



ΕΛΛΗΝΙΚΟ ΜΕΣΟΓΕΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ

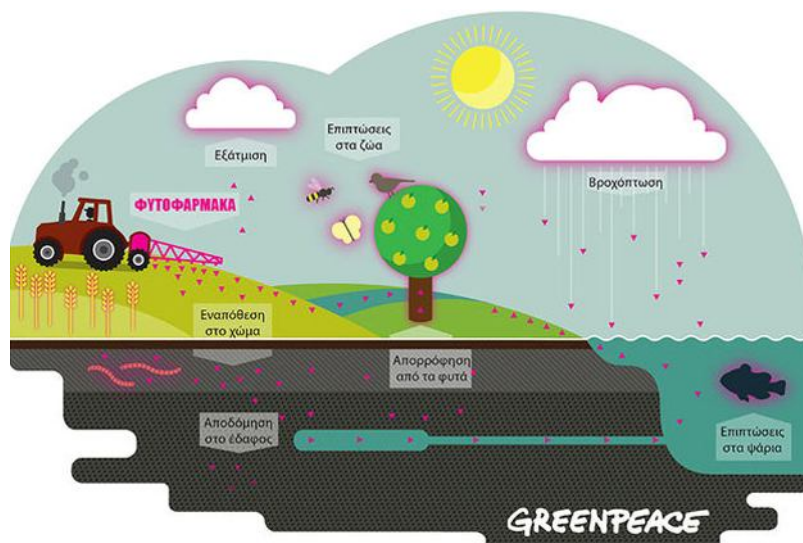
Σχολή Μηχανικών

Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών

(Τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος Τ.Ε.)

Πτυχιακή Εργασία

“ΥΠΑΡΞΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΝΕΡΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ”



ΑΓΓΕΛΙΔΗ ΜΑΡΙΝΑ

A.M. 1713

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Κώττη Μελίνα

Χανιά 2020



Abstract

The use of pesticides has a great impact on the natural environment. This is greatly affected and altered, causing its balance to be disturbed or even damaged. Pesticides contain substances that are harmful to the environment as they affect and destroy the flora and fauna of the area where they are applied. This results to the disappearance of many animals. Also, many plants, grasses and trees absorb the harmful substances that accumulate and thus destroy and disturb the natural balance. Some of these substances are leached to the ground and find their way either to groundwater or to lakes, rivers and streams, and are thus transported to seawater.

In this thesis, the occurrence of pesticides in surface water in Greece, the categories of pesticides, as well as the relevant legislation have been reported and discussed. Finally, the methods of pesticide determination have been reviewed.

Keywords: detection, Greece, legislation, occurrence, pesticides, surface water





Περίληψη

Η χρήση φυτοφαρμάκων προκαλεί αρνητικές συνέπειες στο φυσικό περιβάλλον. Αυτό, επηρεάζεται και αλλοιώνεται σε μεγάλο βαθμό με αποτέλεσμα να διαταραχθεί ή και να καταστραφεί η ισορροπία του. Τα φυτοφάρμακα περιέχουν ουσίες οι οποίες είναι βλαβερές για το περιβάλλον καθώς επηρεάζουν και καταστρέφουν τη χλωρίδα και την πανίδα της περιοχής όπου γίνεται η χρήση τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να εξαφανίζονται πολλά ζώα. Επίσης, πολλά φυτά, χόρτα και δέντρα απορροφούν τις βλαβερές ουσίες οι οποίες συσσωρεύονται σε αυτά και τα καταστρέφουν διαταράσσοντας την φυσική ισορροπία. Ένα μέρος αυτών των ουσιών καταλήγει στο υπέδαφος και τα υπόγεια νερά. Τα νερά ρυπαίνονται από υπολείμματα φυτοφαρμάκων τα οποία μεταφέρονται αλόγιστα σε λίμνες, ποτάμια και ρεύματα, καταλήγοντας τελικά και στα νερά των θαλασσών.

Στην παρούσα πτυχιακή εργασία θα αναφερθεί και θα εξεταστεί η ύπαρξη φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά στην Ελλάδα, οι κατηγορίες των φυτοφαρμάκων, καθώς επίσης και η σχετική νομοθεσία. Τέλος θα γίνει αναφορά στις μεθόδους προσδιορισμού των φυτοφαρμάκων.

Λέξεις-κλειδιά: αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού, Ελλάδα, επιφανειακά νερά, φυτοφάρμακα, ύπαρξη,



Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλα τα πρόσωπα που συνετέλεσαν στο να ολοκληρωθεί με επιτυχία η πτυχιακή μου εργασία.

Πιο συγκεκριμένα, ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Δρ. Κώττη Μελίνα, Επίκουρο Καθηγήτρια στο Τμήμα Ηλεκτρονικών Μηχανικών (για το πρώην τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος) του Ελληνικού Μεσογειακού Πανεπιστήμιου (πρώην ΤΕΙ Κρήτης) για την ανάθεση της συγκεκριμένης εργασίας και την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπό μου. Επίσης, την ευχαριστώ για την ιδέα, την ευκαιρία να συμμετέχω σε μία τόσο ενδιαφέρουσα έρευνα, την καθοδήγηση και την αμέριστη υποστήριξή της σε όλα τα στάδια της παρούσης μελέτης που συνετέλεσε αποφασιστικά στην επιτυχή διεκπεραίωσή της.

Στην συνέχεια θέλω να ευχαριστήσω για τις πολύτιμες συμβουλές τους τα άλλα δύο αξιόλογα μέλη της επιτροπής, τον κύριο Σταυρουλάκη Γεώργιο, Καθηγητή και τον κύριο Καλδέρη Δημήτριο, Επίκουρο Καθηγητή του Τμήματος Ηλεκτρονικών Μηχανικών (για το πρώην τμήμα Μηχανικών Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος) του ΕΛ.ΜΕ.ΠΑ.

Ακόμη, θέλω να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου Δημήτρη Μακρή, Έλενα Στριλιγκά, Μιχάλη Κωνσταντάκη, Μαρία Θωμαδάκη, Αποστόλη Βουράκη που μέσω των συζητήσεων και ανταλλαγής ιδεών αυτών των χρόνων συνέβαλαν στην ολοκλήρωση της παρούσας πτυχιακής εργασίας.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υποστήριξή τους και για τα απαραίτητα εφόδια που μου παρείχαν ώστε να ολοκληρώσω τις σπουδές μου.

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1: Ο υδρολογικός κύκλος (Βικιπαίδεια)	1
Εικόνα 2: Χημικές δομές των σημαντικότερων οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997).....	1
Εικόνα 3: Γενική μοριακή δομή των οργανοφωσφωρικών φυτοφαρμάκων και χημικές δομές (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997).....	1
Εικόνα 4: Γενική μοριακή δομή των καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων και χημικές δομές μερικών από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997).....	1
Εικόνα 5: Σημαντικότεροι εκπρόσωποι της κατηγορίας των τριαζινών (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997)	1
Εικόνα 6: Χημικές δομές των φυτοφαρμάκων Diquat και Paraquat (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997)	1
Εικόνα 7: Χημικές δομές των χλωροφαινόξυ-οξέων 2,4 - D και 2,4,5 - T (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997)	1
Εικόνα 8: Χημική δομή των πυρεθροειδών (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997).....	1
Εικόνα 9: Ο κύκλος των φυτοφαρμάκων (https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/water-cycle-greek?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects)	38
Εικόνα 10: Μεταφορά και Διασπορά Φυτοφαρμάκων στο Περιβάλλον ...	1
Εικόνα 11: Υγρή- Υγρή εκχύλιση.....	1
Εικόνα 12: Εκχύλιση με συσκευή Soxlet (https://slideplayer.gr/slide/2645491/)	1
Εικόνα 13: Αρχή μεθόδου εκχύλισης στερεάς φάσης	1
Εικόνα 14: Αριθμός συνολικών βροχοπτώσεων στην Ελλάδα (EASAC 2010).....	56
Εικόνα 15: Η χρήση του νερού στην Ελλάδα (Lazarou, 2006)	57
Εικόνα 16: Οι περιοχές νερού της Ελλάδας (EASAC 2010)	58



Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Οδηγία για τα όρια φυτοφαρμάκων στο πόσιμο νερό(οδηγία 2000/60 της Ε.Ε)	22
Πίνακας 2: Επιτρεπόμενα όρια των παραμέτρων για τις συγκεντρώσεις των υπόγειων υδατικών συστημάτων υπ. αριθμ. 1811/ΦΕΚ3322/Β/30.12.2011.....	24
Πίνακας 3: Ταξινόμηση φυτοφαρμάκων.....	25
Πίνακας 5: Ουσίες που περιλαμβάνονται στη σύμβαση και το πρωτόκολλο.....	40
Πίνακας 6: Διάθεση και παραγωγή ουσιών στην αγορά.....	42
Πίνακας 7: Κυριότεροι μέθοδοι.....	51
Πίνακας 8: Φυσικοχημικές ιδιότητες του Alachlor.....	59
Πίνακας 9: Φυσικοχημικές ιδιότητες του Atrazine	1
Πίνακας 10: Φυσικοχημικές ιδιότητες του Simazine.....	60
Πίνακας 11: Φυσικοχημικές ιδιότητες του Trifluralin.....	61



Περιεχόμενα

Abstract	2
Περίληψη.....	4
Ευχαριστίες.....	5
Κατάλογος Εικόνων	6
Κατάλογος Πινάκων	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	11
1.1 Γενικά για το νερό.....	11
1.2 Χρησιμότητα των φυτοφαρμάκων.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	14
2.1 Οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά.....	15
2.2 Οδηγία 2006/118/ΕΚ.....	16
2.3 Εναρμόνιση των Ευρωπαϊκών Οδηγιών με την Εθνική Νομοθεσία.....	18
2.4 Ρύπανση Υδάτων	20
2.5 Καθορισμός Ανώτερων Αποδεκτών Τιμών.....	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ.....	25
3.1 Κατηγορίες Φυτοφαρμάκων.....	25
3.1.1 Διάκριση φυτοφαρμάκων με βάση τη δράση τους.....	26
3.3 Διάκριση φυτοφαρμάκων με βάση τη χημική τους σύσταση.....	27
3.4 Ο κύκλος των Φυτοφαρμάκων	36
3.6 Ανώτατα Όρια Καταλοίπων Φυτοφαρμάκων και τρόποι προφύλαξης.....	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΑ ΝΕΡΑ.....	42
4.1 Υφιστάμενοι Μέθοδοι Προσδιορισμού.....	43



4.1.1	Υλοποίηση Θεματικών στρατηγικών για την αειφόρο χρήση των φυτοφαρμάκων.....	43	
4.1.2	Εθνικό Σχέδιο Δράσης για την Ορθολογική Χρήση των Γεωργικών Φαρμάκων.....	44	
4.1.3	Ορθή Φυτοπροστασία.....	44	
4.2	Σύγχρονοι Μέθοδοι Προσδιορισμού.....	45	
4.2.1	Προετοιμασία δείγματος.....	46	
4.2.2.	Προσδιορισμός φυτοφαρμάκων.....	51	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ 54			
5.1	Γεωγραφική θέση της Ελλάδας.....	54	
5.2	Υδάτινοι πόροι της Ελλάδας.....	54	
5.2	Χρήσεις του νερού.....	56	
5.3	Περιοχές νερού της Ελλάδας.....	58	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΕΤΩΜΕΝΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΣΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΑΡΞΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ			59
6.1	Φυτοφάρμακα.....	59	
6.2	ΠΟΤΑΜΟΙ.....	61	
6.2.1	Αλιάκμονας.....	61	
6.2.2	Λουδίας.....	62	
6.2.3	Αξιός.....	62	
6.2.4	Έβρος.....	63	
6.2.5	Καλαμάς.....	63	
6.2.6	Λούρος.....	64	
6.2.7	Αχελώος.....	64	
6.2.8	Αρδας.....	65	
6.3	Συγκεντρωτικά οι μελέτες που έχουν γίνει σε ποτάμια της Ελλάδας.....	65	
6.4	ΛΙΜΝΕΣ.....	67	



6.4.1	Λίμνη Μαραθώνα, της Υλίκης και του Μόρνου.....	67
6.4.2	Λίμνη Κερκίνη.....	68
6.4.3	Λίμνη Βόλβη	68
6.4.4	Λίμνη Βιστονίδα.....	70
6.4.5	Λίμνη Παμβώτιδα.....	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7:	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	72
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8:	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ.....	75
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	76



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά για το νερό

Το νερό είναι η πιο διαδεδομένη ανόργανη χημική ένωση στην επιφάνεια της γης και καλύπτει το 70,9% του πλανήτη μας. Το νερό υπάρχει σε αέρια, υγρή και στερεή κατάσταση. Το χημικά καθαρό νερό, είναι άοσμο, άγευστο, σχεδόν άχρωμο και διαυγές. Διαθέτει μια ικανότητα διάλυσης εξαιτίας της οποίας πολλές ουσίες διαλύονται μέσα σε αυτό, για αυτόν τον λόγο ονομάστηκε << παγκόσμιος διαλύτης>>. Ωστόσο υπάρχουν πολλές δυσδιάλυτες ουσίες όπως για παράδειγμα λίπη, έλαια και άλλες μη πολικές ουσίες.

Το νερό έχει μοριακό τύπο H_2O , αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου (H) και ένα άτομο οξυγόνου (O), που συνδέονται μεταξύ τους με πολωμένους ομοιοπολικούς δεσμούς. Τα μόρια του νερού είναι πολύ πολικά και σχηματίζουν διαμοριακούς δεσμούς υδρογόνου, τόσο μεταξύ τους όσο και με μόρια τυχόν διαλυμένων σε αυτό ουσιών, όπως για παράδειγμα των αλκοολών. Επίσης, πολλές τυχόν διαλυμένες σε αυτό ηλεκτρολυτικές ενώσεις, όπως οξέα, βάσεις και άλατα, δίστανται πλήρως ή μερικώς. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως το νερό έχει αμφοτερική συμπεριφορά, δηλαδή παρουσιάζει ιδιότητες και οξέος και βάσης.

Το 96,5% του νερού της Γης βρίσκεται στους ωκεανούς και τις θάλασσες, 1,7% στα υπόλοιπα επιφανειακά νερά όπως λίμνες, ποτάμια, κ.τ.λ., 1,7% στα παγοκαλύμματα και στις παγωμένες σπηλιές της Ανταρκτικής και της Γροιλανδίας, 0,001% ως υγρασία της ατμόσφαιρας και σε σύννεφα. Το 2,5% του νερού της Γης είναι «γλυκό» και το 98,8% είναι πόσιμο νερό ενώ λιγότερο από 0,3% του γλυκού νερού της Γης βρίσκεται σε ποτάμια, λίμνες και στην ατμόσφαιρα.

Το νερό στη Γη κινείται συνεχόμενα μέσω του «κύκλου του νερού» ή αλλιώς «υδρολογικού κύκλου» ο οποίος είναι μια φυσική ανακύκλωση που περιλαμβάνει την

εξάτμιση κυρίως των θαλασσών, τη μεταφορά της υγρασίας, τη συμπύκνωση, την κατακρήμνιση με βροχή, χιόνι, χαλάζι, κ.ά. (Εικόνα 1)

Το πόσιμο νερό είναι ζωτικής σημασίας για τους ανθρώπους και τις άλλες μορφές ζωής. Η πρόσβαση σε ασφαλές πόσιμο νερό έχει βελτιωθεί τις τελευταίες δεκαετίες σχεδόν σε ολόκληρο τον κόσμο, αλλά 1.000.000.000 άνθρωποι ακόμη δεν έχουν πρόσβαση σε ασφαλές πόσιμο νερό. (wikipedia)



Εικόνα 1: Ο υδρολογικός κύκλος (Βικιπαίδεια)

Κατηγορίες νερού στη φύση

- Γλυκό νερό

Το γλυκό νερό αποτελεί ένα πεπερασμένο πόρο ο οποίος δεν μπορεί να αυξηθεί πολύ. Παρά το γεγονός ότι το 71% της επιφάνειας της Γης καλύπτεται από νερό, στις "αποθήκες" γλυκών υδάτων αντιστοιχεί μόλις σε ποσοστό **2,6%** του συνολικού νερού της γης.

Αυτό μοιράζεται σε ταμειυτήρες οι οποίοι είναι:

- 1) Λίμνες, ποτάμια και χείμαρροι
- 2) Πολικοί πάγοι
- 3) Υπόγεια γλυκά νερά



- 4) Εδαφική και υπεδαφική υγρασία
- 5) Ατμοσφαιρική υγρασία.
 - Θαλασσινό νερό

Το θαλασσινό νερό είναι νερό στο οποίο βρίσκεται διαλυμένη μια ποικιλία στερεών και αερίων. Το 96.5% είναι νερό και το 3.5% άλατα με κυρίαρχο το NaCl.

- Υφάλμυρο νερό

Το υφάλμυρο νερό είναι το αποτέλεσμα της ανάμειξης γλυκού νερού με θαλασσινό, και παρατηρείται σε ημίκλειστους κόλπους. Είναι σε ποσοστό 0,9 % του συνολικού νερού της γης.

Τα υφάλμυρα οικοσυστήματα μπορεί να είναι στόμια ποταμών, κλειστοί κόλποι και παράκτια έλη. Παρουσιάζουν πολύ μεγάλη παραγωγικότητα, δηλαδή είναι πλούσια σε θρεπτικά συστατικά και οξυγόνο, τα οποία προκαλούν τεράστια ανάπτυξη φυτικών μικροοργανισμών.

Σημασία του νερού στα οικοσυστήματα

Ο ρόλος του νερού στη ζωή αποτελεί βασικό συστατικό όλων των οργανισμών τόσο των φυτικών, όσο και των ζωικών.

Το διαθέσιμο νερό σε κάθε οικοσύστημα καθορίζει που θα αναπτυχθούν τα ήδη των οργανισμών σε κάθε περιοχή.

Πέρα όμως από την αξία του νερού για όλα τα οικοσυστήματα, υπάρχουν ορισμένα που η ποσότητα, αλλά και η ποιότητα του νερού αποτελεί ακόμα σημαντικότερο παράγοντα, όπως οι υγρότοποι.

Οι υγρότοποι φιλοξενούν ένα πλήθος ζωικών και φυτικών οργανισμών, περιορίζουν τα φαινόμενα πλημμύρας και συμβάλλουν στην προστασία του υδροφόρου ορίζοντα από την εισβολή υφάλμυρου νερού ή από τη ρύπανση.

Η εξάντληση του γλυκού νερού, κυρίως λόγω της ανθρώπινης δραστηριότητας έχει άμεσες επιπτώσεις στους ζωντανούς οργανισμούς.



Γενικά για τα φυτοφάρμακα

Με τον όρο φυτοφάρμακα νοούνται οι ουσίες ή τα μίγματα ουσιών που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση των ασθενειών και των εχθρών των φυτών ή για την βελτίωση των ουσιών που προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα. Οι ουσίες αυτές:

- επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών, (εκτός αν πρόκειται για θεραπευτικές ουσίες)
- διατηρούν τα φυτικά προϊόντα (εκτός και αν πρόκειται για ουσίες που κατατάσσονται στα συντηρητικά)
- καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά
- επιβραδύνουν ή παρεμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξή τους

Τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται ευρέως στις καλλιέργειες για την καταπολέμηση βλαβερών οργανισμών που προσβάλλουν τα φυτά για τον περιορισμό του ανταγωνισμού τους από ζιζάνια, ώστε να βελτιώνεται η απόδοση και να προστατεύεται η ποιότητα, η αξιοπιστία και η τιμή των προϊόντων που παράγουν.

1.2 Χρησιμότητα των φυτοφαρμάκων

Η χρήση των φυτοφαρμάκων στη σύγχρονη γεωργία με τις σημερινές συνθήκες και με ορισμένες προϋποθέσεις είναι αναγκαία για την αγροτική παραγωγή.

Τα φυτοφάρμακα όταν χρησιμοποιούνται στη σωστή αναλογία και με την καθοδήγηση ειδικών γεωπόνων, συμβάλλουν στην αύξηση της αγροτικής παραγωγής και στη βελτίωση της ποιότητας των αγροτικών προϊόντων, αφού καταστρέφουν τους βλαβερούς οργανισμούς που εμποδίζουν την ανάπτυξη των φυτών ή τους μικροοργανισμούς που μολύνουν τα προϊόντα και καταστρέφουν πολλές φορές ολόκληρη την παραγωγή. Η χρήση τους εξοικονομεί χρόνο, αφού χωρίς αυτά οι γεωργοί θα έπρεπε να δουλεύουν στις καλλιέργειές τους πολύ περισσότερο, και μάλιστα με αρκετά μικρότερη απόδοση.

Επίσης, για να καταπολεμηθούν οι διάφορες ασθένειες χωρίς τα φυτοφάρμακα θα απαιτούνταν περισσότερη και πιο κοπιαστική δουλειά. Τα φυτοφάρμακα σε ορισμένες περιπτώσεις μπορούν να καθυστερήσουν ή να κάνουν πιο γρήγορη την αγροτική παραγωγή,



ανάλογα με τις επιθυμίες του παραγωγού, έτσι ώστε να μπορεί να προλάβει τις καιρικές συνθήκες.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΝΕΡΟ

2.1 Οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά

Η Οδηγία Πλαίσιο **2000/60/ΕΚ** για τα Νερά (στο εξής «η Οδηγία») εισάγει μια ολοκληρωμένη και συνολική προσέγγιση και αποτελεί ένα καινοτόμο βήμα για τη διαχείριση των υδατικών πόρων στην Ευρώπη. Εξορθολογεί και εκσυγχρονίζει την υπάρχουσα υδατική νομοθεσία, θέτοντας κοινούς – ευρωπαϊκούς και ευρείς στόχους για το νερό.

Η Οδηγία 2000/60/ΕΚ εισάγει πλήθος νέων εννοιών και ορισμών, οι οποίοι συμπληρώνουν τους ήδη χρησιμοποιούμενους στη διαχείριση των υδατικών πόρων και στην προστασία των οικοσυστημάτων. Κύριος στόχος της είναι η προστασία και η διαχείριση των υδατικών πόρων με την οποία εγκαθιδρύεται στην Ευρωπαϊκή Ένωση ένα κοινό πλαίσιο δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων. Με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ καθιερώνονται και εφαρμόζονται κοινές αρχές και μέτρα για όλα τα Κράτη μέλη με θεμελιώδη στόχο την επίτευξη της καλής κατάστασης όλων των υδάτων (επιφανειακών και υπογείων) μέχρι το 2015.

