0949	0,0892	0,0985	0,1001	0,0897	0,1040
procymidone	<b>0,0605</b>	<b>0,0891</b>	0,0934	0,0935	<b>0,0883</b>	0,1023
tetradifon	<b>0,0111</b>	<b>0,0230</b>	<b>0,0715</b>	<b>0,0421</b>	<b>0,0647</b>	<b>0,0704</b>
trifloxystrobin	<b>0,0618</b>	<b>0,0783</b>	<b>0,0867</b>	<b>0,0769</b>	<b>0,0834</b>	0,0978
trifluralin	<b>0,0191</b>	<b>0,0216</b>	<b>0,0521</b>	<b>0,0577</b>	<b>0,0728</b>	<b>0,0812</b>
vinclozolin	<b>0,0448</b>	<b>0,0762</b>	<b>0,0914</b>	0,0921	0,0950	0,1007

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

δ.α. δεν ανιχνεύθηκε

**Πίνακας 10.2** Απομάκρυνση (Α % κ.β.) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο).

ομάδα	φυτοπροστατευτικό προϊόν	οξική κυτταρίνη	νιτρική κυτταρίνη	αναγεννημένη κυτταρίνη	πολυαιθερο- σουλφόνη	νάylon	πολυαιμίδιο
anilide	fenhexamid	5,7	0	0	0	<b>19,93</b>	2,53
	hexaconazole	3,27	0	0	3,94	<b>13,97</b>	0
azole	myclobutanil	0,18	3,23	0	0	3,93	1,93
	penconazole	5,08	10,85	1,48	0	10,26	0
benzotrile	dichlobenil	<b>16,81</b>	<b>10,49</b>	0,86	6,55	2,49	0
	procymidone	<b>39,54</b>	<b>10,93</b>	6,59	6,51	<b>11,7</b>	0
dicarboximide	vinclozolin	<b>55,22</b>	<b>23,76</b>	<b>8,56</b>	7,95	4,97	0
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>80,88</b>	<b>78,39</b>	<b>47,95</b>	<b>42,26</b>	<b>27,21</b>	<b>18,8</b>
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>83,63</b>	<b>77,8</b>	<b>39,62</b>	<b>75,17</b>	<b>47,37</b>	<b>31,64</b>
N-trihalomethylthio	dichlofluanid	<b>37,15</b>	<b>29,91</b>	<b>30,98</b>	<b>16,03</b>	<b>21,09</b>	<b>7,28</b>
	folpet	<b>19,1</b>	<b>9,25</b>	2,48	3,59	8,54	0
organochlorine	aldrin	<b>63,35</b>	<b>57,64</b>	<b>72,34</b>	<b>65,1</b>	<b>67,18</b>	<b>65,15</b>
	lindane	<b>40,66</b>	3,99	<b>8,57</b>	5,56	10,41	1,69
	tetradifon	<b>88,86</b>	<b>77,01</b>	<b>28,48</b>	<b>57,93</b>	<b>35,32</b>	<b>29,58</b>
organophosphorus	bromophos	<b>96,62</b>	<b>67,59</b>	<b>35,05</b>	<b>70,86</b>	<b>35,75</b>	<b>35,82</b>
	chlorpyrifos	<b>91,56</b>	<b>36,92</b>	<b>31,12</b>	<b>52,14</b>	<b>27,75</b>	<b>18,78</b>
	bifenthrin	<b>21,41</b>	<b>24,43</b>	<b>17,93</b>	<b>20,3</b>	<b>23,64</b>	<b>36,09</b>
pyrethroid	cyfluthrin	<b>22,5</b>	<b>20,27</b>	<b>20,73</b>	<b>17,81</b>	<b>32</b>	<b>31,42</b>
	deltamethrin	<b>18,9</b>	<b>16,97</b>	<b>16,2</b>	<b>11,04</b>	<b>21,31</b>	<b>26,96</b>
	flucythrinate	<b>23,6</b>	<b>22,22</b>	<b>20,77</b>	<b>17,91</b>	<b>28,74</b>	<b>31,16</b>
pyrimidine	fenarimol	4,73	1,28	0,26	1	<b>11,85</b>	0
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	<b>11,36</b>	6,12	3,32	<b>11,5</b>	<b>18,4</b>	0
	trifloxystrobin	<b>38,21</b>	<b>21,73</b>	<b>13,33</b>	<b>23,07</b>	<b>16,65</b>	2,21

Η **έντονη** γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η **επιλεκτικότητα** των μεμβρανών υπολογίζεται κατά αντιστοιχία με την εξίσωση 8.5 και δίνεται για τη διήθηση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ στο Σχήμα 10.1.

$$E (\%) = 100 - \frac{ΑΣΜ_{φπ}}{ΣΑ_{φπ}} \times 100 \quad (\text{εξίσωση 10.1})$$

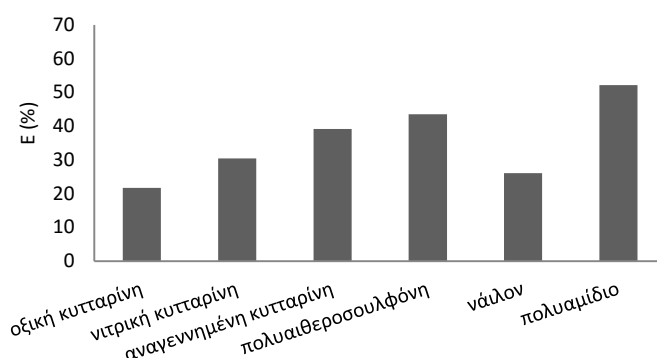
όπου

E η επιλεκτικότητα κάθε μεμβράνης (%)

ΑΣΜ<sub>φπ</sub> ο αριθμός των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ και

ΣΑ<sub>φπ</sub> ο συνολικός αριθμός των φπ.

Η σειρά κατάταξης των μεμβρανών με βάση την επιλεκτικότητα έχει ως εξής:  
 πολυαμίδιο > πολυαιθεροσουλφόνη > αναγεννημένη κυτταρίνη > νιτρική κυτταρίνη > νάλιον  
 > οξική κυτταρίνη.



**Σχήμα 10.1** Επιλεκτικότητα (E) των μεμβρανών στην απομάκρυνση φπ μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

### 10.1.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Κρίνεται αναγκαίο να υπολογιστούν κατά αντιστοιχία με τη διαύγαση (κεφ. 8.1.3) η **ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ)** εκάστου φπ ή ομάδας φπ (πέραν της A % κ.β.) για κάθε μεμβράνη μικροδιήθησης, η **συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΠ)** και η **χωρητικότητα (X)** κάθε μεμβράνης.

$$IΠ = \frac{A \text{ ή } MA}{ε_{μ}} \quad (\text{εξίσωση 10.2})$$

όπου

ΙΠ η ικανότητα προσρόφησης κάθε μεμβράνης εκάστου ή ομάδας φπ ( $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$ )

A ή MA η απομάκρυνση κάθε φπ ή η μέση απομάκρυνση ομάδας φπ (mg/L ή mol/L)

$ε_{μ}$  η επιφάνεια της μεμβράνης ( $cm^2$ )

Η **μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΠ)** της μεμβράνης ορίζεται ως εξής:

$$MΙΠ = \frac{\sum IΠ}{N} \quad (\text{εξίσωση 10.3})$$

όπου

ΜΙΠ η μέση ικανότητα προσρόφησης φπ της μεμβράνης ( $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$ )

ΙΠ η ικανότητα προσρόφησης εκάστου ή ομάδας φπ της μεμβράνης ( $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$ ),

N ο αριθμός των φπ.



Επίσης, η **συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΠ)** κάθε μεμβράνης, που αφορά στη συνολική απομάκρυνση των φπ, ορίζεται ως εξής:

$$\Sigma \text{ΙΠ} = \sum_{i=1}^N \text{ΙΠ}_i \quad (\text{εξίσωση 10.4})$$

όπου

ΣΙΠ η συνολική ικανότητα προσρόφησης κάθε μεμβράνης ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  ή  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ )

ΙΠ η ικανότητα προσρόφησης εκάστου ή ομάδας φπ της μεμβράνης ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  ή  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ )

και

N ο αριθμός των φπ.

Τέλος, η **χωρητικότητα (X)** κάθε διαυγαστικού μέσου, που αφορά στη συνολική απομάκρυνση των φπ για το σύνολο της μεμβράνης, ορίζεται ως εξής:

$$X = \Sigma \text{ΙΠ} \times \varepsilon_{\mu} \quad (\text{εξίσωση 10.5})$$

όπου

X η χωρητικότητα κάθε μεμβράνης ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$  ή  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ )

ΣΙΠ η χωρητικότητα κάθε μεμβράνης ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  ή  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ )

$\varepsilon_{\mu}$  η επιφάνεια της μεμβράνης ( $\text{cm}^2$ )

Η απομάκρυνση και η μέση απομάκρυνση ανά ομάδα φπ (Α και ΜΑ), η ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ και ΜΙΠ), και η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΠ) και η χωρητικότητα (X) για κάθε μεμβράνη μικροδιήθησης (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, αναγεννημένη κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη, νάιλον και πολυαμίδιο) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου εμβολιασμένου με το μίγμα των 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L εκάστου φπ), δίνονται αντιστοίχως στους Πίνακες 10.4-10.9.

**Πίνακας 10.4** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΠ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΠ) και χωρητικότητα (X) της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L εκάστο)

ομάδα φπ	Α		ΙΠ	
	% κ.β.	( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) $\times 10^{-8}$	( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) $\times 10^{-10}$	
anilide	5,7	2,5	0,8	
azole	2,8	1,2	0,4	
benzotrile	16,8	7,3	4,2	
dicarboximide	47,4	20,6	7,2	
2,6-dinitroaniline	80,9	35,1	10,5	
diphenyl ether	83,6	36,3	10,0	
n-trihalomethylthio	28,1	12,2	3,8	
organochlorine	64,3	27,9	8,2	
organophosphorus	94,1	40,9	11,4	
pyrethroid	21,6	9,4	2,1	
pyrimidine	4,7	2,1	0,6	
strobilurin analogue	24,8	10,8	2,8	
ΜΑ ή ΜΙΠ	39,6	17,2	5,2	
ΣΙΠ		377,2	110,8	
X ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ ή $\text{mol}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ )		6545,0	1922,3	

**Πίνακας 10.5** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης νιτρικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	A	ΙΙΙ	
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>
anilide	0,0	0,0	0,0
azole	4,7	2,0	0,7
benzotrile	10,5	4,6	2,6
dicarboximide	17,3	7,5	2,6
2,6-dinitroaniline	78,4	34,1	10,2
diphenyl ether	77,8	33,8	9,3
n-trihalomethylthio	19,6	8,5	2,6
organochlorine	46,2	20,1	5,6
organophosphorus	52,3	22,7	6,3
pyrethroid	21,0	9,1	2,0
pyrimidine	1,3	0,6	0,2
strobilurin analogue	13,9	6,0	1,6
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	28,6	12,4	3,7
ΣΙΙΙ		265,4	75,7
X (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		4603,8	1314,2

**Πίνακας 10.6** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης αναγεννημένης κυτταρίνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	A	ΙΙΙ	
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>
anilide	0,0	0,0	0,0
azole	0,5	0,2	0,1
benzotrile	0,9	0,4	0,2
dicarboximide	7,6	3,3	1,2
2,6-dinitroaniline	48,0	20,8	6,2
diphenyl ether	39,6	17,2	4,8
n-trihalomethylthio	16,7	7,3	2,2
organochlorine	36,5	15,8	4,5
organophosphorus	33,1	14,4	4,0
pyrethroid	18,9	8,2	1,8
pyrimidine	0,3	0,1	0,0
strobilurin analogue	8,3	3,6	0,9
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	17,5	7,6	2,2
ΣΙΙΙ		176,7	48,7
X (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		3064,9	845,4

**Πίνακας 10.7** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης πολυαιθεροσουλφόνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	Α		ΙΙΙ
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>
anilide	0,0	0,0	0,0
azole	1,3	0,6	0,2
benzotrile	6,6	2,8	1,7
dicarboximide	7,2	3,1	1,1
2,6-dinitroaniline	42,3	18,4	5,5
diphenyl ether	75,2	32,7	9,0
n-trihalomethylthio	9,8	4,3	1,3
organochlorine	42,9	18,6	5,2
organophosphorus	61,5	26,7	7,4
pyrethroid	16,8	7,3	1,6
pyrimidine	1,0	0,4	0,1
strobilurin analogue	17,3	7,5	2,0
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	23,5	10,2	2,9
ΣΙΙΙ		224,3	62,8
X (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		3891,0	1088,9

**Πίνακας 10.8** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης νάιλον μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	Α		ΙΙΙ
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>
anilide	19,9	8,7	2,9
azole	9,4	4,1	1,4
benzotrile	2,5	1,1	0,6
dicarboximide	8,3	3,6	1,3
2,6-dinitroaniline	27,2	11,8	3,5
diphenyl ether	47,4	20,6	5,7
n-trihalomethylthio	14,8	6,4	2,0
organochlorine	37,6	16,4	4,6
organophosphorus	31,8	13,8	3,8
pyrethroid	26,4	11,5	2,6
pyrimidine	11,9	5,1	1,6
strobilurin analogue	17,5	7,6	2,2
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	21,2	9,2	2,7
ΣΙΙΙ		217,4	61,0
X (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		3772,2	1058,2

**Πίνακας 10.9** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης πολυαμιδίου μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	Α		ΙΙΙ	
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>	
anilide	2,5	1,1	0,4	
azole	0,6	0,3	0,1	
benzotrile	0,0	0,0	0,0	
dicarboximide	0,0	0,0	0,0	
2,6-dinitroaniline	18,8	8,2	2,4	
diphenyl ether	31,6	13,7	3,8	
n-trihalomethylthio	3,6	1,6	0,5	
organochlorine	32,1	14,0	3,9	
organophosphorus	27,3	11,9	3,3	
pyrethroid	31,4	13,6	3,0	
pyrimidine	0,0	0,0	0,0	
strobilurin analogue	1,1	0,5	0,1	
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	12,4	5,4	1,5	
ΣΙΙΙ		148,2	38,4	
X (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		2570,6	666,9	

Οι μεμβράνες μικροδιήθησης με βάση τη ΜΑ (% κ.β.) του **συνόλου των 23 φπ** (Πίνακες 10.4-10.9) κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

οξική κυτταρίνη (38%) > νιτρική κυτταρίνη (27%) > πολυαιθεροσουλφόνη (22%) = νάιλον (22%) > αναγεννημένη κυτταρίνη (18%) > πολυαμίδιο (15%).

Η ΣΙΙΙ και Χ κάθε μεμβράνης για το μίγμα των 23 φπ, εκφρασμένες σε g<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>μ</sub> ή mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>μ</sub> και g<sub>φπ</sub>/ε<sub>μ</sub> ή mol<sub>φπ</sub>/ε<sub>μ</sub> αντιστοίχως, δίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 10.10.

**Πίνακας 10.10** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) των μεμβρανών μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1mg/L έκαστο)

	CA	CN	RC	PESU	NY	PA
ΣΙΙΙ						
g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> (x10 <sup>-8</sup> )	377,2	265,4	176,7	224,3	217,4	148,2
X						
g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> (x10 <sup>-8</sup> )	6545,0	4603,8	3064,9	3891,0	3772,2	2570,6
ΣΙΙΙ						
mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> (x10 <sup>-10</sup> )	110,8	75,7	48,7	62,8	61,0	38,4
X						
mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> (x10 <sup>-10</sup> )	1922,3	1314,2	845,4	1088,9	1058,2	666,9

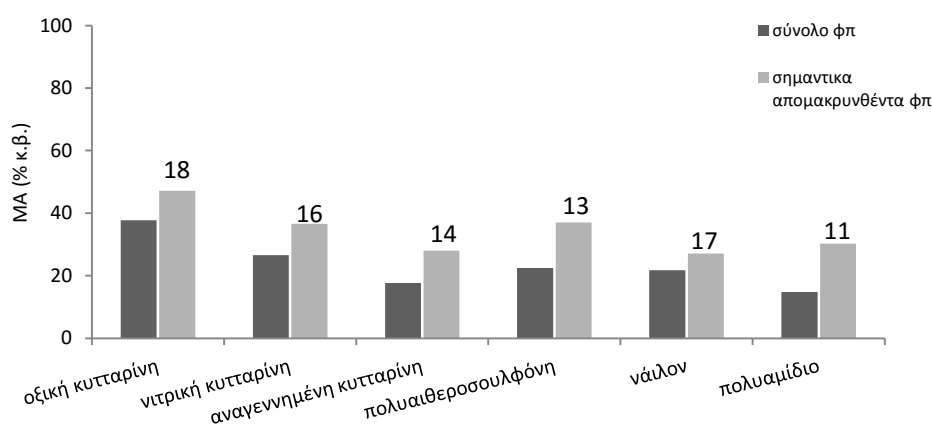
Είναι φανερό ότι η κατάταξη των μεμβρανών ως προς την αποτελεσματικότητα (ΜΑ ή ΜΙΙΙ) δεν μεταβάλλεται, όταν η απομάκρυνση εκφρασθεί σε διαφορετικές μονάδες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάταξη αυτή δεν προσφέρει επαρκείς πληροφορίες για την απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου, λόγω των μεγάλων διακυμάνσεων των απομακρύνσεων μεταξύ των απομακρυνθέντων φπ και της ιδιαίτερης συμπεριφοράς μεμβράνης-φυτοφαρμάκου. Παρουσιάζεται με την κατάταξη αυτή μια υποβαθμισμένη εικόνα για τις περισσότερες μεμβράνες, επειδή οι μεμβράνες έχουν συχνά μηδενικές ή πολύ μικρές απομακρύνσεις σε ένα

αριθμό φυτοφαρμάκων. Για το λόγο αυτό είναι σκόπιμο να δοθούν και τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ σε κάθε μεμβράνη.

Οι μεμβράνες με βάση την MA (% κ.β.) των **στατιστικώς σημαντικά** απομακρυνθέντων φπ σε σχέση με το μάρτυρα κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

οξική κυτταρίνη (47%) > νιτρική κυτταρίνη (37%) = πολυαιθεροσουλφόνη (37%) > πολυαμίδιο (30%) > αναγεννημένη κυτταρίνη (28%) > νάλιον (27%)

Στο Σχήμα 10.2 δίνονται οι απομακρύνσεις (MA σε % κ.β.) των φπ για το σύνολό τους και για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα από την κάθε μεμβράνη ξεχωριστά. Ο αριθμός των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ, ο οποίος είναι διαφορετικός για κάθε μεμβράνη, δίνεται επίσης στο Σχήμα 10.2. Είναι εμφανές ότι όλες οι μεμβράνες εμφανίζουν αυξημένη απομάκρυνση των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ συγκριτικά με το σύνολο των φπ στο μίγμα των 23 φπ.



**Σχήμα 10.2** Αποτελεσματικότητα (MA) των μεμβρανών για το σύνολο και τα στατιστικώς σημαντικά φπ (και ο αριθμός αυτών άνωθεν της στήλης τους) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα 23 φπ περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

## 10.2 Διήθηση λευκού οίνου-μίγμα 9 φπ

Διεξήχθη σειρά πειραμάτων διήθησης του λευκού οίνου, στον οποίο προστέθηκε μίγμα 9 φυτοπροστατευτικών προϊόντων αντιπροσωπευτικών των ομάδων φπ σε αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L έκαστο. Τα 9 φπ επελέγησαν από το αρχικό μίγμα των 23 (βλ. Σχήμα 6.4) και ήταν τα εξής: penconazole, vinclozolin, trifluralin, oxyfluorfen, folpet, tetradifon, chlorpyrifos, deltamethrin και trifloxystrobin. Επίσης, περιορίστηκε ο αριθμός των εξετασθέντων μεμβρανών σε 4 (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο) επιλεγμένες με βάση την ικανότητα και τη χημική τους δομή. Το λευκό κρασί διαβιβάστηκε μέσω κάθε μεμβράνης μικροδιήθησης με διάμετρο πόρων 0,45 μm. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας περιγράφεται στην παράγραφο 6.6.2.

### 10.2.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διήθησης του λευκού οίνου, εμβολιασμένου με 9 φπ με χρησιμοποίηση 4 μεμβρανών μικροδιήθησης, προέκυψαν από τον προσδιορισμό της

υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ, του οποίου η αρχική περιεκτικότητα ήταν 0,1 mg/L στον οίνο.

Οι απομακρύνσεις και μέση απομάκρυνση (Α και ΜΑ % κ.β.) των φπ μαζί με την ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ και ΜΙΙΙ) κάθε μεμβράνης εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$ , τη συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$  και τη χωρητικότητα (Χ) σε  $g_{φπ}/ε_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/ε_{μ}$  (βλ. εξισώσεις 8.1, 10.2-10.4) για το μίγμα των 9 φπ, σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ, δίνονται στους Πίνακες 10.11-10.14. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

Παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε μεμβράνης τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους. Σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων στο μίγμα των 9.

**Πίνακας 10.11** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα φπ	φπ	Α		ΙΙΙ			
		% κ.β.		$(mol_{φπ}/cm^2_{μ}) \times 10^{-10}$		$(g_{φπ}/cm^2_{μ}) \times 10^{-8}$	
		μίγμα		μίγμα		μίγμα	
		9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	<b>40,9</b>	<b>5,1</b>	6,3	0,8	17,8	2,2
dicarboximide	vinclozolin	<b>61,1</b>	<b>55,2</b>	9,3	8,4	26,6	24,0
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>92,6</b>	<b>80,9</b>	12,0	10,5	40,2	35,1
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>97,3</b>	<b>83,6</b>	11,7	10,0	42,3	36,3
n-trihalomethylthio	folpet	<b>52,1</b>	<b>19,1</b>	7,6	2,8	22,6	8,3
organochlorine	tetradifon	<b>96,1</b>	<b>88,9</b>	11,7	10,8	41,8	38,6
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>95,4</b>	<b>91,6</b>	11,8	11,3	41,4	39,8
pyrethroid	deltamethrin	<b>49,2</b>	<b>18,9</b>	4,2	1,6	21,4	8,2
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>56,4</b>	<b>38,2</b>	6,0	4,1	24,5	16,6
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		71,2	53,5	8,9	6,7	31,0	23,2
ΜΑ ή ΜΙΙΙ σημαντικά απομακρυνθέντων φπ		71,2	59,6				
ΣΙΙΙ				80,6	60,4	278,5	209,2
X ( $g_{φπ}/ε_{μ}$ ή $mol_{φπ}/ε_{μ}$ )				1398,9	1047,3	4832,5	3628,9

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 10.12** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της νιτρικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχ. περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα φπ	φπ	Α		ΙΙΙ			
		% κ.β. μίγμα		$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$ μίγμα		$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$ μίγμα	
		9 0,1 mg/L	23 0,1 mg/L	9 0,1 mg/L	23 0,1 mg/L	9 0,1 mg/L	23 0,1 mg/L
azole	penconazole	<b>21,5</b>	<b>10,9</b>	3,3	1,7	9,3	4,7
dicarboximide	vinclozolin	<b>31,0</b>	<b>23,8</b>	4,7	3,6	13,5	10,3
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>93,6</b>	<b>78,4</b>	12,1	10,2	40,6	34,1
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>100,0</b>	<b>77,8</b>	12,0	9,3	43,4	33,8
n-trihalomethylthio	folpet	<b>25,7</b>	<b>9,3</b>	3,8	1,4	11,2	4,0
organochlorine	tetradifon	<b>86,9</b>	<b>77,0</b>	10,6	9,4	37,7	33,5
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>46,8</b>	<b>36,9</b>	5,8	4,6	20,3	16,0
pyrethroid	deltamethrin	<b>36,0</b>	<b>17,0</b>	3,1	1,5	15,6	7,4
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>35,1</b>	<b>21,7</b>	3,7	2,3	15,3	9,4
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		53,0	39,2	9,0	6,7	31,0	23,2
ΜΑ ή ΜΙΙΙ σημαντικά απομακρυνθέντων φπ		53,0	42,7				
ΣΙΙΙ				59,1	43,9	207,0	153,2
Χ ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{ε}_{\mu}$ ή $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{ε}_{\mu}$ )				1025,8	761,1	3592,0	2658,3

**Πίνακας 10.13** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της πολυαιθεροσουλφονής μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχ. περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα φπ	φπ	Α		ΙΙΙ			
		% κ.β. μίγμα		$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$ μίγμα		$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$ μίγμα	
		9 0,1 mg/L	23 0,1 mg/L	9 0,1 mg/L	23 0,1 mg/L	9 0,1 mg/L	23 0,1 mg/L
azole	penconazole	4,8	0,0	0,7	0,0	2,1	0,0
dicarboximide	vinclozolin	3,1	8,0	0,5	1,2	1,4	3,5
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>53,8</b>	<b>42,3</b>	7,0	5,5	23,4	18,4
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>92,7</b>	<b>75,2</b>	11,1	9,0	40,3	32,7
n-trihalomethylthio	folpet	3,5	3,6	0,5	0,5	1,5	1,6
organochlorine	tetradifon	<b>68,6</b>	<b>57,9</b>	8,4	7,1	29,8	25,2
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>61,7</b>	<b>52,1</b>	7,6	6,5	26,8	22,7
pyrethroid	deltamethrin	<b>28,8</b>	<b>11,0</b>	2,5	0,9	12,5	4,8
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>31,1</b>	<b>23,1</b>	3,3	2,5	13,5	10,0
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		38,7	30,4	4,6	3,7	16,8	13,2
ΜΑ ή ΜΙΙΙ σημαντικά απομακρυνθέντων φπ		56,1	43,6				
ΣΙΙΙ				41,6	33,2	151,2	118,7
Χ ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{ε}_{\mu}$ ή $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{ε}_{\mu}$ )				722,1	575,5	2623,6	2058,9

**Πίνακας 10.14** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης πολυαμιδίου μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα φπ	φπ	Α		ΙΙ			
		% κ.β.		$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$		$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$	
		μίγμα		μίγμα		μίγμα	
		9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	<b>36,8</b>	0,0	5,6	0,0	16,0	0,0
dicarboximide	vinclozolin	<b>12,5</b>	0,0	1,9	0,0	5,4	0,0
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>34,4</b>	<b>18,8</b>	4,5	2,4	14,9	8,2
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>35,9</b>	<b>31,6</b>	4,3	3,8	15,6	13,7
n-trihalomethylthio	folpet	<b>19,4</b>	0,0	2,8	0,0	8,4	0,0
organochlorine	tetradifon	<b>33,3</b>	<b>29,6</b>	4,1	3,6	14,4	12,9
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>27,3</b>	<b>18,8</b>	3,4	2,3	11,8	8,2
pyrethroid	deltamethrin	<b>46,5</b>	<b>27,0</b>	4,0	2,3	20,2	11,7
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>12,2</b>	2,2	1,3	0,2	5,3	1,0
ΜΑ ή ΜΙΙ		28,7	14,2	3,5	1,6	12,4	6,2
ΜΑ ή ΜΙΙ σημαντικά απομακρυνθέντων φπ		30,8	25,2				
ΣΙΙ				31,9	14,7	112,1	55,6
Χ ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ ή $\text{mol}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ )				552,7	255,5	1945,7	964,6

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

### 10.2.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Ο αριθμός ( $n_9$ ) των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ από το μίγμα των 9 για κάθε μεμβράνη μικροδιήθησης και ο αριθμός διεύρυνσης ( $n_{9-23}$ ) των επιπλέον απομακρυνθέντων φπ συγκριτικά με τα ίδια 9 φυτοφάρμακα από το μίγμα των 23 φπ, δίνονται για το λευκό οίνο στον Πίνακα 10.15.

**Πίνακας 10.15** Αριθμός στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ ( $n_9$ ) από το μίγμα των 9 και η διεύρυνση ( $n_{9-23}$ ) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ, για κάθε μεμβράνη μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (μίγμα των 9 φπ)

μεμβράνη	$n_9^*$	$n_{9-23}^{**}$
οξική κυτταρίνη	9	1
νιτρική κυτταρίνη	9	1
πολυαιθεροσουλφόνη	6	0
πολυαμίδιο	8	3

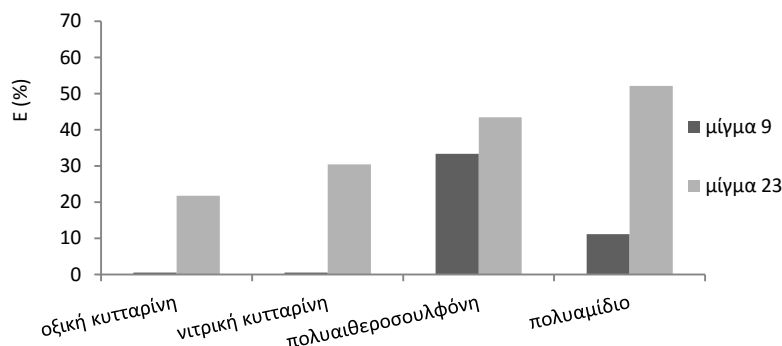
\* $n_9$  αριθμός των απομακρυνθέντων φπ στο μίγμα των 9 φπ

\*\* $n_{9-23}$  επιπλέον απομακρυνθέντα φπ από το μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ

Η επιλεκτικότητα των 9 φπ (εξίσωση 10.1) στο μίγμα των 9 φυτοφαρμάκων για την οξική και νιτρική κυτταρίνη είναι μηδενική και σε όλες τις περιπτώσεις μικρότερη σε σχέση με το



μίγμα των 23 φπ (Σχήμα 10.3). Η πολυαιθεροσουλφόνη διατηρεί την επιλεκτικότητά της σε μέτρια επίπεδα, ενώ το πολυαμίδιο παρουσιάζει σοβαρή μείωση 11% έναντι 52% του μίγματος των 23 φπ. Η σειρά κατάταξης των μεμβρανών με βάση την επιλεκτικότητα έχει ως εξής: πολυαμίδιο > πολυαιθεροσουλφόνη > νιτρική κυτταρίνη > οξική κυτταρίνη



**Σχήμα 10.3** Επιλεκτικότητα (E) των μεμβρανών στην απομάκρυνση φπ μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

### 10.2.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε μεμβράνης τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους.

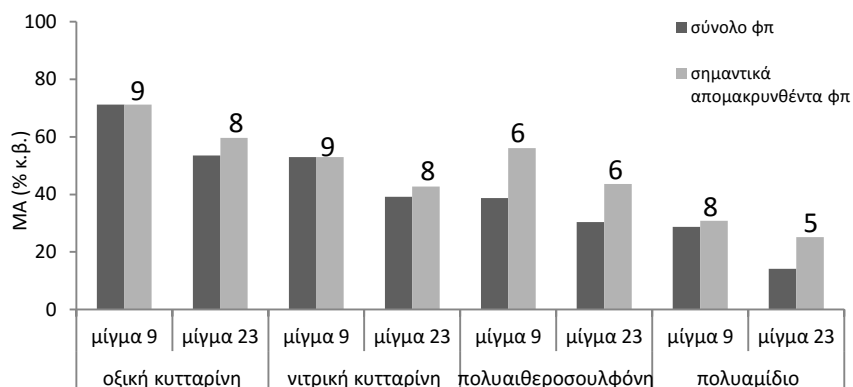
Η απομάκρυνση (A), η ικανότητα προσρόφησης φπ (Π) και η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) των μεμβρανών οξικής κυτταρίνης, νιτρικής κυτταρίνης, πολυαιθεροσουλφόνης, και πολυαμιδίου στο μίγμα των 9 φπ στο λευκό οίνο εκφρασμένη σε διάφορες μονάδες δίνονται στους Πίνακες 10.11–10.14 αντιστοίχως και συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ.

Οι μεμβράνες στο μίγμα των 9 φπ, με βάση τη μέση απομάκρυνση (ΜΑ) του συνόλου των 9 φπ, κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:  
οξική κυτταρίνη > νιτρική κυτταρίνη > πολυαιθεροσουλφόνη > πολυαμίδιο.

Η κατάταξη αυτή διαφοροποιείται για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα ως εξής:  
οξική κυτταρίνη > πολυαιθεροσουλφόνη > νιτρική κυτταρίνη > πολυαμίδιο.

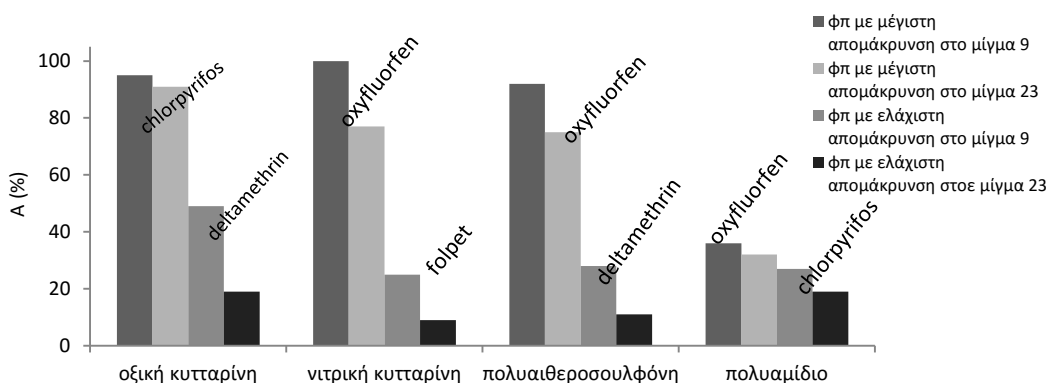
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάταξη αυτή ισχύει γενικώς και για τα επιμέρους κοινά απομακρυνθέντα φπ, με εξαιρέσεις, όπως το πολυαμίδιο (το οποίο υπερτερεί της πολυαιθεροσουλφόνης για τα penconazole, vinclozolin, folpet και deltamethrin) και την πολυαιθεροσουλφόνη (η οποία υπερτερεί της νιτρικής κυτταρίνης για το chlorpyrifos).

Σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης των 9 φπ τόσο στο σύνολό τους όσο και επιμέρους και για τις 4 μεμβράνες (βλ. Πίνακες 10.11 -10.14). Στο Σχήμα 10.4 δίνονται συγκριτικά οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ) των φυτοφαρμάκων και για το σύνολό τους αλλά και για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ από τις μεμβράνες για τα δύο μίγματα 9 και 23 καθώς και ο αριθμός των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ, άνω της αντίστοιχης στήλης.



**Σχήμα 10.4** Αποτελεσματικότητα (MA) των μεμβρανών για το σύνολο και για τα στατιστικώς σημαντικά φπ (και ο αριθμός αυτών άνωθεν της στήλης τους) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στο μίγμα των 9 φπ σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

Διαφοροποιήσεις στην A στο μίγμα των 9 φπ διαπιστώνονται και στις 4 εξεταζόμενες μεμβράνες. Τα φυτοφάρμακα, που παρουσιάζουν μέγιστη και ελάχιστη A για κάθε μεμβράνη δίνονται στο Σχήμα 10.5. Οι μεμβράνες οξικής, νιτρικής κυτταρίνης και πολυαιθεροσουλφόνης προσροφούν σε ποσοστό 97, 100 και 92% αντιστοίχως το oxyfluorfen που δεν αποδίδεται στις MA 71, 53 και 39% αντιστοίχως, δείχνοντας στοχευμένη μέγιστη αποτελεσματικότητα αυτών των μεμβρανών.



**Σχήμα 10.5** Φυτοπροστατευτικά προϊόντα με τη μέγιστη και την ελάχιστη απομάκρυνση (A) ανά μεμβράνη μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στο μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

### 10.3 Διήθηση λευκού οίνου-απλά διαλύματα φπ

Διεξήχθη σειρά πειραμάτων διήθησης του λευκού οίνου με 2 σειρές απλών διαλυμάτων για 4 φυτοπροστατευτικά προϊόντα, επιλεγμένα από το προηγούμενο μίγμα των 9 φπ. Τα απλά διαλύματα είχαν αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L (όση και στο μίγμα των 23 και 9 φυτοφαρμάκων) και 0,9 mg/L έκαστο (όση και η συνολική στο μίγμα των 9 φπ). Τα τέσσερα φπ, που εξετάστηκαν, ήταν τα εξής: chlorpyrifos, oxyfluorfen, tetradifon και trifluralin. Οι εξετασθείσες μεμβράνες μικροδιήθησης ήταν 4 (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο). Ακολούθησε η τυπική διαδικασία διήθησης (Κεφάλαιο 6.6.2).

### 10.3.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διήθησης του λευκού οίνου, εμβολιασμένου με ένα φπ (σε δύο περιεκτικότητες) με χρησιμοποίηση 4 μεμβρανών, προέκυψαν από τον αναλυτικό προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας του φπ στον οίνο.

Οι απομακρύνσεις των φπ (Α % κ.β.) και η ικανότητα προσρόφησης κάθε φπ (ΙΙΙ  $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  ή  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) σε κάθε μεμβράνης (εξισώσεις 8.1 και 10.2) για τα απλά διαλύματα φπ, σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ, δίνονται για το λευκό οίνο στους Πίνακες 10.16-10.19. Επίσης, δίνονται οι μέσοι όροι ΜΑ και ΜΙΠ για τα 4 φπ. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

**Πίνακας 10.16** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΙΠ) της οξικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχ. περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α % κ.β.				ΙΙΙ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) $\times 10^{-10}$							
		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα	
		0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>100</b>	<b>97,84</b>	<b>92,6</b>	<b>80,9</b>	13,0	114,1	12,0	10,5	43,4	382,6	40,2	35,1
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>97,3</b>	<b>83,6</b>	12,0	108,1	11,7	10,0	43,4	391,0	42,3	36,3
organochlorine	tetradifon	<b>97,63</b>	<b>100</b>	<b>96,1</b>	<b>88,9</b>	11,9	109,8	11,7	10,8	42,4	391,0	41,8	38,6
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>100</b>	<b>98,62</b>	<b>95,4</b>	<b>91,6</b>	12,4	110,0	11,8	11,3	43,4	385,6	41,4	39,8
ΜΑ ή ΜΙΠ		99,41	99,12	95,35	86,25	12,3	110,5	11,8	10,7	43,2	387,6	41,4	37,5

**Πίνακας 10.17** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΙΠ) της νιτρικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχ. περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α % κ.β.				ΙΙΙ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) $\times 10^{-10}$							
		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα	
		0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,9 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>96,76</b>	<b>93,93</b>	<b>93,6</b>	<b>78,4</b>	12,5	109,5	12,1	10,2	42,0	367,3	40,6	34,1
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100,0</b>	<b>77,8</b>	12,0	108,1	12,0	9,3	43,4	391,0	43,4	33,8
organochlorine	tetradifon	<b>86,68</b>	<b>90,04</b>	<b>86,9</b>	<b>77,0</b>	10,6	98,9	10,6	9,4	37,7	352,1	37,7	33,5
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>42,69</b>	<b>36,16</b>	<b>46,8</b>	<b>36,9</b>	5,3	40,3	5,8	4,6	18,5	141,4	20,3	16,0
ΜΑ ή ΜΙΠ		81,53	80,03	81,83	67,53	10,1	89,2	10,1	8,4	35,4	313,0	35,5	29,4

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 10.18** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΙΙΙ) της μεμβράνης πολυαιθεροσουλφόνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α				ΙΙΙ							
		% κ.β.				$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$				$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$			
		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα	
0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	9	23		
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>58,45</b>	<b>48,1</b>	<b>53,8</b>	<b>42,3</b>	7,6	56,1	7,0	5,5	25,4	188,1	23,4	18,4
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>92,56</b>	<b>74,43</b>	<b>92,7</b>	<b>75,2</b>	11,1	80,5	11,1	9,0	40,2	291,0	40,3	32,7
organochlorine	tetradifon	<b>75,61</b>	<b>58,85</b>	<b>68,6</b>	<b>57,9</b>	9,2	64,6	8,4	7,1	32,8	230,1	29,8	25,2
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>69,49</b>	<b>46,29</b>	<b>61,7</b>	<b>52,1</b>	8,6	51,6	7,6	6,5	30,2	181,0	26,8	22,7
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		74,03	56,92	69,20	56,88	9,1	63,2	8,5	7,0	32,2	222,6	30,1	24,8

Η **έντονη** γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 10.19** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΙΙΙ) της μεμβράνης πολυαμιδίου μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α				ΙΙΙ							
		% κ.β.				$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$				$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$			
		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα	
0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	9	23		
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>30,21</b>	<b>27,00</b>	<b>34,4</b>	<b>18,8</b>	3,9	31,5	4,5	2,4	13,1	105,6	14,9	8,2
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>52,61</b>	<b>30,56</b>	<b>35,9</b>	<b>31,6</b>	6,3	33,0	4,3	3,8	22,9	119,5	15,6	13,7
organochlorine	tetradifon	<b>24,94</b>	<b>19,84</b>	<b>33,3</b>	<b>29,6</b>	3,0	21,8	4,1	3,6	10,8	77,6	14,4	12,9
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>24,4</b>	<b>15,29</b>	<b>27,3</b>	<b>18,8</b>	3,0	17,1	3,4	2,3	10,6	59,8	11,8	8,2
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		33,04	23,17	32,73	24,70	4,1	25,9	4,1	3,0	14,4	90,6	14,2	10,8

Η **έντονη** γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

### 10.3.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Η επιλεκτικότητα για τα απλά διαλύματα στο λευκό οίνο είναι προφανώς μηδενική.

### 10.3.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Όλα τα φπ απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά σε σχέση με το μάρτυρα μετά τη διήθηση των απλών τους διαλυμάτων και στις δύο περιεκτικότητες (0,1 και 0,9 mg/L) με χρήση των 4 μεμβρανών (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο). Κάθε φπ στο αραιότερο διάλυμά του (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L), πλην του tetradifon

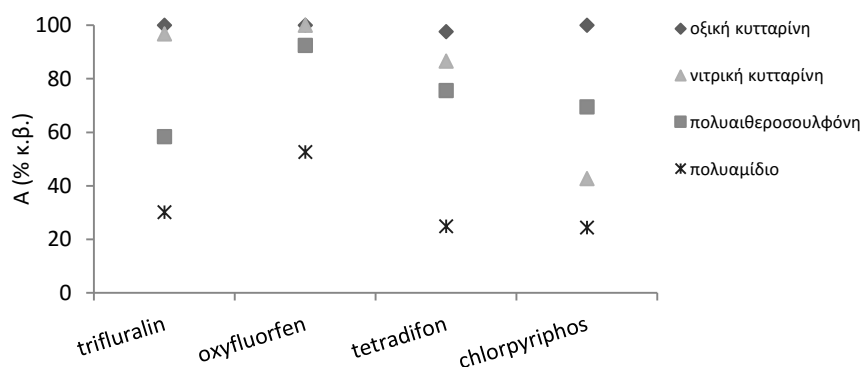
στις μεμβράνες της κυτταρίνης, παρουσιάζει μεγαλύτερη απομάκρυνση σε σύγκριση με το πυκνότερο διάλυμά του και για τις 4 μεμβράνες.

Οι μεμβράνες με βάση τη MA (Πίνακες 10.16-10.19) κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

οξική κυτταρίνη > νιτρική κυτταρίνη > πολυαιθεροσουλφόνη >> πολυαμίδιο

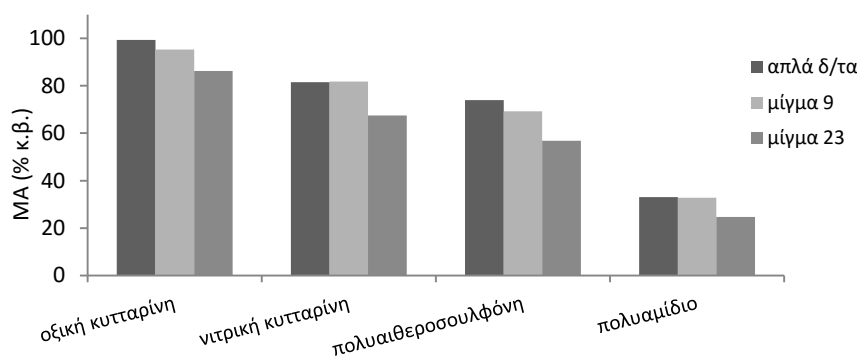
Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάταξη αυτή ισχύει με εξαίρεση το chlorpyrifos, το οποίο απομακρύνεται περισσότερο στην πολυαιθεροσουλφόνη σε σχέση με τη νιτρική κυτταρίνη.

Η A κάθε φυτοφαρμάκου και για κάθε μεμβράνη από το απλό του διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) δίνεται στο Σχήμα 10.6.



**Σχήμα 10.6** Απομάκρυνση (A) για τα 4 φπ από το απλό του διάλυμα μετά τη διήθηση του λευκού οίνου (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L)

Ο μέσος όρος των τεσσάρων απομακρύνσεων των φπ (MA % κ.β.) (καθώς και τα 4 φπ απομακρύνονται σημαντικά σε όλες τις περιπτώσεις) απεικονίζεται συγκριτικά με το μίγμα των 23 και 9 φπ στο Σχήμα 10.7.



**Σχήμα 10.7** Απομάκρυνση (MA) για τα 4 φπ από το απλό τους διάλυμα μετά τη διήθηση του λευκού οίνου σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L)

#### 10.4 Διήθηση λευκού οίνου-μίγμα 5 φπ και απλά διαλύματα φπ

Διεξήχθησαν πειράματα διήθησης λευκού οίνου με μίγμα 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο, όση και στο μίγμα των 9 και 23 φυτοφαρμάκων) και με απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L, όση και η συνολική περιεκτικότητα στο μίγμα των 5 φυτοφαρμάκων). Τα φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν ήταν τα εξής: deltamethrin, folpet,

penconazole, trifloxystrobin και vinclozolin. Χρησιμοποιήθηκε μία μεμβράνη, αυτή της οξικής κυτταρίνης. Ακολούθησε η τυπική διαδικασία διήθησης (Κεφάλαιο 6.6.2).

#### 10.4.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διήθησης του λευκού οίνου, εμβολιασμένου με ένα ή πέντε φπ με χρησιμοποίηση οξικής κυτταρίνης, προέκυψαν από τον αναλυτικό προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ.

Οι επιμέρους και μέσες απομακρύνσεις (Α και ΜΑ % κ.β.) των φπ, η ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ και ΜΙΠ) κάθε μεμβράνης εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$ , η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΠ) εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$  και η χωρητικότητα (Χ) σε  $g_{φπ}/ε_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/ε_{μ}$  (βλ. εξισώσεις 8.1, 10.2-10.4) για τα απλά διαλύματα και το μίγμα των 5 φπ δίνονται στον Πίνακα 10.20 σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

**Πίνακας 10.20** Απομάκρυνση και μέση απομάκρυνση των φπ (Α, ΜΑ), ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ, ΜΙΠ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΠ), χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και με τα 5 απλά διαλύματα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α				Π								
		% κ.β.				$(mol_{φπ}/cm^2_{μ}) \times 10^{-10}$				$(g_{φπ}/cm^2_{μ}) \times 10^{-8}$				
		απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	
	0,5 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,5 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,5 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	
azole	penconazole	4,1	<b>15,86</b>	<b>40,9</b>	<b>5,1</b>	3,1	2,4	6,3	0,8	8,9	6,9	17,8	2,2	
dicarboximide	vinclozolin	<b>58,05</b>	<b>63,41</b>	<b>61,1</b>	<b>55,2</b>	<b>44,1</b>	9,6	9,3	8,4	126,1	27,5	26,6	24,0	
n-trihalomethylthio	folpet	<b>42,18</b>	<b>40,88</b>	<b>52,1</b>	<b>19,1</b>	<b>30,9</b>	6,0	7,6	2,8	91,6	17,8	22,6	8,3	
pyrethroid	deltamethrin	<b>66,48</b>	<b>42,12</b>	<b>49,2</b>	<b>18,9</b>	<b>28,6</b>	3,6	4,2	1,6	144,4	18,3	21,4	8,2	
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>48,04</b>	<b>47,01</b>	<b>56,4</b>	<b>38,2</b>	<b>25,6</b>	5,0	6,0	4,1	104,4	20,4	24,5	16,6	
ΣΙΠ							26,7				90,9			
ΜΑ ή ΜΙΠ		43,8	41,9	51,9	27,3	26,5	5,3	6,7	3,5	95,1	18,2	22,6	11,9	
ΜΑ ή ΜΙΠ σημαντικά απομακρυνθέντων φπ		53,7	41,9	51,9	32,9									
ΣΙΠ							26,6	33,4	17,7		90,9	112,9	59,3	
Χ ( $g_{φπ}/ε_{μ}$ ή $mol_{φπ}/ε_{μ}$ )							461,7	579,7	307,2		1577,7	1959,5	1029,2	

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

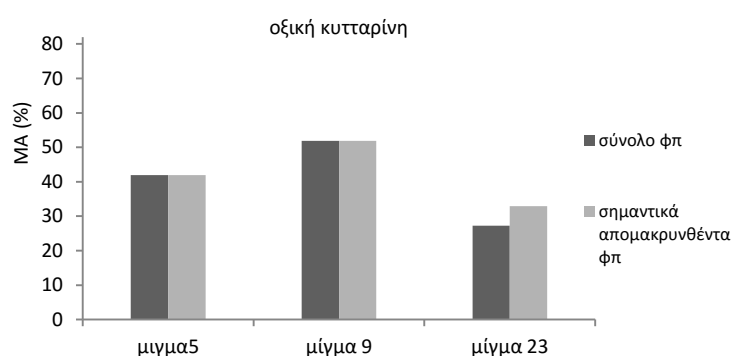
#### 10.4.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Ο αριθμός των απομακρυνθέντων φπ για την οξική κυτταρίνη στο μίγμα των 5 φπ διευρύνεται μόνο σε σχέση με το μίγμα των 23 φπ κατά 1 φπ (penconazole), ενώ σε σχέση με το μίγμα των 9 φπ έχει τον ίδιο αριθμό (5). Η επιλεκτικότητα (εξίσωση 10.1) για την οξική

κυτταρίνη είναι μηδενική στο μίγμα των 5 φπ, όπως και στο σε αυτό των 9, καθώς απομακρύνονται σημαντικά όλα τα φυτοφάρμακα, σε αντίθεση με το μίγμα των 23 φπ (22%).

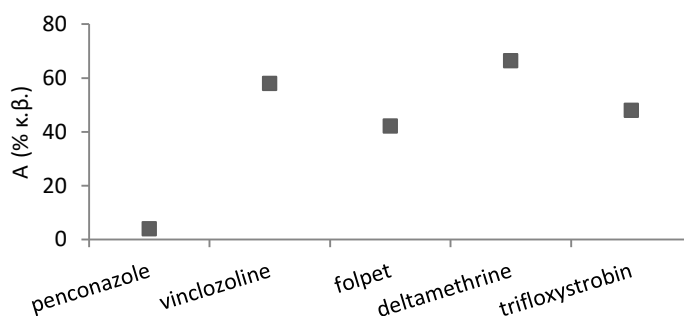
### 10.4.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Όλα τα φυτοφάρμακα απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά μετά τη διήθηση των απλών τους διαλυμάτων (πλην του penconazole) αλλά και από το μίγμα των 5 (αρχικής περιεκτικότητας εκάστου φπ 0,1 mg/L) με τη χρησιμοποίηση της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης. Στο Σχήμα 10.8 δίνεται η MA των φυτοφαρμάκων για το σύνολό τους αλλά και για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ στο μίγμα των 5 φπ σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ. Η απομάκρυνση κάθε φπ είναι μεγαλύτερη στο μίγμα των 9 φπ σε σχέση με αυτό των 5 φπ για όλα τα φυτοφάρμακα πλην του vinclozolin. Η οξική κυτταρίνη απομακρύνει περισσότερο τα 5 φπ από το μίγμα των 5 σε σχέση με το μίγμα των 23.



**Σχήμα 10.8** Αποτελεσματικότητα (MA) των μεμβρανών μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

Για τα απλά διαλύματα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L) η σειρά απομάκρυνσής τους από την οξική κυτταρίνη (με βάση την απομάκρυνση) δίνεται στο Σχήμα 10.9.



**Σχήμα 10.9** Απομάκρυνση (A) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με 5 απλά δ/τα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο)

### 10.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος)

### 10.5.1 Εισαγωγή

Στις επόμενες παραγράφους καταγράφεται η προσπάθεια συσχέτισης της αποτελεσματικότητας και της επιλεκτικότητας κάθε μεμβράνης στην απομάκρυνση φπ από το λευκό οίνο (εμβολιασμένο με διάφορα μίγματα ή απλά διαλύματα φυτοφαρμάκων, σε ένα πολύ σύνθετο διφασικό σύστημα) με τη χημική δομή των μεμβρανών και των φυτοφαρμάκων.

Οι πολυμερείς μεμβράνες, που χρησιμοποιήθηκαν, είναι 3 κυτταρινούχες (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη και αναγεννημένη κυτταρίνη), 1 πολυαιθεροσουλφόνη και 2 πολυαμίδια (αναφερόμενα για διάκριση ως νάιλον και πολυαμίδιο, όπως αναφέρονται και από τους διαφορετικούς κατασκευαστές).

Η διαδικασία της διήθησης με φίλτρα στηρίζεται στο διαχωρισμό των ουσιών με βάση το μέγεθός τους σε σχέση με το άνοιγμα των οπών του φίλτρου. Το μέγεθος των μορίων των φυτοφαρμάκων, που χρησιμοποιούνται στην παρούσα εργασία (MB 172-505), είναι πολύ μικρότερο από το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης (0,45 μm) και θα αναμενόταν να διέρχονται όλα διαμέσου των φίλτρων. Ωστόσο, παρατηρούνται σημαντικές συγκρατήσεις φπ, οι οποίες οφείλονται στην προσρόφησή τους στη μεμβράνη. Η αποτελεσματικότητα της προσρόφησης των φπ καθορίζεται από το σύνολο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δομικών ομάδων των μεμβρανών και των φυτοφαρμάκων στο σύνθετο περιβάλλον του όξινου διαλύματος του λευκού οίνου.

Τα 23 φπ, που χρησιμοποιήθηκαν, είναι οργανικές ενώσεις που ανήκουν σε διάφορες χημικές ομάδες με διαφορετική χημική δομή και δραστηριότητα, η οποία καθορίζεται από τις βασικές ιδιότητές τους. Στην παρούσα εργασία η δραστηριότητα των φπ συσχετίζεται με την υδατοδιαλυτότητα, τη σχέση υδροφοβικότητα προς υδροφιλικότητα κάθε μορίου δηλαδή το συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού ( $\log K_{ow}$ ) και το μέγεθος του μορίου (βλ. 8.5.1.).

Οι μηχανισμοί συγκράτησης των φπ στα φίλτρα αναμένεται να είναι γενικώς σύνθετοι και να εξαρτώνται τόσο από τη δομή των μεμβρανών και των φυτοφαρμάκων όσο και από τη σύσταση και τις ιδιότητες του διαλύματος του λευκού οίνου (πχ pH). Οι κύριοι μηχανισμοί συγκράτησης θα περιλαμβάνουν τις πάντοτε παρούσες δυνάμεις London-van der Waals, υδρόφοβους δεσμούς μεταξύ φπ-μεμβράνης και μεταξύ προσροφημένων φπ, πολικές δυνάμεις, άλλες πολικές δυνάμεις (δεσμοί υδρογόνου, πόλωσης π ηλεκτρονίων λόγω αρωματικού δακτυλίου και ετεροατόμων), δυνάμεις φορτίου, κ.ά. (βλ. 8.5.1). Η παρουσία των υδρογονοκατιόντων (pH 3,26) στον λευκό οίνο μπορεί να πρωτονιώνει ηλεκτροαρνητικές ομάδες των φυτοφαρμάκων και των μεμβρανών, με επίπτωση στην ένταση και έκταση των ελκτικών μηχανισμών συγκράτησης των φπ στις μεμβράνες.

### 10.5.2 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 23 φπ)

Για την ερμηνεία τόσο της συνολικής όσο και της επί μέρους απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων από τον λευκό οίνο με κάθε μία από τις εξετασθείσες μεμβράνες στο πολυσυστατικό υδατικό διάλυμα των 23 φπ, είναι αναγκαία η συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της διήθησης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε οργανικού μορίου ή ομάδας μορίων φπ σε συνδυασμό με τη χημική δομή και τα τεχνικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης.



### 10.5.2.1 Οξική κυτταρίνη

Η οξική κυτταρίνη έχει μέση απομάκρυνση (ΜΑ 47%) για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, με μεγάλη διακύμανση 11-97%, επιλεκτικότητα σε 18 από τα 23 φπ και 9 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται σημαντικά, κυμαίνεται από 2,7-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 172-505. Τα 5 φπ, που δεν απομακρύνονται σημαντικά, ανήκουν στις ομάδες anilide, azoles και pyrimidines οι οποίες χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή διαλυτότητα (14-142 mg/L) σε συνδυασμό με μικρότερη υδροφοβικότητα ( $\log K_{ow} < 3,9$ ) συγκριτικά με τα υπόλοιπα φπ.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 10.21 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ).

**Πίνακας 10.21** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) των φπ μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη οξικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			A	ΙΙΙ
		$\log K_{ow}$	στο νερό (mg/L)	MB	(% κ.β.)	$\text{mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\mu}$ ( $\times 10^{-10}$ )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	5,7	0,82
	hexaconazole	3,9	17	314,2	3,27	0,45
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0,18	0,03
	penconazole	3,72	73	284,2	5,08	0,78
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	<b>16,81</b>	4,25
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	<b>39,54</b>	6,05
	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>55,22</b>	8,39
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>80,88</b>	10,48
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>83,63</b>	10,05
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	<b>37,15</b>	4,84
	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>19,1</b>	2,80
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>63,35</b>	7,54
	lindane	3,85	7,3	290,8	<b>40,66</b>	6,07
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>88,86</b>	10,84
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>96,62</b>	11,47
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>91,56</b>	11,35
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>21,41</b>	2,20
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>22,5</b>	2,25
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>18,9</b>	1,63
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>23,6</b>	2,27
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	4,73	0,62
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	<b>11,36</b>	1,57
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>38,21</b>	4,06

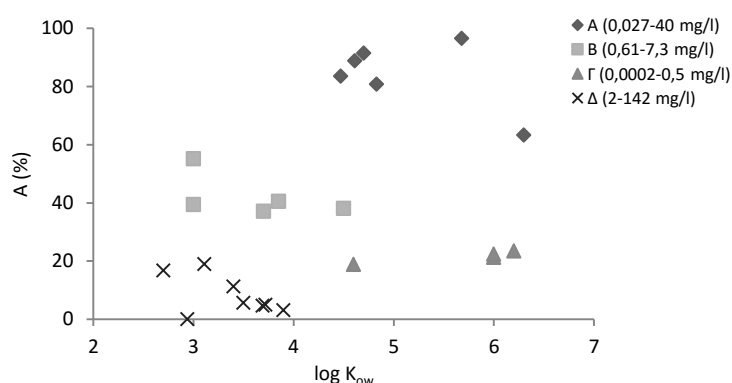
Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 10.4) με βάση τη ΜΑ (% κ.β.) από τη μεμβράνη οξικής κυτταρίνης στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

organophosphorus (94%) > diphenyl ether (84%) > 2,6 dinitroaniline (81%) > organochlorine πλην lindane (76%) > dicarboximide (47%)

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (III) της μεμβράνης σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ . Με βάση τη σειρά αυτή προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια πολύ υψηλή απομάκρυνση (ΜΑ 84%) φπ (κατηγορία Α) γενικώς θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μέτρια έως μικρή υδατοδιαλυτότητα, πλην του πολύ υδρόφοβου και πολύ υδατοδιαλυτού bromophos (Πίνακας 10.22 και Σχήμα 10.10). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Δ). Επίσης, τα φπ με υψηλές τιμές  $\log K_{ow}$  και πολύ μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Γ, pyrethroids) εμφανίζουν μικρές απομακρύνσεις (ΜΑ 22%). Τέλος, μέτριες τιμές απομάκρυνσης (42%) παρουσιάζουν τα φπ με μέτριες τιμές του  $\log K_{ow}$  και της υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Β). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ μπορεί να διαφέρει εξαρτώμενη από τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει.

**Πίνακας 10.22** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη οξικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	Α (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	60-96	6	4,47-6,3	0,027-40	335-366
B	35-55	5	3-4,5	0,61-7,3	284-408
Γ	19-24 (pyrethroids)	4	4,6-6,2	0,0002-0,5	423-505
Δ	<19	8	2,7-3,9	2-142	172-331



**Σχήμα 10.10** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη οξικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Όσον αφορά στους αναπτυσσόμενους μηχανισμούς μεταξύ των φπ και της μεμβράνης της οξικής κυτταρίνης, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου λευκού οίνου, προκύπτει από τα αποτελέσματα ότι αυτοί θα είναι σύνθετοι (υδρόφοβοι δεσμοί, πολικοί μηχανισμοί, δεσμοί υδρογόνου, van der Waals κ.λπ., βλ. 10.5.1). Η οξική κυτταρίνη διαθέτει υδρόφιλες ομάδες (καρβοξυλομάδες  $\{-\text{C}(\text{O})\text{O}-\}$ , υδροξύλια). Η καρβοξυλομάδα σε αλειφατική σύνδεση έχει συμμετοχή στο  $\log K_{ow}$  -0.9505 (βλ. Πίνακα Π.3 στο Παράρτημα). Η ανάπτυξη έντονων ανταγωνιστικών δράσεων αποδεικνύεται από την αύξηση των απομακρύνσεων των φπ όλων των ομάδων στα αραιότερα και κυρίως στα απλά τους διαλύματα με την ίδια αρχική περιεκτικότητα κάθε φπ. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά, επειδή τα

πιο υδρόφοβα αυξάνουν περισσότερο την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος και κατά συνέπεια η αποβολή τους συνεπάγεται τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Ειδικότερα

- Πολύ υψηλή απομάκρυνση παρουσιάζουν 6 φπ (κατηγορία Α με MA 84%) δηλαδή τα υδρόφοβα bromophos, chlorpyrifos, tetradifon, oxyfluorfen, trifluralin και aldrin. Συγκεκριμένα

- Η υψηλή απομάκρυνση των υδρόφοβων organophosphorus (bromophos και chlorpyrifos) ενισχύει την υπόθεση για ανάπτυξη υδρόφοβων, αλλά και πολικών ή φορτίου μηχανισμών στην επιφάνεια της υδρόφιλης οξικής κυτταρίνης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα organophosphorus περιέχουν άτομα ή δακτυλίους με αυξημένη δραστηριότητα (π.χ. δακτύλιος πυριδίνης αλογονωμένοι δακτύλιοι, ακόρεστο S=). Η δημιουργία ισχυρών πρωτογενών μηχανισμών συγκράτησης επιβεβαιώνεται στο αραιότερο και στο απλό διάλυμα του chlorpyrifos απουσία ανταγωνισμού (100 % έναντι 92% στο μίγμα των 23 φπ.) για την οξική κυτταρίνη (βλ. 10.3.1).

- Η μεγάλη απομάκρυνση των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών organochlorides (πλην του lindane), δηλαδή του aldrin με A 63% (με μεγάλο αριθμό ατόμων χλωρίου στο μόριο) και του tetradifon με 89%, αποδίδεται στην ανάπτυξη ισχυρών υδρόφοβων και πολικών δεσμών λόγω της δομής των organochlorides. Η παρουσία του χλωρίου φαίνεται να συμβάλει στην ενίσχυση των δεσμών με την κυτταρίνη στο όξινο pH του οίνου. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση του tetradifon (έναντι του εξαιρετικά υδρόφοβου aldrin) μπορεί ασφαλώς να ερμηνευτεί με τη μεγαλύτερη δυνατότητα του μορίου του να σχηματίζει ισχυρότερους δεσμούς [παρουσία της ομάδας O=S=O] αμέσως ή εμμέσως. Η μεγάλη απομάκρυνση το tetradifon επιβεβαιώνεται και στο αραιότερο και στο απλό του (με A 98%) διάλυμα (βλ. 10.5.4).

