



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
Δ.Π.Μ.Σ «ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ»

ΤΟΜΕΑΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ & ΧΗΜΕΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ-
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΙΚΟΣ ΕΛΕΓΧΟΣ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ
ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΚΑΙ ΙΖΗΜΑΤΑ,
ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΑΛΑΜΑ ΚΑΙ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΠΑΜΒΩΤΙΔΑΣ

ΓΕΩΡΓΙΑ Ι. ΚΑΛΑΜΠΟΚΗ
Αγρο-Οικολόγος

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2008



**Αφιερώνεται στους γονείς μου
Ιωάννη και Βασιλική &
στον αδελφό μου Κων/νο**



ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα τελευταία χρόνια η αλόγιστη χρήση των φυτοφαρμάκων έχει ως αποτέλεσμα την ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών. Τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων μπορούν να εισέλθουν μέσω της τροφικής αλυσίδας και να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις τόσο στον άνθρωπο όσο και στο περιβάλλον.

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν ο συνεχής συστηματικός έλεγχος υπολειμμάτων επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε νερά και ιζήματα, για την περίοδο ενός έτους (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007) στην λίμνη Παμβώτιδα και στον ποταμό Καλαμά, για τον προσδιορισμό των επιπέδων συγκέντρωσης των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων και των εποχιακών διακυμάνσεών τους.

Το σύνολο της παρούσας εργασίας, εκπονήθηκε στα πλαίσια μιας γενικότερης ερευνητικής δραστηριότητας που αναπτύσσεται στο Εργαστήριο Βιομηχανικής Χημείας του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και αποσκοπεί στη μελέτη της παρουσίας, συμπεριφοράς και κατάληξης ρυπαντών στο περιβάλλον.

Η παρούσα εργασία χρηματοδοτήθηκε από τα εξής προγράμματα:

α.«Αναλύσεις υδάτων και Βιολογικών δειγμάτων» στα πλαίσια του έργου (Energy Environ Sustain Develop) με αριθμό 61/1817/ και τίτλο, Εθνική Συμμετοχή Έργου 1336. Χρηματοδότης:Γ.Γ.Ε.Τ. (Επιστημονικός υπεύθυνος: Τρ.Α.Αλμπάνης).

β. «Δειγματοληψίες, αναλύσεις και επεξεργασία αποτελεσμάτων» στα πλαίσια του έργου (*) με αριθμό 62/1131/ και τίτλο, Ανάπτυξη Τεχνικών Ολοκληρωμένου ελέγχου ποιότητας υδάτων, εφαρμογές αυτών και μετρήσεις. Χρηματοδότης:Διάφοροι. (Επιστημονικός υπεύθυνος: Τρ.Α.Αλμπάνης).

γ. «Αναλύσεις υδατικών δειγμάτων-τεχνική υποστήριξη έργου» στα πλαίσια του έργου (Κοινά ερευν. & τεχνολ.προγρ. 05-07) με αριθμό 61/2008/ και τίτλο, Ανάπτυξη και εφαρμογή μεθοδολογίας ελέγχου ποιότητας και τεχνολογίας καθαρισμού επιφανειών και υπόγειων νερών από τοξικές ενώσεις των διασυννοριακών λεκανών απορροής Ελλάδας-Αλβανίας. Χρηματοδότης:Γ.Γ.Ε.Τ. (Επιστημονικός υπεύθυνος: Τρ.Α.Αλμπάνης).

Το υπό μελέτη θέμα υποδείχτηκε από τον καθηγητή κ.Τριαντάφυλλο Αλμπάνη, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την δυνατότητα που μου έδωσε για την εκπόνηση αυτής της εργασίας, για την καθοδήγησή του, την αμέριστη ηθική και επιστημονική συμπαράστασή του, αλλά και τις πολύτιμες εμπειρίες που αποκόμισα κατά τη διάρκεια εκπόνησης και συγγραφής της παρούσας εργασίας.



Θερμά, θα ήθελα να ευχαριστήσω και την φίλη και συνεργάτιδα Δρ. Δήμητρα Λαμπροπούλου για την άριστη συνεργασία μας, την πολύτιμη βοήθειά της, τις εύστοχες υποδείξεις της και την ηθική συμπαράστασή της καθ' όλη τη διάρκεια της ερευνητικής μου πορείας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα πρώην και νυν μέλη του εργαστηρίου με τα οποία συνεργάστηκα κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Ευχαριστώ τον Δρ.Θεοφάνη Σακελλαρίδη, τον Δρ.Βασίλειο Σακκά, την Δρ.Ελπινίκη Αμβράζη, την Δρ.Βασιλική Βαλσαμάκη, τον κ.Δημήτριο Μπαρέλο, την κα.Πρεσβεία Σελίμη, τον κ.Ιωάννη Ζιώρη, την Δρ.Χαρούλα Τσούτση, τον κ.Νικόλαο Μπεχράκη, τον κ.Δημήτριο Γαβριηλίδη, την κα.Αγάπη Βλάχου, τον κ.Azharul Islam, την κα.Βασιλική Μπότη και την κα.Κωνσταντίνα Καραμέτση.

Ευχαριστώ ιδιαίτερα, την φίλη και συνεργάτιδα κα.Χριστίνα Κοσμά για την άριστη συνεργασία μας, την ηθική της συμπαράσταση, την ουσιαστική βοήθεια και την κατανόησή της καθώς μοιραστήκαμε τον ίδιο εργαστηριακό εξοπλισμό.

Όπως ιδιαίτερα, θα ευχαριστήσω την φίλη και συνεργάτιδα κα.Αλεξία Βυλλιώτη για τη συνεργασία μας και την κατανόησή της, καθώς και την φίλη μου κα.Αναστασία Δημάκη για τη συμπαράστασή της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη ψυχής τους δικούς μου ανθρώπους, την οικογένεια μου. Ευχαριστώ θερμά τον πατέρα μου Ιωάννη, την μητέρα μου Βασιλική, τον αδερφό μου Κων/νο για την αμέριστη συμπαράσταση, την κατανόηση και την ενθάρρυνσή τους καθ' όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Γεωργία Ι.Καλαμπόκη
Ιωάννινα Μάιος 2008

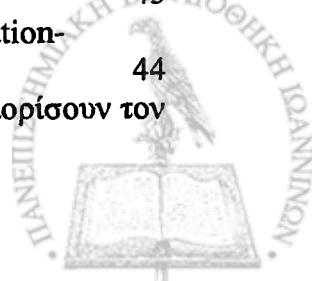


ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ	3
1.2.1. Τοξικότητα	5
1.3. ENTOMOKTONA	6
1.3.1. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ENTOMOKTONΩΝ	8
1.3.1.1. Χλωριωμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες	8
1.3.1.2. Οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα	10
1.3.1.3. Καρβαμικά	11
1.3.1.4. Πυρεθροειδή	13
1.4. ZIZANIOKTONA	15
1.4.1. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ZIZANIOKTONΩΝ	16
1.4.1.1. Φαίνοξυ-οξέα	18
1.4.1.2. Τριαζίνες	18
1.4.1.3. Φαίνυλ-ουρίες	19
1.4.1.4. Χλωροακεταμίδια και ανιλίδια	20
1.4.1.5. Δινιτροανιλίνες ή νιτρολοϊδίνες	20
1.4.1.6. Θειοκαρβαμικά	20
1.4.1.7. Διπυριδία	21
1.5. ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ	21
1.5.1. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΩΝ	23
1.5.1.1. Θείο	23
1.5.1.2. Χαλκός	24
1.5.1.3. Τριαζόλια, Ιμιδαζόλια, Βενζιμιδαζολικά και συγγενικά μυκητοκτόνα	24
1.5.1.4. Καρβαμικά	25
1.5.1.5. Διθειοκαρβαμικά	25
1.5.1.6. Δικαρβοξυμίδια	26
1.5.1.7. Φθαλιμίδια και συγγενικά μυκητοκτόνα	27
1.5.1.8. Διάφορα αρωματικά μυκητοκτόνα	29
1.6. ΒΙΟΚΤΟΝΑ	29
1.6.1. Σύγχρονα Βιοκτόνα	30
1.7. ΤΡΩΚΤΙΚΟΚΤΟΝΑ	31
1.8. ΑΛΛΑ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΑ	31
1.9. ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ	32
1.10. Η ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	33
1.10.1. Προσρόφηση (Adsorption)	36
1.10.2. Εξαέρωση (Volatilization)	37
1.10.3. Η Επιφανειακή απορροή (Runoff)	39
1.10.4. Εκπλύση (Leaching)	41
1.10.5. Υδρόλυση (Hydrolysis)	42
1.10.6. Φωτοδιάσπαση (Photodegradation)	43
1.10.7. Βιοδιάσπαση-Βιοσυσσώρευση-Βιομεγέθυνση (Biodegradation- Bioaccumulation-Bioamplification)	44
1.10.8. Πίνακες ταξινόμησης που χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν τον	



κίνδυνο ρύπανσης από φυτοφάρμακα σε επιφανειακά και υπόγεια νερά	46
1.11. Η ΑΓΟΡΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ	47
1.11.1. Η Ελλάδα	51
1.12. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ	53
1.12.1. Η οδηγία για το πόσιμο νερό (The drinking water directive)	53
1.12.2. Η έγκριση της οδηγίας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (The authorization of PPPs directive)	54
1.12.3. Η οδηγία Βιοκτόνων (The biocides directive)	56
1.12.4. Η οδηγία πλαίσιο για το νερό (The water framework directive)	57
1.12.5. Η οδηγία για τα υπόγεια νερά (The ground water directive)	62
1.12.6. Φυτοφάρμακα και η νέα πρόταση οδηγία για την προστασία των υπογείων νερών	62
1.13. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	64

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

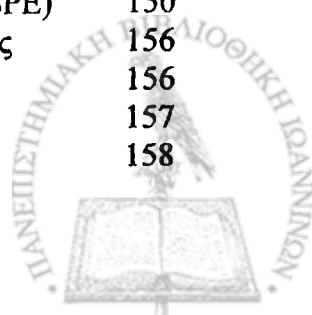
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΕΠΙΛΕΧΘΕΝΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

2.1. Azoxystrobin	67
2.2. Bentazone	71
2.3. Carbaryl	75
2.4. Carbofuran	78
2.5. 2,4-D	83
2.6. Ethofumesate	88
2.7. Fenthion sulfone	90
2.8. Fenthion Sulfoxide	92
2.9. Folpet	94
2.10. Imidacloprid	98
2.11. Isoproturon	104
2.12. Metamitron	108
2.13. Methomyl	111
2.14. Omethoate	114
2.15. Oxamyl	117
2.16. Oxyfluorfen	121
2.17. Penconazole	125
2.18. Phosalone	127
2.19. Propiconazole	131
2.20. Pyrimethanil	134
2.21. Quinalphos	138
2.22. Thiabendazole	141
2.23. Trifluralin	146

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

3.1. ΓΕΝΙΚΑ	149
3.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	150
3.2.1. Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction-SPE)	150
3.2.2. Παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση της SPE εκχύλισης	156
3.2.2.1. Η επίδραση του pH	156
3.2.2.2. Η επίδραση του όγκου του δείγματος	157
3.2.2.3. Επίδραση της φύσης του δείγματος	158



3.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΖΗΜΑΤΩΝ	159
3.3.1. Εκχύλιση με υπερήχους (Ultrasonic Extraction, USE)	161
3.3.2. Ξήρανση ιζημάτων	162
3.3.3. Απομάκρυνση θείου	162
3.3.4. Εκχύλιση	163
3.3.5. Clean up-Καθαρισμός με στήλη	164
3.4. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	165
3.4.1. Αέρια Χρωματογραφία	165
3.4.1.1. Σκοπός ενός ανιχνευτή	167
3.4.2. Υγρή Χρωματογραφία	168
3.4.3. Στήλες	169
3.4.4. Βαθμονόμηση Χρωματογραμμάτων	170

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1. Αντιδραστήρια-υλικά	172
4.2. Δειγματοληψία-Συντήρηση δειγμάτων	175
4.3. Χρωματογραφικές συνθήκες	176
4.3.1. GC-MS	176
4.3.2. High Performance Liquid Chromatography-HPLC-UV/DAD	178
4.4. Ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός	179

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΑΛΑΜΑ

5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ- SPE ΑΝΑΛΥΣΗ	181
5.1. Επίδραση του προσροφητικού υλικού	181
5.2. Προετοιμασία δίσκου-Εκχύλιση δείγματος	183
5.3. Αξιολόγηση της μεθόδου	187

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ

6.1. Ανάλυση ιζημάτων	191
6.2. Αξιολόγηση της μεθόδου	193

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΑΛΑΜΑ ΚΑΙ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΠΑΜΒΩΤΙΔΑΣ

7.1. Περιγραφή της περιοχής μελέτης	196
i. Λίμνη Παμβώτιδα	196
ii. Θύαμις ή Καλαμάς	197
7.2. Σταθμοί δειγματοληψίας	201
7.3. Φυτικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων	203
7.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ	208



7.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ	231
---	-----

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΜΕΤΡΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	239
---------------------------------------	-----

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	243
---------------------	------------

SUMMARY	263
----------------	------------

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4



ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



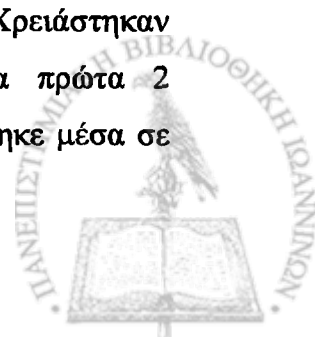
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

«Ο άνθρωπος επί χιλιάδες χρόνια αγωνίζεται μέσα στο κέλυφος ενός προορισμού και ενός πεπρωμένου να κερδίσει τον εαυτό του, ν' αναγνωρίσει τον εαυτό του, να ζήσει την ανθρωπιά του, να εξασφαλίσει κάποια άνεση, κάποια ευμάρεια στους απογόνους του. Κάποτε φτάνει σε κάποιες αποκορυφώσεις, άλλοτε πάλι πισωδρομεί. Άγγελος και δαίμονας, οραματίζεται παραδείσους και κατασκευάζει κολάσεις». Αυτά αναφέρει ο Ι.Μ.Παναγιωτόπουλος στο βιβλίο του «Ο Σύγχρονος Άνθρωπος» και σ' άλλο σημείο συνεχίζει: «ο Τοϋνμπη φτάνει στο συμπέρασμα πως ο μόνος εχθρός του ανθρώπου που απομένει είναι ο άνθρωπος! 'Σήμερα', παρατηρεί, 'δια μίαν ακόμη φοράν, κινδυνεύει η ζωή των μη γεννηθέντων ακόμη απογόνων μας. Όχι από τα μικρόβια, ο άνθρωπος είναι ισχυρότερος από τα μικρόβια εις την εποχήν μας. Σήμερα υπάρχει μόνον ένας πιθανός δολοφόνος της ανθρωπότητας και αυτός είναι ο άνθρωπος. Ο άνθρωπος είναι ο μόνος επιζών θανάσιμος εχθρός της ανθρωπότητος και είναι ο χειρότερος εχθρός που εγνώρισε ποτέ. Διότι οι άνθρωποι-σφαγείς της σημερινής ανθρωπότητος είναι ωπλισμένοι με όπλα, που έθεσε εις την διάθεσίν των η επιστήμη'».

Η τεχνολογική περιπέτεια του ανθρώπου αποτελεί την πιο χαρακτηριστική εκδήλωση της παρουσίας του πάνω στη γη. Ξεκίνησε από τα λίθινα εργαλεία, βρήκε τους φυσικούς νόμους, γνώρισε το άμεσο περιβάλλον και εισέβαλε στο διάστημα.

Η εκπληκτική πρόοδος της επιστήμης και της τεχνολογίας έδωσε στον άνθρωπο, δυνάμεις για να προχωρήσει στη δημιουργία ενός καλύτερου κόσμου. Όμως, αυτές οι δυνάμεις δημιούργησαν τεράστια προβλήματα και θανάσιμους κινδύνους για τον άνθρωπο. Βιβλικές, θα μπορούσαν να χαρακτηρισθούν οι καταστροφές του περιβάλλοντος από την επέμβαση του ανθρώπου. Το πρόβλημα πήρε επικίνδυνες διαστάσεις στο 2^ο μισό του 20^{ου} αιώνα. Ο λόγος που αυξήθηκαν τα προβλήματα τη συγκεκριμένη περίοδο είναι η πληθυσμιακή πίεση που επιτάχυνε την γεωργική και βιομηχανική ανάπτυξη με απώλειες για το περιβάλλον. Χρειάστηκαν εκατοντάδες χιλιάδες χρόνια για να φτάσει η ανθρωπότητα στα πρώτα 2 δισεκατομμύρια του πληθυσμού, ενώ το τρίτο δισεκατομμύριο προστέθηκε μέσα σε



12 μόνο χρόνια. Υπολογίζεται πως με τις σημερινές δημογραφικές τάσεις, ο πληθυσμός της ανθρωπότητας θα ξεπεράσει τα 10 δισεκατομμύρια μέχρι το 2030, και θα φτάσει σε φανταστικά ύψη κατά το τέλος του αιώνα.

Η δημογραφική έκρηξη βρίσκεται σε διάσταση σε σχέση με την προσφορά αγαθών. Κάθε χρόνο 90 εκατομμύρια άνθρωποι προσθέτονται από το 1950 στον πληθυσμό της γης και επιφέρουν ιλιγγιώδη αύξηση της ζήτησης ενώ η προσφορά αγαθών δεν αυξάνεται με τους ίδιους ρυθμούς (Αλμπάνης 1997, Καραβασίλη 1998).

Ο ετήσιος ρυθμός αύξησης της παραγωγής ως το 1980 ήταν 2,5%. Από το 1990, ο ρυθμός αύξησης της παραγωγής τροφίμων μειώθηκε από το 2,5% στο 2,2%. Σήμερα, η παγκόσμια γεωργία καλείται να βγάλει από το φάσμα της πείνας το 1/3 του πληθυσμού της γης που υποσιτίζεται, να βελτιώσει τις συνθήκες διατροφής στο 2/3 που διατρέφεται κακώς και τέλος να εξασφαλίσει επιπλέον τροφή για τους χιλιάδες ανθρώπους που καθημερινά προστίθενται στον πλανήτη μας λόγω της υπεργεννητικότητας που παρατηρείται στις χώρες του τρίτου κόσμου.

Στην προσπάθειά της αυτή, η γεωργία εντατικοποιήθηκε και οι αποδόσεις αυξήθηκαν δραματικά λόγω της εισαγωγής νέων ποικιλιών υψηλών αποδόσεων, εκμηχάνισης, αυξημένης χρήσης λιπασμάτων και **φυτοφαρμάκων**.

Οδηγηθήκαμε έτσι στην ταχεία αύξηση της ρύπανσης του περιβάλλοντος και στο ν' αγγίζουμε τα όρια των διαθέσιμων πόρων. Υπάρχουν τελικά όρια υποβάθμισης της καλλιεργούμενης γης. Τα γόνιμα εδάφη λόγω υπερπαραγωγής και υψηλών δόσεων αγροχημικών προϊόντων που διατίθενται για τη βελτίωση των εδαφών και την καταπολέμηση των ζιζανίων, περιπέφτουν σε κατάσταση υποπαραγωγής.

Αυτό σημαίνει πως πιο αδρανή εδάφη και φτωχότερα σε θρεπτικά στοιχεία, σε επιβαρημένες κλιματολογικές συνθήκες θα χρησιμοποιηθούν για τη συνέχιση της αύξησης της παραγωγής τροφίμων. Άρα, επιπλέον φυτοφάρμακα και λιπάσματα θα χρησιμοποιηθούν για την αύξηση της απόδοσης και ο φαύλος κύκλος της μακροπρόθεσμης υποβάθμισης των εδαφών θα συνεχισθεί.

Έως ότου εναλλακτικές μέθοδοι παραγωγής (ολοκληρωμένη γεωργία, βιολογική γεωργία) επιβεβαιωθούν στην πράξη, η στέρηση της τροφής θα σημάνει και την απαρχή εθνικών προγραμμάτων προγραμματισμού των γεννήσεων. Η στέρηση των φυσικών αποθεμάτων, όπως και η δυσχέρεια στη διάθεση καλλιεργήσιμης ή βοσκήσιμης γης θα δημιουργήσει δύσκολες συνθήκες στην παγκόσμια αγροτική παραγωγή και στην αειφορία του περιβάλλοντος.



Από το 1983, όταν ο Ο.Η.Ε. ίδρυσε την Παγκόσμια Επιτροπή για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη, η προστασία του περιβάλλοντος έχει εξελιχθεί σε θέμα επιβίωσης για όλους. Είναι αναγκαία μια βαθιά επαναθεώρηση του τρόπου με τον οποίο αναπτύσσεται ο ανθρώπινος πολιτισμός σήμερα γιατί « *Το περιβάλλον δεν το κληρονομήσαμε από τους προγόνους μας. Το χρωστάμε στους απογόνους μας*». Το 1987, η W.C.E.D. (World Commission on Environment and Development) ή αλλιώς γνωστή ως Επιτροπή Brundtland πρότεινε μια άλλου τύπου ανάπτυξη που την προσδιόρισε ως την «ανάπτυξη που εξασφαλίζει τις ανάγκες του παρόντος χωρίς να διακυβεύει την ικανότητα των μελλοντικών γενεών να εκπληρώσουν τις ανάγκες τους» ή αλλιώς κοινώς αποδεκτός όρος «Βιώσιμη ανάπτυξη», και έκανε έκκληση για διαμόρφωση στρατηγικής για το περιβάλλον και την ανάπτυξη (Encarta Encyclopedia, 2002). Δηλαδή αντιπροσωπεύει μια διαδικασία μεταβολών όπου η εκμετάλλευση των φυσικών πόρων, η κατεύθυνση των επιλογών, ο προσανατολισμός της τεχνολογικής προόδου και οι θεσμικές αλλαγές θα συνυπολογίζουν τις μελλοντικές όσο και τις παρούσες ανάγκες (Καραβασίλη 1998, Καψανάκη-Γκότση 1997, Γεωργόπουλος και Τσαλίκη, 1993).