Σε συμμόρφωση με τα οριζόμενα στην Οδηγία, η Ελλάδα εξέδωσε το Ν. 3199 (ΦΕΚ 280Α /9- 12-2003) «Προστασία και διαχείριση των υδάτων - Εναρμόνιση με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000» με τον οποίο (και με τις κανονιστικές του πράξεις, κατ' εξουσιοδότηση αυτού), εναρμονίζεται το εθνικό δίκαιο προς τις διατάξεις της Οδηγίας. Η Οδηγία δημιουργεί το πλαίσιο για τη διατήρηση και προστασία της ποσότητας και ποιότητας όλων των υδατικών συστημάτων, μέσω του οποίου:



- ✓ αποτρέπεται η περαιτέρω υποβάθμιση, και προστατεύεται και βελτιώνεται η κατάσταση όλων των υδατικών πόρων·
- ✓ προωθείται η βιώσιμη διαχείριση των υδάτων, μέσω της μακροπρόθεσμης προστασίας των διαθέσιμων υδατικών πόρων·
- ✓ ενισχύεται η προστασία του υδατικού περιβάλλοντος με την εφαρμογή μέτρων για τη μείωση της απόρριψης ρυπαντικών ουσιών και την εξάλειψη της απόρριψης τοξικών ρυπαντών με βάση κατάλογο προτεραιότητας·
- ✓ διασφαλίζεται η προοδευτική μείωση της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων·
- ✓ επιτυγχάνεται η αντιμετώπιση των επιπτώσεων ακραίων φαινομένων, πλημμυρών και ξηρασίας.

καθώς και την υπ' αριθ. 51354/2641/E103/2010 κοινή υπουργική απόφαση (Β ' 1909), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2013/39/ΕΕ «για την τροποποίηση των οδηγιών 2000/60/ΕΚ και 2008/105/ΕΚ όσον αφορά τις ουσίες προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων» του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 12ης Αυγούστου 2013 και άλλες συναφείς διατάξεις».

Η διαχείριση των υδατικών πόρων πραγματοποιείται επίσης βάσει σχεδίων διαχείρισης σε επίπεδο **Περιοχής Λεκάνης Απορροής Ποταμού/Υδατικού Διαμερίσματος (ΠΛΑΠ/ΥΔ)**, τα οποία καταρτίζει κάθε ΚΜ και τα οποία περιλαμβάνουν τη γενική περιγραφή των χαρακτηριστικών της περιοχής, τις επιπτώσεις των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στην ποσότητα και την ποιότητα των υδατικών πόρων, τις χρήσεις του ύδατος κλπ

2.2 Οδηγία 2006/118/ΕΚ

Η Οδηγία 2006/118/ΕΚ (θυγατρική της οδηγίας 2000/60/ΕΕ) αναφέρεται στην προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση. Σκοπός της Οδηγίας είναι η θέσπιση ειδικών μέτρων σύμφωνα και με την Ο.Π.Υ. (Άρθρο 17, παράγραφοι 1 και 2) για την πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης των υπογείων



υδάτων, καθώς και η συμπλήρωση των διατάξεων για την πρόληψη ή τον περιορισμό της εισαγωγής ρύπων σε υπόγεια ύδατα.

Με βάση την Οδηγία 2006/118/EK δημοσιεύθηκε η ΚΥΑ 39626/2208/Ε130/ΦΕΚ/Β/2015/25.09.2009 για τον καθορισμό μέτρων για την προστασία των υπόγειων νερών από την ρύπανση και την υποβάθμιση, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2006/118/EK «σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από την ρύπανση και την υποβάθμιση».

Για την επίτευξη του σκοπού της Οδηγίας 2006/118/EK τα Κράτη Μέλη θα πρέπει να προγραμματίσουν τις παρακάτω ενέργειες:

- Υποχρεούνται στον καθορισμό των υπογείων υδάτων που υφίστανται ρύπανση και υποβάθμιση καθώς και εκείνων που ενδέχεται να την υποστούν στο μέλλον αν δε ληφθούν κατάλληλα προληπτικά μέτρα.
- Καθορίζουν ανώτερες αποδεκτές τιμές για ρύπους και δείκτες ρύπανσης σε κάθε χώρα, οι οποίοι χαρακτηρίζουν συστήματα ή ομάδες συστημάτων υπογείων υδάτων ως διατρέχοντα τον κίνδυνο να μην επιτύχουν καλή χημική κατάσταση, σύμφωνα με το χαρακτηρισμό που πραγματοποιείται δυνάμει του Άρθρου 5 της Ο.Π.Υ.
- Θέτουν τα κριτήρια αξιολόγησης της χημικής κατάστασης των υπόγειων υδάτων τα οποία βασίζονται σε κατάλληλα ποιοτικά πρότυπα, αλλά και σε ανώτερες αποδεκτές τιμές που ορίζουν για τους ρύπους, τις ομάδες ρύπων και τους δείκτες ρύπανσης οι οποίοι έχουν διαπιστωθεί ότι συμβάλλουν στο χαρακτηρισμό των συστημάτων ή ομάδων συστημάτων υπόγειων υδάτων ως απειλούμενων.
- Καθορίζουν και χαρακτηρίζουν την χημική κατάσταση των υπογείων υδάτων βάσει των αποτελεσμάτων παρακολούθησης αυτών, της αξιολόγησης των αλληλεπιδράσεών τους με συνδεδεμένα υδατικά και εξαρτώμενα χερσαία οικοσυστήματα, του προσδιορισμού της προέλευσης των ρύπων και της συσσωρεύσεώς τους. Πραγματοποιείται επίσης αξιολόγηση της ποιότητας και



ποσότητας των δεδομένων που χρησιμοποιούνται για τον χαρακτηρισμό των υπογείων υδάτων.

- Εντοπίζουν κάθε σημαντική και διατηρούμενη ανοδική τάση των συγκεντρώσεων ρύπων και ομάδων και δεικτών αυτών και καθορίζουν τα σημεία εκκίνησης για την αναστροφή των τάσεων με βάση τις υφιστάμενες χρονοσειρές.

Σημαντικό στοιχείο της οδηγίας για την προστασία των υπόγειων υδατικών συστημάτων αποτελεί και το γεγονός της αναγνώρισης ότι ένα υπόγειο υδατικό σύστημα οφείλει να προστατεύεται και όταν ακόμα δεν εξαρτάται από αυτό κανένα χερσαίο ή παράκτιο οικοσύστημα. Επομένως εισάγεται η έννοια της προστασίας ενός υπόγειου υδατικού συστήματος θεωρώντας αυτό καθ' αυτό ως χρήζον προστασίας.

2.3 Εναρμόνιση των Ευρωπαϊκών Οδηγιών με την Εθνική Νομοθεσία

Παρατίθεται η παρακάτω νομοθεσία:

- Νόμος 4036/27-01-2018 (ΦΕΚ 8/Α/2012) Διάθεση γεωργικών φαρμάκων στην αγορά, ορθολογική χρήση αυτών και συναφείς διατάξεις. Αυτός εφαρμόζεται στα γεωργικά φάρμακα που είναι φυτοπροστατευτικά προϊόντα.
- ΚΥΑ 8197/90920/22-7-2013 Θέσπιση Εθνικού Σχεδίου Δράσης με στόχο την εφαρμογή της Οδηγίας 2009/128/ΕΚ και την προστασία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, όπου προβλέπει :

- α) την κατάρτιση στην ορθολογική χρήση γεωργικών φαρμάκων,
- β) τη διαδικασία χορήγησης πιστοποιητικού γνώσεων ορθολογικής χρήσης γεωργικών φαρμάκων,
- γ) την ενημέρωση του κοινού για τα γεωργικά φάρμακα,
- δ) την επιθεώρηση του χρησιμοποιούμενου εξοπλισμού εφαρμογής γεωργικών φαρμάκων,



- ε) τα ειδικά μέτρα για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και του πόσιμου νερού,
- στ) τα ειδικά μέτρα για τη μείωση της χρήσης των γεωργικών φαρμάκων ή των κινδύνων τους σε ειδικές περιοχές,
- ζ) τα ειδικά μέτρα για το χειρισμό και την αποθήκευση των γεωργικών φαρμάκων και τη διαχείριση των συσκευασιών τους και του εναπομείναντος γεωργικού φαρμάκου και
- η) την ολοκληρωμένη φυτοπροστασία
- θ) τον καθορισμό των στόχων του Εθνικού Σχεδίου Δράσης και των δεικτών μέτρησης αυτών και
- ι) τη σύσταση Κέντρου Τεκμηρίωσης Εθνικού Σχεδίου Δράσης, με στόχο την εφαρμογή της Οδηγίας 2009/128/EK και την προστασία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος
- Υπουργική Απόφαση - Υ.Α. 6669/79087/15-7-2015 (ΦΕΚ Β' 1791) η οποία αφορά την Τροποποίηση της ΚΥΑ 8197/90920/22-7-2013
 - Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1107/2009 σχετικά με τη διάθεση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην αγορά
 - Οδηγία 2009/128/EK σχετικά με την επίτευξη ορθολογικής χρήσης των γεωργικών φαρμάκων
 - Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 396/2005 για τα ανώτατα όρια καταλοίπων φυτοφαρμάκων
 - Νόμος 4036/2012: Διάθεση γεωργικών φαρμάκων στην αγορά, ορθολογική χρήση αυτών και συναφείς διατάξεις. Οι διατάξεις της απόφασης εφαρμόζονται στα γεωργικά φάρμακα που είναι φυτοπροστατευτικά προϊόντα, όπως αυτά ορίζονται στην περίπτωση
 - ο Έλεγχος, Διάθεση, Χρήση Φυτοπροστατευτικών προϊόντων
 - ο Συσκευασίες και εναλλακτική διαχείριση των συσκευασιών άλλων προϊόντων
 - ΠΔ 51/2007 περί Καθορισμού μέτρων και διαδικασιών για την ολοκληρωμένη προστασία και διαχείριση των υδάτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2000/60/EK «για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής



δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων» του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000.

- Υπουργική Απόφαση - Υ.Α. Η.Π. 51354/2641/Ε103/2010, (ΦΕΚ 1909/Β/8.12.2010) «Καθορισμός Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα, σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2008 «σχετικά με Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) στον τομέα της πολιτικής των υδάτων και σχετικά με την τροποποίηση και μετέπειτα κατάργηση των οδηγιών του Συμβουλίου 82/176/ΕΟΚ, 83/513/ΕΟΚ, 84/156/ΕΟΚ, 84/491/ΕΟΚ και 86/280/ΕΟΚ και την τροποποίηση της οδηγίας 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου», καθώς και για τις συγκεντρώσεις ειδικών ρύπων στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και άλλες διατάξεις»
- Εθνικό Σχέδιο Δράσης για την ορθολογική χρήση των γεωργικών φαρμάκων με ενσωματωμένες τις τροποποιήσεις

2.4 Ρύπανση Υδάτων

Με τον όρο ρύπανση υδάτων εννοούμε την οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού των θαλασσών, λιμνών ή ποταμών, η οποία είναι ή μπορεί υπό προϋποθέσεις να γίνει ζημιογόνος για τον άνθρωπο, τους υπόλοιπους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς αλλά και τις βιοχημικές διαδικασίες και τις συνθήκες ζωής. Δηλαδή είναι η κάθε άμεση ή έμμεση εισαγωγή ουσιών ή ενέργειας στο υδάτινο περιβάλλον που έχει βλαβερή επίδραση στους οργανισμούς, είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία και αλλοιώνει την ποιότητα του νερού. (Μαμάης, 2008).

Η ρύπανση μπορεί να ταξινομηθεί σε τρεις κύριες κατηγορίες:

- Αστική Ρύπανση



- Βιομηχανική Ρύπανση
- Γεωργική Ρύπανση

Η ρύπανση των υδάτων δημιουργείται με την απελευθέρωση σε λίμνες, ποτάμια και θάλασσες ουσιών οι οποίες είτε διαλύονται, είτε κατακάθονται στον πυθμένα.

Οι ρύποι είναι πάρα πολλοί και αυτό γιατί στο υδάτινο ορίζοντα καταλήγουν και οι ρύποι από την ατμόσφαιρα και το έδαφος, μέσω των βροχών και της απορροής.

Όλα αυτά συνεπάγονται μεγάλες επιπτώσεις στην ζωή του ανθρώπου και των υπόλοιπων ζωικών και φυτικών οργανισμών, αφού η υποβάθμιση της ποιότητας του νερού υπονομεύει την υγεία τους αλλά και γίνεται ακατάλληλο για άλλες γεωργικές ή βιομηχανικές χρήσεις.

Το νερό που χρησιμοποιείται για τις διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες προέρχεται από διάφορες πηγές. Μπορεί να προέρχεται από επιφανειακή ή από υπόγεια πηγή. Η επιλογή της πηγής γίνεται ανάλογα με την επάρκεια, την ποιότητα αλλά και την προσδοκώμενη χρήση του νερού (Καμπιώτη, 2006-7). Ουσιαστικά, η ρύπανση των υδάτων είναι η αλλαγή της σύστασης τους.

2.5 Καθορισμός Ανώτερων Αποδεκτών Τιμών

Σε εφαρμογή των διατάξεων της Οδηγίας 2008/105/EK για τις ουσίες προτεραιότητας, το νυν Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας έχει ολοκληρώσει τις ακόλουθες δράσεις:

- Έχει εναρμονίσει την Οδηγία 2008/105/EK με την ΚΥΑ Αριθμ. Η.Π. 51354/2641/Ε103/2010 με την οποία καθορίζονται πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα,



- Για την αξιολόγηση της ποιοτικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων η ΚΥΑ Αριθμ. Η.Π. 51354/2641/Ε103/2010, καθορίζει τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (ΠΠΠ) εκτός από τις ουσίες προτεραιότητας και για άλλες 60 χημικές ενώσεις, στοχεύοντας στην ολοκληρωμένη προστασία του

Δράσεις που απορρέουν κατά την εφαρμογή της Οδηγίας είναι οι:

- Εφαρμογή των Τεχνικών Κατευθυντήριων Γραμμών της ΕΕ με αριθμό 9369/2010 για τον ορισμό ζωνών ανάμιξης από τις των Δ/νσεις Υδάτων των Περιφερειών, σύμφωνα με το άρθρο 4 παράγραφος 4 της Οδηγίας 2008/105/ΕΚ.
- Κατάρτιση μητρώου πηγών ρύπανσης (εκπομπές, απορρίψεις και διαρροές) από ουσίες προτεραιότητας και ειδικούς ρύπους. Η ως άνω απαίτηση περιγράφεται στο άρθρο 5 της Οδηγίας 2008/105/2009 και αποτελεί υποχρέωση των Δ/νσεων Υδάτων των Περιφερειών σύμφωνα με το άρθρο 5 ΠΔ 51/2007

Η αυξημένη συγκέντρωση κάποιων ουσιών στα ύδατα το καθιστά ακατάλληλο για ορισμένες χρήσεις.

Τα τελευταία χρόνια σε πολλές χώρες της ΕΕ ως σταθερότυπα επιλέγονται τα όρια, όπως αυτά θεσπίζονται και επικαιροποιούνται.

Παρακάτω γίνεται αναφορά σε αυτές καθώς και στα αποδεκτά όρια.

Πίνακας 1: Οδηγία για τα όρια φυτοφαρμάκων στο πόσιμο νερό(οδηγία 2000/60 της Ε.Ε)

Φυτοφάρμακο	Αποδεκτή Τιμή µg/l
Alaclor	20
Aldicarb	10
Aldrin/dieldrin	0.03
Atrazine	2
Bentazon	30
Carbofuran	5



Chlordane	0.2
Chlorotoluron	30
1,4 D	30
2,4 DB	90
DDT	2
1,2 dichromo-3-chloropropane	1
1,2 dichloropropane 20	20
1,3 dichloropropene	20
Dichlorprop	100
Fenoprop	9
Hertachlor	0.03
Hexachlorobenzene	1
Isoproturon	9
Lindane	2
MCPA	2
Mecocrop	10
Metolaclo	10
Metoxychlor	20
Moolinate	6
Pendimethelin	20
Pentachlorophenol	9
Pentachlorophenol	20
Propanil	20
Pyridate	100
Simazine	2
2,4,5-T	9
Trifluralin	20

Με βάση το άρθρο 3 της υπουργικής απόφασης ΥΑ υπ. αριθμ. 1811 /ΦΕΚ3322 /Β /30.12.2011 σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του Άρθρου 3 της υπ' αριθμόν: 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (ΦΕΚ Β' 2075) ορίζονται ανώτερες αποδεκτές τιμές και δείκτες ρύπανσης για τις ακόλουθες ουσίες που



ενδέχεται να απαντούν στη φύση ή/και να είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων

Πίνακας 2: Επιτρεπόμενα όρια των παραμέτρων για τις συγκεντρώσεις των υπόγειων οδατικών συστημάτων υπ. αριθμ. 1811/ΦΕΚ3322/Β/30.12.2011

Παράμετρος	Ανώτερες Αποδεκτές Τιμές (ΑΑΤ)
Νιτρικά(NO ₃)	50 mg/l
Ολικά Φυτοφάρμακα	0,5 µg/l
Δραστικές ουσίες φυτοφαρμάκων	0.1mg/l
Αρσενικό (As)	10mg/l
Μόλυβδος (Pb)	25g/l
Υδράργυρος(Hg)	1mg/l
Αμμώνιο	0,5mg/l
Αγωγιμότητα	2500Ms/cm
Χλωρίοντα (CL)	250mg/L
Θειικά	250
pH	6,5-9,5
Νιτρώδη	0,5mg/l
Νικέλιο(Ni)	20mg/l
Χρώμιο (Cr)	50µg/l
Αργίλιο (Al)	200µg/l



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Τα κυριότερα φυτοφάρμακα που κυκλοφορούν στο εμπόριο είναι τα εντομοκτόνα, τα ζιζανιοκτόνα, τα τρωκτικοκτόνα και τα μυκητοκτόνα.

Προκειμένου να αποφεύγονται προβλήματα και κίνδυνοι από την χρήση των φυτοφαρμάκων, απαραίτητη προϋπόθεση είναι η γνώση της τύχης και συμπεριφοράς αυτών. Γενικά, το περιβάλλον είναι ένας καθοριστικός παράγοντας όχι μόνο της δραστηρότητας αλλά και της εκλεκτικότητας αυτών. Όμως, ανεξάρτητα από το φυτοφάρμακο, ως προϊόν, και τον τρόπο/χρόνο εφαρμογής του είναι πιθανό πάντα το μεγαλύτερο μέρος του να παραμένει πάνω ή μέσα στο έδαφος ή να συγκρατείται από τα φύλλα του φυτού και κατ'επέκταση ένα μέρος του να καταλήγει στην ατμόσφαιρα.

3.1 Κατηγορίες Φυτοφαρμάκων

Παρακάτω αναφέρονται αναλυτικά οι κατηγορίες των φυτοφαρμάκων. Μία κατηγοριοποίηση γίνεται ανάλογα με την δράση τους και μία άλλη ανάλογα με την χημική τους σύσταση. Στον Πίνακα 3, δίνονται συνοπτικά οι κατηγορίες αυτές

Πίνακας 3: Ταξινόμηση φυτοφαρμάκων

Ταξινόμηση φυτοφαρμάκων	
Ανάλογα με τη χρήση τους	Εντομοκτόνα
	Ζιζανιοκτόνα
	Τρωκτικοκτόνα
	Μυκητοκτόνα
Ανάλογα με τη χημική δομή τους	Οργανοφωσφορικά.
	Οργανοχλωριωμένα
	Πυρεθρίνες.
	Καρβαμιδικά .
	Αζωτούχα.



3.1.1 Διάκριση φυτοφαρμάκων με βάση τη δράση τους

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα (φυτοφάρμακα) κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες [Μαυρομανωλάκης, 2007]:

- **Παρασιτοκτόνο:** επιδρούν σε συγκεκριμένα βιολογικά υποστρώματα (φυτικά ή ζωικά) μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά.
 - **Εντομοελκυστικά:** οι οποίες χρησιμοποιούνται για την προσέλκυση εντόμων και την παγίδευσή τους σε διάφορα συστήματα θανάτωσής τους.
- **Εντομοαπωθητικά:** έχουν την ιδιότητα να απωθούν τα έντομα. Χρησιμοποιούνται κυρίως στη δημόσια υγεία.
- **Ρυθμιστές ανάπτυξης εντόμων:** επηρεάζουν τους βιοχημικούς μηχανισμούς ανάπτυξης και έκδυσης των εντόμων
- **Φυτό-ρυθμιστικές ουσίες:** σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις προάγουν, παρεμποδίζουν ή τροποποιούν ποιοτικά την αύξηση και την ανάπτυξη των φυτών.
- **Μικροβιολογικά σκευάσματα:** Περιέχουν μικροοργανισμούς σε λανθάνουσα κατάσταση, οι οποίοι μετά από κατάλληλους χειρισμούς μπορούν να δράσουν εναντίον άλλων, επιβλαβών για τις καλλιέργειες οργανισμών.

Ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο προορίζονται και τη δράση τους, τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες, [Αλμπάνης, 1987; Κυριακόπουλος, 2005];

- **Εντομοκτόνα (insecticides)**, για την καταπολέμηση των εντόμων
- **Μυκητοκτόνα (fungicides)**, για χρήση κατά των μυκήτων
- **Ζιζανιοκτόνα (herbicides)**, για την παρεμπόδιση της παράλληλης με τα καλλιεργούμενα είδη ανάπτυξης ανεπιθύμητων φυτών (ζιζάνια)
- **Ακαρεοκτόνα (acaricides)**, για την καταπολέμηση των ακάρεων
- **Βακτηριοκτόνο (bactericides)**, για χρήση κατά των βακτηρίων
- **Μαλακιοκτόνα (molluscicides)** για τον έλεγχο της ανάπτυξης σαλιγκαριών και γαστερόποδων του γένους limacidac.