- Οι μεγάλες απομακρύνσεις των υδρόφοβων trifluralin και oxyfluorfen (με A 81% και 84% αντιστοίχως) μπορεί να ερμηνευτούν με την ανάπτυξη υδρόφοβων και πολικών μηχανισμών λόγω της παρουσίας υδρόφιλων ομάδων και πολικών ατόμων στο μόριό τους (π.χ. παρουσία αλογόνων και νιτροομάδων) στο όξινο pH του οίνου. Η υψηλή δραστηριότητα των δύο ανωτέρω φπ με την οξική κυτταρίνη επιβεβαιώνεται και στα αραιότερα και στα απλά τους (με A 100% για αμφοτέρω τα φπ) διαλύματα (βλ. 10.5.4).

- Η μικρή συγκράτηση (22%) των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids αποκαλύπτει ότι ο υδρόφοβος μηχανισμός φαίνεται να είναι ασθενής και να μην είναι κυρίαρχος στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Η αυξημένη απομάκρυνση του deltamethrin στο αραιότερο και κυρίως στο απλό του διάλυμα (66%) επιβεβαιώνει την ανάπτυξη υψηλής έκτασης ελκτικών μηχανισμών (υδρόφοβων ή μη) στο μη ανταγωνιστικό περιβάλλον.

- Η πολύ μικρή απομάκρυνση (A<19%) ενός σημαντικού αριθμού φπ (8) με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρό σχετικά log K<sub>ow</sub> (σχετικά μικρότερη υδροφοβικότητα) (π.χ. folpet, penconazole με A 19% και 5% αντιστοίχως) εξηγείται με τη μεγάλη συγγένεια (δεσμοί υδρογόνου σε μεγάλη ένταση και έκταση) των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερισχύει της δημιουργίας δεσμών με τις ομάδες της οξικής κυτταρίνης, στις συνθήκες του έντονου ανταγωνισμού των 23 φπ. Η δυνατότητα των ενώσεων αυτών για δημιουργία ασθενών έως μέτριας έντασης δεσμών με την οξική κυτταρίνη επιβεβαιώνεται και στα απλά τους διαλύματα (π.χ. folpet, penconazole με A 42 και 4% αντιστοίχως) δηλαδή σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον όπως φαίνεται στον Πίνακα 10.35.

- Η μέτρια απομάκρυνση ορισμένων φπ (π.χ. vinclozolin με A 55%, trifloxystrobin με A<sub>φπ</sub>38%), φανερώνει τη μέτρια δυνατότητά τους για σχηματισμό υδρόφοβων και πολικών

δεσμών λόγω της παρουσίας υδρόφιλων και πολικών στοιχείων στο μόριό τους (π.χ. καρβονύλια, αλογονωμένοι αρωματικοί δακτύλιοι, ακόρεστο N κλπ.) με την οξική κυτταρίνη και την ανάπτυξη μέτριας έντασης ελκτικών δεσμών στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ σε pH 3,26. Η υψηλή διαλυτότητά τους δείχνει και τη συγγενειά τους προς την υδατική φάση. Η αυξημένη αλλά μέτρια απομάκρυνση των ενώσεων αυτών (π.χ. vinclozolin με A 58% και trifloxystrobin με A 48%,) στο απλό τους διάλυμα επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό για την μέτρια ένταση και έκταση των ελκτικών μηχανισμών σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον (και μάλιστα στην περίπτωση του vinclozolin την πολύ μικρή επίδραση του ανταγωνισμού).

Συνοπτικά, επειδή η οξική κυτταρίνη είναι υδρόφιλη (βλ. 3.4.4.3), οι μηχανισμοί συγκράτησης των φπ στη μεμβράνη πρέπει να είναι σύνθετοι και να περιλαμβάνουν υδρόφοβες και πολικές αλληλεπιδράσεις και με τη στερεοχημική παρεμπόδιση να επηρεάζει πιθανόν το τελικό αποτέλεσμα. Στο μίγμα των 23 φπ κάνει αισθητή την παρουσία του ο ισχυρός ανταγωνισμός, προκαλώντας διαφοροποιήσεις στην απομάκρυνση των φπ, ο οποίος επιβεβαιώνεται στα αποτελέσματα των απλών δ/των ή αραιότερων μιγμάτων τους και σε μικρότερο βαθμό η συνεργετική δράση (βλ. Πίνακες 10.34 και 10.35). Βεβαίως, λόγω της πολυπλοκότητας των μορίων των φπ και των μηχανισμών, η διάταξη των μορίων των φπ στη διεπιφάνεια πιθανολογείται ότι θα είναι πολύπλοκη (π.χ. στρεβλώσεις) και θα περιλαμβάνει και εμπλοκή και άλλων συστατικών του οίνου (πρωτογενώς ή /και δευτερογενώς). Η οξική κυτταρίνη απομακρύνει σημαντικά κυρίως τα υδρόφοβα φπ (πλην των pyrethroids), αλλά ικανοποιητικά και επιλεκτικά και πιο υδρόφιλα φπ.

#### 10.5.2.2 Νιτρική κυτταρίνη

Η νιτρική κυτταρίνη έχει, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, MA 37% (με μεγάλη διακύμανση 9-78%) επιλεκτικότητα σε 16 από τα 23 φυτοφάρμακα και 9 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται, κυμαίνεται από 2,7-6,3, η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 172-505. Τα 7 φπ, που δεν επηρεάζονται στατιστικώς σημαντικά, ανήκουν στις ομάδες anilide, azoles και pyrimidine ή και σε άλλες ομάδες, όπως τα φπ lindane και kresoxim-methyl και έχουν όλα πολύ υψηλή διαλυτότητα σε συνδυασμό με μικρότερη υδροφοβικότητα ( $\log K_{ow} < 3,9$ ).

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης νιτρικής κυτταρίνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 10.23 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 10.5) με βάση τη MA (% κ.β.) από τη μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

2,6 dinitroaniline (78%) = diphenyl ether (78%) > organochlorine *πλην lindane* (67%) > organophosphorus (52%).

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (Π) της μεμβράνης σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ . Είναι αξιοσημείωτο ότι οι 4 ομάδες με τη μεγαλύτερη και την ίδια σειρά απομάκρυνσης (πλην των organophosphorus) είναι οι ίδιες με εκείνες της οξικής κυτταρίνης, αλλά σε μικρότερο επίπεδο απομάκρυνσης. Γενικώς, ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν στην οξική κυτταρίνη. Με βάση δηλαδή τη σειρά κατάταξης προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια υψηλή απομάκρυνση (MA 72%) φπ (κατηγορία A) γενικώς θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μέτρια έως μικρή υδατοδιαλυτότητα, πλην του πολύ υδρόφοβου και πολύ υδατοδιαλυτού bromophos (Πίνακας 10.24 και Σχήμα 10.11). Τα φπ με

μικρές τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μικρές απομακρύνσεις (ΜΑ 5,6 %) (κατηγορία Γ). Τέλος, μέτριες τιμές απομάκρυνσης (ΜΑ 25%) παρουσιάζουν τα φπ με μέτριο έως υψηλό  $\log K_{ow}$  και μικρές έως μέτριες υδατοδιαλυτότητες (κατηγορία Β). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει.

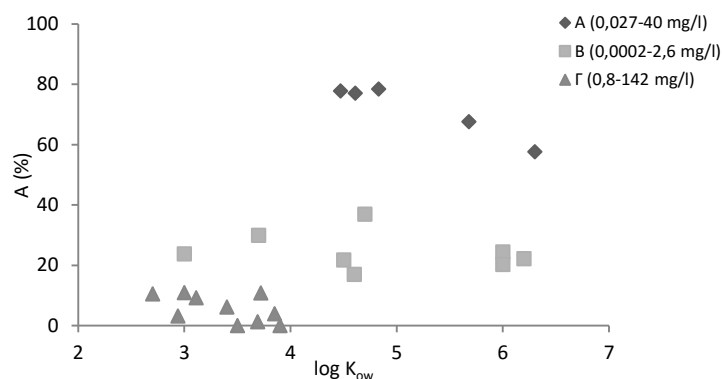
**Πίνακας 10.23** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) των φπ μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	$\log K_{ow}$	διαλυτότητα		A	ΙΙΙ
			στο νερό (mg/L)	ΜΒ	(% κ.β.)	$\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ( $\times 10^{-10}$ )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0	0
	hexaconazole	3,9	17	314,2	0	0
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	3,23	0,49
	penconazole	3,72	73	284,2	<b>10,85</b>	1,66
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	<b>10,49</b>	2,65
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	<b>10,93</b>	1,67
	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>23,76</b>	3,61
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>78,39</b>	10,16
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>77,8</b>	9,34
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	<b>29,91</b>	3,90
	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>9,25</b>	1,35
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>57,64</b>	6,86
	lindane	3,85	7,3	290,8	3,99	0,60
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>77,01</b>	9,40
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>67,59</b>	8,02
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>36,92</b>	4,57
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>24,43</b>	2,51
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>20,27</b>	2,03
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>16,97</b>	1,46
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>22,22</b>	2,14
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	1,28	0,17
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	6,12	0,85
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>21,73</b>	2,31

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 10.24** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	ΜΒ
A	>58	5	4,47-6,3	0,027-40	335-366
B	17-37 (4 pyrethroids και 4 άλλα φπ)	8	3-6	0,0002-2,6	286-505
Γ	<11	10	2,7-3,9	0,8-142	172-331



**Σχήμα 10.11** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Η νιτρική κυτταρίνη (με MA 37%) υστερεί της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης (50%) στο λευκό οίνο για τα 16 κοινά τους φπ, που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά σε σχέση με το μάρτυρα. Η μειωμένη απομάκρυνση κάθε φπ, σε σχέση με την οξική κυτταρίνη, μπορεί να αποδοθεί στη μειωμένη δραστηριότητα λόγω της διαφοράς στις υδρόφιλες ομάδες μεταξύ των δύο μεμβρανών.

Όσον αφορά τους μηχανισμούς συγκράτησης των φπ στη νιτρική κυτταρίνη, ως εστέρα κυτταρίνης (βλ. Σχ. 3.7), ισχύουν γενικώς, αλλά σε μικρότερο βαθμό, όσα αναφέρονται στην εισαγωγή (βλ. 10.5.1) και στη μεμβράνη οξικής κυτταρίνης (κεφ. 10.5.2.1). Η παρουσία των νιτρομαδών και ελεύθερων υδροξυλομαδών προσδίδει υδροφιλικότητα στη νιτρική κυτταρίνη και τη δυνατότητα δημιουργίας δεσμών με τα φπ. Η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο μεμβρανών συνεπώς μπορεί να αποδοθεί κυρίως στην παρουσία των πολικών  $-O-(N^+=O)-O^-$  αντί των καρβοξυλομαδών  $-C(O)O^-$  της οξικής κυτταρίνης και στη φαινόμενη μειωμένη δραστηριότητα των ομάδων αυτών με τις δραστικές ομάδες των φπ. Η δραστηριότητα των νιτροομαδών της νιτρικής κυτταρίνης για δημιουργία δεσμών υδρογόνου με τα φπ θα περιορίζεται από το όξινο περιβάλλον του οίνου. Επομένως, η έκταση των ελκτικών δυνάμεων συγκράτησης των φπ θα είναι μικρότερη στη νιτρική κυτταρίνη συγκριτικά με την οξική κυτταρίνη για όλα τα φπ σε pH 3,26. Ωστόσο, δεν υπάρχει σημαντική ποιοτική μεταβολή στη σειρά απομάκρυνσης των φπ (πλην των organophosphorus), που ανήκουν στις κατηγορίες Α-Γ (για τη νιτρική κυτταρίνη) συγκριτικά με τις κατηγορίες Α-Δ για την οξική κυτταρίνη.

Ειδικότερα:

- Υψηλή απομάκρυνση στη νιτρική κυτταρίνη παρουσιάζουν τα 5 υδρόφοβα φπ (κατηγορία Α με MA 72%) δηλαδή τα tetradifon, oxyfluorfen, trifluralin, aldrin, και bromophos, τα οποία ανήκουν επίσης στην κατηγορίας Α (με MA 83%) στην οξική κυτταρίνη και τα οποία διαθέτουν υψηλή δραστηριότητα (βλ. οξική κυτταρίνη) στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Η συμπεριφορά των φπ της κατηγορίας Α αποκαλύπτει την ανάπτυξη ισχυρών υδρόφοβων και πολικών ή φορτίου μηχανισμών πέραν από τις πάντα παρούσες δυνάμεις van der Waals στη διεπιφάνεια της νιτρικής κυτταρίνης, όμως σε μικρότερη ένταση και έκταση συγκριτικά με τους αντίστοιχους μηχανισμούς συγκράτησης τους στην οξική κυτταρίνη. Η δημιουργία ισχυρών πρωτογενών μηχανισμών συγκράτησης επιβεβαιώνεται και στο απλό διάλυμα κάθε φπ απουσία ανταγωνισμού, όπου τα tetradifon, oxyfluorfen, trifluralin επιτυγχάνουν πολύ υψηλές απομακρύνσεις Α 87, 100 και 97% έναντι 77, 78 και 78% αντιστοίχως στο μίγμα των 23 φπ (βλ.10.3.1). Εξάιρεση αποτελεί μόνο το chlorpyrifos, το οποίο με Α 92% στην οξική κυτταρίνη (κατηγορία Α) υποβαθμίζεται με Α 37% (στην κατηγορία Β) στη νιτρική κυτταρίνη.

Η συμπεριφορά του επιβεβαιώνεται και στο απλό του διάλυμα με A 43%, η οποία δηλώνει την ανάπτυξη μέτριας έντασης δεσμών με τη νιτρική κυτταρίνη σε αντίθεση με τους πολύ ισχυρούς δεσμούς του με την οξική κυτταρίνη (A 100%). Πέραν του chlorpyrifos, το πολύ υδρόφοβο bromophos παρότι παραμένει τυπικά στην κατηγορία A, εμφανίζει μεγάλη μείωση στην νιτρική κυτταρίνη (A 68%) σε σχέση με την οξική κυτταρίνη (A 97%). Ο λόγος θα πρέπει να αναζητηθεί στη μειωμένη δραστηριότητα του μορίου των organophosphorus με τις ομάδες της νιτρικής κυτταρίνης.

- Η μικρή συγκράτηση (MA 21%) των πολύ υδρόφωβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids αποκαλύπτει (όπως και στην οξική κυτταρίνη) ότι οι υδρόφοβοι κυρίως και μη μηχανισμοί είναι ασθενείς. Πιθανόν να παρεμβαίνει και η στερεοχημική παρεμπόδιση στην απομάκρυνση των μεγαλύτερου μεγέθους pyrethroids. Η αυξημένη αλλά σχετικά μικρή απομάκρυνση του deltamethrin στο αραιότερο μίγμα των 9 φπ, επιβεβαιώνει την ανάπτυξη μεγαλύτερης έκτασης ελκτικών μηχανισμών (υδρόφωβων ή μη ) σε περιβάλλον μικρότερου ανταγωνισμού.
- Η πολύ μικρή απομάκρυνση (A < 11%) ενός σημαντικού αριθμού φπ (10) με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρό σχετικά log K<sub>ow</sub> εξηγείται (όπως και στην οξική κυτταρίνη) με τη μεγάλη συγγένεια των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερισχύει της δημιουργίας αντίστοιχων δεσμών με τις ομάδες νιτρικής κυτταρίνης στο έντονο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ.

Συνεπώς, η επιφάνεια της νιτρικής κυτταρίνης φαίνεται να είναι λιγότερο αποτελεσματική στην απομάκρυνση των φπ συγκριτικά με την οξική κυτταρίνη και οι μηχανισμοί συγκράτησης είναι ισχυροί επιλεκτικά για τα περισσότερα υδρόφοβα φπ (πλην των pyrethroids).

### 10.5.2.3 Αναγεννημένη κυτταρίνη

Η αναγεννημένη κυτταρίνη έχει MA 28%, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, (με μεγάλη διακύμανση 9-72%) επιλεκτικότητα σε 14 από τα 23 φπ και 8 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού (log K<sub>ow</sub>) των φπ που απομακρύνονται κυμαίνεται από 3-6,3, η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 286-505. Τα 9 φπ, που δεν επηρεάζονται σημαντικά, ανήκουν στις ομάδες anilide, azoles, benzonitrile και pyrimidine ή και σε άλλες ομάδες, όπως τα φπ procymidone, folpet και kresoxim-methyl και έχουν όλα πολύ υψηλή διαλυτότητα σε συνδυασμό με μικρότερη υδροφοβικότητα (log K<sub>ow</sub> < 3,9).

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης αναγεννημένης κυτταρίνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 10.25 ο συντελεστής οκτανόλης νερού (log K<sub>ow</sub>), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

Στο λευκό οίνο, η αναγεννημένη κυτταρίνη με MA 28% υστερεί της οξικής κυτταρίνης (54%) για τα 14 κοινά φπ και με MA 29% υστερεί της νιτρικής κυτταρίνης (43%) για τα 13 κοινά φπ (που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά).

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 10.6) με βάση τη MA (% κ.β.) από τη μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

organochlorine πλην lindane (50%) > 2,6 dinitroaniline (48%) > diphenyl ether (40%) > organophosphorus (33%).

**Πίνακας 10.25** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) των φπ μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			A	ΙΙΙ
		log K <sub>ow</sub>	στο νερό (mg/L)	MB	(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> (x10 <sup>-10</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0	0
	hexaconazole	3,9	17	314,2	0	0
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0	0
	penconazole	3,72	73	284,2	1,48	0,23
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	0,86	0,22
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	6,59	1,01
	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>8,56</b>	1,30
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>47,95</b>	6,21
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>39,62</b>	4,76
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	<b>30,98</b>	4,04
	folpet	3,11	0,8	296,6	2,48	0,36
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>72,34</b>	8,61
	lindane	3,85	7,3	290,8	8,57	1,28
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>28,48</b>	3,48
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>35,05</b>	4,16
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>31,12</b>	3,86
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>17,93</b>	1,84
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>20,73</b>	2,07
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>16,2</b>	1,39
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>20,77</b>	2,00
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	0,26	0,03
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	3,32	0,46
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>13,33</b>	1,42

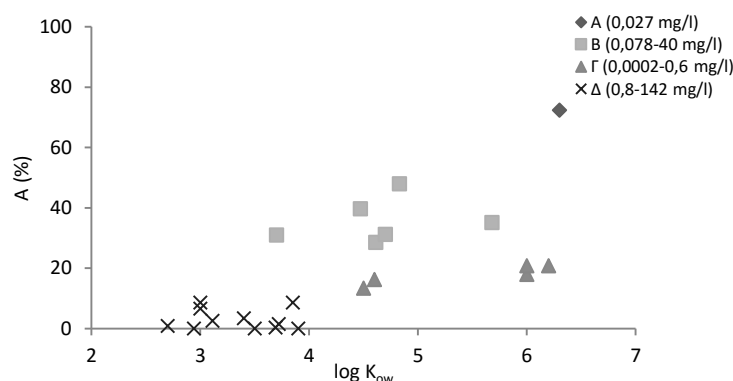
Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (ΙΙΙ σε mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>μ</sub>) της μεμβράνης. Είναι αξιοσημείωτο ότι οι 4 ομάδες με τη μεγαλύτερη απομάκρυνσης είναι οι ίδιες με εκείνες της οξικής και της νιτρικής κυτταρίνης, αλλά το επίπεδο απομάκρυνσης είναι χαμηλότερο (εξαιρέση αποτελεί το aldrin με Α 72%). Γενικώς, ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν στην οξική και νιτρική κυτταρίνη, αλλά με διαφοροποιήσεις. Με βάση τη σειρά αυτή προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια υψηλή απομάκρυνση (Α 72%) φπ (κατηγορία Α, το aldrin) θα πρέπει ο log K<sub>ow</sub> να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα (Πίνακας 10.26 και Σχήμα 10.12). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές τιμές log K<sub>ow</sub> και μεγάλη υδατοδιαλυτότητα παρουσιάζουν μικρές απομακρύνσεις με ΜΑ 3% (κατηγορία Δ). Επίσης, μέτριες τιμές απομάκρυνσης (ΜΑ 36%) παρουσιάζουν τα φπ με μέτριο log K<sub>ow</sub> και μέτριες υδατοδιαλυτότητες, πλην του πολύ υδατοδιαλυτού και πολύ υδρόφοβου bromophos (κατηγορία Β). Τέλος, τα φπ με υψηλές τιμές log K<sub>ow</sub> και πολύ μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Γ, pyrethroids και το trifloxystrobin) εμφανίζουν μικρές απομακρύνσεις (ΜΑ 18%). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει.



**Πίνακας 10.26** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	log K <sub>ow</sub>	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	>70 (aldrin)	1	6,3	0,027	365
B	28-48	6	3,1-5,7	0,078-40	333-366
Γ	13-21 (pyrethroids + 1 φπ)	5	4,5-6,2	0,0002-0,6	408-505
Δ	<9	11	2,7-3,9	0,8-142	172-331



**Σχήμα 10.12** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους (log K<sub>ow</sub> και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Για τους μηχανισμούς συγκράτησης των φπ στην αναγεννημένη κυτταρίνη ισχύουν γενικώς όσα αναφέρονται στην εισαγωγή (βλ. 10.5.1) και στις μεμβράνες οξικής και νιτρικής κυτταρίνης (βλ. 10.5.2.1 και 10.5.2.2). Η σημαντικά μικρότερη απομάκρυνση όλων σχεδόν των φπ (πλην της σημαντικής A του aldrin 72%) συγκριτικά με τις μεμβράνες οξικής και νιτρικής κυτταρίνης οφείλεται βασικώς στη διαφορετική δομή της (βλ. Σχ. 3.8). Στην αναγεννημένη κυτταρίνη οι υδρόφιλες ομάδες είναι οι υδροξυλομάδες (-OH) της, σε σχέση με τις πολικές καρβοξυλομάδες {-C(O)O-} της οξικής κυτταρίνης και τις ομάδες {-O-(N<sup>+</sup>=O)-O<sup>-</sup>} της νιτρικής κυτταρίνης. Η δραστηριότητα των υδροξυλομάδων για δημιουργία δεσμών με τα οργανικά φπ παρουσιάζεται μειωμένη στο όξινο περιβάλλον του οίνου. Η παρουσία μόνο υδροξυλομάδων στην αναγεννημένη κυτταρίνη δίνει τη δυνατότητα δημιουργίας μικρότερου αριθμού δεσμών συγκριτικά με την οξική και νιτρική κυτταρίνη, οι οποίες πέραν των υδροξυλομάδων διαθέτουν καρβοξυλομάδες ή νιτρικές ομάδες αντιστοίχως.

Ειδικότερα:

- Υψηλή απομάκρυνση παρουσιάζει μόνο το υδρόφοβο aldrin με A 72% στην αναγεννημένη κυτταρίνη, η οποία μάλιστα είναι η μεγαλύτερη επιτυγχάνομενη συγκριτικά με όλα τα εξετασθέντα φίλτρα. Η χημική δομή του aldrin, με υδρογονανθρακικό υψηλής ακορεστότητας σκελετό εφοδιασμένο με 6 άτομα χλωρίου, προσφέροντα πολικότητα στο μόριό του, καθορίζει την ανάπτυξη ισχυρών υδρόφοβων και πολικών ή φορτίου αλληλεπιδράσεων στην επιφάνεια της αναγεννημένης κυτταρίνης στο pH 3,26 του οίνου, συνεπικουρούμενων με υδρόφοβους δεσμούς μεταξύ των προσροφημένων φπ και με δυνάμεις van der Waals.
- Η μικρή MA 19% των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα διαλυτών pyrethroids στην αναγεννημένη κυτταρίνη και μικρότερη σε σχέση με την οξική και τη νιτρική κυτταρίνη (22%

και 21% αντιστοίχως) επιβεβαιώνει την ανάπτυξη πολύ ασθενών υδρόφοβων και πολικών αλληλεπιδράσεων στο pH του οίνου.

- Η πολύ μικρή απομάκρυνση ( $A < 9\%$ ) ενός σημαντικού αριθμού φπ (11) με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρό σχετικά  $\log K_{ow}$  (π.χ. azoles, anilides, benzonitrile, dicarboximide) εξηγείται (όπως και στην οξική και νιτρική κυτταρίνη) με τη μεγάλη συγγένεια των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερσχύει της δημιουργίας αντίστοιχων δεσμών με τις υδροξυλομάδες της λιγότερο δραστικής αναγεννημένης κυτταρίνης.
- Η μέτρια απομάκρυνση των υδρόφοβων φπ (π.χ. tetradifon, oxyfluorfen, trifluralin organophosphorus) φανερώνει τη μέτρια δυνατότητά τους για δημιουργία υδρόφοβων πολικών δεσμών στην αναγεννημένη κυτταρίνη, σε αντίθεση με τις άλλες κυτταρινούχες μεμβράνες.

Συνεπώς, η επιφάνεια της αναγεννημένης κυτταρίνης καθίσταται εξαιρετικά λιγότερο αποτελεσματική στην απομάκρυνση των φπ συγκριτικά με την οξικής και νιτρικής κυτταρίνη και περιορίζεται επιλεκτικά σε μέτριες απομακρύνσεις μικρού αριθμού υδρόφοβων φπ (πλην των pyrethroids) και με μόνη εξαίρεση την υψηλή απομάκρυνση του aldrin. Οι μηχανισμοί συγκράτησης των φπ είναι ιδιαίτερα εξασθενημένοι.

#### 10.5.2.4 Πολυαιθεροσουλφόνη

Η πολυαιθεροσουλφόνη έχει MA 37%, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, (με μεγάλη διακύμανση 12-101%) επιλεκτικότητα σε 13 από τα 23 φυτοφάρμακα και 7 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά, κυμαίνεται από 3,4-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 333-505. Τα 10 φπ, που δεν απομακρύνονται σημαντικά, ανήκουν στις ομάδες anilide, azoles, benzonitrile, dicarboximide και pyrimidine ή και σε άλλες ομάδες, όπως τα φπ lindane και folpet με πολύ υψηλή διαλυτότητα σε συνδυασμό με γενικά μικρότερη υδροφοβικότητα.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης πολυαιθεροσουλφόνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 10.27 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

Στο λευκό οίνο, η πολυαιθεροσουλφόνη (MA 37%) υστερεί της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης (52%) για τα 13 κοινά φπ, που απομακρύνονται σημαντικά. Επίσης, η πολυαιθεροσουλφόνη (με MA 39%) είναι υποδεέστερη της νιτρικής κυτταρίνης (44%), αλλά είναι πιο αποτελεσματική της αναγεννημένης κυτταρίνης (31%) για τα 12 κοινά τους φπ.

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 10.7) με βάση τη MA (% κ.β.) από τη μεμβράνη πολυαιθεροσουλφόνης στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

diphenyl ether (75%) > organochlorine *πλην lindane* (62%) = organophosphorus (62%) > 2,6 dinitroaniline (42%)

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει και για την ικανότητα προσρόφησης φπ ( $\text{III mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) της μεμβράνης. Διαπιστώνεται ότι η σειρά κατάταξης των ομάδων φπ σε σύγκριση με τις κυτταρίνες μεταβάλλεται, όμως οι ομάδες, που δείχνουν σχετικά υψηλές (>40%) απομακρύνσεις, είναι οι ίδιες με τις κυτταρίνες στο λευκό οίνο.

Με βάση τη σειρά κατάταξης προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια υψηλή απομάκρυνση (MA 64%) φπ (κατηγορία A) γενικώς θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μέτρια έως μικρή υδατοδιαλυτότητα, πλην του πολύ υδατοδιαλυτού και πολύ υδρόφοβου bromophos (Πίνακας 10.28 και Σχήμα 10.13). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μικρές απομακρύνσεις (κατηγορία Δ).

Τα φπ στις κατηγορίες Β και Γ δίνουν μικρές έως μέτριες απομακρύνσεις και έχουν από υψηλές έως μέτριες τιμές  $\log K_{ow}$  και μικρές έως μέτριες τιμές υδατοδιαλυτότητας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει.

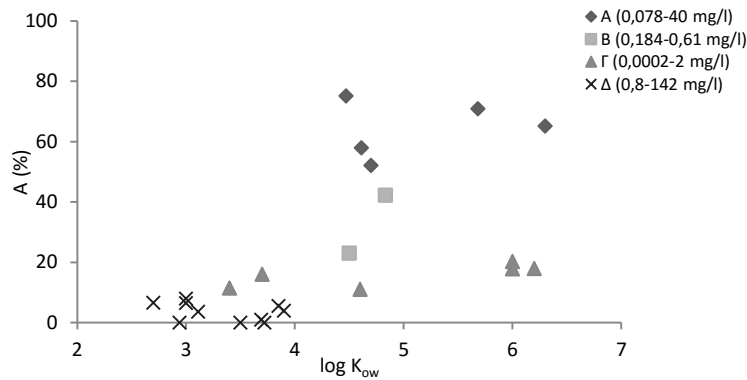
**Πίνακας 10.27** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) των φπ μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη πολυαιθεροσουλφόνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα		MB	A	ΙΙΙ
		$\log K_{ow}$	στο νερό (mg/L)		(% κ.β.)	$\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ( $\times 10^{-10}$ )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0	0
	hexaconazole	3,9	17	314,2	3,94	0,54
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0	0
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	6,55	1,65
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	6,51	1,00
	vinclozolin	3	2,6	286,1	7,95	1,21
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>42,26</b>	5,48
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>75,17</b>	9,03
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	<b>16,03</b>	2,09
	folpet	3,11	0,8	296,6	3,59	0,53
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>65,1</b>	7,75
	lindane	3,85	7,3	290,8	5,56	0,83
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>57,93</b>	7,07
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>70,86</b>	8,41
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>52,14</b>	6,46
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>20,3</b>	2,09
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>17,81</b>	1,78
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>11,04</b>	0,95
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>17,91</b>	1,72
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	1	0,13
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	<b>11,5</b>	1,59
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>23,07</b>	2,45

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 10.28** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη πολυαιθεροσουλφόνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	>52	5	4,5-6,3	0,078-40	351-366
B	23-42	2	4,5-6	0,184-0,61	335-408
Γ	11-20 (pyrethroids + 2 φπ)	6	3,7-6,2	0,0002-2	313-505
Δ	<8	10	2,7-3,9	0,8-142	172-331



**Σχήμα 10.13** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη πολυαιθεροσουλφόνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Όσον αφορά στους μηχανισμούς συγκράτησης των φπ στη σχετικά υδρόφιλη πολυαιθεροσουλφόνη, αυτοί θα πρέπει να είναι σύνθετοι και να περιλαμβάνουν υδρόφοβους μηχανισμούς και πολικές αλληλεπιδράσεις, μηχανισμούς φορτίου πρωτογενώς ή δευτερογενώς πέραν από τις πάντα παρούσες δυνάμεις van der Waals. Το φίλτρο στη δομή του (βλ. Σχ. 3.9) διαθέτει ομάδες [O=S=O] και το υδρόφοβο δίκτυο από αρωματικούς δακτυλίους. Η παρουσία των [O=S=O] δίνει υδροφιλικότητα στη πολυαιθεροσουλφόνη και τη δυνατότητα δημιουργίας δεσμών με διαθέσιμα άτομα ή ομάδες των φπ. Η σουλφόνη είναι μια ιδιαίτερα πολική ομάδα με το S να είναι θετικά φορτισμένο και τα O αρνητικά και δυνάμενα να σχηματίσουν δεσμούς.

Η έκταση των ελκτικών δυνάμεων συγκράτησης των φπ φαίνεται να είναι μικρότερη στη πολυαιθεροσουλφόνη συγκριτικά με την οξική κυτταρίνη για όλα τα φπ αλλά και με την νιτρική κυτταρίνη για την πλειοψηφία των φπ. Ωστόσο, η πολυαιθεροσουλφόνη είναι αποτελεσματικότερη από την νιτρική κυτταρίνη για σημαντικά απομακρυνόμενα φπ όπως τα υδρόφοβα organophosphorus (bromophos, chlorpyrifos) και το aldrin.

Ειδικότερα:

- Υψηλή απομάκρυνση στην πολυαιθεροσουλφόνη παρουσιάζουν τα 5 υδρόφοβα φπ (κατηγορία A με MA 64%) δηλαδή τα oxyfluorfen, bromophos, aldrin, tetradifon και chlorpyrifos, τα οποία ανήκουν επίσης στην κατηγορίας A (με MA 83%) στην οξική κυτταρίνη. Η πολυαιθεροσουλφόνη έχει MA 67% έναντι 70% της νιτρικής κυτταρίνης για τα 4 κοινά φπ, που ανήκουν στην A κατηγορία αμφοτέρων των μεμβρανών. Η συμπεριφορά των φπ της κατηγορίας A επιβεβαιώνει την ανάπτυξη ισχυρών ελκτικών υδρόφοβων ή πολικών δεσμών στη διεπιφάνεια της πολυαιθεροσουλφόνης, όμως σε μικρότερη έκταση συγκριτικά με εκείνους στην οξική κυτταρίνη. Η μειωμένη δραστηριότητα της πολυαιθεροσουλφόνης στο όξινο διάλυμα του οίνου, οφείλεται στη διαφορά στη χημική δομή της (παρουσία υδρόφοβων αρωματικών δακτυλίων) και στη βασική δραστική ομάδα (σουλφονομάδα) της σε σχέση με την οξική και τη νιτρική κυτταρίνη. Η δημιουργία ισχυρών πρωτογενών μηχανισμών συγκράτησης επιβεβαιώνεται και στο απλό διάλυμα κάθε φπ απουσία ανταγωνισμού, όπου τα oxyfluorfen, tetradifon και chlorpyrifos επιτυγχάνουν πολύ υψηλές απομακρύνσεις με A 93, 76, και 70 % έναντι 75, 58 και 52 % αντιστοίχως στο μίγμα των 23 φπ (βλ. 10.3.1). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η A εκάστου φπ είναι μεγαλύτερη λόγω της έλλειψης ανταγωνιστικότητας, αλλά η σειρά των φπ με βάση την απομάκρυνση παραμένει η ίδια αποκαλύπτοντας τη συγκράτηση κάθε φπ σε ορισμένες θέσεις στην επιφάνεια της μεμβράνης. Εξαιρεση αποτελεί μόνο το trifluralin, το οποίο με A 81 και 78% στην οξική και νιτρική κυτταρίνη αντιστοίχως (κατηγορία A) υποβαθμίζεται με A 42% (στην κατηγορία B) στην πολυαιθεροσουλφόνη. Η

συμπεριφορά του επιβεβαιώνεται και στο απλό του διάλυμα με A 58%, η οποία δηλώνει την ανάπτυξη μέτριας έντασης δεσμών με τη πολυαιθεροσουλφόνη σε αντίθεση με τους πολύ ισχυρούς δεσμούς του με την οξική και νιτρική κυτταρίνη (A 100 και 97% αντιστοίχως).

- Η μικρή συγκράτηση (MA 17%) των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids αποκαλύπτει (όπως και στις μεμβράνες κυτταρίνης) ότι ο υδρόφοβος κυρίως μηχανισμός είναι ασθενής.
- Η πολύ μικρή απομάκρυνση (A <8%) ενός σημαντικού αριθμού φπ (10) με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρό σχετικά  $\log K_{ow}$  εξηγείται (όπως και στις κυτταρίνες) με τη μεγάλη συγγένεια των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερισχύει της δημιουργίας αντίστοιχων δεσμών με τις ομάδες της πολυαιθεροσουλφόνης.

Συνεπώς, η επιφάνεια της πολυαιθεροσουλφόνης με τη χαρακτηριστική πολική δομή παρουσιάζει επιλεκτικά αξιόλογη δραστηριότητα στην απομάκρυνση των πιο υδρόφοβων με μικρή διαλυτότητα και αυξημένη πολικότητα φπ. Επίσης, είναι πιο επιλεκτική από τις μεμβράνες κυτταρίνης και προσεγγίζει τη νιτρική κυτταρίνη στη μέση συνολική απομάκρυνση, ενώ αποτυγχάνει στην απομάκρυνση των pyrethroids, όπως και οι άλλες κυτταρινούχες μεμβράνες.

#### 10.5.2.5 Νάιλον

Το νάιλον έχει μικρή MA 27%, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, (με διακύμανση 12-67%) επιλεκτικότητα σε 17 από τα 23 φυτοφάρμακα και 11 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται κυμαίνεται από 3-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 284-505. Τα υπόλοιπα 6 φπ, που δεν απομακρύνονται σημαντικά, ανήκουν στις ομάδες azoles (myclobutanil και penconazole) και benzonitrile ή και σε άλλες ομάδες όπως τα φπ vinclozolin, folpet και lindane με πολύ υψηλή διαλυτότητα σε συνδυασμό με γενικά μικρότερη υδροφοβικότητα.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης νάιλον με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 10.29 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

Στο λευκό οίνο, η μεμβράνη από νάιλον υστερεί με MA 30% της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης (51%) για τα 14 κοινά φπ, με MA 30% της νιτρικής κυτταρίνης (42%) για τα 13 κοινά φπ και της πολυαιθεροσουλφόνης (37%) έναντι 31% για τα 13 κοινά απομακρυνθέντα φπ. Το νάιλον (MA 32%) δίνει παρόμοιες απομακρύνσεις με τη μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης (31%) για τα 12 κοινά τους φυτοφάρμακα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε επιμέρους φυτοφάρμακα παρατηρούνται ανατροπές αυτής της αξιολόγησης.

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 10.8) με βάση τη MA (% κ.β.) από τη μεμβράνη του νάιλον στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

organochlorine πλην lindane (51%) > diphenyl ether (47%) > organophosphorus (32%) > 2,6 dinitroaniline (27%) > pyrethroids (26%).

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει και για την ικανότητα προσρόφησης φπ ( $\text{III mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) της μεμβράνης. Σε σύγκριση με τις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυαιθεροσουλφόνης στο λευκό οίνο, η σειρά κατάταξης των ομάδων στη μεμβράνη νάιλον διαφοροποιείται, ωστόσο εμφανίζονται οι 4 κυριότερες ομάδες με διαφορετικά ποσοστά λόγω της διαφορετικής δομής και συμπεριφοράς των φίλτρων. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η εμφάνιση της ομάδας των pyrethroids με λίγο αυξημένη αλλά μικρή απομάκρυνση (26%) έναντι των φίλτρων CA, CN, RC και PES με MA 22, 21, 19 και 17% αντιστοίχως.

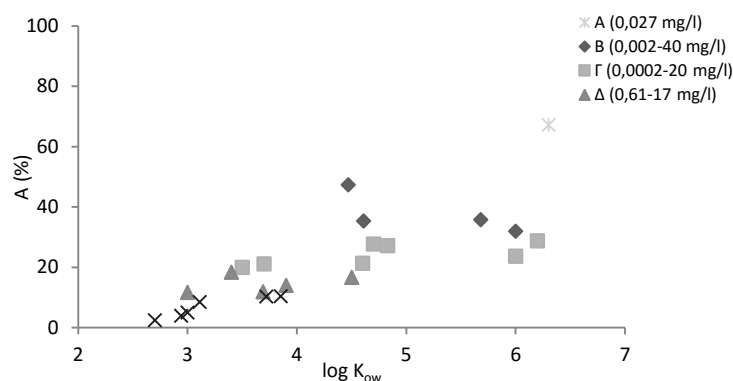
**Πίνακας 10.29** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) των φπ μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη νάιλον (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			A	ΙΙΙ
		log K <sub>ow</sub>	στο νερό (mg/L)	MB	(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> (x10 <sup>-10</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	<b>19,93</b>	2,87
	hexaconazole	3,9	17	314,2	<b>13,97</b>	1,93
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	3,93	0,59
	penconazole	3,72	73	284,2	<b>10,26</b>	1,57
benzonitrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	2,49	0,63
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	<b>11,7</b>	1,79
	vinclozolin	3	2,6	286,1	4,97	0,75
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>27,21</b>	3,53
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>47,37</b>	5,69
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	<b>21,09</b>	2,75
	folpet	3,11	0,8	296,6	8,54	1,25
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>67,18</b>	8,00
	lindane	3,85	7,3	290,8	10,41	1,56
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>35,32</b>	4,31
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>35,75</b>	4,24
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>27,75</b>	3,44
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>23,64</b>	2,43
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>32</b>	3,20
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>21,31</b>	1,83
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>28,74</b>	2,77
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	<b>11,85</b>	1,55
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	<b>18,4</b>	2,55
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>16,65</b>	1,77

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 10.30** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη νάιλον (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

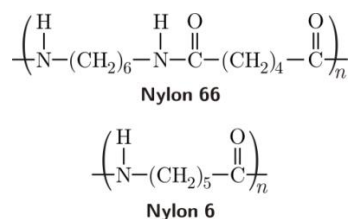
κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	log K <sub>ow</sub>	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	67 (aldrin)	1	6,3	0,027	365
B	35-67 (1 pyrethroid)	4	4,8-6	0,002-40	356-343
Γ	20-29 (3 pyrethroids)	7	3,5-6,2	0,0002-20	302-505
Δ	12-18	5	3-4,5	0,61-17	284-408
E	<10	6	2,7-3,85	0,8-142	172-297



**Σχήμα 10.14** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους (log K<sub>ow</sub> και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη νάιλον (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

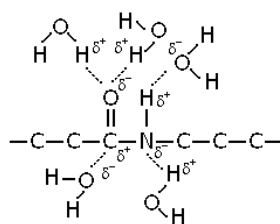
Με βάση τη σειρά κατάταξης προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια σημαντική αλλά μέτρια απομάκρυνση (MA 44%) φπ (κατηγορίες A και B) γενικώς θα πρέπει ο log K<sub>ow</sub> να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μέτρια έως μικρή υδατοδιαλυτότητα, πλην του πολύ υδατοδιαλυτού και πολύ υδρόφοβου bromophos (Πίνακας 10.30 και Σχήμα 10.14). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές τιμές log K<sub>ow</sub> και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν πολύ μικρές απομακρύνσεις (MA 7%) (κατηγορία Δ). Τα υπόλοιπα φπ στις κατηγορίες B και Γ δίνουν μικρές απομακρύνσεις (κάτω του 29%) και έχουν υψηλές έως μέτριες τιμές log K<sub>ow</sub> συνδυαζόμενες με μικρές έως υψηλές τιμές υδατοδιαλυτότητας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει.

Οι μηχανισμοί συγκράτησης στο νάιλον είτε πρόκειται για νάιλον 6 είτε για νάιλον 66, (διαφέρουν στο μήκος των υδρόφοβων και τη θέση των υδρόφιλων ομάδων), καθώς ο κατασκευαστής δεν δίνει την ακριβή σύνθεση της μεμβράνης, (Σχήμα 10.15) θα είναι σύνθετοι (υδρόφοβες και πολικές αλληλεπιδράσεις, αλληλεπιδράσεις φορτίου, van der Waals, κλπ.).



**Σχήμα 10.15** Τύποι νάιλον

Οι πολικές αλληλεπιδράσεις δημιουργούνται λόγω της παρουσίας των καρβονυλομάδων (log K<sub>ow</sub> -1,5586) και αμινομάδων (log K<sub>ow</sub> -1,4962), οι οποίες μπορούν να σχηματίσουν πολικούς δεσμούς με φορτισμένες ομάδες ή άτομα των φπ π.χ. δεσμούς υδρογόνου όπως φαίνεται στο Σχήμα 10.16. Στη δομή αυτή του νάιλον οφείλεται και η ικανότητά του να συγκρατεί (όμως σε μικρό βαθμό) και περισσότερο υδρόφιλα φυτοφάρμακα (π.χ. anilides, azoles, fenarimol).



**Σχήμα 10.16** Δεσμοί υδρογόνου στο νάιλον (πολυαμίδιο)

Ωστόσο, οι γραμμικές υδρογονανθρακικές αλυσίδες αποτελούν υδρόφοβες περιοχές με δυνατότητα για προσρόφηση υδρόφοβων φπ. Οι πολικοί δεσμοί με τα φπ φαίνεται να είναι ασθενέστεροι και περιορισμένοι στο όξινο περιβάλλον του οίνου. Υδρόφοβα φπ με μικρή διαλυτότητα αλλά με πολικότητα ομάδων, δακτυλίων (π.χ. [O=S=O], δακτύλιος πυριδίνης) ή ατόμων (αλογόνα, θείο κλπ.) παρουσιάζουν μέτριες έως υψηλές απομακρύνσεις, όπως το aldrin (A 67%), το oxyfluorfen (A 47%), το bromophos (A 36%) και το tetradifon (A 35%). Οι μηχανισμοί θα είναι σύνθετοι (υδρόφοβοι, και πολικοί/φορτίου).

Ειδικότερα:

- Υψηλή απομάκρυνση παρουσιάζει μόνο το υδρόφοβο aldrin με A 67% στο νάιλον, η οποία μάλιστα είναι παρόμοια με των υπολοίπων μεμβρανών. Η χημική δομή του υδρόφοβου aldrin, με υδρογονανθρακικό υψηλής ακορεστότητας σκελετό εφοδιασμένο με 6 άτομα χλωρίου προσφέροντα πολικότητα στο μόριό του, θα πρέπει να είναι η βασικά υπεύθυνη στην ανάπτυξη ισχυρών ελκτικών μηχανισμών με τη μεμβράνη.
- Η μικρή συγκράτηση (MA 26%) των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids αποκαλύπτει (όπως και στις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυαιθεροσουλφόνης) ότι ο υδρόφοβος μηχανισμός είναι ασθενής, αλλά ισχυρότερος εκείνου των μεμβρανών κυτταρίνης (MA 20%) και πολυαιθεροσουλφόνης (MA 17%).
- Η μικρή απομάκρυνση (A <18%) ενός σημαντικού αριθμού φπ (11) με μέτρια έως μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρή έως μέτρια τιμή  $\log K_{ow}$  εξηγείται (όπως και στις κυτταρίνες και την PES) με τη μεγάλη συγγένεια των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερισχύει της δημιουργίας αντίστοιχων δεσμών με τις ομάδες του νάιλον. Ωστόσο, η απομάκρυνση των υδρόφιλων φπ είναι μεγαλύτερη γενικώς από την αντίστοιχη των άλλων μεμβρανών.
- Η μέτρια απομάκρυνση των υδρόφοβων φπ (π.χ. tetradifon, oxyfluorfen, organophosphorus) φανερώνει τη μέτρια δυνατότητά τους για δημιουργία πολικών ή/και υδρόφοβων δεσμών στην αναγεννημένη κυτταρίνη, σε αντίθεση με τις άλλες κυτταρινούχες μεμβράνες.

Συνεπώς, η επιφάνεια του νάιλον με τη χαρακτηριστική πολική δομή παρουσιάζει, με εξαίρεση το aldrin, μέτρια δραστηριότητα στην απομάκρυνση των πιο υδρόφοβων με μικρή διαλυτότητα και αυξημένη πολικότητα φπ και διεύρυνση στη συγκράτηση και πιο υδρόφιλων φπ. Επίσης υστερεί γενικώς σε αποτελεσματικότητα σε σχέση με τις κυτταρινούχες μεμβράνες και την πολυαιθεροσουλφόνη, ενώ αποτυγχάνει πλήρως στην απομάκρυνση των pyrethroids .

#### 10.5.2.6 Πολυαμίδιο

Το πολυαμίδιο έχει MA 30%, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, (με διακύμανση 7-65%) επιλεκτικότητα σε 11 από τα 23 φυτοφάρμακα και 6 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ που απομακρύνονται σημαντικά



κυμαίνεται από 3,7-6,3, η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 333-505.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης πολυαμιδίου με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 10.31 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ).

**Πίνακας 10.31** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) των φπ μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη πολυαμιδίου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			A	ΙΙΙ
		$\log K_{ow}$	στο νερό (mg/L)	MB	(% κ.β.)	$\text{mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\mu}$ ( $\times 10^{-10}$ )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	2,53	0,36
	hexaconazole	3,9	17	314,2	0	0
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	1,93	0,29
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	0	0
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	0	0
	vinclozolin	3	2,6	286,1	0	0
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>18,8</b>	2,44
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>31,64</b>	3,80
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	<b>7,28</b>	0,95
	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>65,15</b>	7,75
	lindane	3,85	7,3	290,8	1,69	0,25
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>29,58</b>	3,61
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>35,82</b>	4,25
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>18,78</b>	2,33
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>36,09</b>	3,71
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>31,42</b>	3,14
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>26,96</b>	2,32
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>31,16</b>	3,00
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	0	0
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	0	0
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	2,21	0,24

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Στο λευκό οίνο, η μεμβράνη PA κατατάσσεται στην τελευταία θέση σε σχέση με τις υπόλοιπες μεμβράνες για τα 11 κοινά σημαντικώς απομακρυνθέντα φυτοφάρμακα, ως εξής:

οξική κυτταρίνη (57%) > νιτρική κυτταρίνη (46%) > πολυαιθεροσουλφόνη (41%) > αναγεννημένη κυτταρίνη (33%) = νάιλον (33%) > πολυαμίδιο (30%).

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 10.9) με βάση την MA (% κ.β.) από τη μεμβράνη πολυαμιδίου στο λευκό οίνο γενικώς είναι:

organochlorine *πλην lindane* (47%) > diphenyl ether (32%) > pyrethroid (31%) > organophosphorus (27%) > 2,6 dinitroaniline (19%).

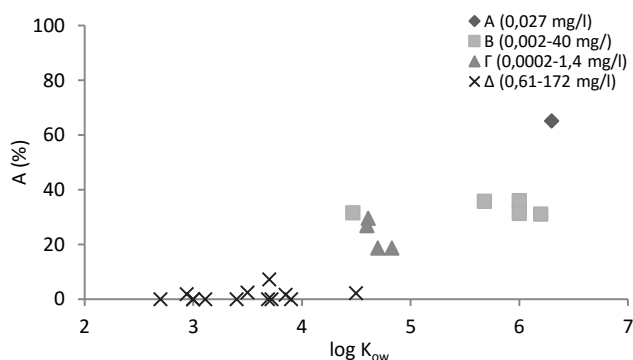
Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει και για την ικανότητα προσρόφησης φπ (ΙΙΙ  $\text{mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) της μεμβράνης. Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μεμβράνες κυτταρίνης, πολυαιθεροσουλφόνης και

νάιλον στο λευκό οίνο, η σειρά κατάταξης των ομάδων στη μεμβράνη πολυαμιδίου διαφοροποιείται. Ωστόσο, εμφανίζονται οι 4 κυριότερες ομάδες, όπως και στις κυτταρίνες και την PES, με διαφορετικά ποσοστά λόγω της διαφορετικής δομής και συμπεριφοράς των φίλτρων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη μεμβράνη του πολυαμιδίου επιτυγχάνεται η σημαντικότερη απομάκρυνση της ομάδας των pyrethroids (MA 31%) σε σχέση με τις προηγούμενες 5 μεμβράνες.

Με βάση τη σειρά κατάταξης, προκύπτει ότι για να επιτευχθεί η πιο υψηλή απομάκρυνση (aldrin 65%) (κατηγορία Α) ο  $\log K_{ow}$  έχει την υψηλότερη τιμή 6,3 και η υδατοδιαλυτότητα είναι πολύ μικρή (Πίνακας 10.32 και Σχήμα 10.17). Είναι προφανές, ότι ένας μεγάλος αριθμός φπ (13) με μικρές μέχρι μέτριες τιμές  $\log K_{ow}$  και μέτριες μέχρι μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζει πολύ μικρές απομακρύνσεις με  $A < 7\%$  (κατηγορία Δ). Τα υπόλοιπα φπ στις κατηγορίες Β και Γ δίνουν μικρές απομακρύνσεις (με  $A < 36\%$ ) και έχουν υψηλές έως μέτριες τιμές  $\log K_{ow}$  συνδυαζόμενες με μικρές έως υψηλές τιμές υδατοδιαλυτότητας. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει.

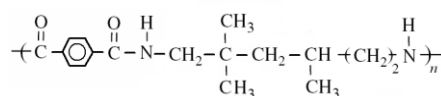
**Πίνακας 10.32** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη πολυαμιδίου (μίγμα 23 φπ)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	65 (aldrin)	1	6,3	0,027	365
B	31-36 (pyrethroids + 1φπ)	5	4,5-6,2	0,002-40	362-451
Γ	19-30	4	4,6-4,8	0,0002-1,4	335-505
Δ	>7	13	2,7-4,5	0,61-142	172-408,4



**Σχήμα 10.17** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με μεμβράνη πολυαμιδίου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το νάιλον, η δομή του πολυαμιδίου πιθανολογείται ότι θα περιλαμβάνει μεγαλύτερες υδρογονανθρακικές αλυσίδες (Σχήμα 10.18) ώστε να είναι πιο υδρόφοβο.



**Σχήμα 10.18** Πιθανή δομή πολυαμιδίου άλλου τύπου από το νάιλον

Οι μηχανισμοί συγκράτησης στο πολυαμίδιο είναι σύνθετοι (υδρόφοβες και πολικές αλληλεπιδράσεις, van der Waals, αλληλεπιδράσεις φορτίου κλπ.) με τις καρβονυλομάδες και αμινομάδες να είναι διαθέσιμες για σχηματισμό δεσμών (π.χ. δεσμοί υδρογόνου). Ωστόσο, η συχνότητα εμφάνισής τους στο δίκτυο του πολυμερούς θα πρέπει να είναι μικρότερη σε σχέση με το νάιλον. Η αποτελεσματικότητα των πολικών ομάδων φαίνεται να επηρεάζεται από το χαμηλό pH του οίνου με συνέπεια τη μικρότερη συμβολή του στους πολικούς μηχανισμούς συγκράτησης φυτοφαρμάκων. Οι υδρογονανθρακικές αλυσίδες του πολυμερούς αποτελούν τις υδρόφοβες περιοχές με δυνατότητα για προσρόφηση υδρόφοβων φπ.

Ειδικότερα:

- Υψηλή απομάκρυνση στη μεμβράνη πολυαμιδίου παρουσιάζει μόνο το πιο υδρόφοβο aldgin (με A 65%), το οποίο συγκρατείται ισχυρότερα από τα άλλα φπ με πιθανόν σύνθετες δυνάμεις (π.χ. υδρόφοβους δεσμούς, φορτίου, πολικούς). Η συγκράτησή του είναι του ίδιου επιπέδου με των άλλων μεμβρανών (A 65-72%) και με του νάιλον (A 67%), που ανήκει στις πολυαμιδικού τύπου μεμβράνες.
- Τα πιο υδρόφοβα φπ (oxyfluorfen, trifluralin, bromophos, chlorpyrifos και tetradifon), που ανήκουν γενικώς στην κατηγορία A των εξετασθέντων φίλτρων, έχουν πολύ μέτριες απομακρύνσεις (MA 27%) στο πολυαμίδιο, έναντι των MA 88, 68, 36, 60, 35% της οξικής, νιτρικής και αναγεννημένης κυτταρίνης, της πολυαιθεροσουλφόνης και του νάιλον αντιστοίχως. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι οι ελκτικοί μηχανισμοί είναι εξασθενημένοι σημαντικά στο πολυαμίδιο. Η δημιουργία ασθενών έως μέτριων πρωτογενών μηχανισμών συγκράτησης επιβεβαιώνεται και στο απλό διάλυμα κάθε φπ απουσία ανταγωνισμού μεταξύ των φπ, όπου τα oxyfluorfen, trifluralin tetradifon και chlorpyrifos επιτυγχάνουν μέτριες μέχρι μικρές απομακρύνσεις με A 53, 30, 25, 24% έναντι 32, 19, 30 και 19 % αντιστοίχως στο μίγμα των 23 φπ (βλ. Πίνακα 10.34). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η A εκάστου είναι μεγαλύτερη στο απλό διάλυμα λόγω της έλλειψης ανταγωνιστικότητας.
- Η οριακά μέτρια συγκράτηση (MA 31%) των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids αποκαλύπτει (όπως και στις μεμβράνες κυτταρίνης, πολυαιθεροσουλφόνης και νάιλον) ότι ο υδρόφοβος μηχανισμός θα είναι ασθενής, αλλά ισχυρότερος εκείνου των μεμβρανών κυτταρίνης (MA 20%), πολυαιθεροσουλφόνης (MA 17%) και του νάιλον (MA 26%). Η μικρή διαφοροποίηση του πολυαμιδίου σε σχέση με το νάιλον αποκαλύπτει ότι τα δύο αυτά πολυαμιδικά φίλτρα θα διαφέρουν ως προς τη δομή και κυρίως το μήκος του υδρογονανθρακικού υδρόφοβου τμήματός τους, το οποίο θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο στο πολυαμίδιο.
- Η μικρή απομάκρυνση (A <7%) ενός σημαντικού αριθμού φπ (13) με μέτρια έως μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρή έως μέτρια τιμή  $\log K_{ow}$  εξηγείται (όπως και στις κυτταρίνες και την πολυαιθεροσουλφόνη) με τη μεγάλη συγγένεια των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερισχύει της δημιουργίας αντίστοιχων δεσμών με τις ομάδες του πολυαμιδίου και με δεδομένη την εμφανιζόμενη πιο υδρόφοβη συμπεριφορά του συγκριτικά με το νάιλον.

Συνεπώς, η επιφάνεια του πολυαμιδίου με τη χαρακτηριστική πολική δομή, εμφανίζει πιο υδρόφοβη συμπεριφορά συγκριτικά με το νάιλον και γενικώς έχει (με εξαίρεση την υψηλή απομάκρυνση του aldgin), μικρή αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση των πιο υδρόφοβων με μικρή διαλυτότητα και αυξημένη πολικότητα φπ. Επίσης, υστερεί γενικώς σε αποτελεσματικότητα σε σχέση με τις κυτταρινούχες μεμβράνες και την πολυαιθεροσουλφόνη, ενώ εμφανίζει μικρή έως μέτρια απομάκρυνση των pyrethroids.

### 10.5.3 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 9 φπ)

Διαπιστώνεται αύξηση της απομάκρυνσης για όλα τα φπ και στις 4 εξετασθείσες μεμβράνες (οξική και νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο) στο μίγμα των 9 φπ έναντι του αρχικού μίγματος των 23 φπ. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη επειδή υπάρχει μείωση τόσο στον αριθμό των φπ όσο και στη συνολική αρχική περιεκτικότητα φπ στον οίνο (0,9 mg/L έναντι 2,3 mg/L). Η διακύμανση των αυξήσεων των απομακρύνσεων είναι πολύ μεγάλη από 4% έως 176% και οφείλεται στην μείωση του αριθμού και της συνολικής ποσότητας των φυτοφαρμάκων στο μίγμα σε συνδυασμό με τη δομή, τις ιδιότητες κάθε φπ ( $\log K_{ow}$ , διαλυτότητα στο νερό, MB) και τη φύση της μεμβράνης και συνεπάγεται την μεγαλύτερη συγκράτησή τους στην επιφάνεια της μεμβράνης σε περιβάλλον μικρότερου ανταγωνισμού.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των τεσσάρων μεμβρανών μικροδιήθησης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ, μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στο μίγμα των 9 φπ, δίδονται στον Πίνακα 10.33 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (MA), συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ.

Η σειρά αποτελεσματικότητας των μεμβρανών με βάση τη MA όλων των φπ στο μίγμα των 9 είναι η εξής:

οξική κυτταρίνη > νιτρική κυτταρίνη > πολυαιθεροσουλφόνη > πολυαμίδιο.

Η κατάταξη παραμένει ίδια με βάση την ΠΙ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) των φυτοφαρμάκων σε κάθε μεμβράνη

Παρόλο που η μείωση της συνολικής περιεκτικότητας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι 61% μεταξύ των 2 μιγμάτων προκαλείται μη αναλογική αύξηση της απομάκρυνσης των φπ. Η αύξηση της μέσης απομάκρυνσης είναι 33%, 35%, 27% και 102% για τις μεμβράνες CA, CN, PES και PA αντιστοίχως. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι υψηλές μεταβολές της απομάκρυνσης παρατηρούνται στα φπ με μικρές ή μέτριες απομακρύνσεις και στα δύο μίγματα.

Ειδικότερα,

για τη μεμβράνη **οξικής κυτταρίνης** ισχύουν τα εξής:

- Η απομάκρυνση των 9 φπ ενισχύεται στο μίγμα των 9 ( $MA_{\text{φπ}}71\%$ ) έναντι της απομάκρυνσής τους (54%) στο μίγμα των 23 φπ. Απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά και τα 9 φπ με  $\log K_{ow}$  3-4,83. Η αύξηση της απομάκρυνσης όλων των φπ οφείλεται στη μικρότερη ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ για προσρόφιση στη μεμβράνη στο αραιότερο περιβάλλον λόγω του μικρότερου αριθμού και της ποσότητας των φπ. Συνεπώς, ευνοείται η συγκράτησή τους στη διεπιφάνεια. Παρουσιάζεται πολύ υψηλή διακύμανση (4-173%) των επιμέρους αυξήσεων των φπ στο μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ και οι μεγάλες αυξήσεις αφορούν τα φπ με μικρές απομακρύνσεις στο μίγμα των 23 φπ (κυρίως τα folpet και deltamethrin).
- Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για την ίδια μεμβράνη για το μίγμα των 23 φπ (βλ. 10.5.2.1), με τη διαφορά ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι σε κάθε περίπτωση ισχυρότερες, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας/φπ (μικρότερος ανταγωνισμός).

**Πίνακας 10.33** Ιδιότητες, απομάκρυνση φπ (A) και μέση απομάκρυνση φπ (MA) των 4 μεμβρανών μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστατευτικό προϊόν	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	μοριακό βάρος	οξική κυτταρίνη			νιτρική κυτταρίνη			πολυαιεροσουλφόνη			πολυαμίδιο		
					μύγμα 9	μύγμα 23	μύγμα 9	μύγμα 23	μύγμα 9	μύγμα 23	μύγμα 9	μύγμα 23	μύγμα 9	μύγμα 23	Α % κ.β.	Α % κ.β.
azole	penconazole	3,72	73	284,2	<b>40,9</b>	5,1	-	<b>21,5</b>	10,9	97,2	4,8	0,0	<b>36,8</b>	0,0	0,0	-
dicarboximide	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>61,1</b>	<b>55,2</b>	10,7	<b>31,0</b>	<b>23,8</b>	30,3	3,1	8,0	<b>12,5</b>	0,0	0,0	-
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>92,6</b>	<b>80,9</b>	14,5	<b>93,6</b>	<b>78,4</b>	19,4	<b>53,8</b>	<b>42,3</b>	<b>34,4</b>	<b>18,8</b>	<b>18,8</b>	83,0
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>97,3</b>	<b>83,6</b>	16,4	<b>100,0</b>	<b>77,8</b>	28,5	<b>92,7</b>	<b>75,2</b>	<b>35,9</b>	<b>31,6</b>	<b>31,6</b>	13,6
n-trihalomethylthio	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>52,1</b>	<b>19,1</b>	172,8	<b>25,7</b>	<b>9,3</b>	176,3	3,5	3,6	-	<b>19,4</b>	0,0	-
organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>96,1</b>	<b>88,9</b>	8,1	<b>86,9</b>	<b>77,0</b>	12,9	<b>68,6</b>	<b>57,9</b>	<b>33,3</b>	<b>29,6</b>	<b>29,6</b>	12,5
organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>95,4</b>	<b>91,6</b>	4,1	<b>46,8</b>	<b>36,9</b>	26,8	<b>61,7</b>	<b>52,1</b>	<b>27,3</b>	<b>18,8</b>	<b>18,8</b>	45,2
pyrethroid	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>49,2</b>	<b>18,9</b>	160,3	<b>36,0</b>	<b>17,0</b>	111,8	<b>28,8</b>	<b>11,0</b>	<b>46,5</b>	<b>27,0</b>	<b>27,0</b>	72,2
strobilurin analogue	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>56,4</b>	<b>38,2</b>	47,6	<b>35,1</b>	<b>21,7</b>	61,8	<b>31,1</b>	<b>23,1</b>	<b>12,2</b>	<b>2,2</b>	<b>2,2</b>	-
MA					71,2	53,5		53,0	39,2		38,7	30,4		28,7	14,2	
MA σημαντικά απομακρυνθέντων φπ					71,2	59,6		53,0	42,7		56,1	43,6		30,8	25,2	

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

- Πολύ υψηλή απομάκρυνση (MA 95%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα 4 πιο υδρόφοβα (και με μικρή υδατοδιαλυτότητα) φπ δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen, tetradifon και chlorpyrifos, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία Α στο μίγμα των 23 φπ (με MA 86%). Επίσης τα 4 αυτά φπ έχουν μειωμένη απομάκρυνση συγκριτικά με τα απλά τους διαλύματα (με MA 99%). (βλ. Πίνακα 10.34) Συνεπώς, προκύπτει ότι και στο μίγμα των 9 φπ υπάρχει ανταγωνισμός (μικρότερος όμως από το μίγμα των 23 φπ) και επιβεβαιώνεται ότι τα πιο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν πρωτογενώς πολύ ισχυρούς δεσμούς με την μεμβράνη οξικής κυτταρίνης.
- Μέση απομάκρυνση (MA 53%) στο μίγμα των 9 φπ παρουσιάζουν τα 4 λιγότερο υδρόφοβα και περισσότερο υδρόφιλα φπ, δηλαδή τα vinclozolin, penconazole, trifloxystrobin και folpet, τα οποία ανήκουν στις κατηγορίες Β και Δ στο μίγμα των 23 φπ (με MA 29%). Επίσης τα 4 αυτά φπ έχουν αυξημένη απομάκρυνση σε σχέση με τα αραιότερα και τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακα 10.35) προφανώς λόγω συνεργετικής δράσης με τα άλλα φπ. Συνεπώς, από την σύγκριση προκύπτει ότι τα 4 φπ σχηματίζουν μέτριας έντασης δεσμούς με την μεμβράνη.
- Η μέτρια απομάκρυνση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με Α 49% στο μίγμα των 9 φπ έναντι της μειωμένης Α 19% στο μίγμα των 23 φπ και της αυξημένης Α 67% στο απλό του διάλυμα, φανερώνει την ανάπτυξη μέτριας έντασης υδρόφοβων κυρίως και μη δεσμών μεταξύ deltamethrin-οξικής κυτταρίνης στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ.