Η βιωσιμότητα του ανθρώπου εξαρτάται από την ικανότητα του περιβάλλοντος να τον συντηρεί. Επειδή, άνθρωπος και περιβάλλον είναι ένα αδιαχώριστο σύστημα, η ευημερία του ενός αποτελεί και ευημερία του άλλου. Γι' αυτό και η αντιμετώπιση της φύσης ως κομμάτι της κληρονομιάς του ανθρώπου και όχι ως πόρος μόνο που μπορεί να αναλωθεί όσο επιθυμείται, είναι η οπτική της βιώσιμης ανάπτυξης που ταυτόχρονα σώζει από την αυτοκαταστροφική μανία του ανθρώπου. Καλύτερο περιβάλλον σημαίνει λιγότεροι κίνδυνοι για την ανθρωπότητα τώρα και μελλοντικά.

1.2. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΚΑΙ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ

Ως φυτοπροστατευτικά προϊόντα σύμφωνα με τον κανονισμό 414/91 της Ε.Ε. και το Νόμο 2538/97 θεωρούνται οι δραστικές ουσίες και τα σκευάσματα που περιέχουν μία ή περισσότερες δραστικές ουσίες με τη μορφή με την οποία προσφέρονται στο χρήστη και προορίζονται:

- Να προστατεύουν τα φυτά ή τα φυτικά προϊόντα από κάθε είδος επιβλαβών οργανισμών ή να προλαμβάνουν τη δράση τους
- Να επηρεάζουν τις βιολογικές διεργασίες των φυτών
- Να διατηρούν τα φυτικά προϊόντα



- Να καταστρέφουν τα ανεπιθύμητα φυτά ή μέρη των φυτών.
- Να επιβραδύνουν ή να εμποδίζουν την ανεπιθύμητη ανάπτυξη των φυτών, με εξαίρεση τα προϊόντα που διέπονται από άλλες διατάξεις.

Σύμφωνα με την εθνική νομοθεσία κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση των εχθρών των φυτών (όπως είναι τα ζιζάνια, οι ασθένειες, τα επιβλαβή ζώα και έντομα) ή βελτιώνει την αποτελεσματικότητα των παραπάνω ουσιών χαρακτηρίζεται ως «γεωργικό φάρμακο» ή «φυτοφάρμακο» (Αλμπάνης 1997, Δημόπουλος 1998).

Τα φυτοφάρμακα περιλαμβάνουν ένα μεγάλο αριθμό ουσιών που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς:

- τον σκοπό και τον τρόπο χρήσης τους
- τη χημική σύσταση και τη δομή
- την παραμονή στο οικοσύστημα
- τα προϊόντα αποικοδομήσεως
- την τοξικότητα
- τη βιομεγέθυνση στην τροφική αλυσίδα

Τα φυτοφάρμακα είναι οργανικές ενώσεις και ανάλογα με τη δραστική ουσία που περιέχουν κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

- Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες (κυκλοδιένια, διχλωροφαινύλια, κυκλοπαραφίνες). Περιλαμβάνονται εντομοκτόνα όπως Endrin, Aldrin, Heptaclor, Lindane, Chlordane.
- Οργανοφωσφορικοί εστέρες (Parathion, Malathion, Dimeton, Dimethoate, Meviphos, Diazinon)
- Καρβαμικά και θειοκαρβαμικά οξέα και εστέρες (εντομοκτόνα όπως: Maneb, Zineb, Ziram, Carbaryl)
- Ενώσεις των χλωρο και αμινο-τριαζινών (ζιζανιοκτόνα όπως Atrazine)
- Ενώσεις της ομάδας των ουριών και των ανιιδίων
- Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες
- Φερομόνες
- Ανόργανα άλατα μετάλλων όπως Cu, Zn, As που χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα.

Τα παρασιτοκτόνα ανάλογα με τη βιολογική τους δράση και με το είδος του οργανισμού που έχουν σχεδιασθεί να καταπολεμήσουν χωρίζονται σε:



- Εντομοκτόνα
- Μυκητοκτόνα
- Ζιζανιοκτόνα
- Ακαρεοκτόνα
- Βακτηριδιοκτόνα
- Τρωκτικοκτόνα
- Νηματωδοκτόνα

Η δραστηριότητά τους ποικίλλει ανάλογα με τη χημική ομάδα που ανήκουν (Αλμπάνης 1997, Δημόπουλος 1998, Αλμπάνης 1996). Τα ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα αποτελούν το 95% περίπου της παγκόσμιας κατανάλωσης των παρασιτοκτόνων.

1.2.1. Τοξικότητα

Τα περισσότερα παρασιτοκτόνα παρουσιάζουν υψηλή βιολογική δραστηριότητα έναντι πολλών κατηγοριών οργανισμών μη στόχων, συμπεριλαμβανομένων του ανθρώπου και των ανώτερων ζώων.

Η επίδραση των παρασιτοκτόνων στους οργανισμούς μπορεί να εκδηλωθεί με δύο τρόπους: α) με τοξική δράση και β) με τη μη αναστρέψιμη μεταβολή των συνθηκών του περιβάλλοντος που αυτός ζει και αναπτύσσεται.

Η είσοδος των παρασιτοκτόνων στον ανθρώπινο οργανισμό μπορεί να γίνει:

- από το δέρμα (με επαφή)
- από το αναπνευστικό σύστημα
- από το στόμα

Η τοξική ενέργεια μπορεί να εκδηλωθεί μετά από μία, λίγες ή επανειλημμένη έκθεση ενός ανθρώπου στο παρασιτοκτόνο και χαρακτηρίζεται σαν οξεία, υποξεία ή ημιχρόνια και χρόνια τοξικότητα. Η οξεία και η υποξεία τοξικότητα χαρακτηρίζονται από σαφή εκδήλωση τοξικολογικών συμπτωμάτων ή άμεσου θανάτου. Η χρόνια τοξικότητα εκδηλώνεται με βλάβες ή αλλοιώσεις οργάνων του οργανισμού και δεν οδηγεί άμεσα στο θάνατο (Δημόπουλος 1998).

Το 1978, ο WHO προέβη στην ανάπτυξη κριτηρίων για την ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων και των διάφορων μορφών των σκευασμάτων τους, σύμφωνα με την οξεία τοξικότητά τους, με σκοπό την σήμανση και την προστασία του καταναλωτή (χειριστή). Σύμφωνα με αυτή την ταξινόμηση τα γεωργικά φάρμακα διακρίνονται σε



περισσότερο ή λιγότερο τοξικά με γνώμονα, την οξεία δια στόματος και δερματικής επαφής τοξικότητά τους στους αρουραίους, αφού οι εν λόγω προσδιορισμοί θεωρούνται οι βασικές δοκιμές τοξικολογίας. Στον πίνακα 1.2.1.1., παρουσιάζονται οι κατηγορίες τοξικότητας που χρησιμοποιούνται από τον WHO σύμφωνα με την τελευταία αναθεώρηση το 2005. Στην περίπτωση που η δόση θανάτου του 50% των πειραματόζων (LD_{50}) μέσω της δερματικής επαφής είναι πιο μικρή από εκείνη που προκύπτει από την στοματική χορήγηση του σκευάσματος, τότε το γεωργικό φάρμακο κατατάσσεται στην αυστηρότερη κατηγορία που υποδεικνύει η δοκιμή της δερματικής επαφής. Αν σε οποιαδήποτε περίπτωση η οξεία τοξικότητα στον άνθρωπο διαφέρει από εκείνη των μελετών LD_{50} τότε λαμβάνεται ειδική μέριμνα στην κατηγοριοποίηση του φυτοφαρμάκου.

Πίνακας 1.2.1.1.:Τοξικές κατηγορίες γεωργικών φαρμάκων που χρησιμοποιούνται από την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας (WHO).

Κατηγορία		LD ₅₀ για τον αρουραίο (mg/kg σωματικού βάρους)			
		Στοματική χορήγηση		Δερματική επαφή	
		Στερεή	Υγρή	Στερεή	Υγρή
Ia	Εξαιρετικά επικίνδυνη	≤5	≤20	≤10	≤40
Ib	Πολύ επικίνδυνη	5-50	20-200	10-100	40-400
II	Μέτρια επικίνδυνη	50-500	200-2000	100-1000	400-4000
III	Ελαφρά επικίνδυνη	>500	>2000	>1000	>4000

(Πηγή:WHO 2005)

1.3. ENTOMOKTONA

Τα εντομοκτόνα διακρίνονται σε δύο κατηγορίες σύμφωνα με τον τρόπο εισόδου τους στον οργανισμό των εντόμων και σύμφωνα με τη χημική τους σύνθεση ή προέλευση.

Με βάση τον τρόπο εισόδου τους, τα εντομοκτόνα διακρίνονται σε:

- ❖ **Επαφής**
- ❖ **Στομάχου**
- ❖ **Ασφυκτικά ή καπνογόνου δράσης**

Τα εντομοκτόνα επαφής εισέρχονται στον οργανισμό του εντόμου κυρίως μέσω του χιτίνινου εξωσκελετού αλλά συχνά και μέσω των αναπνευστικών τρημάτων. Προσβάλλουν το νευρικό σύστημα των εντόμων προκαλώντας έντονες νευρομυϊκές διαταραχές, παράλυση και τελικά το θάνατο. Η δράση τους εντοπίζεται

στην παρεμπόδιση του ενζύμου «χολινεστεράση» που ρυθμίζει την παραγωγή της ακετυλοχολίνης που συμμετέχει στη μεταβίβαση των ερεθισμάτων κατά τη φάση των νευρομυϊκών συνάψεων. Σημαντικό ρόλο στην τοξική δράση των εντομοκτόνων επαφής ασκεί η χημική σύσταση και οι ιδιότητες των λιπιδίων της δερμίδας των εντόμων.

Τα εντομοκτόνα στομάχου εισέρχονται στον οργανισμό των εντόμων δια της στοματικής οδού και προσβάλλουν τον πεπτικό σωλήνα και κυρίως το μεσέντερο (στόμαχος). Συγκεκριμένα, προκαλούν αποφλοίωση και αποκόλληση κατά πλάκες του επιθηλιακού και μυϊκού ιστού του στομάχου και ταυτόχρονα προσβάλλουν και αλλοιώνουν τα πεπτικά ένζυμα και τη σύσταση της αιμολέμφου.

Τα ασφυκτικά ή καπνογόνου δράσης, εισέρχονται στον οργανισμό του εντόμου από τα αναπνευστικά τρήματα και προκαλούν τον δι' ασφυξίας θάνατο των εντόμων. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την καταπολέμηση εντόμων που προσβάλλουν αποθηκευμένα γεωργικά προϊόντα ανεξάρτητα από τον τύπο των στοματικών μορίων τους.

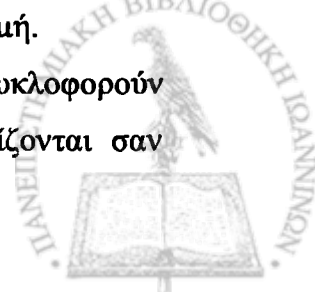
Ένα εντομοκτόνο μπορεί να δρα συγχρόνως, αλλά σε διαφορετικό βαθμό, με δύο ή και με τους τρεις βασικούς προαναφερθέντες τρόπους. Ειδικά για τα νέα συνθετικά εντομοκτόνα που επιδεικνύουν πολύπλευρη δράση, είναι συχνά δύσκολο να καθορισθούν τα όρια της τοξικής τους δράσης και να ταξινομηθούν σε κάποια από τις παραπάνω ομάδες. Γι' αυτό σήμερα η ταξινόμηση γίνεται με βάση τη χημική δομή τους μορίου τους.

Με βάση τη χημικής τους σύνθεση τα εντομοκτόνα διακρίνονται σε ανόργανα και οργανικά.

Τα ανόργανα είναι μεταλλικές ή μη μεταλλικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν σαν εντομοκτόνα. Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις είναι γενικά δηλητήρια του πρωτοπλάσματος, υψηλής τοξικότητας και η χρήση τους έχει σήμερα απαγορευθεί.

Τα οργανικά εντομοκτόνα διακρίνονται ανάλογα με την προέλευσή τους, σε φυσικά και συνθετικά. Τα πρώτα είναι οργανικές ενώσεις φυσικής κυρίως προέλευσης αλλά σήμερα χρησιμοποιούνται μόνο οι πολτοί ορυκτελαίων. Τα οργανικά συνθετικά εντομοκτόνα είναι αυτά που χρησιμοποιούνται στη γεωργική πράξη και κατατάσσονται σε διάφορες ομάδες με βάση τη χημική τους δομή.

Πολλά εντομοκτόνα έχουν την ιδιότητα να διεισδύουν και να κυκλοφορούν μέσω των φυτικών χυμών στο εσωτερικό των φυτών και χαρακτηρίζονται σαν



διασυστηματικά εντομοκτόνα. Αυτό μπορεί να θεωρηθεί πλεονέκτημα για την καταπολέμηση ορισμένων εντόμων αλλά θα πρέπει η εφαρμογή των εντομοκτόνων αυτών να γίνεται με πολλή προσοχή γιατί μπορεί να μολυνθούν με τοξικά υπολείμματα και τα προς κατανάλωση μέρη του φυτού (Δημόπουλος 1998).

Σε ότι αφορά την τοξικότητα τα οργανοχλωριωμένα, τα οργανοφωσφορικά και οργανομεταλλικά παρασιτοκτόνα εμφανίζουν τις περισσότερες δυσμενείς επιπτώσεις, ενώ τα καρβαμιδικά είναι λιγότερο τοξικά για τα πτηνά και τα θηλαστικά (Λαμπροπούλου 2002).

Τα εντομοκτόνα που χρησιμοποιούνται σήμερα στη γεωργία είναι οργανικές συνθετικές ενώσεις που κατατάσσονται σε διάφορες ομάδες με βάση τη χημικής τους δομή ή τον τρόπο δράσης τους.

1.3.1. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ

Τα εντομοκτόνα μπορούν να καταταχθούν σε διάφορες χημικές ομάδες ανάλογα με την δραστική ουσία που περιέχουν και οι κυριότερες από αυτές είναι:

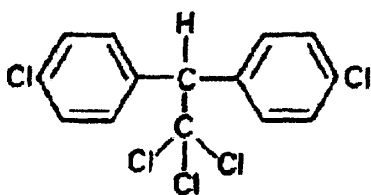
- α) Χλωριωμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες
- β) Οργανοφωσφορικοί εστέρες
- γ) Καρβαμιδικά
- δ) Πυρεθρίνες

1.3.1.1. Χλωριωμένοι κυκλικοί υδρογονάνθρακες

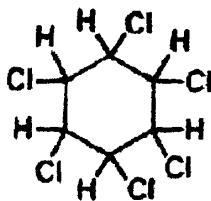
Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις αποτελούν την παλαιότερη και πιο σημαντική ομάδα παρασιτοκτόνων. Εμφανίζουν ευρύ φάσμα εντομοτοξικής δράσης και χάρη σε αυτά έγινε δυνατή η αντιμετώπιση πολλών εντόμων που μετέδιδαν σοβαρές ασθένειες στον άνθρωπο (τύφο, ελονοσία, κίτρινο πυρετό), αλλά και σε πολλά είδη γεωργικής σημασίας. Έχουν αθροιστική ή και συνεργιστική δράση με διάφορους βιομηχανικούς ρυπαντές, όπως τα PCBs με αποτέλεσμα να είναι τα πιο διαδεδομένα στο περιβάλλον και ανιχνεύονται σε όλες τις φάσεις της βιόσφαιρας. Εκτός από την υψηλή τους τοξικότητα, άλλοι λόγοι που τα καθιστούν εξαιρετικά επιζήμια για το περιβάλλον είναι η υψηλή τους χημική σταθερότητα ως προς την αποσύνθεσή τους στο περιβάλλον, η πολύ χαμηλή διαλυτότητά τους στο νερό, η μεγάλη τους λιποδιαλυτότητα και η συσσώρευσή τους στους ζωικούς ιστούς με αποτέλεσμα να φθάνουν σε πολλαπλάσια συγκέντρωση τους καταναλωτές που βρίσκονται στις ανώτερες τροφικές βαθμίδες (Λαμπροπούλου 2002).



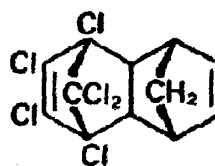
Τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα χωρίζονται σε τρεις κύριες οικογένειες που αντίστοιχα περιέχουν ενώσεις συγγενείς στο DDT, γ-HCH (εξαχλωροκυκλοεξάνιο) και το aldrin.



α) DDT οικογένεια
π.χ. DDT



β) HCH οικογένεια
π.χ. γ- HCH



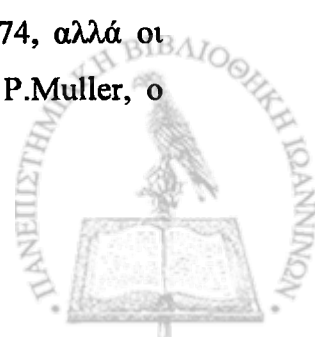
γ) Οικογένεια χλωριωμένων
κυκλοδιενίων π.χ. aldrin

Τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα είναι νευροτοξικά. Το DDT και τα παράγωγά του επιδρούν στο περιφερειακό νευρικό σύστημα ενώ το HCH, το aldrin κυρίως στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Όταν ένα νεύρο δέχεται έναν ερεθισμό, μία ηλεκτρική διαφορά δυναμικού σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της αλλαγής της διαπερατότητας της νευρικής μεμβράνης στα ιόντα νατρίου, καλίου και ασβεστίου. Οι αλλαγές αυτές της διαπερατότητας γίνονται δια μέσου πρωτεϊνικών καναλιών ιόντων. Η δράση του DDT είναι στην αλληλεπίδραση του με το κανάλι (ATPάσες) ώστε αυτό να χάνει την ρυθμιστική του ικανότητα και να παραμένει πάντα ανοικτό με αποτέλεσμα την ανεξέλεγκτη διάχυση των ιόντων νατρίου. Η ομοιότητα του DDT και των παραγώγων του με γενετικές φερομόνες των θηλαστικών όπως οιστρογόνο και ανδρογόνο το καθιστούν καρκινογόνο σε ιστούς όπου οι κυτταρικές λειτουργίες ελέγχονται από τις φερομόνες αυτές (γαλακτικοί ιστοί, γενετικά όργανα).

Ο μεταβολισμός του DDT είναι πολύ αργός και είναι διαφορετικός για διάφορους οργανισμούς. Η δράση του γ-HCH είναι παρόμοια με αυτή του DDT. Αποτέλεσμα της δράσης του στο έντομο είναι η παράλυση του. Ο μεταβολισμός του γ-HCH γίνεται από μονοοξυγενάσες και S—τρανσφεράση της γλουταθειόνης. Περισσότεροι από 70 μεταβολίτες έχουν παρατηρηθεί σε έντομα και πουλιά.

Με την σύνδεση εξαχλωροκυκλοπενταδιενίου με κατάλληλους κυκλικούς υδρογονάνθρακες δημιουργήθηκε η οικογένεια των κυκλοδιενίων όπου ανήκουν το aldrin και το dieldrin.

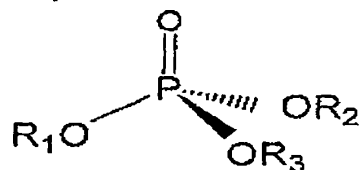
Το πιο γνωστό και περισσότερο χρησιμοποιούμενο από τα παρασιτοκτόνα της κατηγορίας αυτής είναι το DDT. Παρασκευάστηκε πρώτη φορά το 1874, αλλά οι εντομοκτόνες ιδιότητές του ανακαλύφθηκαν το 1939 από τον Ελβετό P.Muller, ο



οποίος τιμήθηκε με βραβείο Νόμπελ. Στη γεωργία άρχισε να χρησιμοποιείται από τη δεκαετία του '40.

Η εκτεταμένη και αλόγιστη χρήση των οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων οδήγησε γρήγορα στην καταστροφή ευαίσθητων οικοσυστημάτων, στην εκτεταμένη ρύπανση νερών και εδάφους και σε βλαβερές επιδράσεις σε ζωντανούς οργανισμούς. Από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 άρχισε ο περιορισμός στη χρήση τους. Στις περισσότερες από τις αναπτυγμένες χώρες έχει απαγορευτεί η χρήση τους σε γεωργικές εφαρμογές, όμως συνεχίζουν να χρησιμοποιούνται ακόμη στις υποανάπτυκτες χώρες (Λαμπροπούλου 2002).