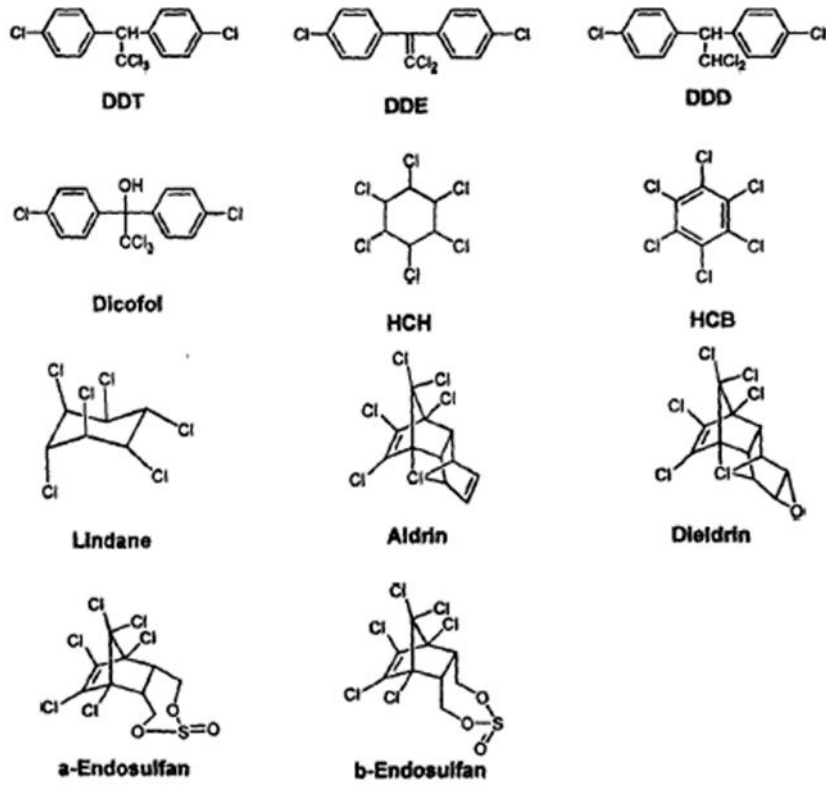
Στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα εντάσσονται επίσης και οι ακόλουθες κατηγορίες υλικών, τα οποία χρησιμοποιούνται ως ρυθμιστικοί παράγοντες της λειτουργίας των φυτικών οικοσυστημάτων (Manahan, 1994)

- **Νηματοκτόνα (nematicides)**, για την καταπολέμηση των νηματωδών του εδάφους
- **Τρωκτικοκτόνα (rodenticides)**, για την εξολόθρευση τρωκτικών
- **Ρυθμιστές της ανάπτυξης των φυτών (plant growth regulators)**, για το έλεγχο κατά τον επιθυμητό τρόπο της ανάπτυξης των φυτών
- **Αποφυλλωτικά (defoliants)**, για την αφαίρεση των φύλλων από τα φυτά
- **Ξηραντικά υλικά για τα φυτά (desiccants)**
- **Συντηρητικά υλικά ξυλείας (wood preservatives)** για την προστασία των ξύλων από την αποδομητική δράση οργανισμών.

3.3 Διάκριση φυτοφαρμάκων με βάση τη χημική τους σύσταση

Τα φυτοφάρμακα, ανάλογα με τη δραστική ουσία που περιέχουν, κατατάσσονται στις ακόλουθες κατηγορίες (Manahan, 1994; Αλμπάνης, 1997):

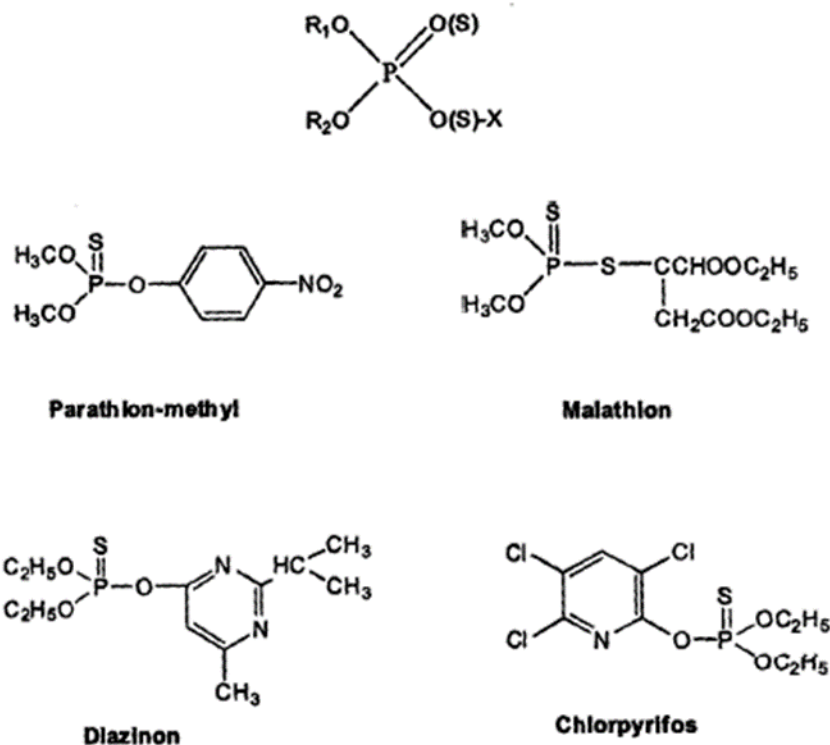
- I. **Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες:** Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το DDT, που η χρήση οδήγησε στην εξάλειψη της ελονοσίας η διαπίστωση όμως ότι οι ενώσεις αυτές δεν αποικοδομούνται εύκολα στο περιβάλλον και γι' αυτό χαρακτηρίζονται ως παραμένοντες οργανικοί ρύποι (Persistent Organic Pollutants, POPs) οδήγησε τελικά στην απαγορεύσή τους. Η αλλόγιστη χρήση τους οδηγεί στη βιοσυσσώρευσή τους (bioaccumulation) στους οργανισμούς καθώς και στη βιομεγέθυνσή (biomagnification) τους κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας με αποτέλεσμα την ανίχνευσή τους σε ανώτερους οργανισμούς, καθώς και στη βιομεγέθυνσή (biomagnification) τους κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας με αποτέλεσμα την ανίχνευσή τους σε ανώτερους οργανισμούς, ακόμα και στον άνθρωπο, σε υψηλές συγκεντρώσεις. Η οξεία τοξικότητα των περισσοτέρων οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων, είναι χαμηλή (κατηγορίες τοξικότητας II και III, εξαίρεση τα endrin, aldrin και dieldrin κατηγορία τοξικότητας I). Ο τρόπος δράσης τους είναι στο κεντρικό νευρικό σύστημα.



Εικόνα 2: Χημικές δομές των σημαντικότερων οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997)

II. **Οργανοφωσφορικοί εστέρες:** Χρησιμοποιούνται κυρίως ως εντομοκτόνα και σε μικρότερη έκταση ως ζιζανιοκτόνα. Αναπτύχθηκαν προκειμένου να αντικαταστήσουν τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα, στην πορεία όμως διαπιστώθηκε ότι τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα προκαλούν περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της υψηλής οξείας τοξικότητας που παρουσιάζουν (Galloway and Handy, 2003).

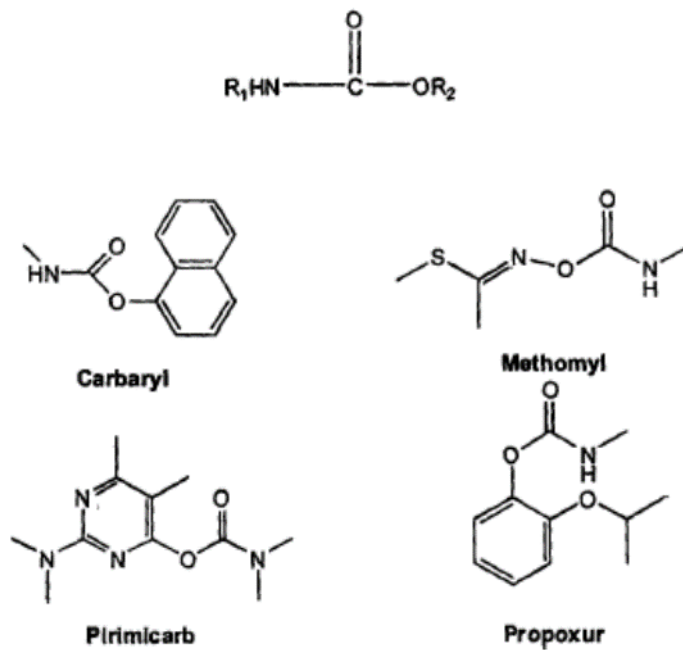
Τα περισσότερα από τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα είναι παράγωγα του φωσφορικού και του θειοφωσφορικού οξέος (Storm et al., 2000). Τα φυτοφάρμακα της κατηγορίας των οργανοφωσφορικών απορροφούνται αμέσως από το δέρμα, τους πνεύμονες και το γαστρεντερικό σωλήνα και μεταφέρονται στο αίμα και στους ιστούς του ανθρώπινου σώματος, τέλος επιδρούν στο νευρικό σύστημα των ζωντανών οργανισμών δεσμεύοντας το ένζυμο ακετυλο-χολινεστεράση, με άμεση συνέπεια την εμφάνιση σπασμών μέχρι και θάνατος του οργανισμού (WHO, 1986; Kamanyire and Karailiedde,



Εικόνα 3: Γενική μοριακή δομή των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων και χημικές δομές (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997)

2004).

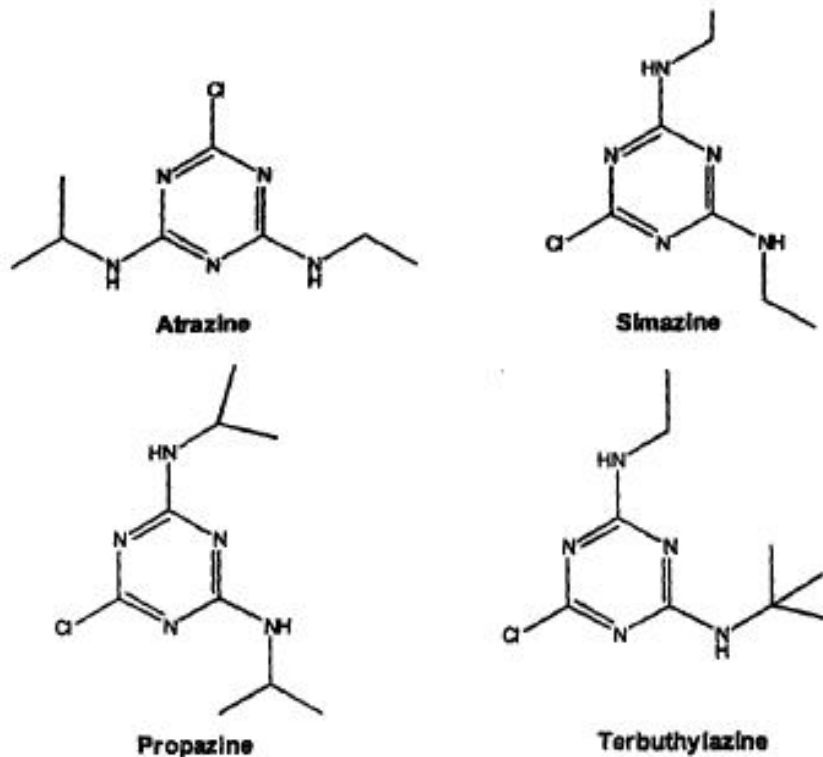
III. Καρβαμιδικά και αλειφατικά οξέα και οι εστέρες τους: χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα και ζιζανιοκτόνα. Πρόκειται για εστέρες ή οξίμες του καρβαμιδικού οξέος. Σχετικά με την τοξικότητα τους, τα περισσότερα από τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα κατατάσσονται στην κατηγορία τοξικότητας II. Εξαιρέση αποτελούν τα methomyl και aldicarb τα οποία κατατάσσονται στην κατηγορία τοξικότητας I. Η δράση τους ως εντομοκτόνα είναι παρόμοια με αυτή των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων, δηλαδή δεσμεύουν το ένζυμο ακετυλο- χολινεστεράση. Επίσης θεωρούνται πολύ επιβλαβή για τις μέλισσες



Εικόνα 4: Γενική μοριακή δομή των καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων και χημικές δομές μερικών από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα (Manahan, 1994, Αλπάνης, 1997)

και τα ψάρια. (Maroni 2000).

IV. **Ενώσεις των χλωρο- και αμινο-τριαζινών:** χρησιμοποιούνται ως ζιζανιοκτόνα είτε στις καλλιέργειες πριν τη σπορά ή μετά τη συγκομιδή είτε σε χώρους που δεν υπάρχουν καλλιέργειες για την καταστροφή των ζιζανίων.

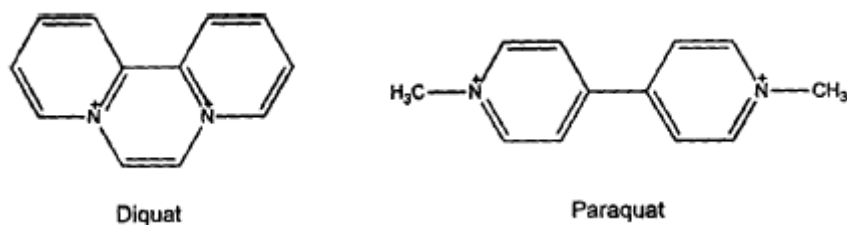


Εικόνα 5: Σημαντικότεροι εκπρόσωποι της κατηγορίας των τριαζινών (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997)

οι τριαζίνες είναι αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις του αζώτου, υποκατεστημένες στις θέσεις 2, 4 και 6 του δακτυλίου. Οι ενώσεις που ανήκουν στην ομάδα των τριαζινών είναι μέτριας τοξικότητας και κατατάσσονται στην κατηγορία τοξικότητας ΙΙΙ. Η ζιζανιοκτόνος δράση τους οφείλεται στο γεγονός ότι παρεμποδίζουν τη ροή των ηλεκτρονίων στο φωτοσύστημα ΙΙ των χλωροπλαστών με αποτέλεσμα να σταματά η φωτοσύνθεση του φυτού (Ohki et al., 1999).

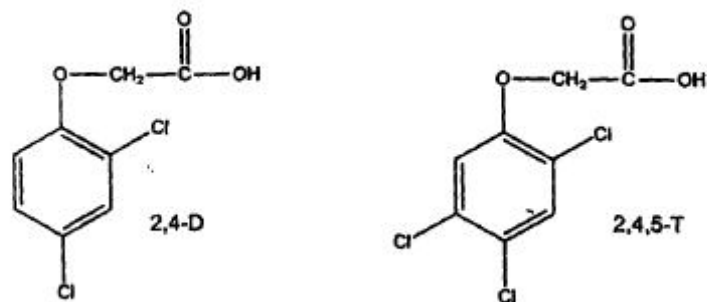
V. **Παράγωγα διπυριδιλίου:** περιέχουν δυο δακτυλίους πυριδίνης στο μόριό τους και χρησιμοποιούνται ως ζιζανιοκτόνα (Colin, 1995; Ελευθεροχωρινός, 2002). Κατά την άμεση εφαρμογή τους στους φυτικούς ιστούς, λαμβάνει

χώρα καταστροφή των φυτικών κυττάρων και το φυτό μοιάζει σα να έχει προσβληθεί από παγετό. Καθώς όμως δεσμεύονται από την ανόργανη ύλη του εδάφους, οδηγούνται σε απώλεια της ζιζανιοκτόνου δράσης τους (Manahan, 1994). Το Paraquat, δρα προφυτρωτικά, εξαλείφοντας τα ζιζάνια και είναι πολύ τοξικό για τον άνθρωπο. Δεν εκπλένεται στα περισσότερα εδάφη (όπως και το Diquat), διότι προσροφάται ισχυρά ως κολλοειδές. Επίσης, τα μη φυτοτοξικά προσροφημένα μόριά τους μπορούν να παραμείνουν αδιάσπαστα για μεγάλο χρονικό διάστημα (Κυριακόπουλος, 2005).



Εικόνα 6: Χημικές δομές των φυτοφαρμάκων Diquat και Paraquat (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997)

VI. Χλωροφαινόξυ – οξέα: χρησιμοποιούνται σαν ζιζανιοκτόνα. Η βασική τους ουσία, η φαινόλη, απαντάται επίσης σε χρώματα, πρόσθετα και πετροχημικά, πλαστικοποιητές κ.α. Τα φυτοφάρμακα αυτά θεωρούνται υπεύθυνα για την εμφάνιση καρκίνου και για το λόγο αυτό έχει απαγορευτεί η χρήση αρκετών από αυτά, όπως το 2,4,5- T (2,4,5-trichloro- phenoxyacetic acid). (Manahan, S.E., 1994; Colin, 1995; Αλμπάνης, 2005)



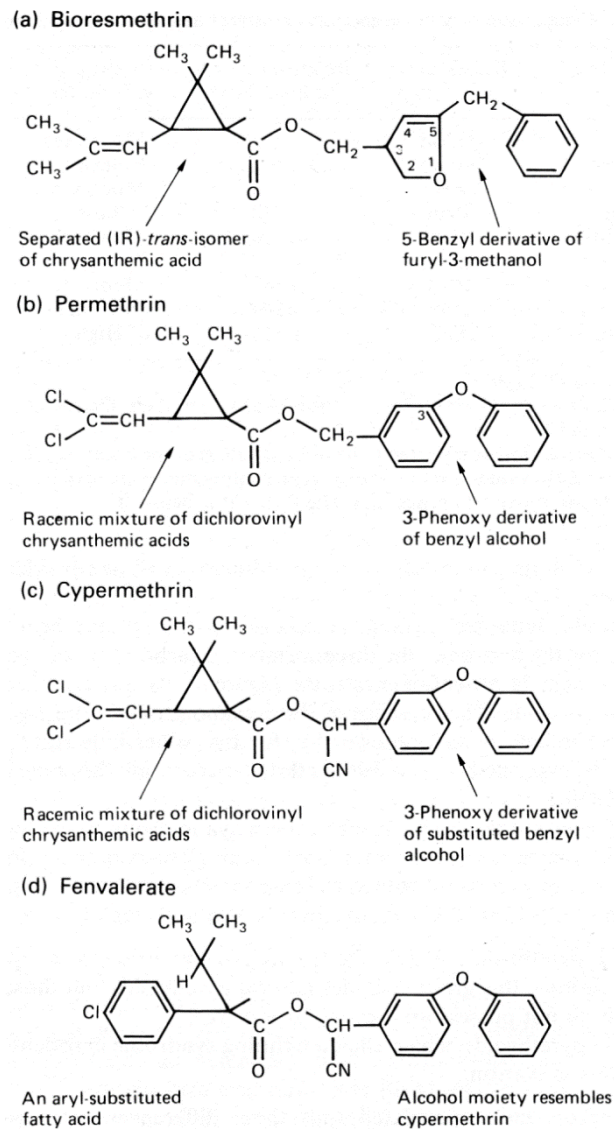
Εικόνα 7: Χημικές δομές των χλωροφαινόξυ-οξέων 2,4 - D και 2,4,5 - T (Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997)



- VII. Υποκατεστημένα αμίδια:** υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι δρουν σαν παρεμποδιστές της πρωτεινοσύνθεσης, (Δημόπουλος 1998)
- VIII. Παράγωγα νιτροανιλίνης:** χρησιμοποιούνται σαν ζιζανιοκτόνα. Οι ουσίες αυτές παρεμβαίνουν άμεσα στις διαδικασίες κυτταρικής διαίρεσης που οδηγεί τελικά στο σχηματισμό πυρήνων με ακανόνιστο αριθμό χρωμοσωμάτων και άλλες πυρηνικές ανωμαλίες. Με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της ανάπτυξης βλαστών και ριζών. (Δημόπουλος 1998)
- IX. IX. Ενώσεις της ουρίας:** προκύπτουν με υποκατάσταση των αμινικών ομάδων του μορίου της ουρίας. Δρουν στους χλωροπλάστες παρεμποδίζοντας την αναγωγή της χλωροφύλλης προκαλώντας τελικά αναστολή της φωτοσύνθεσης. Για το λόγο αυτό είναι μειωμένη η δραστηριότητα τους σε μη φωτοσυνθετικούς οργανισμούς. (Δημόπουλος 1998)
- X. X. Συνθετικά πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες:** Οι φυσικές πυρεθρίνες είναι χημικές ενώσεις που παρουσιάζουν εντομοκτόνο δράση και περιέχονται στα χρυσάνθεμα (*Chrysanthemum cinerariaefolium*). Η πρόκληση αναισθησίας στα έντομα σε συνδυασμό με την πολύ χαμηλή τοξικότητά τους κάνουν τις πυρεθρίνες ιδανικά οικιακά εντομοκτόνα. Οι φυσικές πυρεθρίνες περιλαμβάνουν τρεις εστέρες του χρυσανθεμικού οξέος (Pyrethrin I, Cinerin I και Jasmolin I) και τρεις εστέρες του πυρεθρικού οξέος (Pyrethrin II, Cinerin II και Jasmolin II).
- Η χημική δομή των φυσικών πυρεθρινών αποτελεί τη βάση για τη σύνθεση ουσιών με παρόμοιες ιδιότητες, οι οποίες αναφέρονται ως πυρεθροειδή. Τα πυρεθροειδή χρησιμοποιούνται συχνά στις καλλιέργειες λόγω της σχετικά χαμηλής τους τοξικότητας για τον άνθρωπο(κατηγορία τοξικότητας II), και γενικά για τα θηλαστικά, καθώς επίσης και της μικρής υπολειμματικότητάς τους.
- Ανάλογα με τη δομή τους διακρίνονται σε δύο ομάδες, οι οποίες προκαλούν διαφορετικά συμπτώματα δηλητηρίασης:

i. **Πυρεθροειδή τύπου I**, τα οποία δεν περιέχουν κυανομάδα στο μόριο τους. Οι πιο αντιπροσωπευτικές ενώσεις αυτής της ομάδας είναι τα φυτοφάρμακα permethrin, allethrin, tetramethrin, and D-phenothrin.

ii. **Πυρεθροειδή τύπου II**, τα οποία περιέχουν κυανομάδα στη θέση του α-άνθρακα και περιλαμβάνει τα deltamethrin, fenvalerate and cypermethrin.



Εικόνα 8: Χημική δομή των πυρεθροειδών
(Manahan, 1994, Αλμπάνης, 1997)



XI. Φερομόνες: Τα έντομα όπως και άλλα ζώα, παράγουν ουσίες που ελευθερώνονται στην επιφάνεια του σώματος τους ή στο περιβάλλον και προκαλούν χαρακτηριστικές αντιδράσεις συμπεριφοράς ή φυσιολογίας σε άλλα άτομα του ίδιου κατά κανόνα είδους (του ίδιου ή και των δύο φύλων) και μόνο κατ' εξαίρεση σε άτομα άλλων συγγενών ειδών ή ειδών που ζουν στο ίδιο περιβάλλον (Τζανακάκης 1980). Οι ουσίες αυτές ονομάζονται φερομόνες (από τα «φέρω» και «ορμώ») και χρησιμεύουν για αμοιβαία αναγνώριση ατόμων του εκκρίνοντος είδους, για συνάθροιση, για δημιουργία ατραπού ή και, ακόμη, για απόθεση αρπακτικών ειδών. Είναι λοιπόν οι φερομόνες χημικά μέσα επικοινωνίας των εντόμων. Κατατάσσονται σε: α. Φερομόνες συνάθροισης (προσέλκυσης και/ή λήξης μετακίνησης), που περιλαμβάνουν και όσες προκαλούν την ακολούθηση εναέριας ή επίγειας ατραπού. β. Φερομόνες διασποράς (τάξης και κίνησης μακριά από την πηγή) γ. Φερομόνες σεξουαλικής (γενετήσιας) συμπεριφοράς, δ. Φερομόνες ωτοκίας, ε. Φερομόνες συναγεμού (επαγρύπνησης) και στ. Φερομόνες εξειδικευμένης κοινωνικής συμπεριφοράς.

