

Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Διατμηματικό μεταπτυχιακό πρόγραμμα σπουδών

‘Αγροχημεία και Βιολογικές καλλιέργειες’

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**«Εκτίμηση επιπτώσεων στα υδάτινα οικοσυστήματα της
Ηπείρου από την χρήση φυτοφαρμάκων»**

Αθανάσιος Μανταλόβας, Χημικός

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Τριαντάφυλλος Αλμπάνης

Ιωάννινα 2013



ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1 – Φυτοφάρμακα	1
1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Χρήση φυτοφαρμάκων	2
1.3 Τοξικότητα και δραστικότητα φυτοφαρμάκων	6
1.4 Κατηγορίες φυτοφαρμάκων.....	8
1.4.1 Διάκριση φυτοφαρμάκων.....	9
1.4.2 Τρόποι εφαρμογής των φυτοφαρμάκων	11
1.4.3. Χημική ταξινόμηση φυτοφαρμάκων	12
1.4.3.1 Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες	12
1.4.3.2 Οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα	14
1.4.3.3 Καρβαμιδικά φυτοφάρμακα.....	15
1.4.3.4 Διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα.....	17
1.4.3.5 Πυρεθροειδή και φυσικές πυρεθρίνες	19
1.4.3.6 Ενώσεις των χλωρο- και αμινο- τριαζινών	20
1.4.3.7 Χλωροφαινόξυ- οξέα.....	21
1.4.3.8 Παράγωγα διπυριδιλίου	22
1.4.4 Τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον	22
1.4.5 Διεργασίες μεταφοράς φυτοφαρμάκων.....	23
1.4.5.1 Εξάτμιση.....	23
1.4.5.2 Μεταφορά με τον αέρα.....	24
1.4.5.3 Έκπλυση	24
1.4.5.4 Επιφανειακή απορροή.....	25
1.4.5.5 Πρόσληψη από τα φυτά.....	26
1.4.6 Διεργασίες διάσπασης των φυτοφαρμάκων.....	27
1.4.6.1 Φωτοδιάσπαση ή φωτόλυση	27
1.4.6.2 Μικροβιακή διάσπαση	28
1.4.6.3 Υδρόλυση.....	29
1.5 Επιπτώσεις της χρήσης φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον.....	29
1.5.1 Αγροτικά προϊόντα	29
1.5.2 Έδαφος.....	31
1.5.3 Επιφανειακά και υπόγεια νερά	31
1.5.4 Μέθοδος του πηλίκου ή τοξικής μονάδας (Risk Quotient or Toxic Unit method).....	34
1.5.5 Ποσοτική εκτίμηση της επικινδυνότητας και των οικολογικών επιπτώσεων	34
1.6 Ανάλυση φυτοφαρμάκων	36
Κεφάλαιο 2 – Υδάτινα οικοσυστήματα της Ηπείρου	38
2.1 Κύριες υδρολογικές λεκάνες.....	39
2.1.1 Λεκάνη Αώου	39
2.1.2 Λεκάνη Καλαμά	39
2.1.3 Λεκάνη Αράχθου	40
2.1.4 Λεκάνη Λούρου	41
2.1.5 Λεκάνη Αχέροντα	42
2.1.6 Λίμνη Παμβώτις.....	43
2.1.7 Αμβρακικός κόλπος.....	44
2.2 Κύριες υδρογεωλογικές λεκάνες.....	46
2.2.1 Καρστικό σύστημα Λούρου	46
2.2.2 Καρστικά συστήματα Άραχθου	47
2.2.3 Καρστικά συστήματα λεκάνης Καλαμά	47
2.2.4 Καρστικά συστήματα λεκάνης Ιωαννίνων	48
2.2.5 Καρστικά συστήματα λεκάνης Αώου	48
2.2.6 Καρστικά συστήματα Αχέροντα	49
2.3 Αξιολόγηση ποιοτικής κατάστασης επιφανειακών υδάτων	49

2.4 Αξιολόγηση ποιοτικής κατάστασης υπόγειων υδάτων	52
Κεφάλαιο 3 – Επίπεδα φυτοφαρμάκων στα υδάτινα οικοσυστήματα της Ηπείρου ...	56
3.1 Γενικά στοιχεία	56
3.2 Βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με τα επίπεδα φυτοφαρμάκων στα οικοσυστήματα της Ηπείρου.	58
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	94
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	96



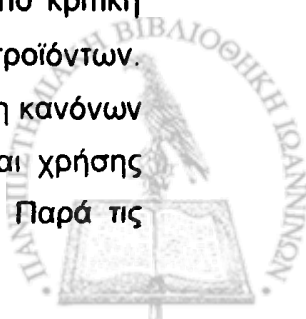
Κεφάλαιο 1 – Φυτοφάρμακα

1.1 Εισαγωγή

Οι ελληνικοί υδροβιότοποι, αποτελούν μέγιστο φυσικό, οικονομικό, κοινωνικό και πολιτιστικό κεφάλαιο όχι μόνο της χώρας μας, αλλά και ολόκληρης της Ευρώπης. Η προστασία και συνετή διαχείρισή τους σε αρκετές περιπτώσεις κρίνεται ανεπαρκής, ενώ διάφορα αίτια οδηγούν στην υποβάθμισή τους [Γεράκης και Κουτράκης, 1996]. Κύριος υπεύθυνος, αλλά και τελικός αποδέκτης των επιπτώσεων των προβλημάτων είναι ο άνθρωπος με τις πολυποίκιλες δραστηριότητές του. Μια από αυτές είναι η γεωργία.

Η συμβολή των φυτοφαρμάκων (pesticides) στην αύξηση της γεωργικής παραγωγής είναι ιδιαίτερα σημαντική. Εντούτοις, η χρήση των φυτοφαρμάκων έχει αυξηθεί ραγδαία τις τελευταίες πέντε δεκαετίες. Η αναγκαιότητα της επιτυχέστερης προστασίας των καλλιεργειών, οδήγησε αναπόφευκτα στην κατακόρυφη αύξηση της χρήσης και διάδοσης προϊόντων της χημικής βιομηχανίας, όπως είναι τα οργανικά φυτοπροστατευτικά προϊόντα ή φυτοφάρμακα. Η εντατική και συχνά αλόγιστη χρήση τους, όμως, προκαλεί την εμφάνιση διαφόρων περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως ρύπανση των υδάτων, του εδάφους και της ατμόσφαιρας. Ακόμα, συνέπεια της αλόγιστης χρήσης τους είναι η αύξηση του κινδύνου για την ανθρώπινη υγεία, που προέρχεται είτε από την απευθείας έκθεση του ανθρώπου στα φυτοφάρμακα κατά την παρασκευή, διακίνηση και εφαρμογή τους είτε από τα υπολείμματά τους στις τροφές, στο πόσιμο νερό και στην ατμόσφαιρα. Επίσης, ένα άλλο πρόβλημα το οποίο παρατηρείται, είναι ότι ορισμένα έντομα και παράσιτα αναπτύσσουν ανθεκτικότητα στις ουσίες που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμησή τους και έτσι απαιτούνται όλο και μεγαλύτερες ποσότητες φυτοφαρμάκων, καθώς και χρήση τοξικότερων ουσιών. Τέλος, η χρήση τους πολλές φορές καταστρέφει και ωφέλιμα έντομα, όπως οι μέλισσες και άλλα έντομα που είναι απαραίτητα στην επικοινωνία των φυτών.

Τα τελευταία χρόνια, η όλο και μεγαλύτερη επίγνωση των κινδύνων που σχετίζονται με την εντατική χρήση των φυτοφαρμάκων οδήγησε σε μια πιο κριτική στάση του ανθρώπου σχετικά με τη χρησιμοποίηση αγροχημικών προϊόντων. Ταυτόχρονα, πολλές εθνικές υπηρεσίες έχουν συμμετάσχει στην καθιέρωση κανόνων σχετικών με τον περιορισμό ή και την απαγόρευση της παρασκευής και χρήσης συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων [European Economic Community, 1991]. Παρά τις

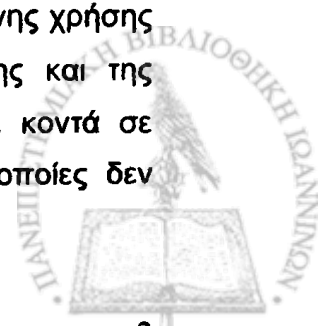


δράσεις αυτές, η χρήση των φυτοφαρμάκων συνεχίζεται προκαλώντας δυσμενείς συνέπειες στο περιβάλλον και στον άνθρωπο.

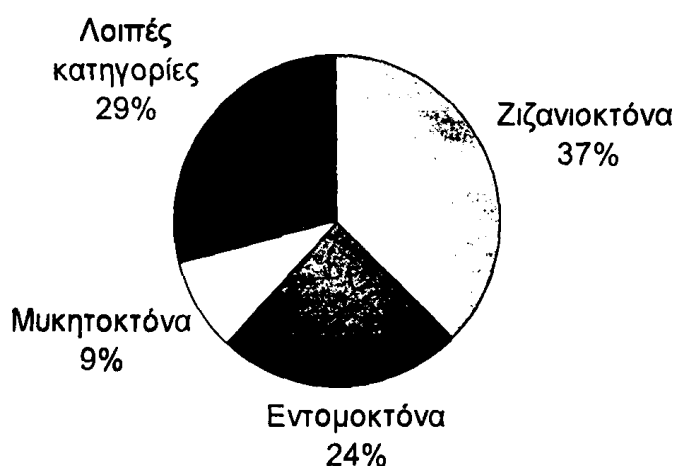
1.2 Χρήση φυτοφαρμάκων

Η παγκόσμια βιομηχανία των φυτοφαρμάκων άρχισε να αναπτύσσεται ραγδαία στο δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα. Ο αριθμός των εγκεκριμένων για χρήση δραστικών ουσιών, από μερικές δεκάδες τη δεκαετία του 1950, έφτασε τις 750 τη δεκαετία του 1990 και οι συγκεκριμένες δραστικές ουσίες χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χιλιάδων διαφορετικών σκευασμάτων. Από τη δεκαετία του 1950, παρατηρείται ότι η χρήση των φυτοφαρμάκων διπλασιάζεται κάθε δέκα χρόνια [Tomlin, 1997].

Κατά τη διάρκεια του 1995 η παγκόσμια κατανάλωση φυτοφαρμάκων αγγίζει τα $2,59 \times 10^9$ kg δραστικής ουσίας [Kolrin et al., 1998]. Οι λόγοι που επιβάλλουν την αύξηση των χρησιμοποιούμενων ποσοτήτων φυτοφαρμάκων είναι η εντατικοποίηση των καλλιεργειών, η απόκτηση και διατήρηση υψηλών επιπέδων απόδοσης, η ανάπτυξη ανθεκτικότητας σε πολλά είδη εντόμων και ζιζανίων και η επίτευξη μείωσης του κόστους παραγωγής με τον περιορισμό των εργατικών χεριών. Ο σημαντικότερος όμως λόγος της αυξημένης χρήσης των φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες θεωρείται η επιδίωξη για επίτευξη, κάθε χρόνο, όλο και μεγαλύτερων ποσοτήτων γεωργικών προϊόντων σε ανταγωνιστικές τιμές. Ωστόσο, η εντατική χρήση των φυτοφαρμάκων έχει οδηγήσει σε μία σειρά προβλημάτων, τα οποία σχετίζονται τόσο με την υγεία του ανθρώπου όσο και με το περιβάλλον. Καθημερινά, ο άνθρωπος προσλαμβάνει φυτοφάρμακα με την τροφή, το πόσιμο νερό και τον αέρα. Το πρόβλημα εστιάζεται κυρίως στην περίπτωση των αγροτών, οι οποίοι εκτίθενται σε μεγάλες ποσότητες φυτοφαρμάκων εξαιτίας της φύσης της εργασίας τους και της ελλιπούς ενημέρωσης για την χρήση προστατευτικών μέσων. Για τις υπόλοιπες πληθυσμιακές ομάδες είναι δύσκολο να εκτιμηθεί ο συνολικός κίνδυνος που απορρέει από την έκθεσή τους στα φυτοφάρμακα. Για αυτό το λόγο, για κάθε φυτοφάρμακο έχει θεσπιστεί η ανώτατη αποδεκτή ημερήσια ποσότητα πρόσληψης (Acceptable Daily Intake, ADI), δηλαδή η ποσότητα του φυτοφαρμάκου που μπορεί να προσλαμβάνεται καθημερινά εφόρου ζωής χωρίς την εμφάνιση ανεπιθύμητων αποτελεσμάτων. Στην περίπτωση του περιβάλλοντος, λόγω της εκτεταμένης χρήσης των φυτοφαρμάκων, παρατηρείται μείωση του αριθμού καθώς επίσης και της βιοποικιλότητας των ειδών της πανίδας και της χλωρίδας που ζούνε κοντά σε αγροτικές καλλιέργειες, σε σχέση με τις οργανικές καλλιέργειες στις οποίες δεν χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα [Krebs et al., 1999].



Τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται περισσότερο σε παγκόσμιο επίπεδο είναι τα ζιζανιοκτόνα και τα εντομοκτόνα ενώ ακολουθούν τα μυκητοκτόνα, τα ακαρεοκτόνα, οι ρυθμιστές ανάπτυξης των φυτών κ.α.. Στο σχήμα 1.1 φαίνεται η ποσοστιαία κατανάλωση των διαφόρων κατηγοριών φυτοφαρμάκων παγκόσμια για το έτος 2001. Τα ζιζανιοκτόνα αντιστοιχούν στο 37 % της παγκόσμιας αγοράς των φυτοφαρμάκων, τα εντομοκτόνα στο 24 %, τα μυκητοκτόνα στο 9 % και οι λοιπές κατηγορίες φυτοφαρμάκων στο 29 % [Kiely et al., 2004].

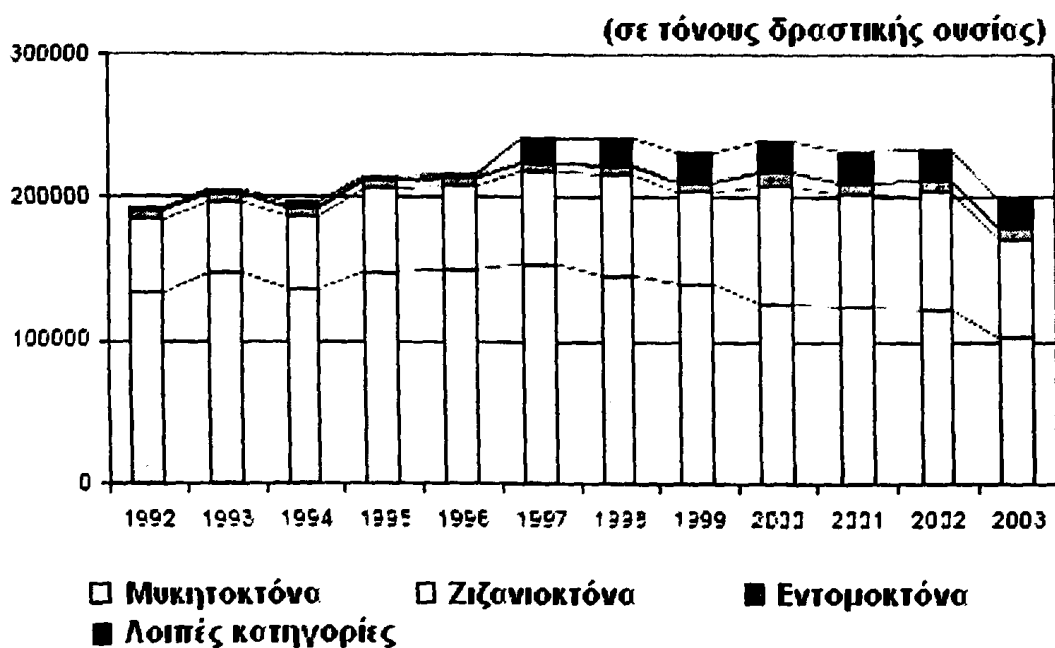


Σχήμα 1.1: Παγκόσμια κατανάλωση φυτοφαρμάκων κατά το έτος 2001.

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (Ε.Ε.) αντιπροσωπεύει το ένα τέταρτο της παγκόσμιας αγοράς φυτοφαρμάκων. Οι κυριότερες κατηγορίες φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στην Ε.Ε. είναι τα μυκητοκτόνα (51%), τα ζιζανιοκτόνα (35%), τα εντομοκτόνα (4%) και άλλα φυτοφάρμακα (10%), όπως φαίνεται στο σχήμα 1.2 [Eurostat, 2007a]. Η συνολική κατανάλωση φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία χρήσης τους στις 15 χώρες της Ε.Ε. κατά την περίοδο 1992-2003, εκφρασμένη σε τόνους δραστικής ουσίας, παρουσιάζεται στο σχήμα 1.3 [Eurostat, 2007a].



Σχήμα 1.2: Κατανάλωση φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. κατά το έτος 2003.



Σχήμα 1.3: Συνολική κατανάλωση φυτοφαρμάκων ανά κατηγορία χρήσης τους σε 15 χώρες της Ε.Ε. κατά την περίοδο 1992-2003.

Σύμφωνα με τα στοιχεία της Ευρωπαϊκής Στατιστικής Υπηρεσίας (Eurostat) κατά την περίοδο 1992-1998 η συνολική κατανάλωση φυτοφαρμάκων στην Ε.Ε. παρουσιάζει αυξητική τάση ενώ μικρή μείωση, κατά 10578 τόνους, παρατηρείται το 1999. Αυτή η μικρή μείωση αποδίδεται στην εφαρμογή της αγροτικής μεταρρύθμισης, η οποία είναι γνωστή ως Κοινή Αγροτική Πολιτική - Κ.Α.Π. (Common Agricultural Policy - C.A.P.). Με βάση την Κ.Α.Π. ο κύριος παράγοντας, ο οποίος καθορίζει την επιλογή και την ποσότητα των εφαρμοζόμενων φυτοφαρμάκων είναι η μείωση του κόστους παραγωγής. Μετά την αρχική ανασφάλεια για τις επιπτώσεις της Κ.Α.Π.

στην παραγωγή και αφού αποδεικνύεται στην πράξη ότι με την εφαρμογή της οι τιμές των παραγόμενων αγροτικών προϊόντων μειώνονται, η κατανάλωση των φυτοφαρμάκων κατά το έτος 1999 αυξάνεται σε σχέση με το 1992.

Από το έτος 1999 μέχρι το 2003, παρατηρείται συνεχής μείωση στις ποσότητες των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στην Ε.Ε. Η μείωση αυτή οφείλεται κυρίως στη μείωση της κατανάλωσης των μυκητοκτόνων, της κατηγορίας που χρησιμοποιείται σε μεγαλύτερο ποσοστό στην Ε.Ε. και στη μείωση της κατανάλωσης του ανόργανου θείου αλλά και στην αντικατάσταση φυτοφαρμάκων, που εφαρμόζονται σε υψηλές δόσεις με άλλα προϊόντα που χρησιμοποιούνται σε μικρότερες δόσεις.

Από τα χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα στην Ε.Ε. η κατηγορία που κατέχει το μεγαλύτερο μερίδιο της αγοράς είναι τα μυκητοκτόνα με ποσοστό 51 % (2003). Σε ορισμένες χώρες το ποσοστό χρήσης μυκητοκτόνων είναι ακόμη μεγαλύτερο (Πορτογαλία 84 %, Ελλάδα 61 % και Ιταλία 59 %). Η εκτεταμένη χρήση τους οφείλεται στη μεγάλη συχνότητα εφαρμογής τους, στα πλαίσια διαφόρων προγραμμάτων καταπολέμησης των παρασίτων σε συγκεκριμένες καλλιέργειες και στην κυρίαρχη θέση που κατέχει το ανόργανο θείο, το οποίο εφαρμόζεται σε πολύ υψηλές δόσεις. Για παράδειγμα, στους αμπελώνες καταναλώνεται το 76% των συνολικών μυκητοκτόνων, με τη μορφή ανόργανη θείου.

Η κατανάλωση ζιζανιοκτόνων καλύπτει, κατά μέσο όρο, το 35 % της αγοράς της Ε.Ε. αν και σε ορισμένες χώρες το ποσοστό χρήσης τους είναι αρκετά μεγαλύτερο (Σουηδία 85 %, Φινλανδία 77%, Γερμανία 53 %). Από το σύνολο των εφαρμοζόμενων ζιζανιοκτόνων το 57 % χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες δημητριακών και το 24 % σε καλλιέργειες καλαμποκιού.

Τελευταία, από τις κύριες κατηγορίες φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στην Ε.Ε., αποτελούν τα εντομοκτόνα με ποσοστό 4%. Το 31% των εντομοκτόνων χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες δημητριακών, το 20% σε καλλιέργειες εσπεριδοειδών και το 18% στους αμπελώνες.

Στην Ελλάδα, με βάση τα στοιχεία της Eurostat για το έτος 2003, τα μυκητοκτόνα αποτελούν το μεγαλύτερο κομμάτι της αγοράς των φυτοφαρμάκων με ποσοστό 61 % και χρησιμοποιούνται κυρίως στους αμπελώνες. Το ανόργανο θείο βρίσκεται πρώτο στην κατανάλωση μεταξύ των μυκητοκτόνων που χρησιμοποιούνται στους αμπελώνες και ακολουθούν τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα mancozeb και proquinb. Δεύτερη κατηγορία σε κατανάλωση στην Ελλάδα αποτελούν τα ζιζανιοκτόνα με ποσοστό 22 %, από τα οποία τα περισσότερο χρησιμοποιούμενα είναι τα glyphosate, amitrol και paraquat. Τέλος, τα εντομοκτόνα είναι τα φυτοφάρμακα που καταναλώνονται λιγότερο στην Ελλάδα με ποσοστό 11 %.

Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κατά το έτος 2003 τα εντομοκτόνα που κυρίως χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα είναι τα fenthion, chlorpyrifos, parathion-methyl και methidathion [Eurostat, 2007a].

Σύμφωνα με στοιχεία της Eurostat για το χρονικό διάστημα από το 1992 μέχρι 1999, η κατανάλωση φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα, εκφρασμένη σε τόνους δραστικής ουσίας, παρουσιάζει αύξηση κατά 10 %. Αντίθετα, κατά τα έτη 1999-2000 και 2000-2003 παρατηρείται σημαντική μείωση της κατανάλωσης φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα, της τάξης του 30 % και 32 %, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, ενώ η κατανάλωση φυτοφαρμάκων ανέρχεται στους 12.690 τόνους δραστικής ουσίας το έτος 1999, το 2003 μειώνεται στους 6.057 τόνους. Το συγκεκριμένο γεγονός, οφείλεται στη δραστική μείωση της χρήσης του ανόργανου θείου ως μυκητοκτόνου, κυρίως στις καλλιέργειες αμπελιών και η αντικατάστασή του από άλλου είδους σκευάσματα, τα οποία είναι αποτελεσματικά σε μικρότερες ποσότητες. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι ενώ κατά το έτος 1999 το ανόργανο θείο χρησιμοποιείται στα αμπέλια σε δόση 8 kg ανά στρέμμα, το 2003 η αντίστοιχη δόση μειώνεται στα 2 kg ανά στρέμμα.

1.3 Τοξικότητα και δραστικότητα φυτοφαρμάκων

Η έκθεση των ζωντανών οργανισμών σε τοξικές και επικίνδυνες ουσίες μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω της επαφής, με το δέρμα, με την εισπνοή, την κατάποση ή μέσω της διατροφής. Οι βλάβες που μπορούν να προκληθούν εξαρτώνται από τη συγκέντρωση των τοξικών ουσιών και τη διάρκεια έκθεσης των οργανισμών σε αυτές, τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, τις μεταβολικές διεργασίες και την τοξικότητα των παραγώγων καθώς επίσης και την κατάσταση υγείας του οργανισμού που εκτίθεται. Ανάλογα με τον χρόνο εμφάνισης των συμπτωμάτων η τοξικότητα διακρίνεται σε οξεία και χρόνια.

Ως τοξικότητα, θεωρείται η ικανότητα, μιας συγκεκριμένης ουσίας να επηρεάζει τις ζωτικές λειτουργίες του βιολογικού συστήματος ενός ζώντος οργανισμού, προκαλώντας βλάβες ή αναπτύσσοντας καρκινογόνες και μεταλλαξογόνες δράσεις ή φαινόμενα τερατογένεσης [Δημητρίου, 2000; Κούρας, 2000].

Η οξεία τοξικότητα αναφέρεται στο πόσο "δηλητηριώδες" είναι κάποιο φυτοφάρμακο για ένα ζωντανό οργανισμό μετά από μία ενιαία βραχυπρόθεσμη έκθεσή του σε αυτό και ο όρος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα συμπτώματα, τα οποία εμφανίζονται σχετικά γρήγορα ή μέσα σε 24 ώρες από τη στιγμή της έκθεσης. Ένα φυτοφάρμακο με μεγάλη οξεία τοξικότητα μπορεί να αποδειχθεί θανατηφόρο ακόμη και στην περίπτωση πρόσληψης πολύ μικρής ποσότητας. Η οξεία τοξικότητα

χρησιμοποιείται ως δείκτης για την επισήμανση και ταξινόμηση σε διάφορες κατηγορίες τοξικότητας των εμπορικών προϊόντων των φυτοφαρμάκων.

Ανάλογα με τον τρόπο πραγματοποίησης των τοξικολογικών δοκιμών υπάρχουν τρεις διαφορετικοί τρόποι έκφρασης της οξείας τοξικότητας [Κάζος, 2009]:

- α. *Οξεία τοξικότητα δια του στόματος* (acute oral toxicity) κατά την οποία σε μία ομάδα πειραματόζων (συνήθως αρουραίοι) χορηγείται μαζί με την τροφή, σε μία δόση, συγκεκριμένη ποσότητα από το εξεταζόμενο φυτοφάρμακο. Στην περίπτωση που προκαλείται θανάτωση του 50% των πειραματόζων, τότε η οξεία τοξικότητα δια του στόματος αποδίδεται με τον όρο 'θανατηφόρος δόση των 50 %' και συμβολίζεται ως LD₅₀ (Lethal Dose for 50 % mortality). Η οξεία τοξικότητα δια του στόματος εκφράζεται ποσοτικά σε μονάδες mg/kg σωματικού βάρους.
- β. *Οξεία τοξικότητα μέσω του δέρματος* (acute dermal toxicity) κατά την οποία μία ομάδα πειραματόζων εκτίθεται μέσω δερματικής επαφής στο φυτοφάρμακο. Στην περίπτωση που προκαλείται η θανάτωση του 50% των πειραματόζων, τότε η οξεία τοξικότητα μέσω του δέρματος εκφράζεται ποσοτικά, όπως και στην περίπτωση της οξείας τοξικότητας δια του στόματος, με τον όρο LD₅₀ σε μονάδες mg/kg σωματικού βάρους.
- γ. *Οξεία τοξικότητα μέσω της εισπνοής* (acute inhalation toxicity) κατά την οποία τα πειραματόζα εκτίθεται σε ατμόσφαιρα που περιέχει το φυτοφάρμακο. Η τοξικότητα σε αυτήν την περίπτωση αποδίδεται με τον όρο "θανατηφόρος συγκέντρωση των 50 %", συμβολίζεται ως LC₅₀ (Lethal Concentration for 50 %) και εκφράζεται ποσοτικά σε μονάδες mg/l αέρα [Nesheim et al., 2005; WHO, 2005].

Οι σημαντικότερες επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων στην ανθρώπινη υγεία είναι οι ακόλουθες [Αλμπάνης, 1997]:

- Δερματίτιδες, εγκαύματα και άλλες δερματικές ασθένειες.
- Στομαχικές διαταραχές και ελαφρές δηλητηριάσεις.
- Αδυναμία, ζαλάδες, παράλυση των κάτω άκρων.
- Βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα, ερεθισμός βρόχων και πνευμόνων.
- Επίδραση στη λειτουργία του συκωτιού και των νεφρών.
- Συσσώρευση στο αίμα πολλών τοξικών μεταβολιτών.
- Μεταλλαξιγόνο και καρκινογόνο δράση.
- Διάφοροι καρκίνοι.

- Αναστολή πολλών βιολογικών λειτουργιών του ανθρώπινου σώματος.
- Συνεργική δράση πολλών με το κάπνισμα και τα οινόπνευματώδη.
- Επίδραση στο κεντρικό νευρικό σύστημα.

Στον πίνακα 1.1 φαίνεται η κατάταξη των φυτοφαρμάκων σε κατηγορίες ανάλογα με την τοξικότητά τους καθώς επίσης και το εύρος τιμών LD₅₀ και LC₅₀ της κάθε κατηγορίας. Οι επαγγελματικές ομάδες που κυρίως κινδυνεύουν από την οξεία τοξικότητα των φυτοφαρμάκων είναι οι γεωργοί, οι χειριστές μηχανημάτων ψεκασμού και οι εργάτες σε βιομηχανίες παραγωγής φυτοφαρμάκων. Επιπλέον θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι στη βιβλιογραφία αναφέρονται πολλά περιστατικά δηλητηριάσεων, αυτοκτονιών ακόμα και τυχαίων θανάτων από την έκθεση ή πρόσληψη φυτοφαρμάκων [Tsatsakis et al., 1996; Vougiouklakis et al., 2006; Mishara, 2007; Solomon et al., 2007; Soltaninejad et al., 2007].

Πίνακας 1.1: Κατηγορίες οξείας τοξικότητας των φυτοφαρμάκων.

		Κατηγορίες οξείας τοξικότητας		
		LD ₅₀	LD ₅₀	LD ₅₀
Κατηγορία	Επισήμανση	Στοματική Χορήγηση mg/kg	Δερματική Επαφή mg/kg	Εισπνοή mg/l
I. Πολύ τοξικό	Κίνδυνος, Δηλητήριο (Danger, Poison)	< 50	< 200	< 0,2
II. Μέτρια τοξικό	Προσοχή (Warning)	50 - 500	200 - 2.000	0,2 - 2,0
III. Λίγο τοξικό	Προειδοποίηση (Caution)	500 - 5.000	2.000 - 20.000	2,0 - 20
IV. Πρακτικά μη τοξικό	Χωρίς επισήμανση	>5.000	>20.000	>20

1.4 Κατηγορίες φυτοφαρμάκων

Ο όρος φυτοφάρμακα ή γεωργικά φάρμακα είναι γενικός και αναφέρεται σε ουσίες ή μίγματα ουσιών, τα οποία χρησιμοποιούνται για την πρόληψη, καταστροφή, απομάκρυνση ή περιορισμό οποιουδήποτε επιβλαβούς οργανισμού, όπως έντομα, τρωκτικά, ανεπιθύμητα φυτά, μύκητες, βακτήρια και ιοί. Επίσης, στα φυτοφάρμακα περιλαμβάνονται και ουσίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως ρυθμιστές της ανάπτυξης των φυτών και ως αποφυλλωτικά. Με βάση τη δράση τους τα φυτοφάρμακα διακρίνονται σε εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα κ.λ.π. (ΕΡΑ, 2006). Ο όρος, ο οποίος καθορίστηκε και χρησιμοποιείται σήμερα από την Ε.Ε., αντικαθιστώντας τους προαναφερθέντες (φυτοφάρμακα ή γεωργικά φάρμακα) και

χρησιμοποιούμενους παλαιότερα είναι «φυτοπροστατευτικά προϊόντα» (plant protection products).

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), (World Health Organization), φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι οι χημικές ή συνθετικές ουσίες και τα φυτικά εκχυλίσματα που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση των εχθρών των φυτών, όπως είναι τα ζιζάνια, οι ασθένειες, τα επιβλαβή ζώα και τα έντομα. (WHO, 1990). Ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Η.Π.Α. (FAO, Food and Agricultural Organization), ορίζει ως φυτοπροστατευτικό προϊόν οποιαδήποτε χημική ουσία ή μίγμα ουσιών που έχει σκοπό την πρόληψη, καταστροφή ή απώθηση οποιουδήποτε παράσιτου. Στον ορισμό αυτό συμπεριλαμβάνονται οι εχθροί και οι ασθένειες των φυτών και των αποθηκευμένων προϊόντων τους, καθώς επίσης και τα παράσιτα των παραγωγικών ζώων και των αντίστοιχων προϊόντων τους.

Σύμφωνα με την οδηγία 414/91 της Ε.Ε. και το άρθρο 1 του Νόμου 2538/ΦΕΚ 242Α/01-12-97, στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα περιλαμβάνονται οι ουσίες και τα σκευάσματα τα οποία περιέχουν μια ή περισσότερες δραστικές ουσίες με τη μορφή με την οποία προσφέρονται στο χρήστη και προορίζονται για:

- Την προστασία φυτών ή φυτικών προϊόντων από κάθε είδους επιβλαβείς οργανισμούς ή την πρόληψη της δράσης τους, εφόσον οι ουσίες και τα σκευάσματα αυτά δεν ορίζονται διαφορετικά σε άλλα σημεία του Νόμου
- Τον επηρεασμό των βιολογικών διεργασιών των φυτών (π.χ. ρυθμιστές αύξησης), εκτός εάν πρόκειται για θρεπτικές ουσίες
- Τη διατήρηση των φυτικών προϊόντων, εκτός εάν πρόκειται για ουσίες ή προϊόντα τα οποία υπόκεινται σε ειδικές διατάξεις σχετικά με τα συντηρητικά
- Την καταστροφή των ανεπιθύμητων φυτών
- Την καταστροφή μερών των φυτών, την επιβράδυνση ή την εμπόδιση της ανεπιθύμητης ανάπτυξης των φυτών.

1.4.1 Διάκριση φυτοφαρμάκων

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

- **Παρασιτοκτόνα:** Είναι χημικές ουσίες ή μίγματα ουσιών, οι οποίες απαντώνται στη φύση ή συντίθενται τεχνητά και έχουν την ιδιότητα να επιδρούν σε συγκεκριμένα βιολογικά υποστρώματα (φυτικά ή ζωικά) μεταβάλλοντας τη βιολογική τους συμπεριφορά.

- **Εντομοελκυστικά:** Είναι ουσίες, οι οποίες χρησιμοποιούνται για την προσέλκυση εντόμων και την παγίδευσή τους σε διάφορα συστήματα θανάτωσής τους. Οι ουσίες αυτές μπορεί να είναι ελκυστικά τροφής, οσμής, χρώματος ή φύλου.
- **Εντομοαπωθητικά:** Είναι ουσίες, οι οποίες έχουν την ιδιότητα να απωθούν τα έντομα. Χρησιμοποιούνται κυρίως στη δημόσια υγεία.
- **Ρυθμιστές ανάπτυξης εντόμων:** Είναι ουσίες, οι οποίες επηρεάζουν τους βιοχημικούς μηχανισμούς ανάπτυξης και έκδυσης των εντόμων και συνήθως αναφέρονται σαν μια ειδική κατηγορία εντομοκτόνων.
- **Φυτό-ρυθμιστικές ουσίες:** Είναι οργανικές ενώσεις, φυσικές ή συνθετικές, οι οποίες 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
- **Βακτηριοκτόνα** (bactericides), για χρήση κατά των βακτηρίων
- **Μαλακιοκτόνα** (molluscicides) για τον έλεγχο της ανάπτυξης σαλιγκαριών και γαστερόποδων του γένους *limacidac*.

Από τις προαναφερθείσες κατηγορίες, εκείνες οι οποίες χρησιμοποιούνται περισσότερο, είναι τα εντομοκτόνα, τα μυκητοκτόνα και τα ζιζανιοκτόνα [Μπαλαγιάννης, 1985].

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.

1.4.2 Τρόποι εφαρμογής των φυτοφαρμάκων

Τα φυτοφάρμακα (φυτοπροστατευτικά προϊόντα) εφαρμόζονται στα φυτά με τους ακόλουθους τρόπους [ΥΠ.Ε.ΧΩ.Δ.Ε., 2006, Κάζος, 2009]:

- 1. Επίπαση:** είναι η εφαρμογή φυτοφαρμάκων σε μορφή σκόνης στα φυτά. Η διεργασία, γίνεται με τη βοήθεια ειδικών συσκευών και εφαρμόζεται κυρίως για την πρόληψη μυκητολογικών ασθενειών στα φυτά.
- 2. Διασπορά:** είναι η εφαρμογή φυτοφαρμάκων σε κοκκώδη μορφή. Με βάση την τεχνική αυτή, τα φυτοφάρμακα εφαρμόζονται απευθείας επάνω στα φυτά ή στο έδαφος της καλλιέργειας. Η διεργασία, γίνεται με τα χέρια και εφαρμόζεται κυρίως για τη θεραπεία μυκητολογικών και εντομολογικών ασθενειών στα φυτά και τους χλοοτάπητες.
- 3. Ριζοπότισμα** (απευθείας χρήση αιωρημάτων φυτοφαρμάκων): η τεχνική χρησιμοποιείται στην περίπτωση των υδροπονικών καλλιεργειών σε θερμοκήπια. Σύμφωνα με την τεχνική αυτή, αφού παρασκευαστεί το αιώρημα των φυτοφαρμάκων κατάλληλα, διοχετεύεται μέσω σωληνώσεων και χρήση αντλιών στις ρίζες των φυτών. Με τον τρόπο αυτό παρατηρούνται οι μικρότερες απώλειες και κατά συνέπεια η μέγιστη αποτελεσματικότητα του φυτοφαρμάκου γιατί απορροφάται απευθείας από τις ρίζες του φυτού και χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο στη θεραπεία μυκητολογικών ασθενειών στα φυτά και τους χλοοτάπητες.
- 4. Ψεκασμός:** Αποτελεί το συνηθέστερο τρόπο εφαρμογής των φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες. Το διάλυμα του φυτοφαρμάκου ψεκάζεται χειροκίνητα ή με τη χρήση ειδικών μηχανημάτων, τα οποία είναι εφοδιασμένα με κατάλληλα ακροφύσια, ώστε τα φυτοφάρμακα να κατευθύνονται απευθείας επάνω στα καλλιεργούμενα φυτά. Η απώλεια των φυτοφαρμάκων λόγω παράσυρσης από τον άνεμο, σε αυτή την περίπτωση, είναι περίπου πέντε φορές μικρότερη συγκρινόμενη με εκείνη που παρατηρείται κατά τον αεριοψεκασμό.
- 5. Αεροψεκασμός:** Στη συγκεκριμένη τεχνική, το εμπορικό σκεύασμα διαλύεται σε νερό και στη συνέχεια ψεκάζεται από αέρος με αεροπλάνο ή ελικόπτερο. Συνήθως, ο αεροψεκασμός χρησιμοποιείται για την εφαρμογή φυτοφαρμάκων σε καλλιέργειες μεγάλης έκτασης. Ο τρόπος αυτός χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό κατά τις δεκαετίες 1950, 1960 και 1970. Σήμερα, ο αεροψεκασμός χρησιμοποιείται ελάχιστα, γιατί αφενός οδηγεί σε μεγάλες απώλειες της ποσότητας του εφαρμοζόμενου

φυτοφαρμάκου, εξαιτίας της παράσυσρής του από τον αέρα και αφετέρου επειδή προκαλεί εκτεταμένες ζημιές στο ευρύτερο φυσικό περιβάλλον.

1.4.3. Χημική ταξινόμηση φυτοφαρμάκων

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

- I. Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
- II. Οργανοφωσφορικοί εστέρες
- III. Καρβαμιδικά και αλειφατικά οξέα και οι εστέρες τους
- IV. Ενώσεις των χλωρο- και αμινο- τριαζινών
- V. Παράγωγα διπυριδιλίου
- VI. Χλωροφαινοξυ – οξέα
- VII. Υποκατεστημένα αμίδια
- VIII. Παράγωγα νιτροανιλίνης
- IX. Ενώσεις της ουρίας
- X. Συνθετικά πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες
- XI. Φερομόνες
- XII. Ανόργανα άλατα των μετάλλων As, Zn, Cu

Στα παρακάτω υποκεφάλαια περιγράφονται οι σημαντικότερες από τις παραπάνω κατηγορίες φυτοφαρμάκων.

1.4.3.1 Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

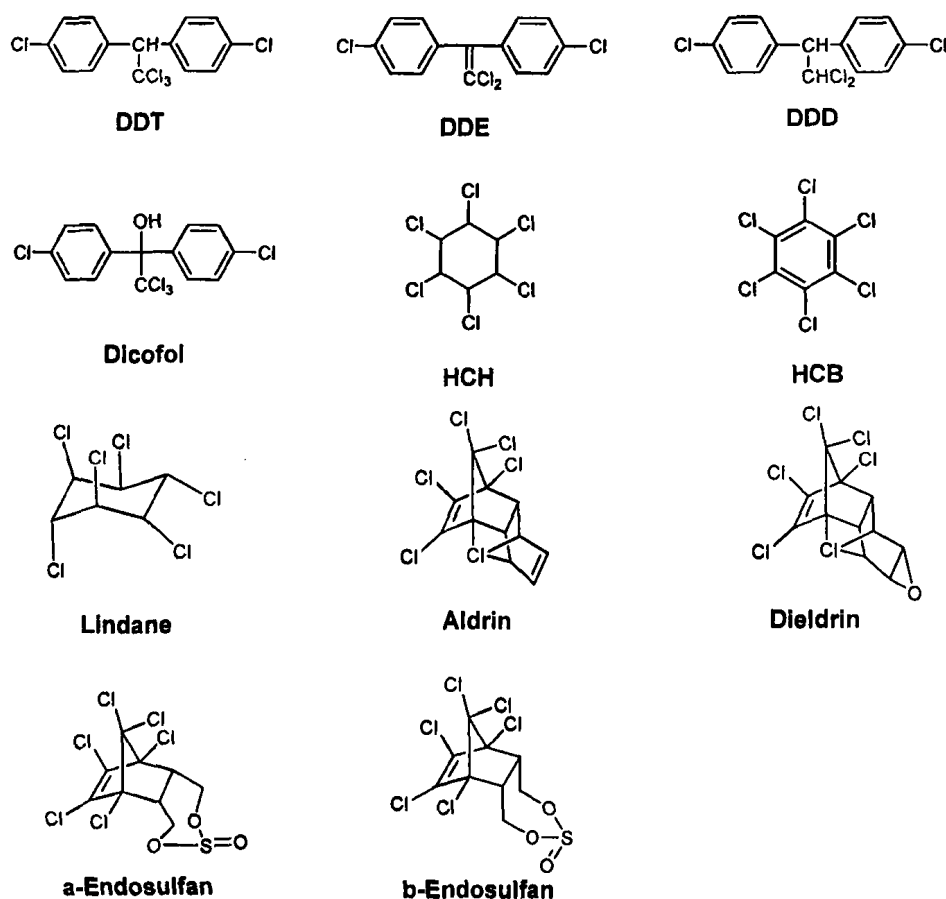
Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται ευρέως ως εντομοκτόνα κατά τη διάρκεια των δεκαετιών 1950 και 1960. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το DDT, ο κυριότερος εκπρόσωπος της κατηγορίας των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων, που με τη χρήση του εξαλείφεται η ελονοσία σε πολλές περιοχές και σώζονται εκατομμύρια άνθρωποι από το θάνατο. Στα χρόνια που ακολουθούν, η χρήση των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων απαγορεύεται σε πολλές χώρες. Ο λόγος της απαγόρευσής τους είναι η διαπίστωση ότι οι ενώσεις αυτές δεν αποικοδομούνται εύκολα στο περιβάλλον και γι' αυτό χαρακτηρίζονται ως παραμένοντες οργανικοί ρύποι (Persistent Organic Pollutants, POPs).

Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα είναι ουσίες που συνδυάζουν μεγάλη εντομοκτόνο αποτελεσματικότητα και μικρή τοξικότητα στα θηλαστικά. Όμως, η υπέρμετρη και αλόγιστη χρήση τους, στο παρελθόν, οδήγησε στην καταστροφή



ευαίσθητων οικοσυστημάτων, στην εκτεταμένη ρύπανση του εδάφους και των φυσικών νερών και 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, ακόμα και στον άνθρωπο, σε υψηλές συγκεντρώσεις. Σε πολλές χώρες, παρότι τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα έχουν απαγορευτεί πριν από πολλά χρόνια, εξακολουθούν να ανιχνεύονται σε ανθρώπινους ιστούς καθώς επίσης στο αίμα και τα ούρα [Tordoir and Van Sittert, 1994].

Στο σχήμα 1.4 απεικονίζονται οι δομές των κυριότερων φυτοφαρμάκων που ανήκουν στην κατηγορία των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων.



Σχήμα 1.4: Χημικές δομές των σημαντικότερων οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων.

Η οξεία τοξικότητα των περισσότερων οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων, είναι χαμηλή και γι' αυτό κατατάσσονται στις κατηγορίες τοξικότητας II και III που έχουν θεσπιστεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας. Εξαιρέση αποτελούν τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα endrin, aldrin και dieldrin, η χρήση των οποίων έχει απαγορευτεί, που κατατάσσονται στην κατηγορία τοξικότητας I με τιμές LD₅₀ μικρότερες από 10 mg/kg σωματικού βάρους. Όσον αφορά στον τρόπο δράσης τους, τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα δρουν κυρίως στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Ο

κύριος μηχανισμός δράσης τους σχετίζεται με την παρεμπόδιση της μεταφοράς των νευρικών παλμών κατά μήκος των νευρικών κυττάρων [Kaushik and Kaushik, 2007]. Έχει βρεθεί ότι το dieldrin σχετίζεται και με την εμφάνιση της νόσου του Parkinson [Kanthasamy et al., 2005].

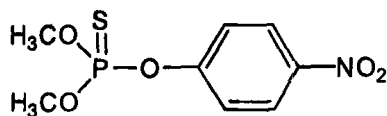
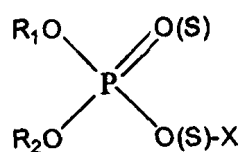
1.4.3.2 Οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα

Τα οργανοφωσφορικά όπως και τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα είναι από τις πρώτες κατηγορίες οργανικών φυτοφαρμάκων που παρασκευάστηκαν και εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται μέχρι και σήμερα. Είναι ενώσεις μεγάλης τοξικότητας, σχετικά ασταθείς σε αλκαλικό περιβάλλον και έχουν μικρό βαθμό βιοσυσσώρευσης [Walker, 2001].

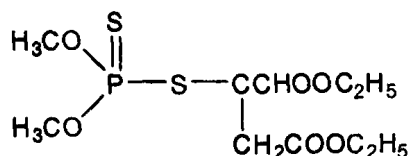
Χρησιμοποιούνται κυρίως ως εντομοκτόνα και σε μικρότερη έκταση ως ζιζανιοκτόνα. Η χρήση των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων άρχισε να αυξάνει κατά τη δεκαετία του 1970 προκειμένου να αντικαταστήσουν τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα, τα οποία αποσύρονται σταδιακά από την αγορά. Στην πορεία όμως διαπιστώθηκε 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 και μπορούν να απεικονιστούν με το γενικό τύπο που φαίνεται στο σχήμα 1.5, όπου R_1 και R_2 είναι αλκοξυ, αμινο, θειοαλκυλο, φαινυλο ή άλλος υποκαταστάτης και το X είναι η χαρακτηριστική ομάδα των διαφόρων οργανοφωσφορικών ενώσεων. Στο σχήμα 1.7 απεικονίζονται οι δομές μερικών οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται συχνότερα στη γεωργία [Storm et al., 2000].

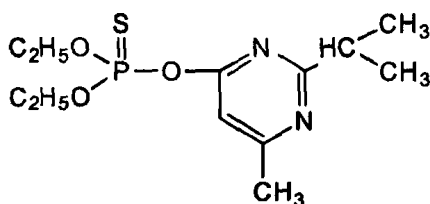
Τα φυτοφάρμακα της κατηγορίας των οργανοφωσφορικών απορροφούνται αμέσως από το δέρμα, τους πνεύμονες και το γαστρεντερικό σωλήνα και μεταφέρονται στο αίμα και στους ιστούς του ανθρωπίνου σώματος. Ορισμένες ενώσεις των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων, όπως για παράδειγμα τα azinphos-ethyl, dimefos, ethyl-parathion, methyl-parathion, fonofos, methamidophos και monocrotophos είναι ενώσεις πολύ τοξικές και κατατάσσονται στην κατηγορία τοξικότητας I (LD_{50} σε αρουραίους μικρότερο από 50 mg/kg σωματικού βάρους). Για τα υπόλοιπα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα, το LD_{50} κυμαίνεται από 50 έως 500 mg/kg σωματικού βάρους, οπότε κατατάσσονται στην κατηγορία τοξικότητας II [NPIC, 2007].



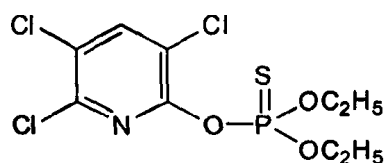
Parathion-methyl



Malathion



Diazinon



Chlorpyrifos

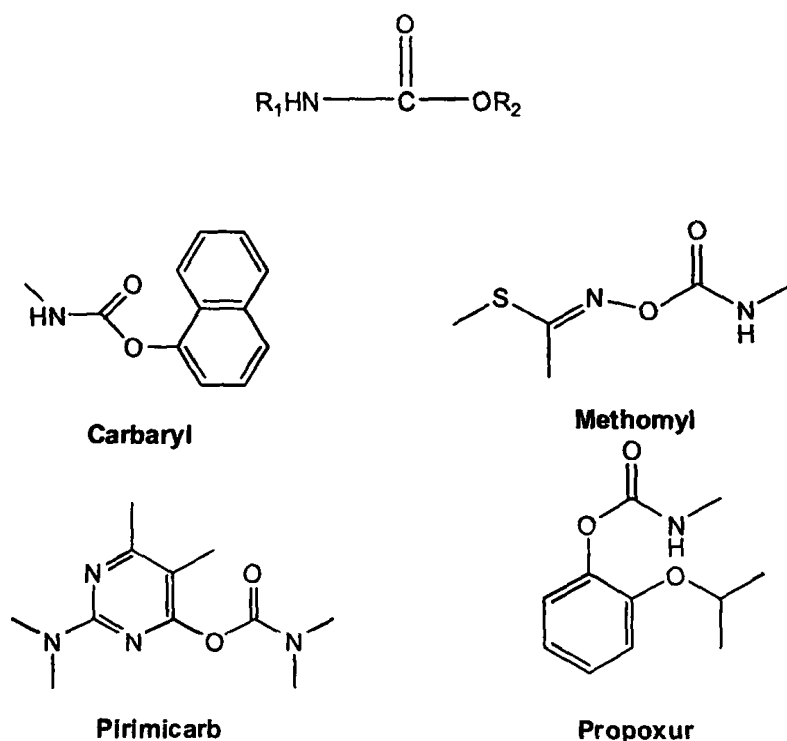
Σχήμα 1.5: Γενική μοριακή δομή των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων και χημικές δομές μερικών από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα.

Τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα επιδρούν στο νευρικό σύστημα των ζωντανών οργανισμών δεσμεύοντας το ένζυμο ακετυλο-χολινεστεράση. Η ακετυλο-χολινεστεράση φυσιολογικά συμμετέχει στην υδρόλυση του νευροδιαβιβαστή ακετυλο-χολίνη στις νευρικές συνάψεις των κυττάρων και με αυτό τον τρόπο τερματίζεται η μεταφορά του νευρικού παλμού. Στην περίπτωση που η ακετυλο-χολινεστεράση δεσμεύεται, η υδρόλυση της ακετυλοχολίνης περιορίζεται και έτσι συσσωρεύεται στο νευρικό σύστημα με αποτέλεσμα τη συνεχή αποστολή νευρικών παλμών προς τα όργανα του οργανισμού. Συνέπεια αυτού είναι η εμφάνιση σπασμών μέχρι και θάνατος του οργανισμού [WHO, 1986; Kamanyire and Karalliedde, 2004].

1.4.3.3 Καρβαμιδικά φυτοφάρμακα

Η κατηγορία των καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων περιλαμβάνει ενώσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα, μυκητοκτόνα και ζιζανιοκτόνα. Σε πολλές

περιπτώσεις, αντικατέστησαν τα χλωριωμένα εντομοκτόνα λόγω της μικρής υπολειμματικότητάς τους (υδρολύονται στο έδαφος και σε αλκαλικό περιβάλλον). Τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα είναι εστέρες ή οξίμες του καρβαμιδικού οξέος. Στο σχήμα 1.6 απεικονίζεται η γενική μοριακή δομή τους και οι κυριότεροι εκπρόσωποί τους. Ο υποκαταστάτης R_2 είναι αρωματική ή αλειφατική ομάδα. Στα καρβαμιδικά εντομοκτόνα ο υποκαταστάτης R_1 είναι μεθυλομάδα, στα ζιζανιοκτόνα αρωματική ομάδα και στα μυκητοκτόνα βενζιμιδαζόλιο [Baron, 1991].



Σχήμα 1.6: Γενική μοριακή δομή των καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων και χημικές δομές μερικών από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα.

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. Συγκεκριμένα, το aldicarb θεωρείται το πιο επικίνδυνο από όλα τα φυτοφάρμακα που έχουν κυκλοφορήσει μέχρι σήμερα, καθώς η τιμή LD_{50} για τους αρουραίους ισούται με 1 mg/kg σωματικού βάρους. Ακόμα, τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα είναι πολύ τοξικά τόσο για τις μέλισσες όσο και για τα ψάρια, μερικά δε απ' αυτά είναι πολύ τοξικά και για τον άνθρωπο [Machemer and Pickel, 1994, Αλμπάνης, 1997].

Η δράση τους ως εντομοκτόνα είναι παρόμοια με αυτή των οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων, δηλαδή δεσμεύουν το ένζυμο ακετυλοχολινεστεράση με αποτέλεσμα τη δημιουργία προβλημάτων στη λειτουργία του

νευρικού συστήματος, ενώ ως μυκητοκτόνα και ζιζανιοκτόνα έχουν διαφορετικούς μηχανισμούς δράσης. Η αναστολή της δράσης της ακετυλο-χολινεστεράσης από τα καρβαμιδικά φυτοφάρμακα είναι μικρής διάρκειας και αντιστρεπτό φαινόμενο, σε αντίθεση με την αναστολή της δράσης της από τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα που είναι μη αντιστρεπτό φαινόμενο. Αποτέλεσμα είναι η επαναλαμβανόμενη χορήγηση δόσεων καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων να μην προκαλεί αθροιστική δέσμευση της ακετυλο-χολινεστεράσης [Maroni et al., 2000].

1.4.3.4 Διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα

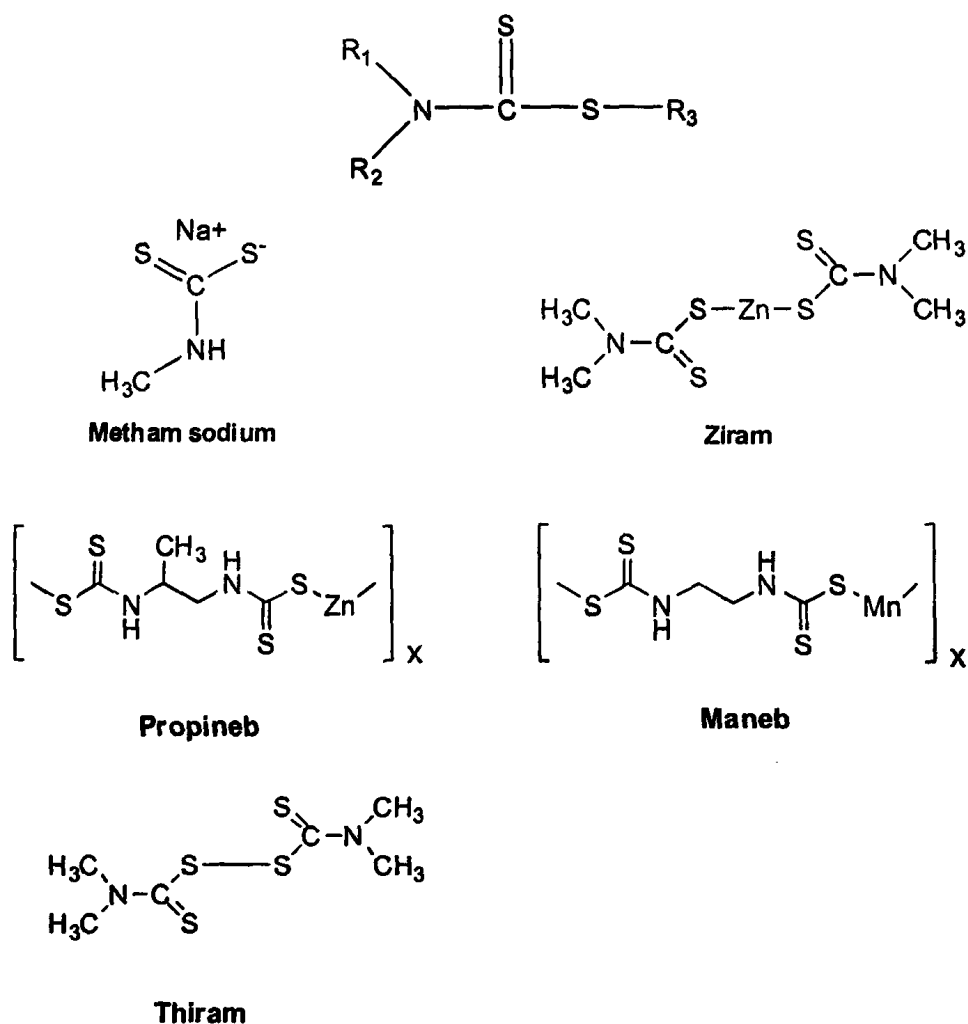
Τα διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται στη γεωργία κυρίως ως μυκητοκτόνα και σε μικρότερη έκταση ως εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα. Στη βιομηχανία ζάχαρης και χαρτιού χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση των μικροοργανισμών που αναπτύσσονται στα συστήματα ψύξης, ενώ στη βιομηχανία ελαστικού ως αντιοξειδωτικά και ως επιταχυντές του βουλκανισμού [Kumar Malik and Faubel, 1999]. Ακόμα λόγω των συμπλεκτικών-χηλικών ιδιοτήτων τους χρησιμοποιούνται στην κατεργασία των υδατικών αποβλήτων για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων [WHO, 1988]. Το disulfiram, το οποίο ανήκει στη συγκεκριμένη κατηγορία, αλλά δεν εφαρμόζεται στις καλλιέργειες, χρησιμοποιείται για τη θεραπεία του χρόνιου αλκοολισμού [Johnson et al., 1998].

Τα διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα είναι διθειούχα ανάλογα των καρβαμιδικών εστέρων (σχήμα 1.7). Ανάλογα με τον τύπο των αμινών, τα διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα χωρίζονται στις πέντε παρακάτω κατηγορίες [Van Lishaut and Schwack, 2000]:

- i. *N*-μεθυλοδιθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα (*N*-methyldithiocarbamate, MDTC), τα οποία περιέχουν πρωτοταγή αμίνη. Μοναδικός εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι το metham-sodium.
- ii. *N,N*-διμεθυλοδιθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα (*N,N*-dimethyl-dithiocarbamate, DMDTC), τα οποία περιέχουν δευτεροταγείς αμίνες. Κύριοι εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι το ziram και το ferbam.
- iii. Αιθυλενο-δισ-διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα (ethylenebis-dithiocarbamate, EBDTC), τα οποία περιέχουν αιθυλενοδιαμίνη. Εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι τα nabam, maneb, zineb, mancozeb και metiram.

iv. Προπυλενο-δισ-διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα (propylenebis-dithiocarbamate, PBDTC), τα οποία περιέχουν 1-μεθυλοαιθυλενοδιαμίνη και ο μοναδικός εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι το propineb.

v. Τετρα-αλκυλοθειουραμοδισουλφίδια (tetra-alkylthiouramdisulfides, TATD), τα οποία έχουν στο μόριό τους ένα δεσμό μεταξύ δύο ατόμων θείου. Μοναδικός εκπρόσωπος είναι το thiram.



Σχήμα 1.7: Γενική μοριακή δομή των διθειοκαρβαμιδικών φυτοφαρμάκων και χημικές δομές ορισμένων αντιπροσωπευτικών ενώσεων της κατηγορίας.

Τα διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα είναι ακίνδυνες ουσίες, με χαμηλή οξεία τοξικότητα και κατατάσσονται στις κατηγορίες τοξικότητας IV και V. Η υπολειμματικότητα των διθειοκαρβαμιδικών φυτοφαρμάκων είναι μικρή, διότι είναι ασταθείς ενώσεις παρουσία υγρασίας, φωτός και υψηλής θερμοκρασίας. Οι μεταβολίτες που παράγονται από τη διάσπασή τους, όπως ο διθειάνθρακας, η αιθυλενοθειουρία, η προπυλενοθειουρία και τα βαρέα μέταλλα (Mn, Zn) εμφανίζουν

μεγαλύτερη τοξικότητα από τις αρχικές μητρικές ενώσεις. Συγκεκριμένα, ο διθειάνθρακας, ο οποίος είναι κοινός μεταβολίτης για όλα τα διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα, όταν εισέρχεται στους ζωντανούς οργανισμούς, δημιουργεί διασταυρούμενες συνδέσεις με τις χαμηλού μοριακού βάρους πρωτεΐνες, που περιέχονται στα κύτταρα του νευρικού συστήματος, με αποτέλεσμα την εμφάνιση νευροτοξικότητας [Valentine et al., 1995]. Οι μεταβολίτες αιθυλενοθειουρία και προπυλενοθειουρία συσσωρεύονται στον θυρεοειδή αδένα με αποτέλεσμα την εμφάνιση καρκίνου του θυρεοειδούς [Graham et al., 1973; JMPR-731, 1985]. Πολλές μελέτες σε πειραματόζωα αποδεικνύουν ότι τα διθειοκαρβαμιδικά φυτοφάρμακα έχουν τερατογόνες, καρκινογόνες και μεταλλαξογόνες ιδιότητες [WHO, 1988].

1.4.3.5 Πυρεθροειδή 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. Συνήθως χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με κάποιο άλλο εντομοκτόνο (οργανοφωσφορικό, καρβαμιδικό) για μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. 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, 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.

Οι πυρεθρίνες και τα πυρεθροειδή είναι ενώσεις μέτριας τοξικότητας και κατατάσσονται στην κατηγορία τοξικότητας II, σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας [WHO, 1989, WHO, 1992]. Τα κύρια συμπτώματα δηλητηρίασης από

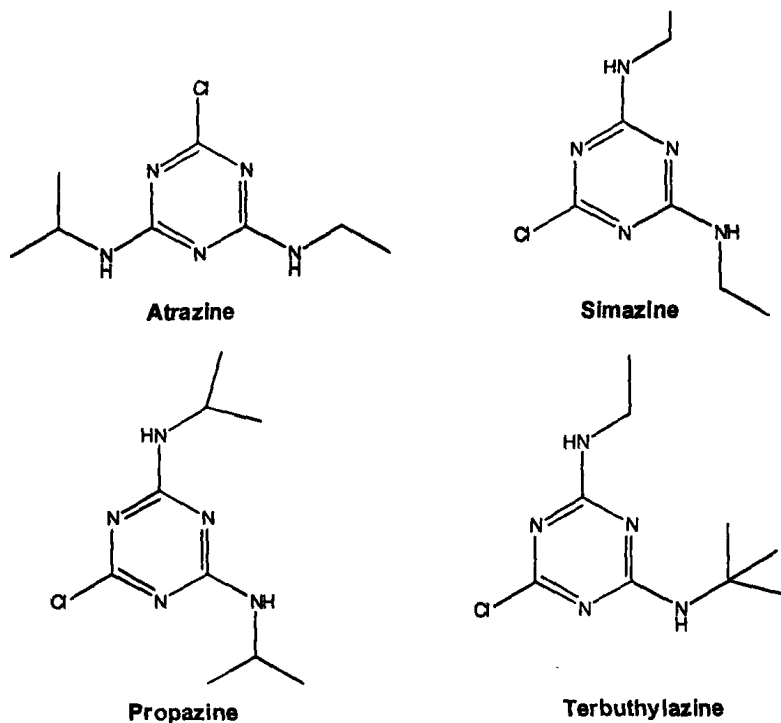
φυτοφάρμακα της πρώτης ομάδας των πυρεθροειδών είναι τρεμούλιασμα, ευερεθιστικότητα, σύγχυση, σπασμοί και σε σοβαρές περιπτώσεις παράλυση, ενώ από τις ενώσεις της δεύτερης ομάδας υπερβολική έκκριση σιέλου, υπερευαισθησία σε εξωτερικά ερεθίσματα και παράλυση. Οι ενώσεις και των δύο ομάδων δρουν στις μεμβράνες των νευρικών κυττάρων, κρατώντας ανοικτά τα κανάλια νατρίου με αποτέλεσμα τη συνεχή εισροή ιόντων νατρίου μέσα στο κύτταρο. Η συνεχής εισροή ιόντων νατρίου μέσα στο κύτταρο έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του θετικού δυναμικού της κυτταρικής μεμβράνης σε σχέση με το εξωκυτταρικό διάλυμα και τη διατάραξη της φυσιολογικής λειτουργία του κυττάρου. Το συγκεκριμένο φαινόμενο στη βιολογία ονομάζεται αποπόλωση (depolarization) των κυττάρων [Maroni et al., 2000].

1.4.3.6 Ενώσεις των χλωρο- και αμινο- τριαζινών

Οι τριαζίνες είναι ενώσεις, οι οποίες 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. Οι πιο σημαντικές ενώσεις αυτής της κατηγορίας, είναι οι atrazine, simazine, propazine και terbutylazine (σχήμα 1.8).

Από χημικής πλευράς, οι τριαζίνες ανήκουν στις αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις του αζώτου, υποκατεστημένες στις θέσεις 2, 4 και 6 του δακτυλίου. Σε υδατικά διαλύματα, οι τριαζίνες συμπεριφέρονται ως βάσεις και θεωρούνται από τις πιο ανθεκτικές δραστικές ουσίες φυτοφαρμάκων σε διεργασίες διάσπασης, όπως υδρόλυση, φωτόλυση και βιοδιάσπαση, με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται στα εδάφη και στα επιφανειακά και υπόγεια νερά.

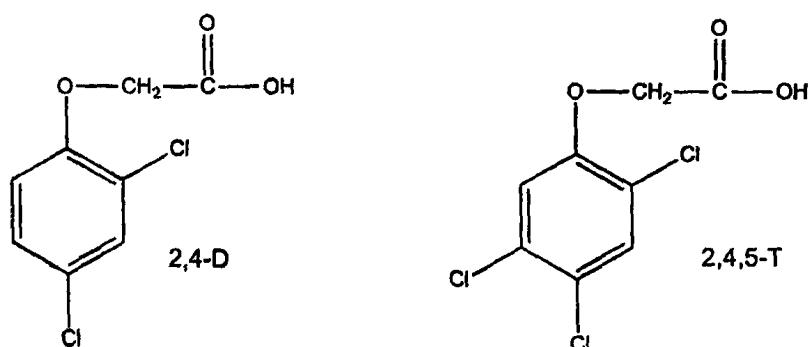
Οι ενώσεις που ανήκουν στην ομάδα των τριαζινών είναι μέτριας τοξικότητας και κατατάσσονται στην κατηγορία τοξικότητας III. Βραχυπρόθεσμη πρόσληψη ατραζίνης από αρουραίους προκαλεί προβλήματα στην καρδιά, στους πνεύμονες και στο ήπαρ, χαμηλή πίεση, μυϊκούς σπασμούς και βλάβη στα επινεφρίδια, ενώ η μακροπρόθεσμη έκθεση προκαλεί απώλεια βάρους, καρδιοαγγειακά προβλήματα, βλάβη στον αμφιβληστροειδή χιτώνα του οφθαλμού και καρκίνο [EPA, 2003]. Η ζιζανιοκτόνος δράση τους οφείλεται στο γεγονός ότι παρεμποδίζουν τη ροή των ηλεκτρονίων στο φωτοσύστημα II των χλωροπλαστών με αποτέλεσμα να σταματά η φωτοσύνθεση του φυτού [Ohki et al., 1999].



Σχήμα 1.8: Σημαντικότεροι εκπρόσωποι της κατηγορίας των τριαζινών.

1.4.3.7 Χλωροφαινόξυ- οξέα

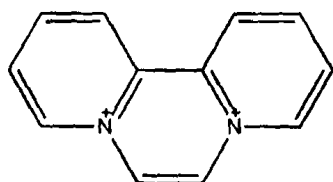
Τα ζιζανιοκτόνα της κατηγορίας αυτής εμφανίστηκαν στο τέλος του Β' Παγκοσμίου Πολέμου για τον έλεγχο των αγριόχορτων και των χαμόκλαδων και για την αποφύλλωση των δέντρων από την Υπηρεσία Στρατού των Η.Π.Α. [Manahan, S.E., 1994; Colin, 1995; Αλμπάνης, 2005]. Η βασική τους ουσία, η φαινόλη, απαντάται 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- Τ (2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid). Στο παρακάτω σχήμα παρατίθενται οι δομές των δυο κύριων χλωροφαινοξυ-οξέων.



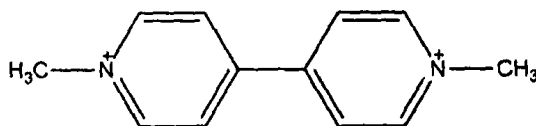
Σχήμα 1.9: Χημικές δομές των χλωροφαινόξυ- οξέων 2,4 – D και 2,4,5 – T.

1.4.3.8 Παράγωγα διπυριδιλίου

Τα φυτοφάρμακα της κατηγορίας αυτής περιέχουν δύο δακτυλίους πυριδίνης στο μόριό τους (σχήμα 1.10) και χρησιμοποιούνται ως ζιζανιοκτόνα [Colin, 1995; Ελευθεροχωρινός, 2002]. Σημαντικότεροι εκπρόσωποι είναι το Diquat, το Paraquat (φημισμένο λόγω της χρήσης του για την καταστροφή καλλιεργειών μαριχουάνας), το Chlormequat, το Morfamquat και το Difenzoquat [Κυριακόπουλος, 2005].



Diquat



Paraquat

Σχήμα 1.10: Χημικές δομές των φυτοφαρμάκων Diquat και Paraquat

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].

1.4.4 Τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

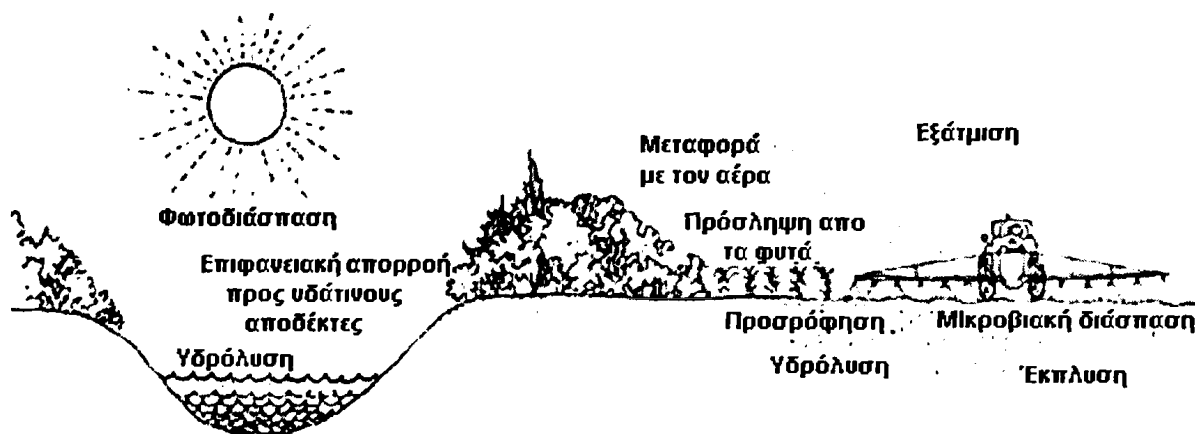
Τα φυτοφάρμακα, μετά την εφαρμογή τους στα φυτά ή στο έδαφος, υφίστανται μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών, όπως υδρόλυση, οξειδωση, διάσπαση, μεταφορά, εξάτμιση, ριζική πρόσληψη από τα φυτά κ.α. ενώ παράλληλα ρυπαίνουν την ατμόσφαιρα, το έδαφος, τα νερά των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών με αποτέλεσμα να εμφανίζονται σε επικίνδυνες συγκεντρώσεις στα τρόφιμα και τους ζωντανούς οργανισμούς [Αλμπάνης, 2005].

Γενικά, οι περιβαλλοντικές διεργασίες από τις οποίες εξαρτάται η συμπεριφορά και η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες [Gavrilescu, 2005]:

I. **Διεργασίες μεταφοράς.** Με τις διεργασίες μεταφοράς τα φυτοφάρμακα απομακρύνονται από το σημείο εφαρμογής και κατανέμονται στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, στο χώμα, στα ιζήματα και στην ατμόσφαιρα. Οι διεργασίες μεταφοράς των φυτοφαρμάκων περιλαμβάνουν μεταφορά με τον αέρα, εξάτμιση, έκπλυση, επιφανειακή απορροή, προσρόφηση και πρόσληψη από τα φυτά.

II. **Διεργασίες διάσπασης.** Με τις διεργασίες αυτές τα φυτοφάρμακα μετατρέπονται σε απλούστερες ενώσεις, οι οποίες ονομάζονται μεταβολίτες ή προϊόντα διάσπασης, ή αποικοδομούνται πλήρως προς ανόργανες ενώσεις. Οι διεργασίες διάσπασης των φυτοφαρμάκων περιλαμβάνουν τη φωτοδιάσπαση, την υδρόλυση και τη μικροβιακή διάσπαση.

Οι κυριότερες διεργασίες μεταφοράς και διάσπασης των φυτοφαρμάκων, από τις οποίες εξαρτάται η τύχη τους στο περιβάλλον, απεικονίζονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1.11: Σχηματική παρουσίαση της τύχης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον σύμφωνα με τις βασικές διεργασίες μεταφοράς και διάσπασής τους.

1.4.5 Διεργασίες μεταφοράς φυτοφαρμάκων

1.4.5.1 Εξάτμιση

Η μεταφορά ενός φυτοφαρμάκου από το έδαφος, τα φυτά ή το νερό στον αέρα γίνεται κατά κύριο λόγο με την εξάτμιση (volatilization). Η τάση μετάβασης ενός φυτοφαρμάκου στην αέρια φάση εξαρτάται από τη σταθερά του Henry (H), η οποία ορίζεται ως ο λόγος της τάσης ατμών του φυτοφαρμάκου προς τη διαλυτότητά του



στο νερό. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς του Henry τόσο πιο πτητικό είναι το φυτοφάρμακο. Σημαντικό ρόλο σε αυτή τη διεργασία μεταφοράς διαδραματίζουν και διάφοροι περιβαλλοντικοί παράγοντες, όπως η υψηλή θερμοκρασία, η χαμηλή υγρασία και η ταχύτητα του αέρα. Η απώλεια των φυτοφαρμάκων προς την ατμόσφαιρα λόγω εξάτμισης είναι πολύ σημαντική και μπορεί να φτάσει μέχρι και το 90 % για φυτοφάρμακα με μεγάλη πτητικότητα [Κάζος 2009].

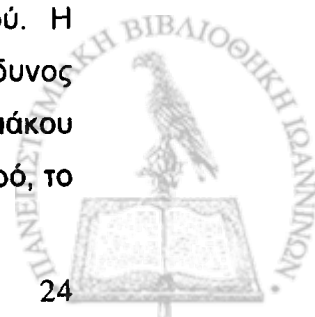
1.4.5.2 Μεταφορά με τον αέρα

Η παράσυρση (spray drift) των σχηματιζόμενων σταγονιδίων του φυτοφαρμάκου από τον αέρα, κατά τη διάρκεια εφαρμογής του, παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην απόσταση που μπορούν να διανύσουν τα φυτοφάρμακα από το σημείο εφαρμογής τους. Οι κυριότερες παράμετροι από τις οποίες εξαρτάται η μεταφορά των φυτοφαρμάκων με τον αέρα είναι το μέγεθος των σχηματιζόμενων σταγονιδίων, η ταχύτητα του ανέμου και η απόσταση του ακροφυσίου του ψεκαστικού συστήματος από τα φυτά ή το έδαφος (όσο μεγαλύτερη είναι η απόσταση, τόσο μεγαλύτερο είναι το ποσοστό των σταγονιδίων που μπορούν να παρασυρθούν από τον άνεμο). Το σημαντικότερο πρόβλημα, το οποίο δημιουργείται από τη μεταφορά των φυτοφαρμάκων με τον αέρα, είναι ο κίνδυνος που ελλοχεύει για τους ανθρώπους και τα ζώα που ζουν στην περιοχή [Κάζος, 2009].

Η μεταφορά των φυτοφαρμάκων με τον αέρα εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το μέγεθος των παραγόμενων σταγονιδίων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [Plimmer, 1990; Majewski and Capel, 1995; Huskes and Levsen, 1997] εάν τα παραγόμενα σταγονίδια του φυτοφαρμάκου κατά τη διάρκεια του ψεκασμού έχουν διάμετρο μικρότερη από 150 μm είναι δυνατόν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις πριν κατακαθίσουν. Γι' αυτό το λόγο τα σύγχρονα συστήματα ψεκασμού κατασκευάζονται με τέτοιο τρόπο ώστε να παράγουν σταγονίδια μεγάλης διαμέτρου ($>150 \mu\text{m}$) και να αποφεύγεται έτσι η μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις.

1.4.5.3 Έκπλυση

Η έκπλυση (leaching) είναι το φαινόμενο της μεταφοράς ενός φυτοφαρμάκου προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους υπό την επίδραση του νερού. Η συγκεκριμένη διεργασία παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον γιατί υπάρχει κίνδυνος ρύπανσης του υδροφόρου ορίζοντα. Ο βαθμός έκπλυσης ενός φυτοφαρμάκου εξαρτάται τόσο από τις χημικές του ιδιότητες (κυρίως τη διαλυτότητά του στο νερό, το



συντελεστή προσρόφησης της ουσίας στην οργανική ύλη του εδάφους, K_{oc} και την ανθεκτικότητά του στη διάσπαση) όσο και από τις υδραυλικές και φυσικοχημικές ιδιότητες του εδάφους (διαπερατότητα, κλίση, pH, ποσοστό της περιεχόμενης οργανικής ύλης). Επιπλέον παράμετροι, όπως η συχνότητα και η ένταση της βροχόπτωσης καθώς και ο τρόπος και η συχνότητα άρδευσης, παίζουν σημαντικό ρόλο στην έκπλυση των φυτοφαρμάκων. Γενικά, φυτοφάρμακα με μικρή διαλυτότητα στο νερό και μεγάλη ικανότητα προσρόφησης στην οργανική ύλη του εδάφους έχουν μικρό βαθμό έκπλυσης και παραμένουν στα ανώτερα στρώματα του εδάφους ενώ φυτοφάρμακα ανθεκτικά στη διάσπαση εμφανίζουν μεγάλο βαθμό έκπλυσης γιατί παραμένουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στο έδαφος. Επίσης, η έκπλυση είναι μεγαλύτερη στα αμμώδη εδάφη, τα οποία χαρακτηρίζονται από χαλαρή δομή και μεγάλη διαπερατότητα, σε αντίθεση με τα αργιλώδη, τα οποία είναι πιο συνεκτικά και έχουν μικρότερη διαπερατότητα [Gavrilescu, 2005].

1.4.5.4 Επιφανειακή απορροή

Με τον όρο επιφανειακή απορροή εννοείται η μεταφορά του νερού από τις καλλιέργειες δια μέσου φυσικών υδατορευμάτων προς τους υδάτινους αποδέκτες με την επίδραση της βαρύτητας. Τα φυτοφάρμακα, τα οποία βρίσκονται διαλυμένα στο νερό ή προσροφημένα σε συστατικά του εδάφους, παρασύρονται από το νερό και απομακρύνονται από την περιοχή της εφαρμογής τους. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να εμφανιστεί και στην περίπτωση που ένα χωράφι αρδεύεται με μεγαλύτερο ρυθμό από αυτόν που μπορεί να απορροφήσει το έδαφος. Το μέγεθος της επιφανειακής απορροής εξαρτάται από τη διαλυτότητα του φυτοφαρμάκου στο νερό, τη συχνότητα, την ένταση και τη χρονική διάρκεια των βροχοπτώσεων, τη συχνότητα άρδευσης, το είδος της καλλιέργειας και τον τύπο και την κλίση του εδάφους [Κάζος, 2009].

Ένας τρόπος ελάττωσης της επιφανειακής απορροής είναι η αποφυγή εφαρμογής φυτοφαρμάκων σε περιόδους έντονων βροχοπτώσεων καθώς επίσης και η χρήση ουσιών, οι οποίες έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό [Reichenberger et al., 2007]. Η επιφανειακή απορροή μπορεί επίσης να περιοριστεί χρησιμοποιώντας κατάλληλη μέθοδο για την άρδευση της καλλιεργούμενης έκτασης. Για παράδειγμα, η επιφανειακή άρδευση με αυλάκια ή παράλληλες λωρίδες θα πρέπει να αποφεύγεται γιατί, εκτός της απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων λόγω επιφανειακής απορροής, προκαλεί και έκπλυση των θρεπτικών συστατικών του εδάφους, μεγάλη κατανάλωση νερού και ανομοιόμορφο πότισμα. Στην περίπτωση εδαφών με κλίση 2 έως 3 % έχουμε μεγάλες απώλειες νερού από επιφανειακή απορροή. Μείωση της επιφανειακής απορροής επιτυγχάνεται με την τεχνητή βροχή, γιατί με το σύστημα

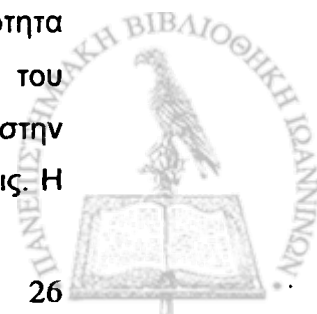


αυτό το νερό εφαρμόζεται σε όλο το χωράφι ομοιόμορφα. Ο ρυθμός με τον οποίο πρέπει να γίνεται η άρδευση πρέπει να είναι ίδιος με το ρυθμό που το έδαφος απορροφά το νερό ώστε να μην έχουμε επιφανειακή απορροή. Ένας άλλος τρόπος μείωσης της επιφανειακής απορροής είναι η άρδευση με σταγόνες. Η άρδευση με σταγόνες εφαρμόζεται σε μέρος του εδάφους και συγκεκριμένα στην περιοχή του ριζικού συστήματος του φυτού. Η παροχή του νερού από τους σταλακτήρες είναι πολύ μικρή, 2 έως 3 λίτρα την ώρα, με αποτέλεσμα όλη η ποσότητα του νερού να απορροφάται από το έδαφος και να μην απορρέει επιφανειακά. Δεδομένου ότι η άρδευση επαναλαμβάνεται καθημερινά για 2 έως 3 ώρες, ώστε να αναπληρώνεται το νερό που εξατμίζεται, δεν υπάρχουν απώλειες νερού από βαθιά διήθηση [Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2003].

1.4.5.5 Πρόσληψη από τα φυτά

Ένα ποσοστό του εφαρμοζόμενου φυτοφαρμάκου σε μία καλλιέργεια προσροφάται από τα φυτά μέσω του φυλλώματος και του ριζικού τους συστήματος [Inoue et al., 1998; Pfafflin and Ziegler, 2006; Wang and Liu, 2007]. Επειδή η συγκεκριμένη διεργασία είναι αρκετά περίπλοκη και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι συνεισφέρουν και στη διάσπαση του φυτοφαρμάκου (θερμοκρασία, υγρασία, pH, περιεχόμενη οργανική ύλη και μικροοργανισμοί του εδάφους) είναι δύσκολο να εκτιμηθεί η ακριβής ποσότητα του φυτοφαρμάκου που προσλαμβάνεται από τα φυτά. Μετά την πρόσληψή τους από τα φυτά, τα φυτοφάρμακα μπορεί να διασπαστούν παράγοντας μεταβολίτες, οι οποίοι πολλές φορές είναι περισσότερο τοξικοί από τις αρχικές μητρικές ουσίες ή να παραμείνουν αδιάσπαστα. Η πρόσληψη των φυτοφαρμάκων από τα φύλλα του φυτού εξαρτάται από πολλές παραμέτρους, όπως την επιφάνεια και τα χαρακτηριστικά τους, την ποσότητα και τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εφαρμοζόμενων φυτοφαρμάκων και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, ενώ η πρόσληψη από τις ρίζες του φυτού εξαρτάται από τη διαλυτότητα των φυτοφαρμάκων στο νερό και τη διαπερατότητα της μεμβράνης των επιφανειακών κυττάρων από τα μόρια του φυτοφαρμάκου [Sicbaldi et al., 1997].

Η πρόσληψη των φυτοφαρμάκων από τα φυτά παίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά τους, μέσω της τροφικής αλυσίδας, στα ζώα και τελικά στον άνθρωπο, γεγονός που είναι ανεπιθύμητο, λόγω των τοξικών επιδράσεων των φυτοφαρμάκων στους ζωντανούς οργανισμούς. Αντίθετα, σε ορισμένες περιπτώσεις η ικανότητα πρόσληψης φυτοφαρμάκων από τα φυτά χρησιμοποιείται προς όφελος του ανθρώπου και του περιβάλλοντος. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται στην απορρύπανση εδαφών, που περιέχουν φυτοφάρμακα σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Η



τεχνική είναι ευρέως γνωστή ως *φυτοαποικοδόμιση* (phytoremediation) [Wilson et al., 1999].