Για τη μεμβράνη **νιτρικής κυτταρίνης** ισχύουν τα εξής:

- Η απομάκρυνση των 9 φπ ενισχύεται στο μίγμα των 9 (MA 53%) έναντι της απομάκρυνσής τους (39%) στο μίγμα των 23 φπ. Απομακρύνονται στατιστικά σημαντικά τα 8 από τα 9 φπ με  $\log K_{ow}$  3-4,83. Η αύξηση της απομάκρυνσης όλων των φπ οφείλεται στη μικρότερη ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ για προσρόφηση στη μεμβράνη στο αραιότερο περιβάλλον λόγω του μικρότερου αριθμού και της ποσότητας των φπ. Συνεπώς, ευνοείται η συγκράτησή τους στη διεπιφάνεια. Παρουσιάζεται πολύ μεγάλη διακύμανση (13-176%) των επιμέρους αυξήσεων των φπ στο μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ και οι μεγάλες αυξήσεις αφορούν τα φπ με μικρές απομακρύνσεις στο μίγμα των 23 φπ (κυρίως τα folpet και deltamethrin).
- Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για την ίδια μεμβράνη για το μίγμα των 23 φπ (βλ. 10.5.2.2), με τη διαφορά ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι σε κάθε περίπτωση ισχυρότερες, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας/φπ.
- Πολύ υψηλή απομάκρυνση (MA 94%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα 3 από τα 4 πιο υδρόφοβα φπ δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen, tetradifon, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία Α στο μίγμα των 23 φπ (με MA 78%). Το chlorpyrifos (με τη μεγαλύτερη διαλυτότητα μεταξύ των 4 φπ αυτής της κατηγορίας και ανήκον στην κατηγορία Β στο μίγμα των 23 φπ) έχει μέτρια απομάκρυνση Α 47% στο μίγμα των 9 φπ υψηλότερη έναντι της Α 37% στο μίγμα των 23 φπ. Επίσης 2 φπ (oxyfluorfen και tetradifon) έχουν ίδια απομάκρυνση με τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακα 10.34) (δηλαδή επιτυγχάνουν τη μέγιστη Α), ενώ τα trifluralin και chlorpyrifos κινούνται πλησίον της μέγιστης Α με πολύ μικρή αύξηση ή μείωση (λόγω μικρής ανταγωνιστικότητας ή συνεργετικής δράσης αντιστοίχως) στο μίγμα των 9 φπ). Συνεπώς, επιβεβαιώνεται ότι τα πιο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν πρωτογενώς πολύ ισχυρούς ή μέτριους δεσμούς με την μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης.
- Μικρή μέση απομάκρυνση (MA 28%) στο μίγμα των 9 φπ παρουσιάζουν τα 4 λιγότερο υδρόφοβα και περισσότερο υδρόφιλα φπ, δηλαδή τα vinclozolin, penconazole, trifloxystrobin και folpet, τα οποία ανήκουν στις κατηγορίες Β και Γ στο μίγμα των 23 φπ (με MA 16%).

Συνεπώς, προκύπτει ότι τα 4 αυτά φπ σχηματίζουν μικρής έντασης δεσμούς με τη μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης.

- Η μικρή απομάκρυνση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με A 36% στο μίγμα των 9 φπ έναντι της μειωμένης A 17% στο μίγμα των 23 φπ φανερώνει την ανάπτυξη μικρής έντασης δεσμών μεταξύ deltamethrin-νιτρικής κυτταρίνης στο μειωμένο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ.
- Συγκρίνοντας τις δύο κυτταρινούχες μεμβράνες στο λευκό οίνο στο μίγμα των 9 φπ διαπιστώνεται παρόμοια συμπεριφορά για τα πιο υδρόφοβα φπ (πλην deltamethrin) δηλαδή πολύ υψηλές απομακρύνσεις της ίδιας τάξης μεγέθους για τα oxyfluorfen, tetradifon και trifluralin. Αντιθέτως, σημαντικές μειώσεις (της τάξης του 50%) της απομάκρυνσης εμφανίζουν στη νιτρική κυτταρίνη τα περισσότερα υδατοδιαλυτά και σχετικώς λιγότερο υδρόφοβα φπ chlorpyrifos, vinclozolin, trifloxystrobin και penconazole.

Για τη μεμβράνη της **πολυαιθεροσουλφόνης** ισχύουν τα εξής:

- Η MA των 9 φπ στο μίγμα των 9 είναι αυξημένη (39%) έναντι της MA 30% στο μίγμα των 23 φπ. Απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά τα 6 από τα 9 φπ με  $\log K_{ow} > 4,47$ . Η αύξηση της απομάκρυνσης των 6 πιο υδρόφοβα φπ οφείλεται στη μικρότερη ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ για προσρόφιση στη μεμβράνη στο αραιότερο περιβάλλον λόγω του μικρότερου αριθμού και της ποσότητας των φπ. Συνεπώς, ευνοείται η συγκράτησή τους στη διεπιφάνεια. Τα υπόλοιπα τρία φπ (τα υδρόφιλα penconazole, vinclozolin και trifloxystrobin) δεν απομακρύνονται και στα 2 μίγματα γεγονός που αποδεικνύει τη μεγαλύτερη υδροφοβικότητα της PES έναντι των κυτταρινούχων μεμβρανών. Παρουσιάζεται μέτρια διακύμανση από 18 έως 35% (πλην του deltamethrin με 162%) των επιμέρους αυξήσεων των φπ στο μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ.
- Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για την ίδια μεμβράνη για το μίγμα των 23 φπ (βλ. 10.5.2.4), με τη διαφορά ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι σε κάθε περίπτωση ισχυρότερες, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας/φπ.
- Υψηλή απομάκρυνση (MA 69%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα 4 πιο υδρόφοβα φπ (και λιγότερο υδρόφιλα) δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen, tetradifon και chlorpyrifos, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία A κυρίως και B (το trifluralin), στο μίγμα των 23 φπ (με MA 57%). Επίσης και τα 4 ανωτέρω φπ έχουν λίγο μικρότερη απομάκρυνση από τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακας 10.34), δηλαδή προσεγγίζουν τη μέγιστη A (λόγω μικρής ανταγωνιστικότητας ή συνεργετικής δράσης αντιστοίχως) στο μίγμα των 9 φπ. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται ότι τα πιο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν πρωτογενώς ισχυρούς δεσμούς με την μεμβράνη PESU στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ.
- Μικρή απομάκρυνση (A 31%) στο μίγμα των 9 φπ παρουσιάζει το trifloxystrobin, η οποία είναι μεγαλύτερη από εκείνη του μίγματος των 23 φπ (A 23%). Τα υπόλοιπα 3 φπ (vinclozolin, penconazole, και folpet) δεν απομακρύνονται σημαντικά και στα δύο μίγματα. Συνεπώς, προκύπτει ότι τα υδρόφιλα φπ σχηματίζουν μικρής έως μηδενικής έντασης δεσμούς με τη μεμβράνη PESU.
- Η μικρή απομάκρυνση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με A 29% στο μίγμα των 9 φπ έναντι της μειωμένης A 11% στο μίγμα των 23 φπ φανερώνει την ανάπτυξη μικρής έντασης δεσμών μεταξύ deltamethrin-PESU στο μειωμένο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ.
- Συγκρίνοντας την PESU με τις 2 κυτταρινούχες μεμβράνες στο λευκό οίνο στο μίγμα των 9 φπ διαπιστούται μικρότερη αποτελεσματικότητα γενικώς για όλα τα φπ, στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ.

Για τη μεμβράνη του **πολυαμιδίου** ισχύουν τα εξής:

- Η απομάκρυνση των 9 φπ ενισχύεται στο μίγμα των 9 (MA<sub>φπ</sub>29%) έναντι της απομάκρυνσής τους (14%) στο μίγμα των 23 φπ. Απομακρύνονται στατιστικά σημαντικά τα 8 από τα 9 φπ με  $\log K_{ow}$  3-4,83. Η αύξηση της απομάκρυνσης όλων των φπ οφείλεται στη μικρότερη ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ για προσρόφηση στη μεμβράνη στο αραιότερο περιβάλλον λόγω του μικρότερου αριθμού και της ποσότητας των φπ. Συνεπώς, ευνοείται η συγκράτησή τους στη διεπιφάνεια. Παρουσιάζεται μεγάλη διακύμανση (13-83%) των επιμέρους αυξήσεων των φπ στο μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ.
- Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για την ίδια μεμβράνη για το μίγμα των 23 φπ (βλ. 10.5.2.6), με τη διαφορά ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι σε κάθε περίπτωση ισχυρότερες, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας/φπ.
- Μικρή απομάκρυνση (MA 30%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα 8 από τα 9 φπ (πλην του deltamethrin), με γενικώς τα πιο υδρόφοβα και λιγότερο υδρόφιλα φπ να έχουν τις υψηλότερες απομακρύνσεις και τα πιο υδρόφιλα τις μικρότερες. Επίσης τα 3 από τα 4 πιο υδρόφοβα φπ (trifluralin, tetradifon και chlorpyrifos) έχουν λίγο μικρότερες απομακρύνσεις από τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακα 10.34) προφανώς λόγω μικρής συνεργετικής δράσης στο μίγμα των 9 φπ. Αντιθέτως, το oxyfluorfen με μικρή A 36% στο μίγμα των 9 φπ εμφανίζει μέτρια A<sub>φπ</sub>53% στο απλό του δ/μα λόγω ανταγωνισμού στο μίγμα των 9 φπ. Τα 4 πιο υδρόφιλα φπ έχουν πολύ μικρές μη σημαντικές απομακρύνσεις.
- Η μέτρια απομάκρυνση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με A 47% στο μίγμα των 9 φπ έναντι της μειωμένης A 27% στο μίγμα των 23 φπ φανερώνει την ανάπτυξη μέτριας έντασης δεσμών μεταξύ deltamethrin-οξικής κυτταρίνης στο μειωμένο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ.
- Συγκρίνοντας τη μεμβράνη πολυαμιδίου με τις προηγούμενες μεμβράνες στο μίγμα των 9 φπ διαπιστώνεται μειωμένη αποτελεσματικότητα για όλα γενικώς τα φπ (πλην του deltamethrin). Ενδιαφέρον παρουσιάζει το με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα penconazole με A 37%, παρόμοια με της CA και μεγαλύτερη των άλλων μεμβρανών, το οποίο εμφανίζεται ανταγωνιστικά στο αραιότερο μίγμα των 9 φπ, πιθανόν λόγω πρωτογενών δεσμών (π.χ. δεσμών υδρογόνου με το αμίδιο) λόγω της παρουσίας του υδρόφιλου πενταμελούς κυκλικού δακτυλίου της τριαζόλης.

#### **10.5.4 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-απλά διαλύματα φπ)**

Στα απλά διαλύματα των chlorpyrifos, oxyfluorfen, tetradifon και trifluralin αρχικής περιεκτικότητας 0,1 και 0,9 mg/L εκάστου φπ για τις 4 μεμβράνες που εξετάστηκαν (οξική και νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο) στο λευκό οίνο, παρατηρείται αύξηση της MA (% κ.β.) των φυτοφαρμάκων και μείωση της ΜΠΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) με τη μείωση της περιεκτικότητας του φπ από 0,9 σε 0,1 mg/L. Τα αποτελέσματα αυτά είναι αναμενόμενα καθώς στο αραιό διάλυμα συγκρατείται αναλογικά μεγαλύτερη ποσότητα φυτοφαρμάκου % κ.β. και  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας κάθε φπ σε συνδυασμό με τη διαθέσιμη επιφάνεια της μεμβράνης.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των τεσσάρων εξετασθέντων μεμβρανών με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ από τα 4 εξετασθέντα, (chlorpyrifos, oxyfluorfen, tetradifon και trifluralin) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στα απλά διαλύματά τους,, δίδονται στον Πίνακα 10.34 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα,



το μοριακό βάρος, η απομάκρυνση των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ.

Η απομάκρυνση κάθε φπ από το απλό του διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) μετά τη διήθηση με κάθε μεμβράνη αποτελεί την «καθαρή απομάκρυνση» του σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον. Οι μικρότερες Α (% κ.β.) στο πυκνότερο (αρχικής περιεκτικότητας 0,9 mg/L) διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο δείχνει ότι η συγκράτηση αυξάνεται αυξανόμενης της περιεκτικότητας κάθε φπ και μπορεί να είναι είτε αναλογικά αυξανόμενη είτε μη αναλογικά αυξανόμενη.

- Στην περίπτωση της αναλογικής προσρόφησης δηλαδή όταν οι τιμές ΙΙΙ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) στο διάλυμα των 0,9 mg/L είναι ανάλογες με βάση την ΙΙΙ στο διάλυμα του 0,1 mg/L σημαίνει ότι η προσρόφηση κινείται στο αρχικό ευθύγραμμο τμήμα της καμπύλης συγκράτησης των φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας στο απλό διάλυμα.
- Στην περίπτωση που οι τιμές ΙΙΙ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) στο διάλυμα των 0,9 mg/L είναι μικρότερες από τις αναλογικές με βάση την ΙΙΙ στο διάλυμα του 0,1 mg/L τότε συμβαίνει μείωση της προσρόφησης και επίτευξη ή προσέγγιση του μέγιστου επιπέδου προσρόφησης της καμπύλης συγκράτησης των φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας στο απλό διάλυμα.
- Στην περίπτωση που οι τιμές ΙΙΙ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) στο διάλυμα των 0,9 mg/L είναι λίγο μεγαλύτερες από τις αναλογικές με βάση την ΙΙΙ στο διάλυμα του 0,1 mg/L τότε είτε πρόκειται για αναλογική προσρόφηση (στα όρια του σφάλματος), είτε για δευτερογενή προσρόφηση.

Η σειρά αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση κάθε φπ από το απλό του διάλυμα και για τα 4 φπ με βάση τη ΜΑ είναι η εξής:

οξική κυτταρίνη > νιτρική κυτταρίνη > πολυαιθεροσουλφόνη >> πολυαμίδιο.

Η κατάταξη παραμένει ίδια με βάση την ΙΙΙ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) των φπ σε κάθε μεμβράνη.

Η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το απλό του διάλυμα εξαρτάται μόνο από τη δομή και τις ιδιότητές του ( $\log K_{ow}$ , διαλυτότητα στο νερό, ΜΒ) και από το είδος της μεμβράνης σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον. Είναι γενικώς υψηλή για τις 3 από τις 4 εξεταζόμενες μεμβράνες (κυτταρινούχες και πολυαιθεροσουλφόνη) και αυξημένη σε σχέση με εκείνη στα μίγματα των 9 και των 23 φπ. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη λόγω της μικρότερης συνολικής περιεκτικότητας και της έλλειψης ανταγωνιστικότητάς κάθε φυτοφαρμάκου στο απλό του διάλυμα και αποκαλύπτει την ανάπτυξη ανταγωνισμού στα πυκνά διαλύματα των 9 και 23 φπ. Επίσης, γενικώς από τα πυκνότερα διαλύματα στο αραιό διάλυμα προσεγγίζεται βαθμιαίως η μέγιστη απομάκρυνση. Εξαιρέση παρουσιάζουν οι απομακρύνσεις τριών φπ στη μεμβράνη πολυαμιδίου και του chloryrifos στη νιτρική κυτταρίνη, οι οποίες είναι μικρές, αλλά ταυτόχρονα και μικρότερες από εκείνες του μίγματος των 9 φπ, αποκαλύπτοντας την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης κυρίως στο μίγμα των 9 φπ.

Όσον αφορά στους μηχανισμούς προσρόφησης των 4 φπ ισχύουν όσα έχουν αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια για τα μίγματα των 23 και 9 φπ.

Ειδικότερα:

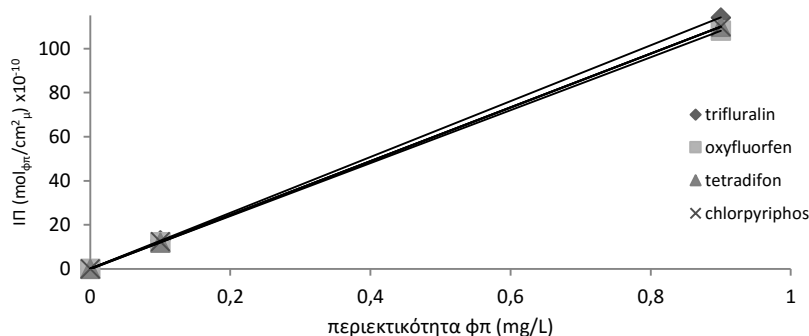
Η μεμβράνη **οξικής κυτταρίνης** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα 0,1 mg/L και 0,9 mg/L και για τα 4 φπ πολύ υψηλές Α (άνω του 98%) και γι' αυτό η μέση αύξηση στο ποσοστό απομάκρυνσης είναι πολύ μικρή. Γενικώς, χαρακτηρίζεται από αναλογική συμπεριφορά για κάθε φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος δηλαδή αναλογικά αυξημένη απομάκρυνση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 10.19). Η παρατηρούμενη μικρή μείωση του tetradifon στο αραιότερο διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) σε σχέση με το πυκνότερο (0,9 mg/L) θεωρείται ότι βρίσκεται στα όρια του σφάλματος. Επίσης, αναλογική συμπεριφορά διαπιστώνεται για κάθε φπ μεταξύ απλού διαλύματος-μιγμάτων (δηλαδή αυξημένη απομάκρυνση στο αραιότερο απλό διάλυμα).

**Πίνακας 10.34** Ιδιότητες, απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων των τεσσάρων φπ (ΜΑ και ΜΠ) τεσσάρων μεμβρανών μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

μεμβράνη	ομάδα	φωτοπροστα- τευτικό πρωτόν	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	μοριακό βάρος	Α				ΠΙ				συγκρίσεις	
						% κ.β.		μύγμα		(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> ) x 10 <sup>-10</sup>		μεταβολή (%)		μεταβολή (%)	
						απλό	9	23	απλό	9	23	i-	i-	i'-	iii'-
						(i)	(ii)	(iii)	(i')	(ii')	(iii')	ii	iii	ii'	iii'
						mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
οξική κυτταρίνη	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>100</b>	<b>97,84</b>	<b>92,6</b>	<b>80,9</b>	114,1	12,0	10,5	777,7	8,3	23,8850,8
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>97,3</b>	<b>83,6</b>	108,1	11,7	10,0	800,8	2,6	20,0823,9
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>97,63</b>	<b>100</b>	<b>96,1</b>	<b>88,9</b>	109,8	11,7	10,8	822,7	1,7	10,2838,5
	organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>100</b>	<b>98,62</b>	<b>95,4</b>	<b>91,6</b>	110,0	11,8	11,3	787,1	5,1	9,7832,2
	ΜΑ ή ΜΠ					99,41	99,12	95,35	86,25	12,3	110,5	11,8	10,7		
νιτρική κυτταρίνη	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>96,76</b>	<b>93,93</b>	<b>93,6</b>	<b>78,4</b>	109,5	12,1	10,2	776,0	3,3	22,5805,0
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100,0</b>	<b>77,8</b>	108,1	12,0	9,3	800,8	0,0	29,0800,8
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>86,68</b>	<b>90,04</b>	<b>86,9</b>	<b>77,0</b>	98,9	10,6	9,4	833,0	0,0	12,8833,0
	organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>42,69</b>	<b>36,16</b>	<b>46,8</b>	<b>36,9</b>	40,3	5,8	4,6	660,4	-8,6	15,2594,8
	ΜΑ ή ΜΠ					81,53	80,03	81,83	67,53	10,1	89,2	10,1	8,4		
πολυαιθερο- σουλφώνη	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>58,45</b>	<b>48,1</b>	<b>53,8</b>	<b>42,3</b>	7,6	56,1	7,0	638,2	8,6	38,2701,4
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>92,56</b>	<b>74,43</b>	<b>92,7</b>	<b>75,2</b>	80,5	11,1	9,0	625,2	0,0	23,3625,2
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>75,61</b>	<b>58,85</b>	<b>68,6</b>	<b>57,9</b>	64,6	8,4	7,1	602,2	9,5	29,6669,0
	organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>69,49</b>	<b>46,29</b>	<b>61,7</b>	<b>52,1</b>	8,6	51,6	6,5	500,0	13,2	32,3578,9
	ΜΑ ή ΜΠ					74,03	56,92	69,20	56,88	9,1	63,2	8,5	7,0		
πολυαμίδιο	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>30,21</b>	<b>27,00</b>	<b>34,4</b>	<b>18,8</b>	3,9	31,5	4,5	707,7	-13,3	62,5600,0
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>52,61</b>	<b>30,56</b>	<b>35,9</b>	<b>31,6</b>	6,3	33,0	4,3	423,8	46,5	65,8667,4
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>24,94</b>	<b>19,84</b>	<b>33,3</b>	<b>29,6</b>	3,0	21,8	4,1	626,7	-26,8	-16,7431,7
	organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>24,4</b>	<b>15,29</b>	<b>27,3</b>	<b>18,8</b>	3,0	17,1	3,4	470,0	-11,8	30,4402,9
	ΜΑ ή ΜΠ					33,04	23,17	32,73	24,70	4,1	25,9	4,1	3,0		

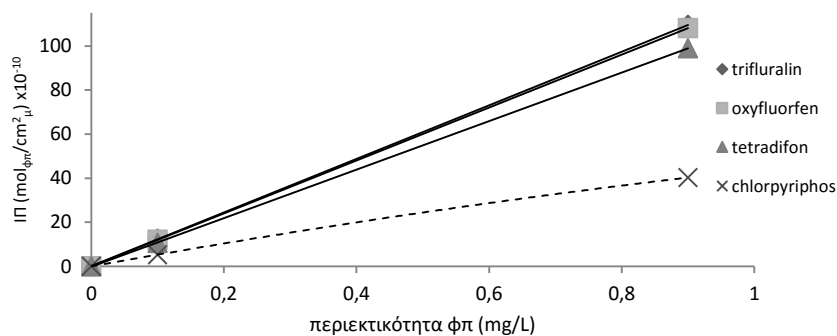
Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστική σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η απομάκρυνση των 4 φπ από τα απλά τους διαλύματα είναι μεγαλύτερη από εκείνη των μιγμάτων των 9 και 23 φπ αποκαλύπτοντας την ανάπτυξη ανταγωνισμού στα μίγματα.



**Σχήμα 10.19** Ικανότητα προσρόφησης (Π) της οξικής κυτταρίνης για τα απλά διαλύματα 4 υδρόφοβων φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας μετά τη διήθηση του λευκού οίνου

Η μεμβράνη **νιτρικής κυτταρίνης** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα 0,1 mg/L και 0,9 mg/L πολύ υψηλές A (87-100%) για τα 3 από τα 4 φπ, πλην του chlorpyrifos. Τα 3 φπ χαρακτηρίζονται από αναλογική συμπεριφορά μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος (Σχήμα 10.20) δηλαδή αυξημένη αναλογικά Π κάθε φπ στο πυκνό διάλυμα έναντι του αραιού. Για την παρατηρούμενη μικρή μείωση του tetradifon στο αραιότερο διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) σε σχέση με το πυκνότερο (αρχικής περιεκτικότητας 0,9 mg/L) ισχύουν τα αναφερόμενα στην προηγούμενη παράγραφο για την οξική κυτταρίνη. Όσον αφορά το chlorpyrifos παρουσιάζει μη αναλογική συμπεριφορά στα απλά διαλύματα και η συμπεριφορά του στο απλό διάλυμα σε σχέση με τα μίγματα φανερώνει την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης στο μίγμα των 9 φπ.



**Σχήμα 10.20** Ικανότητα προσρόφησης (Π) της νιτρικής κυτταρίνης για τα απλά διαλύματα 4 υδρόφοβων φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας μετά τη διήθηση του λευκού οίνου

Η απομάκρυνση των 3 φπ από τα απλά τους διαλύματα είναι μεγαλύτερη από εκείνη των μιγμάτων των 9 και 23 φπ αποκαλύπτοντας την ανάπτυξη ανταγωνισμού μεταξύ των φπ στα μίγματα, με εξαίρεση το chlorpyrifos το οποίο φανερώνει ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ στο μίγμα των 23 και μικρή συνεργετικότητα στο μίγμα των 9 φπ.

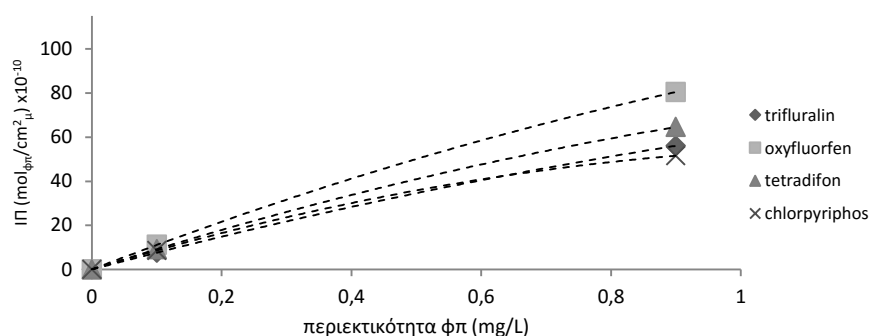
Η αποτελεσματικότητα της νιτρικής κυτταρίνης είναι πολύ υψηλή αλλά λίγο υποβαθμισμένη για τα 3 πιο υδρόφοβα φπ και είναι πολύ υποβαθμισμένη για το chlorpyrifos

(με τη μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα) στα απλά δ/τα συγκριτικά με την οξική κυτταρίνη επιβεβαιώνοντας τη μικρότερη δραστικότητα της CN σε σχέση με την CA.

Η μεμβράνη **πολυαιθεροσουλφόνης** παρουσιάζει τόσο για το απλό διάλυμα κάθε φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) υψηλές Α (59-93%) όσο και για το πυκνότερο διάλυμα (0,9 mg/L) 46-74% και χαρακτηρίζεται από αναλογική συμπεριφορά αραιού-πυκνού απλού διαλύματος, δηλαδή μη αναλογική αυξημένη ΠΙ κάθε φπ στο πυκνό διάλυμα έναντι του αραιού (Σχήμα 10.21). Ισχύει και για την PESU η αναλογική συμπεριφορά απλού διαλύματος-μιγμάτων.

Η απομάκρυνση των 4 φπ από τα απλά τους διαλύματα είναι μεγαλύτερη από εκείνη των μιγμάτων των 9 και 23 φπ αποκαλύπτοντας την ανάπτυξη ανταγωνισμού μεταξύ των φπ στα μίγματα.

Η αποτελεσματικότητα της PESU είναι υψηλή αλλά υποβαθμισμένη για τα 4 πιο υδρόφοβα φπ συγκριτικά με τις 2 κυτταρινούχες μεμβράνες (πλην του chlorpyrifos, όπου η PESU είναι αποτελεσματικότερη από την CN).

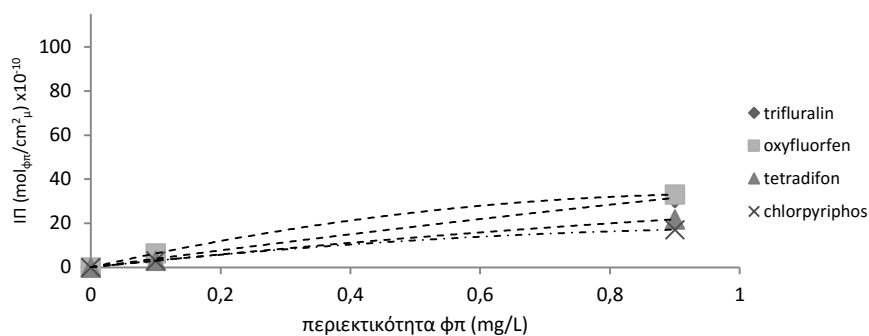


**Σχήμα 10.21** Ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ) της πολυαιθεροσουλφόνης για τα απλά διαλύματα 4 υδρόφοβων φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας μετά τη διήθηση του λευκού οίνου

Η μεμβράνη **πολυαμιδίου** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9 mg/L μικρές έως μέτριες απομακρύνσεις αυξημένες στο αραιό διάλυμα 24–52% έναντι του πυκνού 15-31% «κανονική συμπεριφορά αραιού-πυκνού απλού διαλύματος», δηλαδή μη αναλογική αυξημένη ΠΙ κάθε φπ στο πυκνό διάλυμα έναντι του αραιού (Σχήμα 10.22). Όσον αφορά τη συμπεριφορά των φπ στα απλά δ/τα συγκριτικά με τα μίγματα 9 και 23 φπ μόνο το oxyfluorfen παρουσιάζει «κανονική» συμπεριφορά, αποκαλύπτοντας την ανάπτυξη ανταγωνισμού στα μίγματα, ενώ τα υπόλοιπα γενικώς παρουσιάζουν μη αναλογική συμπεριφορά, δηλαδή μειωμένη απομάκρυνση στο απλό δ/μα σε σχέση κυρίως με το μίγμα των 9 φπ αποκαλύπτοντας την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης κυρίως στο μίγμα των 9 φπ.

Η απομάκρυνση 3 φπ από τα απλά τους διαλύματα είναι μεγαλύτερη από εκείνη του μίγματος των 23 φπ αποκαλύπτοντας την ανάπτυξη ανταγωνισμού μεταξύ των φπ στο μίγμα των 23 φπ, με εξαίρεση το tetradifon το οποίο φανερώνει μικρή συνεργετικότητα στο μίγμα των 23 φπ. Αντιθέτως, η απομάκρυνση 3 φπ από τα απλά τους διαλύματα είναι μικρότερη από εκείνη του μίγματος των 9 φπ αποκαλύπτοντας την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης μεταξύ των φπ στα μίγματα, με εξαίρεση το oxyfluorfen, το οποίο φανερώνει ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ στο μίγμα των 9 φπ.

Η αποτελεσματικότητα του πολυαμιδίου είναι μικρή έως μέτρια και πολύ υποβαθμισμένη για τα 4 πιο υδρόφοβα φπ συγκριτικά με τις 2 κυτταρινούχες μεμβράνες και την PESU.



**Σχήμα 10.22** Ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ) του πολυαμιδίου για τα απλά διαλύματα 4 υδρόφοβων φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας μετά τη διήθηση του λευκού οίνου

### 10.5.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (λευκός οίνος-μίγμα 5 φπ)

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των οξικής κυτταρίνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ από τα 5 εξετασθέντα (deltamethrin, folpet, penconazole, trifloxystrobin και vinclozolin) μετά τη διήθηση του λευκού οίνου στα απλά διαλύματά τους (0,5 mg/L) και στο μίγμα των 5 φπ (0,1 mg/L), δίδονται στον Πίνακα 10.35 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνση και οι μέσες απομακρύνσεις των φπ (A και MA) η ικανότητα προσρόφησης και οι μέσες τιμές τους (ΙΠ και ΜΙΠ) και η χωρητικότητα των μιγμάτων (ΣΙΠ) συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ.

Η **οξική κυτταρίνη** στο μίγμα των 5 φυτοφαρμάκων (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L κάθε φπ) παρουσιάζει MA 42% (με υψηλή διακύμανση 16-63%), είναι μικρότερη σε σχέση με το μίγμα των 9 φπ (52%) και αυξημένη σε σχέση με το μίγμα των 23 (27%). Συνεπώς στο μίγμα των 5 φπ παρατηρείται μη κανονική συμπεριφορά για τα 4 φπ (πλην του vinclozolin) συγκριτικά με το μίγμα των 9 φπ, λόγω της συνεργετικής δράσης και δευτερογενούς συγκράτησης των 4 φπ στο μίγμα των 9. Αντιθέτως, στο μίγμα των 5 φπ παρατηρείται κανονική συμπεριφορά σε σχέση με το μίγμα των 23 φπ, λόγω του υψηλού ανταγωνισμού και της μεγάλης ποσότητας φπ στο μίγμα των 23 φπ.

Από τη σύγκριση των απομακρύνσεων των φπ από τα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L) με εκείνες του μίγματος των 5 φπ (συνολικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L) προκύπτει ότι τα 3 φπ (πλην penconazole και deltamethrin) έχουν παρόμοια A με εκείνη των απλών διαλυμάτων τους, δηλαδή προσεγγίζουν τη μέγιστη A (με την υπόθεση ότι η απομάκρυνση στα απλά διαλύματα με 0,1 mg/L δε διαφέρει σημαντικά με εκείνη των απλών διαλυμάτων με 0,5 mg/L). Το deltamethrin παρουσιάζει σημαντική αύξηση στο απλό του διάλυμα σε σύγκριση με το μίγμα των 5 φπ, προφανώς λόγω ανταγωνισμού στο μίγμα των 5 φπ, ενώ η αμελητέα A του penconazole στο απλό διάλυμα και παρόμοια με το μίγμα των 23 φπ φανερώνει την έντονη συνεργετική δράση στο μίγμα των 5 και 9 φπ.

Συνεπώς, με βάση τα αποτελέσματα, η συγκράτηση των 4 περισσότερο υδρόφιλων φπ και του υδρόφοβου deltamethrin επιβεβαιώνει την ανάπτυξη πρωτογενών μέτριας έως ισχυρής έντασης δεσμών με την οξική κυτταρίνη σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον.

**Πίνακας 10.35** Ιδιότητες, απομάκρυνση και μέση απομάκρυνση των φπ (Α, ΜΑ), ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ, ΜΠ) και συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του λευκού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και με τα 5 απλά διαλύματα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

μεμβράνη	ομάδα φπ	φπ	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	μοριακό βάρος	Α (%)		συγκρίσεις μεταβολή (%)		ΠΙΜ <sub>v</sub> mol/cm <sup>2</sup> μ (x10 <sup>-10</sup> )		συγκρίσεις μεταβολή (%)					
						μίγμα 5	μίγμα 9	απλό	μίγμα	απλό	μίγμα		απλό	μίγμα			
οξική κυτταρίνη	azole	penconazole	3,72	73	284,2	4,1	<b>15,86</b>	<b>40,9</b>	5,1	286,8	-61,2	3,1	2,4	6,3	0,8	29,2	162,5
	dicarboximide	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>58,05</b>	<b>63,41</b>	<b>61,1</b>	<b>55,2</b>	9,2	3,8	44,1	9,6	9,3	8,4	359,4	-3,1
	n-trihalomethylthio	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>42,18</b>	<b>40,88</b>	<b>52,1</b>	<b>19,1</b>	-3,1	-21,5	30,9	6,0	7,6	2,8	415,0	26,7
	pyrethroid	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>66,48</b>	<b>42,12</b>	<b>49,2</b>	<b>18,9</b>	-36,6	-14,4	28,6	3,6	4,2	1,6	694,4	16,7
	strobilurin analogue	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>48,04</b>	<b>47,01</b>	<b>56,4</b>	<b>38,2</b>	-2,1	-16,6	25,6	5,0	6,0	4,1	412,0	20,0
ΜΑ ή ΜΠ					43,8	41,9	51,9	27,3		26,4	5,3	6,7	3,5				
ΣΠ										26,7	33,4	17,7					

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 11 ΔΙΗΘΗΣΗ ΕΡΥΘΡΟΥ ΟΙΝΟΥ (Αποτελέσματα-Επεξεργασία-Εμβάθυνση)

### 11.1 Διήθηση ερυθρού οίνου-μίγμα 23 φπ

Αρχικά, διεξήχθη σειρά πειραμάτων διήθησης του ερυθρού οίνου, ποικιλίας Αγιορείτικου, ο οποίος εμβολιάστηκε με μίγμα 23 φπ με περιεκτικότητα 0,1 mg/L έκαστο φπ. Ο οίνος διαβιβάστηκε μέσω 6 διαφορετικών διηθητικών μεμβρανών (οργανικής φύσεως) με μέγεθος πόρων 0,45 μm. Η ολοκλήρωση της διαδικασίας περιγράφεται στη παράγραφο 6.6.2.

#### 11.1.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διήθησης του ερυθρού οίνου, εμβολιασμένου με 23 φπ με χρησιμοποίηση 6 μεμβρανών μικροδιήθησης, προέκυψαν από τον προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ με GC-ECD. Τα 23 φπ ανήκουν σε 12 χημικές ομάδες και τα 6 εξετασθέντα φίλτρα είναι οργανικά (3 κυτταρινούχα, 1 πολυαιθεροσουλφόνη και 2 πολυαμίδια).

Τα **υπολείμματα** (mg/L) των φπ, σε σχέση με το μάρτυρα από το μίγμα των 23 φπ στο λευκό οίνο μετά τη διήθηση, δίνονται στον Πίνακα 11.1.

Η **απομάκρυνση** (A % κ.β.) εκάστου φπ σε σχέση με το μάρτυρα βασίζεται στο μέσο όρο των μετρήσεων της απομάκρυνσης κάθε φπ, υπολογίζεται από την εξίσωση 8.1 και δίνεται στον Πίνακα 11.2. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά σε σχέση με το μάρτυρα ( $\alpha=0,05$ ).

#### 11.1.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Οι εξετασθείσες μεμβράνες παρουσιάζουν επιλεκτικότητα στην απομάκρυνση ορισμένων φπ από το σύνολο των 23 φπ. Ο αριθμός των στατιστικώς σημαντικά συγκρατούμενων φπ για κάθε μεμβράνη είναι διαφορετικός και δίνεται στον Πίνακα 11.3.

**Πίνακας 11.3** Αριθμός των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων για κάθε μεμβράνη μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ)

μεμβράνη	αρ. στατιστικώς σημαντικά απομ. φπ
οξική κυτταρίνη	15
νιτρική κυτταρίνη	22
αναγεννημένη κυτταρίνη	19
πολυαιθεροσουλφόνη	11
νάιλον	10
πολυαμίδιο	10

**Πίνακας 11.1** Υπολείμματα (mg/L) των φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1mg/L έκαστο) στο μίγμα των 23 φπ μετά τη δέηση στον ερυθρό οίνο

φυτοπροστατευτικό προϊόν	οξική κυτταρίνη	νιτρική κυτταρίνη	αναγεννημένη κυτταρίνη	πολυαιθερο- σουλφόνη	νάιλον	πολυαμίδιο
aldrin	<b>0,007</b>	<b>0,027</b>	<b>0,014</b>	<b>0,023</b>	<b>0,035</b>	<b>0,041</b>
bifenthrin	<b>0,038</b>	<b>0,042</b>	<b>0,026</b>	<b>0,034</b>	<b>0,035</b>	<b>0,044</b>
bromophos	<b>δ.α.</b>	<b>0,037</b>	<b>0,060</b>	<b>0,044</b>	<b>0,067</b>	<b>0,059</b>
chlorpyrifos	<b>0,014</b>	<b>0,056</b>	<b>0,058</b>	<b>0,058</b>	<b>0,079</b>	<b>0,074</b>
cyfluthrin	<b>0,042</b>	<b>0,056</b>	<b>0,038</b>	<b>0,046</b>	<b>0,049</b>	<b>0,038</b>
deltamethrin	<b>0,046</b>	<b>0,061</b>	<b>0,044</b>	<b>0,054</b>	<b>0,051</b>	<b>0,041</b>
dichlobenil	0,091	<b>0,084</b>	<b>0,086</b>	0,096	0,091	0,097
dichlofluanid	<b>0,079</b>	<b>0,075</b>	<b>0,088</b>	0,094	0,095	0,090
fenarimol	0,096	<b>0,086</b>	<b>0,087</b>	0,102	0,102	0,094
fenhexamid	0,093	<b>0,087</b>	0,090	0,106	0,100	0,091
flucythrinate	<b>0,044</b>	<b>0,057</b>	<b>0,032</b>	<b>0,041</b>	<b>0,040</b>	<b>0,024</b>
folpet	0,100	<b>0,077</b>	0,089	0,100	0,104	0,101
hexaconazole	0,100	<b>0,087</b>	0,092	0,106	0,107	0,096
kresoxim-methyl	0,109	<b>0,077</b>	<b>0,083</b>	0,092	0,101	0,092
lindane	<b>0,067</b>	<b>0,087</b>	<b>0,077</b>	0,100	0,094	0,094
myclobutamil	0,105	<b>0,091</b>	<b>0,081</b>	0,108	0,103	0,103
oxyfluorfen	<b>δ.α.</b>	<b>0,013</b>	<b>0,056</b>	<b>0,035</b>	<b>0,070</b>	<b>0,067</b>
penconazole	0,106	0,092	0,088	0,103	0,103	0,102
procymidone	<b>0,070</b>	<b>0,080</b>	<b>0,089</b>	0,097	0,102	0,095
tetradifon	<b>0,024</b>	<b>0,028</b>	<b>0,061</b>	<b>0,059</b>	<b>0,076</b>	<b>0,064</b>
trifloxystrobin	<b>0,070</b>	<b>0,066</b>	<b>0,073</b>	<b>0,080</b>	0,097	0,094
trifluralin	<b>0,013</b>	<b>0,023</b>	<b>0,044</b>	<b>0,062</b>	<b>0,074</b>	<b>0,066</b>
vinclozolin	<b>0,054</b>	<b>0,068</b>	<b>0,083</b>	0,098	0,099	0,099

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-δέηθιμένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

δ.α. δεν ανιχνεύθηκε

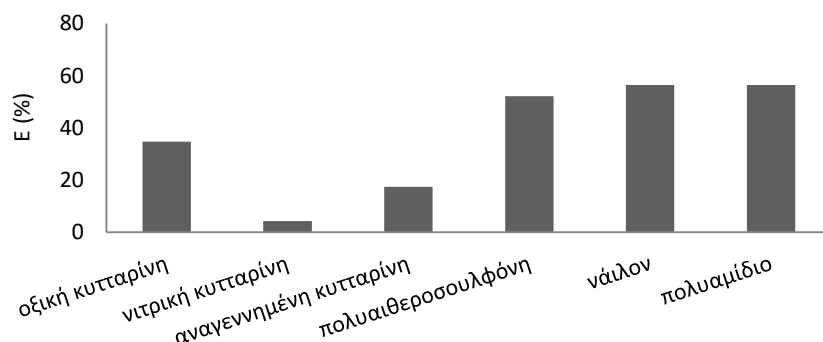


**Πίνακας 11.2** Απομάκρυνση (Α % κ.β.) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα	φυτοπροστατευτικό προϊόν	οξική κυτταρίνη	νιτρική κυτταρίνη	αναγεννημένη κυτταρίνη	πολυαιθερο-σουλφόνη	νάιλον	πολυαμίδιο
anilide	fenhexamid	6,7	<b>12,98</b>	9,98	0	0	9,39
azole	hexaconazole	0	<b>13,27</b>	7,82	0	0	3,6
	myclobutanil	0	<b>9,2</b>	<b>18,99</b>	0	0	0
	penconazole	0	7,98	11,93	0	0	0
benzotriazole	dichlobenil	9,03	<b>15,98</b>	<b>13,92</b>	4,26	8,55	2,92
dicarboximide	procymidone	<b>29,53</b>	<b>20,27</b>	<b>11,29</b>	3,07	0	4,96
	vinclozolin	<b>45,84</b>	<b>32,39</b>	<b>17,15</b>	2,47	0,64	0,53
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>86,59</b>	<b>76,94</b>	<b>55,73</b>	<b>38,41</b>	<b>25,69</b>	<b>34,32</b>
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>100</b>	<b>87,11</b>	<b>43,83</b>	<b>64,72</b>	<b>30,38</b>	<b>33,46</b>
N-trihalomethylthio folpet	dichlofluanid	<b>20,92</b>	<b>24,75</b>	<b>12,27</b>	6,39	4,72	10,1
	folpet	0,18	<b>22,7</b>	11,02	0	0	0
organochlorine	aldrin	<b>92,92</b>	<b>73,01</b>	<b>86,05</b>	<b>76,6</b>	<b>65,4</b>	<b>58,65</b>
	lindane	<b>32,81</b>	<b>13,04</b>	<b>22,77</b>	0,5	5,59	6,01
	tetradifon	<b>76,19</b>	<b>72,08</b>	<b>39,05</b>	<b>40,53</b>	<b>23,85</b>	<b>36,07</b>
organophosphorus	bromophos	<b>100</b>	<b>63,25</b>	<b>40,31</b>	<b>56,15</b>	<b>33</b>	<b>41,33</b>
	chlorpyrifos	<b>86,06</b>	<b>43,57</b>	<b>42,3</b>	<b>42,47</b>	<b>21,14</b>	<b>26,22</b>
pyrethroid	bifenthrin	<b>61,8</b>	<b>58,17</b>	<b>73,65</b>	<b>65,63</b>	<b>65,01</b>	<b>56,45</b>
	cyfluthrin	<b>57,75</b>	<b>43,61</b>	<b>61,81</b>	<b>54,02</b>	<b>51,17</b>	<b>61,96</b>
	deltamethrin	<b>54,03</b>	<b>38,98</b>	<b>55,79</b>	<b>46,08</b>	<b>49,05</b>	<b>58,56</b>
	flucythrinate	<b>56,12</b>	<b>43,3</b>	<b>67,78</b>	<b>59,31</b>	<b>59,62</b>	<b>76,28</b>
pyrimidine	fenarimol	4,5	<b>13,76</b>	<b>12,94</b>	0	0	6,41
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	0	<b>22,65</b>	<b>17,35</b>	8,15	0	7,98
	trifloxystrobin	<b>29,96</b>	<b>33,52</b>	<b>26,75</b>	<b>20,43</b>	<b>3,26</b>	<b>6,07</b>

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η **επιλεκτικότητα** E (εξίσωση 10.1) των μεμβρανών, δίνεται στο Σχήμα 11.1. Η σειρά κατάταξης των μεμβρανών με βάση την E έχει ως εξής:  
 πολυαμίδιο > νάιλον > πολυαιθεροσουλφόνη > οξική κυτταρίνη > αναγεννημένη κυτταρίνη > νιτρική κυτταρίνη.



**Σχήμα 11.1** Επιλεκτικότητα (E) των μεμβρανών στην απομάκρυνση φπ μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

### 11.1.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Υπολογίστηκαν η **ικανότητα προσρόφησης** (Π) (εξίσωση 10.2) εκάστου φπ ή ομάδας φπ (πέραν της A % κ.β.) για κάθε μεμβράνη μικροδιήθησης εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  και  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$ . Επίσης, υπολογίστηκαν η **συνολική ικανότητα προσρόφησης** (ΣΠ) (εξίσωση 10.4) και η **χωρητικότητα** (X) (εξίσωση 10.5) κάθε μεμβράνης εκφρασμένες σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  και  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$ .

Η απομάκρυνση ανά ομάδα φπ και μέση απομάκρυνση (A και MA), η ικανότητα και μέση ικανότητα (Π και ΜΠ), η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) και η χωρητικότητα (X) για κάθε μεμβράνη μικροδιήθησης (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, αναγεννημένη κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη, νάιλον και πολυαμίδιο) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου εμβολιασμένου με μίγμα 23 φπ, δίνονται αντιστοίχως στους Πίνακες 11.4-11.9.

**Πίνακας 11.4** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	Α		ΙΙΙ
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>
anilide	6,7	2,9	1,0
azole	0,0	0,0	0,0
benzotrile	9,0	3,9	2,3
dicarboximide	37,7	16,4	5,7
2,6-dinitroaniline	86,6	37,6	11,2
diphenyl ether	100,0	43,4	12,0
n-trihalomethylthio	10,6	4,6	1,4
organochlorine	67,3	29,2	8,4
organophosphorus	93,0	40,4	11,3
pyrethroid	57,4	24,9	5,5
pyrimidine	4,5	2,0	0,6
strobilurin analogue	15,0	6,5	1,6
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	40,6	17,7	5,1
ΣΙΙΙ		413,1	114,5
Χ (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		7167,1	1986,5

**Πίνακας 11.5** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης νιτρικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	Α		ΙΙΙ
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>
anilide	13,0	5,6	1,9
azole	10,2	4,4	1,5
benzotrile	16,0	6,9	4,0
dicarboximide	26,3	11,4	4,0
2,6-dinitroaniline	76,9	33,4	10,0
diphenyl ether	87,1	37,8	10,5
n-trihalomethylthio	23,7	10,3	3,3
organochlorine	52,7	22,9	6,5
organophosphorus	53,4	23,2	6,5
pyrethroid	46,0	20,0	4,5
pyrimidine	13,8	6,0	1,8
strobilurin analogue	28,1	12,2	3,4
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	37,3	16,2	4,8
ΣΙΙΙ		366,0	104,1
Χ (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		6349,9	1806,1

**Πίνακας 11.6** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης αναγεννημένης κυτταρίνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	Α		ΙΙΙ	
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>	
anilide	10,0	4,3	1,4	
azole	12,9	5,6	1,9	
benzonitrile	13,9	6,0	3,5	
dicarboximide	14,2	6,2	2,2	
2,6-dinitroaniline	55,7	24,2	7,2	
diphenyl ether	43,8	19,0	5,3	
n-trihalomethylthio	11,6	5,1	1,6	
organochlorine	49,3	21,4	6,1	
organophosphorus	41,3	17,9	5,0	
pyrethroid	64,8	28,1	6,3	
pyrimidine	12,9	5,6	1,7	
strobilurin analogue	22,1	9,6	2,6	
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	29,4	12,8	3,7	
ΣΙΙΙ		330,4	91,2	
Χ (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		5732,3	1582,3	

**Πίνακας 11.7** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης πολυαιθεροσουλφόνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	Α		ΙΙΙ	
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>	
anilide	0,0	0,0	0,0	
azole	0,0	0,0	0,0	
benzonitrile	4,3	1,9	1,1	
dicarboximide	2,8	1,2	0,4	
2,6-dinitroaniline	38,4	16,7	5,0	
diphenyl ether	64,7	28,1	7,8	
n-trihalomethylthio	3,2	1,4	0,4	
organochlorine	39,2	17,0	4,7	
organophosphorus	49,3	21,4	6,0	
pyrethroid	56,3	24,4	5,5	
pyrimidine	0,0	0,0	0,0	
strobilurin analogue	14,3	6,2	1,7	
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	22,7	9,9	2,7	
ΣΙΙΙ		256,0	66,7	
Χ (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		4441,5	1157,2	

**Πίνακας 11.8** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης νάλιον μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	Α		ΙΙΙ
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>
anilide	0,0	0,0	0,0
azole	0,0	0,0	0,0
benzotrile	8,6	3,7	2,2
dicarboximide	0,3	0,1	0,0
2,6-dinitroaniline	25,7	11,2	3,3
diphenyl ether	30,4	13,2	3,6
n-trihalomethylthio	2,4	1,0	0,3
organochlorine	31,6	13,7	3,8
organophosphorus	27,1	11,8	3,3
pyrethroid	56,2	24,4	5,4
pyrimidine	0,0	0,0	0,0
strobilurin analogue	1,6	0,7	0,2
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	15,3	6,7	1,9
ΣΙΙΙ		194,2	50,0
X (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		3369,3	867,5

**Πίνακας 11.9** Απομάκρυνση ομάδων φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης πολυαμιδίου μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	Α		ΙΙΙ
	% κ.β.	(g <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-8</sup>	(mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> ) x10 <sup>-10</sup>
anilide	9,4	4,1	1,3
azole	1,2	0,5	0,2
benzotrile	2,9	1,3	0,7
dicarboximide	2,7	1,2	0,4
2,6-dinitroaniline	34,3	14,9	4,4
diphenyl ether	33,5	14,5	4,0
n-trihalomethylthio	5,1	2,2	0,7
organochlorine	33,6	14,6	4,1
organophosphorus	33,8	14,7	4,1
pyrethroid	63,3	27,5	6,1
pyrimidine	6,4	2,8	0,8
strobilurin analogue	7,0	3,1	0,9
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	19,4	8,4	2,3
ΣΙΙΙ		235,2	60,6
X (g <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> ή mol <sub>φπ</sub> /ε <sub>μ</sub> )		4080,6	1051,4

Οι μεμβράνες μικροδιήθησης με βάση τη ΜΑ (% κ.β.) του **συνόλου** των 23 φπ (Πίνακες 11.4-11.9) κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

οξική κυτταρίνη (41%) > νιτρική κυτταρίνη (37%) > αναγεννημένη κυτταρίνη (33%) > πολυαιθεροσουλφόνη (26%) > πολυαμίδιο (24%) > νάλιον (19%).

Η ΣΠΠ και X κάθε μεμβράνης για το μίγμα των 23 φπ εκφρασμένη σε  $g_{φπ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$  και  $g_{φπ}/ε_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/ε_{μ}$  αντιστοίχως δίνονται στον Πίνακα 11.10.

**Πίνακας 11.10** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΠ) και χωρητικότητα (X) των μεμβρανών μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1mg/L έκαστο)

απομάκρυνση	CA	CN	RC	PESU	NY	PA
ΣΠΠ $g_{φπ}/cm^2_{μ} (x10^{-8})$	413,1	366,0	330,4	256,0	194,2	235,2
X $g_{φπ}/ε_{μ} (x10^{-8})$	7167,1	6349,9	5732,3	4441,5	3369,3	4080,6
ΣΠΠ $mol_{φπ}/cm^2_{μ} (x10^{-10})$	114,5	104,1	91,2	66,7	50,0	60,6
X $mol_{φπ}/ε_{μ} (x10^{-10})$	1986,5	1806,1	1582,3	1157,2	867,5	1051,4

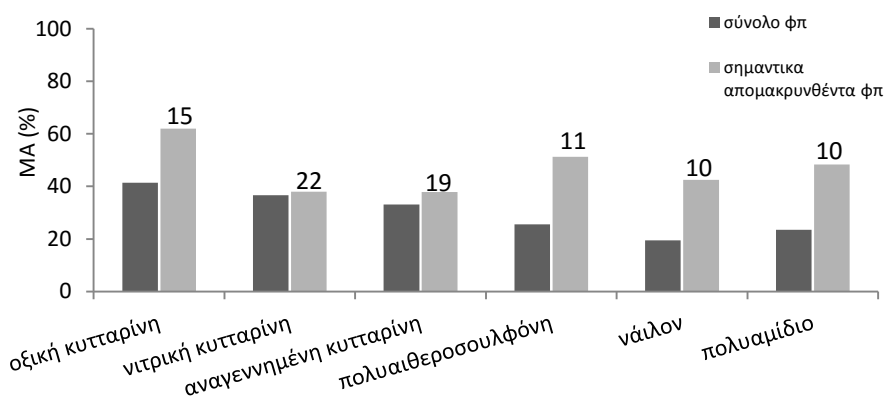
Είναι φανερό ότι η κατάταξη των μεμβρανών ως προς την αποτελεσματικότητα (MA ή ΠΠ) δε μεταβάλλεται όταν η απομάκρυνση εκφρασθεί σε διαφορετικές μονάδες.

Θα πρέπει και εδώ να σημειωθεί ότι η κατάταξη αυτή δεν προσφέρει επαρκείς πληροφορίες για την απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου, λόγω των μεγάλων διακυμάνσεων των απομακρύνσεων μεταξύ των απομακρυνθέντων φπ και της ιδιαίτερης συμπεριφοράς μεμβράνης-φυτοφαρμάκου. Παρουσιάζεται με την κατάταξη αυτή μια υποβαθμισμένη εικόνα για την αποτελεσματικότητα των περισσότερων μεμβρανών, επειδή αυτές έχουν συχνά μηδενικές ή πολύ μικρές απομακρύνσεις σε ένα αριθμό φυτοφαρμάκων. Για το λόγο αυτό είναι σκόπιμο να δοθούν και τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ σε κάθε μεμβράνη.

Οι μεμβράνες με βάση τη MA (% κ.β.) των **στατιστικώς σημαντικά** απομακρυνθέντων φπ σε σχέση με το μάρτυρα κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

οξική κυτταρίνη (62%) > πολυαιθεροσουλφόνη (51%) > πολυαμίδιο (48%) > νάιλον (42%) > νιτρική κυτταρίνη (38%) = αναγεννημένη κυτταρίνη (38%).

Στο Σχήμα 11.2 δίνονται οι MA (% κ.β.) των φπ για το σύνολό τους και για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ από την κάθε μεμβράνη ξεχωριστά. Ο αριθμός των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ δίνεται στο Σχήμα, ο οποίος είναι διαφορετικός για κάθε μεμβράνη. Είναι εμφανές ότι όλες οι μεμβράνες εμφανίζουν αυξημένη MA των σημαντικά απομακρυνθέντων φπ σε σχέση με το σύνολο των περιεχομένων στο μίγμα των 23 φπ.



**Σχήμα 11.2** Αποτελεσματικότητα (MA) των μεμβρανών για το σύνολο και τα στατιστικώς σημαντικά φπ (και ο αριθμός αυτών άνωθεν της στήλης τους) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα 23 φπ περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

## 11.2 Διήθηση ερυθρού οίνου-μίγμα 9 φπ

Διεξήχθη σειρά πειραμάτων διήθησης του ερυθρού οίνου, στον οποίο προστέθηκε μίγμα 9 φυτοπροστατευτικών προϊόντων αντιπροσωπευτικών των ομάδων φπ σε αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L έκαστο. Τα 9 φπ επελέγησαν από το αρχικό μίγμα των 23 (βλ. Σχήμα 6.4) και ήταν τα εξής: penconazole, vinclozolin, trifluralin, oxyfluorfen, folpet, tetradifon, chlorpyrifos, deltamethrin και trifloxystrobin. Επίσης, περιορίστηκε ο αριθμός των εξετασθέντων μεμβρανών σε 4 (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο) επιλεγμένες με βάση την ικανότητα και τη χημική δομή τους. Το κόκκινο κρασί διαβιβάστηκε μέσω κάθε μεμβράνης μικροδιήθησης με διάμετρο πόρων 0,45 μm.

### 11.2.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διήθησης του ερυθρού οίνου, εμβολιασμένου με 9 φπ με χρησιμοποίηση 4 μεμβρανών μικροδιήθησης προέκυψαν από τον προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ, του οποίου η αρχική περιεκτικότητα ήταν 0,1 mg/L στον οίνο.

Οι απομακρύνσεις και μέσες απομακρύνσεις (A και MA % κ.β.) των φπ μαζί με την ικανότητα προσρόφησης (Π) κάθε φπ και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΠ) κάθε μεμβράνης εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$ , τη συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$  και τη χωρητικότητα (X) σε  $g_{φπ}/ε_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/ε_{μ}$  (βλ. εξισώσεις 8.1, 10.2-10.4) για το μίγμα των 9 φπ, σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ, δίνονται στους Πίνακες 11.11-11.14. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

Παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε μεμβράνης τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους. Σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων στο μίγμα των 9.

**Πίνακας 11.11** Απομάκρυνση (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μίγμα των 9 φπ (αρχ. περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα φπ	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α		ΙΙΙ			
		% κ.β. μίγμα		$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$ μίγμα		$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$ μίγμα	
		9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	9,8	0,0	1,5	0,0	4,2	0,0
dicarboximide	vinclozolin	<b>41,3</b>	<b>45,8</b>	6,3	7,0	18,0	19,9
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>87,8</b>	<b>86,6</b>	11,4	11,2	38,2	37,6
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	12,0	12,0	43,4	43,4
n-trihalomethylthio	folpet	<b>23,7</b>	0,2	3,5	0,0	10,3	0,1
organochlorine	tetradifon	<b>78,6</b>	<b>76,2</b>	9,6	9,3	34,2	33,1
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>93,7</b>	<b>86,1</b>	11,6	10,7	40,7	37,4
pyrethroid	deltamethrin	<b>88,4</b>	<b>54,0</b>	7,6	4,6	38,4	23,5
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>20,9</b>	<b>30,0</b>	2,2	3,2	9,1	13,0
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		60,5	53,2	7,3	6,4	26,3	23,1
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	σημαντικά απομακρυν. φπ	66,8	68,4				
ΣΙΙΙ				65,7	58,0	236,5	208,0
Χ ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ ή $\text{mol}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ )				1139,3	1006,5	4102,6	3609,3

**Πίνακας 11.12** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης νιτρικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχ. περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα φπ	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α		ΙΙΙ			
		% κ.β. μίγμα		$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$ μίγμα		$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$ μίγμα	
		9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	9,1	8,0	1,4	1,2	4,0	3,5
dicarboximide	vinclozolin	<b>49,8</b>	<b>32,4</b>	7,6	4,9	21,6	14,1
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>85,8</b>	<b>76,9</b>	11,1	10,0	37,3	33,4
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>95,4</b>	<b>87,1</b>	11,5	10,5	41,4	37,8
n-trihalomethylthio	folpet	<b>24,4</b>	<b>22,7</b>	3,6	3,3	10,6	9,9
organochlorine	tetradifon	<b>84,6</b>	<b>72,1</b>	10,3	8,8	36,8	31,3
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>75,5</b>	<b>43,6</b>	9,4	5,4	32,8	18,9
pyrethroid	deltamethrin	<b>89,7</b>	<b>39,0</b>	7,7	3,4	39,0	16,9
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>28,9</b>	<b>33,5</b>	3,1	3,6	12,5	14,6
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		60,4	46,1	7,3	5,7	26,2	20
ΜΑ ή ΜΙΙΙ	σημαντικά απομακρυν. φπ	66,8	50,9				
ΣΙΙΙ				65,6	51,0	236,0	180,4
Χ ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ ή $\text{mol}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ )				1137,8	885,0	4094,7	3130,1



**Πίνακας 11.13** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης πολυαιθεροσουλφόνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχ. περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα φπ	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α		ΙΙΙ			
		% κ.β. μίγμα		$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$ μίγμα		$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$ μίγμα	
		9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	3,7	0,0	0,6	0,0	1,6	0,0
dicarboximide	vinclozolin	10,5	2,5	1,6	0,4	4,5	1,1
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>55,6</b>	<b>38,4</b>	7,2	5,0	24,2	16,7
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>72,3</b>	<b>64,7</b>	8,7	7,8	31,4	28,1
n-trihalomethylthio	folpet	0,7	0,0	0,1	0,0	0,3	0,0
organochlorine	tetradifon	<b>49,1</b>	<b>40,5</b>	6,0	4,9	21,3	17,6
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>50,3</b>	<b>42,5</b>	6,2	5,3	21,9	18,5
pyrethroid	deltamethrin	<b>80,0</b>	<b>46,1</b>	6,9	4,0	34,8	20,0
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>25,8</b>	<b>20,4</b>	2,7	2,2	11,2	8,9
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		38,7	28,3	4,4	3,3	16,8	12,3
ΜΑ ή ΜΙΙΙ <small>σημαντικά απομακρυν. φπ</small>		55,5	42,1				
ΣΙΙΙ				40,0	29,5	151,2	110,8
Χ ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ ή $\text{mol}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ )				694,0	511,3	2623,0	1922,9

**Πίνακας 11.14** Απομάκρυνση φπ (Α), μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ), μέση ικανότητα προσρόφησης (ΜΙΙΙ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΙΙ) και χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης πολυαμιδίου μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα φπ	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α		ΙΙΙ			
		% κ.β. μίγμα		$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$ μίγμα		$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$ μίγμα	
		9	23	9	23	9	23
		0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	11,6	0,0	1,8	0,0	5,1	0,0
dicarboximide	vinclozolin	11,9	0,5	1,8	0,1	5,2	0,2
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>37,6</b>	<b>34,3</b>	4,9	4,4	16,3	14,9
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>39,4</b>	<b>33,5</b>	4,7	4,0	17,1	14,5
n-trihalomethylthio	folpet	10,6	0,0	1,6	0,0	4,6	0,0
organochlorine	tetradifon	<b>34,5</b>	<b>36,1</b>	4,2	4,4	15,0	15,7
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>29,5</b>	<b>26,2</b>	3,7	3,2	12,8	11,4
pyrethroid	deltamethrin	<b>84,9</b>	<b>58,6</b>	7,3	5,0	36,9	25,4
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>12,1</b>	<b>6,1</b>	1,3	0,6	5,2	2,6
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		30,2	21,7	3,5	2,4	13,1	9,4
ΜΑ ή ΜΙΙΙ <small>σημαντικά απομακρυν. φπ</small>		45,2	37,7				
ΣΙΙΙ				31,2	21,9	118,2	84,8
Χ ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ ή $\text{mol}_{\text{φπ}}/\varepsilon_{\mu}$ )				541,3	379,6	2051,4	1471,5

### 11.2.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Ο αριθμός ( $n_9$ ) των απομακρυνθέντων φπ στο μίγμα των 9 για κάθε μεμβράνη μικροδιήθησης και ο αριθμός διεύρυνσης ( $n_{9-23}$ ) των επιπλέον απομακρυνθέντων φπ συγκριτικά με τα ίδια 9 φυτοφάρμακα από το μίγμα των 23 φπ, δίνονται για τον ερυθρό οίνο στον Πίνακα 11.15.