1.3.1.2. Οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα

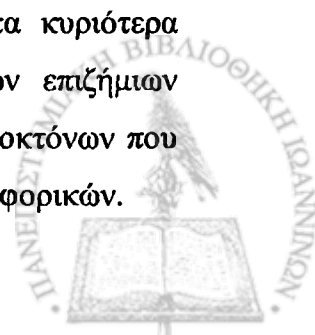


Από χημικής πλευράς είναι συνθετικές οργανικές ενώσεις, προϊόντα (συνήθως εστέρες) του φωσφορικού οξέος. Δρουν σαν εντομοκτόνα επαφής, στομάχου ή και τα δύο μαζί ενώ μερικά είναι και διασυστηματικά. Η εντομοτοξική τους δράση εντοπίζεται στην παρεμπόδιση του ενζύμου «χολινεστεράση» του νευρικού συστήματος. Εμφανίζουν ευρύ φάσμα δράσης κατά πολλών εντόμων και ακάρεων.

Θεωρούνται τα πιο υψηλής οξείας τοξικότητας χημικά εντομοκτόνα για τον άνθρωπο, τα ανώτερα και κατώτερα ζώα, γι' αυτό κατά την εφαρμογή τους πρέπει να λαμβάνονται όλα τα απαραίτητα μέτρα ασφαλείας. Δεν είναι όμως αθροιστικά και παρουσιάζουν μικρό βαθμό βιοσυσσώρευσης. Εμφανίζουν μικρή υπολειμματική δράση, και παρ' ότι είναι λιποδιαλυτά, δεν συσσωρεύονται στο λιπώδη ιστό των θηλαστικών, αποικοδομούνται γρήγορα προς μη τοξικά παράγωγα και αποβάλλονται από τον οργανισμό του ανθρώπου και των ζώων (Δημόπουλος 1998).

Τα υπολείμματα των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων μπορούν να προκαλέσουν χρόνια τοξικότητα, ενώ ορισμένα από αυτά ή οι μεταβολίτες τους παρουσιάζουν καρκινογόνο δράση, δερματοτοξικότητα καθώς και ηπατοτοξικά φαινόμενα (Λαμπροπούλου 2002).

Τα οργανοφωσφορικά αποτελούν μαζί με τα καρβαμιδικά, τα κυριότερα παρασιτοκτόνα στα οποία στηρίζεται σήμερα η καταπολέμηση των επιζήμιων εντόμων στη γεωργία. Από τα 200 περίπου δραστικά συστατικά εντομοκτόνων που κυκλοφορούν στη χώρα μας, τα 90 ανήκουν στην ομάδα των οργανοφωσφορικών.

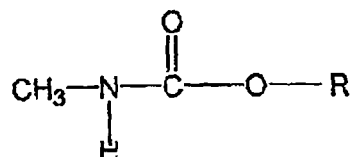


Ορόσημο στην ανάπτυξη των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων αποτέλεσε το Δεύτερος Παγκόσμιος πόλεμος όπου ο Saunters στην Αγγλία και ο Gerhard Schrader στη Γερμανία (Chambers and Levi., 1992) ανέπτυξαν τη χημεία νευροτοξικών οργανοφωσφορικών ενώσεων. Πολύ γρήγορα η έρευνα πολλών επιστημόνων στη χημεία του φωσφόρου και με πρωτοπόρο τον Schrader ο οποίος αναγνωρίζεται ως ο «πατέρας» των οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων, οδήγησε στην αποκάλυψη πολλών αντιδράσεων σημαντικών στην εξέλιξη των ενώσεων αυτών. Αν και οι πρώτες ουσίες (Tabun, sarin) είχαν ισχυρή εντομοκτόνο δράση η υψηλή και άμεση τοξικότητα που παρουσίαζαν στα θηλαστικά έκανε αδύνατη τη χρήση τους ως εντομοκτόνα. Σε μικρό όμως χρονικό διάστημα η ανακάλυψη άλλων ενώσεων όπως το ethyl parathion, methyl parathion, EPN και malathion αποτέλεσε τη βάση για τη γρήγορη εξέλιξη των οργανοφωσφορικών ενώσεων ως την κύρια κατηγορία των εντομοκτόνων (Λαμπροπούλου 2002).

Τα οργανοφωσφορικά και τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα έχουν παρόμοιο μηχανισμό δράσης. Παρ' όλο που και οι δύο ομάδες ουσιών δρουν δεσμεύοντας την ακετυλοχολινεστεράση ακολουθούν διαφορετικές μεταβολικές οδούς. Γι' αυτό παρουσιάζεται το φαινόμενο, καρβαμιδικά εντομοκτόνα να είναι αποτελεσματικά σε πληθυσμούς εντόμων που παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στα οργανοφωσφορικά και το αντίθετο.

Θεωρητικά αυτές οι ουσίες μπορούν να έχουν την ίδια δράση στα θερμόαιμα. Όμως και στις δύο ομάδες υπάρχουν ουσίες με μέτρια ή μικρή τοξικότητα για τα θερμόαιμα, που ταυτόχρονα είναι πολύ αποτελεσματικές εναντίον των εντόμων.

1.3.1.3. Καρβαμιδικά



Είναι συνθετικές καρβαμιδικές ενώσεις ή εστέρες του καρβαμιδικού οξέος. Η δράση τους εντοπίζεται στην παρεμπόδιση της λειτουργίας του ενζύμου «χολινεστεράση» του νευρικού συστήματος. Χαρακτηρίζονται από υψηλή άμεση ενέργεια και κατά κανόνα δρουν σαν εντομοκτόνα επαφής (Δημόπουλος 1998).

Έχουν ευρύ φάσμα δράσης σε έντομα, ακάρεα και νηματώδεις (Λαμπροπούλου 2002).



Τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα αποτελούν το 19% στο σύνολο των εντομοκτόνων. Το πρώτο καρβαμιδικό εντομοκτόνο το carbaryl συντέθηκε το 1947 από την Giba Geigy.

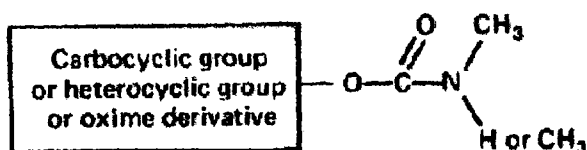
Οι κυριότερες και οι πιο αντιπροσωπευτικές κατηγορίες των καρβαμιδικών εντομοκτόνων είναι οι εξής:

1. Αρωματικοί καρβαμιδικοί εστέρες

- Ορθο-υποκατεστημένοι φαινόξυ-καρβαμιδικοί εστέρες
- Μέτα, πάρα-υποκατεστημένοι φαινόξυ-καρβαμιδικοί εστέρες
- Υποκατεστημένες διαζίνες
- Ναφθυλο-καρβαμιδικοί εστέρες
- Βενζοφουρανικά παράγωγα

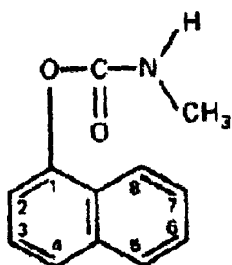
2. Αλειφατικές οξίμες (Λαμπροπούλου 2002).

Τα καρβαμιδικά εντομοκτόνα περιέχουν την γενική δομή



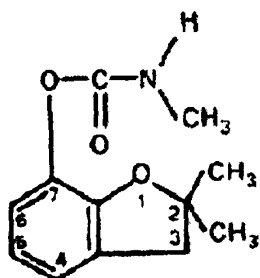
και μπορούν να ενταχθούν σε τρεις υπο-ομάδες.

1. Αρυλ N-μεθυλοκαρβαμικούς εστέρες φαινολών όπως το **carbaryl**.
2. N-μεθυλο και N-διμεθυλοκαρβαμικούς εστέρες ετεροκυκλικών φαινολών όπως το **carbofuran**.
2. Οξυ και θειουδρόξυ παράγωγα αλδεϋδών όπως το **aldicarb**.



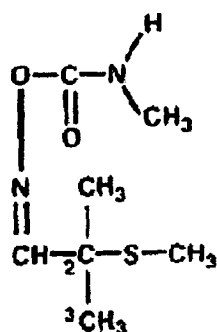
Carbaryl

(1-Naphthyl-
N-methylcarbamate)



Carbofuran

(2,3-Dihydro-
2,2-dimethyl-
benzofuran-7-yl-
N-methylcarbamate)



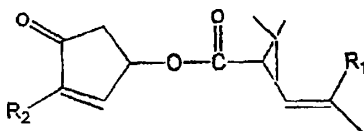
Aldicarb

(2-Methyl-2(methylthio)-
propionaldehyde
O-(methylcarbamoyl)
oxime)

Υπάρχουν πάνω από 50 ενώσεις στην κατηγορία αυτών των παρασιτοκτόνων που αντικατέστησαν τα οργανοχλωριωμένα εξαιτίας της μικρής υπολειμματικότητάς τους (υδρολύονται στο έδαφος και στο αλκαλικό υδατικό περιβάλλον). Είναι όμως πολύ τοξικά για τις μέλισσες, τα ψάρια και μερικά απ' αυτά πολύ τοξικά για τον άνθρωπο. Για τα πτηνά μπορεί να είναι τοξικά είτε με κατανάλωση δηλητηριασμένης τροφής, είτε μέσω του δέρματος. Σύμφωνα με στοιχεία του Οργανισμού Προστασίας του Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (EPA), υπολογίζεται ότι το carbofuran το οποίο αποτελεί ένα ευρέως φάσματος εντομοκτόνο της κατηγορίας αυτής είναι υπεύθυνο για 2.000.000 περίπου θανάτους πτηνών ετησίως (Λαμπροπούλου 2002).

Κύριοι αντιπρόσωποι: aldicarb, bendiocarb, benfuracarb, carbaryl, carbofuran, carbosulfan, ehtiofencarb(e), methomyl, oxamyl, pirimicarb, thiofanox (Δημόπουλος 1998).

1.3.1.4. Πυρεθροειδή



Πολλά φυτά μπορούν από μόνα τους να παράγουν ορισμένα μόρια για την αυτοπροστασία τους, είτε σκοτώνοντας είτε καθιστώντας τα έντομα ανενεργά. Επιστήμονες απομόνωσαν μερικές τέτοιες ενώσεις έτσι ώστε να μπορούν να τις χρησιμοποιήσουν για τον έλεγχο των εντόμων. Μια ομάδα «φυσικών παρασιτοκτόνων» που χρησιμοποιήθηκαν από τους ανθρώπους για αιώνες είναι οι πυρεθρίνες. Οι ενώσεις αυτές είναι συστατικά του πυρέθρου, ενός φυτικού προϊόντος με εντομοκτόνο δράση που προέρχεται από την εκχύλιση ειδών χρυσανθέμων (Λαμπροπούλου 2002).

Στα πυρεθροειδή φυτά υπάρχουν τέσσερις ενεργές ουσίες. Οι πυρεθρίνες I και II και οι σινερίνες I και II. Είναι όλες εστερικές ενώσεις που συνδέουν ένα οξύ με



τριγωνικό δακτύλιο υδρογονάνθρακα, με έναν πενταμελή δακτύλιο αλκοόλης. Οι πυρεθροειδείς εστέρες είναι έλαια διαλυτά σε αλκοόλες, ακετόνη και πετρελαιοειδή αλλά αδιάλυτα στο νερό. Υδρολύονται εύκολα από ένζυμα με αποτέλεσμα να μην μπορούν να σκοτώσουν τα έντομα σαν στομαχικά δηλητήρια αλλά να δρουν σαν εφήμερα δηλητήρια επαφής.

Από χημικής πλευράς, τα συνθετικά πυρεθροειδή που χρησιμοποιούνται σήμερα, έχουν βελτιωμένες φυσικοχημικές και βιολογικές ιδιότητες.

Συγκεκριμένα εμφανίζουν:

- Χημική σταθερότητα στο φως και την αποθήκευση με συνέπεια ικανή υπολειμματική δράση
- Μεγαλύτερη εντομοτοξικότητα
- Χαμηλότερη τοξικότητα έναντι των θηλαστικών.

Ένα σημαντικό μειονέκτημά τους είναι ότι έχουν υψηλό κόστος παραγωγής λόγω της πολύπλοκης χημικής δομής τους (Δημόπουλος 1998).

Τα πρώτα πυρεθροειδή που κυκλοφόρησαν (allethrin, bioallethrin, resmethrin, bioresmethrin, cismethrin και phenothrin) προέρχονταν από την εστεροποίηση του χρυσανθερμικού οξέος με διάφορες αλκοόλες (Λαμπροπούλου 2002).

Η δράση τους είναι σχεδόν ακαριαία και εντοπίζεται στο νευρικό σύστημα των εντόμων αλλά κατά τρόπο διαφορετικό από τα οργανοφωσφορικά και τα καρβαμιδικά. Είναι εντομοκτόνα επαφής και στομάχου ενώ μερικά δρουν και σαν εντομοκτόνα ασφυξίας. Εμφανίζουν ευρύ φάσμα δράσης κατά πολλών ειδών εντόμων αλλά τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί και ορισμένες περιπτώσεις ανάπτυξης ανθεκτικότητας (Δημόπουλος 1998).

Τα φυσικά πυρεθροειδή προκαλούν πολλαπλές αντιδράσεις στο ερέθισμα ενώ τα α-κυανο-πυρεθροειδή προκαλούν εμπόδια στην αγωγιμότητα. Και οι δύο περιπτώσεις όμως ανάγονται στην παρεμπόδιση των ιόντων νατρίου δια μέσου της κυτταρικής μεμβράνης.

Μερικά πυρεθροειδή εκτός από την εντομοκτόνο δράση έχουν και ακαρεοκτόνο δράση (Λαμπροπούλου 2002).

Τα πυρεθροειδή είναι σχετικώς εκλεκτικά εντομοκτόνα ενώ μεταβολίζονται από τον ανθρώπινο οργανισμό και τα θηλαστικά πολύ γρήγορα προς μη τοξικά παράγωγα και έτσι είναι πρακτικά ακίνδυνα (Δημόπουλος 1998).



Συσσωρεύονται μόνο σε ορισμένα υδρόβια ασπόνδυλα. Είναι λιγότερο τοξικά για τα θερμόαιμα ζώα σε σύγκριση με τα εντομοκτόνα, αλλά είναι πολύ τοξικά για τα ψάρια και άλλους υδρόβιους οργανισμούς (τροφή για πτηνά) (Λαμπροπούλου 2002).

Το γεγονός πως είναι ακίνδυνα για τον άνθρωπο και τα θηλαστικά σε συνδυασμό με το ότι εφαρμόζονται σε πολύ μικρές δόσεις, δίνει τη δυνατότητα να χρησιμοποιούνται σκευάσματα της ομάδας αυτής όχι μόνο στη γεωργία αλλά και στη δημόσια υγεία (απεντομώσεις σε κατοικημένους χώρους, σταύλους κλπ) (Δημόπουλος 1998).

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

Αντιπρόσωποι: bifenthrin(e), cyflythrin, cypermethrin(e), deltamethrin(e), esfenvalerate κτλ. (Δημόπουλος 1998).

1.4. ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΑ

Τα ζιζανιοκτόνα είναι η κυριότερη κατηγορία παρασιτοκτόνων με πολλές και σημαντικές εφαρμογές στο έδαφος. Χρησιμοποιούνται για την καταστροφή ή τον περιορισμό των ζιζανίων δηλαδή των μη επιθυμητών φυτών, που ανταγωνίζονται τα καλλιεργούμενα φυτά. Στο πρώτο μισό του 20^{ου} αιώνα διάφορες ανόργανες ενώσεις χρησιμοποιήθηκαν για την εξόντωση των ζιζανίων – κυρίως αρσενικάδες νάτριο, Na_3AsO_3 , χλωρικό νάτριο, NaClO_3 και θειικός χαλκός, CuSO_4 .

Τελικά, οργανικά παράγωγα του αρσενικού αντικατέστησαν τις ανόργανες ενώσεις του, αφού είναι λιγότερο τοξικές στα θηλαστικά. Ανόργανα και οργανομεταλλικά ζιζανιοκτόνα έχουν γενικά αποσυρθεί εξαιτίας της παραμονής τους στο έδαφος. Σήμερα κυριαρχούν στην αγορά πλήρως τα οργανικά ζιζανιοκτόνα. Η χρήση τους βασίζεται μερικώς στο γεγονός ότι είναι πολύ περισσότερο τοξικά σε ορισμένα είδη φυτών από ότι σε άλλα. Έτσι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξαλείψουν τα πρώτα ενώ αφήνουν ανέπαφα τα τελευταία (Λαμπροπούλου 2002).

Όσο μεγαλύτερη, λοιπόν, είναι διάρκεια ζωής ενός ζιζανιοκτόνου τόσο μεγαλύτερη ποσότητα υπολειμμάτων θα παραμείνει στο έδαφος δημιουργώντας μια σειρά από κινδύνους, όπως:

- Φυτοτοξικότητα σε ευαίσθητα φυτά που θα καλλιεργηθούν αργότερα στο ίδιο χωράφι.



- Συνσώρευση των ζιζανιοκτόνων σε υψηλές συγκεντρώσεις στους ιστούς ανθεκτικών φυτών που θα καλλιεργηθούν στη συνέχεια στο ίδιο χωράφι.
- Διατάραξη της μικροβιακής ισορροπίας του εδάφους
- Μόλυνση των υπόγειων υδάτων (Δημόπουλος 1998).

Η δράση και η εκλεκτικότητα ενός ζιζανιοκτόνου δεν εκδηλώνεται παντού και πάντοτε αφού επηρεάζεται ταυτόχρονα από πολυάριθμες και πολλαπλές αλληλεπιδράσεις παραγόντων που έχουν σχέση με το σύνολο - κλίμα, έδαφος, ζιζάνιο, καλλιεργούμενο φυτό και ζιζανιοκτόνο. Επομένως, δεν αρκεί η επιλογή του καταλληλότερου ζιζανιοκτόνου για να δράσει ώστε να μην προκαλέσει τοξικότητα στα καλλιεργούμενα φυτά (εκλεκτικότητα) αλλά θα πρέπει να εφαρμοστεί στην συνιστώμενη δόση, με τον κατάλληλο τρόπο, στον κατάλληλο χρόνο και όταν τα φυτά αναπτύσσονται κάτω από ευνοϊκές συνθήκες περιβάλλοντος.

1.4.1. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΖΙΖΑΝΙΟΚΤΟΝΩΝ

Η κατάταξη των ζιζανιοκτόνων βασίζεται στις παρακάτω ιδιότητες και χαρακτηριστικά τους:

α) **Ανάλογα με το χρόνο εφαρμογής και συγκριτικά με τη φάση ανάπτυξης της καλλιέργειας:** Τα ζιζανιοκτόνα χαρακτηρίζονται σαν:

- **προσπαρτικά ή προφυτευτικά** όταν εφαρμόζονται πριν τη σπορά ή τη φύτευση,
- **προφυτρωτικά** όταν εφαρμόζονται μετά τη σπορά και πριν το φύτευμα και
- **μεταφυτρωτικά** όταν εφαρμόζονται μετά το φύτευμα των φυτών της καλλιέργειας.

β) **Με βάση το φάσμα δράσης τους,** τα ζιζανιοκτόνα διακρίνονται σε:

- **καθολικά,** τα οποία είναι εξίσου φυτοτοξικά για τα ζιζάνια και τα καλλιεργούμενα φυτά και μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο σε ακαλλιέργητες εκτάσεις ή σε περιόδους που τα καλλιεργούμενα φυτά απουσιάζουν από τον αγρό ή με κατευθυνόμενους ψεκασμούς μόνο προς τα ζιζάνια.
- **εκλεκτικά,** τα οποία ενώ καταπολεμούν ένα ή περισσότερα ζιζάνια δεν είναι φυτοτοξικά για την καλλιέργεια.



γ) Με βάση τον τρόπο πρόσληψης και μετακίνησης στα φυτά, τα ζιζανιοκτόνα διακρίνονται σε:

- **επαφής**, τα οποία εφαρμόζονται στη φυλλική επιφάνεια και νεκρώνουν μόνο τα μέρη του ζιζανίου με τα οποία έρχονται σε επαφή
- **διασυστηματικά**, τα οποία εφαρμόζονται στο φύλλωμα, απορροφώνται και μετακινούνται μέσα στο φυτό με το ανοδικό ή σπανιότερα και με το καθοδικό ρεύμα χυμών και δρουν αντίστοιχα στα ακραία μεριστώματα και τα ριζώματα ή τους κονδύλους των ζιζανίων
- **εδάφους**, τα οποία εφαρμόζονται στο έδαφος και εμποδίζουν τη βλάστηση των σπόρων των ζιζανίων για μικρό ή μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ανάλογα με την υπολειμματικότητά τους.

δ) Με βάση τον τρόπο, η εφαρμογή ενός ζιζανιοκτόνου μπορεί να είναι:

- **γενική**, όταν γίνεται ταυτόχρονα στην καλλιέργεια και τα ζιζάνια και κατά συνέπεια αφορά αποκλειστικά εκλεκτικά ζιζανιοκτόνα.
- **κατευθυνόμενη**, όταν λαμβάνεται πρόνοια έτσι ώστε να μην εκτεθούν στην επίδραση του ζιζανιοκτόνου τα καλλιεργούμενα φυτά και αφορά τα καθολικά ζιζανιοκτόνα
- **κατά λωρίδες ή κηλίδες** που πραγματοποιείται όταν τα ζιζάνια δεν καλύπτουν όλη την καλλιεργούμενη έκταση ή για λόγους οικονομίας.

Από τα παραπάνω, γίνεται σαφές πως κάθε ζιζανιοκτόνο μπορεί να καταταχθεί σε περισσότερες από μια κατηγορίες ανάλογα με το κριτήριο που κατά περίπτωση επιλέγεται (Δημόπουλος 1998).

