



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Σχολή Θετικών Επιστημών



Δ.Μ.Π.Σ. "ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΛΙΕΡΓΕΙΕΣ"

**ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΟΥ ΚΙΝΔΥΝΟΥ ΑΠΟ
ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ ΣΕ ΥΔΡΟΒΙΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ ΤΟΥ
ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΑΛΑΜΑ**

Κιοσσε Θεοφανή

Υπεύθυνος Καθηγητής : Τ. Α. Αλμπάνης

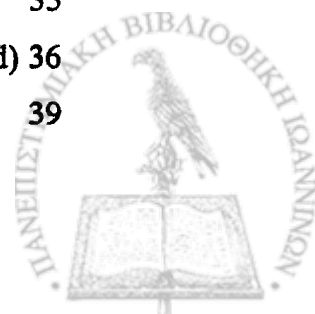
Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης

Ιωάννινα 2010



Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1^ο	
Εισαγωγή	5
Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου	9
Περίληψη	11
Abstract	14
Σκοπός της εργασίας	16
Κεφάλαιο 2^ο	
Οι κύριες κατηγορίες φυτοφαρμάκων	18
Εντομοκτόνα	18
Ζιζανιοκτόνα	20
Μυκητοκτόνα	21
Βιοκτόνα	23
Τρωκτικοκτόνα και άλλα παρασιτοκτόνα	23
Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον	24
Παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων	24
Προσρόφηση	25
Φωτοδιάσπαση	26
Βιοδιάσπαση	27
Βιοσυσσώρευση	27
Κεφάλαιο 3^ο	
Υλικά και μέθοδοι	29
Περιοχή μελέτης	29
Βλάστηση	31
Ορνιθοπανίδα	31
Ιχθυοπανίδα	32
Βενθικοί οργανισμοί	33
Σταθμοί δειγματοληψίας και συλλογή δειγμάτων	34
Βασικές αρχές των μεθόδων που χρησιμοποιήθηκαν	35
Η μέθοδος της τοξικής μονάδας (toxic unit method)	35
Μέθοδος της ισορροπίας καταμερισμού (equilibrium partitioning method)	36
Αντεστραμμένη μέθοδος των Van Straalen και Deenneman	39



Επιλεχθέντα φυτοφάρμακα	41
Α. Εντομοκτόνα	41
Β. Ζιζανιοκτόνα	46
Γ. Μυκητοκτόνα	49
Ταξινόμηση των ειδών	55
Κεφάλαιο 4^ο	
Πειραματικά αποτελέσματα	65
Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά και ιζήματα του ποταμού Καλαμά και της λίμνης Παμβώτιδας	65
Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου σε επιφανειακά νερά του ποταμού Καλαμά με την μέθοδο της τοξικής μονάδας, για οξεία τοξικότητα	72
Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου σε επιφανειακά νερά του ποταμού Καλαμά με την μέθοδο της τοξικής μονάδας, για χρόνιες τιμές	77
Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου σε ιζήματα του ποταμού Καλαμά με την μέθοδο της ισορροπίας καταμερισμού (Equilibrium Partitioning Method), για οξείες και χρόνιες τιμές τοξικότητας	82
Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου σε υδρόβιους οργανισμούς του ποταμού Καλαμά με την αντεστραμμένη μέθοδο των Van Straalen και Deenneman	86
Κεφάλαιο 5^ο	
Συμπεράσματα συζήτηση	92
Βιβλιογραφία	101
Δικτυακοί τόποι	108
Παραρτήματα	109



Ευχαριστήριο Σημείωμα

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Τριαντάφυλλο Αλμπάνη, για την ευκαιρία που μου παραχώρησε ώστε να εργαστώ σε ένα τόσο σημαντικό και πολυσύνθετο θέμα, όπως είναι η εκτίμηση οικολογικών κινδύνων σε υδάτινα οικοσυστήματα. Τον ευχαριστώ επίσης για την πολύτιμη καθοδήγηση κατά την διάρκεια της συλλογής των προκαταρκτικών δεδομένων αλλά και της συγγραφής της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης, τον κ. Ιωάννη Κωνσταντίνου για την βοήθεια και την επίβλεψη της μεθοδολογίας που εφαρμόστηκε αλλά και για τον χρόνο που αφιέρωσε ώστε να καταστεί δυνατή η ολοκλήρωση της εργασίας. Ακόμη θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα. Κάγκαλου Ι. για την παροχή δεδομένων σχετικά με τους βενθικούς οργανισμούς του ποταμού Καλαμά αλλά και την διαχείριση τους.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς και την υπόλοιπη οικογένεια μου για την ηθική και ψυχολογική συμπαράσταση καθ' όλη την διάρκεια των σπουδών μου.

Κιοσσέ Θεοφανή

Ιούνιος 2010



Κεφάλαιο 1^ο

Εισαγωγή

Οι επιπτώσεις της χρήσης φυτοφαρμάκων γίνονται ολοένα και πιο εμφανείς στην καθημερινή ζωή του σύγχρονου ανθρώπου. Κάθε χρόνο καταγράφονται στην Ευρωπαϊκή Ένωση περίπου 1.000.000 δηλητηριάσεις από φυτοφάρμακα. Παράλληλα παρατηρήθηκε αύξηση εμφάνισης καρκίνου, της τάξεως του 40% σε περιοχές όπου τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται συστηματικά. Ακόμη, έχουν σημειωθεί αρκετές διαταραχές στην βιολογία αλλά και την ηθολογία οργανισμών, οι οποίες σχετίζονται άμεσα με τα φυτοφάρμακα.

Η Ελλάδα είναι μια από τις χώρες που παρουσιάζουν την υψηλότερη ανά μονάδα εδάφους, χρήση φυτοφαρμάκων. Πιο αναλυτικά σε σύνολο 41 χωρών, η χώρα μας βρίσκεται στην έβδομη θέση, ανάμεσα στην Γαλλία (4,6 kg/ha) και την Ουρουγουάη (2,7 kg/ha), με 2,8 kg φυτοφαρμάκων ανά ha καλλιεργούμενου εδάφους (Πηγή : NationMaster.com). Άλλες στατιστικές για το ίδιο ζήτημα αναφέρουν ότι η χώρα μας ενώ διαθέτει ένα μεγάλο ποσοστό καλλιεργήσιμης γης σε σχέση με την συνολική επιφάνεια της (9^η θέση σε 198 χώρες), η αγροτική ανάπτυξη είναι εξαιρετικά χαμηλή (93^η θέση σε 149 χώρες).

Επομένως συμπεραίνουμε ότι οι παρούσες γεωργικές και κτηνοτροφικές πρακτικές, όχι μόνο δεν ευνοούν την οικονομική άνθηση των συγκεκριμένων κλάδων αλλά προκαλούν αρνητικές επιδράσεις σε πολλούς τομείς εκτός του δικού τους.

Μέσα στο διάστημα των τριών τελευταίων δεκαετιών, αποτελεί γεγονός η αλλαγή των γεωργικών πρακτικών τόσο στην χώρα μας, όσο και στον υπόλοιπο κόσμο. Η χρήση των φυτοφαρμάκων αυξήθηκε ραγδαία και η χρήση τους τόσο για γεωργικούς όσο και για μη γεωργικούς σκοπούς, οδήγησε στην εμφάνιση των φυτοφαρμάκων σε όλες σχεδόν τις απόψεις του περιβάλλοντος και της καθημερινής ζωής (Αλμπάνης Τ., Κωνσταντίνου Ι. και Χελά Δ., 2007).

Με τον τρόπο αυτό, δημιουργήθηκε η ανάγκη να αυξηθεί η επιστημονική γνώση αλλά και η τεχνολογία παρακολούθησης των επιπτώσεων. Κατά συνέπεια, εξελίχθηκαν μεθοδολογίες που επέτρεψαν την εξακρίβωση των μηχανισμών δράσης και μεταφοράς των φυτοφαρμάκων και των μεταβολιτών τους κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας, του εδάφους, του αέρα και του υδάτινου περιβάλλοντος.



Ο κυριότερος τρόπος εισόδου στον ανθρώπινο οργανισμό, είναι διαμέσου της τροφικής αλυσίδας. Η απευθείας επαφή με το δέρμα αφορά μόνο τους καλλιεργητές. Από το σύνολο των προϊόντων που συνιστούν την διατροφή των Ελλήνων, τα φρούτα, τα λαχανικά και τα ψάρια αποτελούν το μεγαλύτερο τμήμα. Επομένως είναι αναγκαίο για την προστασία των καταναλωτών, να διαφυλαχθούν πρώτα τα οικοσυστήματα. Η παρακολούθηση των επιτρεπόμενων ανώτατων ορίων είναι ένας τρόπος για να επιτευχθεί ο σκοπός αυτός. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί αρκετές μεθοδολογίες παρακολούθησης της ποιότητας των οικοσυστημάτων, οι οποίες ολοένα και βελτιώνονται.

Το κοινό είναι πλήρως ενημερωμένο για τους κινδύνους που πηγάζουν από την αλόγιστη χρήση των φυτοφαρμάκων και η ανησυχία ολοένα και αυξάνεται. Έχει αποδειχθεί άλλωστε η σύνδεση μεταξύ ύπαρξης μεταβολικών φυτοφαρμάκων και εμφάνισης ορισμένων μορφών καρκίνου, σε συγκεκριμένους πληθυσμούς (Dich J. *et Al.*, 2004). Ασθένειες που σχετίζονται επίσης με φυτοφάρμακα είναι αλλεργικές παθήσεις, δερματοπάθειες ακόμα και τερατογενέσεις.

Εθνικοί αλλά και κοινοτικοί φορείς διεύρυναν την νομοθεσία και την προσάρμοσαν στην υπάρχουσα κατάσταση. Παράλληλα, παρατηρήθηκε μια στροφή των καλλιεργητών σε πρακτικές βιολογικής γεωργίας και ολοκληρωμένης διαχείρισης φυτικής παραγωγής. Παρά τα μέτρα που έχουν ληφθεί, η παρουσία φυτοφαρμάκων στα οικοσυστήματα της Ελλάδος είναι γεγονός. Παράλληλα, θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν η πρακτική και η νοοτροπία γεωργών και κτηνοτρόφων στην χώρα μας, η οποία αν και άρχισε να μεταστρέφεται, θέλει ακόμη πολύ χρόνο για να αλλάξει εντελώς.

Όντας μια χώρα με αρκετά μεγάλο πλούτο εσωτερικών και παράκτιων οικοσυστημάτων, είναι χρήσιμο να προστατευτεί η βιοποικιλότητα των επί μέρους ενδιαιτημάτων και να εναρμονιστεί με την οικονομική παραγωγή. Προστατεύοντας μονομερώς οικοσυστήματα ή παραγωγούς, το πρόβλημα μεγεθύνεται.

Κυριότερο μέλημα για την εκτίμηση οικολογικών κινδύνων σε οικοσυστήματα είναι αρχικά η διασφάλιση της ποιότητας των υδάτων και στην συνέχεια η διασφάλιση της ακεραιότητας οργανισμών μη – στόχων. Η βιοποικιλότητα είναι το κλειδί για την ύπαρξη ισορροπίας και λειτουργικής αυτοσυντήρησης σε κάθε οικοσύστημα ανά την υφήλιο (Πηγή : FAO Fisheries Statistics).



Μείωση της βιοποικιλότητας σημαίνει κατά πρώτον μείωση του παρατηρούμενου αριθμού ειδών αλλά και της πληθυσμιακής πυκνότητας τους. Ακόμη υφίστανται αρνητική επίδραση οι οργανισμοί – κλειδιά. Τέτοιοι οργανισμοί είναι τμήμα της τροφικής πυραμίδας ενός ενδιαιτήματος και είναι υπεύθυνοι για ένα μεγάλο ποσοστό της παραγωγικότητας, της σταθερότητας όπως και της ελαστικότητας του συστήματος. Οι ίδιοι οργανισμοί χαρακτηρίζονται ως «οικολογικοί μηχανικοί», επηρεάζουν δηλαδή την μορφή των κατοικιών για τα υπόλοιπα είδη αλλά και την συνολική εξωτερική μορφή της περιοχής.

Επιπλέον, σε κάθε οικοσύστημα υπάρχουν προστατευόμενα ή απειλούμενα είδη και οργανισμοί-δείκτες. Τέτοιοι οργανισμοί μπορούν να παρέχουν ένα μεγάλο αριθμό πληροφοριών στους υπεύθυνους για την συνολική κατάσταση ενός συστήματος.

Οι επιδράσεις της υποβάθμισης ενός οικοσυστήματος, από διάφορους ρυπαντές, επάνω στους οργανισμούς που διαβιούν σε αυτό παρουσιάζονται με διάφορες μορφές. Ορισμένες από αυτές είναι αρκετά χαρακτηριστικές και ορατές δια γυμνού οφθαλμού. Χαρακτηριστικά αναφέρεται η εμφάνιση τοξικών φυκών και μείωση του οξυγόνου. Το τελευταίο οδηγεί πάντα σε φαινόμενα ευτροφισμού. Μια ακόμη υποβάθμιση είναι και η μείωση των πληθυσμών των αλιευόμενων ειδών.

Ακόμη, η υποβάθμιση της ποιότητας έχει επιπτώσεις και στο αισθητικό επίπεδο. Ορίζεται ως η μείωση της αντιλαμβανόμενης ως «ωραίας» εμφάνισης του υδάτινου σώματος. Παρουσιάζεται μέσω της εξαφάνισης ειδών που προκαλούν θαυμασμό στο κοινό, όπως είναι οι λιβελούλες και οι πασχαλιές. Αρνητικά συναισθήματα προκαλεί επίσης και η θνησιμότητα ειδών, όπως βάτραχοι, ψάρια, υδρόβια πτηνά και άλλα σπονδυλωτά, όταν αυτή είναι ορατή σε μεγάλο βαθμό. Η παρουσία των χαρακτηριστικών πράσινων λωρίδων στην επιφάνεια του νερού, από φαινόμενα ευτροφισμού, είναι άλλο ένα τέτοιο παράδειγμα. (Πηγή: Guidance document on aquatic Ecotoxicology under the directive 91/414/EEC)

Ο προσδιορισμός όλων των ανωτέρω επιπτώσεων ξεκινά με τον έλεγχο των συγκεντρώσεων των πιθανών ρυπαντών, συνεχίζεται με την εκτίμηση οικολογικών κινδύνων στους διάφορους οργανισμούς και ολοκληρώνεται με την έκθεση των πορισμάτων. Την παρούσα εργασία αφορά το δεύτερο σκέλος. Για τον προσδιορισμό του οικολογικού κινδύνου μελετώνται κατά κύριο λόγο φυτοφάρμακα και ανθρώπινα φάρμακα.



Η πολυπλοκότητα των υδάτινων οικοσυστημάτων και η αλληλεξάρτηση πολλών ειδών του τροφικού ιστού σημαίνει πρακτικά ότι η διατάραξη ακόμα και του μικρότερου τμήματος στο σύστημα, μπορεί να αποτελέσει το έναυσμα για δευτερογενείς ή έμμεσες επιπτώσεις.

Τα ιζήματα αποτελούν κατοικία για πάρα πολλούς οργανισμούς. Επίσης, παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατάληξη πολλών τοξικών και βιοσυσσωρευόμενων στο υδάτινο περιβάλλον ενώσεων. Πολλά φυτοφάρμακα προσροφώνται στην σωματιδιακή ύλη και τελικά ενσωματώνονται στα ιζήματα του πυθμένα. Τελικά, τα ιζήματα δρουν ως φορείς μακροπρόθεσμης απελευθέρωσης. Αποτέλεσμα είναι να ευθύνονται για φαινόμενα οξείας αλλά και χρόνιας τοξικότητας, σε βενθικούς οργανισμούς αλλά και οργανισμούς της υδάτινης στήλης (Hela *et Al.*, 2005).

Οι φαρμακευτικές ενώσεις παρουσιάζουν παρόμοια φυσικό-χημική συμπεριφορά με τα φυτοφάρμακα και έχουν αρνητικές επιδράσεις σε χερσαίους και υδρόβιους οργανισμούς. Η συνεχής εισαγωγή τους στο περιβάλλον οδηγεί στην λανθασμένη εντύπωση ότι είναι επίμονες ενώσεις. Τα ανθρώπινα και τα κτηνιατρικά φάρμακα απελευθερώνονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα των διαδικασιών παραγωγής, λανθασμένης απομάκρυνσης - διάθεσης και έκκρισης τους (Hernando *et Al.*, 2006).

Η κυριότερη οδός εισαγωγής τους στο περιβάλλον είναι διαμέσου συμβατικών εργοστασίων κατεργασίας λυμάτων καθώς και μέσω των εκκρίσεων διαφόρων ζώων. Επιπλέον, ορισμένα από αυτά δεν είναι δυνατόν να αποικοδομηθούν με τις συνήθεις διαδικασίες και παραμένουν στο νερό που εκρέει από τις εγκαταστάσεις.

Υπολείμματα φαρμακευτικών ενώσεων που συναντώνται σε διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα συμπεριλαμβάνουν : αντιβιοτικά, αναλγητικά, αντιφλεγμονώδη, παράγοντες ρύθμισης λιπιδίων, β-αναστολείς, αντιεπιληπτικά, αντισυλληπτικά, στεροειδείς και άλλες ορμόνες.



Εκτίμηση οικολογικών κινδύνων (Environmental Risk Assessment)

Οι μέθοδοι εκτίμησης οικολογικών κινδύνων εκτιμούν την πιθανότητα αντικρουόμενες οικολογικές επιπτώσεις να συμβούν ή συμβαίνουν ήδη ως αποτέλεσμα έκθεσης σε έναν ή περισσότερους στρεσογόνους, για το περιβάλλον και τους οργανισμούς που διαβιούν εντός αυτού, παράγοντες (U.S. EPA, 1992a).

Αποτελεί μια ευέλικτη διαδικασία για την οργάνωση και ανάλυση δεδομένων, πληροφοριών, συμπερασμάτων και αβεβαιότητας ως προς αυτά με σκοπό την εκτίμηση των πιθανοτήτων για τις οικολογικές επιπτώσεις. Η διαδικασία είναι ένα κρίσιμο στοιχείο στην λήψη αποφάσεων που σχετίζονται με το περιβάλλον. Επιπλέον συμβάλλει στον συνδυασμό επιστημονικών δεδομένων με άλλους κρίσιμους παράγοντες. Τέτοιοι παράγοντες μπορεί να είναι κοινωνικής, νομικής, πολιτικής ή οικονομικής φύσεως. Ο συνυπολογισμός αυτών των παραμέτρων οδηγεί στον καθορισμό του καλύτερου σχεδίου δράσης.

Η διαδικασία της εκτίμησης οικολογικών κινδύνων περιλαμβάνει τρία στάδια:

- Διατύπωση του προβλήματος
- Ανάλυση δεδομένων
- Χαρακτηρισμός κινδύνου

Κατά την διατύπωση του προβλήματος, οι εκτιμητές αξιολογούν τους στόχους και επιλέγουν τα τοξικά σημεία. Ακόμη, ετοιμάζουν το θεωρητικό μοντέλο και το πλάνο της αναλυτικής διαδικασίας. Στην φάση της ανάλυσης, αξιολογείται το ποσοστό έκθεσης στους στρεσογόνους παράγοντες και η σχέση αυτών με τις οικολογικές επιπτώσεις. Ο συνυπολογισμός της έκθεσης και της δυνατότητας αντιμετώπισης των στρεσογόνων, αποτελούν το στάδιο χαρακτηρισμού του κινδύνου. Ακόμη αναλύονται οι αποδείξεις και ετοιμάζεται η αναφορά για την όλη διαδικασία.

Η σωστή επικοινωνία μεταξύ των συμβαλλόμενων φορέων (εκτιμητές και διαχειριστές κινδύνου, λοιποί ενδιαφερόμενοι), είναι απαραίτητη για την διασφάλιση της λήψης σωστών αποφάσεων για το σχέδιο αντιμετώπισης, οι οποίες στηρίζονται στα αποτελέσματα της μελέτης.

Οι εκτιμητές και οι διαχειριστές του κινδύνου αποφέρουν διαφορετικές απόψεις στην εκτίμηση οικολογικών κινδύνων. Οι πρώτοι είναι υπεύθυνοι για την συγκέντρωση των απαραίτητων πληροφοριών και την εφαρμογή επιστημονικών



μεθόδων στην αποτίμηση των προβλημάτων. Οι δεύτεροι, είναι υπεύθυνοι για την λήψη αποφάσεων για την προστασία του περιβάλλοντος. Οι δυο αυτές πλευρές συνεργάζονται για τον προσδιορισμό των απαιτούμενων εργασιών, που είναι όμως διαφορετικές από τις επιστημονικές διαδικασίες. Ο διαχωρισμός αυτός είναι απαραίτητος για την διασφάλιση ότι οι κοινωνικές και πολιτικές συνθήκες που οδήγησαν στην αναγνώριση του προβλήματος, δεν θα προβάλλουν μονόπλευρους περιορισμούς.

Η διατύπωση του προβλήματος είναι τα θεμέλια που στηρίζεται η διαδικασία εκτίμησης οικολογικών κινδύνων. Η επιτυχημένη διατύπωση εξαρτάται από την ορθότητα τριών παραγόντων : των σημείων της εκτίμησης, του θεωρητικού μοντέλου και του πλάνου ανάλυσης. Καθώς η διαδικασία είναι πολύπλοκη απαιτείται συνεχής επανεκτίμηση των σημείων του μοντέλου σε όλα τα στάδια.

Στην φάση της ανάλυσης συμπεριλαμβάνονται δυο βασικές δραστηριότητες : ο προσδιορισμός της έκθεσης στους στρεσογόνους παράγοντες και ο προσδιορισμός των οικολογικών επιπτώσεων. Στο σημείο αυτό διενεργείται και ο κύριος όγκος της ανάλυσης αβεβαιότητας. Το τέλος της φάσης αυτής αποδίδει συνόψεις για την έκθεση στους προαναφερθέντες παράγοντες, για την αντίδραση αυτών σε διαδικασίες αντιμετώπισης και για τυχόν αλληλεπιδράσεις με άλλες πτυχές του υπό μελέτη περιβάλλοντος.

Κατά το τελικό στάδιο του χαρακτηρισμού του κινδύνου προβάλλονται οι αποδείξεις των αναλυτικών τεχνικών, ο βαθμός εμπιστοσύνης στις εκτιμήσεις του κινδύνου και ερμηνεύονται οι επιπτώσεις. Τα αποτελέσματα θα πρέπει να διατυπώνονται καθαρά και να διαχωρίζονται τα επιστημονικά δεδομένα από τυχόν πολιτικές επιδράσεις. Οι διαχειριστές, συνυπολογίζουν τα αποτελέσματα των μελετών εκτίμησης οικολογικών κινδύνων, με οικονομικούς και νομικούς παράγοντες ε σκοπό την λήψη αποφάσεων για το γενικότερο καλό.

Μετά το τέλος της εκτίμησης σχεδιάζονται τυχόν απαιτούμενες εργασίες επανελέγχου. Λαμβάνονται μέτρα για τον περιορισμό των επιπτώσεων και σχεδιάζονται προγράμματα παρακολούθησης επανόδου της κρίσιμης περιοχής. Ακόμη μπορεί να πραγματοποιηθούν συμπληρωματικές μελέτες ή να επαναληφθεί η διαδικασία, εάν κρίνεται απαραίτητο για την λήψη αποφάσεων. (πηγή : Guidelines for Ecological Risk Assessment, US EPA 1998)



Η μεθοδολογία εκτίμησης του κινδύνου εφαρμόστηκε σε δυο στάδια, σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Αμερικανικής Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος. Στο πρώτο στάδιο εφαρμόστηκε η τεχνική του τοξικού πηλίκου, όπως αυτή περιγράφεται από τις ανάλογες βιβλιογραφικές πηγές. Στο δεύτερο στάδιο εφαρμόστηκε η αντεστραμμένη μέθοδος των Van Straalen και Denneman, που στηρίζεται στο συμπέρασμα του Koijiman. Για την εκτίμηση οικολογικού κινδύνου σε ιζήματα εφαρμόστηκε η μέθοδος καταμερισμού ισορροπίας.

Τα αποτελέσματα για το πρώτο στάδιο έδειξαν ότι για τα ψάρια υψηλός κίνδυνος παρουσιάστηκε από το Carbofuran και το Phosalone, σε επίπεδο οξείας τοξικότητας, με αυξομειώσεις καθ' όλη την διάρκεια του έτους. Σε επίπεδο χρόνιας τοξικότητας, τα Azoxystrobin, Carbaryl και Thiabendazole εμφανίζουν τα υψηλότερα ποσοστά κινδύνου (μέτριο επίπεδο) κατά τους θερινούς μήνες.

Στους πλαγκτονικούς οργανισμούς, ο κίνδυνος από οξεία τοξικότητα παρουσιάζεται μεγαλύτερος από το Phosalone (υψηλό επίπεδο), καθ' όλη την διάρκεια του έτους. Για τον κίνδυνο από χρόνια τοξικότητα, υψηλότερες τιμές παρουσίασαν τα Phosalone ($RQ > 1$), Omethoate και Oxamyl ($1 \geq RQ \geq 0,1$). Περίοδος υψηλότερου κινδύνου είναι οι θερινοί μήνες. Τα υπόλοιπα φυτοφάρμακα παρουσίασαν επίπεδα κινδύνου μέτρια έως χαμηλά.

Για τους βενθικούς οργανισμούς υψηλότερος κίνδυνος, από οξεία τοξικότητα, παρουσιάζεται από το Carbofuran, τον Μάιο 2006, σε 5 από τους 7 σταθμούς που συλλέχθηκαν δείγματα ιζήματος. Ο κίνδυνος κυμάνθηκε σε μέτριο επίπεδο, ενώ περισσότερο ευαίσθητοι αποδείχθηκαν οι οργανισμοί που ανήκουν στην οικογένεια των Chironomidae.

Οι αναλύσεις του δεύτερου σταδίου έδειξαν ότι η συγκέντρωση που προκαλεί κίνδυνο οξείας τοξικότητας στο 5% των οργανισμών ανήκουν στο Carbofuran (0,489 $\mu\text{g/l}$) και στο Phosalone (0,163 $\mu\text{g/l}$). Οι ίδιες αναλύσεις για τον κίνδυνο από χρόνια τοξικότητα έδειξαν ότι το 5% των οργανισμών μπορεί να επηρεαστεί από το Carbofuran (0,215 $\mu\text{g/l}$) και το Isoproturon (3,86 $\mu\text{g/l}$).

Ο συνολικός οικολογικός κίνδυνος για τους υδρόβιους οργανισμούς, από τα μελετηθέντα φυτοφάρμακα κυμάνθηκε μεταξύ 0,2 και 1,2 καθ' όλη την διάρκεια του έτους. Οι μέγιστες τιμές παρατηρήθηκαν κατά τους μήνες Δεκέμβριος '06 – Φεβρουάριος '07 και ήταν 1,122 και 0,871 για χρόνια και οξεία τοξικότητα αντίστοιχα.



Οι αυξημένες τιμές τους χειμερινούς μήνες οφείλονται είτε σε μίγματα φυτοφαρμάκων (Νοέμβριος '06 – Δεκέμβριος '06), είτε σε αυξημένο χρόνο ημιζωής (Ιανουάριος '07), είτε σε αυξημένες συγκεντρώσεις μεμονωμένων φυτοφαρμάκων (π.χ. Omethoate, Φεβρουάριος '07, Νεράιδα). Παρόλα αυτά ο λόγος παρουσίας ορισμένων από αυτά (Omethoate, Metamitron, Carbaryl, Phosalone) την συγκεκριμένη περίοδο είναι υπό αμφισβήτηση, καθώς εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο την άνοιξη. Αυτό ίσως οφείλεται σε δειγματοληπτικό λάθος ή σε απρόβλεπτες παραμέτρους στον χώρο δειγματοληψίας (π.χ. πεταμένες συσκευασίες).

Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης η ικανότητα ανάκαμψης του οικοσυστήματος στο σύνολο του, αλλά και η κατάσταση των πληθυσμών που διαβιούν εντός αυτού. Οι τελευταίοι είναι περισσότερο ευαίσθητοι κατά την χειμερινή περίοδο, λόγω μείωσης των διαθέσιμων τροφικών πόρων αλλά και εξαιτίας της εξαντλητικής αναπαραγωγικής περιόδου που προηγήθηκε.



Abstract

In the current study, the existence of possible risk on aquatic organisms of Kalamas River, from pesticides was assessed. Trace limits and concentrations for the pesticides were measured by Kalamboki G., 2008.

Kalamas River can be found in Epirus prefecture (N. W. Greece). It lies on Thesprotia and Ioannina counties where it springs from (mount Mitsikeli). It outfalls on Ionian Sea and has many tributaries. Kalamas River communicates with Pamvotis Lake through a narrow trench, called Lapsista. The overall length is 113 km and the watershed size is 1747 km².

The land is mostly used for agricultural and stock - raising purposes, depending on the land itself. A small amount is used for fishing and aquaculture (about 10%). An amount of 5% is used for rural and industrial purposes, and another 5% for tourism and recreation activities.

Study period lasted from May 2006 through April 2007. 10 sampling stations were chosen long the river, with the intent to cover the whole range of it. The pesticides that were studied were as follows : Carbaryl, Carbofuran, Imidacloprid, Methomyl, Omethoate, Oxamyl, Phosalone, Quinalphos, 2,4D, Bentazone, Ethofumesate, Isoproturon, Metamitron, Oxyfluorfen, Trifluralin, Azoxystrobin, Folpet, Penconazole, Propiconazole, Pyrimethanil και Thiabendazole.

The aquatic organisms (fish, zooplankton, algae and benthic organisms) were chosen according to the fish fauna of the river, as announced by “The Life – Thyamis Program, 1999 – 2001”. The intent of this selection was to cover all possible habitats along the river. It was also necessary cover the river’s range by height, using organisms that prefer surface waters, the column, the bed and inside the sediments. It was also considered useful to cover all the different feeding habits. In this way all the potential contact between aquatic organisms and pesticides is taken into consideration.

Risk assessment methodology was applied according to guidance documentation by the European Union and the US Environmental Protection Agency. In the first tier, toxic unit method was applied, as described in bibliographic sources. In the second tier, the inverse van Straalen and Dennemann, was applied, based on the



assumption of Koijiman. To assess the risk in sediments, the equilibrium partitioning method was applied.

Results from the first tier, showed that maximum risk on fish species was set by Carbofuran and Phosalone, for acute level toxicity. The risk was on high level ($0,1 \geq RQ \geq 1$), with continuous fluctuation throughout the year. Chronic toxicity quotients were higher for Azoxystrobin, Carbaryl and Thiabendazole. The risk was of medium level and achieved through the summer period.

Acute toxicity risk on planktonic organisms (zooplankton and algae) was greater from Phosalone (high risk) throughout the whole sampling period. Chronic toxicity risk was greater from Phosalone ($RQ > 1$), Omethoate και Oxamyl ($1 \geq RQ \geq 0,1$). The rest of the pesticides had quotients that depicted medium and low risk level. The highest quotients were achieved through the summer period.

For benthic organisms risk from acute toxicity was posed by Carbofuran, in May 2006, for 5 out of 7 sampling stations. The quotients depicted medium level risk and most sensitive were proven to be organisms belonging to the Chironomidae family.

Second tier analysis showed that hazardous concentration (acute toxicity) for 5% of the aquatic organisms of the Kalamas River was achieved by Carbofuran ($0,489 \mu\text{g/l}$) and Phosalone ($0,163 \mu\text{g/l}$). The same analysis for chronic toxicity risk, showed that the fifth percentile of the aquatic organism can be affected by Carbofuran ($0,215 \mu\text{g/l}$) and Isoproturon ($3,86 \mu\text{g/l}$).

Total ecological hazard was high throughout the whole study period, with rates ranging from 0,2 to 1,2. Maximum hazard rates were observed through the winter period December '06 to February '07 and were 1,122 and 0,871 for chronic and acute toxicity, respectively.

Those rates are probably observed due to the existence of pesticide mixtures (November '06 – December '06), long degradation times (January '07), or high concentrations of a single pesticide (February '07). However the existence of some pesticides through the autumn and winter period is under doubt as they are mostly used in spring time. Another important factor is the ecosystem's potential to recover from those pesticide concentrations and the condition in which aquatic population is in. concerning the last, fish populations experience a reduction in available food resources though the winter period and combined with the rather exhausting reproductive period that has preceded, risk for the population becomes greater.



Σκοπός της εργασίας

Οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπως η 91/414/EEC για την τοποθέτηση προϊόντων στην αγορά ή η οδηγία πλαίσιο για το νερό (Water Framework Directive, WFD), δημιουργήθηκαν εξαιτίας της ανάγκης προστασίας των υδάτινων πόρων.

Ο ποταμός Καλαμάς είναι ένα σημαντικό για την Ήπειρο οικοσύστημα. Η συνολική ποιότητα για ένα οικοσύστημα δεν αντικατοπτρίζεται μόνο στο νερό, αλλά και στους οργανισμούς που διαβιούν εντός και γύρω από αυτό. Άλλωστε η οδηγία πλαίσιο για το νερό συνεκτιμά, εκτός από τις φυσικοχημικές παραμέτρους, και τις αισθητικές. Η προστασία και η ορθή διαχείριση, επομένως, του Καλαμά μπορεί να αποδώσει σημαντικά οφέλη σε κατοίκους, επισκέπτες και επιχειρηματίες που δραστηριοποιούνται στην περιοχή του.

Η επιλογή των ενώσεων που μελετήθηκαν στηρίχθηκε σε προηγούμενες βιβλιογραφικές αναφορές, στατιστικά δεδομένα και αναφορές χρήσης από γεωπόνους της περιοχής. Τα φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν ήταν τα : Carbaryl, Carbofuran, Imidacloprid, Methomyl, Omethoate, Oxamyl, Phosalone, Quinalphos, 2,4D, Bentazone, Ethofumesate, Isoproturon, Metamitron, Oxyfluorfen, Trifluralin, Azoxystrobin, Folpet, Penconazole, Propiconazole, Pyrimethanil και Thiabendazole.

Η επιλογή των οργανισμών στηρίχθηκε στην ανάγκη κάλυψης όλων των πιθανών ενδιαιτημάτων και διατροφικών συνηθειών που μπορούν να φέρουν σε επαφή οργανισμούς και φυτοφάρμακα. Οι οργανισμοί που επιλέχθηκαν είναι οι εξής : *Salmo trutta fario*, *Cyprinus caprio*, *Aphasius fasciatus*, *Carassius auratus gibelio*, *Anguilla anguilla*, *Ctenopharyngodon idella*, *Onchorhynchus mykiss*, *Gambusia sp.*, *Daphnia magna*, *Algea (Rapidocelis subcapitata, Chlorella vulgaris, Scenedesmus subcapitatus)*, *Cyanobacteria*, *Chironomidae* (π.χ. *Chironomus riparius*), *Oligochaeta*.

Σύμφωνα με τα παραπάνω, σκοπός της εργασίας ήταν ο εξής :

1. Να προσδιοριστεί εάν οι ανιχνευθείσες συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων είναι ικανές να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς.
2. Να ταυτοποιηθούν οι ενώσεις που παρουσιάζουν τον υψηλότερο κίνδυνο για τα 3 γκρουπ των οργανισμών (ψάρια, πλαγκτόν, βενθικοί οργανισμοί).



3. Να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των ανωτέρω που προβάλλουν κίνδυνο για το 5% των οργανισμών του οικοσυστήματος του Καλαμά, σε επίπεδο οξείας και χρόνιας τοξικότητας.
4. Να ποσοτικοποιηθεί η πιθανότητα ύπαρξης οικολογικού κινδύνου.



Κεφάλαιο 2^ο

Οι Κύριες Κατηγορίες Φυτοφαρμάκων

Η ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων έχει ως στόχο την τοποθέτηση τους σε κατηγορίες ώστε να αναγνωρίζονται ευκολότερα. Η έννοια της αναγνώρισης αφορά την προέλευση, την χρήση, την χημική κατηγορία αλλά και την δραστική ουσία τους. Με τον τρόπο αυτό διευκολύνεται η πρόσβαση σε πληροφορίες από τους άμεσα ενδιαφερόμενους, είτε πρόκειται για επιστημονικό προσωπικό, είτε για καλλιεργητές.

Το σημαντικότερο σύστημα ταξινόμησης των φυτοφαρμάκων αφορά τους οργανισμούς στόχους τους. Οι κυριότερες κατηγορίες σύμφωνα με το σύστημα αυτό είναι : τα εντομοκτόνα, τα ζιζανιοκτόνα, τα μυκητοκτόνα, τα βιοκτόνα (ή αντιρυππαντικά συστήματα), τα τρωκτικοκτόνα και άλλα παρασιτοκτόνα.

Εντομοκτόνα

Η κατηγοριοποίηση των εντομοκτόνων αφορά στον τρόπο εισόδου τους στον οργανισμό των εντόμων και στην χημική τους σύνθεση. Σύμφωνα με τον τρόπο δράσης τους διακρίνονται σε εντομοκτόνα επαφής, στομάχου και ασφυκτικά ή καπνογόνου δράσης.

Τα εντομοκτόνα επαφής εισέρχονται στον οργανισμό δια μέσου του εξωσκελετού των εντόμων αλλά και των αναπνευστικών τρημάτων. Η δράση τους απευθύνεται στο νευρικό σύστημα και πιο συγκεκριμένα στην παρεμπόδιση του ενζύμου χολινεστεράση. Το ένζυμο αυτό είναι υπεύθυνο για την παραγωγή της ακετυλοχολίνης, η οποία ρυθμίζει την λειτουργία των νευρομυϊκών συνάψεων.

Τα εντομοκτόνα στομάχου εισέρχονται στον οργανισμό δια μέσου του στόματος. Προσβάλλει την λειτουργία του πεπτικού συστήματος, με ιδιαίτερο στόχο να αποτελούν ο πεπτικός σωλήνας και το μεσεντέριο. Παρεμποδίζουν την σωστή λειτουργία των πεπτικών ενζύμων, ενώ αλλοιώνουν την αιμόλεμφο.

Τα ασφυκτικά εντομοκτόνα ή αλλιώς καπνογόνου δράσης εισέρχονται στον οργανισμό του εντόμου μέσω του αναπνευστικού συστήματος. Δρουν προκαλώντας ασφυξία και κατά συνέπεια άμεσο θάνατο.

Ανάλογα με την χημική σύνθεση τους, τα φυτοφάρμακα χωρίζονται σε οργανικά ή ανόργανα. Επιπλέον, τα οργανικά φυτοφάρμακα διαχωρίζονται σε φυσικά ή συνθετικά ανάλογα με την προέλευση τους.

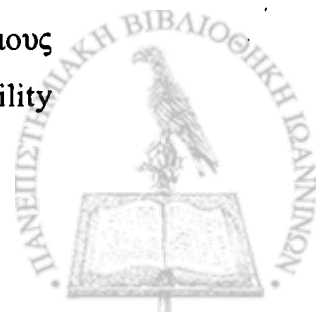


Με τις τεχνικές παραγωγής που έχουν αναπτυχθεί σήμερα είναι δυνατόν πολλά φυτοφάρμακα να δρουν με περισσότερους του ενός τρόπους, σε διαφορετικό βαθμό το καθένα. Μια ακόμα σημαντική ιδιότητα των φυτοφαρμάκων είναι η διασυστηματικότητα. Τα φυτοφάρμακα που παρουσιάζουν την συγκεκριμένη ιδιότητα μπορούν να διεισδύουν στο εσωτερικό των φυτών και να κυκλοφορούν σε ολόκληρο το εσωτερικό του οργανισμού τους. Ως αποτέλεσμα μεταβαίνουν σε όσους οργανισμούς (π.χ. ζώα ή άνθρωπος) καταναλώνουν το συγκεκριμένο τμήμα του φυτού, όπου προκαλούν εκ νέου φαινόμενα τοξικότητας. Σε αντιστάθμισμα λοιπόν της αποτελεσματικής καταπολέμησης των εντόμων, παρουσιάζεται ο κίνδυνος προσβολής του κοινού μέσω των τμημάτων εκείνων του φυτού που καταναλώνονται από ανθρώπους και ζώα.

Σύμφωνα με την δραστική τους ουσία, τα εντομοκτόνα κατατάσσονται σε : χλωριωμένους κυκλικούς υδρογονάνθρακες, οργανοφωσφορικά, καρβαμιδικά και πυρεθροειδή. Από αυτές τις κατηγορίες μεγαλύτερη τοξικότητα για τα πτηνά και τα θηλαστικά παρουσιάζουν οι πρώτες δυο κατηγορίες (Antoniadou *et. Al*, 2007, Lambropoulou *et Al*, 2002).

Οι χλωριωμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες είναι η οικογένεια του DDT. Πρόκειται για νευροτοξικά, διασυστηματικά εντομοκτόνα, με κυριότερους εκπροσώπους το Aldrin και το Dieldrin. Τα οργανοφωσφορικά είναι επίσης διασυστηματικά εντομοκτόνα (επαφής, στομάχου ή συνδυαστικά) με υψηλή τοξικότητα. Ωστόσο, εμφανίζουν χαμηλότερη βιοσυσσώρευση και αθροιστική δράση από τους χλωριωμένους κυκλικούς υδρογονάνθρακες. Αντιπροσωπευτικότερα δείγματα της κατηγορίας αυτής είναι τα ethyl parathion, methyl parathion, malathion και sarin. Το τελευταίο είναι ένας νευροπαραλυτικός παράγοντας, χαρακτηρισμένος ως όπλο μαζικής καταστροφής και χρησιμοποιήθηκε κατά τον δεύτερο παγκόσμιο πόλεμο.

Τα καρβαμιδικά είναι εντομοκτόνα επαφής, με μειωμένη υπολειμματικότητα αλλά εξαιρετικά τοξικά για τα ψάρια, τα πτηνά και τα θηλαστικά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι το Carbofuran, το Carbaryl και το Aldicarb. Τα πυρεθροειδή παράγονται από φυτά με σκοπό την αυτοπροστασία τους. Εμφανίζουν υπολειμματικότητα και η τοξικότητα τους ως προς τα θηλαστικά είναι αρκετά χαμηλή. Αντίθετα είναι ιδιαίτερος τοξικά για τα έντομα, ψάρια και άλλους υδρόβιους οργανισμούς (U.S. Environmental Protection Agency, Interim Registration Eligibility Decision). Ενδεικτικά αναφέρονται τα bifenthrin, cyfluthrin και deltamethrin.



Ζιζανιοκτόνα

Η δράση των ζιζανιοκτόνων απευθύνεται ενάντια στους φυτικούς οργανισμούς που ανταγωνίζονται τα καλλιεργούμενα είδη. Το είδος αυτό των φυτοφαρμάκων παρουσιάζει επιλεκτική φυτοτοξικότητα, η οποία είναι δυνατόν να εκδηλωθεί και σε ευαίσθητα καλλιεργούμενα είδη. Τα πρώτα προϊόντα εμφανίστηκαν με την μορφή ανόργανων αλάτων με την μορφή του NaClO_3 , του CuSO_4 και του Na_3AsO_3 . Ωστόσο απαγορεύτηκαν εξαιτίας της αυξημένης τοξικότητας τους προς τα θηλαστικά. Σήμερα χρησιμοποιούνται οργανικά παράγωγα τους.

Εξαιτίας ειδικών παραγόντων που σχετίζονται με την βιοσυσσώρευση, με το κλίμα αλλά και το έδαφος, είναι απαραίτητο να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην εφαρμογή τους. Μπορεί να παρουσιάσουν συσσώρευση ακόμα και σε ιστούς ανθεκτικών φυτών, να διαταράζουν την ισορροπία των μικροοργανισμών του εδάφους καθώς και να μολύνουν τα υπόγεια ύδατα.

Για την κατηγοριοποίηση τους χρησιμοποιούνται αρκετά χαρακτηριστικά τους. Ενδεικτικά αναφέρεται το φάσμα δράσης τους (καθολικά ή εκλεκτικά), ο τρόπος εισόδου στα φυτά (επαφής, εδάφους ή διασυστηματικά), ο τρόπος εφαρμογής τους στην καλλιέργεια (γενική, κατευθυνόμενη, κατά λωρίδες) και ο χρόνος εφαρμογής σε σχέση με την φάση ανάπτυξης του φυτού (προσπαρτικά ή προφυτευτικά, προφυτρωτικά και μεταφυτρωτικά).