Σήμερα οι φερομόνες έχουν αρχίσει να χρησιμοποιούνται:

- α. Για την διαπίστωση της ύπαρξης ενός είδους εντόμου σε μια περιοχή,
- β. Για τον καθορισμό του χρόνου εμφάνισης και της διάρκειας παρουσίας, καθώς και της πυκνότητας πληθυσμού των ακμαίων ενός είδους σε μια περιοχή.
- γ. Για την καταπολέμηση με μαζική παγίδευση με συνδυασμό φερομόνης και εντομοκτόνου παράγοντα,
- δ. Για την καταπολέμηση με τη δημιουργία ή ενίσχυση φυτών-παγίδων ή με την παρεμπόδιση της συνάντησης των δύο φύλων

XII. Ανόργανα άλατα των μετάλλων As, Zn, Cu



Στον πίνακα 4 δίνονται συνοπτικά οι σημαντικότερες χαρακτηριστικές ιδιότητες των κοινών φυτοφαρμάκων

Πίνακας 4: Κατηγορίες φυτοφαρμάκων και χρήσεις τους (ΕΛΕΝΗ ΧΡΥΣΟΥΛΑ Ν. ΚΑΛΟΓΡΙΔΗ 2012)

ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ				
	Pesticides	Solubility in Water mg/L	Partition Coefficient (octanol/water) logKow	Characteristic	No References
Thiadiazine	Bentazone	490/500/570	(-0.46)	hydrophilic	2
Organophosphate	Diazinon	40/60	3.3-3.8	hydrophobic	3
	Fenitrothion	19	3.32	hydrophobic	2
Organochloride	Endosulfan	0.33	3.55-3.98	hydrophobic	2
	Lindane	1 to 17	3.2-3.7	hydrophobic	2
	Mecoprop	620/700	0.02	hydrophilic	2
	2,4D	890	2.62	hydrophilic	2
Carbamate	Molinate	800/880	2.86	hydrophilic	2
Triazine	Atrazine	70	2.75	hydrophobic	6
	Prometryn	33	3.56	hydrophobic	2
	Simazine	5	2.18	hydrophobic	6
	Terbutylazine	8.5	3.4	hydrophobic	4
	Terbutryn	25	3.66	hydrophobic	3
Ureas	Diuron	42	2.87	hydrophobic	4
	Isoproturon	72	2.69	hydrophobic	3
Anilide	Alachlor	242	3.09	hydrophobic	3
	Metolachlor	530	2.89-3.4	hydrophobic	2

3.4 Ο κύκλος των Φυτοφαρμάκων

Σχεδόν από τότε που άρχισαν να παράγονται, τα χημικά φυτοφάρμακα, προκαλούσαν ανησυχία για τις ενδεχόμενες συνέπειες που θα είχαν στον ανθρώπινο οργανισμό. Τα μισά από τα τρόφιμα που καταναλώνονται στις ΗΠΑ, έχουν μετρήσιμες ποσότητες από τουλάχιστον ένα φυτοφάρμακο. Το 1993 το US National Academy of Science, δημοσίευσε ότι δεν είχε δοθεί μεγάλη βαρύτητα στην προστασία της ανθρώπινης υγείας και ιδιαίτερα των παιδιών, από την κατανάλωση τροφίμων με φυτοφάρμακα (Colin & Michael, 2005). Σύμφωνα με την ίδια δημοσίευση, τα παιδιά καταναλώνουν μεγαλύτερες ποσότητες τροφίμων που περιέχουν φυτοφάρμακα, όπως φρούτα, λαχανικά κ.α. Ενώ τα όργανά τους, συμπεριλαμβανομένου και του εγκεφάλου δεν έχουν αναπτυχθεί πλήρως. Γεγονός που τα κάνει ακόμα πιο ευάλωτα στη επίδραση



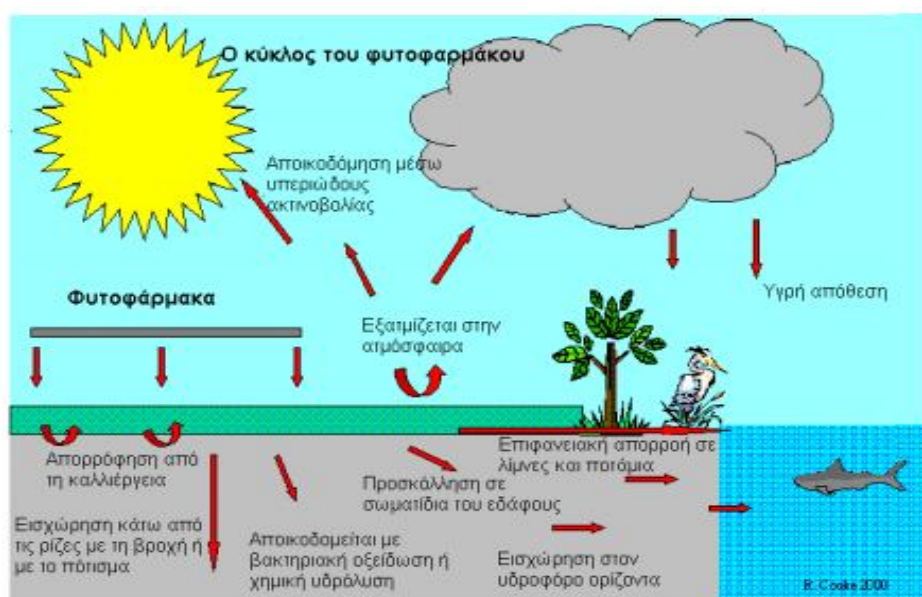
των τοξικών που καταναλώνουν μέσω της τροφής τους, αλλά και σε αυτά που έρχονται σε άμεση επαφή π.χ. φυτοφάρμακα που βρίσκονται στην αυλή του σπιτιού τους.

Με τον όρο εμμόνη των φυτοφαρμάκων νοείται ο χρόνος που απαιτείται για να αποικοδομηθούν αυτές οι ουσίες σε ασφαλή προϊόντα. Η αποικοδόμηση είναι μία βιοχημική διαδικασία και εξαρτάται από παραμέτρους, όπως η περιεχόμενη εδαφική υγρασία, η χαμηλή συγκέντρωση οξυγόνου, η θερμοκρασία, η περιεχόμενη οργανική ύλη και το pH (Αντωνόπουλος Β., 2001). Τα περισσότερα συστήματα των υπόγειων νερών χαρακτηρίζονται από σχετικά μικρές ταχύτητες ροής του υπόγειου νερού και της μεταφοράς μάζας των ουσιών. Η μέση χρονική περίοδος εμφάνισης των ουσιών, που εφαρμόζονται στην επιφάνεια του εδάφους, στα φρεάτια των υπόγειων υδροφορέων είναι μερικές δεκαετίες. Αυτή η καθυστέρηση εμφάνισης των φυτοφαρμάκων και των άλλων ρύπων στα φρεάτια, αποτελεί ένδειξη για ανεπιθύμητη και αργή υποβάθμιση του συστήματος των υπόγειων νερών (Αντωνόπουλος, 2001).

Οι τυπικές δόσεις φυτοφαρμάκου για χρήσεις στη γεωργία είναι περίπου 0,5-5 kg/ha κάθε χρόνο. Σε μη αγροτικές εφαρμογές χρησιμοποιούνται ακόμα μεγαλύτερες δόσεις (όπως την καταστροφή των φυτών που αναπτύσσονται στις σιδηροτροχιές). Από αυτή τη δόση μόλις το 10% πηγαίνει στον προκαθορισμένο σκοπό, ενώ το υπόλοιπο παραμένει στο έδαφος. Τα περισσότερα φυτοφάρμακα έχουν διαλυτότητα που υπερβαίνει τα 10 mg/l και αυτό αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την έκπλυση τους από το έδαφος. Ο τρόπος εφαρμογής και δράσεις τους αλλά και οι χημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν στο έδαφος είναι επίσης πολύ σημαντικοί παράγοντες για την έκπλυση των φυτοφαρμάκων. Η υπηρεσία περιβάλλοντος (EPA) των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής θεωρεί ότι για να καταλήξει μία ουσία στον υπόγειο υδροφόρα πρέπει να έχει διαλυτότητα στο νερό μεγαλύτερη από 30ppm, συντελεστή κατανομής (Kd) μικρότερο από 5, ημιπερίοδο ζωής για υδρόλυση μεγαλύτερο από 2-3 εβδομάδες, ημιπερίοδος φωτόλυσης τουλάχιστον 1 εβδομάδα και ημιπερίοδος στον αγρό από τρεις εβδομάδες και πάνω. Οι έντονες βροχοπτώσεις συμβάλουν στη μεταφορά ρύπων (Αντωνόπουλος, 2001).

Ένα μέρος των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται, εισχωρεί στο έδαφος με τη βοήθεια της βροχής. Από το έδαφος και με την κίνηση των υπόγειων και επίγειων νερών συγκεντρώνεται στις υδατοσυλλογές (λίμνες, θάλασσες, ωκεανούς). Η

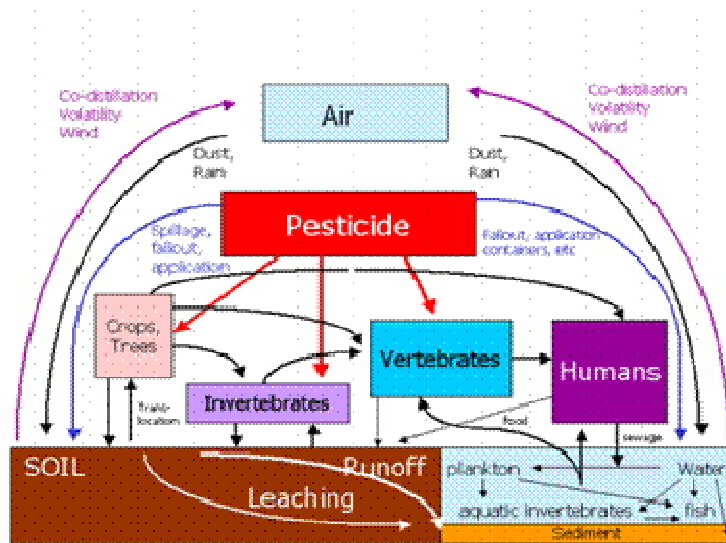
συσσώρευση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος μπορεί να είναι παροδική ή διαρκής και εξαρτάται από τη δομή του φαρμάκου και από τη φύση του εδάφους και τις καιρικές συνθήκες. Πολλά φυτοφάρμακα συσσωρεύονται στις υδατοσυλλογές κατακάθονται στον πυθμένα και αποτελούν ένα μόνιμο παράγοντα μόλυνσης των οργανισμών. Τελικά το νερό μπορεί να μην έχει μεγάλες συγκεντρώσεις, τέτοιων ουσιών όμως αυτές μέσω των τροφικών αλυσίδων περνούν στους υδρόβιους οργανισμούς και περισσότερο σ' αυτούς που βρίσκονται στην κορυφή του τροφικού δικτύου (Αντωνόπουλος, 2001).



Εικόνα 9: Ο κύκλος των φυτοφαρμάκων (https://www.usgs.gov/special-topic/water-science-school/science/water-cycle-greek?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects)

3.6 Ανώτατα Όρια Καταλοίπων Φυτοφαρμάκων και τρόποι προφύλαξης

Μία από τις συνηθέστερες μεθόδους προστασίας των φυτών και των φυτικών προϊόντων από τους επιβλαβείς οργανισμούς είναι η χρήση δραστικών ουσιών σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα.



Εικόνα 10: Μεταφορά και Διασπορά Φυτοφαρμάκων στο Περιβάλλον

Σύμφωνα με το άρθρο 2 του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 396/2005 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου για τα ανώτατα όρια καταλοίπων (ΑΟΚ) φυτοφαρμάκων στις ζωοτροφές φυτικής και ζωικής προέλευσης, τα κατάλοιπα, συμπεριλαμβανομένων των δραστικών ουσιών, των μεταβολιτών ή/και των προϊόντων αποδόμησης ή αντίδρασης δραστικών ουσιών που χρησιμοποιούνται ή έχουν χρησιμοποιηθεί θα πρέπει να οριστούν στο χαμηλότερο δυνατό επίπεδο που είναι σύμφωνο με την ορθή αγροτική πρακτική, για κάθε φυτοφάρμακο, με στόχο την προστασία των ευάλωτων ομάδων όπως τα παιδιά και τα έμβρυα.

Είναι επίσης σημαντικό να καταβληθούν περαιτέρω προσπάθειες για την ανάπτυξη μεθοδολογίας που θα λαμβάνει υπόψη τις σωρευτικές και συνεργειακές συνέπειες.

Έχοντας υπόψη την έκθεση του ανθρώπου σε συνδυασμούς δραστικών ουσιών και τα σωρευτικά και πιθανά αθροιστικά και συνεργειακά αποτελέσματά τους στην ανθρώπινη υγεία, τα σωρευτικά ανώτατα όρια καταλοίπων θα πρέπει να ορίζονται μετά από διαβούλευση με την Ευρωπαϊκή Αρχή για την Ασφάλεια των Τροφίμων.

Η οδηγία 91/414/ΕΟΚ προβλέπει ότι τα κράτη μέλη, κατά την έκδοση των εγκρίσεων, οφείλουν να ορίζουν ότι τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα πρέπει να χρησιμοποιούνται ορθά. Η ορθή χρήση περιλαμβάνει την εφαρμογή των αρχών της ορθής γεωργικής πρακτικής, καθώς και των αρχών του ολοκληρωμένου ελέγχου.



Όταν τα ΑΟΚ που προκύπτουν από εγκεκριμένη χρήση ενός φυτοφαρμάκου δυνάμει της οδηγίας 91/414/ΕΟΚ παρουσιάζουν κίνδυνο για τον καταναλωτή, η χρήση αυτή θα πρέπει να επανεξετάζεται, για να μειώνονται τα όρια των καταλοίπων φυτοφαρμάκων.

Συνεπώς, πρέπει να ενθαρρύνεται η χρήση μεθόδων ή προϊόντων που ευνοούν τη μείωση της επικινδυνότητας και η χρήση ποσότητας φυτοφαρμάκων σε επίπεδα που συμβιβάζονται με την αποτελεσματική καταπολέμηση των επιβλαβών οργανισμών.

Απαγορεύεται η παραγωγή, η διάθεση στην αγορά και η χρήση ουσιών των παρακάτω:

Πίνακας 4: Ουσίες που περιλαμβάνονται στη σύμβαση και το πρωτόκολλο

Ουσία	Αριθ. CAS	Αριθ. ΕΚ	Ειδική εξαίρεση για ενδιάμεση χρήση ή άλλη διευκρίνιση
Aldrin	309-00-2	206-215-8	—
Chlordane	57-74-9	200-349-0	—
Dieldrin	60-57-1	200-484-5	—
Endrin	72-20-8	200-775-7	—
Heptachlor	76-44-8	200-962-3	—
Εξαχλωροβενζόλιο	118-74-1	200-273-9	—
Mirex	2385-85-5	219-196-6	—
Toxaphene	8001-35-2	232-283-3	—
Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB)	1336-36-3 και άλλοι	215-648-1 και άλλοι	Με την επιφύλαξη της οδηγίας 96/59/ΕΚ, επιτρέπεται να χρησιμοποιούνται αντικείμενα τα οποία ήταν ήδη σε χρήση όταν τέθηκε σε ισχύ ο παρών κανονισμός.
DDT [1,1,1-τριχλωρο-2,2-δισ(4-χλωροφαινυλ)αιθάνιο]	50-29-3	200-024-3	Τα κράτη μέλη δύνανται να επιτρέπουν την ισχύουσα παραγωγή και χρήση του DDT, ως ενδιάμεσου σε κλειστό σύστημα σε συγκεκριμένο χώρο, για την παραγωγή dicofol έως την 1η Ιανουαρίου 2014, σύμφωνα με το άρθρο 4 παράγραφος 3 του παρόντος κανονισμού. Η Επιτροπή θα επανεξετάσει αυτήν την παρέκκλιση έως τις 31 Δεκεμβρίου 2008, λαμβάνοντας υπόψη το αποτέλεσμα της αξιολόγησης στο πλαίσιο της οδηγίας 91/414/ΕΟΚ ⁽¹⁸⁾ .



Η αρχή της προφύλαξης, δηλαδή η προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από έμμοιους οργανικούς ρύπους μέσω της απαγόρευσης, της όσο το δυνατόν ταχύτερης διακοπής ή του περιορισμού της παραγωγής, της διάθεσης στην αγορά και της χρήσης των ουσιών οι οποίες υπόκεινται στη σύμβαση της Στοκχόλμης για τους έμμοιους οργανικούς ρύπους, στο εξής «**σύμβαση**», ή του πρωτοκόλλου του 1998 στη σύμβαση του 1979 για τη διασυννοριακή ρύπανση της ατμόσφαιρας σε μεγάλες αποστάσεις, (στο εξής «πρωτόκολλο»), και μέσω της ελαχιστοποίησης, με σκοπό την κατά το δυνατόν ταχύτερη δυνατή βαθμιαία διακοπή, των εκλύσεων τέτοιων ουσιών καθώς και μέσω της θέσπισης διατάξεων σχετικά με απόβλητα που συνίστανται από, περιέχουν ή έχουν μολυνθεί από οποιαδήποτε από αυτές τις ουσίες.

Οι διοξίνες και οι παρόμοιες με τις διοξίνες ενώσεις είναι ουσίες γνωστές ως **ανθεκτικοί οργανικοί ρύποι** (Persistent Organic Pollutants, POP) καθώς πρόκειται για οργανικές ενώσεις που είναι ανθεκτικές στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος.

Οι διοξίνες, π.χ. η διοξίνη (2,3,7,8-TCDD) και οι παρόμοιες με τις διοξίνες ενώσεις, π.χ. τα πολυχλωροδιφαινύλια (Polychlorinated Biphenyls, PCB), είναι ακούσια παραπροϊόντα διαφόρων βιομηχανικών διεργασιών.

Τα κράτη μέλη υποβάλουν εκθέσεις ενώ:

- διαβιβάζουν στην Επιτροπή ανά τριετία πληροφορίες, περιλαμβανομένων και πληροφοριών σχετικών με παραβιάσεις και κυρώσεις.
- παρέχουν ετησίως στην Επιτροπή στατιστικά στοιχεία σχετικά με την πραγματική ή κατ' εκτίμηση συνολική παραγωγή και διάθεση στην αγορά ουσιών των παρακάτω ουσιών.



Πίνακας 5: Διάθεση και παραγωγή ουσιών στην αγορά

Ουσία	Αριθ. CAS	Αριθ. ΕΚ	Ειδική εξαίρεση για ενδιάμεση χρήση ή άλλη διευκρίνιση
Chlordecone	143-50-0	205-601-3	—
Hexabromobiphenyl	36355-01-8	252-994-2	—
HCH, περιλαμβανομένου του λινδανίου	608-73-1, 58-89-9	210-168-9, 200-401-2	Κατά παρέκκλιση, τα κράτη μέλη δύνανται να επιτρέπουν τις ακόλουθες χρήσεις: α)έως την 1η Σεπτεμβρίου 2006: —θεραπευτική και βιομηχανική επεξεργασία κατεργασμένης και ακατέργαστης ξυλείας σε επαγγελματικό επίπεδο, —βιομηχανικές και οικιακές εφαρμογές εσωτερικού χώρου· β)έως τις 31 Δεκεμβρίου 2007: —το τεχνικό HCH χρησιμοποιείται μόνο ως ενδιάμεση χημική ουσία στη χημική βιομηχανία, —προϊόντα στα οποία τουλάχιστον 99 % του ισομερούς HCH περιέχεται στη μορφή γάμμα (λινδάνιο) περιορίζονται σε χρήσεις που αφορούν τη δημόσια υγεία ή ως εντομοκτόνα τοπικής εφαρμογής για κτηνιατρικούς σκοπούς.

Παρακάτω, παρατίθενται οι ουσίες που υπόκεινται σε διατάξεις για τον περιορισμό των εκλύσεων:

- Ουσία (αριθ. CAS) Πολυχλωριωμένες διβενζο-p-διοξίνες και διβενζοφουράνια (PCDD/PCDF)
- Εξαχλωροβενζόλιο (HCB) (αριθ. CAS: 118-74-1)
- Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB)
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH) (19)



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΑ ΝΕΡΑ

4.1 Υφιστάμενοι Μέθοδοι Προσδιορισμού

Παρ' όλες τις προσπάθειες που έχουν καταβληθεί για τον περιορισμό των κινδύνων αυτών και για την πρόληψη τυχόν δυσμενών επιπτώσεων, εξακολουθούν να ανευρίσκονται ανεπιθύμητες ποσότητες ορισμένων φυτοφαρμάκων σε στοιχεία του περιβάλλοντος (ιδίως στο έδαφος και στα ύδατα) και να ανιχνεύονται υπολείμματα σε γεωργικά προϊόντα, σε επίπεδα που υπερβαίνουν τις κανονιστικές οριακές τιμές .

Είναι, επομένως, αναγκαίο να μειωθούν οι κίνδυνοι που ενέχουν τα φυτοφάρμακα για τον άνθρωπο και το περιβάλλον, με τον περιορισμό στο ελάχιστο ή ακόμη και τον μηδενισμό, της έκθεσης σε αυτά και με την προαγωγή της έρευνας και ανάπτυξης λιγότερο επιβλαβών υποκατάστατων, συμπεριλαμβανομένων των μη χημικών.