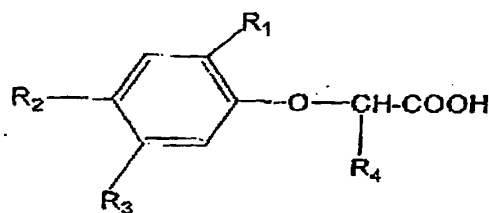
Το πλήθος των ζιζανιοκτόνων μπορεί να καταταχθεί σε διάφορες χημικές ομάδες ανάλογα με την δραστική ουσία που περιέχουν και κυριότερες από αυτές είναι:

- Φαίνοξυ-οξέα
- Βενζοικά οξέα
- Τριαζίνες
- Φαινυλ-ουρίες
- Χλώρο-ακεταμίδια και ανιλίδια
- Δινίτρο-ανιλίνες
- Θειοκαρβαμιδικοί εστέρες
- Διπυριδύλια



Παρακάτω δίνονται στοιχεία για τις χημικές κατηγορίες που απαντώνται συχνότερα στο περιβάλλον εξαιτίας της εντατικής τους χρήσης, στη σύγχρονη εποχή ή και παλιότερα.

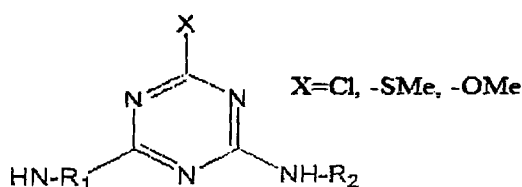
1.4.1.1. Φαίνοξυ-οξέα



Τα φαίνοξυ-οξέα ήταν τα πρώτα ζιζανιοκτονα μετά τον οεύτερο παγκόσμιο πόλεμο που λόγω της μεγάλης απόδοσης και εκλεκτικότητας τους, βρήκαν τεράστια εφαρμογή και έδειξαν τον δρόμο για την περαιτέρω εξέλιξη της σύνθεσης ζιζανιοκτόνων.

Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας είναι τα 2,4-D, 2,4,5-T, MCPA τα οποία χρησιμοποιούνται κυρίως ως ζιζανιοκτόνα επαφής. Η ζιζανιοκτόνος δράση αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην παρεμπόδιση του κύκλου του Krebs και της πρωτεϊνικής σύνθεσης. Η αντοχή τους στο έδαφος ποικίλλει από 2 μήνες έως 1 χρόνο για το 2,4,5-T, και μεταξύ 2-6 εβδομάδων για το MCPA. Η τοξικότητά τους σε ποντίκια κυμαίνεται μεταξύ 300 και 1000mg/kg ενώ οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις παρουσιάζουν μεγάλη τάση βιοσυσσώρευσης και μερικές από αυτές (2,4,5-T) έχουν ήδη απαγορευτεί σε διάφορες χώρες (Λαμπροπούλου 2002).

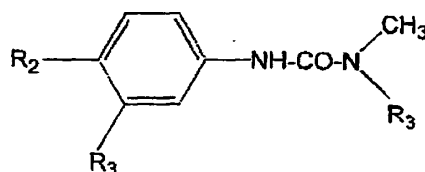
1.4.1.2. Τριαζίνες



Η ανακάλυψη των τριαζινών μετά τη χρήση των φαίνοξυ-οξέων, αποτέλεσε το δεύτερο σημαντικότερο βήμα στην παραγωγή ζιζανιοκτόνων στον αιώνα μας. Χημικώς, οι τριαζίνες ανήκουν στις αρωματικές ετεροκυκλικές ενώσεις του αζώτου, υποκατεστημένες στις θέσεις 2,4 και 6 συνήθως του δακτυλίου. Η κατάληξη των κοινών ονομάτων τους είναι ενδεικτική του υποκαταστάτη στη θέση 2 και είναι -azine (-Cl), -etryne (-SMe), -tone (-OMe). Η υποκατάσταση στη θέση 2 επιδρά στην διαλυτότητά τους στο νερό (8,6-750 mg/l) σύμφωνα με τη σειρά -OMe > -SMe > -Cl ενώ καθορίζει επίσης την παρασιτοκτόνο δράση τους. Η υποκατάσταση στις θέσεις 4

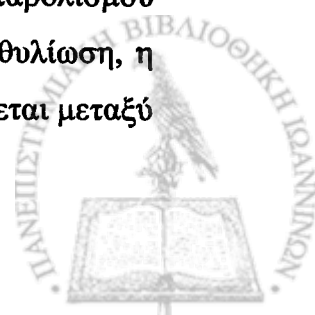
και 6 τις χαρακτηρίζει ως συμμετρικές (s-triazines) ή ασύμμετρες (as-triazines) και καθορίζει την εκλεκτικότητά τους. Οι ενώσεις της κατηγορίας αυτής χρησιμοποιούνται κυρίως ως προ- και μετά-φυτρωτικά ζιζανιοκτόνα εδάφους ενώ πολύ συχνή είναι η χρήση τους ως μη εκλεκτικά ζιζανιοκτόνα σε βιομηχανικές περιοχές, δρόμους κ.α. (Dean et al. 1996). Οι ενώσεις της κατηγορίας συμπεριφέρονται ως βάσεις σε υδατικά διαλύματα ενώ είναι από τα πιο ανθεκτικά φυτοφάρμακα στις διεργασίες διάσπασης τους όπως η υδρόλυση, φωτόλυση και βιοδιάσπαση (Solomon et al, 1996). Οι κυριότεροι εκπρόσωποι της κατηγορίας είναι τα atrazine, simazine και propazine. Η ζιζανιοκτόνος δράση αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην παρεμπόδιση της φωτοσύνθεσης του φυτού. Οι τριαζίνες παρουσιάζουν μικρή βιοσυσώρευση στους βιολογικούς ιστούς, με BCF από 0 έως 480 (Solomon 1996). Η τοξικότητά τους γενικά είναι χαμηλή. Ωστόσο μαζί με τους μεταβολίτες τους, τα παράγωγα της αποαλκυλίωσης, της παράπλευρης αλυσίδας που είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό, όπως π.χ. το παράγωγο του atrazine, desethylatrazine (DEA), θεωρούνται ρύποι των υπόγειων νερών και γι' αυτό το λόγο η χρήση του atrazine έχει απαγορευθεί σε ορισμένες ευρωπαϊκές χώρες (Γερμανία και Ιταλία).

1.4.1.3. Φαίνυλ-ουρίες

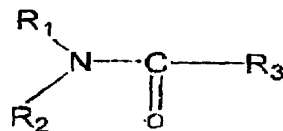


Η ευρεία παγκόσμια εφαρμογή των ζιζανιοκτόνων των παραγώγων της ουρίας αποδίδεται κυρίως στην εκλεκτικότητά τους. Η ζιζανιοκτόνος δράση αποδίδεται κατά κύριο λόγο στην παρεμπόδιση της φωτόλυσης του νερού στην φωτοσύνθεση του φυτού.

Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι τα linuron και diuron τα οποία χρησιμοποιούνται σε καλλιέργειες καλαμποκιού, πατάτας και διάφορων λαχανικών. Οι ουρίες είναι γενικά σταθερές στο νερό ενώ η μέση αντοχή της ζιζανιοκτόνου δράσης τους στο έδαφος κυμαίνεται μεταξύ 3-4 μηνών για το linuron ενώ μικρότερη αντοχή παρουσιάζει το diuron. Οι κύριες οδοί μεταβολισμού των παραγώγων της ουρίας στους οργανισμούς των ζώων είναι η απομεθυλίωση, η υδροξυλίωση του δακτυλίου και η σύζευξη. Για το linuron το LD₅₀ κυμαίνεται μεταξύ 1.500- 4.000 mg/kg σε ποντίκια (Μηλιάδης 1989).



1.4.1.4. Χλωροακεταμίδια και ανιλίδια



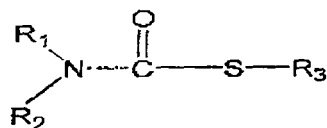
Στην ομάδα αυτή ανήκουν τα metolachlor, propachlor, alachlor και propanil τα οποία βρίσκονται μεταξύ των τεσσάρων περισσότερο χρησιμοποιούμενων ζιζανιοκτόνων στις Η.Π.Α. και την Ευρώπη και χρησιμοποιούνται κυρίως ως προφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα σε καλλιέργειες καλαμποκιού, σόγιας και λαχανικών. Η μέση αντοχή της ζιζανιοκτόνου δράσης στο έδαφος κυμαίνεται μεταξύ 3-6 εβδομάδων για το propachlor και 6-10 εβδομάδες για το alachlor ενώ το metolachlor, έχει τη μεγαλύτερη παραμονή στο έδαφος 10-14 εβδομάδες, σε σχέση με τις υπόλοιπες ενώσεις της κατηγορίας του (Λαμπροπούλου 2002). Η τοξικότητά τους γενικά είναι χαμηλή και το LD₅₀ κυμαίνεται μεταξύ 700-2000 mg/kg. Για το alachlor έχει αναφερθεί καρκινογόνος δράση στους ποντικούς (Holden et al, 1992) και γι' αυτό υπάρχει περιορισμός στη χρήση του στις Η.Π.Α. (Magnum 1994).

1.4.1.5. Δινιτροανιλίνες ή νιτρολοϊδίνες

Οι ουσίες αυτές παρεμβαίνουν άμεσα σε ζωτικές διεργασίες της κυτταροδιαίρεσης προκαλώντας το σχηματισμό πυρήνων με ακανόνιστο αριθμό χρωματοσωμάτων και άλλες πυρηνικές ανωμαλίες. Αποτέλεσμα της δράσης τους είναι η παρεμπόδιση της ανάπτυξης του βλαστού και των πλαγίων ριζών και η εμφάνιση εξοιδημάτων και ανωμαλιών σε διάφορους ιστούς. Είναι γενικά πιο τοξικά στα μονοκότυλα φυτά και χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση αγρωστωδών ζιζανίων στο στάδιο του φύτευ.

Αντιπρόσωποι: ethalfluralin, trifluralin κλπ. (Δημόπουλος 1998).

1.4.1.6. Θειοκαρβαμικά



Είναι παράγωγα του καρβαμικού οξέος και γενικά χαρακτηρίζονται σαν μιτωτικά δηλητήρια. Δρουν στο αρχέφυτρο παρεμβαίνοντας άμεσα ή έμμεσα σε ζωτικές λειτουργίες της κυτταροδιαίρεσης με αποτέλεσμα το σχηματισμό διογκωμένων κυττάρων με πολλά χρωματοσώματα. Μερικά μέλη της ομάδας (EPTC,

cycloate) παρεμποδίζουν και τη βιοσύνθεση της κηρώδους στοιβάδας της εφυμενίδας των φύλλων (Δημόπουλος 1998).

Τα πιο διαδεδομένα ζιζανιοκτόνα της κατηγορίας αυτής είναι τα EPTC, cycloate, molinate τα οποία χρησιμοποιούνταν κυρίως ως προφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα σε καλλιέργειες καλαμποκιού, πατάτας και βαμβακιού. Το molinate χρησιμοποιείται ειδικά στις καλλιέργειες ρυζιού σε περιοχές κοντά σε εκβολές ποταμών και υπολείμματά του έχουν ανιχνευθεί σε αρκετές περιοχές (Albanis et al. 1995). Χημικώς τα θειοκαρβαμιδικά ανήκουν στα θειοπαράγωγα του καρβαμικού οξέος και είναι ενώσεις με χαμηλής έως μέτρια διαλυτότητα και αυξημένη πτητικότητα. Για τον λόγο αυτό, η αντοχή τους στο έδαφος είναι μικρή και κυμαίνεται μεταξύ λίγων εβδομάδων. Η τοξικότητά τους κυμαίνεται μεταξύ 500 και 4000mg/kg ανάλογα με τον οργανισμό στον οποίο έχουν ελεγχθεί. Οι οργανισμοί ενός οικοσυστήματος διαφέρουν σημαντικά ως προς την ανθεκτικότητά τους τόσο στην άμεση τοξικότητα όσο και στα έμμεσα αποτελέσματα των ρυπαντών (Λαμπροπούλου 2002).

1.4.1.7. Διτυριδία

Είναι κυρίως ζιζανιοκτόνα φυλλώματος που παρεμποδίζουν τη φωτοσύνθεση καταστρέφοντας πολύ γρήγορα τη χλωροφύλλη, ειδικά όταν τα φυτά είναι εκτεθειμένα στο ηλιακό φως. Τα διτυριδύλια φαίνεται να παρεμβαίνουν και σε άλλες κυτταρικές λειτουργίες, όπως είναι η αναπνοή.

Αντιπρόσωποι: diquat (χρησιμοποιείται και σαν αποφυλλωτικό), paraquat, trifenzoquat (Δημόπουλος 1998).

1.5. ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ

Σε αντίθεση με τους άλλους εχθρούς (έντομα και ζιζάνια) των καλλιεργούμενων φυτών που είναι ορατοί, οι φυτοπαθογόνοι μύκητες αναγνωρίστηκαν πολύ αργά, λίγα χρόνια πριν την ανακάλυψη του βορδιγάλειου πολτού, το 1882. Αργότερα, η ανάγκη για την αντιμετώπιση πολλών ασθενειών από ιούς και μύκητες οδήγησε στη σύνθεση πολλών οργανικών ενώσεων με μεγάλη μυκητοκτόνο δράση. Ωστόσο, η εικόνα άλλαξε ριζικά τα τελευταία έτη με την ανακάλυψη νέων σκευασμάτων και ενώσεων με ποικιλόμορφη δράση, με αποτέλεσμα τα μυκητοκτόνα να αποτελέσουν μια από τις πιο κύριες κατηγορίες στη χρήση των φυτοφαρμάκων (Λαμπροπούλου 2002).



Τα προβλήματα χημικού ελέγχου των μυκήτων είναι διαφορετικά από αυτά των εντόμων. Η ιδιότητα των μυκήτων να πολλαπλασιάζονται από ελάχιστα επιζώντα άτομα, τους κάνει δύσκολους στην πλήρη εξαφάνιση. Ένα μυκητοκτόνο που σκοτώνει όταν έρθει σε επαφή με τον μύκητα, σταματά τον κίνδυνο να εξαπλωθεί σε γειτονικά φυτά. Όμως, τα πλέον επιτυχημένα μυκητοκτόνα είναι αυτά που επιδρούν πριν την άφιξη της ασθένειας. Έτσι πρέπει να είναι ανθεκτικά και μη υδατοδιαλυτά.

Οι κατηγορίες των μυκήτων είναι πάρα πολλοί. Η διείσδυση τους και η επιλεκτική δράση τους γίνεται με συγκεκριμένους βιοχημικούς μηχανισμούς.

Οι κυτταρικές μεμβράνες των μυκήτων είναι αρνητικά φορτισμένες και αποτελούνται από ίνες χιτίνης και κυτταρίνης μαζί με πρωτεΐνες και άλλους πολυσακχαρίτες. Τα περισσότερα μη κατιονικά μυκητοκτόνα εισέρχονται εύκολα από το κυτταρικό τοίχωμα δια μέσου της λιποπρωτεϊνικής μεμβράνης.

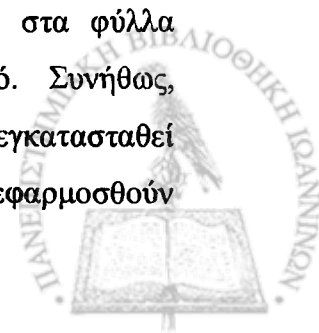
Οι σπόροι είναι λιγότερο ευάλωτοι, επειδή τα λιπίδια και οι πολυσακχαρίτες του περιβλήματος δημιουργούν ένα φυσικό εμπόδιο.

Η ταξινόμηση των μυκητοκτόνων μπορεί να γίνει με βάση την ικανότητά τους να διεισδύουν στο εσωτερικό του φυτού ή με βάση τη χημική τους δομή.

Με βάση την ικανότητά τους να διεισδύουν ή όχι στο εσωτερικό του φυτού διακρίνονται σε:

Προστατευτικά, είναι εκείνα τα μυκητοκτόνα που δεν εισέρχονται στο εσωτερικό των φυτικών ιστών και προστατεύουν μόνο το τμήμα του φυτού επί του οποίου έχουν εναποτεθεί. Η δραστηρότητά τους εκδηλώνεται πριν το παθογόνο μολύνει και εγκατασταθεί στο εσωτερικό των φυτικών ιστών και κατά συνέπεια η εφαρμογή τους πρέπει να γίνεται πριν τη μόλυνση. Η νέα βλάστηση δεν προστατεύεται όσο καλά και αν έχουν καλυφθούν τα παλαιότερα όργανα του φυτού. Τα μυκητοκτόνα αυτά είναι σε υποκυτταρικό επίπεδο συνήθως, μη εξειδικευμένοι παρεμποδιστές και ο κίνδυνος ανάπτυξης ανθεκτικότητας των φυτοπαθογόνων μυκήτων είναι πολύ μικρός.

Διασυστηματικά, είναι εκείνα τα μυκητοκτόνα που διεισδύουν και κινούνται στο εσωτερικό του φυτού και κατά συνέπεια θα πρέπει να επιδεικνύουν εκλεκτική τοξικότητα. Τα διασυστηματικά μυκητοκτόνα που χρησιμοποιούνται σήμερα έχουν ακροπεταλική και αποπλαστική μόνο κίνηση και αν εφαρμοσθούν στα φύλλα ελάχιστα μετακινούνται προς το μίσχο και το υπόλοιπο φυτό. Συνήθως, χρησιμοποιούνται για τοπική εξουδετέρωση παθογόνων που έχουν εγκατασταθεί μέσα στους ιστούς του φυτού αλλά και για προστατευτική δράση. Αν εφαρμοσθούν



στη ρίζα, τείνουν να συγκεντρωθούν στα άκρα των φύλλων, κυρίως των νεώτερων, χωρίς δυνατότητα ανακατανομής τους μέσα στο φυτό. Στους καρπούς, που επιδεικνύουν μικρή διαπνοή, η συγκέντρωση των διασυστηματικών μυκητοκτόνων είναι μικρή εκτός και έχουν καλυφθεί εξωτερικά.

Ανάλογα με τη χημική τους δομή και τον τρόπο δράσης τους, τα μυκητοκτόνα διακρίνονται σε:

- Ανόργανα
- Οργανομεταλλικά
- Οργανικά προστατευτικά
- Διασυστηματικά
- Αντιπαθογονικά
- Αντιβιοτικά (Δημόπουλος 1998).

1.5.1. ΤΑΞΙΝΟΜΗΣΗ ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΩΝ

Το πλήθος των μυκητοκτόνων μπορεί να καταταχθεί σε διάφορες χημικές ομάδες ανάλογα με την δραστική ουσία που περιέχουν και κυριότερες από αυτές είναι:

- α) Ανόργανα
- β) Τα τριαζόλια, ιμιδαζόλια, βενζιμιδαζολικά και συγγενικά μυκητοκτόνα
- γ) Τα καρβαμιδικά
- δ) Τα φθαλιμίδια και τα συγγενικά μυκητοκτόνα
- ε) Τα δικαρβοξιμίδια
- στ) Διάφορα αρωματικά μυκητοκτόνα

Παρακάτω δίνονται στοιχεία για τις χημικές κατηγορίες που απαντώνται πιο συχνά στο περιβάλλον εξαιτίας της εντατικής τους χρήσης στην σύγχρονη εποχή αλλά και παλιότερα.

1.5.1.1. Θείο

Είναι η πρώτη ουσία που χρησιμοποιήθηκε σαν μυκητοκτόνο και χρησιμοποιείται ακόμα και σήμερα για την καταπολέμηση διαφόρων μυκήτων. Εξαχνώνεται γρήγορα σε θερμό και ξηρό περιβάλλον και δρα με τους ατμούς του, ενώ η αποτελεσματικότητά του, αυξάνει με την άνοδο της θερμοκρασίας (Λαμπροπούλου 2002, Δημόπουλος 1998).

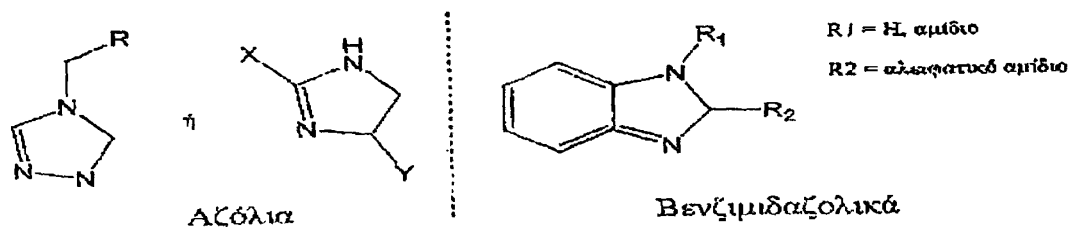


1.5.1.2. Χαλκός

Τα ιόντα χαλκού σε διάλυμα είναι τοξικά για κάθε οργανισμό. Τα μυκητοκτόνα που χρησιμοποιούνται στα φυλλώματα είναι αδιάλυτα στο νερό ώστε να αποφεύγετε η διείσδυση στο φυτό. Πολλά είναι ζελατινοειδή, και όπως η γέλη ξηραίνεται, αυξάνεται η πιθανότητα να προσβληθούν οι σπόροι των μυκήτων.