Η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη κατηγοριοποίηση τους αφορά την δραστηκότητά τους ουσία. Έτσι διαχωρίζονται σε φαινοξυοξέα, τριαζίνες, φαινιλουρίες, χλωροακεταμίδια και ανιλίδια, δινιτροανιλίνες (νιτρολοΐδίνες), θειοκαρβαμικικούς εστέρες και διπυριδύλια.

Τα φαινοξυοξέα είναι ζιζανιοκτόνα επαφής, οποία παρεμποδίζουν τον κύκλο του κιτρικού οξέος και την πρωτεϊνοσύνθεση. Οι οργανοχλωριωμένες μορφές τους παρουσιάζουν υψηλή βιοσυσσώρευση. Οι τριαζίνες είναι αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις αζώτου, με χαμηλή βιοσυσσώρευση και τοξικότητα. Παρουσιάζουν αντοχή στην διάσπαση και για τον λόγο αυτό είναι ρύποι των υπόγειων υδάτων. Αντιπροσωπευτικά προϊόντα είναι το atrazine, το simazine και το propazine.

Οι φαινιλουρίες παρεμποδίζουν την φωτοσύνθεση και την φωτόλυση του νερού. Είναι σταθερές στο νερό και στο έδαφος παραμένουν για 3 – 4 μήνες. Αντιπροσωπευτικές ενώσεις είναι το linuron και το diuron. Τα χλωροακεταμίδια και



τα ανιλίδια έχουν προφυτρωτική δράση. Η παραμονή στο έδαφος διαφέρει ανάλογα με την ένωση, με τον μέγιστο χρόνο παραμονής να φτάνει τις 14 εβδομάδες. Η τοξικότητά τους για τα θηλαστικά είναι σχετικά χαμηλή, ενώ για ορισμένα παρατηρήθηκε καρκινογόνος δράση. Παραδείγματα της κατηγορίας αυτής είναι τα metolachlor, propalachlor, alachlor και propanil.

Οι δινιτροανιλίνες παρεμποδίζουν την ομαλή ολοκλήρωση της κυτταρικής διαίρεσης σε μονοκότυλα φυτά και αγρωστώδη. Χαρακτηριστικά προϊόντα είναι το ethalfluralin και το trifluralin. Τα θειοκαρβαμιδικά ζιζανιοκτόνα δρουν προφυτρωτικά και παρουσιάζουν μικρό χρόνο παραμονής στο έδαφος. Η τοξικότητά τους κυμαίνεται ανάλογα με τον οργανισμό. Αντιπροσώπους του είδους αποτελούν τα EPTC, cycloate και molinate. Τα διπυριδύλια παρεμποδίζουν την φωτοσύνθεση και την αναπνοή και δρουν ως ζιζανιοκτόνα φυλλώματος. Χαρακτηριστικά είδη είναι τα diquat, paraquat και trifluzoquat.

Μυκητοκτόνα

Τα σκευάσματα της κατηγορίας αυτής δρουν ενάντια σε κύτταρα και σπόρια φυτοπαθογόνων μυκήτων. Παραδοσιακά θα πρέπει να καταπολεμούν την ασθένεια μετά την εμφάνισή της, αλλά εφαρμόζονται και προληπτικά πριν από αυτή. Η ταξινόμηση τους πραγματοποιείται ανάλογα με το αν δρουν στο εσωτερικό ή το εξωτερικό των φυτών, την χημική δομή και την δραστική ουσία τους.

Σύμφωνα με τον τελευταίο παράγοντα κατατάσσονται σε : ανόργανα, τριαζόλια, ιμιδαζόλια, βενζιμιδαζόλια και συγγενικά, καρβαμιδικά, φθαλιμίδια και συγγενικά, δικαρβοξυμίδια και διάφορα αρωματικά μυκητοκτόνα.

Στα ανόργανα συμπεριλαμβάνονται αυτά που έχουν ως δραστική ουσία τον χαλκό και αυτά που έχουν ως δραστική ουσία το θείο. Τα πρώτα χρησιμοποιούνται διαλυμένα ή αδιάλυτα ανάλογα με το αν επιτρέπεται ή όχι η διείσδυση στο φυτό, καθώς είναι δυνατόν να παρεμποδίσουν την ανάπτυξη του. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αυτών είναι ο βορδιγάλειος πολτός, ενώ χρησιμοποιούνται και άλλες ενώσεις που δεν περιέχουν ασβέστιο, όπως το υδροξείδιο του χαλκού. Αυτά που έχουν ως δραστική ουσία το θείο δρουν διαμέσου της εξάχνωσης του. Η δραστικότητα των σκευασμάτων αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Τα τριαζόλια χρησιμοποιούνται τόσο ως μέσα προστασίας, όσο και ως μέσα θεραπείας από μύκητες. Αντιπροσωπευτικό είναι το triadimefon. Τα ιμιδαζόλια είναι διασυστηματικά και παρουσιάζουν ποικίλη διαλυτότητα. Τα προϊόντα της διάσπασης τους διαφέρουν σε ισχύ ανάλογα με την παρουσία ή μη φωτός. Χαρακτηριστικές ενώσεις είναι το imazalil, το triflumizole και το prochloraz. Τα βενζιμιδαζόλια παρουσιάζουν από ελάχιστη έως καθόλου διαλυτότητα στο νερό. Χρησιμοποιούνται σε μικρές δόσεις καθώς είναι υπεύθυνα για φαινόμενα μεταλλαξιγένεσης και δημιουργίας ανθεκτικότητας. Επιπλέον, είναι διασυστηματικά. Αντιπρόσωποι της κατηγορίας είναι το benomyl, το carbendazim, το thiabentazone και το thiophanate.

Τα καρβαμιδικά μυκητοκτόνα είναι διασυστηματικά και χρησιμοποιούνται ενάντια του περονόσπορου. Παραδείγματα αυτών είναι το metalaxyl, το benalaxyl και το ofurace. Τα θειοκαρβαμιδικά παρεμποδίζουν τα μεταλλικά ιόντα, που χρησιμεύουν ως συμπράγοντες των ενζύμων. Πολλές από τις ενώσεις της κατηγορίας δρουν παράλληλα και ως βιοκτόνα. Ως παραπροϊόν της γενικότερης χρήσης τους παράγεται αιθυλενουρία. Η ουσία αυτή συσσωρεύεται στον θυρεοειδή και έχει καρκινογόνο και τερατογόνο δράση. Παραδείγματα ενώσεων της κατηγορίας αυτής είναι τα zineb, maneb και metiram.

Τα δικαρβοξυμίδια αναστέλλουν την ανάπτυξη μυκηλίων και σπορίων με διάφορους τρόπους. Παρουσιάζουν χαμηλή διαλυτότητα στο νερό και χρησιμοποιούνται ενάντια ειδών όπως το *Botrytis cinerea*, *Sclerotinia*, *Monilia* και *Altenaria*. Παραδείγματα ενώσεων είναι τα iprodione, vinclozolin και chlozolate.

Τα φθαλμίδια και τα συγγενικά τους μυκητοκτόνα αποτελούν προστατευτικά επιφάνειας. Έχουν μικρή διαλυτότητα στο νερό και σύντομο χρόνο διάσπασης. Πολλές από τις ενώσεις της κατηγορίας απαγορεύτηκαν, καθώς ενοχοποιήθηκαν για καρκινογένεση αλλά και μεταλλαξιγένεση. Χαρακτηριστικές ενώσεις είναι το captan, το folpet και το captafol.

Τα αρωματικά μυκητοκτόνα χρησιμοποιούνται ενάντια φυτοπαθογόνων μυκήτων του εδάφους, προληπτικά ως επικαλυπτικά. Ο χρόνος ημιζωής τους στο έδαφος είναι αρκετά μεγάλος. Αντιπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι το τετραχλωρονιτροβενζόλιο (tecnazene) και το πενταχλωρονιτροβενζόλιο (PCNB). Συγγενικές ενώσεις είναι το chlorothalonil και το dicloran.



Βιοκτόνα

Τα βιοκτόνα βρίσκονται σε υφαλοχρώματα πλοίων εμπορικής και μη χρήσεως. Σκοπός της εφαρμογής τους είναι η παρεμπόδιση επικόλλησης βακτηρίων φυκών, μυδιών και άλλων ασπόνδυλων στο κύτος. Με τον τρόπο αυτό ένας μεγάλος αριθμός βιοκτόνων εισέρχεται στα υδάτινα οικοσυστήματα ετησίως (Sakkas *et al.*, 2002).

Το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο βιοκτόνο ήταν ο τριβούτυλοκασσιτερος (TBT), του οποίου η εφαρμογή απαγορεύτηκε το 2003 εξαιτίας της υψηλής τοξικότητας του σε διάφορους οργανισμούς ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Άλλες χρησιμοποιούμενες ενώσεις της κατηγορίας είναι τα chlorothalonil, dichlofluanid και diuron.

Τα σύγχρονα βιοκτόνα συμπεριλαμβάνουν ενώσεις με την ίδια δραστηριότητα αλλά είναι περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον, παρουσιάζοντας χαμηλότερα ποσοστά τοξικότητας σε οργανισμούς του υδάτινου οικοσυστήματος.

Τρωκτικοκτόνα και άλλα παρασιτοκτόνα

Η δράση των τρωκτικοκτόνων απευθύνεται σε τρωκτικά που διαβιούν σε αγρούς και περιοχές αποθήκευσης. Είναι σχετικά ισχυρά και αργής δράσης. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται η μετάδοση της μόλυνσης σε περισσότερους οργανισμούς στο ανάλογο χρονικό διάστημα.

Τα υπόλοιπα παρασιτοκτόνα είναι κυρίως νηματωδοκτόνα και ακαρεοκτόνα και εντάσσονται στην ευρύτερη κατηγορία των εντομοκτόνων. Τα ακαρεοκτόνα διαχωρίζονται ανάλογα με το στάδιο της ζωής του εντόμου στο οποίο επιδρούν.



Η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

Την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες, ακολουθεί η διάσπαση τους στο περιβάλλον. Η τύχη τους στο περιβάλλον καθορίζεται αρχικά από το μέσο στο οποίο μεταφέρονται. Τέτοια μέσα είναι ο φυτικός οργανισμός, το έδαφος, το νερό και ο αέρας. Το σύνολο των διεργασιών που υφίστανται τα φυτοφάρμακα μπορεί να είναι φυσικού, χημικού ή βιολογικού χαρακτήρα.

Ένα σημαντικό ποσοστό των φυτοφαρμάκων απορροφάται από τα φυτά και μεταβολίζεται εντός του συστήματός τους. Ένα άλλο τμήμα τους περνά στο έδαφος. Εκεί μέσω προσρόφησης είναι δυνατόν να παραμείνει στην στερεή φάση ή εναλλακτικά να περάσει σε βαθύτερα στρώματα μέσω έκπλυσης. Στο έδαφος μπορεί να υποστούν χημική διάσπαση (π.χ. υδρόλυση ή οξείδωση) και βιολογική διάσπαση (μεταβολισμός διαμέσου εδαφικών μικροοργανισμών).

Επιφανειακές απώλειες και εκπλύσεις από βαθύτερα εδαφικά στρώματα οδηγούν τα φυτοφάρμακα σε υδάτινα σώματα. Εκεί είτε διασπώνται με φυσικοχημικές διεργασίες από το νερό, είτε προσροφούνται από τα ιζήματα. Η διαδικασία της εξάτμισης οδηγεί τα φυτοφάρμακα και τους μεταβολίτες τους στον αέρα. Στην περίπτωση που αυτά περάσουν σε νεφελώματα επιστρέφουν ξανά στο έδαφος με την βοήθεια βροχοπτώσεων και άλλων κατακριμνήσεων. Εναλλακτικά είναι δυνατόν να υποστούν φωτοδιάσπαση στο έδαφος και με τον τρόπο αυτό να περάσουν στον αέρα.

Όλες οι προαναφερθείσες διαδικασίες οδηγούν στην ύπαρξη υπολειμμάτων στο περιβάλλον, στα τρόφιμα και στους υπόλοιπους οργανισμούς. Τα προϊόντα διάσπασης έχουν εξίσου μεγάλη σημασία με τα ίδια τα φυτοφάρμακα, καθώς ανιχνεύονται στο περιβάλλον και τους οργανισμούς και μπορούν να τους αποδοθούν φαινόμενα τοξικότητας. (91/414/EEC)

Παράγοντες που επηρεάζουν την συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων

Η περιβαλλοντική συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων εξαρτάται από ένα μεγάλο αριθμό παραγόντων. Οι πιο σημαντικοί από αυτούς αφορούν τις ιδιότητες του ίδιου του φυτοφαρμάκου, του μέσου στο οποίο συναντάται και του περιβάλλοντος. Για το ίδιο το φυτοφάρμακο, εκτός από την δόση εφαρμογής, σημαντικό ρόλο παίζει



η διαλυτότητα στο νερό, το σχήμα και το μέγεθος του μορίου, η πολικότητα και ο χημικός χαρακτήρας του.

Για το περιβάλλον του μορίου σημαντικό ρόλο παίζει η θερμοκρασία, το pH, η αλατότητα και η παρουσία άλλου διαλυμένου οργανικού υλικού. Έχει επίσης αναγνωριστεί η σημασία της κατανομής μεγέθους, της επιφάνειας και της προσροφητικής ικανότητας των σωματιδίων του μέσου.

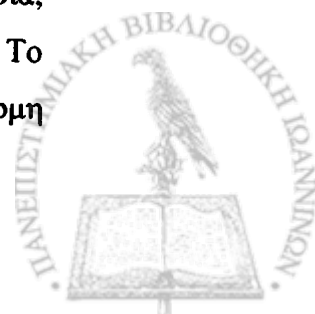
Σε ότι αφορά τις ιδιότητες του περιβάλλοντος εκτός από τα ανωτέρω, είναι χρήσιμο να λαμβάνεται υπόψη η παρουσία φωτός και βροχοπτώσεων, η μικροβιακή χλωρίδα και η σύσταση του εδάφους (χημική και μηχανική) καθώς και ο συντελεστής Henry, που εκφράζει την ικανότητα μεταφοράς μιας ένωσης από το έδαφος στην ατμόσφαιρα. (πηγή : Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος, Τ. Αλμπάνης)

Η διαλυτότητα των ενώσεων στα φυσικά νερά εξαρτάται από την θερμοκρασία και την αλατότητα τους. Η άνοδος της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της διαλυτότητας των χημικών ενώσεων, ενώ η άνοδος της αλατότητας οδηγεί σε μείωση της διαλυτότητας. Ενώσεις με υψηλούς συντελεστές διαλυτότητας στο νερό, έχουν μικρούς συντελεστές βιοσυσώρευσης και προσρόφησης.

Η τιμή του συντελεστή κατανομής οκτανόλης – νερού (K_{ow}) προσδιορίζει το πόσο λιπόφιλη είναι μια χημική ένωση. Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας 20° – 25° C. Για τις οργανικές ενώσεις, η τιμή του δείκτη κυμαίνεται από 10^{-3} έως 10^7 . Πειραματικά, οι τιμές του δείκτη προσδιορίζονται είτε πειραματικά, είτε υπολογιστικά μέσω της μεθόδου των Leo και Hansch.

Προσρόφηση

Προσρόφηση είναι ο εμπλουτισμός μιας στερεής επιφάνειας που χωρίζει 2 φάσεις, από ένα ή περισσότερα χημικά υλικά. Το φαινόμενο παίζει ρόλο στην κατανομή των ουσιών στο περιβάλλον, στην τάση συσσωμάτωσης τους και στην ικανότητα διεξαγωγής αντιδράσεων. Η προσρόφηση ταξινομείται είτε ως φυσική (δυνάμεις London, Wan der Waals) είτε ως χημική (ομοιοπολικοί και ιοντικοί δεσμοί). Εξαρτάται από την συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα, την θερμοκρασία, την κατάσταση ισορροπίας και από την ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε. Το φαινόμενο περιγράφεται με την βοήθεια διαφόρων μοντέλων, όπως η ισόθερμη



Freundlich, η ισόθερμη Langmuir και το γραμμικό μοντέλο κατανομής (B. A. Σακκάς, 2007 - 2008).

Ο συντελεστής προσρόφησης οργανικής ύλης (K_{oc}) εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού που οφείλεται στην παρουσία οργανικής ύλης ως του σημαντικότερου περιεχόμενου προσροφητικού συστατικού. Χρησιμοποιείται σε μοντέλα που αφορούν την προσρόφηση οργανικών ενώσεων σε συστήματα εδάφους – νερού και ιζήματος νερού. Ο συντελεστής περιγράφει την πιθανότητα ένα φυτοφάρμακο να δεσμευτεί στα σωματίδια του εδάφους (Konstantinou *et Al.*, 2007).

Η μεταφορά μιας ένωσης από το νερό στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από την κατανομή των συγκεντρώσεων της μεταξύ των δυο φάσεων και περιγράφεται από τον συντελεστή του Henry (H). Η τιμή του συντελεστή εξαρτάται και από την θερμοκρασία.

Φωτοδιάσπαση

Φωτοδιάσπαση καλείται η διαδικασία κατά την οποία τα φυτοφάρμακα διασπώνται μέσω απορρόφησης φωτός (290 – 400 nm). Διαχωρίζεται σε άμεση και έμμεση. Σημαντικό ρόλο για την διαδικασία παίζει η ικανότητα διείσδυσης του φωτός στο μέσο και η περιεχόμενη οργανική ύλη. Η διαδικασία της φωτοδιάσπασης θεωρείται ότι συμβάλλει ικανοποιητικά στην ολική διαδικασία αποικοδόμησης, μόνο εφόσον η ένωση είναι ανθεκτική στις υπόλοιπες μορφές διάσπασης π.χ. βιοαποικοδόμηση, υδρόλυση. (US EPA, Technical guidance document on Risk Assessment).

Στην άμεση φωτοδιάσπαση, λαμβάνει χώρα απορρόφηση φωτός από χημικές ομάδες του φυτοφαρμάκου και επαγόμενη μετατροπή τους, η οποία οδηγεί σε διάσπαση της ένωσης. Κατά την έμμεση φωτοδιάσπαση η απορρόφηση του φωτός πραγματοποιείται από το μέσο (νερό ή έδαφος). Εκεί δημιουργούνται δραστικές ενδιάμεσες ενώσεις που οδηγούν σε διάσπαση των φυτοφαρμάκων.

Η δυνατότητα διείσδυσης του φωτός στο νερό ή το έδαφος περιορίζει την αντίδραση στα επιφανειακά στρώματα. Για το έδαφος είναι το στρώμα των 1 -2 m και για το νερό τα πρώτα 4 – 6 m. Η περιεχόμενη οργανική ύλη του μέσου μπορεί να έχει αμφιλεγόμενο ρόλο στην διαδικασία της διάσπασης. Είναι δυνατόν είτε να ευνοήσει, είτε να δυσχεράνει την φωτοδιάσπαση.



Βιοδιάσπαση

Η βιοδιάσπαση λαμβάνει χώρα με την βοήθεια μικροοργανισμών του νερού και του εδάφους. Οι οργανισμοί αυτοί μπορεί να είναι βακτήρια, μύκητες ή άλγη. Τα φυτοφάρμακα και τα προϊόντα διάσπασης τους χρησιμοποιούνται ως πηγές ενέργειας από τους μικροοργανισμούς. (πηγή : Οικολογία, Σ. Λυκάκης)

Ακόμη, θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η δομή των ενώσεων, ο περιεχόμενος στο μέσο αριθμός μικροοργανισμών, η περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα καθώς και η θερμοκρασία. Ο προσδιορισμός των ανωτέρω παραμέτρων είναι αρκετά δύσκολος, ακόμη και με όταν είναι διαθέσιμα δεδομένα τόσο από το εργαστήριο, όσο και από το περιβάλλον (US EPA, Technical guidance document on Risk Assessment).

Επομένως, τα μοντέλα υπολογισμού λειτουργούν υπό την προϋπόθεση ότι η κινητική της βιοαποικοδόμησης είναι πρώτης τάξης και ότι μόνο το διαλυμένο κλάσμα των ενώσεων είναι διαθέσιμο για την διαδικασία. Οι ρυθμοί βιοαποικοδόμησης ή η ημιζωή, υπολογίζονται μέσω τεστ προσομοίωσης, σύμφωνα με παραμέτρους που καθορίζονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (π.χ. ISO 11734, ISO/DIS 14952-1, OECD 2001d).

Η διαδικασία ευνοείται από τις συνθήκες που εννοούν την ανάπτυξη των εκάστοτε μικροοργανισμών. Τα όρια θερμοκρασίας, η παρουσία οξυγόνου και οργανικής ύλης θα πρέπει να αντιπροσωπεύει τις βέλτιστες συνθήκες ανάπτυξης για τους μικροοργανισμούς, έτσι ώστε να βελτιστοποιηθεί και το ποσοστό αποικοδόμησης των φυτοφαρμάκων. Ακόμη, σημαντικό ρόλο παίζει η πρότερη παρουσία των συγκεκριμένων ενώσεων στο έδαφος και από την συγκέντρωσή τους στο σύστημα. Σε βαθύτερα στρώματα, η διάσπαση πραγματοποιείται σε αναερόβιες συνθήκες.

Βιοσυσσώρευση

Πολλές ανθρωπογενείς δραστηριότητες καταλήγουν στην εκπομπή επιβλαβών ουσιών στο περιβάλλον, μερικές από αυτές είναι και τα φυτοφάρμακα. Οι ενώσεις διασπείρονται στο περιβάλλον σύμφωνα με παράγοντες που περιγράφηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο και καταλήγουν εντός των έμβιων οργανισμών.



Οι κίνδυνοι από τις ενώσεις αυτές μεγιστοποιούνται από την τάση βιοσυσσώρευσης. Βιοσυσσώρευση (bioaccumulation) ή βιομεγέθυνση (bioamplification) είναι το φαινόμενο της συσσώρευσης συνεχώς αυξανόμενων συγκεντρώσεων τοξικών και άλλων επιβλαβών ουσιών στους οργανισμούς (πηγή : Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος, Τ. Αλμπάνης).

Ανάμεσα σε αυτούς τους ρυπαντές συναντώνται πολλοί από τους «συνήθεις» υποπτους. Αυτοί είναι τα βαρέα μέταλλα, εντομοκτόνα όπως το DDT και το Aldrin, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH's) και πολύχλωριωμένα διφαινύλια (PCB's).

Η συγκέντρωση των ρυπαντών στους οργανισμούς λαμβάνει χώρα κατά μήκος της τροφικής αλυσίδας και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το τροφικό επίπεδο του οργανισμού. Η τάση συγκέντρωσης στο σώμα των οργανισμών αυξάνεται, όσο αυξάνεται και το τροφικό επίπεδο στο οποίο ανήκουν. Για τους υδρόβιους οργανισμούς η αύξηση της συγκέντρωσης των ρυπαντών στο νερό, οδηγεί σε ανάλογη αύξηση της συγκέντρωσης τους εντός των οργανισμών. (πηγή : Οικολογία, Σ. Λυκάκης)

Η βιοσυσσώρευση των ρυπαντών μετράτε με την βοήθεια του αντίστοιχου συντελεστή. Ο συντελεστής αυτός ορίζεται ως το πηλίκο της συγκέντρωσης της ένωσης στον καταναλωτή, προς την συγκέντρωση της ένωσης στην τροφή ή στο νερό για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Εκτός από την λιποδιαλυτότητα, η βιοσυσσώρευση μπορεί να οφείλεται σε παραπλήσιες χημικές ή φυσικές ιδιότητες των ρυπαντών με συστατικά του οργανισμού – καταναλωτή. Ακόμη εκτός από την τροφή, οι ρυπαντές μπορεί να εισέλθουν στον οργανισμό και από άλλες οδούς όπως είναι η αναπνευστική και η επαφή με το δέρμα.

Οι επιπτώσεις του φαινομένου αυτού μπορεί να προκαλέσουν καρκίνο, ακόμα και θάνατο. Για τον λόγο αυτό υπολογίζονται δείκτες όπως η ανώτατη επιτρεπτή ημερήσια πρόσληψη και οι τιμές θανατηφόρου δόσης του 50% των οργανισμών (LD₅₀).



Κεφάλαιο 3°

Υλικά και Μέθοδοι

Περιοχή Μελέτης

Ο ποταμός Καλαμάς ή Θυαμής, όπως είναι η αρχαιότερη ονομασία του, εντοπίζεται στην περιοχή της Ηπείρου στην βορειοδυτική Ελλάδα. Πηγάζει από το όρος Μιτσικέλι, εκτείνεται στους νομούς Ιωαννίνων και Θεσπρωτίας και εκβάλλει στο Ιόνιο Πέλαγος. Επικοινωνεί με την λίμνη Παμβώτιδα μέσω μιας στενής τάφρου που ονομάζεται Λαψίστα. Οι σημαντικότεροι παραπόταμοι του Καλαμά είναι οι Γόρμος, Μέγερρος, Βελτισίστικος, Σμολίτσας, Κούτσης, Τύρια, Μπανιά, Λαγκαβίτσα και Καλπακιώτικος.

Η περιοχή των εκβολών του Καλαμά ($39^{\circ} 32' \text{ B}$, $20^{\circ} 11' \text{ A}$), μαζί με το δέλτα, συμπεριλαμβάνει αλμυρόβαλτους, λιμνοθάλασσες και ιλύπεδα. Το 75% της περιοχής αφορά σε αγροτικές χρήσεις, το 10% σε αλιεία και υδατοκαλλιέργειες, το 5% χρησιμοποιείται για τουρισμό/ αναψυχή και ακόμα 5% σε αστικές/βιομηχανικές/μεταφορικές χρήσεις. Η περιοχή των στενών του Καλαμά ($39^{\circ} 35' \text{ B}$, $20^{\circ} 21' \text{ A}$) περιλαμβάνει φαράγγι με αλλουβιακό δάσος, ένα μικρό υγρότοπο και λόφους με φρύγανα. Οι κύριες χρήσεις γης στο σημείο αυτό αφορούν την γεωργία και την κτηνοτροφία (80%). (Πηγή : Ελληνική Ορνιθολογική Εταιρία)

Εικόνα 1. Ποταμός Καλαμάς (πηγή : <http://www.gtp.gr>)



Το συνολικό μήκος του ποταμού φτάνει τα 113 km και η λεκάνη απορροής του τα 1747 km². Ο όγκος απορροής από το κανάλι της Λαψίστας εξαρτάται από το επίπεδο του νερού στην Παμβώτιδα, ενώ παρουσιάζει και εποχιακές διακυμάνσεις (E. Lekka *et al.*, 2004).

Ο μέσος ετήσιος όγκος νερού ανέρχεται στα $2770 \times 10^6 \text{ m}^3$. Η μέση ετήσια απορροή εκτιμάται στα $1800 \times 10^6 \text{ m}^3$ νερού. Το δέλτα του Καλαμά εκτείνεται στα $13,50 \text{ m}^2$ (Καλαμπόκη Γ. , 2008).

Η μέση ετήσια βροχόπτωση στην ευρύτερη περιοχή ανέρχεται στα 1550 mm ανά έτος. Το κλίμα της περιοχής μελέτης θεωρείται Μεσογειακό με ήπιους χειμώνες ($< 0^\circ \text{ C}$) και θερμά καλοκαίρια ($> 30^\circ \text{ C}$). Η μέση θερμοκρασία αέρα εκτιμάται στους $17,4^\circ \text{ C}$. Οι εποχές με το υψηλότερο ποσοστό βροχοπτώσεων είναι η άνοιξη και το φθινόπωρο.

Το σημαντικότερο τεχνικό έργο κατά μήκος του ποταμού αποτελεί η κατασκευή του φράγματος στην κοινότητα Ράγιου για την εκτροπή του ποταμού σε νέα κοίτη (νότια της κοινότητας Σαγιάδας), το 1958 (Πρόγραμμα LIFE – «ΘΥΑΜΙΣ», 1999 - 2001).

Ο ποταμός Καλαμάς δέχεται την επιφανειακή απορροή του συνόλου του λεκανοπεδίου των Ιωαννίνων και πηγές μόλυνσης συναντώνται καθ' όλο το μήκος του σύμφωνα με την οικιστική διάταξη της περιοχής. Στους παράγοντες επιβάρυνσης της ποιότητας του νερού της περιοχής συμπεριλαμβάνονται τα επεξεργασμένα και μη προϊόντα του βιολογικού καθαρισμού της πόλης των Ιωαννίνων, των εργοστασίων αλλά και των λυμάτων της βιομηχανικής περιοχής.

Στο κατώτερο τμήμα του ποταμού (νομός Θεσπρωτίας) οι σημαντικότερες δραστηριότητες αφορούν την γεωργία και την κτηνοτροφία. Συνολικά οι καλλιεργούμενες περιοχές αφορούν το 15% της έκτασης του ποταμού. Βασικότεροι παράγοντες υποβάθμισης της ποιότητας των υδάτων της περιοχής αποτελούν τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων αλλά και τα παραπροϊόντα των μονάδων μεταποίησης των γεωργικών και κτηνοτροφικών προϊόντων όπως είναι τα ελαιοτριβεία, τα τυροκομεία και οι ιχθυοπαραγωγικές μονάδες.

Τα κυριότερα καλλιεργούμενα είδη είναι σιτηρά, δημητριακά, εσπεριδοειδή, ελιές, αμπέλια και κτηνοτροφικά φυτά. Οι αρδευόμενες με τα νερά του ποταμού εκτάσεις ανέρχονται σε 35.000 και 30.000 στρέμματα για τους νομούς Θεσπρωτίας και Ιωαννίνων αντίστοιχα (Πηγή : Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης & Τροφίμων) .

Υπαρκτό κίνδυνο για την περιοχή αποτελούν επίσης τα φαινόμενα διάβρωσης. Το ανάγλυφο της περιοχής, σε συνδυασμό με τις πυρκαγιές και την εκτεταμένη βόσκηση συμβάλλουν στο γεγονός αυτό. Ως αποτέλεσμα το δέλτα του ποταμού είναι αρκετά διευρυμένο μετά την κατασκευή του φράγματος. Η δυναμική εξέλιξη της



θέσης εκβολής θεωρείται ότι υποβοηθάται και από τις εκτεταμένες αμμοληψίες και αρδευτικές αντλήσεις κατά μήκος του ποταμού.

Ο ποταμός Καλαμάς αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά υδάτινα οικοσυστήματα της βορειοδυτικής Ελλάδος. Η εν λόγω περιοχή έχει σημαντική αξία τόσο από ιστορική όσο και από οικολογική άποψη και η διαχείριση του θα πρέπει να στηρίζεται σε ολοκληρωμένα συστήματα. Το δέλτα του είναι ενταγμένο στο δίκτυο “NATURA 2000” και αποτελεί σημαντική περιοχή πουλιών.

Βλάστηση

Στο φαράγγι επικρατεί πυκνή και μικτή βλάστηση αείφυλλων, σκληρόφυλλων και φυλλοβόλων δρυών. Χαρακτηριστικά είδη αποτελούν τα *Carpinus orientalis*, *Celtis australis*, *Ceratonia siliqua*, *Cotinus cogygria*, *Acer monspessulanum*, *Hedera helix* και *Clematis flammula*. Σημαντική είναι και η παρουσία της Αγριελιάς (*Olea europaea*) και του Σχίνου (*Pistacia lentiscus*). Οι ασβεστολιθικοί σχηματισμοί, η δυσκολία προσέγγισης και η απουσία βόσκησης καθιστούν το περιβάλλον κατάλληλο για την ανάπτυξη και προστασία σπάνιων και ενδημικών ειδών. Παράδειγμα αποτελούν οι καμπανούλες (*Campanula versicolor*), η οποία φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί. (Πηγή : Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο)

Εικόνα 2. *Campanula versicolor* (Πηγή : <http://www.ntua.gr>)



Ορνιθοπανίδα

Η περιοχή είναι σημαντική για αναπαραγόμενα, διαχειμάζοντα και διαβατικά υδρόβια. Χαρακτηριστικά είδη είναι τα *Aythya nyroca*, *Haliaeetus albicilla*, *Aquila heliaca* και *Gallinago media*. Το καθεστώς προστασίας είναι μερικώς εθνικό και



μερικώς διεθνές, καθώς αποτελεί Καταφύγιο Άγριας Ζωής και χαρακτηρισμένον υγρότοπο. Οι κύριες χρήσεις της γης σε συνδυασμό με το κυνήγι και τις πυρκαγιές αποτελούν τις πιο σοβαρές απειλές για την περιοχή.

Εικόνα 3. *Falco naumanni* (Πηγή : http://www.kireas.org/images/Falco_naumanni.jpg)



Τα στενά του Καλαμά είναι σημαντική περιοχή για τα αρπακτικά και είδη των φρυγάνων. Χαρακτηριστικό είδος είναι το Κιρκινέζι *Falco naumanni*. Στις απειλές της περιοχής, εκτός από τα προαναφερθέντα συμπεριλαμβάνεται η επέκταση της γεωργίας, η αποξήρανση και η λατόμηση. (Πηγή : Ελληνική Ορνιθολογική Εταιρία)

Ιχθυοπανίδα

Στην ιχθυοπανίδα του ποταμού Καλαμά συμπεριλαμβάνονται περίπου 40 είδη και 17 οικογένειες. Τα περισσότερα είδη παρουσιάζουν προτίμηση σε γλυκά και υφάλμυρα νερά και είναι λιμνόφιλα ως προς τις οικολογικές τους απαιτήσεις.

Σε ότι αφορά την ενδημική τους κατάσταση τα περισσότερα από τα συναντώμενα είδη είναι κοινά για την περιοχή της Ευρώπης όπως είναι η πέστροφα *Salmo trutta*, το χέλι *Anguilla anguilla* και η αθερίνα *Atherina boyeri*. Ένα μεγάλο ποσοστό της ιχθυοπανίδας συνίσταται από είδη μη ενδημικά για την χώρα μας, τα οποία έχουν εισαχθεί κατά τις αρχές του 20^{ου} αιώνα (P. S. Economides *et al.*, 2000). Χαρακτηριστικά εισαγόμενα είδη είναι το κουνουπόψαρο *Gambusia holbrooki*, η πεταλούδα *Carassius auratus*, ο κυπρίνος *Cyprinus caprio* και το γλήνι *Tinca tinca*. Στα αυτόχθονα είδη συμπεριλαμβάνεται η δρομίτσα *Rutilus ylikiensis*, η λιάρα *Phoxinellus pleurobipunctatus*, το γλανίδι *Silurus aristotelis* και ο λουρογωβιός



Economidictrys pygmaeus. Πολλά από τα προαναφερθέντα αυτόχθονα είδη συμπεριλαμβάνονται στο κόκκινο βιβλίο των απειλούμενων ειδών (πηγή : Ecosystems Database Observatory).

Βενθικοί Οργανισμοί

Οι κυριότεροι βενθικοί οργανισμοί ανήκουν στην τάξη των Αρθρόποδων. Οικογένειες που συμπεριλαμβάνονται σε αυτή είναι τα Πλεκόπτερα, τα Κολεόπτερα, τα Δεκάποδα, τα Αμφίποδα και τα Δίπτερα. Από την κλάση των Μαλακίων συχνότερα συναντώνται τα Γαστερόποδα. Συναντώνται επίσης Δακτυλιοσκώληκες (Ολιγόχαιτοι και Βδελλοειδή), Πλατυέλμυνθες, λάρβες εντόμων και βενθικά σκουλήκια (Kagalou *et al.*, 2004).

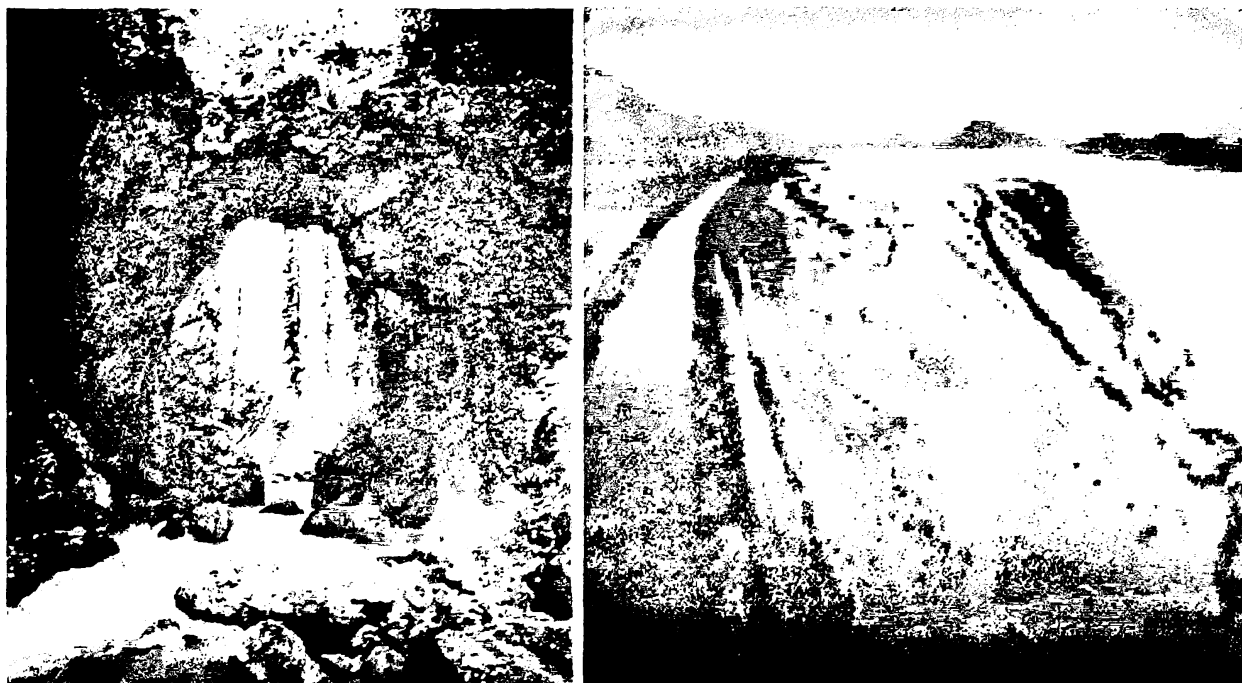
Οι φυτοπλαγκτονικοί και ζωοπλαγκτονικοί οργανισμοί που συναντώνται είναι ανάλογοι αυτών που συναντώνται στα υπόλοιπα ποτάμια οικοσυστήματα της χώρας. Ειδική σημασία θα πρέπει να δίνεται σε μακροφυτικούς οργανισμούς καθώς αυτοί αποτελούν πηγή παραγωγής τοξινών και δημιουργίας ευτροφισμού, κατάσταση η οποία επηρεάζει τα αλιευόμενα αλλά και τα καλλιεργούμενα είδη της περιοχής (Dolapsakis *et al.*, 2008).



Σταθμοί Δειγματοληψίας & Συλλογή Δειγμάτων

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν κατά το χρονικό διάστημα Μαΐοι 2006 έως Απριλίου 2007. Τα δείγματα επιφανειακών υδάτων συλλέχθηκαν σε μηνιαία βάση από 2 σταθμούς της Λίμνης Παμβώτιδας και 8 σταθμούς του ποταμού Καλαμά. Οι πρώτοι είναι οι τάφροι της Λαψίστας και της Καστρίτσας, ενώ ο δεύτεροι είναι κατά μήκος του ποταμού η Μονή Παλιουρής, Βροντισμένη, Θεογέφυρο, Σουλόπουλο, Βροσίνα, Νεράιδα, Φράγμα, Ράγιο και Εκβολές (περιοχή Κεστρίνης).

Εικόνα 4. Θεογεφυρο (<http://www.dimos-zitsas.gr>) και Εκβολές Καλαμά (<http://www.thesprotia.gr>)



Με σκοπό τον προσδιορισμό των επιπέδων των φυτοφαρμάκων και των εποχιακών διακυμάνσεων τους συλλέχθηκαν δείγματα ιζήματος κατά τους μήνες Μάιο 2006, Ιούλιο 2006, Σεπτέμβριο 2006 και Δεκέμβριο 2006. Οι επιλεγμένοι σταθμοί για την λίμνη Παμβώτιδα ήταν η τάφρος της Καστρίτσας και για τον ποταμό Καλαμά ήταν οι Βροντισμένη, Θεογέφυρο, Σουλόπουλο, Βροσίνα, Νεράιδα, Φράγμα, Ράγιο και Εκβολές (περιοχή Κεστρίνης).

Το σύνολο της διαδικασίας συλλογής και επεξεργασίας δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από ομάδα του εργαστηρίου Βιομηχανικής Χημείας – Τεχνολογίας Προστασίας Περιβάλλοντος, του τομέα Βιομηχανικής Χημείας & Χημείας Τροφίμων στο τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κατά το προαναφερθέν διάστημα (Καλαμπόκη Γ.Ι., Μεταπτυχιακή Εργασία Ειδίκευσης, 20008).



Βασικές Αρχές των Μεθόδων που Χρησιμοποιήθηκαν

Η μέθοδος της τοξικής μονάδας (toxic unit method)

Η μέθοδος προσφέρει μια εκτίμηση της συνεισφοράς του κάθε φυτοφαρμάκου στην συνολική τοξικότητα. Επειδή η διαδικασία της εκτίμησης και του χαρακτηρισμού της συνεισφοράς για κάθε φυτοφάρμακο είναι αρκετά συντηρητική στο πρώτο στάδιο, η μέθοδος της τοξικής μονάδας χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλό ποσοστό αβεβαιότητας.

Το τοξικό πηλίκιο εκφράζεται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση :

$$RQ = \frac{\text{Εκθεση}}{\text{Τοξικότητα}}$$

Οι τιμές της τοξικότητας προκύπτουν από την χρήση των δεικτών LC50 (Lethal Concentration to 50% of the organisms) (ψάρια, αμφίβια), LD50 (Lethal Dose to 50% of the organisms) (πτηνά, θηλαστικά), EC50 (Effect Concentration to 50% of the organisms) (υδρόβια φυτά και ασπόνδυλα) και EC25 (Effect Concentration to 25% of the organisms) (χερσαία φυτά). Σύμφωνα με την οδηγία 414/91 EEC, η γενική διαδικασία εκτίμησης οικολογικών κινδύνων για υδάτινα οικοσυστήματα συμπεριλαμβάνει τον προσδιορισμό του τοξικού πηλίκου για τρεις ταξινομικές κατηγορίες σε δυο επίπεδα επιπτώσεων (π.χ. LC₅₀ ή EC₅₀ και NOEC ή PNEC).

Το πλεονέκτημα των μεθόδων ποσοτικοποίησης είναι ότι χρησιμοποιούν δεδομένα τοξικότητας μεμονωμένων ειδών, στα οποία συνυπολογίζονται οι κατανομές έκθεσης (exposure distributions). Επιπλέον, σε κάθε περίπτωση λαμβάνεται υπόψιν το ποσοστό βεβαιότητας (level of certainty) που απαιτείται. Με την διαδικασία αυτή, είναι δυνατόν να εξαχθούν ποσοτικοποιημένες εκτιμήσεις (D.G. Hela *et Al.*, 2004 και Steen R.J.C.A. *et Al.*, 1999).

Ο υπολογισμός των τοξικών πηλίκων είναι μια απλή μέθοδος εκτίμησης του ύψους του κινδύνου χωρίς την απαίτηση για επιπλέον πληροφορίες. Η ίδια μέθοδος χρησιμοποιείται και για τον υπολογισμό του κινδύνου, από ένα μεγάλο συνδυασμό τοξικών στρεσογόνων παραγόντων. Στην περίπτωση, αυτή τα πηλίκια υπολογίζονται για κάθε συστατικό του μίγματος ως η παρατηρηθείσα τιμή συγκέντρωσης δια την αντίστοιχη τιμή τοξικότητας (π.χ. LC₅₀, EC₅₀ ή NOEC). Η τελική τιμή της



τοξικότητας εξάγεται ως το σύνολο των επιμέρους τιμών (U.S. EPA, Guidelines for Ecological Risk Assessment).

$$\Sigma \text{RQ}_{\text{τελικό}} = \Sigma \text{RQ}_i$$

Για την μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται η υπόθεση ότι τα αποτελέσματα των επιμέρους τοξικοτήτων είναι αθροιστικά ή κατά προσέγγιση αθροιστικά, χωρίς να υπάρχουν άλλου είδους αλληλεπιδράσεις όπως συναγωνιστικές ή ανταγωνιστικές αλληλεπιδράσεις. Έτσι το αθροιστικό μοντέλο ίσως να λειτουργεί με μικρότερο ποσοστό αβεβαιότητας για χημικά στρεσογόνα με παρόμοιο μηχανισμό δράσης. Ωστόσο, σύμφωνα με τους Broderius S.J. *et Al.*, 1995 και την US. EPA, 1998, ακόμα και σε χημικές ενώσεις με διαφορετικό τρόπο δράσης παρατηρούνται προσθετικά ή σχεδόν προσθετικά φαινόμενα. Επιπλέον, στις περισσότερες περιπτώσεις οι κρίσιμες συγκεντρώσεις (LC_{50} , LD_{50} , EC_{50} κτλ.) διορθώνονται με την χρήση παραγόντων αβεβαιότητας (uncertainty factors), πριν από την εφαρμογή τους στο πηλίκο τοξικότητας.