4.1.1 Υλοποίηση Θεματικών στρατηγικών για την αειφόρο χρήση των φυτοφαρμάκων

Υλοποίηση θεματικών στρατηγικών που έχουν ως στόχο την ευαισθητοποίηση των πολιτών αλλά και των άμεσα ενδιαφερόμενων σε θέματα που αφορούν τον περιορισμό των κινδύνων αλλά και την πρόληψη δυσμενών επιπτώσεων. Αυτές περιλαμβάνουν:

- Αναθεώρηση της νομοθεσίας,
- Εκπαίδευση
- Λήψη μέτρων –πρακτικών σχετικών με το μετριασμό των κινδύνων που απορρέουν από τη χρήση των φυτοφαρμάκων
- Μέτρα τα οποία ενδείκνυται να ενσωματωθούν σε υφιστάμενα μέσα



- Μέτρα/δράσεις τα οποία δεν προτείνεται προς το παρόν να ενσωματωθούν σε εκάστοτε θεματική στρατηγική, αλλά θα μπορούσαν να επανεξεταστούν σε επόμενο στάδιο
- Αναμενόμενα αποτελέσματα και επιπτώσεις
- Επόμενα βήματα

4.1.2 Εθνικό Σχέδιο Δράσης για την Ορθολογική Χρήση των Γεωργικών Φαρμάκων

Το εθνικό σχέδιο δράσης που αφορά στην ορθολογική χρήση των γεωργικών φυτοφαρμάκων προβλέπει εργασιακές πρακτικές χρήσης για την ορθή και ορθολογική χρήση (Εγκύκλιος 5919/62354/13-05-14).

Οι βέλτιστες εργασιακές πρακτικές αφορούν τη διαχείριση και χρήση των γεωργικών φαρμάκων και ιδίως των γεωργικών φαρμάκων για την επίτευξη ορθολογικής χρήσης των γεωργικών φαρμάκων. Η μη τήρηση των βέλτιστων εργασιακών πρακτικών χρήσης γεωργικών φαρμάκων είναι πιθανόν να προκαλέσει την επιβολή διοικητικών και ποινικών κυρώσεων και την απώλεια κοινοτικών ενισχύσεων.

4.1.3 Ορθή Φυτοπροστασία

Παρακάτω γίνεται αναφορά στην υφιστάμενη πρακτική της ορθής φυτοπροστασίας. Η εφαρμογή κάποιων γεωργικών φαρμάκων θέτει ως περιορισμό συγκεκριμένο χρόνο επανεισόδου μετά την εφαρμογή του γεωργικού φαρμάκου στην ψεκασμένη καλλιέργεια (χρόνος επανεισόδου).

Σε τέτοιες περιπτώσεις πρέπει να λαμβάνονται όλες οι προφυλάξεις προκειμένου να αποφευχθεί η ακούσια είσοδος στα ψεκασμένα αγροτεμάχια. Ένας τρόπος για να γίνει αυτό είναι να αναρτηθούν πινακίδες που να δηλώνουν ότι το χωράφι έχει ψεκαστεί απαγορεύοντας την είσοδο σε αυτό.



Ανάγνωση της ετικέτας



Προστασία κατά την παρασκευή του ψεκαστικού υγρού



Προστασία κατά τη διάρκεια της εφαρμογής



Προστασία προσώπου από ατμούς, σκόνης και ψεκαστικό νέφος



Σύγχρονες τεχνικές εφαρμογής



Τριπλό ξέπλυμα των κενών συσκευασιών



Πλύσιμο των γαντιών



Καθαρισμός των μέσων ατομικής προστασίας



Ντους μετά την εφαρμογή



Ανανέωση των μέσων ατομικής προστασίας



Μέτρα σε περίπτωση ατυχήματος



Ζητήστε ιατρική βοήθεια αν αισθανθείτε αδιαθεσία

Πηγή: Ελληνικός Σύνδεσμος Φυτοπροστασίας (Ε.Σ.Υ.Φ.)

Για όλα τα γεωργικά φάρμακα στα οποία έχει καθοριστεί χρόνος επανεισόδου, γίνεται σαφής αναφορά στην ετικέτα του. Όταν η είσοδος στο χωράφι πρέπει απαραίτητως να γίνει μέσα σε 24 ώρες από τη στιγμή που έγινε η εφαρμογή, τότε επιβάλλεται η χρήση μέσων ατομικής προστασίας.

4.2 Σύγχρονοι Μέθοδοι Προσδιορισμού

Ο προσδιορισμός φυτοφαρμάκων σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι απαραίτητος για την αντιμετώπιση διαφόρων προβλημάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω.

Η σειρά που ακολουθείται είναι

1. δειγματοληψία,
2. προκατεργασία του δείγματος,
3. διαχωρισμός,



4. ποσοτικοποίηση
5. αξιολόγηση των αποτελεσμάτων

Δύο είναι τα βασικά βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν:

1. **Προετοιμασία του δείγματος:** το στάδιο αυτό περιλαμβάνει εκχύλιση κατά την οποία διαχωρίζεται όσο μεγαλύτερη ποσότητα της υπό μελέτη ουσίας από το υπόστρωμα. Στη συνέχεια πραγματοποιείται ο καθαρισμός του δείγματος από συνεκχυλιζόμενες ουσίες οι οποίες μπορεί να παρεμποδίζουν την ανάλυση. Μερικές φορές είναι επιθυμητή η προσυγκέντρωση των προσδιοριζόμενων ουσιών ή η παραγωγοποίησή τους για βελτιωμένη ανίχνευση ή καλύτερο διαχωρισμό. Η προκατεργασία του δείγματος ξεκινάει με τη συλλογή του δείγματος και επεκτείνεται μέχρι την έγχυση του στο χρωματογραφικό σύστημα.
2. **Προσδιορισμός:** αρχικά πραγματοποιείται ποιοτικός προσδιορισμός για την εύρεση των ουσιών που υπάρχουν στο δείγμα και ακολουθεί η ποσοτική ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της ουσίας στο δείγμα. Στα εργαστήρια εφαρμόζονται πολύ-υπολειμματικές μέθοδοι (multiresidue methods) για δείγματα με άγνωστη προέλευση καθώς και εξειδικευμένες μέθοδοι για συγκεκριμένους συνδυασμούς φυτοφαρμάκων/ προϊόντων.

4.2.1 Προετοιμασία δείγματος

Το πρώτο κομμάτι της μελέτης είναι η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου εκχύλισης. Η εκχύλιση βασίζεται στην ισορροπία κατανομής μιας ουσίας μεταξύ δύο φάσεων, που αναμιγνύονται ελάχιστα μεταξύ τους. Η ευρύτητα στη χρησιμοποίηση αυτής της τεχνικής, οφείλεται στην απλότητα της μεθοδολογίας, την ταχύτητα, την ευελιξία και τη δυνατότητα εφαρμογής της σε δείγματα που περιέχουν, είτε ίχνη, είτε μεγάλες ποσότητες μιας ουσίας. Εκχύλιση είναι η κατανομή μιας ουσίας Α από μία φάση (1) στην οποία είναι διαλυμένη σε μία άλλη υγρή φάση (2). Η αρχή της εκχύλισης στηρίζεται στο ότι μία ουσία, η οποία είναι διαλυτή σε δύο διαλύτες που δεν αναμιγνύονται μεταξύ τους, θα κατανεμηθεί μεταξύ των δύο διαλυτών με σταθερή αναλογία, η οποία καθορίζεται από τον συντελεστή κατανομής. Η επιλογή διαλύτη



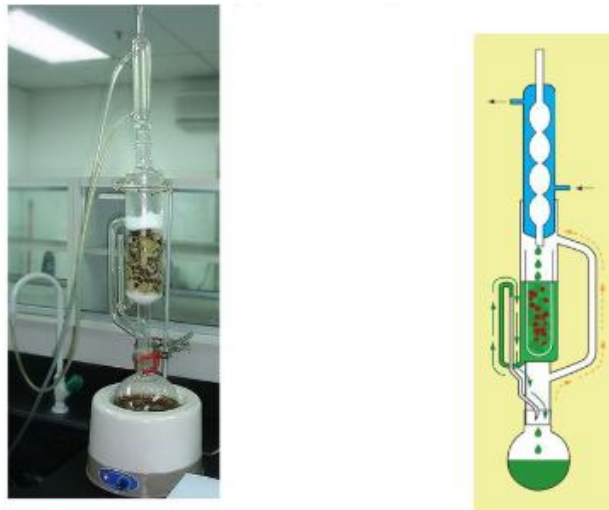
εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της υπο μελέτη ουσίας αλλά και από το υπόστρωμα. Οι κλασσικές μέθοδοι εκχύλισης απαιτούν την κατανάλωση σημαντικού όγκου οργανικών διαλυτών ενώ η πιο σύγχρονες διεξάγονται γρηγορότερα και με μικρότερους όγκους.

Υγρή- Υγρή Εκχύλιση (LLE: liquid-liquid extraction): Η εκχύλιση γίνεται σε διαχωριστική χοάνη. Προσθέτουμε το διάλυμα της ουσίας και έπειτα ποσότητα του δεύτερου διαλύτη. Αναταράσσουμε ισχυρά την διαχωριστική χοάνη και έπειτα κρατώντας την ανεστραμμένη, ανοίγουμε και ξανακλείνουμε την στρόφιγγα (επειδή είναι πιθανόν να αυξηθεί η πίεση). Επαναλαμβάνουμε τη διαδικασία και αφήνουμε τη χοάνη σε κατακόρυφη θέση οπότε και παρατηρείται ο διαχωρισμός των δύο φάσεων. Η επάνω φάση είναι πάντα η ελαφρύτερη. Ανοίγουμε την στρόφιγγα και απομακρύνουμε την κάτω φάση, αφού προηγουμένως αφαιρέσουμε το πώμα της χοάνης. Τα εκχυλίσματα συλλέγονται. Η καθαρή ουσία απομονώνεται, αφού προηγουμένως αποστάξουμε τον διαλύτη. Σημαντικός παράγοντας στην τεχνική αυτή είναι οι διαλύτες που θα χρησιμοποιηθούν.



Εικόνα 11: Υγρή- Υγρή εκχύλιση

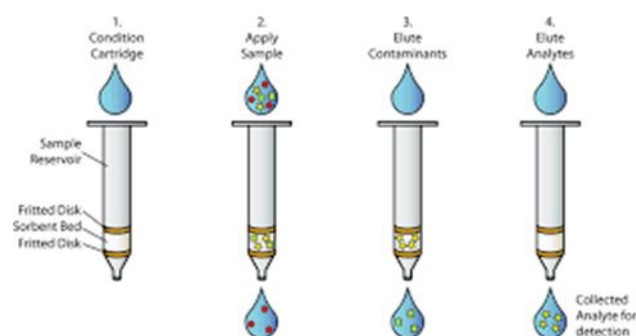
Εκχύλιση Soxhlet: αποτελεί μέθοδος εκχύλισης ουσιών από στερεά δείγματα με ειδική συσκευή. Η συσκευή Soxhlet αποτελείται από μια εσφυρισμένη σφαιρική φιάλη όπου συλλέγεται το εκχύλισμα, ένα ειδικό επίθεμα όπου τοποθετείται ειδική φύσιγγα εκχύλισης από κυτταρίνη. Στη φύσιγγα μεταφέρεται το δείγμα αφού προετοιμασθεί κατάλληλα (π.χ. κονιοποίηση). Το άνω μέρος του επιθέματος συνδέεται με ψυκτήρα. Η εκχύλιση soxhlet απαιτεί μεγάλες ποσότητες (>150 ml), συνήθως χλωριωμένου διαλύτη και διαρκεί από 6 έως 24 ώρες. Παρόλο που είναι αργή τεχνική, έχει τη δυνατότητα να εκχυλίσει αρκετά δείγματα χρησιμοποιώντας ταυτόχρονα πολλαπλές κατασκευές soxhlet. Το κόστος των κατασκευών αυτών είναι σχετικά χαμηλό από την άποψη αρχικής δαπάνης εγκατάστασης της μεθόδου, αλλά υψηλό από την άποψη κατανάλωσης διαλύτη (Dean and Xiong, 2000). Σήμερα έχουν αναπτυχθεί αυτόματες συσκευές που επιταχύνουν το χρόνο της εκχύλισης. Η επιλογή του διαλύτη ή του μίγματος διαλυτών αποτελεί τον βασικότερο παράγοντα για την επιτυχία της εκχύλισης.



Εικόνα 12: Εκχύλιση με συσκευή Soxlet
(<https://slideplayer.gr/slide/2645491/>)

Εκχύλιση Στερεάς Φάσης (SPE: Solid Phase Extraction): Η εκχύλιση στερεάς φάσης ή αλλιώς η υγρή στερεή εκχύλιση εφαρμόζεται ευρύτατα τα τελευταία χρόνια ως εναλλακτική μέθοδος εκχύλισης με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα. Η αρχή της εκχύλισης στερεάς φάσης είναι παρόμοια με αυτή της υγρού-υγρού εκχύλισης (LLE) όπου έχουμε κατανομή ουσιών ανάμεσα σε δύο φάσεις. Στην περίπτωση της SPE, η κατανομή γίνεται μεταξύ μίας υγρής φάσης, που είναι το υγρό υπόστρωμα, στο οποίο βρίσκονται διαλυμένες οι προς ανάλυση ουσίες και μίας στερεής φάσης που είναι το προσροφητικό υλικό (Valerie, C., 2003)

Η διαδικασία της SPE διεξάγεται σε τέσσερα στάδια. Στο πρώτο στάδιο γίνεται η ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού, στο δεύτερο η προσθήκη του δείγματος, στο τρίτο στάδιο γίνεται η εκλεκτική έκπλυση για την απομάκρυνση τυχών





παρεμποδίσεων και στο τέταρτο στάδιο παραλαμβάνουμε τις υπό ανάλυση ουσίες.

Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME: solid phase microextraction)

Μικροεκχύλιση ονομάζεται η μέθοδος η οποία περιλαμβάνει δύο διαφορετικές τεχνικές, την μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SolidPhaseMicro-Extraction, SPME) και την μικροεκχύλιση υγρής φάσης (LiquidPhaseMicro-Extraction, LPME). Η μέθοδος αυτή επιτυγχάνει ελαχιστοποίηση της απαιτούμενης ποσότητας του δείγματος, καθώς και

Εικόνα 13: Αρχή μεθόδου εκχύλισης στερεάς φάσης

της ποσότητας της εκχυλιστικής φάσης, μειώνοντας έτσι το συνολικό κόστος και κάνοντας την πιο φιλική προς το περιβάλλον. Το πλεονέκτημα της μικροεκχύλισης είναι ότι επιταχύνει την μεταφορά της μάζας κατά την διαδικασία της ρόφησης και της εκρόφησης στο αναλυτικό όργανο ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει την έμφραξη του αναλυτικού οργάνου από προσμίξεις (Μουσουράκη 2012, Zgoła-Grześkowiak 2011).

Εκχύλιση Διασποράς Στερεάς Φάσης Υποστρώματος (Matrix Solid Phase Dispersion, MSPD) Η απλότητα και η ευελιξία της, την κατέστησαν πιο αποτελεσματική σε σχέση με τις κλασικές μεθόδους για την ανάλυση αυτών των δειγμάτων. Η MSPD βασίζεται σε πολλές αρχές της χημείας και της φυσικής και σε συνδυασμό με τις δυνάμεις που αναπτύσσονται κατά τη μηχανική διαδικασία ανάμιξης του δείγματος, πραγματοποιείται πλήρης διάσπασή του και σημαντικές αλληλεπιδράσεις (υδρόφοβες ή υδρόφιλες) των συστατικών με το προσροφητικό υλικό που χρησιμοποιείται, καθώς επίσης και με άλλα τυχόν στερεά υλικά, με τελικό στόχο την απομόνωση του προσδιοριζόμενου συστατικού. Η τεχνική της MSPD περιλαμβάνει τη χρήση μίγματος διοξειδίου του πυριτίου (C18, C8) και άλλων προσροφητικών που προκύπτουν από χημική τροποποίηση της επιφάνειας του πυριτίου ως μέσο για τη διασπορά στερεών, ημιστερεών και υγρών υποστρωμάτων. Είναι πολύ φιλική προς το περιβάλλον, λόγω των μικρών ποσοτήτων οργανικών διαλυτών που χρησιμοποιούνται. Τα στάδιά της έχουν ως εξής: το δείγμα αναμιγνύεται με το προσροφητικό και το μίγμα ομογενοποιείται και τα συστατικά προσροφώνται σε αυτό. Στη συνέχεια το μίγμα αυτό πακτώνεται σε 45 μικροστήλη,



τοποθετώντας ανάμεσα από το αυτό 2 φρίττες. Η στήλη συμπιέζεται και στη συνέχεια ακολουθεί η έκλυση των συστατικών. Το προϊόν της έκλυσης είτε αναλύεται αμέσως, είτε προηγούνται κάποια στάδια καθαρισμού, όπως εξάτμιση και επαναδιάλυση (Barker 2007).

Εκχύλιση στερεάς φάσης με προσροφητικό υλικό QuEChERS-Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe Το προσροφητικό υλικό QuEChERS είναι μια γρήγορη, απλή και αποτελεσματική εναλλακτική λύση στις συμβατικές τεχνικές προκατεργασίας δείγματος, ιδιαίτερα με σκοπό την πολυ-υπολειμματική ανάλυση. Σε αντίθεση με τα γνωστά, η αποτελεσματικότητα των υλικών QuEChERS, έγκειται σε ένα στάδιο καθαρισμού του υποστρώματος με ανατάραξη, απλά και γρήγορα. Τα σύνθετα υποστρώματα μέσω συμβατικής προκατεργασίας για την απομάκρυνση των παρεμποδίσεων και την εκλεκτική παραλαβή των εξεταζόμενων συστατικών σε υψηλές ανακτήσεις, οδηγούσαν σε μία πολύπλοκη, χρονοβόρα και υψηλού κόστους κατεργασία. Για να μειωθεί το κόστος και να επιταχυνθεί η προκατεργασία του δείγματος, ανέπτυξαν μια νέα τεχνική εκχύλισης διασποράς (dSPE), η οποία απομακρύνει αποτελεσματικά τα σάκχαρα, λιπίδια, οργανικά οξέα, στερόλες, πρωτεΐνες και χρωστικές ουσίες, αλλά είναι πολύ απλούστερη και λιγότερο δαπανηρή από τις συμβατικές μεθόδους. Χρησιμοποιώντας τα υλικά QuEChERS, τα δείγματα είναι έτοιμα σε 3 απλά βήματα. Αρχικά το δείγμα ομογενοποιείται με το προσροφητικό υλικό. Στη συνέχεια, με την κατάλληλη προσθήκη οργανικών διαλυτών και αλάτων, εκχυλίζονται τα συστατικά και τελικά με φυγοκέντρηση απομακρύνονται οι παρεμποδίσεις και το καθαρό υπερκείμενο συλλέγεται και είναι έτοιμο για απ' ευθείας εισαγωγή στο χρωματογράφο.

4.2.2. Προσδιορισμός φυτοφαρμάκων

Για τις εργαστηριακές αναλύσεις απαιτείται υψηλής τεχνολογίας εξοπλισμός ο οποίος θα δύναται να διεξάγει τις παραπάνω υπολειμματικές αναλύσεις και ενδεικτικά παρατίθεται παρακάτω:

- ένα (1) σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης- φασματομετρίας μάζας τριπλού τετραπόλου (LC-MS- MS)



- ένα (1) σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης- φασματομετρίας μάζας (LC-MS)
- ένα (1) σύστημα αέριας χρωματογραφίας – φασματομετρίας μάζας (GC/MS/MS)
- τέσσερα συστήματα (4) αέριας χρωματογραφίας με ειδικούς ανιχνευτές FPD, NPD, ECD
- δύο (2) συστήματα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτές DAD, φθορισμομετρικό.

Πίνακας 6: Κυριότεροι μέθοδοι

Περιγραφή	Τεχνική	Όριο Αναφοράς	Πεδίο Εφαρμογής
Προσδιορισμός υπολειμμάτων Οργανοφωσφορικών και Καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων	LC/MS/MS	0.01μg/L	Νερά
Προσδιορισμός Τριαζινών	GC-FPD-NPD LC/MS/MS	0.1μg/L	Νερά

Αέρια Χρωματογραφία – GC: ο διαχωρισμός λαμβάνει χώρα σε τριχοειδείς στήλες συνδεδεμένης φάσης, οι οποίες υπερτερούν σε διαχωριστική ικανότητα και ευαισθησία σε σύγκριση με τις συμβατικές πακεταρισμένες στήλες. Για την ανίχνευση και τον προσδιορισμό των δραστικών ουσιών, και αναλόγως της χημικής δομής τους, χρησιμοποιούνται εκλεκτικοί ανιχνευτές. Προαπαιτήση για τον αεριοχρωματογραφικό προσδιορισμό μιας ουσίας αποτελεί η θερμική σταθερότητα και η πηκτικότητα της. Αν ο αναλύτης δεν ικανοποιεί τις προϋποθέσεις αυτές, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η παραγωγοποίηση ως μέσο για τη βελτίωση της χρωματογραφικής συμπεριφοράς του.

Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης – HPLC: Επικρατέστερη τεχνική είναι η χρωματογραφία ανάστροφης φάσης σε χημικά συνδεδεμένη ακίνητη φάση. Αποτελεσματικότερος διαχωρισμός επιτυγχάνεται όταν το μέγεθος των σωματιδίων της στήλης είναι πιο μικρό. Ακόμη ενδείκνυται η χρήση στηλών πολύ μικρής διαμέτρου κυρίως σε συνδυασμό με ανιχνευτή φασματομετρίας, με τις οποίες επιτυγχάνεται μεγαλύτερη ευαισθησία.

Οι χρωματογράφοι μπορούν να συνδεθούν με διάφορους ανιχνευτές ανάλογα με την ουσία που προσδιορίζεται:



Πιο διαδεδομένοι είναι οι **ανιχνευτές ορατού - υπεριώδους και συστοιχίας φωτοδιόδων**. Κύριο μειονέκτημά τους αποτελεί η χαμηλή εκλεκτικότητα, και ως εκ τούτου, το στάδιο του καθαρισμού πριν τον προσδιορισμό κρίνεται καθοριστικής σημασίας. Ο ανιχνευτής συστοιχίας φωτοδιόδων υπερτερεί, καθώς ανά πάσα στιγμή καταγράφει το φάσμα επιτρέποντας την επιβεβαίωση της ταυτότητας άγνωστης κορυφής μέσω σύγκρισης με το φάσμα προτύπου. Επίσης, μπορεί να γίνει έλεγχος της καθαρότητας της κορυφής με σύγκριση του φάσματος που αντιστοιχεί στο μέγιστο της κορυφής με αυτά που αντιστοιχούν εκατέρωθεν αυτής.

Ο **φθορισμομετρικός ανιχνευτής** διαθέτει συνήθως μεγαλύτερη ευαισθησία από τον ανιχνευτή ορατού - υπεριώδους, αλλά κυρίως μεγαλύτερη εκλεκτικότητα, διότι εμπλέκονται στην ανάλυση δυο διαφορετικά μήκη κύματος, διέγερσης και εκπομπής. Το μειονέκτημά του έγκειται στο ότι ελάχιστες ουσίες μεταξύ των γεωργικών φαρμάκων διαθέτουν ικανό φθορισμό, ούτως ώστε να μετρηθούν άμεσα. Για την πλειονότητα των εφαρμογών προϋπόθεση αποτελεί ο σχηματισμός φθορίζοντος παραγώγου, ενώ η αντίδραση παραγωγοποίησης μπορεί να λάβει χώρα πριν ή μετά τον χρωματογραφικό διαχωρισμό.