1.4.6 Διεργασίες διάσπασης των φυτοφαρμάκων

Τα φυτοφάρμακα στο περιβάλλον, όπως όλες οι οργανικές ενώσεις, διασπώνται με την επίδραση διαφόρων περιβαλλοντικών παραγόντων. Οι κυριότερες διεργασίες διάσπασης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον είναι η φωτοδιάσπαση ή φωτόλυση, η μικροβιακή διάσπαση και η υδρόλυση.

1.4.6.1 Φωτοδιάσπαση ή φωτόλυση

Η φωτοδιάσπαση ή φωτόλυση (photodegradation or photolysis) αναφέρεται στην αποικοδόμηση των φυτοφαρμάκων με την επίδραση του ηλιακού φωτός και μπορεί να συμβεί σε φυτοφάρμακα που βρίσκονται στην ατμόσφαιρα, στα επιφανειακά νερά, στα φύλλα των φυτών ή στην επιφάνεια του εδάφους. Η φωτόλυση των φυτοφαρμάκων μπορεί να είναι άμεση ή έμμεση. Κατά την άμεση φωτόλυση, το μόριο απορροφά ενέργεια ($\lambda=290-400$ nm) με τη μορφή φωτονίων, διεγείρεται και στη συνέχεια ακολουθούν χημικές αντιδράσεις διάσπασης, οι οποίες εξαρτώνται από τη δομή του μορίου. Αντίθετα, στην έμμεση φωτόλυση, η οποία είναι και η πιο συνηθισμένη διαδικασία φωτοδιάσπασης στο περιβάλλον, το ηλιακό φως δεν απορροφάται ευθέως από τα φυτοφάρμακα αλλά από άλλες ενώσεις, οι οποίες ονομάζονται φωτοευαισθητοποιητές και οι οποίες είτε αντιδρούν άμεσα με τα μόρια του φυτοφαρμάκου είτε παράγουν δραστικά ενδιάμεσα, όπως ελεύθερες ρίζες οξυγόνου, υδροξυλίου ή υπεροξειδίου, που αντιδρούν με τα φυτοφάρμακα [Racke et al., 1997]. Η ταχύτητα της φωτοδιάσπασης εξαρτάται από την ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση των χημικών δεσμών του μορίου, την ένταση του φωτός και κυρίως από την παρουσία των φωτοευαισθητοποιητών, που καθιστούν εφικτή την έμμεση φωτόλυση.

Η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του εδάφους, καθώς επίσης και ο ρυθμός της εξαρτάται από την περιεχόμενη οργανική ύλη και από το χρόνο έκθεσης των φυτοφαρμάκων στο ηλιακό φως. Στα επιφανειακά νερά ο ρυθμός της φωτοδιάσπασης εξαρτάται από το βάθος, τη θολερότητα και την αλατότητα του νερού, όπως επίσης και από την παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων, που ενδεχομένως απορροφούν ακτινοβολία. Για νερά μέτριας θολερότητας, η ένταση της ακτινοβολίας με μήκος κύματος μικρότερο από 380 nm εξασθενεί πλήρως μετά από βάθος 1-2 m, σε αντίθεση με τα πολύ καθαρά νερά, που η ένταση της

ακτινοβολίας μειώνεται στο 90 % σε βάθος 20 m [Sakkas et al, 2006]. Στην ατμόσφαιρα, η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων είναι έμμεση και εξαρτάται κυρίως από την παρουσία ελευθέρων ριζών υδροξυλίου, OH[·] και, σε μικρότερο βαθμό, από την παρουσία άλλων ριζών, όπως HO₂[·] και NO₃[·] και μορίων όζοντος [Klöpffer, 1992; Unsworth, et al., 1999].

1.4.6.2 Μικροβιακή διάσπαση

Η μικροβιακή διάσπαση (microbial breakdown) είναι το αποτέλεσμα του μεταβολισμού των φυτοφαρμάκων από μικροοργανισμούς και αποτελεί την κύρια αιτία της αποδόμησής τους στο έδαφος [Waldman and Shevah, 1993]. Το φαινόμενο λαμβάνει χώρα όταν οι μύκητες, τα βακτήρια και άλλοι μικροοργανισμοί του εδάφους χρησιμοποιούν τα φυτοφάρμακα ως πηγή άνθρακα και ενέργειας ή καταναλώνουν τα μόρια των φυτοφαρμάκων μαζί με άλλες πηγές τροφής. Εκτιμάται, ότι σε ένα γραμμάριο χώματος περιέχονται 5000 έως 7000 διαφορετικά είδη βακτηρίων. Ο πληθυσμός των βακτηρίων σε ένα γραμμάριο χώματος ξεπερνά τα εκατό εκατομμύρια, ενώ ο πληθυσμός των αποικιών των μυκητών είναι περίπου δέκα χιλιάδες. Οι παράγοντες, οι οποίοι επιδρούν στη μικροβιακή διάσπαση των φυτοφαρμάκων, είναι η υγρασία, η περιεχόμενη οργανική ύλη του έδαφος, η θερμοκρασία, το pH, το είδος του μικροοργανισμού (αναερόβιος ή αερόβιος). Η μικροβιακή δραστηριότητα είναι αυξημένη σε θερμά και υγρά εδάφη, τα οποία έχουν ουδέτερο pH. Από μελέτες προκύπτει ότι για τη διάσπαση των φυτοφαρμάκων πολλές φορές συνεργάζονται διάφορα είδη μικροοργανισμών [Κάζος, 2009].

Η μικροβιακή διάσπαση των φυτοφαρμάκων χρησιμοποιείται για την απορρύπανση εδαφών και αποτελεί έναν απλό, οικονομικό και κυρίως φιλικό προς το περιβάλλον τρόπο απορρύπανσης εδαφών σε σύγκριση με τις συμβατικές μεθόδους. Η συγκεκριμένη τεχνική είναι γνωστή ως βιοδιάσπαση (bioremediation). Ο ακριβής μηχανισμός μεταβολισμού των φυτοφαρμάκων από τους μικροοργανισμούς δεν έχει κατανοηθεί πλήρως. Η πιθανότερη εξήγηση είναι ότι οι μικροοργανισμοί τροποποιούν το γενετικό τους υλικό ώστε να δημιουργήσουν κατάλληλους βιοχημικούς μηχανισμούς απαραίτητους για το μεταβολισμό των μορίων των φυτοφαρμάκων. Μετά την πρόσληψη των φυτοφαρμάκων από τους μικροοργανισμούς, ο μεταβολισμός τους ξεκινάει με τη διάσπασή τους από εξειδικευμένα ένζυμα. Στην περίπτωση που ο μικροοργανισμός δεν έχει αναπτύξει τα κατάλληλα ένζυμα, ο μεταβολισμός των φυτοφαρμάκων προχωράει με αργούς ρυθμούς ή δεν πραγματοποιείται καθόλου [Gavrillescu, 2005].

1.4.6.3 Υδρόλυση

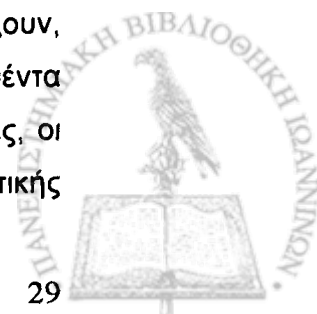
Η υδρόλυση (hydrolysis) είναι μια χημική αντίδραση κατά την οποία συμβαίνει διάσπαση των χημικών δεσμών ενός μορίου λόγω της αντίδρασής του με το νερό. Οι αντιδράσεις υδρόλυσης συνήθως καταλύονται από την παρουσία υδρογονοκατιόντων και γι' αυτό το λόγο εξαρτώνται άμεσα από το pH. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την υδρόλυση είναι η θερμοκρασία και η παρουσία μεταλλικών ιόντων, τα οποία δρουν καταλυτικά [Gavrilescu, 2005]. Στην περίπτωση της υδρόλυσης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος η διεργασία εξαρτάται επιπλέον από την υγρασία, την περιεχόμενη οργανική ύλη και την παρουσία μεταλλικών ιόντων. Η προσρόφηση ενός φυτοφαρμάκου στην οργανική ύλη μπορεί να μειώσει σημαντικά το ρυθμό υδρόλυσής του σε σχέση με αυτόν σε διάλυμα. Σχεδόν όλες οι κατηγορίες των φυτοφαρμάκων υφίστανται υδρολυτική διάσπαση με χρόνους ημιζωής που ποικίλουν από μερικά λεπτά (εστέρες του φωσφορικού οξέος) μέχρι πολλούς μήνες (αμίδια) [Yaron et al., 1985].

1.5 Επιπτώσεις της χρήσης φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

1.5.1 Αγροτικά προϊόντα

Η παρουσία μη αποδεκτών υπολειμματικών συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε αγροτικά προϊόντα φυτικής ή ζωικής προέλευσης, έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία καταναλωτών και αγροτικών ζώων. Ο κίνδυνος εξαρτάται κυρίως από τις ιδιότητες του φυτοφάρμακου (οξεία, υποχρόνια και χρόνια τοξικότητα) και από το επίπεδο των υπολειμματικών συγκεντρώσεων στα τρόφιμα και τις διατροφικές συνήθειες των πληθυσμών.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Τροφίμων (FAO) και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO), έχουν θεσπίσει οριακές τιμές για υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων στα νωπά φυτικά και ζωικά προϊόντα. Για την προστασία της ανθρώπινης υγείας, οι προηγμένες χώρες γενικά, έχουν καθορίσει σε εθνικό επίπεδο "Μέγιστα Όρια Υπολειμμάτων" (MRLs) στα διάφορα γεωργικά προϊόντα και έχουν θέσει σε ισχύ νομοθετικά μέτρα. Με αυτά, ορίζεται ότι, εγχώρια ή εισαγόμενα γεωργικά προϊόντα, δεν επιτρέπεται να τεθούν σε κυκλοφορία, εάν οι δειγματοληπτικοί έλεγχοι δείξουν, ότι η περιεκτικότητά τους σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων υπερβαίνει τα θεσπισθέντα όρια [Πολυράκης, 2003]. Ο καθορισμός των MRLs βασίζεται σε εκτενείς μελέτες, οι οποίες διεξάγονται σύμφωνα με τους κανόνες της Ορθής Εργαστηριακής Πρακτικής



(GLP – *Good Laboratory Practice*) και της Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (GAP – *Good Agricultural Practice*). Ο έλεγχος για την τήρηση των ορίων αυτών είναι ζωτικής σημασίας τόσο για τη δημόσια υγεία όσο και για την οικονομία των κρατών, η οποία στηρίζεται στα γεωργοκτηνοτροφικά προϊόντα.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται ενδεικτικά, τα όρια υπολειμμάτων μιας σειράς φυτοφαρμάκων, τα οποία χρησιμοποιούνται με μεγάλη συχνότητα και σε μεγάλες ποσότητες, τόσο εγχώρια όσο και σε παγκόσμιο επίπεδο

Πίνακας 1.2: Ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση φυτοφαρμάκων σε ζωικά και φυτικά προϊόντα σύμφωνα με τους οργανισμούς FAO και WHO [WHO, 1990].

Ανώτατη αποδεκτή συγκ/ση Acephate		Ανώτατη αποδεκτή συγκ/ση Aldicarb	
Προϊόν	Συγκέντρωση (mg/Kg)	Προϊόν	Συγκέντρωση (mg/Kg)
Αυγά	0,1	Αραβόσιτος	0,05
Βαμβάκι (σπόροι)	2,0	Γάλα	0,01
Κρέας βοοειδών	0,1	Καρύδια	1,0
Γάλα	0,1	Καφές (κόκκοι)	0,1
Μαρούλι	5,0	Κίτρα	0,2
Παντζάρια (βολβός)	0,1	Κρέας	0,01
Παντζάρια (φύλλα)	10,0	Κρεμμύδια (βολβοί)	0,1
Πατάτες	0,5	Κριθάρι	0,02
Πουλερικά	0,1	Λάχανο	0,1
Τομάτα	0,5	Μπανάνες	0,5
Κρέας χοιρινό	0,1	Σιτάρι	0,02
		Σταφύλια	0,2

Ανώτατη αποδεκτή συγκ/ση Aldrin και Dieldrin			
Προϊόν	Συγκέντρωση (mg/Kg)	Προϊόν	Συγκέντρωση (mg/Kg)
Αυγά	0,1	Λαχανικά (πλατύφυλλα)	0,05
Γάλα	0,006	Λαχανικά (ριζώδη)	0,1
Δημητριακά	0,02	Όσπρια	0,05
Κίτρα	0,05	Πουλερικά	0,2
Λαχανικά (βολβοί)	0,05		

Ανώτατη αποδεκτή συγκέντρωση Carbofuran			
Προϊόν	Συγκέντρωση (mg/Kg)	Προϊόν	Συγκέντρωση (mg/Kg)
Αραβόσιτος	0,1	Κριθάρι	0,1
Αρνί (λίπος)	0,05	Λαχανάκια	2,0
Αχλάδια	0,1	Μαρούλι	0,1
Βοειδή (λίπος)	0,05	Μπανάνες	0,1
Γάλα	0,05	Παντζάρια	0,1
Εντόσθια	0,05	Πατάτες	0,5
Ζαχαρότευτλο	0,1	Ροδάκινα	0,1
Καρότα	0,5	Ρύζι	0,2
Κουνουπίδι	0,2	Σιτάρι	0,1
Κρέας	0,05	Τομάτα	0,1
Κρεμμύδι (βολβός)	0,1	Φράουλες	0,1

1.5.2 Έδαφος

Τα φυτοφάρμακα βρίσκονται στο έδαφος είτε από άμεση εφαρμογή τους σε αυτό, είτε έμμεσα μετά από ψεκασμούς σε καλλιέργειες. Σχετικές μελέτες έχουν δείξει ότι το ποσοστό του φυτοφάρμακου το οποίο φθάνει μετά τον ψεκασμό μιας καλλιέργειας στο έδαφος συχνά είναι υψηλό και μπορεί να ανέρχεται στο 60-70% της εφαρμοζόμενης ποσότητας [Beasley et al., 1983].

Τα μόρια των φυτοφαρμάκων μπορούν να απομακρυνθούν από το έδαφος, είτε αναλλοίωτα με φυσικοχημικές διεργασίες (προσρόφηση, έκπλυση, εξάτμιση ή απορρόφηση από τα φυτά), είτε αφού διασπαστούν με χημικές, φωτοχημικές ή μικροβιακές διεργασίες. Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο έδαφος εξαρτάται τόσο από τις ιδιότητες του ίδιου του φυτοφάρμακου όσο και από αυτές του εδάφους-κυρίως την περιεκτικότητά του σε οργανική ουσία. Οι τρεις κύριοι παράγοντες που καθορίζουν τη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στο έδαφος είναι η χρόνος παραμονής, η προσρόφηση και η τάση ατμών στην επιφάνεια του εδάφους [Baker, 1992].

Τα φυτοφάρμακα προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στους μικροοργανισμούς του εδάφους και γενικότερα σε πανίδα και χλωρίδα που δεν αποτελούν «στόχο» του φυτοφάρμακου. Υπάρχουν αρκετές αποδείξεις ότι, τα μόρια των παρασιτοκτόνων καθώς και των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων, διατηρούνται στο έδαφος και στο νερό για αρκετά χρόνια. Για παράδειγμα, έχουν βρεθεί εδάφη τα οποία περιέχουν μέχρι 2 κιλά DDT/στρέμμα, αρκετά χρόνια μετά την τελευταία χρήση του [Αλμπάνης, 1990]. Επίσης, επιστημονικές μελέτες, αποδεικνύουν την ύπαρξή τους σε θαλάσσια και σε ιζήματα ποταμών και λιμνών [Sapozhnikova et al., 2004; Okumura and Nishikawa, 1995; Cotter et al., 1996; Covaci et al., 2002].

Ένα άλλο πρόβλημα, το οποίο προκύπτει από τη μεγάλη αντοχή των φυτοφαρμάκων στο έδαφος, είναι η ανάπτυξη φυτο-τοξικότητας των εδαφών, με αποτέλεσμα τη μείωση της γονιμότητάς τους και τη δυσκολία εναλλαγής των καλλιεργειών για χρόνια. Το γεγονός αυτό, προκαλεί μείωση της παραγωγής, αύξηση του κόστους των καλλιεργειών (λόγω αυξημένης χρήσης λιπασμάτων) και κακή ποιότητα των γεωργικών προϊόντων [Πέτσας, 2006].

1.5.3 Επιφανειακά και υπόγεια νερά

Οι κυριότεροι τρόποι με τους οποίους τα φυτοφάρμακα εισέρχονται στα επιφανειακά υδατοσυστήματα, είναι: α) με το νερό της επιφανειακής και ημιυπόγειας απορροής από αγρούς ή άλλους χώρους (δρόμους, πεζοδρόμια κ.τ.λ.), β) με τη στράγγιση (drainage) του νερού της άρδευσης και της βροχής, γ) με τη μεταφορά των σταγονιδίων ψεκασμού (spray drift) και την ανακατανομή τους στην επιφάνεια της



γης με τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα (αιωρούμενα σωματίδια, βροχή, χιόνι, ομίχλη κ.λ.π.) και δ) με την άμεση εφαρμογή τους στα επιφανειακά υδατοσυστήματα για την καταπολέμηση επιβλαβών για τον άνθρωπο και τις καλλιέργειες υδρόβιων οργανισμών.

Στα υπόγεια ύδατα οι κυριότεροι τρόποι εισόδου των φυτοφαρμάκων είναι: α) με την κατακόρυφη στράγγιση (leaching) νερού από το έδαφος, β) με την απ' ευθείας τροφοδοσία υπόγειων νερών από επιφανειακά νερά και γ) με την "προτιμώμενη ροή" (preferential flow) επιφανειακών νερών προς τα υπόγεια. Επειδή τα περισσότερα φυτοφάρμακα είναι κυρίως υδρόφοβες χημικές ενώσεις, μέσα σε ένα υδατικό περιβάλλον μετακινούνται συνήθως προσροφημένα πάνω σε στερεά σωματίδια. Έτσι, ανεξάρτητα με το πώς θα καταλήξουν σε ένα υδάτινο σύστημα, θα είναι είτε προσροφημένα πάνω σε αιωρούμενα σωματίδια, ή θα κατανεμηθούν μεταξύ νερού-αιωρούμενων σωματιδίων και πυθμένος. Για το λόγο αυτό, ο πυθμένας, λειτουργεί και ως "αποθήκη" μελλοντικής εισόδου και ρύπανσης του νερού από φυτοφάρμακα.

Η ρύπανση των υπόγειων νερών συνδέεται με τη ρύπανση των επιφανειακών νερών, του εδάφους και του αέρα. Σημειωτέο ότι, οι χημικές ουσίες οι οποίες καταλήγουν στα υπόγεια νερά, δεν αποδομούνται εύκολα, λόγω χαμηλών θερμοκρασιών και απουσίας οξυγόνου και μικροβιακών αποδομητών στο περιβάλλον του υπόγειου υδροφορέα.

Σύμφωνα με την USEPA, τα προτεινόμενα όρια συγκεντρώσεων (σε $\mu\text{g/l}$) για την ποιότητα διαφόρων τύπων νερών, για επιλεγμένα φυτοφάρμακα, παρατίθενται στον πίνακα 1.3 [Μπαρέλος, 2006].

Πίνακας 1.3: Προτεινόμενα όρια συγκεντρώσεων για την ποιότητα διαφόρων τύπων νερών από την USEPA.

Φυτοφάρμακο (συγκεντρώσεις σε µg/l)	Γλυκό νερό		Θαλασσινό νερό	
	Οξεία έκθεση	Χρόνια έκθεση	Οξεία έκθεση	Χρόνια έκθεση
Aldrin	3,0	*	1,3	*
γ-HCH	0,95	*	0,16	*
Chlordane	2,4	0,0043	0,09	0,004
DDT	1,1	0,001	0,13	0,001
Dieldrin	0,24	0,056	0,71	0,0019
Endosulfan-I	0,22	0,056	0,034	0,0087
Endosulfan-II	0,22	0,056	0,034	0,0087
Endrin	0,086	0,036	0,037	0,0023
Heptachlor	0,52	0,0038	0,053	0,0036
Heptachlor Epoxide	0,52	0,0038	0,053	0,0036
Malathion	*	0,1	*	0,1
Methoxychlor	*	0,03	*	0,03
Diazinon	0,17	0,17	0,82	0,82
Parathion	0,065	0,013	*	*
PCBs	*	0,014	*	0,03

*Δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία

Η ρύπανση των επιφανειακών νερών από φυτοφάρμακα ως συνέπεια των γεωργικών εφαρμογών τους αποτελεί ένα σύγχρονο πρόβλημα για τα περισσότερα υδάτινα οικοσυστήματα του πλανήτη. Η παρακολούθηση των επιπέδων των συγκεντρώσεων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε σχέση με τον χρόνο εμφάνισης τους αλλά και τα σημεία εμφάνισης των μέγιστων τιμών (monitoring) είναι σημαντικό αντικείμενο έρευνας για το οποίο αποτελέσματα έχουν δημοσιευθεί τόσο για τα Ελληνικά και Ευρωπαϊκά επιφανειακά ύδατα. Εντούτοις, η μελέτη των περιβαλλοντικών επιπτώσεων των φυτοφαρμάκων και η αναγνώριση των κινδύνων που μπορεί να προέλθουν από την έκθεση των διαφόρων οργανισμών στις τοξικές ενώσεις δεν έχουν μελετηθεί ανάλογα και πιο ειδικά για την Ελλάδα υπάρχει μικρός αριθμός εργασιών σε αυτό το θέμα. Δύο από τις βασικές μεθόδους που χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση της επικινδυνότητας (Risk assessment) είναι η μέθοδος του πηλίκου ή τοξικής μονάδας (Risk Quotient or Toxic Unit method) και η ποσοτική εκτίμηση της επικινδυνότητας και των οικολογικών επιπτώσεων

1.5.4 Μέθοδος του πηλίκου ή τοξικής μονάδας (Risk Quotient or Toxic Unit method)

Η συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύθηκε στα επιφανειακά νερά διαιρείται με την ελάχιστη δυνατή συγκέντρωση που είναι ικανή να προκαλέσει τοξικό αποτέλεσμα σε συγκεκριμένη ταξονομική ομάδα. Τα πηλίκου καλείται τοξική μονάδα και δίνει μια εκτίμηση της συνεισφοράς της ένωσης στη συνολική τοξικότητα του δείγματος που εξετάζεται. Όσο πιο κοντά στη μονάδα βρίσκεται η τιμή του πηλίκου τόσο μεγαλύτερη είναι η συνεισφορά της ένωσης στην ολική τοξικότητα.

$$\text{Risk Quotient (RQ)} = \frac{\text{Έκθεση}}{\text{Τοξικότητα}} = \frac{\text{Συγκέντρωση στο νερό}}{\text{LC 50 ή EC 50 ή PNEC}} \quad (1)$$

Στη μέθοδο χρησιμοποιείται η μέγιστη συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου που παρατηρήθηκε στα επιφανειακά νερά αφού συνήθως η μέθοδος του πηλίκου εφαρμόζεται σαν ένα πρώτο στάδιο εκτίμησης της επικινδυνότητας και πρέπει να είναι αρκετά συντηρητική ώστε τα αποτελέσματά της να προστατεύουν το οικοσύστημα στο οποίο εφαρμόσθηκε [Hela et al 2005]. Ο υπολογισμός των πηλίκων πραγματοποιείται για τρία επίπεδα οργάνωσης της υδρόβιας ζωής και συνήθως είναι τα φύκη, ζωοπλαγκτόν (*Daphnia magna*), και ψάρια. Το άθροισμα των τοξικών μονάδων όλων των ενώσεων που ανιχνεύονται στο ποταμό ή τη λίμνη που εξετάζεται εκφράζει την ολική τοξικότητα του νερού για το είδος του οργανισμού που υπολογίσθηκαν. Οι τιμές στη συνέχεια συγκρίνονται με επίπεδα ανησυχίας και όταν η τιμή του αθροίσματος είναι ίση ή ξεπερνά την μονάδα θεωρείται ότι υπάρχει υψηλός ή πολύ υψηλός κίνδυνος για το συγκεκριμένο είδος.

Τα επίπεδα ανησυχίας που χρησιμοποιούνται χαρακτηρίζονται ως εξής:

RQ<0.01 μηδαμινός κίνδυνος,

RQ=0.01, χαμηλός κίνδυνος,

RQ=0.1 μεσαίος κίνδυνος,

RQ=1 υψηλός κίνδυνος και

RQ>1 πολύ υψηλός κίνδυνος.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι με τη μέθοδο του πηλίκου δεν λαμβάνονται υπόψη τυχόν συνεργιστικές ή ανταγωνιστικές δράσεις των ενώσεων που εξετάζονται.

1.5.5 Ποσοτική εκτίμηση της επικινδυνότητας και των οικολογικών επιπτώσεων

Για την ποσοτική εκτίμηση των οικολογικών επιπτώσεων από την παρουσία φυτοφαρμάκων χρησιμοποιήθηκε η αντίστροφη μέθοδος των Van Straalen και Dennemann [Van Straalen and Dennemann, 1989]. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην



παραδοχή ότι η κατανομή των συχνοτήτων των επιπέδων τοξικότητας μιας ένωσης για τους διάφορους οργανισμούς είναι λογαριθμική [Kooijman 1987]. Οι παράμετροι που περιγράφουν την κατανομή, υπολογίζονται από την μέση τιμή και την τυπική απόκλιση των λογαρίθμων, ενός πλήθους επιπέδων τοξικότητας (LC50, EC50, NOEC) για μια ορισμένη ένωση. Με βάση την κατανομή αυτή υπολογίζεται μια συγκέντρωση η οποία είναι τοξική για το 5% των ειδών μιας κοινότητας (HC5). Δηλαδή η παρουσία του τοξικού φυτοφαρμάκου σε συγκέντρωση ίση με HC5 έχει την πιθανότητα να προκαλέσει τοξικά αποτελέσματα και να θέσει σε κίνδυνο το 5% των ειδών του οικοσυστήματος. Σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία [Steen et al 1999] το ποσοστό αυτό είναι αποδεκτό όριο για την προστασία της δομής και λειτουργίας των υδάτινων οικοσυστημάτων. Οι τιμές HC5 συνάγονται από ένα περιορισμένο αριθμό ειδών, αντιπροσωπευτικό ενός τυχαίου δείγματος όλων των ειδών του οικοσυστήματος. Αν χρησιμοποιηθούν είδη όχι τόσο ευαίσθητα για το υπό εξέταση φυτοφάρμακο ο κίνδυνος για την κοινότητα υποεκτιμάται. Έτσι έχουν προταθεί συντελεστές διόρθωσης (k_L) ώστε να διασφαλισθούν οι τιμές HC5 σε επίπεδα εμπιστοσύνης 95 % και 50 %. Το επίπεδο εμπιστοσύνης του 50% πλησιάζει την μέση τιμή της HC5. Οι συγκεντρώσεις HC5 υπολογίζονται ως εξής :

$$HC5 = \exp(x_m - k_L s_m) \quad (2)$$

όπου m = ο αριθμός των ειδών της δοκιμής, x_m = η μέση τιμή των $\ln$ των επιπέδων τοξικότητας (LC₅₀ or EC₅₀), s_m = η τυπική απόκλιση των $\ln$ και k_L = ο συντελεστής διόρθωσης.

Εναλλακτικά, αντί να υπολογισθεί η συγκέντρωση μιας τοξικής ουσίας η οποία είναι επικίνδυνη για ένα δεδομένο ποσοστό (% p) των ειδών ενός οικοσυστήματος, μπορεί να εκτιμηθεί ο οικολογικός κίνδυνος, αν αυτός ορισθεί ως πιθανότητα, Φ , ένα τυχαίο είδος να επηρεαστεί από την πραγματική συγκέντρωση C του φυτοφαρμάκου σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\Phi = \left[1 + \exp \left\{ \frac{x_m - \ln C}{k_L / \ln(95/5) s_m} \right\} \right]^{-1} \quad (3)$$

Η συνδυαστική επικινδυνότητα ενός μίγματος φυτοφαρμάκων μπορεί να εκτιμηθεί από το άθροισμα των πιθανοτήτων Φ για κάθε φυτοφάρμακο:

$$\Phi[A_1 + A_2 + \dots + A_n] = \sum_{i=1}^n \Phi[A_i] - \sum_{i_1 < i_2} \Phi[A_{i_1} A_{i_2}] + \dots \quad (4)$$

$$\dots + (-1)^{r+1} \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_r} \Phi[A_{i_1} A_{i_2} \dots A_{i_r}] + \dots + (-1)^{n+1} \Phi[A_1 A_2 \dots A_n]$$

1.6 Ανάλυση φυτοφαρμάκων

Η ολοένα αυξανόμενη παρασκευή και εφαρμογή φυτοφαρμάκων για γεωργικούς και μη γεωργικούς σκοπούς έχει προκαλέσει μόλυνση στον αέρα, στο έδαφος, σε επιφανειακά αλλά και σε υπόγεια νερά. Το γεγονός αυτό επιφέρει σοβαρούς κινδύνους τόσο στο περιβάλλον όσο και στην υγεία του ανθρώπου είτε με την απευθείας έκθεση ή μέσω υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα και το πόσιμο νερό [Konstantinou et al., 2006].

Σε μια προσπάθεια μελέτης της έκτασης του φαινομένου της ρύπανσης του περιβάλλοντος από φυτοφάρμακα και των επιπτώσεων που αυτή επιφέρει στο περιβάλλον και τον άνθρωπο πολλές χώρες έχουν αναπτύξει, προγράμματα καταγραφής της ρύπανσης των επιφανειακών και των υπόγειων νερών από αυτά. Για το σκοπό αυτό χρειάζονται αναλυτικές μέθοδοι με τις οποίες να ταυτοποιούνται και να προσδιορίζονται ποσοτικά όσο το δυνατόν περισσότερα φυτοφάρμακα καθώς και τα προϊόντα αποικοδόμησής τους σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (trace level determination) στο νερό.

Βασικό τμήμα της διαδικασίας παρακολούθησης των φυτοφαρμάκων και εκτίμησης του κινδύνου, αποτελεί η χημική ανάλυση των περιβαλλοντικών δειγμάτων σε διάφορα υποστρώματα. Σκοπός της χημικής ανάλυσης, είναι ο προσδιορισμός της ταυτότητας και ποσότητας των χημικών σωματιδίων σε ένα δείγμα. Ο βαθμός δυσκολίας, εξαρτάται από το είδος του δείγματος και την πολυπλοκότητά του. Η Αναλυτική Χημεία, δίνει απάντηση ως προς το χημικό χαρακτηρισμό πολύπλοκων φυσικών δειγμάτων (τρόφιμα, βιολογικά υγρά, υλικά, ύδατα κ.α.) στα οποία συνυπάρχει πλήθος χημικών ενώσεων. Η παρουσία και άλλων συστατικών -πλέον του προσδιοριζόμενου, δημιουργεί σοβαρά προβλήματα στον προσδιορισμό του, λόγω κοινών φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους με αυτό. Λύση στο πρόβλημα, αποτελεί η χρησιμοποίηση αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού, μόνο του συγκεκριμένου συστατικού και όχι αυτών τα οποία συνυπάρχουν. Η ικανότητα όμως των μεθόδων, να «επιλέγουν προσεκτικά» (εκλεκτικότητα – selectivity) το προσδιοριζόμενο συστατικό ή αναλύτη (analyte) είναι περιορισμένη. Διότι, δεν είναι εκλεκτικές, με αποτέλεσμα να προσδιορίζουν και τα συνυπάρχοντα συστατικά, η δράση των οποίων καλείται παρεμπόδιση (interference) [Lambropoulou and Albanis, 2007].

Η ανάλυση των φυτοφαρμάκων φέρει συγκεκριμένες δυσκολίες διότι τα φυτοφάρμακα είναι συχνά ουσίες που ανήκουν σε διαφορετικές κατηγορίες χημικών ενώσεων, ενώ συχνά φέρουν χαρακτηριστικές ομάδες με μεγάλο εύρος πολικότητας. Τα περισσότερα φυτοφάρμακα είναι ενώσεις πτητικές και θερμικά σταθερές με



αποτέλεσμα να μπορούν να αναλυθούν χρησιμοποιώντας την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας (GC) σε συνδυασμό με ειδικούς ανιχνευτές. Σε αντίθεση με την αέρια χρωματογραφία, οι μέθοδοι με τη χρήση της υγρής χρωματογραφίας (LC) πλεονεκτούν στο γεγονός ότι είναι πιο κατάλληλες για φυτοφάρμακα που είναι θερμικά ασταθή ή πολικά, καθώς οι ενώσεις με αυτές τις ιδιότητες απαιτούν το στάδιο της παραγωγοποίησης πριν την ανάλυση με αέρια χρωματογραφία. Για την ανάλυση των φυτοφαρμάκων στο νερό σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, απαιτείται πριν από την ανάλυση του δείγματος ένα στάδιο προ-συγκέντρωσης (pre-concentration) των φυτοφαρμάκων που περιέχονται στο δείγμα. Στις περισσότερες μεθόδους ανάλυσης, οι χρησιμοποιούμενες τεχνικές για την προ-συγκέντρωση των συστατικών του δείγματος είναι η εκχύλιση υγρής-υγρής φάσης (Liquid – Liquid Extraction, LLE) και η εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE). Το προς ανάλυση δείγμα που προκύπτει από όλες σχεδόν τις μεθόδους κατεργασίας, αναλύεται στη συνέχεια ή με την τεχνική της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (HPLC) ή με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας (GC).

Όσον αφορά την προκατεργασία των δειγμάτων πριν την ανάλυση, έχει επιτευχθεί σημαντική πρόοδος σχετικά με τον απαιτούμενο χρόνο ανάλυσης και τα όρια ανίχνευσης. Εντούτοις, η εκχύλιση υγρού-υγρού αποτελεί ακόμα μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδο κατεργασίας δειγμάτων για ανάλυση ρουτίνας. Επιπλέον, η εκχύλιση υγρού-υγρού έχει αναγνωριστεί ως μια αποτελεσματική και επιστημονικά αποδεκτή μέθοδος κατεργασίας για την ανάλυση δειγμάτων που περιέχουν μη ταυτοποιημένες ενώσεις φυτοφαρμάκων [Mahara et al., 1998; Fatoki and Awofolu, 2003], λόγω της απλότητας, της αποτελεσματικότητας και της ικανοποιητικής ακρίβειας. Παρόλα αυτά, λόγω της χρήσης μεγάλων όγκων οργανικών διαλυτών υψηλής καθαρότητας, αλλά και τοξικότητας, η μέθοδος αυτή έχει αντικατασταθεί σε μεγάλο βαθμό από μικροεκχυλιστικές τεχνικές μειώνοντας με αυτόν τον τρόπο σημαντικά την κατανάλωση οργανικών διαλυτών, αλλά και τον συνολικό χρόνο ανάλυσης. Οι βασικότερες μικροεκχυλιστικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση φυτοφαρμάκων περιγράφονται διεξοδικά σε σχετικό άρθρο ανασκόπησης των Lambropoulou και Albanis [Lambropoulou and Albanis, 2007].

Κεφάλαιο 2 – Υδάτινα οικοσυστήματα της Ηπείρου

Το Υδατικό Διαμέρισμα Ηπείρου έχει έκταση 10026 km², από τα οποία τα 641 km² ανήκουν στην Κέρκυρα. Ο υδροκρίτης του διαμερίσματος ορίζεται ανατολικά από τον όρμο Κοπραίνης του Αμβρακικού Κόλπου, και συνεχίζει στους ορεινούς όγκους Βάλτου, Αθαμανικών, οροσειράς βόρειας Πίνδου, Βόιου, και Γράμμου. Στη συνέχεια τα όρια του διαμερίσματος ορίζονται από τα ελληνοαλβανικά σύνορα. Από γεωμορφολογική άποψη, το Υδατικό Διαμέρισμα Ηπείρου είναι από τα πιο ορεινά διαμερίσματα της χώρας, δεδομένου ότι οι ορεινές περιοχές της είναι το 70% της συνολικής έκτασης, ενώ οι πεδινές μόνο το 15%. Έχει έντονο ανάγλυφο με μεγάλες κλίσεις πρηνών και βαθιές χαράδρες (π.χ. Βίκος, Άραχθος, Αχέροντας). Τα υψηλότερα βουνά του είναι ο Σμόλικας (2617 m), τα Τζουμέρκα (2500 m), ο Γράμμος (2500 m), η Τύμφη (2540 m), η Νεμέρτσκα (2200 m), ο Τόμαρος (2100 m), η Μουργκάνα (1900 m) κ.ά.

Οι κύριες υδρολογικές λεκάνες του διαμερίσματος της Ηπείρου είναι οι λεκάνες του Αωού, του Καλαμά, του Άραχθου, του Λούρου, του Αχέροντα, του Δρίνου η κλειστή λεκάνη Ιωαννίνων και η κλειστή λεκάνη Μαργαριτίου.



Σχήμα 2.1: Υδάτινο διαμέρισμα Ηπείρου (05)

2.1 Κύριες υδρολογικές λεκάνες

2.1.1 Λεκάνη Αώου

Ο ποταμός Αώος, που πηγάζει από την Πίνδο, εισέρχεται σε αλβανικό έδαφος και εκβάλλει στην Αδριατική Θάλασσα. Το μήκος του στο ελληνικό έδαφος είναι 70 km, ενώ το συνολικό μήκος του είναι 260 km. Η μέση παροχή του ποταμού στα σύνορα, χωρίς το Σαραντάπορο, είναι 52 m³/s. Οι κυριότεροι παραπόταμοί του, Σαραντάπορος και Βοϊδομάτης, πηγάζουν ο μὲν πρώτος από το Γράμμο και από τα βόρεια του όρους Σμόλικας, ενώ ο δεύτερος από τα νότια του όρους Τύμφη. Η μέση παροχή του Αώου και του Σαραντάπορου αθροιστικά στα σύνορα είναι 70 m³/s, που αντιστοιχεί σε όγκο απορροής 2200 hm³. Από το 1990 κατασκευάστηκε και λειτουργεί το υδροηλεκτρικό έργο των πηγών Αώου, μέσω του οποίου εκτρέπεται ποσότητα 1,5 m³/s στον Άραχθο. Στον πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες μέσες μηνιαίες παροχές του Αώου στα σύνορα (λεκάνη 2154 km²) και οι μέσες μηνιαίες βροχοπτώσεις στην αντίστοιχη λεκάνη.

Πίνακας 2.1: Μέσες μηνιαίες παροχές και βροχοπτώσεις στους ποταμούς Αώο και Σαραντάπορο, 1951-1988

	Οκτ	Νοε	Δεκ	Ιαν	Φεβ	Μαρ	Απρ	Μαι	Ιουν	Ιουλ	Αυγ	Σεπ
Παροχή	25,8	69,2	100,7	105,7	125,5	120,2	116,2	74,7	44,6	26,8	20,6	15,5
Βροχή	151,8	246,4	254,7	231,7	195,5	155,6	129,2	109,9	69,3	33,1	39,9	78,4

Πηγή: ΥΒΕΤ (1993)

Η παροχή δίδεται σε m³/s και η βροχόπτωση σε mm.

2.1.2 Λεκάνη Καλαμά

Ο ποταμός Καλαμάς πηγάζει από το όρος Δούσκο και εκβάλλει στο Ιόνιο Πέλαγος. Το συνολικό μήκος του είναι 115 km και η μέση παροχή του στη θέση Κιοτέκι είναι 54,2 m³/s. Η συνολική έκταση της λεκάνης του Καλαμά είναι περίπου 1900 km² και σχεδόν το σύνολό της (>99%) ανήκει σε ελληνικό έδαφος, ενώ το μέγιστο υψόμετρό της είναι 2198 m. Παραπόταμοι του Καλαμά είναι οι Σμόλιτσας, Τύρια, Γορμός, Μέζερος, Βελτισιστικός, Κούτσης, Μπανιά, Λαγκαβίστα και Καλπακιώτικο ρέμα. Μέσα στη λεκάνη του Καλαμά υπάρχει και η λίμνη Τζαραβίνα, έκτασης 22 km², μέσης στάθμης 455 m και μέσου βάθους 35 m. Επίσης στον



Καλαμά οδηγούνται μέσω της σήραγγας Λαψίστας, οι απορροές της κλειστής λεκάνης Ιωαννίνων. Η σήραγγα Λαψίστα εκβάλλει στον παραπόταμο Βελτσίστικο που συμβάλλει στον Καλαμά κοντά στο Σουλόπουλο.

Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες μηνιαίες παροχές του Καλαμά στη θέση Κιοτέκι που αντιστοιχεί σε έκταση λεκάνης 1520 km^2 και οι μέσες μηνιαίες βροχοπτώσεις στη λεκάνη. Η μέση ετήσια παροχή του ποταμού ανέρχεται σε $53,5 \text{ m}^3/\text{s}$, που αντιστοιχεί σε ύψος απορροής 1025 mm . Θεωρώντας 50% μείωση του ύψους απορροής στην πεδινή λεκάνη του ποταμού (κατάντη της θέσης Κιοτέκι), προκύπτει μια χονδρική εκτίμηση του μέσου ετήσιου όγκου απορροής της τάξης των 1900 hm^3 .

Πίνακας 2.2: Μέσες μηνιαίες παροχές και βροχοπτώσεις στον ποταμό Καλαμά, 1951-1988

	Οκτ	Νοε	Δεκ	Ιαν	Φεβ	Μαρ	Απρ	Μαι	Ιουν	Ιουλ	Αυγ	Σεπ
Παροχή	23,9	66,1	93,2	96,1	105,5	84,2	63,1	37,3	24,6	17,7	15,2	15,1
Βροχή	163,9	271,4	274,1	232,8	211,2	157,9	114,7	89,9	55,1	24,2	29,7	84,0

Πηγή: ΥΒΕΤ (1993)

Η παροχή δίδεται σε m^3/s και η βροχόπτωση σε mm .

2.1.3 Λεκάνη Αράχθου

Ο ποταμός Αραχθος κινείται μέσω αδιαπέρατων σχηματισμών (φλύσχη) με πολύ μεγάλες διακυμάνσεις της παροχής του. Έτσι, ανάντη της γέφυρας Άρτας, η συνολική έκταση της λεκάνης Αράχθου είναι 2000 km^2 και η μέση ετήσια απορροή περίπου 2080 hm^3 ($66 \text{ m}^3/\text{s}$). Όμως το φράγμα Πουρναρίου, που βρίσκεται σε λειτουργία από το 1981, με ρύθμιση ανάντη, μεταβάλλει σημαντικά το υδατικό καθεστώς του ποταμού κατάντη.