Η αβεβαιότητα προκύπτει από την έλλειψη γνώσεων για το σύστημα. Σχετίζεται με παράγοντες όπως λάθη στις μετρήσεις ή τις υποθέσεις, έμφυτη μεταβλητότητα και έλλειψη δεδομένων.

Παρά την ευκολία υπολογισμού που παρέχει η μέθοδος αυτή, υπάρχουν και ορισμένοι περιορισμοί που αξίζει να αναφερθούν στο σημείο αυτό (Smith E. P., Cairns J. Jr., 1993). Αρχικά, η μέθοδος είναι ακατάλληλη για την ποσοτικοποίηση του κινδύνου. Ακόμη μπορεί να υπάρχουν αναντιστοιχίες μεταξύ της «υπόθεσης» του προβλήματος και των φάσεων της ανάλυσης. Για παράδειγμα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί όταν η υπόθεση αναφέρεται σε επιδράσεις κατά την αναπαραγωγή ενός οργανισμού και τα αποτελέσματα (π.χ. LC_{50}), προέρχονται από εργαστηριακά τεστ 96 ωρών.

Τέλος, η εν λόγω μέθοδος ίσως να μην είναι η καταλληλότερη για την πρόβλεψη δευτερογενών επιπτώσεων. Τέτοιου είδους επιπτώσεις, όπως η βιοσυσσώρευση και ο ευτροφισμός, ίσως είναι κρίσιμες για τον πλήρη χαρακτηρισμό του κινδύνου από τα μετρούμενα χημικά στρεσογόνα.

Στην παρούσα εργασία, εξήχθησαν τιμές κινδύνου για οξεία και χρόνια τοξικότητα χρησιμοποιώντας τιμές LC_{50} , EC_{50} και NOEC (No Observed Effect Concentration), αντίστοιχα. Για τον προσδιορισμό των τιμών τοξικότητας



χρησιμοποιήθηκαν βάσεις δεδομένων, όπως η ECOTOX , η EXTOX, η PAN, η PESTICIDE FOOTPRINT DATABASE αλλά και βιβλιογραφικές αναφορές.

Ο κίνδυνος χαρακτηρίζεται από αμελητέος έως υψηλός, σύμφωνα με τον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 1).

Χαρακτηρισμός Κινδύνου	Όριο τιμών
Αμελητέος	$\leq 0,001$
Χαμηλός	0,001 – 0,01
Μέτριος	0,01 – 0,1
Υψηλός	$\geq 0,1$

Μέθοδος καταμερισμού ισορροπίας (Equilibrium Partitioning Method)

Η μέθοδος χρησιμοποιείται όταν παρατηρείται έλλειψη τοξικολογικών δεδομένων για τους βενθικούς οργανισμούς. Η μέθοδος χρησιμοποιεί τις τιμές NOEC για υδρόβιους οργανισμούς και τον συντελεστή κατανομής ιζήματος / νερού ως είσοδο (OECD, 1992b; Di Toro *et Al.*, 1991, Hernando M. D. *et Al.*, 2005, Vittozzi L. *et Al.*, 1991).

Το μοντέλο προϋποθέτει ότι οι βενθικοί οργανισμοί και οι οργανισμοί που διαβιούν στην υδάτινη στήλη παρουσιάζουν όμοια ευαισθησία στον χημικό παράγοντα. Επιπλέον, η συγκέντρωση του χημικού παράγοντα στο ίζημα και στην διάμεση φάση καθώς και οι βενθικοί οργανισμοί βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία. Δηλαδή, η συγκέντρωση σε οποιαδήποτε από αυτές τις φάσεις είναι δυνατόν να προβλεφθεί από την άλλη, χρησιμοποιώντας τους κατάλληλους συντελεστές κατανομής. Ακόμη, οι συντελεστές κατανομής ιζήματος / νερού μπορούν είτε να μετρηθούν, είτε να προβλεφθούν από μια γενική μέθοδο καταμερισμού που χρησιμοποιεί μετρούμενες ιδιότητες του ιζήματος και του χημικού παράγοντα αντίστοιχα. Ο τύπος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό είναι ο ακόλουθος :

$$PNEC_{sed} = \frac{K_{susp\ water}}{RHO_{susp}} PNEC_{water} * 1000$$



Όπου :

$PNEC_{sed}$ = Predicted No Effect Concentration in sediment (mg / kg),

$K_{susp\ water}$ = Συντελεστής κατανομής αιωρούμενης ύλης / νερού ($m^3 * m^{-3}$),

RHO_{susp} = Ολική πυκνότητα υγρής αιωρούμενης ύλης (kg / m^3),

$PNEC_{water}$ = Predicted No Effect Concentration in water (mg / L).

Ο προαναφερθείς τύπος προϋποθέτει ότι η πρόσληψη του χημικού παράγοντα πραγματοποιείται δια μέσου της υδάτινης φάσης. Ωστόσο, είναι δυνατόν να υπάρξουν και άλλοι τρόποι έκθεσης, όπως η άμεση επαφή με το ίζημα (ισχύει για $\log Kow \geq 3$). Επίσης, η υποτίμηση του κινδύνου βρίσκεται σε ανεκτά επίπεδα για χημικούς παράγοντες με $3 \leq \log Koc \leq 5$.

Ο συντελεστής κατανομής ιζήματος / νερού υπολογίζεται σύμφωνα με την καθοδήγηση του US EPA, 2000, Technical Guidance Document.

$$K_{susp\ water} = F_{water\ susp} + F_{solid\ susp} * RHO_{solid} * \frac{K_{p\ susp}}{1000}$$

Όπου :

$F_{water\ susp}$ = Κλάσμα όγκου ύδατος στην αιωρούμενη ύλη ($m_{water}^3 * m_{susp}^{-3}$)

$F_{solid\ susp}$ = Κλάσμα όγκου στερεού στην αιωρούμενη ύλη ($m_{solid}^3 * m_{susp}^{-3}$)

$K_{p\ susp}$ = Συντελεστής κατανομής στερεού / ύδατος
για την αιωρούμενη ύλη (L/ kg)

και,

$$K_{p\ susp} = F_{oc\ susp} * K_{oc}$$

Όπου,

$F_{oc\ susp}$ = κλάσμα βάρους οργανικού άνθρακα στην αιωρούμενη ύλη ($kg * kg^{-1}$)

K_{oc} = Συντελεστής κατανομής οργανικού άνθρακα / νερού (Vogue P. A., 2002)



Αντεστραμμένη μέθοδος των Van Straalen και Deenneman

Τα επεξεργαστικά μοντέλα κρίνουν την ικανότητα κατανόησης και ερμηνείας του υπό μελέτη συστήματος. Πιο συγκεκριμένα, τα μοντέλα εκτίμησης κινδύνων (risk estimation process models) συνδυάζουν δεδομένα έκθεσης και τοξικότητας. Ο συνδυασμός των επιμέρους δεδομένων επιτρέπει την αναγωγή των αποτελεσμάτων του συνόλου των χημικών στρεσογόνων, στο σύνολο των οργανισμών του υπό μελέτη περιβάλλοντος.

Στο μοντέλο της αντιστραμμένης μεθόδου των Van Straalen και Deenneman, 1989, εφαρμόζεται η υπόθεση του Koijiman S.A.L.M., 1987 ότι η κατανομή των συχνοτήτων για τις τιμές τοξικότητας σε διαφορετικά είδη ακολουθεί λογαριθμική κατανομή (log – logistic distribution). Οι παράμετροι που περιγράφουν την κατανομή μπορούν να υπολογιστούν για τα λογαριθμημένα δεδομένα τοξικότητας οργανισμών για κάθε φυτοφάρμακο, χρησιμοποιώντας την μέση τιμή (αριθμητική) και την τυπική απόκλιση. Από την κατανομή αυτή υπολογίζεται η συγκέντρωση που είναι επικίνδυνη για το 5% των οργανισμών σε ένα οικοσύστημα (HC₅), σύμφωνα με την εξίσωση :

$$HC_5 = \exp (x_m - k_L s_m),$$

Όπου,

m = ο αριθμός των ειδών

x_m = η μέση τιμή για τα λογαριθμημένα δεδομένα τοξικότητας

s_m = η τυπική απόκλιση

k_L = σταθερά παρέκτασης (extrapolation constant)

Το όριο εμπιστοσύνης 50 % αποδίδει την περισσότερο πιθανή ή μέση τιμή της παραμέτρου HC₅ και χρησιμοποιείται στις περισσότερες μελέτες.

Εκτιμάται ο οικολογικός κίνδυνος και η πιθανότητα Φ , ένα τυχαίο είδος να επηρεαστεί από τις μετρούμενες περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις C για ένα χημικό παράγοντα και στην συνέχεια υπολογίζεται η ίδια πιθανότητα για το σύνολο των χημικών παραγόντων (Hela D. *et Al.*, 2004, και Steen R.J.C.A. *et Al.*, 1999).

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται είναι οι ακόλουθες :

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



και το άθροισμα των πιθανοτήτων (Ross S. M., 1988) για τον συνδυασμένο κίνδυνο ενός μίγματος

$$\begin{aligned} & \Phi[A_1 + A_2 + \dots + A_n] \\ &= \sum_{i=1}^n \Phi[A_i] - \sum_{i_1 < i_2} \Phi[A_{i_1} A_{i_2}] + \dots \\ &+ (-1)^{r+1} \sum_{i_1 < i_2 < \dots < i_r} \Phi[A_{i_1} A_{i_2} \dots A_{i_r}] + \dots + (-1)^{(n+1)} \Phi[A_1 A_2 \dots A_n] \end{aligned}$$

Το άθροισμα $\Sigma \Phi [A_{i_1}, A_{i_2}, \dots, A_{i_r}]$ υπολογίζεται για όλα τα πιθανά (r^n) υποσύνολα μεγέθους r του σετ $\{ 1,2,3, \dots,n\}$.

Άλλα μοντέλα (Maltby L. *et Al.*, 2009, Chevrière *et Al.*, 2008), χρησιμοποιούν την υπόθεση ότι η κατανομή των τιμών τοξικότητας είναι κανονική λογαριθμική (log normal distribution). Μέσω αυτής εξάγεται η τιμή της συγκέντρωσης που είναι επικίνδυνη για το 5% των ειδών του οικοσυστήματος, χρησιμοποιώντας την καμπύλη κατανομής ευαισθησίας των ειδών (species sensitivity distribution, SSD).



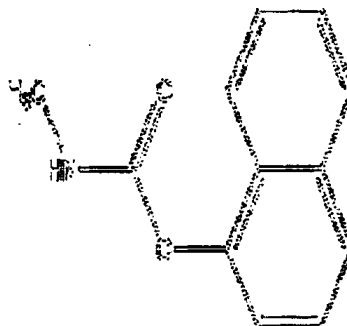
Επιλεχθέντα φυτοφάρμακα

Α. Εντομοκτόνα

❖ Carbaryl (CAS No. 63 – 25 - 2)

Χημική ονομασία: 1- naphthyl methyl carbamate, 1-naphthalenyl carbamate

Χημικά συνώνυμα: Carbamic acid, methyl-, 1-naphthyl ester, Carbamine, Carbaril, Carbarilo, Carbaryl (1-naphthyl-N-methyl carbamate), Carbaryl [1-Naphthalenol, methylcarbamate], Carbatox,



Carpolin, Cekubaryl, Denapon, Devicarb, Dicarbam, Hexavin, Karbaril , Karbaspray, Methylcarbamate 1-naphthalenol, Methylcarbamate 1-naphthol, Methylcarbamic acid, 1-naphthyl ester, N-Methyl-alpha-naphthylurethan, Panam, Ravyon, Savit, Septene, Sevimol, Sevin, Tercyl, Tricarnam.

Χημική οικογένεια: καρβαμιδικό

Τρόπος δράσης: εντομοκτόνο επαφής και στομάχου, δρα ως αναστολέας της ακέτυλοχολινστεράσης.

Που χρησιμοποιείται: σε φρούτα, εσπεριδοειδή, βαμβάκι, δάση και διακοσμητικά φυτά. Επίσης χρησιμοποιείται σε πουλερικά, στην κτηνοτροφία αλλά και σε κατοικίδια ζώα. Λειτουργεί ενάντια των μαλακίων και ως ακαρεοκτόνο.

Μοριακός τύπος: C₁₂H₁₁NO₂

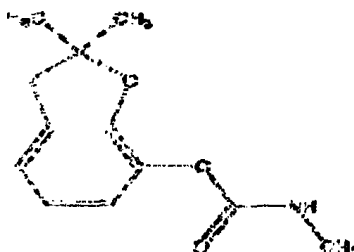
Μοριακό βάρος: 201,22 g mol⁻¹

Φυσική μορφή: Σκόνη χρώματος άσπρου - γκρι

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 1- naphthol, methylamine

❖ Carbofuran (CAS No. 1563-66-2)

Χημική ονομασία: 2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate, 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methylcarbamate



Χημικά συνώνυμα: 2,2-Dimethyl-2,2-dihydrobenzofuranyl-7 N-methylcarbamate, 2,2-Dimethyl-2,3-dihydro-7-benzofuranyl-N-methylcarbamate, 2,2-Dimethyl-2,3-dihydrobenzofuranyl 7-methylcarbamate, 2,2-Dimethyl-7-coumaranyl N-methylcarbamate, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methylcarbamate, 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl N-methylcarbamate, 2,3-Dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylcarbamate, 7-Benzofuranol, 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-, methylcarbamate, Bay 70143 , Bay 78537, Carbamic acid, methyl-, 2,2-dimethyl-2,3-dihydro-7-benzofuranyl ester, Carbamic acid, methyl-, 2,2-dimethyl-2,3-dihydrobenzofuran-7-yl ester, Carbamic acid, methyl-, 2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl ester, Carbefuran, Carbofuran, Curaterr, D 1221, ENT 27164 , FMC 10242 , Furadan , NIA 10242, OMS 864, Pillarfuran , Yaltox

Χημική οικογένεια: καρβαμδικό

Τρόπος δράσης: εντομοκτόνο επαφής και στομάχου, δρα ως αναστολέας της ακετυλοχολινστεράσης

Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται εναντίον ζιζανίων εδάφους και φυλλώματος σε καλλιέργειες φρούτων, λαχανικών και σε καλλιέργειες δάσους.

Μοριακός τύπος: C₁₂H₁₅NO₃

Μοριακό βάρος: 221,26 g mol⁻¹

Φυσική μορφή: άσπρη κρυσταλλική σκόνη

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: furathiocarb, carbosulfan, benfuracarb

❖ Imidacloprid (CAS No. 138261-41-3)

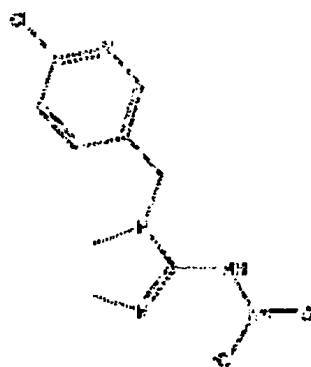
Χημική ονομασία: (E)-1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-N-nitroimidazolidin-2-ylideneamine, (2E)-1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-N-nitro-2-imidazolidinimine

Χημικά συνώνυμα: Admire, Confidor 2 flowable, Confidor 2.5% granular, Imidaclopride, ImidaclopridoË, Imidakloprid

Χημική οικογένεια: νικοτικοειδές

Τρόπος δράσης: εντομοκτόνο επαφής και στομάχου, δρα ως ανταγωνιστής του υποδοχέα της ακετυλοχολίνης

Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται στο έδαφος και σε σπόρους ρυζιού καλαμποκιού, δημητριακών, ζαχαροκάλαμων, φρούτων, βαμβακιού και χλόης



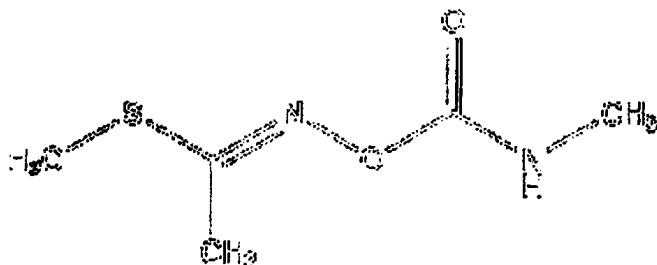
Μοριακός τύπος: C₉H₁₀ClN₅O₂

Μοριακό βάρος: 255,66 g mol⁻¹

Φυσική μορφή: άχρωμη έως άσπρη κρυσταλλική σκόνη ανάλογα με την καθαρότητα

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]N-nitro-1H-imidazol-2-amine, 6- chloronicotinic acid

❖ Methomyl (CAS No. 16752 – 77 - 5)



Χημική ονομασία: S-methyl (EZ)-N-(methylcarbamoyloxy)thioacetimidate , methyl N-[[[(methylamino)carbonyl]oxy]ethanimidothioate

Χημικά συνώνυμα: Lannate, Lanox 216, Lanox 90, Lurectron flybait, Mesomile, Methomyl, Methyl O-(methylcarbamoyl)thiolacetohydroxamate, Metomil, Nu-Bait II, Nudrin, S-Methyl N-((methylcarbamoyl)oxy)thioacetimidate, Thiodicarb breakdown product

Χημική οικογένεια: καρβαμιδικό

Τρόπος δράσης: εντομοκτόνο συστηματικό με δράση επαφής και στομάχου, αναστολέας της ακτυλοχολινεστεράσης.

Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται ως εντομοκτόνο φυλλώματος σε καλλιέργειες φρούτων, λαχανικών, βαμβακιού, διακοσμητικών ειδών και γύρω από κτηνοτροφεία και πτηνοτροφεία.

Μοριακός τύπος: C₅H₁₀N₂O₂S

Μοριακό βάρος: 162,21 g mol⁻¹

Φυσική μορφή: άσπρο κρυσταλλικό στερεό

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: acetonitrile, acetamide, N-acetyl-S-[1-[[[(methylamino)carbonyl]oxy]imino]ethyl]-L-cysteine, E-methyl N-[[[(methylamino)carbonyl]oxy]ethanimidothioate, methyl-N-[[[(hydroxymethyl)amino]carbonyl]oxy]ethanimidothioate, 9-hydroxy-6-methyl-3-oxo-4-oxa-7-thia-2,5-diazadec-5-en-10-oic acid, 2-methyl-4-thiazolemethanol



❖ Omethoate (CAS No. 1113 – 02 - 6)

Χημική ονομασία: 2-dimethoxyphosphinoylthio-*N*-methylacetamide, *O,O*-dimethyl *S*-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] phosphorothioate

Χημικά συνώνυμα: Dimethoate oxon, dimethoate oxygen analog, Dimethoxon, Folimat, Ometoato, Phosphorothioic acid, *O,O*-dimethyl ester, *S*-ester with 2-mercapto-*N*-methylacetamide, Phosphorothioic acid, *O,O*-dimethyl *S*-(2-(methylamino)-2-oxoethyl) ester

Χημική οικογένεια: οργανοφωσφορικό

Τρόπος δράσης: εντομοκτόνο συστηματικό με δράση επαφής και στομάχου, αναστολέας της ακτυλοχολινεστεράσης.

Που χρησιμοποιείται: εφαρμόζεται κατά την διαμόρφωση εξωτερικών χώρων, την κηπουρική αλλά και την γεωργία γενικότερα.

Μοριακός τύπος: C₅H₁₂NO₄PS

Μοριακό βάρος: 213,2 g mol⁻¹

Φυσική μορφή: άχρωμο υγρό

❖ Oxamyl (CAS No. 23135 – 22 - 0)

Χημική ονομασία: (*EZ*)-*N,N*-dimethyl-2-methylcarbamoyloxyimino-2-(methylthio)acetamide, methyl 2-(dimethylamino)-*N*-[[[(methylamino)carbonyl]oxy]-2-oxoethanimidothioate

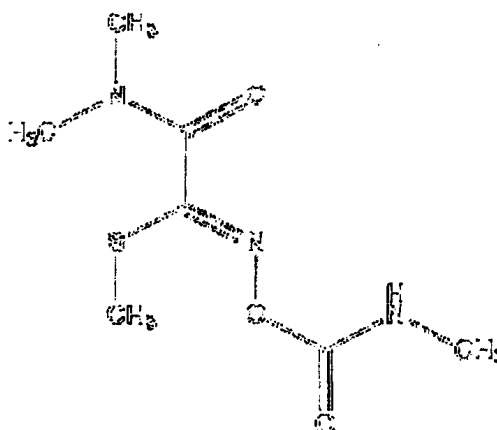
Χημικά συνώνυμα: methyl-, D-1410, Dioxamyl, DPX 1410, DuPont 1410, Ethanimidothioic acid, 2-(dimethylamino)-*N*-(((methylamino)carbonyl)oxy)-2-oxo-, methyl ester, Methyl *N',N'*-dimethyl-*N*-((methylcarbamoyl)oxy)-1-

thiooxamimidate, Oxamil, Oxamimidic acid,

N',N'-dimethyl-*N*-((methylcarbamoyl)oxy)-1-thio-, methyl ester, Thioxamyl , Vydate

Χημική οικογένεια: καρβαμιδικό νηματοδοκτόνο και ακαρεοκτόνο

Τρόπος δράσης: εντομοκτόνο συστηματικό με δράση επαφής, αναστολέας της ακτυλοχολινεστεράσης.



Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες φρούτων, λαχανικών, και διακοσμητικών ειδών καθώς και απευθείας στο έδαφος και τα φυτά.

Μοριακός τύπος: $C_7H_{13}N_3O_3S$

Μοριακό βάρος: $219,26 \text{ g mol}^{-1}$

Φυσική μορφή: άχρωμη ή άσπρη κρυσταλλική σκόνη

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: methyl 2-(dimethylamino)-N-

[[[(methylamino)carbonyl]oxy]-2-oxoethanimidothioate, N,N dimethyloxamic acid

❖ Phosalone (CAS No. 2310 – 17 - 0)

Χημική ονομασία: S-6-chloro-2,3-dihydro-2-oxo-1,3-benzoxazol-3-ylmethyl O,O-diethyl phosphorodithioate

Χημικά συνώνυμα: fosalon , Fosadona , Fosalon , O,O-Diethyl S-((6-chloro-2-oxobenzoxazolin-3-yl)methyl) phosphorodithioate, benzophos, benzphos

Χημική οικογένεια: οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο

Τρόπος δράσης: εντομοκτόνο μη συστηματικό με δράση επαφής και στομάχου, αναστολέας της ακτυλοχολινεστεράσης.

Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες ξηρών καρπών, εσπεριδοειδών, πυρηνόκαρπων, σταφυλιών, πατατών, αγκινάρας και τριανταφυλλιών.

Μοριακός τύπος: $C_{12}H_{15}ClNO_4PS$

Μοριακό βάρος: $367,8 \text{ g mol}^{-1}$

Φυσική μορφή: άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: desethyl phosalone, phenoxazone, 2-amino-7-chloro-3H-phenoxazin-3-one

❖ Quinalphos (CAS No. 13593 – 03 - 8)

Χημική ονομασία: O,O-diethyl O-2-quinoxalinylyl phosphorothioate

Χημικά συνώνυμα: Bayrusil , Diethquinalphion , Ekalux , ENT 27394, chinalpos, SAN 6538, SAN 6626, diethquinalphion

Χημική οικογένεια: οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο

Τρόπος δράσης: εντομοκτόνο μη συστηματικό με δράση επαφής και στομάχου, αναστολέας της ακτυλοχολινεστεράσης.



Που χρησιμοποιείται: ελέγχει αποτελεσματικά τις κάμπιες σε καλλιέργειες φρούτων, λαχανικών, βαμβακιού και αράπικου φιστικιού

Μοριακός τύπος: $C_{12}H_{15}N_2O_3PS$

Μοριακό βάρος: $298,3 \text{ g mol}^{-1}$

Φυσική μορφή: άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 2 - hydroxyquinoxaline

B. Ζιζανιοκτόνα

❖ 2, 4 D (CAS No. 94 – 75 - 7)

Χημική ονομασία: (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid

Χημικά συνώνυμα: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, 2,4 PA, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, aqualin, hedonal

Χημική οικογένεια: αλκυλοχλώροφαινοξυ (Alkylchlorophenoxy)

Τρόπος δράσης: εντομοκτόνο επιλεκτικό και συστηματικό, απορροφάται κυρίως από τις ρίζες και αποτελεί ρυθμιστή ανάπτυξης του φυτού.

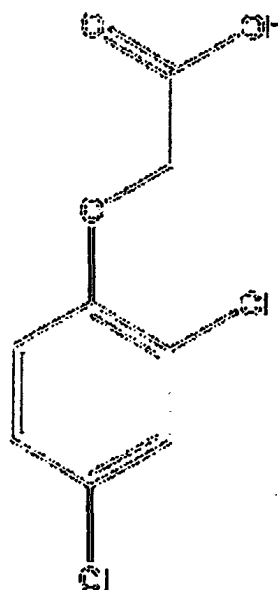
Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται ευρέως σε πλατύφυλλα φυτά, σε βοσκοτόπια, σε σπítια και δάση καθώς και για τον έλεγχο της υδρόβιας βλάστησης.

Μοριακός τύπος: $C_8H_6ClO_3$

Μοριακό βάρος: $221,4 \text{ g mol}^{-1}$

Φυσική μορφή: άσπρη σκόνη

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 2,4 dichlorophenol



❖ Bentazone (CAS No. 25057 – 89 - 0)

Χημική ονομασία: 3-(1-methylethyl)-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-one 2,2-dioxide

Χημικά συνώνυμα: Basagram , Basagran , Bendioxide , Bentazon

Χημική οικογένεια: benzothizininone

Τρόπος δράσης: ζιζανιοκτόνο επιλεκτικό, απορροφάται κυρίως από το φύλλωμα και παρεμποδίζει την φωτοσύνθεση (Φωτοσύστημα II).



Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται ευρέως σε πλατύφυλλα ζιζάνια σε φασόλια, καλαμπόκι, ρύζι και μέντα.

Μοριακός τύπος: $C_{10}H_{12}N_2O_3S$

Μοριακό βάρος: $240,3 \text{ g mol}^{-1}$

Φυσική μορφή: άσπροι κρύσταλλοι

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 2-amino-N-isopropylbenzamide

❖ Ethofumesate (CAS No. 26225 – 79 - 6)

Χημική ονομασία: 2-ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl methanesulfonate

Χημικά συνώνυμα: NC 8438, SN 49913

Χημική οικογένεια: βενζοφουράνιο (Benzofuran)

Τρόπος δράσης: ζιζανιοκτόνο επιλεκτικό και διασυστηματικό, απορροφάται κυρίως από τις ρίζες και τους βλαστούς και παρεμποδίζει την σύνθεση λιπιδίων .

Που χρησιμοποιείται: εφαρμόζεται σε ζαχαροκάλαμα, κρεμμύδια και στην διαμόρφωση εξωτερικών χώρων.

Μοριακός τύπος: $C_{13}H_{18}O_5S$

Μοριακό βάρος: $286,34 \text{ g mol}^{-1}$

Φυσική μορφή: άσπρο κρυσταλλικό στερεό

❖ Isoproturon (CAS No. 34123 – 59 - 6)

Χημική ονομασία: *N,N*-dimethyl-*N'*-[4-(1-methylethyl)phenyl]urea

Χημικά συνώνυμα: Isoprofuron , Isoproturon , Isoprotur?o , Izoproturon , Urea, IPU, ipuron, CGA 18731, AE F016410

Χημική οικογένεια: ουρία

Τρόπος δράσης: ζιζανιοκτόνο επιλεκτικό, απορροφάται κυρίως από το φύλλωμα και τις ρίζες, παρεμποδίζει την φωτοσύνθεση (Φωτοσύστημα II).

Που χρησιμοποιείται: εφαρμόζεται σε καλλιέργειες δημητριακών.

Μοριακός τύπος: $C_{12}H_{18}N_2O$

Μοριακό βάρος: $206,28 \text{ g mol}^{-1}$

Φυσική μορφή: άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: desmethylisoproturon



❖ Metamitron (CAS No. 41934 – 05 - 2)

Χημική ονομασία: 4-amino-4,5-dihydro-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-one, 4-amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one

Χημικά συνώνυμα: MetamitronaĒ , metamitrone , Metamitr?o

Χημική οικογένεια: θιαζινόνη (Thiazinone)

Τρόπος δράσης: εντομοκτόνο επαφής, απορροφάται κυρίως από τις ρίζες και μεταφέρεται, αναστέλλει το φωτοσύστημα II της φωτοσύνθεσης.

Που χρησιμοποιείται: αποτελεί το κυριότερο προϊόν εφαρμογής για τα σακχαρότευτλα.

Μοριακός τύπος: C₁₀H₁₀N₄O

Μοριακό βάρος: 202,21 g mol⁻¹

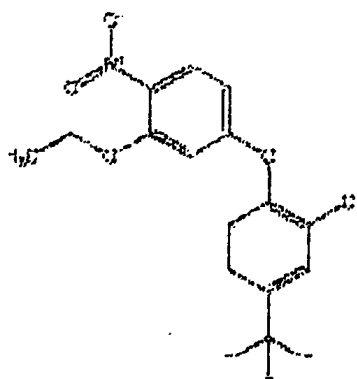
Φυσική μορφή: κίτρινοι κρύσταλλοι

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: desamino - metamitron

❖ Oxyfluorfen (CAS No. 42874 – 03 - 3)

Χημική ονομασία: 2-chloro-1-(3-ethoxy-4-nitrophenoxy)-4-(trifluoromethyl)benzene

Χημικά συνώνυμα: Goal , Koltar , OxifluorfemĒ, oxyfluorfene



Χημική οικογένεια:

Διφαινυλαιθέρας (Diphenyl ether)

Τρόπος δράσης: επιλεκτικό εντομοκτόνο επαφής, προκαλεί φθορά στις κυτταρικές μεμβράνες .

Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται για τον έλεγχο ετήσιων πλατύφυλλων ζιζανίων σε λαχανικά, φρούτα,

διακοσμητικά φυτά καθώς και σε μη καλλιεργούμενες περιοχές όπως οι σιδηροδρομικές γραμμές και τα οδικά δίκτυα.

Μοριακός τύπος: C₁₅H₁₁ClF₃NO₄

Μοριακό βάρος: 361,7 g mol⁻¹

Φυσική μορφή: πορτοκαλί έως καφέ κρυσταλλική σκόνη

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 3-Chloro-4-hydroxy benzoic acid, 4-trifluoromethyl-2-chlorophenol

❖ Trifluralin (CAS No. 1582 – 09 - 8)

Χημική ονομασία: 2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-4-(trifluoromethyl)benzenamine

Χημικά συνώνυμα: a,a,a-trifluoro-2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-*p*-toluidine

Benzenamine, treflan, trifluraline

Χημική οικογένεια: δινιτροανιλίνη

(Dinitroaniline)

Τρόπος δράσης: ζιζανιοκτόνο επιλεκτικό, παρεμποδίζει την μίτωση.

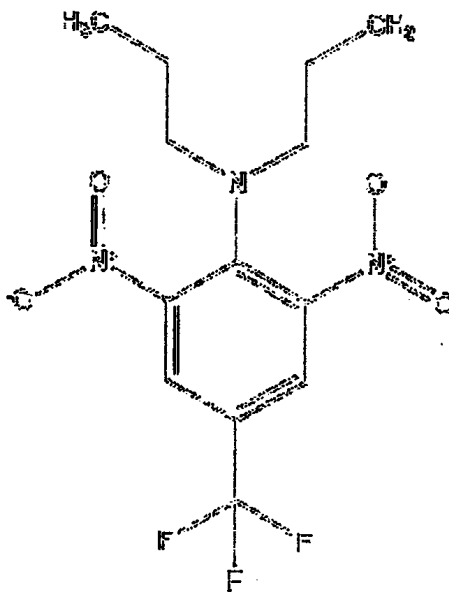
Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται για τον έλεγχο ετήσιων πλατύφυλλων ζιζανίων σε λαχανικά, φρούτα, ξηρούς καρπούς και σιτηρά όπως είναι η σόγια, ο ηλίανθος, το βαμβάκι και το αλφάλφα.

Μοριακός τύπος: C₁₃H₁₆F₃N₃O₄

Μοριακό βάρος: 335,28 g mol⁻¹

Φυσική μορφή: πορτοκαλί έως καφέ κρυσταλλικό στερεό

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 3-nitro-*N,N*-dipropyl-, 5-(trifluoromethyl)benzene-1,2-diamine



Γ. Μυκητοκτόνα

❖ Azoxystrobin (CAS No. 13186 – 33 - 8)

Χημική ονομασία: methyl (α*E*)-2-[[[6-(2-cyanophenoxy)-4-pyrimidinyl]oxy]-α-(methoxymethylene)benzeneacetate

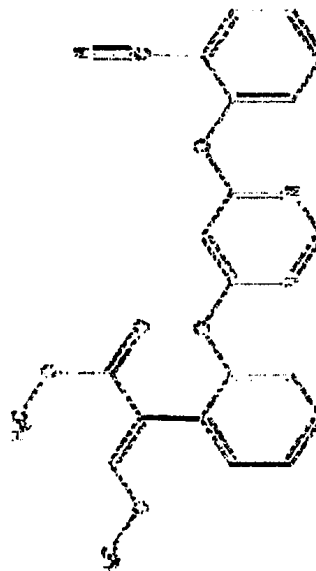
Χημικά συνώνυμα: azoxystrobine, ICI-A 5504, Icia 5504, azoksystrobin

Χημική οικογένεια: στροβιλουρίνη (Strobilurin)

Τρόπος δράσης: συστηματικό, διαμεμβρανικό και προστατευτικό μυκητοκτόνο, παρεμποδίζει την αναπνοή.

Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται σε γήπεδα και φάρμες τύρφης.

Μοριακός τύπος: C₂₂H₁₇N₃O₅



Μοριακό βάρος: 403,4 g mol⁻¹

Φυσική μορφή: άσπρο κρυσταλλικό στερεό

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: (E)-2-(2-[6-cyanophenoxy)-pyrimidin-4-yloxy]-phenyl-3-methoxyacrylic acid,

❖ Folpet (CAS No. 133 – 07 - 3)

Χημική ονομασία: 2-[(trichloromethyl)thio]-1*H*-isoindole-1,3(2*H*)-dione

Χημικά συνώνυμα: Folpei, Folpan, Phthaltan, trichloromethylthiophthalimide, Cosan T, Faltan, Folnit, Ftalan, Fungitrol 11, Intercide TMP, Orthoraltan 50, Orthophaltan, Phthaltan, Sanfol, Spolacid, Trifol, Folpex, Vinicoil, and Thiophal

Χημική οικογένεια: φθαλιμίδιο (Phthalimide)

Τρόπος δράσης: εφαρμόζεται στα φύλλα και έχει προστατευτική δράση. Αναστέλλει την κυτταρική διαίρεση σε ένα μεγάλο εύρος μικροοργανισμών.

Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται σε μούρα, λουλούδια, διακοσμητικά φυτά, φρούτα και λαχανικά. Επίσης, βρίσκεται ως πρόσθετο σε βαφές εσωτερικών και εξωτερικών χώρων κτιρίων.

Μοριακός τύπος: C₉H₄Cl₃NO₂S

Μοριακό βάρος: 296,56 g mol⁻¹

Φυσική μορφή: άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: phthalimide, phthalic acid, phthalamic acid

❖ Penconazole (CAS No. 66246 – 88 - 6)

Χημική ονομασία: 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)pentyl]-1*H*-1,2,4-triazole

Χημικά συνώνυμα: Penconazool , Penkonazol , Topas , Topas 10W Fungicide , Topas Plus Fungicide, Award

Χημική οικογένεια: τριαζόλη (Triazole)

Τρόπος δράσης: πρόκειται για συστηματικό μυκητοκτόνο με θεραπευτική και προστατευτική δράση. Λειτουργεί παρεμποδίζοντας την βιοσύνθεση της εργοστερόλης.

Που χρησιμοποιείται: εφαρμόζεται σε καλλιέργειες της οικογένειας των κολοκυνθοειδών.

Μοριακός τύπος: C₁₃H₁₅Cl₂N₃

Μοριακό βάρος: 284,18 g mol⁻¹



Φυσική μορφή: άσπρη σκόνη

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 1,2,4-triazole, 2-(2,4-dichloro-phenyl)-3[1,2,4]triazol-1-yl-propionic acid, 1H-1,2,4-triazol-1-ylacetic acid

❖ Propiconazole (CAS No. 60207 – 90 - 1)

Χημική ονομασία: 1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1H-1,2,4-triazole

Χημικά συνώνυμα: Banner, Benit, Desmel, Orbit, Radar, Tilt, Fidis, Alamo, Spire, Practis, Bumper, Mantis, Restore, Banner Maxx, Taspa, Juno, Novel and Break

Χημική οικογένεια: τριαζόλη (Triazole)

Τρόπος δράσης: πρόκειται για μυκητοκτόνο με θεραπευτική και προστατευτική δράση. Λειτουργεί παρεμποδίζοντας την βιοσύνθεση της εργοστερόλης.

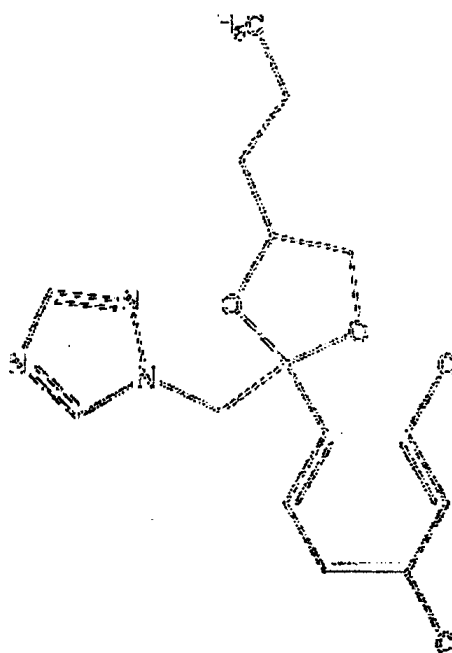
Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται σε μανιτάρια, καλαμπόκι, ρύζι, δημητριακά, αμυγδαλιές και πυρηνόκαρπα δένδρα.

Μοριακός τύπος: C₁₅H₁₇Cl₂N₃O₂

Μοριακό βάρος: 342,22 g mol⁻¹

Φυσική μορφή: κίτρινο κολλώδες υγρό

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 1,2,4-triazole, 3-(2-((1H-1,2,4-triazol-1-yl)methyl)-2-(2,4-dichlorophenyl)-1,3-dioxolan-4-yl)propan-1-ol



❖ Pyrimethanil (CAS No. 53112 – 28 - 0)

Χημική ονομασία: 4,6-dimethyl-N-phenyl-2-pyrimidinamine

Χημικά συνώνυμα: 5864 (CA DPR Chem Code), B16 (PDP Code), Pirimetanil, pyrimetanil, SN 100309 technical

Χημική οικογένεια: ανιλινοπυριμιδίνη (Anilinopyrimidine)

Τρόπος δράσης: πρόκειται για μυκητοκτόνο με θεραπευτική και προστατευτική δράση.

Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται σε σταφύλια που προορίζονται τόσο για επιτραπέζιο, όσο και για οινοπαραγωγικό σκοπό. Επίσης χρησιμοποιείται σε αμυγδαλιές, φραουλιές και σε φιστικιές.

Μοριακός τύπος: $C_{12}H_{13}N_3$

Μοριακό βάρος: $199,11 \text{ g mol}^{-1}$

Φυσική μορφή: άχρωμοι κρύσταλλοι

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine, 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine

❖ Thiabendazole (CAS No. 148 - 79 - 8)

Χημική ονομασία: 2-(4-thiazolyl)-1H-benzimidazole

Χημικά συνώνυμα: Tiabendazole, TBZ, Tebuzate, Apl-Luster, Arbotect, Mertect, Tecto, Thibenzole, Bioguard, Bovizole, Eprofil, Equizole, Lombristop, Metasol TK 100, Mintesol, MK 360, Mycozol, Nemapan, Omnizole, Polival, Tecto

Χημική οικογένεια: βενζιμιδαζόλιο (Benzimidazole)

Τρόπος δράσης: πρόκειται για μυκητοκτόνο με θεραπευτική και προστατευτική δράση.

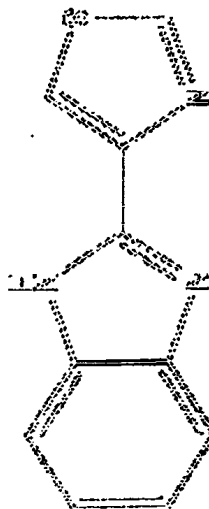
Που χρησιμοποιείται: χρησιμοποιείται σε φρούτα, κυρίως εσπεριδοειδή, και λαχανικά για ασθένειες όπως η μούχλα, η σήψη, το σαράκι και τα στίγματα. Επίσης εφαρμόζεται και για προστασία σε συνθήκες αποθήκευσης των αγαθών. Σε ανθρώπους και ζώα χρησιμεύει για θεραπεία από ελμινθίαση και ως χηλικό αντιδραστήριο για δέσμευση μετάλλων.

Μοριακός τύπος: $C_{10}H_7N_3S$

Μοριακό βάρος: $201,25 \text{ g mol}^{-1}$

Φυσική μορφή: άχρωμη έως άσπρη σκόνη

Σημαντικότεροι μεταβολίτες: 5-hydroxythiabendazole, benzimidazole-2-carboxamide



Στους πίνακες που ακολουθούν (πίνακες 2 και 3) παρουσιάζονται οι τιμές ορισμένων φυσικοχημικών παραμέτρων για τα επιλεχθέντα φυτοφάρμακα.