Σημαντικότερη εξέλιξη στον τομέα των ανιχνευτών αποτελεί η σύζευξη χρωματογράφων με **ανιχνευτή φασματομετρίας μάζας**. Αυτό το σύστημα διαθέτει μεγάλη ευαισθησία και εξειδίκευση, μέχρι στιγμής, ωστόσο, το κόστος του παραμένει πολύ υψηλό. Οι συνηθέστεροι τύποι αναλυτών μαζών που έχουν αναπτυχθεί και εφαρμόζονται είναι:

- α. οι αναλυτές μαγνητικού τομέα (magnetic sector analyzers) μονής και διπλής εστίασης,
- β. οι αναλυτές απλού τετραπόλου (single quadrupole, Q) ή τετραπολικά φίλτρα μάζας (quadrupole mass filter),
- γ. οι αναλυτές παγίδας ιόντων (ion trap),
- δ. οι αναλυτές μαζών χρόνου πτήσης (time of flight, TOF)



και ε. οι αναλυτές κυκλοτρονικού συντονισμού ιόντων με μετασχηματισμό Fourier (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance, FT-ICR)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΩΝ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

5.1 Γεωγραφική θέση της Ελλάδας

Η Ελλάδα είναι μια χώρα στη Νοτιοανατολική Ευρώπη, που βρίσκεται στο νότιο άκρο της Βαλκανικής Χερσονήσου. Συνορεύει Βόρεια με τη Βουλγαρία, την Πρώην Γιουγκοσλαβική Δημοκρατία της Μακεδονίας και την Αλβανία και Ανατολικά με την Τουρκία. Ανατολικά της ηπειρωτικής Ελλάδας βρίσκεται το Αιγαίο Πέλαγος ενώ στα δυτικά το Ιόνιο Πέλαγος. Και τα δύο αποτελούν τμήματα της λεκάνης της ανατολικής Μεσογείου.

Η έκταση της Ελλάδας είναι 130.100 km² εκ των οποίων το 20% διανέμεται στα 3.000 νησιά της, ενώ τα δύο τρίτα της ελληνικής επικράτειας είναι ορεινή, καθιστώντας τη χώρα μία από τις πιο ορεινές της Ευρώπη. Η Ελλάδα διαθέτει τη μεγαλύτερη ακτογραμμή στην Ευρώπη συνολικού μήκους άνω των 15.000 χλμ., εκ των οποίων το 5% ανήκει σε περιοχές μοναδικής οικολογικής αξίας. (Lazarou, 2006, EASAC 2010).

5.2 Υδάτινοι πόροι της Ελλάδας

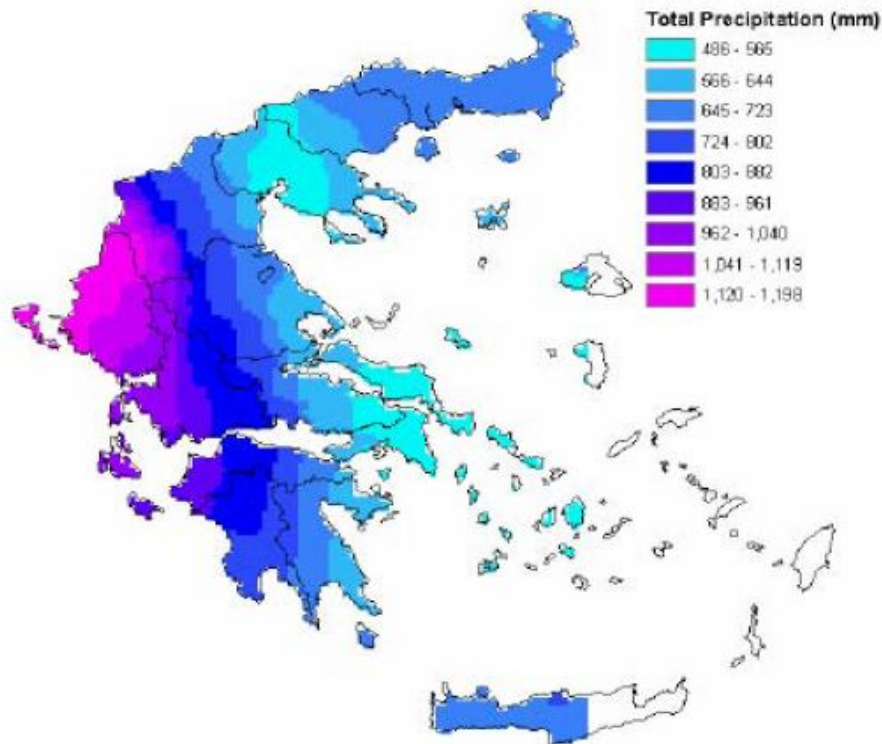
Στην Ελλάδα, η μέση ετήσια επιφανειακή απορροή των ηπειρωτικών ποταμών είναι 35 δισ. m³. Περισσότερο από το 80% των επιφανειακών ροών προέρχεται από οκτώ μεγάλους ποτάμους: τον Αχελώο, τον Αξιό, τον Στρυμόνα και τον Αλιάκμονα (Μακεδονία), τον Έβρο και τον Νέστο (Θράκη) και τον Άραχθο και τον Καλαμά (Ηλείου). Τέσσερα μεγάλα ποτάμια προέρχονται από γειτονικές χώρες: τον Έβρο (Τουρκία), τον Νέστο και τον



Στρυμόνα (Βουλγαρία) και τον Αξιό (ΠΓΔΜ). Περίπου 41 φυσικές λίμνες (19 με έκταση άνω των 5 km²) καταλαμβάνουν περισσότερα από 600.000 εκτάρια ή το 0,5% της συνολικής έκτασης της χώρας. Οι μεγαλύτερες είναι οι λίμνες Τριγωνίδα, Βόλβη και Βεγορίτιδα. Οι λίμνες Πρέσπες βρίσκονται στα σύνορα με την Αλβανία και την ΠΓΔΜ. Ο αριθμός των ελληνικών υγροτόπων, σύμφωνα με την απογραφή του Ελληνικού Κέντρου Βιοτόπων / Υγροτόπων (ή ΕΚΒΥ από τα ελληνικά αρχικά), ανέρχεται σε περίπου 400 με 10 από αυτούς χαρακτηρίζονται ως υδροβιότοποι Ramsar διεθνούς σημασίας. Οι 14 τεχνητές λίμνες (δέκα με έκταση άνω των 5 km²) καταλαμβάνουν 26.000 εκτάρια. (EASAC 2010)

Οι βροχοπτώσεις στην Ελλάδα αυξάνονται από τα νότια στα βόρεια, λόγω αλλαγής των κλιματικών συνθηκών που κυμαίνονται από ξηρές έως το θερμές και υγρές έως ψυχρές συνθήκες εξαιτίας της αύξησης του γεωγραφικού πλάτους. Επίσης η χώρα χωρίζεται σε δύο κλιματικές ενότητες ανατολικά και δυτικά.

Η Δυτική Ελλάδα δέχεται την πλειοψηφία των βροχοπτώσεων, περισσότερο από 1500mm / έτος, ενώ η Ανατολική Ελλάδα, μαζί με τα νησιά του Αιγαίου και της Κρήτης, έχουν σημαντικά μικρότερες βροχοπτώσεις. Εικόνα 14(EASAC 2010)



Εικόνα 14: Αριθμός συνολικών βροχοπτώσεων στην Ελλάδα (EASAC 2010)

5.2 Χρήσεις του νερού

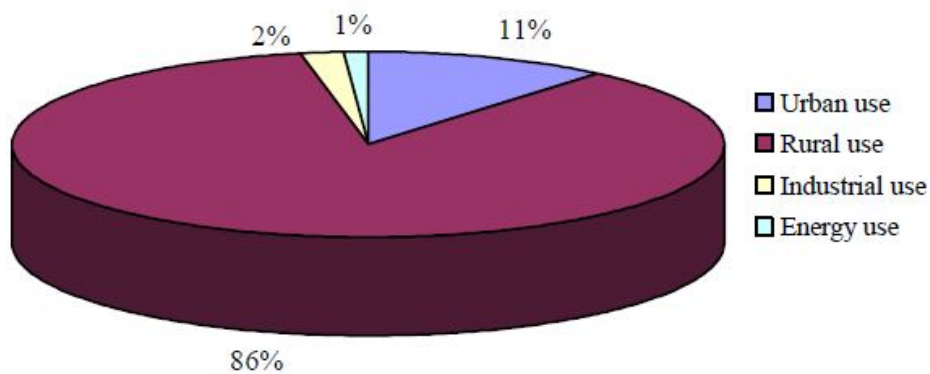
Η Ελλάδα χαρακτηρίζεται από μεγάλη ακτογραμμή που ευνοεί την επικοινωνία μεταξύ των παράκτιων υδροφορέων και του θαλασσινού νερού. Επίσης παρουσιάζει μια μη ομοιογενή κατανομή βροχοπτώσεων και υδάτινων πόρων. Οι υδάτινοι πόροι χαρακτηρίζονται από υψηλές απαιτήσεις ύδατος για τη γεωργία και τον τουρισμό κατά την ξηρά περίοδο (Απρίλιος - τέλη Οκτωβρίου), όταν η διαθεσιμότητα νερού είναι χαμηλή. Η κύρια χρήση του νερού είναι η άρδευση για τη γεωργία. 86% της συνολικής κατανάλωσης. Η αρδευόμενη γη αυξήθηκε σημαντικά τις τελευταίες δεκαετίες, όπως φαίνεται από τον αριθμό των γεωτρήσεων. (EASAC 2010)

Οι ανάγκες σε νερό καλύπτονται κυρίως από υπόγεια ύδατα που αντλούνται από τους υδροφόρους ορίζοντες μέσω πολυάριθμων πηγαδιών και γεωτρήσεων (περίπου 300.000 για

όλη την Ελλάδα). Κατά συνέπεια, δημιουργείται αρνητικό ισοζύγιο υδάτων στα συστήματα παράκτιων υδροφορέων που προκαλούν διείσδυση θαλάσσιων υδάτων με αρνητικές συνέπειες στην κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη αυτών των περιοχών. Πολλά συστήματα υδροφορέων έχουν αναφερθεί ότι επηρεάζονται από την υποβάθμιση της ποιότητας (αλάτωση και νιτρορύπανση) εξαιτίας της κακής διαχείρισης. (Daskalaki, 2006).

Η έλλειψη νερού (λειψυδρία) σε μια περιοχή δεν σχετίζεται μόνο με τη διαθεσιμότητα των υδάτινων πόρων, αλλά και της χρήσης του νερού. Δυστυχώς, όπως και προηγουμένως οι κυριότεροι χρήστες νερού στην Ελλάδα βρίσκονται κυρίως στις ανατολικές και στις νότιες περιφέρειες της χώρας, πράγμα που είναι μάλλον μειονεκτικό σε σύγκριση με το φυσικό εμπλουτισμό.

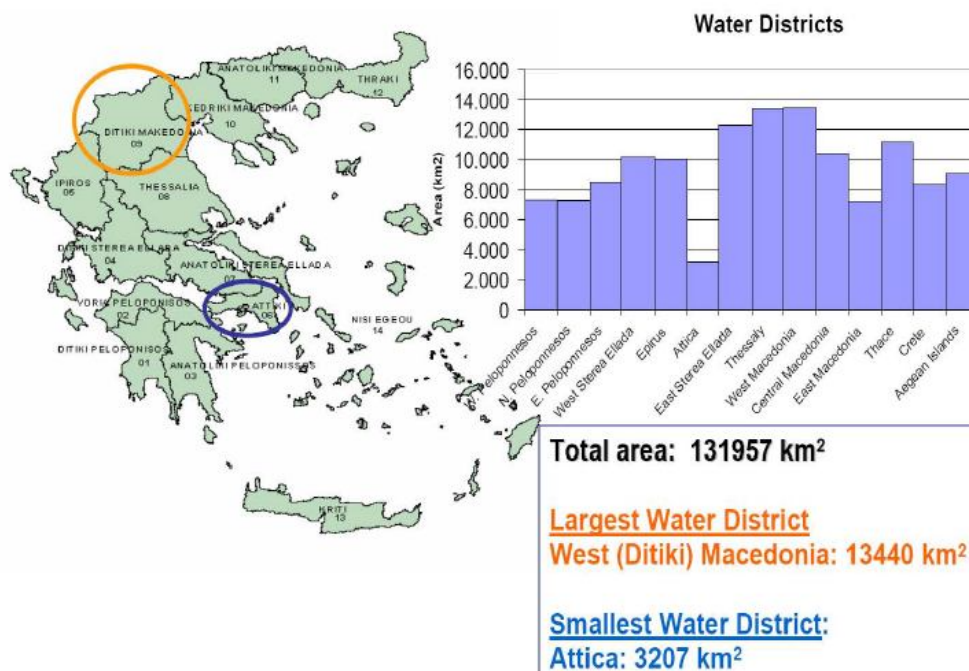
Όπως προκύπτει από την Εικόνα 15, η Ελλάδα δεν παρουσιάζει ένα ισορροπημένο σύστημα χρήσης νερού, δεδομένου ότι η χρήση στην ύπαιθρο ανέρχεται σε 86%. (Lazarou, 2006).



Εικόνα 15: Η χρήση του νερού στην Ελλάδα (Lazarou, 2006)

5.3 Περιοχές νερού της Ελλάδας

Σύμφωνα με τη νομοθεσία για τους υδάτινους πόρους (1739/87 για τη διαχείριση των υδάτινων πόρων), η Ελλάδα χωρίζεται σε 14 περιοχές ύδατος ως εξής: Δυτική Πελοπόννησος, Βόρεια Πελοπόννησος, Ανατολική Πελοπόννησος, Δυτική Στερεά Ελλάδα, Ήπειρος, Αττική, Κεντρική Ελλάδα και Εύβοια, Θεσσαλία, Δυτική Μακεδονία, Κεντρική Μακεδονία, Ανατολική Μακεδονία, Θράκη, Κρήτη και νησιά του Αιγαίου (Υπουργείο Ανάπτυξης, 1987). Οι δεκατέσσερις υδάτινες περιοχές της Ελλάδας απεικονίζονται γεωγραφικά στην Εικόνα 16. (EASAC 2010)



Εικόνα 16: Οι περιοχές νερού της Ελλάδας (EASAC 2010)

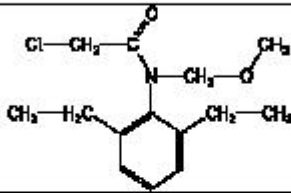


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΜΕΛΕΤΩΜΕΝΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΣΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΑΡΞΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

6.1 Φυτοφάρμακα

Στο κεφάλαιο αυτό θα παρουσιαστούν οι μελέτες που έχουν γίνει στην Ελλάδα για την ύπαρξη φυτοφαρμάκων. Θα περιγραφούν ξεχωριστά οι ποταμοί και οι λίμνες όπου υπάρχουν αποτελέσματα. Επειδή τα φυτοφάρμακα που έχουν ανιχνευθεί πιο συχνά στα επιφανειακά ύδατα της Ελλάδας είναι τα Alachlor, Atrazine, Simazine και Trifluralin, θα παρουσιαστούν πρώτα κάποιοι πίνακες με τις φυσικοχημικές ιδιότητες αυτών. Τα φυτοφάρμακα αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως και σε μεγάλες ποσότητες, μεταφέρονται εύκολα με το νερό της βροχής και έχουν μεγάλο χρόνο ημιζωής στο νερό.

Πίνακας 7: Φυσικοχημικές ιδιότητες του Alachlor

Όνομασία IUPAC	2-chloro-N-(2,6-diethylphenyl)-N-methoxymethylacetamide
Μοριακός Τύπος	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂
Δομή	
Μοριακό Βάρος	269,8
CAS Number	15972-60-8
Φυσική κατάσταση	Λευκό κρυσταλλικό στερεό στους 23°C
Διαλυτότητα στο Νερό	242 mg/L στους 25°C
Άλλοι Διαλύτες	Αιθανόλη, Αιθέρας, Ακετόνη, Βενζόλιο, Οξικός αιθυλεστέρας



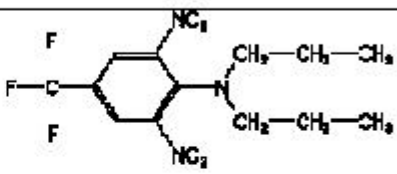
Όνομασία IUPAC	6-chloro-N ² -ethyl-N ¹ -isopropyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine
Μοριακός Τύπος	C ₈ H ₁₄ ClN ₅
Δομή	
Μοριακό Βάρος	215,7
CAS Number	1912-24-9
Φυσική κατάσταση	Λευκό λεπτόκοκκο στερεό
Διαλυτότητα στο Νερό	30 mg/L στους 20°C
Άλλοι Διαλύτες	Αιθέρας, Μεθανόλη, Χλωροφόρμιο

Πίνακας 10: Φυσικοχημικές ιδιότητες του Simazine

Όνομασία IUPAC	6-chloro-N,N'-diethyl-1,3,5-triazine-2,4-diylamine
Μοριακός Τύπος	C ₇ H ₁₂ ClN ₃
Δομή	
Μοριακό Βάρος	201,7
CAS Number	122-34-9
Φυσική κατάσταση	Λευκή κρυσταλλική σκόνη
Διαλυτότητα στο Νερό	5 mg/L στους 20°C
Άλλοι Διαλύτες	Διοξάνιο, Οξικός αιθυλεστέρας, Μεθανόλη



Πίνακας 11: Φυσικοχημικές ιδιότητες του Trifluralin

Όνομασία IUPAC	a,a,a-trifluoro-2,6-dinitro-N,N-dipropyl-p-toluidine
Μοριακός Τύπος	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄
Δομή	
Μοριακό Βάρος	335,3
CAS Number	1582-09-8
Φυσική κατάσταση	Κιτρινωπό κρυσταλλικό στερεό
Διαλυτότητα στο Νερό	<1 mg/L στους 27 °C
Άλλοι Διαλύτες	Ακετόνη, Μεθανόλη

Τα πιο δημοφιλή φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα ανήκουν στις κατηγορίες των οργανοφωσφορικών, τριαζινών και καρβαμιδικών. Από αυτά στην κατηγορία των τριαζινών ανήκουν: το prometryn, το tebuconazole, η atrazine, το diniconazole, η terbutylazine και το triadimenol. Στα οργανοφωσφορικά ανήκει μόνο το diazinon. Από τα καρβαμιδικά εμφανίστηκε ήταν μόνο το furathiocarb, ενώ στην κατηγορία των αμιδίων ανιχνεύτηκαν τα εξής φυτοφάρμακα: το metolachlor, το boscalid και το pyriproxifen. Ακόμη τα φυτοφάρμακα lenacil και azoxystrobin ανήκουν στην κατηγορία της ουρίας ενώ το dimethomorph, το fenpyroximat, το pyridaben και το fenazaquin ανήκουν στις κατηγορίες των μη κατηγοριοποιημένων.

6.2 ΠΟΤΑΜΟΙ

6.2.1 Αλιόκμονας



Ο Αλιάκμονας είναι ποταμός στη Δυτική και Κεντρική Μακεδονία. Είναι ο ποταμός με το μεγαλύτερο μήκος εντός της Ελλάδας.

Στον ποταμό Αλιάκμονα μετά από συστηματικές δειγματοληψίες (8 σταθμοί δειγματοληψίας στη Μακεδονία) κατά περιόδους από το 1988 έως το 1997 ανιχνεύτηκαν μεταξύ άλλων τα Atrazine, Alachlor, Diuron, Simazine και Trifluralin. Σε πολύ μεγάλη συγκέντρωση προσδιορίστηκε το Alachlor, 5.500 ng/L, κατά την περίοδο 03/1988 – 02/1989. Τη ίδια περίοδο η μέγιστη συγκέντρωση του Trifluralin άγγιξε τα 950 ng/L ενώ η μέση συγκέντρωση του Diuron ήταν 120 ng/L (Albanis, T.A. 1992). Η μέγιστη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε στον Αλιάκμονα για το Atrazine ήταν 2.160 ng/L και για το Simazine 340 ng/L κατά την περίοδο 12/1990 - 09/1992 (Albanis, T.A. 1995).

6.2.2 Λουδίας

Ο Λουδίας είναι ποταμός της Κεντρικής Μακεδονίας. Στον ποταμό Λουδία ανιχνεύτηκαν το 1988 το Alachlor σε συγκέντρωση 9.300 ng/L και το 1989 το Atrazine σε συγκέντρωση 5.900 ng/L που αποτελούν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων που ανιχνεύθηκαν στην Ελλάδα (Albanis, T.A. 1998). Επίσης κατά το 1991 ανιχνεύτηκαν το Simazine σε συγκεντρώσεις μέχρι 300 ng/L, το Trifluralin μέχρι 500 ng/L και το Diuron μέχρι 700 ng/L (Readman, J.W 1993).

6.2.3 Αξιός

Ο Αξιός (ή Βαρδάρης) είναι ο μεγαλύτερος ποταμός που διασχίζει τη Μακεδονία και ο δεύτερος μεγαλύτερος των Βαλκανίων (μετά τον Έβρο), με μήκος 380 km, από τα οποία μόνο τα 76 km είναι σε ελληνικό έδαφος. Το πλάτος του κυμαίνεται από 50 - 600 m και το βάθος του φτάνει τα 4 m. Πηγάζει από το όρος Σκάρδος (Σάρ), στα Σερβοαλβανικά σύνορα, διασχίζει την κοιλάδα των Σκοπίων, μπαίνει στο Ελληνικό έδαφος, διασχίζει τη Μακεδονία και χύνεται στο Θερμαϊκό κόλπο.

Την περίοδο 1988-1989 στον ποταμό Αξιό το Atrazine ανιχνεύθηκε σε συγκεντρώσεις μέχρι και 3.300 ng/L και το Alachlor μέχρι 8.500 ng/L (Albanis, T.A.