**Πίνακας 11.15** Αριθμός απομακρυνθέντων φπ ( $n_9$ ) από το μίγμα των 9 και η διεύρυνση ( $n_{9-23}$ ) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ, για κάθε μεμβράνη μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (μίγμα των 9 φπ αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

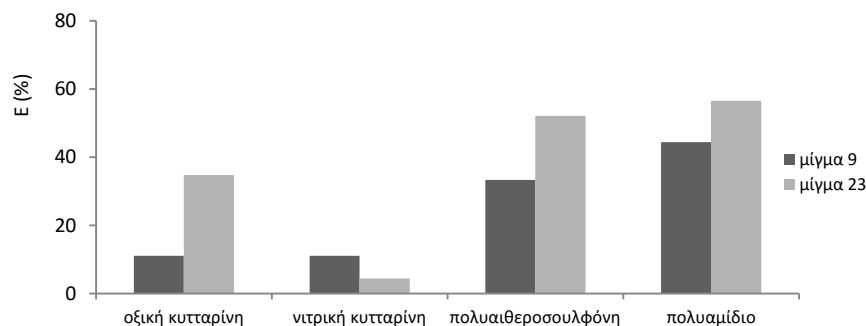
μεμβράνη	$n_9^*$	$n_{9-23}^{**}$
οξική κυτταρίνη	8	1
νιτρική κυτταρίνη	8	0
πολυαιθεροσουλφόνη	6	0
πολυαμίδιο	5	0

\* $n_9$  αριθμός των απομακρυνθέντων φπ στο μίγμα των 9 φπ

\*\* $n_{9-23}$  επιπλέον απομακρυνθέντα φπ από το μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ

Η επιλεκτικότητα (εξίσωση 10.1) στο μίγμα των 9 φπ για την οξική και νιτρική κυτταρίνη είναι πολύ μικρή. Η πολυαιθεροσουλφόνη και το πολυαμίδιο διατηρεί την επιλεκτικότητά τους σε μέτρια επίπεδα και μικρότερα από αυτή που είχαν στο μίγμα των 23 φυτοφαρμάκων στον ερυθρό οίνο (Σχήμα 11.3). Η σειρά κατάταξης των μεμβρανών με βάση την επιλεκτικότητα έχει ως εξής:

πολυαμίδιο > πολυαιθεροσουλφόνη > νιτρική κυτταρίνη = οξική κυτταρίνη



**Σχήμα 11.3** Επιλεκτικότητα (E) των μεμβρανών στην απομάκρυνση φπ μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

### 11.2.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μίγμα 9 φπ, παρατηρείται διαφορετική συμπεριφορά κάθε μεμβράνης τόσο στον αριθμό των απομακρυνθέντων φυτοφαρμάκων όσο και στη συνολική και στις επιμέρους απομακρύνσεις τους.

Η απομάκρυνση (A), η ικανότητα προσρόφησης φπ (ΠΙ) και η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΙ) των μεμβρανών οξικής κυτταρίνης, νιτρικής κυτταρίνης, πολυαιθεροσουλφόνης, και πολυαμιδίου στο μίγμα των 9 φπ στον ερυθρό οίνο εκφρασμένη σε

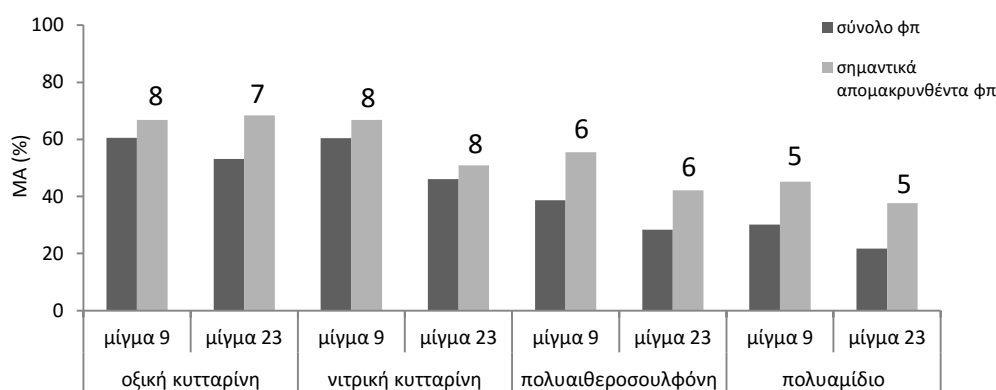
διάφορες μονάδες δίνονται στους Πίνακες 10.11-10.14 αντιστοίχως και συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ.

Οι μεμβράνες στο μίγμα των 9 φπ, με βάση τη μέση απομάκρυνση (ΜΑ) του συνόλου των 9 φπ, κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής:

οξική κυτταρίνη = νιτρική κυτταρίνη > πολυαιθεροσουλφόνη > πολυαμίδιο.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάταξη αυτή ισχύει γενικώς για τα σημαντικώς απομακρυνθέντα φπ αλλά και για τα επιμέρους κοινά απομακρυνθέντα φπ με μικρές ανακατατάξεις κυρίως για τα φπ στις μεμβράνες οξικής και νιτρικής κυτταρίνης.

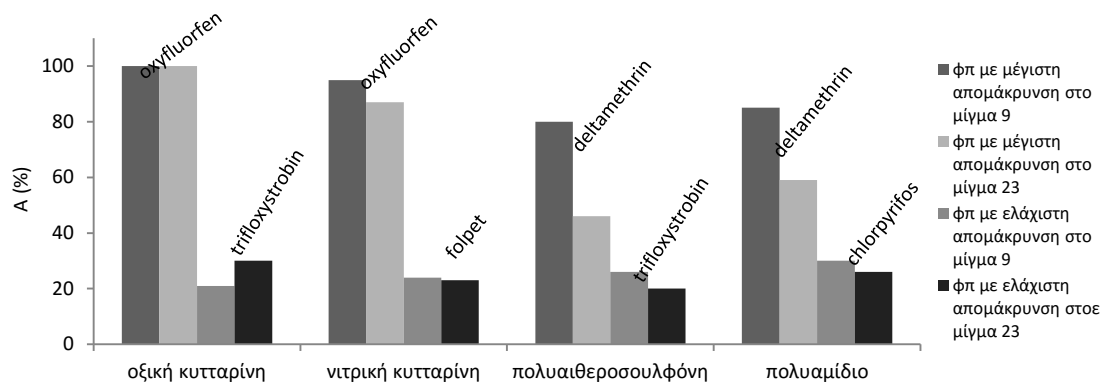
Στο Σχήμα 11.4 δίνονται συγκριτικά οι ΜΑ των φυτοφαρμάκων για το σύνολό τους αλλά και για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ από τις μεμβράνες για τα δύο μίγματα 9 και 23 καθώς και ο αριθμός των στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντων φπ.



**Σχήμα 11.4** Αποτελεσματικότητα (ΜΑ) των μεμβρανών για το σύνολο και για τα στατιστικώς σημαντικά φπ (και ο αριθμός αυτών άνωθεν της στήλης τους) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

Σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ γενικώς παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων και στο σύνολο και επιμέρους (βλ. Πίνακες 11.11-11.14). Εξαιρέση αποτελεί το φπ trifloxystrobin στις μεμβράνες οξικής και νιτρικής κυτταρίνης, το vinclozolin στην οξική κυτταρίνη και το tetradifon στη μεμβράνη πολυαμιδίου. Τη μεγαλύτερη αύξηση παρουσιάζει το deltamethrin και για τις 4 μεμβράνες.

Διαφοροποιήσεις στις Α από το μίγμα των 9 φπ διαπιστώνονται στις 4 εξεταζόμενες μεμβράνες. Τα φπ, που παρουσιάζουν μέγιστη και ελάχιστη απομάκρυνση για κάθε μεμβράνη δίνονται στο Σχήμα 11.5. Οι μεμβράνες οξικής και νιτρικής κυτταρίνης προσροφούν σε ποσοστό 100 και 95% αντιστοίχως το oxyfluorfen που δεν αποδίδεται και στις ΜΑ 60% και για τις δύο, δείχνοντας μια αύξηση της επιλεκτικότητας αυτών των μεμβρανών. Το ίδιο συμβαίνει και για το deltamethrin στις μεμβράνες πολυαιθεροσουλφόνης και πολυαμιδίου με Α 80 και 85% αντιστοίχως, όταν η ΜΑ είναι 39 και 30%.



**Σχήμα 11.5** Φυτοπροστατευτικά προϊόντα με τη μέγιστη και την ελάχιστη απομάκρυνση (A) ανά μεμβράνη μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

### 11.3 Διήθηση ερυθρού οίνου-απλά διαλύματα φπ

Διεξήχθη σειρά πειραμάτων διήθησης του ερυθρού οίνου με 2 σειρές απλών διαλυμάτων για 4 φυτοπροστατευτικά προϊόντα, επιλεγμένα από το προηγούμενο μίγμα των 9 φπ. Τα απλά διαλύματα είχαν αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L (όση και στο μίγμα των 23 και 9 φυτοφαρμάκων) και 0,9 mg/L έκαστο (όση και η συνολική στο μίγμα των 9 φπ). Τα τέσσερα φπ, που εξετάστηκαν, ήταν τα εξής: chlorpyrifos, oxyfluorfen, tetradifon και trifluralin. Οι εξετασθείσες μεμβράνες μικροδιήθησης ήταν 4 (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο). Ακολούθησε η τυπική διαδικασία διήθησης (Κεφάλαιο 6.6.2).

#### 11.3.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διήθησης του ερυθρού οίνου, εμβολιασμένου με ένα φπ (σε δύο περιεκτικότητες) με χρησιμοποίηση 4 μεμβρανών, προέκυψαν από τον αναλυτικό προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας του φπ στον οίνο.

Οι απομακρύνσεις των φπ (A) σε % κ.β. και η ικανότητα προσρόφησης για κάθε φπ (Π) κάθε μεμβράνης εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$  (εξισώσεις 8.1 και 10.2) για τα απλά διαλύματα φπ, σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ, δίνονται για τον ερυθρό οίνο στους Πίνακες 11.16-11.19. Επίσης, δίνονται οι μέσοι όροι των τεσσάρων φπ MA και MΠΠ. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

#### 11.3.2 Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Η επιλεκτικότητα για τα απλά διαλύματα στον ερυθρό οίνο είναι προφανώς μηδενική.

**Πίνακας 11.16** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΙΙΙ) της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α				ΙΙΙ							
		% κ.β.				$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$				$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$			
		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα	
		0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	9	23
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>100</b>	<b>87,67</b>	<b>87,8</b>	<b>86,6</b>	13,0	102,2	11,4	11,2	43,4	342,8	38,2	37,6
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	12,0	108,1	12,0	12,0	43,4	391,0	43,4	43,4
organochlorine	tetradifon	<b>90,89</b>	<b>94,38</b>	<b>78,6</b>	<b>76,2</b>	11,1	103,7	9,6	9,3	39,5	369,0	34,2	33,1
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>100</b>	<b>95,4</b>	<b>93,7</b>	<b>86,1</b>	12,4	106,4	11,6	10,7	43,4	373,0	40,7	37,4
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		97,72	94,36	90,03	87,23	12,1	105,1	11,2	10,8	42,4	369,0	39,1	37,9

**Πίνακας 11.17** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΙΙΙ) της μεμβράνης νιτρικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α				ΙΙΙ							
		% κ.β.				$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$				$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$			
		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα	
		0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	9	23
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>93,54</b>	<b>74,51</b>	<b>85,8</b>	<b>76,9</b>	12,1	86,9	11,1	10,0	40,6	291,3	37,3	33,4
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>97,45</b>	<b>96,24</b>	<b>95,4</b>	<b>87,1</b>	11,7	104,0	11,5	10,5	42,3	376,3	41,4	37,8
organochlorine	tetradifon	<b>72,33</b>	<b>64,77</b>	<b>84,6</b>	<b>72,1</b>	8,8	71,1	10,3	8,8	31,4	253,3	36,8	31,3
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>46,24</b>	<b>41,17</b>	<b>75,5</b>	<b>43,6</b>	5,7	45,9	9,4	5,4	20,1	161,0	32,8	18,9
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		77,39	69,17	85,33	69,93	9,6	77,0	10,6	8,7	33,6	270,5	37,1	30,4

**Πίνακας 11.18** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΙΙΙ) της μεμβράνης πολυαιθεροσουλφόνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α				ΙΙΙ							
		% κ.β.				$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$				$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$			
		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα	
		0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	9	23
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>59,87</b>	<b>54,21</b>	<b>55,6</b>	<b>38,4</b>	7,8	63,2	7,2	5,0	26,0	212,0	24,2	16,7
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>85,77</b>	<b>71,04</b>	<b>72,3</b>	<b>64,7</b>	10,3	76,8	8,7	7,8	37,3	277,8	31,4	28,1
organochlorine	tetradifon	<b>61,6</b>	<b>47,05</b>	<b>49,1</b>	<b>40,5</b>	7,5	51,7	6,0	4,9	26,8	184,0	21,3	17,6
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>62,77</b>	<b>49,82</b>	<b>50,3</b>	<b>42,5</b>	7,8	55,6	6,2	5,3	27,3	194,8	21,9	18,5
ΜΑ ή ΜΙΙΙ		67,50	55,53	56,83	46,53	8,4	61,8	7,0	5,8	29,4	217,2	24,7	20,2

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 11.19** Απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (ΜΑ και ΜΠΙ) της μεμβράνης πολυαμιδίου μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έκαστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α				ΠΙ							
		% κ.β.				$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$				$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$			
		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα		απλό		μίγμα	
0,1	0,9	9	23	0,1	0,9	0,1	0,1	0,1	0,9	0,1	0,1		
		mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
2,6-dinitroaniline	trifluralin	<b>37,36</b>	<b>19,15</b>	<b>37,6</b>	<b>34,3</b>	4,8	22,3	4,9	4,4	16,2	74,9	16,3	14,9
diphenyl ether	oxyfluorfen	<b>46,52</b>	<b>39,06</b>	<b>39,4</b>	<b>33,5</b>	5,6	42,2	4,7	4,0	20,2	152,7	17,1	14,5
organochlorine	tetradifon	<b>28,18</b>	<b>20,57</b>	<b>34,5</b>	<b>36,1</b>	3,4	22,6	4,2	4,4	12,2	80,4	15,0	15,7
organophosphorus	chlorpyrifos	<b>31,02</b>	<b>32,29</b>	<b>29,5</b>	<b>26,2</b>	3,8	36,0	3,7	3,2	13,5	126,3	12,8	11,4
ΜΑ ή ΜΠΙ		35,77	27,77	35,25	32,53	4,4	30,8	4,4	4,0	15,5	108,6	15,3	14,1

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

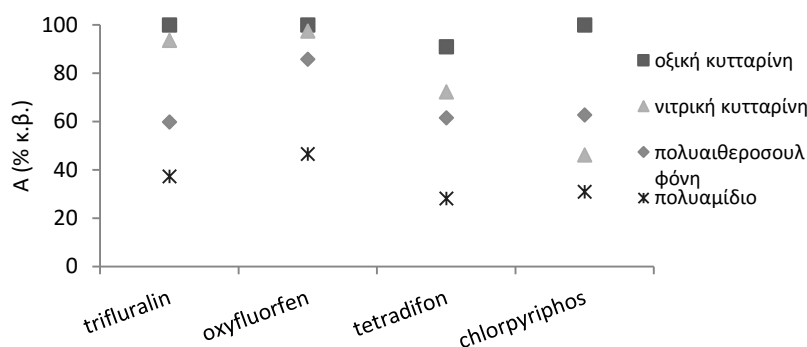
### 11.3.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

Όλα τα φυτοφάρμακα απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά σε σχέση με το μάρτυρα μετά τη διήθηση των απλών τους διαλυμάτων και στις δύο περιεκτικότητες τους (0,1 και 0,9 mg/L) με χρήση των 4 μεμβρανών (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο). Κάθε φυτοφάρμακο στο αραιότερο διάλυμά του (αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L) (πλην του tetradifon στις μεμβράνες της κυτταρίνης) παρουσιάζει μεγαλύτερη απομάκρυνση σε σύγκριση με το πυκνότερο διάλυμά του (0,9 mg/L) και για τις 4 μεμβράνες. Οι μεμβράνες με βάση τη ΜΑ (Πίν. 11.16-11.19) κατατάσσονται κατά φθίνουσα σειρά ως εξής: οξική κυτταρίνη >> νιτρική κυτταρίνη > πολυαιθεροσουλφόνη >> πολυαμίδιο.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η κατάταξη αυτή ισχύει με εξαίρεση το chlorpyrifos, το οποίο απομακρύνεται περισσότερο στην PES σε σχέση με τη CN, όπως παρατηρήθηκε και στο λευκό οίνο.

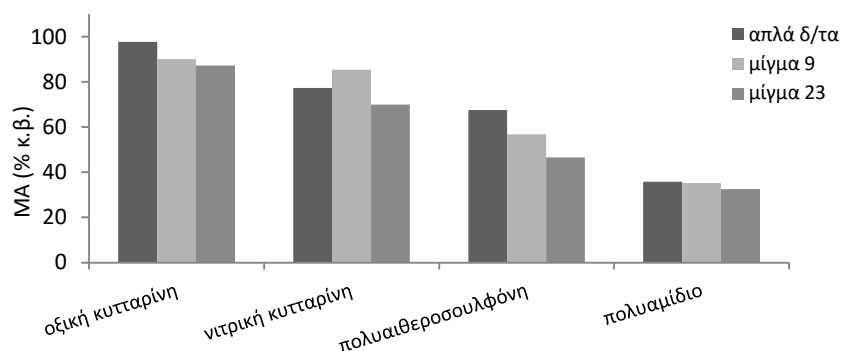
Γενικώς, κάθε φυτοφάρμακο, από τα 4 εξετασθέντα, στο αραιότερο διάλυμά του (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) στον οίνο παρουσιάζει μεγαλύτερη Α σε σύγκριση με το πυκνότερο διάλυμά του (αρχικής περιεκτικότητας 0,9 mg/L) για κάθε μεμβράνη μικροδιήθησης.

Η Α κάθε φυτοφαρμάκου των μεμβρανών από το απλό του διάλυμα (αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L) δίνεται στο Σχήμα 11.6.



**Σχήμα 11.6** Απομάκρυνση (Α) για τα 4 φπ από απλό του διάλυμα μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L)

Ο μέσος όρος των τεσσάρων απομακρύνσεων των φπ (MA % κ.β.) απεικονίζεται συγκριτικά με το μίγμα των 23 και 9 φπ στο Σχήμα 11.7.



**Σχήμα 11.7** Η μέση απομάκρυνση (MA) για τα 4 φπ από το απλό τους διάλυμα μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L)

#### 11.4 Διήθηση ερυθρού οίνου-μίγμα 5 φπ και απλά διαλύματα φπ

Διεξήχθησαν πειράματα διήθησης ερυθρού οίνου με μίγμα 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο, όση και στο μίγμα των 9 και 23 φυτοφαρμάκων) και με απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L, όση και η συνολική περιεκτικότητα στο μίγμα των 5 φυτοφαρμάκων). Τα φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν ήταν τα εξής: deltamethrin, folpet, penconazole, trifloxystrobin και vinclozolin. Χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη οξικής κυτταρίνης.

##### 11.4.1 Αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα της διήθησης του ερυθρού οίνου, εμβολιασμένου με ένα ή πέντε φπ με χρησιμοποίηση οξικής κυτταρίνης, προέκυψαν από τον αναλυτικό προσδιορισμό της υπολειπόμενης ποσότητας κάθε φπ.

Οι επιμέρους και μέσες απομακρύνσεις (A και MA % κ.β.) των φπ, η ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ και ΜΙΠ) κάθε μεμβράνης εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$ , η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΠ) εκφρασμένη σε  $g_{φπ}/cm^2_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/cm^2_{μ}$  και η χωρητικότητα (X) σε  $g_{φπ}/ε_{μ}$  ή  $mol_{φπ}/ε_{μ}$  (βλ. εξισώσεις 8.1, 10.2-10.4) για τα απλά διαλύματα και το μίγμα των 5 φπ και σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ δίνονται στον Πίνακα 11.20. Με έντονη γραφή δίνονται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα, που απομακρύνθηκαν στατιστικώς σημαντικά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05 σε σχέση με το μάρτυρα.

##### 11.4.2 Επιλεκτικότητα της μεμβράνης μικροδιήθησης

Ο αριθμός των απομακρυνθέντων φπ για την οξική κυτταρίνη στο μίγμα των 5 φπ διευρύνεται μόνο σε σχέση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ κατά 1 φπ (penconazole).

Η E (εξίσωση 10.1) για την οξική κυτταρίνη είναι μηδενική στο μίγμα των 5 φπ καθώς απομακρύνονται σημαντικά όλα τα φυτοφάρμακα, σε αντίθεση με τα μίγματα των 23 φπ (35%) και 9 φπ (11%).

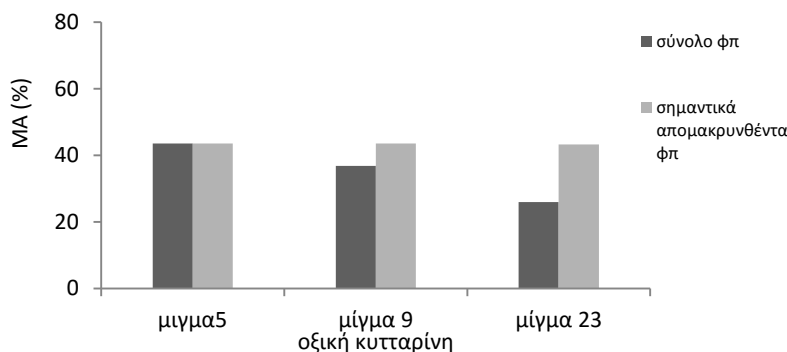
**Πίνακας 11.20** Απομάκρυνση και μέση απομάκρυνση των φπ (Α, ΜΑ), ικανότητα και μέση ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ, ΜΙΠ), συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΙΠ), χωρητικότητα (Χ) της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και τα 5 απλά διαλύματα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο), σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	Α				ΙΠ							
		% κ.β.				$(\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-10}$				$(\text{g}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}) \times 10^{-8}$			
		απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23
		0,5 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,5 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,5 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L	0,1 mg/L
azole	penconazole	4,82	<b>12,86</b>	9,8	0,0	3,7	2,0	1,5	0,0	8,5	5,6	4,2	0,0
dicarboximide	vinclozolin	<b>45,46</b>	<b>53,43</b>	<b>41,3</b>	<b>45,8</b>	34,5	8,1	6,3	7,0	79,8	23,2	18,0	19,9
n-trihalomethylthio	folpet	<b>21,38</b>	<b>37,98</b>	<b>23,7</b>	0,2	15,7	5,6	3,5	0,0	36,2	16,5	10,3	0,1
pyrethroid	deltamethrin	<b>83,31</b>	<b>79,84</b>	<b>88,4</b>	<b>54,0</b>	35,8	6,9	7,6	4,6	82,9	34,7	38,4	23,5
strobilurin analogue	trifloxystrobin	<b>26,64</b>	<b>33,88</b>	<b>20,9</b>	<b>30,0</b>	14,2	3,6	2,2	3,2	28,9	14,7	9,1	13,0
ΣΙΠ									26,1				94,7
ΜΑ ή ΜΙΠ		36,3	43,6	36,8	26,0	20,8	5,2	4,2	3,0	47,3	18,9	16,0	11,3
ΜΑ ή ΜΙΠ σημαντικά απομακρυν. φπ		44,2	43,6	43,6	43,3								
ΣΙΠ										26,2	21,1	14,8	
Χ ( $\text{g}_{\text{φπ}}/\text{ε}_{\mu}$ ή $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{ε}_{\mu}$ )										454,7	366,2	256,9	
										1643,6	1388,5	980,6	

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

### 11.4.3 Ικανότητα και χωρητικότητα των μεμβρανών μικροδιήθησης

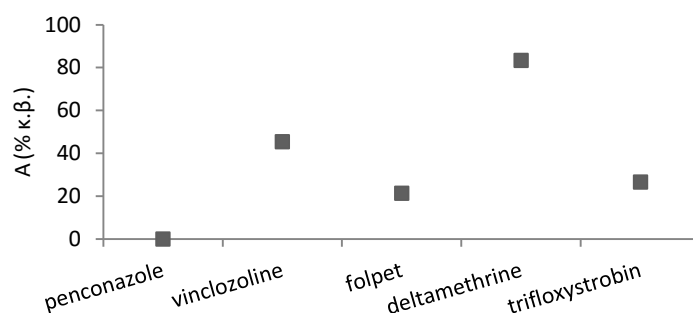
Όλα τα φυτοφάρμακα απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά μετά τη διήθηση των απλών τους διαλυμάτων (πλην του penconazole) αλλά και από το μίγμα των 5 (περιεκτικότητας 0,1 mg/L) με χρησιμοποίηση της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης. Στο Σχήμα 11.8 δίνεται η ΜΑ των φυτοφαρμάκων για το σύνολό τους αλλά και για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ στο μίγμα των 5 φπ σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ. Η Α είναι μεγαλύτερη στο μίγμα των 5 φπ σε σχέση με αυτό των 9 φπ για όλα τα φπ πλην του deltamethrin. Η CA απομακρύνει περισσότερο τα 5 φπ από το μίγμα τους σε σχέση αυτό των 23 φπ.



**Σχήμα 11.8** Αποτελεσματικότητα (ΜΑ) των μεμβρανών μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μίγμα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ



Για τα απλά διαλύματα των 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L) η σειρά απομάκρυνσής τους στην οξική κυτταρίνη δίνεται στο Σχήμα 11.9.



**Σχήμα 11.9** Απομάκρυνση (A) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με 5 απλά δ/τα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο)

## 11.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος)

### 11.5.1 Εισαγωγή

Στις επόμενες παραγράφους καταγράφεται η προσπάθεια συσχέτισης της αποτελεσματικότητας και της επιλεκτικότητας κάθε μεμβράνης στην απομάκρυνση φπ από τον ερυθρό οίνο (εμβολιασμένο με διάφορα μίγματα ή απλά διαλύματα φυτοφαρμάκων, σε ένα πολύ σύνθετο διαφασικό σύστημα) με τη χημική δομή των μεμβρανών και των φυτοφαρμάκων.

Η διήθηση, με χρησιμοποίηση 6 μεμβρανών μικροδιήθησης (οξική κυτταρίνη, νιτρική κυτταρίνη, αναγεννημένη κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη, νάιλον και πολυαμίδιο) εφαρμόστηκε για την απομάκρυνση 23 φπ από τον ερυθρό οίνο. Η αποτελεσματικότητα της συγκράτησης των φυτοφαρμάκων καθορίζεται από το σύνολο των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δομικών ομάδων των μεμβρανών και των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον του περισσότερο πολύπλοκου διαλύματος του ερυθρού οίνου σε σχέση με τον λευκό οίνο.

Στον ερυθρό οίνο μετά τη διήθηση, η παρουσία των χρωστικών (μεγαλομοριακών ενώσεων με φαινολικά υδροξύλια) και των προσμίξεων επηρεάζει γενικώς θετικά σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των πλέον υδρόφοβων φπ όλων των μεμβρανών σε σύγκριση με το λευκό οίνο σε βάρος των λιγότερο υδρόφοβων. Είναι φανερό ότι η επιφάνεια της μεμβράνης φαίνεται να καθίσταται περισσότερο υδρόφοβη όπως αποδεικνύεται με την ενίσχυση της συγκράτησης των pyrethroids (των πιο υδρόφοβων φυτοφαρμάκων) σε όλες τις μεμβράνες πιθανόν σε δευτερογενή προσρόφιση. Ενίσχυση της συγκράτησης παρατηρείται και στην ομάδα των organophosphorus στις κυτταρινούχες μεμβράνες και στο πολυαμίδιο.

Για τους μηχανισμούς συγκράτησης των φπ ισχύουν όσα αναφέρονται στην εισαγωγή της αποτελεσματικότητας της διαύγασης του ερυθρού οίνου (βλ. 9.5.1) λόγω κυρίως της παρουσίας των χρωστικών-προσμίξεων και στην εισαγωγή της διήθησης του λευκού οίνου στις ίδιες μεμβράνες (βλ. 10.5.1). Τα υδρογονοκατιόντα της οξύτητας του ερυθρού οίνου θα

εξουδετερώνουν τις τανίνες, και θα πρωτονιώνουν ηλεκτροαρνητικές θέσεις στο μόριο των φπ και στην επιφάνεια του μεμβρανών με επίπτωση στους πολικούς μηχανισμούς.

Στην παρούσα διερεύνηση, η δραστηριότητα των φπ συσχετίζεται με τις ιδιότητες των φπ (την υδατοδιαλυτότητα και τη σχέση υδροφοβικότητα προς υδροφιλικότητα κάθε μορίου δηλαδή το συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού) στο ανταγωνιστικό ή/και συνεργητικό περιβάλλον του ερυθρού οίνου μετά τη διήθηση με κάθε μεμβράνη.

### 11.5.2 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-μίγμα 23 φπ)

Για την ερμηνεία τόσο της συνολικής όσο και των επί μέρους απομακρύνσεων των 23 φπ από τον ερυθρό οίνο με κάθε μία από τις εξετασθείσες μεμβράνες σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, είναι αναγκαία η εξέταση της χημικής δομής και των ιδιοτήτων κάθε οργανικού μορίου ή ομάδας μορίων φπ σε συνδυασμό με τη χημική δομή και τα τεχνικά χαρακτηριστικά της μεμβράνης.

#### 11.5.2.1 Οξική κυτταρίνη

Η οξική κυτταρίνη έχει MA 62%, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ σε σχέση με το μάρτυρα, με πολύ υψηλή διακύμανση 21-100%, επιλεκτικότητα σε 15 από τα 23 φυτοφάρμακα και 8 από τις 12 ομάδες. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται, κυμαίνεται από 3-6,3 η υδατοδιαλυτότητα κάτω από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 284-505. Τα 8 φπ, που δεν απομακρύνονται σημαντικά, είναι τα folpet και kresoxim-methyl και όσα ανήκουν στις ομάδες anilide, azoles, benzonitrile και pyrimidines με σχετικά υψηλή διαλυτότητα σε συνδυασμό με μικρότερη υδροφοβικότητα ( $\log K_{ow} < 3,9$ ).

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 11.21 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ).

Η σειρά κατάταξης των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 11.4) με βάση την MA (% κ.β.) από τη μεμβράνη οξικής κυτταρίνης στον ερυθρό οίνο γενικώς είναι:

diphenyl ether (100%)> organophosphorus (93%)> 2,6-dinitroaniline (87%)> organochlorine πλην lindane (85%) > pyrethroids (57%).

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει και για την ικανότητα προσρόφησης φπ ( $\text{III mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) της μεμβράνης. Με βάση τη σειρά αυτή προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια πολύ μεγάλη απομάκρυνση (MA 90%) φπ (κατηγορία Α) γενικώς θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μέτρια έως μικρή υδατοδιαλυτότητα, πλην του πολύ υδατοδιαλυτού και πολύ υδρόφοβου bromophos (Πίνακας 11.22 και Σχήμα 11.10). Είναι προφανές, ότι τα φπ με μικρές τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν ελάχιστες έως μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Δ). Επίσης, τα φπ με υψηλές τιμές  $\log K_{ow}$  και πολύ μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Β, pyrethroids) εμφανίζουν μέτριες (MA 57%) απομακρύνσεις. Τέλος, γενικώς μικρές τιμές απομάκρυνσης (MA 32%) παρουσιάζουν τα φπ με μέτριο  $\log K_{ow}$  και μέτριες υδατοδιαλυτότητες (κατηγορία Γ). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει. Επίσης, γενικώς ισχύει, χωρίς αναλογικότητα και για τα

μέλη κάθε ομάδας (π.χ. organophosphorus). Έτσι το chlorpyrifos έχει υψηλή A 86%, με υδατοδιαλυτότητα 1,4 mg/L και  $\log K_{ow}=4,7$ , μειωμένη όμως σε σχέση με το bromophos 100%, με υδατοδιαλυτότητα 40 mg/L και  $\log K_{ow}=5,68$ .

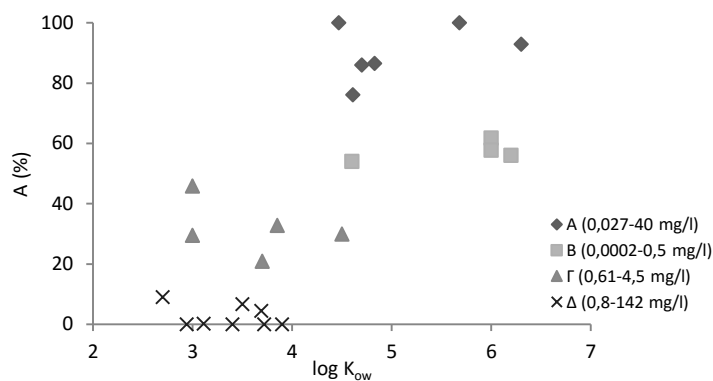
**Πίνακας 11.21** Ιδιότητες, απομάκρυνση (A) και ικανότητα προσρόφησης (ΠΙ) των φπ μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη οξικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			A	ΠΙ
		$\log K_{ow}$	στο νερό (mg/L)	MB	(% κ.β.)	$\text{mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\mu}$ ( $\times 10^{-10}$ )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	6,7	0,96
	hexaconazole	3,9	17	314,2	0	0
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0	0
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	9,03	2,28
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	<b>29,53</b>	4,52
	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>45,84</b>	6,96
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>86,59</b>	11,22
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>100</b>	12,01
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	<b>20,92</b>	2,73
	folpet	3,11	0,8	296,6	0,18	0,03
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>92,92</b>	11,06
	lindane	3,85	7,3	290,8	<b>32,81</b>	4,90
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>76,19</b>	9,30
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>100</b>	11,87
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>86,06</b>	10,66
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>61,8</b>	6,35
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>57,75</b>	5,78
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>54,03</b>	4,65
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>56,12</b>	5,40
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	4,5	0,59
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	0	0
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>29,96</b>	3,19

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

**Πίνακας 11.22** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη οξικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	>76	6	4,5-6,3	0,027-40	335-366
B	54-62 (pyrethroids)	4	4,6-6,2	0,0002-0,5	423-505
Γ	21-46	5	3-4,5	0,61-4,5	286-408
Δ	<9	8	2,7-3,9	0,8-142	172-331



**Σχήμα 11.10** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη οξικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο (MA 53%), η οξική κυτταρίνη έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στον ερυθρό οίνο με 62% για τα 15 κοινά φπ. Διαπιστώνεται ότι οι 4 κυριότερες ομάδες φπ είναι ίδιες στους δύο οίνους με απομακρύνσεις γενικώς υψηλότερες στον ερυθρό οίνο αλλά πάντοτε της ίδιας τάξης μεγέθους, ενώ η σειρά κατάταξης των ομάδων φπ είναι λίγο διαφοροποιημένη. Ειδικότερα, η κατηγορία A των φπ με υψηλές απομακρύνσεις (υψηλότερες στον ερυθρό αλλά της ίδιας γενικώς τάξης μεγέθους) και η κατηγορία Δ με μικρές απομακρύνσεις (μικρότερες στον ερυθρό αλλά της ίδιας γενικώς τάξης μεγέθους), περιλαμβάνουν τα ίδια φπ και στους δύο οίνους. Σημαντική αναβάθμιση παρουσιάζουν τα υδρόφοβα pyrethroids στην κατηγορία B (από τη Γ στο λευκό οίνο) εκτοπίζοντας στη Γ κατηγορία (από τη B στο λευκό) τα φπ με μέτριες τιμές  $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητας (Σχήμα 11.).

Όσον αφορά τους μηχανισμούς τους αναπτυσσόμενους μεταξύ των φπ και της μεμβράνης της οξικής κυτταρίνης, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, ισχύουν γενικώς όσα αναφέρονται στο λευκό οίνο για τη μεμβράνη της οξικής κυτταρίνης (βλ. 10.5.2.1) και στην εισαγωγή (βλ. 11.5.1) με τις διαφοροποιήσεις να οφείλονται κυρίως στην κατά προτεραιότητα προσρόφηση των χρωστικών (βλ. 9.5.2). Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι μηχανισμοί αυτοί θα είναι σύνθετοι (υδρόφοβοι δεσμοί, van der Waals, πολικοί μηχανισμοί, δεσμοί υδρογόνου κλπ.) και θα αναπτύσσονται όχι μόνον μεταξύ φπ-οξικής κυτταρίνης αλλά και μεταξύ προσροφημένων χρωστικών-φπ. Η ανάπτυξη έντονων ανταγωνιστικών δράσεων στο μίγμα των 23 φπ αποδεικνύεται από την αύξηση των απομακρύνσεων των φπ σχεδόν όλων των ομάδων στα αραιότερα και κυρίως στα απλά τους διαλύματα με την ίδια αρχική περιεκτικότητα κάθε φπ. Μικρός αριθμός κυρίως υδρόφιλων φπ λόγω συνεργετικής δράσης εμφανίζει μικρή αύξηση της απομάκρυνσης στο μίγμα των 23φπ. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα ενοείται θερμοδυναμικά, επειδή τα πιο υδρόφοβα αυξάνουν περισσότερο την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος και κατά συνέπεια η αποβολή τους συνεπάγεται τη μείωσή της.

#### Ειδικότερα

- Πολύ υψηλή απομάκρυνση παρουσιάζουν 6 φπ (κατηγορία A με MA 90% στον ερυθρό οίνο έναντι 84% στο λευκό). Πρόκειται για τα ίδια υδρόφοβα (αλλά πολικά) φπ και στους 2 οίνους δηλαδή τα bromophos, chlorpyrifos, oxyfluorfen, trifluralin, tetradifon και aldrin. Συγκεκριμένα πιθανολογείται ότι τα ανωτέρω φπ και στον ερυθρό οίνο όπως και στο λευκό σχηματίζουν πρωτογενείς ισχυρούς (υδρόφοβους ή πολικούς) δεσμούς με την οξική κυτταρίνη και ότι οι χρωστικές δρουν είτε συνεργετικά (π.χ. με δευτερογενή προσρόφηση των φπ στις

προσροφημένες χρωστικές) ενισχύοντας την ήδη υψηλή απομάκρυνση των περισσοτέρων (4 από τα 6 φπ) είτε δρουν ανταγωνιστικά (σε 2 από τα 6 φπ) περιορίζοντας σε μικρό βαθμό την απομάκρυνσή τους. Λεπτομερέστερη περιγραφή για το είδος των δεσμών μεταξύ των ανωτέρω φπ και της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης στο λευκό οίνο δίνεται στην παράγραφο 10.5.2.1. Ο ισχυρισμός της ανάπτυξης ισχυρών μηχανισμών συγκράτησης των ανωτέρω φπ στην οξική κυτταρίνη επιβεβαιώνεται στα αραιότερα και στα απλά διαλύματά τους στον ερυθρό οίνο. Έτσι, τα chlorpyrifos, oxyfluorfen, trifluralin και tetradifon παρουσιάζουν στα απλά διαλύματα αυξημένες και πολύ υψηλές τιμές A 100, 100, 100 και 91% αντιστοίχως έναντι 86, 100, 87 και 76% αντιστοίχως στο μίγμα των 23 φπ (βλ. Πίνακα 11.34) αποκαλύπτοντας ταυτόχρονα και τον ανταγωνισμό μεταξύ των φπ στο μίγμα των 23 φπ.

- Η σχετικά υψηλή απομάκρυνση (MA 57%) των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids στον ερυθρό οίνο έναντι MA 22% στο λευκό, αποκαλύπτει ότι ο υδρόφοβος κυρίως μηχανισμός φαίνεται να είναι σχετικά ισχυρός στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Η αυξημένη απομάκρυνση του deltamethrin στο αραιότερο και κυρίως στο απλό του διάλυμα (A 83%) σε σχέση με το μίγμα των 23 φπ (A 54%) επιβεβαιώνει την ανάπτυξη ισχυρής έντασης υδρόφοβων κυρίως δεσμών στο μη ανταγωνιστικό περιβάλλον του ερυθρού οίνου. Η σημαντική συγκράτηση των pyrethroids στον ερυθρό οίνο είναι δυνατόν να εξηγηθεί με την υπόθεση της κατά προτεραιότητα προσρόφησης των μεγαλομοριακών χρωστικών-προσμίξεων στην οξική κυτταρίνη (κυρίως με υδρόφοβους δεσμούς και πολικούς δεσμούς λόγω των φαινολικών υδροξυλίων τους). Έτσι, δημιουργείται ένα υδρόφοβο στρώμα στην επιφάνεια της κυτταρίνης, όπου προσροφώνται με υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις κατά προτίμηση τα υδρόφοβα φπ (pyrethroids). Με τον ίδιο μηχανισμό της δευτερογενούς προσρόφησης των pyrethroids εξηγείται η υψηλή απομάκρυνσή του deltamethrin (A 83%) από τα απλά διαλύματα του ερυθρού οίνου σε σχέση με εκείνα του λευκού (A 66%).
- Η πολύ μικρή απομάκρυνση (A<9%) ενός σημαντικού αριθμού φπ (8) με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρό σχετικά  $\log K_{ow}$  (σχετικά μικρότερη υδροφοβικότητα) εξηγείται με τη μεγάλη συγγένεια των ενώσεων αυτών με το νερό (π.χ. folpet, penconazole με μηδενική A στο μίγμα των 23 φπ), η οποία υπερισχύει της δημιουργίας αντίστοιχων δεσμών με τις ομάδες της οξικής κυτταρίνης, στις συνθήκες του έντονου ανταγωνισμού. Σε σύγκριση με το λευκό (MA 8,3%) η απομάκρυνση των 8 φπ στον ερυθρό οίνο είναι μικρότερη (2,5%). Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει ότι η μεγαλύτερη συγκράτηση των υδρόφοβων φπ γίνεται εις βάρος των πιο υδρόφιλων. Η δυνατότητα των ενώσεων αυτών για δημιουργία ασθενών δεσμών με την οξική κυτταρίνη στον ερυθρό οίνο επιβεβαιώνεται και στα απλά τους διαλύματα (π.χ. folpet, penconazole με A 21% και 5% αντιστοίχως) δηλαδή σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον όπως φαίνεται στον Πίνακα 11.35.
- Η μέτρια απομάκρυνση ορισμένων φπ στον ερυθρό οίνο στο μίγμα των 23 φπ (π.χ. vinclozolin με A 46%, έναντι 55% του λευκού, trifloxystrobin με A 30% έναντι 38% του λευκού) φανερώνει τη μέτρια δυνατότητά τους για δημιουργία πολικών ή/και υδρόφοβων δεσμών λόγω της παρουσίας υδρόφιλων και πολικών στοιχείων στο μόριό τους (π.χ. καρβονύλια, αλογονωμένοι αρωματικοί δακτύλιοι, ακόρεστο N κλπ.) πρωτογενώς ή/και δευτερογενώς με την οξική κυτταρίνη στο όξινο περιβάλλον του οίνου. Η απομάκρυνση των ανωτέρω φπ στον ερυθρό οίνο μειώνεται λόγω του ανταγωνισμού των χρωστικών. Η υψηλή διαλυτότητά τους δείχνει και τη συγγενείά τους προς την υδατική φάση. Η αυξημένη αλλά μέτρια απομάκρυνση των ενώσεων αυτών (π.χ. vinclozolin με A 46% και trifloxystrobin με A 27%,) στο απλό τους διάλυμα επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό για την μέτρια ένταση και έκταση των μηχανισμών σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον (και μάλιστα στην περίπτωση του vinclozolin την πολύ μικρή φαινόμενη επίδραση του ανταγωνισμού).

Συνοψίζοντας, φαίνεται ότι η  $X_{\mu}$  της οξικής κυτταρίνης στον ερυθρό οίνο ( $115 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) να είναι της ίδιας τάξης μεγέθους (παρά τη μικρή αύξηση) με το λευκό ( $111 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) (Πίνακες 10.10 και 11.10) και παρά τις μεγάλες διαφοροποιήσεις στις επιμέρους προσροφήσεις των φυτοφαρμάκων. Ειδικότερα, η μεγαλύτερη συγκράτηση των πιο υδρόφοβων γίνεται εις βάρος κυρίως των πιο υδρόφιλων φπ (ανταγωνιστική δράση). Πιθανόν αυτό να σημαίνει ότι προσεγγίζεται η οριακή αποτελεσματικότητα προσρόφησης της μεμβράνης πέραν του συγκεκριμένου μίγματος. Η δευτερογενής προσρόφηση θα γίνεται μεταξύ των έγχρωμων συστατικών και των κυρίως πλέον υδρόφοβων φπ (π.χ. pyrethroids). Λόγω της πολυπλοκότητας των μορίων των φπ και των έγχρωμων μεγαλομοριακών ενώσεων και των πολλών αναπτυσσόμενων μηχανισμών, αναμένονται πολύπλοκες διατάξεις των φπ στην διεπιφάνεια και πλησίον αυτής.

#### 11.5.2.2 Νιτρική κυτταρίνη

Η νιτρική κυτταρίνη έχει MA 38%, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, με υψηλή διακύμανση 9-87%, επιλεκτικότητα σε 22 από τα 23 φυτοφάρμακα και σε όλες τις ομάδες των φπ. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται, κυμαίνεται από 2,7-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-142 mg/L και τα μοριακά βάρη από 172-505. Το μοναδικό φπ, το οποίο δεν απομακρύνεται σημαντικά, είναι το penconazole.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης νιτρικής κυτταρίνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 11.23 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

Η σειρά κατάταξης (με βάση την MA) των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 11.5) στον ερυθρό οίνο από τη μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης γενικώς είναι:

diphenyl ether (87%)> 2,6 dinitroaniline (77%)> organochlorine *πλην lindane* (73%)> organophosphorus (53%)> pyrethroid (46%).

Η ίδια σειρά κατάταξης ισχύει και για την ΠΙ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) των φπ. Στον ερυθρό οίνο η νιτρική κυτταρίνη (με MA 38%) υστερεί της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης (62%) για τα 15 κοινά τους φπ, που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά, και αυτή η μείωση ισχύει και για κάθε φπ ξεχωριστά (πλην του dichlofluanid). Ωστόσο, οι 5 κυριότερες ομάδες φπ με τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης αλλά σε μικρότερα ποσοστά είναι ίδιες με εκείνης της οξικής κυτταρίνης. Η σειρά κατάταξης των ομάδων στη CN διαφοροποιείται μερικώς σε σχέση με τη μεμβράνη CA στον ερυθρό οίνο. Επίσης διαπιστώνεται στον ερυθρό οίνο, ότι η CN έχει συνολικά μικρότερη ΣΠ, δηλαδή  $104 \times 10^{-10}$  έναντι  $115 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  της οξικής κυτταρίνης (Πίνακας 11.10). Η διαφορά μεταξύ των δύο φίλτρων εξηγείται κυρίως με την παρουσία της νιτρομάδας έναντι της καρβονυλομάδας, που επηρεάζει τους μηχανισμούς συγκράτησης (βλ. 10.5.2.2), στο περιβάλλον όμως του ερυθρού οίνου.

**Πίνακας 11.23** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) των φπ μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο).

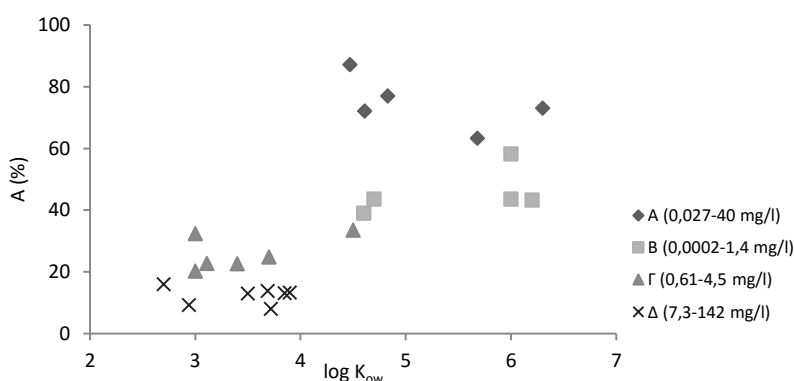
ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			A	ΙΙΙ
		log K <sub>ow</sub>	στο νερό (mg/L)	MB	(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> (x10 <sup>-10</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	<b>12,98</b>	1,87
	hexaconazole	3,9	17	314,2	<b>13,27</b>	1,83
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	<b>9,2</b>	1,38
	penconazole	3,72	73	284,2	7,98	1,22
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	<b>15,98</b>	4,04
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	<b>20,27</b>	3,10
	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>32,39</b>	4,92
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>76,94</b>	9,97
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>87,11</b>	10,46
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	<b>24,75</b>	3,23
	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>22,7</b>	3,33
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>73,01</b>	8,69
	lindane	3,85	7,3	290,8	<b>13,04</b>	1,95
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>72,08</b>	8,80
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>63,25</b>	7,51
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>43,57</b>	5,40
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>58,17</b>	5,98
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>43,61</b>	4,36
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>38,98</b>	3,35
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>43,3</b>	4,17
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	<b>13,76</b>	1,80
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	<b>22,65</b>	3,14
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>33,52</b>	3,57

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Γενικώς, ισχύουν οι ίδιες παρατηρήσεις που αναφέρθηκαν στην οξική κυτταρίνη. Με βάση τη σειρά αυτή προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια πολύ υψηλή απομάκρυνση (ΜΑ 75%) φπ (κατηγορία Α) γενικώς θα πρέπει ο log K<sub>ow</sub> να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με μικρή υδατοδιαλυτότητα, πλην του πολύ υδατοδιαλυτού και πολύ υδρόφοβου bromophos Πίνακας 11.24 και Σχήμα 11.11). Τα φπ με μικρές τιμές log K<sub>ow</sub> και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μικρές απομακρύνσεις (ΜΑ 12%) (κατηγορία Δ). Επίσης, τα φπ με πολύ υψηλές τιμές log K<sub>ow</sub> και μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Β, pyrethroids και chlorpyrifos) εμφανίζουν μέτριες απομακρύνσεις (ΜΑ 46%). Τέλος, μικρές τιμές απομάκρυνσης (26%) παρουσιάζουν τα φπ με μικρό έως μέτριο log K<sub>ow</sub> και μέτριες υδατοδιαλυτότητες (κατηγορία Γ). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι γενικώς στις κατηγορίες Α έως Δ ανήκουν τα ίδια φπ και στις δύο μεμβράνες με την κυριότερη διαφορά να εστιάζεται στα organophosphorus τα οποία υποβαθμίζονται στη Β (ΜΑ 53%) κατηγορία έναντι της Α (ΜΑ 93%) στην οξική κυτταρίνη. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ανωτέρω παρατήρηση για την απομάκρυνση κάθε φπ μπορεί να διαφέρει ανάλογα με τη χημική του δομή και την ομάδα φπ, στην οποία ανήκει.

**Πίνακας 11.24** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	log K <sub>ow</sub>	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	63-87	5	4,5-6,3	0,027-40	335-366
B	39-58 (pyrethroids και chlorpyrifos)	5	4,6-6,2	0,0002-1,4	351-505
Γ	20-34	6	3-4,5	0,61-4,5	284-408
Δ	<16	7	2,7-3,9	7,3-142	172-331



**Σχήμα 11.11** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους (log K<sub>ow</sub> και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο (MA 37%), η νιτρική κυτταρίνη έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στον ερυθρό οίνο (47%) για τα 16 κοινά τους φπ. Διαπιστώνεται, επίσης, ότι η σειρά κατάταξης των ομάδων φπ σε σύγκριση με το λευκό οίνο μεταβάλλεται, όμως οι ομάδες, που δείχνουν σχετικά υψηλές απομακρύνσεις, είναι οι ίδιες και στους δύο οίνους. Η ενίσχυση της συγκράτησης των φπ στον ερυθρό οίνο ερμηνεύεται με την κατά προτεραιότητα συγκράτηση των χρωστικών, οι οποίες δημιουργούν στρώμα μεγαλύτερης υδροφοβικότητας πάνω στο φίλτρο για μεγαλύτερες επιλεκτικά προσροφήσεις σε σχέση με το λευκό οίνο (βλ. 10.5.2.2). Τα υδρόφοβα pyrethroids κάνουν εντυπωσιακή την εμφάνισή τους όπως διαπιστώνεται και στη μεμβράνη CA.

Όσον αφορά τους μηχανισμούς τους αναπτυσσόμενους μεταξύ των φπ και της μεμβράνης της νιτρικής κυτταρίνης, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, ισχύουν γενικώς όσα αναφέρονται στο λευκό οίνο για τη μεμβράνη της νιτρικής κυτταρίνης (10.5.2.2) με τις διαφοροποιήσεις να οφείλονται στην κατά προτεραιότητα προσρόφιση των χρωστικών (βλ. 9.5.2 και 11.5.1). Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι μηχανισμοί αυτοί θα είναι σύνθετοι (υδρόφοβοι δεσμοί, δεσμοί van der Waals, πολικοί μηχανισμοί, δεσμοί υδρογόνου κλπ.) πρωτογενείς ή δευτερογενείς και θα αναπτύσσονται όχι μόνον μεταξύ φπ-νιτρικής κυτταρίνης αλλά και μεταξύ προσροφημένων χρωστικών-φπ. Η ανάπτυξη έντονων ανταγωνιστικών δράσεων στο μίγμα των 23 φπ αποδεικνύεται από την αύξηση των απομακρύνσεων των φπ σχεδόν όλων των ομάδων στα αραιότερα και κυρίως στα απλά τους διαλύματα με την ίδια αρχική περιεκτικότητα κάθε φπ. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα εννοείται θερμοδυναμικά, επειδή τα πιο υδρόφοβα αυξάνουν περισσότερο την ελεύθερη ενέργεια του



συστήματος και κατά συνέπεια η αποβολή τους συνεπάγεται τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Ειδικότερα,

- Πολύ υψηλή απομάκρυνση παρουσιάζουν 6 φπ (κατηγορία Α-5φπ και Β- το chlorpyrifos με MA 69% στον ερυθρό οίνο έναντι 66% στο λευκό). Πρόκειται για τα ίδια υδρόφοβα (αλλά πολικά) φπ και στους 2 οίνους δηλαδή τα bromophos, chlorpyrifos oxyfluorfen, trifluralin, tetradifon και aldrin. Συγκεκριμένα πιθανολογείται ότι τα ανωτέρω φπ και στον ερυθρό οίνο όπως και στο λευκό σχηματίζουν πρωτογενείς ισχυρούς (υδρόφοβους και πολικούς δεσμούς) με τη νιτρική κυτταρίνη και ότι οι χρωστικές δρουν είτε συνεργετικά (π.χ. με δευτερογενή προσρόφηση των φπ) ενισχύοντας την ήδη υψηλή απομάκρυνση ορισμένων φπ (2 από τα 5 φπ) είτε δρουν ανταγωνιστικά (σε 3 από τα 5 φπ) περιορίζοντας σε μικρό βαθμό την απομάκρυνσή τους. Λεπτομερέστερη περιγραφή για το είδος των δεσμών μεταξύ των ανωτέρω φπ και της μεμβράνης νιτρικής κυτταρίνης στο λευκό οίνο δίνεται στην παράγραφο 10.5.2.2. Ο ισχυρισμός της ανάπτυξης ισχυρών μηχανισμών συγκράτησης των ανωτέρω φπ στη νιτρική κυτταρίνη επιβεβαιώνεται στα αραιότερα και στα απλά διαλύματά τους. Έτσι, τα oxyfluorfen, trifluralin και tetradifon παρουσιάζουν στα απλά διαλύματα αυξημένες και πολύ υψηλές τιμές A 97, 94 και 72% αντιστοίχως, έναντι 87, 77 και 72% αντιστοίχως στο μίγμα των 23 φπ (βλ. Πίνακα 11.34), αποκαλύπτοντας ταυτόχρονα και τον ανταγωνισμό μεταξύ των φπ. Η μεγάλη μείωση των organophosphorus στη νιτρική σε σχέση με την οξική κυτταρίνη οφείλεται στη μικρότερη δυνατότητα ανάπτυξης δεσμών με τη νιτρική κυτταρίνη και επιβεβαιώνεται στα απλά τους διαλύματα στις δύο μεμβράνες (το chlorpyrifos έχει A 46% στη CN έναντι 100% στη CA). Επίσης, το chlorpyrifos στο απλό του διάλυμα έχει A 46%, έναντι 44% στο μίγμα των 23 φπ, συμπεριφορά που αποδεικνύει το σχηματισμό μέτριας έντασης δεσμών με τη νιτρική κυτταρίνη ακόμη και σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον, οι οποίοι δεσμοί φαίνεται να μην επηρεάζονται από τον ανταγωνισμό.
- Η μέτρια απομάκρυνση (MA 46%) των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids στον ερυθρό οίνο έναντι MA 21% στο λευκό, αποκαλύπτει ότι ο υδρόφοβος κυρίως μηχανισμός φαίνεται να είναι σχετικά ισχυρός (ασθενέστερος όμως από εκείνο της οξικής κυτταρίνης) στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Η σημαντική συγκράτηση των pyrethroids στον ερυθρό οίνο εξηγείται με την υπόθεση της κατά προτεραιότητα προσρόφησης των χρωστικών-προσμίξεων στη νιτρική κυτταρίνη, όπου αυτά προσροφώνται δευτερογενώς η οποία, όμως, είναι μικρότερη από την αντίστοιχη της οξικής κυτταρίνης. Έτσι, εκτιμάται ότι δημιουργείται ένα υδρόφοβο στρώμα στην επιφάνεια της κυτταρίνης, όπου προσροφώνται με υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις κατά προτίμηση τα υδρόφοβα φπ (pyrethroids).
- Η πολύ μικρή απομάκρυνση (A<16%) ενός σημαντικού αριθμού φπ (7) με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρό σχετικά log K<sub>ow</sub> (σχετικά μικρότερη υδροφοβικότητά ) εξηγείται με τη μεγάλη συγγένεια (δεσμοί υδρογόνου σε μεγάλη ένταση και έκταση) των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερσχύει της δημιουργίας δεσμών συγκράτησης στην επιφάνεια της νιτρικής κυτταρίνης, στις συνθήκες του έντονου ανταγωνισμού. Η αύξηση της προσρόφησης των πιο υδρόφιλων φπ με μικρές A στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό φανερώνει την συνεργετική δράση των χρωστικών και πιθανολογεί τη μικρή δευτερογενή τους προσρόφηση.
- Η μέτρια απομάκρυνση ορισμένων φπ στον ερυθρό οίνο στο μίγμα των 23 φπ (π.χ. vinclozolin με A 32%, έναντι 24% του λευκού, trifloxystrobin με A 34% έναντι 22% του λευκού) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους και στους δύο οίνους και φανερώνει τη μικρή δυνατότητά τους για δημιουργία πολικών δεσμών λόγω της παρουσίας υδρόφιλων και πολικών στοιχείων στο μόριό τους (π.χ. καρβονύλια, αλογονωμένοι αρωματικοί δακτύλιοι, ακόρεστο N

κλπ.) με τη νιτρική κυτταρίνη στο περιβάλλον του όξινου ερυθρού οίνου. Η υψηλή διαλυτότητά τους δείχνει και τη συγγενείά τους προς την υδατική φάση.

- Συνοψίζοντας, φαίνεται πως η ΣΠΠ της μεμβράνης της νιτρικής κυτταρίνης στον ερυθρό οίνο ( $104 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) είναι αρκετά αυξημένη σε σχέση με το λευκό ( $76 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) (Πίνακες 10.10 και 11.10) με διαφοροποιήσεις στις επιμέρους προσροφήσεις των φυτοφαρμάκων και με επιλεκτικότητα στην απομάκρυνση των πιο υδρόφοβων φπ. Ειδικότερα, η επίδραση των χρωστικών έχει είτε ανταγωνιστικό είτε συνεργετικό χαρακτήρα (π.χ. σημαντική αύξηση των pyrethroids) στη συγκράτηση των φπ.

Συνεπώς παρατηρείται αύξηση της αποτελεσματικότητας (κυρίως στα υδρόφοβα φπ) της μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό. Η αποτελεσματικότητα της νιτρικής κυτταρίνης είναι γενικώς υποβαθμισμένη σε σχέση με την οξική κυτταρίνη αλλά διατηρεί τη δεύτερη θέση που είχε στο λευκό οίνο, δηλαδή με βάση τη MA ισχύει η κατάταξη: νιτρική κυτταρίνη < οξική κυτταρίνη.

### 11.5.2.3 Αναγεννημένη κυτταρίνη

Η αναγεννημένη κυτταρίνη έχει μέση απομάκρυνση, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, 38% (με υψηλή διακύμανση 11-86%) επιλεκτικότητα σε 19 από τα 23 φυτοφάρμακα και σε 11 από τις 12 ομάδες των φπ. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ, που απομακρύνονται, κυμαίνεται από 2,7-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-142 mg/L και τα μοριακά βάρη από 172-505. Τα 4 φπ, που δεν απομακρύνονται σημαντικά, ανήκουν στις ομάδες anilides, azoles και το folpet και έχουν σχετικά μικρό  $\log K_{ow}$ .