Στον πίνακα 2.3 παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες μέσες μηνιαίες παροχές του Αράχθου στη θέση του φράγματος Πουρναρίου που αντιστοιχεί σε έκταση λεκάνης $1820,6 \text{ km}^2$, και οι μέσες μηνιαίες βροχοπτώσεις στη λεκάνη. Θεωρώντας 50% μείωση του ύψους απορροής στην πεδινή λεκάνη του ποταμού (κατάντη του ταμιευτήρα Πουρναρίου), προκύπτει μια χονδρική εκτίμηση του μέσου ετήσιου όγκου απορροής της τάξης των 2280 hm^3 .

Πίνακας 2.3: Μέσες μηνιαίες παροχές και βροχοπτώσεις στον ποταμό Άραχθο, 1951-1988

	Οκτ	Νοε	Δεκ	Ιαν	Φεβ	Μαρ	Απρ	Μαι	Ιουν	Ιουλ	Αυγ	Σεπ
Παροχή	24,8	71,7	113,7	122,7	140,0	177,6	100,3	56,8	31,5	19,0	14,3	13,4
Βροχή	170,1	271,3	284,8	256,8	222,8	165,8	136,9	110,4	65,7	37,5	39,2	79,0

Πηγή: ΥΒΕΤ (1993)

Η παροχή δίδεται σε m^3/s και η βροχόπτωση σε mm .

Αναφορικά με τον ποταμό Άραχθο, χαρακτηρίζεται ως αρκετά προβληματικός, ως προς τη μεταφορά και διάσπαση θρεπτικών ουσιών, καθώς και κάθε είδους υλικών μέσα στον Αμβρακικό. Ο γειτονικός προς τις εκβολές του ποταμού υγρότοπος, συνεχώς υποβαθμίζεται και υπάρχουν ενδείξεις, ότι, υποχωρεί ο υδροφόρος ορίζοντας του γλυκού νερού. Σημαντικό αίτιο της υποβάθμισης του ποταμού, αποτελεί η άτακτη παροχή του ποταμού, λόγω της λειτουργίας του υδροηλεκτρικού φράγματος της ΔΕΗ στο Πουρνάρι.

Ειδικότερα, οι σημαντικές διακυμάνσεις της ροής του ποταμού προκαλούν απότομες αυξομειώσεις της θερμοκρασίας των νερών, με αποτέλεσμα το θάνατο πλήθους οργανισμών. Σε περιπτώσεις διακοπής της παροχής νερού από το φράγμα, εισρέει θαλασσινό νερό πολύ βαθιά μέσα στην κοίτη του ποταμού, με επακόλουθο τον άμεσο επηρεασμό των φυσικοχημικών παραμέτρων του νερού, με δυσμενέστερες επιδράσεις στο οικοσύστημα του ποταμού [Τσαμαρδά, 2006].

2.1.4 Λεκάνη Λούρου

Ο ποταμός Λούρος (με έκταση λεκάνης 961 km^2), σε αντίθεση με τον Άραχθο, τροφοδοτείται από τον υπόγειο υδροφορέα, τον οποίο και διασχίζει, (παρόχθιες πηγές ή αναβλύσεις στην κοίτη του), καθώς και από τις πηγές βάσης του συστήματος Καμπής και Χανόπουλου ($4 \text{ m}^3/s$) στην ανατολική πλευρά και τις πηγές Πριάλας και σκάλας στη δυτική. Ο ποταμός αυτός παρουσιάζει την πλέον σταθερή διαίτα, γεγονός το οποίο οφείλεται στο ότι το μεγαλύτερο μέρος της διαδρομής του γίνεται μέσα σε καρστικοποιημένους ασβεστόλιθους.

Στη λεκάνη του ποταμού Λούρου σχηματίζεται η λίμνη Ζηρός, που αποτελεί ένα φυσικό πιεζόμετρο στο καρστικό σύστημα που τροφοδοτεί τον ποταμό. Η λίμνη έχει έκταση $0,25 \text{ km}^2$, μέση στάθμη 49 m και μέγιστο βάθος 70 m . Η μέση ετήσια παροχή του Λούρου στη γέφυρα Πέτρας είναι $24,8 \text{ m}^3/s$. Στον πίνακα 2.4 παρουσιάζονται οι μέσες μηνιαίες παροχές του Λούρου στη γέφυρα Πέτρας, που αντιστοιχεί σε έκταση λεκάνης 520 km^2 , καθώς και οι μέσες μηνιαίες βροχοπτώσεις στη λεκάνη. Θεωρώντας 50% μείωση του ύψους απορροής στην πεδινή λεκάνη του



ποταμού (κατάντη της γέφυρας Πέτρας) προκύπτει μια χονδρική εκτίμηση του μέσου ετήσιου όγκου απορροής της τάξης των 1100 hm³.

Πίνακας 2.4: Μέσες μηνιαίες παροχές και βροχοπτώσεις στον ποταμό Λούρο, 1951-1988

	Οκτ	Νοε	Δεκ	Ιαν	Φεβ	Μαρ	Απρ	Μαι	Ιουν	Ιουλ	Αυγ	Σεπ
Παροχή	15,4	23,4	30,0	33,5	38,2	33,4	30,2	24,4	21,1	17,6	15,7	14,9
Βροχή	169,9	272,9	294,4	261,0	224,1	163,7	115,8	92,1	52,1	30,3	31,7	77,3

Πηγή: ΥΒΕΤ (1993)

Η παροχή δίδεται σε m³/s και η βροχόπτωση σε mm.

Ο ποταμός Λούρος, διατηρεί σε όλο το μήκος του, τις φυσικές εκείνες διαδικασίες με τις οποίες απομακρύνει τα οργανικά φορτία τα οποία δέχεται, είτε με τη ροή του, είτε με τις διαδικασίες διάσπασης. Όμως, σε περιόδους μείωσης της παροχής του, παρατηρείται ελάττωση του ρυθμού αυτό-καθαρισμού του οικοσυστήματος του ποταμού. Διαπιστώνεται ότι, στις όχθες του, οι καλαμώνες αρχίζουν να αποδιοργανώνονται, ο υδροφόρος ορίζοντας γλυκού νερού υποχωρεί προς όφελος υφάλμυρων και αλμυρών νερών και τα υγρά λιβάδια υφίστανται μεγάλες διαταραχές στη δομή τους από τη βόσκηση των ζώων. Έτσι, η φυσική λειτουργικότητα του υγροτόπου, φαίνεται να διαταράσσεται, με επακόλουθο, οι θρεπτικές ουσίες και τα φερτά υλικά, να εμπλουτίζουν με μεγαλύτερη ευκολία τον τελικό αποδέκτη (Αμβρακικό).

Ειδικότερα, αναφορικά με τις διάφορες φυσικοχημικές και βιολογικές παραμέτρους, οι οποίες χαρακτηρίζουν την ποιότητα των υδάτων του ποταμού, σημειώνεται ότι, το διαλυμένο οξυγόνο κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα κορεσμού, κυρίως στα ανώτερα τμήματα του ποταμού. Το pH κυμαίνεται μεταξύ 6,1 και 8,3, η σκληρότητα είναι αρκετά έως πολύ αυξημένη και η συγκέντρωση των θρεπτικών αλάτων αυξάνεται προς τα κατώτερα τμήματα της ροής του, κυρίως λόγω της αυξημένης χρήσης λιπασμάτων και ποικίλων απορροών από τις γεωργοκτηνοτροφικές μονάδες.

2.1.5 Λεκάνη Αχέροντα

Ο ποταμός Αχέρωντας (έκταση λεκάνης 720 km²) πηγάζει νότια του όρους Τόμαρου και δυτικά του όρους Σουλίου και εκβάλλει στο Ιόνιο πέλαγος. Το συνολικό μήκος του ποταμού είναι 52 km, η δε μετρηθείσα ελάχιστη και μέγιστη παροχή του στη γέφυρα Γλυκής είναι 5 και 550 m³/s. Παραπόταμοι του Αχέροντα είναι ο Κωκυτός

και το ρέμα Ντάλα που πηγάζουν από το κεφαλόβρυσο Παραμυθιάς ο πρώτος, και μεταξύ των ορέων Παραμυθιάς και Σουλίου ο δεύτερος.

Η μέση ετήσια παροχή του Αχέρωντα στη γέφυρα Γλυκής είναι $12,5 \text{ m}^3/\text{s}$. Στον πίνακα 2.5 παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες μέσες μηνιαίες παροχές του Αχέρωντα στη γέφυρα Γλυκής, που αντιστοιχεί σε έκταση λεκάνης 315 km^2 και οι μέσες μηνιαίες βροχοπτώσεις στη λεκάνη. Θεωρώντας 50% μείωση του ύψους απορροής στην πεδινή λεκάνη του ποταμού (κατάντη δηλαδή της γέφυρας Γλυκής), προκύπτει μια χονδρική εκτίμηση του μέσου ετήσιου όγκου απορροής της τάξης των 650 hm^3 .

Πίνακας 2.5: Μέσες μηνιαίες παροχές και βροχοπτώσεις στον ποταμό Αχέρωντα, 1951-1988

	Οκτ	Νοε	Δεκ	Ιαν	Φεβ	Μαρ	Απρ	Μαι	Ιουν	Ιουλ	Αυγ	Σεπ
Παροχή	5,4	15,1	21,5	21,8	24,5	20,6	16,5	9,6	5,6	3,6	2,8	2,8
Βροχή	185,1	284,7	302,3	265,5	234,2	174,5	122,5	101	55	28,6	32,9	91,8

Πηγή: ΥΒΕΤ (1993)

Η παροχή δίδεται σε m^3/s και η βροχόπτωση σε mm .

2.1.6 Λίμνη Παμβώτις

Στην κλειστή λεκάνη Ιωαννίνων (531 km^2) βρίσκεται η Λίμνη Παμβώτιδα με έκταση 22 km^2 , μέση στάθμη 470 m και μέσο βάθος 10,8 m. Η λίμνη βρίσκεται κοντά στην πόλη των Ιωαννίνων και τροφοδοτείται από τον καρστικό υδροφόρα και την επιφανειακή απορροή. Παλαιότερα, η φυσική αποστράγγιση του οροπεδίου γινόταν από καταβόθρες, ενώ μετά από την αποξήρανση της Λαμψίστας, την κατασκευή διώρυγας και τη σύνδεσή της με τη λίμνη, οι υπερχειλίσσεις εκτρέπονται προς τον Καλαμά. Οι μέσες μετρημένες παροχές στην έξοδο της λίμνης (τάφρος Λαμψίστας συμπεριλαμβάνων και των αντλήσεων), καθώς και οι μέσες μηνιαίες βροχοπτώσεις στη λεκάνη παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.6: Μέσες μηνιαίες παροχές και βροχοπτώσεις στη λίμνη Παμβώτιδα, 1951-1988

	Οκτ	Νοε	Δεκ	Ιαν	Φεβ	Μαρ	Απρ	Μαι	Ιουν	Ιουλ	Αυγ	Σεπ
Παροχή	1,99	5,17	7,19	7,38	8,91	8,74	8,35	5,28	3,42	2,29	1,74	1,50
Βροχή	152,8	254,1	259,5	232,4	198,7	153,8	115,0	96,9	61,5	31,8	33,6	76,2

Πηγή: ΥΒΕΤ (1993)

Η παροχή δίδεται σε m^3/s και η βροχόπτωση σε mm .

2.1.7 Αμβρακικός κόλπος

Ο Αμβρακικός κόλπος, είναι ο μεγαλύτερος Ελληνικός κλειστός κόλπος και ένας από τους μεγαλύτερους της Μεσογείου. Το μέγιστο μήκος του, από Δυσμάς προς Ανατολάς, είναι περίπου 35 km, το μέγιστο πλάτος του 20 km, ενώ το συνολικό μήκος των ακτών του είναι περί τα 256 km. Γενικά παρουσιάζει μικρά βάθη (<35m), ενώ το ανάγλυφο του πυθμένα, εμφανίζει ένα μέγιστο των 60 m στο νοτιοανατολικό τμήμα του [Ε.Μ.Π., 1991].

Ο Αμβρακικός, αποτελεί το φυσικό αποδέκτη των επιφανειακών υδάτων, τα οποία ρέουν εντός του υδροκριτικού ορίου της περιοχής. Τα υδάτινα συστήματα τα οποία συνδέονται με τον κόλπο, είναι ποικίλου τύπου και ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από τη λιθολογία και τη μορφολογία της λεκάνης απορροής, καθώς επίσης και από το καθεστώς των πηγών τροφοδοσίας τους. Οι λιμνοθάλασσες του Αμβρακικού είναι 24 και ταξινομούνται σε τρεις κύριους τύπους, με βάση τη φυσιογραφική σύνδεσή τους με τη θάλασσα [Τσαμαρδά, 2006]:

Ψ Η Ροδιά και Μεγάλη Σάλτινη, οι οποίες χαρακτηρίζονται ως «**εσωτερικές**»,

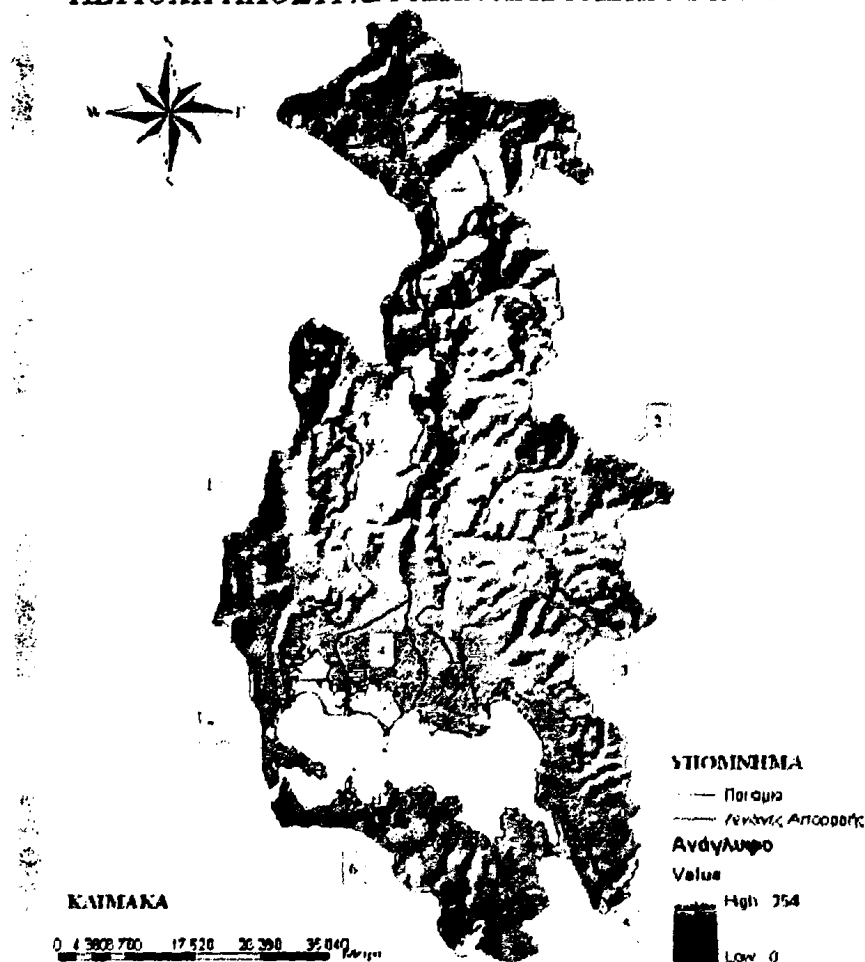
Ψ Δεκαεπτά λιμνοθάλασσες, (Τσουκαλιό, Λογαρού, Σακουλέτσι, Κατάφουρκο, Κόφτρα-Παλαιόμπουκα, Αγρίλος, Μπούκα, Χαλίκι, Ρούγα, Μικρή Σάλτινη, Άκτιο, Κοκκάλα, Πωγωνίτσα, Ψαθάκι, Μάζωμα, Τσοπέλι και Βούβαλος), οι οποίες χαρακτηρίζονται ως «**εξωτερικές κλειστές**» και

Ψ Πέντε λιμνοθάλασσες (Μαρτινί, Πλατανάκι, Πλαματερό, Λιμένι και Βαθύ), οι οποίες χαρακτηρίζονται ως «**εξωτερικές ανοιχτές**».

Η συνολική έκταση της λεκάνης απορροής, είναι 3,669,992 km² και κατά το Μερτζάνη (1995), η απορροή προς τον Αμβρακικό, είναι της τάξης των 3,109 m³/έτος. Διακρίνονται τρεις υδρο-μορφολογικές ενότητες εντός της λεκάνης απορροής: α) η βόρεια, έκτασης 3,139,598 km², β) η ανατολική, έκτασης 260,275 km² και γ) η νότια, 270,119 km². Στο βόρειο τμήμα, κυριαρχούν οι λεκάνες απορροής των ποταμών Λούρου και Άραχθου, ανατολικά του οποίου, εντοπίζεται και το υδρογραφικό δίκτυο του ποταμού Βωβού. Η κοιλάδα του Βωβού, έχει μήκος 22 km, αναπτύσσεται μερικώς στο σχηματισμό του φλύσχη και νοτιότερα, μέχρι τις εκβολές του, στις αλλουβιακές αποθέσεις της πεδινής περιοχής δημιουργώντας σχετικά ομαλά πρηνή. Η λεκάνη απορροής του Άραχθου, καταλαμβάνει το κεντρικό και βόρειο τμήμα της περιοχής, με έκταση 1.894 km², έχει σχετικά υψηλά επίπεδα βροχής και διαβρώσιμους κλαστικούς σχηματισμούς. Η λεκάνη απορροής του Λούρου, έκτασης 785 km², καταλαμβάνει το βορειοδυτικό τμήμα της περιοχής, αναπτύσσεται κυρίως σε ασβεστολιθικούς σχηματισμούς, ενώ η πεδινή περιοχή καλύπτεται από αλλουβιακές αποθέσεις [Τσαμαρδά, 2006].



ΠΕΡΙΟΧΗ ΑΠΟΣΤΡΑΓΓΙΣΗΣ ΑΜΒΡΑΚΙΚΟΥ ΚΟΛΠΟΥ



Σχήμα 2.1: Λεκάνες απορροής γύρω από τον Αμβρακικό κόλπο. 1) Λούρος, 2) Άραχθος, 3) Βωβός, 4) περιοχή αποστράγγισης των αρδευτικών καναλιών Σαλαώρα, Φιδοκάστρου και Νεοχωρίου, 5) ανατολικές λεκάνες απορροής, 6) νότιες λεκάνες απορροής και 7) δυτικές λεκάνες απορροής.

Κύριοι τροφοδότες ιζημάτων και γλυκού νερού στον Αμβρακικό κόλπο, αποτελούν οι ποταμοί Λούρος, Άραχθος και Βωβός. Η λεκάνη του Άραχθου, φιλοξενεί το μεγαλύτερο σε έκταση και παροχή υδρογραφικό σύστημα της περιοχής. Η κύρια κοίτη του, έχει μήκος 105,5 km και η διεύθυνση των κυριότερων κλάδων του υδρογραφικού δικτύου του είναι ΒΔ-ΝΑ και ΒΑ-ΝΔ. Το υδρογραφικό δίκτυο του ποταμού Λούρου, χαρακτηρίζεται ως ένα από τα σημαντικότερα δίκτυα, τα οποία εκβάλλουν στον Αμβρακικό κόλπο. Η κύρια κοίτη του, έχει μήκος 73 km και διεύθυνση ΒΒΔ-ΝΝΑ. [Τσαμαρδά, Κ., 2006].

Η ευρύτερη περιοχή του Αμβρακικού κόλπου χαρακτηρίζεται ως ο μεγαλύτερος ενιαίος υγρότοπος της Ελλάδας και είναι γνωστή η εξαιρετική σημασία του για την

ορνιθοπανίδα σε Ευρωπαϊκό και Διεθνές επίπεδο. Τα τελευταία χρόνια, στην περιοχή καταγράφηκαν 254 είδη πτηνών, από τα οποία, τα 230 εμφανίζονται τακτικά κάθε χρόνο και 78 είδη απαντούν όλη τη διάρκεια του έτους.

Οι πηγές ρύπανσης της περιοχής του Αμβρακικού, διακρίνονται στις ακόλουθες κατηγορίες [Σούλη, 2009]:

1. Φυσικές πηγές, οι οποίες, είναι κυρίως οι φερτές και διαλυμένες ύλες, οι οποίες μεταφέρονται από τα ποτάμια και τα αποστραγγιστικά αυλάκια της περιοχής.

2. Ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης, οι οποίες είναι:

- Τα αστικά λύματα.
- Τα στερεά απορρίμματα.
- Η μεταποίηση.
- Η γεωργική ρύπανση.
- Οι ιχθυοκαλλιέργειες.

2.2 Κύριες υδρογεωλογικές λεκάνες

Οι ανθρακικοί σχηματισμοί που βρίσκονται στα δυτικά του διαμερίσματος είναι ο κυριότερος παράγοντας για την ανάβλυση μιας σειράς καρστικών πηγών που αποτελούν τη σημαντικότερη τροφοδοσία των ποταμών της Ηπείρου. Σύμφωνα με την απογραφή των καρστικών πηγών του διαμερίσματος, που πραγματοποιήθηκε από το ΙΓΜΕ (1980-1982), τα καρστικά συστήματα που αναπτύσσονται ανά υδρολογική λεκάνη είναι τα ακόλουθα.

2.2.1 Καρστικό σύστημα Λούρου

Το καρστικό σύστημα του Λούρου περιλαμβάνει το σύνολο των υδροφορέων που αναπτύσσονται στους ανθρακικούς σχηματισμούς της Ιονίου Ζώνης της υδρογεωλογικής λεκάνης του ποταμού Λούρου. Οι κύριες εκφορτίσεις του συστήματος εμφανίζονται στη θέση του φράγματος του υδροηλεκτρικού σταθμού Λούρου και στις πηγές βάσης στο επίπεδο της πεδιάδας της Άρτας (Χανόπουλου, Καμπής, Πριάλας, Σκάλας). Το καρστικό σύστημα της κύριας λεκάνης του ποταμού μέχρι τη γέφυρα Πέτρας έχει υπολογισθείσα λεκάνη τροφοδοσίας 650 km² και παροχή 25 m³/s, εκ των οποίων τα 5 m³/s προέρχονται από τη λεκάνη Ιωαννίνων. Κατάντη της γέφυρας Πέτρας προστίθενται τα νερά των πηγών βάσης της Σκάλας του Λούρου και της Πριάλας, με συνολική μέση παροχή 3.5 m³/s.

2.2.2 Καρστικά συστήματα Άραχθου

Στον Άραχθο αναπτύσσονται δύο καρστικά συστήματα:

- **Καρστικό σύστημα αντικλίνου Άραχθου.** Αναπτύσσεται στους ανθρακικούς σχηματισμούς της Ιονίου Ζώνης στην περιοχή Τσίμοβου-Πλάκας και των ανατολικών πλαγιών Μιτσικελίου και Ξεροβουνίου, και εκφορτίζεται μέσω των πηγών Κλίφτη και Πλατανούσας και διάσπαρτων αναβλύσεων στην κοίτη του ποταμού. Η λεκάνη τροφοδοσίας του συστήματος είναι 160 km^2 και η υπολογισμένη παροχή περίπου $6 \text{ m}^3/\text{s}$, εκ των οποίων $1.5 \text{ m}^3/\text{s}$ προέρχονται από τη λεκάνη Ιωαννίνων.
- **Καρστικό σύστημα Τζουμέρκων.** Αναπτύσσεται στους ανθρακικούς σχηματισμούς της ζώνης της Πίνδου και έχει μέσο υψόμετρο τροφοδοσίας πάνω από 1400 m . Τα υδρογεωλογικά του όρια καθορίζονται από το φλύσχη της Ιονίου Ζώνης, στον οποίο έχει επωθηθεί η ζώνη της Πίνδου. Εκφορτίζεται με μία σειρά πηγών υπερχείλισης (Ανθοχωρίου, Μελισουργών, Καταρράχτη κλπ). Η λεκάνη τροφοδοσίας είναι 210 km^2 και η υπολογισμένη παροχή είναι περίπου $8 \text{ m}^3/\text{s}$.

2.2.3 Καρστικά συστήματα λεκάνης Καλαμά

Τα καρστικά συστήματα της λεκάνης του ποταμού Καλαμά αναπτύσσονται στους ανθρακικούς σχηματισμούς της Ιονίου Ζώνης. Με βάση τα γεωμορφολογικά στοιχεία της λεκάνης του ποταμού διακρίνουμε τον άνω, μέσο και κάτω ρου.

Στον άνω ρου αναπτύσσονται τα εξής:

- Καρστικά συστήματα Νεμέρτσας, Κασιδιάρη, Καλπακίου, Βροντισμένης. Η λεκάνη τροφοδοσίας τους είναι περίπου 300 km^2 και η συνολική παροχή τους ελέγχεται στη γέφυρα Αρετής, όπου υπολογίζεται σε $10 \text{ m}^3/\text{s}$.
- Καρστικό σύστημα Ριάχοβου, Λίθινου και Αντικλινόριου Ιωαννίνων. Αυτό το σύστημα εκφορτίζεται από μια σειρά πηγών και από διάσπαρτες αναβλύσεις στην κοίτη του ποταμού.

Η συνολική παροχή του άνω ρου ελέγχεται στη γέφυρα Σουλόπουλου και εκτιμάται σε $25 \text{ m}^3/\text{s}$, από τα οποία τα 3 προέρχονται από το καρστικό σύστημα αντικλινόριου Ιωαννίνων, που βρίσκεται εκτός του υδροκρίτη της λεκάνης.

Στο μέσο ρου αναπτύσσονται τα εξής:

- Καρστικό σύστημα Κουρέντων, που εκφορτίζεται από τις πηγές Σουλόπουλου.
- Καρστικό σύστημα Βελούνας, που εκφορτίζεται από τις πηγές Άσπρα Πηγάδια, Αναβруστικά.
- Καρστικό σύστημα Ζουμπάνι, που εκφορτίζεται από την πηγή Νεράιδας. Το συνολικό εμβαδόν των λεκανών τροφοδοσίας των καρστικών συστημάτων είναι περίπου 120 km^2 , με συνολική υπόγεια απορροή περίπου $3,5 \text{ m}^3/\text{s}$.



Στον κάτω ρου αναπτύσσονται τα εξής:

- Καρστικό σύστημα αντίκλινου Μεράγκας, που εκφορτίζεται από τις πηγές Μύλοι.
- Καρστικά συστήματα αντίκλινου Φαρμακοβουνίου, που εκφορτίζονται από τις πηγές Οσίου Νείλου, Κύριου Γιόβιου και Γράβα - Φοινικίου.
- Στο πεδινό τμήμα της λεκάνης του ποταμού εμφανίζονται τα καρστικά συστήματα του αντίκλινου της Σαρακίνας και της πηγής Ανάκολης. Το συνολικό εμβαδόν των λεκανών τροφοδοσίας των καρστικών συστημάτων είναι περίπου 70 km^2 , με συνολική υπόγεια απορροή γύρω στα $2,5 \text{ m}^3/\text{s}$.

2.2.4 Καρστικά συστήματα λεκάνης Ιωαννίνων

Τα καρστικά συστήματα της λεκάνης Ιωαννίνων αναπτύσσονται στους ανθρακικούς σχηματισμούς της Ιονίου Ζώνης και είναι το καρστικό σύστημα Μιτσικελίου, που εκφορτίζεται από τις πηγές υπερχείλισης Στρουνίου, Κρυάς και Τούμπας, και το καρστικό σύστημα του αντικλινόριου Ιωαννίνων, μεγάλο μέρος του οποίου εκφορτίζεται προς την υδρολογική λεκάνη του Καλαμά. Η πραγματική ολική επιφάνεια της λεκάνης Ιωαννίνων είναι 508 km^2 . Από τον υπολογισμό των ισοζυγίων στην έξοδο της λεκάνης στη Λαψίστα καθώς και από τα ισοζύγια των λεκανών Λούρου, Άραχθου και Καλαμά, εκτιμάται ότι η επιφανειακή απορροή της λεκάνης, μαζί με το νερό που χρησιμοποιείται για άρδευση, είναι περίπου $5,16 \text{ m}^3/\text{s}$ και αντιστοιχεί σε λεκάνη τροφοδοσίας 150 km^2 , ενώ οι υπόγειες απορροές προς τις λεκάνες των ποταμών Λούρου, Άραχθου και Καλαμά είναι $9,75 \text{ m}^3/\text{s}$, ήτοι συνολική απορροή $14,91 \text{ m}^3/\text{s}$.

2.2.5 Καρστικά συστήματα λεκάνης Αώου

Αναπτύσσονται κατά κύριο λόγο στους ανθρακικούς σχηματισμούς της Ιονίου και εν μέρει στους ανθρακικούς σχηματισμούς της Πίνδου. Στις τρεις υπολεκάνες Αώου, Σαραντάπορου και Βοϊδομάτη, αναπτύσσονται τα παρακάτω καρστικά συστήματα:

- Στην υπολεκάνη του Σαραντάπορου, που κατά κύριο λόγο καλύπτεται από αδιαπέρατους σχηματισμούς, υπάρχουν τρία καρστικά συστήματα: του Γράμμου (καρστική πηγή Αρένων), του Αμάραντου (πηγή Ισβορου) και της Ιονίου Ζώνης (υπόθερμες καρστικές πηγές των Καβάσιλων και της Πυξαριάς).
- Στην υπολεκάνη του Αώου, που καλύπτεται σε μεγάλο ποσοστό από αδιαπέρατους σχηματισμούς, υπάρχει ένα σχετικά μικρό μέρος της λεκάνης που καλύπτεται από



ασβεστόλιθους, οι οποίοι εκφορτίζονται από τις καρστικές πηγές Αρβανίτα, Μαγούλα, Αλάκου και Αγίας Τριάδας.

- Η υπολεκάνη του Βοϊδομάτη αποτελείται κατά 50% από ανθρακικούς σχηματισμούς του ορεινού όγκου της Τύμφης, που εκφορτίζονται από τις καρστικές πηγές Γκαστρωμένης, Αρίστης και Φτέρης. Στο πεδινό τμήμα της λεκάνης, στο τεκτονικό βύθισμα της Κόνιτσας, εμφανίζονται κατά μήκος του μεγάλου ρήγματος της Κόνιτσας οι καρστικές πηγές Καλλιθέας και Βωβού. Πριν την είσοδό του στην Αλβανία ο ποταμός δέχεται τις πλευρικές τροφοδοσίες της Νεμέρτσκας από τις καρστικές πηγές Μπορόγιας, Μπουραζάνι, και Μύλων Παναγιάς. Η συνολική λεκάνη τροφοδοσίας των παραπάνω καρστικών συστημάτων είναι περίπου 400 km² και η μέση παροχή τους είναι περίπου 15 m³/s.

2.2.6 Καρστικά συστήματα Αχέρωντα

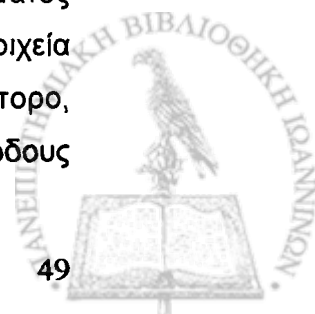
Τα καρστικά συστήματα του ποταμού Αχέρωντα αναπτύσσονται στους ανθρακικούς σχηματισμούς της Ιονίου Ζώνης και έχουν σημαντική συμβολή στη διαίτα του ποταμού. Τα καρστικά συστήματα του ποταμού Αχέρωντα είναι τα ακόλουθα:

- Το καρστικό σύστημα αντικλίνου Παραμυθιάς, που εκφορτίζεται από τις πηγές Στρούνι και Γλυκή.
- Το καρστικό σύστημα αντικλίνου Σουλίου, που εκφορτίζεται από την πηγή του Αγίου Δονάτου.
- Το καρστικό σύστημα αντικλίνου Μαργαριτίου, που εκφορτίζεται από τις πηγές Κορώνης (λεκάνη τροφοδοσίας 170 km² και παροχή 5 m³/s) και Αμπούλας (λεκάνη τροφοδοσίας 50 km² και παροχή 0,75 m³/s).
- Το καρστικό σύστημα αντικλίνου Καναλακίου, που εκφορτίζεται από την πηγή της Χόχλας.

Η συνολική λεκάνη τροφοδοσίας των παραπάνω καρστικών συστημάτων είναι περίπου 450 km² και η μέση παροχή περίπου 15 m³/s.

2.3 Αξιολόγηση ποιοτικής κατάστασης επιφανειακών υδάτων

Η εκτίμηση της ποιοτικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων έχει πραγματοποιηθεί, στο παρελθόν, στα πλαίσια της μελέτης Εθνικού Προγράμματος Διαχείρισης και Προστασίας των υδατικών πόρων [ΕΜΠ, 2007] με βάση τα στοιχεία του υπουργείου Γεωργίας για τα ποτάμια Λούρο, Αώο, Καλαμά, Σαραντάπορο, Βοϊδομάτη, Αχέρωντα, Άραχθο, καθώς και τη λίμνη Παμβώτιδα για τις περιόδους



1981-1997 και 1998-2001, τα επεξεργασμένα στοιχεία του ΥΠ.Ε.ΧΩ.ΔΕ. για την περίοδο 2000-2002 [ΥΠ.Ε.ΧΩ.ΔΕ., 2002] και τα στοιχεία ΕΚΘΕ για τους ποταμούς Λούρο και Αώο που αφορούν στην περίοδο Καλοκαίρι 2000-Άνοιξη 2001 [ΕΚΘΕ, 2000-2001]. Επιπρόσθετα λήφθηκαν υπόψη οι μετρήσεις μικροοργανισμών και μετάλλων του Πανεπιστημίου Αιγαίου για την περίοδο 1998-1999 στη λίμνη Παμβώτιδα [Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, 1998-1999].

Ο Καλαμάς αποτελεί έμμεσο αποδέκτη των βιολογικών επεξεργασμένων λυμάτων της πόλης των Ιωαννίνων, καθώς επίσης πολλών βιομηχανικών και κτηνοτροφικών αποβλήτων της ευρύτερης περιοχής. Ωστόσο, από τα διαθέσιμα ποιοτικά χαρακτηριστικά, ο Καλαμάς δεν παρουσιάζει ενδείξεις έντονης ρύπανσης αν και συγκριτικά με -τους υπόλοιπους ποταμούς του υδατικού διαμερίσματος είναι πιο επιβαρυνμένος. Για τον ποταμό Καλαμά υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία από το υπουργείο Γεωργίας από πέντε χαρακτηριστικές θέσεις: τη γέφυρα Αρετής, τη γέφυρα Σουλοπούλου, τη γέφυρα Νεράιδας τη γέφυρα Βρυσελών και το φράγμα Καλαμά για την περίοδο 1988-1997. Από την αξιολόγηση των ανωτέρων στοιχείων προέκυψε ότι ο ποταμός έχει χαρακτηριστικά (χλωρίοντα, SAR, αγωγιμότητα) που ικανοποιούν βασικά αγρονομικά κριτήρια για άρδευση γεωργικών εκτάσεων. Επιπρόσθετα, από τα στοιχεία για τις παραμέτρους των θρεπτικών, προκύπτει ότι δεν παρατηρείται υπέρβαση των μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων που καθορίζονται για τους υδάτινους επιφανειακούς αποδέκτες, Κατηγορίας Α1, που είναι κατάλληλοι για πρόσληψη νερού για ύδρευση έπειτα από επεξεργασία [Οδηγία 75/440/ΕΟΚ]. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κατά μήκος του ποταμού τα νιτρικά έχουν μετρηθεί στο διάστημα από 1,95-6,44 mg/l NO₃. Αντίστοιχα η αμμωνία κυμαίνεται σε επίπεδα από 0,022-0,086 mg/l NH₃ και ο φωσφόρος σε επίπεδα από 0,01-0,052 mg/l ολικού Ρ. Ο ποταμός Καλαμάς παρουσιάζει σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις θειικών, οι οποίες σε δυο θέσεις δειγματοληψίας υπερβαίνουν τη μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή (επιτακτική τιμή) που καθορίζεται στην οδηγία 75/440/ΕΟΚ προκειμένου ένα υδάτινο σώμα να είναι κατάλληλο για πρόσληψη νερού για πόση. Σύμφωνα με μετρήσεις του υπουργείου Γεωργίας για την περίοδο 1998-2001 οι υψηλότερες τιμές έχουν καταγραφεί στις θέσεις «Γέφυρα Αρετής» και «Γέφυρα Σουλοπούλου» όπου οι τιμές που μετρήθηκαν κυμαίνονται σε επίπεδα από 0,1-14,4 meq/l SO₄ με μέγιστη τιμή του 95% των δειγμάτων 14,2 meq/l και 6,8 meq/l SO₄ αντίστοιχα.

Οι ποταμοί Αώος, Βοϊδομάτης και Σαραντάπορος έχουν χαρακτηριστικά (χλωρίοντα, SAR, αγωγιμότητα,) που ικανοποιούν βασικά αγρονομικά κριτήρια για άρδευση γεωργικών εκτάσεων. Επιπρόσθετα, από τα περιορισμένα στοιχεία για τις παραμέτρους των θρεπτικών προκύπτει ότι σε κανέναν από τους ποταμούς δεν παρατηρείται υπέρβαση των μέγιστων επιτρεπόμενων συγκεντρώσεων που



καθορίζονται για τους υδάτινους επιφανειακούς αποδέκτες, κατηγορίας A1, που είναι κατάλληλοι για πρόσληψη νερού για ύδρευση έπειτα από επεξεργασία [Οδηγία 75/440/ΕΟΚ].

Οι ποταμοί Αχέρωντας, Άραχθος και Λούρος σύμφωνα με τα διαθέσιμα στοιχεία της περιόδου 2000-2002 έχουν συγκεντρώσεις θρεπτικών οι οποίες πληρούν σε γενικές γραμμές τις απαιτήσεις της Οδηγίας 75/440/ΕΟΚ για την παραγωγή πόσιμου νερού. Επισημαίνεται ότι οι ποταμοί Λούρος και Αχέρωντας παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές θειικών, οι οποίες υπερβαίνουν συστηματικά (σχεδόν σε όλες τις θέσεις δειγματοληψίας) τη μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή που καθορίζεται από την οδηγία 75/440/ΕΟΚ προκειμένου ένα υδάτινο σώμα να είναι κατάλληλο για πρόσληψη νερού για πόση (5,2 meq/l SO_4). Ενδεικτικά αναφέρεται πως στη θέση δειγματοληψίας στη Γέφυρα Βόσσα στον ποταμό Λούρο οι συγκεντρώσεις θειικών που έχουν καταγραφεί κυμαίνονται σε επίπεδα από 4,2-12,3 meq/l SO_4 με μέγιστη τιμή του 95% των δειγμάτων 11,9 meq/l SO_4 , ενώ και στις δυο θέσεις δειγματοληψίας του ποταμού Αχέρωντα (γέφυρα Μεσσοποτάμου και γέφυρα Γλυκής) το 95% των δειγμάτων για την περίοδο 1998-2001 κυμαίνεται στα 9,0 meq/l SO_4 . Αντίστοιχα αυξημένες είναι στον ποταμό Λούρο οι τιμές των χλωριούχων και της αγωγιμότητας με μέγιστη τιμή του 95% των δειγμάτων για τη θέση Γέφυρα Βόσσα την περίοδο 1998-2001, να ανέρχεται σε 14,0 mg/l Cl^- και 2648 $\mu\text{mhos/cm}$ αντίστοιχα.

Η λίμνη των Ιωαννίνων αποτελεί τον αποδέκτη των μη σημειακών πηγών (κυρίως λόγω άρδευσης και κτηνοτροφικών δραστηριοτήτων) της λεκάνης απορροής. Η Παμβώτιδα παρουσιάζει αυξημένες συγκεντρώσεις θρεπτικών και ειδικότερα φωσφόρου και την καθιστούν ιδιαίτερα ευαίσθητη ως προς τον ευτροφισμό. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι την περίοδο 2001-2002 η μέση τιμή του ολικού φωσφόρου ανήλθε στα 200 $\mu\text{g/L P}$. Το συμπέρασμα αυτό επιβεβαιώνεται επίσης από τις χαμηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου που έχουν καταγραφεί (μέση τιμή κοντά στο 30% της συγκέντρωσης κορεσμού). Ωστόσο, παρά την επιβαρημένη κατάσταση της λίμνης, οι συγκεντρώσεις θρεπτικών (NO_3 , NH_4 και P) φαίνεται καταρχήν ότι δεν παραβιάζουν τις μέγιστες επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις για τις διάφορες χρήσεις (πρόσληψη νερού για ύδρευση μετά από επεξεργασία, άρδευση, διαβίωση ψαριών) και κατατάσσουν τη λίμνη στην κατηγορία A1 (Οδηγία 75/440/ΕΟΚ). Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι κατά την περίοδο 2001-2002 έχουν καταγραφεί συγκεντρώσεις νιτρικών στο διάστημα 0-18,2 mg/L NO_3 , ενώ αντίστοιχα η αμμωνία κυμαίνεται σε επίπεδα από 0-1,0 mg/L NH_4 με μέση τιμή 0,28 mg/L NH_4 . Σε κάθε περίπτωση, η ποιότητα των υδάτων της λίμνης θα πρέπει να αναβαθμιστεί βάσει των κριτηρίων της νέας Οδηγίας Πλαίσιο, η οποία καθορίζει ως καλή ποιότητα



των υδάτων όταν δεν υπάρχει ευτροφισμός. Επισημαίνεται το χαμηλό επίπεδο των μικροοργανικών ενώσεων, οι περισσότερες των οποίων βρίσκονται σε μη ανιχνεύσιμα επίπεδα και καμία δεν υπερβαίνει τα όρια που έχουν καθοριστεί με την πράξη Υπουργικού Συμβουλίου υπ' αριθμ. 2/1-2-2001. Σε χαμηλό επίπεδο βρίσκονται επίσης τα βαρέα μέταλλα που έχουν μετρηθεί στη λίμνη.