Πίνακας 2. Ιδιότητες φυτοφαρμάκων

	Υδατική Διαλυτότητα (μέση τιμή, mg/l)	Συντελεστής Προσρόφησης Κοε	Υδρόλυση - Χρόνος ημιζωής (μέση τιμή, ημέρες)	Αερόβια διάσπαση στο έδαφος - Χρόνος ημιζωής (μέση τιμή, ημέρες)
2,4 D	27600	46	39	34
Azoxystrobin	6	581	31	112
Bentazone	570	51	σταθερό	13
Cabaryl	116	211	12	6
Carbofuran	351	25	18	22
Ethofumesate	50	150	2900	93
Fenthion sulfone	570	51	σταθερό	13
Fenthion sulfoxide	570	51	σταθερό	13
Folpet	0,8	304	0,05	4,7
Imidacloprid	514	262	30	997
Isoproturon	70,2	122	1560	12
Metamitron	1770	80,7	480	30
Methomyl	55000	25,2	σταθερό	7
Omethoate	54700	43	30	46
Oxamyl	148100	17	8	7
Oxyfluorfen	0,116	12233	σταθερό	35
Penconazole	73	2205	σταθερό	197
Phosalone	3	2,87	51	-
Propiconazole	100	650	-	72
Pyrimethanil	121	301	σταθερό	55
Quinalphos	17,8	1465	39	21
Thiabendazole	30	2500	203	500
Trifluralin	0,221	8000	σταθερό	181



Πίνακας 3. Ιδιότητες φυτοφαρμάκων

	Αναερόβια διάσπαση στο έδαφος - Χρόνος ημιζωής (μέση τιμή, ημέρες)	Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες (20 °C, mg/l)			
		τιμή	διαλύτης	τιμή	διαλύτης
2,4 D	333	39104	ακετόνη	81104	μεθανόλη
oxystrobin	119	57	εξάνιο	55000	τολουένιο
Bentazone	-	5	n - επτάνιο	21000	τολουένιο
Cabaryl	87	250	n - επτάνιο	87500	μεθανόλη
Carbofuran	20	71700	μεθανόλη	105200	ακετόνη
chlorfumesate	-	600000	ακετόνη	130000	μεθανόλη
chlorion sulfone	-	5	n - επτάνιο	106100	μεθανόλη
chlorion sulfoxide	-	5	n - επτάνιο	106100	μεθανόλη
Folpet	27	34000	ακετόνη	3100	μεθανόλη
fludioxonil	-	100	n - εξάνιο	690	τολουένιο
fluprothuron	-	100	n - επτάνιο	2000	ακετόνη
fenoxystrobin	-	37000	ακετόνη	33000	δίχλωρομεθάνιο
fenprophos	-	250000	ακετόνη	1000000	μεθανόλη
fenoxycarbonyl	1	M			
fenoxystrobin	-	250000	ακετόνη	250000	μεθανόλη
fenoxystrobin	-	134000	ακετόνη	30000	μεθανόλη
fenoxystrobin	-	500000	ακετόνη	500000	δίχλωρομεθάνιο
fenoxystrobin	-	1000000	ακετόνη	1000000	τολουένιο
fenoxystrobin	211	M	ακετόνη	1585	n - επτάνιο
fenoxystrobin	-	388800	ακετόνη	412300	τολουένιο
fenoxystrobin	-	250000	τολουένιο		
fenoxystrobin	-	2430	ακετόνη	8230	μεθανόλη
fenoxystrobin	-	250000	ακετόνη	142000	μεθανόλη
	Σημείο βρασμού, °C	Σταθερά διάστασης pKa	Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού, (Kow)		
			pKow	Log pKow	
2,4 D	A	2,87	1,48 * 10 ⁰	-0,83	
oxystrobin	360	-	3,16 * 10 ²	2,5	
bentazone	A	3,28	3,41 * 10 ⁰	-0,46	
Cabaryl	210	10,4	2,21 * 10 ²	2,36	
carbofuran	254	μ.ε.	6,31 * 10 ¹	1,8	
chlorfumesate	A	μ.ε.	5,01 * 10 ²	2,7	
chlorion sulfone	A	3,28	3,47 * 10 ⁰	-0,46	
chlorion sulfoxide	A	3,28	3,47 * 10 ⁰	-0,46	
Folpet	A	μ.ε.	1,05 * 10 ³	3,02	
fludioxonil	A	μ.ε.	3,72	0,57	
fluprothuron	-	μ.ε.	3,16 * 10 ²	2,5	
fenoxystrobin	-	μ.ε.	7,08	0,85	
fenprophos	A	μ.ε.	1,74 * 10 ¹	1,24	
fenoxycarbonyl	-	-	1,82 * 10 ⁰	-0,74	
fenoxystrobin	-	2,11	3,63 * 10 ⁰	-0,44	
fenoxystrobin	A	μ.ε.	7,24 * 10 ⁴	4,86	
fenoxystrobin	-	1,51	5,25 * 10 ³	3,72	
fenoxystrobin	A	-	1,02 * 10 ⁴	4,01	
fenoxystrobin	A	1,09	5,25 * 10 ³	3,72	
fenoxystrobin	A	3,52	6,92 * 10 ²	2,84	
fenoxystrobin	-	-	2,75 * 10 ⁴	4,44	
fenoxystrobin	-	4,73	2,45 * 10 ²	2,39	
fenoxystrobin	A	μ.ε.	1,86 * 10 ⁵	5,27	

Υπόμνημα πίνακα :

«-» = έλλειψη δεδομένων , M = αναμίξιμο, μ.ε. = μη εφαρμόσιμο

A = αποσυντίθεται πριν το σημείο βρασμού



Ταξινόμηση των ειδών

1. *Salmo trutta morpha fario* (Linnaeus, 1758)

Πρόκειται για την γνωστή σε όλους καφέ πέστροφα. Αρχική καταγωγή του είδους είναι από την Ευρώπη και την Ασία, ενώ μέσω εισαγωγών έχει εξαπλωθεί σε Αμερική, Αυστραλία και Νέα Ζηλανδία. Συναντάται σε ρυάκια, λίμνες και ποταμούς, ενώ οι πληθυσμοί της χώρας μας θεωρούνται απομονωμένοι από πρόσβαση σε ωκεάνια σώματα. Ευνοϊκότερο μικροπεριβάλλον, είναι τα κρύα νερά με επαρκή κάλυψη από βράχους και



υδρόβια βλάστηση. Παρουσιάζει παρόμοια μορφολογία και γενικά χαρακτηριστικά με την θαλάσσια πέστροφα (*S. trutta morpha laucustris*, Linnaeus 1758), καθώς ανήκουν στην ίδια οικογένεια. Διαφορά μεταξύ τους αποτελεί το γεγονός ότι το δεύτερο είναι ανάδρομο είδος, το οποίο μοιράζει την ζωή του μεταξύ γλυκών, υφάλμυρων και

αλμυρών νερών. Πληθυσμοί των δυο ειδών είναι δυνατόν να διαβιούν στο ίδιο μικροπεριβάλλον και να παρουσιάζουν γενική ταυτοσημία. Ενηλικίωση των νεαρών ατόμων συμβαίνει στα 3 – 4 χρόνια κατά την οποία το μήκος τους είναι περίπου στα 24 cm. Τα νεαρά άτομα τρέφονται κυρίως με έντομα και οι ενήλικες με μαλάκια, καρκινοειδή και μικρά ψάρια. Μέγιστο αναφερθέν μήκος είναι τα 140 cm SL και μέγιστο αναφερθέν βάρος τα 50.0 kg.

Εικόνα 5. *Salmo trutta* Πηγή: Fishbase



2. *Cyprinus carpio* (Linnaeus, 1758)

Κοινή ονομασία του είδους είναι κυπρίνος. Πρόκειται για ένα από τα πρώτα είδη που εισήχθησαν σε νέες περιοχές και πλέον συναντάται σε όλο τον πλανήτη. Είναι παμφάγος οργανισμός, με μεγάλο εύρος ανοχής σε μεταβολές θερμοκρασίας ($3^{\circ} - 35^{\circ} \text{C}$). Προτιμούν μεγάλα υδάτινα σώματα, με λασπώδη πυθμένα και χαμηλή ροή ακόμα και στάσιμα νερά. Έχει εμπορική αξία. Στην χώρα μας εκτρέφεται σε μεγάλο βαθμό για την ανανέωση των πληθυσμών στα υδάτινα σώματα. Μέγιστο μήκος είναι 120 cm, ενώ το μέσο μήκος στα 31 cm. Μέγιστο δημοσιευμένο βάρος είναι τα 40 kg. Το μήκος κατά την ενηλικίωση είναι τα 22 cm.

3. *Aphanius fasciatus* (Nardo, 1827)

Κοινή ονομασία του είδους είναι ζαμπάρδλα. Πρόκειται για ευρύαλο είδος το οποίο προτιμά τα ρηχά, ήσυχα νερά. Συναντάται σε μεγάλο εύρος ενδιαιτημάτων το οποίο μπορεί να συμπεριλαμβάνει υφάλμυρα νερά, κόλπους αλλά και κανάλια εσωτερικών υδάτων. Μέσο μήκος είναι τα 4,6 cm. Τρέφεται με φυτά, κουνούπια, φύκη, αποσυντιθέμενο υλικό και μικρότερα ψάρια. Συναντάται σε κοπάδια και ορισμένοι ψαράδες τα χρησιμοποιούν ως δόλωμα. Η περίοδος αναπαραγωγής εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία και μπορεί να προεκταθεί με την παρατεταμένη παρουσία υψηλών θερμοκρασιών.

4. *Carassius auratus gibelio* (Linnaeus, 1758)

Η κοινή ονομασία του είδους είναι πεταλούδα. Αρχική προέλευση του είδους είναι από την Κίνα. Έφτασε στην Ευρώπη τον 17^ο αιώνα και από τότε έχει εισαχθεί σε διάφορα οικοσυστήματα κατά μήκος της ηπείρου. Προτιμώμενο κλίμα είναι τροπικό προς υποτροπικό. Συναντάται σε γλυκά νερά στην χώρα μας και παρουσιάζει ευρεία προσαρμοστικότητα. Μέγιστο μήκος είναι τα 59 cm και μέγιστο βάρος τα 4,5 kg. Ο χρόνος ζωής τους κυμαίνεται από 6 έως 8 έτη.



Εικόνα 6. *Carassius auratus gibelio* (Πηγή : Wikispecies)



5. *Anguilla anguilla* (Linnaeus, 1758)

Το χέλι είναι ένα κατάδρομο είδος. Αναπαράγεται στην θάλασσα των Σαργασσών και τα νεαρά άτομα επιστρέφουν στα γλυκά νερά. Είναι ενταγμένο στο κόκκινο βιβλίο των απειλούμενων λόγω απειλών που δέχονται τα νεαρά άτομα από παράσιτα (π.χ. *Anguicola crassus*) και από φραγμούς στην μετανάστευση τους. Μέσο μήκος σύλληψης είναι 60 – 70 cm.

Εικόνα 7. *Anguilla anguilla* (European eel) Πηγή: Wikispecies



6. *Ctenopharyngodon idella* (Steindachner, 1866 & Valenciennes, 1844)

Αποτελεί αυτόχθονο είδος στην Ασία και έχει φτάσει ως εισαγόμενο είδος στην Αμερική και την Ευρώπη, με σκοπό τον έλεγχο της υδρόβιας βλάστησης. Κοινή ονομασία για την Ελλάδα είναι χορτοφάγος κυπρίνος. Είναι είδος που συναντάται σε γλυκά και καθαρά νερά, με μαλακή ροή. Οι ενήλικοι τρέφονται με υδρόβια φυτά, αλλά τα νεαρά άτομα με ζωοπλαγκτόν. Το εύρος θερμοκρασίας τους είναι από 0 έως 33⁰ C, ενώ μπορούν να επιβιώσουν σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου και αυξημένης αλατότητας. Ηλικία πρώτης

Εικόνα 6. *Carassius auratus gibelio* (Πηγή : Wikispecies)



5. *Anguilla anguilla* (Linnaeus, 1758)

Το χέλι είναι ένα κατάδρομο είδος. Αναπαράγεται στην θάλασσα των Σαργασσών και τα νεαρά άτομα επιστρέφουν στα γλυκά νερά. Είναι ενταγμένο στο κόκκινο βιβλίο των απειλούμενων λόγω απειλών που δέχονται τα νεαρά άτομα από παράσιτα (π.χ. *Anguilicola crassus*) και από φραγμούς στην μετανάστευση τους. Μέσο μήκος σύλληψης είναι 60 – 70 cm.

Εικόνα 7. *Anguilla anguilla* (European eel) Πηγή: Wikispecies



6. *Ctenopharyngodon idella* (Steindachner, 1866 & Valenciennes, 1844)

Αποτελεί αυτόχθονο είδος στην Ασία και έχει φτάσει ως εισαγόμενο είδος στην Αμερική και την Ευρώπη, με σκοπό τον έλεγχο της υδρόβιας βλάστησης. Κοινή ονομασία για την Ελλάδα είναι χορτοφάγος κυπρίνος. Είναι είδος που συναντάται σε γλυκά και καθαρά νερά, με μαλακή ροή. Οι ενήλικοι τρέφονται με υδρόβια φυτά, αλλά τα νεαρά άτομα με ζωοπλακτόν. Το εύρος θερμοκρασίας τους είναι από 0 έως 33⁰ C, ενώ μπορούν να επιβιώσουν σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου και αυξημένης αλατότητας. Ηλικία πρώτης



ωριμότητας για τα αρσενικά είναι τα δύο έτη και για τα θηλυκά τα τρία. Η διάρκεια ζωής του μπορεί να φτάσει μέχρι τα τριάντα έτη.

Εικόνα 8. *Ctenopharyngodon idella* (Πηγή: Wikispecies)



7. *Onchorhynchus mykiss* (Walbaum, 1792)

Πρόκειται για ένα αυτόχθονο είδος στην Βόρεια Αμερική, τον Ειρηνικό Ωκεανό και την Ασία. Μέχρι σήμερα έχει εισαχθεί τουλάχιστον σε 45 ακόμη χώρες, εκτός της Ανταρκτικής. Σε ορισμένες από αυτές (Νότια Αμερική, Νότια Ευρώπη και Αυστραλία) έχει προκαλέσει σημαντικές ζημίες σε γηγενείς πληθυσμούς, είτε μέσω ανταγωνισμού για τροφή, είτε μεταδίδοντας παθογόνα άγνωστα στις περιοχές αυτές. Μοιάζει σε πολλά χαρακτηριστικά με τον σολομό του Ατλαντικού. Είναι και αυτό ανάδρομο, με την διαφορά ότι είναι πολύτοκο. Τρέφεται με αυγά συγγενικών και μη ειδών, μικρότερα ψάρια, έντομα και καρκινοειδή. Τα νεαρά άτομα παραμένουν σε γλυκά νερά κατά το πρώτο έτος της ζωής τους. Η μετανάστευση των μεγαλύτερων ατόμων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις κατά τόπους καιρικές συνθήκες και από τον ίδιο τον πληθυσμό (γενετικά χαρακτηριστικά). Οι πληθυσμοί των γλυκών νερών φτάνουν τα 4,5 kg / άτομο σε 3 χρόνια. Το εύρος θερμοκρασίας τους εκτείνεται από 0⁰ C – 27⁰ C, με την αύξηση και την αναπαραγωγή να λαμβάνουν χώρα από 9⁰ C – 14⁰ C.

Εικόνα 9. *Onchorhynchus mykiss* (Πηγή : Wikispecies)



8. *Gambusia species*

Το γένος *Gambusia* από μόνο του αριθμεί περίπου 20 διαφορετικά είδη, τα πιο γνωστά από αυτά είναι το *Gambusia affinis* (Baird, Girard, 1853) και το *Gambusia holbrooki* εξαιτίας της χρήσης τους ως παράγοντες πληθυσμιακού ελέγχου των κουνουπιών και της εισαγωγής τους σε διαφορετικές περιοχές του πλανήτη. Έχουν εισαχθεί στην Ελλάδα, στις αρχές του 19^{ου} αιώνα. Αρχική χώρα προέλευσης τους είναι η βόρεια Αμερική. Η κοινή τους ονομασία είναι κουνουπόψαρα. Συναντώνται σε εσωτερικά ύδατα όπως είναι οι λίμνες, οι λιμνοθάλασσες και οι τάφροι. Κατοικούν κοντά στην ακτή, σε περιοχές που έχουν σκούρο υπόστρωμα, από βράχους και θάμνους. Τα όρια αντοχής τους σε φυσικοχημικούς παράγοντες είναι αρκετά ευρεία. Επιπλέον, παρουσιάζουν υψηλή επιθετικότητα προς γειτονικούς πληθυσμούς, διαφορετικών ειδών, που βρίσκονται στο ίδιο περιβάλλον

Εικόνα 10. *Gambusia affinis* (Πηγή: Wikispecies)



9. *Daphnia magna* (Straus, 1820)

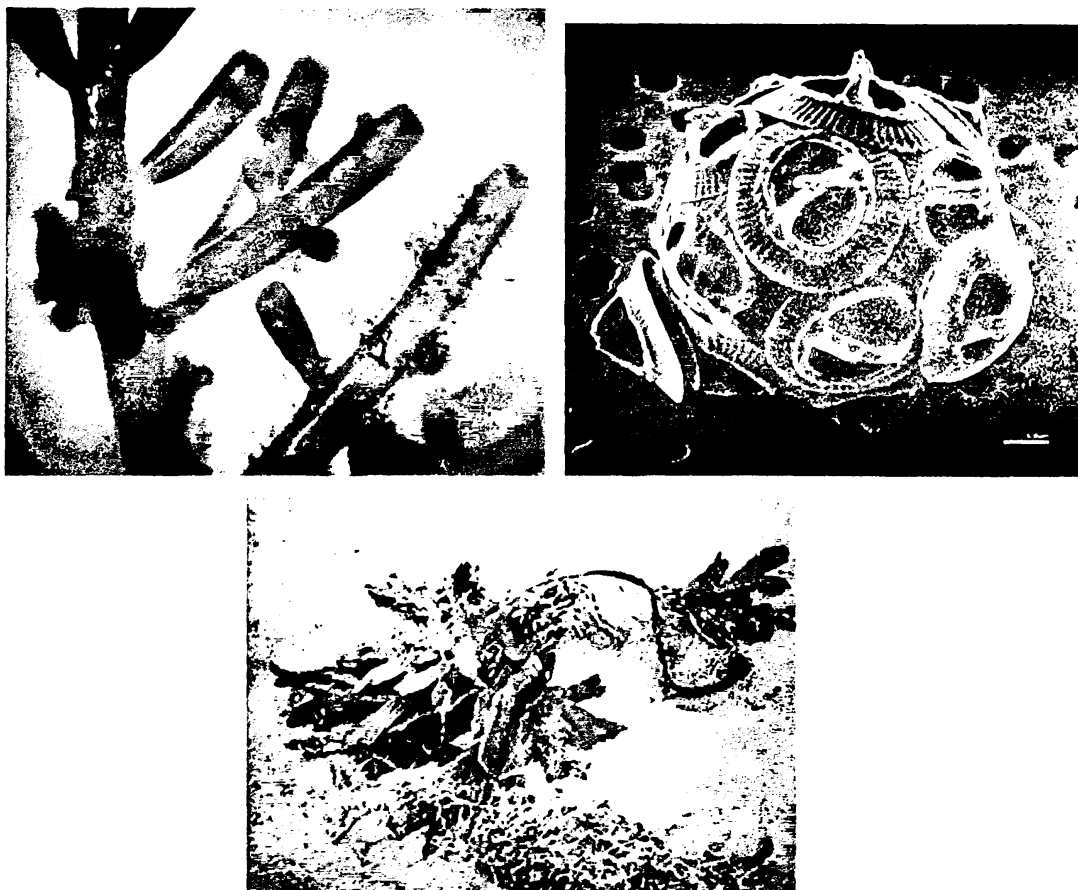
Πρόκειται για ένα Κλαδοκερωτό οργανισμό που εντάσσεται στην κατηγορία του ζωοπλαγκτού. Είναι οργανισμός μοντέλο που χρησιμοποιείται ευρέως για εργαστηριακά πειράματα, κυρίως αναφορικά με μελέτες οικοτοξικότητας. Καλλιεργείται σε μεγάλο βαθμό και αποτελεί πρώτης ποιότητας τροφή για εκτρεφόμενα ψάρια.

Εικόνα 11. *Daphnia magna* (Πηγή: Wikispecies)



Πρόκειται για φωτοσυνθετικούς, ευκαρυωτικούς, αυτότροφους οργανισμούς. Συναντώνται σε μονοκύτταρη ή πολυκύτταρη μορφή. Σχετίζονται με τόσο τα Κυανοβακτήρια, όσο και με τα ανώτερα Φυτά. Αποτελούν κύριο μέρος φυτοπλαγκτού και είναι τα γνωστά φύκη. Δεν υπάρχει διαχωρισμός μελών των απαντώμενων οικοσυστημάτων, αφού βρίσκονται σε γλυκά και αλμυρά νερά.

Εικόνα 12. Διάφορες μορφές φυκών (*Laurencia*, *Gephyrocapsa oceanica*, seaweed)



11. Cyanobacteria

Είναι φωτοσυνθετικά, αυτότροφα βακτήρια και συναντώνται με την ονομασία κυανοπράσινα φύκη ή κυανοπράσινα βακτήρια. Αποτελούν τμήμα πρωτογενών παραγωγών σε ωκεανούς, βρίσκονται όμως σε γλυκά αλλά υπεράλμυρα ύδατα. Επομένως δεν υπάρχουν περιορισμοί στην γεωγραφική εξάπλωση τους. Μαζί με τα φύκη αποτελούν δείκτες τροφισμού μιας περιοχής. Σε περιόδους μεγάλης άνθησης παράγουν τοξίνες, οι οποίες επηρεάζουν αρνητικά το περιβάλλον και ειδικότερα τους υπόλοιπους οργανισμούς.

12. Chironomidae

Μοιάζουν με μεγάλα κουνούπια και έχουν ευρεία εξάπλωση. Οι λάρβες και οι προνύμφες τους αποτελούν πηγή τροφής για διάφορους υδρόβιους οργανισμούς, όπως η καφέ πέστροφα και το κουνουπόψαρο. Σε μεγάλους αριθμούς δημιουργούν προβλήματα σε μια δεδομένη περιοχή και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες ρυπογόνων σε υδατικά σώματα.

Εικόνα 13. *Chironomus plumosus* (Πηγή: Wikispecies)



13. Benthic Worms

Πρόκειται για βενθικά ασπόνδυλα που ανήκουν στην κλάση των Ολιγόχαιτων. Μοιάζουν με τους γήινους σκώληκες εξωτερικά. Αλλάζει μόνο ο χρωματισμός, το μέγεθος και η υφή του δέρματος τους. Συναντώνται σε λασπώδεις πυθμένες και αποτελούν δείκτες ποιότητας του νερού.

Εικόνα 14. Ολιγόχαιτος και η φωλιά του (Πηγή : U.S. Environmental Protection Agency)



Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζεται αναλυτικά η ταξινόμηση των επιλεχθέντων ειδών.

Πίνακας 4. Ταξινόμηση Ειδών

	<i>Salmo trutta</i>	<i>Cyprinus caprio</i>	<i>Aphanius fasciatus</i>	<i>Carassius auratus gibelio</i>	<i>Anguilla anguilla</i>
η	Οστεϊχθύες	Οστεϊχθύες	Οστεϊχθύες	Οστεϊχθύες	Οστεϊχθύες
ση	Ακτινοπτερύγιοι	Ακτινοπτερύγιοι	Ακτινοπτερύγιοι	Ακτινοπτερύγιοι	Ακτινοπτερύγιοι
	Salmoniformes	Cypriniformes	Cypriniformes	Cypriniformes	Anguilliformes
εια	Salmonidae	Cyprinidae	Cyprinodontidae	Cyprinidae	Anguillidae
	Salmo	Cyprinus	Aphanius	Carassius	Anguilla
	trutta fario	caprio	fasciatus	auratus gibelio	anguilla
	<i>Ctenopharyngodon idella</i>	<i>Onchorhynchus mykiss</i>	<i>Daphnia magna</i> (Phylum: <i>Arthropoda</i> Subphylum: <i>Crustacea</i>)	<i>Gambusia sp.</i>	<i>Chironomidae</i>
η	Οστεϊχθύες	Οστεϊχθύες	Branchiopoda	Οστεϊχθύες	Insecta
ση	Ακτινοπτερύγιοι	Ακτινοπτερύγιοι		Ακτινοπτερύγιοι	Pterygota
	Cypriniformes	Salmoniformes	Cladocera	Cyprinodontiformes	Diptera
εια	Cyprinidae	Salmonidae	Daphniidae	Poeciliidae	Chironomidae
	Ctenopharyngodon	Onchorhynchus	Daphnia	Gambusia	
	idella	mykiss	magna	affinis / holbrooki	



Στους επόμενους πίνακες (πίνακες 5 και 6) παρουσιάζονται τα επίπεδα τοξικότητας των φυτοφαρμάκων στους οργανισμούς που επιλέχθηκαν.

Πίνακας 5. LC50 / EC50 values

PESTICIDE	ORGANISM LC ₅₀ / EC ₅₀ VALUES (µg/l)					
	C. caprio	C. auratus	O. mykiss	S. trutta	D.magna	Algea
<i>Carbofuran</i>	1,29	10,25	8,5	560	41	6500
<i>Carbaryl</i>	2,86			6,3	3,28	13/600
<i>Ethofumesate</i>			40		294	3900
<i>Omethoate</i>			9100		22	167500
<i>Oxamyl</i>		27500	3130		420	930
<i>Penconazole</i>					675	2000
<i>Phosalone</i>	1,42		630		0,74	1100
<i>Propiconazole</i>	5700		100	3990	9,4	230
<i>Trifluralin</i>	66	850	130		245	12,2
<i>Thiabendazole</i>			550		310	9000
<i>Metamitron</i>			190000		97	400
<i>Isoproturon</i>					1	13
<i>Azoxystrobin</i>			470		190	360
<i>2,4 D</i>	270				417,8	360
<i>Bentazone</i>	978				125	10100
Pesticide	ORGANISM LC ₅₀ / EC ₅₀ VALUES (µg/l)					
	Gambusia sp	C. idella	A. fasciatus	Chironomidae	Oligochaeta	Tubificid worms
<i>Carbofuran</i>	520	386		16000	7200000	5294000
<i>Ethofumesate</i>	15000	9800	25000			
<i>Penconazole</i>						
<i>Phosalone</i>	370	100				
<i>Propiconazole</i>	200	2800				
<i>Trifluralin</i>		440			300000	
<i>Oxamyl</i>		10000	2600			
<i>Azoxystrobin</i>		1100	671	800000		
<i>2,4 D</i>						
<i>Imidacloprid</i>				55000		
<i>Bentazone</i>				130000		



Πίνακας 6. NOEC values

PESTICIDE	ORGANISM NOEC VALUES (µg/l)					
	C. caprio	C. auratus	O. mykiss	S. trutta	D.magna	Algea
<i>Carbofuran</i>	200		2,2		8	3200
<i>Carbaryl</i>	184	15000	100	200	2,15	
<i>Ethofumesate</i>	8000		800		320	6700
<i>Omethoate</i>					4,2	
<i>Oxamyl</i>					500	500
<i>Phosalone</i>			56		0,14	100
<i>Propiconazole</i>	1800		68	1000	8	320
<i>Trifluralin</i>			30		510	5
<i>Thiabendazole</i>			12		42	3200
<i>Azoxystrobin</i>			15000		4	800
<i>2,4 D</i>					263,88	100
<i>Carbaryl</i>	184	15000	100	200	2,15	
<i>Metamitron</i>			7000		10000	100
<i>Imidacloprid</i>					2,5	10000
<i>Isoproturon</i>	12500		1000		120	52
<i>Bentazone</i>			48000			25700
Pesticide	ORGANISM NOEC VALUES (µg/l)					
	Gambusia sp	C. idella	A. fasciatus	Chironomidae		
<i>Carbofuran</i>		23		4000		
<i>Carbaryl</i>	1000	5500	740			
<i>Ethofumesate</i>				5000		
<i>Phosalone</i>			1800	19		
<i>Propiconazole</i>	1600	968		25000		
<i>Trifluralin</i>			19	16		
<i>Thiabendazole</i>		55000		300000		
<i>Azoxystrobin</i>			147			
<i>2,4 D</i>						
<i>Carbaryl</i>	1000	5500	740			
<i>Metamitron</i>	5800					
<i>Isoproturon</i>	2500					
<i>Bentazone</i>				4000		



Κεφάλαιο 4^ο

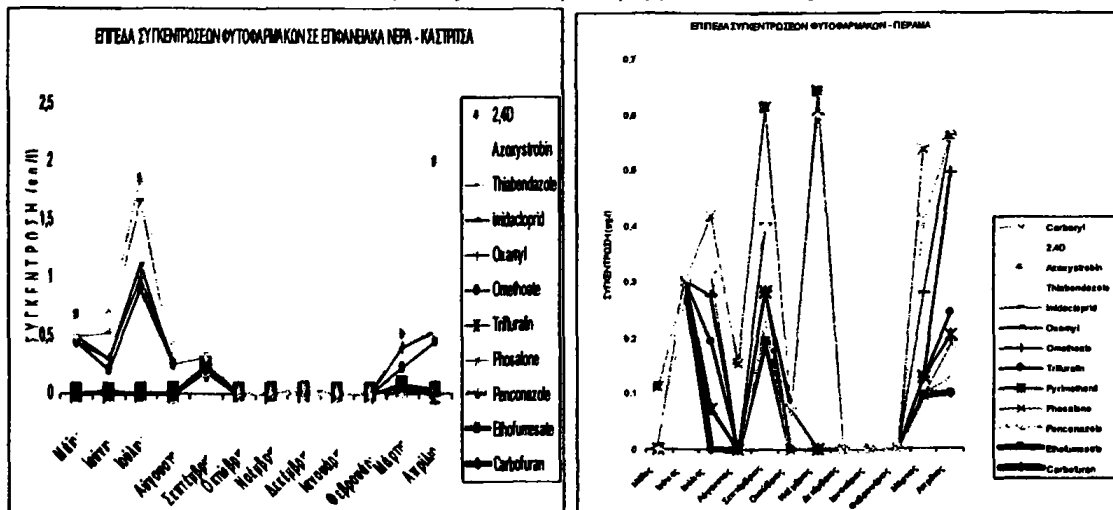
Πειραματικά αποτελέσματα

Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά και ιζήματα του ποταμού Καλαμά και της λίμνης Παμβώτιδας.

Τα επίπεδα των φυτοφαρμάκων προσδιορίστηκαν με την μέθοδο της εκχύλισης στερεής φάσης (SPE, Lambropoulou *et al.*, 2002) σε συνδυασμό με υγρή χρωματογραφία υψηλής πίεσης, και αέριας χρωματογραφίας – φασματοσκοπίας μάζας στα πλαίσια της μεταπτυχιακής εργασίας ειδίκευσης « Συστηματικός έλεγχος υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά και ιζήματα του ποταμού Καλαμά και της λίμνης Παμβώτιδας, Γ. Καλαμπόκη, 2008».

Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στα γραφήματα που ακολουθούνε για κάθε σταθμό. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται στο σύνολο τους στο παράρτημα 1.

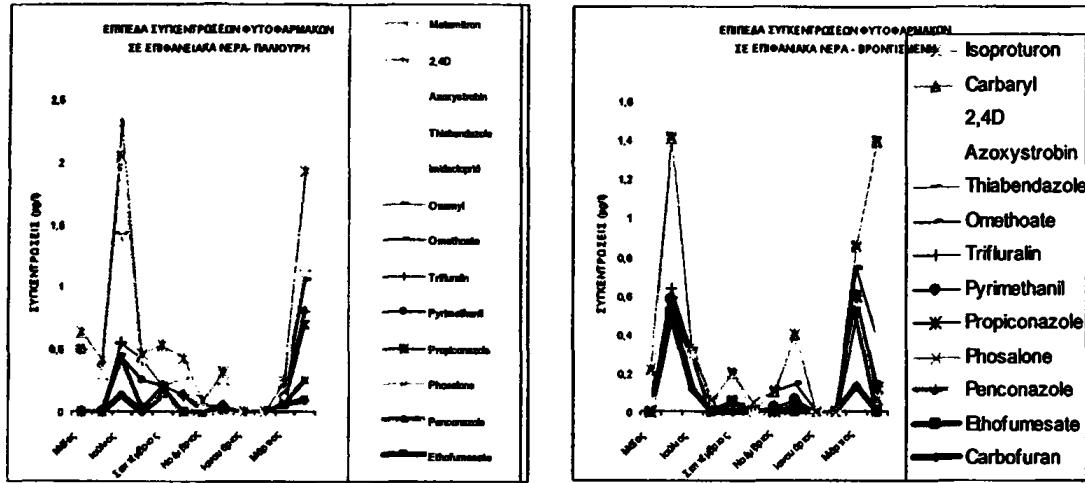
Εικόνα 155. Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων Καστρίτσα και Πέραμα.



Το 2,4D ανιχνεύτηκε σε συγκεντρώσεις (0,081 – 1,469 µg/l) στην λίμνη Παμβώτιδα, σε ποσοστό 16,7%. Στον ποταμό Καλαμά, οι συγκεντρώσεις (0,063 – 1,183 µg/l) παρουσιάστηκαν σε ποσοστό 24%. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση στην λίμνη Παμβώτιδα παρατηρήθηκε τον μήνα Απρίλιο του 2006 στην Καστρίτσα και η αντίστοιχη μέγιστη τιμή στον Καλαμά, παρατηρήθηκε τον ίδιο μήνα στο Θεογεφυρο.

Το Azoxystrobin κυμάνθηκε σε συγκεντρώσεις 0,042 – 0,21 µg/l για την λίμνη Παμβώτιδα (58,3%) και 0,035 – 0,209 µg/l στον ποταμό Καλαμά (40,6%). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στο Πέραμα τον Σεπτέμβριο του 2006 και τον Ιούλιο του 2006 στις Εκβολές, αντίστοιχα.

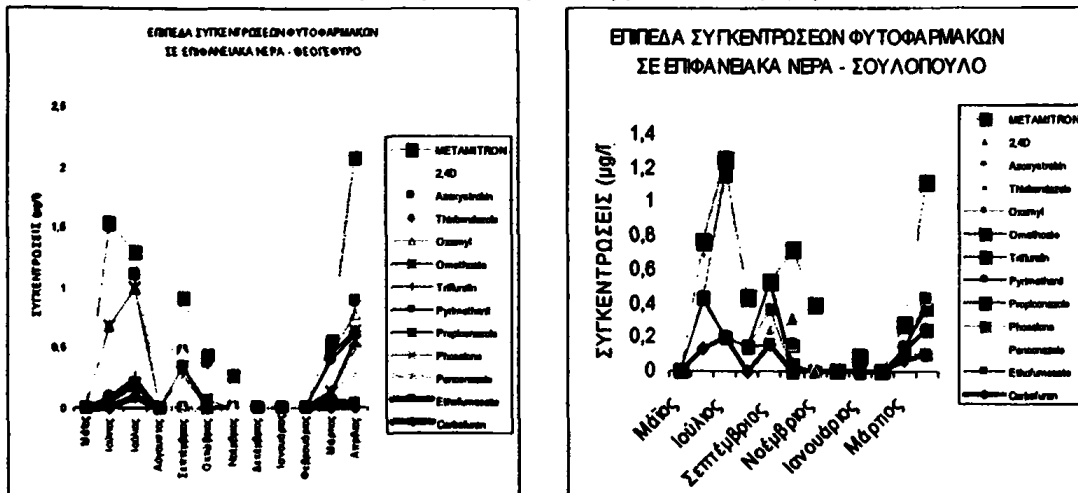
Εικόνα 16. Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων Παλιουρή και Βροντισμένη.



Δεν βρέθηκαν ανιχνεύσεις στην λίμνη Παμβώτιδα για το Bentazone. Το ίδιο φυτοφάρμακο παρουσίασε ανιχνεύσεις σε ποσοστό 5,2 % στον Καλαμά, με την μέγιστη τιμή να εμφανίζεται στο Ράγιο τον Μάιο του 2006 (0,55 µg/l).

Το Carbaryl παρουσίασε ανιχνεύσεις σε ποσοστό 4,2% στην Παμβώτιδα και σε ποσοστό 12,5% στον ποταμό Καλαμά (0,055 – 0,206 µg/l). Η μέγιστη συγκέντρωση στην λίμνη Παμβώτιδα ήταν 0,55 µg/l και παρατηρήθηκε στην Καστρίτσα τον Ιούλιο 2006. Η αντίστοιχη μέγιστη τιμή για τον ποταμό Καλαμά βρέθηκε στις Εκβολές τον Μάιο του 2006.

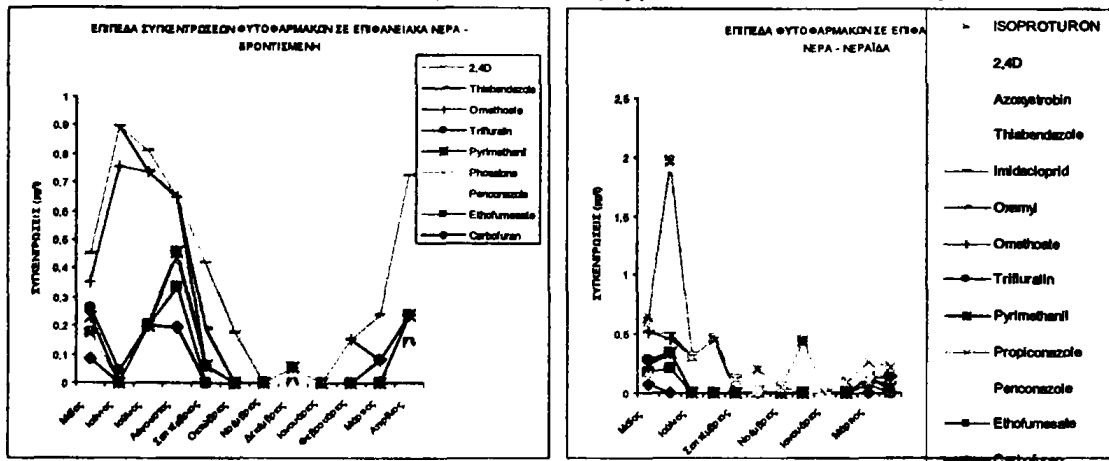
Εικόνα 17. Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων Θεοπέφυρο και Σουλόπουλο



Το Carbofuran ανιχνεύτηκε σε συγκεντρώσεις 0,054 – 0,3 µg/l στην λίμνη Παμβώτιδα σε ποσοστό 36,4% και στον ποταμό Καλαμά (0,059 – 0,5 µg/l) σε ποσοστό 47,8%. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση στην λίμνη Παμβώτιδα παρατηρήθηκε τον μήνα Ιούνιο 2006, στο Πέραμα και η αντίστοιχη μέγιστη τιμή στον Καλαμά, τον ίδιο μήνα στην Βροντισμένη.

Για το Ethofumesate, οι ανιχνεύσεις στην λίμνη Παμβώτιδα ανήλθαν σε ποσοστό 9,1% (0,011 – 0,072 µg/l) και η μέγιστη συγκέντρωση παρατηρήθηκε στο Πέραμα, τον Ιούλιο 2006. Το μέγιστο ποσοστό ανιχνεύσεων για τον ποταμό Καλαμά ανήλθε στο 27,2%, για τιμές 0,010 – 0,380 mg/l. Η μέγιστη συγκέντρωση για τον Καλαμά παρατηρήθηκε στην Βροντισμένη τον Μάρτιο του 2007.

Εικόνα 18. Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων Σουλόπουλο και Βροσίνα.



Τα Fenthion sulfoxide και Fenthion sulfone παρουσίασαν ανιχνεύσεις σε τιμές κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης. Το πρώτο μάλιστα, δεν ανιχνεύτηκε καθόλου στην λίμνη Παμβώτιδα, ενώ βρέθηκε στον Καλαμά σε ποσοστό 2,2%. Το Fenthion sulfone ανιχνεύτηκε στην Παμβώτιδα σε ποσοστό 4,6% και στον Καλαμά στο 2,2% των περιπτώσεων.

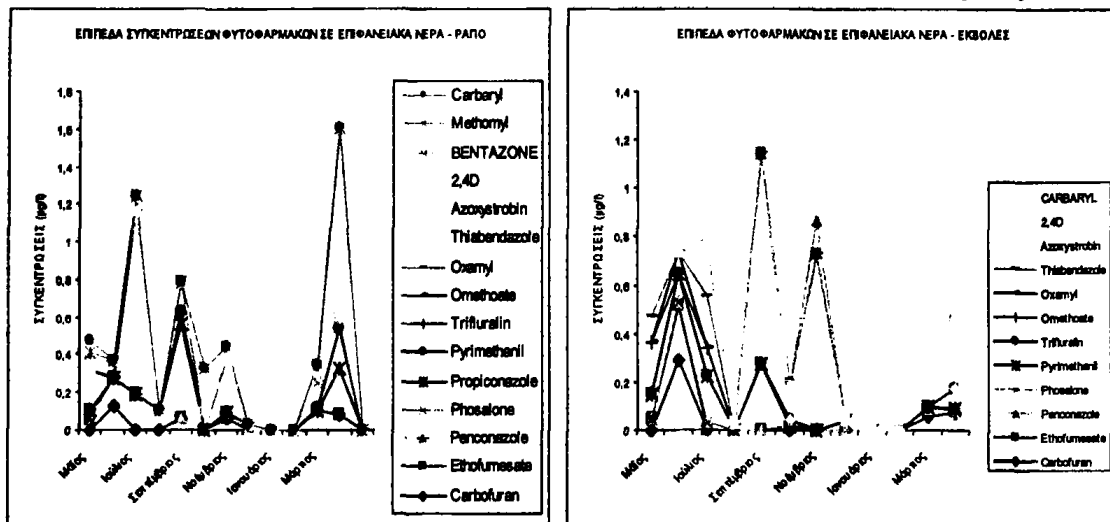
Ανάλογα αποτελέσματα βρέθηκαν και για το Folpet. Οι ανιχνεύσεις κυμάνθηκαν σε ποσοστά 9,1% και 5,4%, με τιμές κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, για την λίμνη Παμβώτιδα και τον Καλαμά αντίστοιχα.

Για το Imidacloprid, οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 0,040 έως 0,091 µg/l (16,7%) στην λίμνη Παμβώτιδα. Η μέγιστη συγκέντρωση ανιχνεύτηκε στην Καστρίτσα, τον Ιούλιο του 2007. Στον ποταμό Καλαμά οι ανιχνεύσεις ανήλθαν σε ποσοστό 8,3%, με την μέγιστη συγκέντρωση να παρουσιάζεται στην θέση Νεράιδα (0,091µg/l) τον Ιούνιο του 2006.



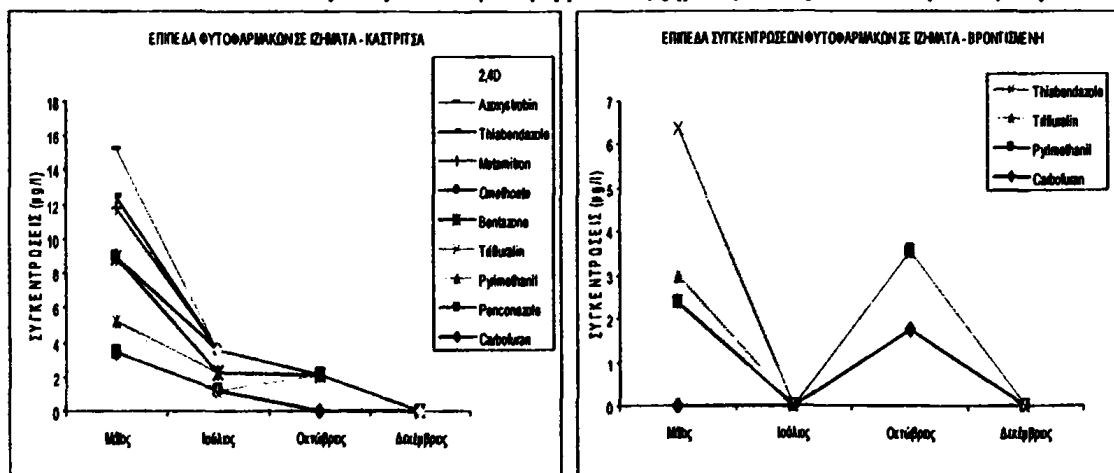
Το Isoprotruron δεν ανιχνεύτηκε στην Παμβώτιδα σε καμία περίπτωση. Στον ποταμό Καλαμά οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 0,041 – 0,048 µg/l, σε ποσοστό 4,2%. Η μέγιστη συγκέντρωση παρουσιάζεται στην θέση Βροντισμένη τον Οκτώβριο του 2006.

Εικόνα 19. Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων Ράγιο και Εκβολές.



Το Metamitron ανιχνεύτηκε σε ποσοστό 8,3% και συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης στην λίμνη Παμβώτιδα. Για τον Καλαμά, οι ανιχνεύσεις ανήλθαν στο 13,5% (0,266 – 0,44µg/l), με την μέγιστη συγκέντρωση να βρίσκεται στο Θεογέφυρο, τον Σεπτέμβριο του έτους 2006.

Εικόνα 20. Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (ιζήματα) Καστρίτσα και Βροντισμένη.

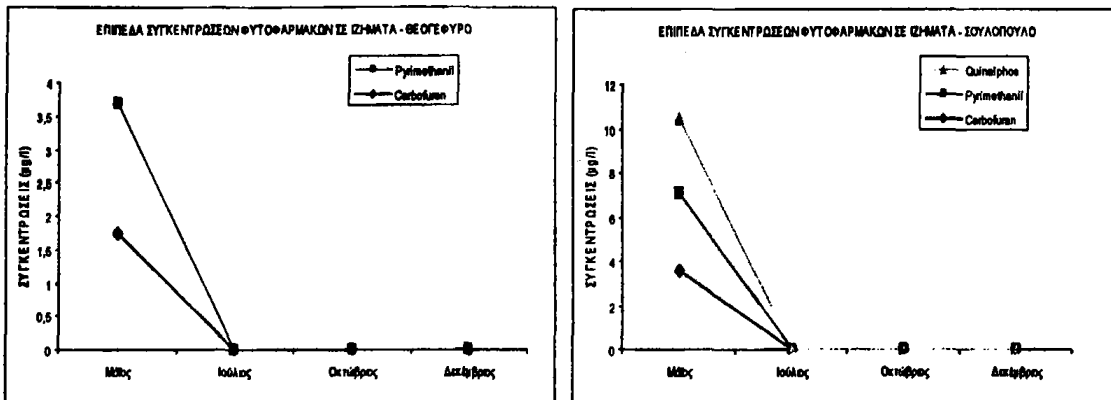


Για το Methomyl δεν υπήρξε ανίχνευση σε καμία περίπτωση στην λίμνη Παμβώτιδα. Στον Καλαμά, ανιχνεύτηκε σε ποσοστό 5,2%. Η μέγιστη συγκέντρωση βρέθηκε στο φράγμα Ράγιο τον Μάρτιο του 2007.