Το πιο γνωστό χαλκούχο μυκητοκτόνο είναι ο βορδιγάλειος πολτός που προκύπτει από την αντίδραση του θειϊκού χαλκού με το υδροξείδιο του ασβεστίου σε νερό. Ο βορδιγάλειος πολτός βρέθηκε να έχει ανασταλτική επίδραση στην αύξηση πολλών φυτών και υπεύθυνη είναι η παρουσία της ασβέστου. Σήμερα, χρησιμοποιούνται και άλλες ενώσεις του χαλκού που δεν περιέχουν ασβέστιο όπως το υδροξείδιο του χαλκού, το υποξείδιο του χαλκού, ο οξυχλωριούχος χαλκός αλλά και οργανικές ενώσεις του χαλκού που δεν εμφανίζουν φυτοτοξικότητα (Λαμπροπούλου 2002, Δημόπουλος 1998).

1.5.1.3. Τριαζόλια, Ιμιδαζόλια, Βενζιμιδαζολικά και συγγενικά μυκητοκτόνα



Το πρώτο μέλος της ομάδας των τριαζολίων είναι το triadimeton το οποίο ανάγεται προς triadimenol. Το triadimefon είναι διασυστηματικό μυκητοκτόνο με δράση προστατευτική και θεραπευτική. Άλλοι εκπρόσωποι αυτής της κατηγορίας είναι: diclobutrazole, cyproconazole, flusilazole και diniconazole.

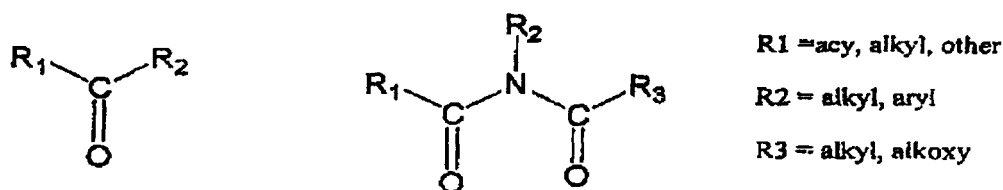
Τα πιο σημαντικά μέλη της κατηγορίας των ιμιδαζολίων είναι τα imazalil, triflumizole και prochloraz. Το imazalil είναι από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα προστατευτικά και θεραπευτικά διασυστηματικά μυκητοκτόνα. Τα ιμιδαζολικά είναι σταθερά σε ελαφρά όξινα και αλκαλικά διαλύματα σε θερμοκρασία δωματίου και απουσία φωτός και διασπώνται σε ισχυρά όξινα και αλκαλικά διαλύματα. Η διαλυτότητά τους στο νερό ποικίλλει.

Τα βενζιμιδαζολικά και συγγενικά μυκητοκτόνα είναι ουσίες με ελάχιστη ή ασήμαντη διαλυτότητα στο νερό και ευαίσθητες σε ισχυρά όξινα και αλκαλικά διαλύματα. Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι τα: benomyl, carbendazim, thiabendazole, fuberidazole, τα οποία είναι τα πρώτα διασυστηματικά

μυκητοκτόνα που ανακαλύφθηκαν στην περίοδο του '60, καθώς και εστέρες του θειοφωϊκού οξέος, όπως thiophanate, thiophanate methyl (Λαμπροπούλου 2002).

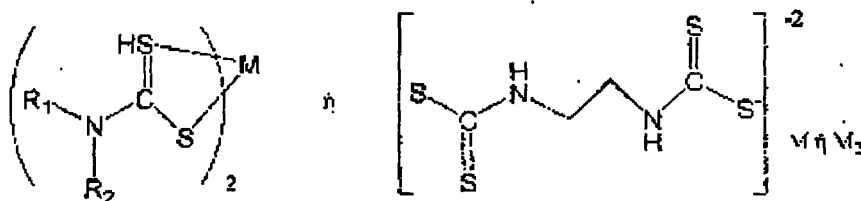
Χρησιμοποιούνται σε πολύ μικρές δόσεις για την καταπολέμηση πολλών παθογόνων με εξαίρεση τους Ωομύκητες. Σημαντικοί περιοριστικοί παράγοντες για τη χρήση τους είναι η εύκολη ανάπτυξη ανθεκτικότητας με μεταλλάγες και η γενετική δραστητικότητα (πρόκληση μεταλλαγών) που επιδεικνύουν σε ανώτερα φυτά και ζώα (Δημόπουλος 1998).

1.5.1.4. Καρβαμιδικά



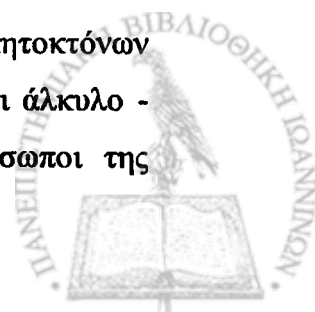
Σημαντική ομάδα των καρβαμιδικών μυκητοκτόνων αποτελούν τα φαινυλαμίδια και τα συγγενικά ακυλανιλίδια με χαρακτηριστικούς εκπροσώπους τα metalaxyl, benalaxyl, furalaxyl, oxadixyl και ofurace. Αντικαταστάσεις του αλκόξυ-αλκυλο-υποκαταστάτη από άλλες ομάδες οδήγησε στη δημιουργία αυτών. τα οποία αποτέλεσαν και τα πρώτα διασυστηματικά μυκητοκτόνα που δρουν αποτελεσματικά εναντίον του περονόσπορου (Λαμπροπούλου 2002).

1.5.1.5. Διθειοκαρβαμιδικά



Είναι ενώσεις παράγωγα του διθειοκαρβαμιδικού οξέος και παρ' ότι έχουν αρχίσει να αποσύρονται, από μερικές τουλάχιστον εφαρμογές σε μερικές χώρες, εξακολουθούν να αποτελούν, την πιο σημαντική ομάδα προστατευτικών μυκητοκτόνων. Ο μηχανισμός δράσης τους δεν είναι απόλυτα γνωστός αλλά φαίνεται ότι αφαιρούν μέταλλα ή σχηματίζουν σύμπλοκα με τα ένζυμα παρεμποδίζοντας τη βιολογική τους δράση (Δημόπουλος 1998).

Τα σημαντικά μέλη της ομάδας αυτής των πρώτων οργανικών μυκητοκτόνων προέρχονται από το N,N-διμέθυλο-διθειοκαρβαμιδικό οξύ καθώς και άλλοι αλκυλο-υποκαταστάτες μειώνουν τη μυκοτοξικότητα. Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της

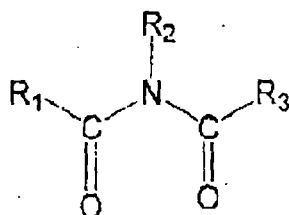


κατηγορίας αυτής αποτελούν το thiram, το οποίο ήταν το πρώτο διθειοκαρβαμιδικό μυκητοκτόνο που αναπτύχθηκε και χρησιμοποιείται ακόμη ως επικαλυπτικό σπόρων εναντίον φυτοπαθογόνων μυκήτων του εδάφους. Αργότερα αναπτύχθηκαν και τα ziram και ferbam. Η ομάδα των αιθυλενο-δισ-διθειοκαρβαμιδικών αναπτύχθηκε πολύ αργότερα από την ομάδα των N,N-διμεθυλο-διθειοκαρβαμιδικών και περιλαμβάνει τα μυκητοκτόνα zineb, maneb, nabam, mancozeb, metiram και propineb. Εφαρμόζονται δια ψεκασμού ή ως σκόνες εναντίον ευρέως φάσματος μυκητολογικών ασθενειών φυλλώματος. Είναι σχεδόν αδιάλυτα στο νερό, ασταθή εκτιθέμενα στο φως, αέρα, υγρασία, υψηλές θερμοκρασίες και όξινο περιβάλλον.

Δρουν μυκητοτοξικά δια των προϊόντων οξειδωτικής διασπάσεως τους επάνω στις ψεκασμένες φυτικές επιφάνειες. Πολλά από τα μυκητοκτόνα αυτής της κατηγορίας, όπως το ziram, thiram, maneb, zineb, έχουν συγχρόνως και βιοκτόνο δράση και χρησιμοποιούνται ως προθετικά υφαλοχρωμάτων για την καταπολέμηση της ανάπτυξης αποικιών θαλάσσιων μικροοργανισμών στα ύφαλα των πλοίων (Λαμπροπούλου 2002).

Από την αποδόμηση όλων σχεδόν των διθειοκαρβαμιδικών στη φύση αλλά και κατά τη βιομηχανική τους παραγωγή, την αποθήκευση (ιδιαίτερα σε υψηλή θερμοκρασία και υγρασία) και τη διαδικασία παρασκευής των φαγητών σχηματίζεται η αιθυλενοθειουρία η οποία έχει τερατογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες (προκαλεί καρκίνο του θηροειδούς και του ήπατος). Παρ' ότι, όμως συσσωρεύεται στο θηροειδή των ζώων, δεν συσσωρεύονται στα φυτά, το έδαφος το νερό και τα ακατέργαστα γεωργικά προϊόντα όπου τα υπολείμματά της φαίνεται να είναι λίγα (Δημόπουλος 1998).

1.5.1.6. Δικαρβοξιμίδια



R1 = acy, alkyl, ether

R2 = alkyl, aryl

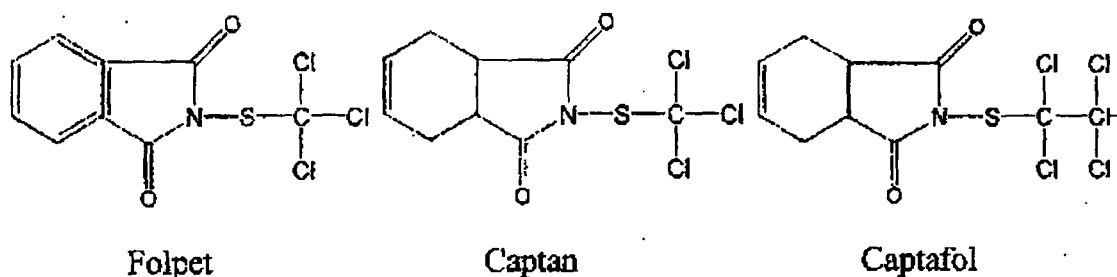
R3 = alkyl, alkoxy

Ο περιορισμός της χρήσεως των βενζιμιδαζολίων λόγω αναπτύξεως αντοχής των μυκήτων έδωσε την ώθηση για την εξεύρεση νέων ομάδων μυκητοκτόνων και ειδικά για την αντιμετώπιση του *Botrytis cinerea* αναπτύχθηκαν τα δικαρβοξιμίδια iprodione, procymidone, vinclozolin και chlozolate. Όλα έχουν μικρή διαλυτότητα

στο νερό και είναι σταθερά σε ουδέτερα και ελαφρώς όξινα διαλύματα. Είναι αποτελεσματικά εναντίον του *Botrytis cinerea* και είδη από *Sclerotinia*, *Monilia* και *Alternaria* καλλιεργούμενων φυτών και αποθηκευμένων προϊόντων. Τα δικαρβοξυμικά χρησιμοποιούνται ευρέως για την καταπολέμηση βοτρώτη στην άμπελο και υπάρχουν ανησυχίες για την ύπαρξη υπολειμμάτων μεταβολιτών τους στο παραγόμενο κρασί.

Όλα τα δικαρβοξυμικά αναστέλλουν την ανάπτυξη μυκηλίων και τη βλάστηση σπορίων των μυκήτων. Η επίδραση όμως στα μυκήλια είναι ισχυρότερη. Αναφέρεται πως αναστέλλουν τη σύνθεση της χιτίνης αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις, μεγαλύτερες από εκείνες που απαιτούνται για να επέλθει αναστολή στην ανάπτυξη των μυκηλίων ή η βλάστηση των σπορίων. Είναι γεγονός, ότι μεταβάλλουν την σύσταση των λιπών των μυκήτων και ειδικά τα vinclozolin και procymidone αναστέλλουν την παραγωγή τριγλυκεριδίων (Λαμπροπούλου 2002).

1.5.1.7. Φθαλιμίδια και συγγενικά μυκητοκτόνα



Το 1951 διαπιστώθηκε ότι ουσίες που περιείχαν στη δομή τους τριχλωρομεθυλοθειο-ομάδα κατείχαν ισχυρή μυκητοκτόνο δράση. Έτσι αναπτύχθηκαν τα μυκητοκτόνα captan, folpet και captafol. Το γνωστότερο μέλος της ομάδας αυτής είναι το captan. Και τα τρία έχουν ελάχιστη διαλυτότητα στο νερό (1-5 mg/L), είναι σχετικά ασταθή σε υδατικά διαλύματα προσβαλλόμενα εύκολα από ομάδες πλούσιες σε ηλεκτρόνια, όπως αυτή των υδροξυλίωντων. Η υδρόλυση σε ουδέτερα και όξινα διαλύματα βαίνει με αργότερο ρυθμό. Το 50% του captafol διασπάται μέσα σε τρεις ώρες σε pH 6 ενώ του captan σε μισή ώρα. Τα προϊόντα υδρολυτικής διασπάσεως είναι θείο, χλώριο και 4-κυκλοεξενο-1,2-δικαρβοξυμίδιο. Το captan είναι πολύ δραστικό και σταθερό μυκητοκτόνο εφαρμοζόμενο υπό μορφή σκόνης.

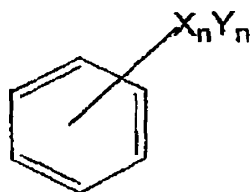


Χρησιμοποιείται εναντίον του φουζικλαδίου της μηλιάς, φυτοπαθογόνων εδάφους εφαρμοζόμενο ως επικαλυπτικό σπόρων και μυκητολογικών προσβολών σε αποθηκευμένα προϊόντα. Το folpet έχει χρησιμοποιηθεί για τους ίδιους σκοπούς όπως το captan αλλά είχε μικρότερη επιτυχία. Το folpet αν και είναι αποτελεσματικό εναντίον του περionoσπόρου της πατάτας δεν μπόρεσε να ανταγωνισθεί τα fixed coppers, τα διθειοκαρβαμιδικά ή το fentin. Η κύρια χρήση του περιορίζεται στη προστασία των καλλωπιστικών. Και τα τρία ανωτέρω φθαλιμίδια είναι προστατευτικά μυκητοκτόνα επιφανείας. Μεγάλο ποσοστό από τα υπολείμματα του captan επάνω στα φρούτα και λαχανικά απομακρύνεται με καλό πλύσιμο με άφθονο νερό και κάποιο απορρυπαντικό. Δύο συγγενικά προς τα φθαλιμίδια μυκητοκτόνα τα οποία αντί της ομάδος SCCI3 έχουν στο μόριό τους την ομάδα -SCFC12 είναι τα dichlofluanid και tolyfluanid τα οποία είναι πολύτιμα εναντίον του *Botrytis* spp. Το dichlofluanid είναι επιφανειακό μυκητοκτόνο με προστατευτική και θεραπευτική δράση, φωτοευαίσθητο, όχι όμως πιο φωτοευαίσθητο από το captan και διασπάται από ισχυρά αλκάλια. Και τα τρία φθαλιμίδια έχουν κοινό χαρακτηριστικό της δομής τους, την ομάδα $N-S-C(Cl)_3$ και πιθανόν στην ομάδα αυτή να οφείλεται η μυκητοκτόνος δράση. Αντίθετα από άλλους ερευνητές, η χαρακτηριστική ομάδα $-CO-NR-CO-$ θεωρείται υπεύθυνος της μυκητοκτόνου δράσεως ενώ από την ερευνητική ομάδα του Sisler βρέθηκε ότι το captan αντιδρά με θειόλες του κυττάρου και ελευθερώνει θειοφωσγένιο το οποίο και θεωρήθηκε τοξικοφόρος παράγοντας (Λαμπροπούλου 2002).

Το μόριό τους χαρακτηρίζεται από την παρουσία ενός πολυαλογονωμένου αλκυλίου ενωμένου με θείο. Σε υποκυτταρικό επίπεδο, αν και δεν είναι απόλυτα γνωστός ο μηχανισμός τοξικής τους δράσης, φαίνεται να παρεμποδίζουν την αναπνοή, πιθανότατα μετά από αντίδραση με ένζυμα που έχουν σουλφυδρυλική ομάδα στο ενεργό τους κέντρο. Πολλά από τα μέλη της ομάδας αυτής έχουν αναγνωρισθεί σαν μεταλλαξιογόνα και τερατογόνα και η χρήση τους έχει σήμερα απαγορευθεί (Δημόπουλος 1998).



1.5.1.8. Διάφορα αρωματικά μυκητοκτόνα



$X = Cl$

$Y = \text{alkoxy, CN, NO}_2 \text{ alkyl}$

$n = \text{υποκαταστάτης}$

Χαρακτηριστικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής είναι το τετραχλωρο-νιτροβενζόλιο (tecnazene) και πενταχλωρονιτροβενζόλιο (quintozene ή PCNB) τα οποία χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση φυτοπαθογόνων μυκήτων εδάφους εφαρμοζόμενα προληπτικά στο έδαφος ή ως επικαλυπτικά σπόρων. Το πεντάχλωρονιτροβενζόλιο είναι αρκετά σταθερό στο έδαφος με ημιπερίοδο ζωής 4-10 μήνες ανθιστάμενο στις καταβολικές διεργασίες των μικροοργανισμών του εδάφους. Μεταβολίτες του απομονώθηκαν τόσο στο έδαφος όσο και στα φυτά.

Συγγενικό προς τα προηγούμενα μυκητοκτόνα είναι ένα χλωριωμένο βενζονιτρίλιο το chlorothalonil αποτελεσματικό για τις ασθένειες φυλλώματος και εδάφους. Η μυκητοκτόνος δράση του, οφείλεται στη συγγένειά του προς θειολικές ομάδες των κυττάρων αναστέλλοντας κυρίως ένζυμα της γλυκολύσεως και της αναπνοής. Άλλο, χλωριωμένο νιτροβενζολικό παράγωγο είναι το dicloran. Αυτό βγήκε στο εμπόριο το 1959 και χρησιμοποιείται εναντίον ειδών του βοτρυτή και άλλων μυκήτων που προσβάλλουν οπωροκηπευτικά φυτά τόσο στον αγρό όσο και μετασυλλεκτικά. Το dicloran μεταβολίζεται από τα φυτά και τους μικροοργανισμούς του εδάφους. Όλα τα παραπάνω μυκητοκτόνα δρουν όπως και τα δικαρβοξυμίδια προκαλώντας μεταλλάξεις στα κύτταρα των μυκήτων (Λαμπροπούλου 2002).

1.6. BIOKTONA

Τα βιοκτόνα ή αντιρρυπαντικά συστατικά (antifouling compounds) είναι χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως προσθετικά υφαλοχρωμάτων, για την καταπολέμηση της ανάπτυξης αποικιών των οστρακοειδών, των φυκών, των μυκήτων και άλλων θαλάσσιων μικροοργανισμών στα ύφαλα των πλοίων.

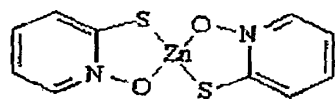
Η ρύπανση της κατώτερης επιφάνειας των πλοίων από τους θαλάσσιους μικροοργανισμούς (fouling) αποτέλεσε και αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα στη λειτουργία και στη συντήρησή τους, καθώς αυξάνει την κατανάλωση καυσίμων, μειώνει την ταχύτητα πλεύσης και πολλές φορές μπορεί να οδηγήσει σε διαταραχή της ισορροπίας του πληθυσμού διαφόρων οργανισμών του θαλάσσιου οικοσυστήματος, με την εισαγωγή μη ενδημικών ειδών.



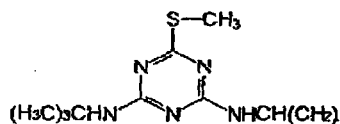
Στο παρελθόν, όπου η χρήση των ξύλινων πλοίων κυριαρχούσε στη ναυσιπλοΐα, οι μέθοδοι αντιρρύπανσης περιλάμβαναν τη χρήση ενώσεων του αρσενικού, της ασβέστου και του υδραργύρου για την αποφυγή της σήψης του ξύλινου σκελετού από σκώληκες και οστρακοειδή. Αργότερα, ενώσεις όπως το DDT, η πενταχλωροφαινόλη, ο χαλκός και οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου λειτούργησαν προσθετικά στην αντιμετώπιση του προβλήματος, η χρήση των οποίων κυριάρχησε μέχρι και τη δεκαετία του 1970. Στα μέσα της τελευταίας, η εξακρίβωση της υψηλής μικροβιολογικής και μυκητοκτόνου δράσης των οργανοκασσιτερικών ενώσεων, σε συνδυασμό με τη σχετικά χαμηλή τοξικότητά τους στα θηλαστικά έναντι των προγενέστερων βιοκτόνων, έφερε την επανάσταση στη βιομηχανία των υφαλοχρωμάτων (Evans et. al., 2000).

Το TBT (τριβούτυλοκασσίτερος), το οποίο έχει χρησιμοποιηθεί όσο κανένα άλλο σε παγκόσμια κλίμακα, αποτελεί τον πιο βασικό εκπρόσωπο της κατηγορίας αυτής. Η δράση του ως βιοκτόνου στα υφαλοχρώματα αρχικά οφείλονταν στην ελεύθερη έκλυσή του και στην αποτελεσματικότητά του κυρίως κατά τους πρώτους μήνες, μετά τους οποίους σχεδόν αδρανοποιείται. Αργότερα, ο έλεγχος της δράσης του και η αντιρρυπαντική του προστασία για μεγάλο χρονικό διάστημα (μέχρι 5-6 έτη), οδήγησε στη σχεδόν αποκλειστική του χρήση στη βιομηχανία των υφαλοχρωμάτων μέχρι και τα μέσα της δεκαετίας του 1980 (Evans et. al., 2000, Λαμπροπούλου 2002).