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης αναγεννημένης κυτταρίνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 11.25 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

Η σειρά κατάταξης (με βάση την MA) των κυριότερων ομάδων φπ στον ερυθρό οίνο (βλ. Πίνακα 11.6) από τη μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης γενικώς είναι:

pyrethroid (64%) > organochlorine *πλην lindane* (63%) > 2,6 dinitroaniline (56%) > diphenyl ether (44%) > organophosphorus (41%).

Η σειρά κατάταξης διαφοροποιείται για την ΠΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) των φπ καθώς το trifluralin έρχεται δεύτερο μετά τα organochlorines (πλην του lindane) στην προσρόφηση. Σε σύγκριση με τις μεμβράνες οξικής και νιτρικής κυτταρίνης στον ερυθρό οίνο, η σειρά κατάταξης των ομάδων στην RC διαφοροποιείται, ωστόσο εμφανίζονται οι 5 κυριότερες ομάδες με γενικώς μικρότερα ποσοστά (πλην των pyrethroids και μερικώς του aldrin) λόγω της διαφορετικής δομής και συμπεριφοράς των μεμβρανών κυτταρίνης (βλ. 10.5.2.3). Στον ερυθρό οίνο, η RC (με MA 44%) υστερεί της μεμβράνης CA (62%) για τα 15 κοινά φπ, που απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά. Η RC (38%) υστερεί και της CN (41%) για τα 19 κοινά φπ. Ωστόσο, σε ορισμένα πολύ υδρόφοβα φπ, όπως στα pyrethroids η απομάκρυνση είναι μεγαλύτερη στην αναγεννημένη κυτταρίνη (65%) έναντι της οξικής κυτταρίνης (57%) και της νιτρικής κυτταρίνης (46%). Επίσης, το πολύ υδρόφοβο aldrin παρουσιάζει Α 86% έναντι 93% και 73% της οξικής και νιτρικής κυτταρίνης αντιστοίχως. Επιπροσθέτως, διαπιστώνεται ότι η αναγεννημένη κυτταρίνη έχει μικρότερη ΣΠΠ, δηλαδή  $91 \times 10^{-10}$  έναντι  $114 \times 10^{-10}$  και  $104 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  της οξικής και νιτρικής κυτταρίνης αντιστοίχως (Πίνακας 11.10).

**Πίνακας 11.25** Ιδιότητες, απομάκρυνση (A) και ικανότητα προσρόφησης (III) των φπ μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			A	III
		log K <sub>ow</sub>	στο νερό (mg/L)	MB	(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> (x10 <sup>-10</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	9,98	1,43
	hexaconazole	3,9	17	314,2	7,82	1,08
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	<b>18,99</b>	2,86
	penconazole	3,72	73	284,2	<b>11,93</b>	1,82
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	<b>13,92</b>	3,52
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	11,29	1,73
	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>17,15</b>	2,60
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>55,73</b>	7,22
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>43,83</b>	5,26
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	<b>12,27</b>	1,60
	folpet	3,11	0,8	296,6	11,02	1,61
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>86,05</b>	10,24
	lindane	3,85	7,3	290,8	<b>22,77</b>	3,40
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>39,05</b>	4,77
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>40,31</b>	4,78
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>42,3</b>	5,24
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>73,65</b>	7,57
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>61,81</b>	6,18
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>55,79</b>	4,80
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>67,78</b>	6,52
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	<b>12,94</b>	1,70
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	<b>17,35</b>	2,41
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>26,75</b>	2,85

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

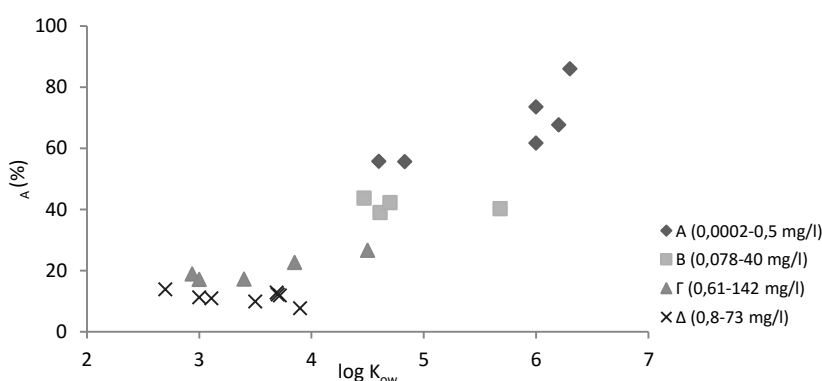
Με βάση τη σειρά αυτή προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια υψηλή απομάκρυνση (MA 67%) φπ (κατηγορία A) γενικώς θα πρέπει ο log K<sub>ow</sub> να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα. Πίνακας 11.26 και Σχήμα 11.12). Τα φπ με μικρές τιμές log K<sub>ow</sub> και μεγάλες τιμές υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μικρές απομακρύνσεις (MA 11%) (κατηγορία Δ). Επίσης, τα φπ με υψηλές τιμές log K<sub>ow</sub> και μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας, πλην του πολύ υδατοδιαλυτού και πολύ υδρόφοβου bromophos (κατηγορία B) εμφανίζουν μέτριες απομακρύνσεις (MA 41%). Τέλος, χαμηλές τιμές απομάκρυνσης (MA 21%) παρουσιάζουν τα φπ με χαμηλό έως μέτριο log K<sub>ow</sub> και μέτριες έως και πολύ υψηλές (π.χ. myclobutanil) τιμές υδατοδιαλυτότητας (κατηγορία Γ).

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο (MA 28%), η αναγεννημένη κυτταρίνη έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στον ερυθρό οίνο (46%) για τα 14 κοινά φπ. Διαπιστώνεται, ότι η σειρά κατάταξης των ομάδων φπ σε σύγκριση με το λευκό οίνο δε μεταβάλλεται, εκτός από την ομάδα των pyrethroids η οποία κάνει την εμφάνισή της και μάλιστα στην πρώτη θέση. Όσον αφορά στις απομακρύνσεις, είναι υψηλότερες στον ερυθρό οίνο για τα υδρόφοβα και τα υδρόφιλα φπ (πλην του dichlofluanid). Η ενίσχυση της συγκράτησης στον ερυθρό οίνο ερμηνεύεται με την υπόθεση της κατά προτεραιότητα συγκράτησης των χρωστικών, που δημιουργεί στρώμα μεγαλύτερης υδροφοβικότητας πάνω στο φίλτρο για μεγαλύτερες

προσροφήσεις κυρίως των πιο υδρόφωβων φπ (βλ. 10.5.2.3). Τα υδρόφοβα pyrethroids κάνουν εντυπωσιακή την εμφάνισή τους, όπως διαπιστώνεται και στις άλλες δύο κυτταρινούχες μεμβράνες.

**Πίνακας 11.26** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	log K <sub>ow</sub>	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	56-86 (pyrethroids + 2 φπ)	6	4,6-6,3	0,0002-0,5	365-505
B	39-44	4	4,47-5,68	0,078-40	351-366
Γ	17-27	5	2,9-4,5	0,61-142	289-408
Δ	<14	8	2,7-3,9	0,8-73	172-333



**Σχήμα 11.12** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους (log K<sub>ow</sub> και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη αναγεννημένης κυτταρίνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Όσον αφορά τους μηχανισμούς τους αναπτυσσόμενους μεταξύ των φπ και της μεμβράνης της αναγεννημένης κυτταρίνης, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, ισχύουν γενικώς όσα αναφέρονται στο λευκό οίνο για τη μεμβράνη της αναγεννημένης κυτταρίνης (10.5.2.3) με τις διαφοροποιήσεις να οφείλονται στην κατά προτεραιότητα προσρόφηση των χρωστικών (βλ. 9.5.2) και στην εισαγωγή 11.5.1. Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι μηχανισμοί αυτοί θα είναι σύνθετοι (υδρόφοβοι δεσμοί, van der Waals πολικοί μηχανισμοί, δεσμοί υδρογόνου, κλπ.) πρωτογενείς ή δευτερογενείς και θα αναπτύσσονται όχι μόνον μεταξύ φπ-αναγεννημένης κυτταρίνης αλλά και μεταξύ προσροφημένων χρωστικών-φπ. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφωβων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά, επειδή τα πιο υδρόφοβα αυξάνουν περισσότερο την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος και κατά συνέπεια η αποβολή τους συνεπάγεται τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Ειδικότερα,

- Πολύ υψηλή (μόνο το aldrin με A 86%) έως μέτρια απομάκρυνση παρουσιάζουν 6 υδρόφοβα και πολικά φπ (από τις κατηγορίες A και B με MA 51% στον ερυθρό οίνο έναντι 42% στο λευκό). Πρόκειται για τα ίδια φπ και στους 2 οίνους δηλαδή τα bromophos, chlorpyrifos, oxyfluorfen, trifluralin, tetradifon και aldrin. Συγκεκριμένα πιθανολογείται ότι τα ανωτέρω φπ και στον ερυθρό οίνο όπως και στο λευκό σχηματίζουν πρωτογενείς μέτριας έκτασης υδρόφωβους και πολικούς δεσμούς (εξάιρεση αποτελεί το aldrin προσροφούμενο με

ισχυρούς δεσμούς) με την αναγεννημένη κυτταρίνη και ότι οι χρωστικές δρουν συνεργητικά (π.χ. με δευτερογενή προσρόφηση των φπ) ενισχύοντας την απομάκρυνση και των 6 φπ. Λεπτομερέστερη περιγραφή για το είδος των δεσμών μεταξύ των ανωτέρω φπ και της μεμβράνης αναγεννημένης κυτταρίνης στο λευκό οίνο δίνεται στην παράγραφο 10.5.2.3.

- Η υψηλή απομάκρυνση (MA 65%) των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids στον ερυθρό οίνο έναντι MA 19% στο λευκό, αποκαλύπτει ότι ο κυρίως υδρόφοβος μηχανισμός φαίνεται να είναι πολύ ισχυρός (ισχυρότερος από εκείνον της οξικής και νιτρικής κυτταρίνης) στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Η σημαντική συγκράτηση των pyrethroids στον ερυθρό οίνο εξηγείται με την κατά προτεραιότητα προσρόφηση των χρωστικών-προσμίξεων στην αναγεννημένη κυτταρίνη. Έτσι, δημιουργείται ένα εκτεταμένο υδρόφοβο στρώμα στην επιφάνεια της κυτταρίνης, όπου προσροφώνται με υδρόφοβες ή και πολικές αλληλεπιδράσεις κατά προτίμηση τα υδρόφοβα φπ (pyrethroids).

- Η πολύ μικρή απομάκρυνση ( $A < 14\%$ ) ενός σημαντικού αριθμού φπ (8) με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρό σχετικά  $\log K_{ow}$  (σχετικά μικρότερη υδροφοβικότητά) εξηγείται με τη μεγάλη συγγένεια των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερσχύει της δημιουργίας αντίστοιχων δεσμών με τις ομάδες της αναγεννημένης κυτταρίνης, στις συνθήκες του έντονου ανταγωνισμού. Η αύξηση της προσρόφησης των πιο υδρόφιλων φπ με μικρές A στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό φανερώνει την συνεργητική δράση των χρωστικών και πιθανολογεί τη μικρή δευτερογενή τους προσρόφηση.

- Η μέτρια απομάκρυνση ορισμένων φπ (κατηγορία Γ) στον ερυθρό οίνο στο μίγμα των 23 φπ (π.χ. vinclozolin με A 17%, έναντι 9% του λευκού, trifloxystrobin με A 27% έναντι 13% του λευκού) φανερώνει τη μικρή δυνατότητά τους για δημιουργία ελκτικών δεσμών με την αναγεννημένη κυτταρίνη, η οποία στον ερυθρό οίνο αυξάνεται λόγω της συνεργητικής δράσης των χρωστικών. Η υψηλή διαλυτότητά τους δείχνει και τη συγγενείά τους προς την υδατική φάση.

- Συνοψίζοντας, η ΣΠΙ της μεμβράνης της αναγεννημένης κυτταρίνης στον ερυθρό οίνο ( $91 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) είναι αρκετά αυξημένη σε σχέση με το λευκό ( $49 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) (Πίνακες 10.10 και 11.10) και γενικώς και στα επιμέρους φυτοφάρμακα. Ειδικότερα, η επίδραση των χρωστικών έχει συνεργητικό χαρακτήρα (με σημαντική αύξηση κυρίως των pyrethroids) στη συγκράτηση των φπ.

Συνεπώς παρατηρείται διεύρυνση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης φπ της αναγεννημένης κυτταρίνης στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό. Τα υδρόφοβα pyrethroids κατακτούν το υψηλότερο επίπεδο προσρόφησης μεταξύ των μεμβρανών κυτταρίνης. Η αποτελεσματικότητα της αναγεννημένης κυτταρίνης είναι γενικώς υποβαθμισμένη σε σχέση με την οξική και νιτρική κυτταρίνη και διατηρεί την τρίτη θέση που είχε στο λευκό οίνο, δηλαδή με βάση τη MA ισχύει η κατάταξη:

αναγεννημένη κυτταρίνη < νιτρική κυτταρίνη < οξική κυτταρίνη

#### 11.5.2.4 Πολυαιθεροσουλφόνη

Η πολυαιθεροσουλφόνη έχει MA 51%, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, (με διακύμανση 38-66%), επιλεκτικότητα σε 11 από τα 23 φυτοφάρμακα και σε 6 από τις 12 ομάδες των φπ. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ που απομακρύνονται κυμαίνεται από 4,47-6,3, η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 335-505. Τα 12 φπ, που δεν απομακρύνονται σημαντικά, ανήκουν σε διάφορες ομάδες και έχουν κοινό χαρακτηριστικό το μικρό  $\log K_{ow}$  κάτω του 3

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης πολυαιθεροσουλφόνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 11.27 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (III).

**Πίνακας 11.27** Ιδιότητες, απομάκρυνση (A) και ικανότητα προσρόφησης (III) των φπ μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη πολυαιθεροσουλφόνης (μίγμα 23 φπ, περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			A	III
		$\log K_{ow}$	στο νερό (mg/L)	MB	(% κ.β.)	$\text{mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\mu}$ ( $\times 10^{-10}$ )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0	0
	hexaconazole	3,9	17	314,2	0	0
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0	0
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	4,26	1,08
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	3,07	0,47
	vinclozolin	3	2,6	286,1	2,47	0,38
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>38,41</b>	4,98
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>64,72</b>	7,77
n-trihalomethylthio	dichlofluamid	3,7	1,3	333,2	6,39	0,83
	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>76,6</b>	9,12
	lindane	3,85	7,3	290,8	0,5	0,07
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>40,53</b>	4,95
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>56,15</b>	6,67
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>42,47</b>	5,26
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>65,63</b>	6,74
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>54,02</b>	5,40
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>46,08</b>	3,96
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>59,31</b>	5,71
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	0	0
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	8,15	1,13
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>20,43</b>	2,17

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Η σειρά κατάταξης (με βάση τη MA %) των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 11.7) στον ερυθρό οίνο από τη μεμβράνη PES είναι:

diphenyl ether (65%) > organochlorine *πλην lindane* (59%) > pyrethroid (56%) > organophosphorus (49%) > 2,6 dinitroaniline (38%).

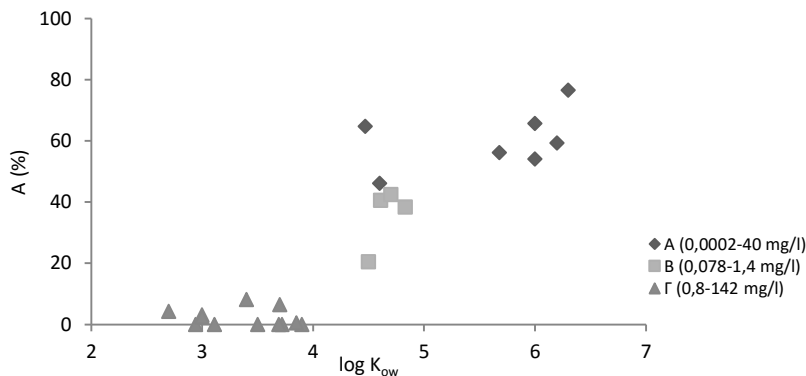
Η σειρά κατάταξης διαφοροποιείται για την III ( $\text{mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\phi\pi}$ ) των φπ (λόγω διαφοράς των MB) με την ομάδα των organophosphorus να προηγείται των pyrethroids. Σε σύγκριση με τις μεμβράνες κυτταρίνης στον ερυθρό οίνο, η σειρά κατάταξης των ομάδων στην πολυαιθεροσουλφόνη διαφοροποιείται, ωστόσο εμφανίζονται οι 5 κυριότερες ομάδες με διαφορετικά ποσοστά λόγω της διαφορετικής δομής και συμπεριφοράς των φίλτρων. Στον ερυθρό οίνο η PES με MA 51% συγκρινόμενη με τις τρεις μεμβράνες κυτταρίνης και για τα κοινά απομακρυνθέντα 11 φπ, κατατάσσεται τελευταία (οξική κυτταρίνη 73%, νιτρική

κυτταρίνη 58%, αναγεννημένη κυτταρίνη 54%). Επίσης διαπιστώνεται ότι η PES έχει μικρότερη ΣΠΠ, δηλαδή  $67 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  έναντι  $114 \times 10^{-10}$ ,  $104 \times 10^{-10}$  και  $91 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  της οξικής, νιτρικής και αναγεννημένης κυτταρίνης αντιστοίχως. Η διαφορά μεταξύ της PES και των 3 άλλων μεμβρανών κυτταρίνης εξηγείται με την διαφορά στην δομή των μεμβρανών, που επηρεάζει τους μηχανισμούς συγκράτησης (βλ. 10.5.2.4), διαφοροποιημένους όμως λόγω των χρωστικών του ερυθρού οίνου. Η συγκράτηση περιορίζεται στα 11 πιο υδρόφοβα φπ, τα οποία είναι κοινά και στις μεμβράνες κυτταρίνης.

Με βάση τη σειρά αυτή προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια υψηλή απομάκρυνση (ΜΑ 60%) φπ (κατηγορία Α) γενικώς θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα, πλην του πολύ υδατοδιαλυτού και πολύ υδρόφοβου bromophos (Πίνακας 11.28 και Σχήμα 11.13). Τα φπ με μικρές τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλο εύρος τιμών υδατοδιαλυτότητας παρουσιάζουν μη σημαντικές έως μηδενικές απομακρύνσεις (κατηγορία Γ). Τα 3 φπ με μέτριες τιμές  $\log K_{ow}$  και μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας, (κατηγορία Β) εμφανίζουν χαμηλές απομακρύνσεις (ΜΑ 35%).

**Πίνακας 11.28** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη πολυαιθεροσουλφόνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	Α (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	46-77 (pyrethroids + 3φπ)	7	4,47-6,3	0,0002-40	351-505
B	20-43	4	4,5-4,8	0,078-1,4	335-408
Γ	<8	12	2,7-3,9	0,8-142	172-333



**Σχήμα 11.13** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη πολυαιθεροσουλφόνης (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο (ΜΑ 41%) η πολυαιθεροσουλφόνη έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στον ερυθρό οίνο (51%) για τα 11 κοινά υδρόφοβα φπ. Διαπιστώνεται ότι η σειρά κατάταξης των ομάδων φπ σε σύγκριση με την ίδια μεμβράνη στο λευκό κρασί παραμένει η ίδια, με εξαίρεση την παρεμβολή της ομάδας των pyrethroids στην τρίτη θέση στον ερυθρό οίνο, που βρίσκεται σε πολύ χαμηλό επίπεδο στο λευκό οίνο. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης όλων των ομάδων φπ (πλην των pyrethroids και του aldrin) είναι μειωμένα στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό, παρόλο που η μέση απομάκρυνση είναι αυξημένη στον ερυθρό οίνο (λόγω της αύξησης των pyrethroids, aldrin) σε σχέση με το λευκό. Η εξήγηση του φαινομένου αυτού μπορεί ασφαλώς να αποδοθεί στην προσρόφιση των

χρωστικών στη μεμβράνη, την οποία καθιστούν πιο υδρόφοβη, με συνέπεια τη δευτερογενή προσρόφιση των πιο υδρόφοβων ομάδων (pyrethroids, aldrin) και την εκτόπιση πλήρως ή μερικώς των άλλων ομάδων λόγω ανταγωνισμού. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται και στην οξική κυτταρίνη (αύξηση της απομάκρυνσης των πιο υδρόφοβων σε βάρος των υπόλοιπων φπ.

Όσον αφορά τους μηχανισμούς τους αναπτυσσόμενους μεταξύ των φπ και της μεμβράνης της πολυαιθεροσουλφόνης, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, ισχύουν γενικώς όσα αναφέρονται στο λευκό οίνο για τη μεμβράνη της νιτρικής κυτταρίνης (10.5.2.4) με τις διαφοροποιήσεις να οφείλονται στην κατά προτεραιότητα προσρόφιση των χρωστικών (βλ. 9.5.2 και 11.5.1). Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι μηχανισμοί αυτοί θα είναι σύνθετοι (υδρόφοβοι δεσμοί van der Waals, πολικοί μηχανισμοί, δεσμοί υδρογόνου κλπ.) και θα αναπτύσσονται όχι μόνον μεταξύ φπ-πολυαιθεροσουλφόνης αλλά και μεταξύ προσροφημένων χρωστικών-φπ. Η ανάπτυξη έντονων ανταγωνιστικών δράσεων στο μίγμα των 23 φπ, λόγω του μεγάλου αριθμού φπ, αποδεικνύεται από την αύξηση των απομακρύνσεων των φπ σχεδόν όλων των υδρόφοβων φπ στα αραιότερα και κυρίως στα απλά τους διαλύματα με την ίδια αρχική συγκέντρωση κάθε φπ. Η κατά προτεραιότητα απομάκρυνση των πλέον υδρόφοβων φπ από το διάλυμα ευνοείται θερμοδυναμικά, επειδή τα πιο υδρόφοβα αυξάνουν περισσότερο την ελεύθερη ενέργεια του συστήματος και κατά συνέπεια η αποβολή τους συνεπάγεται τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας του συστήματος.

Ειδικότερα,

- Υψηλή έως μέτρια απομάκρυνση παρουσιάζουν 6 φπ (κατηγορία A-3 φπ και B-3 φπ με MA 53% στον ερυθρό οίνο έναντι 61% στο λευκό). Πρόκειται για τα ίδια υδρόφοβα (αλλά πολικά) φπ και στους 2 οίνους δηλαδή τα bromophos, chlorpyrifos, oxyfluorfen, trifluralin, tetradifon και aldrin. Συγκεκριμένα πιθανολογείται ότι τα ανωτέρω φπ και στον ερυθρό οίνο όπως και στο λευκό σχηματίζουν πρωτογενείς ισχυρούς έως μέτριους (υδρόφοβους ή πολικούς) δεσμούς με την πολυαιθεροσουλφόνη και ότι οι χρωστικές δρουν συνεργετικά μόνο στην περίπτωση του aldrin ενισχύοντας την ήδη υψηλή απομάκρυνσή του και κυρίως δρουν ανταγωνιστικά στα υπόλοιπα 5 φπ περιορίζοντας την απομάκρυνσή τους. Λεπτομερέστερη περιγραφή για το είδος των δεσμών μεταξύ των ανωτέρω φπ και της μεμβράνης πολυαιθεροσουλφόνης στο λευκό οίνο δίνεται στην παράγραφο 10.5.2.4. Ο ισχυρισμός της ανάπτυξης ισχυρών μηχανισμών συγκράτησης των ανωτέρω φπ στην πολυαιθεροσουλφόνη επιβεβαιώνεται στα αραιότερα και στα απλά διαλύματά τους. Έτσι, τα oxyfluorfen, trifluralin, tetradifon και chlorpyrifos παρουσιάζουν στα απλά διαλύματα αυξημένες και υψηλές τιμές A 86, 60, 62 και 63% αντιστοίχως, έναντι 65, 38, 41 και 43% αντιστοίχως στο μίγμα των 23 φπ, αποκαλύπτοντας τον ανταγωνισμό μεταξύ των φπ στο μίγμα των 23 φπ (βλ. Πίνακα 11.34).
- Η μέτρια απομάκρυνση (MA 56%) των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids στον ερυθρό οίνο έναντι MA 17% στο λευκό, αποκαλύπτει ότι ο υδρόφοβος κυρίως μηχανισμός φαίνεται να είναι ισχυρός στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ (όπως συμβαίνει και σε όλες τις μεμβράνες). Η σημαντική συγκράτηση των pyrethroids στον ερυθρό οίνο εξηγείται με την κατά προτεραιότητα προσρόφυσή τους στις χρωστικές. Έτσι, δημιουργείται ένα υδρόφοβο στρώμα στην επιφάνεια της κυτταρίνης, όπου προσροφώνται με υδρόφοβες (ή μη) αλληλεπιδράσεις κατά προτίμηση τα υδρόφοβα φπ (pyrethroids).
- Η πολύ μικρή απομάκρυνση (A<8%) ενός σημαντικού αριθμού φπ (12) με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρό σχετικά log K<sub>ow</sub> (σχετικά μικρότερη υδροφοβικότητα) εξηγείται με τη μεγάλη συγγένεια των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερिσχύει της δημιουργίας αντίστοιχων δεσμών με τις ομάδες της PESU, στις συνθήκες του έντονου ανταγωνισμού λόγω αφενός των χρωστικών και αφετέρου της μεγάλης προσρόφησης των pyrethroids.



Συνοψίζοντας, φαίνεται ότι η αποτελεσματικότητα της μεμβράνης της PES στον ερυθρό οίνο ( $67 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους (μικρή αύξηση) με το λευκό ( $63 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ), αλλά με σημαντικές διαφοροποιήσεις στα επιμέρους φπ. Σημαντική είναι η μεγαλύτερη συγκράτηση των πιο υδρόφοβων (pyrethroids, aldrin), η οποία είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις άλλες μεμβράνες και γίνεται εις βάρος κυρίων των πιο υδρόφιλων φπ.

Η αποτελεσματικότητα της πολυαιθεροσουλφόνης στον ερυθρό οίνο είναι γενικώς υποβαθμισμένη σε σχέση με τις κυτταρινούχες μεμβράνες και διατηρεί την τέταρτη θέση που είχε στο λευκό οίνο, δηλαδή με βάση τη ΜΑ ισχύει η κατάταξη:

πολυαιθεροσουλφόνη < αναγεννημένη κυτταρίνη < νιτρική κυτταρίνη < οξική κυτταρίνη

#### 11.5.2.5 Νάιλον

Η μεμβράνη από νάιλον έχει ΜΑ 42%, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, με διακύμανση 21-65%, επιλεκτικότητα σε 10 από τα 23 φυτοφάρμακα και σε 5 από τις 12 ομάδες των φπ. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ που απομακρύνονται κυμαίνεται από 4,47-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 335-505. Τα 13 φπ, που δεν απομακρύνονται σημαντικά, ανήκουν σε διάφορες ομάδες με χαμηλό έως μέτριο  $\log K_{ow}$ .

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης νάιλον με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 11.29 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

Η σειρά κατάταξης (με βάση την ΜΑ) των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 11.8) στον ερυθρό οίνο από τη μεμβράνη ΝΥ είναι:

pyrethroids (56%) > organochlorine πλιν *lindane* (45%) > diphenyl ether (30%) > organophosphorus (27%) > 2,6 dinitroaniline (26%).

Η σειρά κατάταξης διαφοροποιείται για την ΠΙ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) των φπ (λόγω διαφοράς των ΜΒ) με την ομάδα των 2,6 dinitroaniline να προηγείται των organophosphorus. Σε σύγκριση με τις μεμβράνες κυτταρίνης και πολυαιθεροσουλφόνης στον ερυθρό οίνο, η σειρά κατάταξης των ομάδων στο νάιλον διαφοροποιείται, ωστόσο εμφανίζονται οι 5 κυριότερες ομάδες με διαφορετικά ποσοστά λόγω της διαφορετικής δομής και συμπεριφοράς των φίλτρων. Στον ερυθρό οίνο η νάιλον μεμβράνη με ΜΑ 42%. συγκρινόμενη με τις 4 προηγούμενες μεμβράνες και για τα 10 κοινά απομακρυνθέντα φυτοφάρμακα, κατατάσσεται τελευταία στη σειρά (οξική κυτταρίνη 77%, νιτρική κυτταρίνη 60%, αναγεννημένη κυτταρίνη 57%, πολυαιθεροσουλφόνη 54%). Επίσης διαπιστώνεται ότι το νάιλον έχει μικρότερη ΣΠΙ, δηλαδή  $50 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  έναντι  $114 \times 10^{-10}$ , 104, 91 και  $67 \times 10^{-10}$  της οξικής, νιτρικής, αναγεννημένης κυτταρίνης και της πολυαιθεροσουλφόνης αντιστοίχως. Η διαφορά μεταξύ του νάιλον και των μεμβρανών κυτταρίνης και πολυαιθεροσουλφόνης εξηγείται με την διαφορά στην δομή των μεμβρανών, που επηρεάζει τους μηχανισμούς συγκράτησης, στο περιβάλλον όμως του ερυθρού οίνου. Η συγκράτηση περιορίζεται στα 10 πιο υδρόφοβα φπ, τα οποία είναι κοινά και στις προηγούμενες μεμβράνες.

**Πίνακας 11.29** Ιδιότητες, απομάκρυνση (A) και ικανότητα προσρόφησης (III) των φπ μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη νάilon (μίγμα 23 φπ, περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

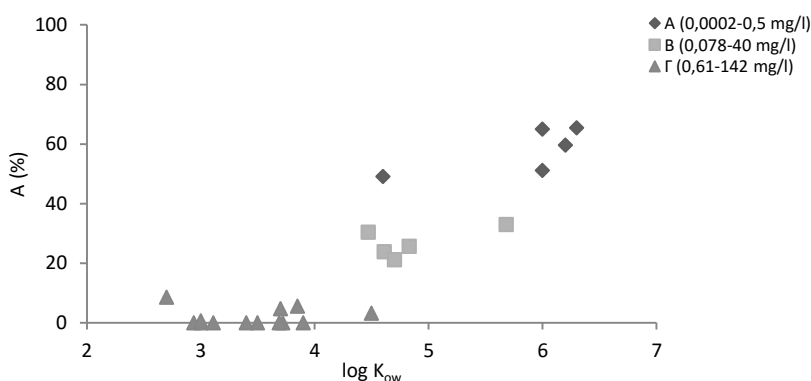
ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			A	III
		log K <sub>ow</sub>	στο νερό (mg/L)	MB	(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> (x10 <sup>-10</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	0	0
	hexaconazole	3,9	17	314,2	0	0
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0	0
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	8,55	2,16
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	0	0
	vinclozolin	3	2,6	286,1	0,64	0,10
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>25,69</b>	3,33
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>30,38</b>	3,65
n-trihalomethylthio	dichlofluamid	3,7	1,3	333,2	4,72	0,62
	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>65,4</b>	7,78
	lindane	3,85	7,3	290,8	5,59	0,84
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>23,85</b>	2,91
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>33</b>	3,92
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>21,14</b>	2,62
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>65,01</b>	6,68
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>51,17</b>	5,12
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>49,05</b>	4,22
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>59,62</b>	5,74
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	0	0
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	0	0
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	3,26	0,35

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Με βάση τη σειρά αυτή προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια σχετικά υψηλή απομάκρυνση (MA 58%) φπ (κατηγορία A τα pyrethroids και το aldrin) γενικώς θα πρέπει ο log K<sub>ow</sub> να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα. Πίνακας 11.30 και Σχήμα 11.14). Τα φπ με μικρές τιμές log K<sub>ow</sub> και μεγάλες γενικώς τιμές υδατοδιαλυτότητας δεν απομακρύνονται σημαντικά από τον ερυθρό οίνο (κατηγορία Γ). Επίσης, τα φπ με μέτριες έως μεγάλες τιμές log K<sub>ow</sub> και μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (πλην του πολύ υδατοδιαλυτού και πολύ υδρόφοβου bromophos) (κατηγορία B) εμφανίζουν μικρές απομακρύνσεις (MA 27%).

**Πίνακας 11.30** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη νάilon (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	A (%)	αριθμός φπ	log K <sub>ow</sub>	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	49-65 (pyrethroids + aldrin)	5	4,6-6,3	0,0002-0,5	365-505
B	21-30	5	4,5-5,7	0,078-40	335-366
Γ	<9	13	2,7-4,5	0,61-142	172-408



**Σχήμα 11.14** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (A) των φπ με τις ιδιότητές τους (log K<sub>ow</sub> και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη νάιλον (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο (MA 35%), το νάιλον έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στον ερυθρό οίνο (42%) για τα 10 κοινά υδρόφοβα φπ. Διαπιστώνεται ότι η σειρά κατάταξης των ομάδων φπ σε σύγκριση με την ίδια μεμβράνη του NY στο λευκό οίνο παραμένει η ίδια, με εξαίρεση την παρεμβολή της ομάδας των pyrethroids στην πρώτη θέση στον ερυθρό οίνο, που είναι σε πολύ χαμηλό επίπεδο στο λευκό. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης όλων των ομάδων φπ (πλην των pyrethroids) είναι μειωμένα στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό, παρότι η μέση απομάκρυνση για τα 10 κοινά φπ είναι αυξημένη στον ερυθρό οίνο (λόγω της αύξησης κυρίως των pyrethroids, και λιγότερο του aldrin) σε σχέση με το λευκό. Η εξήγηση του φαινομένου αυτού μπορεί ασφαλώς να αποδοθεί στην προσρόφιση των χρωστικών στη μεμβράνη (όπως θεωρήθηκε και στις προηγούμενες μεμβράνες), την οποία καθιστούν πιο υδρόφοβη, με συνέπεια τη δευτερογενή προσρόφιση των πιο υδρόφοβων ομάδων (pyrethroids) και την εκτόπιση πλήρως ή μερικώς των άλλων φπ λόγω ανταγωνισμού. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται και στην οξική κυτταρίνη και στην πολυαιθεροσουλφόνη (αύξηση της απομάκρυνσης των πιο υδρόφοβων σε βάρος των υπόλοιπων φπ).

Όσον αφορά τους μηχανισμούς τους αναπτυσσόμενους μεταξύ των φπ και της μεμβράνης του νάιλον, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, ισχύουν γενικώς όσα αναφέρονται στο λευκό οίνο για τη μεμβράνη του νάιλον (10.5.2.5) με τις διαφοροποιήσεις να οφείλονται στην κατά προτεραιότητα προσρόφιση των χρωστικών (βλ. 9.5.2 και 11.5.1). Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι μηχανισμοί αυτοί θα είναι σύνθετοι (υδρόφοβοι και πολικοί) και θα αναπτύσσονται όχι μόνον μεταξύ φπ-νάιλον αλλά και μεταξύ προσροφημένων χρωστικών-φπ. Η ανάπτυξη έντονων ανταγωνιστικών δράσεων στο μίγμα των 23 φπ αποδεικνύεται από τη μείωση της απομάκρυνσης όλων των φπ πλην των pyrethroids.

#### Ειδικότερα

- Μέτρια έως μικρή απομάκρυνση (υψηλή μόνο το aldrin με A 65%) παρουσιάζουν τα 6 υδρόφοβα και πολικά φπ (από τις κατηγορίες A και B με MA 33% στον ερυθρό οίνο έναντι 40% στο λευκό). Πρόκειται για τα ίδια φπ και στους 2 οίνους δηλαδή τα bromophos, chlorpyrifos, oxyfluorfen, trifluralin, tetradifon και aldrin. Συγκεκριμένα πιθανολογείται ότι τα ανωτέρω φπ και στον ερυθρό οίνο όπως και στο λευκό σχηματίζουν πρωτογενείς μέτριας έντασης (κυρίως πολικούς, αλλά και υδρόφοβους) δεσμούς (εξαίρεση αποτελεί το aldrin προσροφούμενο με ισχυρούς δεσμούς) με το νάιλον και ότι οι χρωστικές δρουν συνεργετικά (π.χ. με δευτερογενή προσρόφιση των φπ) ενισχύοντας την απομάκρυνση των pyrethroids και ανταγωνιστικά για τα υπόλοιπα φπ μειώνοντας την απομάκρυνσή τους. Λεπτομερέστερη

περιγραφή για το είδος των δεσμών μεταξύ των ανωτέρω φπ και της μεμβράνης νάιλον στο λευκό οίνο δίνεται στην παράγραφο 10.5.2.5.

- Η υψηλή απομάκρυνση (MA 56%) των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids στον ερυθρό οίνο έναντι MA 26% στο λευκό, αποκαλύπτει ότι ο υδρόφοβος μηχανισμός φαίνεται να είναι ισχυρός (της ίδιας τάξης μεγέθους με τις εξετασθείσες μεμβράνες) στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Η σημαντική συγκράτηση των pyrethroids στον ερυθρό οίνο εξηγείται με την κατά προτεραιότητα προσρόφηση των χρωστικών-προσμίξεων στο νάιλον. Έτσι, δημιουργείται ένα εκτεταμένο υδρόφοβο στρώμα στην επιφάνεια του νάιλον, όπου προσροφώνται με υδρόφοβες (και μη) αλληλεπιδράσεις μόνο τα υδρόφοβα φπ (pyrethroids).
- Η πολύ μικρή απομάκρυνση ( $A < 9\%$ ) ενός σημαντικού αριθμού φπ (13) με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρό σχετικά  $\log K_{ow}$  (σχετικά μικρότερη υδροφοβικότητα) εξηγείται με τη μεγάλη συγγένεια των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερσχύει της δημιουργίας αντίστοιχων δεσμών με το νάιλον, στις συνθήκες του έντονου ανταγωνισμού. Η μείωση της προσρόφησης των πιο υδρόφιλων φπ με μικρές A στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό φανερώνει την ανταγωνιστική δράση των χρωστικών και άλλων φπ.

Συνοψίζοντας, φαίνεται πως η ΣΙΠ της μεμβράνης NY στον ερυθρό οίνο ( $50 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) είναι μειωμένη σε σχέση με το λευκό ( $61 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) και γενικώς και στα επιμέρους φυτοφάρμακα. Εξαιρέση αποτελούν τα πολύ υδρόφοβα pyrethroids των οποίων η αύξηση γίνεται εις βάρος των πιο υδρόφιλων φπ. Η μείωση των προσροφημένων φπ οφείλεται στον ανταγωνισμό των χρωστικών και των pyrethroids, που καθιστούν την επιφάνεια του νάιλον περισσότερο υδρόφοβη αποτρέποντας την προσρόφηση και άλλων φπ. Η μείωση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης του νάιλον, με βάση την ΣΙΠ στον ερυθρό οίνο έναντι του λευκού είναι αντίθετη με τη συμπεριφορά των άλλων μεμβρανών στους δύο οίνους. Ωστόσο, παρατηρείται αύξηση της αποτελεσματικότητας του νάιλον με βάση την MA (% κ.β.).

Ως προς την ικανότητα του νάιλον στον ερυθρό οίνο, οι μεμβράνες κατατάσσονται κατά αύξουσα σειρά γενικώς ως εξής:

νάιλον < πολυαιθεροσουλφόνη < αναγεννημένη κυτταρίνη < νιτρική κυτταρίνη < οξική κυτταρίνη

#### 11.5.2.6 Πολυαμίδιο

Η μεμβράνη πολυαμιδίου έχει MA 48%, για τα στατιστικώς σημαντικά απομακρυνθέντα φπ, με διακύμανση 21-65%, επιλεκτικότητα σε 10 από τα 23 φυτοφάρμακα και σε 5 από τις 12 ομάδες των φπ. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ) των φπ που απομακρύνονται κυμαίνεται από 4,47-6,3 η υδατοδιαλυτότητα από 0,0002-40 mg/L και τα μοριακά βάρη από 335-505. Τα 13 φπ, που δεν απομακρύνονται σημαντικά, ανήκουν σε διάφορες ομάδες με χαμηλό έως μέτριο  $\log K_{ow}$ .

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της μεμβράνης πολυαμιδίου με τη χημική δομή και τις ιδιότητες των φπ, μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ, δίδονται στον Πίνακα 11.31 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (A) και η ικανότητα προσρόφησης (Π).

**Πίνακας 11.31** Ιδιότητες, απομάκρυνση (Α) και ικανότητα προσρόφησης (ΙΙΙ) των φπ μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη πολυαμιδίου (μίγμα 23 φπ, περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

ομάδα φπ	φπ	διαλυτότητα			A	ΙΙΙ
		log K <sub>ow</sub>	στο νερό (mg/L)	μοριακό βάρος	(% κ.β.)	mol <sub>φπ</sub> /cm <sup>2</sup> <sub>μ</sub> (x10 <sup>-10</sup> )
anilide	fenhexamid	3,5	20	302,2	9,39	1,35
	hexaconazole	3,9	17	314,2	3,6	0,50
azole	myclobutanil	2,94	142	288,8	0	0
	penconazole	3,72	73	284,2	0	0
benzotrile	dichlobenil	2,7	14,6	172	2,92	0,74
dicarboximide	procymidone	3	4,5	284,1	4,96	0,76
	vinclozolin	3	2,6	286,1	0,53	0,08
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>34,32</b>	4,45
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>33,46</b>	4,02
n-trihalomethylthio	dichlofluanid	3,7	1,3	333,2	10,1	1,32
	folpet	3,11	0,8	296,6	0	0
organochlorine	aldrin	6,3	0,027	365	<b>58,65</b>	6,98
	lindane	3,85	7,3	290,8	6,01	0,90
	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>36,07</b>	4,40
organophosphorus	bromophos	5,68	40	366	<b>41,33</b>	4,91
	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>26,22</b>	3,25
pyrethroid	bifenthrin	6	0,1	422,9	<b>56,45</b>	5,80
	cyfluthrin	6	0,002	434,3	<b>61,96</b>	6,20
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>58,56</b>	5,04
	flucythrinate	6,2	0,5	451,4	<b>76,28</b>	7,34
pyrimidine	fenarimol	3,69	13,7	331,2	6,41	0,84
strobilurin analogue	kresoxim-methyl	3,4	2	313,4	7,98	1,11
	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	6,07	0,65

Η σειρά κατάταξης (με βάση την MA %) των κυριότερων ομάδων φπ (βλ. Πίνακα 11.9) στον ερυθρό οίνο από τη μεμβράνη PA είναι:

pyrethroids (63%) > organochlorine πλην lindane (47%) > diphenyl ether (34%) = 2,6 dinitroaniline (34%) = organophosphorus (34%).

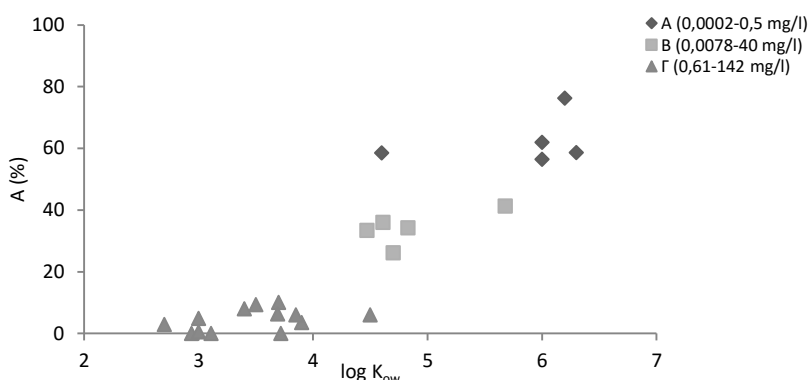
Η σειρά κατάταξης διαφοροποιείται για την ΙΙΙ των φπ σε mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>μ</sub> (λόγω διαφοράς των MB) με την ομάδα των 2,6 dinitroaniline να προηγείται του oxyfluorfen. Σε σύγκριση με τις προηγούμενες μεμβράνες (εκτός του νάιλον) στον ερυθρό οίνο, η σειρά κατάταξης των ομάδων φπ στο πολυαμίδιο διαφοροποιείται, ωστόσο εμφανίζονται οι 5 κυριότερες ομάδες με διαφορετικά ποσοστά και σε χαμηλότερο επίπεδο γενικώς (πλην των pyrethroids) λόγω της διαφορετικής δομής και συμπεριφοράς των φίλτρων. Συγκριτικά με το νάιλον, το PA υπερτερεί λόγω της διαφορετικής δομής των πολυαμιδίων (Σχήμα 10.12). Στον ερυθρό οίνο το PA με MA 48%, συγκρινόμενο με τις προηγούμενες 5 μεμβράνες για τα 10 κοινά απομακρυνθέντα φυτοφάρμακα, κατατάσσεται προτελευταίο (οξική κυτταρίνη 77%, νιτρική κυτταρίνη 60%, αναγεννημένη κυτταρίνη 57%, πολυαιθεροσουλφόνη 54%, νάιλον 42%). Επίσης διαπιστώνεται ότι το πολυαμίδιο με ΣΙΠ 61x10<sup>-10</sup> mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>μ</sub> υστερεί της οξικής, νιτρικής, και αναγεννημένης κυτταρίνης και της πολυαιθεροσουλφόνης (με 114x10<sup>-10</sup>, 104x10<sup>-10</sup>, 91x10<sup>-10</sup> και 67x10<sup>-10</sup> mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>μ</sub> αντιστοίχως) και υπερτερεί μόνον του νάιλον (50 mol<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>μ</sub>). Η διαφορά μεταξύ του PA και των άλλων μεμβρανών εξηγείται με την διαφορά στην δομή τους, που επηρεάζει τους μηχανισμούς συγκράτησης (βλ. 10.5.2.6), στο περιβάλλον όμως του

ερυθρού οίνου. Θα πρέπει να τονιστεί ότι το πολυαμίδιο και το νάιλον συγκρατούν μόνον τα 10 πιο υδρόφοβα φπ ερυθρού οίνου, ενώ οι άλλες μεμβράνες επεκτείνονται σε περισσότερα φπ.

Με βάση τη σειρά αυτή προκύπτει ότι για να επιτευχθεί μια σχετικά υψηλή απομάκρυνση (ΜΑ 62%) φπ (κατηγορία Α-τα pyrethroids και το aldrin) γενικώς θα πρέπει ο  $\log K_{ow}$  να έχει υψηλή τιμή συνδυαζόμενη με πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα. Πίνακας 11.32 και Σχήμα 11.15). Τα φπ με κάτω του μετρίου τιμές  $\log K_{ow}$  και μεγάλες γενικώς τιμές υδατοδιαλυτότητας δεν απομακρύνονται σημαντικά από τον ερυθρό οίνο (κατηγορία Γ). Επίσης, τα φπ με μέτριες έως μεγάλες τιμές  $\log K_{ow}$  και μικρές τιμές υδατοδιαλυτότητας (πλην του πολύ υδατοδιαλυτού και πολύ υδρόφοβου bromophos) (κατηγορία Β) εμφανίζουν μικρές απομακρύνσεις (ΜΑ 34%). Είναι αξιοσημείωτο πως η κατηγοριοποίηση των φπ και η συμπεριφορά της μεμβράνης είναι παρόμοια με αυτή του νάιλον, δηλαδή τη ίδιας φύσης υλικό, αλλά με μεγαλύτερες επιμέρους Α.

**Πίνακας 11.32** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη πολυαμιδίου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

κατηγορία φπ	Α (%)	αριθμός φπ	$\log K_{ow}$	υδατοδιαλυτότητα (mg/L)	MB
A	57-76 (pyrethroids + aldrin)	5	4,6-6,3	0,0002-0,5	365-505
B	26-41	5	4,5-5,7	0,0078-40	335-366
Γ	<10	13	2,7-4,5	0,61-142	172-408



**Σχήμα 11.15** Συσχέτιση της απομάκρυνσης (Α) των φπ με τις ιδιότητές τους ( $\log K_{ow}$  και υδατοδιαλυτότητα) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με μεμβράνη πολυαμιδίου (μίγμα 23 φπ, αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο (ΜΑ 33%) το πολυαμίδιο έχει μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα στον ερυθρό οίνο (48%) για τα 10 κοινά τους φπ. Διαπιστώνεται ότι η σειρά κατάταξης των ομάδων φπ σε σύγκριση με την ίδια μεμβράνη του ΡΑ στο λευκό οίνο διαφοροποιείται με την ομάδα των pyrethroids να κατέχει την πρώτη θέση (ΜΑ 63%), με μεγάλη διαφορά από ότι στο λευκό οίνο (31%). Τη δεύτερη θέση κατέχει η ομάδα των organochlorines πλην lindane με το ίδιο ποσοστό απομάκρυνσης και στους δύο οίνους (47%). Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης όλων των ομάδων φπ είναι γενικώς αυξημένα στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό. Αυτή η συμπεριφορά (η οποία παρατηρείται και στην νιτρική και αναγεννημένη κυτταρίνη) μπορεί να αποδοθεί ασφαλώς στην προσρόφηση των χρωστικών στη μεμβράνη, την οποία καθιστούν πιο υδρόφοβη, με συνέπεια τη δευτερογενή προσρόφηση των πιο υδρόφοβων ομάδων (pyrethroids) και τη μικρή ενίσχυση

των υπόλοιπων ομάδων. Τα υδρόφοβα pyrethroids κάνουν εντυπωσιακή την εμφάνισή τους όπως διαπιστώνεται και στο νάιλον και σε όλες τις εξετασθείσες μεμβράνες.

Όσον αφορά τους μηχανισμούς τους αναπτυσσόμενους μεταξύ των φπ και της μεμβράνης του πολυαμιδίου, μέσα στο πολύπλοκο και έντονα ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ του όξινου ερυθρού οίνου, ισχύουν γενικώς όσα αναφέρονται στο λευκό οίνο για τη μεμβράνη του πολυαμιδίου (10.5.2.6) με τις διαφοροποιήσεις να οφείλονται στην κατά προτεραιότητα προσρόφιση των χρωστικών (βλ. 9.5.2 και 11.5.1). Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι οι μηχανισμοί αυτοί θα είναι σύνθετοι και θα αναπτύσσονται όχι μόνον μεταξύ φπ-πολυαμιδίου αλλά και μεταξύ προσροφημένων χρωστικών-φπ.

Ειδικότερα

- Μέτρια έως μικρή απομάκρυνση (υψηλή μόνο το aldrin με A 59%) παρουσιάζουν τα 6 υδρόφοβα και πολικά φπ (από τις κατηγορίες A και B με MA 38% στον ερυθρό οίνο έναντι 33% στο λευκό). Πρόκειται για τα ίδια φπ και στους 2 οίνους δηλαδή τα bromophos, chlorpyrifos, oxyfluorfen, trifluralin, tetradifon και aldrin. Συγκεκριμένα πιθανολογείται ότι τα ανωτέρω φπ και στον ερυθρό οίνο όπως και στο λευκό σχηματίζουν πρωτογενείς μέτριας έντασης (κυρίως πολικούς, αλλά και υδρόφοβους) δεσμούς (εξαιρέση αποτελεί το aldrin προσροφούμενο με ισχυρούς δεσμούς) με το πολυαμίδιο και ότι οι χρωστικές δρουν συνεργητικά (π.χ. με δευτερογενή προσρόφιση) ενισχύοντας την απομάκρυνση όλων των φπ, πλην του aldrin. Λεπτομερέστερη περιγραφή για το είδος των δεσμών μεταξύ των ανωτέρω φπ και της μεμβράνης πολυαμιδίου στο λευκό οίνο δίνεται στην παράγραφο 10.5.2.6. Ο ισχυρισμός της ανάπτυξης μέτριας έκτασης μηχανισμών συγκράτησης των ανωτέρω φπ στο πολυαμίδιο επιβεβαιώνεται γενικώς στα αραιότερα και στα απλά διαλύματά τους. Έτσι, τα chlorpyrifos, oxyfluorfen και trifluralin παρουσιάζουν στα απλά διαλύματα αυξημένες τιμές A 31, 47 και 37% αντιστοίχως έναντι 26, 34 και 34% αντιστοίχως στο μίγμα των 23 φπ (βλ. Πίνακα 11.34), ενώ το tetradifon έχει A 28% στο απλό του δ/μα έναντι 36% στο δ/μα των 23 φπ. Εκ των ανωτέρω συμπεραίνεται ότι τα πλέον υδρόφοβα φπ σχηματίζουν μικρής έως μέτριας έντασης δεσμούς με το πολυαμίδιο και ότι στο μίγμα των 23 επικρατεί κυρίως ανταγωνισμός μεταξύ των φπ και σε ορισμένες περιπτώσεις συνεργητική δράση.

- Η υψηλή απομάκρυνση (MA 63%) των πολύ υδρόφοβων και ελάχιστα υδατοδιαλυτών pyrethroids στον ερυθρό οίνο έναντι MA 31% στο λευκό, αποκαλύπτει ότι ο υδρόφοβος μηχανισμός φαίνεται να είναι πολύ πιο ισχυρός στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 23 φπ. Η σημαντική συγκράτηση των pyrethroids στον ερυθρό οίνο εξηγείται με την κατά προτεραιότητα προσρόφιση των χρωστικών-προσμίξεων στο πολυαμίδιο. Έτσι, δημιουργείται ένα εκτεταμένο υδρόφοβο στρώμα στην επιφάνεια της κυτταρίνης, όπου προσροφώνται με υδρόφοβες (ή μη) αλληλεπιδράσεις μόνο τα υδρόφοβα φπ (pyrethroids).

- Η πολύ μικρή απομάκρυνση (A<10%) ενός σημαντικού αριθμού φπ (13) με μεγάλη υδατοδιαλυτότητα και μικρό σχετικά  $\log K_{ow}$  (σχετικά μικρότερη υδροφοβικότητα) εξηγείται, όπως και στην περίπτωση του νάιλον, με τη μεγάλη συγγένεια των ενώσεων αυτών με το νερό, η οποία υπερισχύει της δημιουργίας αντίστοιχων δεσμών με το πολυαμίδιο, στις συνθήκες του έντονου ανταγωνισμού. Η μικρή αύξηση της προσρόφισης των πιο υδρόφιλων φπ με μικρές A στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό φανερώνει τη μη ουσιαστική επίδραση των χρωστικών.

Συνοψίζοντας, φαίνεται πως η ΣΠΠ της μεμβράνης της PA στον ερυθρό οίνο ( $61 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) είναι αρκετά αυξημένη σε σχέση με το λευκό ( $38 \times 10^{-10} \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) και γενικώς και στα επιμέρους φυτοφάρμακα. Συνεπώς παρατηρείται αύξηση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης φπ της μεμβράνης του πολυαμιδίου στον ερυθρό οίνο, κυρίως για τα πιο υδρόφοβα φπ και ιδιαίτερος για τα pyrethroids, όπως παρατηρείται γενικώς και στις υπόλοιπες

μεμβράνες πλην του νάιλον. Ως προς την σύγκριση της μεμβρανών στον ερυθρό οίνο με βάση την αποτελεσματικότητά τους ισχύει γενικώς κατά φθίνουσα σειρά η κατάταξη:  
νάιλον < πολυαμίδιο < πολυαιθεροσουλφόνη < αναγεννημένη κυτταρίνη < νιτρική κυτταρίνη < οξική κυτταρίνη.

### 11.5.3 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της διήθησης ερυθρού οίνου με τη χημική δομή μεμβράνης και φυτοφαρμάκων (ερυθρός οίνος-μίγμα 9 φπ)

Διαπιστώνεται στο μίγμα των 9 φπ αύξηση της απομάκρυνσης για όλα τα φπ έναντι του αρχικού μίγματος των 23 φπ και στις 4 εξετασθείσες μεμβράνες (οξική και νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμιδίου) με εξαίρεση το trifloxystrobin στις μεμβράνες οξικής και νιτρικής κυτταρίνης. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη επειδή υπάρχει μείωση τόσο στον αριθμό των φπ όσο και στη συνολική αρχική περιεκτικότητα φπ στον οίνο (0,9 mg/L έναντι 2,3 mg/L). Η διακύμανση των αυξήσεων των απομακρύνσεων είναι μεγάλη και οφείλεται στην μείωση του αριθμού και της συνολικής ποσότητας των φυτοφαρμάκων στο μίγμα σε συνδυασμό με τη δομή, τις ιδιότητες κάθε φπ ( $\log K_{ow}$ , διαλυτότητα στο νερό, MB) και τη φύση της μεμβράνης και συνεπάγεται την μεγαλύτερη συγκράτησή τους στην επιφάνεια της μεμβράνης σε περιβάλλον μικρότερου ανταγωνισμού.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των τεσσάρων μεμβρανών μικροδιήθησης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ, μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου στο μίγμα των 9 φπ, δίδονται στον Πίνακα 11.33 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνση των φπ (A) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων (MA), συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ.

Η μείωση του αριθμού των φπ στο μίγμα των 9 φπ επιφέρει και μείωση της συνολικής περιεκτικότητας σε 0,9 mg/L από 2,3 mg/L (στο μίγμα των 23 φπ), με αρχική περιεκτικότητα κάθε φυτοφαρμάκου 0,1 mg/L και στις 2 περιπτώσεις. Παρόλο που η μείωση της συνολικής περιεκτικότητας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων είναι 61% μεταξύ των 2 μιγμάτων, προκαλείται μη αναλογική αύξηση της απομάκρυνσης των φπ. Έτσι η αύξηση της μέσης απομάκρυνσης είναι 14%, 31%, 37% και 44% για τις μεμβράνες οξικής, νιτρικής κυτταρίνης, πολυαιθεροσουλφόνης και πολυαμιδίου αντιστοίχως.

Μεταξύ των μεμβρανών η σειρά αποτελεσματικότητας με βάση τη MA στο μίγμα των 9 φπ είναι η εξής:

οξική κυτταρίνη = νιτρική κυτταρίνη >> πολυαιθεροσουλφόνη > πολυαμίδιο.

Η κατάταξη παραμένει ίδια με βάση την ΜΠΜ των φυτοφαρμάκων σε κάθε μεμβράνη (σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ).

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο, στον ερυθρό οίνο είναι φανερό ότι η επιφάνεια της μεμβράνης λόγω των χρωστικών-προσμίξεων καθίσταται περισσότερο υδρόφοβη, όπως αποδεικνύεται από την υψηλή ενίσχυση της συγκράτησης (κατά 45 έως 130%) του deltamethrin (του πιο υδρόφοβου φυτοφαρμάκου) σε όλες τις μεμβράνες σε πιθανή δευτερογενή προσρόφιση. Το ποσοστό αύξησης του deltamethrin είναι υψηλότερο από όλα τα εξετασθέντα φπ στις 4 μεμβράνες. Διαπιστώνεται, επίσης, ότι στο νέο περιβάλλον η υψηλή συγκράτηση του deltamethrin σχεδόν σε όλες τις μεμβράνες συνεπάγεται τη μείωση της απομάκρυνσης πρωτευόντως των πιο υδρόφιλων φυτοφαρμάκων (π.χ. folpet, penconazole) και δευτερευόντως των λιγότερων υδρόφιλων (π.χ. tetradifon).



**Πίνακας 11.33** Ιδιότητες, απομάκρυνση φπ (Α) και μέση απομάκρυνση φπ (ΜΑ) των 4 μεμβρανών μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα των 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) σε σύγκριση με το μίγμα των 23 φπ

ομάδα	φωτοπροστατευτικό προϊόν	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	οξική κυτταρίνη			νιτρική κυτταρίνη			πολυαιθεροσουλφόνη			πολυαμίδιο			
				μοριακό βάρος	Α	συγκρίσεις (%)	Α	συγκρίσεις (%)	Α	συγκρίσεις (%)	Α	συγκρίσεις (%)	Α	συγκρίσεις (%)	Α	συγκρίσεις (%)
azole	penconazole	3,72	73	284,2	9,8	0,0	-	9,1	8,0	-	3,7	0,0	-	11,6	0,0	-
dicarboximide	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>41,3</b>	<b>45,8</b>	-9,8	<b>49,8</b>	<b>32,4</b>	53,7	10,5	2,5	-	11,9	0,5	-
2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>87,8</b>	<b>86,6</b>	1,4	<b>85,8</b>	<b>76,9</b>	11,6	<b>55,6</b>	<b>38,4</b>	44,8	<b>37,6</b>	<b>34,3</b>	9,6
diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	0,0	<b>95,4</b>	<b>87,1</b>	9,5	<b>72,3</b>	<b>64,7</b>	11,7	<b>39,4</b>	<b>33,5</b>	17,6
n-trihalomethylthio folpet	folpet	3,11	0,8	296,6	<b>23,7</b>	0,2	-	<b>24,4</b>	<b>22,7</b>	7,5	0,7	0,0	-	10,6	0,0	-
organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>78,6</b>	<b>76,2</b>	3,1	<b>84,6</b>	<b>72,1</b>	17,3	<b>49,1</b>	<b>40,5</b>	21,2	<b>34,5</b>	<b>36,1</b>	-4,4
organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>93,7</b>	<b>86,1</b>	8,8	<b>75,5</b>	<b>43,6</b>	73,2	<b>50,3</b>	<b>42,5</b>	18,4	<b>29,5</b>	<b>26,2</b>	12,6
pyrethroid	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>88,4</b>	<b>54,0</b>	63,7	<b>89,7</b>	<b>39,0</b>	130,0	<b>80,0</b>	<b>46,1</b>	73,5	<b>84,9</b>	<b>58,6</b>	44,9
strobilurin analogue	trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>20,9</b>	<b>30,0</b>	-30,3	<b>28,9</b>	<b>33,5</b>	-13,7	<b>25,8</b>	<b>20,4</b>	26,5	<b>12,1</b>	<b>6,1</b>	-
ΜΑ				60,5	53,2			60,4	46,1		38,7	28,3		30,2	21,7	
ΜΑ	σημαντικά			66,8	68,4			66,8	50,9		55,5	42,1		45,2	37,7	
απομακρυνθέντων φπ																

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Ειδικότερα:

Για τη μεμβράνη **οξικής κυτταρίνης** ισχύουν τα εξής:

- Σχετικά με το αντίστοιχο μίγμα στο λευκό οίνο
  - Σε σύγκριση με το λευκό οίνο με υψηλή  $MA_{\text{φπ}}$  71% στο μίγμα των 9 φπ, η οξική κυτταρίνη έχει μειωμένη αποτελεσματικότητα στον ερυθρό οίνο ( $MA$  61%, λόγω κυρίως της παρουσίας των χρωστικών). Ωστόσο, η μέση απομάκρυνση δεν περιγράφει τη σημαντική αύξηση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με  $A$  88% έναντι 49% στο λευκό και τη σημαντική μείωση των υδρόφιλων φπ. Συγκεκριμένα διαπιστώνεται ότι τα 4 πιο υδρόφοβα (και με μικρή υδατοδιαλυτότητα) φπ (trifluralin, oxyfluorfen, tetradifon και chlorpyrifos) έχουν πολύ υψηλή ατομική και μέση απομάκρυνση και στους δύο οίνους ( $MA$  90% στο ερυθρό οίνο έναντι 93% του λευκού), ενώ τα 4 πιο υδρόφιλα φπ (vinclozolin, penconazole, trifloxystrobin και folpet) έχουν μικρή  $MA$  24% πολύ μειωμένη σε σχέση με την μέτρια  $MA$  53% του λευκού οίνου.
- Σχετικά με το αντίστοιχο μίγμα των 23 φπ στο ερυθρό οίνο
  - Η μέση απομάκρυνση είναι αυξημένη στο μίγμα των 9 ( $MA$  61%) έναντι 53% στο μίγμα των 23 φπ. Η ενίσχυση της απομάκρυνσης ισχύει για τα 7 από τα 9 φπ. Απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά τα 8 από τα 9 φπ με  $\log K_{ow}$  3-4,83. Η αύξηση γενικώς της απομάκρυνσης των φπ οφείλεται στη μικρότερη ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ για προσρόφηση στη μεμβράνη στο αραιότερο περιβάλλον λόγω του μικρότερου αριθμού και της ποσότητας των φπ (αύξηση της διαθέσιμης επιφάνειας συγκράτησης). Συνεπώς, ευνοείται η συγκράτησή τους στη διεπιφάνεια. Καταγράφονται γενικώς μικρές επί μέρους μεταβολές στην απομάκρυνση των φπ μεταξύ των 2 μιγμάτων, με εξαίρεση την αύξηση του deltamethrin (64%).
  - Όσον αφορά τους μηχανισμούς τους αναπτυσσόμενους μεταξύ των φπ και της μεμβράνης της οξικής κυτταρίνης, ισχύουν γενικώς όσα αναφέρονται στον ερυθρό οίνο για την ίδια μεμβράνη και για το μίγμα των 23 φπ (11.5.2.1). Οι αλληλεπιδράσεις γενικώς είναι ισχυρότερες, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας/φπ.
  - Πολύ υψηλή απομάκρυνση ( $MA$  90%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα 4 πιο υδρόφοβα φπ δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen, tetradifon και chlorpyrifos, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία  $A$  στο μίγμα των 23 φπ (με  $MA$  87%). Επίσης τα 4 αυτά φπ έχουν μειωμένη απομάκρυνση συγκριτικά με τα απλά τους διαλύματα (με  $MA$  98% ). (Πίνακας...) και τείνουν να προσεγγίσουν την υψηλότερη τιμή της  $A$  στο απλό δ/μα. Συνεπώς, προκύπτει ότι και στο μίγμα των 9 φπ υπάρχει ανταγωνισμός (μικρότερος όμως από το μίγμα των 23 φπ) και επιβεβαιώνεται ότι τα πιο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν πρωτογενώς πολύ ισχυρούς δεσμούς με την μεμβράνη οξικής κυτταρίνης.
  - Μικρή απομάκρυνση ( $MA$  24%) στο μίγμα των 9 φπ παρουσιάζουν τα 4 λιγότερο υδρόφοβα και περισσότερο υδρόφιλα φπ, δηλαδή τα vinclozolin , penconazole, trifloxystrobin και folpet, τα οποία ανήκουν στις κατηγορίες  $B$  και  $\Delta$  στο μίγμα των 23 φπ (με  $MA$  19% ). Βεβαίως, θα πρέπει να σημειωθεί επίσης ότι το vinclozolin διαφέρει από τα υπόλοιπα φπ με μέτρια  $A$  41%, μικρότερη από εκείνη (46%) του μίγματος των 23 φπ προφανώς λόγω συνεργετικής δράσης με τα άλλα φπ στο μίγμα των 23 φπ. Πιθανόν η μείωση των σχετικά πιο υδρόφιλων vinclozolin και trifloxystrobin, οφείλεται στη μειωμένη ανταγωνιστικότητά τους στο νέο περιβάλλον κυρίως λόγω της αυξημένης συγκράτησης του υδρόφοβου deltamethrin. Επίσης, τα 4 αυτά φπ προσεγγίζουν αρνητικά ή θετικά την απομάκρυνση των απλών διαλυμάτων τους (βλ. Πίνακα 11.35). Συνεπώς, προκύπτει ότι και στο μίγμα των 9 φπ υπάρχει ανταγωνισμός (μικρότερος όμως από το μίγμα των 23 φπ) και

συνεργετική δράση μεταξύ των φπ. Επιπλέον, από την σύγκριση προκύπτει ότι τα 4 φπ σχηματίζουν ασθενείς έως μέτριες έντασης δεσμούς με τη μεμβράνη.