Για το Omethoate, οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν από 0,082 έως 0,091 µg/l (50%) στην λίμνη Παμβώτιδα. Η μέγιστη συγκέντρωση ανιχνεύτηκε στην Καστρίτσα τον Ιούλιο του 2006. Στον ποταμό Καλαμά οι ανιχνεύσεις ανήλθαν σε ποσοστό 51% (0,085 – 0,97 µg/l), με την μέγιστη συγκέντρωση να παρουσιάζεται στις θέσεις Σουλόπουλο και Ράγιο, τον Ιούλιο του 2006.

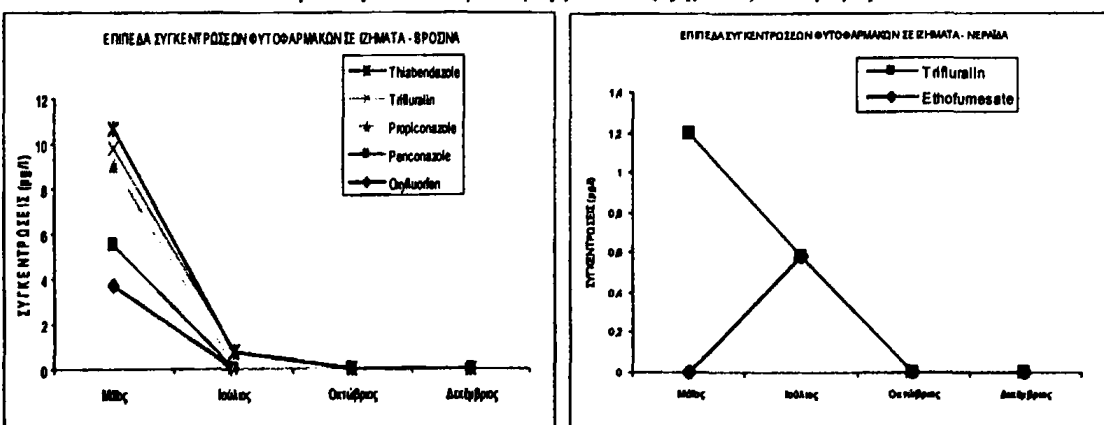
Εικόνα 21. Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (ιζήματα) Θεογέφυρο και Σουλόπουλο.



Το Oxamyl παρουσίασε ανιχνεύσεις σε ποσοστό 29,2% στην Παμβώτιδα και σε ποσοστό 13,1% στον ποταμό Καλαμά (0,051 – 0,141 µg/l). Η μέγιστη συγκέντρωση στην λίμνη Παμβώτιδα ήταν 0,18 µg/l και παρατηρήθηκε στην Καστρίτσα τον Μάρτιο του 2006. Η αντίστοιχη μέγιστη τιμή για τον ποταμό Καλαμά βρέθηκε στο Θεογέφυρο τον Απρίλιο του 2006.

Το Oxyfluorfen δεν ανιχνεύτηκε στην λίμνη Παμβώτιδα. Στον Καλαμά, συγκεντρώσεις του φυτοφαρμάκου βρέθηκαν σε ποσοστό 2,2% και ήταν κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης.

Εικόνα 22. Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (ιζήματα) Θεογέφυρο και Σουλόπουλο.



Το Penconazole ανιχνεύτηκε σε συγκεντρώσεις 0,022 µg/l – 0,030 µg/l στην λίμνη Παμβώτιδα, με ποσοστό 18,2%. Στον ποταμό Καλαμά οι συγκεντρώσεις (0,022



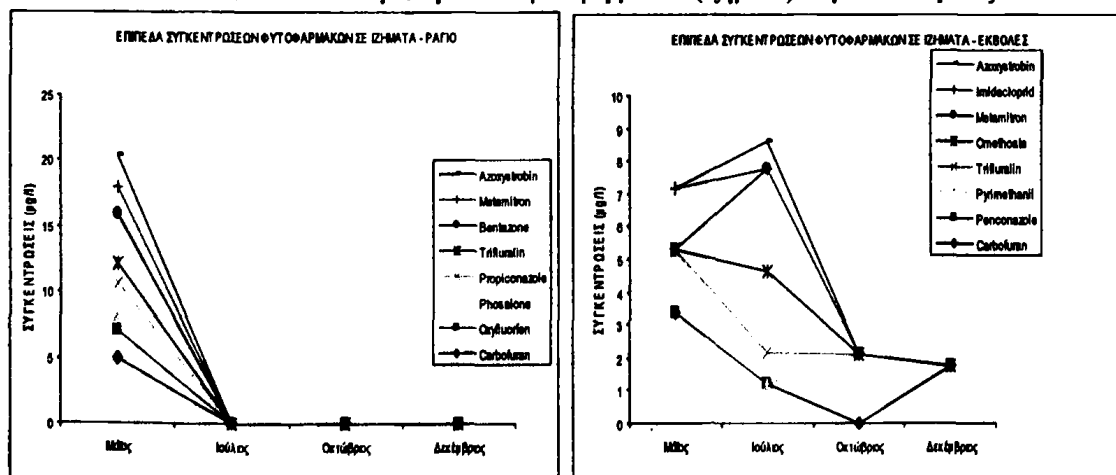
– 0,47 µg/l) βρέθηκαν σε ποσοστό 30,4%. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση στην λίμνη Παμβώτιδα, παρατηρήθηκε τον μήνα Απρίλιο του 2007 στο Πέραμα και η αντίστοιχη μέγιστη τιμή στον Καλαμά, παρατηρήθηκε τον προηγούμενο μήνα στο Σουλόπουλο.

Το Phosalone κυμάνθηκε σε συγκεντρώσεις 0,056 – 0,058 µg/l για την λίμνη Παμβώτιδα (18,2%) και 0,024 – 0,5 µg/l στον ποταμό Καλαμά (16,3%). Οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν τον Σεπτέμβριο του 2006 στο Πέραμα και στο Ράγιο αντίστοιχα.

Το Propiconazole δεν ανιχνεύτηκε στην λίμνη Παμβώτιδα. Στον ποταμό Καλαμά οι ανιχνεύσεις ανήλθαν σε ποσοστό 8,7%, με την μέγιστη συγκέντρωση να παρουσιάζεται στην θέση Παλιουρή (0,44 µg/l), τον Απρίλιο του 2006.

Το Pyrimethanil ανιχνεύτηκε σε συγκεντρώσεις 0,018 µg/l – 0,071 µg/l για την λίμνη Παμβώτιδα και 0,01 µg/l – 0,28 µg/l για τον ποταμό Καλαμά. Τα ποσοστά των ανιχνύσεων ήταν 18,2% και 34,8%, αντίστοιχα. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στο Πέραμα (Οκτώβριος 2006) και στο Θεογέφυρο (Μάρτιος 2007).

Εικόνα 23. Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (ιζήματα) Ράγιο και Εκβολές.



Το Quinalphos δεν ανιχνεύτηκε σε καμία περίπτωση ούτε στον ποταμό Καλαμά, ούτε στην λίμνη Παμβώτιδα. Το Thiabendazole ανιχνεύτηκε σε συγκεντρώσεις 0,111 – 0,55 µg/l για την λίμνη Παμβώτιδα, σε ποσοστό 29,2%. Στον ποταμό Καλαμά ανιχνεύθηκε σε ποσοστό 62,5% και σε συγκεντρώσεις 0,093 – 1,417 µg/l. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στην Καστρίτσα (Ιούλιος 2006) και στην Νεράιδα (Απρίλιος 2007).

Το Trifluralin παρουσίασε ανιχνεύσεις σε ποσοστό 22,7% στην λίμνη Παμβώτιδα και σε ποσοστό 23,9% (0,025 – 0,122 µg/l) στον ποταμό Καλαμά (0,025 – 0,164 µg/l). Η μέγιστη συγκέντρωση στην λίμνη Παμβώτιδα παρατηρήθηκε στο



Πέραμα, τον Ιούλιο του 2006. Η αντίστοιχη μέγιστη τιμή για τον ποταμό Καλαμά, παρατηρήθηκε στην θέση Παλιουρή τον Αύγουστο του 2006.

Γενικότερα, στην λίμνη Παμβώτιδα υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν για το Azoxystrobin, με το Omethoate και το Carbofuran να ακολουθούν. Στον ποταμό Καλαμά, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις αποδίδονται στο Thiabendazole, με το Omethoate και το Carbofuran να βρίσκονται στην δεύτερη και την τρίτη θέση.

Οι υψηλότερες τιμές ανιχνεύθηκαν κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι και διήρκεσαν έως τον Οκτώβριο. Το φαινόμενο αποδίδεται στο γεγονός ότι κατά την συγκεκριμένη περίοδο εφαρμόζονται συστηματικά τα φυτοφάρμακα, ενώ παρατηρείται και μείωση των βροχοπτώσεων στην περιοχή μελέτης. Επιπλέον, δεν παρατηρήθηκε κανένα πρότυπο ολοκλήρωσης από τις πηγές στις εκβολές αλλά ούτε και σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ των σταθμών.

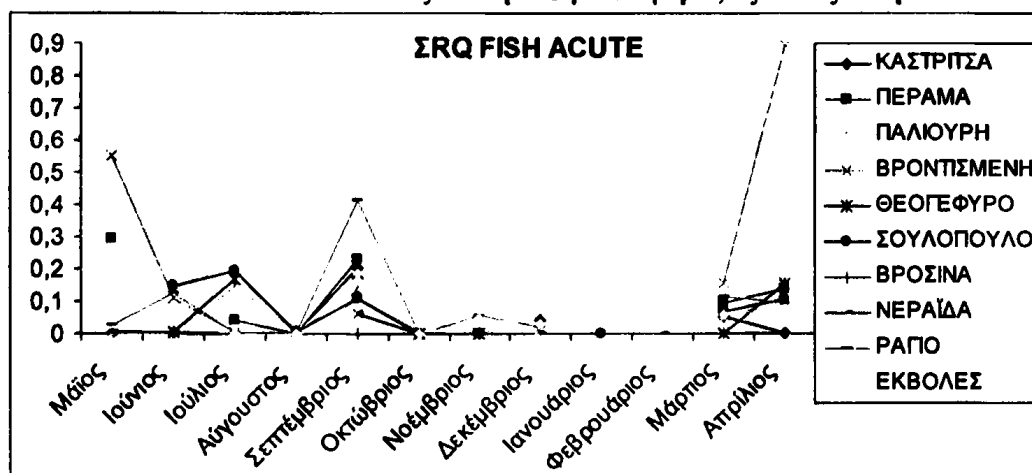


Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου σε επιφανειακά νερά του ποταμού Καλαμά με την μέθοδο της τοξικής μονάδας, για οξεία τοξικότητα

Ο υπολογισμός του κινδύνου πραγματοποιήθηκε για τους οργανισμούς που επιλέχθηκαν, σύμφωνα με την μεθοδολογία που έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Για την εξαγωγή του συνολικού κινδύνου χρησιμοποιήθηκαν οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων σε μηνιαία βάση, από το σύνολο των σταθμών δειγματοληψίας. Οι τιμές κινδύνου που αναφέρονται στην συνέχεια είναι οι τιμές του πηλίκου τοξικότητας, όπως υπολογίστηκαν σύμφωνα με την βιβλιογραφία και αναφέρονται στο κεφάλαιο 3. Στο ίδιο κεφάλαιο αναφέρονται και τα επίπεδα κινδύνου.

Στο γράφημα που ακολουθεί (εικόνα 24) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το σύνολο των ειδών των ψαριών που μελετήθηκαν. Οι αναλυτικοί πίνακες παρουσιάζονται στο παράρτημα 2.

Εικόνα 164. Συνολικό Τοξικό Πηλίκο για τα ψάρια, οξεία τοξικότητα



Για τον σταθμό Καστρίτσα, μέγιστο ποσοστό κινδύνου για τα ψάρια παρουσίασε το Carbofuran, τον μήνα Σεπτέμβριο 2006, με τιμή 0,2038. Ο κίνδυνος χαρακτηρίζεται ως υψηλός. Στον συνολικό κίνδυνο, ο ίδιος μήνας παρουσιάζει τα υψηλότερα ποσοστά, με τον Δεκέμβριο και τον Μάρτιο 2007 να ακολουθούν με μέτρια ποσοστά κινδύνου (0,039 και 0,054 αντίστοιχα). Οι υπόλοιποι μήνες κυμάνθηκαν σε ποσοστά χαμηλού έως αμελητέου κινδύνου.

Για το Πέραμα μέγιστο κίνδυνο μεμονωμένου φυτοφαρμάκου παρουσίαζε το Carbofuran, με τιμή 0,2969, τον Μάιο του 2006. Ο κίνδυνος αυτός χαρακτηρίζεται ως υψηλός, εφόσον η τιμή του πηλίκου τοξικότητας ξεπερνά την τιμή 0,1, όπως



ορίστηκαν τα επίπεδα κινδύνου στο κεφάλαιο 3. Στα συνολικά ποσοστά κινδύνου, ο ίδιος μήνας παρουσίασε την μέγιστη τιμή, με τον Σεπτέμβριο 2006 (0,233) και τον Απρίλιο του 2007 να ακολουθούν (0,138). Οι μήνες Οκτώβριος 2006 και Δεκέμβριος – Φεβρουάριος παρουσίασαν μηδενική ανίχνευση φυτοφαρμάκων, ενώ ο Νοέμβριος 2006 και ο Μάρτιος 2007 εμφάνισαν αμελητέα ποσοστά κινδύνου.

Στον σταθμό Παλιουρή το Carbofuran εμφάνισε μέγιστο με τιμή 0,136 (υψηλός κίνδυνος), τον Σεπτέμβριο 2006. Για τα συνολικά ποσοστά εκτός από τον μήνα αυτό (0,137), υψηλό κίνδυνο (σύμφωνα με τα επίπεδα που ορίστηκαν στο κεφάλαιο 3) εμφάνισε και ο Ιούλιος του ίδιου έτους (0,146). Μέτριος κίνδυνος παρουσιάστηκε τους μήνες Δεκέμβριος 2006 (0,017), Μάρτιος 2007 (0,056) και Απρίλιος 2006 (0,088). Οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν αμελητέες τιμές.

Στην Βροντισμένη μέγιστο κίνδυνο για τα ψάρια παρουσίασε το ίδιο φυτοφάρμακο, με τιμή 0,495 (υψηλός κίνδυνος) τον μήνα Μάιο 2006. Στα συνολικά ποσοστά ο μήνας αυτός παρουσίασε τιμή 0,554, ενώ ακολούθησε ο Ιούνιος 2006 με 0,11 και ο Μάρτιος 2007 με 0,15. Οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν τιμές που κυμάνθηκαν από αμελητέες έως μηδενικές.

Στο Θεογέφυρο υψηλότερη τιμή παρουσίασε το Phosalone (0,1905 – υψηλός κίνδυνος) τον Σεπτέμβριο 2006. Για το σύνολο των φυτοφαρμάκων υψηλός κίνδυνος παρουσιάστηκε τους μήνες Σεπτέμβριος 2006 (0,191), Ιούλιος 2006 (0,168) και Απρίλιος 2007 (0,154). Οι υπόλοιποι μήνες δεν παρουσίασαν κίνδυνο για τα ψάρια.

Ο σταθμός Σουλόπουλο εμφάνισε μέγιστο κίνδυνο ενός φυτοφαρμάκου για το Carbofuran, με τιμή 0,196 (υψηλός κίνδυνος) τον Ιούλιο 2006. Γενικότερα, υψηλές τιμές για το σύνολο των φυτοφαρμάκων παρουσίασαν οι μήνες Ιούνιος 2006 (0,146), Ιούλιος 2006 (0,197), που είναι και το συνολικό μέγιστο, Σεπτέμβριος 2006 (0,11) και Απρίλιος 2007 (0,1). Για τους υπόλοιπους μήνες τα επίπεδα κινδύνου δεν ήταν σημαντικά.

Ο σταθμός Βροσίνα εμφάνισε μέγιστη τιμή κινδύνου για μεμονωμένο φυτοφάρμακο τον μήνα Ιούλιο 2006 με τιμή 0,199 για το Carbofuran. Στον κίνδυνο που προκύπτει από το σύνολο των φυτοφαρμάκων επίσης υψηλές τιμές εμφάνισε ο Αύγουστος του ίδιου έτους (0,175) και ο Απρίλιος του 2007, με τιμή 0,209 (συνολικό μέγιστο). Οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν τιμές που κυμάνθηκαν από αμελητέες έως μηδενικές.

Ο σταθμός Νεράιδα παρουσίασε μέγιστο μεμονωμένου φυτοφαρμάκου από το Carbofuran. Το ποσοστό του κινδύνου ήταν 0,065, που χαρακτηρίζεται ως μέτριος



και βρέθηκε τον Σεπτέμβριο 2006. Για τα συνολικά ποσοστά, οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν κίνδυνο χαμηλό ή αμελητέο για τα ψάρια.

Ο σταθμός Ράγιο παρουσίασε μέγιστη τιμή κινδύνου εξετάζοντας μεμονωμένα τα φυτοφάρμακα, από το Phosalone, με τιμή 0,352 (Σεπτέμβριος 2006). Στις συνολικές τιμές υψηλότερο κίνδυνο παρουσίασε ο ίδιος μήνας (0,417). Υψηλές τιμές παρουσίασε επίσης ο Ιούνιος 2006 (0,128) αλλά και ο Μάρτιος 2007 (0,115).

Για τις Εκβολές μέγιστος κίνδυνος ενός φυτοφαρμάκου παρουσιάστηκε από το Carbofuran, τον Ιούνιο του 2006, με τιμή 0,287. Για τα συνολικά ποσοστά, ο ίδιος μήνας παρουσίασε μέγιστο με τιμή 0,292, με τον Σεπτέμβριο του ίδιου έτους να ακολουθεί με τιμή 0,19. Οι περισσότεροι από τους υπόλοιπους μήνες παρουσίασαν μέτριο ή χαμηλό κίνδυνο.

Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 7) παρουσιάζονται τα μεμονωμένα μέγιστα για κάθε φυτοφάρμακο, όπως επίσης και η περίοδος που εμφανίστηκαν. Είναι εμφανές ότι εκτός από το Carbofuran και το Phosalone, τα υπόλοιπα φυτοφάρμακα παρουσιάζουν χαμηλές τιμές κινδύνου. Σε ότι αφορά την περίοδο εμφάνισης παρουσιάζεται διασπορά, ενώ από τους σταθμούς δειγματοληψίας ξεχωρίζει το Ράγιο.

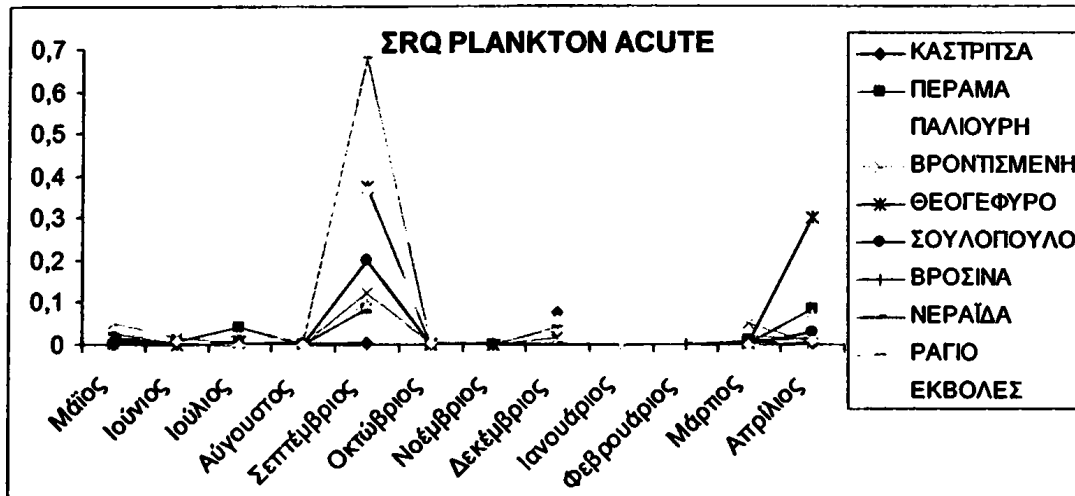
Πίνακας 7. Μέγιστες τιμές ηλικίου τοξικότητας για τα ψάρια ανά φυτοφάρμακο.

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	ΤΙΜΗ ΠΗΛΙΚΟΥ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ	ΜΗΝΑΣ	ΣΤΑΘΜΟΣ
Carbofuran	0,495	Μάιος 2006	Βροντισμένη
Ethofumesate	$7,43 * 10^{-5}$	Ιούλιος 2006	Παλιουρή
Penconazole	$8,89 * 10^{-5}$	Δεκέμβριος 2006	Καστρίτσα
Phosalone	0,352	Σεπτέμβριος 2006	Ράγιο
Trifluralin	0,0033	Μάρτιος 2007	Ράγιο
Omethoate	0,0001	Ιούλιος 2006	Καστρίτσα
Oxamyl	$5,75 * 10^{-5}$	Μάρτιος 2007	Καστρίτσα
Thiabendazole	0,000804	Δεκέμβριος 2006	Νεράιδα
Azoxystrobin	0,000689	Ιούλιος 2006	Θεογέφυρο
2,4 D	0,000867	Οκτώβριος 2006	Ράγιο
Carbaryl	0,072	Μάιος 2006	Ράγιο
Metamitron	$2,31 * 10^{-6}$	Σεπτέμβριος 2006	Θεογέφυρο
Bentazone	$5,62 * 10^{-5}$	Μάιος 2006	Ράγιο
Methomyl	0,0033	Μάρτιος 2007	Ράγιο



Στο γράφημα που ακολουθεί (εικόνα 25) παρουσιάζονται τα ποσοστά κινδύνου από οξεία τοξικότητα για πλαγκτονικούς οργανισμούς, σε κάθε σταθμό δειγματοληψίας. Οι αναλυτικοί πίνακες παρουσιάζονται στο παράρτημα 2.

Εικόνα 175. Συνολικό Τοξικό Πηλίκιο για το πλαγκτόν, οξεία τοξικότητα



Για τον σταθμό Καστρίτσα μέγιστος κίνδυνος παρατηρώντας τα φυτοφάρμακα ξεχωριστά, παρουσιάστηκε από το Phosalone τον Δεκέμβριο 2006. Η τιμή ήταν 0,076 και χαρακτηρίζεται ως μέτριος κίνδυνος ($0,01 < \text{πηλίκιο τοξικότητας} < 0,1$). Στα ποσοστά από το σύνολο των φυτοφαρμάκων εκτός από τον Δεκέμβριο, οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν χαμηλές ή αμελητέες τιμές.

Για τον σταθμό Πέραμα, μέγιστος κίνδυνος μελετώντας τα φυτοφάρμακα ξεχωριστά παρουσιάστηκε από το Phosalone, τον Σεπτέμβριο 2006 (0,078 – μέτριος κίνδυνος). Στα συνολικά ποσοστά, υψηλότερη τιμή παρουσίασε ο ίδιος μήνας (0,084), με τον Απρίλιο 2007 να ακολουθεί (0,082) και τον Ιούνιο 2006 με 0,073. Οι υπόλοιποι μήνες παρουσιάζουν αμελητέες τιμές.

Στο σταθμό Παλιουρή μέγιστο παρουσίασε το ίδιο φυτοφάρμακο σε ποσοστό 0,094. Για τον κίνδυνο από το σύνολο των φυτοφαρμάκων οι περισσότεροι μήνες παρουσιάζουν μέτριες τιμές, εκτός από τον Φεβρουάριο 2007 που δεν ανιχνεύτηκε κανένα φυτοφάρμακο και από τον Ιανουάριο 2007, ο οποίος παρουσιάζει αμελητέες τιμές.

Ο σταθμός Βροντισμένη παρουσίασε μέγιστο από το Phosalone με τιμή 0,121 (Σεπτέμβριος 2006), που χαρακτηρίζεται ως υψηλός κίνδυνος (πηλίκιο τοξικότητας ή $RQ > 0,1$). Στα γενικά σύνολα εκτός από τον Σεπτέμβριο 2006, οι μήνες Μάιος '06, Ιούνιος '06 και Δεκέμβριος '06 παρουσίασαν μέτριο κίνδυνο και ο υπόλοιποι από χαμηλό έως μηδενικό.



Ο σταθμός Θεογέφυρο παρουσίασε μέγιστο από ένα φυτοφάρμακο (Phosalone) τον ίδιο μήνα με την Βροντισμένη, με τιμή 0,365. Στα γενικά σύνολα, υψηλό κίνδυνο παρουσίασε και ο Απρίλιος 2007, με τιμή 0,3. Οι υπόλοιποι μήνες εμφάνισαν χαμηλό ή αμελητέο κίνδυνο.

Στο Σουλόπουλο μέγιστο εμφάνισε ο Σεπτέμβριος 2006, από το Phosalone, με τιμή 0,175. Στα γενικά σύνολα ο ίδιος μήνας παρουσίασε τιμή 0,197, ενώ οι υπόλοιποι παρουσίασαν αμελητέες τιμές.

Στην Βροσίνα εμφάνισε μέγιστο το ίδιο φυτοφάρμακο (Phosalone) τον μήνα Δεκέμβριο 2006, με τιμή πηλίκου τοξικότητας 0,07. Για το σύνολο των φυτοφαρμάκων, ο Δεκέμβριος '06 και ο Απρίλιος 2007 (0,018) παρουσίασαν μέτριο κίνδυνο, ενώ οι άλλοι μήνες αμελητέο.

Στο Ράγιο μέγιστος κίνδυνος παρατηρώντας ξεχωριστά τα φυτοφάρμακα παρουσιάστηκε από το Phosalone, με τιμή 0,676 τον μήνα Σεπτέμβριο 2006. Στις συνολικές τιμές υψηλότερο κίνδυνο παρουσίασε ο ίδιος μήνας (0,677). Μέτριες τιμές παρουσίασε ο Δεκέμβριος 2006, ο Απρίλιος 2007 αλλά και ο Μάρτιος 2007. Οι υπόλοιποι μήνες εμφάνισαν χαμηλές ή μηδενικές τιμές.

Ο σταθμός Νεράιδα παρουσίασε μέγιστο φυτοφαρμάκου από το Trifluralin. Το ποσοστό του κινδύνου ήταν 0,0073 που χαρακτηρίζεται ως χαμηλός (R.Q. < 0,001) και βρέθηκε τον Μάρτιο 2007. Για τα συνολικά ποσοστά, ο Μάιος 2006 παρουσίασε τιμή κινδύνου 0,015 και οι υπόλοιποι μήνες εμφάνισαν κίνδυνο χαμηλό ή αμελητέο για τους πλαγκτονικούς οργανισμούς.

Για τις Εκβολές μέγιστος κίνδυνος παρουσιάστηκε από το Phosalone, τον Σεπτέμβριο του 2006, με τιμή 0,365. Για τα συνολικά ποσοστά, ο ίδιος μήνας παρουσίασε μέγιστο, με τους μήνες Μάιο, Νοέμβριο και Δεκέμβριο του ίδιου έτους να ακολουθεί με τιμές που κατατάσσονται σε μέτριο κίνδυνο. Οι περισσότεροι από τους υπόλοιπους μήνες παρουσίασαν αμελητέο ή χαμηλό κίνδυνο.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μέγιστα για κάθε φυτοφάρμακο, όπως επίσης και η περίοδος που εμφανίστηκαν. Είναι εμφανές ότι εκτός από το Phosalone, τα υπόλοιπα φυτοφάρμακα παρουσιάζουν χαμηλές τιμές κινδύνου. Σε ότι αφορά την περίοδο εμφάνισης παρουσιάζεται διασπορά, ενώ από τους σταθμούς δειγματοληψίας ξεχωρίζει το Ράγιο.



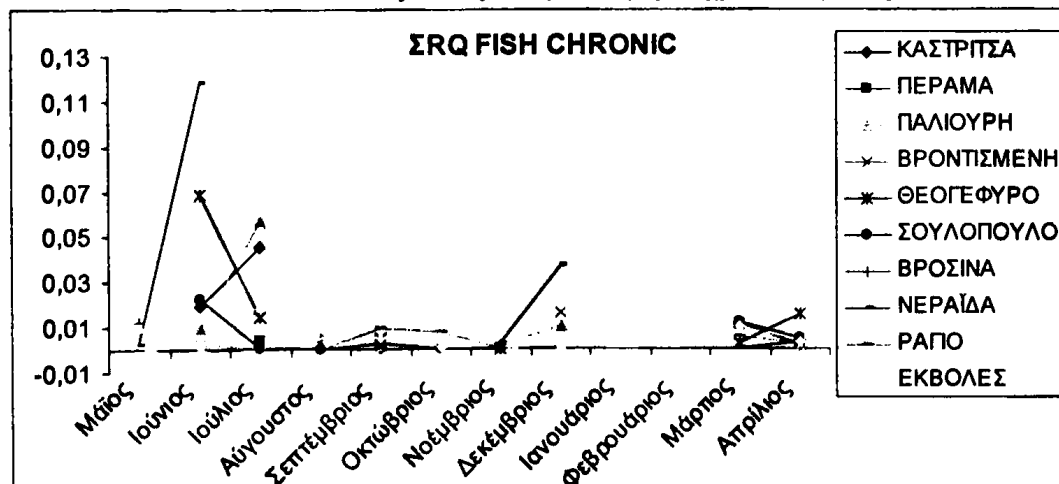
Πίνακας 8. Μέγιστες τιμές πηλίκου τοξικότητας για το πλαγκτόν ανά φυτοφάρμακο.

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	ΤΙΜΗ	ΜΗΝΑΣ	ΣΤΑΘΜΟΣ
Carbofuran	0,07363	Ιούνιος 2006	Πέραμα
Ethofumesate	0,0003	Μάιος 2006	Βροσίνα
Penconazole	0,0007	Ιούνιος 2006	Νεράιδα
Phosalone	0,676	Σεπτέμβριος 2006	Ράγιο
Trifluralin	0,0172	Μάρτιος 2007	Ράγιο
Omethoate	0,0233	Μάιος 2006	Παλιουρή
Oxamyl	0,00064	Μάρτιος 2007	Βροσίνα
Thiabendazole	0,001972	Ιούλιος 2006	Παλιουρή
Azoxystrobin	0,000583	Σεπτέμβριος 2006	Πέραμα
2,4 D	0,00799	Απρίλιος 2006	Παλιουρή
Carbaryl	0,0631	Μάιος 2006	Εκβολές
Metamitron	0,011	Σεπτέμβριος 2006	Θεογέφυρο
Bentazone	$5,62 * 10^{-5}$	Μάιος 2006	Ράγιο
Methomyl	0,00242	Απρίλιος 2007	Ράγιο
Isoproturon	0,00315	Μάιος 2006	Νεράιδα

Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου σε επιφανειακά νερά του ποταμού Καλαμά με την μέθοδο της τοξικής μονάδας, σε επίπεδο χρόνιας τοξικότητας

Στο γράφημα που ακολουθεί (εικόνα 26) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το σύνολο των ειδών των ψαριών που μελετήθηκαν. Οι αναλυτικοί πίνακες παρουσιάζονται στο παράρτημα 2.

Εικόνα 186. Συνολικό Τοξικό Πηλίκο για τα ψάρια, χρόνια τοξικότητα



Για τον σταθμό Καστρίτσα, μέγιστο ποσοστό κινδύνου για τα ψάρια παρουσίασε το Carbofuran, τον μήνα Σεπτέμβριο 2006, με τιμή 0,2038 (υψηλός κίνδυνος). Στον συνολικό ποσοστό, ο ίδιος μήνας παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές, με τον Ιανουάριο και τον Μάρτιο 2007 να ακολουθούν με μέτρια ποσοστά κινδύνου. Οι υπόλοιποι μήνες κυμάνθηκαν σε ποσοστά χαμηλού έως αμελητέου κινδύνου.

Για το Πέραμα μέγιστο κίνδυνο παρουσίαζε το Thiabendazole, με τιμή 0,0105, τον μήνα Μάρτιο του 2006. Ο κίνδυνος αυτός χαρακτηρίζεται ως μέτριος. Στα συνολικά ποσοστά κινδύνου, ο ίδιος μήνας παρουσίασε την μέγιστη τιμή, με τον Ιούλιο 2006 (0,0041) να ακολουθεί. Οι υπόλοιποι μήνες εμφάνισαν αμελητέα ή χαμηλά ποσοστά κινδύνου.

Στον σταθμό Παλιουρή το Azoxystrobin εμφάνισε μέγιστο με τιμή 0,049 (μέτριος κίνδυνος), τον Ιούλιο 2006. Για τα συνολικά ποσοστά εκτός από τον μήνα αυτό (0,057), μέτριο κίνδυνο εμφάνισε και ο Μάρτιος του επόμενου έτους (0,0108). Οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν αμελητέες τιμές.

Στην Βροντισμένη μέγιστο κίνδυνο για το σύνολο των ψαριών παρουσίασε το ίδιο φυτοφάρμακο, με τιμή 0,0165 (μέτριος κίνδυνος) τον μήνα Δεκέμβριο 2006. Στα συνολικά ποσοστά ο μήνας αυτός παρουσίασε μέγιστο, ενώ ακολούθησε ο Μάρτιος 2007 με 0,0109. Οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν τιμές που κυμάνθηκαν από αμελητέες έως μηδενικές.

Στο Θεογέφυρο υψηλότερη τιμή παρουσίασε το Thiabendazole (0,06 – μέτριος κίνδυνος), τον Ιούνιο 2006. Για το σύνολο των φυτοφαρμάκων, μέτριος κίνδυνος παρουσιάστηκε επίσης τους μήνες Ιούλιος 2006 (0,014) και Απρίλιος 2007 (0,015). Οι υπόλοιποι μήνες δεν παρουσίασαν κίνδυνο.

Ο σταθμός Σουλόπουλο εμφάνισε μέγιστο κίνδυνο από το Thiabendazole, με τιμή 0,021 (R.Q. > 0,01 - μέτριος κίνδυνος) τον Ιούνιο 2006. Γενικότερα, υψηλές τιμές για το σύνολο των φυτοφαρμάκων παρουσίασαν οι μήνες Ιούνιος 2006 (0,022) και Μάρτιος 2007 (0,011). Για τους υπόλοιπους μήνες τα επίπεδα κινδύνου δεν παρουσίασαν ενδιαφέρον.

Ο σταθμός Βροσίνα εμφάνισε μέγιστη τιμή κινδύνου για μεμονωμένο φυτοφάρμακο τον μήνα Ιούνιο 2006 με τιμή 0,0116 για το Thiabendazole. Στον κίνδυνο που προκύπτει από το σύνολο των φυτοφαρμάκων οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν τιμές που κυμάνθηκαν από αμελητέες έως μηδενικές.

Ο σταθμός Νεράιδα παρουσίασε μέγιστο εξαιτίας του ίδιου φυτοφαρμάκου με τον προηγούμενο σταθμό, τον ίδιο μήνα, με τιμή 0,118 που χαρακτηρίζεται ως



Για τον σταθμό Καστρίτσα, μέγιστο ποσοστό κινδύνου για τα ψάρια παρουσίασε το Carbofuran, τον μήνα Σεπτέμβριο 2006, με τιμή 0,2038 (υψηλός κίνδυνος) . Στον συνολικό ποσοστό, ο ίδιος μήνας παρουσιάζει τις υψηλότερες τιμές, με τον Ιανουάριο και τον Μάρτιο 2007 να ακολουθούν με μέτρια ποσοστά κινδύνου. Οι υπόλοιποι μήνες κυμάνθηκαν σε ποσοστά χαμηλού έως αμελητέου κινδύνου.

Για το Πέραμα μέγιστο κίνδυνο παρουσίαζε το Thiabendazole, με τιμή 0,0105, τον μήνα Μάρτιο του 2006. Ο κίνδυνος αυτός χαρακτηρίζεται ως μέτριος. Στα συνολικά ποσοστά κινδύνου, ο ίδιος μήνας παρουσίασε την μέγιστη τιμή, με τον Ιούλιο 2006 (0,0041) να ακολουθεί. Οι υπόλοιποι μήνες εμφάνισαν αμελητέα ή χαμηλά ποσοστά κινδύνου.

Στον σταθμό Παλιουρή το Azoxystrobin εμφάνισε μέγιστο με τιμή 0,049 (μέτριος κίνδυνος), τον Ιούλιο 2006. Για τα συνολικά ποσοστά εκτός από τον μήνα αυτό (0,057), μέτριο κίνδυνο εμφάνισε και ο Μάρτιος του επόμενου έτους (0,0108). Οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν αμελητέες τιμές.

Στην Βροντισμένη μέγιστο κίνδυνο για το σύνολο των ψαριών παρουσίασε το ίδιο φυτοφάρμακο, με τιμή 0,0165 (μέτριος κίνδυνος) τον μήνα Δεκέμβριο 2006. Στα συνολικά ποσοστά ο μήνας αυτός παρουσίασε μέγιστο, ενώ ακολούθησε ο Μάρτιος 2007 με 0,0109. Οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν τιμές που κυμάνθηκαν από αμελητέες έως μηδενικές.

Στο Θεογέφυρο υψηλότερη τιμή παρουσίασε το Thiabendazole (0,06 – μέτριος κίνδυνος), τον Ιούνιο 2006. Για το σύνολο των φυτοφαρμάκων, μέτριος κίνδυνος παρουσιάστηκε επίσης τους μήνες Ιούλιος 2006 (0,014) και Απρίλιος 2007 (0,015). Οι υπόλοιποι μήνες δεν παρουσίασαν κίνδυνο.

Ο σταθμός Σουλόπουλο εμφάνισε μέγιστο κίνδυνο από το Thiabendazole, με τιμή 0,021 (R.Q. > 0,01 - μέτριος κίνδυνος) τον Ιούνιο 2006. Γενικότερα, υψηλές τιμές για το σύνολο των φυτοφαρμάκων παρουσίασαν οι μήνες Ιούνιος 2006 (0,022) και Μάρτιος 2007 (0,011). Για τους υπόλοιπους μήνες τα επίπεδα κινδύνου δεν παρουσίασαν ενδιαφέρον.

Ο σταθμός Βροσίνα εμφάνισε μέγιστη τιμή κινδύνου για μεμονωμένο φυτοφάρμακο τον μήνα Ιούνιο 2006 με τιμή 0,0116 για το Thiabendazole. Στον κίνδυνο που προκύπτει από το σύνολο των φυτοφαρμάκων οι υπόλοιποι μήνες παρουσίασαν τιμές που κυμάνθηκαν από αμελητέες έως μηδενικές.

Ο σταθμός Νεράιδα παρουσίασε μέγιστο εξαιτίας του ίδιου φυτοφαρμάκου με τον προηγούμενο σταθμό, τον ίδιο μήνα, με τιμή 0,118 που χαρακτηρίζεται ως



υψηλός. Για τα συνολικά ποσοστά, οι υπόλοιποι μήνες εμφάνισαν κίνδυνο χαμηλό ή μέτριο.

Στον σταθμό Ράγιο μέγιστο κίνδυνο παρουσίασε το Phosalone, με τιμή 0,0089 (Σεπτέμβριος 2006). Στις συνολικές τιμές, υψηλότερο κίνδυνο παρουσίασε ο ίδιος μήνας (0,0092). Υψηλές τιμές παρουσίασε επίσης ο Οκτώβριος 2006 (0,0077).

Για τις Εκβολές μέγιστος κίνδυνος παρουσιάστηκε από το Thiabendazole, τον Νοέμβριο του 2006, με τιμή 0,06. Για τα συνολικά ποσοστά, ο ίδιος μήνας παρουσίασε μέγιστο, με τον Ιούλιο του ίδιου έτους να ακολουθεί με τιμή 0,017 και τον Μάρτιο 2007 (0,01). Οι περισσότεροι από τους υπόλοιπους μήνες παρουσίασαν αμελητέο κίνδυνο.

Στον πίνακα 9 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μεμονωμένα μέγιστα για κάθε φυτοφάρμακο, όπως επίσης και η περίοδος που εμφανίστηκαν. Είναι εμφανές ότι τα Azoxystrobin, Carbaryl και Thiabendazole εμφανίζουν τα υψηλότερα ποσοστά κινδύνου. Σε ότι αφορά την περίοδο εμφάνισης επικρατούν οι θερινοί μήνες, ενώ από τους σταθμούς δειγματοληψίας δεν ξεχωρίζει κάποιος.

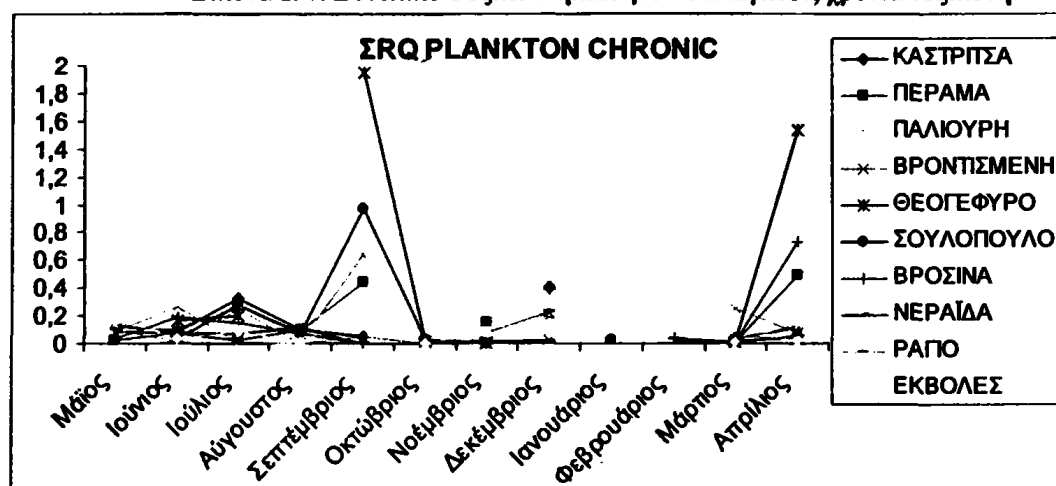
Πίνακας 9. Μέγιστες τιμές ηλικίου τοξικότητας ανά φυτοφάρμακο, για τα ψάρια.

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	ΤΙΜΗ	ΜΗΝΑΣ	ΣΤΑΘΜΟΣ
Carbofuran	0,00145	Ιούνιος 2006	Εκβολές
Ethofumesate	0,0026	Ιούλιος 2006	Θεογέφυρο
Penconazole	0,001	Δεκέμβριος 2006	Καστρίτσα
Phosalone	0,0089	Σεπτέμβριος 2006	Ράγιο
Trifluralin	0,0046	Μάρτιος 2007	Ράγιο
Omethoate	0,0054	Αύγουστος 2006	Παλιουρή
Thiabendazole	0,068	Ιούνιος 2006	Θεογέφυρο
Azoxystrobin	0,049	Ιούλιος 2006	Παλιουρή
Carbaryl	0,072	Μάιος 2006	Ράγιο
Metamitron	0,000062	Σεπτέμβριος 2006	Θεογέφυρο
Isoproturon	0,000041	Μάιος 2006	Νεράιδα

Στο γράφημα της εικόνας 27 παρουσιάζονται οι μηνιαίες τιμές κινδύνου χρόνιας τοξικότητας όπως αυτές προκύπτουν για κάθε σταθμό δειγματοληψίας. Κατά αντιστοιχία με τα προηγούμενα, οι αναλυτικοί πίνακες παρουσιάζονται στο παράρτημα 2.



Εικόνα 197. Συνολικό Τοξικό Πηλίκιο για το πλαγκτόν, χρόνια τοξικότητα



Για την Καστρίτσα μέγιστος κίνδυνος παρουσιάστηκε από το Phosalone, τον μήνα Δεκέμβριο 2006. Η τιμή ήταν 0,4 και χαρακτηρίζεται ως υψηλός κίνδυνος ($R.Q. > 0,1$). Στα ποσοστά από το σύνολο των φυτοφαρμάκων, εκτός από τον Δεκέμβριο, οι μήνες Ιούλιος '06 (0,32), Απρίλιος '07 (0,11) και Μάιος '06 (0,12) παρουσίασαν επίσης υψηλές τιμές κινδύνου.

Για τον σταθμό Πέραμα, μέγιστος κίνδυνος παρουσιάστηκε από το Phosalone, τον Σεπτέμβριο 2006 (0,41 – υψηλός κίνδυνος). Στα συνολικά ποσοστά, υψηλότερη τιμή παρουσίασε ο Απρίλιος '07 (0,48), με τον Σεπτέμβριο 2006 να ακολουθεί (0,44) και τον Νοέμβριο '06 (0,153) και τον Μάιο 2006 με 0,12 να βρίσκονται στο τέλος. Οι υπόλοιποι μήνες παρουσιάζουν χαμηλότερες τιμές.