2.4 Αξιολόγηση ποιοτικής κατάστασης υπόγειων υδάτων

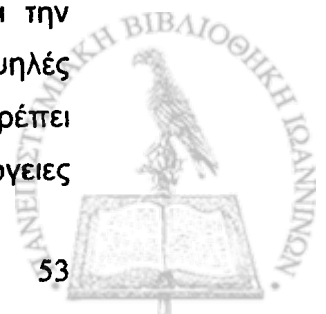
Στο Υδατικό Διαμέρισμα Ηπείρου αναπτύσσονται σημαντικοί καρστικοί και προσχωματικοί υδροφορείς. Λόγω της μεγάλης εξάπλωσης των καρστικών ασβεστολιθικών σχηματισμών και με το δεδομένο της υψηλής βροχόπτωσης που παρατηρείται στα υψηλότερα όρη, οι σχηματισμοί αυτοί είναι οι κατ' εξοχήν υδροφορείς των μεγάλων υδρολογικών ενοτήτων. Κάθε ασβεστολιθική οροσειρά του διαμερίσματος εξασφαλίζει πλούσια τροφοδοσία σε μεγάλες καρστικές πηγές, καθώς και συνεχή ροή στους ποταμούς Καλαμά, Αχέροντα, Λούρο και Άραχθο. Σημαντικής δυναμικότητας υδροφόροι ορίζοντες αναπτύσσονται και στις προσχωματικές αποθέσεις του Τεταρτογενούς κυρίως στην πεδιάδα Άρτας - Πρέβεζας και στο δελταϊκό σύμπλεγμα Λούρου, Άραχθου όπου σημειώνεται και αρτεσιανισμός. Στα βορειοδυτικά της πεδιάδας των Ιωαννίνων αναπτύσσεται σημαντικής δυναμικότητας υδροφόρος ορίζοντας, ο οποίος τροφοδοτείται από την κατείσδυση των βρόχινων υδάτων από το όρος Μιτσικέλι και από τις πλευρικές διηθήσεις των ασβεστολίθων του όρους αυτού. Τέλος, νεογενείς υδροφορείς σχηματίζονται κυρίως στην παράκτια περιοχή μεταξύ Πάργας και Πρέβεζας, οι οποίοι εξασφαλίζουν ποσότητες μη υφαλμυρωμένου νερού για τοπικές ανάγκες σε μικρή απόσταση από την ακτή.

Στο Υδατικό Διαμέρισμα Ηπείρου έχουν πραγματοποιηθεί μετρήσεις της ποιοτικής κατάστασης των υπογείων υδάτων στα πλαίσια δύο ερευνητικών προγραμμάτων που ανατέθηκαν από το ΥΠΕΧΩΔΕ στο Πανεπιστήμιο Αθηνών για τα έτη 1993-1994, [ΥΠ.Ε.ΧΩ.ΔΕ., 1994] και στο Πανεπιστήμιο Πατρών για τα έτη 1996-1999 [ΥΠ.Ε.ΧΩ.ΔΕ., 1999], ενώ υπάρχουν επίσης μετρήσεις του ΥΠΕΧΩΔΕ για την περίοδο 2004-2005 σε 29 συνολικά σταθμούς. Ειδικότερα, στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος με τίτλο «Δημιουργία δικτύου παρακολούθησης της ποιότητας των υπογείων νερών από νιτρικά, νιτρώδη και αμμωνία» που εκπονήθηκε από ερευνητική ομάδα του Πανεπιστημίου Αθηνών [Στουρνάρας, 1994], πραγματοποιήθηκε μία σειρά από μετρήσεις των παραπάνω ρύπων κατά την καλοκαιρινή περίοδο του 1993 σε 11 συνολικά θέσεις. Η πραγματοποίηση των δειγματοληψιών κατά την θερινή περίοδο έχει διττό αποτέλεσμα: αφενός κατά την θερινή περίοδο η αραίωση των ρύπων είναι μικρότερη λόγω χαμηλότερων παροχών



και αφετέρου η αδρανοποίηση των ρύπων κατά την διέλευσή τους δια μέσου της ακόρεστης ζώνης είναι μεγαλύτερη λόγω αύξησης του πάχους της ακόρεστης ζώνης. Από τα 11 σημεία δειγματοληψίας, τα 2 αφορούν σε καρστικούς υδροφορείς και τα 9 σε προσχωματικούς υδροφορείς γύρω από τους οποίους συγκεντρώνονται οι περισσότερες πηγές ρύπανσης (εντατικές καλλιέργειες). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα σημεία ελέγχου βρίσκονται στους Νομούς Άρτας, Πρέβεζας και Ιωαννίνων.

Αντίστοιχα, στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος με τίτλο «Προστασία των υπογείων νερών από τη νιτρορρύπανση γεωργικής προέλευσης (καθορισμός ευαίσθητων ζωνών)» που εκπονήθηκε από ερευνητική ομάδα του Πανεπιστημίου Πατρών [Καλλέργης, 1999], πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις των συγκεντρώσεων των νιτρικών, νιτρωδών και αμμωνιακών σε 30 σημεία ελέγχου για την περίοδο Απρίλιος 1996 - Μάιος 1999 και σε 28 σημεία ελέγχου για την περίοδο του Νοεμβρίου του 1999. Στη μελέτη αυτή προστέθηκαν και 8 σταθμοί στο Νομό Θεσπρωτίας ο οποίος δεν συμπεριλαμβανόταν στις δειγματοληψίες του Πανεπιστημίου Αθηνών. Τα στοιχεία του ΥΠΕΧΩΔΕ προέρχονται από τη βάση δεδομένων του Εθνικού Δικτύου Πληροφοριών Περιβάλλοντος (ΕΔΠΠ) και αφορούν μετρήσεις αζωτούχων ενώσεων, χλωριόντων, θειικών, ηλεκτρικής αγωγιμότητας και pH για την περίοδο 2004 - 2005. Οι μετρήσεις έχουν πραγματοποιηθεί σε σύνολο 29 σταθμών, εκ των οποίων οι 24 ταυτίζονται με αυτούς των προαναφερθέντων ερευνητικών προγραμμάτων. Από την εξέταση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων των δύο ερευνητικών προγραμμάτων συνάγεται ότι η πιο επιβαρημένη ζώνη του υδατικού διαμερίσματος είναι η πεδινή περιοχή στα βόρεια του Αμβρακικού κόλπου, που περιλαμβάνει τα δύο μεγάλα αστικά κέντρα της Πρέβεζας και της Άρτας και το νότιο τμήμα των ποταμών Λούρου και Άραχθου. Ειδικότερα, βορειοδυτικά της πόλης της Πρέβεζας κατά την περίοδο Ιουνίου 1998-Νοεμβρίου 1999 μετρήθηκαν συγκεντρώσεις νιτρικών υπερδιπλάσιες του ανώτατου επιτρεπόμενου ορίου των 50 mg/l, που κυμαίνονται μεταξύ 100-120 mg/l. Παρόμοια είναι η κατάσταση στην ίδια περιοχή και την περίοδο 2004 - 2005 όπου οι μέση και μέγιστη τιμή των νιτρικών ανήλθε στα 108 και 134 mg/l NO₃ αντίστοιχα. Στην ίδια περιοχή και ειδικότερα στη θέση 0525 τον Νοέμβριο του 1999 καταγράφηκαν συγκεντρώσεις νιτρικών και νιτρωδών της τάξης των 6.0 και 1.8 mg/l, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ρύπανση δεν βρίσκεται στο τελικό της στάδιο αλλά εξελίσσεται και επομένως μπορεί δυνητικά να οδηγήσει σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές νιτρικών. Επίσης υψηλές συγκεντρώσεις τόσο νιτρικών όσο και αμμωνιακών σημειώνονται στην περιοχή Ωρωπού τόσο την περίοδο 1996-1999 όσο και την περίοδο 2004—2005 (μέση τιμή 113 mg/l και μέγιστη 146 mg/l NO₃). Οι υψηλές συγκεντρώσεις των νιτρικών που έχουν καταγραφεί από τις δύο έρευνες θα πρέπει να αποδοθεί στην έντονη καλλιεργητική δραστηριότητα (εντατικές δενδροκαλλιέργειες



και καλλιέργειες σιτηρών, αραβόσιτου, λαχανικών κ.λ.π.) που πραγματοποιείται στις πεδινές εκτάσεις στα νότια του υδατικού διαμερίσματος, καθώς και στην κτηνοτροφία.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στους νομούς Άρτας και Πρέβεζας υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός βιομηχανιών μεταποίησης και συσκευασίας αγροτικών προϊόντων οι οποίες διοχετεύουν τα απόβλητά τους χωρίς καμία επεξεργασία στους ποταμούς Λούρο και Άραχθο. Ταυτόχρονα τα νερά των δύο αυτών ποταμών χρησιμοποιούνται για την άρδευση των καλλιεργειών στο πεδινό τμήμα Άρτας - Πρέβεζας. Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί ότι σύμφωνα με πιο πρόσφατα στοιχεία του ΥΠΕΧΩΔΕ παρατηρείται μια τάση βελτίωσης της ποιότητας των υπογείων υδάτων, όσον αφορά τις συγκεντρώσεις νιτρικών. Επισημαίνεται ότι η περιοχή της πεδιάδας Άρτας - Πρέβεζας έχει ήδη χαρακτηριστεί ευπρόσβλητη περιοχή κατά τις επιταγές της Οδηγίας 91/676 περί προστασίας των υδάτων από ρύπανση με νιτρικά από γεωργικές πηγές.

Υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών έχουν καταγραφεί κατά την περίοδο 1996-1999 στην περιοχή Ροδοτοπίου, με ταυτόχρονα υψηλές συγκεντρώσεις νιτρωδών και αμμωνιακών, γεγονός που υποδηλώνει ότι η νιτρορύπανση δεν βρίσκεται στο τελικό της στάδιο αλλά εξελίσσεται και αναμένεται να οδηγήσει σε ακόμα μεγαλύτερες τιμές νιτρικών. Η σημαντική νιτρορύπανση που παρατηρείται στη θέση αυτή συνδέεται άμεσα με τη ΒΙ.ΠΕ που βρίσκεται στην περιοχή αυτή, καθώς και τις αγροτικές καλλιέργειες και τις κτηνοτροφικές μονάδες που υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή. Ωστόσο πιο πρόσφατες μετρήσεις του ΥΠΕΧΩΔΕ (2004-2005) καταδεικνύουν μία σαφή τάση βελτίωσης των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υπογείων υδάτων της περιοχής. Υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών και αμμωνιακών και μάλιστα με αυξητική τάση σημειώνονται και στην περιοχή Κεραμαργιά Κόνιτσας. Στις υπόλοιπες περιοχές του υδατικού διαμερίσματος και ειδικότερα νοτίως της πόλης της Ηγουμενίτσας και στις λεκάνες των ποταμών Αχέροντα και Καλαμά καθώς και στις εκβολές των ποταμών Λούρου και Άραχθου, οι συγκεντρώσεις των νιτρικών, νιτρωδών και αμμωνιακών αλάτων είναι ιδιαίτερος χαμηλές. Το γεγονός αυτό κυρίως όσον αφορά στις εκβολές του Λούρου και του Άραχθου θα πρέπει να συνδεθεί αφενός με τη μεγάλη παροχετευτικότητα των ποταμών και αφετέρου με την αυτοπροστασία των προσχωματικών υδροφορέων από την παρουσία αργιλοπηλινικών στρωμάτων σε μεγάλα τμήματα των παλαιών πλημμυρικών πεδίων στις πεδιάδες.

Σύμφωνα με παλαιότερα στοιχεία του ΙΓΜΕ [ΙΓΜΕ, 1996; Kounis, 1986], τα υπόγεια νερά στην περιοχή της λεκάνης της υ955 λίμνης των Ιωαννίνων χαρακτηρίζονται από ολική σκληρότητα που κυμαίνεται μεταξύ 300-500 mg/l ως ανθρακικό ασβέστιο και συγκεντρώσεις διαλυτών στερεών (TDS) που κυμαίνονται μεταξύ 500 - 1000 mg/l. Σε μεμονωμένες μόνο θέσεις εμφανίζονται υψηλότερες τιμές



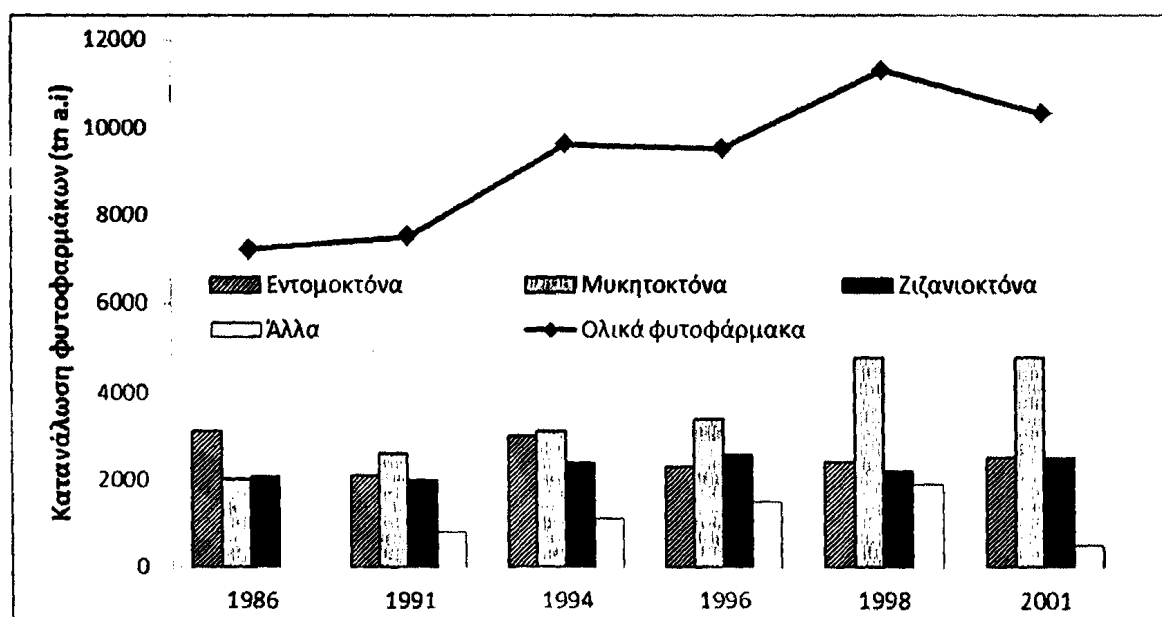
διαλυτών στερεών και σκληρότητας που πλησιάζουν τα 1500 και 1000 mg/l, αντίστοιχα. Στους προσχωματικούς υδροφορείς που αναπτύσσονται στην λεκάνη του ποταμού Αχέροντα οι τιμές των συγκεντρώσεων ολικής σκληρότητας και διαλυτών στερεών κυμαίνονται μεταξύ 100-1000 mg/l και 500-1500 mg/l, αντίστοιχα.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να επισημανθεί η ανάγκη ενός συστηματικού προγράμματος δειγματοληψιών που θα περιλαμβάνει πλήθος παραμέτρων όπως βαρέα μέταλλα, διαλυμένο οργανικό άνθρακα, κολοβακτηρίδια ώστε να γίνει δυνατός ο ακριβής και ασφαλέστερος προσδιορισμός της ποιότητας και των δυνατών χρήσεων των υπογείων υδάτων της Ηπείρου.

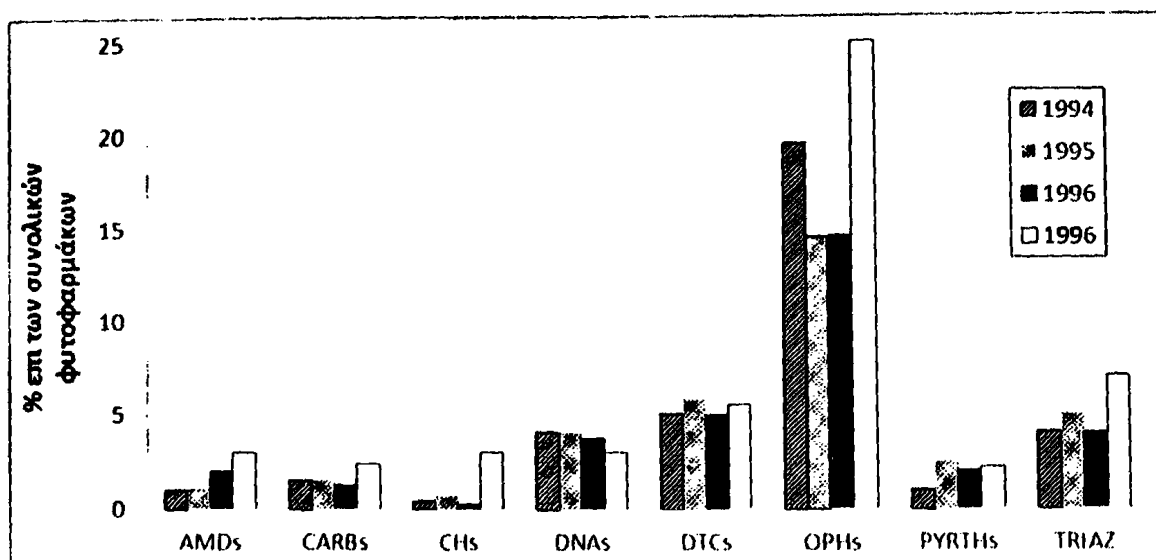
Κεφάλαιο 3 – Επίπεδα φυτοφαρμάκων στα υδάτινα οικοσυστήματα της Ηπείρου

3.1 Γενικά στοιχεία

Όπως προαναφέρθηκε, η χρήση των φυτοφαρμάκων αυξάνεται συνεχώς τα τελευταία χρόνια τόσο παγκόσμια, όσο και στη χώρα μας. Οι τάσεις στην κατανάλωση φυτοφαρμάκων, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη χώρα μας κατά την περίοδο 1986-2001 δίνονται στο Σχήμα 3.1, ενώ η σχετική συμμετοχή των διαφόρων χημικών οικογενειών στη συνολική χρήση φυτοφαρμάκων δίνεται στο σχήμα 3.2. [FAO, 2004].



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση των τάσεων ως προς την κατανάλωση φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα κατά τη διάρκεια της περιόδου 1986-2001. Insecticides: εντομοκτόνα (acaricides, molluscicides, nematocides και mineral oils); fungicides: μυκητοκτόνα, βακτηριοκτόνα και θεραπευτικά σπόρων; herbicides: ζιζανιοκτόνα. Το σύνολο των φυτοφαρμάκων μπορεί να περιλαμβάνει και άλλες ομάδες, όπως ρυθμιστές ανάπτυξης και τρωκτικοκτόνα.



Σχήμα 3.2: Η σχετική συνεισφορά των διαφόρων χημικών οικογενειών στο σύνολο των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων. AMDs: Αμίδια; CARBs: Καρβαμιδικά; CHs: Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες; DNAs: Δινιτροανιλίνες; DTCs: Διθειοκαρβαμιδικά; OPHs: Οργανοφωσφορικά; PYRTHs: Πυρεθροειδή; TRIAZ: Τριαζίνες.

Οι οργανοφωσφορικές ενώσεις, οι τριαζίνες και τα διθειοκαρβαμιδικά αντιπροσωπεύουν τις κύριες κατηγορίες φυτοφαρμάκων, τα οποία χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα. Άλλες κατηγορίες, όπως είναι οι δινιτροανιλίνες, τα καρβαμιδικά και τα αμίδια ακολουθούν με ποσοστά κάτω του 5% επί του συνόλου των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων. Οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα όπως τα DDT, endrin, dieldrin, aldrin, heptachlor, heptachlor epoxide και μείγματα BHCs και HCHs χρησιμοποιήθηκαν εκτενώς στην Ελλάδα, μέχρι την απαγόρευσή τους το 1972 και εξακολουθούν να υφίστανται και στο υδάτινο περιβάλλον [Albanis et al., 1994; Albanis et al., 1998]. Αν και η ρύπανση των ελληνικών λιμνών και των ποταμών από μέταλλα και θρεπτικά συστατικά έχει ήδη μελετηθεί [Skoulidakis et al., 1998], η μόλυνση των επιφανειακών υδάτων από φυτοφάρμακα δεν έχει μελετηθεί εκτενώς μέχρι σήμερα.

Η διάχυση της μόλυνσης των επιφανειακών και υπογείων υδάτων έχει αναδειχθεί ως ένα σημαντικό περιβαλλοντικό πρόβλημα τα τελευταία 20 χρόνια. Αν και σημειώθηκαν σημαντικές πρόοδοι στον έλεγχο της ρύπανσης σημειακών πηγών, ελάχιστη είναι η πρόοδος στον τομέα της ρύπανσης η οποία διαχέεται από υπόγεια και επιφανειακά ύδατα. Αυτό, οφείλεται στην εποχικότητα, σε εγγενείς διακυμάνσεις και στην πληθώρα μη σημειακών πηγών ρύπανσης. Τα φυτοφάρμακα είναι οι κύριες χημικές ουσίες μεταξύ των διαφόρων ρύπων που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω ποτάμιων μεταφορών και απορροής των επιφανειακών υδάτων από την επιφάνεια των αγρών. Για να εκτιμηθεί ο αντίκτυπος στην παράκτια ζώνη,

είναι σημαντικό να καταλάβουμε τους τρόπους λειτουργίας και την ποσότητα των ποταμίων εισροών. Η εποχιακή διακύμανση εισροής υδάτων, η μορφή της εισόδου και το χρονοδιάγραμμα των εισροών είναι ζωτικής σημασίας για αξιόπιστη πρόβλεψη της συμπεριφοράς των φυτοφαρμάκων στο παράκτιο περιβάλλον. Βασικές πτυχές της περιβαλλοντικής τους συμπεριφοράς, αποτελούν, η εμμονή των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο έδαφος και η διακίνησή τους στο σύστημα νερού-εδάφους.

3.2 Βιβλιογραφικά δεδομένα σχετικά με τα επίπεδα φυτοφαρμάκων στα οικοσυστήματα της Ηπείρου.

Από μελέτη σχετική με την αξιολόγηση των υδάτινων οικοσυστημάτων της Ελλάδας, η οποία και περατώθηκε τον Ιούνιο του 2006, έλαβε χώρα έλεγχος της παρουσίας φυτοφαρμάκων αλλά και άλλων επικίνδυνων οργανικών ενώσεων στην λίμνη Παμβώτιδα Ιωαννίνων [Hellenic Republic, 2006]. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων σε δείγματα νερού της λίμνης Παμβώτιδας, κατά τις χρονικές περιόδους: Οκτώβριος 1998, Φεβρουάριος 1999, Ιούνιος 1999 και Σεπτέμβριος 1999, παρατίθενται στον πίνακα 3.1. Τα φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν ήταν τα εξής: b-Endosulfan, Endrin aldehyde, Triazophos, Azinphos ethyl, Deisopropyl-Atrazine, Disulfoton, Parathion methyl, Fenitrothion, Cyanazine, Atrazine, Metobromuron και Terbutylazine. Τα ανωτέρω φυτοφάρμακα ανιχνεύτηκαν κυρίως τους μήνες Ιούνιο και Σεπτέμβριο. Αντίθετα, τον μήνα Οκτώβριο δεν ανιχνεύτηκε κανένα από τα υπό εξέταση φυτοφάρμακα, ενώ η παρουσία των ενώσεων αυτών σε δείγματα κατά τον μήνα Φεβρουάριο ήταν αμυδρή. Η απουσία φυτοφαρμάκων σε δείγματα νερού στη λίμνη Παμβώτιδα την περίοδο Οκτώβριος-Φεβρουάριος είναι πιθανό να οφείλεται στις έντονες βροχοπτώσεις στην περιοχή. Σε γενικές γραμμές, οι επικίνδυνες μικροοργανικές ενώσεις στη λίμνη Παμβώτιδα βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις χαμηλότερες από αυτές που έχουν θεσπιστεί για την ποιότητα του νερού, σύμφωνα με τη διεθνή νομοθεσία (απόφαση 2/1-2-2001).

Επιπλέον, τα αποτελέσματα της ίδιας μελέτης, όσον αφορά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ποταμών Αώος, Λούρος, Καλαμάς, Αχέρωντας, Άραχθος, καθώς επίσης και της λίμνης Παμβώτιδας, ήταν τα ακόλουθα. Όλα τα ποτάμια (Αώος, Λούρος, Καλαμάς, Αχέρωντας, Άραχθος) εμφανίζουν γενικά ποιοτικά χαρακτηριστικά των υδάτων τους (χλωριόντα, SAR, αγωγιμότητα) τα οποία ικανοποιούν τα βασικά αγρονομικά κριτήρια για ύδρευση. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των επιφανειακών υδάτων των ανωτέρω ποταμών ικανοποιούν τις συνθήκες που αφορούν την ποιότητα επιφανειακών υδάτων για χρήση πόσιμου νερού (75/440/EEC).



Σταθμός δειγματοληψίας 1

n.d. μη ανιχνεύσιμο

Πίνακας 3.1 (συνέχεια): Αποτελέσματα της παρουσίας μικροοργανικών ενώσεων συμπεριλαμβανόμενων επικίνδυνων ενώσεων (76/464/EEC) για τη λίμνη Παμβώτιδα.

Σταθμός δειγματοληψίας 1

Ονομασία	Όριο ανίχνευσης	Οκτώβριος 1998	Φεβρουάριος 1999	Ιούνιος 1999	Σεπτέμβριος 1999	Ετήσιος μέσος όρος	Αριθμός μετρήσεων
vinphos	0,005	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
methoate	0,050	-	n.d.	&	n.d.	n.d.	3
meton (O+S)	0,005	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
meton-S-Methyl	0,005	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
methoate	0,005	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
ulfoton	0,003	-	n.d.	n.d.	0,008	0,005	3
methion methyl	0,003	-	n.d.	n.d.	0,003	0,003	3
nitrothion	0,003	-	n.d.	0,008	n.d.	0,005	3
methion	0,003	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
thion	0,003	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
methion ethyl	0,003	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
zophos	0,003	-	n.d.	0,016	0,007	0,009	3
phos methyl	0,003	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
phos ethyl	0,003	-	n.d.	0,006	n.d.	0,004	3
amaphos	0,003	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
sopropyl-Atrazine	0,200	-	n.d.	0,006	n.d.	n.d.	3
amitron	0,200	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
oridazon	0,200	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
ethyl-Atrazine	0,200	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
azine	0,025	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
nazine	0,025	-	0,025	n.d.	n.d.	0,025	3
rotoluron	0,040	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
azine	0,025	-	n.d.	n.d.	0,027	0,026	3
olinuron	0,040	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
on	0,040	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
obromuron	0,040	-	0,090	n.d.	n.d.	0,053	3
uthylazine	0,025	-	n.d.	0,030	n.d.	0,026	3
ron	0,040	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
netryn	0,025	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3
xim	&	-	&	n.d.	n.d.	n.d.	2
ene extractable notins	0,002	0,018	0,005	0,002	n.d.		3
tyltin	0,002	+	+	+	n.d.		1
obutyltin	0,002	+	+	+	n.d.		1
tyltin	0,002	+	+	+	n.d.		1

n.d.: μη ανιχνεύσιμο

+: Δεν πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία

Η λίμνη Παμβώτιδα εμφανίζει σχετικά υψηλά επίπεδα ευτροφισμού. Εντούτοις, οι συγκεντρώσεις σε νιτρικά ιόντα, αμμωνία και ολικό φωσφόρο βρίσκονται κάτω από τα όρια που έχουν θεσπιστεί για διάφορους σκοπούς (άρδευση, χρήση νερού για πόση μετά από επεξεργασία, διαβίωση ψαριών), σύμφωνα με τις απαιτήσεις της Οδηγίας 75/440/EEC.

Όσον αφορά τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των υπόγειων υδάτων, στη συγκεκριμένη μελέτη αναφέρονται χαμηλές συγκεντρώσεις νιτρικών και νιτρωδών



ιόντων και αμμωνίας. Εξαίρεση αποτελεί ο Αμβρακικός κόλπος, και συγκεκριμένα το βόρειο τμήμα των υδάτων, όπου καταγράφηκαν υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων. Υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ήταν επίσης το αποτέλεσμα της ανάλυσης δειγμάτων νερού από τα νότια τμήματα των ποταμών Λούρου και Άραχθου.

Με βάση την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της ανωτέρω μελέτης, τα συνολικά ετήσια φορτία BOD, SS, αζώτου και φωσφόρου, από συμβατικές πηγές μόλυνσης, για την περιοχή της Ηπείρου ανέρχονται σε 32,667, 39,467, 17,622 και 2,545 τόνους αντίστοιχα. Το οργανικό φορτίο και το φορτίο αιωρούμενων στερεών σωματιδίων σχετίζεται κατά κύριο λόγο με τη κτηνοτροφία (72%) και δευτερευόντως με αστικά απόβλητα (20%) και βιομηχανικές δραστηριότητες (9%). Οι τελευταίες δυο δραστηριότητες σχετίζονται άμεσα με σημειακές πηγές μόλυνσης, ενώ το 1/3 του φορτίου ρύπανσης είναι διαχεόμενη ρύπανση και εντοπίζεται σε ένα μεγάλο ποσοστό (40%) στην περιφέρεια της πόλης των Ιωαννίνων. Τα φορτία αζώτου σχετίζονται με αγροτικές και κτηνοτροφικές δραστηριότητες (46%), ενώ σημαντικές σημειακές πηγές ρύπανσης αποτελούν κτηνοτροφικές δραστηριότητες (45%) και αστικά απόβλητα (8%). Όσον αφορά το φορτίο του φωσφόρου, κυριότερη πηγή προέλευσης αποτελούν τα απόβλητα της κτηνοτροφίας (66%) και δευτερευόντως τα αστικά απόβλητα (18%).

Στην μελέτη των Albanis και των συνεργατών του, δείγματα νερού και ιζημάτων από επτά σταθμούς στις εκβολές των ποταμών Λούρου και Αράχθου, καθώς και σε υγρά τοπικούς του Αμβρακικού Κόλπου, συγκεντρώθηκαν από τον Μάρτιο του 1992 έως τον Φεβρουάριο του 1993. Στόχος της έρευνας ήταν η εκτίμηση της μεταφοράς των υπολειμμάτων 27 φυτοφαρμάκων μέσω των ποταμών στον Αμβρακικό Κόλπο [Albanis et al., 1995].

Η συνολική μέση ετήσια απορροή λόγω των βροχοπτώσεων στην περιοχή του Αμβρακικού Κόλπου, εκτιμάται σε $28 \times 10^8 \text{ m}^3$. Η εποχιακή διακύμανση των ρυθμών ροής των ποταμών Λούρου και Αράχθου στον Αμβρακικό κόλπο για το 1992, εμφανίζεται στον ακόλουθο πίνακα. Οι γεωργικές εκτάσεις στην πεδιάδα Άρτας, στην ανατολική πλευρά του Αμβρακικού Κόλπου, καλύπτουν επιφάνεια 74.700 εκτάρια (30% καλλιέργεια εσπεριδοειδών, 22% ελιές, 9% τριφύλλι, 14% καλαμπόκι, 7,5% βαμβάκι, κ.λπ.). Η χρήση των aldrin, endrin, dieldrin, (r-BCH, P-BCH, heptachlor και heptachlor) έχει απαγορευτεί στην Ελλάδα από το 1972. Η χρήση του lindane στην αγροτική περιοχή του Αμβρακικού Κόλπου εκτιμάται ότι ήταν περίπου 680 kg το 1992 και 450 kg το έτος 1993.

Πίνακας 3.2: Εποχιακή διακύμανση ρυθμών ροής των ποταμών Λούρου και Άραχθου στον Αμβρακικό κόλπο κατά το έτος 1992.

Περίοδος	Λούρος		Άραχθος	
	m ³ /s	10 ⁶ m ³ /περίοδο	m ³ /s	10 ⁶ m ³ /περίοδο
Μάρτιος–Απρίλιος	16.86	89	38.77	204
Μάιος – Αύγουστος	11.48	119	32.60	338
Σεπτέμβριος– Δεκέμβριος	18.56	192	31.44	326
Μέσος όρος (1992)	5.63	486	26.40	1166

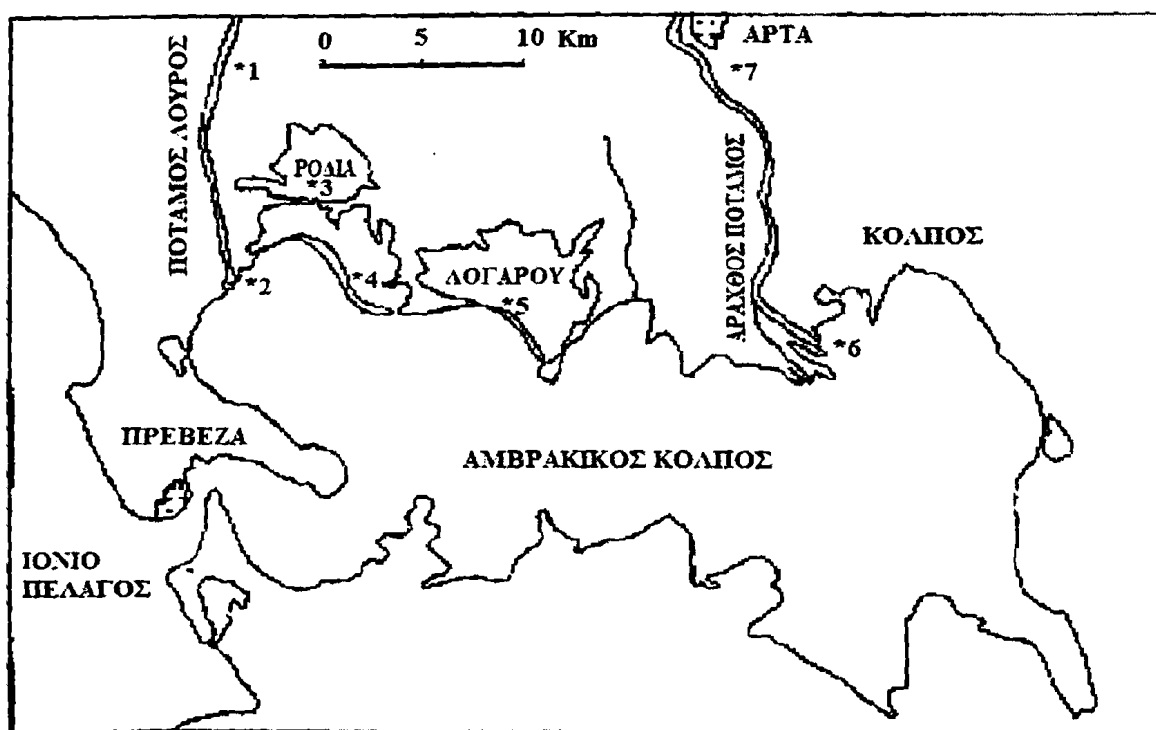
Οι ετήσιες ποσότητες χρήσης (σε κιλά) φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες της πεδιάδας της Άρτας παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2. Τα ζιζανιοκτόνα τα οποία κυρίως χρησιμοποιήθηκαν το 1992 ήταν alachlor, atrazine, 2,4-D, MCPA, metolachlor, prometryne, simazine και trifluralin.

Πίνακας 3.3: Ετήσιες ποσότητες (kg) φυτοφαρμάκων σε καλλιέργειες της περιοχής της Άρτας για το έτος 1992

Φυτοφάρμακα	Χρήση (kg)
Alachlor	4.350
Atrazine	7.432
2,4-D	2.960
Diuron	820
Linuron	Απουσία δεδομένων
MCPA	3.800
Metolachlor	5.740
Metribuzin	630
Prometryne	1.930
Simazine	2.470
Molinate	420

Η περιοχή δειγματοληψίας φαίνεται στο Σχήμα 3.3. Οι σταθμοί 1 και 7 βρίσκονται στη ροή των ποταμών Λούρου και Αράχθου, οι 2 και 6 στις εκβολές των ποταμών και οι σταθμοί 3, 4 και 5 στις λιμνοθάλασσες Ροδιά, Τσουκαλιό και Λογαρού. Τα δείγματα χωρίστηκαν σε τρεις ομάδες για την ανάλυση. Η μία ομάδα ήταν τα οργανο-αλογονούχα εντομοκτόνα (2,4-DDD, 2,4'-DDT, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT, 4,4'-DDE, dieldrin, endrin, aldrin, lindane, α-γ-BHC, β-BHC και heptachlor), η άλλη τα ουδέτερα (atrazine, alachlor, linuron, metolachlor, prometryne και simazine) και η τρίτη, αυτά τα οποία εκχυλίστηκαν ως όξινα φυτοφάρμακα (2,4-D, bentazon, diuron, isoproturon, chlorotoluron, MCPA και trifluralin).





Σχήμα 3.3: Η πεδιάδα της Άρτας-Πρέβεζας και ο Αμβρακικός Κόλπος, με τους σταθμούς δειγματοληψίας.

Τα ελάχιστα όρια ανίχνευσης των 27 επιλεγέντων για προσδιορισμό φυτοφαρμάκων στο νερό (pg/l) και στα ιζήματα (mg/kg) παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.4.

Πίνακας 3.4: Όρια ανίχνευσης των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε δείγματα νερού (pg/l) και ιζημάτων (mg/kg).

Ζιζανιοκτόνα	Σε νερό	Σε ιζημα	Οργανοχλωριωμένα	Σε νερό	Σε ιζημα
Alachlor	0.005	0.001	α-BHC	0.001	0.001
Atrazine	0.05	0.002	β-BHC	0.005	0.002
Chlortoluron	0.05	0.002	Lindane	0.001	0.001
2,4-D	0.05	0.001	Heptachlor	0.01	0.001
Diuron	0.01	0.001	Heptachlor epoxide	0.01	0.002
Isoproturon	0.1	0.002	2,4'-DDT	0.05	0.002
Linuron	0.1	0.002	4,4'-DDT	0.05	0.002
MCPA	0.05	0.001	2,4'-DDD	0.05	0.002
Metolachlor	0.1	0.002	4,4'-DDD	0.05	0.002
Metribuzin	0.1	0.001	4,4'-DDE	0.01	0.002
Molinate	0.001	0.001	Aldrin	0.005	0.001
Prometryne	0.05	0.001	Dieldrin	0.01	0.001
Propanil	0.005	0.005	Eldrin	0.05	0.001
Simazine	0.05	0.001			
Tritluralin	0.005	0.001			

Οι συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων, τα οποία ανιχνεύθηκαν στους ποταμούς Λούρο και Άραχθο και στις λιμνοθάλασσες του Αμβρακικού Κόλπου, για τρεις υποπεριόδους, Μαρτίου-Απριλίου, Μαΐου-Αυγούστου και Σεπτεμβρίου-Φεβρουαρίου, παρουσιάζονται στους Πίνακες 3.5, 3.6 και 3.7. Στη συγκεκριμένη ερευνητική εργασία, ανιχνεύθηκαν τα ζιζανιοκτόνα atrazine, simazine, alachlor, metolachlor, trifluralin και diuron και τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα (α -BHC, Lindane και 4,4' -DDE). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων, διαπιστώθηκαν στα δείγματα κατά τη διάρκεια της περιόδου από τον Μάρτιο μέχρι τον Αύγουστο. Οι συγκεντρώσεις αυτές αντιστοιχούν με την εφαρμογή τους κατά την περίοδο από τον Μάιο μέχρι τον Αύγουστο. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων διαπιστώθηκαν στις εκβολές του ποταμού Λούρου: alachlor (1,65 pg/l), atrazine (4,1 pg/l), diuron (0,14 pg/l), metolachlor (1,12 pg/l), simazine (1,45 pg/l) και trifluralin (0,36 pg/l). Τα ίδια ζιζανιοκτόνα και OC εντομοκτόνα, καθώς και τα β -BHC και 4,4' -DDT βρέθηκαν σε σημαντικές ποσότητες στα ιζήματα των εκβολών των ποταμών και στους υγροτόπους του Αμβρακικού Κόλπου. Οι συγκεντρώσεις που διαπιστώθηκαν, είναι παρόμοιες με εκείνες οι οποίες έχουν αναφερθεί από διάφορους συγγραφείς σε διάφορες μελέτες. Ως εκ τούτου, το Atrazine είναι ένα από τα πιο διαδεδομένα ζιζανιοκτόνα στις ΗΠΑ και στις Ευρωπαϊκές χώρες κατά τα τελευταία 30 χρόνια. Χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση ζιζανίων των καλλιεργειών καλαμποκιού, σιταριού, κριθαριού και σόργου καθώς επίσης και σε σιδηροδρόμους και έχει ανιχνευθεί στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα σε ολόκληρο τον κόσμο. Έχει διαπιστωθεί σε υπόγεια ύδατα στις ΗΠΑ σε συγκεντρώσεις της τάξεως του 0,17-4pg/l, με μέση 0,5pg/l και είναι η πλέον συχνά ανιχνεύσιμη στις ονομαζόμενες ζώνες καλαμποκιού του ποταμού Μισισσιπή.

Οι ενώσεις Lindane, α -BHC και 4,4'-DDE, είναι τα κυρίαρχα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα που αναλύονται στο νερό. Τα δύο πρώτα, ανιχνεύθηκαν σε δείγματα νερού του ποταμού Λούρου, ενώ στον Άραχθο ανιχνεύθηκαν μόνο υπολείμματα του 4,4'-DDE. Οι ίδιες ενώσεις, ανιχνεύθηκαν επίσης σε δείγματα νερού από τις εκβολές των ποταμών Αξιού, Λουδία και Αλιάκμονα, σε προηγούμενη εργασία για την ίδια εποχή.

Πίνακας 3.5: Η συχνότητα εμφάνισης και οι συγκεντρώσεις (pg / l) των φυτοφαρμάκων στους σταθμούς δειγματοληψίας 1 και 2 του ποταμού Λούρου στην περίοδο: Μάρτιος 1992-Φεβρουάριος 1993.

Φυτοφάρμακα ^a	Μάρτιος – Απρίλιος		Μάιος – Αύγουστος		Σεπτέμβριος – Φεβρουάριος	
	Mean (n = 4)	Range (μg/l)	Mean (n = 8)	Range (μg/l)	Mean (n = 6)	Range (μg/l)
Alachlor	0.1	n.d.-0.4	0.39	0.23-1.65	-	n.d.
Atrazine	0.1	n.d.-0.3	1.20	0.18-4.10	0.06	n.d.-0.11
Diuron		n.d.	0.05	n.d.-0.14		n.d.
Metolachlor	-	n.d.	0.03	n.d.-1.12		n.d.
Simazine	0.02	n.d.-0.1	0.23	0.07-1.4s		n.d.
Trifluralin	-	n.d.	0.16	0.08-0.36		nd.
α-BHC	0.012	n.d.-0.023	0.017	n.d.-0.029		nd.
Lindane	0.008	n.d.-0.013	0.009	n.d.-0.016	0.003	n.d.-0.007

a Τα υπόλοιπα από τα 27 επιλεγμένα φυτοφάρμακα, δεν εντοπίστηκαν σε κάθε περίπτωση.

n.d. = Μη ανιχνεύσιμο.

Πίνακας 3.6: Η συχνότητα εμφάνισης και οι συγκεντρώσεις (pg / l) των φ.π. στους σταθμούς δειγματοληψίας 6 και 7 του ποταμού Αράχθου στην περίοδο: Μάρτιος 1992-Φεβρουάριος 1993.