○ Η πολύ υψηλή απομάκρυνση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με A 89% στο μίγμα των 9 φπ έναντι της μειωμένης A έναντι 54% στο μίγμα των 23 φπ και της μειωμένης A 83% στο απλό του διάλυμα φανερώνει την ανάπτυξη ισχυρών υδρόφοβων δεσμών μεταξύ deltamethrin-οξικής κυτταρίνης στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ και την παρουσία μικρής συνεργετικής δράσης.

Για τη μεμβράνη **νιτρικής κυτταρίνης** ισχύουν τα εξής:

- Σχετικά με το αντίστοιχο μίγμα στο λευκό οίνο
  - Σε σύγκριση με το λευκό οίνο με υψηλή MA<sub>φπ</sub> 53% στο μίγμα των 9 φπ, η νιτρική κυτταρίνη έχει αυξημένη αποτελεσματικότητα στον ερυθρό οίνο (MA 60%, λόγω κυρίως της παρουσίας των χρωστικών). Ωστόσο, η μέση απομάκρυνση δεν περιγράφει επαρκώς τις επιμέρους απομακρύνσεις, δηλαδή κυρίως τη σημαντική αύξηση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με A 90% έναντι 36% στο λευκό και τις επιλεκτικές αυξομειώσεις των απομακρύνσεων των άλλων φπ μεταξύ των δύο οίνων, οι οποίες όμως παραμένουν στο ίδιο περίπου επίπεδο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα πιο υδρόφοβα φπ έχουν υψηλές απομακρύνσεις ενώ τα πιο υδρόφιλα μικρές και στους 2 οίνους. Εξαιρεση αποτελούν κυρίως το chlorpyrifos με A 76% στον ερυθρό οίνο έναντι 47% στο λευκό και το vinclozolin με A 50% στον ερυθρό οίνο έναντι 31% στο λευκό. Συνεπώς, είναι φανερό ότι η παρουσία των χρωστικών ευνοεί πιθανόν τη δευτερογενή, με υδρόφοβους δεσμούς, προσρόφηση των υδρόφοβων deltamethrin και chlorpyrifos εις βάρος των περισσοτέρων υδρόφοβων και υδρόφιλων φπ.
- Σχετικά με το αντίστοιχο μίγμα των 23 φπ στο ερυθρό οίνο
  - Η MA 60% των 9 φπ ενισχύεται στο μίγμα των 9 έναντι της απομάκρυνσής τους (46%) στο μίγμα των 23 φπ. Απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά τα 8 από τα 9 φπ με log K<sub>ow</sub> 3-4,83. Η αύξηση της απομάκρυνσης όλων των φπ οφείλεται στη μικρότερη ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ για προσρόφηση στη μεμβράνη στο αραιότερο περιβάλλον λόγω του μικρότερου αριθμού και της ποσότητας των φπ. Συνεπώς, ευνοείται η συγκράτησή τους στη διεπιφάνεια. Παρουσιάζεται πολύ υψηλή διακύμανση (8-130%) των επιμέρους αυξήσεων των φπ στο μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ και οι μεγάλες αυξήσεις αφορούν τα φπ με μικρές ή μέτριες απομακρύνσεις στο μίγμα των 23 φπ (κυρίως τα chlorpyrifos και deltamethrin).
  - Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για την ίδια μεμβράνη για το μίγμα των 23 φπ (βλ. 11.5.2.2), με τη διαφορά ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι σε κάθε περίπτωση ισχυρότερες, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας/φπ.
  - Πολύ υψηλή απομάκρυνση (MA 85%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα 4 πιο υδρόφοβα φπ δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen, tetradifon και chlorpyrifos τα οποία ανήκουν κυρίως στην κατηγορία A και B (το chlorpyrifos) στο μίγμα των 23 φπ (με MA 70%), γεγονός που δηλώνει το μικρότερο ανταγωνισμό στο μίγμα των 9 φπ. Επίσης 2 φπ (τα trifluralin και oxyfluorfen) παρουσιάζουν μειωμένη απομάκρυνση σε σχέση με τα απλά δ/τα (βλ. Πίνακα 11.34), αποκαλύπτοντας το μικρότερο ανταγωνισμό και στο μίγμα των 9 φπ. Αντιθέτως, τα άλλα δύο φπ (chlorpyrifos και tetradifon) παρουσιάζουν αυξημένη απομάκρυνση με τα απλά τους δ/τα αποκαλύπτοντας τη συνεργετική δράση στο μίγμα των 9 φπ. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται ότι τα πιο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν πρωτογενώς πολύ ισχυρούς δεσμούς με την μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης.
  - Μικρή μέση απομάκρυνση (MA 28%) στο μίγμα των 9 φπ παρουσιάζουν τα 4 λιγότερο υδρόφοβα και περισσότερο υδρόφιλα φπ, δηλαδή τα vinclozolin, penconazole,

trifloxystrobin και folpet, τα οποία ανήκουν στις κατηγορίες Γ και Δ στο μίγμα των 23 φπ (με MA 24%). Συνεπώς, προκύπτει ότι τα 4 αυτά φπ σχηματίζουν μέτριας έως μικρής έντασης δεσμούς με τη μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης και κατ' επέκταση πιθανολογείται ότι αυτό συμβαίνει και πρωτογενώς (δηλαδή στα απλά τους διαλύματα).

○ Η πολύ υψηλή απομάκρυνση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με A 90% στο μίγμα των 9 φπ έναντι της μειωμένης A 39% στο μίγμα των 23 φπ φανερώνει την ανάπτυξη πολύ ισχυρών δεσμών μεταξύ deltamethrin-νιτρικής κυτταρίνης στο μειωμένο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ. Συνεπώς, πιθανολογείται κατ' επέκταση ότι το deltamethrin θα σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με τη μεμβράνη νιτρικής κυτταρίνης (δηλαδή στα απλά του διαλύματα).

- Συγκρίνοντας τις δύο κυτταρινούχες μεμβράνες στον ερυθρό οίνο στο μίγμα των 9 φπ διαπιστώνεται παρόμοια συμπεριφορά και για 9 φπ.

Για τη μεμβράνη **πολυαιθεροσουλφόνης** ισχύουν τα εξής:

- Σχετικά με το αντίστοιχο μίγμα στο λευκό οίνο
  - Σε σύγκριση με το λευκό οίνο με μέτρια MA<sub>φπ</sub> 39% στο μίγμα των 9 φπ, η PESU έχει ίδια αποτελεσματικότητα και στον ερυθρό οίνο. Ωστόσο, η μέση απομάκρυνση δεν περιγράφει επαρκώς τις επιμέρους απομακρύνσεις, δηλαδή κυρίως τη σημαντική αύξηση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με A 80% έναντι 29% στο λευκό και τις μειώσεις των περισσοτέρων υπολοίπων φπ μεταξύ των δύο οίνων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι απομακρύνσεις των 4 πιο υδρόφοβων φπ είναι πολύ μεγαλύτερες με εκείνες των πιο υδρόφιλων και στους 2 οίνους. Συνεπώς, είναι φανερό ότι η παρουσία των χρωστικών ευνοεί εξαιρετικά την προσρόφηση του υδρόφοβου deltamethrin πιθανόν δευτερογενώς, με υδρόφοβους δεσμούς, εις βάρος των υπολοίπων υδρόφοβων και υδρόφιλων φπ.
- Σχετικά με το αντίστοιχο μίγμα των 23 φπ στο ερυθρό οίνο
  - Η MA 38% των 9 φπ ενισχύεται στο μίγμα των 9 έναντι της απομάκρυνσής τους (28%) στο μίγμα των 23 φπ. Απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά τα 6 από τα 9 φπ με  $\log K_{ow} > 4,5$ . Η αύξηση της απομάκρυνσης όλων των φπ οφείλεται στη μικρότερη ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ για προσρόφηση στη μεμβράνη στο αραιότερο περιβάλλον λόγω του μικρότερου αριθμού και της ποσότητας των φπ. Συνεπώς, εννοείται η συγκράτησή τους στη διεπιφάνεια. Παρουσιάζεται υψηλή διακύμανση (12-74%) των επιμέρους αυξήσεων των φπ στο μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ και οι μεγάλες αυξήσεις αφορούν τα φπ με μικρές ή μέτριες απομακρύνσεις στο μίγμα των 23 φπ (κυρίως τα trifluralin και deltamethrin).
  - Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για την ίδια μεμβράνη για το μίγμα των 23 φπ (βλ. 11.5.2.4), με τη διαφορά ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι σε κάθε περίπτωση ισχυρότερες, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας/φπ.
  - Υψηλή απομάκρυνση (MA 57%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα 4 πιο υδρόφοβα φπ δηλαδή τα trifluralin, oxyfluorfen, tetradifon και chlorpyrifos τα οποία ανήκουν κυρίως στην κατηγορία A και B (το trifluralin) στο μίγμα των 23 φπ (με MA 47%), γεγονός που δηλώνει το μικρότερο ανταγωνισμό στο μίγμα των 9 φπ. Επίσης και τα 4 ανωτέρω φπ έχουν μικρότερη A από τα απλά τους διαλύματα (βλ. Πίνακα 11.34) και προσεγγίζουν τη μέγιστη A, αποδεικνύοντας την ανάπτυξη ανταγωνιστικότητας στο μίγμα των 9 φπ. Συνεπώς, επιβεβαιώνεται από τη σύγκριση με τα απλά δ/τα ότι τα πιο υδρόφοβα φπ σχηματίζουν πρωτογενώς ισχυρούς δεσμούς με τη μεμβράνη πολυσουλφόνης στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ.
  - Μικρή απομάκρυνση (A 26%) στο μίγμα των 9 φπ παρουσιάζει το trifloxystrobin, η οποία είναι μεγαλύτερη από το μίγμα των 23 φπ (A 20%). Τα υπόλοιπα 3 φπ (vinclozolin,

penconazole, και folpet) δεν απομακρύνονται σημαντικά και στα δύο μίγματα. Συνεπώς, προκύπτει ότι τα υδρόφιλα φπ σχηματίζουν μικρής έως μηδενικής έντασης δεσμούς με τη μεμβράνη PESU και κατ' επέκταση πιθανολογείται ότι αυτό συμβαίνει και πρωτογενώς (δηλαδή στα απλά τους διαλύματα).

○ Η πολύ υψηλή απομάκρυνση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με A 80% στο μίγμα των 9 φπ έναντι της μειωμένης A 46% στο μίγμα των 23 φπ φανερώνει την ανάπτυξη πολύ ισχυρών δεσμών μεταξύ deltamethrin-PESU (λόγω της δευτερογενούς προσρόφησης του στις χρωστικές του οίνου) στο μειωμένο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ. Συνεπώς, πιθανολογείται κατ' επέκταση ότι το deltamethrin θα σχηματίζει και πρωτογενείς ισχυρούς δεσμούς με τη μεμβράνη PESU (δηλαδή στα απλά του διαλύματα).

- Συγκρίνοντας την PESU με τις 2 κυτταρινούχες μεμβράνες στον ερυθρό οίνο στο μίγμα των 9 φπ διαπιστώνεται μικρότερη αποτελεσματικότητα γενικώς για όλα τα φπ, στο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ.

Για τη μεμβράνη **πολυαμιδίου** ισχύουν τα εξής:

- Σχετικά με το αντίστοιχο μίγμα στο λευκό οίνο
  - Σε σύγκριση με το λευκό οίνο με μέτρια MA<sub>φπ</sub> 29% στο μίγμα των 9 φπ, το πολυαμίδιο έχει της ίδιας τάξης μεγέθους αποτελεσματικότητα στον ερυθρό οίνο (MA 30%). Ωστόσο, η μέση απομάκρυνση δεν περιγράφει επαρκώς τις επιμέρους απομακρύνσεις, δηλαδή κυρίως τη σημαντική αύξηση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με A 85% έναντι 47% στο λευκό και τη μικρή αύξηση των 4 υδρόφοβων φπ και τη μείωση των πιο υδρόφιλων. Συνεπώς, είναι φανερό ότι η παρουσία των χρωστικών ευνοεί την προσρόφηση κυρίως του υδρόφοβου deltamethrin και των πιο υδρόφοβων φπ (πιθανόν με δευτερογενή προσρόφηση στις χρωστικές), εις βάρος ορισμένων υδρόφιλων φπ.
- Σχετικά με το αντίστοιχο μίγμα των 23 φπ στο ερυθρό οίνο
  - Η απομάκρυνση των 9 φπ ενισχύεται στο μίγμα των 9 (MA 30%) έναντι της απομάκρυνσής τους (22%) στο μίγμα των 23 φπ. Απομακρύνονται στατιστικώς σημαντικά τα 5 από τα 9 φπ. Η αύξηση της απομάκρυνσης όλων γενικώς των φπ οφείλεται στη μικρότερη ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ για προσρόφηση στη μεμβράνη στο αραιότερο περιβάλλον λόγω του μικρότερου αριθμού και της ποσότητας των φπ. Συνεπώς, ευνοείται η συγκράτησή τους στη διεπιφάνεια. Παρουσιάζεται μεγάλη διακύμανση (-4-45%) των επιμέρους αυξήσεων των φπ στο μίγμα των 9 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 23 φπ.
    - Όσον αφορά τους μηχανισμούς ισχύουν όσα αναφέρονται για την ίδια μεμβράνη για το μίγμα των 23 φπ (βλ. 11.5.2.6), με τη διαφορά ότι οι αλληλεπιδράσεις είναι σε κάθε περίπτωση ισχυρότερες, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας/φπ.
    - Μικρή έως μέτρια απομάκρυνση (MA 24%) στο μίγμα των 9 παρουσιάζουν τα 8 από τα 9 φπ (πλην του deltamethrin). Ειδικότερα, τα 3 από τα 4 φπ (trifluralin, oxyfluorfen και chlorpyrifos) παρουσιάζουν μικρή αύξηση σε σχέση με το απλό τους δ/μα και προσεγγίζουν τη μέγιστη A, αποδεικνύοντας την ανάπτυξη ανταγωνιστικότητας στο μίγμα των 9 φπ (βλ. Πίνακα 11.34). Αντίθετα το tetradifon παρουσιάζει μικρή μείωση στο απλό του διάλυμα αποκαλύπτοντας την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης και στα δύο μίγματα των 9 και 23 φπ. Τα 4 πιο υδρόφιλα φπ έχουν πολύ μικρές μη σημαντικές απομακρύνσεις και πιθανολογείται ότι ισχύει το ίδιο και στα απλά διαλύματά τους. Συνεπώς, τα 8 φπ πιθανολογείται ότι σχηματίζουν πρωτογενώς ασθενείς (τα υδρόφιλα) έως μέτριους (τα υδρόφοβα) δεσμούς με την μεμβράνη του πολυαμιδίου.
    - Η πολύ υψηλή απομάκρυνση του υδρόφοβου deltamethrin (pyrethroid) με A 85% στο μίγμα των 9 φπ έναντι της μειωμένης A 58% στο μίγμα των 23 φπ φανερώνει την ανάπτυξη

πολύ ισχυρών δεσμών μεταξύ deltamethrin-πολυαμιδίου στο μειωμένο ανταγωνιστικό περιβάλλον των 9 φπ. Συνεπώς, πιθανολογείται κατ' επέκταση ότι το deltamethrin θα σχηματίζει πρωτογενείς ισχυρούς δεσμούς με τη μεμβράνη του πολυαμιδίου (δηλαδή στα απλά του διαλύματα).

- Συγκρίνοντας τη μεμβράνη πολυαμιδίου με τις προηγούμενες μεμβράνες στο μίγμα των 9 φπ διαπιστώνεται η μειωμένη αποτελεσματικότητά της για όλα γενικώς τα φπ, πλην του deltamethrin.

#### 11.5.4 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοφαρμάκων με τις ιδιότητές τους (ερυθρός οίνος-απλά διαλύματα φπ)

Στα απλά διαλύματα των chlorpyrifos, oxyfluorfen, tetradifon και trifluralin αρχικής περιεκτικότητας 0,1 και 0,9 mg/L εκάστου φπ για τις 4 μεμβράνες που εξετάστηκαν (οξική και νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο) στον ερυθρό οίνο, παρατηρείται αύξηση της MA (% κ.β.) των φυτοφαρμάκων και μείωση της ΜΠΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) με τη μείωση της περιεκτικότητας του φπ από 0,9 σε 0,1 mg/L. Τα αποτελέσματα αυτά είναι αναμενόμενα καθώς στο αραιό διάλυμα συγκρατείται αναλογικά μεγαλύτερη ποσότητα φυτοφαρμάκου % κ.β. και  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας κάθε φπ σε συνδυασμό με τη διαθέσιμη επιφάνεια της μεμβράνης.

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των τεσσάρων εξετασθέντων μεμβρανών με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ από τα 4 εξετασθέντα, (chlorpyrifos, oxyfluorfen, tetradifon και trifluralin) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου στα απλά διαλύματά τους, δίδονται στον Πίνακα 11.34 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνσή των φπ (Α) και η ικανότητα προσρόφησης (Π) συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ.

Για την απομάκρυνση κάθε φπ από το απλό του διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με κάθε μεμβράνη αποτελεί την «καθαρή απομάκρυνσή» του σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον και ισχύουν όλα όσα αναφέρονται στο λευκό οίνο στην εισαγωγή της παραγράφου 10.5.4 με έμφαση στην παρατήρηση ότι δηλαδή η συγκράτηση αυξάνεται αυξανόμενης της περιεκτικότητας κάθε φπ και μπορεί να είναι είτε αναλογικά αυξανόμενη είτε μη αναλογικά αυξανόμενη για αναλογική.

Η σειρά αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση κάθε φπ από το απλό του διάλυμα και για τα 4 φπ με βάση τη MA είναι η εξής:

οξική κυτταρίνη > νιτρική κυτταρίνη > πολυαιθεροσουλφόνη >>> πολυαμίδιο.

Η κατάταξη παραμένει ίδια με βάση την ΠΠ των φπ (σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) σε κάθε μεμβράνη.

Η απομάκρυνση κάθε φυτοφαρμάκου από το απλό του διάλυμα εξαρτάται μόνο από τη δομή και τις ιδιότητές του ( $\log K_{ow}$ , διαλυτότητα στο νερό, MB) και από το είδος της μεμβράνης σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον. Είναι γενικώς υψηλή για τις 3 από τις 4 εξεταζόμενες μεμβράνες (κυτταρινούχες και πολυαιθεροσουλφόνη) και αυξημένη σε σχέση με εκείνη στα μίγματα των 9 και των 23 φπ. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη λόγω της μικρότερης συνολικής περιεκτικότητας και της έλλειψης ανταγωνιστικότητάς κάθε φυτοφαρμάκου στο απλό του διάλυμα και αποκαλύπτει την ανάπτυξη ανταγωνισμού στα πυκνά διαλύματα των 9 και 23 φπ. Επίσης, γενικώς από τα πυκνότερα διαλύματα στο αραιό διάλυμα προσεγγίζεται βαθμιαίως η μέγιστη απομάκρυνση. Εξαιρέση παρουσιάζουν οι απομακρύνσεις των tetradifon και chlorpyrifos στο μίγμα των 9 φπ στη CN και το tetradifon στο PA και στα 2 μίγματα, οι οποίες είναι μικρότερες από εκείνες του μίγματος των 9 ή και των 23 φπ, αποκαλύπτοντας την ανάπτυξη συνεργετικής δράσης κυρίως στο μίγμα των 9 φπ.

Πίνακας 11.34 Ιδιότητες, απομάκρυνση φπ (Α), ικανότητα προσρόφησης (Π) και οι μέσοι όροι των απομακρύνσεων των τεσσάρων φπ (ΜΑ και ΜΠ) τεσσάρων μεμβρανών μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με τα 4 απλά δ/τα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9mg/L έकाστο) σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

μεμβράνη	ομάδα φπ	φπ	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα (mg/L)	μοριακό βάρους	Α		συγκρίσεις μεταβολή (%)		Π		συγκρίσεις μεταβολή (%)									
						% κ.β.	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα	απλό	μύγμα								
						(i)	(ii)	i-ii	i-iii	ii-iii	i-iv	i-ii'	i-iii'	i-iv'	iii'-ii'						
οξική κυτταρίνη	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>100</b>	<b>87,67</b>	<b>87,8</b>	<b>86,6</b>	0,1	13,9	15,5	0,1	13,0	102,2	11,4	11,2	686,2	14,0	16,1	796,5
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	12,0	108,1	12,0	12,0	800,8	0,0	0,0	800,8
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>90,89</b>	<b>94,38</b>	<b>78,6</b>	<b>76,2</b>	-3,7	15,6	19,3	-16,7	11,1	103,7	9,6	9,3	834,2	15,6	19,4	980,2
	organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>100</b>	<b>95,4</b>	<b>93,7</b>	<b>86,1</b>	4,8	6,7	16,1	-1,8	12,4	106,4	11,6	10,7	758,1	6,9	15,9	817,2
ΜΑ ή Π																					
						97,72	94,36	90,03	87,23					12,1	105,1	11,2	10,8				
νιτρική κυτταρίνη	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>93,54</b>	<b>74,51</b>	<b>85,8</b>	<b>76,9</b>	25,5	9,0	21,6	15,2	12,1	86,9	11,1	10,0	618,2	9,0	21,0	682,9
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>97,45</b>	<b>96,24</b>	<b>95,4</b>	<b>87,1</b>	1,3	2,1	11,9	-0,9	11,7	104,0	11,5	10,5	788,9	1,7	11,4	804,3
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>72,33</b>	<b>64,77</b>	<b>84,6</b>	<b>72,1</b>	11,7	-14,5	0,3	30,6	8,8	71,1	10,3	8,8	708,0	-14,6	0,0	590,3
	organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>46,24</b>	<b>41,17</b>	<b>75,5</b>	<b>43,6</b>	12,3	-38,8	6,1	83,4	5,7	45,9	9,4	5,4	705,3	-39,4	5,6	388,3
ΜΑ ή Π																					
						77,39	69,17	85,33	69,93					9,6	77,0	10,6	8,7				
πολυαιθερο- σουλφόνη	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>59,87</b>	<b>54,21</b>	<b>55,6</b>	<b>38,4</b>	10,4	7,7	55,9	2,6	7,8	63,2	7,2	5,0	710,3	8,3	56,0	777,8
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>85,77</b>	<b>71,04</b>	<b>72,3</b>	<b>64,7</b>	20,7	18,6	32,6	1,8	10,3	76,8	8,7	7,8	645,6	18,4	32,1	782,8
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>61,6</b>	<b>47,05</b>	<b>49,1</b>	<b>40,5</b>	30,9	25,5	52,1	4,4	7,5	51,7	6,0	4,9	589,3	25,0	53,1	761,7
	organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>62,77</b>	<b>49,82</b>	<b>50,3</b>	<b>42,5</b>	26,0	24,8	47,7	1,0	7,8	55,6	6,2	5,3	612,8	25,8	47,2	796,8
ΜΑ ή Π																					
						67,50	55,53	56,83	46,53					8,4	61,8	7,0	5,8				
πολυαμίδιο	2,6-dinitroaniline	trifluralin	4,83	0,184	335,3	<b>37,36</b>	<b>19,15</b>	<b>37,6</b>	<b>34,3</b>	95,1	-0,6	8,9	96,3	4,8	22,3	4,9	4,4	364,6	-2,0	9,1	355,1
	diphenyl ether	oxyfluorfen	4,47	0,116	361,7	<b>46,52</b>	<b>39,06</b>	<b>39,4</b>	<b>33,5</b>	19,1	18,1	38,9	0,9	5,6	42,2	4,7	4,0	653,6	19,1	40,0	797,9
	organochlorine	tetradifon	4,61	0,078	356	<b>28,18</b>	<b>20,57</b>	<b>34,5</b>	<b>36,1</b>	37,0	-18,3	-21,9	67,7	3,4	22,6	4,2	4,4	564,7	-19,0	-22,7	438,1
	organophosphorus	chlorpyrifos	4,7	1,4	350,6	<b>31,02</b>	<b>32,29</b>	<b>29,5</b>	<b>26,2</b>	-3,9	5,2	18,4	-8,6	3,8	36,0	3,7	3,2	847,4	2,7	18,8	873,0
ΜΑ ή Π																					
						35,77	27,77	35,25	32,53					4,4	30,8	4,4	4,0				

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστική σημαντική διαφορά σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο, στον ερυθρό οίνο διαπιστώνεται γενικώς μικρή μείωση ή μηδενική μεταβολή της A κυρίως στις 3 μεμβράνες (κυτταρινούχες και πολυαιθεροσουλφόνη) και μικρή αύξηση στο πολυαμίδιο. Η παρατηρούμενη μείωση της απομάκρυνσης φυτοφαρμάκου μπορεί να εξηγηθεί με την παρουσία των χρωστικών, τα οποία ανταγωνίζονται κάθε φυτοφάρμακο, με την κατά προτεραιότητα συγκράτησή τους, με συνέπεια τη μερική εκδίωξή του από τη μεμβράνη. Αντίθετα, η παρατηρούμενη αύξηση της απομάκρυνσης φυτοφαρμάκου μπορεί να εξηγηθεί με την παρουσία των χρωστικών τα οποία συνεργούν στην αυξημένη συγκράτησή του στη μεμβράνη (δευτερογενής προσρόφηση).

Όσον αφορά στους μηχανισμούς προσρόφησης των 4 φπ ισχύουν όσα έχουν αναφερθεί στα προηγούμενα κεφάλαια για τα μίγματα των 23 και 9 φπ.

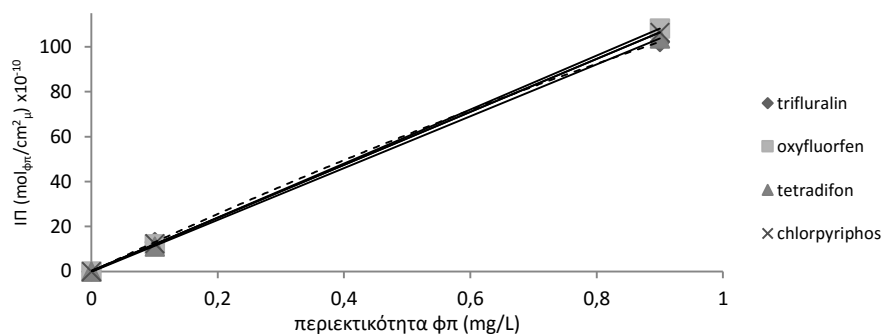
Στα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 και 0,9 mg/L έκαστο φπ), για όλες τις μεμβράνες που εξετάστηκαν (οξική και νιτρική κυτταρίνη, πολυαιθεροσουλφόνη και πολυαμίδιο) στον ερυθρό οίνο, παρατηρείται αύξηση της MA (% κ.β.) των φυτοφαρμάκων και μείωση της MΠΠ ( $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$ ) με τη μείωση της αρχικής περιεκτικότητας του φπ από 0,9 σε 0,1 mg/L. Οι μικρότερες A στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο δείχνουν ότι η συγκράτηση γίνεται σε συγκεκριμένες θέσεις στη μεμβράνη με σύνθετους μηχανισμούς και με διατήρηση της ισορροπίας κάθε φπ μεταξύ διεπιφάνειας μεμβράνης-υδατικού διαλύματος οίνου/διαλυμένου φπ. Όσον αφορά τη διαφορά μεταξύ της A και της ΠΠ με τη μείωση της περιεκτικότητας του φπ από 0,9 σε 0,1 mg/L τα αποτελέσματα είναι αναμενόμενα. Στο αραιό διάλυμα συγκρατείται αναλογικά μεγαλύτερη ποσότητα φυτοφαρμάκου (% κ.β.) και μικρότερη σε  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  λόγω της μικρότερης περιεκτικότητας κάθε φπ σε συνδυασμό με τη διαθέσιμη επιφάνεια της μεμβράνης. Ίδια συμπεριφορά παρατηρείται και στα αντίστοιχα διαλύματα του λευκού οίνου. Η διακύμανση των αυξήσεων των απομακρύνσεων των απλών διαλυμάτων εξαρτάται από τη δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ ( $\log K_{ow}$ , διαλυτότητα στο νερό, MB) και από το είδος της μεμβράνης και είναι γενικώς μικρές έως μέτριες για τις εξεταζόμενες μεμβράνες. Η αποτελεσματικότητα είναι γενικώς υψηλή για τις κυτταρινούχες μεμβράνες (με εξαίρεση το chloxyrifos στη νιτρική κυτταρίνη), υψηλή έως μέτρια για την πολυαιθεροσουλφόνη και μέτρια έως μικρή για το πολυαμίδιο.

Γενικώς, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση κάθε φπ στο απλό διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1mg/L) είναι μεγαλύτερη και βαίνει μειούμενη στο μίγμα των 9 φπ και περισσότερο στο μίγμα των 23 φπ. Αυτή η συμπεριφορά είναι αναμενόμενη λόγω της μικρότερης συνολικής περιεκτικότητας φπ και της έλλειψης ανταγωνιστικότητας κάθε φυτοφαρμάκου στο απλό διάλυμα.

Ειδικότερα:

Η μεμβράνη **οξικής κυτταρίνης** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα 0,1 mg/L και 0,9 mg/L και για τα 4 φπ πολύ υψηλές A (άνω του 88%) και γι' αυτό η μέση αύξηση στο ποσοστό απομάκρυνσης είναι πολύ μικρή. Γενικώς, χαρακτηρίζεται από αναλογική συμπεριφορά για κάθε φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος δηλαδή αναλογικά (παρόμοια) ή μη αναλογικά αυξημένη απομάκρυνση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 11.16). Η παρατηρούμενη μικρή μείωση του tetradifon στο αραιότερο διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) σε σχέση με το πυκνότερο (0,9 mg/L) θεωρείται ότι βρίσκεται στα όρια του σφάλματος. Επίσης, αναλογική συμπεριφορά διαπιστώνεται για κάθε φπ μεταξύ απλού διαλύματος-μιγμάτων (δηλαδή αυξημένη απομάκρυνση στο αραιότερο απλό διάλυμα).

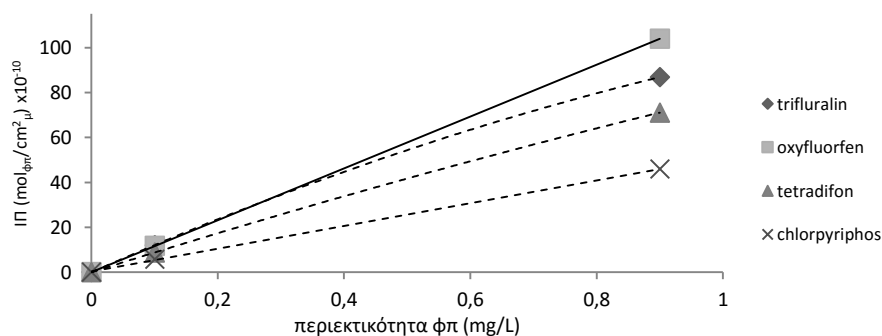




Σχήμα 11.16 Ικανότητα προσρόφησης (Π) της οξικής κυτταρίνης για τα απλά διαλύματα 4 υδρόφοβων φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου

Συγκριτικά με το λευκό οίνο στο αραιό διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) η ΜΑ κάθε φπ είναι ίδια (100%) και στους 2 οίνους για τα trifluralin, oxyfluorfen και chlorpyrifos και λίγο μικρότερη για το tetradifon. Στο πυκνό διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,9 mg/L) στον ερυθρό οίνο παρατηρείται μικρή μείωση της απομάκρυνσης για τα 3 φπ (trifluralin, tetradifon και chlorpyrifos), ενώ πλήρης είναι η απομάκρυνση του oxyfluorfen και στους 2 οίνους.

Η μεμβράνη **νιτρικής κυτταρίνης** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L και 0,9 mg/L) υψηλές Α (72-97%) για τα 3 από τα 4 φπ πλην του chlorpyrifos (46% και 41%). Γενικώς, χαρακτηρίζεται από αναλογική συμπεριφορά για κάθε φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος δηλαδή μη αναλογικά αυξημένη για τα 3 από τα 4 φπ ή αναλογικά (παρόμοια) για το oxyfluorfen (μάλλον στα όρια του σφάλματος) απομάκρυνση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 11.17). Επίσης, αναλογική συμπεριφορά διαπιστώνεται και για τα 4 φπ μεταξύ απλού διαλύματος-μίγματος 23 φπ. Επίσης, μεταξύ απλού διαλύματος-μίγματος των 9 φπ αναλογική συμπεριφορά παρουσιάζουν τα trifluralin και oxyfluorfen (προφανώς λόγω ανταγωνισμού στο μίγμα των 9 φπ), ενώ τα tetradifon και chlorpyrifos παρουσιάζουν μη αναλογική συμπεριφορά (προφανώς λόγω συνεργετικής δράσης). Το πιο υδατοδιαλυτό chlorpyrifos υστερεί σημαντικά σε σχέση με τα υπόλοιπα φυτοφάρμακα, συμπεριφορά που παρατηρήθηκε και στο λευκό οίνο.

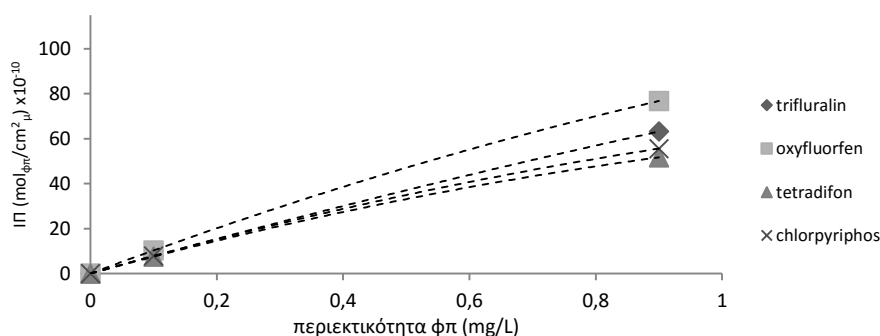


Σχήμα 11.17 Ικανότητα προσρόφησης (Π) της νιτρικής κυτταρίνης για τα απλά διαλύματα 4 υδρόφοβων φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου

Συγκριτικά με το λευκό οίνο, η ΜΑ στα διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 και 0,9 mg/L) του ερυθρού είναι 77 και 69% αντιστοίχως και εμφανίζει μικρή μείωση έναντι του

λευκού οίνου 82 και 80% αντιστοίχως, που οφείλεται στην παρουσία των χρωστικών, οι οποίες ανταγωνίζονται επιτυχώς τα φυτοφάρμακα εκδιώκοντάς τα σε μεγάλο βαθμό από την επιφάνεια της μεμβράνης.

Η μεμβράνη **πολυαιθεροσουλφόνης** παρουσιάζει για το αραιό απλό διάλυμα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L) μέτριες έως υψηλές A (60-86%) για κάθε ένα από τα 4 φπ και για το πυκνό απλό διάλυμα 0,9 mg/L μικρότερες A 47-71%. Γενικώς, χαρακτηρίζεται από αναλογική συμπεριφορά για κάθε φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος δηλαδή μη αναλογικά αυξημένη για 4 φπ απομάκρυνση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 11.18).

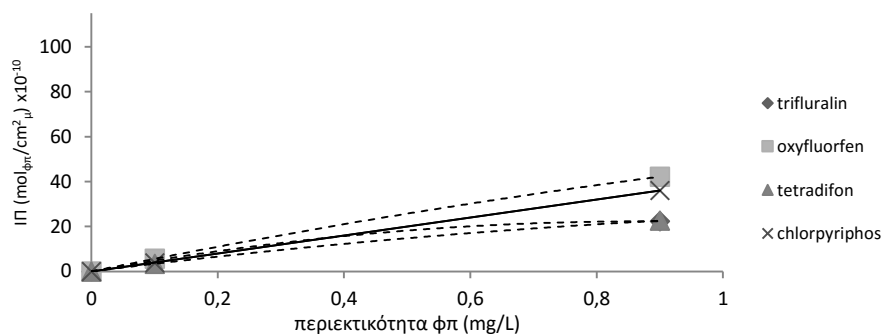


Σχήμα 11.18 Ικανότητα προσρόφησης (ΙΠ) της πολυαιθεροσουλφόνης για τα απλά διαλύματα 4 υδρόφοβων φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου

Συγκριτικά με το λευκό οίνο, η MA των φπ στα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 και 0,9 mg/L) του ερυθρού 68 και 56% αντιστοίχως εμφανίζει γενικώς μικρή μείωση έναντι του λευκού οίνου 74 και 57% αντιστοίχως, που οφείλεται στην παρουσία των χρωστικών του οίνου.

Η μεμβράνη **πολυαμιδίου** παρουσιάζει στα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 και 0,9 mg/L) μικρές έως μέτριες A, αυξημένες στο αραιό διάλυμα 27-47% έναντι του πυκνού 19-39%. Γενικώς, χαρακτηρίζεται από αναλογική συμπεριφορά για κάθε φπ μεταξύ αραιού-πυκνού απλού διαλύματος δηλαδή μη αναλογικά αυξημένη για τα 3 από τα 4 φπ ή αναλογικά (παρόμοια) για το oxyfluorfen (μάλλον στα όρια του σφάλματος) απομάκρυνση στο πυκνότερο διάλυμα σε σχέση με το αραιότερο (Σχήμα 11.19). Το tetradifon παρουσιάζει μειωμένη A στο αραιό απλό διάλυμα του 0,1 mg/L σε σχέση με το μίγμα των 9 και 23 φπ, η οποία μπορεί να αποδοθεί στη συνεργετική δράση των συνυπαρχόντων φυτοφαρμάκων των μιγμάτων.

Συγκριτικά με το λευκό οίνο, η MA στα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 και 0,9 mg/L) του ερυθρού οίνου είναι 36 και 28% αντιστοίχως και εμφανίζει μικρή αύξηση έναντι του λευκού οίνου με 33 και 23% αντιστοίχως, σε αντίθεση με τις προηγούμενες μεμβράνες.



Σχήμα 11.19 Ικανότητα προσρόφησης (Π) του πολυαμιδίου για τα απλά διαλύματα 4 υδρόφοβων φπ συναρτήσει της αρχικής τους περιεκτικότητας μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου

### 11.5.5 Συσχέτιση της αποτελεσματικότητας της διήθησης ερυθρού οίνου με τη χημική δομή μεμβράνης και φυτοφαρμάκων (ερυθρός οίνος-μίγμα 5 φπ)

Για τη συσχέτιση της αποτελεσματικότητας των οξικής κυτταρίνης με τη χημική δομή και τις ιδιότητες κάθε φπ από τα 5 εξετασθέντα (deltamethrin, folpet, penconazole, trifloxystrobin και vinclozolin) μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου στα απλά διαλύματά τους (0,5 mg/L) και στο μίγμα των 5 φπ (0,1 mg/L), δίδονται στον Πίνακα 11.35 ο συντελεστής οκτανόλης νερού ( $\log K_{ow}$ ), η υδατοδιαλυτότητα, το μοριακό βάρος, η απομάκρυνση και οι μέσες απομακρύνσεις των φπ (Α και ΜΑ) η ικανότητα προσρόφησης και οι μέσες τιμές τους (ΠΙ και ΜΠΙ) και η συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠΙ) των μεμβρανών συγκριτικά με τα μίγματα των 9 και 23 φπ.

Η **οξική κυτταρίνη** στο μίγμα των 5 φυτοφαρμάκων (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L κάθε φπ) παρουσιάζει ΜΑ 44% (με διακύμανση 13–80%) υψηλότερη σε σχέση με το μίγμα των 9 φπ (37%) και των 23 φπ (26%), η οποία γενικώς περιγράφει και τις επιμέρους απομακρύνσεις κάθε φπ (πλην του deltamethrin) στα μίγματα. Το deltamethrin παρουσιάζει τη μεγαλύτερη Α στο μίγμα των 9 φπ (88%) και τη μικρότερη στο μίγμα των 23, ενώ η απομάκρυνσή του στο μίγμα των 5 είναι 80%.

Σε σύγκριση με το λευκό οίνο, στον ερυθρό οίνο για το μίγμα των 5 φπ παρατηρείται μείωση στην Α των 4 πιο υδρόφιλων φπ και μεγάλη αύξηση του deltamethrin (80% έναντι 42% του λευκού). Αυτό οφείλεται στην παρουσία των χρωστικών οι οποίες ευνοούν την απομάκρυνση του πιο υδρόφοβου φυτοφαρμάκου deltamethrin εις βάρος των υπολοίπων 4 φπ.

Στα απλά διαλύματα (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L) δεν απομακρύνεται το πολύ ευδιάλυτο penconazole, ενώ τα άλλα 4 φπ έχουν μεγάλη διαφορά στην Α (21-83%). Σε σύγκριση με το λευκό οίνο παρατηρείται μείωση της απομάκρυνσης όλων των φπ πλην του deltamethrin. Το τελευταίο παρουσιάζει μεγάλη απομάκρυνση στο απλό διάλυμα 83% έναντι 66% του λευκού. Στα απλά διαλύματα η σειρά απομάκρυνσης των 5 φπ είναι η ίδια και για τους 2 οίνους, δηλαδή: deltamethrin > vinclozolin > trifloxystrobin > folpet > penconazole.

Συνεπώς, με βάση τα αποτελέσματα, η συγκράτηση των 3 περισσότερο υδρόφιλων φπ επιβεβαιώνει την ανάπτυξη χαμηλής έως μέτριας έντασης πρωτογενών δεσμών με την οξική κυτταρίνη σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον, ενώ για το deltamethrin επιβεβαιώνεται ο πολύ ισχυρός δεσμός στο περιβάλλον του ερυθρού οίνου

Πίνακας 11.35 Ιδιότητες, απομάκρυνση και μέση απομάκρυνση των φπ (Α, ΜΑ), ικανότητα και μέση ικανότητα προσρρόφησης (ΣΠ, ΜΠΠ) και συνολική ικανότητα προσρρόφησης (ΣΠΠ) της μεμβράνης οξικής κυτταρίνης μετά τη διήθηση του ερυθρού οίνου με το μίγμα 5 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο) και τα 5 απλά διαλύματα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,5 mg/L έκαστο), σε σύγκριση με τα μίγματα των 9 και 23 φπ

μεμβράνη ομάδα	φυτοπροστα- τευτικό προϊόν	log K <sub>ow</sub>	διαλυτότητα στο νερό (mg/L)	μοριακό βάρος	Α				Β				Γ				συγκρίσεις μεταβολή (%)
					% κ.β.				%				%				
					απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	απλό	μίγμα 5	μίγμα 9	μίγμα 23	
οξική κυτταρίνη	penconazole	3,72	73	284,2	4,82	<b>12,86</b>	9,8	0,0	166,8	31,2	3,7	2,0	1,5	0,0	85,0	-25,0	
	vinclozolin	3	2,6	286,1	<b>45,46</b>	<b>53,43</b>	<b>41,3</b>	<b>45,8</b>	17,5	29,4	34,5	8,1	6,3	7,0	325,9	-22,2	
	n-trihalomethylthio folpet	3,11	0,8	296,6	<b>21,38</b>	<b>37,98</b>	<b>23,7</b>	0,2	77,6	60,3	15,7	5,6	3,5	0,0	180,4	-37,5	
	deltamethrin	4,6	0,0002	505,2	<b>83,31</b>	<b>79,84</b>	<b>88,4</b>	<b>54,0</b>	-4,2	-9,7	35,8	6,9	7,6	4,6	418,8	10,1	
	strobilurin analogue trifloxystrobin	4,5	0,61	408,4	<b>26,64</b>	<b>33,88</b>	<b>20,9</b>	<b>30,0</b>	27,2	62,1	14,2	3,6	2,2	3,2	294,4	-38,9	
ΜΑ ή ΜΠΠ					36,3	43,6	36,8	26,0			20,8	5,2	4,2				
ΣΠΠ																	26,1

Η έντονη γραφή δηλώνει τη στατιστικώς σημαντική διαφορά σε σύγκριση με το μη-διηθημένο οίνο σε επίπεδο σημαντικότητας 0,05

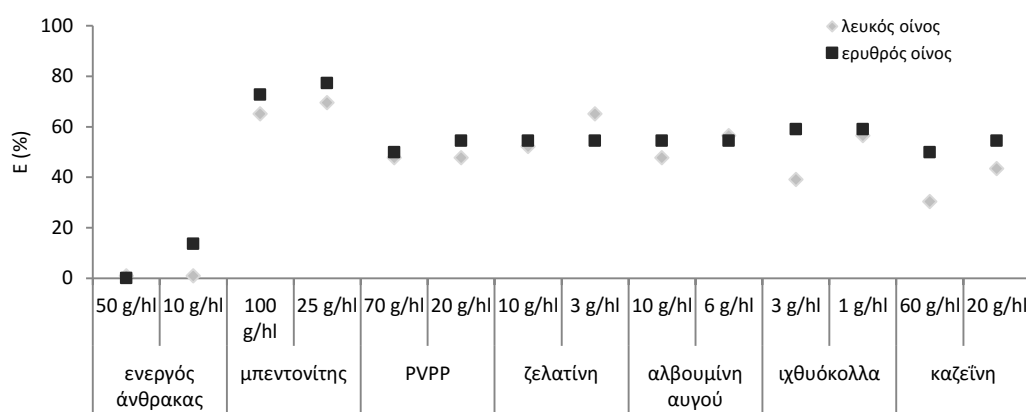
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

### 12.1 Συμπεράσματα της διαύγασης του λευκού και ερυθρού οίνου

Τα συμπεράσματα από τη διαύγαση του λευκού και του ερυθρού οίνου, εμβολιασμένων με 23 φπ, με χρήση 7 διαυγαστικών μέσων συνοψίζονται παρακάτω και αφορούν στη σύγκριση της επιλεκτικότητας και της αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φπ, στην επίδραση της υδροφοβικότητας των φπ ( $\log K_{ow}$ ) και του τύπου του οίνου στην αποτελεσματικότητα των δμ, στην ανταγωνιστική και συνεργετική δράση των φπ και στους μηχανισμούς απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων κατά τη διαύγαση των οίνων.

#### 12.1.1 Σύγκριση επιλεκτικότητας των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους

- Η επιλεκτικότητα (E %, εξίσωση 8.5) των διαυγαστικών μέσων με βάση τον αριθμό των απομακρυνόμενων φπ στο λευκό και ερυθρό οίνο διαφέρει, όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.1 για το μίγμα των 23 φπ για τα δμ. Παρατηρείται ότι όλα τα διαυγαστικά μέσα, πλην του άνθρακα, απομακρύνουν περιορισμένο αριθμό φυτοπροστατευτικών προϊόντων και στους δύο οίνους και ότι η επιλεκτικότητα αυξάνεται στον ερυθρό οίνο, δηλαδή μειώνεται ο αριθμός των απομακρυνθέντων φπ λόγω της κατά προτεραιότητα προσρόφησης των χρωστικών στην επιφάνεια των δμ.



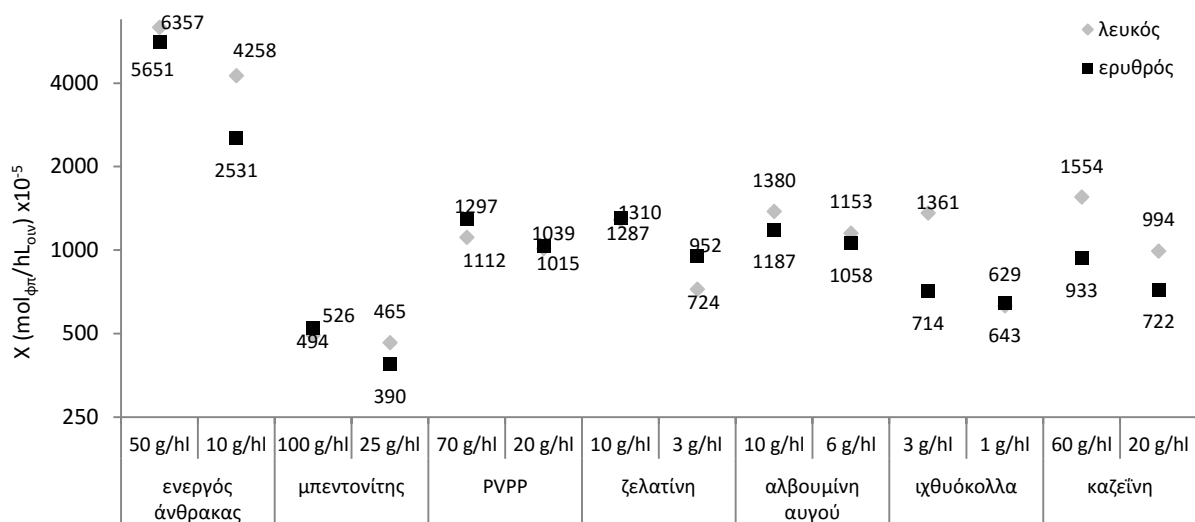
Σχήμα 12.1 Επιλεκτικότητα (E) των διαυγαστικών μέσων μετά τη διαύγαση των 2 οίνων με μίγμα των 23 φπ

#### 12.1.2 Σύγκριση αποτελεσματικότητας των διαυγαστικών μέσων για απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους

Η αποτελεσματικότητα των διαυγαστικών μέσων στους δύο οίνους για το μίγμα των 23 φπ εκφρασμένη σε χωρητικότητα, μέση απομάκρυνση και συνολική ικανότητα προσρόφησης

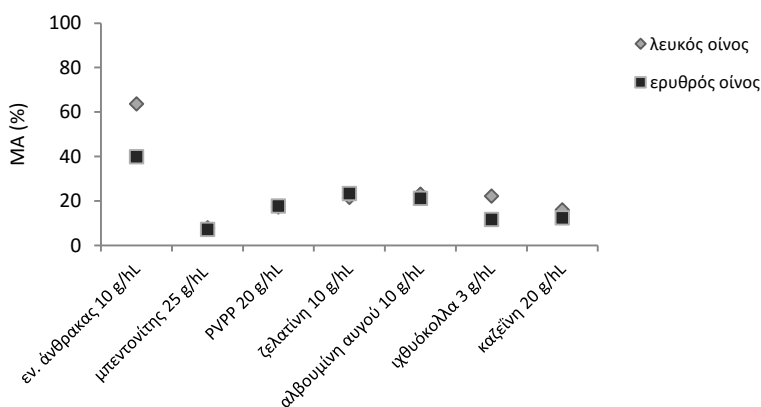
συνοψίζονται ακολούθως. Επίσης, σχολιάζεται η αποτελεσματικότητα (Χωρητικότητα) σε συνάρτηση με το εύρος της εφαρμογής των διαυγαστικών μέσων, αξιολογούνται τα δμ με βάση την αποτελεσματικότητά τους για κάθε ομάδα φπ, για τα μέλη ομάδων φπ και για κάθε φπ.

- Η αποτελεσματικότητα των εξετασθέντων διαυγαστικών μέσων, με βάση τη χωρητικότητα σε φυτοφάρμακα ( $X_{\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{hL}_{\text{οίν}}}$  εξίσωση 8.9) για τις μέγιστες και τις ελάχιστες ποσότητες κάθε διαυγαστικού μέσου, στο λευκό και ερυθρό οίνο διαφέρει, όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.2, για το μίγμα των 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L).



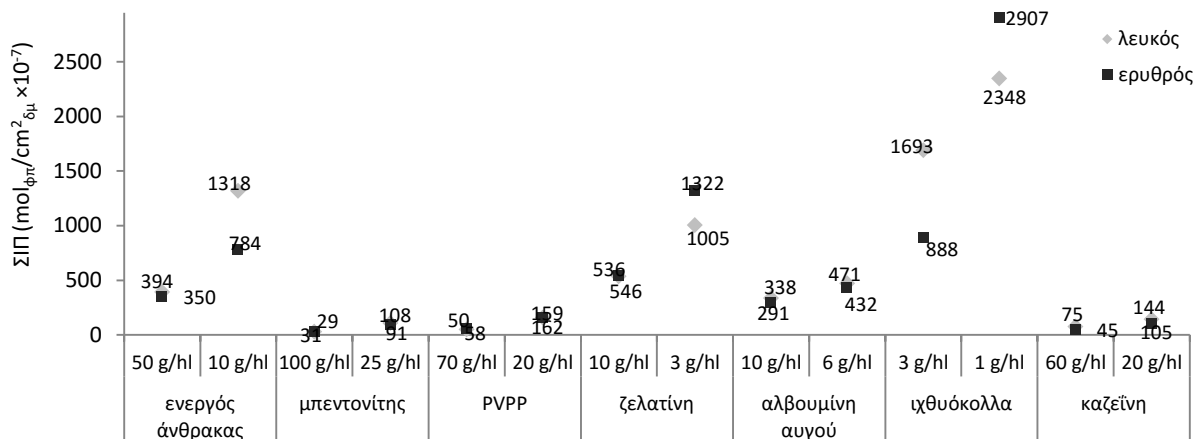
**Σχήμα 12.2** Χωρητικότητα (X) των φπ μετά τη διαύγαση των 2 οίνων με μίγμα 23 φπ

- Η αποτελεσματικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου με βάση τη μέση απομάκρυνση (MA % εξίσωση 8.4) των φπ από το μίγμα των 23 φπ είναι χαρακτηριστική για το μέσο και γενικώς διαφέρει από τα άλλα δμ για δεδομένο είδος οίνου, όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.3 για τα εξετασθέντα δμ, στις παραπλήσιες περιεκτικότητές τους στους οίνους.



**Σχήμα 12.3** Μέση απομάκρυνση (MA) των φπ μετά τη διαύγαση (δμ στις πιο κοντινές περιεκτικότητες) του λευκού και ερυθρού για το μίγμα των 23 φπ

- Η συνολική ικανότητα προσρόφησης κάθε διαυγαστικού μέσου ( $\Sigma \Pi \text{ mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\text{δμ}}$  εξίσωση 8.8), για τους δύο οίνους, για τις μέγιστες και τις ελάχιστες ποσότητες κάθε διαυγαστικού μέσου δίνεται στο Σχήμα 12.4. Έχει ενδιαφέρον να τονιστεί ότι το διάγραμμα αυτό διαφέρει από τα προηγούμενα (βλ. Σχ. 12.2 και Σχ. 12.3).

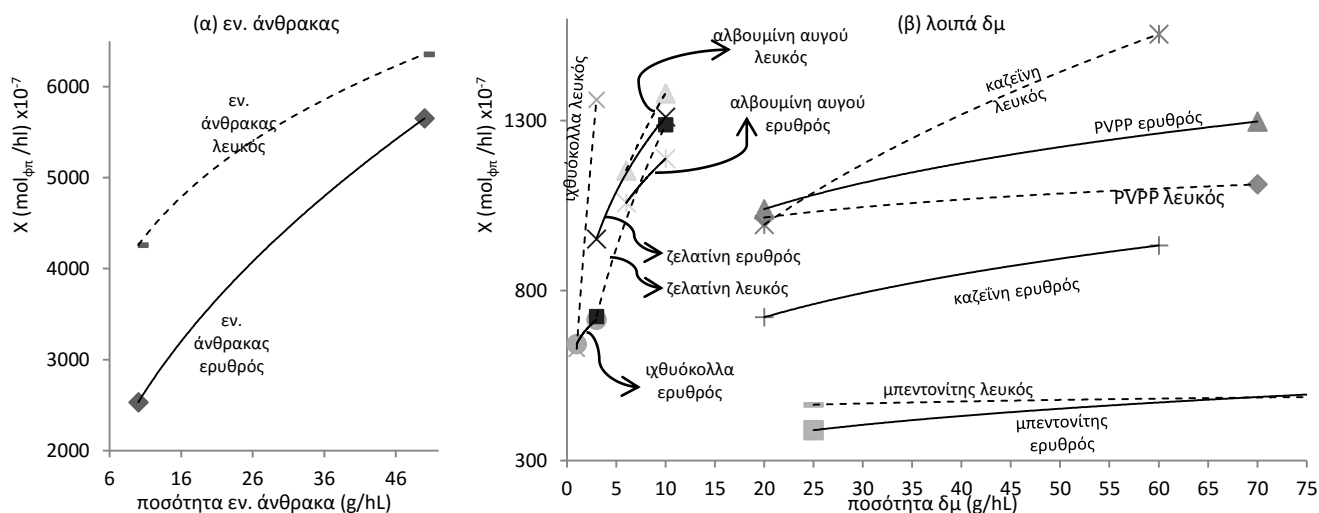


**Σχήμα 12.4** Συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ) των διαυγαστικών μέσων στην απομάκρυνση φπ μετά τη διάγνωση των 2 οίνων στα μίγματα των 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

Η απόφαση για την επιλογή του πλέον ικανού διαυγαστικού μέσου δεν μπορεί να βασιστεί μόνο στη συνολική ικανότητα προσρόφησης εκφρασμένη σε  $\text{mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\delta\mu}$  επειδή, για πρακτικούς σκοπούς, πρέπει να ληφθεί υπόψη ο περιοριστικός παράγοντας της μέγιστης επιτρεπόμενης ποσότητας του διαυγαστικού μέσου στον οίνο, η οποία διαφέρει κατά πολύ μεταξύ των διαυγαστικών μέσων. Συνεπώς, θα πρέπει να συνεκτιμάται για κάθε διαυγαστικό μέσο η χωρητικότητα και η μέση απομάκρυνση με τη συνολική ικανότητα προσρόφησης κάθε φπ ( $\text{mol}_{\phi\pi}/\text{cm}^2_{\delta\mu}$ ) σε συνδυασμό και με την επιλεκτικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου.

• Το εύρος της εφαρμογής και η χωρητικότητα (X) των διαυγαστικών μέσων στους δύο οίνους δίνεται στο Σχήμα 12.5. Με την αύξηση της περιεκτικότητας κάθε δμ παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης των φπ για όλα τα διαυγαστικά μέσα και στους δύο οίνους. Στα σχήματα είναι ευδιάκριτες αφενός οι περιοχές εφαρμογής των εξετασθέντων δμ και αφετέρου οι επιτυγχάνόμενες συνολικές απομακρύνσεις. Η κατάταξη των δμ με βάση την αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των φπ έχει γενικώς ως εξής:

**ενεργός άνθρακας » ζελατίνη ≈ αλβουμίνη αυγού ≈ PVPP ≈ καζεΐνη ≈ ιχθυόκολλα > μπεντονίτης**

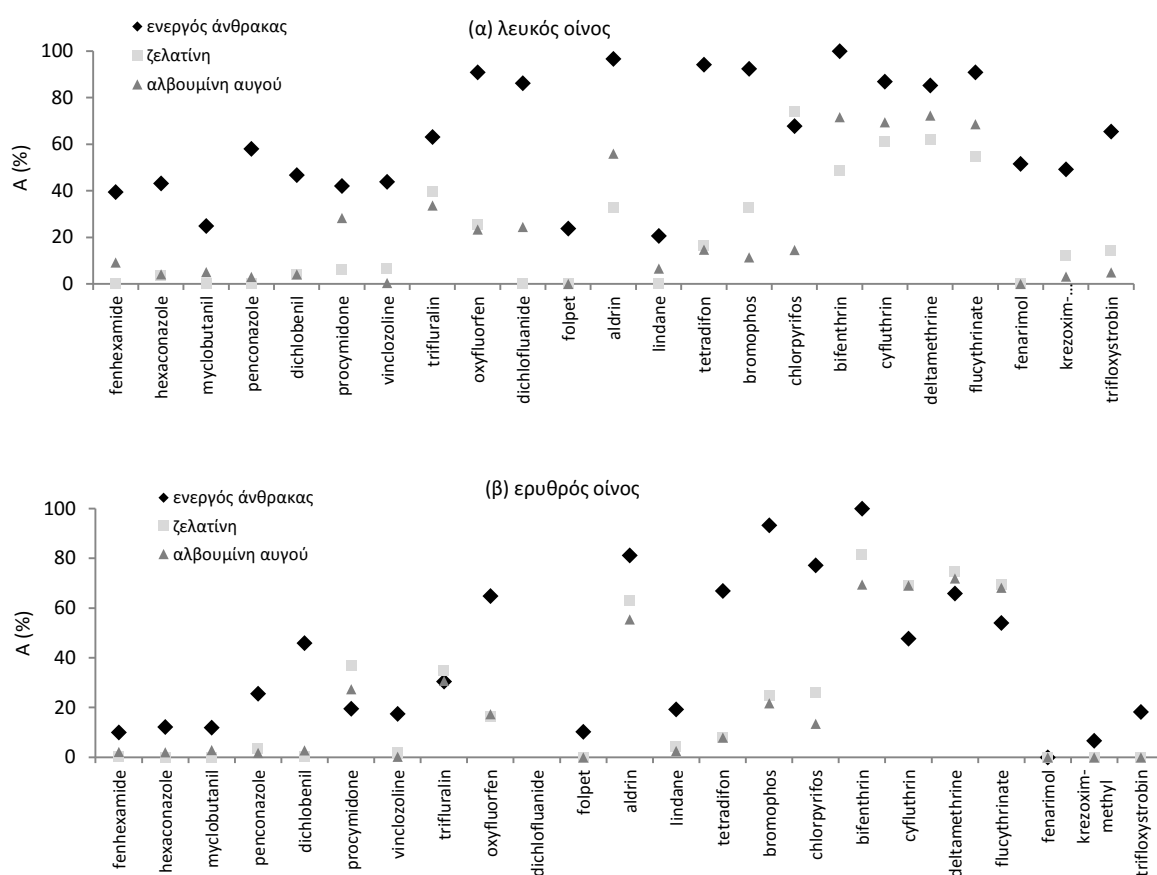


**Σχήμα 12.5** Επίδραση της ποσότητας (εύρος εφαρμογής) των διαυγαστικών μέσων στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φπ στους δύο οίνους (μίγμα 23 φπ)

- Η αξιολόγηση των διαυγαστικών μέσων με βάση την αποτελεσματικότητά τους για κάθε ομάδα φπ (μέση απομάκρυνση κάθε ομάδας φπ MA), για τη μέγιστη επιτρεπόμενη και την ελάχιστη συνιστώμενη περιεκτικότητα των διαυγαστικών μέσων απεικονίζεται συνοπτικά για το λευκό και ερυθρό οίνο για το μίγμα 23 φπ στους Πίνακες 12.1 και 12.2 αντιστοίχως. Τα διαυγαστικά μέσα χαρακτηρίζονται ως:

- πολύ αποτελεσματικό για MA μεγαλύτερες του 75%,
- αποτελεσματικό για MA 50-74%,
- μέτρια αποτελεσματικό για MA 25-49% και
- μη αποτελεσματικό για MA μικρότερες του 25%.

- Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης κάθε φπ από το μίγμα των 23 φπ με διαυγαστικά μέσα δίνεται στο Σχήμα 12.6, ενδεικτικά για 3 δμ με την ίδια περιεκτικότητα 10 g/hL στους δύο οίνους. Τα φυτοφάρμακα παρουσιάζονται στο Σχήμα κατά ομάδες φπ.



**Σχήμα 12.6** Απομάκρυνση κάθε φπ ( $A_{\phi\pi}$ ) μετά τη διαύγαση με εν. άνθρακα, ζελατίνη και αλβουμίνη αυγού (10 g/hL) του λευκού (α) και ερυθρού (β) οίνου στο μίγμα των 23 φπ (αρχική περιεκτικότητα 0,1 mg/L έκαστο)



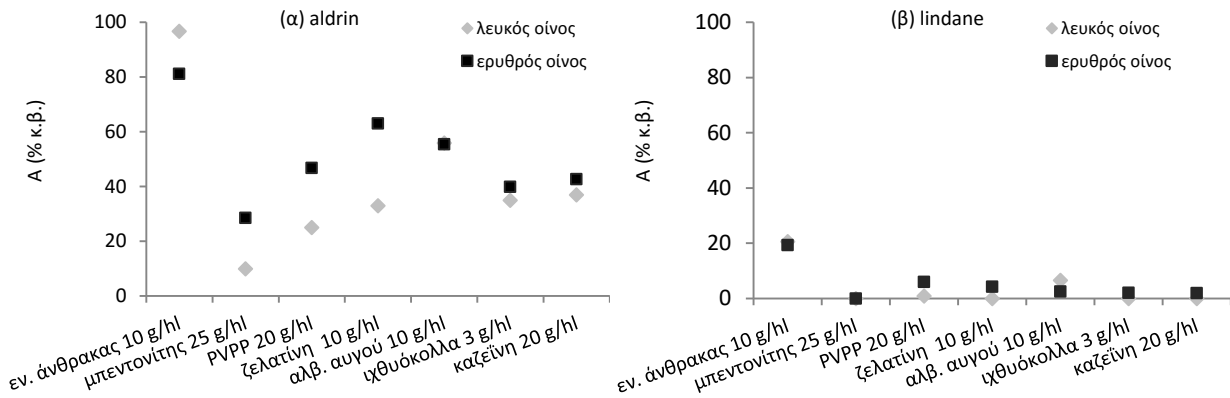


**Πίνακας 12.2** Αξιολόγηση των διαγαστικών μέσων (επιλεκτικότητα και αποτελεσματικότητα) με βάση τη μέση απομάκρυνση (ΜΑ) ανά ομάδα φπ για τον ερυθρό οίνο (μύγμα 23 φπ)

	amillide	azole	benzo nitrile	dicarbo ximide	2,6 - dinitro aniline	diphenyl ether	N- trihalomet hylthio	organo chlorine	organo phosphorus	pyrethroid	pyrimidine	strobilurin analogue
ενεργός άνθρακας 50 g/hL	++	++	+++	+++	+++	+++	++	+++	+++	+++	++	++
ενεργός άνθρακας 10 g/hL			+		+	++		++	+++	++		
μπεντονίτης 100 g/hL										+		
μπεντονίτης 25 g/hL										+		
PVPP 70 g/hL					+			+	+	++		
PVPP 20 g/hL					+				+	+		
ζελατίνη 10 g/hL					+			+	+	++		
ζελατίνη 3 g/hL					+				+	++		
αλβουμίνη αγού 10 g/hL					+					++		
αλβουμίνη αγού 6 g/hL					+					++		
ιχθυόκολλα 3 g/hL					+					++		
ιχθυόκολλα 1 g/hL					+					+		
καζεΐνη 60 g/hL					+	+		+	+			
καζεΐνη 20 g/hL					+				+			
συνολικά					+			+	+	+		

+++ 75-100 % πολύ αποτελεσματικό  
 ++ 50-74 % αποτελεσματικό  
 + 25-49 % μέτρια αποτελεσματικό  
 - 0-24 % μη αποτελεσματικό

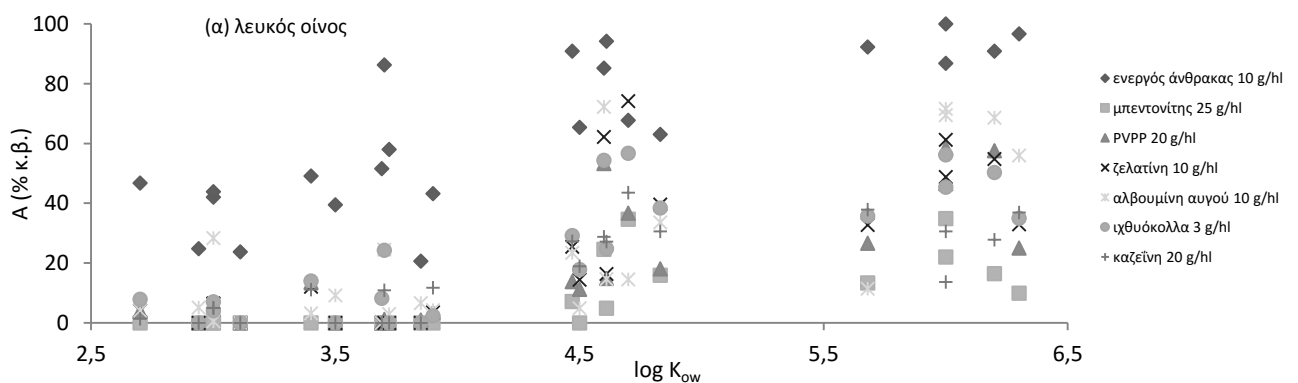
Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μελών της ίδιας ομάδας φπ με διαυγαστικά μέσα (μίγμα των 23 φπ) δίνεται στο Σχήμα 12.7. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μεταξύ μελών της ίδιας ομάδας φπ παρατηρούνται αποκλίσεις (σε μικρότερο ή σε μεγαλύτερο βαθμό) π.χ. aldrin και lindane της ομάδας organochlorines για όλα τα διαυγαστικά μέσα (στις πλησιέστερες περιεκτικότητές τους) και στους δύο οίνους.

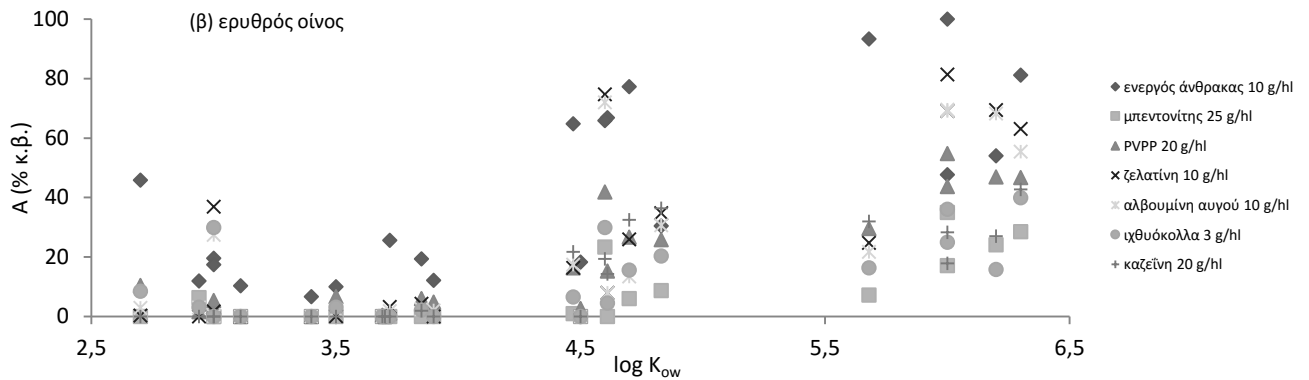


**Σχήμα 12.7** Απομάκρυνση των aldrin (α) και lindane (β) της ομάδας organochlorines μετά τη διαύγαση του λευκού και ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ (περιεκτικότητα 0,1 mg/L)

### 12.1.3 Επίδρασης υδροφοβικότητας των φπ στην αποτελεσματικότητα των διαυγαστικών μέσων για απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους

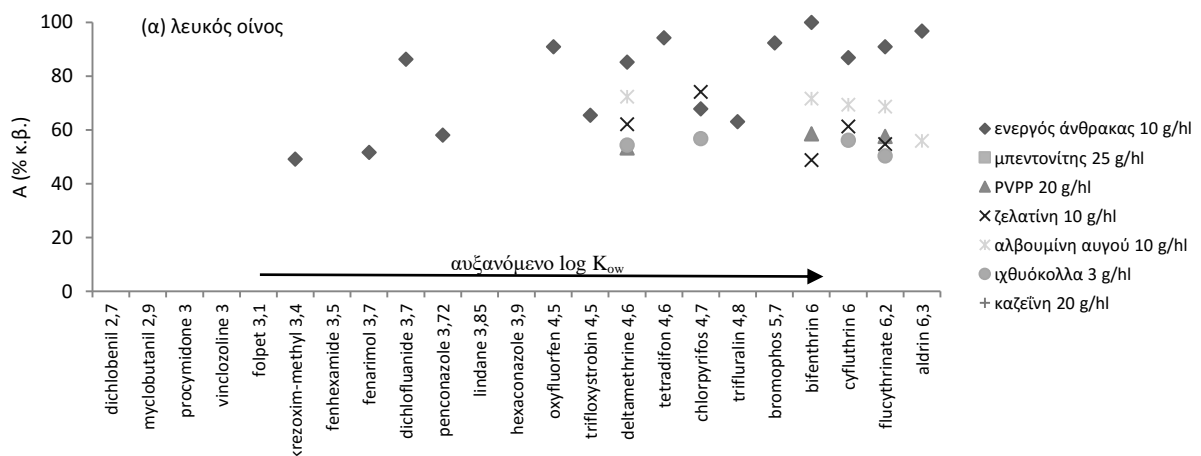
• Η επίδρασης της υδροφοβικότητας των φπ στην αποτελεσματικότητα των διαυγαστικών μέσων για απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους για το μίγμα των 23 φπ δίνεται στο Σχήμα 12.8 για όλα τα διμ σε παραπλήσιες περιεκτικότητες. Είναι προφανές ότι τα πιο υδρόφοβα φπ (με μεγαλύτερο  $\log K_{ow}$ ) σε σχέση με τα πιο υδρόφιλα απομακρύνονται περισσότερο και από τους δύο οίνους με τα εξετασθέντα διαυγαστικά μέσα.

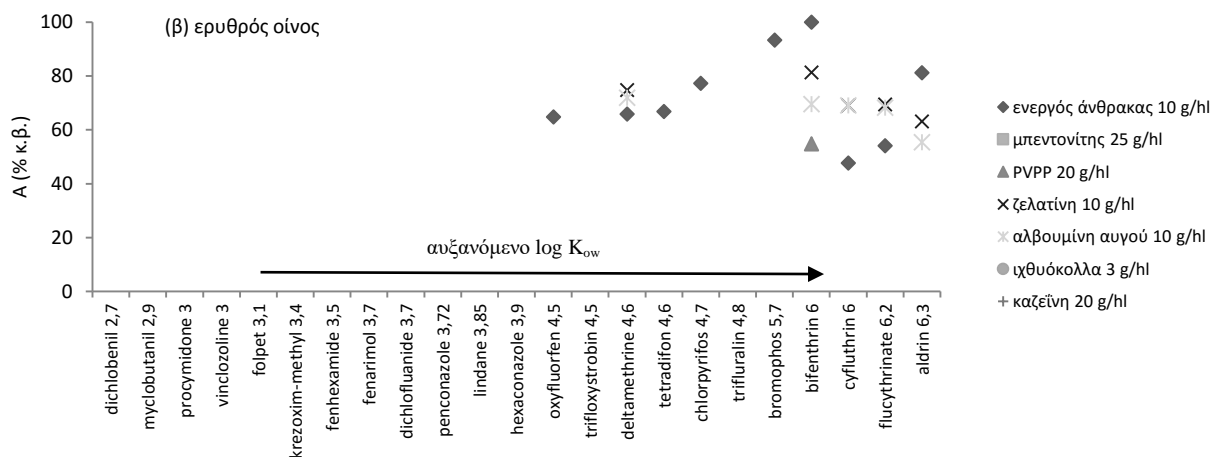




**Σχήμα 12.8** Επίδραση της υδροφοβικότητας των φπ στην απομάκρυνση κάθε φπ μετά τη διαύγαση του λευκού (α) και ερυθρού (β) οίνου με μίγμα 23 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L Έκαστο)

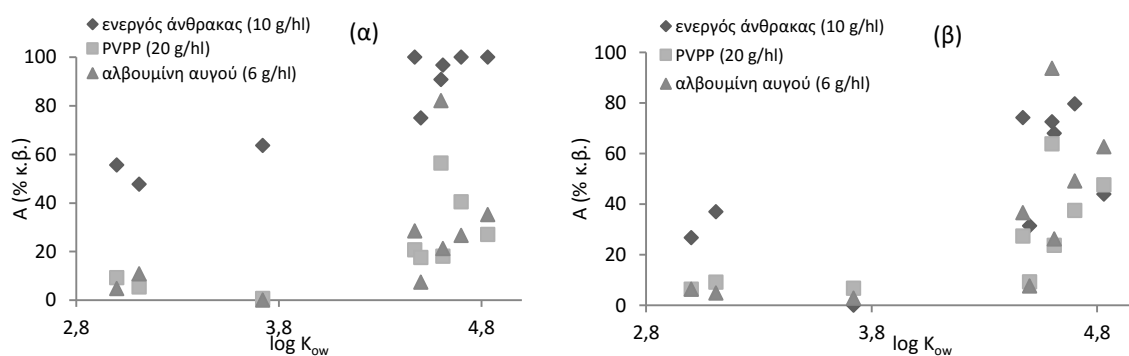
- Η επίδραση της υδροφοβικότητας στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φπ για κάθε δμ επιτρέπει την κατάταξη και αξιολόγηση των δμ. Ενδεικτικά, η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης κάθε φπ (με  $A > 50\%$ ) συναρτήσει της σχετικής υδροφοβικότητας ( $\log K_{ow}$ ) στις πλησιέστερες περιεκτικότητες όλων των δμ για τους δύο οίνους δίνεται στο Σχήμα 12.9.
  - Ο αριθμός των δμ, που επιτυγχάνουν υψηλές απομακρύνσεις κυρίως για τα υδρόφοβα φπ, είναι μεγαλύτερος (5) για το λευκό οίνο και περιορίζεται (4) για τον ερυθρό.
  - Επιβεβαιώνεται η κατά προτεραιότητα και επιλεκτική απομάκρυνση των υδρόφοβων φπ, καθώς παρατηρείται πύκνωση των σημείων προς τα δεξιά στα διαγράμματα.
  - Ο αριθμός των απομακρυνόμενων φπ ( $A > 50\%$ ) είναι μεγαλύτερος στο λευκό οίνο και μικρότερος στον ερυθρό λόγω της παρουσίας των χρωστικών.
  - Ο ενεργός άνθρακας (10 g/hL) υπερτερεί των υπολοίπων δμ εμφανίζοντας και υψηλές απομακρύνσεις και για ορισμένα λιγότερο υδρόφοβα και περισσότερο υδρόφιλα φπ στο λευκό οίνο.
  - Τα φπ με μεγάλη σχετικά διαλυτότητα στο νερό και μικρό  $\log K_{ow}$  (πχ ομάδες anilide, azole, benzonitrile, dicarboximide και pyrimidine) παρουσιάζουν τις μικρότερες απομακρύνσεις σε όλα τα διαυγαστικά μέσα και δεν εμφανίζονται γενικώς στα διαγράμματα (πλην του ενεργού άνθρακα).





**Σχήμα 12.9** Φυτοφάρμακα (με A > 50%) μετά τη διαύγαση του λευκού (α) και ερυθρού (β) οίνου (μίγμα 23 φπ αρχικής συγκέντρωσης 0,1 mg/L έκαστο)

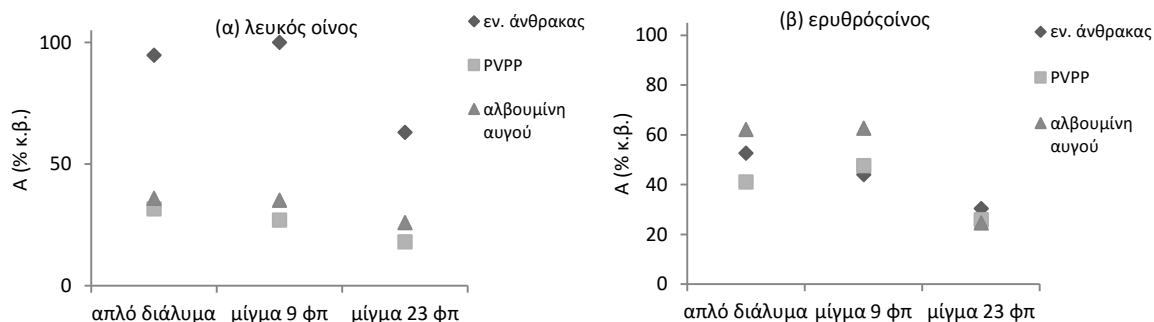
- Η επίδρασης της υδροφοβικότητας των φπ στην αποτελεσματικότητα των διαυγαστικών μέσων για απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους για το μίγμα των 9 φπ δίνεται στο Σχήμα 12.10. Επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα στο μίγμα των 23 φπ ότι τα πιο υδρόφοβα φπ (με μεγαλύτερο log K<sub>ow</sub>) σε σχέση με τα πιο υδρόφιλα απομακρύνονται περισσότερο και από τους δύο οίνους στο μίγμα των 9 φπ, το οποίο επιβεβαιώνεται και στα απλά διαλύματα (βλ. Σχήμα 12.12).



**Σχήμα 12.10** Επίδραση της υδροφοβικότητας των φπ στην απομάκρυνση κάθε φπ μετά τη διαύγαση του λευκού (α) και ερυθρού (β) οίνου (μίγμα 9 φπ)

#### 12.1.4 Επίδραση του αριθμού των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στον οίνο στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσής τους κατά τη διαύγαση

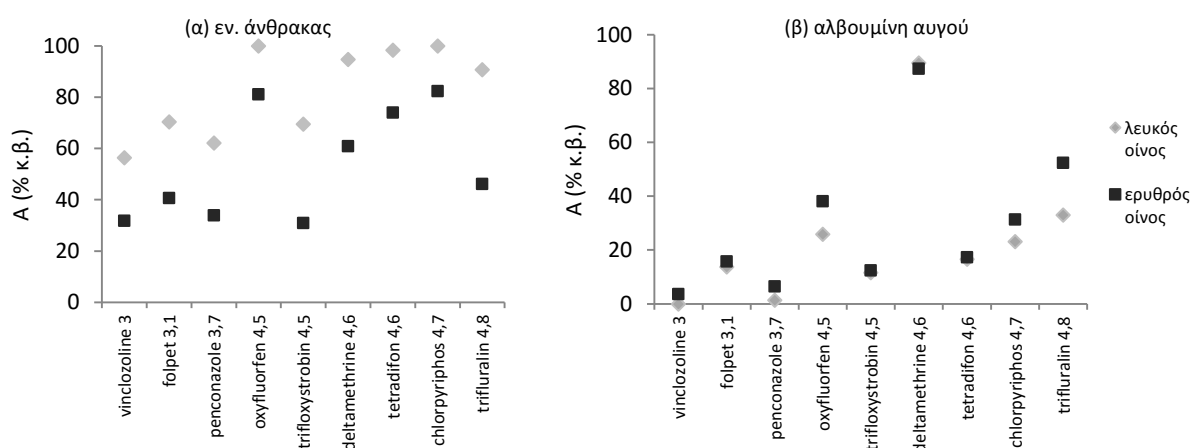
- Η απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων, κατά τη μετάβαση από τα αραιότερα και απλά διαλύματα προς τα πυκνότερα και πιο σύνθετα μίγματα φπ στο λευκό και στον ερυθρό οίνο, βαίνει γενικώς μειούμενη τόσο για τα συνολικά όσο και για τα επί μέρους φπ, ανεξαρτήτως του τύπου του διαυγαστικού μέσου. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας για προσρόφιση των φπ (στα απλά και αραιότερα διαλύματα/μίγματα) σε περιβάλλον μικρότερου ανταγωνισμού. Απόκλιση από τη γενική διαπίστωση μπορεί να αποδοθεί σε συνεργετική δράση μεταξύ των φπ στα πυκνότερα και πιο σύνθετα μίγματα. Ενδεικτικά, η απομάκρυνση του trifluralin κατά τη διαύγαση για το απλό του διάλυμα και τα μίγματα των 9 και 23 φπ δίνεται στο Σχήμα 12.11 για τους δύο οίνους.



**Σχήμα 12.11** Απομάκρυνση του trifluralin μετά τη διαύγαση του λευκού (α) και ερυθρού (β) οίνου στο απλό του διάλυμα και σε μίγματα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1mg/L)

### 12.1.5 Επίδραση του τύπου του οίνου στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φπ κατά τη διαύγαση

- Η διαφορετική συμπεριφορά των οίνων κατά τη διαύγαση δίνεται για τα 9 απλά διαλύματα φπ στο Σχήμα 12.12. Επίσης, η διαφορετική συμπεριφορά των οίνων έχει διαπιστωθεί και στα πυκνότερα μίγματα φπ (βλ. Σχήμα 12.8 και 12.10). Η παρουσία των χρωστικών στον ερυθρό οίνο γενικώς αυξάνει την απομάκρυνση των υδρόφοβων φπ εις βάρος των υδρόφιλων για όλα τα διαυγαστικά μέσα (πλην του άνθρακα).



**Σχήμα 12.12** Απομάκρυνση των φπ μετά τη διαύγαση με ενεργό άνθρακα (10 g/hL) (α) και αλβουμίνη αυγού (6 g/hL) (β) (απλά διαλύματα φπ)

### 12.1.6 Ανταγωνιστική και συνεργετική δράση των φπ κατά τη διαύγαση στους δύο οίνους

- Η ανταγωνιστικότητα και η συνεργετικότητα μεταξύ των φπ στο πυκνότερο μίγμα μπορεί να εκτιμηθεί με βάση τα αποτελέσματα απομάκρυνσης κάθε φπ μεταξύ μιγμάτων ή μιγμάτων-απλών διαλυμάτων για τη συγκεκριμένη περιεκτικότητα κάθε διαυγαστικού μέσου. Για την εκτίμηση του δείκτη ανταγωνιστικότητας (ΔΑ) και του δείκτη συνεργετικότητας (ΔΣ) στο πυκνότερο μίγμα υπολογίζεται η σχετική απομάκρυνση κάθε φπ (ΣΑ), η οποία ορίζεται ως:

$$\Sigma A = \frac{A \text{ ενός φπ στο αραιότερο μίγμα ή απλό } \delta/\mu\alpha}{A \text{ του ίδιου φπ στο πυκνότερο μίγμα}} \quad (\text{εξίσωση 12.1})$$

όπου A η απομάκρυνση εκάστου φπ σε σχέση με το μάρτυρα (% κ.β.).

Εάν ο δείκτης  $\Sigma A > 1$ , τότε υπάρχει μεγαλύτερος ανταγωνισμός μεταξύ των φπ στο πυκνότερο μίγμα σε σχέση με το αραιότερο ή απλό διάλυμα, όπου η απομάκρυνση κάθε φπ είναι μεγαλύτερη από το πυκνότερο μίγμα,

εάν ο δείκτης  $\Sigma A < 1$ , τότε υπάρχει συνεργετική δράση μεταξύ των φπ στο πυκνότερο μίγμα σε σχέση με το αραιότερο ή απλό διάλυμα, στα οποία η απομάκρυνση κάθε φπ είναι μικρότερη από το πυκνότερο μίγμα και

εάν ο δείκτης  $\Sigma A = 1$ , τότε δεν υπάρχει ανταγωνισμός ή συνεργετική δράση μεταξύ των φπ στο πυκνότερο μίγμα σε σχέση με το αραιότερο ή απλό διάλυμά του, στα οποία η απομάκρυνση κάθε φπ είναι η ίδια με το πυκνότερο μίγμα.

Επίσης, ορίζεται ο δείκτης της ανταγωνιστικότητας ( $\Delta A$ ) με όμοια συμπεριφορά στα δύο μίγματα, ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$\Delta A = \sum_{i=1}^n \Sigma A_i \quad (\text{εξίσωση 12.2})$$

όταν υπάρχει ανταγωνισμός μεταξύ των φπ στο μίγμα δηλ.  $\Sigma A_i > 1$  και  $\Sigma A \neq 1$ .

$$\Delta \Sigma = \sum_{i=1}^n \Sigma A_i \quad (\text{εξίσωση 12.3})$$

όταν εμφανίζεται συνεργετική δράση μεταξύ των φπ στο μίγμα δηλ.  $\Sigma A_i < 1$  και  $\Sigma A \neq 1$ .

Κατά συνέπεια είναι δυνατόν να εκτιμηθούν ο δείκτης ανταγωνιστικότητας ( $\Delta A$ ) και ο δείκτης συνεργετικότητας ( $\Delta \Sigma$ ) για κάθε περίπτωση πυκνού διαλύματος με βάση δεδομένα αραιότερου μίγματος φπ ή απλού διαλύματος.

Ο  $\Delta A$  ανταγωνισμού λαμβάνει τιμές πάντοτε  $> 1$  επειδή κάθε  $\Sigma A_1, \Sigma A_2, \dots, \Sigma A_n > 1$  και ο  $\Delta \Sigma$  συνεργετικής δράσης λαμβάνει τιμές πάντοτε  $\geq 0$  για κάθε  $\Sigma A < 1$ .

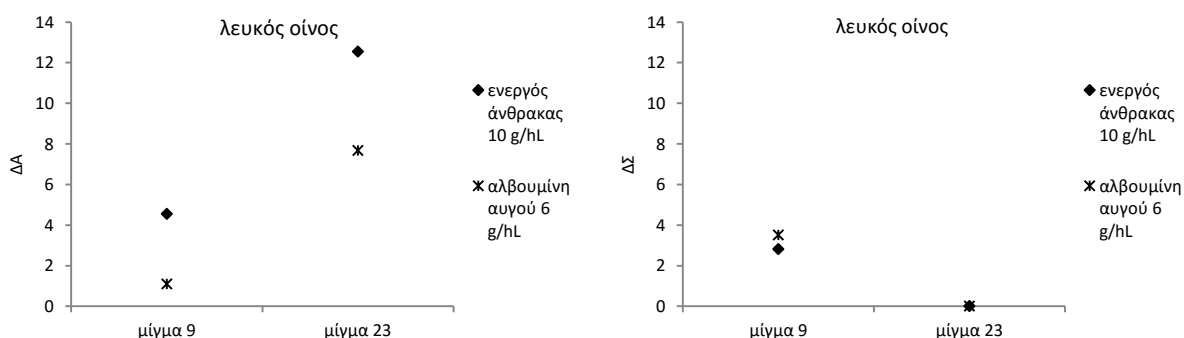
Ο λόγος  $\lambda = \Delta A / \Delta \Sigma$  δείχνει τη σχέση μεταξύ ανταγωνιστικότητας και συνεργετικής δράσης σε ένα μίγμα.

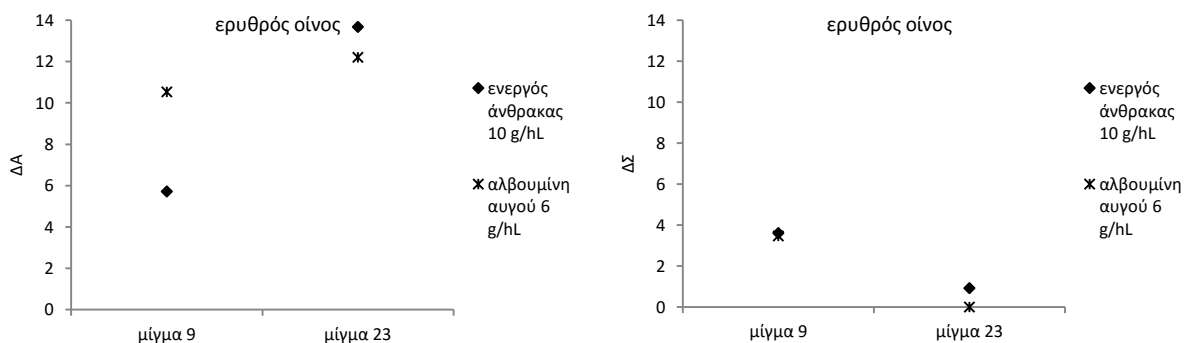
Όταν  $\lambda > 1$ , τότε ο ανταγωνισμός είναι μεγαλύτερος από τη συνεργετική δράση,

όταν  $\lambda < 1$ , τότε η συνεργετική δράση υπερσχύει του ανταγωνισμού και

όταν  $\lambda = 1$  ο ανταγωνισμός και η συνεργετική δράση είναι ίδιου βαθμού.

Ενδεικτικά, δίνεται ο δείκτης ανταγωνισμού ( $\Delta A$ ) και συνεργετικής δράσης ( $\Delta \Sigma$ ) στα μίγματα των 9 και 23 φπ σε σχέση με τα απλά διαλύματα για τα κοινά φπ μετά τη διαύγαση με ενεργό άνθρακα και αλβουμίνη αυγού (Σχήμα 12.13).





**Σχήμα 12.13** Ανταγωνισμός (ΔΑ) και συνεργετική δράση (ΔΣ) στα μίγματα των φπ (με βάση τα απλά διαλύματα) για τους δύο οίνους μετά τη διαύγαση

Γενικώς προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ αναπτύσσεται και στα δύο μίγματα.
- Η ανταγωνιστικότητα είναι μεγαλύτερη στο μίγμα των 23 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 9 φπ.
- Η συνεργετική δράση είναι μικρή και στα δύο μίγματα και στους δύο οίνους και είναι μεγαλύτερη στο μίγμα των 9 φπ.

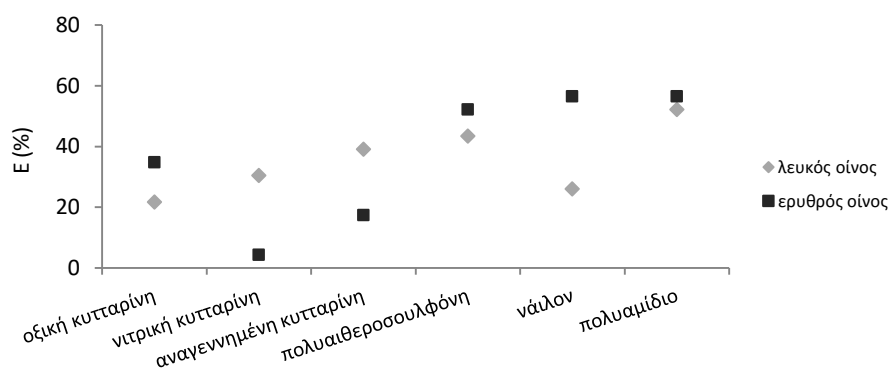
## 12.2 Συμπεράσματα της διήθησης του λευκού και ερυθρού οίνου

Τα συμπεράσματα κατά την διήθηση του λευκού και ερυθρού οίνου με χρήση 6 μεμβρανών μικροδιήθησης συνοψίζονται παρακάτω και αφορούν στη σύγκριση της επιλεκτικότητας και της αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φπ, στην επίδραση της υδροφοβικότητας των φπ ( $\log K_{ow}$ ) και του τύπου του οίνου στην αποτελεσματικότητα των μεμβρανών, στην ανταγωνιστική και συνεργετική δράση των φπ και στους μηχανισμούς απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων κατά τη διήθηση των οίνων.

### 12.2.1 Σύγκριση επιλεκτικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους

- Η επιλεκτικότητα (E %) των μεμβρανών μικροδιήθησης με βάση τον αριθμό των απομακρυνόμενων φπ στο λευκό και ερυθρό οίνο διαφέρει, όπως φαίνεται στο Σχήμα 12.14 για το μίγμα των 23 φπ. Παρατηρείται ότι, οι μεμβράνες κυτταρίνης απομακρύνουν μεγαλύτερο αριθμό φπ, ότι η επιλεκτικότητα στις μεμβράνες νιτρικής και αναγεννημένης κυτταρίνης είναι μεγαλύτερη στο λευκό οίνο σε σχέση με τον ερυθρό και η αντίστροφη συμπεριφορά παρατηρείται στην οξική κυτταρίνη, στην πολυαιθεροσουλφόνη και στα πολυαμίδια.

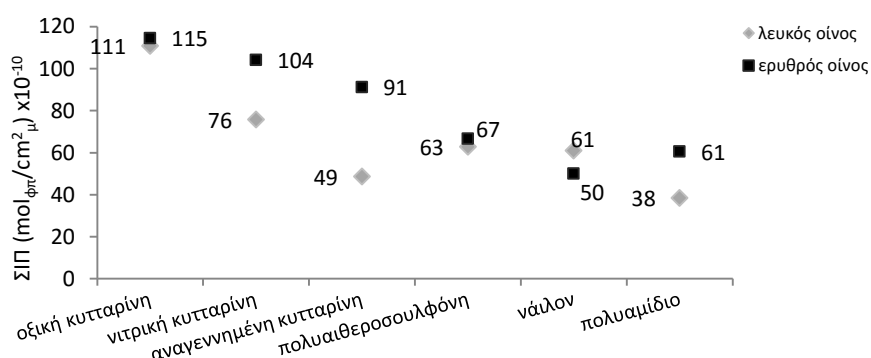




**Σχήμα 12.14** Επιλεκτικότητα των μεμβρανών μετά τη διήθηση των 2 οίνων (μίγμα 23 φπ)

### 12.2.2 Σύγκριση αποτελεσματικότητας των μεμβρανών στην απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους

- Η αποτελεσματικότητα κάθε μεμβράνης με βάση τη συνολική ικανότητα προσρόφησης (ΣΠ  $\text{mol}_{\text{φπ}}/\text{cm}^2_{\mu}$  εξίσωση 10.4), για τους δύο οίνους, δίνεται στο Σχήμα 12.15. Για την αποτελεσματικότητα κάθε μεμβράνης με βάση μέση απομάκρυνση και τη χωρητικότητα κάθε μεμβράνης προκύπτει ανάλογο διάγραμμα, καθώς όλες οι μεμβράνες έχουν την ίδια διάμετρο.
  - Παρατηρείται σημαντική ενίσχυση της αποτελεσματικότητας όλων των μεμβρανών (πλην αυτής του νάιλον) στον ερυθρό οίνο σε σχέση με το λευκό.



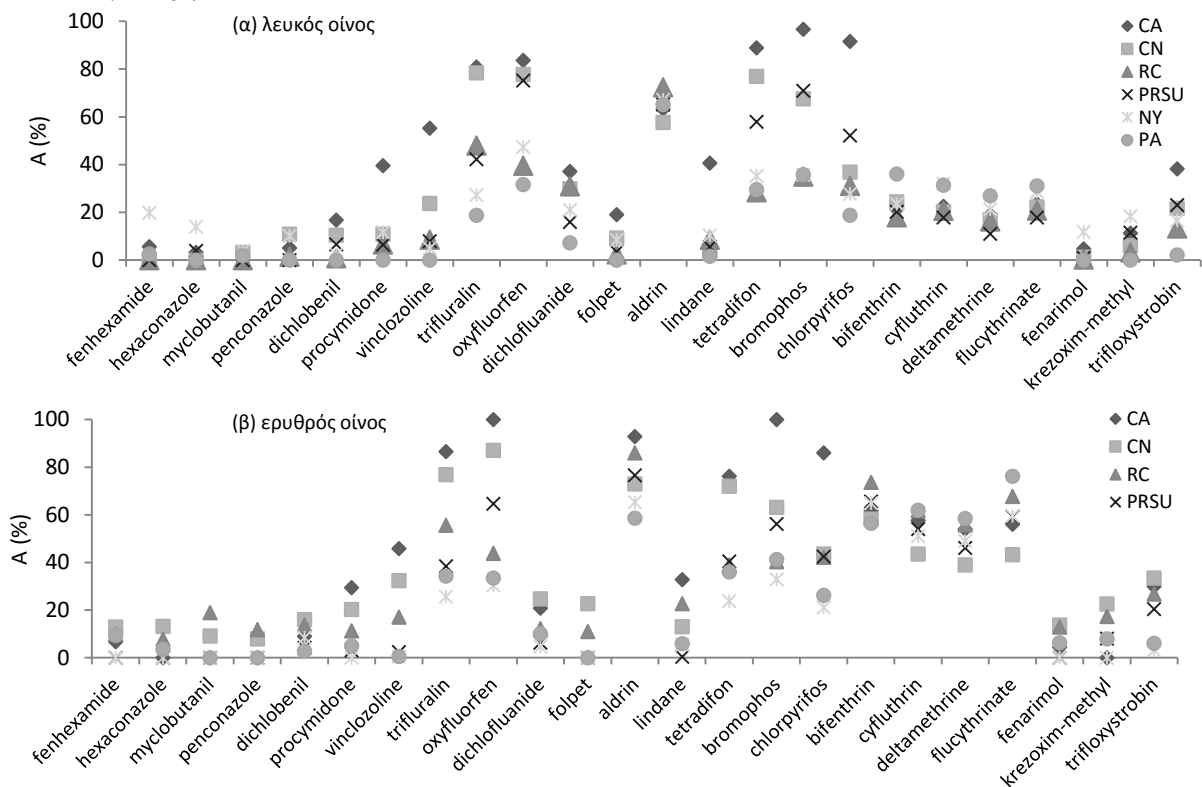
**Σχήμα 12.15** Συνολική ικανότητα προσρόφησης φπ των μεμβρανών μετά τη διήθηση των δύο οίνων (μίγμα 23 φπ)

- Η αξιολόγηση των μεμβρανών με βάση την αποτελεσματικότητά τους για κάθε ομάδα φπ (μέση απομάκρυνση κάθε ομάδας φπ MA) απεικονίζεται συνοπτικά για το λευκό και ερυθρό οίνο για το μίγμα 23 φπ στον Πίνακα 12.3.

Οι μεμβράνες χαρακτηρίζονται ως εξής:

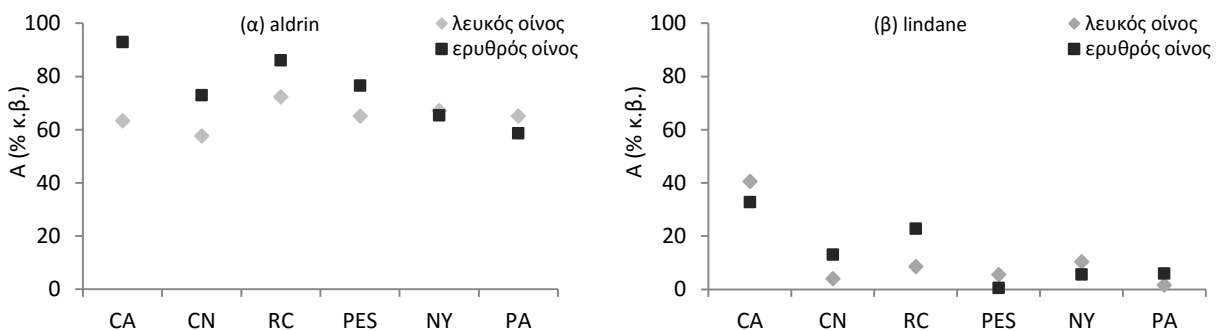
- πολύ αποτελεσματική για απομακρύνσεις μεγαλύτερες του 75%,
- αποτελεσματική για απομακρύνσεις 50-74%,
- μέτρια αποτελεσματική για απομακρύνσεις 25-49% και
- μη αποτελεσματική για απομακρύνσεις μικρότερες του 25%.

- Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης κάθε φπ από το μίγμα των 23 φπ με μεμβράνες δίνεται στο Σχήμα 12.16 στους δύο οίνους. Τα φυτοφάρμακα παρουσιάζονται στο Σχήμα κατά ομάδες φπ.



**Σχήμα 12.16** Απομάκρυνση κάθε φπ μετά τη διήθηση του λευκού (α) και ερυθρού (β) οίνου στο μίγμα των 23 φπ

Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης μελών της ίδιας ομάδας φπ με μεμβράνες (μίγμα των 23 φπ) δίνεται στο Σχήμα 12.17. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι μεταξύ μελών της ίδιας ομάδας φπ παρατηρούνται αποκλίσεις (σε μικρότερο ή σε μεγαλύτερο βαθμό) π.χ. aldrin και lindane της ομάδας organochlorines για όλες τις μεμβράνες και στους δύο οίνους.



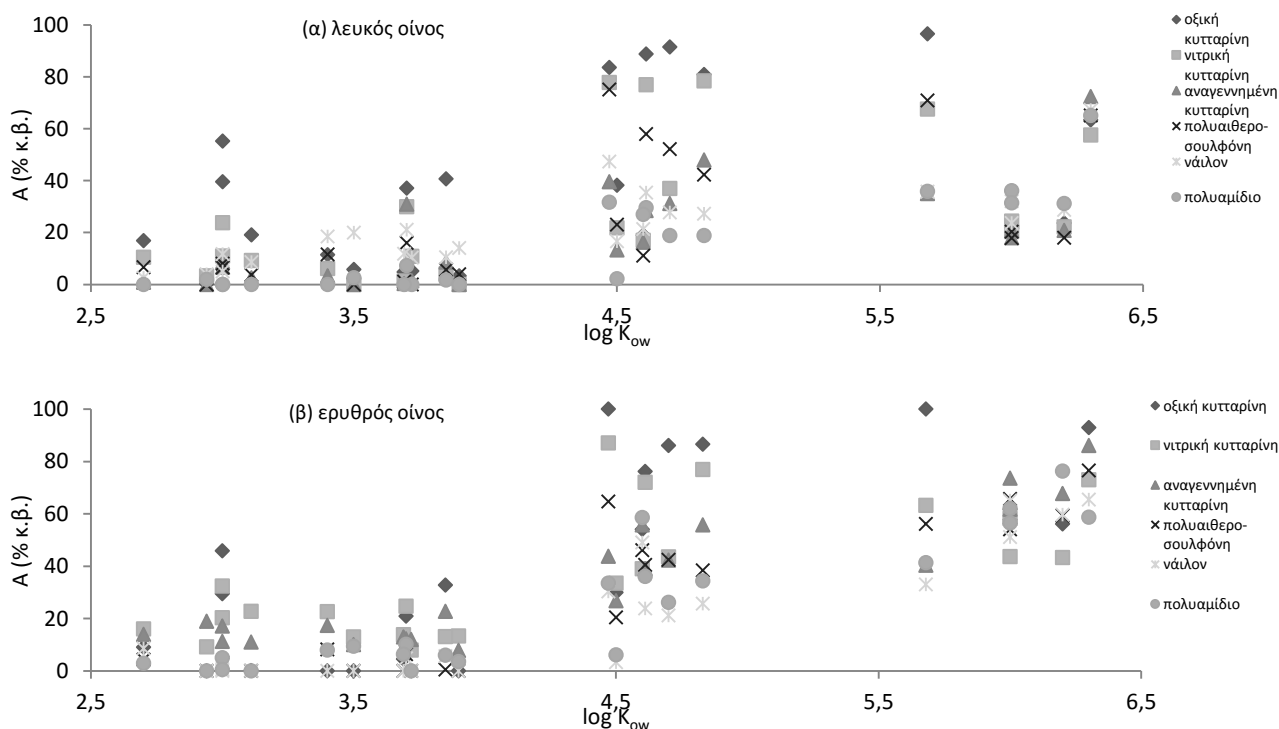
**Σχήμα 12.17** Απομάκρυνση των aldrin (α) και lindane (β) μετά τη διήθηση του λευκού και ερυθρού οίνου στο μίγμα των 23 φπ

**Πίνακας 12.3** Αξιολόγηση των μεμβρανών (επιλεκτικότητα και αποτελεσματικότητα) με βάση τη μέση απομάκρυνση (ΜΑ) ανά ομάδα φπ για το λευκό οίνο (μίγμα 23 φπ)

	anilide	azole	benzoni- trile	dicarboximide	2,6- dinitroaniline	diphenyl ether	N-trihalo- methylthio	organo- chlorine	organopho- sphorus	pyrethroid	pyrimidine	strobilurin analogue
Λευκός οίνος-Σαββατιανό												
οξική κυτταρίνη				+	+++	+++	+	++	+++			+
νιτρική κυτταρίνη					+++	+++		+	++			
αναγεννημένη κυτταρίνη					+	+		+	+			
πολυαιθεροσουλφόνη					+	+++		+	++			
νάιλον					+	+		+	+	+		
πολυαμίδιο						+		+	+	+		
συνολικά					+	++		+	++			
ερυθρός οίνος-Αγιργίτικο												
οξική κυτταρίνη				+	+++	+++		++	+++	++		
νιτρική κυτταρίνη				+	+++	+++		++	++	+		+
αναγεννημένη κυτταρίνη					++	+		+	+	++		
πολυαιθεροσουλφόνη					+	++		+	+	++		
νάιλον					+	+		+	+	++		
πολυαμίδιο					+	+		+	+	++		
συνολικά					++	++		+	++	++		++
	+++		75-100 %	πολύ αποτελεσματική								
	++		50-74 %	αποτελεσματική								
	+		25-49 %	μέτρια αποτελεσματική								
	-		0-24 %	μη αποτελεσματική								

### 12.2.3 Επίδρασης της υδροφοβικότητας των φπ στην αποτελεσματικότητα των μεμβρανών για απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων από τους δύο οίνους

- Η επίδρασης της υδροφοβικότητας των φπ στην αποτελεσματικότητα των μεμβρανών για απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους για το μίγμα των 23 φπ δίνεται στο Σχήμα 12.18. Είναι προφανές ότι τα πιο υδρόφοβα φπ (με μεγαλύτερο  $\log K_{ow}$ ) σε σχέση με τα πιο υδρόφιλα απομακρύνονται περισσότερο και από τους δύο οίνους με τις εξετασθείσες μεμβράνες.

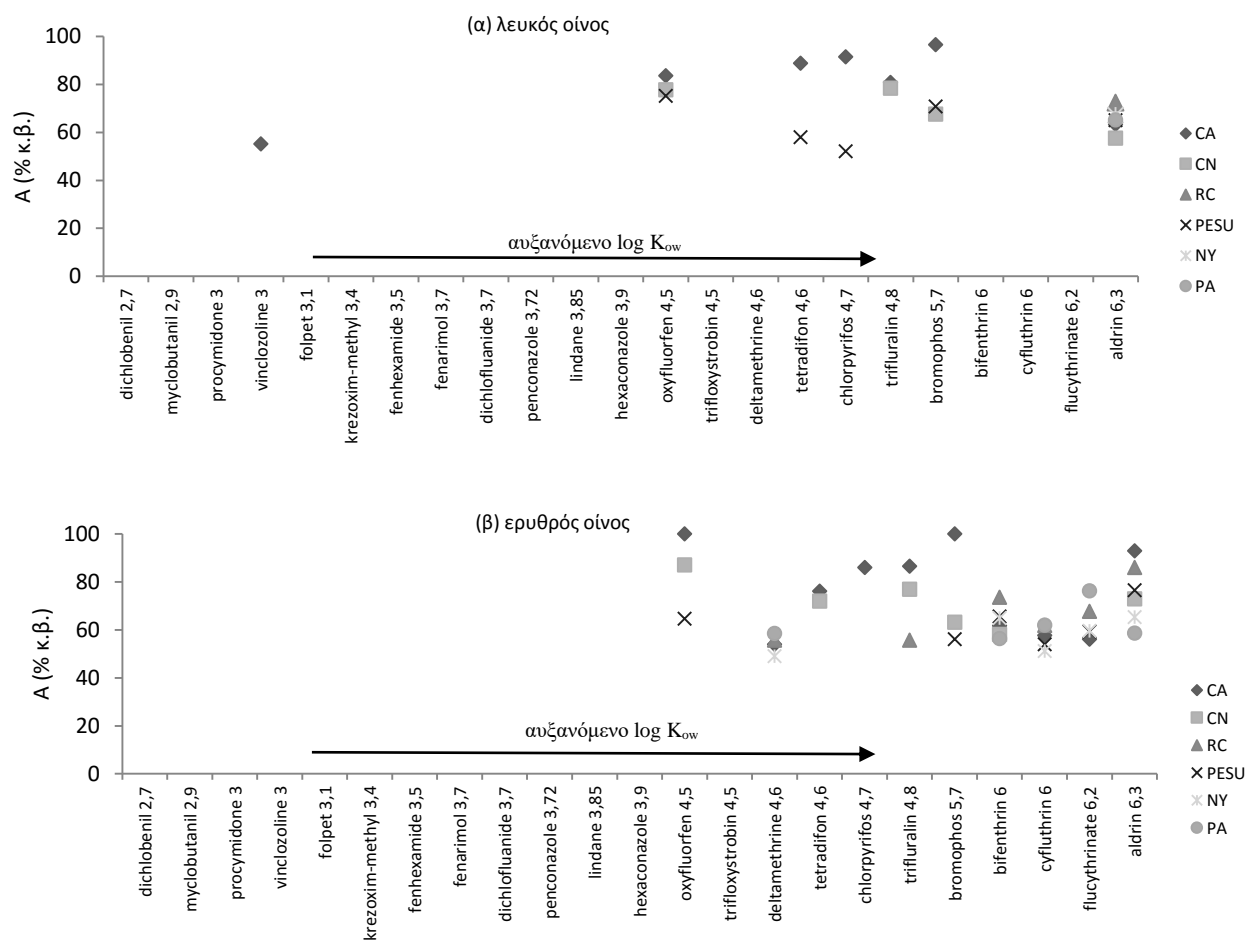


**Σχήμα 12.18** Επίδραση της υδροφοβικότητας των φπ στην απομάκρυνση κάθε φπ μετά τη διήθηση του λευκού (α) και ερυθρού (β) οίνου με μίγμα 23 φπ

- Η επίδραση της υδροφοβικότητας στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φπ για κάθε δμ επιτρέπει την κατάταξη και αξιολόγηση των μεμβρανών. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης κάθε φπ (με  $A > 50\%$ ) συναρτήσε της σχετικής υδροφοβικότητας ( $\log K_{ow}$ ) για όλες τις μεμβράνες και για τους δύο οίνους δίνεται στο Σχήμα 12.19.
  - Ο αριθμός των μεμβρανών, που επιτυγχάνουν υψηλές απομακρύνσεις κυρίως για τα υδρόφοβα φπ, είναι μεγαλύτερος (6) για τον ερυθρό λευκό οίνο και περιορίζεται (5) για το λευκό.
  - Επιβεβαιώνεται η κατά προτεραιότητα και επιλεκτική απομάκρυνση των υδρόφοβων φπ, καθώς παρατηρείται πύκνωση των σημείων προς τα δεξιά στα διαγράμματα.
  - Ο αριθμός των απομακρυνόμενων φπ ( $A > 50\%$ ) είναι εμφανώς μεγαλύτερος στον ερυθρό οίνο και μικρότερος στο λευκό.
  - Η οξική κυτταρίνη υπερτερεί των υπολοίπων μεμβρανών εμφανίζοντας υψηλότερες A για τα περισσότερο υδρόφοβα φπ.
- Τα φπ με μεγάλη σχετικά διαλυτότητα στο νερό και  $\log K_{ow} < 4,5$  (πχ ομάδες anilide, azole, benzonitrile, dicarboximide και pyrimidine) παρουσιάζουν τις μικρότερες απομακρύνσεις σε

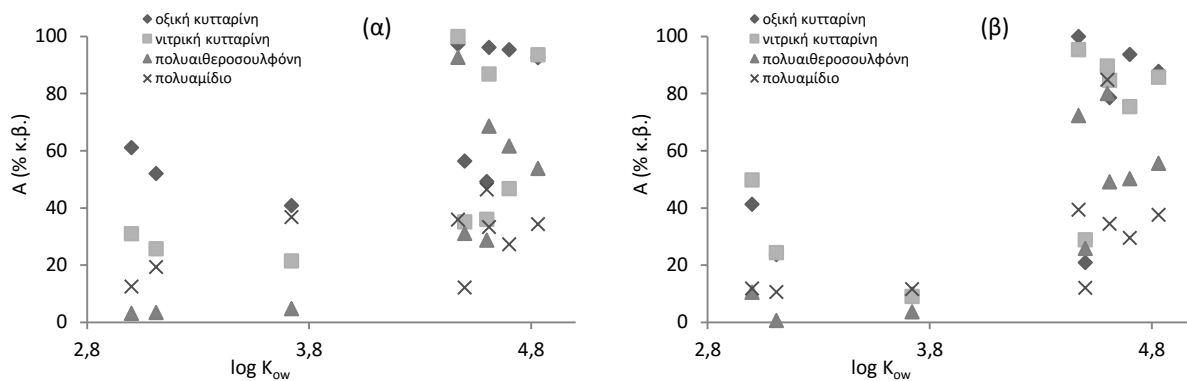
όλες τις μεμβράνες (όπως συμβαίνει γενικώς και για τα διαυγαστικά μέσα) και δεν εμφανίζονται γενικώς στα διαγράμματα.

- Τα φπ με απομάκρυνση άνω του 50% συμπίπτουν (πλην των pyrethroids) και στους δύο οίνους και για τις ίδιες γενικώς μεμβράνες με διαφορετικές όμως απομακρύνσεις.



**Σχήμα 12.19** Φυτοφάρμακα (με  $A > 50\%$ ) μετά τη διήθηση του λευκού (α) και ερυθρού (β) οίνου (μίγμα 23 φπ)

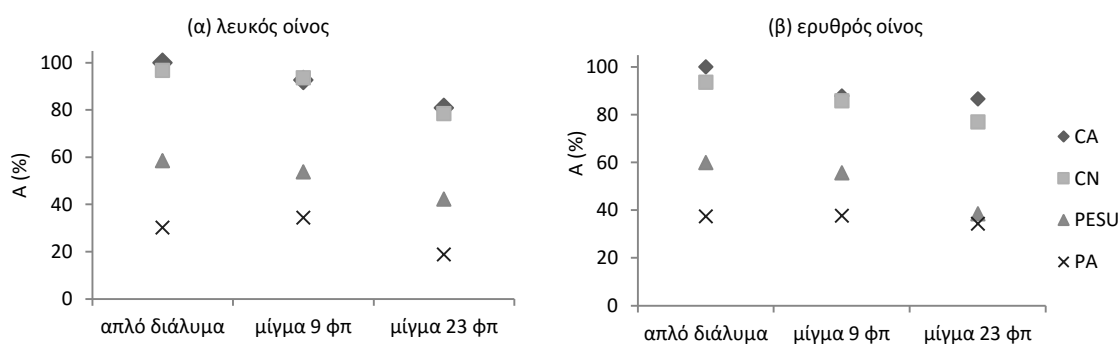
- Η επίδρασης της υδροφοβικότητας των φπ στην αποτελεσματικότητα των διαυγαστικών μέσων για απομάκρυνση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στους δύο οίνους για το μίγμα των 9 φπ δίνεται στο Σχήμα 12.20. Επιβεβαιώνεται το συμπέρασμα στο μίγμα των 23 φπ ότι τα πιο υδρόφοβα φπ (με μεγαλύτερο log  $K_{ow}$ ) σε σχέση με τα πιο υδρόφιλα απομακρύνονται περισσότερο και από τους δύο οίνους στο μίγμα των 9 φπ, το οποίο επιβεβαιώνεται και στα απλά διαλύματα (βλ. Σχήμα 12.22). Επίσης, η



**Σχήμα 12.20** Επίδραση της υδροφοβικότητας των φπ στην απομάκρυνση κάθε φπ μετά τη διήθηση του λευκού (α) και ερυθρού (β) οίνου με μίγμα 9 φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1 mg/L έκαστο)

#### 12.2.4 Επίδραση του αριθμού των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στον οίνο στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσής τους κατά τη διήθηση

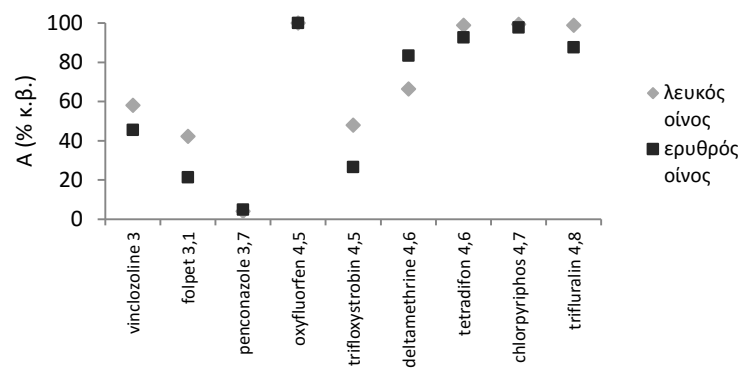
- Η απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων, κατά τη μετάβαση από τα αραιότερα και απλά διαλύματα προς τα πυκνότερα και πιο σύνθετα μίγματα φπ στο λευκό και στον ερυθρό οίνο, βαίνει γενικώς μειούμενη τόσο συνολικά όσο και επιμέρους φπ, ανεξαρτήτως του τύπου της μεμβράνης. Η συμπεριφορά αυτή είναι αναμενόμενη λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης επιφάνειας για προσρόφηση φπ στα απλά και αραιότερα διαλύματα/μίγματα σε περιβάλλον μικρότερου ανταγωνισμού. Απόκλιση από τη γενική διαπίστωση μπορεί να αποδοθεί στη συνεργετική δράση μεταξύ των φπ στα πυκνότερα και πιο σύνθετα μίγματα. Ενδεικτικά, η απομάκρυνση του trifluralin για το απλό του διάλυμα και τα μίγματα των 9 και 23 φπ. δίνεται στο Σχήμα 12.21 για τους δύο οίνους.



**Σχήμα 12.21** Απομάκρυνση του trifluralin μετά τη διήθηση του λευκού (α) και ερυθρού (β) οίνου στο απλό του διάλυμα και σε μίγματα με άλλα φπ (αρχικής περιεκτικότητας 0,1mg/L)

#### 12.2.5 Επίδραση του τύπου του οίνου στην αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης φπ κατά τη διήθηση

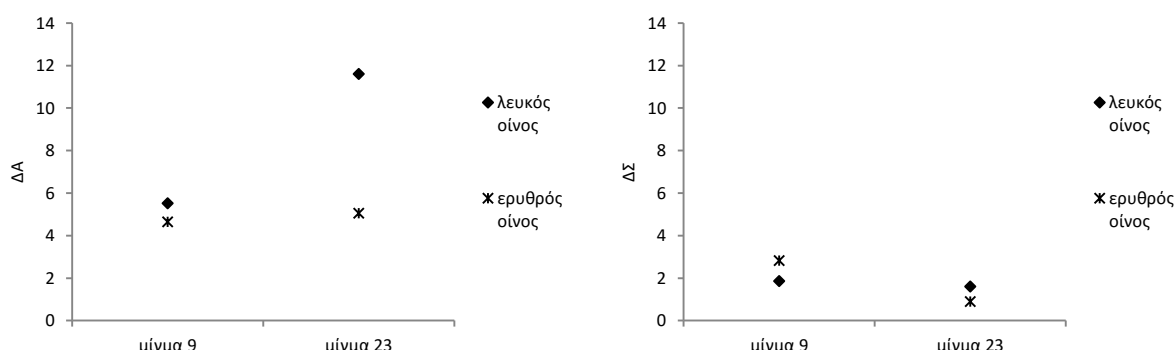
- Η διαφορετική συμπεριφορά των οίνων κατά τη διήθηση δίνεται για τα 9 απλά διαλύματα φπ στο Σχήμα 12.22. Επίσης, η διαφορετική συμπεριφορά των οίνων έχει διαπιστωθεί και στα πυκνότερα μίγματα φπ (βλ. Σχήμα 12.18 και 12.20). Η παρουσία των χρωστικών στον ερυθρό οίνο γενικώς αυξάνει την απομάκρυνση των υδρόφοβων για όλες τις μεμβράνες.



Σχήμα 12.22 Απομάκρυνση των φπ μετά τη διήθηση με οξική κυτταρίνη (απλά δ/τα φπ)

### 12.2.6 Ανταγωνιστική και συνεργετική δράση των φπ κατά τη διήθηση στους δύο οίνους

• Η ανταγωνιστικότητα και η συνεργετικότητα μεταξύ των φπ στο πυκνότερο μίγμα μπορεί να εκτιμηθεί με βάση τα αποτελέσματα απομάκρυνσης κάθε φπ μεταξύ μιγμάτων ή μιγμάτων-απλών διαλυμάτων για κάθε μεμβράνη. Η ανταγωνιστικότητα και η συνεργετικότητα μεταξύ των φπ υπολογίζεται με τον δείκτη ανταγωνιστικότητας (ΔΑ) και τον δείκτη συνεργετικότητας (ΔΣ) (εξισώσεις 12.2 και 12.3). Ο ανταγωνισμός (ΔΑ) και η συνεργετική δράση (ΔΣ) στα μίγματα 9 και 23 φπ σε σχέση με τα απλά τους διαλύματα για την οξική κυτταρίνη δίνεται ενδεικτικά στο Σχήμα 12.23.



Σχήμα 12.23 Ανταγωνισμός (ΔΑ) και συνεργετική δράση (ΔΣ) στα μίγματα των φπ (με βάση τα απλά διαλύματα) για τους δύο οίνους μετά τη διήθηση με οξική κυτταρίνη

Γενικώς προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

- Η ανταγωνιστικότητα μεταξύ των φπ αναπτύσσεται και στα δύο μίγματα.
- Η ανταγωνιστικότητα είναι μεγαλύτερη στο μίγμα των 23 φπ συγκριτικά με το μίγμα των 9 φπ.
- Η συνεργετική δράση είναι μικρή και στα δύο μίγματα και στους δύο οίνους και είναι μεγαλύτερη στο μίγμα των 9 φπ.

### 12.3 Μηχανισμοί απομάκρυνσης φυτοφαρμάκων κατά τη διαύγαση και διήθηση

Η εκτίμηση των μηχανισμών απομάκρυνσης των φπ από τους οίνους βασίζεται σε υποθέσεις με βάση τα αποτελέσματα των πειραμάτων απομάκρυνσης με τα διάφορα μέσα

διαχωρισμού (διαυγαστικά μέσα και μεμβράνες). Η εκτίμηση των μηχανισμών καθίσταται πολύ δύσκολη καθώς αυτοί αναπτύσσονται στο όξινο ( $\text{pH} < 3,5$ ) πολυσυστατικό περιβάλλον του οίνου (περιέχει αλκοόλες, οξέα, σάκχαρα, αρωματικές ουσίες, φαινόλες κ.ά.), στον οποίο προστέθηκαν πολλά φυτοφάρμακα με διαφορετική χημική δομή, λαμβάνοντας υπόψιν τις διαφοροποιήσεις στη δομή και τα τεχνικά χαρακτηριστικά των μέσων διαχωρισμού φπ.