Στο σταθμό Παλιουρή μέγιστο παρουσίασε το ίδιο φυτοφάρμακο με τιμή τοξικού πηλίκου 0,5. Για τον κίνδυνο από το σύνολο των φυτοφαρμάκων οι περισσότεροι μήνες παρουσιάζουν υψηλές τιμές.

Ο σταθμός Βροντισμένη παρουσίασε μέγιστο από το Phosalone, με τιμή 0,64 (Σεπτέμβριος 2006), που χαρακτηρίζεται ως υψηλός κίνδυνος. Στα γενικά σύνολα εκτός από τον Σεπτέμβριο 2006, οι μήνες Ιούνιος '06 και Μάρτιος '07 παρουσίασαν επίσης υψηλό κίνδυνο ενώ οι υπόλοιποι από μέτριο έως μηδενικό.

Ο σταθμός Θεογέφυρο παρουσίασε μέγιστο (Phosalone) τον ίδιο μήνα με την Βροντισμένη, με τιμή 1,9, που είναι το υψηλότερο ποσοστό, το οποίο βρέθηκε στο σύνολο της μελέτης. Στα γενικά σύνολα, υψηλό κίνδυνο παρουσίασε και ο μήνας Απρίλιος 2007, με τιμή 1,5. Οι υπόλοιποι μήνες εμφάνισαν υψηλό ή μηδενικό κίνδυνο.



Στο Σουλόπουλο μέγιστο εμφανίστηκε τον Σεπτέμβριο 2006, από το Phosalone, με τιμή 0,92. Στα γενικά σύνολα ο ίδιος μήνας παρουσίασε μέγιστο καθώς και ο Ιούλιος '06 με τιμή 0,27, ενώ οι υπόλοιποι παρουσίασαν χαμηλές ή αμελητέες τιμές.

Στην Βροσίνα εμφανίστηκε μέγιστο από το ίδιο φυτοφάρμακο (Phosalone) τον Απρίλιο 2007, με τιμή 0,7. Για το σύνολο των φυτοφαρμάκων οι περισσότεροι μήνες παρουσίασαν επίσης υψηλό κίνδυνο.

Ο σταθμός Νεράιδα παρουσίασε μέγιστη τιμή μελετώντας τα φυτοφάρμακα ξεχωριστά από το Omethoate. Το ποσοστό του κινδύνου ήταν 0,1 που χαρακτηρίζεται ως υψηλός και βρέθηκε τον Αύγουστο 2006. Για τα συνολικά ποσοστά, ο Μάιος 2006 παρουσίασε την αμέσως μεγαλύτερη τιμή κινδύνου με 0,08 και οι υπόλοιποι μήνες εμφάνισαν κίνδυνο χαμηλό ή αμελητέο για τους πλαγκτονικούς οργανισμούς.

Στο Ράγιο μέγιστος παρουσιάστηκε από το Omethoate, με τιμή 0,23, τον μήνα Ιούλιο 2006 και από το Phosalone τον Δεκέμβριο 2006 (0,22). Στις συνολικές τιμές υψηλότερο κίνδυνο παρουσίασαν οι ίδιοι μήνες (0,25 και 0,23 αντίστοιχα). Μέτριες τιμές παρουσίασαν οι υπόλοιποι μήνες.

Για τις Εκβολές μέγιστος κίνδυνος ενός φυτοφαρμάκου παρουσιάστηκε από το Phosalone, τον Δεκέμβριο του 2006, με τιμή 0,3. Για τα συνολικά ποσοστά, ο ίδιος μήνας παρουσίασε μέγιστο, με τους μήνες Μάιο και Σεπτέμβριο του ίδιου έτους να ακολουθούν, με τιμές που κατατάσσονται επίσης σε υψηλό κίνδυνο. Οι περισσότεροι από τους υπόλοιπους μήνες παρουσίασαν χαμηλό κίνδυνο.

Στον πίνακα 10 που ακολουθεί παρουσιάζονται τα μεμονωμένα μέγιστα για κάθε φυτοφάρμακο, όπως επίσης και η περίοδος που εμφανίστηκαν. Είναι εμφανές ότι εκτός από το Phosalone, το Omethoate και το Oxamyl, τα υπόλοιπα φυτοφάρμακα παρουσιάζουν μέτριες ή χαμηλές τιμές κινδύνου. Σε ότι αφορά την περίοδο εμφάνισης παρουσιάζεται εμφανής προτίμηση στους θερινούς μήνες, ενώ από τους σταθμούς δειγματοληψίας ξεχωρίζει η Παλιουρή. Τα αποτελέσματα σχετίζονται με τον τρόπο δράσης του Phosalone. Πρόκειται για ένα μη συστηματικό εντομοκτόνο με αυξημένη χρήση στην εν λόγω περιοχή. Κατά συνέπεια, λόγω μείωσης των βροχοπτώσεων τους θερινούς μήνες η συγκέντρωση του παραμένει σχετικά αμετάβλητη στο υδάτινο σώμα και επηρεάζει αρνητικά τους οργανισμούς που διαβιούν εκεί.



Πίνακας 10. Μέγιστες τιμές ηλικίου τοξικότητας ανά φυτοφάρμακο, για το πλαγκτόν.

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	ΤΙΜΗ	ΜΗΝΑΣ	ΣΤΑΘΜΟΣ
Carbofuran	0,064	Ιούνιος 2006	Βροντισμένη
Ethofumesate	0,000972	Ιούλιος 2006	Παλιουρή
Penconazole	0,00405	Απρίλιος 2006	Ράγιο
Phosalone	1,9	Σεπτέμβριος 2006	Θεογέφυρο
Propiconazole	0,0205	Σεπτέμβριος 2006	Σουλόπουλο
Pyrimethanil	0,056	Απρίλιος 2006	Παλιουρή
Trifluralin	0,0282	Μάρτιος 2007	Ράγιο
Omethoate	0,23	Ιούλιος 2006	Σουλόπουλο
Oxamyl	0,204	Ιούλιος 2006	Παλιουρή
Imidacloprid	0,048	Αύγουστος 2006	Πέραμα
Thiabendazole	0,048	Σεπτέμβριος 2006	Παλιουρή
Azoxystrobin	0,000583	Ιούλιος 2006 / Αύγουστος 2006	Εκβολές / Πέραμα
2,4 D	0,0527	Σεπτέμβριος 2006	Παλιουρή
Carbaryl	0,0958	Μάιος 2006	Εκβολές
Metamitron	0,0044	Σεπτέμβριος 2006	Θεογέφυρο
Methomyl	0,0059	Μάρτιος 2007	Ράγιο
Isoproturon	0,0786	Μάιος 2006	Βροντισμένη

Εκτίμηση οικολογικού κινδύνου σε ιζημάτα του ποταμού Καλαμά με την μέθοδο της ισορροπίας κατανομής (Equilibrium Partitioning Method), σε επίπεδα οξείας και χρόνιας τοξικότητας

Για την εκτίμηση των επιπέδων οικολογικού κινδύνου για βενθικούς οργανισμούς του ποταμού Καλαμά, μελετήθηκαν δείγματα ιζημάτων σύμφωνα με την μέθοδο που έχει περιγραφεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 11) εμφανίζονται οι τιμές του συντελεστή προσρόφησης οργανικού άνθρακα/ νερού (K_{oc}), του συντελεστή κατανομής στερεού / ύδατος για την αιωρούμενη ύλη ($K_{p\text{ susp}}$, L/ kg) και του συντελεστή κατανομής αιωρούμενης ύλης / νερού ($K_{\text{susp water}}$).



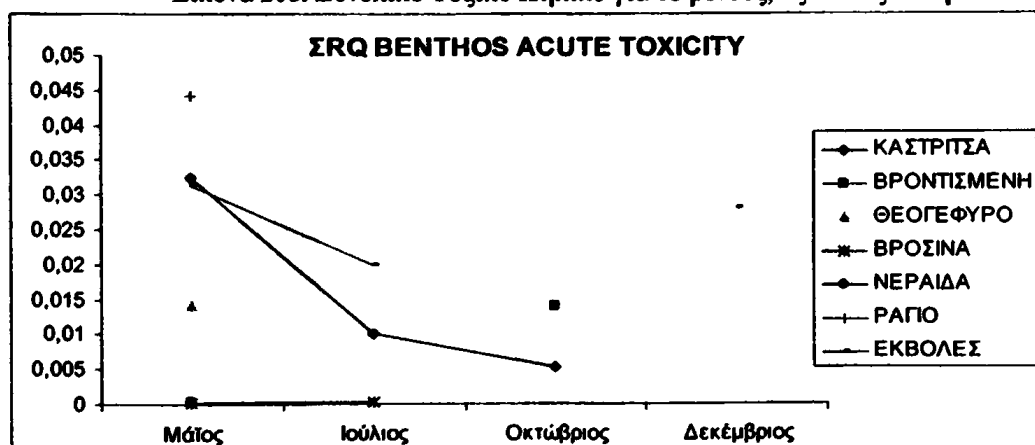
Πίνακας 11. Παράμετροι υπολογισμού PNEC sediment

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	K _{OC}	K _{P SUSP}	K _{SUSP WATER}
Carbofuran	25	2,5	0,900625
Trifluralin	8000	800	1,1
Thiabendazole	2500	250	0,9625
Imidacloprid	262	26,2	0,90655
Azoxystrobin	581	58,1	0,914525
Bentazone	51	5,1	0,901275
Oxyfluorfen	12233	1223,3	1,205825

Από το σύνολο των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα ιζήματος, τιμές οξείας και χρόνιας τοξικότητας βρέθηκαν για ένα μόνο τμήμα αυτών. Ακόμη, ο αριθμός των οργανισμών που χρησιμοποιήθηκαν (*Oligochaeta*, Tubificid worms, Chironomidae) για την εκτίμηση οικολογικών κινδύνων ήταν μικρότερος από αυτόν που ορίζει το Technical Guidance Document (US EPA, 2000) εξαιτίας του ίδιου προβλήματος. Κατά συνέπεια, οι βενθικοί οργανισμοί δεν χρησιμοποιήθηκαν για το δεύτερο στάδιο εκτίμησης του κινδύνου, ενώ αναπροσαρμόσθηκε και ο αριθμός των ψαριών που χρησιμοποιήθηκαν. Σκοπός της τροποποίησης αυτής ήταν η μείωση της αβεβαιότητας που προκύπτει από την έλλειψη δεδομένων και η εξασφάλιση της ακεραιότητας των συμπερασμάτων της μελέτης.

Στο γράφημα που ακολουθεί (εικόνα 28) παρουσιάζονται οι τιμές οικολογικού κινδύνου από οξεία τοξικότητα για το σύνολο των βενθικών οργανισμών ανά σταθμό δειγματοληψίας, για το σύνολο της περιόδου μελέτης. Οι αναλυτικοί πίνακες παρουσιάζονται στο παράρτημα 3. Για την εξαγωγή των τιμών PNEC για την χρόνια τοξικότητα χρησιμοποιήθηκε παράγοντας εκτίμησης (assessment factor) ίσος με 100, σύμφωνα με το TGD (US EPA, 2000).

Εικόνα 208. Συνολικό Τοξικό Πηλίκιο για το βένθος, οξεία τοξικότητα



Για τον σταθμό Καστρίτσα οι τιμές κινδύνου από μεμονωμένα φυτοφάρμακα κυμάνθηκαν από μέτριες έως αμελητέες. Υψηλότερη τιμή παρουσίασε το Carbofuran (0,0268) τον Μάιο 2006 για τις Χιρονομίδες (Chironomidae). Η συνολική συνεισφορά των φυτοφαρμάκων (ΣΡQ) οδήγησε σε τιμές μέτριου οικολογικού κινδύνου για τους τρεις μήνες (Μάιος, Ιούλιος, Οκτώβριος), καθώς τον Δεκέμβριο 2006 δεν υπήρξε ανίχνευση κανενός φυτοφαρμάκου.

Στον σταθμό Βροντισμένη τα αποτελέσματα ακολούθησαν παρόμοιο πρότυπο. Από τα τρία φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν (Carbofuran, Thiabendazole, Trifluralin), υψηλότερος κίνδυνος παρουσιάστηκε από το Carbofuran τον Οκτώβριο '06 για τις Χιρονομίδες. Η εκτίμηση της συνολικής συνεισφοράς απέδωσε τιμές μέτριου ή αμελητέου κινδύνου, που όμως είναι αρκετά χαμηλότερες από αυτές της Καστρίτσας.

Στον σταθμό Θεογέφυρο ελέγχθηκε μόνο το Carbofuran το οποίο παρουσίασε τιμές κινδύνου 0,014 (Chironomidae), $3,12 * 10^{-5}$ (Oligochaeta) και $4,24 * 10^{-5}$ (Tubificid worms), αντίστοιχα. Ο κίνδυνος που προκύπτει από την συνολική συνεισφορά κυμαίνεται σε μέτριο επίπεδο (0,0141).

Ο σταθμός Βροσίνα ελέγχθηκε σε επίπεδο οξείας τοξικότητας για το Trifluralin. Κίνδυνος παρουσιάστηκε μόνο για τους Ολιγόχαιτους, τους μήνες Μάιο και Ιούλιο '06. Οι τιμές είναι αμελητέες, όπως φαίνεται και στο γράφημα.

Ο σταθμός Νεράιδα ελέγχθηκε σε επίπεδο οξείας τοξικότητας επίσης μόνο για το Trifluralin. Κίνδυνος παρουσιάστηκε για τους Ολιγόχαιτους, τους μήνες Μάιο και Ιούλιο '06. Οι τιμές είναι αμελητέες (0,000418).

Για τον σταθμό Ράγιο ελέγχθηκαν συνολικά 4 φυτοφάρμακα (Carbofuran, Trifluralin, Azoxystrobin, Bentazone). Υψηλότερο κίνδυνο παρουσίασε για τις Χιρονομίδες το Carbofuran (0,039 – μέτριο επίπεδο), με το Bentazone (0,037 – μέτριο επίπεδο) να ακολουθεί. Το Trifluralin και το Azoxystrobin παρουσίασαν αμελητέες τιμές κινδύνου. Για την συνολική συνεισφορά των φυτοφαρμάκων ο κίνδυνος κυμάνθηκε επίσης σε μέτρια επίπεδα (0,044).

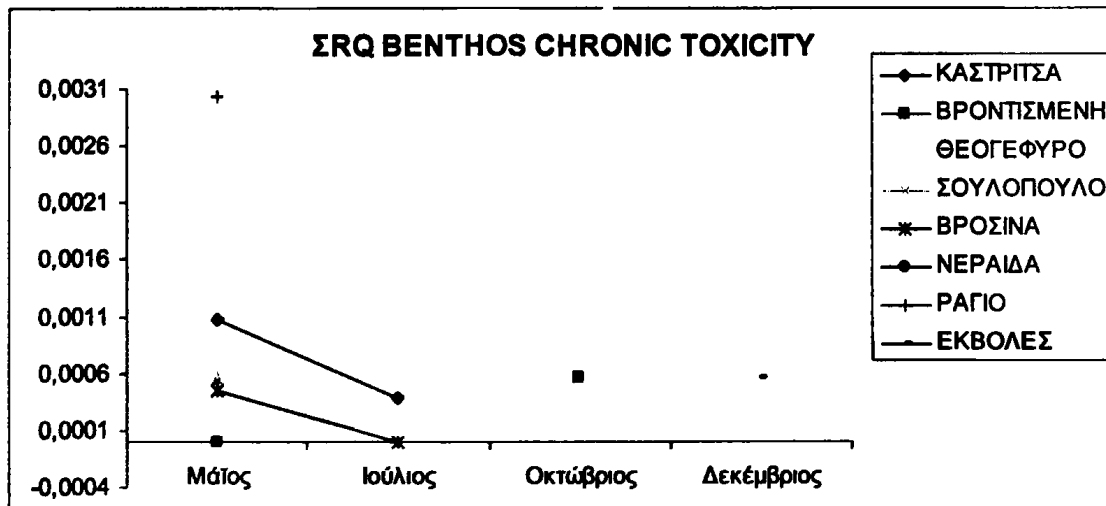
Στον Σταθμό Εκβολές ελέγχθηκαν επίσης 4 φυτοφάρμακα (Carbofuran, Trifluralin, Azoxystrobin, Imidacloprid). Υψηλότερο κίνδυνο παρουσίασε για τις Χιρονομίδες το Carbofuran (0,026 – μέτριο επίπεδο) τον Μάιο '06, με το ίδιο φυτοφάρμακο να ακολουθεί τον Δεκέμβριο '06 για τις Χιρονομίδες (0,014 – μέτριο επίπεδο). Τον ίδιο μήνα παρουσιάστηκε ανάλογη τιμή και για τα Tubificid worms (0,014 – μέτριο επίπεδο). Το Trifluralin και το Azoxystrobin παρουσίασαν αμελητέες



τιμές οικολογικού κινδύνου. Για την συνολική συνεισφορά των φυτοφαρμάκων ο κίνδυνος κυμάνθηκε επίσης σε μέτρια επίπεδα, με τον Μάιο '06 να παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή (0,031).

Τα επίπεδα κινδύνου από χρόνια τοξικότητα ελέγχθηκαν για το πιο ευαίσθητο είδος (Chironomidae). Τα αποτελέσματα για το σύνολο των φυτοφαρμάκων παρουσιάζονται ανά σταθμό δειγματοληψίας παρουσιάζονται στο γράφημα που ακολουθεί (εικόνα 29).

Εικόνα 219. Συνολικό Τοξικό Πηλίκιο για το βένθος, χρόνια τοξικότητα



Όπως είναι εμφανές από το γράφημα τα ποσοστά οικολογικού κινδύνου κυμαίνονται σε αμελητέο επίπεδο και είναι μικρότερα του 0,0035. Για τις μεμονωμένες τιμές, το Carbofuran παρουσίασε μέγιστο τον Μάιο '06 στο Ράγιο. Τον ίδιο μήνα παρουσιάστηκε μέγιστο και για το Trifluralin, με τιμή $6,31 \cdot 10^{-6}$. Το Thiabendazole παρουσίασε μέγιστο τον Μάιο '06, στην Βροντισμένη, με τιμή $1,34 \cdot 10^{-6}$. Το Bentazone ανιχνεύτηκε τον Μάιο '06 στο Ράγιο και η τιμή του κινδύνου ήταν 0,0012. Τέλος το Oxyfluorfen εμφάνισε μέγιστο τον Μάιο '06, στην Βροσίνα, με τιμή κινδύνου 0,00044.

Για την συνολική συνεισφορά των φυτοφαρμάκων στην χρόνια τοξικότητα, υψηλότερη τιμή τον Μάιο '06 παρουσίασε το Ράγιο με 0,003. Τον Ιούλιο του ίδιου έτους υψηλότερη τιμή παρουσίασε ο σταθμός Εκβολές, με 0,00039. Τον Οκτώβριο '06 και τον Δεκέμβριο '06 παρουσιάστηκε κίνδυνος σε ένα σταθμό κάθε φορά, με τιμές σχεδόν παρόμοιες. Τον Οκτώβριο '06 παρουσιάστηκε κίνδυνος στην Βροντισμένη με 0,00055 και τον Δεκέμβριο '06, στις Εκβολές με 0,00056.



Εκτίμηση οικολογικού σε υδρόβιους οργανισμούς του ποταμού Καλαμά με την αντεστραμένη μέθοδο των Van Straalen και Dennemann.

Οξεία τοξικότητα

Το δεύτερο στάδιο της εκτίμηση οικολογικού κινδύνου αποτελεί έναν εκλεπτυσμό της διαδικασίας, καθώς είναι μια αυστηρότερη μέθοδος εξαγωγής συμπερασμάτων. Για το στάδιο αυτό χρησιμοποιήθηκαν τιμές οξείας και χρόνιας τοξικότητας, από βιβλιογραφικές πηγές και βάσεις δεδομένων. Οι οργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κατά κύριο λόγο ψάρια και πλαγκτονικοί οργανισμοί. Οι τιμές τοξικότητας αναφέρονται στο κεφάλαιο 3.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό της επικίνδυνης συγκέντρωσης για το 5% των οργανισμών (HC₅), με βάση τις τιμές οξείας τοξικότητας (πίνακας 12).

Πίνακας 12. Παράμετροι υπολογισμού HC₅

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	m	k _L		Ln (acute effect levels) µg/l		HC ₅	
		95%	50%	x _m	s _m	95%	50%
<i>Carbofuran</i>	10	3,06	1,72	1,552	1,225	0,051	0,489
<i>Ethofumesate</i>	8	3,37	1,76	2,528	1,102	0,705	7,298
<i>Penconazole</i> *	4	5,49	1,92	1,532	0,333	3,731	11,63
<i>Phosalone</i>	8	3,37	1,76	1,303	1,384	0,008	0,163
<i>Propiconazole</i>	9	3,19	1,75	2,48	1,016	0,436	3,264
<i>Trifluralin</i>	8	3,37	1,76	1,622	0,655	1,07	4,293
<i>Oxamyl</i> *	6	3,93	1,81	2,313	0,422	16,055	47,76
<i>Azoxystrobin</i> *	6	3,93	1,81	2,082	0,574	3,787	16,645
<i>2,4 D</i> *	5	4,47	1,85	1,521	0,096	18,097	22,898

* τα φυτοφάρμακα αυτά παρουσιάζουν υψηλότερη αβεβαιότητα στην εκτίμηση κινδύνου εξαιτίας του μικρού αριθμού ειδών που χρησιμοποιήθηκαν, λόγω έλλειψης δεδομένων.

Όπως φαίνεται στον πίνακα από τις τιμές HC₅, με 50% επίπεδο εμπιστοσύνης υψηλότερος κίνδυνος παρουσιάζεται από το Carbofuran και το Phosalone. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων για το πρώτο ήταν από τα υψηλότερα για τον ποταμό Καλαμά, ενώ για το δεύτερο από τα σχετικά χαμηλά. Είναι εμφανές ότι για το Carbofuran, η αυξημένη συγκέντρωση είναι δυνατόν να επιβαρύνει του υδρόβιους



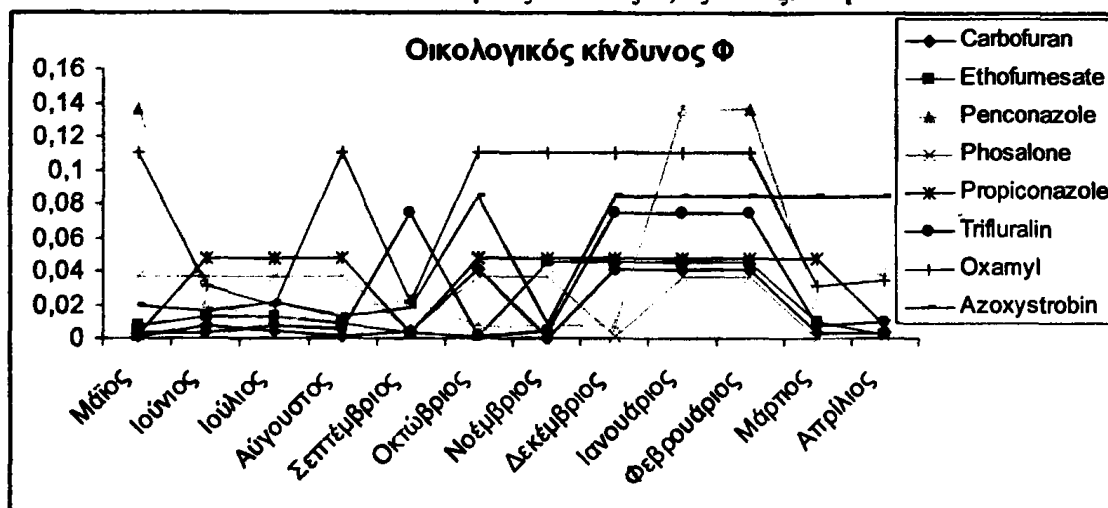
οργανισμούς, ενώ για το Phosalone ακόμα και τα χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων είναι ικανά να έχουν αντίκτυπο στο οικοσύστημα.

Τα αποτελέσματα συμφωνούν και με την μέθοδο του τοξικού πηλίκου, η οποία καθόρισε τον μεγαλύτερο κίνδυνο για τους υδρόβιους οργανισμούς να προέρχεται από τα δυο αυτά φυτοφάρμακα.

Για το Oxamyl, το Azoxystrobin, το Penconazole και το 2,4 D, η αβεβαιότητα που προκύπτει από τον μικρό αριθμό ειδών είναι αρκετά υψηλή. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων υποδεικνύουν ότι η συγκέντρωση του 2,4 D και του Oxamyl κυμάνθηκαν σε μέτρια επίπεδα, για το σύνολο της περιόδου μελέτης

Στο γράφημα (εικόνα 30) που ακολουθεί παρουσιάζονται τα επίπεδα οικολογικού κινδύνου Φ από κάθε φυτοφάρμακο ξεχωριστά, για το σύνολο τις περιόδου μελέτης.

Εικόνα 30. Οικολογικός κίνδυνος Φ, οξεία τοξικότητα.



Από το γράφημα φαίνεται ότι τον μεγαλύτερο οικολογικό κίνδυνο παρουσιάζει το Penconazole, με το Trifluralin να βρίσκεται στην δεύτερη. Οι τιμές για το Oxamyl και το Azoxystrobin, ενώ βρίσκονται ενδιάμεσα, αποκλείονται λόγω της υψηλής αβεβαιότητας ($m = 6$).

Χρόνια τοξικότητα

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα λαμβάνοντας υπόψιν μόνο τις τιμές χρόνιας τοξικότητας των φυτοφαρμάκων στους ίδιους οργανισμούς. Οι παράμετροι που παρουσιάζονται χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό της τιμής HC₅.

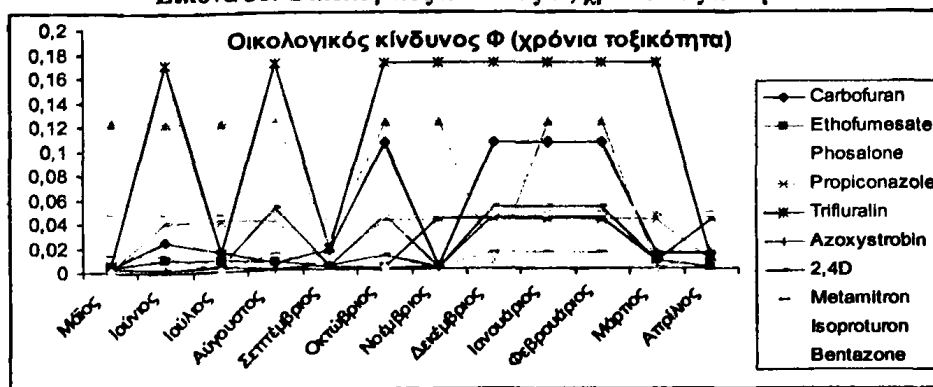
Πίνακας 13. Παράμετροι υπολογισμού HC₅.

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΟ	m	k _L		Ln (chronic effect levels) µg/l		HC ₅	
		95%	50%	x _m	s _m	95%	50%
Carbofuran	7	3,59	1,78	1,201	1,246	0,115	0,215
Ethofumesate	6	3,93	1,81	2,189	0,69	2,406	14,268
Phosalone	6	3,93	1,81	1,024	1,725	0,00032	0,027
Propiconazole	9	3,19	1,75	1,965	0,87	0,799	4,478
Trifluralin	6	3,93	1,81	1,027	0,845	0,0649	0,574
Thiabendazole	6	3,93	1,81	1,824	1,692	0,0024	0,193
Azoxystrobin	6	3,93	1,81	1,641	1,492	0,0053	0,253
2,4 D	6	3,93	1,81	0,736	0,297	0,904	1,949
Carbaryl	8	3,37	1,76	2,585	1,178	0,527	6,40
Metamitron	5	4,47	1,85	1,969	1,112	0,0832	2,1
Isoproturon	7	3,59	1,78	2,041	0,969	0,317	3,86
Bentazone	5	4,47	1,85	1,818	0,191	19,61	34,22

Από τις τιμές των παραμέτρων είναι εμφανές ότι τον μεγαλύτερο κίνδυνο για το 5% των οργανισμών του Καλαμά παρουσιάζει το Carbofuran και το Isoproturon. Όπως αναφέρθηκε και στα αποτελέσματα τις οξείας τοξικότητας, το Carbofuran παρουσίασε μεγάλο ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων στον Καλαμά. Αντιθέτως, το Isoproturon παρουσίασε χαμηλό ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων.

Το επόμενο γράφημα παρουσιάζει τις τιμές οικολογικού κινδύνου για το σύνολο των ειδών (εικόνα 31).

Εικόνα 31. Οικολογικός κίνδυνος Φ, χρόνια τοξικότητα.



Υψηλότερος οικολογικός κίνδυνος για το σύνολο της περιόδου μελέτης παρουσιάστηκε από το Trifluralin και το Phosalone. Το πρώτο παρουσίασε μέσες



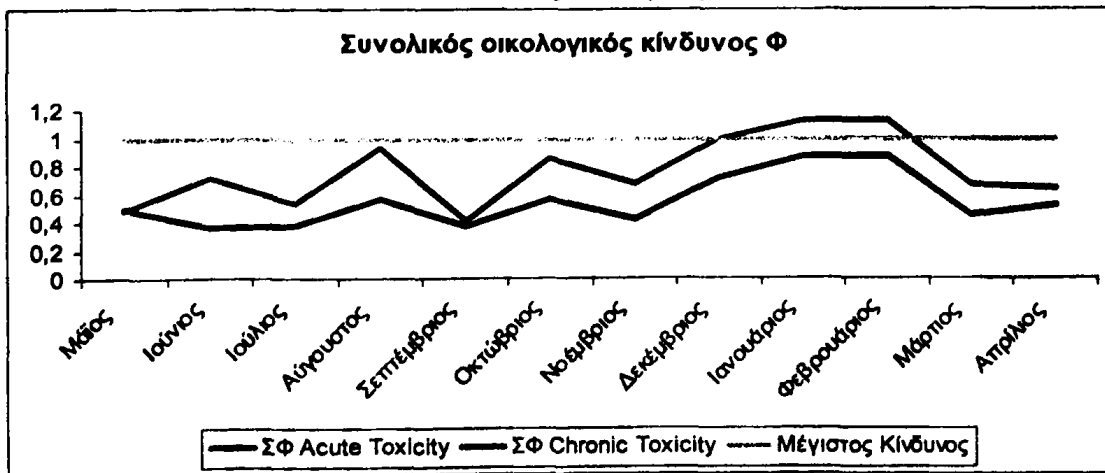
τιμές θετικών συγκεντρώσεων για τον ποταμό Καλαμά και το δεύτερο σε αρκετά χαμηλές τιμές θετικών συγκεντρώσεων. Σε αντιστοιχία με την μέθοδο τοξικού πηλίκου το Phosalone βρέθηκε να επηρεάζει του πλαγκτονικούς οργανισμούς σε πολύ μεγάλο βαθμό, με ιδιαίτερη έμφαση στο ζωοπλαγκτόν. Πρόκειται για ένα μη συστηματικό εντομοκτόνο το οποίο οδηγεί σε μείωση των πληθυσμών του ζωοπλαγκτού, με συνέπεια την αύξηση των πληθυσμών του φυτοπλαγκτού κατά την θερινή περίοδο. Είναι κρίσιμο πάντως να αναφερθεί ότι για τα δυο αυτά φυτοφάρμακα παρουσιάζεται ένα λίγο μεγαλύτερο ποσοστό αβεβαιότητας από το κανονικό.

Την τρίτη θέση καταλαμβάνει το Carbofuran. Συγκριτικά με τις τιμές του τοξικού πηλίκου, το Carbofuran απέδωσε την υψηλότερη τιμή κινδύνου για τα ψάρια αλλά δεν επηρέασε καθόλου τους πλαγκτονικούς οργανισμούς. Παράλληλα, για το φυτοφάρμακο αυτό η αβεβαιότητα κυμαίνεται σε φυσιολογικά επίπεδα.

Συνολικά, η παρουσία του Carbofuran, του Trifluralin και του Phosalone στο οικοσύστημα του Καλαμά φαίνεται ότι επιδρά στους οργανισμούς τόσο σε χρόνιο, όσο και σε προσωρινό επίπεδο. Οι αυξημένες τιμές κινδύνου κατά την διάρκεια του έτους προφανώς σχετίζονται με την περίοδο εφαρμογής των φυτοφαρμάκων αλλά κατά κύριο λόγο με την ικανότητα ανάκαμψης του συστήματος.

Στην ικανότητα ανάκαμψης του συστήματος σημαντικό ρόλο παίζει και η διακύμανση της έκθεσης σε συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων. Στην εικόνα 32 παρουσιάζεται ο συνολικός οικολογικός κίνδυνος για τους υδρόβιους οργανισμούς του ποταμού Καλαμά, από οξεία και χρόνια τοξικότητα, για την περίοδο Μάιος '06 – Απρίλιος '07.

Εικόνα 32. Συνολικός οικολογικός κίνδυνος.



Απ' ότι παρατηρούμε τα μελετηθέντα φυτοφάρμακα παρουσιάζουν κίνδυνο για το σύνολο των υδρόβιων οργανισμών καθ' όλη την διάρκεια του έτους. Το πιο σημαντικό γεγονός είναι ότι ο κίνδυνος αυτός βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα ($\Sigma\Phi > 0,1$). Αναλυτικότερα, ο κίνδυνος από οξεία τοξικότητα είναι σε κάθε περίπτωση χαμηλότερος από τον κίνδυνο χρόνιας τοξικότητας. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι η ικανότητα ανάκαμψης του συστήματος είναι μειωμένη και ότι ο συνδυασμός των φυτοφαρμάκων εντός αυτού είναι αρκετά ισχυρός. Παρατηρώντας τις τιμές από χρόνια τοξικότητα, βλέπουμε ότι σε 3 περιπτώσεις (Δεκέμβριος '06 – Φεβρουάριος '07) ξεπερνούν την τιμή της μονάδας. Σύμφωνα με τους διεθνείς φορείς οι περιπτώσεις αυτές απαιτούν περεταίρω διερεύνηση, ωστόσο είναι ασφαλές να θεωρήσουμε ότι ίσως να οφείλονται σε φαινόμενα όπως η βραδεία απελευθέρωση συγκεντρώσεων που εφαρμόστηκαν κατά τους θερινούς μήνες και άλλα.

Πίνακας 14. Παράμετροι διάσπασης φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον

ΦΥΤΟ-ΦΑΡΜΑΚΟ	ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ	ΧΡΟΝΟΣ ΗΜΙΖΩΗΣ ΣΤΟ ΕΛΑΦΟΣ	ΦΩΤΟΛΥΣΗ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	ΥΔΡΟΛΥΣΗ	ΧΡΟΝΟΣ ΗΜΙΖΩΗΣ ΣΕ ΣΥΣΤ. ΝΕΡΟΥ - ΙΖΗΜΑΤΟΣ	ΧΡΟΝΟΣ ΗΜΙΖΩΗΣ ΣΕ ΣΥΣΤ. ΝΕΡΟΥ
<i>Carbofuran</i>	Insecticide	29	71	37	9,7	6,1
<i>Azoxystrobin</i>	Fungicide	70	8,7	Stable	205	46
<i>Trifluralin</i>	Herbicide	181	0,4	Stable	5,5	13
<i>Penconazole</i>	Fungicide	197	4	Stable	853	2
<i>2,4 D</i>	Herbicide	10	13	Stable	29	29
<i>Metamitron</i>	Herbicide	30	0,02	480	11,1	10
<i>Phosalone</i>	Insecticide	2	5,8	321	4	2,8
<i>Thiabendazole</i>	Fungicide	500	1,2	203	4	1,5
<i>Pyrimethanil</i>	Fungicide	55	stable	stable	80	16,5
<i>Carbaryl</i>	Insecticide	16	10	12	5,8	3,1
<i>Omethoate</i>	Insecticide	14	Stable	17	4,5	2,7

* χρόνος διάσπασης στο έδαφος κατά 50%, φωτόλυση στο νερό = ρυθμός φωτοχημικής διάσπασης στο νερό κατά 50%, σε ημέρες (pH = 7), υδρόλυση = ρυθμός χημικής διάσπασης στο νερό κατά 50%, σε ημέρες (pH = 7), χρόνος ημιζωής σε συστήματα νερού - ιζήματος = ρυθμός χημικής διάσπασης σε συστήματα νερού - ιζήματος, κατά 50%, σε ημέρες, χρόνος ημιζωής στο νερό = ρυθμός χημικής διάσπασης σε συστήματα μόνο νερού κατά 50%, σε ημέρες.



Ο υψηλός οικολογικός κίνδυνος που παρουσιάζεται κατά τους μήνες Ιανουάριος και Φεβρουάριος 2007 κατά κύριο λόγο υπεύθυνο είναι το Omethoate. Το τελευταίο έχει ανιχνευτεί κατά την περίοδο Δεκέμβριος '06 – Φεβρουάριος '07, με την συγκέντρωση του Φεβρουαρίου '07 να παρουσιάζει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (0,442 μg/l) και είναι αρκετά επίμονο πριν διαλυθεί εντελώς. Τον μήνα Δεκέμβριο '06 ανιχνεύτηκε μια ευρεία γκάμα φυτοφαρμάκων, τα οποία συμβάλλουν στον αυξημένο συνολικό κίνδυνο. Μεταξύ αυτών ήταν το Pyrimethanil και το Penconazole, τα οποία έχουν αυξημένο χρόνο ημιζωής σε συστήματα νερού – ιζήματος.

Οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν για τα Azoxystrobin, Penconazole και Metamitron τον Νοέμβριο '06 είναι δυνατόν να έχουν συμβάλει στην αύξηση του οικολογικού κινδύνου για τον επόμενο μήνα. Ιδιαίτερος για το Metamitron οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύτηκαν είναι αρκετά υψηλές.

Φυτοφάρμακα όπως το Thiabendazole, το Pyrimethanil, το Penconazole και το Azoxystrobin είναι μυκητοκτόνα. Η περίοδος εφαρμογής τους συμπίπτει με την περίοδο ανίχνευσης υψηλών συγκεντρώσεων υπολειμμάτων αυτών. Άλλα όπως είναι το Omethoate, το Metamitron, το Carbaryl και το Phosalone είναι είτε εντομοκτόνα, είτε ζιζανιοκτόνα. Η περίοδος ανίχνευσης τους (φθινόπωρο - χειμώνας) δεν συμπίπτει με την περίοδο εφαρμογής τους, η οποία είναι την άνοιξη. Αυτό είτε σημαίνει ότι πραγματοποιήθηκε δειγματοληπτικό λάθος, είτε οφείλεται σε απρόβλεπτες παραμέτρους στον χώρο δειγματοληψίας (π.χ. πεταμένες συσκευασίες).



Κεφάλαιο 5^ο

Συμπεράσματα – Συζήτηση

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στον ποταμό Καλαμά και την λίμνη Παμβώτιδα κατά την χρονική περίοδο Μάιος 2006 – Απρίλιος 2007. Πιο συγκεκριμένα προσδιορίστηκε ο οικολογικός κίνδυνος για 20 φυτοφάρμακα σε δυο επίπεδα επιπτώσεων (οξεία και χρόνια τοξικότητα) και με δυο στάδια ακρίβειας. Οι οργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν σε διαφορετικές ταξινομικές κατηγορίες και διαβιούν είτε στην υδάτινη στήλη και την επιφάνεια του νερού (ψάρια και πλαγκτόν), είτε στο ίζημα (βενθικά ασπόνδυλα). Η επιλογή τους πραγματοποιήθηκε με βάση την αντιπροσωπευτικότητα του οικοσυστήματος, αλλά και την διαθεσιμότητα των δεδομένων τοξικότητας από βιβλιογραφικές και διαδικτυακές πηγές.

Όπως αναφέρθηκε και στα ανάλογα κεφάλαια, για πολλούς οργανισμούς παρατηρήθηκε έλλειψη δεδομένων τοξικότητας, με αποτέλεσμα την αύξηση της αβεβαιότητας για τον προσδιορισμό του οικολογικού κινδύνου τμηματικά. Στις περιπτώσεις αυτές έχει καταβληθεί η μεγαλύτερη δυνατή προσπάθεια για τον περιορισμό της, ούτως ώστε τα αποτελέσματα να παραμείνουν αντικειμενικά και αντιπροσωπευτικά της κατάστασης του υπό μελέτη οικοσυστήματος.

Ωστόσο, το πρόβλημα εξακολουθεί να υφίσταται και υπάρχει επιβεβλημένη ανάγκη για τον προσδιορισμό των επιπέδων οξείας και χρόνιας τοξικότητας, από ανθρώπινα φάρμακα και προϊόντα αγροτικής και βιομηχανικής εφαρμογής, για τους συχνότερα απαντώμενους υδρόβιους οργανισμούς της Ελλάδος. Ακόμη σημαντικότερη είναι η έλλειψη δεδομένων για τα αυτόχθονα είδη, πολλά εκ των οποίων είναι τρωτά ή απειλούμενα και συμπεριλαμβάνονται στο κόκκινο βιβλίο των απειλούμενων ειδών (International Union for Conservation of Nature and Natural Resources, IUCN Red List). Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα *Rutilus ylikiensis* (Economides, 1991), *Phoxinellus pleurobipunctatus* (Stephanides, 1939), *Cobitis trichonica* (Stephanides, 1974), *Valencia letourneuxi* (Sauvage, 1881), *Economidichthys sp.* (Holly, 1929).

Σε πρώτο στάδιο προσδιορίστηκαν τα επίπεδα κινδύνου για τους οργανισμούς, με την μέθοδο της τοξικής μονάδος, για οξεία και χρόνια τοξικότητα.



Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων καθώς και τα όρια ανίχνευσης, ελήφθησαν από την Καλαμπόκη Ι., 2008 (Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης).

Για τα ψάρια, τα επίπεδα κινδύνου από οξεία τοξικότητα κυμάνθηκαν σε γενικές γραμμές από μέτρια έως χαμηλά για το σύνολο των σταθμών δειγματοληψίας. Παροδικές μέγιστες τιμές συγκέντρωσης, κατά την θερινή περίοδο, οδήγησαν σε αύξηση της τιμής του τοξικού πηλίκου, με επαγόμενη αύξηση του κινδύνου σε υψηλό επίπεδο ($0,3 \leq RQ \leq 1$). Η περίοδος που παρατηρήθηκε η αύξηση των επιπέδων κινδύνου, Μάιος – Σεπτέμβριος '06 και Απρίλιος '07, συνάδει με την περίοδο που εφαρμόζονται τα φυτοφάρμακα στις καλλιέργειες.

Υψηλότερα επίπεδα κινδύνου προσδιορίστηκαν για τους σταθμούς Βροντισμένη, Πέραμα και Ράγιο. Την υψηλότερη συμμετοχή στα αυξημένα επίπεδα κινδύνου για τα ψάρια έχει το Carbofuran, με το Phosalone και το Carbaryl να ακολουθούν στην δεύτερη και την τρίτη θέση αντίστοιχα. Το Carbofuran παρουσίασε αυξημένα επίπεδα συγκεντρώσεων τόσο στο Καλαμά, όσο και στην λίμνη Παμβώτιδα. Το Phosalone και το Carbaryl παρουσίασαν μέτρια έως χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων. Αυτό υποδεικνύει ότι για το πρώτο, οι υψηλές συγκεντρώσεις επιβαρύνουν τους οργανισμούς, ενώ για τα δύο επόμενα ακόμα και χαμηλές συγκεντρώσεις είναι ικανές να έχουν αρνητικές επιδράσεις στους οργανισμούς.

Για τους πλαγκτονικούς οργανισμούς, επίπεδα κινδύνου υψηλότερα του 0,1 (υψηλός κίνδυνος) παρατηρήθηκαν στους σταθμούς Ράγιο, Εκβολές, Θεογέφυρο και Σουλόπουλο. Οι υψηλότερες τιμές κινδύνου παρουσιάστηκαν τον μήνα Σεπτέμβριο 2006. Στον συνολικό κίνδυνο, υψηλότερη συμμετοχή είχε το Phosalone, με το Omethoate, το Carbaryl και το Propiconazole να ακολουθούν σε κοντινή μεταξύ τους απόσταση. Το Omethoate παρουσίασε το ίδιο αυξημένα επίπεδα συγκεντρώσεων με το Carbofuran στον ποταμό Καλαμά και την λίμνη Παμβώτιδα, ενώ το Propiconazole παρουσίασε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων.