Φυτοφάρμακα ^a	Μάρτιος – Απρίλιος		Μάιος – Αύγουστος		Σεπτέμβριος – Φεβρουάριος	
	Mean (n = 4)	Range (μg/l)	Mean (n = 8)	Range (μg/l)	Mean (n = 6)	Range (μg/l)
Alachlor	-	n.d.	0.13	0.06-0.35		nd.
Atrazine	0.01	n.d.-0.03	0.15	n.d.-0.24	0.02	n.d.-0.05
Diuron	-	n.d.	0.03	n.d.-0.26	-	n.d.
Metolachlor	-	n.d.	0.04	0.02-0.06	-	n.d.
Simazine	-	n.d.	0.04	n.d.-0.11	-	n.d.
Trifluralin	0.01	n.d.-0.04	0.02	n.d.-0.09	-	n.d.
4,4'-DDE	0.002	n.d.-0.006	0.009	n.d.-0.011	-	n.d.

a Τα υπόλοιπα από τα 27 επιλεγμένα φυτοφάρμακα, δεν εντοπίστηκαν σε κάθε περίπτωση.

n.d. = Μη ανιχνεύσιμο.

Πίνακας 3.7: Η συχνότητα εμφάνισης και οι συγκεντρώσεις (pg / l) των φ.π. στους σταθμούς δειγματοληψίας 3, 4 και 5 στον Αμβρακικό Κόλπο στην περίοδο: Μάρτιος 1992-Φεβρουάριος 1993.

Φυτοφάρμακα ^a	Μάρτιος – Απρίλιος		Μάιος – Αύγουστος		Σεπτέμβριος – Φεβρουάριος	
	Mean (n = 4)	Range (μg/l)	Mean (n = 12)	Range (μg/l)	Mean (n = 9)	Range (μg/l)
Alachlor	-	n.d.	0.07	0.01-0.26	-	n.d.
Atrazine	0.01	n.d.-0.07	0.03	n.d.-0.17	-	n.d.
Metolachlor	0.02	n.d.-0.05	0.11	0.04-0.31	-	n.d.
Simazine	-	n.d.	0.01	n.d.-0.05	-	n.d.
Trifluralin	0.01	n.d.-0.03	0.07	n.d.-0.13	-	n.d.

a Τα υπόλοιπα από τα 27 επιλεγμένα φυτοφάρμακα, δεν εντοπίστηκαν σε κάθε περίπτωση.

n.d. = Μη ανιχνεύσιμο.

Τα ετήσια ποσά του κάθε φυτοφαρμάκου τα οποία μεταφέρθηκαν στον Αμβρακικό Κόλπο μέσω των ποταμών υπολογίζονται από την ακόλουθη συλλογική εξίσωση:

$$W_{total} = \sum_{i,j=1}^n sC_{ij} Q_{ij} = C_{11}Q_{11} + C_{12}Q_{12} + \dots + C_{1j}Q_{1j} + C_{21} + \dots + C_{ij}Q_{ij} \quad 3.1$$

όπου W_{ij} είναι η μάζα των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων που μεταφέρονται μέσω του ποταμού από το σημείο i κατά τη χρονική περίοδο j , C_{ij} , είναι η μέση συγκέντρωση φυτοφαρμάκων (pg/l) κατά την περίοδο j , Q_{ij} , είναι η συνολική εκροή του νερού κατά την περίοδο j . Με τη χρήση των ρυθμών της ροής των ποταμών Αράχθου και Λούρου (Πίνακας 3.2), τη χρήση και τις συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων και με βάση την εξίσωση 3.1 μπορούμε να εκτιμήσουμε τις ζημιές στον Αμβρακικό Κόλπο από τα φυτοφάρμακα τα οποία ανιχνεύθηκαν.

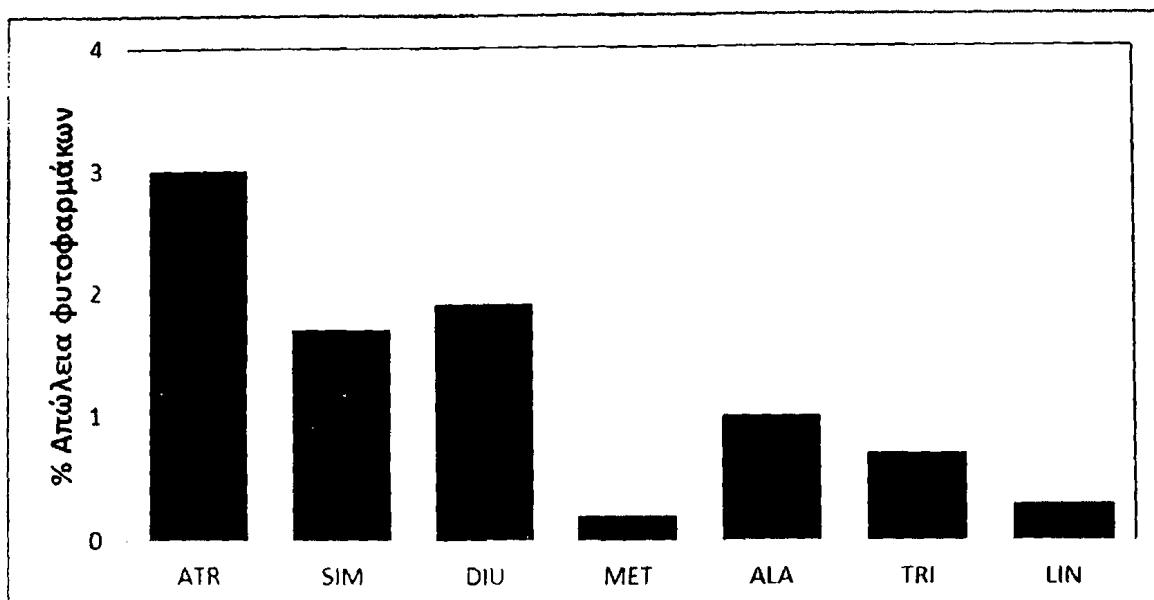
Τα ζιζανιοκτόνα χωρίζονται σε τρεις ομάδες, οι οποίες είναι οι εξής: «leachers», «non-leachers» and «transition» [Gustafson, 1989], και εμφανίζονται με την ίδια κατηγοριοποίηση στον Πίνακα 3.8.

Πίνακας 3.8: Ποσοστό μεταφοράς των φυτοφαρμάκων τα οποία χρησιμοποιούνται μέσω των ποταμών Λούρου και Αράχθου στον Αμβρακικό Κόλπο.

Pesticides *	Μάρτιος – Απρίλιος		Μάιος – Αύγουστος		Σεπτέμβριος – Φεβρουάριος		Σύνολο
	Mean kg/period	Loss/ use (%)	Mean kg/period	Loss/ use (%)	Mean kg/period	Loss/ use (%)	Loss/ use (%)
Leachers							
Atrazine	10.9	0.15	193	2.60	24.6	0.33	3.08
Simazine	1.8	0.07	40.9	1.65	-	-	1.72
Diuron	-	-	16.1	1.95	-	-	1.95
Metolachlor	-	-	17.1	0.29	-	-	0.29
Transition							
Metolachlor	8.9	0.20	32.2	0.75	-	-	0.95
Non-leachers							
Trifluralin	2.0	0.04	25.8	0.53	-	-	0.57
Lindane	0.7	0.11	1.0	0.15	-	-	0.26

a: Τα υπόλοιπα από τα 27 επιλεγμένα φυτοφάρμακα δεν εντοπίστηκαν σε κάθε περίπτωση

Οι απώλειες ανά χρήση ακολουθούν τη φθίνουσα σειρά atrazine > diuron > simazine > alachlor > trifluralin > lindane > metolachlor, όπως φαίνεται και από το αντίστοιχο ραβδόγραμμα του σχήματος 3.4.



Σχήμα 3.4: Τα ποσοστά των απωλειών των φ.π. από τις αγροτικές περιοχές μέσω των ποταμών Λούρου και Αράχθου

Οι συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των ζιζανιοκτόνων και οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων στα ιζήματα του βυθού τα οποία συνελέγησαν από τους σταθμούς δειγματοληψίας 2-6 εμφανίζονται στον πίνακα 3.9 και το σχήμα 3.5. Τα ζιζανιοκτόνα alachlor, atrazine, simazine, metolachlor and trifluralin, καθώς και τα οργανοχλωριωμένα α-BHC, β-BHC, lindane, 4,4 '-DDE και 4,4 '-DDT, ανιχνεύθηκαν και φαίνεται να είναι σημαντικά συσσωρευμένα στα ιζήματα, τα οποία που περιέχουν 3-4,5% οργανική ύλη. Οι συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων εμφανίζονταν να μεγιστοποιούνται τη στιγμή της εφαρμογής και στη συνέχεια να μειώνονται. Εντούτοις, από τα μετρηθέντα κατάλοιπα αποδείχθηκε ότι οι ενώσεις αυτές ανιχνεύονται καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου. Οι συγκεντρώσεις των οργανοχλωριωμένων ενώσεων ήταν σχεδόν στο ίδιο επίπεδο και στις τρεις υποπεριόδους (Σχήμα 3.5). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις ήταν: alachlor, 71 $\mu\text{g/kg}$; atrazine, 110 $\mu\text{g/kg}$; simazine, 41 $\mu\text{g/kg}$; metolachlor, 47 $\mu\text{g/kg}$; trifluralin, 3 $\mu\text{g/kg}$; α-BHC, 21 $\mu\text{g/kg}$; β-BHC, 4 $\mu\text{g/kg}$; lindane, 8 $\mu\text{g/kg}$; 4,4'-DDE, 11 $\mu\text{g/kg}$; και 4,4'-DDT, 3 $\mu\text{g/kg}$.

Το Diuron, που εντοπίστηκε στα δείγματα από το νερό των ποταμών, δεν ανιχνεύτηκε στα δείγματα των ιζημάτων. Τα α-BHC και 4,4 '-DDT δεν εντοπίστηκαν στο νερό ή στα δείγματα ιζημάτων από τον ποταμό Άραχθο. Η παρουσία των οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων σε σταθερό επίπεδο συγκεντρώσεων στα ιζήματα, δείχνει ότι μπορεί να λειτουργήσει σαν δεξαμενή των ενώσεων αυτών και να διατηρήσει τη ρύπανση για αρκετά χρόνια μετά τη χρήση τους.

Πίνακας 3.9: Φυτοφάρμακα τα οποία εντοπίστηκαν στα ιζήματα και οι συγκεντρώσεις τους (μg/kg) στις τις εκβολές των ποταμών Λούρου και Αράχθου, καθώς και στους τους υγροτόπους του Αμβρακικού Κόλπου, για το έτος 1992.

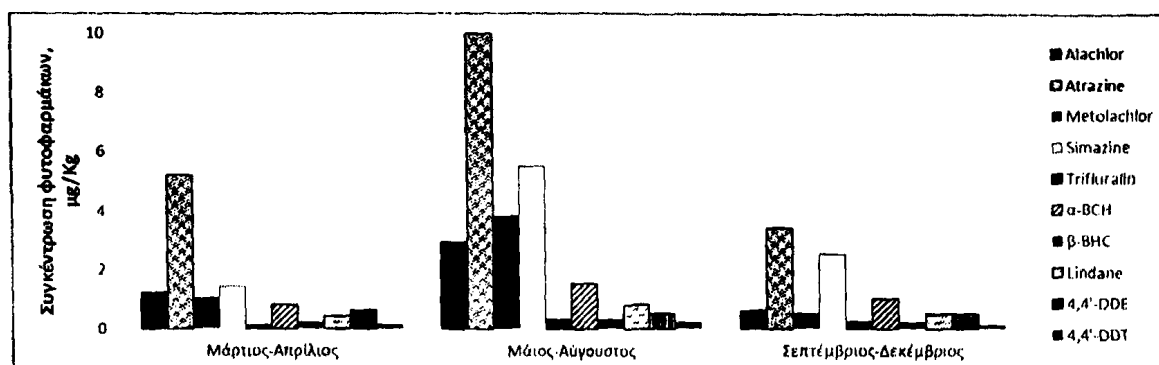
Φυτοφάρμακο ^a	Λούρος		Άραχθος		Υγρότοποι Αμβρακικού κόλπου	
	Mean (n=4) ^b	Range (μg/kg)	Mean (n=4) ^b	Range (μg/kg)	Mean (n=12)	Range (μg/kg)
Alachlor	32.7	n.d.-71	9.8	n.d.-27	2.4	n.d.-13
Atrazine	31.3	n.d.-110	20.3	n.d.-76	4.2	n.d.-12
Metolachlor	11.2	n.d.-47	4.7	n.d.-20	0.5	n.d.-3
Simazine	9.5	n.d.-41	13.3	n.d.-31	4.7	n.d.-7
Trifluralin	0.3	n.d.-2	0.5	n.d.-3	0.2	n.d.-1.1
α-BHC	4.3	n.d.-21	3.2	n.d.-15	1.1	n.d.-6
β-BHC	1.2	n.d.-4	-	n.d.	0.1	n.d.-0.5
Lindane	4.0	n.d.-8	-	n.d.	0.5	n.d.-3
4,4'-DDE	2.3	n.d.-11	0.2	n.d.-12	1.6	n.d.-5
4,4'-DDT	0.5	n.d.-	3	n.d.	0.4	n.d.-2

n.d.: Μη ανιχνεύσιμο,

a: Τα υπόλοιπα από τα 27 επιλεγμένα φυτοφάρμακα, που αναφέρονται στον πίνακα 2, δεν είχαν εντοπιστεί σε κάθε περίπτωση,

b: Οι ημερομηνίες δειγματοληψίας ήταν 20 Απριλίου 13 Ιουλίου, Αυγούστου 7 και 19 Δεκεμβρίου 1992

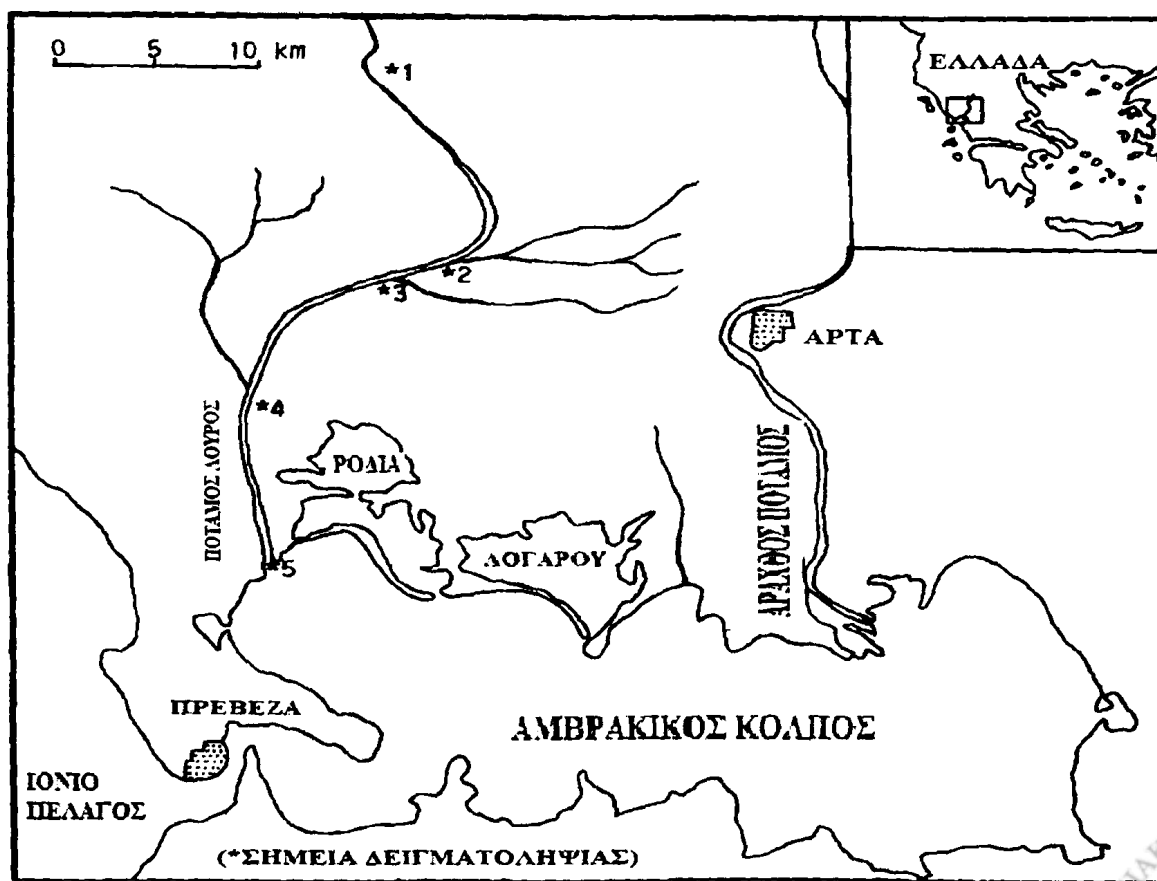
Το ποσοστό, επί του συνολικού ποσού των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν, το οποίο υπολογίζεται να έχει εισέλθει μέσω των ποταμών Λούρου και Άραχθου στον Αμβρακικό Κόλπο υπολογίζεται περίπου σε 3,1% για το φυτοφάρμακο Atrazine, 1,7% για το Simazine, 1,9% για το Diuron, 0,3% για το Metolachlor, 0,9% για το Alachlor, 0,3% για το Lindane και 0,6% για το Trifluralin.



Σχήμα 3.5: Εποχικότητα των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων που εντοπίστηκαν στα ιζήματα των υγροτόπων του Αμβρακικού και τις εκβολές του ποταμών Λούρου και Αράχθου (σταθμοί δειγματοληψίας 2-6).

Στην έρευνα των Albanis και Hela, μελετήθηκαν οι εποχιακές διακυμάνσεις, και οι εισροές φυτοφαρμάκων στη λεκάνη του ποταμού Λούρου και στα σημεία εισόδου του στην παράκτια ζώνη από την αποστράγγιση των παραποτάμων του και της αγροτικής περιοχής από Ιανουάριο 1995 έως Αύγουστο 1996 [Albanis and Hela, 1998]. Η επιλογή των φυτοφαρμάκων βασίστηκε στη διαπιστωμένη από αναλύσεις παρουσία τους στα ποτάμια ύδατα και στη χρήση τους στη λεκάνη απορροής. Τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιήθηκαν περισσότερο τα έτη 1995 και 1996 ήταν τα εξής: alachlor, atrazine, MCPA, metolachlor, molinate, prometryne, propanil, simazine, terbutylazine και trifluralin. Τα σημεία δειγματοληψίας, βρίσκονταν κατά μήκος της κύριας ροής του ποταμού Λούρου και στις εκβολές του στο όριο μεταξύ γλυκού νερού και υφάλμυρης ζώνης (σχήμα 3.6).

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων, διαπιστώθηκαν κατά τους μήνες ον Μάιο και Ιούνιο, δηλαδή τις εποχές μετά την εφαρμογή τους. Οι μελέτες εποχιακής διακύμανσης, έδειξαν τη συνεχή παρουσία τριαζινών, alachlor και metolachlor στην υδατική φάση, σε όλη τη διάρκεια του έτους, σε συγκεντρώσεις 0,02-0,27 $\mu\text{g/l}$ ενώ για τα άλλα φυτοφάρμακα παρουσίασε σποραδική εμφάνιση η οποία σχετίζεται με γεωργικές και πρακτικές άρδευσης.



Σχήμα 3.6: Θέσεις δειγματοληψίας στη λεκάνη του ποταμού Λούρου.

Η ατραζίνη και ο μεταβολίτης της DEA είναι τα πλέον άφθονα ζιζανιοκτόνα τα οποία καταλήγουν στον Αμβρακικό, ακολουθούμενα από τα metolachlor, ai alachlor. Ο ετήσιος μέσος όρος ροής υπολογίστηκε ως 122,7 g/ημέρα για την ατραζίνη, 127,5g/ημέρα για DEA, 49,1 g/ημέρα για το metolachlor, 43,9 g/ημέρα για τη simazine και 11,2 g /ημέρα για το alachlor.

Οι ενώσεις στόχος της έρευνας, οι ιδιότητές τους και οι εκτιμώμενες ροές τους στη λεκάνη απορροής του ποταμού Λούρου εμφανίζονται στον πίνακα 3.10

Πίνακας 3.10: Ενώσεις στόχος της έρευνας, ιδιότητες και εκτιμώμενες ροές τους στη λεκάνη απορροής του ποταμού Λούρου.

Pesticides	Annual use (kg) ^a	Water solubility (mg/L)	Soil half-life (days) ^b	Soil sorption (Koc) ^c	Runoff-potential rate ^d
Alachlor	4,350	204	18	120	S
Atrazine	7,432	35	64	160	L
Desethyl-Atrazine	-	3200		48	
Carbofuran	800	351	40	28	L
Methyl parathion	1,200	50	15	5100	M
Metolachlor	5,740	530	42	200	L
Molinate	420	800	60	415	
Prometryne	1,930	40	60	610	
Propanil	2,960	200	6	150	M
Simazine	2,470	5	75	130	L
Trifluralin	4,850	0.05	132	8000	M

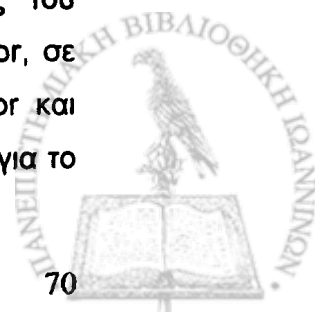
a: Εκτιμώμενη ετήσια χρήση των φυτοφαρμάκων,

b: Χρόνος ημιζωής στο έδαφος,

c: Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα,

d: Δυνητικός ρυθμός απορροής (S-μικρός, M-μεσαίος, L-μεγάλος)

Η παρακολούθηση ήταν χωρισμένη σε τρεις επιμέρους περιόδους: Ιανουάριος–Απρίλιος, Μάιος–Αύγουστος και Σεπτέμβριος–Δεκέμβριος. Οι περίοδοι αυτές αντιπροσωπεύουν αντίστοιχα, τις περιόδους πριν, κατά και μετά την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων στους αγρούς. Τα φυτοφάρμακα atrazine, desethyl-atrazine (DEA), simazine, alachlor και metolachlor εντοπίστηκαν σε όλες τις υποπεριόδους, ενώ τα carbofuran, methyl parathion, molinate, propanil and trifluralin μόνο κατά την περίοδο Μαΐου–Αυγούστου (το έτος 1995), στους πέντε σταθμούς δειγματοληψίας του ποταμού Λούρου. Η μέση συγκέντρωση αυξήθηκε σε 11,9 ng/L για το alachlor, σε 50,5 ng/L για τα φυτοφάρμακα atrazine, desethyl-atrazine, simazine, alachlor και metolachlor, σε 12,4 ng/L για το DEA, σε 1ng/L για το carbofuran, σε 0,8 ng/L για το



methy parathion, σε 11,8 ng/L για το metolachlor, σε 6 ng/L για το molinate, σε 12,5 ng/L για το propanil, σε 23,7ng/L για τη simazine και σε 69,6 ng/L για το trifluralin μετά την εφαρμογή (Μάιος–Ιούνιος), ενώ μειώθηκε σημαντικά το φθινόπωρο και το χειμώνα (πίνακας 3.11). Η ρύπανση των υδάτων από τα φυτοφάρμακα triazine και chloroacetanilides ήταν υψηλότερη στη ζώνη των εκβολών (σημεία δειγματοληψίας 4 και 5), γεγονός το οποίο αποδεικνύει, ότι πολλές από τις ενώσεις αυτές μεταφέρονται σε σημαντικές αποστάσεις από τον τόπο εφαρμογής, αλλά μειώθηκε στα σημεία δειγματοληψίας 1, 2 και 3.

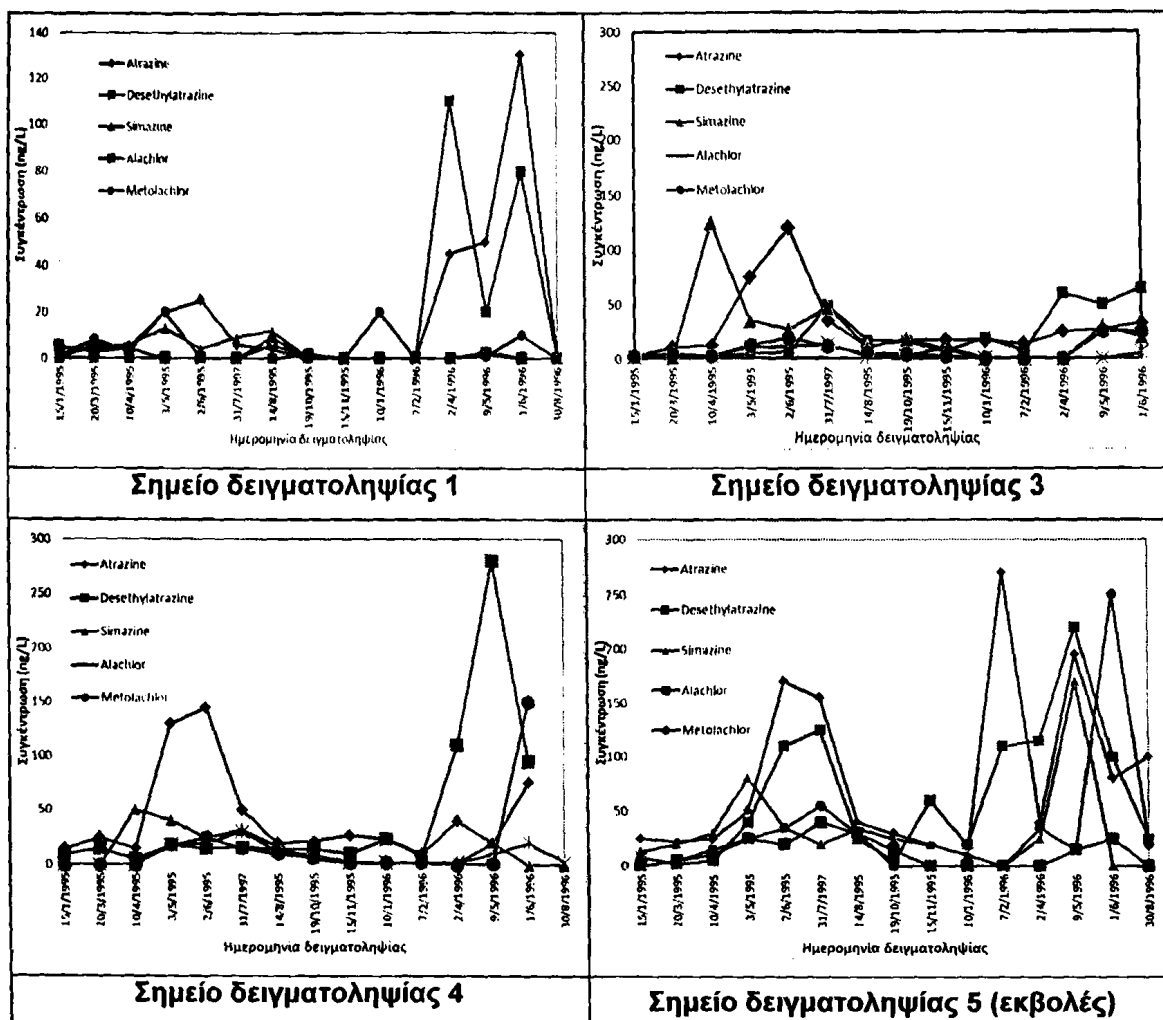
Πίνακας 3.11: Μέση τιμή και εύρος των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων (ng /L) στους 5 σταθμούς δειγματοληψίας του ποταμού Λούρου, για την περίοδο Ιανουάριος 1995-Αύγουστος 1996.

Φυτο- φάρμακα 1995	Ιανουάριος- Απρίλιος		Μάιος-Αύγουστος		Σεπτέμβριος- Δεκέμβριος		Φυτο- φάρμακα 1996	Ιανουάριος- Απρίλιος		Μάιος-Αύγουστος	
	Μέση τιμή (N=15)	Εύρο ς (ng/L)	Μέση τιμή (N=20)	Εύρος (ng/L)	Μέση τιμή (N=10)	Εύρο ς (ng/L)		Μέση τιμή (N=10)	Εύρο ς (ng/L)	Μέση τιμή (N=15)	Εύρος (ng/L)
Alachlor	0.62	nd-2	11.9	nd-39	1.10	nd-5	Alachlor	0.14	nd-1	1.44	nd-14
Atrazine	9.72	5-18	63.8	9-174	13.1	9-16	Atrazine	41.7	nd- 270	79.8	21-195
Desethyl- Atrazine	2.74	nd-6	25.7	nd-121	11.4	nd-50	Desethyl- Atrazine	41.4	nd- 107	128.9	20-215
Carbofuran	-	nd	1.0	nd-4	-	nd	Carbofuran	-	nd	1.71	nd-15
Methyl parathion	-	nd	0.8	nd-5	-	nd	Methyl parathion	-	nd	0.5	nd-2
Metolachlor	0.94	nd-10	13.8	3-54	4.26	nd-14	Metolachlo r	5.8	nd-26	102	nd-257
Molinate	-	nd	6.0	nd-24	-	nd	Molinate	-	-	3.6	nd-36
Propanil	8.6	nd-37	12.5	nd-50	-	nd	Propanil	-	nd	-	nd
Simazine	16.3	nd-27	23.7	6-70	5.1	nd-20	Simazine	2.9	nd-27	32.8	nd-177
Trifluralin	-	nd	69.6	nd-206	-	nd	Trifluralin	-	nd	29.4	nd-89

n.d. = δεν ανιχνεύθηκε, Η Prometryne δεν ανιχνεύτηκε σε κανένα δείγμα.

Οι συγκεντρώσεις των αυτών ζιζανιοκτόνων στην υδατική φάση παρουσιάζονται στο σχήμα 3.7. Οι μέγιστες εισροές των atrazine, alachlor, simazine DEA και metolachlor διαπιστώθηκαν κατά το Μάιο και τον Ιούνιο αμέσως μετά την εφαρμογή τους. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις οι οποίες παρατηρήθηκαν για τα carbofuran και molinate μπορεί να οφείλονται, καταρχάς, στις μικρές ποσότητες που χρησιμοποιήθηκαν στο γεωργικό τομέα και δεύτερον, στη φωτοαποδόμηση, η οποία αποτελεί την κύρια αιτία της εξαφάνισής τους γρήγορα από το νερό και εμφανίζεται το καλοκαίρι. Τα φυτοφάρμακα methyl parathion και trifluralin, έχουν επίσης ανιχνευθεί σε ποτάμια ύδατα, μόνο κατά τη διάρκεια της περιόδου εφαρμογής. Οι ενώσεις αυτές παρουσιάζουν υψηλές τιμές k_{oc} και μικρό δυναμικό έκπλυσης και, κατά συνέπεια, τα

υπολείμμάτά τους είναι αρκετά έντονα προσροφημένα στα εδαφικά συστήματα. Τέλος, η συγκέντρωση του propanil μειώθηκε πολύ γρήγορα κατά μήκος του καλοκαιριού κατά παρόμοιο τρόπο με τα carbofuran και molinate.



Σχήμα 3.7: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των ζιζανιοκτόνων στα σημεία δειγματοληψίας του ποταμού Λούρου και στις εκβολές του (Ιανουάριος 1995 – Αύγουστος 1996).

Ο ποταμός Λούρος ενσωματώνει τη φόρτιση με φυτοφάρμακα των πεδιάδων Άρτας και Πρέβεζας μεταφέροντάς τη στον Αμβρακικό Κόλπο. Η ροή ενός φυτοφαρμάκου είναι η ποσότητα του φυτοφαρμάκου που μεταφέρεται στο ποτάμι στο σημείο δειγματοληψίας κατά τη διάρκεια μιας συγκεκριμένης χρονικής περιόδου. Για την εκτίμηση του μέσου όρου της ροής των φυτοφαρμάκων στον ποταμό Λούρο και στις εκβολές του, χρησιμοποιήθηκε η ακόλουθη εξίσωση:

$$L = \left[\sum_{i=1}^n (C_i Q_i / \sum_{i=1}^n Q_i) \right] Q_{an}$$



όπου L είναι η ετήσια ποσότητα υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων τα οποία μεταφέρονται μέσω του ποταμού στο σημείο δειγματοληψίας, C_i είναι η μέση συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων (pg/l) στο διάστημα μεταξύ των ημερομηνιών δειγματοληψίας, Q_i είναι ο όγκος του νερού (L) που ρέει στην ίδια περίοδο και Q_{an} είναι η ετήσια ροή του νερού (L).

Οι μηνιαίες μέσες τιμές ροής του ποταμού ήταν διαθέσιμες για όλα τα σημεία δειγματοληψίας για το σύνολο είκοσι μηνών. Η μέση ροή του νερού και η μηνιαία και ετήσια ροή για τα πλέον συχνά ανιχνευόμενα φυτοφάρμακα στις εκβολές του ποταμού Λούρου, παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες (3.12 και 3.13).

Πίνακας 3.12: Ροές των πέντε από τα πιο συχνά ανιχνευόμενα φυτοφάρμακα στις εκβολές του Λούρου (σημείο δειγματοληψίας 5) κατά την περίοδο Ιανουάριος 1995-Αύγουστος 1996

Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ροή νερού (m³/s)	Atrazine		DEA		Simazine		Alachlor		Metolachlor	
		Συγκέντρωση (ng/L)	Ροή (g/μέρα)	Συγκέντρωση (ng/L)	Ροή (g/μέρα)	Συγκέντρωση (ng/L)	Ροή (g/μέρα)	Συγκέντρωση (ng/L)	Ροή (g/μέρα)	Συγκέντρωση (ng/L)	Ροή (g/μέρα)
1995											
Ιανουάριος	23	9	17.9	5	9.9	20	39.7	-	-	-	-
Μάρτιος	13	16	17.9	3	3.4	14	15.7	-	-	-	-
Απρίλιος	23	18	35.8	6	11.9	27	53.7	2	3.9	10	19.9
Μάιος	17	49	71.9	42	61.7	70	103	20	29.4	26	38.2
Ιούνιος	13	174	195.4	130	123.5	27	30.3	12	13.5	41	46.0
Ιούλιος	18	158	245.7	121	118.2	18	27.9	39	60.7	54	21.8
Αύγουστος	27	24	55.9	8	18.7	31	72.3	16	37.2	14	32.7
Οκτώβριος	10	9	7.8	-	-	20	17.3	5	4.3	8	6.9
Νοέμβριος	20	16	27.7	50	86.4	8	13.8	-	-	14	24.2
Μέσος όρος 1995	18.2	52.5	84.3	38.3	48.2	26.8	41.5	10.4	16.5	18.5	21.1
1996											
Ιανουάριος	35	5	15.1	15	45.4	6	18.4	-	-	-	-
Φεβρουάριος	40	270	34.6	106	-	-	-	-	-	-	-
Απρίλιος	29	42	105	107	518	27	-	-	-	26	65.1
Μάιος	17	195	580	215	462	177	280	10	14.7	-	-
Ιούνιος	17	86	126	101	148	-	-	14	20.6	257	377
Αύγουστος	12	103	108.8	28	67.7	-	-	-	-	20	20.7
Μέσος όρος 1996	25	116.8	161.2	95.3	206.8	25	46.4	4	5.9	50.5	77.1
Ετήσιος μέσος όρος	21.6	84.6	122.7	66.8	127.5	25.5	43.9	7.2	11.2	34.5	49.1

Πίνακας 3.13: Γεωργική χρήση και ποσοστό ροής των φυτοφαρμάκων στους ποταμόκολπους της λεκάνης του ποταμού Λούρου, κατά τη διάρκεια των περιόδων 1995 και 1996.

Φυτοφάρμακα	Ετήσια χρήση (kg)	Ροή του 1995 ως % επί της χρήσης	Ροή του 1996 ως % επί της χρήσης	Φυτοφάρμακα	Ετήσια χρήση (kg)	Ροή του 1995 ως % επί της χρήσης	Ροή του 1996 ως % επί της χρήσης
Φυτοφάρμακα με μεγάλη πιθανότητα απορροής				Φυτοφάρμακα με μέτρια πιθανότητα απορροής			
Atrazine	7.430	0.37	0.89	Alachlor	4,350	0.14	0.03
Desethyl-Atrazine	7.430*	0.24*	1.02*	Propanil	2,960	0.13	n.d.
Metolachlor	5.740	0.18	0.33	Φυτοφάρμακα με μικρή πιθανότητα απορροής			
Molinate	420	0.27	0.22	Carbofuran	800	0.02	0.05
Simazine	2.470	0.61	0.46	Methyl parathion	1,200	0.04	0.01
Trifluralin	4.850	0.27	n.d.	Prometryne	1,930	n.d.	n.d.

*Η ετήσια χρήση της ουσίας atrazine χρησιμοποιήθηκε για το υπολογισμό της ροής του μεταβολίτη της DEA.

Παρατηρείται ότι η μέση μηνιαία ροή κάθε φ.π. ήταν υψηλότερη κατά την περίοδο από τον Μάιο μέχρι τον Αύγουστο, για τα δύο έτη, 1995 και 1996, όταν παρουσιάστηκαν και οι μέγιστες συγκεντρώσεις στο νερό του ποταμού και μειώθηκαν σημαντικά το φθινόπωρο και το χειμώνα, όταν εμφανίζεται υψηλότερη ροή των υδάτων. Η ετήσια ροή των ζιζανιοκτόνων atrazine, desethylatrazine simazine, alachlor, metolachlor, molinate, propanil και trifluralin ήταν πολύ μεγαλύτερη από την ετήσια ροή των εντομοκτόνων (methyl parathion and carbofuran) στις εκβολές του ποταμού Λούρου. Η ετήσια ροή των φυτοφαρμάκων με όλες τις εκβολές του ποταμού Λούρου στο θαλάσσιο περιβάλλον του Αμβρακικού Κόλπου έχει εκτιμηθεί στα 95,5 κιλά για το 1995 και 149,3 κιλά για το 1996. Οι ροές των φυτοφαρμάκων, οι οποίες εκτιμήθηκαν από τη συλλογική εξίσωση στις εκβολές του ποταμού Λούρου, για την περίοδο 1995 και 1996, βαίνουν μειούμενες ως εξής: atrazine > DEA > simazine > metolachlor > molinate > trifluralin > alachlor > propanil > carbofuran > methyl parathion > prometryne.

Οι προσδιοριζόμενες ενώσεις μπορούν να χωρισθούν σε ομάδες, σύμφωνα με την ταξινόμηση κατά Larson και συν., δηλαδή τα φυτοφάρμακα με «μεγάλη, μεσαία και μικρή δυνητική απορροή» [Larson και Weber, 1994]. Σύμφωνα με αυτόν τον τρόπο εκτίμησης για τη μεταφορά των ενώσεων, τα φυτοφάρμακα atrazine, DEA, simazine, metolachlor, molinate και trifluarlin ανήκουν στην κατηγορία με μεγάλη

δυσνητική απορροή, τα alachlor και propanil, στην κατηγορία με μέση δυσνητική απορροή και τα carbofuran, methyl parathion και prometryne στην κατηγορία με μικρή δυσνητική απορροή. Η κατάταξη αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με την παραπάνω μελέτη για τις περισσότερες από τις ενώσεις που εξετάστηκαν. Τα φυτοφάρμακα methyl parathion και carbofuran παρουσίασαν τα μικρότερα επίπεδα στην έρευνα, γεγονός το οποίο μπορεί να οφείλεται στο μικρό ποσοστό χρήσης τους στη λεκάνη του ποταμού Λούρου.

Η ροή ως ποσοστό επί του εφαρμοζόμενου ποσού των πιο συχνά ανιχνευόμενων φυτοφαρμάκων, φαίνεται να αυξάνεται από τις πηγές του ποταμού (σημείο δειγματοληψίας 1) έως τις εκβολές του (σημείο 5). Τα φορτία από τα πέντε κύρια φυτοφάρμακα (atrazine, DEA, simazine, alachlor, metolachlor) στο σημείο δειγματοληψίας 1 είναι χαμηλά και παρέμειναν στο ίδιο επίπεδο μετά από τη συμβολή των παραποτάμων του ποταμού (σημεία δειγματοληψίας 2 και 3), εκτός από τη simazine για την περίοδο του 1995. Τα μεγαλύτερα επίπεδα εμφανίζονται στα σημεία συμβολής με τον παραπόταμο (σημείο δειγματοληψίας 4) και αποστράγγισης της καλλιεργούμενης περιοχής στις εκβολές του ποταμού (σημείο δειγματοληψίας 5) για τα atrazine και simazine ακολουθούμενα από το metolachlor. Επομένως, η ποιότητα των υδάτων του ποταμού Λούρου έχει άμεση σχέση με τις γεωργικές πρακτικές στις πεδιάδες της Άρτας και Πρέβεζας.

Από τη παραπάνω μελέτη, αποδεικνύεται ότι οι γεωργικές πρακτικές στη λεκάνη του ποταμού Λούρου συντελούν στην υποβαθμισμένη ποιότητα των υδάτων του, ο οποίος λειτουργεί ως κανάλι αποστράγγισης μολυσμένων επιφανειακών υδάτων. Τα φυτοφάρμακα atrazine, DEA, simazine, metolachlor και alachlor είναι οι πιο συχνά ανιχνευόμενες ενώσεις στα νερά του ποταμού και οι μεγάλες εισροές τους στον ποταμό λαμβάνουν χώρα το Μάιο και τον Ιούνιο, λίγο μετά την εφαρμογή τους σε καλλιέργειες. Οι παραπόταμοι συμβάλλουν επίσης στη μόλυνση του ποταμού Λούρου. Επιπλέον, οι παραπάνω ενώσεις, καθώς και τα φυτοφάρμακα molinate και trifluralin μεταφέρονται σε σημαντικές αποστάσεις από τα σημεία εφαρμογής τους.

Με βάση τις μετρήσεις των συγκεντρώσεών τους στο νερό του ποταμού και τους υπολογισμούς της ροής, προκύπτει το συμπέρασμα, ότι λιγότερο από το 1% των εφαρμοζόμενων ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων εισέρχεται μέσω της επιφανειακής απορροής στα επιφανειακά νερά. Λίγα είναι γνωστά για την τύχη υπόλοιπου 99% από τα εφαρμοζόμενα φυτοφάρμακα. Το μεγαλύτερο μέρος μάλλον εξακολουθεί να είναι δεσμευμένο στο έδαφος, ενώ ένα ποσοστό είναι πιθανόν να χάνεται μέσω της εξάτμισης.

Σε επόμενη μελέτη του Albanis και των συνεργατών του, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (SPME) σε συνδυασμό με αέρια



χρωματογραφία και φασματοσκοπία μάζας (GC-MS) για τον προσδιορισμό (ποιοτικό και ποσοτικό) των υπολειμμάτων 31 φυτοφαρμάκων (πίνακας 3.14). Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε μηνιαία βάση, από το Σεπτέμβριο του 1998 έως τον Σεπτέμβριο του 1999, σε τέσσερις ή πέντε σταθμούς δειγματοληψίας στους ποταμούς Άραχθο, Λούρο και Καλαμά της Ηπείρου.