1.6.1. Σύγχρονα Βιοκτόνα



Zinc Pyrithione



Irgarol 1051

Η μεγάλη υπολειμματική δράση των οργανοκασσιτερικών ενώσεων (TBT, TPT), καθώς και η χρόνια και υψηλή τους τοξικότητα για πολλούς οργανισμούς του θαλάσσιου οικοσυστήματος, ακόμα και με την παρουσία πολύ χαμηλών επιπέδων συγκέντρωσης (ppt), οδήγησε στην απαγόρευση των ενώσεων αυτών (Evans 2000). Το Νοέμβριο του 1998 η Επιτροπή Προστασίας Θαλάσσιου Περιβάλλοντος του Διεθνούς Ναυτιλιακού Οργανισμού (International Maritime Organization-IMO)

συμφώνησε στην απαγόρευση της χρήσης των οργανοκασσιτερικών βιοκτόνων στα υφαλοχρώματα από τις αρχές του 2003 (IMO 1998). Η ανακοίνωση αυτή είχε ως αποτέλεσμα τη στροφή των χημικών βιομηχανιών προς τη σύνθεση νέων χρωμάτων που θα περιείχαν βιοκτόνα με πιο φιλική συμπεριφορά προς το περιβάλλον, τα λεγόμενα σύγχρονα βιοκτόνα νέας γενιάς (Booster biocides).

Τα σύγχρονα βιοκτόνα είναι οργανικές ενώσεις συνδεδεμένες με ενώσεις του χαλκού, όπως Cu_2O , CuSCN . Η αντιρρυπαντική τους προστασία στα ύφαλα των πλοίων συνίσταται στη βιοκτόνο δράση του χαλκού, η οποία είναι λιγότερο τοξική από αυτή του κασσιτέρου, για τα περισσότερα είδη των θαλάσσιων μικροοργανισμών. Βασικοί εκπρόσωποι της κατηγορίας αυτής αποτελούν τα μυκητοκτόνα dichlofluanid, chlorothalonil, folpet, ziram, thiram, maneb, zineb, η τριαζίνη - Irgarol 1051, το Sea nine 211, το diuron καθώς και άλλες κατηγορίες χημικών ενώσεων (Thomas 2000).

Η τύχη των ενώσεων αυτό στο περιβάλλον και η επίδρασή τους στους θαλάσσιους οργανισμούς δεν έχει ακόμη πλήρως διευκρινιστεί, λόγω του μικρού χρόνου εισαγωγής τους στη βιομηχανία των υφαλοχρωμάτων και της περιορισμένης μέχρι τώρα ερευνητικής δραστηριότητας. Παρόλα αυτά τα πρώτα επιστημονικά δημοσιεύματα, αποδεικνύουν την τοξικότητά τους σε πολλούς οργανισμούς, αν και στις περισσότερες περιπτώσεις είναι πολύ μικρότερη από αυτή όλων των κατηγοριών των προγενέστερων βιοκτόνων (Sakkas et. al., 2002, Λαμπροπούλου 2002).

1.7. ΤΡΩΚΤΙΚΟΚΤΟΝΑ

Είναι τα παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται εναντίον των τρωκτικών που βλάπτουν τις καλλιέργειες. Τα σύγχρονα τρωκτικοκτόνα είναι αργής δράσης. Έτσι τα δηλητηριασμένα ζώα μπορεί να ζήσουν για μερικές μέρες, να συλληφθούν και να δηλητηριάσουν άλλα αρπακτικά ζώα. Ως παράδειγμα αναφέρεται η εξαφάνιση αποικίας 100.000 περίπου χαβαρονιών (*Corvus fragilegus*) στο Ισραήλ με επακόλουθο την υπέρμετρη αύξηση των εντομοφάγων πτηνών (Λαμπροπούλου 2002).

1.8. ΑΛΛΑ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΑ

Από τις υπόλοιπες κατηγορίες παρασιτοκτόνων, τα ακαρεοκτόνα και τα νηματωδοκτόνα έχουν παρόμοια δράση με τα εντομοκτόνα.

Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν ορισμένες δραστικές ουσίες που χαρακτηρίζονται



από εξειδικευμένη τοξική δράση εναντίον των ακάρεων και χρησιμοποιούνται αποκλειστικά σαν ακαρεοκτόνα.

Τα ακαρεοκτόνα ανήκουν σε διάφορες χημικές ομάδες, για πρακτικούς όμως λόγους διακρίνονται ανάλογα με το στάδιο των ακάρεων στο οποίο δρουν. Έτσι χαρακτηρίζονται σαν ωοκτόνα, νυμφοκτόνα ή ακμαιοκτόνα ενώ πολλά επιδεικνύουν ταυτόχρονα περισσότερες από μια δράσεις (Δημόπουλος 1998).

1.9.ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΜΕΤΑΤΡΟΠΗΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Μετά την εφαρμογή τους, τα φυτοφάρμακα μετατρέπονται με τη μεσολάβηση διαφόρων διεργασιών σε χημικές ουσίες χαμηλότερου συνήθως μοριακού βάρους, διαφορετικής τοξικότητας και περιβαλλοντικής συμπεριφοράς από τις αρχικές ενώσεις. Αυτές οι διεργασίες μπορεί να οφείλονται σε μεταβολικές αντιδράσεις που γίνονται στα φυτά, στο έδαφος, στα βακτήρια ή να είναι χημικές διεργασίες όπως η υδρόλυση, η οξείδωση κ.λ.π. στον αέρα, στο έδαφος ή στο νερό με αποτέλεσμα την παραγωγή των τελικών προϊόντων διάσπασης. Τέτοιες διεργασίες επηρεάζονται από παράγοντες όπως η θερμοκρασία, το φως, το ποσοστό της υγρασίας του εδάφους, η παρουσία βακτηριακής βιομάζας, η επάρκεια θρεπτικών συστατικών κ.α.

Τα προϊόντα διάσπασης των φυτοφαρμάκων είναι εξαιρετικής περιβαλλοντικής σημασίας, γιατί αν και για τα περισσότερα δεν υπάρχουν στοιχεία ως προς την τοξικότητά τους, έχουν ανιχνευτεί σε φυσικά νερά, σε ορισμένες περιπτώσεις χωρίς να ανιχνεύονται ταυτοχρόνως και οι αρχικές ενώσεις (Fielding et al., 1992).

Προσοχή, πρέπει να δοθεί στο ενδεχόμενο παραγωγής ιδιαίτερα τοξικών παραπροϊόντων, από φυτοφάρμακα τα οποία είναι μικρής υπολειμματικότητας και κινητικότητας και επομένως δεν θεωρούνται πιθανοί ρυπαντές των επιφανειακών και των υπογείων νερών. Τρεις είναι κυρίως οι λόγοι που δεν μπορεί να γίνει εκτίμηση του βαθμού επικινδυνότητας των παραπροϊόντων (Commission of the European Communities 1991):

- Η ταυτότητα των μεταβολιτών πολλών φυτοφαρμάκων ευρείας χρήσης είναι άγνωστη,
- Δεν έχει μελετηθεί πλήρως, η τοξικότητα για τον άνθρωπο και οι περιβαλλοντικές ιδιότητες.
- Δεν υπάρχει σαφής οδηγία για το ποια πρέπει να είναι τα επιτρεπόμενα όρια των μεταβολιτών σε υπόγεια και επιφανειακά νερά.



1.10. Η ΤΥΧΗ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Από τη στιγμή που τα φυτοφάρμακα θα καταλήξουν στο περιβάλλον υπόκεινται σε διάφορες διεργασίες μεταφοράς καθώς και σε διεργασίες μετατροπής (φυσικές, χημικές και βιολογικές) με αποτέλεσμα να κατανέμονται στο περιβάλλον και τα υπολείμματά τους να ανιχνεύονται στα φυτά, στο έδαφος, στο νερό, στα πουλιά, στα ψάρια, στα ζώα και στον άνθρωπο (Εικόνα 1.10.). Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και ουσίες που είναι προϊόντα διάσπασης, μεταβολισμού ή χημικής αντίδρασης εφόσον είναι τοξικολογικά σημαντικές (FAO 1981). Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποικοδόμηση των γεωργικών φαρμάκων που μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό συνήθως λιγότερο τοξικών αλλά μερικές φορές και τοξικότερων ουσιών για τους οργανισμούς.

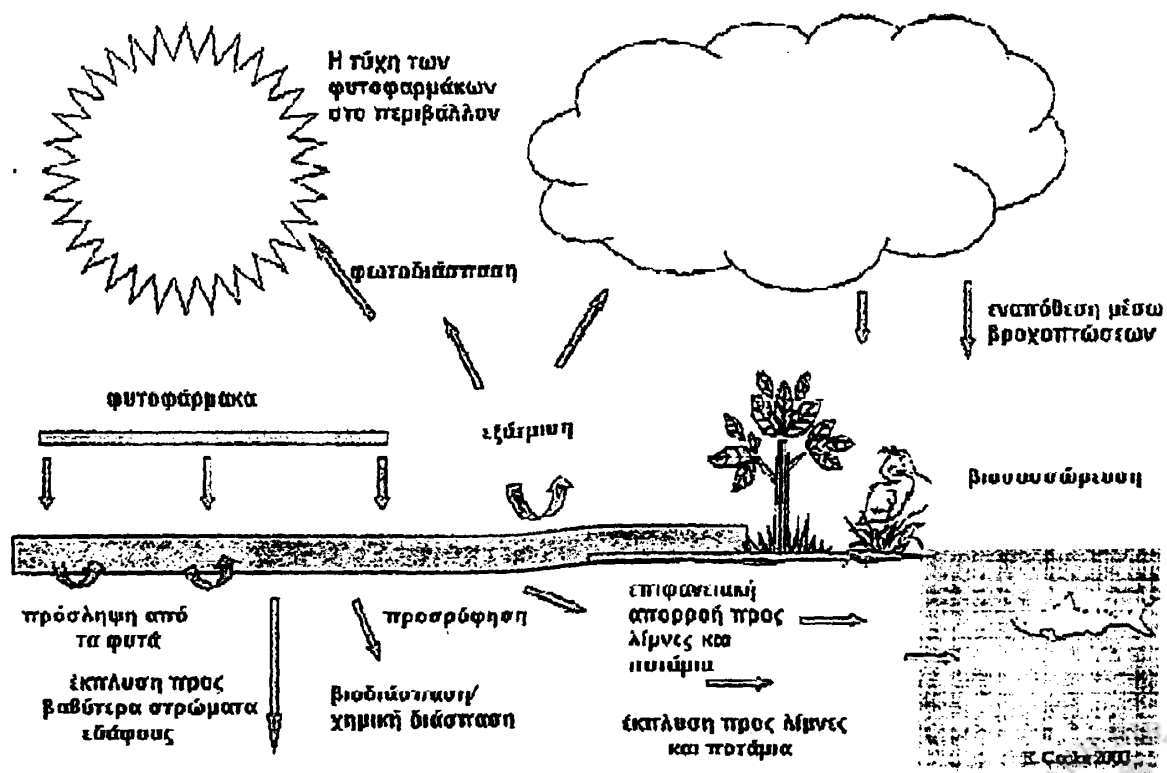
Γενικά, η τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον καθορίζεται από την επίδραση των φυσικοχημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών του μέσου στο οποίο βρίσκεται το φυτοφάρμακο και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου του, στις βασικές διεργασίες απομάκρυνσης (εξάτμιση, έκπλυση, διασπορά), συγκράτησης (προσρόφηση) και διάσπασης (υδρόλυση, φωτοδιάσπαση, οξείδωση, βιοδιάσπαση) των φυτοφαρμάκων στο σύστημα που μελετάται. Η μορφή των σκευασμάτων και ο τρόπος με τον οποίο εφαρμόζονται τα γεωργικά φάρμακα επηρεάζει επίσης την έκταση της μεταφοράς και διάσπασης των δραστικών ουσιών (Σχήμα 1.10.).

Το πρώτο μέρος της βιόσφαιρας που απελευθερώνονται τα φυτοφάρμακα είναι η ατμόσφαιρα. Μέσω αυτής, τα φυτοφάρμακα περνούν στα φυτά και στο έδαφος, ενώ ένα μέρος τους μεταφέρεται με τον αέρα σε γειτονικούς χώρους (διασπορά). Από το έδαφος ένα μέρος τους μεταφέρεται στα φυτά μέσω του ριζικού συστήματος, ενώ με το νερό (όμβρια νερά ή νερά άρδευσης) μεταφέρονται στα υπόγεια νερά, τις λίμνες και τις θάλασσες (έκπλυση και επιφανειακή απορροή). Το μέγεθος της ρύπανσης των φυσικών νερών από τα φυτοφάρμακα εξαρτάται σημαντικά από την προσρόφησή τους στα κολλοειδή του εδάφους αλλά και από τις υπόλοιπες διεργασίες απομάκρυνσής τους από το έδαφος (εξάτμιση, φωτοδιάσπαση, βιοδιάσπαση, υδρολυτική και οξειδωτική διάσπαση και πρόσληψη από τα φυτά). Οι περιβαλλοντικές συνθήκες, οι φυσικοχημικές ιδιότητες της ουσίας και τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του εδάφους επιδρούν σημαντικά στις προαναφερόμενες διεργασίες απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων από το έδαφος.

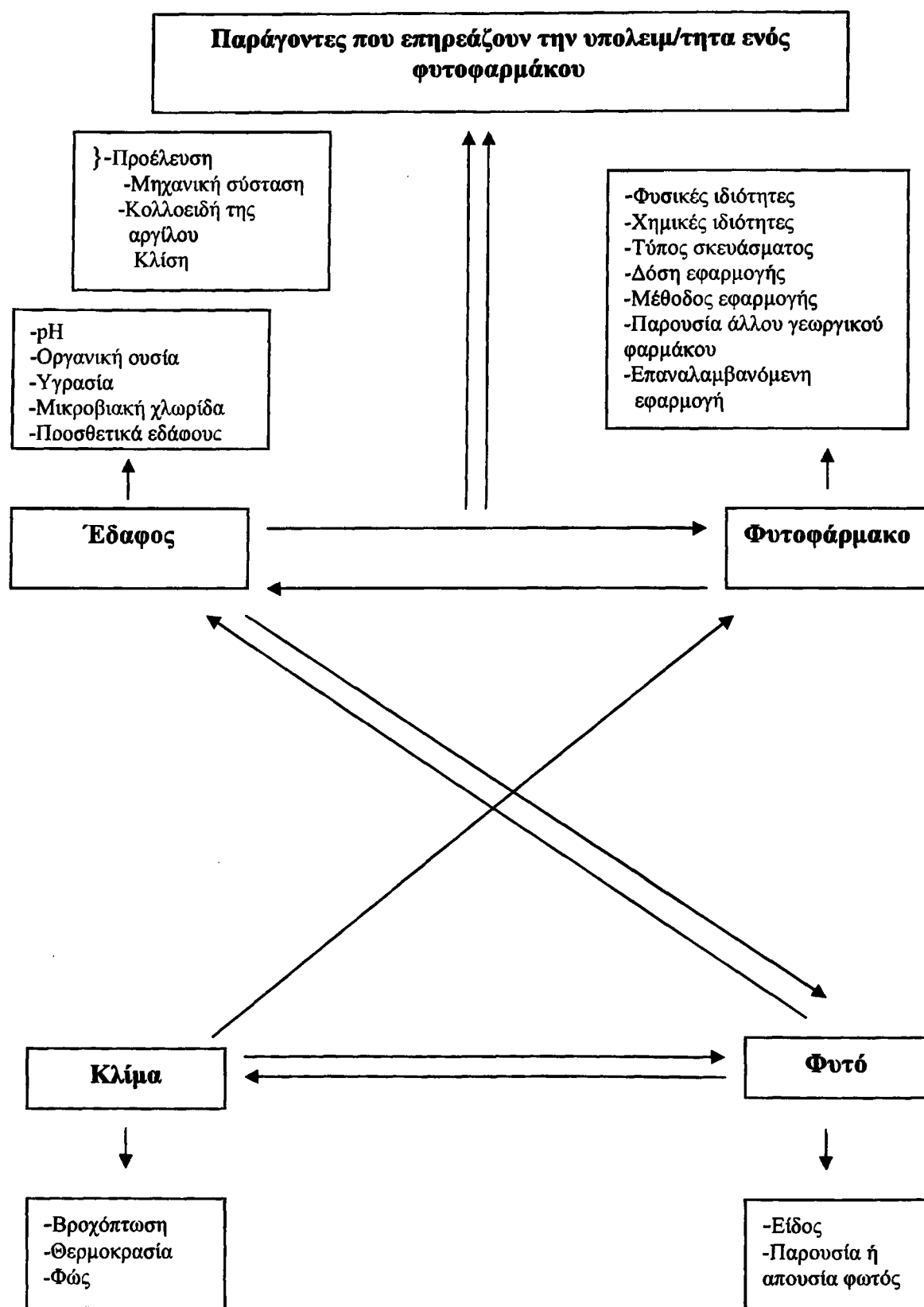


Τα φυτοφάρμακα στην επιφάνεια των φυτών υπόκεινται σε παρόμοιες διεργασίες απομάκρυνσης που περιλαμβάνουν επίσης την εξάτμιση, την έκπλυση με την βροχή και την φωτοδιάσπαση με την ηλιακή ακτινοβολία. Τα διασυστηματικά γεωργικά φάρμακα διεισδύουν στους φυτικούς ιστούς, όπου και υποβάλλονται σε μια σειρά μοριακών μετατροπών, μέσω ενός σύνθετου κινητικού συστήματος παράλληλων και διαδοχικών βιοχημικών και χημικών αντιδράσεων που αποτελεί το μεταβολισμό τους από το φυτό. Οι οδοί του μεταβολισμού των γεωργικών φαρμάκων εξαρτώνται από τη φύση των γεωργικών φαρμάκων και των προϊόντων διάσπασής τους. Οι παραπάνω διεργασίες είναι καθοριστικές για την ποσότητα και την ποιότητα των υπολειμμάτων των γεωργικών φαρμάκων στα φυτά τα οποία αποτελούν τροφή των ζωϊκών οργανισμών και βρίσκονται στην βάση της τροφικής αλυσίδας.

Η τύχη των φυτοφαρμάκων στα υδατικά συστήματα εξαρτάται από τις ίδιες διεργασίες απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων που αναφέρθηκαν για το έδαφος και τα φυτά αλλά αυτή τη φορά οι παράγοντες που συμβάλουν στην έκταση των διεργασιών, εκτός από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μορίου και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, είναι το βάθος και η επιφάνεια της υδατικής μάζας, ο τόπος και η επιφάνεια του ιζήματος, η μορφή και η ταχύτητα της ροής, η στατικότητα του νερού και τέλος το pH, η αλατότητα και η περιεχόμενη βιομάζα (Αμβράζη 2007).



Εικόνα 1.10.:Φυσικοχημικές διεργασίες μεταφοράς και μετατροπής των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον (Πηγή: Cooke 2000).



Σχήμα 1.10.: Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σπουδαιότερων παραγόντων που επηρεάζουν το χρόνο παραμονής ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος.



1.10.1. Προσρόφηση (Adsorption)

Η προσρόφηση είναι μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που επηρεάζει τη συμπεριφορά και την κινητικότητα των χημικών ενώσεων στο περιβάλλον. Είναι εκείνη η διεργασία κατά την οποία τα μόρια ή τα ιόντα μιας χημικής ένωσης έλκονται και συγκρατούνται από την επιφάνεια ενός στερεού σώματος. Η προσρόφηση σχετίζεται άμεσα με τη φύση των στερεών συστατικών στο πορώδες των οποίων λαμβάνει χώρα η προσρόφηση (κατανομή μεγέθους σωματιδίων, είδος των αργιλικών ορυκτών, ποσοστό περιεχόμενης οργανικής ουσίας, ιονταλλακτική ικανότητα) και με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των φυτοφαρμάκων ή των μεταβολιτών τους (διαλυτότητα στο νερό, συντελεστής οκτανόλης-νερού, πτητικότητα). Η ικανότητα ενός φυτοφαρμάκου να προσροφάται στα ιζήματα εξαρτάται από την πολικότητα του κατά τρόπο αντιστρόφως ανάλογο (Petit et al, 1995). Η προσρόφηση ενός φυτοφαρμάκου εξαρτάται από την παρουσία δραστικών ομάδων στο μόριό του, όπως $-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-COOH$, $-COOR$, $-CONH_2$, ενώ η κατανομή του μεταξύ αιωρούμενης και διαλυτής φάσης εκφράζεται από τον παρακάτω συντελεστή:

$$K_d = C_{sed}/C_w$$

Όπου, K_d : ο συντελεστής κατανομής (L/kg)

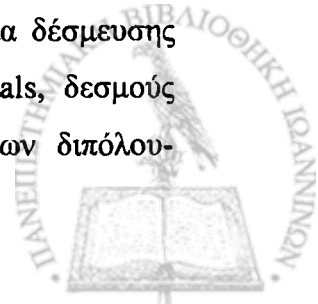
C_{sed} : η συγκέντρωση του φαρμάκου στο ίζημα (mg/kg)

C_w : η συγκέντρωση του φαρμάκου στο νερό (mg/L)

Μια ποσοτική έκφραση της προσρόφησης ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος αποτελεί ο συντελεστής κατανομής της ουσίας στην οργανική ύλη του εδάφους K_{oc} , ο οποίος περιγράφει τη σχετική συγγένεια ή το βαθμό έλξης του φυτοφαρμάκου στην οργανική ύλη του εδάφους και επομένως αποτελεί δείκτη της κινητικότητάς του στο έδαφος. Φυτοφάρμακα με χαμηλές τιμές K_{oc} είναι πιθανότερο να παρασυρθούν και να ρυπάνουν τα υπόγεια νερά, παρά τα φυτοφάρμακα με υψηλές τιμές K_{oc} (Goss and Wauchope, 1992, Βαλσαμάκη 2003).