Ο κίνδυνος από χρόνια τοξικότητα στα ψάρια είναι μέτριος έως χαμηλός. Σε μια περίπτωση μόνο πέρασε στα επίπεδα του υψηλού (Νεράιδα, Ιούνιος 2006). Ο κίνδυνος συνίσταται κατά κύριο λόγο από το Thiabendazole, το οποίο παρουσίασε αυξημένη συμμετοχή στα συνολικά ποσοστά, σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας και καθ' όλη την περίοδο μελέτης. Τα αμέσως μεγαλύτερα ποσοστά συμμετοχής αφορούν το Trifluralin και το Carbaryl. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων του Trifluralin δεν υπήρξαν υψηλά κατά την χρονική περίοδο μελέτης.



Για τους πλαγκτονικούς οργανισμούς ο κίνδυνος είναι ιδιαίτερος αυξημένος καθ' όλη την διάρκεια του έτους. Στις περισσότερες περιπτώσεις κυμαίνεται μεταξύ 0,1 και 1, ενώ στον σταθμό Θεογέφυρο τους μήνες Σεπτέμβριο '06 και Απρίλιο '07 αυξάνεται κατά πολύ, λαμβάνοντας τις τιμές 1,9 και 1,5 αντίστοιχα. Την μεγαλύτερη συμμετοχή στον συνολικό κίνδυνο κατέχει το Phosalone και το Omethoate, ενώ ακολουθεί το Thiabendazole και το Carbagyl.

Οι βενθικοί οργανισμοί παρουσίασαν επίπεδα κινδύνου, από οξεία τοξικότητα, μέτρια έως αμελητέα. Οι υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στους σταθμούς Ράγιο, Καστρίτσα και Εκβολές, τον Μάιο 2006. Τα επίπεδα κινδύνου ήταν 0,044, 0,032 και 0,031 αντίστοιχα. Οι τιμές δεν είναι υψηλές σε σχέση με τις ανάλογες στα ψάρια και στο πλαγκτόν. Στα ολικά επίπεδα, μεγαλύτερη συνεισφορά παρατηρείται για ακόμη μια φορά από το Carbofuran.

Για τις Χιρονομίδες, τα επίπεδα κινδύνου από χρόνια τοξικότητα κυμάνθηκαν σε μέτριο επίπεδο, με τον σταθμό Ράγιο να λαμβάνει την υψηλότερη τιμή (0,030) τον Μάιο '06. Για την τοξικότητα από την συνολική συνεισφορά των φυτοφαρμάκων, το υψηλότερο ποσοστό κατείχε το Carbofuran.

Στο στάδιο 2 της εκτίμησης οικολογικού κινδύνου εφαρμόστηκε η αντεστραμμένη μέθοδος των Van Straalen & Deeneman. Προσδιορίστηκε η επικίνδυνη συγκέντρωση για το 5% των ειδών του οικοσυστήματος με όριο εμπιστοσύνης 50%. Από τα αποτελέσματα είναι εμφανές ότι η συμβολή στον οικολογικό κίνδυνο, σε επίπεδο οξείας τοξικότητας είναι υψηλότερη για το Carbofuran και το Phosalone. Η επίδραση του εύρους της κατανομής, S_m , στην τιμή της HC_5 είναι εμφανής στον αντίστοιχο πίνακα, για τα δύο αυτά φυτοφάρμακα. Παρόλο που το μέσο των ln – μεταμορφωμένων δεδομένων είναι σχεδόν το ίδιο (1,22 και 1,38), εντούτοις η κατανομή του Phosalone εκτίνεται στα περισσότερα ευαίσθητα είδη. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι η εκτίμηση με όριο εμπιστοσύνης 95% είναι ακόμα μικρότερη για το Phosalone.

Συγκριτικά με το στάδιο 1 της ανάλυσης, το στάδιο 2 επιβεβαιώνει τα ευρήματα της συνολικής συνεισφοράς στα επίπεδα κινδύνου από τα δυο αυτά φυτοφάρμακα. Αυτό συμβαίνει καθώς η τιμές των HC_5 υποδεικνύουν ότι όντως τα υψηλότερα επίπεδα κινδύνου οφείλονται στα δυο αυτά φυτοφάρμακα. Επιπλέον, είναι εμφανές ότι η όποια έλλειψη δεδομένων τοξικότητας δεν προκαλεί ικανό βαθμό αβεβαιότητας ώστε να αμφισβητηθούν τα αποτελέσματα.



Στα χρόνια επίπεδα τοξικότητας, η συμβολή στον οικολογικό κίνδυνο είναι υψηλότερη για το Carbofuran και το Isoprotruron. Το πρώτο έχει μεγαλύτερο εύρος κατανομής, ενώ εκτείνεται στα πιο ευαίσθητα είδη και για τα δυο όρια εμπιστοσύνης (c.i. = 50% και c.i. = 95%). Το Phosalone και το Thiabendazole παρουσιάζουν μικρότερες τιμές για την HC₅, ωστόσο παρουσιάζουν μεγαλύτερη αβεβαιότητα στα στατιστικά αποτελέσματα. Το εύρος της κατανομής δείχνει ότι το πρώτο εκτείνεται σε περισσότερο ευαίσθητα είδη (π.χ. ζωοπλαγκτόν) και για τα δυο όρια εμπιστοσύνης.

Ο οικολογικός κίνδυνος από τους επιμέρους συνδυασμούς των φυτοφαρμάκων παρουσιάζεται αυξημένος καθ' όλη την διάρκεια της περιόδου μελέτης, με τιμές που κυμαίνονται από 0,2 έως 1,2. Ο κίνδυνος για οξεία τοξικότητα είναι μικρότερος από αυτόν για χρόνια και δεν ξεπερνά ποτέ την τιμή της μονάδας. Στις περιπτώσεις που συμβαίνει αυτό απαιτείται περισσότερη διερεύνηση. Επιπλέον, στην εικόνα 32 είναι εμφανές ότι μετά τον Αύγουστο 2006, τα πρότυπα κινδύνου παρουσιάζουν όμοια διακύμανση και για τους δυο τύπους τοξικότητας.

Οι μέγιστες τιμές για τον συνολικό οικολογικό κίνδυνο ήταν 1,122 και 0,871 για χρόνια και οξεία τοξικότητα αντίστοιχα. Η μέθοδος του τοξικού πηλίκου είχε επιδείξει παρόμοια αποτελέσματα, με την τιμή της χρόνιας τοξικότητας να ξεπερνά την μονάδα, για πλαγκτονικούς οργανισμούς, ενώ η τιμή της οξείας τοξικότητας για την ίδια περίοδο είναι μικρότερη από αυτή.

Οι αυξημένες τιμές οικολογικού κινδύνου κατά τους χειμερινούς μήνες είναι δυνατόν να οφείλονται σε τρεις παράγοντες. Αρχικά η ύπαρξη μιγμάτων πολλών φυτοφαρμάκων (Νοέμβριος '06 – Δεκέμβριος '06) μπορεί να είναι υπεύθυνη για το φαινόμενο αυτό. Επιπλέον μπορεί να οφείλονται σε αυξημένο χρόνο ημιζωής των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν κατά τους προηγούμενους μήνες. Κατι τέτοι είναι πιθανόν να συνέβη κατά τον μήνα Ιανουάριο του 2007. Τέλος είναι δυνατόν να είναι υπεύθυνο για τις τιμές αυτές ένα και μόνο φυτοφάρμακο, το οποίο ανιχνεύτηκε σε αυξημένες συγκεντρώσεις τον εν λόγω μήνα (π.χ. Omethoate, Φεβρουάριος '07, Νεράιδα). Παρόλα αυτά ο λόγος παρουσίας ορισμένων από αυτά τα φυτοφάρμακα την συγκεκριμένη περίοδο είναι υπό αμφισβήτηση, καθώς είναι ζιζανιοκτόνα ή εντομοκτόνα που εφαρμόζονται κατά κύριο λόγο την άνοιξη. Αυτό ίσως οφείλεται σε δειγματοληπτικό λάθος ή σε απρόβλεπτες παραμέτρους στον χώρο δειγματοληψίας (π.χ. πεταμένες συσκευασίες).



Η βιολογική σημασία του φαινομένου έγκειται στην σύσταση των πληθυσμών κατά την δεδομένη περίοδο. Όντας τμήμα της Μεσογείου η χώρα μας, διανύει κρύους χειμώνες, και υγρούς για την περιοχή της Ηπείρου, και ιδιαιτέρως ξηρά καλοκαίρια. Αυτό σημαίνει ότι η περίοδος αναπαραγωγής για τα περισσότερα υδρόβια είδη ξεκινά τον Απρίλιο και σταματά τον Σεπτέμβριο, με την αιχμή να βρίσκεται μεταξύ Ιουλίου και Αυγούστου.

Τους ίδιους μήνες οι ενεργειακές ανάγκες των οργανισμών είναι μεγαλύτερες από κάθε άλλη περίοδο. Ακόμη, κατά την ύστερη θερινή περίοδο εμφανίζονται και ενσωματώνονται σταδιακά στους κεντρικούς πληθυσμούς τα νεαρότερα μέλη – προϊόντα της αναπαραγωγικής περιόδου που μόλις τελείωσε. Επομένως το φθινόπωρο η ενεργειακές απαιτήσεις μεγαλώνουν για τους νεαρότερους οργανισμούς. Σε γενικές γραμμές, αυτοί τρέφονται με πλαγκτονικούς οργανισμούς και λάρβες εντόμων.

Επομένως, η επίδραση συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων σε πλαγκτονικούς οργανισμούς κατά την θερινή περίοδο και η επαγομένη μείωση της αφθονίας τους, επηρεάζει και τα νεαρά άτομα, τα οποία είτε δεν μπορούν να τραφούν, είτε δεν λαμβάνουν τροφή υψηλής ποιότητας. Με τον τρόπο αυτό επιβραδύνεται η ανάπτυξη αλλά και η ικανότητα απόκρισης σε στρεσογόνους παράγοντες (π.χ. έλλειψη οξυγόνου από άνθηση φυτοπλαγκτού ή μεταβολισμός τοξικών υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων). Έτσι ο μεγαλύτερος οικολογικός κίνδυνος μετατίθεται στην χειμερινή περίοδο η οποία, σε συνδυασμό με την διαρκή έκθεση σε διάφορες συγκεντρώσεις υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, αποτελεί και κρίσιμο παράγοντα για το αν οι παρόντες πληθυσμοί θα επιβιώσουν και θα είναι σε θέση να δώσουν βιώσιμους απογόνους, σε καλό αναπτυξιακό στάδιο, για την επόμενη αναπαραγωγική περίοδο.

Σε κάθε χώρα έχουν πλέον θεσπιστεί επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις για φυτοφάρμακα και άλλες ενώσεις, οι οποίες μπορούν να υποβαθμίσουν την ποιότητα των νερών. Στους πίνακες που ακολουθούν παρουσιάζονται ο μέσος επιτρεπόμενος κίνδυνος από οξεία και χρόνια τοξικότητα, για ορισμένα φυτοφάρμακα, σύμφωνα με τα όρια αυτά.



MEAN RISK		FISH		ACUTE TOXICITY	
Pesticide	WHO AUSTR ¹	US EPA ²	NEW ZEAL ³	CANADA ⁴	WHO INTERNATIONAL ⁵
Carbofuran	0,830584415	6,644675318	1,328935064	0,29901039	1,162818181
Carbaryl	1,270951271				12,70951271
Isoproturon					
Omethoate	1,64835E-05				0,000659341
Phosalone					
Propiconazole					
Thiabendazole			0,727272727		
Trifluralin	0,006573255		0,197197655		0,131465104
MEAN RISK		PLANKTON		ACUTE TOXICITY	
Pesticide	WHO AUSTR	US EPA	NEW ZEAL	CANADA	WHO INTERNATIONAL
Carbofuran	0,061360225	0,490881801	0,09817636	0,02208968	0,085904315
Carbaryl	0,000833333				0,008333333
Isoproturon	4,846153846				4,846153846
Omethoate	0,003409539				0,136381547
Phosalone					
Propiconazole	0,00553654				
Thiabendazole			0,667383513		
Trifluralin	0,043024423		1,290732687		0,860488458

1 = Αυστραλία 2 = Αμερική 3 = Νέα Ζηλανδία

4 = Καναδάς 5 = Διεθνής Οργανισμός Υγείας

Για την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος δεν βρέθηκαν επιτρεπόμενες τιμές συγκεντρώσεων για τα περισσότερα από τα φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν την παρούσα εργασία. Οι τιμές του τοξικού πηλίκου για ψάρια και πλαγκτονικούς οργανισμούς, όπως μετρήθηκαν με την μέθοδο της τοξικής μονάδας για επιφανειακά νερά, βρέθηκαν είτε να είναι εντός των ορίων, είτε στο ανώτερο σημείο αυτών. Το γεγονός υποδεικνύει την εξαιρετική ευαισθησία των οργανισμών που επιλέχθηκαν, στα φυτοφάρμακα που μελετήθηκαν.

MEAN RISK		FISH		CHRONIC TOXICITY	
PESTICIDE	WHO AUSTR	US EPA	NEW ZEAL	CANADA	WHO INTERNATIONAL
Carbofuran	0,838372859	6,70698287	1,34139657	0,301814	1,173722003
Carbaryl	0,016453299				0,164532991
Isoproturon	0,00444				
Omethoate					
Phosalone					
Propiconazole	0,000422987				
Thiabendazole					
Trifluralin	0,042982456		1,28947368		0,859649123



MEAN RISK		PLANKTON		CHRONIC TOXICITY	
Pesticide	WHO AUSTR	US EPA	NEW ZEAL	CANADA	WHO INTERNATIONAL
<i>Carbofuran</i>	0,31328125	2,50625	0,50125	0,112781	0,43859375
<i>Carbaryl</i>	2,325581395				23,25581395
<i>Isoproturon</i>	0,124038462				
<i>Omethoate</i>	37,5				1500
<i>Phosalone</i>					
<i>Propiconazole</i>	0,00640625				
<i>Thiabendazole</i>			4,82440476		
<i>Trifluralin</i>	0,100980392		3,02941176		2,019607843

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι τιμές του μέγιστου επιτρεπόμενου κινδύνου (Maximum Tolerable Risk, European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, 2002) και ποιοτικών στανταρ για το περιβάλλον (Directive on Environmental Quality Standards 2008/105/EEC).

PESTICIDES	MTR (μg/l)	AA – EQS (μg/l)	MAC – EQS (μg/l)
<i>2,4 D</i>	42		
<i>Bentazone</i>	64		
<i>Carbofuran</i>	0,015		
<i>Isoproturon</i>	9	0,3	1,0
<i>Oxamyl</i>	1,8		
<i>Trifluralin</i>	0,037	0,03	
<i>Thiabendazole</i>	24		

* Όπου MTR = Maximum Tolerable Risk (EEC, 2002)

AA – EQS = Annual Average Environmental Quality Standards (2008/105/EEC)

MAC – EQS = Maximum Allowable Concentration Environmental Quality Standards (2008/105/EEC)

Συγκρίνοντας τα νέα όρια συγκεντρώσεων για τα επιφανειακά νερά, με τις τιμές της επικίνδυνης συγκέντρωσης για το 5% των ειδών (HC₅, πίνακες 12 & 13) τα αποτελέσματα έχουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Το Carbofuran φαίνεται να υπερβαίνει το εκτιμώμενο όριο με τις τιμές HC₅ για οξεία τοξικότητα, με διάστημα εμπιστοσύνης 50% αλλά και 95%. Τα αποτελέσματα για χρόνια τοξικότητα δείχνουν ότι ενώ με διάστημα εμπιστοσύνης 50% (HC₅ = 0,215) τα όρια υπερβαίνονται, εντούτοις με διάστημα εμπιστοσύνης 95% (HC₅ = 0,011) οι τιμές βρίσκονται εντός των επιτρεπόμενων ορίων.



Το Trifluralin αναδεικνύει ανάλογα αποτελέσματα με το Carbofuran για τιμές οξείας τοξικότητας ($HC_{5(50\%)} = 4,293$ και $HC_{5(95\%)} = 1,07$). Μάλιστα είναι εμφανές ότι με διάστημα εμπιστοσύνης 50%, τα όρια υπερβαίνονται κατά πολύ από τις τιμές που βρέθηκαν. Αναλογίες όμως παρατηρούνται και για την χρόνια τοξικότητα. Οι τιμές που παρουσιάζονται στον πίνακα 13 ($HC_{5(50\%)} = 0,574$ και $HC_{5(95\%)} = 0,064$) δείχνουν ότι ενώ με διάστημα εμπιστοσύνης 50% οι τιμές που βρέθηκαν είναι αρκετά υψηλότερες από αυτές των ορίων, με διάστημα εμπιστοσύνης 95% και πάλι τις υπερβαίνουν αλλά όχι σε τόσο μεγάλο βαθμό.

Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται και οι τιμές για το Oxamyl ($HC_{5(50\%)} = 159,156$ και $HC_{5(95\%)} = 36,832$). Σύμφωνα με τις τιμές MTR ($MTR_{Oxamyl} = 1,8$) είναι εμφανές ότι τα όρια υπερβαίνονται κατά πολύ. Αντίθετα είναι τα αποτελέσματα για το Isoproturon. Στον πίνακα 13 οι τιμές που εμφανίζονται είναι : $HC_{5(50\%)} = 3,869$ και $HC_{5(95\%)} = 0,317$. Σύμφωνα με τα όρια MTR ($MTR_{Isoproturon} = 9$), είναι φανερό πως όλες οι τιμές βρίσκονται εντός ορίων. Τα όρια MAC – EQS ($Isoproturon = 1 \mu g/l$) δείχνουν ότι για μια ακόμη φορά η πρόβλεψη με διάστημα εμπιστοσύνης 50% βρίσκεται εκτός και η πρόβλεψη με διάστημα εμπιστοσύνης 95% βρίσκεται εντός των ορίων.

Για το Thiabendazole οι προβλέψεις του πίνακα 13 $HC_{5(50\%)} = 0,193$ και $HC_{5(95\%)} = 0,002$) για χρόνια τοξικότητα βρίσκονται εντός ορίων και για τα δυο όρια εμπιστοσύνης, σύμφωνα με τα όρια MTR της EEC/ 2002 ($MTR_{Thiabendazole} = 24 \mu g/l$). Το ίδιο πρότυπο παρουσιάζεται και για το 2,4 D. Οι προβλέψεις που παρουσιάζονται στους πίνακες 12 και 13 βρίσκονται εντός ορίων σύμφωνα με τα όρια MTR της EEC/ 2002 ($MTR_{2,4D} = 42 \mu g/l$).

Παρατηρούμε λοιπόν ότι για πολλά από τα φυτοφάρμακα τα οποία κυκλοφορούν στην ελληνική αγορά είτε δεν υπάρχουν μελέτες τοξικής επίδρασης σε οργανισμούς, είτε δεν υπάρχουν θεσπισμένα όρια επιτρεπτών συγκεντρώσεων σε επιφανειακά νερά. Είναι αναγκαίο επομένως να υπάρχει συνεχής έλεγχος αλλά και αναθεώρηση των επιτρεπόμενων φυτοφαρμάκων, ώστε να διασφαλίζεται η ποιότητα των υδάτων και η καλή λειτουργία όλων των οικοσυστημάτων. Με τον τρόπο αυτό μέσα από την προστασία του φυσικού περιβάλλοντος, προστατεύεται και ο καταναλωτής.

Σε ότι αφορά τα νέα όρια συγκεντρώσεων για τα επιφανειακά νερά από την Ευρωπαϊκή Ένωση είναι εμφανές ότι αυτά πρέπει να επεκταθούν, ώστε να συμπεριλάβουν περισσότερες ενώσεις. Επιπλέον, παρατηρείται το πρότυπο στις τιμές



HC₅ που υπολογίστηκαν να υπερβαίνουν τα όρια με c.i. = 50%. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι ενώ οι οργανισμοί μπορούν να παρουσιάζουν ελαστικότητα ακόμη και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, οι τοξικές επιδράσεις ξεκινούν από χαμηλότερες τιμές συγκεντρώσεων.



Βιβλιογραφία

- Advisory Committee on Pesticides (ACP) Secretariat, 1993, "Food and Environment Protection Act, Part III: Evaluation on Omethoate", Issue No 83.
- Aldenberg T., Jaworska J., 1998, Uncertainty of the Hazardous Concentration and Fraction Affected for Normal Species Sensitivity Distributions, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 46: 1 – 18.
- Aldenberg T., Slob W., 1993, Confidence Limits for Hazardous Concentrations Based On Logistically Distributed NOEC Toxicity Data, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 25: 48 – 63.
- Antoniadou V., 2007, PCB Levels and Accumulation Patterns in Waterbird Eggs and in their Prey at Lake Kerkini: A North-Eastern Mediterranean Wetland of International Importance, *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 53: 249–260.
- ANZECC, ARMCANZ, 2000, "Australian and New Zealand Guidelines for Fresh and Marine Water Quality: Aquatic Ecosystems", Australia and New Zealand Department of Environment.
- Augustijn – Beckers P. W. M. , Hornsby A. G., Wauchope R. B., 1994, "The SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision Making", *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 137 : 1 – 82.
- Bolmohr S., Day J. A., Schulz R., 2007, "Temporal Variability in Particle – Associated Pesticide Exposure, in a Temporarily Open Estuary, Western Cape, South Africa", *Chemosphere*, 68: 479 – 488.
- Borchers Ulrich, IWW Water Centre, 2009, "The Chemical Monitoring Activity Under the Water Framework Directive (WFD) – Legal Framework and Analytical Challenges", Seminar Schwerpunkt Wasser, APPLICA 2009.
- Bretau S., Toutant J. - P., Saglio P., 2000, "Effects of Carbofuran, Diuron and Nicosulfuron on Acetinocholinesterase Activity in Goldfish (*Carasius auratus*)", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 47, 117 – 124.
- Broderius S. J., Kahl M. D., Honglund M. D., 1995, Use of Joint Toxic Response to Define the Primary Mode of Toxic Action for Diverse Industrial Organic Chemicals, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9: 1591 – 1605.



- Chevre N. , Maillard E., Loepfe C., Becker – van Slooten K., 2008, “Determination of water quality standards for Chemical Mixtures: Extension of a Methodology Developed for Herbicides to a group of insecticides and to a group of pharmaceuticals”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 71: 740 – 748.
- Ditch J., Hoar Zahm S., Hanberg A., Adami H. O., 2004, “Pesticides and Cancer”, *Cancer Causes and Control*, 8(3) : 420 – 443.
- Dobsikova R., 2003, “Acute Toxicity of Carbofuran to Selected Species of Aquatic and Terrestrial Organisms”, *Plant Protection Science*, 39: 103 – 108.
- Dolapsakis N. P., Tzovenis I., Kantourou P., Bittis I., Economou – Amilli A., 2008, “Potentially Harmful Microalgae from Lagoons of NW Ionian Sea, Greece”, *Journal of Biological Research, Thessaloniki*, 9: 89 – 95.
- Duboudin C., Ciffroy P., Magaud H., 2003, “Acute-to-Chronic Species Sensitivity Distribution Extrapolation”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (7): 1774–1785.
- EC, 2000, “Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council Establishing a Framework for Community Action in the Field of Water Policy”, *Official Journal of the European Communities*.
- ECB, 2000, "Technical Guidance Document in Support of the Directive 98/8/EC Concerning the Placing of Biocidal Products on the Market, Guidance on Data Requirements for Active Substances and Biocidal Products", U.S. Geological Survey Water - Resources Investigations Report.
- ECB, “Technical Guidance Document Part II in Support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for New Notified Substances”, *European Commission Joint Research Centre*.
- Economides P.S., Koutrakis E. Th., Bobori C., 2000, “Distribution and Concervation of *Acipenser sturio* L., 1758 and Related Species in Greek Ecosystems”, *Bol. Inst. Esp. Oceanogr.*, 16 (1-4): 81 – 88.
- Environmental Assurance Division – Science and Standards Branch, 1999, “Surface Water Quality Guidelines for Use in Alberta”, *CCME, Canada*.
- European Commission Health & Consumer Protection Directorate-General, 2002, “Guidance Document on Aquatic Ecotoxicology in the Context of the Directive 91/414/EEC”, *Sanco/3268/2001 rev.4 (final)*.
- FAO, 2008, “FAO Specifications and Evaluations for Agricultural Pesticides: Azoxystrobin”, *Evaluation Report, 571/C*.



- Ganoulis J., Simpson L., 2006, "Environmental Risk Assessment and Management: Promoting Security in the Middle East and the Mediterranean Region, Report of the Working Group on Environmental Risk Assessment and Management".
- Gholamreza Hamidian, Naeem Alboghobeish, 2007, "Histological study of pseudobranch in *Ctenopharyngodon idella*", Proc. 6th World Congress on Alternatives & Animal Use in the Life Sciences, AATEX 14, Special Issue, 693-696.
- González-Pradas E, Flores-Céspedes F, Ureña-Amate M D, Fernandez Perez M, "Adsorption of Diuron, Imidacloprid, Procymidone and Pyrimethanil on Mediterranean Soils".
- Hayes K. R., 1998, "Bayesian Statistical Inference in Ecological Risk Assessment", Centre for Research on Introduced Marine Species, CSIRO Marine Research, Technical Report No 17.
- Hela D. G., Lambropoulou D. A., Konstantinou I., Albanis T. A., 2004, "Environmental Monitoring and Ecological Risk Assessment for Pesticide Contamination and Effects in Lake Pamvotis North-western Greece", Environmental Toxicology and Chemistry, 24 (6): 1548–1556.
- Hernando M. D., Mezoua M., Fernandez-Alba A. R., Barcelo D., 2005, "Environmental Risk Assessment of Pharmaceutical Residues in Wastewater Effluents, Surface Waters and Sediments", Talanta, 69: 334 – 342.
- International Union of Pure and Applied Chemistry, 2003, "Regulatory Limits For Pesticide Residues In Water (Iupac Technical Report)", Pure Appl. Chem., 75(8): 1123–1155.
- Jordan F., Haney D. C., Nordlie F., G., 1993, "Plasma Osmotic Regulation and Routine Metabolism in the Eustis Pupfish, *Cyprinodonton variegatus hubsi*, (Teleostei: Cyprinodontidae)", The American Society of Ichthyologists and Herpetologists, 784 – 789.
- Kagalou I., Papastergiadou E., Tsoumani M., "Monitoring of Water Quality of Kalamas River, Epirus, Greece", Under Publication.
- Konstantinou I., Hela D., Lambropoulou D. A., Albanis T. A., 2007, "Monitoring of Pesticides in the Environment", Tadeo/Analysis of Pesticides in Food and Environmental Samples, 319.



- Konstantinou I., Hela D., 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.
- Konstantinou I., Albanis T.A., 2004, "Worldwide Occurrence and Effects of Antifouling Paint Booster Biocides in the Aquatic Environment: A Review", *Environment International*, 30: 235 – 248.
- Kooijman S. A. L. M., 1987, "A Safety Factor for LC50 Values Allowing for Differences in Sensitivity among Species", *Water Res.*, 3: 269 – 276.
- Lambropoulou D. A., Sakkas V. A., Hela D., Albanis T. A., 2002, "Application of Solid - Phase Micro Extraction in the Monitoring of Priority Pesticides in the Kalamas River (N.W. Greece)", *Journal Of Chromatography A*, 963: 107 – 116.
- Lekka E., Kagalou I., Lazaridou – Dimitriadou M., Albanis T. A., Dakos V., Lambropoulou D., Sakkas V., 2004, "Assessment of the Water and Habitat Quality of a Mediterranean River (Kalamas, Epirus), in accordance with the EU Water Framework Directive", *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 32 (3): 175 – 188.
- Life – Θυαμής, 1999 – 2001, «Πρόγραμμα Life με τίτλο: «Θυαμής»: Δράσεις για την Προώθηση της Ολοκληρωμένης Διαχείρισης στις Λεκάνες Απορροής και τις Εκβολές Δύο Ποταμών. Η Περίπτωση του Καλαμά (Ελλάδα) και του Lynher (Ενωμένο Βασίλειο)».
- Maltby L., Brock T. C. M., Van Der Brink P. J., 2009, "Fungicide Risk Assessment for Aquatic Ecosystems: Importance of Interspecific Variation, Toxic Mode of Action and Exposure Regime", *Environmental Science and Technology*, 43: 7556 – 7563.
- Maltby L. Blake N., Brock Theo C. M., Van der Brink P. J., 2005, "Insecticide Species Sensitivity Distributions: Importance Of Test Species Selection And Relevance To Aquatic Ecosystems", *Environmental Toxicology and Chemistry*", 24(2) : 379 – 388.
- Marcello Zolzezi, Claudia Cattaneo, Joze V. Tarazona, 2005, "Probabilistic Ecological Risk Assessment of 1,2,4-Trichlorobenzene at a Former Industrial Contaminated Site", *Environ. Sci. Technol*, 39 (9) 2920–2926.



- Merag Facts Sheet, 2007, "Effects Assessment: Data Compilation, Selection and Derivation of PNEC Values for the Risk Assessment of Different Environmental Compartments (Water, Stp, Soil, Sediment)".
- Munn M. D., Gilliom R. J., 2001, "Pesticide Toxicity Index for Freshwater Aquatic Organisms".
- Newman M. C. , Ownby D. R., Mezin L. C. A., Powel C. D., Christensen T. L. R., Lerberg S. B., Anderson B. A., 2000, "Applying Species-Sensitivity Distributions in Ecological Risk Assessment: Assumptions of Distribution Type and Sufficient Numbers of Species", *Environmental Toxicology And Chemistry*, 2: 508 – 515.
- Nikolaidou A., Reizopoulou S., Koutsoubas D., Orfanidis S., Kevrekidis T., 2005, "Biological Components of Greek Lagoonal Ecosystems: An Overview", *Mediterranean Marine Science*, 6 (2): 31 – 50.
- OECD (1992b), "Manual for Investigation of HPV Chemicals", OECD Secretariat.
- Quanxi Shao, 2000, "Estimation for Hazardous Concentrations Based on NOEC Toxicity Data: An Alternative Approach", *Environmetrics*, 11: 583 – 595.
- Refsgaard J. C., Van der Sluijs J. P. Hojberg A. L., Vanrollenghem P. A., 2007, "Uncertainty in the environmental modelling process e A framework and guidance", *Environmental Modelling and Software*, 22 : 1543 – 1556.
- Ross S. M., 1988, "A First Course in Probability", Macmillan, New York, NY, USA.
- Ross Sheldon M., "Introduction to Probability Models", 9th Edition, Academic Press, Elsevier Science (USA), California (USA) 2007.
- Roussas George, "An introduction to Probability and Statistical Inference", Academic Press, Elsevier Science (USA), California (USA) 2003.
- Sakkas V. A., Konstantinou I., Lambropoulou D., Albanis T. A., 2002, "Survey for the Occurrence of Antifouling Paint Booster Biocides in the Aquatic Environment of Greece ", *Environ. Sci. & Pollut. Res.*, 9 (5): 327 – 332.
- Sapozhnikova Y., Zubkov N., Hungerford S., Roy L. A., Boicenco N., Zubkov E., Schlenk D., 2005, "Evaluation of Pesticides and Metals in Fish of the Dniester River, Moldova", *Chemosphere*, 60: 196 – 205.
- Sawidis T., Chettry M. K., Zachariadis G. A., Stratis J. A., 1995, "Heavy Metals in Aquatic Plants and Sediments from Water Systems in Macedonia, Greece", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 32: 73 – 80.



- Smith E. P., Cairns J. Jr., 1993, "Extrapolation Methods for Setting Ecological Standards for Water Quality: Statistical and Ecological Concerns", *Ecotoxicology*, 2: 203 – 219.
- Soil Survey and Land Research Centre (SSLRC), 1997, "PES – A/ Phase 2. Further Analysis on Presence of Residues and Impact of Plant Protection Products in the EU", Final Report.
- Steen R. J. C. A., Leonards P. E. G., Brinkman U. A. Th., Barcelo D., Tronczynski J., Albanis T. A., Cofino W. P., 1999, "Ecological Risk Assessment of Agrochemicals in European Estuaries", *Environmental Toxicology And Chemistry*, 18 (7): 1574 – 1581.
- US EPA, 1994, "ECO Update: A Catalogue for Standard Toxicity Test for Ecological Risk Assessment", *Intermittent Bulletin*, Volume 2, Number 2.
- US EPA, 2001, "ECO Update: The Role of Screening - Level Risk Assessments and Refining Contaminants of Concern in Baseline Ecological Risk Assessments", *Intermittent Bulletin*, Publication 9345.0-14.
- US EPA, 1998, "Guidelines for Ecological Risk Assessment", *Risk Assessment Forum*, *Federal Register*, 63 (93): 26846 – 26924.
- US EPA, 2009, "National Recommended Water Quality Criteria", Office of Water, Office of Science and Technology, 4304 T.
- US EPA, 1997, "Pesticide Facts Sheet: Azoxystrobin", Office of Prevention, Pesticides and Toxic Substances, 7501 C.
- US EPA, 2004, "Pesticides Industry Sales and Usage: 2000 and 2001 Market Estimates", Office of Prevention, Pesticides, and Toxic Substances, U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460.
- US EPA, 2004, "2004 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories", Office of Water, U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC.
- Van Der Brink P. J., "Predicting the Response of Aquatic Invertebrates to Chemical Stress Using Species Traits and Stressor Mode of Action", Alterra, Wageningen University.
- Van Straalen N. M., Deenneman C. A. J., 1989, "Ecotoxicological Evaluation of Soil Quality Criteria", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 18: 241 – 251.



- Verdonck F., Jaworka J., Thas O., Vanrolleghem P. A., "Uncertainty Techniques in Environmental Risk Assessment".
- Vink J. P. M., Van der Zee S. E. A., 1996, "Some Physicochemical and Environmental Factors Affecting Transformation Rates and Sorption of the Herbicide Metamitron in Soil", *Pesticide Science*, 46: 113 – 119.
- Vittozzi L., De Angelis G., 1991, "A Critical Review of Comparative Acute Toxicity Data on Freshwater Fish", *Aquatic Toxicology*, 19, 169 – 174.
- Vijay K. Rohatgi, A.K. Md. Ehsanes Saleh, "An Introduction to Probability and Statistics", Second Edition, Wiley – Interscience, United States of America 2000.
- Vogue P. A., Kerle E. A., Jenkins J. J., 1994, "OSU Extension Pesticide Properties Database", Appendix.
- World Health Organisation (WHO), 2009, "Guidelines for Drinking Water: Chemical Facts Sheet", WHO 2009.
- Αλμπάνης Τ. Α., Κωνσταντίνου Ι., Χελά Δ., «Επίπεδα Συγκεντρώσεων Υπολειμμάτων Οργανικών Τοξικών Ουσιών (Παρασιτοκτόνων) στα Φυσικά Νερά και οι Επιπτώσεις τους στο Περιβάλλον».
- Αλμπάνης Τριαντάφυλλος, «Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος», Δ' Έκδοση, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα 2006.
- Λυκάκης Σήφης, «Οικολογία», Τρίτη Έκδοση, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 1996.
- Μπόμπορη Δ., Σαλβαρίνα Ι., 2009, «Μελέτη Βενθικών Ασπόνδυλων Μαλακού Υποστρώματος της Λίμνης Δοϊράνης», Τελική Τεχνική Έκθεση, Θεσσαλονίκη, Ιανουάριος 2009.
- Παπαϊωάννου Τάκης – Φερεντίνος Κοσμάς, « Ιατρική Στατιστική και Στοιχεία Βιομαθηματικών», Β' Έκδοση, Εκδόσεις Αθ. Σταμούλης, Αθήνα 2004.
- Σακκάς Β. Α., 2007 – 2008, «Βασικές Αρχές Προσρόφησης Οργανικών Μικρορυπαντών σε Εδαφικά Συστήματα», Σημειώσεις για το Δ.Π.Μ.Σ. «Αγροχημεία & Βιολογικές Καλλιέργειες».
- Σίνης Απόστολος Ι., «Λιμνολογία: Θεωρία και Ασκήσεις», Α' Έκδοση, University Studio Press, Θεσσαλονίκη 2005.



Δικτυακοί τόποι

<http://www.gtp.gr>

<http://www.ntua.gr>

http://www.kireas.org/images/Falco_naumanni.jpg

<http://www.ornithologiki.gr>

<http://www.ecodonet.gr>

<http://www.thesprotia.gr>

<http://www.dimos-zitsas.gr>

<http://www.fishbase.org>

<http://www.wikipedia.org>

<http://www.inchem.org>

<http://www.alanwood.net>

<http://www.minagric.gr>

<http://www.minenv.gr>

<http://extoxnet.orst.edu>

<http://www.pesticideinfo.org>

<http://www.epa.gov/ecotox/footprint/en>

<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/Reports/448.htm>

<http://www.plant-care.com/systemic-pesticides.html>

<http://www.pmac.net/azoxy.htm>

www.fao.org

<http://www.cheminovaindia.in>

<http://www.epa.gov/bioiweb1/html/worms.html>

<http://www.who.int>



Παράρτημα 1

Αναλυτικά αποτελέσματα – επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων

σε επιφανειακά νερά

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ (μg / l)

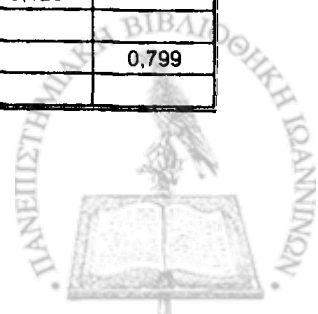
ασπίτσο	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Δεκέμβριος	Μάρτιος	Απρίλιος
arbofuran					0,206		0,054	
iofumesate					0,011			
ncconazole					0,022			0,024
hosalone						0,056		
Γrifluralin		0,025					0,025	
methoate	0,444	0,188	0,91	0,253	0,083		0,138	0,426
Oxamyl		0,086	0,09				0,18	0,069
idaclorid	0,045		0,12					0,024
abendazole		0,22	0,55				0,111	
oxystrobin		0,102	0,2	0,138				
2,4D	0,2	0,081						1,469

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ (μg / l)

Πέρασμα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Μάρτιος	Απρίλιος
arbofuran		0,3			0,194			0,096	0,098
iofumesate			0,072						
ncconazole					0,029				0,03
hosalone					0,058				0,057
rimethanil						0,071		0,03	0,018
Γrifluralin			0,122						0,038
methoate			0,082				0,6		0,253
Oxamyl								0,153	0,066
idaclorid			0,04		0,12				
abendazole				0,153				0,126	
oxystrobin	0,11				0,21		0,042		
2,4D								0,13	
Carbaryl			0,103						

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ (μg / l)

ουρή	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Μάρτιος	Απρίλιος
ofuran			0,137		0,138				0,065	0,09
mesate			0,297	0,034						
inazole										0,16
alalone					0,07			0,024		0
onazole										0,44
ethanil				0,217		0,134		0,022	0,052	0,11
uralin			0,12	0,164			0,051			
thoate	0,49	0,245	0,86			0,127		0,155		0,253
amyl										0,066
cloprid			0,04		0,12					
ndazole		0,11	0,591					0,117	0,126	
strobin	0,15	0,06		0,041	0,21		0,042			
4D						0,166				0,799
mitron			0,264							



ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ (μg / l)

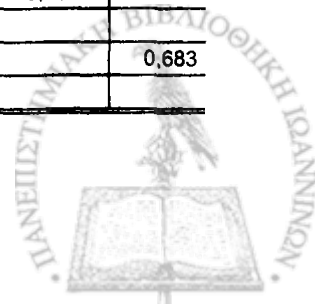
Ισμενή	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Μάρτιος	Απρίλιος
ofuran		0,5	0,11						0,128	
mesate			0,192	-	0,044				0,38	
nazole		0,059		0,053	0,069			0,029	0,062	0,07
alone					0,09				0,03	
onazole										0,05
ethanil		0,02					0,022	0,026		0,01
ralin		0,06								
hoate		0,769					0,079	0,089	0,138	0,252
amyl										
cloprid										
ndazole								0,199	0,111	
strobin	0,047									
4D										1,009
baryl	0,169							0,055		
oturon			0,041			0,048				

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ (μg / l)

φουρο	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Μάρτιος	Απρίλιος
ofuran			0,088							
mesate		0,04	0,106						0,04	0,03
nazole									0,08	0,23
alone					0,27					0,21
onazole					0,08					0,09
ethanil		0,061				0,0666			0,28	0,04
ralin			0,066						0,05	0,04
hoate		0,572	0,737							
amyl										0,141
cloprid										
ndazole		0,823	0,111		0,13	0,312				0,112
strobin		0,035								
4D			0,186			0,063			0,102	1,183
nitron					0,44		0,275			

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ (μg / l)

όπουλο	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Ιανουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
ofuran		0,14	0,198		0,162				0,07	0,1
mesate		0,275		0,152						
onazole		0,023			0,082				0,047	
alone					0,13					
onazole					0,16					0,15
methanil						0,046			0,026	
luralin										0,12
ethoate			0,97	0,29		0,109		0,085		
amyl										0,06
cloprid										
endazole		0,256							0,139	
ystrobin		0,07	0,08							
2,4D						0,164				0,683
amitron						0,401	0,392			



ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ (μg / l)

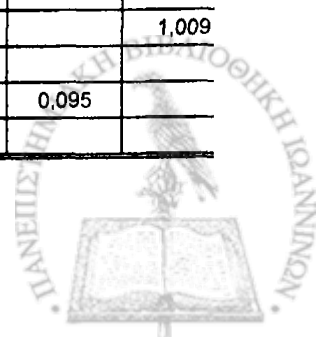
Μηνή	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιο
furan	0,086		0,202	0,197						0,139
mesate	0,089			0,136						
iazole				0,102	0,058					
lone							0,055			0,099
thanil	0,056			0,023						
ralin	0,032	0,04							0,0787	
oate	0,09	0,719	0,533	0,19				0,15		
dazole	0,1	0,139			0,133					
D			0,074		0,232	0,179			0,157	0,485

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ (μg / l)

Μηνή	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιο
ran	0,08										
esate	0,101	0,2								0,07	
azole		0,14				0,022				0,05	0,025
azole	0,05										
anil										0,01	0,019
in	0,046						0,064				0,089
ate	0,235	0,115	0,305	0,46					0,097		
l		0,051			0,114						
orid											0,091
azole	0,093	1,417						0,442			
obin		0,039									
						0,18				0,142	
ron	0,041										

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ (μg / l)

Μηνή	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Μάρτιος	Απρίλιο
uran		0,126			0,066		0,059		0,11	0,09
mesate	0,06	0,156	0,191	0,111						
azole							0,033			0,243
lone					0,5			0,032		
azole	0,05									
thanil					0,066				0,01	0,205
ralin									0,14	0,062
oate	0,21		0,97		0,155		0,28			
myl		0,089								
dazole						0,093				
trobin	0,037		0,08							
D						0,234	0,077			1,009
zone	0,055								0,095	
myl										
aryl	0,069									



ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ (μg / l)

Βολές	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος
bofuran		0,29							Μάρτιος	Απρίλιος
flumetasate	0,046	0,22				0,013			0,06	0,071
prochloraz		0,02	0,037						0,029	0,01
trifluralin					0,27			0,043		
methanil	0,105	0,12	0,188							
fluralin						0,025			0,01	0,012
methoate	0,21		0,116		0,877					0,077
terbufos		0,089								
metazachlor	0,115		0,212				0,73			
cyfluthrin	0,131		0,209	0,037					0,119	
2,4D						0,153				
terbufos	0,206						0,137			0,297



Αναλυτικά αποτελέσματα – επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων
σε ιζήματα

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (ng/g dw)				
ΚΑΣΤΡΙΤΣΑ	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	3,37	1,22		
<i>Penconazole</i>			2,1	
<i>Pyrimethanil</i>	1,92			
<i>Trifluralin</i>		0,95		
<i>Bentazone</i>	3,65			
<i>Omethoate</i>		1,35		
<i>Metamitron</i>	2,93			
<i>Thiabendazole</i>	0,67		2,27	
<i>Azoxystrobin</i>	2,64			
2,4D	1,69			

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (ng/g dw)				
ΒΡΟΝΤΙΣΜΕΝΗ	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>			1,74	
<i>Pyrimethanil</i>	2,37		1,81	
<i>Trifluralin</i>	0,63			
<i>Thiabendazole</i>	3,37			

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (ng/g dw)				
ΘΕΟΓΕΦΥΡΟ	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	1,76			
<i>Pyrimethanil</i>	1,94			

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (ng/g dw)				
ΣΟΥΛΟΠΟΥΛΟ	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	3,59			
<i>Pyrimethanil</i>	3,44			
<i>Quinalphos</i>	3,48			



ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (ng/g dw)				
ΒΡΟΣΙΝΑ	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Oxyfluorfen</i>	3,74			
<i>Penconazole</i>	1,8			
<i>Propiconazole</i>	3,54			
<i>Trifluralin</i>	0,74	0,78		
<i>Thiabendazole</i>	0,8			

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (ng/g dw)				
ΝΕΡΑΙΔΑ	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Ethofumesate</i>		0,58		
<i>Trifluralin</i>	1,2			

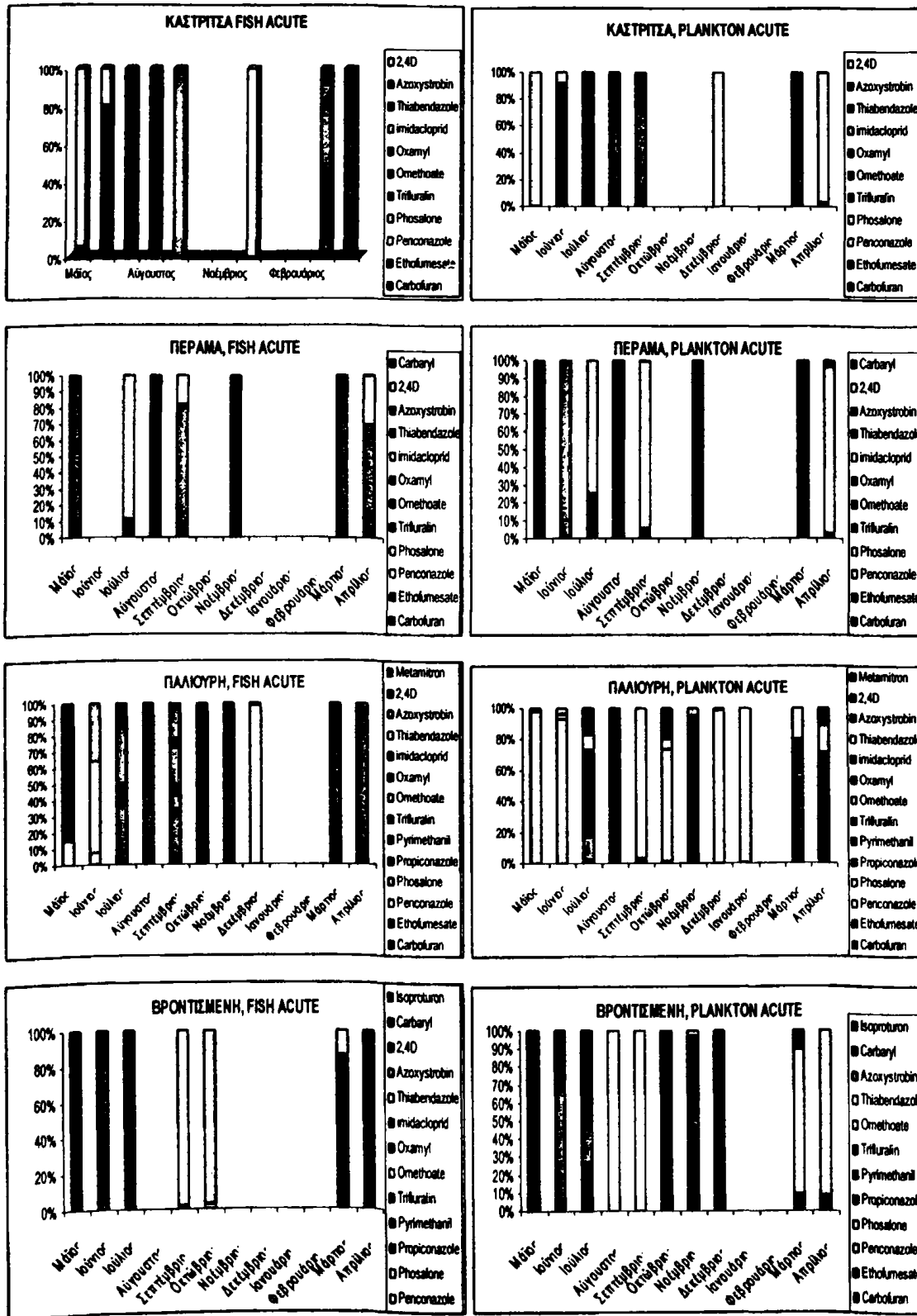
ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (ng/g dw)				
ΡΑΓΙΟ	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	4,95			
<i>Oxyfluorfen</i>	2,11			
<i>Phosalone</i>	1,1			
<i>Propiconazole</i>	2,44			
<i>Trifluralin</i>	1,51			
<i>Bentazone</i>	3,77			
<i>Metamitron</i>	2,12			
<i>Azoxystrobin</i>	2,32			

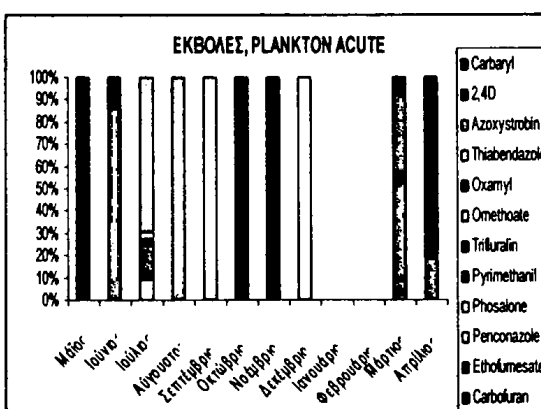
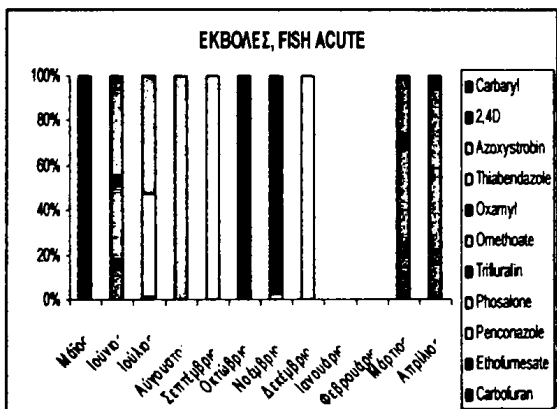
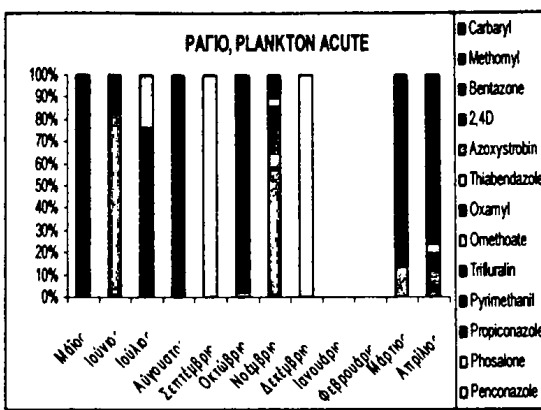
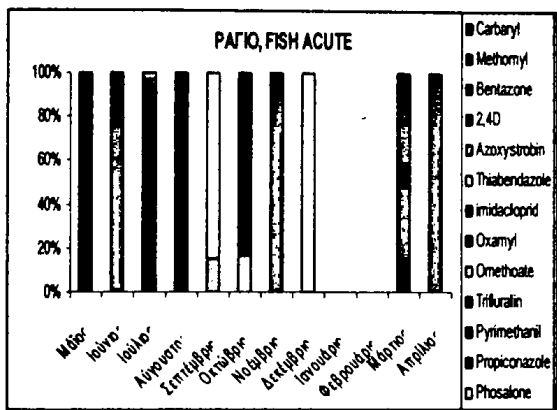
ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ (ng/g dw)				
ΕΚΒΟΛΕΣ	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	3,37	1,22		1,77
<i>Penconazole</i>			2,1	
<i>Pyrimethanil</i>	1,92			
<i>Trifluralin</i>		0,95		
<i>Omethoate</i>		2,47		
<i>Metamitron</i>		3,12		
<i>Imidacloprid</i>	1,9			
<i>Azoxystrobin</i>		0,83		



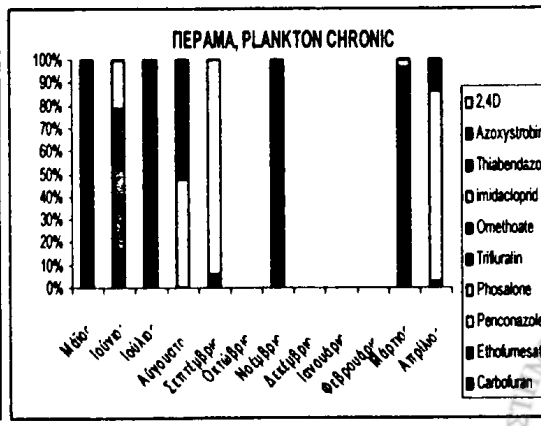
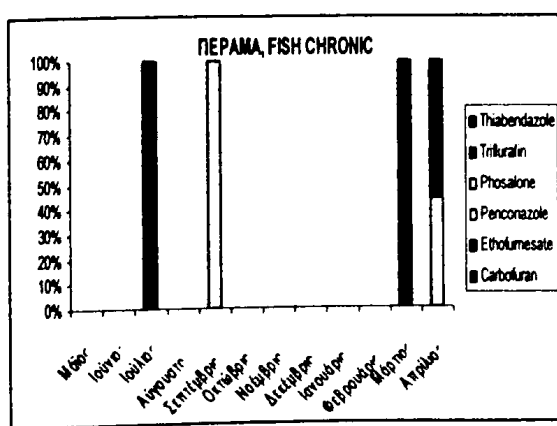
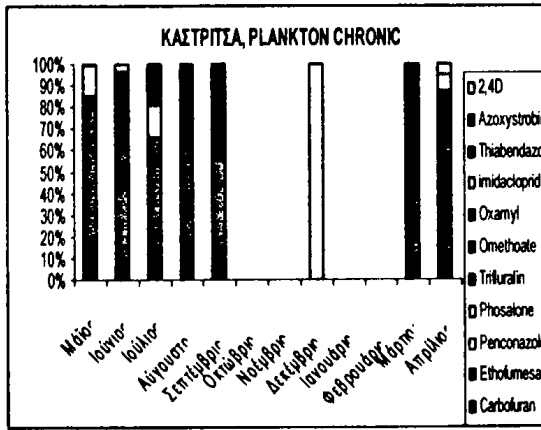
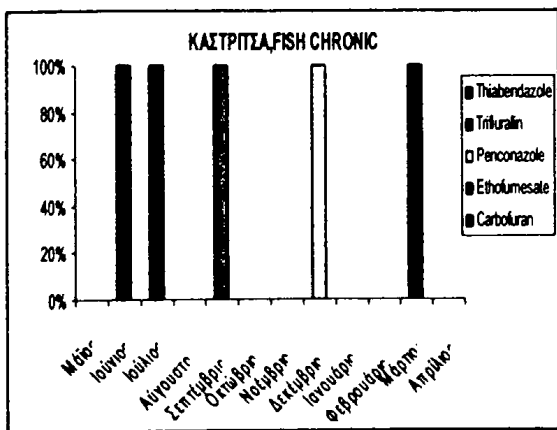
Παράρτημα 2

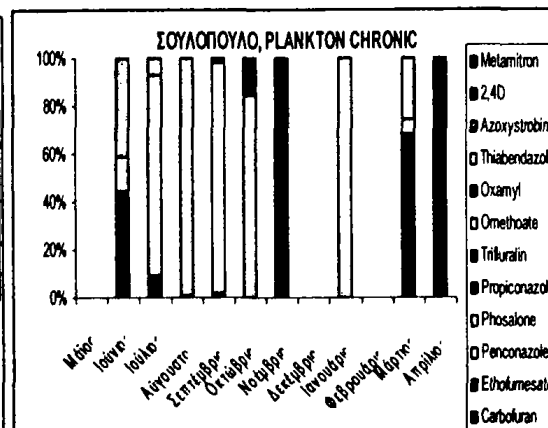
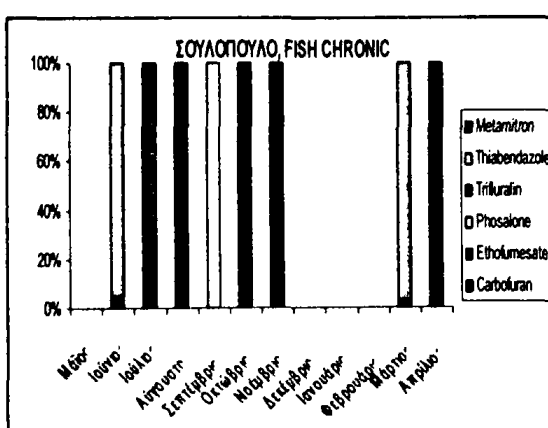
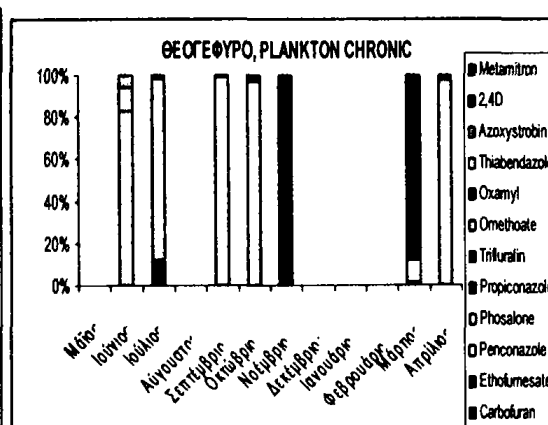
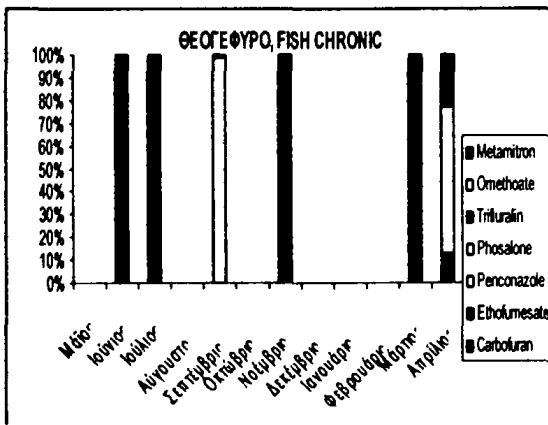
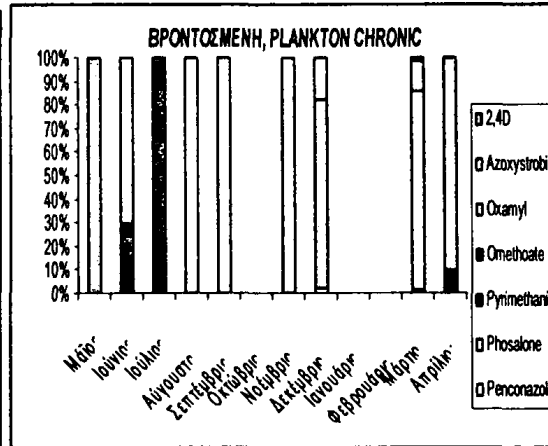
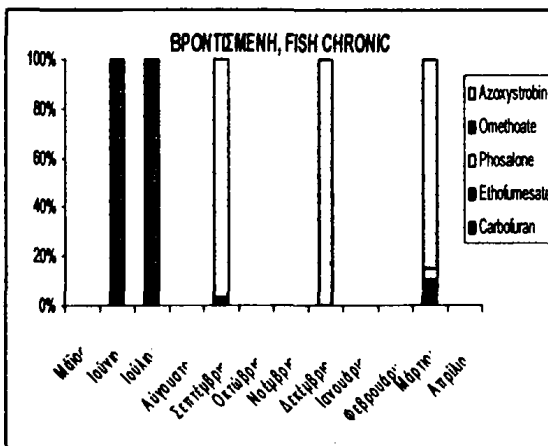
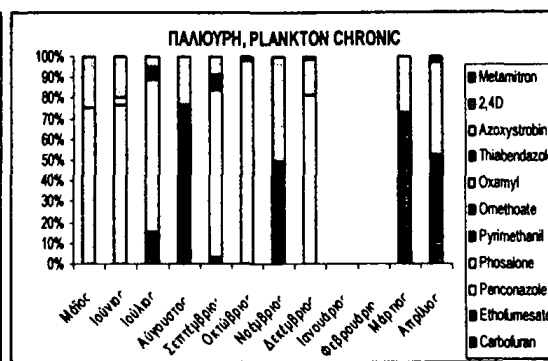
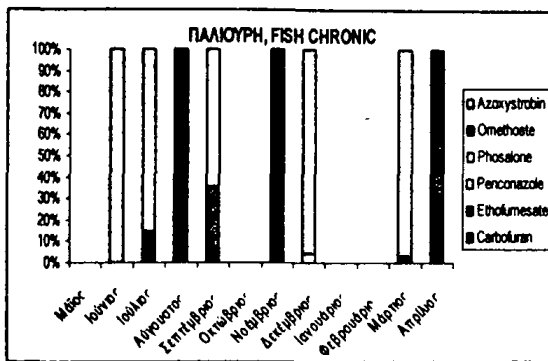
ΣΡΟ για ψάρια και πλαγκτόν (οξείες τιμές)

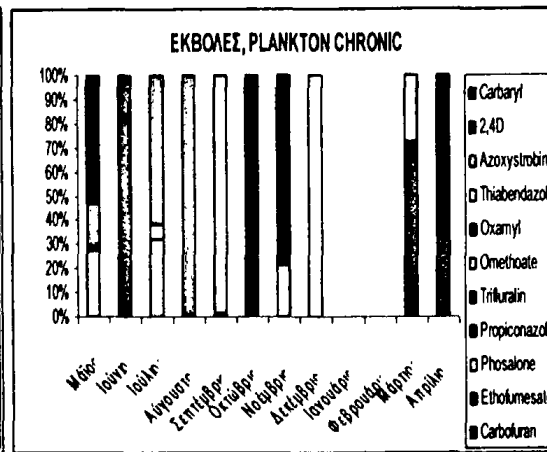
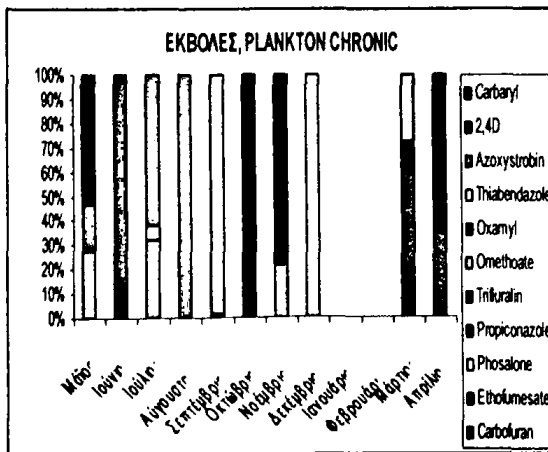
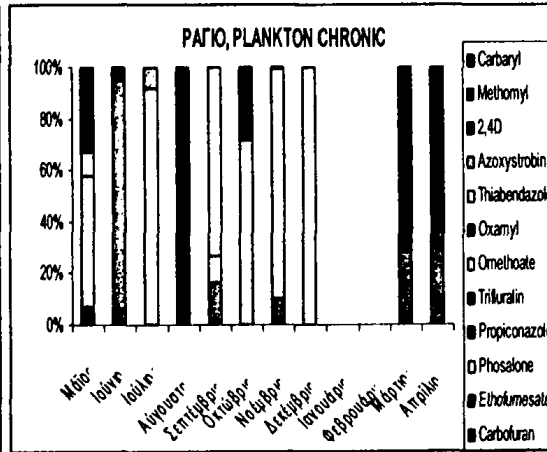
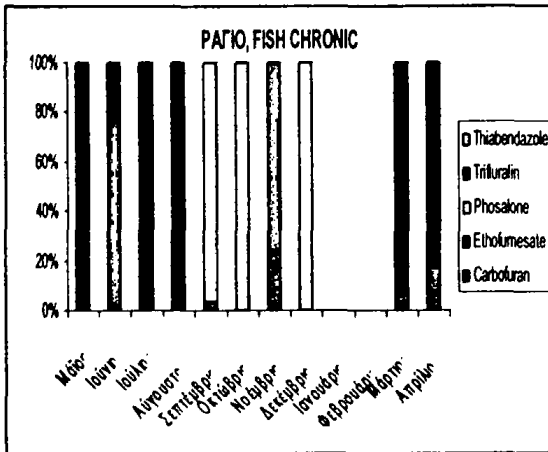
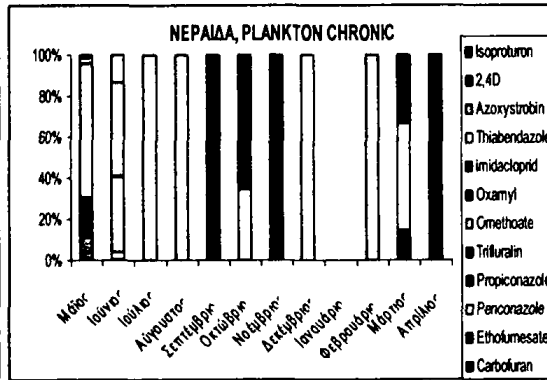
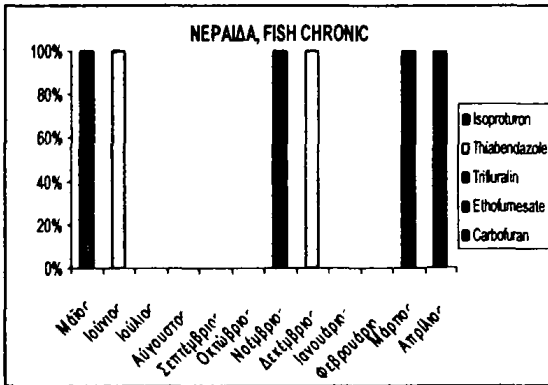
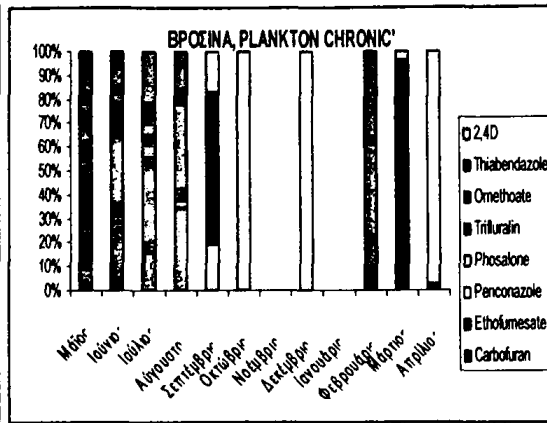
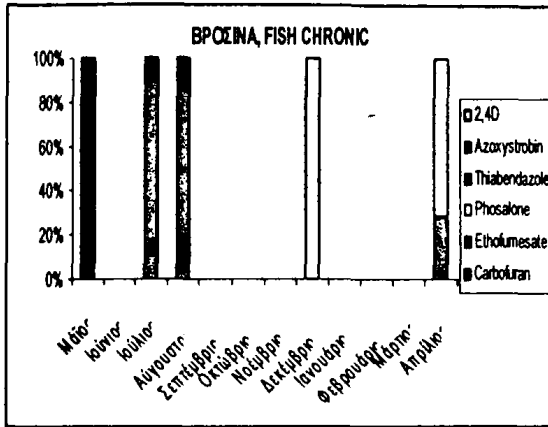




ΣΡQ για ψάρια και πλαγκτόν (χρόνιες τιμές)







Παράρτημα 3

ΣΡQ για βενθικούς οργανισμούς (οξείες τιμές)

ACUTE ΚΑΣΤΡΙΤΣΑ				
ΣΡQ SED	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	0,027036	0,00978736		
<i>Trifluralin</i>				
<i>Imidacloprid</i>	0,001545		0,005235634	
<i>Azoxystrobin</i>	0,000415			
<i>Bentazone</i>	0,003583	0,00033106		
ΣΡQ	0,032578	0,01011842	0,005235634	0
ACUTE ΒΡΟΝΤΙΣΜΕΝΗ				
ΣΡQ SED	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>			0,013959016	
<i>Trifluralin</i>	0,00022			
<i>Thiabendazole</i>				
ΣΡQ SED	0,00022	0	0,013959016	0
ACUTE ΘΕΟΓΕΦΥΡΟ				
ΣΡQ SED	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	0,014119			
<i>Trifluralin</i>				
<i>Thiabendazole</i>				
ΣΡQ SED	0,014119			
ACUTE ΒΡΟΣΙΝΑ				
ΣΡQ SED	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>				
<i>Trifluralin</i>	0,000258	0,00027182		
ΣΡQ SED	0,000258	0,00027182		
ACUTE ΝΕΡΑΙΔΑ				
ΣΡQ SED	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>				
<i>Trifluralin</i>	0,000418			
ΣΡQ SED	0,000418			
ACUTE ΡΑΓΙΟ				
ΣΡQ SED	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	0,039711			
<i>Trifluralin</i>	0,000526			
<i>Thiabendazole</i>				
<i>Azoxystrobin</i>	0,000365			
<i>Bentazone</i>	0,0037			
ΣΡQ	0,044302			
ACUTE ΕΚΒΟΛΕΣ				
ΣΡQ SED	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	0,027036	0,01949422		0,0282826
<i>Trifluralin</i>		0,00033106		
<i>Imidacloprid</i>	0,004382			
<i>Azoxystrobin</i>		0,00013046		
ΣΡQ	0,031418	0,01995575		0,0282826



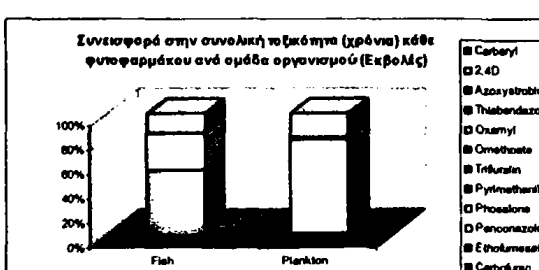
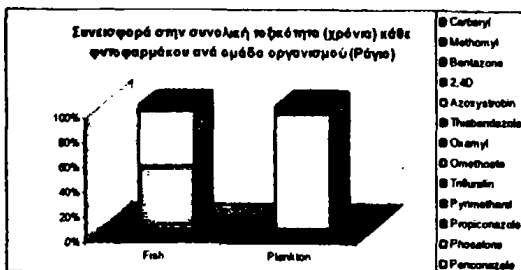
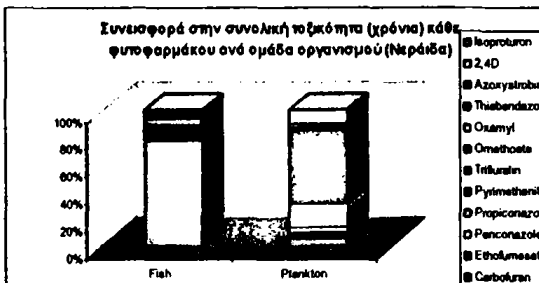
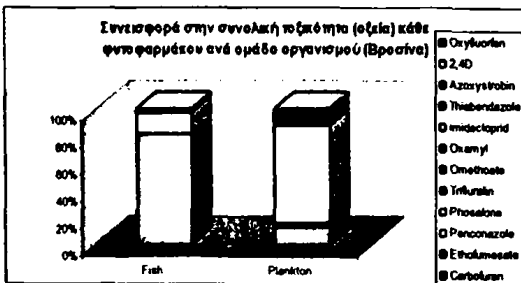
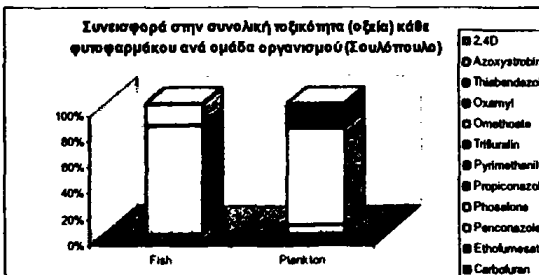
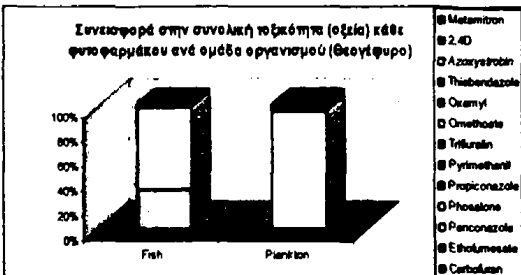
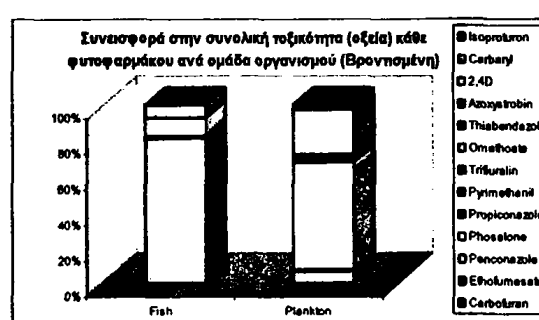
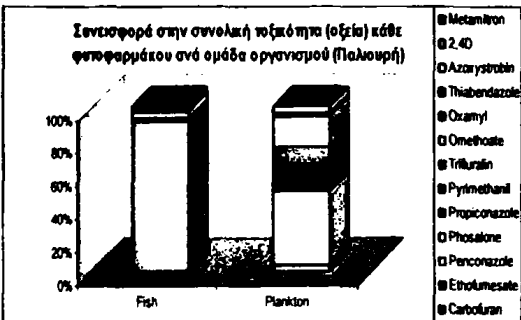
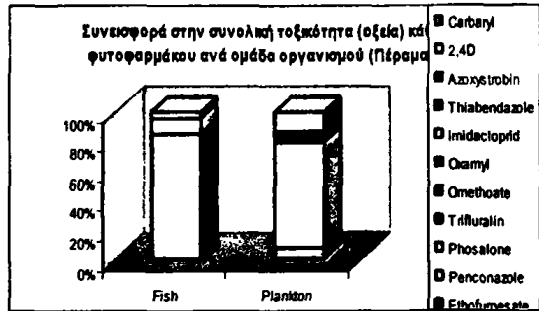
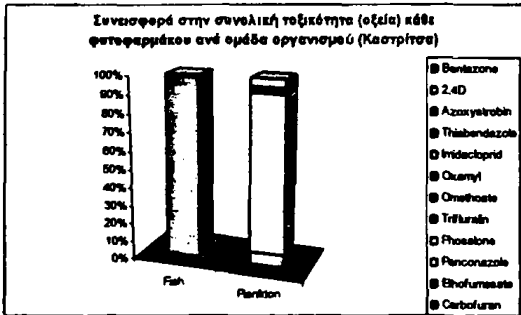
ΣΡQ για βενθικούς οργανισμούς (χρόνιες τιμές)

CHRONIC ΚΑΣΤΡΙΤΣΑ				
RQ chir	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	0,0010758	0,000389		
<i>Trifluralin</i>		$3,97 * 10^{-6}$		
<i>Azoxystrobin</i>	$1,051 * 10^{-6}$			
<i>Bentazone</i>				
ΣΡQmonth	0,0010768	0,000393		
CHRONIC ΒΡΟΝΤΙΣΜΕΝΗ				
RQ chir	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>			0,000555448	
<i>Trifluralin</i>	$2,635 * 10^{-6}$			
<i>Thiabendazole</i>	$1,342 * 10^{-6}$			
ΣΡQmonth	$3,977 * 10^{-6}$		0,000555448	
CHRONIC ΘΕΟΓΕΦΥΡΟ				
RQ chir	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	0,0005618			
ΣΡQmonth	0,0005618			
CHRONIC ΒΡΟΣΙΝΑ				
RQ chir	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>				
<i>Trifluralin</i>	$3,095 * 10^{-6}$	$3,26 * 10^{-6}$		
<i>Thiabendazole</i>	$3,186 * 10^{-7}$			
<i>Oxyfluorfen</i>	0,0004459			
ΣΡQmonth	0,0004493	$3,26 * 10^{-6}$		
CHRONIC ΝΕΡΑΙΔΑ				
RQ chir	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>				
<i>Trifluralin</i>	$5,018 * 10^{-6}$			
<i>Thiabendazole</i>				
ΣΡQmonth	$5,018 * 10^{-6}$			
CHRONIC ΡΑΓΙΟ				
RQ chir	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	0,0015802			
<i>Trifluralin</i>	$6,315 * 10^{-6}$			
<i>Bentazone</i>	0,0012026			
<i>Oxyfluorfen</i>	0,0002515			
ΣΡQmonth	0,0030406			
CHRONIC ΕΚΒΟΛΕΣ				
RQ chir	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
<i>Carbofuran</i>	0,0010758	0,000389		0,00056502
<i>Trifluralin</i>		$3,97 * 10^{-6}$		
ΣΡQmonth	0,0010758	0,000393		0,00056502

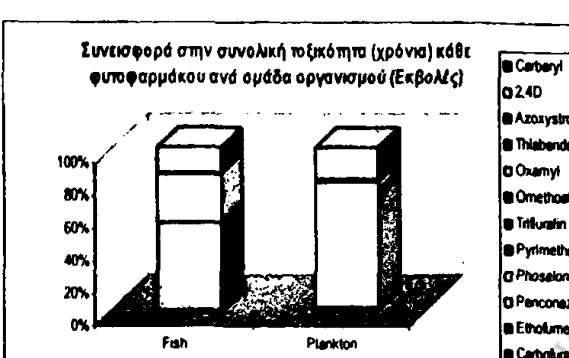
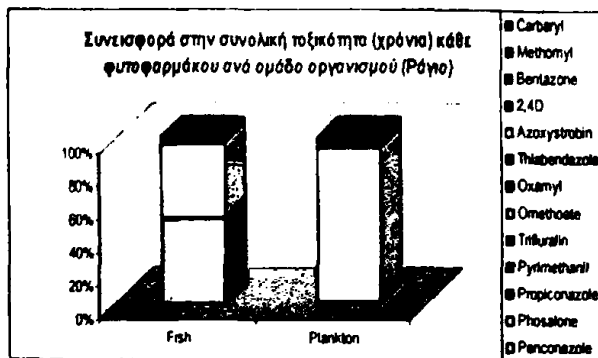
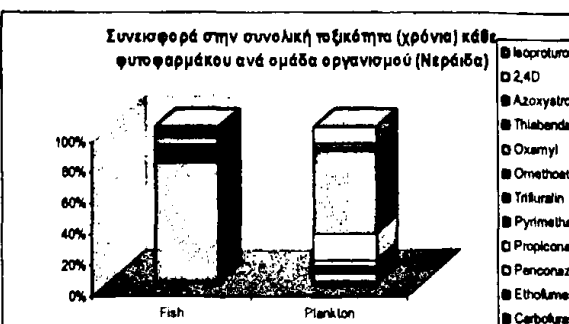
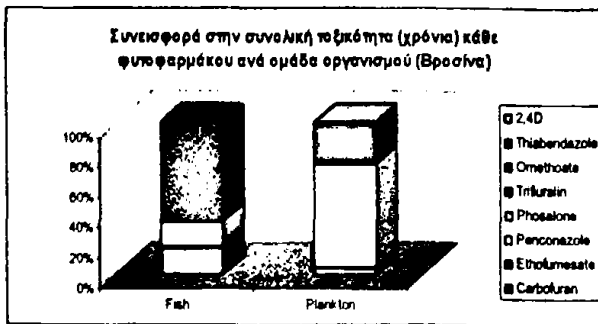
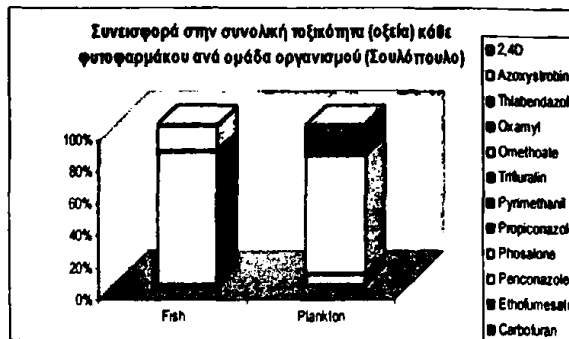
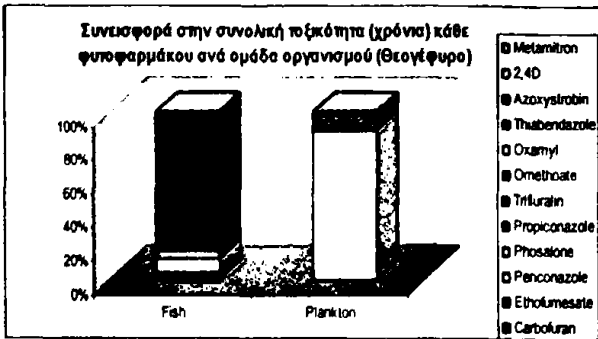
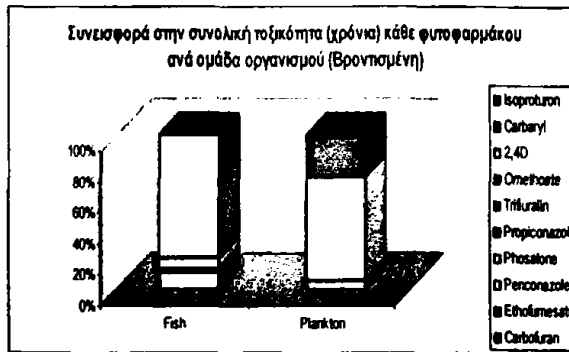
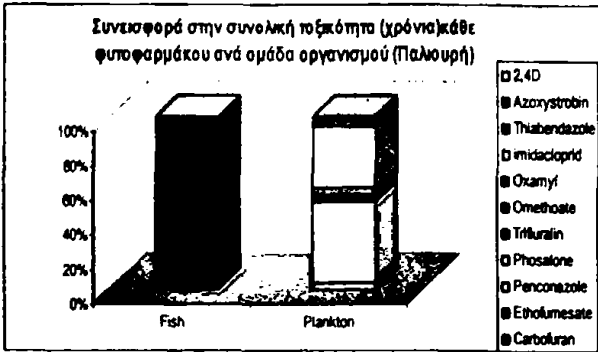
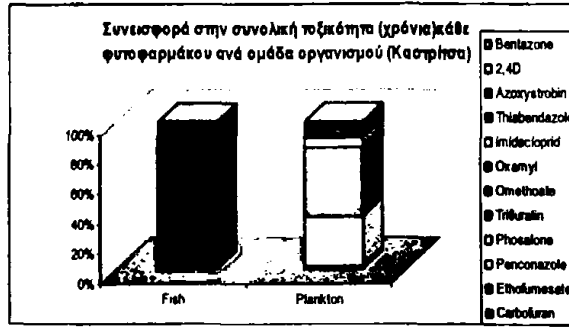
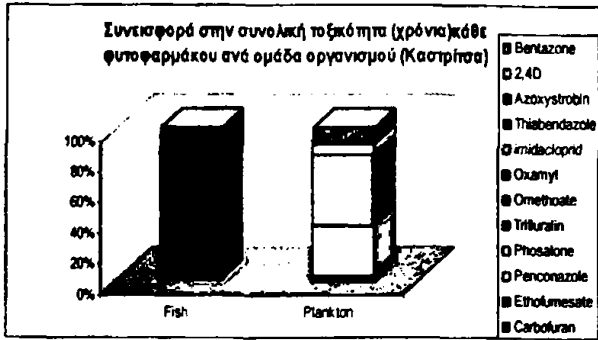


Παράρτημα 4

Συνεισφορά κάθε φυτοφαρμάκου στον συνολικό κίνδυνο από οξει
τοξικότητα, ανά σταθμό δειγματοληψίας με την μέθοδο της τοξικής
μονάδας



Συνεισφορά, κατά φυτοφαρμάκων στον συνολικό κίνδυνο από χρόνια τοξικότητα, ανά σταθμό δειγματοληψίας με την μέθοδο της τοξικής μονάδας



Παράρτημα 5

Τιμές οικολογικού κινδύνου Φ και συνολικού οικολογικού κινδύνου

για οξεία και χρόνια τοξικότητα

Φ acute	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος
Carbofuran	0,00116157	0,007337111	0,004292	0,001350325	0,004450295	0,0411656
thofumesate	0,00752767	0,013311067	0,01305452	0,009167845	0,003137774	0,0014791
enconazole	0,13628331	0,02201558	0,00835568	0,017517897	0,022838524	0,0063783
Phosalone	0,03661212	0,036612118	0,03661212	0,036612118	0,004403032	0,0366121
opiconazole	0,00286852	0,049225759	0,04922576	0,049225759	0,004958712	0,0492258
Trifluralin	0,00302296	0,003572981	0,00760416	0,004982412	0,074316527	0,0014047
Oxamyl	0,08487324	0,027990236	0,01850087	0,084873236	0,020010132	0,0848732
zoxystrobin	0,01968755	0,015874866	0,02150135	0,013379155	0,018538198	0,0839801
2,4D	0,21745545	0,192067181	0,2252634	0,353190944	0,221848207	0,2728579
Φ acute	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
Carbofuran	0,00046748	0,041165558	0,04116556	0,041165558	0,00350273	0,0035291
thofumesate	0,0455551	0,0455551	0,0455551	0,0455551	0,010069014	0,002658
enconazole	0,00787397	0,007362993	0,13628331	0,136283315	0,021875482	0,0399249
Phosalone	0,03661212	0,000565001	0,03661212	0,036612118	6,78796E-05	0,0010343
opiconazole	0,04922576	0,049225759	0,04922576	0,049225759	0,049225759	0,0099175
Trifluralin	0,00392509	0,074316527	0,07431653	0,074316527	0,007365775	0,0094477
Oxamyl	0,08487324	0,084873236	0,08487324	0,084873236	0,028506198	0,0303242
zoxystrobin	0,00839872	0,08398008	0,08398008	0,08398008	0,08398008	0,0839801
2,4D	0,19071381	0,353190944	0,35319094	0,353190944	0,247507938	0,3388849
Φ chronic	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος
Carbofuran	177,76526	5,832283	66,44433	5,83228328	58,95991752	5,832283282
thofumesate	416,84103	71,28709	123,3131	721,218883	471,7345866	336,4165373
Phosalone	11,310867	16,01722	10,24477	3,02554841	10,69351735	6,000555292
opiconazole	0,0017327	0,041083	0,041083	0,0410835	0,00318276	0,041083499
Trifluralin	1069,1377	25,89305	1069,138	25,8930535	25,89305349	959,9835851
tiabendazole	4,5649774	4,564977	4,564977	4,56497741	4,564977409	4,564977409
zoxystrobin	0,0041587	0,002926	0,004804	0,00221389	0,003769117	0,045952306
2,4D	0,0884106	0,062433	0,097611	0,33051859	0,0935146	0,166651243
Metamitron	0,0300969	0,030097	0,001914	0,03009691	0,002828078	0,002634516
isoproturon	0,0009353	0,03862	0,000935	0,0386204	0,038620397	0,001041684
Bentazone	0,2190591	0,219059	0,219059	0,21905913	0,219059134	0,219059134
Φ chronic	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
Carbofuran	5,8322833	5,832283	5,832283	5,83228328	5,832283282	95,61551511
thofumesate	212,21356	206,064	28,06461	28,0646059	211,7603994	921,0565683
Phosalone	16,336947	3,025548	3,025548	3,02554841	7,868929908	3,358802492
opiconazole	0,0410835	0,041083	0,041083	0,0410835	0,041083499	0,006879124
Trifluralin	25,893053	25,89305	25,89305	25,8930535	25,89305349	25,89305349
tiabendazole	4,5649774	4,564977	4,564977	4,56497741	4,564977409	4,564977409
zoxystrobin	0,0010387	0,045952	0,045952	0,04595231	0,045952306	0,045952306
2,4D	0,0612109	0,330519	0,330519	0,33051859	0,127082083	0,297725157
Metamitron	0,0038853	0,030097	0,030097	0,03009691	0,030096905	0,030096905
isoproturon	0,0386204	0,03862	0,03862	0,0386204	0,038620397	0,038620397
Bentazone	0,2190591	0,219059	0,219059	0,21905913	0,219059134	0,219059134



	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος
Acute Toxicity	0,501369	0,364223	0,381182	0,56580967	0,372035429	0,56852734
ΣΦ Chronic Toxicity	0,47998	0,709742	0,527638	0,93645019	0,414261571	0,85868246
	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
Acute Toxicity	0,423884	0,720247	0,871782	0,87178184	0,448850155	0,51658718
ΣΦ Chronic Toxicity	0,681764	0,988837	1,122156	1,12215591	0,672457252	0,64165482