Πίνακας 3.14: Φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν

1 EPTC	12 Chlorothalonil	23 Ethyl-Parathion
2 Molinate	13 Dichlofenthion	24 Methyl-Bronophos
3. Propachlor	14 Vinclozolin	25 Sea Nine 211
4 DEA	15 Alachlor	26 Irgarol 1051
5 Trifluralin	16 Methyl-Parathion	27 Ethyl-Bromophos
6 Dicloran	17 Prometryne	28 α-Endosulfan
7 Carbofuran	18 Fenitrothion	29 Fenamiphos
8 Simazine	19 Dichlofluanid	30 β-Endosulfan
9 Atrazine	20 Malathion	31 Ethion
10 Terbutylazine	21 Metolachlor	
11 Diazinon	22 Fenthion	

Επίσης, πέντε σταθμοί δειγματοληψίας ήταν εγκατεστημένοι στη λίμνη Παμβώτιδα των Ιωαννίνων, από τους οποίους και συλλέχθηκαν δείγματα μηνιαίως από το Σεπτέμβριο του 1998 έως τον Σεπτέμβριο του 1999.

Στον Πίνακα 3.15, εμφανίζονται οι ετήσιες εκτιμώμενες εφαρμοζόμενες ποσότητες Ζιζανιοκτόνων, Εντομοκτόνων και Μυκητοκτόνων σε τόνους, στη λεκάνη απορροής των τριών ποταμών και της λίμνης.

Πίνακας 3.15: Εκτιμώμενες εφαρμοζόμενες ποσότητες φυτοφαρμάκων στις λεκάνες απορροής των περιοχών μελέτης (σε τόνους /έτος).

	Kalamas river basin	Louros river basin	Arachthos river basin	Pamvotis river basin
Herbicides	8,0	15,5	9,0	1,0
Insecticides	5,0	6,5	16,0	0,5
Fungicides	1,5	3,0	4,0	1,0
Total	14,5	25	29	2,5

Στον πίνακα 3.16, οι μέσες συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων τα οποία ανιχνεύθηκαν στα επιφανειακά νερά της Ηπείρου κατά την περίοδο 1998-1999. Από τον Πίνακα διαπιστώνουμε ότι στους ποταμούς Λούρο και Άραχθο, οι συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων, τα οποία ανιχνεύτηκαν είναι κάτω του ορίου των 0,1 µg/l για το κάθε ένα φυτοφάρμακο και η συνολική συγκέντρωση φυτοφαρμάκων δεν υπερβαίνει το όριο των 0,5 µg/l για το κάθε ποτάμι (0,182 µg/l στο Λούρο και 0,125 µg/l στον

Αραχθο). Δύο ζιζανιοκτόνα (simazine και atrazine) και ο μεταβολίτης τους desethylatrazine (DEA) και τέσσερα εντομοκτόνα (diazinon, carbofuran, malathion και ethion) ανιχνεύτηκαν σε δείγματα νερού από τους πέντε σταθμούς δειγματοληψίας στην λίμνη Παμβώτιδα. Τα DEA και Diazinon, ανιχνεύτηκαν σε ποσοστό άνω του 50% των δειγμάτων.

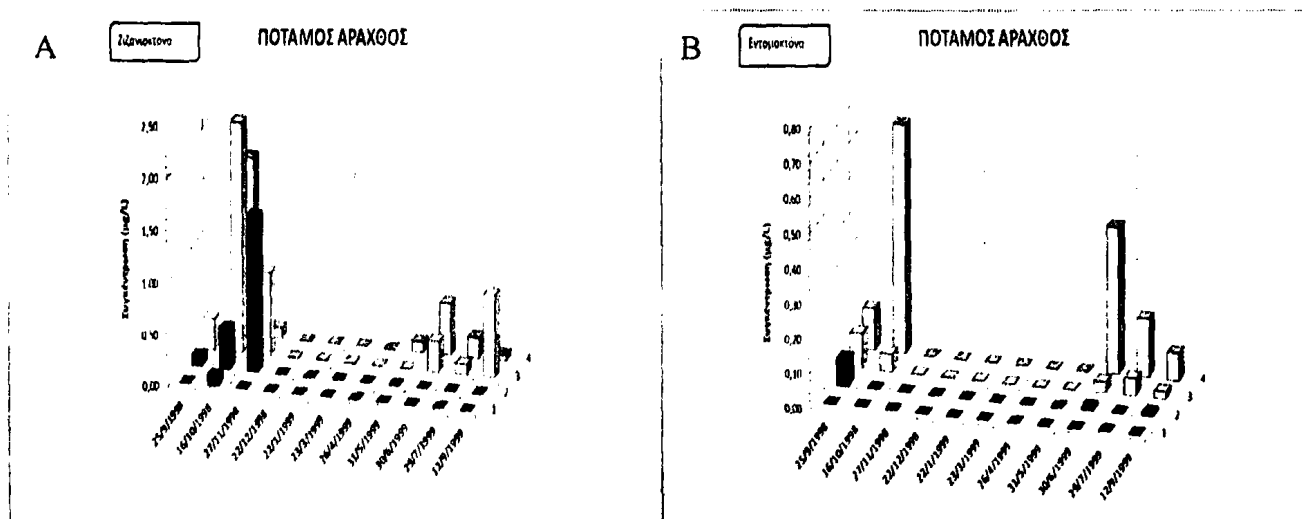
Σύμφωνα με τους συγγραφείς, τα φυτοφάρμακα atrazine και diazinon εντοπίστηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε όλη την περίοδο της δειγματοληψίας, με μέγιστες συγκεντρώσεις 0,79 µg/l και 2,1 µg/l αντίστοιχα. Τα φυτοφάρμακα με τη χαμηλότερη εμφάνιση (carbofuran, simazine and malathion) προσδιορίστηκαν στα δείγματα κατά τη θερινή περίοδο, ενώ το ethion ανιχνεύθηκε μόνο σε δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν από τον Ιανουάριο έως τον Μάρτιο. Η παρουσία των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στη λίμνη Παμβώτιδα οφείλεται κυρίως στην απορροφή από τον γεωργικό τομέα της περιοχής της Καστρίτσας, στο Ν.Δ. τμήμα της λίμνης, γεγονός που αντικατοπτρίζεται και στις σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις στους γειτονικούς σταθμούς. Τα βιοκτόνα Sea Nine 211 και Irgarol 1051 (τα οποία χρησιμοποιούνται ως αντιρρυπαντικοί παράγοντες στα χρώματα των πλοίων) δεν εντοπίστηκαν σε κανένα από τα δείγματα

Πίνακας 3.16: Μέσες συγκεντρώσεις σε µg/l, των φυτοφαρμάκων τα οποία ανιχνεύθηκαν στα επιφανειακά νερά της Ηπείρου κατά την περίοδο 1998-1999.

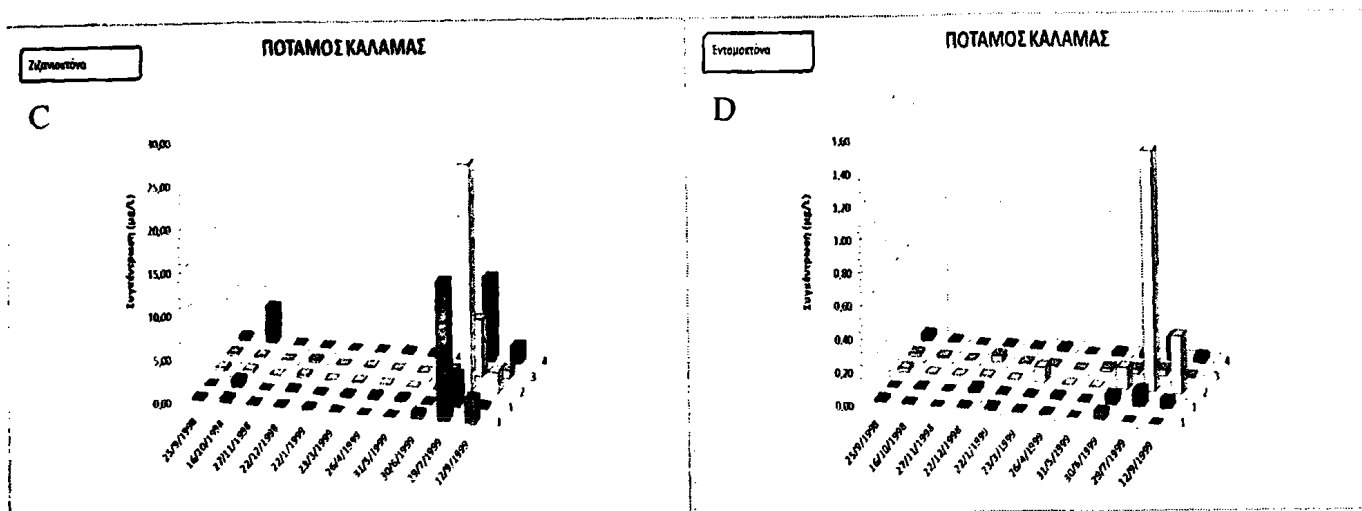
	Καλαμάς ποταμός			Λούρος ποταμός			Αραχθος ποταμός			Λίμνη Παμβώτιδα		
	Ανίχνευση (%)	Μέση συγκέντρωση (µg/L)	Εύρος (n=50)	Ανίχνευση (%)	Μέση συγκέντρωση (µg/L)	Εύρος (n=55)	Ανίχνευση (%)	Μέση συγκέντρωση (µg/L)	Εύρος (n=40)	Ανίχνευση (%)	Μέση συγκέντρωση (µg/L)	Εύρος (n=60)
Ζιζανιοκτόνα												
EPTC	34.0	0.118	bdl ^a -1.851	21.8	0.024	bdl-0.897	22.7	0.018	bdl-0.120		bdl	bdl
Simazine	38.0	0.036	bdl-0.486	25.0	0.018	bdl-0.222	13.6	0.003	bdl-0.098	10.0	0.002	bdl-0.028
Atrazine	36.0	0.313	bdl-3.866	40.0	0.032	bdl-0.204	11.4	0.003	bdl-0.022	35.0	0.056	bdl-0.792
DEA	50.0	0.035	bdl-0.090	25.5	0.007	bdl-0.128		bdl	bdl	53.3	0.012	bdl-0.120
Alachlor	16	0.027	bdl-0.939	38.2	0.039	bdl-1.026		bdl	bdl		bdl	bdl
Propachlor	38	0.263	bdl-3.754	25.5	0.031	bdl-0.745	11.4	0.040	bdl-0.739		bdl	bdl
Trifluralin	34	0.023	bdl-0.325	23.6	0.020	bdl-0.201	20.5	0.007	bdl-0.015		bdl	bdl
Εντομοκτόνα												
Diazinon	54	0.037	bdl-0.775	40	0.010	bdl-0.234	27.3	0.048	bdl-0.057	50.0	0.163	bdl-2.105
Carbofuran	16	0.019	bdl-0.160	12.7	0.006	bdl-0.111	6.8	0.016	bdl-0.533	10.0	0.009	bdl-0.158
Parathion ethyl	14	0.004	bdl-0.040	3.6	bdl	bdl	-	bdl	bdl	-	bdl	bdl
Parathion methyl	14	0.009	bdl-0.271	30.9	0.005	bdl-0.070	-	bdl	bdl	-	bdl	bdl
Malathion		bdl	bdl		bdl	bdl		bdl	bdl	21.7	0.038	bdl-1.227
Ethion		bdl	bdl		bdl	bdl		bdl	bdl	8.3	0.021	bdl-0.993

Συγκριτικά, στα επιφανειακά ύδατα της Ηπείρου, εντοπίστηκαν έξι ζιζανιοκτόνα των χημικών ομάδων των τριαζινών και των ακετανιλιδίων και έξι οργανοφωσφορικά και καρβαμιδικά εντομοκτόνα καθώς και ο μεταβολίτης desethylatrazine (DEA) σε επίπεδα $\mu\text{g/l}$. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των ζιζανιοκτόνων, ήταν υψηλότερες από τις συνολικές συγκεντρώσεις των εντομοκτόνων σε όλα τα ποτάμια αλλά και στη λίμνη. Περισσότερες ενώσεις, και υψηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης εντοπίστηκαν στον ποταμό Καλαμά, ενώ τα χαμηλότερα στον Άραχθο. Στους ποταμούς Λούρο και Άραχθο, παρατηρείται αύξηση των επιπέδων συγκέντρωσης από τις πηγές έως τις εκβολές των ποταμών στον Αμβρακικό κόλπο.

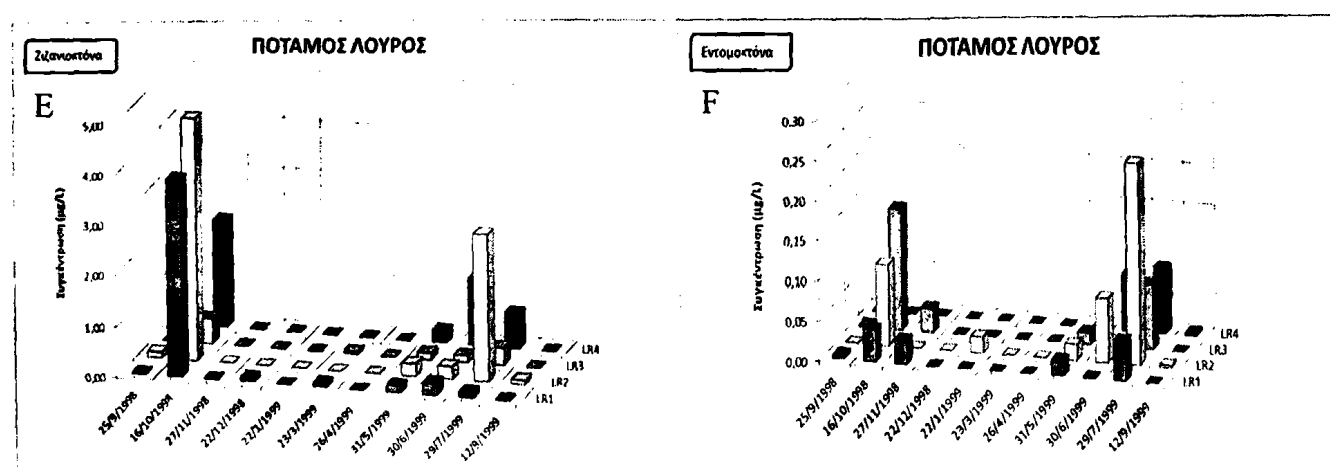
Οι εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ζιζανιοκτόνων και εντομοκτόνων τα οποία ανιχνεύθηκαν στους ποταμούς Άραχθο [(Α) και (Β) αντίστοιχα], Καλαμά [(C) και (D) αντίστοιχα] και Λούρο [(E) και (F) αντίστοιχα], παρουσιάζονται στα Σχήματα 3.8-3.10. Η εμφάνιση των φυτοφαρμάκων στον ποταμό Άραχθο ήταν μικρότερη από τα άλλα ποτάμια τόσο στη συχνότητα των ανιχνεύσεων όσο και ως προς τα επίπεδα των προσδιορισθέντων συγκεντρώσεων. Τα atrazine, simazine, propachlor, trifluralin, EPTC, diazinon και carbofuran εντοπίστηκαν σε τέσσερα σημεία δειγματοληψίας κατά μήκος του ποταμού. Το ζιζανιοκτόνο EPTC και το εντομοκτόνο diazinon εμφανίστηκαν πιο συχνά, ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ήταν για τα propachlor ($0,74 \mu\text{g/l}$) και carbofuran ($0,55 \mu\text{g/l}$). Οι συγκεντρώσεις στους σταθμούς δειγματοληψίας μετά το φράγμα ήταν υψηλότερες, ιδιαίτερα κατά την περίοδο του καλοκαιριού και της πτώσης της στάθμης.



Σχήμα 3.8: Εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ζιζανιοκτόνων (Α) και εντομοκτόνων (Β) στον ποταμό Άραχθο.



Σχήμα 3.9: Εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ζιζανιοκτόνων (C) και εντομοκτόνων (D) στον ποταμό Καλαμά.



Σχήμα 3.10: Εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ζιζανιοκτόνων (E) και εντομοκτόνων (F) στον ποταμό Λούρο.

Στον ποταμό Καλαμά εντοπίστηκαν έξι ζιζανιοκτόνα, και συγκεκριμένα τα s-triazines, simazine και atrazine, ο μεταβολίτης DEA, τα χλωροακενανιλίδια alachlor και propachlor, το trifluralin και το καρβαμιδικό EPTC. Επίσης ανιχνεύτηκαν τα οργανοφωσφωρικά εντομοκτόνα diazinon, ethyl και methyl parathion and το καρβαμιδικό carbofuran. Οι μέσες συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων κυμάνθηκαν από 0,004 μg/l για το ethyl parathion σε 0,263 μg/l για propachlor. Η ένωση που ανιχνεύτηκε πιο συχνά στα δείγματα ήταν το diazinon (54% των δειγμάτων), ακολουθούμενο από τον τριαζινο μεταβολίτη DEA (50% των δειγμάτων).

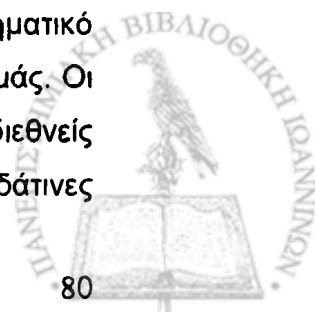
Τα μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης για όλες τις ενώσεις, παρατηρήθηκαν από τον Ιούνιο έως τον Σεπτέμβριο, δηλαδή την περίοδο μετά την ανοιξιάτικη εφαρμογή των περισσότερων φυτοφαρμάκων, ενώ παρουσίασαν πτωτική τάση κατά τη διάρκεια των άλλων μηνών. Η διακύμανση της μόλυνσης βαίνει αυξανόμενη από τις πηγές έως τις εκβολές, όπως παρατηρήθηκε στις περιπτώσεις των ποταμών Λούρου

και Αράχθου και έχει επίσης αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες για αυτές τις λεκάνες απορροής των ποταμών της Ηπείρου. Αυτό είναι πιθανό να συμβαίνει, διότι οι κυριότεροι παράγοντες που συμβάλλουν στη ρύπανση από φυτοφάρμακα βρίσκονται στα ανώτερα σημεία του ποταμού, ενώ κατά μήκος της πορείας του συμβαίνει αραίωση των ρύπων.

Τα φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν στον ποταμό Λούρο, είναι τα ίδια με αυτά στον Καλαμά, αλλά ο μέσος όρος των συγκεντρώσεών τους ήταν γενικά χαμηλότερος και κυμάνθηκε από 0,005 $\mu\text{g/l}$ για το parathion methyl έως 0,039 $\mu\text{g/l}$ για το alachlor. Οι πιο συχνά εμφανιζόμενες ενώσεις ήταν το diazinon (40% των δειγμάτων), το atrazine (40% των δειγμάτων) και το alachlor (38,2% των δειγμάτων). Οι συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες για την περίοδο από τον Μάιο έως τον Ιούλιο και από τον Οκτώβριο έως τον Νοέμβριο. Η πρώτη περίοδος συμβαδίζει με την περίοδο της εφαρμογής των φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες και η δεύτερη με τις βροχοπτώσεις του φθινοπώρου. Το γεγονός ότι το μέγεθος της λεκάνης του Λούρου είναι μικρότερο από εκείνης του ποταμού Καλαμά και οι γεωργικές εκτάσεις βρίσκονται πλησιέστερα στον ποταμό, μπορεί να εξηγήσει γιατί η μεταφορά των ενώσεων ήταν ταχύτερη με την απορροή των υδάτων. Γενικά, οι εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων στο νερό, δείχνουν ότι ακολουθούν την χρήση τους στις αντίστοιχες λεκάνες. Τα υψηλότερα επίπεδα παρουσιάστηκαν την καλοκαιρινή περίοδο (Ιούνιο – Ιούλιο), η οποία ακολουθεί την εαρινή εφαρμογή τους. Μια δεύτερη περίοδος αιχμής παρατηρείται συνήθως τον Οκτώβριο – Νοέμβριο, μετά από την ξηρή περίοδο του καλοκαιριού και τις πρώτες βροχοπτώσεις.

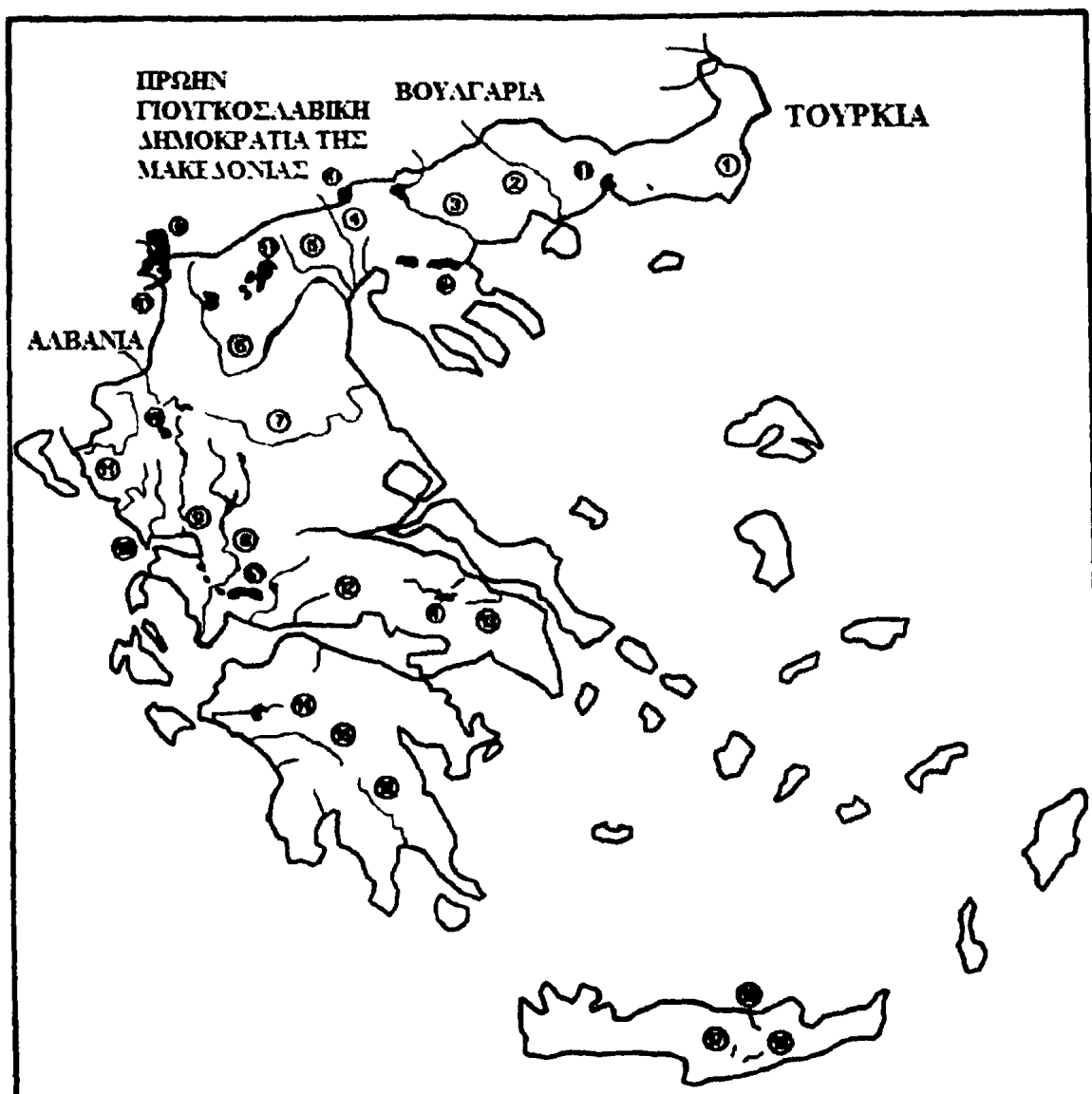
Σε έρευνα του Κωνσταντίνου και των συνεργατών του, πραγματοποιήθηκε η συγκέντρωση όλων των διαθέσιμων στοιχείων για τη ρύπανση από φυτοφάρμακα των εγχώριων επιφανειακών υδάτων με σκοπό να συζητηθούν οι εποχιακές τάσεις της εμφάνισής τους και να συγκριθούν με τα επίπεδα φυτοφαρμάκων σε άλλα Ευρωπαϊκά επιφανειακά ύδατα. Τα διαθέσιμα ερευνητικά στοιχεία σχετικά με τη ρύπανση των υδάτων ποταμών από φυτοφάρμακα περιλαμβάνουν πολλά κύρια ποτάμια της Ελλάδας τα οποία τροφοδοτούν μεγάλες γεωργικές περιοχές [Konstantinou et al., 2006].

Αν και τα υπάρχοντα στοιχεία καλύπτουν τις τελευταίες δύο δεκαετίες, μόνο μερικά αφορούν σε έρευνες ετήσιας παρακολούθησης που να περιλαμβάνουν όλες τις κατηγορίες των φυτοφαρμάκων. Τα ποτάμια τα οποία ελέγχθηκαν με συστηματικό τρόπο είναι τα εξής: Αλιάκμονας, Αξίος, Λουδίας, Λούρος, Άραχθος και Καλαμάς. Οι παραπάνω περιοχές είναι εκβολές ποταμών, οι οποίες προστατεύονται από διεθνείς συμβάσεις, δεδομένου ότι αποτελούν σημαντικά υδατικά οικοσυστήματα. Οι υδάτινες



μάζες της Ελλάδας, οι οποίες έχουν παρακολουθηθεί περισσότερο για υπολείμματα φυτοφαρμάκων εμφανίζονται στο χάρτη του σχήματος 3.9.

Στον πίνακα 3.17, παρατίθενται φυτοφάρμακα, τα οποία απαντούν συχνά στα επιφανειακά ύδατα της Ελλάδας, η χρήση τους, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τους και οι δυνητικοί δείκτες των σχετικών απορροών τους. Σύμφωνα με τα δεδομένα του παραπάνω πίνακα, μπορούν να διακριθούν δύο βασικές ομάδες φυτοφαρμάκων αναφορικά με την εμφάνισή τους στα ύδατα και το φάσμα των διαπιστωθέντων συγκεντρώσεών τους. Η πρώτη αποτελείται από τα φυτοφάρμακα τα οποία έχουν ανιχνευτεί κατά καιρούς στα επιφανειακά ύδατα της Ελλάδας. Το χαρακτηριστικά των ενώσεων σε αυτή την ομάδα έχει ένα ή περισσότερα από τα ακόλουθα χαρακτηριστικά: α) χαμηλά ποσοστά εφαρμογής (metribuzin, azinphosmethyl), β) χρήση μόνο σε περιορισμένες γεωγραφικές περιοχές (molinate, propanil), γ) σύντομη διάρκεια ζωής στο έδαφος (malathion, parathion, EPTC, propanil), δ) σύντομη διάρκεια ζωής στο νερό (malathion, propanil) και ε) χαμηλότερη απορροή (propanil, malathion, EPTC).



Σχήμα 3.9: Ποτάμια (αριθμημένα με μαύρο χρώμα σε λευκό φόντο) και οι λίμνες (λευκό χρώμα σε μαύρο φόντο) της Ελλάδας τα οποία έχουν ελεγχθεί για υπολείμματα φυτοφαρμάκων. **Ποτάμια:** 1: Έβρος, 2: Νέστος, 3: Στρυμόνας, 4: Αξιός, 5: Λουδίας, 6: Αλιάκμονας, 7: Πηνειός, 8: Αχελώος, 9: Άραχθος, 10: Λούρος, 11: Καλαμάς, 12: Μόρνος, 13: Ασωπός, 14: Πηνειός Πελοποννήσου, 15: Αλφειός, 16: Ευρώτας, 17: Χώνος, 18: Χαυγάς και 19: Αποσελέμης. **Λίμνες:** 1: Βιστωνίδα, 2: Βόλβη, 3: Δοϊράνη, 4: Βεγορίτιδα, 5: Μικρή Πρέσπα, 6: Μεγάλη Πρέσπα, 7: Παμβώτιδα, 8: Τριχωνίδα και 9: Υλίκη.

Η δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει ενώσεις οι οποίες εμφανίζονται συνήθως στα ελληνικά επιφανειακά ύδατα και εποχιακά εμφανίζουν υψηλές συγκεντρώσεις (atrazine, simazine, alachlor, metolachlor, diazinon, trifluralin, parathion methyl, lindane). Οι ενώσεις της ομάδας αυτής έχουν υψηλότερους ρυθμούς εφαρμογής και εκτεταμένη χρήση ή/ και αυξημένες απορροές, με μικρή απώλεια εντός του υδάτινου μέσου (μεγαλύτερους χρόνους ημιζωής στο νερό).

Πίνακας 3.17: Γεωργική χρήση, φυσικοχημικές ιδιότητες και εκτιμώμενη απορροή των συχνότερα ανιχνευόμενων φυτοφαρμάκων στα ελληνικά νερά.

Pesticide (use ^a)	MAT ^b	MAR ^c (g a.i./ha)	DT _{50 s} (days ^d)	DT _{50 w} (group ^e)	K _H ^f	K _{oc} ^g	Major loss process ^h	LAPU ⁱ	RRPI ^j
Alachlor (H)	surface	3500	15	E	6.2E-3	170	T	0.27	113
Atrazine (H)	surface	8000	60	G	2.9E-4	100	T	0.66	17
Azinphos-methyl (I)	foliar	1900	10	C	3.2E-3	1000	T	0.32	100
Carbofuran (I)	incorporated	2200	50	C	5.1E-4	22	T	0.32	4
Diazinon (I)	foliar	1500	40	E	6.7E-2	1000	T	0.085	25
EPTC (H)	incorporated	7500	6	C	1.02	200	T	0.034	333
Lindane (I)	surface	2500	400	G	0.13	1100	V	0.00045	2
Malathion (I)	foliar	3000	1	B	2.3E-3	1800	T	0.045	555
Methyl parathion (I)	foliar	3500	5	D	2.1E-2	5100	T	0.009	39
Metolachlor (H)	surface	3500	90	E	9E-4	200	T	0.5	22
Metribuzin (H)	surface	1000	40	F	2.4E-4	60	T	0.40	15
Molinate (H)	pad	5000	21	C	0.746	190	T	4.9	90
Parathion (I)	foliar	3500	14	D	1.2E-2	5000	T	0.19	14
Propanil (H)	surface	5000	1	A	3.6E-3	149	T	6.4	>1000
Simazine (H)	surface	2500	60	D	2.9E-6	130	T	0.52	21
Trifluralin (H)	incorporated	1300	60	E	9.5E-3	8000	V	0.054	2

a: H: ζιζανιοκτόνο (herbicide), I: εντομοκτόνο (insecticide)

b: MAT (major application type): εφαρμογή του φ.π. στην επιφάνεια του εδάφους (surface), ενσωμάτωση στο έδαφος (incorporated), εφαρμογή στο φύλλωμα (foliar), επίταση (pad)

c: MAR, maximum application rates (g active ingredient/ha)

d: DT_{50 s}: χρόνος ημίσεως ζωής στο έδαφος; Ομάδα A: 0.5-1 ημέρα; B: ≈1-4 ημέρες; C: ≈4-12 ημέρες; D: ≈12-40 ημέρες; E: ≈40-120 ημέρες; F: ≈120-420 ημέρες; G: ≈420-1200 ημέρες

e: DT_{50 w}: χρόνος ημίσεως ζωής στο νερό; Ομάδα A: ≈0.5-1 ημέρα; B: ≈1-4 ημέρες; C: ≈4-12 ημέρες; D: ≈12-40 ημέρες; E: ≈40-120 ημέρες; F: ≈120-420 ημέρες; G: ≈420-1200 ημέρες

f: K_H: σταθερά του Henry

g: K_{oc}: συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα

h: T:μεταφορά (transformation); V: εξάτμιση (volatilization)

i: LAPU: δυναμικός δείκτης σχετικής απορροής (relative run-off potential index)

Ένας άλλος τρόπος διαχωρισμού των ανιχνευόμενων φυτοφαρμάκων είναι ο τύπος και η μέθοδος εφαρμογής. Γενικά, τα φυτοφάρμακα που εφαρμόζονται στην επιφάνεια του εδάφους, όπως είναι τα ζιζανιοκτόνα (atrazine, simazine, alachlor metolachlor), έχουν μεγαλύτερο ποσοστό χρήσης σε σύγκριση με τα εντομοκτόνα, με αποτέλεσμα να ανιχνεύονται πιο συχνά στα επιφανειακά νερά.

Στους πίνακες που ακολουθούν καταγράφονται τα επίπεδα συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων, ενώ τα ανιχνευόμενα φυτοφάρμακα παρουσιάζονται με βάση την οικογένεια στην οποία ανήκουν αλλά και με τον τρόπο που χρησιμοποιούνται.

Πίνακας 3.18: Επίπεδα (ng/L) των διαφόρων συχνά χρησιμοποιούμενων εντομοκτόνων, σε δείγματα νερού από διάφορα ελληνικά ποτάμια σε διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας.

Ποταμός	Περίοδος δειγματοληψίας	Malathion	Fenthion	Diazinon	Parathion methyl	Parathion ethyl	Ethion	Disulfoton	Demeton-S-methyl	Pyrazophos	Carbofuran	Phosalone
Αλιάκμονας	12/1990-09/1992	a	n.d.-110	n.d.-180	n.d.-210	n.d.	-	-	-	-	n.d.	-
	05/1996-04/1997	n.d. ^b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.	-
Λουδίας	05/1996-04/1997	n.d.-18	n.d.	n.d.-28	n.d.-183	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.	-
Αξιός	1993-1994	n.d.-2000	n.d.-5	n.d.-90	n.d.-250	n.d.-290	n.d.	-	-	-	n.d.-7300	-
	11/1996	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	600	n.d.	-	n.d.
	1997-1998	n.d.-1000	n.d.	n.d.-102	n.d.-382	n.d.-2000	n.d.	-	-	n.d.-2000	-	-
Πηνειός	10/1996	100	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	-	n.d.
Έβρος	08/1992-07/1993	-	n.d.	n.d.-210	n.d.-120	n.d.	-	-	-	-	-	-
	11/1996	n.d.	-	10	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	n.d.	-	n.d.
Κόκκινος	05/1996	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	100	-	100
Καλαμάς	09/1984-09/1985	-	-	n.d.-52	n.d.-32	-	-	-	-	-	n.d.-14	-
	09/1998-09/1999	n.d.	n.d.	n.d.-775	n.d.-271	n.d.-40	n.d.	-	-	-	n.d.-180	-
	01/2000-12/2000	-	10-30	40-250	50-90	20-40	10-30	10-70	-	-	30-150	-
Αραχθός	09/1998-09/1999	n.d.	n.d.	n.d.-57	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.-553	-
Λούρος	08/1993&08/1994	n.d.	-	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.	-
	01/1995-08/1996	-	-	-	n.d.-5	-	-	-	-	-	n.d.-15	-
	09/1998-09/1999	n.d.	n.d.	n.d.-234	n.d.-70	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.-111	-
Ευρώτας	08/1991-08/1992	n.d.	n.d.-230	n.d.-90	n.d.-30	n.d.	-	-	-	n.d.	n.d.-10	-

a: δεν παρακολουθήθηκαν,
b, n.d.: δεν ανιχνεύθηκαν.

Πίνακας 3.19: Επίπεδα (ng/L) υπολειμμάτων s-triazine, οργανοφωσφωρικών και καρβαμιδικών εντομοκτόνων σε δείγματα νερού από διάφορες ελληνικές λίμνες σε διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας.

s-Triazines								
Λίμνη	Περίοδος δειγματοληψίας	Atrazine	DEA	Simazine	Prometryne	Terbuthylazine	Aminotriazole	
Παμβώτιδα	09/1984-09/1985	n.d.-390	- ^a	n.d.-80	-	-	n.d.-14	
	08/1993 & 06/1994	140/85	n.d. ^b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
	04/1998-04/1999	n.d.-792	n.d.-120	n.d.-28	n.d.	n.d.	-	
Υλίκη	12/1992-02/1993	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	-	
Μαραθώνας	12/1992-02/1993	40 ^c	-	40 ^c	-	15	-	
Μόρνος	12/1992-02/1993	45 ^c	-	45 ^c	-	n.d.	-	
Οργανοφωσφωρικά και καρβαμιδικά εντομοκτόνα								
Λίμνη	Περίοδος δειγματοληψίας	Parathion M.	Diazinon	Azinphos M.	Carbofuran	Carbaryl	Malathion	Ethion
Παμβώτιδα	09/1984-09/1985	n.d.-12	n.d.-57	n.d.-16	n.d.-42	n.d.-38	-	-
	04/1998-04/1999	n.d.	n.d.-2105	-	n.d.-158	n.d.	n.d.-1227	n.d.-993
Μόρνος	05/1996	n.d.	n.d.	100	n.d.	n.d.	n.d.	-

a: δεν παρακολουθήθηκαν, b: δεν ανιχνεύθηκαν,
c: τα δεδομένα αναφέρονται στο άθροισμα των atrazine & simazine.

Πίνακας 3.20: Επίπεδα (ng/L) υπολειμμάτων των οργανοχλωριωμένων (cyclodienes) εντομοκτόνων σε δείγματα νερού από διάφορα ελληνικά ποτάμια σε διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας.

Ποτάμος	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin ketone	Endrin aldehyde	Isodrin	α,β-Endosulfan ^a	Endosulfan sulphate	Heptachlor	Heptachlor epoxide
Αλιάκμονας	12/1990-09/1992	n.d. ^a	n.d.	n.d.	c	-	-	-	-	n.d.	n.d.
	05/1996-04/1997	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.
	Στη διάρκεια του 2000	n.d.	0.98	0.80	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.
Λουδίας	05/1996-04/1997	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	n.d.-8	n.d.
	Στη διάρκεια του 2000	n.d.	0.90	0.80	-	-	-	-	-	n.d.	0.80
Αξιός	1993-1994	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.-1741	-	n.d.-20	n.d.-5
	06/1996-06/1998	n.d.-34	n.d.-17	n.d.	n.d.	n.d.-40	n.d.	n.d.	n.d.-58	n.d.-20	n.d.
	1997-1998	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	2	-	n.d.	n.d.
	Στη διάρκεια του 2000	n.d.	1.55	n.d.	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.
Στρυμόνας	06/1996-06/1998	n.d.-101	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-80	n.d.	n.d.-22	n.d.-23	n.d.	n.d.-24
	Στη διάρκεια του 2000	n.d.	1.40	0.85	-	-	-	-	-	n.d.	0.70
Νέστος	06/1996-06/1998	n.d.-22	n.d.-15	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-12	n.d.	n.d.-9
	Στη διάρκεια του 2000	n.d.	2.00	0.80	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.
Έβρος	08/1992-07/1993	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.	-	-	-
	06/1996-06/1998	n.d.-34	n.d.	n.d.	n.d.-25	n.d.-40	n.d.	n.d.-20	n.d.-19	n.d.-20	n.d.
	Στη διάρκεια του 2000	n.d.	2.20	n.d.	-	-	-	-	-	-	0.95
Καλαμάς	09/1984-09/1985	-	n.d.	-	-	-	-	-	-	-	-
Αραχθός	03/1992-02/1993	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.
Μόρνος	12/1992-02/1993	1	2	n.d.	-	n.d.	-	3	4	n.d.	n.d.
Λούρος	03/1992-02/1993	n.d.	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.
Ευρώτας	08/1991-08/1992	-	-	-	-	-	-	n.d.-190	-	-	-
Ηόνος	11/1995-06/1996	1-4	1-10	1-2	-	n.d.	-	n.d.	n.d.	1-20	1-13
Ηανγας	11/1995-06/1996	n.d.	1	n.d.	-	n.d.	-	n.d.	1-2	1-50	1-6
Αποσελέμης	11/1995-06/1996	1-24	1-15	1-6	-	n.d.	-	n.d.	1-2	1-51	n.d.

a: άθροισμα των δύο ισομερών, b, n.d.: δεν εντοπίστηκαν, c, -: δεν παρακολουθούνται, d: μέσες τιμές.

Πίνακας 3.21: Επίπεδα (ng/L) διαφόρων συχνά χρησιμοποιούμενων ζιζανιοκτόνων σε δείγματα νερού από διάφορα ελληνικά ποτάμια σε διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας.

Ποταμός	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Alachlor	Metolachlor	Molinate	Propanil	Trifluralin	2,4-D	MCPA	EPTC	Bentazon	Mecoprop	Dl
Αλιάκμονας	03/1998-02/1999	n.d.-5500	100 ^c	740 ^c	280 ^c	n.d.*950	n.d.-650	n.d.-4850	40 ^c	- ^d	-	1
	12/1990-09/1992	n.d.-210	n.d.-340	n.d.	n.d.*	n.d.-550	n.d.-120	n.d.-1580	n.d.-120	-	-	r
	Στη διάρκεια του 1991 ^a	n.d.-1300	n.d.-500	n.d.-800	-	n.d.-460	n.d.-1200	n.d.-800	-	n.d.	-	n.7
	05/1996-04/1997	n.d.-23	n.d.	n.d.-112	n.d.	n.d.	-	-	-	-	-	n
Λουδίας	03/1998-02/1999	n.d.-9300	500 ^c	750 ^c	420 ^c	n.d.-500	n.d.-900	n.d.-3800	250 ^c	-	-	11
	05/1996-04/1997	n.d.-285	n.d.-558	n.d.-320	n.d.-340	n.d.-16	-	-	-	-	-	
	Στη διάρκεια του 1991 ^a	n.d.-1300	n.d.-500	n.d.-900	-	n.d.-460	n.d.-1200	n.d.-800	-	n.d.	-	n.7
Αξιός	03/1988-02/1989	n.d.-8500	600 ^c	30 ^c	25 ^c	n.d.-350	n.d.-400	n.d.	310 ^c	-	-	10
	Στη διάρκεια του 1991 ^a	n.d.-1300	n.d.-500	n.d.-900	-	n.d.-460	n.d.-1200	n.d.-800	-	n.d.	-	n.7
	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.
	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.
Έβρος	08/1992-07/1993	n.d.-370	n.d.	-	-	n.d.-21	-	n.d.	-	n.d.	-	-
Καλαμάς	01/2000-12/2000	40-130	n.d.	-	-	20-300	-	-	40-120	-	-	-
	09/1998-08/1999	n.d.-939	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-325	-	-	n.d.-1851	-	-	-
Αραχθός	03/1992-02/1993	n.d.-350	n.d.-60	-	-	n.d.-90	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.28
	Στη διάρκεια του 1991 ^b	n.d.-1400	n.d.-800	n.d.	-	n.d.-360	n.d.-500	n.d.-900	-	n.d.	-	n.d.60
	09/1998-09/1999	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-15	-	-	n.d.-120	-	-	-
Λούρος	08/1993-06/1994	n.d.	n.d.	55/50	n.d.	n.d.	-	n.d.	n.d.	-	-	-
	03/1992-02/1993	n.d.-1650	n.d.-1120	n.d.	n.d.	n.d.-360	n.d.	n.d.	-	-	-	n.d.14
	01/1995-08/1996	n.d.-39	n.d.-257	n.d.-36	n.d.-50	n.d.-206	-	-	-	-	-	-
	Στη διάρκεια του 1991 ^b	n.d.-1400	n.d.-800	n.d.	-	n.d.-360	n.d.-500	n.d.-900	-	n.d.	-	n.d.60
	09/1998-09/1999	n.d.-1026	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-201	-	-	n.d.-897	-	-	-
Ευρώτας	08/1991-08/1992	n.d.-570	n.d.	-	-	-	-	-	-	-	-	n.d.
Μοнос	11/1995-06/1996	-	-	-	-	-	40-194	10-52	-	n.d.	10-29	-
Ναυγας	11/1995-06/1996	-	-	-	-	-	n.d.	n.d.	-	10-24	10-24	-
Αποσελέμης	11/1995-06/1996	-	-	-	-	-	40-300	10-170	-	n.d.	n.d.	-

a: κατά την αντίστοιχη αναφορά είναι ομαδοποιημένα τα στοιχεία για τους ποταμούς Αξιό, Λουδία και Αλιάκμονα,

b: κατά την αντίστοιχη αναφορά είναι ομαδοποιημένα τα στοιχεία για τους ποταμούς Αραχθο και Λούρο,

c: μέσες τιμές, d, -: δεν παρακολούθηθηκαν,

e, n.d.: δεν ανιχνεύθηκαν.