Ο συντελεστής K_{ow} αποτελεί ένα μέτρο της λιποφιλίας ενός φυτοφαρμάκου.

Οι κύριοι μηχανισμοί της διεργασίας είναι η φυσική και η χημική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση είναι μια αντιστρεπτή διαδικασία δέσμευσης που οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις όπως οι δεσμοί Van Der Waals, δεσμούς υδρογόνου, υδροφοβικές δυνάμεις και είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων διπόλου-



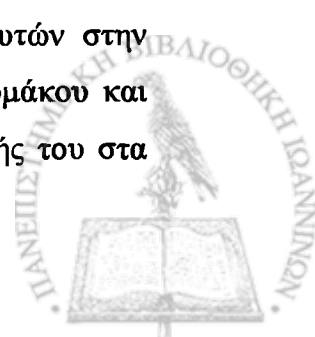
διπόλου, διπόλου-ιόντος και διπόλου-μορίου μεταξύ στιγμιαία φορτισμένων τμημάτων των μορίων των οργανικών ενώσεων και των ιονικών φορτίων των σωματιδίων του προσροφητικού μέσου (έδαφος, ίζημα ή αιωρούμενα σωματίδια επιφανειακών νερών). Αντίθετα, η χημική προσρόφηση είναι μια μη αντιστρεπτή διαδικασία που οφείλεται στο σχηματισμό ισχυρών χημικών δεσμών μεταξύ των μορίων των χημικών ενώσεων και του προσροφητικού μέσου και πραγματοποιείται με διάφορους μηχανισμούς όπως ανταλλαγή ιόντων, πρωτονίωση και σχηματισμό συμπλόκων (Λαμπροπούλου 2002).

Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων στα ιζήματα συμβαίνει κατά τρόπο ανάλογο με το έδαφος αλλά σε αυτά, εκτός από το λεπτό επιφανειακό στρώμα, επικρατούν αναγωγικές συνθήκες και η δράση αναερόβιων μικροοργανισμών. Τα προσροφημένα στο ίζημα φυτοφάρμακα είναι δυνατό να εκροφηθούν και να βρεθούν στην υδατική φάση. Από ίζημα με μεγάλη προσροφητική ικανότητα είναι δυνατόν να απελευθερωθούν φυτοφάρμακα σε μικρές ποσότητες και με μικρούς ρυθμούς εκρόφησης. Στην περίπτωση αυτή οι επιπτώσεις είναι μικρότερες στο φυτοπλαγκτόν και το ζωοπλαγκτόν αλλά πολύ μεγαλύτερες για τους οργανισμούς που ζουν και τρέφονται στη διεπιφάνεια νερού-ιζήματος και για εκείνους που τρέφονται με βένθος (Χελά 1999).

Η προσρόφηση είναι σημαντική γιατί καθορίζει το ποσοστό των φυτοφαρμάκων το οποίο είναι ελεύθερο να υποστεί διεργασίες μεταφοράς και διάσπασης, πολλές από τις οποίες συμβαίνουν στο περιεχόμενο νερό του εδάφους. Όσο ισχυρότερα προσροφημένο είναι ένα φυτοφάρμακο τόσο λιγότερες πιθανότητες έχει να διαλυθεί στο νερό και να απορροφηθεί από τις ρίζες ενός φυτού ή από έναν οργανισμό που βρίσκεται στο έδαφος, αν πρώτα δεν μετασχηματιστεί από κάποια άλλη διεργασία. Ωστόσο, προσροφημένα φυτοφάρμακα σε σωματίδια εδάφους μπορούν να μετακινηθούν από το σημείο εφαρμογής τους, αν το έδαφος είναι διαβρωμένο, με τον άνεμο ή το νερό (Σακελλαρίδης 2002).

1.10.2. Εξαέρωση (Volatilization)

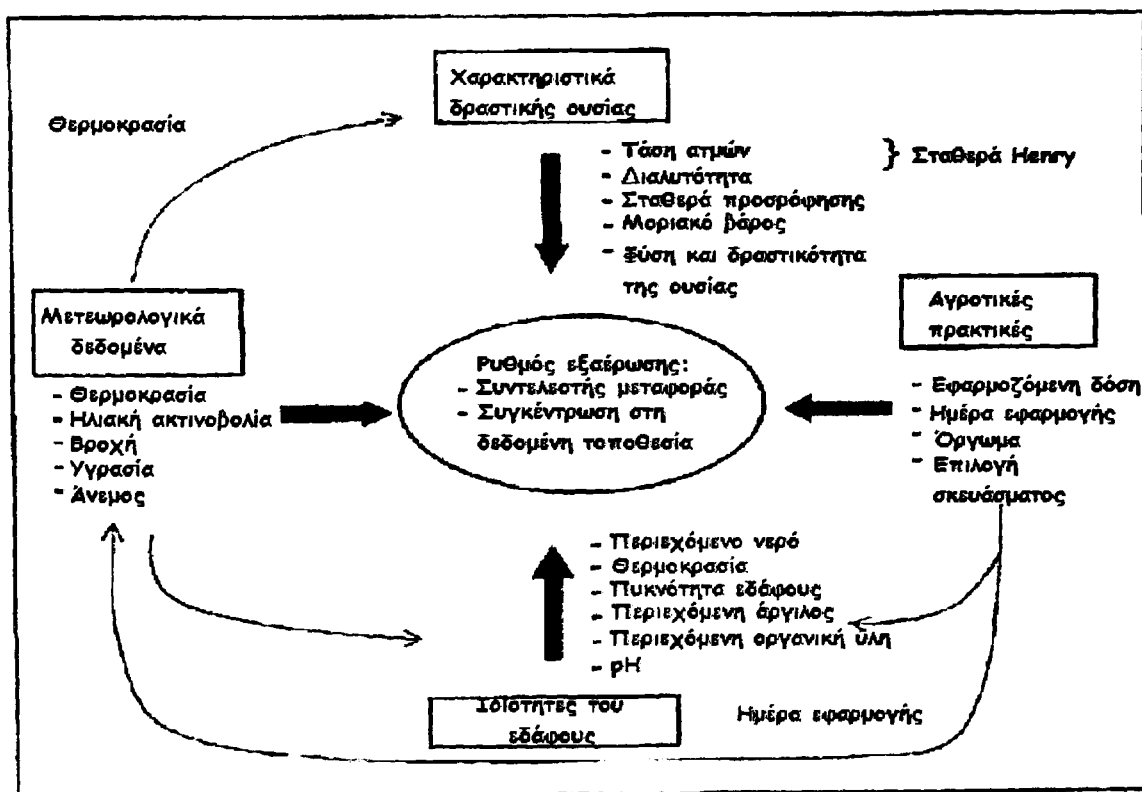
Η εξαέρωση είναι μια από τις βασικές διεργασίες μεταφοράς των φυτοφαρμάκων από το νερό και την επιφάνεια των εδαφών ή των φυτών στην ατμόσφαιρα. Η μεταφορά είναι ανάλογη της πτητικότητας του φυτοφαρμάκου και ελαττώνεται με την ενσωμάτωσή του στο έδαφος, λόγω της προσρόφησης του στα



κολλοειδή του εδάφους και της μείωσης της ταχύτητας εξαέρωσης (Λαμπροπούλου 2002).

Αν ένα φυτοφάρμακο είναι χαμηλής πτητικότητας μπορεί να συσσωρευτεί στο έδαφος ή στα επιφανειακά νερά και να μετακινηθεί μέσω του εδάφους στους υδροφόρους ορίζοντες. Αν το φυτοφάρμακο είναι υψηλής πτητικότητας μπορεί να μεταφερθεί με τον άνεμο, σε απομακρυσμένες περιοχές (Σακελλαρίδης 2002).

Άλλοι παράγοντες που επιδρούν στη διεργασία της εξαέρωσης, είναι η θερμοκρασία, με την αύξηση της οποίας αυξάνεται και η πτητικότητα των φυτοφαρμάκων (Eberbach 1999) καθώς και η υγρασία του εδάφους, διότι τα μόρια του νερού ανταγωνίζονται αυτά των φυτοφαρμάκων κατά την προσρόφησή τους στα κολλοειδή του εδάφους, με συνέπεια σε πολύ υγρά εδάφη, οι απώλειες από την επιφανειακή εφαρμογή των φυτοφαρμάκων να είναι αυξημένες (Σχήμα 1.10.2.1.)



Σχήμα 1.10.2.1.: Παράμετροι που επηρεάζουν τους ρυθμούς εξαέρωσης των φυτοφαρμάκων από το έδαφος.

Επίσης παράγοντες που επηρεάζουν την εξαέρωση είναι ο άνεμος, η μορφολογία εδάφους, οι χημικές ιδιότητες, η διαλυτότητα, η σύσταση του εδάφους, ο τύπος υποστρώματος, οι μοριακές ιδιότητες, η συγκέντρωση, η τάση ατμών (Σακελλαρίδης 2002).

Η εξαέρωση είναι η διεργασία κατά την οποία μια ουσία μεταφέρεται από μια υγρή (εξάτμιση) ή ξηρή επιφάνεια (εξάχνωση) στην ατμόσφαιρα. Η εξαέρωση μπορεί

να περιγραφεί από το ρυθμό μεταφοράς (την ποσότητα της ένωσης που μεταφέρεται από μια μονάδα επιφάνειας στον αέρα) ή το χρόνο ημίσειας ζωής. Ο ρυθμός μεταφοράς εκφράζεται σε $\mu\text{g}/\text{cm}^2\text{hr}$ ή $\text{mg}/\text{cm}^2\text{sec}$ (Σακελλαρίδης 2002).

1.10.3. Η Επιφανειακή απορροή (Runoff)

Η μετακίνηση των φυτοφαρμάκων με το νερό της επιφανειακής απορροής ή και του ιζήματος είναι η οδός μεταφοράς τους στο περιβάλλον μέσω των στραγγιστικών τάφρων. Επιφανειακή απορροή συμβαίνει όταν το νερό συσσωρεύεται στην επιφάνεια του εδάφους με πολύ γρήγορους ρυθμούς και δεν προλαβαίνει να διεισδύσει σ' αυτό (Muller et al, 2007). Η επιφανειακή απορροή κινεί τα φυτοφάρμακα από τα υψηλότερα σημεία προς τα χαμηλότερα, σημεία συλλογής (ρέματα, ποταμούς, λίμνες). Αυτή, μπορεί να εμφανιστεί σχεδόν σε κάθε καλλιεργήσιμη έκταση ακόμη και σε σχεδόν επίπεδη έκταση (Reichenberger 2007).

Μεγάλα ποσοστά μεταφοράς φυτοφαρμάκων που φτάνουν στο 6% της αρχικής δόσης, έχουμε όταν ισχυρές καταιγίδες, αμέσως μετά την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων, παρασύρουν τα φυτοφάρμακα μαζί με τα συστατικά του εδάφους. Κυρίως αυτό συμβαίνει σε εδάφη με μεγάλες κλίσεις. Μικρότερο βαθμό μεταφοράς έχουμε σε όλες τις περιπτώσεις εφαρμογής των φυτοφαρμάκων, σε καλλιέργειες με τα αρδευτικά συστήματα αλλά και από μικρότερης έντασης βροχοπτώσεις (Σακελλαρίδης 2002).

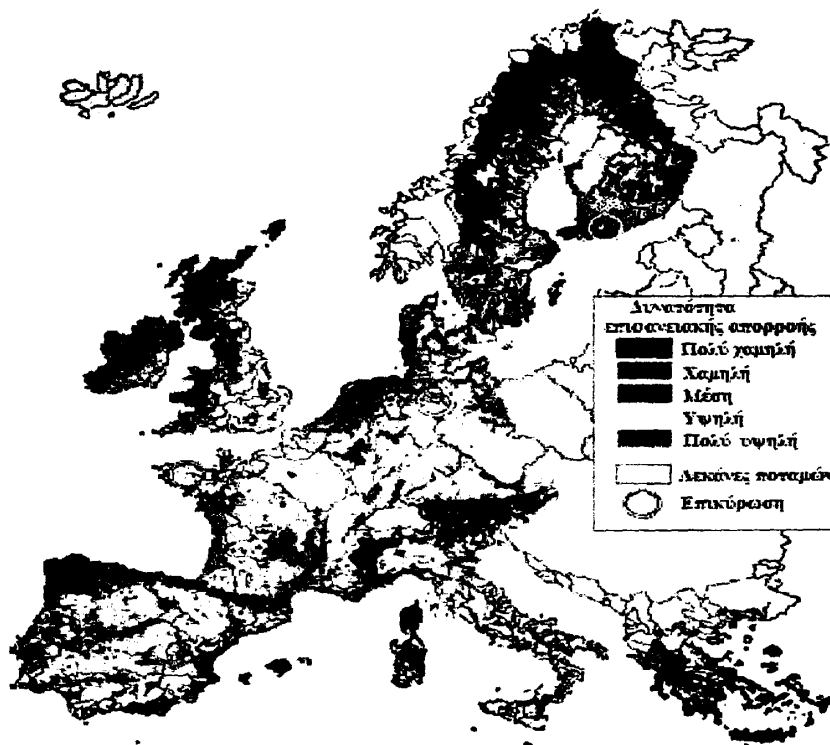
Το μέγεθος της απορροής εξαρτάται από τον τρόπο και την ποσότητα της άρδευσης, από τη χρονική διάρκεια, το ύψος και την ένταση της βροχόπτωσης, από την μέθοδο και το είδος της καλλιέργειας, από τη μορφολογία (όπως το μήκος και τον βαθμό κλίσης του εδάφους), τον τύπο και την υδραυλική αγωγιμότητα του εδάφους, την εδαφολογική διαπερατότητα, από την επιφανειακή κάλυψη και από την διαλυτότητα των φυτοφαρμάκων στο νερό (Muller et al., 2007), (<http://pubs.acs.org/hotartcl/est/99/apr/test.html>). Η συχνότητα της επιφανειακής απορροής εξαρτάται από τις κλιματολογικές συνθήκες (Reichenberger 2007).

Η επιφανειακή απορροή των ζιζανιοκτόνων μπορεί να προκαλέσει βλάβη σε φυτά που δεν αποτελούν στόχο και τα εντομοκτόνα μπορούν να μεταφερθούν σε επιφανειακά νερά και να βλάψουν υδρόβιους οργανισμούς (Σακελλαρίδης 2002).

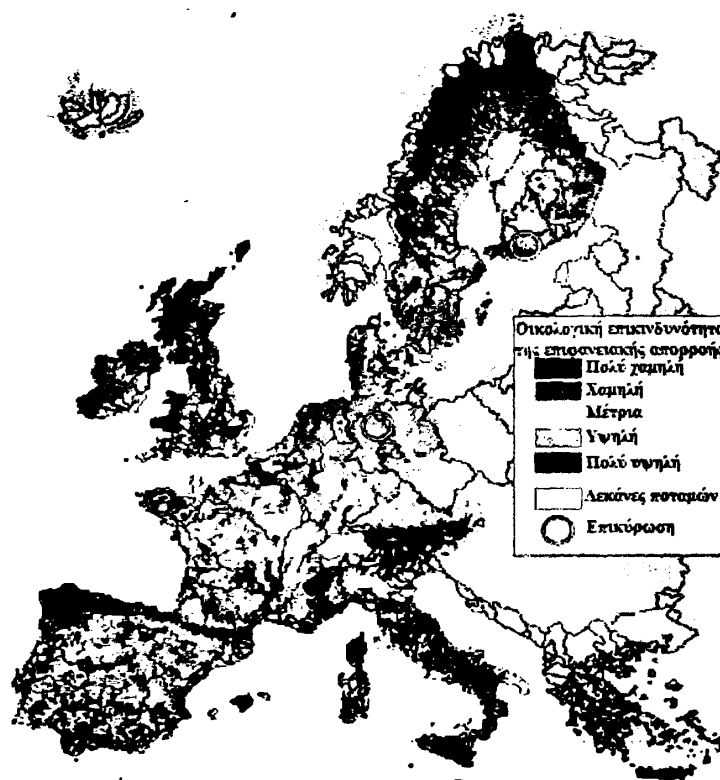


Πολυάριθμες μελέτες έχουν δημοσιευθεί για τη μεταφορά ενός φυτοφαρμάκου μέσω της επιφανειακής απορροής και της διάβρωσης (π.χ. White et al., 1976, Rohde et al., 1980, Haider 1994, Klöppel et al., 1997, Lennartz et al., 1997, Spatz 1999, Rübel 1999, Wauchope et al., 1999, Louchart et al., 2001, Syversen 2003) (Reichenberger 2007).

Ένας γενικός δείκτης πιθανής επιφανειακής απορροής (RP) (Schriever et al., 2007) χρησιμοποιήθηκε για να ξεχωρίσει περιοχές με βάση κάποια βασικά περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά (π.χ. χρήση εδάφους, τοπογραφία, χαρακτηριστικά εδάφους και ιζηματοποίηση). Στο σχήμα 1.10.3.1. φαίνεται η κατανομή της προβλεφθείσας πιθανής απορροής στις 15 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης ενώ στο σχήμα 1.10.3.2. η κατανομή του προβλεφθέντος οικολογικού κινδύνου απορροής.



Εικόνα 1.10.3.1.:Κατανομή της προβλεφθείσας πιθανής απορροής στις 15 χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης (10km) (Πηγή: Schriever and Liess, 2007).



Εικόνα 1.10.3.2.: Κατανομή του προβλεφθέντος οικολογικού κινδύνου απορροής στα 15 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (10km) (Πηγή: Schriever and Liess, 2007).

1.10.4. Έκπλυση (Leaching)

Η έκπλυση είναι το φαινόμενο της μετακίνησης ενός φυτοφαρμάκου με τη ροή του νερού της βροχόπτωσης ή της άρδευσης από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και πιθανώς στα υπόγεια νερά δια μέσου φιλτραρίσματος του νερού του εδάφους, οδηγώντας στην πιο ανησυχητική μορφή τοξικότητας (Σακελλαρίδης 2002, Reichenberger 2007).

Η έκπλυση των φυτοφαρμάκων, είναι υψηλότερη για ενώσεις με ασθενή απορρόφηση ή και επίμονες ενώσεις, στα κλίματα με υψηλή βροχόπτωση και χαμηλές θερμοκρασίες (που οδηγούν στην υψηλή επαναφόρτιση υπόγειων νερών) και σε εδάφη με αμμώδη σύσταση και χαμηλή οργανική ουσία ή σε εδάφη με μακροπόρους (Reichenberger 2007).

Ο βαθμός έκπλυσης εξαρτάται από τις χημικές ιδιότητες του μορίου της ένωσης (κυρίως από τη διαλυτότητα στο νερό), από τις φυσικές ιδιότητες του μορίου της ένωσης, από το είδος, την υφή και τη δομή του εδάφους, την διαπερατότητα του εδάφους και την περιεκτικότητά του σε οργανική ύλη, από τη μέθοδο και τον ρυθμό εφαρμογής των φυτοφαρμάκων, από την προσρόφηση της ένωσης στα κολλοειδή του εδάφους, από την χρήση γεωργικών μηχανημάτων που μεταβάλλουν τις εδαφικές

συνθήκες, όπως επίσης και από την ένταση και τη συχνότητα των βροχοπτώσεων και της άρδευσης, από την προσρόφηση και τη διάσπαση (Brusseau and Rao, 1989, Wauchope et al., 1992, Augustijn-Beckers et al., 1994, Brucher J. 1999, Muller 2007).

Έτσι τα φυτοφάρμακα που εμφανίζουν μικρή διαλυτότητα και μεγάλη ικανότητα προσρόφησης από τα κολλοειδή του εδάφους (εδάφη πλούσια σε άργιλο ή οργανική ύλη) έχουν μικρό βαθμό έκπλυσης και παραμένουν στα ανώτερα στρώματα του εδάφους (Λαμπροπούλου 2002).

Αν η τιμή της διαλυτότητας στο νερό είναι μεγαλύτερη από 30ppm αυτό αποτελεί ένδειξη πως ίσως υπάρχει κίνδυνος για ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα, αν ταυτόχρονα η τιμή K_{oc} είναι χαμηλή. Η Εταιρεία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) αναγνωρίζει ότι η εφαρμογή σε αμμώδη εδάφη φυτοφαρμάκων με διαλυτότητα μεγαλύτερη των 30ppm και K_{oc} μικρότερο της τιμής 100 είναι μεγάλης επικινδυνότητας για τον υδροφόρο ορίζοντα (Βαλσαμάκη 2003). Σημαντικός παράγοντας είναι και ο χρόνος παραμονής του φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον (όσο πιο γρήγορα διασπάται η ένωση, τόσο λιγότερες πιθανότητες έχει να εκπλυθεί).