1992), ενώ σε μελέτες που ακολούθησαν τα επόμενα χρόνια οι συγκεντρώσεις τους δεν ξεπέρασαν τα 1.000 ng/L (Konstantinou, I.K 2006). Η μέγιστη συγκέντρωση για το Trifluralin και το Diuron, στον ποταμό Αξιώ, ήταν 460 ng/L και 700 ng/L αντίστοιχα, κατά το 1991 (Readman, J.W 1993). Κατά της μελέτες αυτές ανιχνεύθηκε και το Simazine που έφτασε την μέγιστη συγκέντρωσή του (3180 ng/L) την περίοδο 1993-1994 και αποτελεί την μέγιστη συγκέντρωση που ανιχνεύθηκε στη Ελλάδα για το Simazine. Να σημειωθεί ότι κατά την τελευταία μελέτη το 1997-1998 οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στον Αξιώ ήταν χαμηλότερες, δηλαδή το Atrazine δεν ξεπέρασε τα 1.000 ng/L, το Simazine τα 214 ng/L, το Alachlor τα 31 ng/L, το Trifluralin τα 312 ng/L και το Diuron δεν ανιχνεύθηκε καθόλου (Papadopoulou-Mourkidou, E. 2002).

6.2.4 Έβρος

Ο Έβρος, είναι ο δεύτερος σε μέγεθος ποταμός της ΝΑ Ευρώπης και ο κυριότερος ποταμός της Βαλκανικής Χερσονήσου, με συνολικό μήκος περίπου 530 km.

Σε μελέτη που έγινε στον Έβρο ποταμό την περίοδο 08/1992 - 07/1993 ανιχνεύθηκαν τα Alachlor, Atrazine, Simazine και Trifluralin σε συγκεντρώσεις που έφτασαν μέχρι 370 ng/L, 630 ng/L, 320 ng/L και 21ng/L, αντίστοιχα (Angelidis, M.O 1996).

Σε μία μελέτη μεταξύ των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα ποτάμια της βορειοανατολικής Ελλάδας συγκεντρώσεις atrazine, metolachlor, alachlor, molinate and prometryne

ήταν υψηλότερες από 0,1 mg / L. Οι συγκεντρώσεις της καφεΐνης σε όλους τους ποταμούς κυμαίνονταν από 0,005 έως 2,35 mg / L. Οι ενώσεις Bifethrin, carbofuran diazinon, ethofumesate και τα ο,ρ' DDT βρέθηκαν σε υψηλά επίπεδα. Αυτό αποδίδεται κυρίως σε DDT και γ-HCH πιθανώς λόγω της παράνομης χρήσης των προηγούμενων ετών στις γειτονικές χώρες. Ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις συνδέονταν με τα κέντρα πληθυσμού κατά μήκος των ποταμών. Οι βροχοπτώσεις είχαν σαν αποτέλεσμα την απορροή των φυτοφαρμάκων και φαίνεται να είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός μεταφοράς των ουσιών αυτών. (Vrizas et al. 2008)

6.2.5 Καλαμάς



Ο Καλαμάς είναι ο μεγαλύτερος σε μήκος ποταμός της Ηπείρου και έβδομος μεγαλύτερος της Ελλάδας.

Υψηλές συγκεντρώσεις για το Atrazine (μέχρι 3870ng/L) ανιχνεύθηκαν και στον ποταμό Καλαμά την περίοδο 09/1998-09/1999. Και τα υπόλοιπα φυτοφάρμακα ανιχνεύθηκαν, σε χαμηλότερες όμως συγκεντρώσεις (<400 ng/L) (Albanis, T.A. 2004).

6.2.6 Λούρος

Ο Λούρος είναι ποταμός της Ηπείρου με συνολικό μήκος 80 km. Περνάει από τα χωριά Βούλιστα, Μουσιωτίτσα, Παναγιά, Κλεισούρα, και μετά το χωριό Κερασώνα τα νερά του εγκλωβίζονται από το Τεχνητό Υδροηλεκτρικό Φράγμα της ΔΕΗ Λούρου. Ένα τμήμα των υδάτων του Λούρου διοχετεύεται με σήραγγα ανατολικά μέσα από λόφο (κατασκευή: 1963) και ξαναπέφτει στο κεντρικό τμήμα του ποταμού, λίγο πριν το χωριό Άγιος Γεώργιος. Ο Λούρος εκβάλλει στον Αμβρακικό κόλπο όπου σχηματίζεται το δέλτα Λούρου, που αποτελεί σημαντικό οικοσύστημα. Τα τελευταία χρόνια διαπιστώθηκε ότι ο Λούρος έχει υποστεί ρύπανση σε κάποια τμήματά του.

Διάφορες μελέτες έγιναν και στον ποταμό Λούρο όπου το 1992 η συγκέντρωση του Atrazine έφτασε τα 4.100 ng/L, του Alachlor τα 1.650 ng/L και του Simazine τα 1.450 ng/L. Οι συγκεντρώσεις των Diuron και Trifluralin ήταν πιο χαμηλές (140 και 360 ng/L, αντίστοιχα) ((Albanis, T.A. 1995).

6.2.7 Αχελώος

Ο ποταμός Αχελώος (Δυτική Ελλάδα) αποτελεί έναν από τους σημαντικότερους υδάτινους πόρους της Ελλάδας. Τριετής έρευνα παρακολούθησης διεξήχθη (Μάρτιος 2005-Φεβρουάριος 2008) για τη διερεύνηση, σε μηνιαία βάση, της παρουσίας τριάντα φυτοφαρμάκων που ανήκουν σε διάφορες κατηγορίες και μεταβολίτες. Οι ενώσεις που εντοπίστηκαν συχνότερα ήταν η diazinon (78,6%), η DEA (69,3%) και το fenthion (52,6%). Η εκτίμηση του περιβαλλοντικού κινδύνου με βάση την προσέγγιση του ποσοστού κινδύνου (RQ) έδειξε υψηλό κίνδυνο για έξι εντομοκτόνα το 2005 και ένα το 2007 ενώ παρατηρήθηκε συμμόρφωση με τα ευρωπαϊκά πρότυπα περιβαλλοντικής ποιότητας European Environmental Quality Standards (EQS) για τα φυτοφάρμακα προτεραιότητας. (Stamatis et al. 2013).



6.2.8 Άρδας

Στην μελέτη του Vrizas et al. 2008 εκτός του ποταμού Έβρου μελετήθηκε και ο ποταμός Άρδας. Εκτός από όσα προαναφέρθηκαν στην παράγραφο 6.2.4 για το συγκεκριμένο ποταμό η εφαρμογή των φυτοφαρμάκων είναι ο κύριος παράγοντας για τη ρύπανση που εντοπίστηκε. (Vrizas et al. 2008)

6.3 Συγκεντρωτικά οι μελέτες που έχουν γίνει σε ποτάμια της Ελλάδας

Μελέτες έχουν γίνει και σε άλλους ποταμούς της Ελλάδας, τον Αραχθο, τον Ευρώτα, τον Πηνίο και άλλους, όπου οι συγκεντρώσεις δεν ήταν σε τόσο υψηλά επίπεδα. Επίσης παρατηρείται ότι στις πιο πρόσφατες μελέτες οι συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύονται έχουν μειωθεί (Konstantinou, I.K 2006).

(Konstantinou, I.K 2006)

Table 2
Levels (ng/L) of organochlorine insecticides (BHC, HCHs, DDT and related compounds) residues in water samples from various Greek rivers at different sampling periods

River	Sampling period	BHC	HCHs	4,4'-DDE	4,4'-DDD	4,4'-DDT	Methoxychlor	Dicofol	Refs.
Aliakmon	12/1990–09/1992	– ^a	n.d.–130 ^f	n.d.	n.d.	n.d.	–	–	Albanis et al., 1995b
	05/1996–04/1997	–	n.d. ^c	n.d.	n.d.	n.d.	–	–	Albanis et al., 1998
	During 2000	2.78	6.35 ^c	2.17	0.50	n.d.	–	–	Kamarianos et al., 2002 ^e
Loudias	05/1996–04/1997	–	n.d.–22 ^c	n.d.–15	n.d.	n.d.	–	–	Albanis et al., 1998
	During 2000	1.00	1.80 ^f	1.60	1.10	n.d.	–	–	Kamarianos et al., 2002 ^e
Axios	1993–1994	–	n.d.–310 ^f	n.d.	n.d.–5	n.d.–27	–	–	Patsias and Papadopoulou-Mourkidou, 2002
	During 1994	–	n.d.–80 ^f	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Papadopoulou-Mourkidou, 1996
	11/1996	–	490 ^f	n.d.	n.d.	n.d.	–	–	Miliadis and Malatou, 1997
	06/1996–06/1998	n.d. ^b	n.d.–233 ^d	n.d.–25	n.d.	n.d.–35	n.d.	–	Golfinopoulos et al., 2003
	1997–1998	–	n.d.–132 ^c	n.d.	n.d.	n.d.–1000	–	–	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
	During 2000	3.53	2.93 ^c	3.20	0.50	n.d.	–	–	Kamarianos et al., 2002 ^e
Strimonas	06/1996–06/1998	n.d.	n.d.–59 ^d	n.d.–31	n.d.	n.d.	n.d.	–	Golfinopoulos et al., 2003
	During 2000	–	4.90 ^f	1.00	0.55	n.d.	–	–	Kamarianos et al., 2002 ^e
Nestos	06/1996–06/1998	n.d.–14	n.d.–68 ^d	n.d.–64	n.d.	n.d.	n.d.	–	Golfinopoulos et al., 2003
	During 2000	6.05	6.68 ^c	5.50	1.15	n.d.	–	–	Kamarianos et al., 2002 ^e
Evros	08/1992–07/1993	–	n.d.–34 ^c	n.d.	n.d.–56	n.d.–10	–	–	Angelidis and Albanis, 1996
	06/1996–06/1998	n.d.–131	n.d.–189 ^d	n.d.–9	n.d.	n.d.	n.d.	–	Golfinopoulos et al., 2003
	During 2000	2.65	12.50 ^f	6.00	1.60	n.d.	–	–	Kamarianos et al., 2002
Kalamas	09/1984–09/1985	–	n.d.–5.6 ^c	–	–	–	–	–	Albanis et al., 1986a
Arachthos	03/1992–02/1993	–	n.d.	n.d.–11	n.d.	n.d.	–	–	Albanis et al., 1995a
Mornos	12/1992–02/1993	–	n.d.–5 ^d	1	n.d.	n.d.	–	–	Txipti and Hiskia, 1996
Louros	03/1992–02/1993	–	n.d.–16 ^c	n.d.	n.d.	n.d.	–	–	Albanis et al., 1995a
Evrotas	08/1991–08/1992	–	–	–	–	–	–	n.d.–80	Angelidis et al., 1996
Honos	11/1995–06/1996	–	2–6 ^d	1–10	n.d.	2	n.d.	–	Vassilakis et al., 1998
Havgas	11/1995–06/1996	–	2–26 ^d	1	n.d.	2–4	n.d.	–	Vassilakis et al., 1998
Aposelemis	11/1995–06/1996	–	5–171 ^d	1–37	n.d.	2–3	n.d.	–	Vassilakis et al., 1998

^a –, not monitored.

^b n.d., not detected.

^c Refers only to lindane (γ -HCH).

^d Data shown the sum of α -, β -, γ -, δ - hexachlorocyclohexane isomers.

^e Mean values were reported in this study.



Table 7
Levels (ng/L) of various commonly used herbicides in water samples from various Greek rivers at different sampling periods

River	Sampling period	Alachlor	Metolachlor	Metolinate	Propanil	Trifluralin	2,4-D	MCPA	EPIC	Bentazon	Mecoprop	Duron	Refs.
Aliakmon	03/1988–02/1989	n.d.–5500	100 ^f	740 ^f	280 ^f	n.d.–950	n.d.–650	n.d.–4850	40 ^c	– ^d	–	120 ^f	Albanis, 1991, 1992
	12/1990–09/1992	n.d.–210	n.d.–340	n.d.	n.d. ^e	n.d.–550	n.d.–120	n.d.–1560	n.d.–120	–	–	n.d.	Albanis et al., 1995b
	Daring 1991 ^a	n.d.–1300	n.d.–500	n.d.–900	–	n.d.–460	n.d.–1200	n.d.–800	–	n.d.	–	n.d.–700	Readman et al., 1993
Loudias	05/1996–04/1997	n.d.–23	n.d.	n.d.–112	n.d.	n.d.	–	–	–	–	–	–	Albanis et al., 1998
	03/1988–02/1989	n.d.–9300	500 ^f	750 ^f	420 ^f	n.d.–500	n.d.–900	n.d.–3800	250 ^f	–	–	100 ^f	Albanis, 1991, 1992
	05/1996–04/1997	n.d.–265	n.d.–558	n.d.–320	n.d.–340	n.d.–16	–	–	–	–	–	–	Albanis et al., 1998
Axios	Daring 1991 ^a	n.d.–1300	n.d.–500	n.d.–900	–	n.d.–460	n.d.–1200	n.d.–800	–	n.d.	–	n.d.–700	Readman et al., 1993
	03/1988–02/1989	n.d.–8500	600 ^f	30 ^c	25 ^c	n.d.–350	n.d.–400	n.d.	310 ^f	–	–	100 ^f	Albanis, 1991, 1992
	Daring 1991 ^a	n.d.–1300	n.d.–500	n.d.–900	–	n.d.–460	n.d.–1200	n.d.–800	–	n.d.	–	n.d.–700	Readman et al., 1993
1993–1994	n.d.–260	n.d.–520	n.d.–300	n.d.–20600	n.d.–152	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
	1997–1998	n.d.–31	n.d.–1000	n.d.–768	n.d.–85	n.d.–312	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
Evros	08/1992–07/1993	n.d.–370	n.d.	–	–	n.d.–21	–	n.d.	–	n.d.	–	–	Angelidis and Albanis, 1996
Kalamas	01/2000–12/2000	40–130	n.d.	–	–	20–300	–	–	40–120	–	–	–	Lambropoulou et al., 2002
	09/1998–09/1999	n.d.–939	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.–325	–	–	n.d.–1851	–	–	–	Albanis et al., 2004
Arachthos	03/1992–02/1993	n.d.–350	n.d.–60	–	–	n.d.–90	n.d.	n.d.	–	–	–	n.d.–260	Albanis et al., 1995a
	Daring 1991 ^b	n.d.–1400	n.d.–800	n.d.	–	n.d.–360	n.d.–500	n.d.–900	–	n.d.	–	n.d.–600	Readman et al., 1993
Louros	09/1998–9/1999	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.–15	–	–	n.d.–120	–	–	–	Albanis et al., 2004
	08/1993/06/1994	n.d.	n.d.	55/50	n.d.	n.d.	–	n.d.	n.d.	–	–	–	Albanis and Hela, 1995
	03/1992–02/1993	n.d.–1650	n.d.–1120	n.d.	n.d.	n.d.–360	n.d.	n.d.	–	–	–	n.d.–140	Albanis et al., 1995a
Evrotas	01/1995–08/1996	n.d.–39	n.d.–257	n.d.–36	n.d.–50	n.d.–206	–	–	–	–	–	–	Albanis and Hela, 1998
	Daring 1991 ^b	n.d.–1400	n.d.–800	n.d.	–	n.d.–360	n.d.–500	n.d.–900	–	n.d.	–	n.d.–600	Readman et al., 1993
	09/1998–09/1999	n.d.–1026	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.–201	–	–	n.d.–897	–	–	–	Albanis et al., 2004
Honos	11/1995–06/1996	–	–	–	–	–	–	–	–	n.d.	10–29	–	Vassilakis et al., 1998
Havgas	11/1995–06/1996	–	–	–	–	–	–	–	–	n.d.	10–24	–	Vassilakis et al., 1998
Aposelemis	11/1995–06/1996	–	–	–	–	–	–	–	–	n.d.	n.d.	–	Vassilakis et al., 1998

^a Data were grouped for the three rivers (Axios, Loudias and Aliakmon) in the corresponding reference.

^b Data were grouped for the two rivers (Arachthos and Louros) in the corresponding reference.

^c Mean values.

^d –, not monitored.

^e n.d., not detected.

Table 9
Levels (ng/L) of various commonly used insecticides in water samples from various Greek rivers at different sampling periods

River	Sampling period	Malathion	Fenthion	Diazinon	Parathion methyl	Parathion ethyl	Ethion	Disulfoton	Demeton-S-methyl	Pyrazophos	Carbofuran	Phosalone	Refs.
Aliakmon	12/1990–09/1992	– ^a	n.d.–110	n.d.–160	n.d.–210	n.d.	–	–	–	–	n.d.	–	Albanis et al., 1995b
	05/1996–04/1997	n.d. ^b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	–	–	–	n.d.	–	Albanis et al., 1998
Loudias	05/1996–04/1997	n.d.–18	n.d.	n.d.–28	n.d.–183	n.d.	n.d.	–	–	–	n.d.	–	Albanis et al., 1998
Axios	1993–1994	n.d.–2000	n.d.–5	n.d.–90	n.d.–250	n.d.–290	n.d.	–	–	–	n.d.–7300	–	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
	11/1996	n.d.	–	n.d.	n.d.	n.d.	–	–	600	n.d.	–	n.d.	Miliadis and Malstou, 1997
Pinios	1997–1998	n.d.–1000	n.d.	n.d.–102	n.d.–362	n.d.–2000	n.d.	–	–	n.d.–2000	–	–	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
	10/1996	100	–	n.d.	n.d.	n.d.	–	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	Miliadis and Malstou, 1997
Evros	08/1992–07/1993	–	n.d.	n.d.–210	n.d.–120	n.d.	–	–	–	–	–	–	Angelidis and Albanis, 1996
	11/1996	n.d.	–	10	n.d.	n.d.	–	–	n.d.	n.d.	–	n.d.	Miliadis and Malstou, 1997
Kokinos	05/1996	n.d.	–	n.d.	n.d.	n.d.	–	–	n.d.	100	–	100	Miliadis and Malstou, 1997
Kalamas	09/1984–09/1985	–	–	n.d.–52	n.d.–32	–	–	–	–	–	n.d.–14	–	Albanis et al., 1986b
	09/1998–09/1999	n.d.	n.d.	n.d.–775	n.d.–271	n.d.–40	n.d.	–	–	–	n.d.–160	–	Albanis et al., 2004
	01/2000–12/2000	–	10–30	40–250	50–90	20–40	10–30	10–70	–	–	30–150	–	Lambropoulou et al., 2002
Arachthos	09/1998–09/1999	n.d.	n.d.	n.d.–57	n.d.	n.d.	n.d.	–	–	–	n.d.–553	–	Albanis et al., 2004
	08/1993 and 06/1994	n.d.	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	–	–	–	n.d.	–	Albanis and Hela, 1995
Louros	01/1995–08/1996	–	–	–	n.d.–5	–	–	–	–	–	n.d.–15	–	Albanis and Hela, 1998
	09/1998–09/1999	n.d.	n.d.	n.d.–234	n.d.–70	n.d.	n.d.	–	–	–	n.d.–111	–	Albanis et al., 2004
Evrotas	08/1991–08/1992	n.d.	n.d.–230	n.d.–90	n.d.–30	n.d.	–	–	–	n.d.	n.d.–10	–	Angelidis et al., 1996

^a –, not monitored.

^b n.d., not detected.



6.4 ΛΙΜΝΕΣ

6.4.1 Λίμνη Μαραθώνα, της Υλίκης και του Μόρνου

Οι λίμνες του Μαραθώνα, της Υλίκης και του Μόρνου αποτελούν τους σημαντικότερους ταμιευτήρες νερού για την υδροδότηση της Αθήνας. Παρόλα αυτά υπάρχουν μόνο δύο δημοσιευμένες μελέτες για τα επίπεδα των φυτοφαρμάκων σε αυτές τις λίμνες. Η πρώτη μελέτη έγινε το χειμώνα 1992-1993, όπου ανιχνεύθηκαν συνολικά 40 ng/L (άθροισμα) Atrazine και Simazine στην λίμνη του Μαραθώνα και 45 ng/L στην λίμνη του Μόρνου. Στην λίμνη της Υλίκης δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα. Σε αυτή την εργασία μελετήθηκαν και οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα των οποίων οι συγκεντρώσεις ήταν πολύ χαμηλές (< 6 ng/L) (Tsiří, D.1998). Παρόμοια επίπεδα συγκεντρώσεων ανιχνεύθηκαν και στην δεύτερη μελέτη το 1996 (Miliadis, G.E. 1997). Γενικά όμως δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα για τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των 8 φυτοφαρμάκων που μελετούνται στην παρούσα εργασία για της συγκεκριμένες λίμνες. Επίσης δεν υπάρχουν δημοσιευμένα δεδομένα για τα επίπεδά τους στο πόσιμο νερό της Αθήνας.



6.4.2 Λίμνη Κερκίνη

Η λίμνη Κερκίνη είναι τεχνητή λίμνη, βρίσκεται στο βορειοδυτικό τμήμα του νομού Σερρών και σχηματίστηκε από την δημιουργία φράγματος στον ποταμό Στρυμόνα. Η Κερκίνη προστατεύεται από τη σύμβαση Ραμσάρ και αποτελεί περιοχή του Ευρωπαϊκού Δικτύου «Natura 2000». Υπάρχουν 10 είδη αμφίβιων και περίπου 20 είδη ερπετών. Η ιχθυοπανίδα είναι επίσης πλούσια αφού υπάρχουν 30 είδη ψαριών. Στην περιοχή γύρω από τη λίμνη έχουν καταγραφεί περίπου 300 είδη πουλιών.

Πραγματοποιήθηκαν 2 δειγματοληψίες νερού από τη λίμνη Κερκίνη, η πρώτη στις 01/11/2010 και η δεύτερη στις 04/04/2010. Ο αριθμός των δειγμάτων ήταν 8 και 11 για την πρώτη και τη δεύτερη δειγματοληψία αντίστοιχα. Ανιχνεύτηκαν είκοσι τρία φυτοφάρμακα σε αυτήν. Κατά την πρώτη δειγματοληψία βρέθηκαν δεκαπέντε φυτοφάρμακα: Τρία ζιζανιοκτόνα (amitrole, simazine, lenacil), έξι μυκητοκτόνα (azoxystrobin, boscalid, dimethomorph, diniconazole, tebuconazole, triadimenol), έξι εντομοκτόνα (chlorpyrifos, diazinon, furathiocarb, propoxur, triazophos, pyriproxifen).