Πίνακας 3.22: Επίπεδα (ng/L) υπολειμμάτων οργανοφωσφωρικών εντομοκτόνων (BHCs, HCHs, DDT και σχετικών ενώσεων) σε δείγματα νερού από διάφορες ελληνικές λίμνες σε διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας.

Λίμνη	Ημερομηνία δειγματοληψίας	BHC	HCHs	4,4'-DDE	4,4'-DDD	4,4'-DDT	Methoxychlor	Dicofol
Τριχωνίδα	10/1996	- ^a	n.d. ^b	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	30
Υλική	12/1992-02/1993	-	n.d.-5 ^d	3	2	n.d.	-	-
	10/1996-12/1996	-	100-200 ^c	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
Μαραθώνας	12/1992-02/1993	-	n.d.-5 ^d	2	n.d.	n.d.	-	-
Παμβώπιδα	09/1984-09/1985	-	n.d.-38 ^c	-	-	-	-	-
Βόλβη	06/1996-06/1998	n.d.-24	n.d.-84 ^d	n.d.	n.d.-112	n.d.	n.d.	-
Βιστονίδα	06/1996-06/1998	n.d.-33	n.d.-66 ^d	n.d.	n.d.-18	n.d.	n.d.-56	-
Βεγορίτιδα	06/1996-06/1998	n.d.-15	n.d.-421 ^d	n.d.-9	n.d.	n.d.	n.d.	-
Μεγ. Πρέσπα	06/1996-06/1998	n.d.	n.d.-232 ^d	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-
Μικ. Πρέσπα	06/1996-06/1998	n.d.-440	n.d.-95 ^d	n.d.-13	n.d.-12	n.d.	n.d.	-

a, -: δεν παρακολουθήθηκαν, b, n.d.: δεν ανιχνεύθηκαν, c: αναφέρεται στο (g-HCH),

d: τα δεδομένα αναφέρονται στο άθροισμα των α-, β-, γ-, δ- ισομερών του hexachlorocyclohexane.

Πίνακας 3.23: Επίπεδα (ng/L) υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων της κατηγορίας των s-triazine σε δείγματα νερού από διάφορα ελληνικά ποτάμια σε διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας.

Ποταμός	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Atrazine	DEA	Simazine	Prometryne	Terbuthylazine	Metribuzin
Αλιάκμονας	03/1988-02-1989	n.d.-200	- ^c	n.d.-100	n.d.-6100	-	-
	Στη διάρκεια του 1991 ^a	n.d.-700	-	n.d.-300	n.d.—500	-	n.d.-1100
	12/1990-09/1992	n.d.-2160	-	n.d.-340	n.d.	-	-
	05/1996-04/1997	n.d.-48	n.d. ^d -235	n.d.-27	n.d.	-	-
Λουδίας	03/1988-02/1989	n.d.-5900	-	n.d.-50	n.d.-3000	-	-
	Στη διάρκεια του 1991 ^a	n.d.-700	-	n.d.-300	n.d.-500	-	n.d.-1100
	05/1996-04/1997	n.d.-310	n.d.-407	n.d.-125	n.d.	-	-
Αξιός	03/1988-02/1989	n.d.-3300	-	n.d.-50	n.d.-3100	-	-
	Στη διάρκεια του 1991 ^a	n.d.-700	-	n.d.-300	n.d.-500	-	n.d.-1100
	1993-1994	n.d.-1230	n.d.-7	n.d.-3180	n.d.-550	n.d.-1	n.d.
	06/1996	600	-	-	n.d.	-	-
	1997-1998	n.d.-1000	n.d.-124	n.d.-214	n.d.-131	n.d.-13	n.d.
Πηνειός	10/1996	n.d.	-	-	800	-	-
Νέστος	08/1993 και 06/1994	n.d.	-	120/-	n.d.	-	-
Έβρος	08/1992-07/1993	n.d.-630	-	n.d.-320	n.d.	-	-
Καλαμάς	09/1984-09/1985	2-84	-	n.d.-15	-	-	-
	09/1998-09/1999	n.d.-3870	n.d.-90	n.d.-490	n.d.	n.d.	-
	01/2000-12/2000	20-230	30-90	n.d.	n.d.	10-20	-
Άραχθος	Στη διάρκεια του 1991 ^b	n.d.-260	-	n.d.-400	n.d.	-	n.d.
	03/1992-02/1993	n.d.-240	-	n.d.-110	n.d.	-	n.d.
	09/1998-09/1999	n.d.-22	n.d.	n.d.-98	n.d.	n.d.	-
Λούρος	Στη διάρκεια του 1991 ^b	n.d.-260	-	n.d.-400	n.d.	-	n.d.
	03/1992-02/1993	n.d.-4100	-	n.d.-1450	n.d.	-	n.d.
	08/1993 και 06/1994	n.d.	-	135-70	n.d.	-	-
	01/1995-08/1996	5-195	n.d.-215	n.d.-177	n.d.	-	-
	09/1998-09/1999	n.d.-204	n.d.-128	n.d.-222	n.d.	n.d.	-
Ευρώτας	08/1991-08/1992	30-1160	-	30-290	n.d.	-	n.d.
Honos	11/1995-06/1996	10-30	-	10-36	n.d.	n.d.	40-46
Havgas	11/1995-06/1996	10-56	-	10-39	n.d.	n.d.	n.d.
Αποσελέμης	11/1995-06/1996	10-40	-	10-28	n.d.	n.d.	n.d.

a: κατά την αντίστοιχη αναφορά είναι ομαδοποιημένα τα στοιχεία για τους ποταμούς Αξιό, Λουδία και Αλιάκμονα, b: κατά την αντίστοιχη αναφορά είναι ομαδοποιημένα τα στοιχεία για τους ποταμούς Άραχθο και Λούρο, c,-: δεν παρακολουθήθηκαν, d, n.d.: δεν ανιχνεύθηκαν.

Συμπερασματικά αναφέρεται ότι τα ζιζανιοκτόνα που ανήκουν στην ομάδα των s-Τριαζινών και των αμιδίων, καθώς και τα οργανοφωσφωρυλιωμένα εντομοκτόνα, ήταν τα πιο συχνά ανιχνευόμενα φυτοφάρμακα στα ελληνικά επιφανειακά ύδατα.

Πίνακας 3.24: Επίπεδα (ng/L) υπολειμμάτων των οργανοχλωριωμένων (cyclodienes) εντομοκτόνων σε δείγματα νερού από διάφορες λίμνες της Ελλάδας, σε διαφορετικές περιόδους δειγματοληψίας.

Λίμνη	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Aldrin	Dieldrin	Endrin	Endrin ketone	Endrin aldehyde	Isodrin	α,β-Endosulfan ^a	Endosulfan sulphate	Heptachlor	Heptachlor epoxide
Υλίκη	12/1992-02/1993	1	4	1	- ^b	2	-	10	n.d. ^c	1	n.d.
Μαραθώνας	12/1992-02/1993	1	3	n.d.	-	n.d.	-	3	n.d.	n.d.	n.d.
Παμβώτιδα	09/1984-09/1985	-	n.d.-1.2	-	-	-	-	-	-	-	-
Βόλβη	06/1996-06/1998	n.d.-23	n.d.-31	n.d.-20	n.d.	n.d.-64	n.d.	n.d.-39	n.d.-49	n.d.	n.d.
Βιστονίδα	06/1996-06/1998	n.d.-200	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-57	n.d.	n.d.-40	n.d.	n.d.
Βεγορίτιδα	06/1996-06/1998	n.d.-72	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-26	n.d.	n.d.-12	n.d.-39	n.d.-20	n.d.-18
Μεγ. Πρέσπα	06/1996-06/1998	n.d.-36	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.-19	n.d.	n.d.
Μικ. Πρέσπα	06/1996-06/1998	n.d.-95	n.d.-14	n.d.-21	n.d.	n.d.-26	n.d.	n.d.-37	n.d.-37	n.d.-10	n.d.-12

a: το άθροισμα των δύο ισομερών (endosulfan) δεν ανιχνεύτηκε, b, -: δεν παρακολουθήθηκαν,

c- n.d.: δεν ανιχνεύθηκαν.

Τα OCPs, εξακολουθούν να υφίστανται στο υδάτινο περιβάλλον της Ελλάδας. Στον πίνακα 3.26, γίνεται συνοπτική παρουσίαση των παρασιτοκτόνων, τα οποία έχουν ανιχνευθεί συχνότερα στα Ελληνικά Επιφανειακά ύδατα [Αλμπάνης, 2009].

Πίνακας 3.26: Συνοπτική παρουσίαση των παρασιτοκτόνων, τα οποία έχουν ανιχνευθεί συχνότερα στα Ελληνικά Επιφανειακά ύδατα.

Organochlorines	Organophosphates	Carbamates
Hexachlorocyclobenzene (BHC)	Parathion Ethyl, Methyl	Carbofuran, Carbaryl
	Malathion, Diazinon	Molinate
Hexachlorocyclohexane-isomers (HCHs)	Fenthion, Monocrotophos	
α-HCH, β-HCH, γ-HCH (lindane), δ-HCH	Terbufos, Pyrazophos	Phenylureas
Cyclodienes	Dimethoate, Phosalone	Diuron, Isoproturon
Aldrin, Dieldrin, Isodrin, Endrin,	Azinphos Ethyl, Methyl	Chlortoluron, Linuron
Endrin-ketone, Endrin-aldehyde	Demeton-S-methyl, Ethion	
α, β-Endosulfan, Endosulfan Sulfate		Miscellaneous
Heptachlor, Heptachlor Epoxide	s-Triazines	Bentazone, MCPA,
	Atrazine, DEA, Simazine,	EPTC, Mecoprop
DDT and related compounds	Prometryne, Terbutylazine	Dichloprop, Amitrol
4,4'-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDT	Metribuzin, Aminotriazole	Quintozone, Folpet
Methoxychlor, Dicofol		Chlorothalonil, 2,4-D
	Anilides	Metalaxyl, Captafol
Others	Alachlor, metolachlor, propanil,	Trifluralin, Captan,
Vinclozolin	Propachlor, Propyzamine	Pentachlorophenol

Σύμφωνα με τον πίνακα 3.27, παρατηρούνται παρόμοιες τάσεις, με εξαιρέσεις λόγω εφαρμογών τοπικής κλίμακας ή χαρακτηριστικά του χώρου, διαπιστώθηκαν μεταξύ των ελληνικών και άλλων ευρωπαϊκών επιφανειακών γλυκών υδάτων.

Πίνακας 3.27: Επίπεδα (ng/L) των συχνά χρησιμοποιούμενων ζιζανιοκτόνων σε δείγματα νερού από διάφορα ευρωπαϊκά ποτάμια της Μεσογείου και σε διαφορετικές περιόδους.

Ποταμός	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Atrazine	Terbutylazine	Simazine	Alachlor	Metolachlor	Molinate	Propa-nil	Trifluralin	Diuron
ΙΣΠΑΝΙΑ										
Ebro	03/1991-06/1991	17-190	- ^b	28-138	<1-206	32-132	<1-38	-	<1	-
	03/1995-06/1996	22-118	-	18-51	4-14	n.d.-4	-	-	-	-
	04/1998-07/1998	180-240	-	50-1060	-	n.d.-200	n.d.-290	-	-	-
Llobregat	Κατά το 2000	<25-29	n.d. ^c	<25-84	n.d.	n.d.	-	-	n.d.	-
Επιφανειακά ύδατα	02/1993-12/1993	10		10	n.d.	330-3000	60-880	10	-	-
Λεκάνη του Segre	05/1995-06/1995	10-90	10	3-100	10	10-80	10-140	n.d.	n.d.	-
Ter, Llobregat	05/1995-06/1995	20-30	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10-80	n.d.	n.d.	-
Guarena, Almar	06/1998-12/1998	n.d.-140	-	-	90-160	-	-	-	-	n.d.
ΓΑΛΛΙΑ										
Rhone	04/1991-11/1991	40-291	-	22-372	-	-	-	1-3	-	-
Loire	Κατά το 1995 ^a	251	19	91	n.d.	14	n.d.	-	n.d.	ιχνη
Marne	1992-1993	60-1300	10-1540	5-840	-	-	-	-	-	n.d.-1027
ΙΤΑΛΙΑ										
Po	03/1991-07/1991	21-118	4-149	6-81	<30-106	<30-605	<3-1750	<3	-	-
	05/1988-06/1991	20-688	n.d.-320	n.d.-180	11-213	-	n.d.-3158	-	-	-
Arno	1992-1995 ^a	60-160	200-2270	100-300	20-440	160-3680	n.d.	n.d.	n.d.	-
Επιφανειακά νερά Tuscany	-	n.d.-50	n.d.-500	n.d.-620	n.d.	n.d.-250	n.d.	n.d.	n.d.-30	-
ΠΟΡΤΟΓΑΛΙΑ										
Tejo	1990-1993	80-630	n.d.	100-294	n.d.	n.d.	42-580	n.d.	-	-
Guadiana	1998-1999	n.d.-170	n.d.	n.d.-310	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	-	-
Sado	1998-1999	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	<20-4800	n.d.	-	-
ΗΝΩΜΕΝΟ ΒΑΣΙΛΕΙΟ										
Humber	04/1994-04/1995	40-540	-	20-140	-	-	-	-	-	50-8700
Thames	1988-1997	38-120	-	40-167	-	-	-	-	-	-
ΟΛΛΑΝΔΙΑ										
Scheldt	1996-02/1998	60-750	-	50-570	2-100	25-1000	-	-	-	n.d.-1350
ΓΕΡΜΑΝΙΑ										
Elbe	1992-1993	13-347	2-52	7-331	-	-	-	-	-	-
Rhine	1992-1993 ^a	130	420	110	-	-	-	-	-	-

a: Μέγιστα επίπεδα, b: δεν παρακολούθηθηκαν, c: δεν ανιχνεύθηκαν.

Μεταξύ των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων, το Lindane ήταν το πλέον συχνά ανιχνεύόμενο. Το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο εντοπίστηκε στο Δέλτα του Έβρου (Ισπανία) σε συγκεντρώσεις μέχρι και 2100 ng/L, στον Τάγο και Σάντο (Πορτογαλία) μέχρι 14 και 86 ng/L αντίστοιχα, στους ποταμούς Humber και Τάμεση (Ηνωμένο Βασίλειο) μέχρι 97 και 13ng/L, αντίστοιχα, και στους Έλβα και Ρήνο (Γερμανία), μέχρι από 29 και 30 ng/l, αντίστοιχα. Άλλα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα είναι το *a*-Endosulfan, το οποίο ανιχνεύτηκε στα ποτάμια Segre, Τάγο, Σάντο και Έλβα σε συγκεντρώσεις 10, 4, 181 και 5 ng/L, αντίστοιχα και το Aldrin το οποίο εντοπίστηκε στο Δέλτα του Έβρου και στο Σάντο σε συγκεντρώσεις 1500 ng/L και 179 ng/L, αντίστοιχα. Το Aldrin εντοπίστηκε σε χαμηλότερα επίπεδα στα επιφανειακά ύδατα της Ελλάδας. Τα μυκητοκτόνα δεν εντοπίζονται γενικά σε υψηλές συγκεντρώσεις στα Ευρωπαϊκά επιφανειακά ύδατα. Συνήθως τα φυτοφάρμακα αυτά ανιχνεύονται σε επίπεδα συγκέντρωσης χαμηλότερα των ορίων ανίχνευσης. Μόνο σποραδική απορροή ορισμένων μυκητοκτόνων (π.χ. Captafol, Captane, Carbendazim, Dicloran και Folpet) αναφέρθηκε στις εκβολές των μεγάλων ποταμών της Μεσογείου, γεγονός το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τις συγκεντρώσεις που έχουν αναφερθεί και στην Ελλάδα. Χαμηλές συγκεντρώσεις Captafol και Folpet (<1-14 ng/L), ενώ σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (<2-474 ng/L) του Dicloran έχουν καταγραφεί σε δείγματα του Ροδανού ποταμού. Αντίθετα, υψηλές συγκεντρώσεις του Carbentazim βρέθηκαν στο Δέλτα Έβρου σε πεδιάδες ρυζιού (έως 200 mg/L). Τέλος, σε μια περιορισμένη αναφορά για τις Ηνωμένες Πολιτείες, οι πιο συχνά ανιχνεύσιμες ενώσεις είναι τα φυτοφάρμακα Atrazine, Simazine, Alachlor and Metolachlor από τα ζιζανιοκτόνα καθώς επίσης και τα Diazinon, και Malathion.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία επιχειρήθηκε η συγκέντρωση στοιχείων όσον αφορά την περιγραφή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων αλλά και της τοξικότητας των ευρέως χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων στην περιοχή της Ηπείρου. Επίσης πραγματοποιήθηκε η περιγραφή των κυριότερων υδάτινων οικοσυστημάτων της ευρύτερης περιοχής της Ηπείρου, καθώς και η συγκέντρωση βιβλιογραφικών δεδομένων από μελέτες σχετικές με τα επίπεδα φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά διαφόρων ποταμών και λιμνών.

Τα χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων είναι η τοξικότητά τους, η δύσκολη διάσπασή τους, η τοξικότητα των μεταβολιτών τους, η εμμονή στο περιβάλλον (μεγάλοι χρόνοι ημιζωής στο νερό και στο έδαφος) και η βίο-συσσώρευση τους στους οργανισμούς των ανώτερων τροφικών επιπέδων.

Από τα βιβλιογραφικά δεδομένα των μελετών παρακολούθησης της ποιότητας των υδάτων των ποταμών Λούρου, Άραχθου, Αχέρωντα και του Αμβρακικού κόλπου κατέδειξε την παρουσία υπολειμμάτων για ένα σημαντικό αριθμό ζιζανιοκτόνων, εντομοκτόνων και μυκητοκτόνων. Τα φυτοφάρμακα τα οποία ανιχνεύονται συχνότερα είναι αυτά, τα οποία έχουν εφαρμοστεί σε ευρεία κλίμακα, έχουν χαμηλές τιμές K_{oc} και παρουσιάζουν υψηλή περιβαλλοντική εμμονή. Τα ζιζανιοκτόνα τα οποία ανήκουν στη χημική ομάδα των s-Τριαζινών και των αμιδίων, καθώς και τα οργανοφωσφωρικά 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. Γενικά, τα φυτοφάρμακα που έχουν ανιχνευθεί στις περισσότερες έρευνες είναι τα εξής: Methyl-Parathion, Malathion, Mevinphos, Dichlorvos, Ethyl-Parathion, Metolachlor, Dimethoate, Ethoprophos, Monocrotophos, EPTC, Simazine, Alachlor, Molinate, Mevinphos, Fenthion, Dichlorvos, Diazinon, α-Endosulfan, Propachlor, Methidathion, Dicofol, Methidathion, Trifluralin, Diuron, 2,4-D, MCPA, Atrazine, Simazine, Propanil και DEA.

Οι γεωργικές πρακτικές στη λεκάνη απορροής των ποταμών Λούρου και Άραχθου, συντελούν στην ανίχνευση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα ύδατά τους. Τα ποτάμια λειτουργούν ως κανάλια αποστράγγισης μολυσμένων επιφανειακών υδάτων από φυτοφάρμακα με αποτέλεσμα την τελική κατάληξή τους στον Αμβρακικό κόλπο. Η μεταφορά των ενώσεων στους ποταμούς και στον Αμβρακικό κόλπο είναι



ταχύτερη με την απορροή των υδάτων, όταν οι γεωργικές εκτάσεις βρίσκονται πλησιέστερα στα υδατικά οικοσυστήματα. Συγκεκριμένα, τα φυτοφάρμακα Atrazine, DEA, simazine, metolachlor, alachlor, molinate και trifluralin μεταφέρονται σε σημαντικές αποστάσεις από τα σημεία εφαρμογής τους.

Γενικά, οι εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων στο νερό, δείχνουν ότι συμβαδίζουν με τη χρήση τους στις αντίστοιχες λεκάνες. Τα υψηλότερα επίπεδα και η παρουσία περισσότερων ενώσεων παρουσιάζονται την καλοκαιρινή περίοδο (Ιούνιο – Ιούλιο), η οποία ακολουθεί την εαρινή εφαρμογή τους. Μια δεύτερη περίοδος ανίχνευσης σχετικά υψηλών επιπέδων συγκέντρωσης φυτοφαρμάκων παρατηρείται συνήθως τον Οκτώβριο – Νοέμβριο, μετά από την ξηρή περίοδο του καλοκαιριού και τον ερχομό των πρώτων βροχοπτώσεων, ενώ παρατηρείται πτωτική τάση κατά τη διάρκεια των άλλων μηνών.

Ως γενικά συμπεράσματα θα μπορούσαμε να αναφέρουμε τα ακόλουθα:

1. Η ανίχνευση υψηλότερων συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων στα νερά των ποταμών συνδέεται με την περίοδο η οποία ακολουθεί την εφαρμογή τους (κυρίως Μάιο – Ιούνιο).

2. Το οργανικό φορτίο των ρύπων υδατικών συστημάτων επηρεάζεται, τόσο ποιοτικά όσο και ποσοτικά, από την ποικιλία και τις ποσότητες των γεωργικών φαρμάκων οι οποίες χρησιμοποιούνται στις παρακείμενες αγροτικές περιοχές.

3. Στη συντριπτική τους πλειονότητα τα φυτοφάρμακα που ανιχνεύονται ανήκουν στην κατηγορία των ζιζανιοκτόνων και σε μικρότερη έκταση σε αυτή των εντομοκτόνων. Επιπλέον, τα ζιζανιοκτόνα μεταφέρονται στους ποταμούς κυρίως με την επιφανειακή απορροή και την στράγγιση των νερών της άρδευσης και της βροχής.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

Albanis T.A., Danis T.G., Hela D.G., 1995. Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers (Amvrakikos Gulf, N.W. Greece). *The Science of the Total Environment*, 171, 85-93.

Albanis T.A., Hela D.G., 1998. Pesticide concentration in Louros river and their fluxes into marine environment. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 70, 105-120.

Albanis T.A., Hela D.G., Lambropoulou D.A., Sakkas V.A., 2004. Gas chromatographic mass spectrometric methodology using solid phase microextraction for the multiresidue determination of pesticides in surface waters (N.W. Greece). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 84, 1079-1092.

Baker J.L., 1992. Effects of tillage and crop residue on field losses of soil applied pesticides. In Schnoor J.L. (ed.), *Fate of Pesticides and Chemicals in the Environment*. J. Wiley & Sons, Inc., N.Y., pp. 175-187.

Baron L.B., 1991. Carbamate insecticides. In: Hayes W.J., Laws E.R. Eds., *Handbook of Pesticide Toxicology, Classes of Pesticides*, vol. 3. Academic Press, New York, pp. 1125-1189.

Beasley E.O., Rohbarch R.P., Mainland C.M., Meyer J.R., 1983. Saturation spraying of blueberries with partial spray recovery. *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.* 26, 732-736.

Colin B., 1995. "Environmental Chemistry", Chapter 6: Toxic Organic Chemicals. W.H. Freeman and Company edition, pp. 219-246.

Cotter A.M., Kosian P.A., Hoke R.A., Ankley G.T., 1996. Extraction and analysis of low concentrations of DDT, DDE and DDD in small volumes of sediment pore water, *Chemosphere*, 33, 1341-1354.

Covaci A., Manirakiza P., Schepens P., 2002. Persistent organochlorine pollutants in soils from Belgium, Italy, Greece and Romania. *Bull Environ contact Toxicol*, 68, 97-103.

EPA, 2003. Interim Reregistration Eligibility Decision for Atrazine,
http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDs/atrazine_ired.pdf

EPA, 2006. What is a pesticide?,
http://www.epa.gov/pesticides/about/index.htm#what_pesticide

European Economic Community, 1991. Council Directive concerning the placing of plant protection products on the market, 91/414/EEC, OJ L 230, Brussels, Belgium.

Eurostat, 2007a. The use of plant protection products in the European Union,
http://epp.eurostat.ec.europa.eu/cache/ITY_OFFPUB/KS-76-06-669/EN/KS-76-06-669-EN.PDF

FAO (Food and Agricultural Organization of the United Nations), 2004. Faostat data, Rome, Italy, February 2004. <http://faostat.fao.org/faostat>.

Fatoki O.S., Awofolu R.O., 2003. Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection. *J. Chromatogr. A*, 983:225–236.

Galloway T., Handy R., 2003. Immunotoxicity of organophosphorous pesticides, *Ecotoxicology*, 12, 345-363

Gavrilescu M., 2005. Fate of pesticides in the environment and its bioremediation, *Eng. Life Sci.*, 5, 497-526.

Graham S., Hansen W., Davis K., Perry C., 1973. Effects of one-year administration of ethylenethiourea upon the thyroid of the rat, *J. Agric. Food Chem.*, 21, 324-329.

Gustafson D.I., 1989. Groundwater Ubiquity Score: A simple method for assessing pesticide leachability. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8 (1989) 339-357.

Hela D.G., Lambropoulou D.A., Konstantinou I.K., Albanis T.A., 2005. Environmental monitoring and ecological risk assessment for pesticide contamination and effects in lake Pamvotis, northwestern Greece, *Environ. Toxicol. Chem.*, **24**, 6, 1548–1556.

Hellenic Republic, 2006. Report on the pressures and qualitative characteristics of water bodies in the water districts of Greece and a methodological approach for further analysis.

Huskes R., Levsen K., 1997. Pesticides in rain, *Chemosphere*, **35**, 3013-3024.

Inoue J., Chamberlain K., Bromilow R., 1998. Physicochemical factors affecting the uptake by roots and translocation to shoots of amine bases in barley, *Pestic. Sci.*, **54**, 8-21.

JMPR-731, 1985. Monographs and evaluations: Propineb Pesticide residues in food:1985 evaluations Part II Toxicology,
<http://www.inchem.org/documents/jmpr/jmpmono/v93pr17.htm>

Johnson J.D., Graham G.D, Amarnath V., Amarnath K., Valentine M.W., 1998. Release of carbon disulfide is a contributing mechanism in the axonopathy produced by N,N-diethyldithiocarbamate, *Toxicol. Appl. Pharm.*, **148**, 288-296.

Kamanyire R., Karalliedde L., 2004. Organophosphate toxicity and occupational exposure, *Occup. Med.*, **54**, 69-75.

Kanthasamy A.G., Kitazawa M., Anantharam V., 2005. Dieldrin-Induced Neurotoxicity: Relevance to Parkinson's disease pathogenesis, *Neurotoxicology*, **26**, 701-719.

Kaushik P., Kaushik G., 2007. An assessment of structure and toxicity correlation in organochlorine pesticides, *J. Hazard. Mater.*, **143**, 102–111.

Kiely T., Donaldson D. and Grube A., 2004. Pesticides industry sales and usage; 2000 and 2001 market estimates: U.S. Environmental Protection Agency,
http://www.epa.gov/oppbead1/pestsales/01pestsales/market_estimates2001.pdf

- Klöpffer W.**, 1992. Photochemical degradation of pesticides and other chemicals in the environment: a critical assessment of the state of the art, *Sci. Total Environ.*, **123-124**, 145-149.
- Kolpin D.W.**, Thurman E.M., Linhart S.M., 1998. The environmental occurrence of herbicides: The importance of degradates in groundwater, *Arch. Environ. Con. Tox.*, **35**, 385–390.
- Konstantinou I.K.**, Hela D.G., Albanis T.A., 2006. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environ Pollut*, 141:555–70.
- Konstantinou I.K.**, Hela D.G., Albanis T.A., 2006. The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution* 141, 555-570.
- Kooljman S.A.L.M.**, 1987. *Water Res.*, 21, 269-276.
- Kounis, G. D.**, 1986. Evaluation of vulnerability and quality of groundwater resources in Greece, IGME.
- Krebs J.R.**, Wilson J.D., Bradbury R.B. and Siriwardena G.M., 1999. The second silent spring?, *Nature*, **400**, 611-612.
- Kumar M.A.**, Faubel W., 1999. Methods of analysis of dithiocarbamate pesticides: a review, *Pestic. Sci.*, **55**, 965-970.
- Lambropoulou D.A.**, Albanis T.A., 2007. Liquid-phase micro-extraction techniques in pesticide residue analysis, *J. Biochem. Biophys. Methods*, 70, 195–228.
- Larson R.A.**, Weber E.J., 1994. "Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry". Lewis Publishers by CRC Press Inc. Florida. USA.
- Machemer L.H.**, Pickel M., 1994. Carbamate Insecticides. In: Tordoir, W., Maroni, M., He, F. Eds., Health surveillance of pesticide workers. A manual for occupational health professionals, *Toxicology*, **91**, 29-36.

Mahara B.M., Borossay J., Torkos K., 1998. Liquid-liquid extraction for sample preparation prior to gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry determination of herbicide and pesticide compounds. *Microchem. J.*, 58:31-38.

Majewski M.S., Capel P.D., 1995. Pesticides in the atmosphere – Distribution, trends and governing factors, Ann Arbor Press, Inc., Chelsea, Michigan.

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.

Mishara B., 2007. Prevention of Deaths from Intentional Pesticide Poisoning, *Crisis*, **28**, Supp.1 10-20.

Nesheim N., Fishel F., Mossler M., 2005. Toxicity of pesticides, *University of Florida – IFAS extension*, PI-13.

NPIC, 2007. National Pesticide Information Center - Organophosphate Insecticides, Chapter 4, pp 34-47,
http://npic.orst.edu/RMPP/rmpp_ch4.pdf

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.

Okumura T., Nishikawa Y., 1995. Determination of organophosphorus pesticides in environmental samples by capillary gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chrom. A*, **709**, 319-331.

Pfafflin J., Ziegler E., 2006. Encyclopaedia of Environmental Science and Engineering, 5th Edition, CRC Press, Taylor and Fransis Group, pp 956-971.

Plimmer J., 1990. Pesticide loss to the atmosphere, *Am. J. Ind. Med.*, **18**, 461-466.



Racke K., Skidmore M., Hamilton D., Unsworth J., Miyamoto J., Cohem S., 1997. Pesticide fate in tropical soils, *Pure Appl. Chem.*, **69**, 1349-1371.

Reichenberger S., Bach M., Skitschak A., Frede H., 2007. Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground and surface water and their effectiveness; A review, *Sci. Total Environ.*, **384**, 1-35.

Sakkas V., Konstantinou I., Albanis T., 2006. Photochemical fate of organic booster biocides in the aquatic environment, *Handbook of Environmental Chemistry*, **5**, 171-200.

Sapozhnikova Y., Bawardi O., Schlenk D., 2004. Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea, California, USA, **6**, 797-809.

Sicbaldi F., Sacchi G.A., Trevisan M., Del Re A.A.M., 1997. Root uptake and xylem translocation of pesticides from different chemical classes, *Pestic. Sci.*, **50**, 111-119.

Solomon C., Poole J., Palmer K., Peveler R., Coggon D., 2007. Acute symptoms following work with pesticides, *Occup. Med.*, **57**, 505-511.

Soltaninejad K., Faryadi M., Sardari F., 2007. Acute pesticide poisoning related deaths in Tehran during the period 2003–2004, *J. For. Leg. Med.*, **14**, 352-354.

Steen R.J.C.A., Leonards P.E.G., Brinkman U.A.Th. Barcelo, D., Tronczynski J., Albanis T.A., Cofino W.P., 1999. *Environ. Toxicol. Chem.* **18**, 1574-1581.

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.

Tomlin C.D.S., 1997. The pesticide manual, 11th Edition, British Council Crop Protection.

Tordoir W., Van Sittert N.J., 1994. Organochlorines. In: Tordoir, W., Maroni, M., He, F. Eds., Health surveillance of pesticide workers. A manual for occupational health professionals, *Toxicology*, **91**, 51–57.



Tsatsakis A.M., Aguridakis P., Michalodimitrakis M.N., Tsakalov A.K., Alegakis A.K., Koumantakis E., Troulakis G., 1996. Experiences with acute organophosphate poisonings in Crete, *Vet. Hum. Toxicol.*, **38**, 101-107.

Unsworth B.J., Wauchope D.R., Klein W.A., Dorn E., Zeeh B., Yeh M.S., Akerblom M., Racke D.K., Rubin B., 1999. Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere, *Pure Appl. Chem.*, **71**, 1359-1383.

Valentine W., Amarnath V., Amarnath K., Rimmele F., Graham D., 1995. Carbon disulfide mediated protein cross-linking by N,N-Diethyldithiocarbamate, *Chem. Res. Toxicol.*, **8**, 96-102.

Van Lishaut H., Schwack W., 2000. Selective trace determination of dithiocarbamate fungicides in fruits and vegetables by reversed-phase ion-pair liquid chromatography with ultraviolet and electrochemical detection, *J. AOAC Int.*, **83**, 720-727.

Van Straalen N.M., Denneman C.A.J., 1989. *Ecotox. Environ. Saf.* **18**, 241-251.

Vouglouklakis T., Boumba V., Mitselou A., 2006. Fatal poisoning in the region of Epirus, Greece, during the period 1998–2004, *J. Clin. Forensic Med.*, **13**, 321-325.

Waldman M., Shevah Y., 1993. Biodegradation and leaching of pollutants: monitoring aspects, *Pure Appl. Chem.*, **65**, 1595-1603.

Walker C.H., 2001. Organic pollutants an ecotoxicological perspective, London: Taylor and Fransis, pp 177-203.

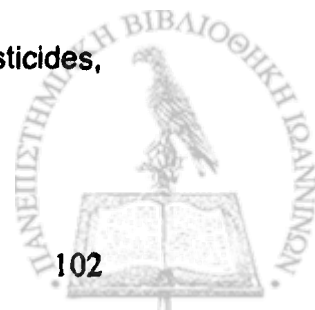
Wang C. and Liu Z., 2007. Foliar uptake of pesticides – Present status and future challenge, *Pestic. Biochem. Phys.*, **87**, 1-8.

WHO, 1986. Environmental Health Criteria 63, Organophosphorus insecticides: a general introduction,

<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc63.htm>

WHO, 1988. Environmental Health Criteria 78, Dithiocarbamate pesticides, ethylenethiourea and propylenethiourea: A general introduction,

<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc78.htm>



WHO, 1989. Environmental Health Criteria 82, Cypermethrin,
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc82.htm>

WHO, 1990. "Public Health Impact of Pesticides Used in Agriculture". London.

WHO, 1992. Environmental Health Criteria 142, Alpha - Cypermethrin,
<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc142.htm>

WHO, 2005. The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2004, International Programme on Chemical Safety,
<http://www.inchem.org/documents/pds/pdsother/class.pdf>

Wilson P., Whitwell T., Klaine S., 1999. Phytotoxicity, uptake and distribution of [^{14}C] simazine in *canna hybrida*, *Environ. Toxicol. Chem.*, **18**, 1462-1468.

Yaron B., Gerstl Z., Spencer W.F., 1985. Advances in soil science, Vol 3. Springer Verlag, NY, pp 122-211.

Ελληνική βιβλιογραφία

Αλμπάνης Τ., 1987. «Μελέτη της υδρόλυσης, της προσρόφησης και της διάσπασης των φυτοφαρμάκων methyl-parathion, lindane, και atrazine, σε φυσικά υποστρώματα», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Αλμπάνης Τ., 1990. «Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον». Έκδοση της Γενικής Γραμματείας Νέας Γενιάς. Δίκτυο Δράσης για τα φυτοφάρμακα.

Αλμπάνης Τ., 1997. «Φυτοφάρμακα, χρήση, επιπτώσεις και νομοθεσία», Ιωάννινα.

Αλμπάνης Τ., 2005. Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος, Γ έκδοση, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Αλμπάνης Τ., 2009. Ρύπανση και Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος, ΤΖΙΟΛΑ, Θεσσαλονίκη.

Γεράκης Π.Α., Κουτράκης Ε.Θ., 1996. «Ελληνικοί Υγρότοποι», Αθήνα: Μουσείο Γουλανδρή Φυσικής Ιστορίας, Ελληνικό Κέντρο Βιοτόπων –Υγροτόπων Εμπορική Τράπεζα της Ελλάδος.

Δημητρίου Α., 2000. Το βιβλίο του Εκπαιδευτικού - Αγωγή Υγείας και Περιβάλλοντος: Έκθεση και Προστασία από τις επικίνδυνες ουσίες. Θεσσαλονίκη.

ΕΚΘΕ, 2000-2001. ΔΕΗ, Ισοϋέτιες καμπύλες της Ελλάδος για τη χρονική περίοδο 1950-74, Αθήνα, 1980., Μετρήσεις ποιοτικών χαρακτηριστικών επιφανειακών υδάτων, 2000- 2001.

Ελευθεροχωρινός Η.Γ., 2002. «Ζιζανιολογία». Δεύτερη Έκδοση, Εκδόσεις Αγρότυπος. Αθήνα, σελ. 420.

ΕΜΠ 2007. Κεντρική Υπηρεσία Υδάτων, Εθνικό Πρόγραμμα Διαχείρισης και Προστασίας των Υδατικών Πόρων.

ΙΓΜΕ, 1996. Σχέδιο προγράμματος διαχείρισης των υδατικών πόρων της χώρας, Παράρτημα 3, Εκτίμηση υπόγειου Υδατικού Δυναμικού, Αθήνα, Νοέμβριος.

Κάζος Η.Α., 2009. «Ανάπτυξη μεθόδων δειγματοληψίας και ανάλυσης επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στον αέρα θερμοκηπίων». Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

Καλλέργης Γ., 1999. Αποτελέσματα ερευνητικού προγράμματος με τίτλο: «Προστασία των υπογείων νερών από τη νιτρορρύπανση γεωργικής προέλευσης (καθορισμός ευαίσθητων ζωνών)», Πανεπιστήμιο Πάτρας.

Κούρας Α., 2000. «Μελέτη της Απομάκρυνσης των Φυτοφαρμάκων Alechlor, Limdane και Donine από Επί-ρυπασμένα Υδατικά Διαλύματα με Ταυτόχρονη Δράση Κροκιδωτικών – Ενεργού Άνθρακα». Διδακτορική Διατριβή. Θεσσαλονίκη.

Κυριακόπουλος Γ., 2005. «Μέθοδοι απομάκρυνσης φυτοφαρμάκων. Εφαρμογή: Προσρόφηση ζιζανιοκτόνων από υδατικά συστήματα σε πολυμερείς ρητίνες». Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο: Αθήνα.

Μαυρομανωλάκης Κ., 2007. Διάσπαση φυτοφαρμάκων στο έδαφος. Πτυχιακή εργασία, Σχολή Τεχνολογίας Γεωπονίας, Κρήτη.

Μπαλαγιάννης Π.Γ., 1985. «Μαθήματα Γεωργικής Φαρμακολογίας». Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

ΟΔΗΓΙΑ: 75/440/ΕΟΚ, 1975. Περί απαιτούμενης ποιότητας των υδάτων επιφάνειας που προορίζονται για την παραγωγή πόσιμου ύδατος.

Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος. Monitoring results for substances of List II/76/464/EEC Directive in the lakes and rivers of Greece during 1998-1999.

Πέτσας Α., 2006. Μελέτη της φωτοδιάσπασης και της τοξικότητας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων Azinphos Ethyl, Azinphos Methyl, Dimethoate, Disulfoton και Fenthion σε φυσικά νερά και ιζήματα. Διδακτορική Διατριβή. Μυτιλήνη: Πανεπιστήμιο Αιγαίου.

Πολυράκης Ι., 2003. Σημειώσεις Περιβαλλοντικής Γεωργίας, Πολυτεχνείο Κρήτης. Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος. Χανιά.

Σούλη Α., 2009. Εκτίμηση διασποράς και επιπτώσεων τοξικών ουσιών στον Αμβρακικό Κόλπο, Διπλωματική εργασία, ΕΑΠ, Πάτρα.

Στουρνάρας Γ., 1994. Αποτελέσματα ερευνητικού προγράμματος με τίτλο: «Δημιουργία δικτύου παρακολούθησης της ποιότητας των υπογείων νερών από νιτρικά, νιτρώδη και αμμωνία» Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Τσαμαρδά Κ., 2006. «Τυπολογία Των Λιμνοθαλασσών Του Αμβρακικού Κόλπου Διαχείριση Του Υδάτινου Οικοσυστήματος». Μεταπτυχιακή Μελέτη. Αθήνα: Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο.

ΥΠ.Ε.ΧΩ.ΔΕ., 1994. Μελέτη-έρευνα για τη δημιουργία δικτύου παρακολούθησης ρύπανσης υπόγειων νερών από νιτρικά, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.

ΥΠ.Ε.ΧΩ.ΔΕ., 1999. Ευπρόσβλητες ζώνες της Ελλάδος από νιτρορύπανση γεωργικής προέλευσης (Οδηγία 91/676/ΕΟΚ), Πανεπιστήμιο Πατρών, Αθήνα.

ΥΠ.Ε.ΧΩ.ΔΕ., 2002. Εφαρμογή της Οδηγίας 91/271/ΕΟΚ για την επεξεργασία αστικών λυμάτων στον ελληνικό χώρο, ΕΜΠ - Εργαστήριο Υγειονομικής Τεχνολογίας, Αθήνα.

ΥΠ.Ε.ΧΩ.ΔΕ., 2006. Προσωρινές Εθνικές Τεχνικές Προδιαγραφές Πρόγραμμα ΠΕΤΕΠ Δράσεων για τον εκσυγχρονισμό της παραγωγής των Δημόσιων Έργων.
www.ggde.gr/dmdocuments/10-06-05-00.pdf

Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2003. Κώδικες Ορθής Γεωργικής Πρακτικής,
<http://www.minagric.gr>