Παρόλα αυτά, το σύστημα αυτό ανταποκρίνεται (σαν black box) και μπορούν να προκύψουν συμπεράσματα γενικά και ειδικά όπως δίνονται παρακάτω:

- Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης από τους 2 οίνους των οργανικών φπ με τη χρήση διαυγαστικών μέσων και μεμβρανών είναι σύνθετοι και θα περιλαμβάνουν υδρόφοβους μηχανισμούς πολικούς μηχανισμούς, δεσμούς υδρογόνου, van der Waals, ενώ στα μίγματα θα αναπτύσσονται και δευτερογενείς μηχανισμοί με συνεργετικό ή αποτρεπτικό αποτέλεσμα στην απομάκρυνση των φπ. Είναι πιθανόν να αναπτύσσονται μηχανισμοί των διαφόρων συστατικών του οίνου τόσο με τα φπ όσο και με την επιφάνεια των μέσων διαχωρισμού.
- Η έκταση των μηχανισμών αυτών εξαρτάται αφενός από τη χημική δομή και τα τεχνικά χαρακτηριστικά των διαυγαστικών μέσων και μεμβρανών και αφετέρου από τη χημική δομή των μορίων των φυτοφαρμάκων, τα οποία γενικώς έχουν στο μόριό τους υδρόφιλες και υδρόφοβες ομάδες, ή και ετεροάτομα ή και αρωματικούς δακτυλίους κλπ. Τα διαυγαστικά μέσα μπορεί να είναι υδρόφοβα, φορτισμένα ή μη, με υδρόφιλες ομάδες π.χ. πρωτεΐνες. Οι μεμβράνες μπορεί να έχουν διαφορετική υδροφοβικότητα και να διαφέρουν ως προς τις υδρόφιλες ομάδες
- Στον ερυθρό οίνο η παρουσία των χρωστικών-προσμίξεων, με την ανταγωνιστική προσρόφησή τους, τροποποιεί τόσο το είδος όσο και την έκταση των μηχανισμών συγκράτησης των φπ. Στην περίπτωση της διαύγασης παρατηρείται γενικώς αύξηση της προσρόφησης κυρίως των πιο υδρόφοβων φπ, ενώ κατά τη διήθηση είναι σαφέστερη η αύξηση της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης των περισσότερο υδρόφοβων φπ (και κυρίως των pyrethroids).
- Τα υδρόφοβα φπ γενικώς απομακρύνονται περισσότερο από τα λιγότερο υδρόφοβα και περισσότερο υδατοδιαλυτά φπ και στους δύο οίνους για όλα τα διαυγαστικά μέσα και μεμβράνες.
- Ο ανταγωνισμός μεταξύ των φπ στα μίγματα αποδείχτηκε ότι υφίσταται και μάλιστα όσο πυκνότερο είναι το μίγμα των φπ, τόσο μεγαλύτερη η ανταγωνιστικότητα. Η συνεργετικότητα μεταξύ των φπ στα μίγματα διαπιστώθηκε ότι είναι μικρή.
- Πρόβλεψη της απομάκρυνσης και άλλων φπ, πέραν των εξετασθέντων, από τους οίνους θα μπορούσε να πιθανολογηθεί για τα εξετασθέντα μέσα διαχωρισμού με βάση τη χημική δομή των φπ.

## 12.4 Οικονομική αξιολόγηση

Θεωρείται χρήσιμο για πρακτικούς λόγους να δοθούν στοιχεία κόστους των εξετασθέντων διαυγαστικών και διηθητικών μέσων. Το κόστος αγοράς των μέσων διαχωρισμού δίνεται στον Πίνακα 12.4. Η πρώτη στοιχειώδης οικονομική προσέγγιση επιτρέπει τη συνεκτίμηση της αποτελεσματικότητας και του κόστους για κάθε μέσο διαχωρισμού.



**Πίνακας 12.4** Κόστος αγοράς διαυγαστικών μέσων και μεμβρανών

μέσο απομάκρυνσης	τιμή (€/kg <sub>δμ</sub> )	μεμβράνη	τιμή (€/cm <sup>2</sup> )
ενεργός άνθρακας	45	οξική κυτταρίνη	0,074
μπεντονίτης	14,61	νιτρική κυτταρίνη	0,058
PVPP	28,50	αναγεννημένη κυτταρίνη	0,118
ζελατίνη	8,77	πολυαιθεροσουλφόνη	0,108
αλβουμίνη αυγού	27,63	νάιλον	0,072
ιχθυόκολλα	14,61	πολυαμίδιο	0,074
καζεΐνη	22,07		

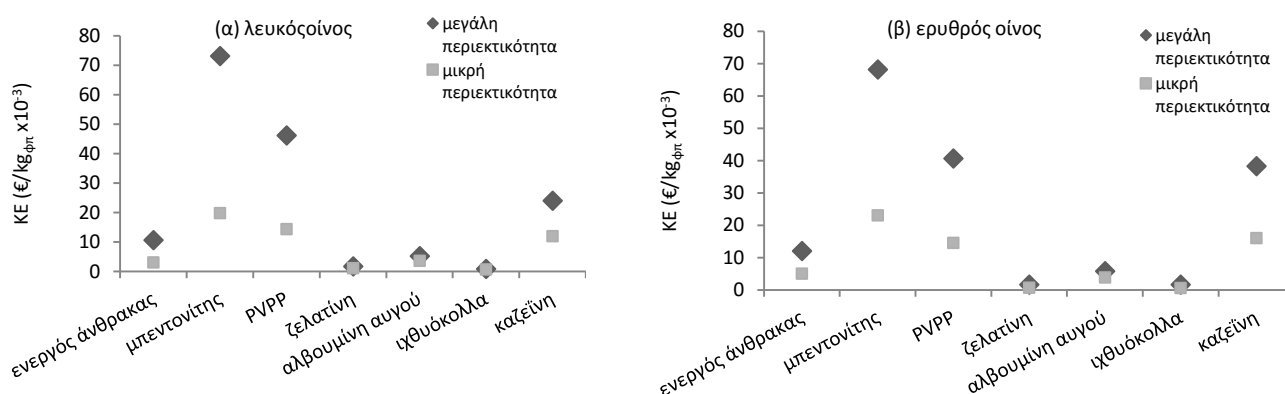
Η συγκριτική αξιολόγηση των μέσων διαχωρισμού βασίζεται στο κόστος εφαρμογής (ΚΕ) για κάθε μέσο, που μελετήθηκε και υπολογίζεται από το κόστος αγοράς του και τη χωρητικότητά του (X) σε απομακρυνόμενα φπ (εξίσωση 12.4).

$$KE = \frac{\kappa\alpha}{X} \quad (\text{εξίσωση 12.4})$$

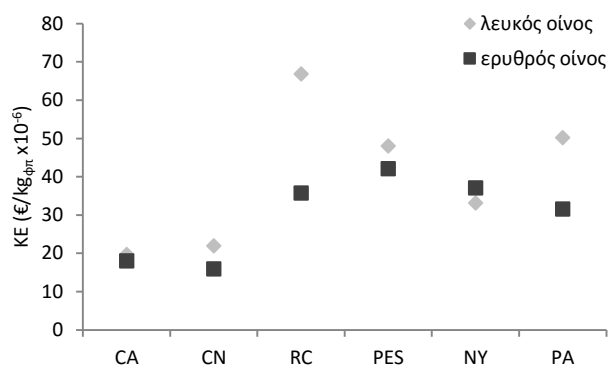
όπου:

κα το κόστος αγοράς του διαυγαστικού μέσου ή της μεμβράνης σε €/kg<sub>δμ</sub> ή €/cm<sup>2</sup><sub>μ</sub> και X είναι η χωρητικότητα απομακρυνόμενων φπ για κάθε διαυγαστικό μέσο σε kg<sub>φπ</sub>/kg<sub>δμ</sub> ή η χωρητικότητα απομακρυνόμενων φπ για κάθε μεμβράνη σε kg<sub>φπ</sub>/cm<sup>2</sup><sub>μ</sub>.

Συγκριτικά το κόστος εφαρμογής των διαυγαστικών μέσων και των μεμβρανών για τους δύο οίνους δίνεται στα Σχήματα 12.24 και 12.25 αντιστοίχως.



**Σχήμα 12.24** Κόστος εφαρμογής των διαυγαστικών μέσων (στη μικρή και μεγάλη τους περιεκτικότητα) για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων από το λευκό (α) και ερυθρό (β) οίνο (μίγμα 23 φπ)



**Σχήμα 12.25** Κόστος εφαρμογής των μεμβρανών για την απομάκρυνση φυτοφαρμάκων από τους δύο οίνους (μίγμα 23 φπ)

Ωστόσο, για την ολοκληρωμένη και πραγματική αξιολόγηση των μέσων διαχωρισμού των φπ απαιτούνται πρόσθετα δεδομένα, που αφορούν την επίδραση των μέσων στις οργανοληπτικές ιδιότητες του οίνου, την έρευνα σε μεγαλύτερη κλίμακα, την επαναχρησιμοποίηση των μέσων, τη διαχείριση των αποβλήτων κ.λπ., καθώς επίσης και συμπληρωματικά φυσικοχημικά και τεχνικά στοιχεία των μέσων.

## 12.5 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η μελέτη απομάκρυνσης φπ από οίνους παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον και απαιτείται η εξέταση

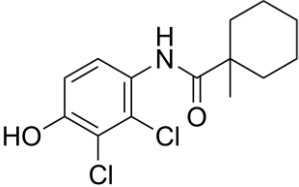
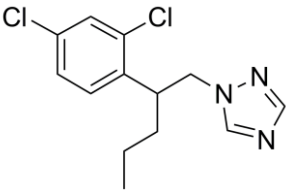
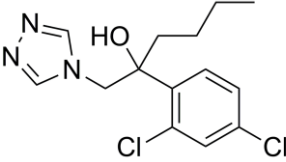
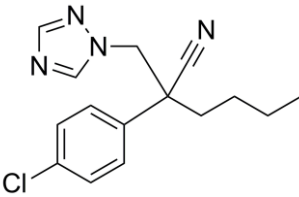
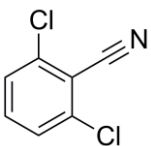
- περισσότερων απλών διαλυμάτων και μιγμάτων για τα εξετασθέντα 23 φπ
- περισσότερων μεμβρανών
- συνδυασμού διαύγασης-διήθησης
- περισσότερων τύπων λευκού και ερυθρού οίνου
- και άλλων φπ που χρησιμοποιούνται συχνά.

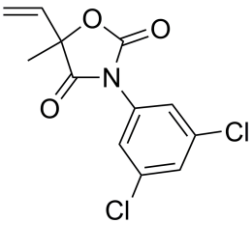
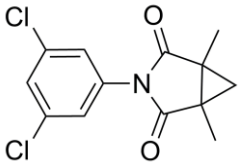
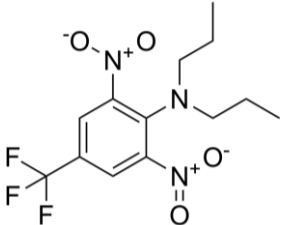
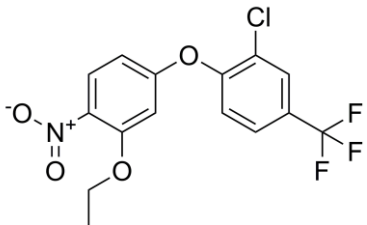
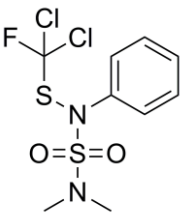
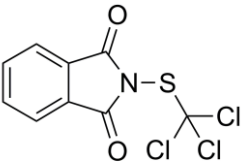
Επίσης, είναι χρήσιμη η εμβάθυνση στη διερεύνηση των μηχανισμό συγκράτησης φπ στις διεργασίες διαύγασης και διήθησης με μεθόδους τόσο φυσικοχημικές όσο και με όργανα υψηλής τεχνολογίας (πχ. FTIR, LC-MS, NMR).

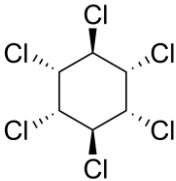
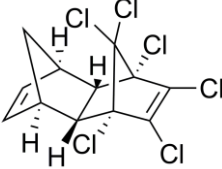
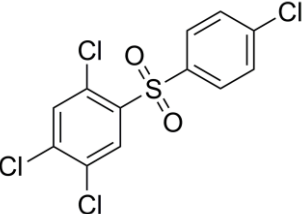
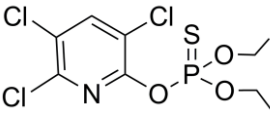
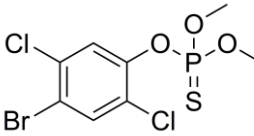
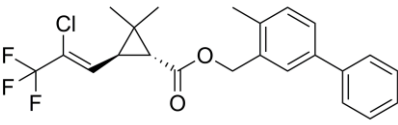
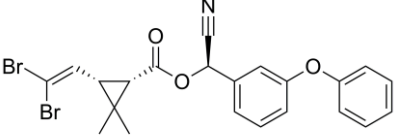
Ο σχεδιασμός και η συλλογή πειραματικών δεδομένων απομάκρυνσης φπ στους οίνους με διαύγαση και διήθηση είναι εξαιρετικής σημασίας για την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου ή συνδυασμού μεθόδων για την απομάκρυνση φπ από υδατικά διαλύματα, με εφαρμογές τόσο στη βιομηχανία και αγροτικές εργασίες όσο και στην παραγωγή πόσιμου νερού.

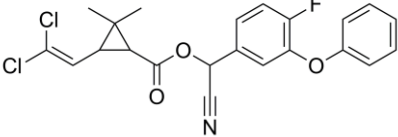
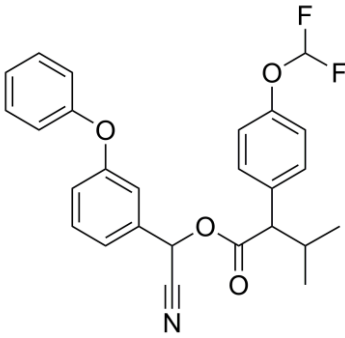
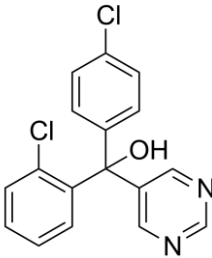
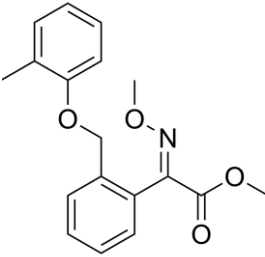
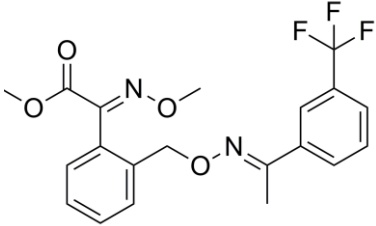
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

**Πίνακας Π.1** Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα ταξινομημένα ανά ομάδα.

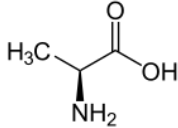
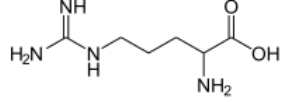
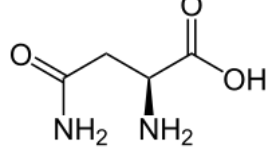
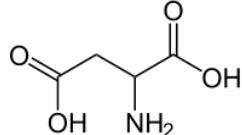
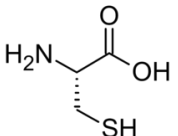
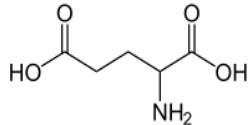
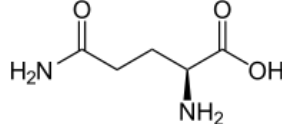
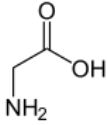
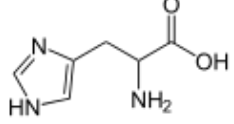
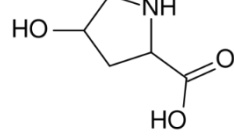
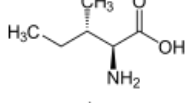
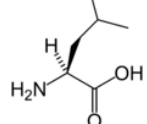
ομάδα φπ	φυτοφάρμακο – μοριακός τύπος	συντακτικός τύπος	μοριακό βάρος	διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	log K <sub>ow</sub>
anilide ανιλίδες	fenhexamid C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>		302,2	20	3,5
azole αζόλες	penconazole C <sub>13</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub>		284,2	73	3,72
	hexaconazole C <sub>14</sub> H <sub>17</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>3</sub> O		314,2	17	3,9
	myclobutanil C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> ClN <sub>4</sub>		288,8	142	2,94
benzonitrile βενζοντρίλια	dichlobenil C <sub>7</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> N		172	14,6	2,7

ομάδα φπ	φυτοφάρμακο – μοριακός τύπος	συντακτικός τύπος	μοριακό βάρος	διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	log K <sub>ow</sub>
dicarboximide δικαρβοξιμι- δικά	vinclozolin C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>		286,1	2,6	3
	procymidone C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> NO <sub>2</sub>		284,13	4,5	3
2,6- dinitroaniline 2,6 δινιτρο- ανιλίνες	trifluralin C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> F <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		335,3	0,184	4,83
diphenyl ether διφαινυλικοί αιθέρες	oxyfluorfen C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> ClF <sub>3</sub> NO <sub>4</sub>		361,7	0,116	4,47
N- trihalomethyl- thio φθαλμιμίδια	dichloflanid C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>2</sub> FN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S 2		333,2	1,3	3,7
	folpet C <sub>9</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> S		296,6	0,8	3,11

ομάδα φπ	φυτοφάρμακο – μοριακός τύπος	συντακτικός τύπος	μοριακό βάρους	διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	log K <sub>ow</sub>
organo- chlorine οργανοχλω- ριωμένα	lindane (γ-HCH) C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>		290,8	7,3	3,85
	aldrin C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>		365	0,027	6,3
	tetradifon C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S		356	0,078	4,61
organo- phosphorus οργανο- φωσφορικά	chlorpyrifos C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> Cl <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> PS		350,6	1,4	4,7
	bromophos C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> BrCl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> PS		366	40	5,68
pyrethroid πυρεθρινο- ειδή	bifenthrin C <sub>23</sub> H <sub>22</sub> ClF <sub>3</sub> O <sub>2</sub>		422,9	0,1	6
	deltamethrin C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> Br <sub>2</sub> NO <sub>3</sub>		505,2	0,0002	4,6

ομάδα φπ	φυτοφάρμακο – μοριακός τύπος	συντακτικός τύπος	μοριακό βάρος	διαλυτότητα σε νερό (mg/L)	log K <sub>ow</sub>
	cyfluthrin C <sub>22</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>2</sub> FNO <sub>3</sub>		434,3	0,002	6
	flucythrinate C <sub>26</sub> H <sub>23</sub> F <sub>2</sub> NO <sub>4</sub>		451,4	0,5	6,2
pyrimidine πυριμιδινικά	fenarimol C <sub>17</sub> H <sub>12</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O		331,2	13,7	3,69
strobilurin analogue στρομπι- λουρίνες	kresoxim-methyl C <sub>18</sub> H <sub>19</sub> NO <sub>4</sub>		313,4	2	3,4
	trifloxystrobin C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> F <sub>3</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		408,4	0,61	4,5

**Πίνακας Π.2** Αμινοξέα.

Αμινοξέα (συντόμηση)	Συντακτικός τύπος	MB	Χαρακτηριστικά Διαλυτότητα H <sub>2</sub> O	Δομή
Alanine (Ala ή A)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub>	72	χωρίς φορτίο, υδρόφοβο	
Arginine (Arg ή R)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	156	ισχυρά θετικό, υδρόφιλο	
Asparagine (Asn ή N)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114	κάνει δεσμούς υδρογόνου, δεν φέρει φορτίο, υδρόφιλο	
Aspartic acid (Asp ή D)	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	115	αρνητικά φορτισμένο, υδρόφιλο	
Cysteine (CYs ή C)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>2</sub> S	103	δημιουργεί δισουλφιδικούς δεσμούς, υδρόφοβο	
Glutamic acid (Glu ή E)	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	129	αρνητικά φορτισμένο, υδρόφιλο	
Glutamine (Gln ή Q)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	128	κάνει δεσμούς υδρογόνου, δεν φέρει φορτίο, υδρόφιλο	
Glycine (Gly ή G)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>2</sub>	57	το μικρότερο αμινοξύ, άνευ φορτίου, υδρόφοβο	
Histidine (His ή H)	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	137	ελαφρά αρνητικά φορτισμένο, υδρόφιλο, 41,9 mg/mL	
Hydroxyproline (Hyp)	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	131	άνευ φορτίου, υδρόφιλο	
Isoleucine (Ile ή I)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	113	άνευ φορτίου, ισομερές της λευκίνης, υδρόφοβο	
Leucine (Leu ή L)	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub>	113	άνευ φορτίου, ισομερές της ισολευκίνης, υδρόφοβο	

Αμινοξέα (συντόμηση)	Συντακτικός τύπος	MB	Χαρακτηριστικά Διαλυτότητα H <sub>2</sub> O	Δομή
Lysine (Lys ή K)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	128	αμινοομάδα στην πλευρική αλυσίδα, ισχυρά θετικά φορτισμένο, υδρόφιλο	
Methionine (Met ή M)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> S	131	χωρίς φορτίο, υδρόφοβο	
Phenylalanine (Phe ή F)	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	147	χωρίς φορτίο, απορροφά UV, υδρόφοβο	
Proline (Pro ή P)	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	97	άνευ φορτίου, υδρόφιλο, 50 mg/mL	
Serine (Ser ή S)	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	87	χωρίς φορτίο, κάνει δεσμούς υδρογόνου, υδρόφιλο	
Threonine (Thr ή T)	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>3</sub>	101	χωρίς φορτίο, κάνει δεσμούς υδρογόνου, υδρόφιλο	
Tryptophan (Trp ή W)	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	186	το μεγαλύτερο και πιο σπάνιο αμινοξύ, χωρίς φορτίο, απορροφά UV, υδρόφοβο	
Tyrosine (Tyr ή Y)	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	163	χαμηλό φορτίο, απορροφά UV, σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου, υδρόφοβο	
Valine (Val ή V)	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub>	99	χωρίς φορτίο, υδρόφοβο	

(<http://www.mcb.ucdavis.edu>)

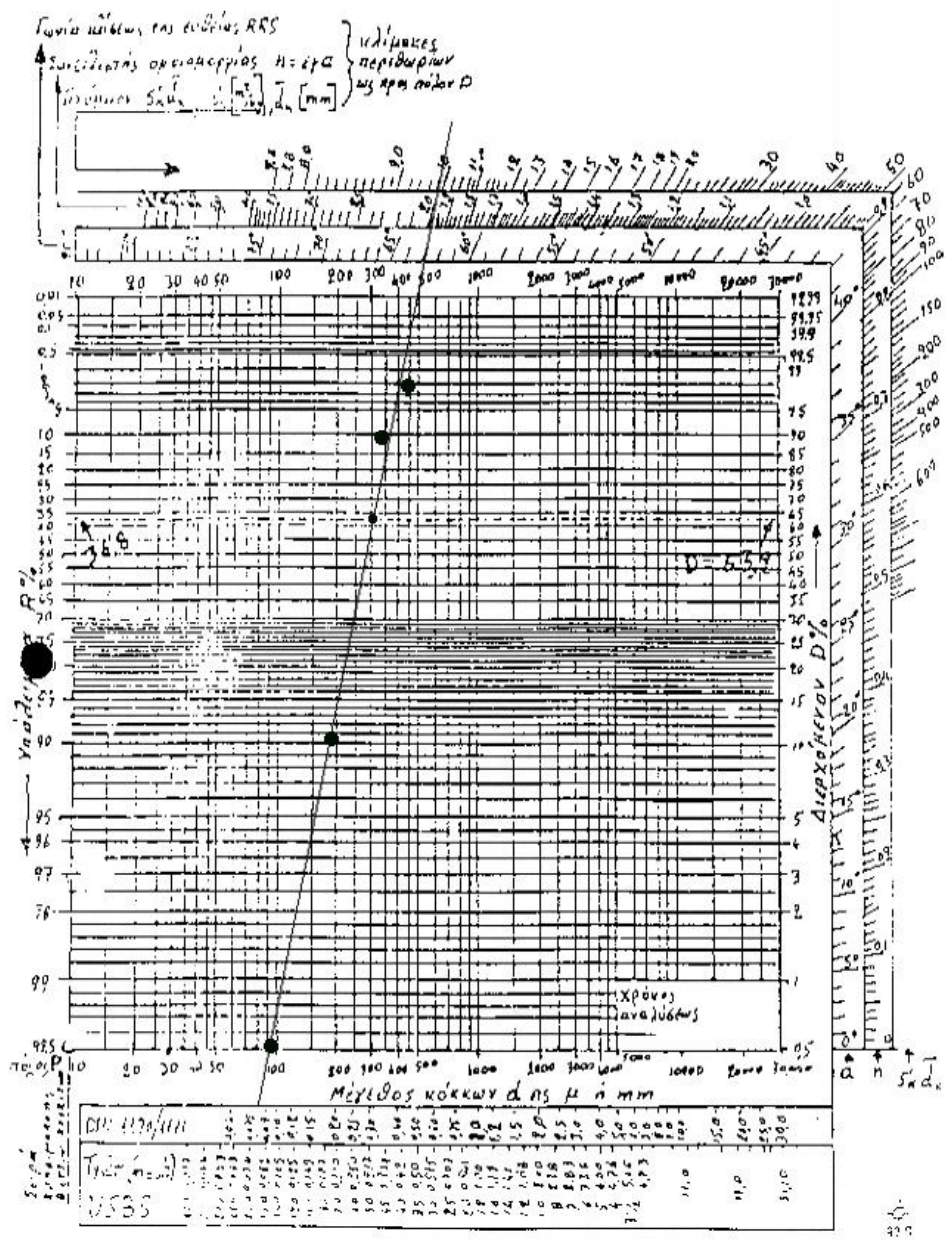


**Πίνακας Π.3** Δομικές ομάδες και συμμετοχή τους ( $f_i$ ) στον υπολογισμό του συντελεστή καταμερισμού οκτανόλης νερού (Meylan 1995, Ντούλια 2007)

Είδος ατόμων/ομάδων	Συμμετοχή ( $f_i$ )	Είδος ατόμων/ομάδων	Συμμετοχή ( $f_i$ )
<u>Αρωματικά άτομα</u>		<u>Αλειφατικές ομάδες αζώτου</u>	
Άνθρακας	0,2940	-NO <sub>2</sub> (αλειφατική σύνδεση)	-0,8132
Οξυγόνο	-0,0423	-NO <sub>2</sub> (αρωματική σύνδεση)	-0,1823
Θείο	0,4082	-N=O=S (αλειφατική σύνδεση)	0,5236
		-N=C=S (αρωματ. σύνδεση)	1,3369
<u>Αρωματικό Άζωτο</u>		-NP	-0,4367
N σε συμπτυκνωμένο δακτύλιο	-0,0001	-N (2 αρωματ. συνδέσεις)	-0,4657
N σε πενταμελή δακτύλιο	-0,5262	-N (1 αρωματική σύνδεση)	-0,9170
N σε εξαμελή δακτύλιο	-0,7324	-N = C (αλειφατική σύνδεση)	-0,0010
		-NH <sub>2</sub> (αλειφατική σύνδεση)	-1,4148
<u>Αλειφατικός άνθρακας</u>		-NH (αλειφατική σύνδεση)	-1,4962
-CH <sub>3</sub>	0,5473	-N< (αλειφατική σύνδεση)	-1,8323
-CH <sub>2</sub> -	0,4911	-N(O) (νιτροζό)	-0,1299
-CH<	0,3614	-N=N- (αζω)	0,3541
άλλος C (χωρίς H)	0,9723	<u>Αλειφατικό οξυγόνο</u>	
		-OH (σύνδεση με άζωτο)	-0,0427
<u>Ολεφινικός /ακετυλενικός C</u>		-OH (σύνδεση με P)	0,4750
= C< (2 αρωματικούς δεσμούς)	-0,4186	-OH (ολεφινική σύνδεση)	-0,8855
= CH <sub>2</sub>	0,5184	-OH (σύνδεση με καρβονύλιο)	0,0
= CH- ή =C<	0,3836	-OH (αλειφατική σύνδεση)	-1,4086
= CH ή =C-	0,1334	-OH (αρωματική σύνδεση)	-0,4802
		=O	0,0
<u>Καρβονύλια</u>		-O- (σύνδεση με καρβονύλιο)	0,0
-CHO (αλειφατική σύνδεση)	-0,9422	-O- (αλειφατική σύνδεση)	-1,2566
-CHO (αρωματική σύνδεση)	-0,2828	-O- (1 αρωματική σύνδεση)	-0,4664
-C(O)OH (αλειφατική σύνδεση)	-0,6895	-O- (2 αρωματικές συνδέσεις)	0,2923
-C(O)OH (αρωματική σύνδεση)	-0,1186		
-NC(O)N- (τύπου ουρία)	1,0453	<u>Αλειφατικό Θείο</u>	
NC(O)O (καρβαμιδικά)	0,1283	-SO <sub>2</sub> N (αλειφατική σύνδεση)	-0,4351
NC(O)S (θειοκαρβαμιδικά)	0,5240	-SO <sub>2</sub> N (αρωματική σύνδεση)	-0,2079
-C(O)O- (αλειφατική σύνδεση)	-0,9505	-S- (αλειφατική σύνδεση)	-0,4045
-C(O)O- (αρωματική σύνδεση)	-0,7121	-S-S- (δισουλφίδιο)	0,5497
-C(O)N(αλειφατική σύνδεση)	-0,5236	-SO <sub>2</sub> OH(σουλφονικό οξύ)	-3,1580
-C(O)N (αρωματική σύνδεση)	0,1599		
-C(O)S- (αλειφατική σύνδεση)	-1,100	<u>Ομάδες Αλογόνου</u>	
-C(O)- (αλειφατική σύνδεση)	-1,5586	-F (αλειφατική σύνδεση)	-0,0031
-C(O)- (1 αρωματική σύνδεση)	-0,8666	-F (αρωματική σύνδεση)	0,2004
-C(O)- (κυκλικό, 2 αρωμ. συνδέσεις)	-0,2063	-Cl (αλειφατική σύνδεση)	0,3102
-C(O)- (ολεφινική σύνδεση)	-1,2700	-Cl (αρωματική σύνδεση)	0,6445
-C(O)- (κυκλ., αρωμ., ολεφινική σύνδ.)	-0,5497	-Cl (ολεφινική σύνδεση)	0,4923
		-Br (αλειφατική σύνδεση)	0,3997
		-Br (αρωματική σύνδεση)	0,8900

**Πίνακας Π.4** Διορθωτικοί παράγοντες (δπ) για τον υπολογισμό του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (Meylan 1995, Ντούλια 2007)

Δομική ομάδα	δπ
<b>Διορθωτικοί παράγοντες για ενώσεις με όρθο υποκαταστάτες σε αρωματικούς δακτυλίους</b>	
-COOH/-OH	1,1930
-OH/εστέρα	1,2556
Αμινομάδα στη θέση 2 πυριδίνης	0,6421
Αλκυλόξυ (ή αλκυλοθειο) σε όρθο θέση σε 1 αρωματικό άζωτο	0,4549
Αλκυλόξυ σε όρθο θέση σε δύο αρωματικά άζωτα (ή πυραζίνη)	0,8955
Αλκυλοθειο σε όρθο θέση σε δύο αρωματικά άζωτα (ή πυραζίνη)	0,5415
Καρβοξυαμίδιο (-C(O)N) σε όρθο θέση σε αρωματικό άζωτο	0,6427
Κάθε ομάδα εκτός από υδρογόνο σε όρθο θέση σε -NHC(O)C (π.χ. 2 μεθυλοακετανιλίδιο)	-0,5634
Οποιοσδήποτε δύο ομάδες εκτός του υδρογόνου σε όρθο θέση σε -NHC(O)C (π.χ. 2,6 διμεθυλοακετανιλίδιο)	-1,1239
Κάθε ομάδα εκτός από υδρογόνο σε όρθο θέση σε -C(O)NH (π.χ. 2 μεθυλοβενζαμίδιο)	-0,7352
Οποιοσδήποτε δύο ομάδες εκτός του υδρογόνου σε όρθο θέση σε -C(O)NH (π.χ. 2,6 διμεθυλοβενζαμίδιο)	-1,1284
<b>Διορθωτικοί παράγοντες για ενώσεις με μη-όρθο υποκαταστάτες σε αρωματικούς δακτυλίους</b>	
-N</-OH (π.χ. 4-αμινοφαινόλη)	-0,3510
-N</εστέρας (π.χ. μεθυλεστέρας του 4-αμινοβενζοικού οξέως)	0,3953
-OH/εστέρας	0,6487
<b>Διορθωτικοί παράγοντες για ενώσεις με όρθο ή μη όρθο υποκαταστάτες σε αρωματικούς δακτυλίους</b>	
-NO <sub>2</sub> με -OH, -N<, ή -N=N- -	0,5770
C=N με -OH ή -N (π.χ. κυανοφαινόλες)	0,5504
Αμινομάδα σε τριαζίνη, πυριμιδίνη, η πυραζίνη	0,8566
NC(O)N S σε τριαζίνη ή πυριμιδίνη (2-θέση)	-0,7500
<b>Πρόσθετοι (μη αρωματικοί) διορθωτικοί παράγοντες</b>	
<b>Διορθωτικοί παράγοντες καρβονυλίου</b>	
Περισσότερα από ένα αλειφατικό -C(=O)OH	-0,5865
Κυκλικός εστέρας (μη-ολεφινικός)	-1,0577
Κυκλικός εστέρας (ολεφινικός)	-0,2969
-C(=O)-C-C(=O)N	0,9734
<b>Διορθωτικοί παράγοντες δακτυλίων</b>	
Δακτύλιος τριαζίνης	0,8856
Δακτύλιος πυριδίνης (μη-συμπυκνωμένος)	-0,1621
Αλειφατικός δακτύλιος (συμπυκνωμένος)	-0,3421
<b>Διορθωτικοί παράγοντες αλκοολών, αιθέρων και αζώτου</b>	
Περισσότερα από ένα αλειφατικά -OH	0,4064
-NC(C-OH)C-OH	0,6365
-NCOC	0,5494
HO-CHCOCH-OH	1,0649
HO-CHC(OH)CH-OH	0,5944
-NH-NH-	1,1330
>N-N<	0,7306



Σχήμα Π.1 Νομογράφημα Rosin-Rammler για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας του ενεργού άνθρακα



## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Albanis, T., Hela, D., Multi-residue pesticide analysis in environmental water samples using solid-phase extraction discs and gas chromatography with flame thermionic and mass-selective detection, *Journal of Chromatography A*, 707 (1995) 283–292

Albero, B., Sánchez-Brunete, C., Tadeo, J.L., Multiresidue determination of pesticides in juice by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry, *Talanta*, 66(4), (2005) 917–924

Alister, C., Araya, M., Morandé, J.E., Volosky, C., Effects of wine grape cultivar, application conditions and the winemaking process on the dissipation of six pesticides, *Cien. Inv. Agr.* 41(3), (2014), 375-386

Angioni, A., Dedola F., Garau, V.L., Schirra, M., Caboni, P., Fate of iprovalicarb, indoxacarb, and boscalid residues in grapes and wine by GC-ITMS analysis, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 59 (2011) 6806–6812

Anli, E., Vural, N., Vural, H., & Gucer, Y., Application of solid-phase microextraction (SPME) for determining residues of chlorpyrifos and chlorpyrifosmethyl in wine with gas chromatography (GC), *Journal of the Institute of Brewing*, 113(2), (2007), 213–218.

Pereira dos Anjos, J., de Andrade, J.B., Simultaneous determination of pesticide multiresidues in white wine and rosé wine by SDME/GC-MS, *Microchemical Journal*, 120, (2015), 69–76

Avramides, E.J., Lentza-Rizos, Ch., Mojasevicz, M., Determination of pesticide residues in wine using gas chromatography with nitrogen–phosphorus and electron capture detection, *Food Additives and Contaminants*, 20 8 (2003) 699–706

Baker, W.R., *Overview of Membrane Science in Membrane Technology and Applications*, McGraw Hill, New York, (2000), 4-7

Boulton, R.B., Singleton, V.L., Bisson, L.F. and Kunkee, R.E. *Principles and Practices of Winemaking*, Chapman and Hall, New York, U.S.A., (1996)

Braga J.W.B., Bottoli, C.B.G., Jardim, I.C.S.F., Goicoechea, H.C, Olivieri, A.C., Poppi, P.R.J., Determination of pesticides and metabolites in wine by high performance liquid chromatography and second-order calibration methods, *J. Chromatogr. A*, 1148, (2007), 200–210

Cabras, P., Meloni, M., Pirisi, F.M., The effect of clarifying substances on the content of some insecticides and fungicides in white wine, *American Journal of Enology and Viticulture*, 34 (1983) 103-107

Cabras, P.; Meloni, M., Pirisi, F.M. Pesticide fate from vine to wine, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 99 (1987) 83-117

Cabras, P., Garau, V.L., Pirisi, F.M., Cubeddu, M., Cabitza, F, Spaneddat, L., Fate of some insecticides from vine to wine, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 43 (1995a) 2613-2615

Cabras, P., Garau, V.L., Melis, V.M., Pirisi, F.M., Tuberoso, C.I.G., The effect of clarifying substances on organophosphorous insecticide residues in wine, *Journal of Wine Research*, 6 (1995b) 201-205

Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Melis, M., Pirisi, F.M., Minelli, E.V., Cabitza, F., Cubeddu, M., Fate of some new fungicides (cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil, and

tebuconazole) from vine to wine, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 45 (1997a) 2708-2710

Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Minelli, E.V., Gas chromatographic determination of cyprodinil, fludioxonil, pyrimethanil, and tebuconazole in grapes, must, and wine, *Journal of AOAC International*, 80(4) (1997b) 867–870

Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Melis, M., Pirisi, F. M., Farris, G.A., Sotgiu, C., Minelli, E.V., Persistence and Metabolism of Folpet in Grapes and Wine, *J. Agric. Food Chem.*, 45 (2) (1997c) 476–479

Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Pirisi, F. M., Brandolini, V. Gas chromatographic determination of azoxystrobin, fluazinam, kresoxim-methyl, mepanipyrim, and tetraconazole in grapes, must, and wine, *Journal of AOAC International*, 81(6) (1998a) 1185–1189

Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Pirisi, F.M., Espinoza, J., Mendoza, A., Cabitza, F., Pala, M., Brandolini V., Fate of azoxystrobin, fluazinam, kresoxim-methyl, mepanipyrim, and tetraconazole from vine to wine, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 46 (1998b) 3249-3251

Cabras, P., Angioni, A., Pesticide residues in grapes, wine, and their processing products, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48 (2000a) 967-73

Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Pirisi, F.M., Cabitza, F., Pala, M., Farris, G.A., Fate of Quinoxifen residues in grapes, wine, and their processing products, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48 (2000b) 6128-6131

Cabras, P., Angioni, A., Garau, V.L., Pirisi, F.M., Cabitza, F., Pala, M., et al. Fenhexamid residues in grapes and wine, *Food Additives and Contaminants*, 18(7) (2001) 625–629

Cheryan, M., *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*, Technomic Publishing Inc., Lancaster, Pennsylvania, U.S.A., (1998)

Christodoulou, D.L., Kanari, P., Hadjiloizou, P., Constantinou, P., Pesticide residues analysis in wine by liquid chromatography–tandem mass spectrometry and using ethyl acetate extraction method: validation and pilot survey in real samples, *Journal of Wine Research* 26(2), (2015), 81-98

Coombe, B., Dry, P. *Viticulture Volume 1-Resources*, 2nd Edition, 2004

Correia, M., Delerue-Matos, C., Alves, A., Development of a SPME-GC-ECD methodology for selected pesticides in must and wine samples, *Fresenius J. of Analytical Chemistry*, 369 (2001) 647-651

Crocker, W., Hitchcock, A.E., Zimmerman, P.W., Similarities in the effects of ethylene and the plant auxins, *Contrib. Boyce Thompson Institute*, 7 (1935) 231-248.

Cunha, S. C., Fernandes, J. O., Alves, A., Oliveira, M. B., Fast low-pressure gas chromatography-mass spectrometry method for the determination of multiple pesticides in grapes, musts and wines. *Journal of Chromatography. A*, 1216(1), (2009), 119–126.

Cuš, F., Cesnik, H.B., Bolta, S.V., Gregorcic, A., Pesticide residues and microbiological quality of bottled wines, *Food Control*, 21 (2010) 150–154

Dasgupta, S., Banerjee, K., Dhumal, K. N.,; Adsule, P. G., Optimization of Detection Conditions and Single-Laboratory Validation of a Multiresidue Method for the Determination of 135 Pesticides and 25 Organic Pollutants in Grapes and Wine by Gas Chromatography Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Journal of AOAC International*, 94, (2011), 273-285

Doner, L.W., Becard, G., Irwin, P.L. Binding of flavonoids by polyvinylpyrrolidone, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 41 (1993) 753-757

Eastoe, J.E., The amino acid composition of fish collagen and gelatin, *Biochemical Journal*, 65 (1957) 363–368

Economou, A., Botitsi, H., Antoniou, S., Tsipi, D., Determination of multi-class pesticides in wines by solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 5856–5867

Farris, G.A., Fatichenti, F., Cabras, P., Meloni, M., Pirisi, F.M., Flor yeast and fungicide interactions. *Sciences Des Aliments*, 9 (1989) 553-560

Fernandez, M.J., Oliva, J., Barba, A., Camara, M.A., Effects of clarification and filtration processes on the removal of fungicide residues in red wines (var. Monastrell), *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 53 (2005a) 6156-6161

Fernandez, M.J., Oliva, J., Barba, A., Camara, M.A., Fungicide dissipation curves in winemaking processes with and without maceration step, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 53 (2005b) 804-811

Ferrer, I., Thurman, M., Multi-residue method for the analysis of 101 pesticides and their degradates in food and water samples by liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1175 (2007) 24-37

Franc C., David F., de Revel G., Multi-residue off-flavour profiling in wine using stir bar sorptive extraction–thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1216 (15), (2009), 3318–3327

Gamon, M., Lleo, C., Ten, A., Multiresidue Determination of Pesticides in Fruit and Vegetables by Gas Chromatography/Tandem Mass Spectrometry, *Journal of AOAC International*, 84 (2001) 1209-1216

Gane, R., Production of ethylene by some ripening fruits, *Nature*, 134 (1934) 1008-1008

Garcia-Repetto, R., Garrido, I., Repetto, M., Determination of organochlorine, organophosphorus, and triazine pesticide residues in wine by gas chromatography with electron capture and nitrogenphosphorus detection, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists International*, 79 (1996) 1423-1427

Gennari, M., Negre, M., Gerbi, V., Raimondo, E., Minati, J.M., Gandinit, A., Chlozolate fate during vinification process, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 40 (1992) 898-900

González-Rodríguez, R.M., Cancho-Grande, B., Simal-Gándara, J., Multiresidue determination of 11 new fungicides in grapes and wines by liquid–liquid extraction/clean-up and programmable temperature vaporization injection with analyte protectants/gas chromatography/ion trap mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1216(32), (2009a) 6033–6042

Gonzalez-Rodriguez, R.M., Cancho-Grande, B., Simal-Gandara, J., Efficacy of new commercial formulations to control downy mildew and dissipation of their active fungicides in wine after good agricultural practices, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89 (2009b) 2625–2635

Gonzalez-Rodriguez, R.M., Cancho-Grande, B., Torrado-Agrasar, A., Simal-Gandara, J., Mazaira-Perez J., Evolution of tebuconazole residues through the winemaking process of Mencia grapes, *Food Chemistry* 117 (2009c) 529–537

Gonzalez-Rodriguez, R.M., Cancho-Grande, B., Simal-Gandara, J., Decay of fungicide residues during vinification of white grapes harvested after the application of some new active substances against downy mildew, *Food Chemistry* 125 (2011) 549–560

Harris J.F.P., Liu Z., Suenaga K., Imaging the atomic structure of activated carbon, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008) 362201

Hiemstra, M., Kok, A., Comprehensive multi-residue method for the target analysis of pesticides in crops using liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1154 (2007) 3-25

- Hoek, E. M. V., Tarabara V., *Encyclopedia of Membrane Science and Technology*, Wiley, (2013)
- Holland, P.T., McNaughton, D.E., Malcolm, C.P, Multiresidue analysis of pesticides in wines by solid-phase extraction, *Journal of AOAC International*, 77 (1994) 79-86
- Huang, S.T., Kammermeyer, K., Introduction, in R. Krieger (Ed.), *Membranes in separation, Techniques of Chemistry*, Malaba,(1984) 1-7.
- Jiang, Y., Li, X., Xu, J., Pan, C., Zhang J., Niu, W., Multiresidue method for the determination of 77 pesticides in wine using QuEChERS sample preparation and gas chromatography with mass spectrometry, *Food Additives & Contaminants: Part A*, 26 (6), (2009), 859-866
- Jiménez, J.J., Bernal, J.L., M.J. del Nozal, Toribio, L., Arias. E., Analysis of pesticide residues in wine by solid-phase extraction and gas chromatography with electron capture and nitrogen-phosphorus detection, *Journal of Chromatography A*, 919 (2001) 147–156
- Jimenez, J.J., Bernal, J.L., M.J. del Nozal, Bernal, J., Toribio, L., Persistence and degradation of metalaxyl, lindane, fenvalerate and deltamethrin during the wine making process, *Food Chemistry*, 104 (2007) 216–223
- Jin, B., Xie, L., Guo, Y., Pang, G., Multi-residue detection of pesticides in juice and fruit wine: A review of extraction and detection methods, *Food Research International*, 46 (2012) 399-409
- Jollès, P., Alais, C., Jollès, J., Amino acid composition of  $\kappa$ -casein and terminal amino acids of  $\kappa$ - and para- $\kappa$ -casein, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 98 (1962) 56–57
- Kakalikova, L., Matisova, E., Lesko, J., Analysis of metalaxyl residues in wines by SPE in combination with HRCGC and GC/MS., *Z. Lebens. Unters. Forsch.*, 203 (1996) 56-60.
- Kucera, J., Membrane materials and module development, historical perspective, *Encyclopedia of membrane science and technology* (2013)
- Kurosawa, E., Experimental studies on the nature of the substance secreted by the "bakanae" fungus, *Journal Natural History Society*, 16 (1926) 213-227
- Lemperle, E., Residus de pesticides dans les mouts et les vins, Presented at the 4th Symposium d'Oenologie International, Valencia, Spain, May 26-29, (1975) 453
- Leske, P.A., Bruer, N.G.C., Capdeboscq, V, An evaluation of some characteristics of commercial bentonites, *Australian & New Zealand Wine Industry Journal*, 10 (1995) 73-77
- Lewis, J.C., Snell, N.S., Hirschmann, D.J., Frankel-Conrat, H., Amino acid composition of egg proteins, *The Journal of Biological Chemistry*, 186 (1950) 23-35
- Likas, D.T., Tsiropoulos, N.G., Fate of three insect growth regulators (IGR) insecticides (flufenoxuron, lufenuron and tebufenozide) in grapes following field application and through the wine-making process, *Food Additives and Contaminants* 28 (2011) 189–197
- Lovino, R., Benedetto, G., di Suriano, S. Scazzariello, M., Effects of clarifying agents on phenolic compounds in red wines, *Enotecnico* 35 (1999) 97-103
- Marchal, M., Jeandet, P., Use of enological additives for colloid and tartrate salt stabilization in white wines and for improvement of sparkling wine foaming properties, *Wine Chemistry and Biochemistry*, Springer Science, New York, (2009)
- Marchal, R., Waters, E.J., New directions in stabilization, clarification and fining of white wines, *Managing wine quality* (2010)
- Martins, J., Esteves, C., Limpo-Faria, A., Barros, P., Ribeiro, N., Simões, T., Correia, M., Delerue-Matos, C., Multiresidue Method for the Determination of Organophosphorus Pesticides in Still Wine and Fortified Wine Using Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Tandem Mass Spectrometry, *Analytical Letters*, 44 (6), (2011a), 1021-1035



Martins, J., Esteves, C., Simões, T., Correia, M., Delerue-Matos, C., Determination of 24 Pesticide Residues in Fortified Wines by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography–Tandem Mass Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, 59 (13), (2011b), 6847–6855

Meylan, W.M., Howard, P.H., Atom/fragment contribution method for estimating octanol-water partition coefficients, *Journal of Pharmaceutical sciences*, 84 (1995) 83-82

McGovern, P.E., *Ancient wine, The search for the origins of viticulture* (2003)

McNair, H.M., Miller, J.M., *Basic Gas Chromatography*, May (1997)

Miliadis, G. E., Tsiropoulos, N. G., Aplada-Sarlis, P.G., High-performance liquid chromatographic determination of benzoylurea insecticides residues in grapes and wine using liquid and solid-phase extraction, *Journal of Chromatography A*, 835 (1–2), (1999), 113–120

Minussi, R.C., Rossi, M., Bologna, L., Cordi, L., Rotilioc, D., Pastorea, G.M., Duran, N., Phenolic compounds and total antioxidant potential of commercial wines., *Food Chemistry* 82 (2003) 409–416

Moeder, M., Bauer, C., Popp, P., van Pinxteren, M., Reemtsma T., Determination of pesticide residues in wine by membrane-assisted solvent extraction and high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403 (6), (2012) 1731-1741

Morris, J.R., Main, G.L., Fining agents for wine, *Proc. 14th NM Conf.*, (1995)

Navarro, S., Barba, A., Oliva, J., Navarro, G., Pardo, F., Evolution of residual levels of six pesticides during elaboration of red wines. Effect of wine-making procedures in their disappearance, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 47 (1999) 264-270

Navarro, S., Oliva, J., Barba, A., Navarro, G., Garcia, M.A., Zamorano, M., Evolution of chlorpyrifos, fenarimol, metalaxyl, penconazole, and vinclozolin in red wines elaborated by carbonic maceration of Monastrell grapes, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48 (2000a) 3537-3541

Navarro, S., Barba, A., Navarro, G., Vela, N., Oliva, J., Multiresidue method for the rapid determination-in grape, must and wine-of fungicides frequently used on vineyards, *Journal of Chromatography A*, 882 (2000b) 221-229

Norman, N. L., Fane, G. A., Winston, H. W. S., Matsuura, T., *Advanced membrane technology and applications*, (2008)

Obana, H., Okihashi, M., Kazuhiko A., Kitagawa, Y., Hori, S., Determination of neonicotinoid pesticide residues in vegetables and fruits with solid phase extraction and liquid chromatography mass spectrometry, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51 (2003) 2501-2505

Oliva, O., Barba, A., Vela, N., Melendreras, F., Navarro, S., Multiresidue method for the rapid determination of organophosphorus insecticides in grapes, must and wine, *Journal of Chromatography A*, 882 (2000) 213-220

Oliva, O., Payá P., Cámara M.A., Barba, A., Removal of famoxadone, fluquinconazole and trifloxystrobin residues in red wines: Effects of clarification and filtration processes, *Journal of Environmental Science and Health Part B* ,42 (2007) 775–781

Painter, R., Kilgore, W., Oughc, S., Distribution of pesticides in fermentation products obtained from artificially fortified grape musts, *Journal of Food Science*, 28 (1963) 342-346

Paixao, N., Perestrelo, R., Marques, J.C., Camara, J.S., Relationship between antioxidant capacity and total phenolic content of red, rose and white wines, *Food Chemistry* 105 (2007) 204–214

Pang, G.F., Fan, C.L., Liu, Y.M., Cao, Y.Z., Zhang, J.J., Fu, B.L., Li, X.M., Li, Z.Y., Wu, Y.P., Multi-residue method for the determination of 450 pesticide residues in honey, fruit juice

and wine by double-cartridge solid-phase extraction/gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-tandem mass spectrometry, *Food Additives and Contaminants*, 23(8) (2006) 777-810

Patil, S.H., Banerjee, K., Dasgupta, S., Oulkar, D. P., Patil, S. B., Jadhav, M. R., Savant, R. H., Adsule, P. G., Deshmukh, M. B., Multiresidue analysis of 83 pesticides and 12 dioxin-like polychlorinated biphenyls in wine by gas chromatography–time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1216(12) (2009) 2307–2319

Pazzirota, T., Martin, L., Mezcu, M., Ferrer C., Fernandez-Alba A. R., Processing factor for a selected group of pesticides in a wine-making process: distribution of pesticides during grape processing *Food Additives & Contaminants: Part A*, 30 (10), (2013), 1752–1760

Pérez-Ortega, P., Gilbert-López, B., García-Reyes, J.F., Ramos-Martos, N., Molina-Díaz, A., Generic sample treatment method for simultaneous determination of multiclass pesticides and mycotoxins in wines by liquid chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 1249 (2012) 32–40

Prieto, A., Analysing organophosphorus pesticides in wines using graphitized carbon black extraction cartridges, *Food Additives & Contaminants*, 16 (2) , 1999, 51-67

Purchas, D.B., Sutherland, K., *Handbook of filter media*, Elsevier Science & Technology Books, (2002)

Quintana, J., Marti, I., Ventura, F., Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC–MS method including and estimation of the uncertainty of the analytical results, *Journal of Chromatography A*, 938 (2001) 3–13

Ribereau-Gayon, P., Glories, Y., Maujean, A., Dubourdieu, D., *Handbook of Enology*, Volume 2, The chemistry of wine stabilization and treatment, (2006)

Reynolds, G.A., *Managing wine quality*, Volume 2: Oenology and wine quality, Woodhead publishing (2010)

Bansal, R.C., Goyal, M., *Activated carbon adsorption*, Taylor & Francis, (2005)

Rosen J. M., *Surfactants and interfacial phenomena*, (1989)

Ruediger, G.A., Pardon, K.H., Sas, A.N., Godden, P.W., Pollnitz, A.P., Removal of pesticides from red and white wine by the use of fining and filter agents, *Australian Journal of Grape and Wine Research*, 10 (2004) 8–16

Rupasinghea, H.P.V., Clegg, S., Total antioxidant capacity, total phenolic content, mineral elements, and histamine concentrations in wines of different fruit sources, *Journal of Food Composition and Analysis* 20 (2007) 133–137

Sala, C., Fort, F., Busto, O., Zamora, F., Arola L., Guasch, J., Fate of some common pesticides during vinification process, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 44 (1996) 3668-3671

Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., Shamiri A., A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, (2010), 143–151

Scott, K., Hughes R., *Industrial membrane separation technology*, Blackie Academic & Professional, Wester Cleddens Road, Bishopbriggs, Glasgow, (1996)

Sen, K., Cabaroglu, T., Yilmaz, H., The influence of fining agents on the removal of some pesticides from white wine of *Vitis vinifera* L. cv. Emir, *Food and Chemical Toxicology*, 50 (2012) 3990–3995

Soleas, G.J., Goldberg, D.M., Potential role of clarifying agents in the removal of pesticide residues during wine production and their effects upon wine quality, *Journal of Wine Research*, 11 (2000a) 19–34

Soleas, G.J., Yan, J., Hom, K., Goldberg, D.M., Multiresidue analysis of seventeen pesticides in wine by gas chromatography with mass-selective detection, *Journal of Chromatography A*, 882 (1–2) (2000b) 205–212

Song, S., Ma, X., Li, C., Multi-residue determination method of pesticides in leek by gel permeation chromatography and solid phase extraction followed by gas chromatography with mass spectrometric detector, *Food Control*, 18(5) (2007) 448-453

Štajnbaher, D., Zupancic-Kralj, L., Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1015 (2003) 185–198

Starbard, N., *Beverage industry microfiltration*, Wiley (2008)

Sutherland, K., *Filters and filtration handbook*, Elsevier (2008)

Tadeo, J.L., Sánchez-Brunete, C., Analysis of pesticide residues in fruit juices by matrix-solid phase dispersion and gas chromatographic determination, *Chromatographia*, 57 (2003) 793–798

Topuz, S., Özhan, G., Alpertunga, B., Simultaneous determination of various pesticides in fruit juices by HPLC-DAD, *Food Control*, 16(1), (2005), 87–92

Toth, J., *Adsorption Theory, Modeling, and Analysis*, (2002)

Trägårdh, G., *New Developments in Membrane Processing*, *Food Processing: Recent Developments*, (1995)

Trajkovska, V., Petrovska-Jovanovi, S., Cvetkovski, M., Solid-Phase Extraction and HPLC/DAD for the Determination of Some Pesticides in Wine, *Analytical letters*, 36 (10), (2003), 2291–2302

Tsiropoulos, N.G., Aplada-Sarlis, P.G., Miliadis, G.E., Evaluation of Teflubenzuron Residue Levels in Grapes Exposed to Field Treatments and in the Must and Wine Produced from Them, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 47 (1999) 4583-4586

US-EPA, *Membrane filtration guidance manual*, EPA 815-R-06-009, Nov 2005

Valenzuela Díaz, F.R., Santos, P.S., Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays, *Quimica Nova*, 24 (2001) 345-353

Vitalif, M., Guidotti, M., Giovinazzo, R., Cedronet, O., Determination of pesticide residues in wine by SPME and GC/MS for consumer risk assessment, *Food Additives & Contaminants*, 15 (3), (1998), 280-287

Walorczyk, S., Drożdżyński, D., Gnusowski, B., Multiresidue determination of 160 pesticides in wines employing mixed-mode dispersive-solid phase extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry, *Talanta*, 85 (4), (2011), 1856–1870

Wang, J. F., Luan, L., Wang, Z. Q., Jinag, S. R., Pan, S. P., Determination of 19 multi-residue pesticides in grape wine by gas chromatography–mass spectrometry with micro liquid-liquid extraction and solid phase extraction. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 35 (10), (2007), 1430–1434

Wong, J W., Halverson, C.A., Multiresidue analysis of pesticides in wines using C-18 solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry, *American Journal of Enology and Viticulture*, 50 (1999) 435-442

Wong, J.W., Webster, M.G., Halverson, C.A., Hengel, M.J., Ngim, K.K., Ebeler, S.E., Multiresidue pesticide analysis in wines by solid-phase extraction and capillary gas chromatography–mass spectrometric detection with selective ion monitoring, *J. Agric. Food Chem.*, 51(5), (2003), 1148–1161

Ying, G.G., Williams B., Herbicide residues in grapes and wine, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 34 (1999) 397-411

Yokotsuka, K., Singleton, V.L., Interactive precipitation between phenolic fractions and peptides in wine-like model solutions: turbidity, particle size, and residual content as influenced by pH, temperature and peptide concentration, *American Journal of Enology and Viticulture*, 46 (1995) 329-338

Zambonin, C. G., Quinto, M., De Vietro, N., Palmisano, F., Solid-phase microextraction gas chromatography-mass spectrometry: A fast and simple screening method for the assessment of organophosphorus pesticides residues in wine and fruit juices. *Food Chemistry*, 86 (2), (2004), 269–274

Zhang, K., Wong, J. W., Hayward, D.G., Sheladia, P., Krynitsky, A. J., Schenck, F. J., Webster, M. G., Ammann, J. A., Ebeler, S.E., Multiresidue Pesticide Analysis of Wines by Dispersive Solid-Phase Extraction and Ultrahigh-Performance Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, 57 (10), (2009), 4019–4029

Zhu, X.L., Qi, X.Y., Wang, J., Yue, J.N., Sun, Z.D., Lei, W.J., Determination of procymidone, pentachloroaniline and methyl-pentachlorophenylsulfide residues in wine by MSPD-GC-ECD. *Chromatographia*, 65 (2007) 625–628

Zironi, R., Farris, G.A., Cabras, P., Fatichenti, F. Pesticide residues from vine to wine. *Proc. Acc. Ital. Vite Vino*, 43 (1991) 351-369

Zoecklein W. B., Fugelsang, C.K., Gump, H. B., Nury, S.F., *Wine analysis and production*, Springer, (1999)

## **ΕΥΡΩΠΑΪΚΕΣ ΟΔΗΓΙΕΣ**

EC (2009) Laying down certain detailed rules for implementing Council Regulation (EC) No 479/2008 as regards the categories of grapevine products, oenological practices and the applicable restrictions. No 606/2009

EC (2009) Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed., Document N° SANCO/10684/2009

EURACHEM/CITAC Guide CG 4, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Second Edition, 2000

EURACHEM/CITAC GUIDE, Guide to Quality in Analytical Chemistry An Aid to Accreditation, 2002

## **ΕΛΛΗΝΙΚΕΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

Αλεξιάκης, Σ.Α., Το κρασί και η παραγωγή του, (2001)

Αλμπάνης, Τ., Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, (1999)

Δαμηλάκος, Σ., Οινολογία τεχνολογία οίνων, (1988)

Δεληγιάννη, Α.Α., Μονογραφία χημικής μηχανολογίας, Τεχνική των στερεών , Αθήνα (1969)

- Δημήρκου-Ιωάννου, Α., Επίδραση ορισμένων εδαφικών συστατικών στην κινητική της προσρόφησης του φωσφόρου, Γεωργικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, (1992)
- Ζαρμπούτης, Γ.Β., Τσιβεριώτου, Μ., Στοιχεία Αμπελουργίας και Οινολογίας, Εκδόσεις Ίων, Αθήνα (2003)
- Ζιώγας, Β., Μαρκόγλου, Α., Γεωργική Φαρμακολογία, (2007)
- Ζουμπούλη, Α.Ι., Καραπάντσιου, Θ., Μάτη, Κ.Α., Π., Μαύρου, Στοιχεία φυσικών διεργασιών, έκδ. ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη (2003)
- Λέτζα-Ρίζου, Χ., Υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα αγροτικά προϊόντα, Αθήνα, (1994)
- Λιούνη, Μ., Οινολογία, εργαστηριακές σημειώσεις, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, τμήμα Χημείας, (2006)
- Λύκας, Δ., Ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης και παρακολούθηση υπολειμμάτων φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην αμπελοκαλλιέργεια και στα προϊόντα οινοποίησης. Διδακτορική διατριβή, (2009)
- Νταβίδης, Ο.Ξ., Ελληνική Αμπελολογία, Τόμος Γ'. Αθήνα, (1982)
- Ντούλια, Δ., Περιβαλλοντικές προσεγγίσεις στην οργανική χημική τεχνολογία, ΕΜΠ Αθήνα (2007)
- Παπαδογιάννης, Ι., Σαμανίδου, Β., Ενόργανη Χημική Ανάλυση, (1996)
- Ρούμπος, Ι., Ασθένειες και εχθροί της αμπέλου, εκδόσεις Σταμούλη, (1996)
- Σταυρακάκης, Μ., Ειδική Αμπελουργία, ΙΙΙ. Θέματα Αμπελογραφίας, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Εργαστήριο Αμπελολογίας (2004)
- Σταυρακάκης, Μ.Ν., Αμπελουργία ΙΙ Θέματα Αμπελογραφίας (Σημειώσεις), Αθήνα, Γεωπονικό Παν/μιο Αθηνών, (1990)
- Σταύρακας, Δ., Μαθήματα Γενικής Αμπελουργίας, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Θεσσαλίας, (1997)
- Τσακίρη, Α.Ν., Οινολογία από το σταφύλι στο κρασί, (1998)

## ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΕΣ ΔΙΕΥΘΥΝΣΕΙΣ

[http://ec.europa.eu/agriculture/statistics/agricultural/2011/index\\_en.htm](http://ec.europa.eu/agriculture/statistics/agricultural/2011/index_en.htm)

<http://log Kow.cisti.nrc.ca/log Kow/search.html>

[http://www.awri.com.au/industry\\_support/viticulture/agrochemicals/mrls/](http://www.awri.com.au/industry_support/viticulture/agrochemicals/mrls/)

<http://www.pesticideinfo.org>

<http://www.wineandgrapes.gr>