Το σύνολο των φυτοφαρμάκων δεν ξεπερνά το όριο που έχει θεσπιστεί από την οδηγία της Ε.Ε.. Το σύνολο των φυτοφαρμάκων στην πρώτη και στην δεύτερη δειγματοληψία ήταν της τάξης των 123 ng/L και 215 ng/L αντίστοιχα. Στην πρώτη δειγματοληψία μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζουν τα εξής φυτοφάρμακα: το amitrole (33.80 ng/L), το propoxur (47.30 ng/L), το simazine (8.70 ng/L) και το chlorpyrifos (7.20 ng/L). Αντιστοίχως, στην δεύτερη δειγματοληψία τις υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζουν: το amitrole (149.30 ng/L), το simazine (10.20 ng/L), το carbendazim (11.10 ng/L) και το triazophos (11.70 ng/L). (Καλογρίδη 2012)

6.4.3 Λίμνη Βόλβη

Η λίμνη Βόλβη βρίσκεται στον Νομό Θεσσαλονίκης και συνδέεται με το Στρυμονικό κόλπο μέσω του Ρήχου ποταμού. Είναι η δεύτερη μεγαλύτερη λίμνη της Ελλάδας με έκταση 70 km² και βάθος 20m. Είναι διατεταγμένη σε σειρά με την λίμνη Κορώνεια



απόσταση 11,5 km. από αυτήν. Μαζί οι δυο λίμνες σύμφωνα με τη συνθήκη Ραμσάρ αποτελούν υγρότοπο διεθνούς σημασίας με την ονομασία «Λίμνες Κορώνεια - Βόλβη». Αυτή η περιοχή είναι προστατευόμενη από την σύμβαση Ramsar, "Ειδικά Προστατευόμενη Περιοχή" (SPA, Οδηγία 79/409 ΕΕ), "Περιοχή Κοινοτικού Ενδιαφέροντος" (Οδηγία 92/43 ΕΕ, Φύση 2000- GR 1220001), "Προστασία της Μεσογείου από τη Ρύπανση" (Σύμβαση Βαρκελώνης), "Διατήρηση της Ευρωπαϊκής Άγριας Ζωής και των Φυσικών Βιοτόπων" (Σύμβαση της Βέρνης 1983), "Διατήρηση Μεταναστευτικών Ειδών Αγρίων Ζώων" (Σύμβαση της Βόννης). Στην Βόλβη έχουν καταγραφεί 336 ήδη φυτών, 19 ήδη αμφιβίων και ερπετών, 34 ήδη θηλαστικών, 200 ήδη πουλιών και 23 ήδη ψαριών εκ των οποίων τα τρία είναι μοναδικά στον κόσμο.

Όπως στη λίμνη Κερκίνη έτσι και στην Βόλβη έγιναν δύο δειγματοληψίες νερού. Η πρώτη έγινε στις 25-10-2010 και η δεύτερη έγινε στις 16-03-2011. Ο αριθμός των δειγμάτων (σημεία δειγματοληψίας) ήταν 12 και στις δύο δειγματοληψίες.

Γενικά, στις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν στην Λίμνη Βόλβη εντοπίστηκαν πενήντα εφτά φυτοφάρμακα. Στην πρώτη δειγματοληψία ανιχνεύτηκαν 49 φυτοφάρμακα από τα οποία τα δεκαεννέα ήταν ζιζανιοκτόνα (atrazine, bensulfuron methyl, chloridazon, cinidon-ethyl, cycloxydim, diuron, esprocarb, fluomethuron, lenacil, metobromuron, metribuzin, prometryn, propachlor, propanil, propazine rimsulfuron, sebuthylazine, secbumeton, terbuthylazine), τα δεκαεννέα μυκητοκτόνα (azaconazole, bromuconazole, carbendazim, cyproconazole, cyprodinil, difenoconazole, dimethomorph, epoxiconazole, fenbuconazole, flutriafol, mepronil, myclobutanil, propiconazole, pyrazophos, pyrimethanil, tebuconazole, triadimenol, triticonazole, paclobutrazol) και τα έντεκα εντομοκτόνα (acetamiprid, buprofezin, carbofuran, chlorpyrifos, coumaphos, diazinon, dichlorvos, ethiofencarb, furathiocarb, rotenone, pyriproxifen).

Ενώ στη δεύτερη δειγματοληψία εντοπίστηκαν 46 φυτοφάρμακα από τα οποία τα δεκαεννέα ήταν ζιζανιοκτόνα, τα δεκαπέντε μυκητοκτόνα και τα δώδεκα εντομοκτόνα.

Στην πρώτη δειγματοληψία τα φυτοφάρμακα με τις μέγιστες συγκεντρώσεις είναι: atrazine (21.50 ng/L), bensulfuron methyl (19.10 ng/L), metobromuron (17.40 ng/L), metribuzin (13.30 ng/L), rotenone (8.50 ng/L) και το pyriproxifen (19.00 ng/L) αντίστοιχα στην δεύτερη δειγματοληψία εντοπίστηκαν σε μέγιστες συγκεντρώσεις τα



φυτοφάρμακα: atrazine (14.70 ng/L), atrazine desethyl (13.30 ng/L), bensulfuron methyl (25.20 ng/L), rimsulfuron (17.00 ng/L) και το chlorpyrifos (11.40 ng/L). Σε καμία περίοδο δειγματοληψίας δεν παρατηρήθηκε να υπερβαίνουν οι συγκεντρώσεις των ανιχνεύσιμων φυτοφαρμάκων το όριο που έχει θεσπιστεί για τα επιφανειακά νερά. (Καλογρίδη 2012)

6.4.4 Λίμνη Βιστωνίδα

Στη μελέτη του Papadakis et al 2005 αξιολογήθηκε η ρύπανση από φυτοφάρμακα που προκαλείται από τις γεωργικές δραστηριότητες στη λεκάνη της Λίμνης Βιστωνίδας, κατά τα έτη 2010-2012. Η συγκέντρωση 302 ενώσεων προσδιορίστηκε ενώ συνολικά, τα ζιζανιοκτόνα ήταν τα πλέον συχνά ανιχνευόμενα εντομοκτόνα (57%), ακολουθούμενα από εντομοκτόνα (28%) και μυκητοκτόνα (14%). Στη λίμνη Βιστώνης εντοπίστηκαν 11 εντομοκτόνα. Συγκεκριμένα, η fluometuron ανιχνεύθηκε στο 75% των δειγμάτων (μέγιστη συγκέντρωση 0,088 $\mu\text{g} / \text{L}$) ενώ η lambda-cyhalothrin ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα της άνοιξης του 2011 και η alphasmethrin σε όλα τα δείγματα της άνοιξης 2012 (μέγιστη συγκέντρωση 0,041 και 0,168 $\mu\text{g} / \text{L}$, αντίστοιχα). Στα ποτάμια και στα κανάλια αποστράγγισης ανιχνεύθηκαν 68 εντομοκτόνα. Συγκεκριμένα, η fluometuron ανιχνεύθηκε στο 53% των δειγμάτων (μέγιστη συγκέντρωση 317,6 $\mu\text{g} / \text{L}$) ακολουθούμενη από chlorpyrifos και prometryn (16 και 13% των δειγμάτων αντίστοιχα). Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις ζιζανιοκτόνων και μυκητοκτόνων συνέβαλαν σημαντικά λιγότερο στους περιβαλλοντικούς κινδύνους.(Papadakis et al. 2015)

6.4.5 Λίμνη Παμβώτιδα

Στην μελέτη Hela 2005 έγινε παρακολούθηση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο νερό και τα ιζήματα στην ρηχή ευτροφική λίμνη Παμβώτιδα, βορειοδυτική Ελλάδα. Κατά τη



διάρκεια ενός έτους, ανιχνεύθηκαν atrazine, desethylatrazine (DEA), simazine, diazinon, malathion, oxamyl, carbofuran και ethion σε νερό και ατραζίνη, desethylatrazine, diazinon και s-ethyl dipropylthiocarbamate (EPTC) σε επίπεδο συγκέντρωσης ppb. Διαπιστώθηκε χρονική μεταβολή στις συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων. Τα υψηλότερα επίπεδα υπολειμμάτων για τα περισσότερα φυτοφάρμακα τόσο στις υδάτινες όσο και στις μήτρες των ιζημάτων σημειώθηκαν την περίοδο Μαΐου-Ιουλίου, με εξαίρεση την ατραζίνη και την DEA, τα οποία εμφανίζουν τα υψηλότερα επίπεδα στο νερό κατά την περίοδο Σεπτεμβρίου-Νοεμβρίου. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι τα φυτοφάρμακα ασκούν σημαντική πίεση στο υδάτινο σύστημα της λίμνης ειδικά για το επίπεδο χρόνιων επιδράσεων. (Hela DG, 2005)



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η συγκέντρωση στοιχείων όσον αφορά την περιγραφή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων αλλά και της τοξικότητας των ευρέως χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα. Επίσης, πραγματοποιήθηκε η περιγραφή των κυριότερων υδάτινων οικοσυστημάτων καθώς και η συγκέντρωση βιβλιογραφικών δεδομένων από μελέτες σχετικές με τα επίπεδα φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά διαφόρων ποταμών και λιμνών της χώρας. Τα χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων είναι η τοξικότητά τους, η δύσκολη διάσπασή τους, η τοξικότητα των μεταβολιτών τους, η εμμονή στο περιβάλλον (μεγάλοι χρόνοι ημιζώης στο νερό και στο έδαφος) και η βιο-συσσώρευσή τους στους οργανισμούς των ανώτερων τροφικών επιπέδων. Η εντατική χρήση χημικών φυτοφαρμάκων και λιπασμάτων ουσιαστικά άρχισε να εφαρμόζεται από τη δεκαετία του '50. Τα πρόσκαιρα θετικά αποτελέσματα της αύξησης της απόδοσης των φυτών και ο έλεγχος των φυτοπαράσιτων, απομάκρυναν τις όποιες υπόνοιες για ρύπανση και πρόκληση διαταραχών στον ανθρώπινο οργανισμό και στο περιβάλλον και καθυστέρησαν τις έρευνες για την υπολειμματική δράση των φυτοφαρμάκων. Το όραμα για μαζικότερη γεωργία, απαλλαγμένη από ασθένειες, έφερε την αλόγιστη χρήση φυτοφαρμάκων. Με αποτέλεσμα ένα μεγάλο ποσοστό των φυτοφαρμάκων χρησιμοποιείται άσκοπα για την εξόντωση εντόμων που επηρεάζουν την εξωτερική εμφάνιση των προϊόντων και όχι τη γεύση ή την ποιότητά τους. Η επανάσταση των φυτοφαρμάκων, η οποία υποσχόταν φθηνή αφθονία έφερε τελικά την ακριβή χημική εξάρτηση με σοβαρές επιπτώσεις στο οικοσύστημα και στην ανθρώπινη υγεία. Τα φυτοφάρμακα φθάνουν στο νερό δια της απορροής σε γεωργικές περιοχές όπου και χρησιμοποιούνται.

Κατά καιρούς και μετά από εκτεταμένη χρήση, απαγορεύονται κάποιες οικογένειες φυτοφαρμάκων ή μειώνονται τα όρια χρήσης τους, λόγω της τοξικότητάς τους στους ανθρώπους ή τις δυσμενείς συνέπειες τους στο περιβάλλον.

Τα όρια τοξικότητας και οι παράπλευρες ιδιότητες τους δυστυχώς μετρώνται στατιστικά αφού βγουν στην αγορά με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται οι αγρότες και οι καταναλωτές αγροτικών προϊόντων ως πειραματόζωα με τραγικά αποτελέσματα για πολλούς από αυτούς αλλά και για το περιβάλλον γενικότερα.



Ενδεικτικό παράδειγμα είναι το γνωστό DDT, που είναι χλωριούχος ένωση, ισχυρά τοξική που χρησιμοποιήθηκε ως εντομοκτόνο για την καταπολέμηση των κουνουπιών στις ελώδεις περιοχές για περιορισμό της μετάδοσης της ελονοσίας.

Τα όρια επικινδυνότητας του μειωνόντουσαν σταδιακά για δεκαετίες μέχρι να απαγορευθεί ολοκληρωτικά αρχικά στις ΗΠΑ το 1972, αφήνοντας πίσω πολλούς νεκρούς, τερατογενέσεις, καρκινογενέσεις, και μακάβρια κληρονομιά καθώς αποσυντίθεται πολύ αργά γιατί είναι μη βιοδιασπώμενη. Συγκεντρώνεται ακόμα και σήμερα από τα τέλη της δεκαετίας του 70 που απαγορεύτηκε η παραγωγή του, σε μεγάλους όγκους στα βάθη των ωκεανών ακολουθώντας τον «υδρολογικό κύκλο του νερού».

Από πρόσφατες έρευνες που έγιναν, βρέθηκαν ποσότητες DDT μέχρι και στο γάλα των Πολικών αρκούδων στο Βόρειο πόλο και στα αυγά των πιγκουίνων στο Νότιο πόλο.

Τα μοντέρνα φυτοφάρμακα πρέπει να είναι βιοδιασπώμενα, να αποσυντίθεται δηλαδή μόνα τους, και να έχουν πολύ προορισμένο χρόνο ζωής. Δεν υπάρχει κανένα όριο κινδύνου συνολικά σε αυτήν την κατηγορία, καθώς κάθε ουσία εξετάζεται χωριστά.

Από τα βιβλιογραφικά δεδομένα των μελετών παρακολούθησης της ποιότητας των υδάτων τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα που ανιχνεύτηκαν σε μεγαλύτερο ποσοστό ανήκουν στην κατηγορία των ζιζανιοκτόνων, ακολουθούν τα μυκητοκτόνα και σε μικρότερο ποσοστό τα εντομοκτόνα. Τα φυτοφάρμακα τα οποία ανιχνεύονται συχνότερα είναι αυτά, τα οποία έχουν εφαρμοστεί σε ευρεία κλίμακα, έχουν χαμηλές τιμές ΚΟΕ και παρουσιάζουν υψηλή περιβαλλοντική εμμονή. Τα περισσότερα φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν ανήκουν κατά κύριο λόγο, στην κατηγορία των τριαζινών. Λόγω των ιδιοτήτων τους έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν και ανιχνεύονται μέχρι και σήμερα, παρόλο που ένας αριθμός τους έχει καταργηθεί. Τα ζιζανιοκτόνα τα οποία ανήκουν στη χημική ομάδα των s-Τριαζινών και των αμιδίων, καθώς και τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα είναι αυτά τα οποία ανιχνεύονται συχνότερα. Τα ζιζανιοκτόνα μεταφέρονται στους ποταμούς κυρίως με την επιφανειακή απορροή και την στράγγιση των νερών της άρδευσης και της βροχής. Όσον αφορά τα μυκητοκτόνα, τα δεδομένα δείχνουν ότι γενικά δεν απειλούν σε μεγάλο βαθμό τη μόλυνση των επιφανειακών νερών, πιθανόν λόγω της χαμηλής ανθεκτικότητάς τους. Στην Ελλάδα, τα φυτοφάρμακα που εντοπίστηκαν σε μέγιστες συγκεντρώσεις στα επιφανειακά νερά ήταν τα εξής: amitrole, propoxur, simazine, chlorpyrifos, carbendazim, triazophos, disulfoton-sulfone, pyridaben, sebutylazine, terbutylazine, atrazine, atrazine-desethyl, bensulfuron-methyl, metobromuron, metribuzin, rotenone, pyriproxifen, rimsulfuron. Από αυτά, μόνο το amitrole, το pyridaben, το metribuzin και το pyriproxifen έχουν έγκριση χρήσης από το Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης. Γενικά, οι εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων στο νερό, δείχνουν ότι συμβαδίζουν με τη χρήση τους την εαρινή



περίοδο. Η εποχιακή διακύμανση που παρουσιάζουν τα φυτοφάρμακα είναι αναμενόμενη διότι η εφαρμογή τους πραγματοποιείται κατά την διάρκεια αυτών των περιόδων. Τα υψηλότερα επίπεδα και η παρουσία περισσότερων ενώσεων παρουσιάζονται την καλοκαιρινή περίοδο. Μια δεύτερη περίοδος ανίχνευσης σχετικά υψηλών επιπέδων συγκέντρωσης φυτοφαρμάκων παρατηρείται συνήθως μετά από την ξηρή περίοδο του καλοκαιριού και τον ερχομό των πρώτων βροχοπτώσεων.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Η Ελλάδα είναι μία χώρα με έντονη γεωργική δραστηριότητα, συνεπώς υπάρχει μεγάλη κατανάλωση φυτοφαρμάκων. Οι βροχοπτώσεις αλλά και η μορφολογία του εδάφους έχουν σαν αποτέλεσμα την απορροή των φυτοφαρμάκων από τα χερσαία στα υδάτινα οικοσυστήματα με τεράστιες οικολογικές επιπτώσεις και άμεσες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Οι μελέτες είναι μεμονωμένες και αραιές ενώ η ανάγκη για μεγαλύτερης κλίμακας και έκτασης συνεργατικές διεπιστημονικές έρευνες είναι επιτακτική.

Ο έλεγχος της ποιότητας των υδάτινων πόρων είναι κρίσιμος καθώς θα επιτρέπει την έγκυρη και καίρια αναθεώρηση της εκάστοτε νομοθεσίας όσο αφορά τη χρήση των φυτοφαρμάκων.



ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Αλμπάνης Γ., 1987. «Μελέτη της υδρόλυσης, της προσρόφησης και της διάσπασης των φυτοφαρμάκων methyl-parathion, lindane, και atrazine, σε φυσικά υποστρώματα», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Αλμπάνης Γ., 1997. «Φυτοφάρμακα, χρήση, επιπτώσεις και νομοθεσία», Ιωάννινα.
- Αλμπάνης Γ., 2005. Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος, Γ έκδοση, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
- Αργυρόπουλος Παναγιώτης, 2002. *Προβλήματα στο φυσικό περιβάλλον και τον άνθρωπο από τη χρήση των γεωργοχημικών ουσιών*, Καλαμάτα.
- Δημόπουλος Βασίλης 1998, Φυτοπροστατευτικά προϊόντα, Αθήνα, Εκδόσεις Έμβρυο
- Δουλάμη Μαρία, Καβούρα Θεοδώρα, 2009, «Μελέτη της Παρουσίας των φυτοφαρμάκων και των βαρέων Μετάλλων σε Ύδατα», Ζάκυνθος
- Ελευθεροχωρινός Η.Γ., 2002. «Ζιζανιολογία». Δεύτερη Έκδοση, Εκδόσεις Αγρότυπος. Αθήνα, σελ. 420
- Καλογρίδη, Ελένη Χρυσούλα 2012, *Προσδιορισμός και Κατανομή Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων σε επιφανειακά νερά και ιζήματα σε λίμνες της Βόρειας Ελλάδας, με χρήση υγρής (Χρωματογραφίας υψηλής πίεσης συζευγμένης με φασματογραφο μαζών τριπλού, τετραπόλου)*, Θεσσαλονίκη
- Μαυρομανωλάκης Κ., 2007. Διάσπαση φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Πτυχιακή εργασία, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Κρήτη
- Μουσουράκη Αντωνία, Χανιά (2012). Διερεύνηση παραμέτρων που επηρεάζουν τη μικροεκχύλιση στερεάς φάσης υπό συνθήκες κενού “Vac-HSSPME”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.
- Στριφάρας Ευστάθιος Βασιλείου, 2014, ΠΜΣ Εφαρμοσμένη Δημόσια Υγεία και περιβαλλοντική Υγιεινή, Τίτλος 'Αναλυτικές τεχνικές ποσοτικοποίησης και ταυτοποίησης φυτοφαρμάκων σε δείγματα φυτικής προέλευσης', Θεσσαλία Λάρισα
- Albanis, T.A., Herbicide losses in run-off from the agricultural area of Thessaloniki in Thermaikos gulf, N-Greece. Science of the Total Environment vol. 114, 1992, p. 59-71.



- Albanis, T.A., D.G. Hela, T. Sakellarides, and I.K. Konstantinou, Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, vol. 823, no. 1-2, 1998, p. 59-71.
- Barker, S.A., J., "Matrix solid phase dispersion", *Biochem. Biophys. Methods*, 2007, 70, 151–162.
- Colin B., 1995. "Environmental Chemistry", Chapter 6: Toxic Organic Chemicals. W.H. Freeman and Company edition, pp. 219-246.
- Daskalaki, P., Voudouris, K., 2006. The Impacts of the Irrational Water Resources Management on the Groundwater Quality of Greece, 2nd International Conference, Water Science and Technology - Integrated Management of Water Recourses, 23 – 26 November 2006, Athens, Hellas, AQUA 2006
- Dean, J., Xiong, G., 2000. Extraction of organic pollutants from environmental matrices: selection of extraction technique. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 19, 553-564
- European Academies Science Advisory Council, 2010 Groundwater in the Southern Member States of the European Union: an assessment of current knowledge and future prospects. Country report for Greece
- Galloway T., Handy R., 2003. Immunotoxicity of organophosphorous pesticides, *Ecotoxicology*, 12, 345-363
- Hela DG, Lambropoulou DA, Konstantinou IK, Albanis TA. Environmental monitoring and ecological risk assessment for pesticide contamination and effects in Lake Pamvotis, northwestern Greece. *Environ Toxicol Chem* 26(6):1548-1556, 2005
- Kamanyire R., Karalliedde L., 2004. Organophosphate toxicity and occupational exposure, *Occup. Med.*, 54,69-75.
- Konstantinou, I.K., D.G. Hela, and T.A. Albanis, The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*, vol. 141, no. 3, 2006, p. 555-570.
- Lazarou Anastasia, 2006. Country Report: Greece, Conference of the Water Directors of the Euro- Mediterranean and Southeastern European Countries, 6 & 7 November 2006, Athens
- Manahan S.E., 1994. "Environmental Chemistry", 6th edition, CRC Press Inc., pp. 201-210.



- Maroni M., Colosio C., Ferioli A., Fait A., 2000. Introduction, *Toxicology*, 143, 5-118.
- Ohki A., Kuboyama N., Koizumi K., Tanaka A., Sato Y., Kohno H., Boger P., Wakabayashi K., 1999. Mode of action of novel 2-benzylamino-4-methyl-6-trifluoromethyl-1,3,5-triazine herbicides: Inhibition of photosynthetic electron transport and binding studies, *J. Agric. Food Chem.*, 47,4398-4402.
- Storm J., Rozman K. and Doull J., 2000. Occupational exposure limits for 30 organophosphate pesticides based on inhibition of red blood cell acetylcholinesterase, *Toxicology*,150,1-29.
- Stamatis N,Hela D, Triantafyllidis V and Konstantinou I Spatiotemporal Variation and Risk Assessment of Pesticides in Water of the Lower Catchment Basin of Acheloos River, Western Greece *The Scientific World Journal* Volume 2013, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/231610>
- Valerie, C., Review: Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 58, no., 2003, p. 1177-1233
- Vryzas, Z., Vassiliou, G., Alexoudis, C., & Papadopoulou-Mourkidou, E. (2009). Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece. *Water Research*, 43(1), 1–10. doi:10.1016/j.watres.2008.09.021
- WHO, 1986. Environmental Health Criteria 63, Organophosphorus insecticides: a general introduction.
- Zgoła-Grześkowiak, A., Grześkowiak, T., October 2011 *TrAC Trends in Analytical Chemistry*.