Η έκπλυση των φυτοφαρμάκων μπορεί να οδηγήσει σε μείωση του ελέγχου των παρασίτων, βλάβες σε είδη που δεν αποτελούν στόχο και σε ρύπανση των υπόγειων νερών. Τα φυτοφάρμακα μπορούν να εκπλένονται κατά τη διάρκεια της εφαρμογής τους αλλά και κατά τις διαδικασίες της αποθήκευσης, ανάμιξης, καθαρισμού των συσκευών εφαρμογής καθώς και στους χώρους διάθεσής τους όταν δεν λαμβάνονται κατάλληλα μέτρα. Τα φυτοφάρμακα εκείνα που εκπλένονται πολύ γρήγορα στην περιοχή κάτω από τις ρίζες των φυτών έχουν και τις περισσότερες πιθανότητες να ρυπάνουν τα υπόγεια νερά (Σακελλαρίδης 2002).

1.10.5. Υδρόλυση (Hydrolysis)

Είναι η αντίδραση που υφίστανται όλα σχεδόν τα μόρια των φυτοφαρμάκων με χρόνους ημίσειας ζωής που ποικίλουν από μερικά λεπτά μέχρι πολλούς μήνες. Η υδρόλυση συνίσταται στη διάσπαση των μορίων του νερού σε H^+ ή OH^- και την αντίδραση των παραπάνω ιόντων με τα μόρια των οργανικών ενώσεων. Η αντίδραση της υδρόλυσης μπορεί να συμβεί είτε αβιοτικά είτε μέσω βιολογικών διεργασιών. Ο ρυθμός της υδρολυτικής διάσπασης στην τελευταία περίπτωση εξαρτάται από την ποσότητα της βιομάζας ή και από την δραστηριότητα ορισμένων ενζύμων στο μέσο που συμβαίνει.



Οι παράγοντες που επηρεάζουν την υδρολυτική διάσπαση των φυτοφαρμάκων είναι: το pH, η θερμοκρασία, η παρουσία καταλυτικών επιφανειών στο έδαφος, η περιεχόμενη οργανική ύλη και τα μεταλλικά ιόντα (Yaron et al., 1985, Fernández-González et al., 2003). Η παρουσία διαλυμένης οργανικής ύλης έχει αναφερθεί ότι αυξάνει το ρυθμό υδρόλυσης σε ορισμένες κατηγορίες φυτοφαρμάκων όπως οι τριαζίνες μέσω αλληλεπίδρασης τους με τις ομάδες $-COOH$ των χουμικών μορίων (Khan 1978, Li and Feldbeck, 1972).

Αντίθετα σε άλλες ομάδες φυτοφαρμάκων όπως το 2,4-D, η διαλυμένη οργανική ύλη επιβραδύνει την βασική υδρόλυση (Perdue and Wolfe, 1982, Macalady et al., 1989).

Τέλος, οι όξινες καταλυτικές θέσεις των αργλικών οξειδίων του εδάφους επιταχύνουν την υδρόλυση των τριαζινών μέσω πρωτονίωσης του μορίου (Λαμπροπούλου 2002).

1.10.6. Φωτοδιάσπαση (Photodegradation)

Φωτοδιάσπαση υφίστανται μόνο όσα φυτοφάρμακα απορροφούν στην περιοχή της υπεριώδους ακτινοβολίας (290-400nm). Η φωτοδιάσπαση λαμβάνει χώρα με δύο μηχανισμούς (άμεση και έμμεση –φωτοευαισθητοποιημένη- φωτόλυση) (Hustert and Moza, 1997, Mansour et al., 1989).

Κατά την άμεση φωτόλυση συμβαίνει απορρόφηση της φωτεινής ακτινοβολίας από χημικές ομάδες του ρυπαντή που καλούνται χρωμοφόρα και χημική μετατροπή που συνήθως καταλήγει σε διάσπαση. Κατά την έμμεση φωτόλυση συστατικά του νερού ή του εδάφους (φωτοευαισθητοποιητές) απορροφούν την φωτεινή ενέργεια και είτε τη μεταφέρουν στο διάλυμα οπότε αυτή είναι διαθέσιμη για τη διάσπαση του φυτοφαρμάκου, είτε προκαλούν την παραγωγή δραστικών ενδιάμεσων όπως ρίζες ή ιόντα, που έχουν ως αποτέλεσμα την οξείδωση και τη διάσπαση των φυτοφαρμάκων.

Τέτοια συστατικά αποτελούν τα χουμικά οξέα, οι χρωστικές, μέταλλα ή ημιαγωγοί όπως π.χ. TiO_2 , ZnO κ.α. (Mansour et al., 1989).

Η φωτοδιάσπαση εξαρτάται άμεσα από τη δυνατότητα διείσδυσης του φωτός στο μέσο. Έτσι η φωτοδιάσπαση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος μπορεί να λάβει χώρα μόνο στην επιφάνεια αυτού (1 ή 2mm), ενώ στα επιφανειακά νερά η ένταση της ακτινοβολίας μειώνεται με το βάθος και προχωρά σε πολύ μικρό βαθμό σε βάθος



πέραν των 4-6 μέτρων. Άλλοι παράγοντες που επιδρούν είναι η θολερότητα, η περιεχόμενη οργανική ύλη, η αλατότητα, τα αιωρούμενα σωματίδια κ.α.

Η περιεχόμενη οργανική ύλη είναι ίσως ο σημαντικότερος παράγοντας που ανάλογα με την προέλευση του νερού ή του εδάφους μπορεί να επιταχύνει ή να επιβραδύνει την φωτοδιάσπαση (Zepp and Cline, 1997, Frimmel and Hessler, 1994).

1.10.7.Βιοδιάσπαση – Βιοσυσσώρευση - Βιομεγέθυνση (Biodegradation-Bioaccumulation-Bioamplification)

Η βιολογική διάσπαση των φυτοφαρμάκων στο νερό και το έδαφος πραγματοποιείται από τη δράση διαφόρων μικροοργανισμών, όπως μικροβίων, αλγών, μυκήτων και βακτηρίων, οι οποίοι είτε προκαλούν το μεταβολισμό των φυτοφαρμάκων, παράγοντας προϊόντα διάσπασης με μεγαλύτερη ή μικρότερη τοξική δράση έναντι των αρχικών μορίων, είτε χρησιμοποιούν ενεργειακά τα οργανικά μόρια για την τροφή και ανάπτυξή τους (συμμεταβολισμός) (Chambers and Levi, 1992, Lock 1993).

Η δράση των μικροοργανισμών του εδάφους οδηγεί συνήθως σε πλήρη αποικοδόμηση των μορίων των φυτοφαρμάκων, σε αντίθεση με τις αντιδράσεις υδρόλυσης και φωτοδιάσπασης που οδηγούν συνήθως σε μερική διάσπαση των αρχικών ενώσεων. Οι συνθήκες που ευνοούν τη βιοδιάσπαση είναι αυτές που ευνοούν την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, όπως η υψηλή θερμοκρασία, η υγρασία και το υπόστρωμα πλούσιο σε οργανικά συστατικά. Η αποτελεσματικότητα της δράσης των μικροοργανισμών εξαρτάται επίσης από τη συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων, την προηγούμενη ή όχι εφαρμογή τους στο έδαφος, την ύπαρξη και τον τύπο της υπάρχουσας βλάστησης. Κατά κανόνα, η μικροβιακή διάσπαση είναι βραδύτερη σε ψυχρά και ξηρά εδάφη. Επίσης, επειδή οι μικροβιακοί πληθυσμοί συναντώνται κυρίως πάνω από τη ριζόσφαιρα, ο ρυθμός διάσπασης των φυτοφαρμάκων είναι ταχύτερος στα ανώτερα στρώματα του εδάφους (Βαλσαμάκη 2003). Η βιοδιάσπαση μπορεί να λάβει χώρα με σταθερή ταχύτητα ή πιο συχνά με κάποιο χρόνο επώασης που περιγράφεται από την πολύ γνωστή κινητική Michaelis-Menten (Λαμπροπούλου 2002).

Η βιολογική διάσπαση λαμβάνει χώρα στο νερό μέσω αερόβιων διεργασιών ενώ στην περίπτωση των ιζημάτων επικρατούν αναερόβιες διεργασίες (Sacher et al., 1998).



Ειδική περίπτωση βιοδιάσπασης αποτελεί η λεγόμενη «φυτοαποκατάσταση» κατά την οποία έχουμε δέσμευση φυτοφαρμάκων από τα φυτά. Η φυτοαποκατάσταση αποτελεί πολλά υποσχόμενη μέθοδο αντιρρύπανσης χάρη στα σημαντικά πλεονεκτήματα που παρουσιάζει έναντι άλλων συμβατικών μεθόδων αντιρρύπανσης (Li et al., 2002).

Αποθήκευση των φυτοφαρμάκων στους ιστούς ανώτερων οργανισμών οδηγεί στη λεγόμενη βιοσυσσώρευση και όταν η συγκέντρωσή τους αυξηθεί υπερβολικά φτάνοντας ακόμη και τα επίπεδα ppm στους ιστούς τους, τότε έχουμε τη λεγόμενη βιομεγέθυνση. Η εκτίμηση της βιολογικής πρόσληψης των φυτοφαρμάκων γίνεται με τη χρήση του συντελεστή βιοσυσσώρευσης (bioconcentration factor)

Συγκέντρωση φυτοφαρμάκου στον ιστό του οργανισμού

BCF= _____

Συγκέντρωση φυτοφαρμάκου στο νερό

Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του BCF τόσο μεγαλύτερη η τάση της ένωσης να βιοσυσσωρεύεται και επίσης μεγαλύτερες οι μακροχρόνιες επιπτώσεις σε οργανισμούς και υδάτινο περιβάλλον (Reinert and Rogers, 1987). Οι συντελεστές βιοσυγκέντρωσης μιας ένωσης διαφέρουν από οργανισμό σε οργανισμό και επίσης κάθε οργανισμός έχει διαφορετικούς συντελεστές βιοσυγκέντρωσης για διαφορετικές ενώσεις.

Οι τιμές του BCF από βαθμίδα σε βαθμίδα της τροφικής αλυσίδας κυμαίνονται από 0-20. Όταν όμως η συσσώρευση γίνεται απ' ευθείας απ' το νερό, ο BCF φτάνει μέχρι και 100.000. Η συσσώρευση των χημικών ουσιών οφείλεται τόσο στη λιποδιαλυτότητά τους, όσο και στις παραπλήσιες χημικές και φυσικές ιδιότητές τους (Αλμπάνης 1996).



1.10.8. Πίνακες ταξινόμησης που χρησιμοποιούνται για να προσδιορίσουν τον κίνδυνο ρύπανσης από φυτοφάρμακα σε επιφανειακά και υπόγεια νερά.

Πίνακας 1.10.8.1.:Εκτίμηση κίνησης φυτοφαρμάκων

GUS αριθμός	Εκτίμηση Κίνησης Φυτοφαρμάκων
Μικρότερο από 0.1	Εξαιρετικά χαμηλή
0.1-1.0	Πολύ χαμηλή
1.0-2.0	Χαμηλή
2.0-3.0	Μέτρια
3.0-4.0	Υψηλή
Περισσότερο από 4.0	Πολύ υψηλή

(Πηγή: Kerle et al., 1996)

Πίνακας 1.10.8.2.:Ταξινόμηση Διαλυτότητας

Διαλυτότητα (mg/l)	Ταξινόμηση
<0.1	Πολύ χαμηλή Διαλυτότητα
0.1-1.0	Χαμηλή Διαλυτότητα
1.0-10.0	Μέτρια Διαλυτότητα
10.0-100.0	Υψηλή Διαλυτότητα
>100.0	Πολύ υψηλή Διαλυτότητα

(Πηγή: Food and Agricultural Organization of the United Nations, 2003)

Πίνακας 1.10.8.3.:Κίνδυνος Έκπλυσης

GUS αριθμός	Κίνδυνος Έκπλυσης
<1.8	Χαμηλός
1.8-2.8	Μέτριος
>2.8	Υψηλός

(Πηγή: Gan 2002)

Πίνακας 1.10.8.4.:Παραμονή στο έδαφος

Χρόνος ημίσειας ζωής στο έδαφος	Παραμονή
<30 ημέρες	Χαμηλή
30-100 ημέρες	Μέτρια
>100 ημέρες	Υψηλή

(Πηγή: Nowell et al., 1999)

Κίνδυνος Επιφανειακής απορροής

1) Αν (ο χρόνος ημίσειας ζωής ≥ 40 ημέρες) και ($\text{Log } K_{oc} \geq 3$) ή

(ο χρόνος ημίσειας ζωής ≥ 40 ημέρες) και ($\text{Log } K_{oc} \geq 2.7$) και η διαλυτότητα ≤ 0.5 mg/l:

δυνατότητα επιφανειακής απορροής = «ΥΨΗΛΗ» ή

2) Αν (ο χρόνος ημίσειας ζωής ≤ 1) ή

(ο χρόνος ημίσειας ζωής ≤ 2) και ($\text{Log } K_{oc} \leq 2.7$) ή

(ο χρόνος ημίσειας ζωής ≤ 4) και ($\text{Log } K_{oc} \leq 2.7$) και (διαλυτότητα ≥ 0.5 mg/l) ή

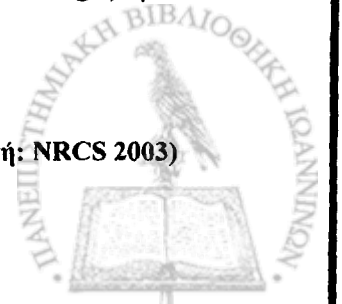
(ο χρόνος ημίσειας ζωής ≤ 40) και ($\text{Log } K_{oc} \leq 2.7$) και (διαλυτότητα ≥ 0.5 mg/l) ή

(ο χρόνος ημίσειας ζωής ≤ 40) και ($\text{Log } K_{oc} \leq 2.95$) και (διαλυτότητα ≥ 2.0 mg/l) ή

η δυνατότητα της επιφανειακής απορροής = «ΧΑΜΗΛΗ» ή

3) Δυνατότητα απορροής = «ΜΕΤΡΙΑ»

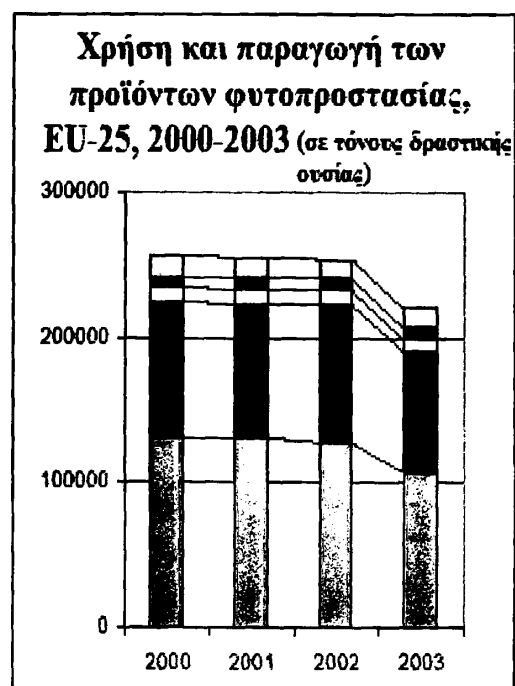
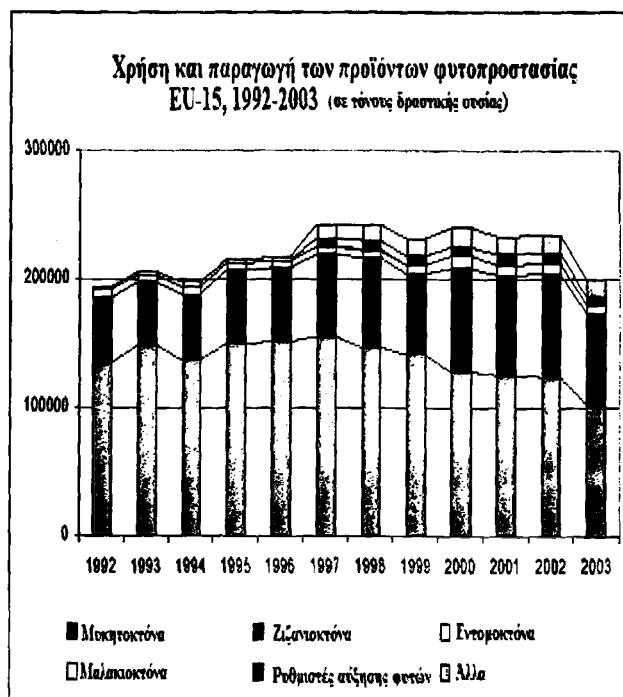
(Πηγή: NRCS 2003)



1.11. Η ΑΓΟΡΑ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΕΥΡΩΠΗ

Μετά το τέλος του 2^{ου} Παγκοσμίου πολέμου, με την ανάπτυξη μιας ισχυρής χημικής βιομηχανίας, η παραγωγή και οι πωλήσεις των φυτοφαρμάκων στην Ευρώπη αυξήθηκαν, επιφέροντας τεράστια κέρδη στις εταιρείες παραγωγής των αγροχημικών προϊόντων. Η αύξηση συνεχίστηκε μέχρι το τέλος της δεκαετίας του 1980, μετά το τέλος της οποίας όμως παρατηρείται μια φθίνουσα πορεία στη χρήση χημικών παρασκευασμάτων, που οφείλεται κυρίως στη συνεχώς αυξανόμενη χρήση νέων πιο οικολογικών χημικών παρασιτοκτόνων που αποικοδομούνται γρήγορα στο περιβάλλον και έχουν μικρότερους ρυθμούς εφαρμογής (kg/Ha) από τα παλαιότερα παρασιτοκτόνα, στη θέσπιση αυστηρότερης νομοθεσίας για περιβαλλοντικά ζητήματα, στη μεγαλύτερη ευαισθητοποίηση και στην ενεργό δράση όλων των πολιτικών και κοινωνικών φορέων για την προστασία του περιβάλλοντος.

Σύμφωνα με έκθεση του Ευρωπαϊκού οργανισμού προστασίας καλλιεργειών (Eurostat, ECPA) το συνολικό ποσό των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιήθηκε στην Ευρωπαϊκή Ένωση (αναφερόμενο σε τόνους δραστικής ουσίας για τις κύριες κατηγορίες παρασιτοκτόνων) αυξήθηκε σταθερά στη δεκαετία του 1990, σταθεροποιήθηκε προς το τέλος της δεκαετίας 1990 και στη συνέχεια υπήρξε μια συνεχή μείωση από το 1999 και μετά.



Σχήματα 1.11.1. και 1.11.2.: Χρήση και παραγωγή προϊόντων φυτοπροστασίας EU-15, 1992-2003 και EU-25, 2000-2003, αντίστοιχα (Πηγή: Eurostat 2007).



Η έκθεση του Ευρωπαϊκού οργανισμού προστασίας καλλιεργειών (ECPA) από το 1992 έως το 1999 αφορούσε μόνο 15 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU-15). Στην τελευταία έρευνά του, για τη χρήση φυτοφαρμάκων για την χρονική περίοδο 2000 έως 2003, ο ECPA κάλυψε όλα τα κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU-25) (Σχήματα 1.11.1 και 1.11.2.).

Η μείωση της χρήσης φυτοφαρμάκων από το 1999 και μετά αφορά τα 15 κράτη μέλη (EU-15). Η χρήση φυτοφαρμάκων στα 10 νέα κράτη μέλη, αυξάνεται ελαφρώς κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Μια ανάλυση της κατάστασης σε περισσότερο βάθος δείχνει ότι η μείωση από το τέλος της δεκαετίας του '90 οφείλεται κυρίως στη μείωση της χρήσης των μυκητοκτόνων, τα οποία αντιπροσωπεύουν τη συνολική χρησιμοποιούμενη ποσότητα των φυτοφαρμάκων. Η αντικατάσταση των προϊόντων που χρησιμοποιούνταν σε υψηλές δόσεις, από δραστικές ουσίες σε πολύ χαμηλότερες δόσεις είναι πιθανώς ο κύριος παράγοντας. Ο πίνακας 1.11.1. δείχνει την χρήση παρασιτοκτόνων στα 25 κράτη μέλη (EU-25), το 2003.

Πίνακας 1.11.1. : Χρήση παρασιτοκτόνων στα 25 κράτη μέλη (EU-25), 2003, (Πηγή: Eurostat 2007).

Χρήση παρασιτοκτόνων στα 25 κράτη μέλη (EU-25) για το 2003.

	Μυκητοκτόνα	Ζιζανιοκτόνα	Έντομοκτόνα	Ρεθμιστές αύξησης	Συνολικό	%
BE-LU	1542	1534	482	102	3640	1.7%
CZ	677	1906	118	252	2953	1.3%
DK	635	1809	65	40	2549	1.2%
DE	8106	12526	493	2112	23240	10.6%
EE	21	149	4	30	203	0.1%
EL	3682	1282	883	131	5897	2.7%
ES	18964	8877	5180	94	31815	14.5%
FR	33863	21681	3872	2217	61753	28.1%
IE	537	853	6	43	1239	0.6%
IT	16435	5268	7072	24	30620	14.0%
CY	26	6	42	.	76	0.0%
LV	34	184	4	30	251	0.1%
LT	75	417	9	60	562	0.3%
HU	1450	3254	298	96	5098	2.3%
MT	.	4	0	.	4	0.0%
NL	2366	2398	180	58	5000	2.3%
AT	737	704	58	3	1499	0.7%
PL	2587	6787	321	429	10134	4.6%
PT	11242	1720	359	0	13321	6.1%
SI	229	145	24	0	398	0.2%
SK	326	1920	64	0	1406	0.6%
FI	182	786	19	30	1017	0.5%
SE	219	1610	45	17	1891	0.9%
UK	3781	8161	627	1151	14820	6.8%
EU-25	907474	83834	21404	8849	218771	100.0%

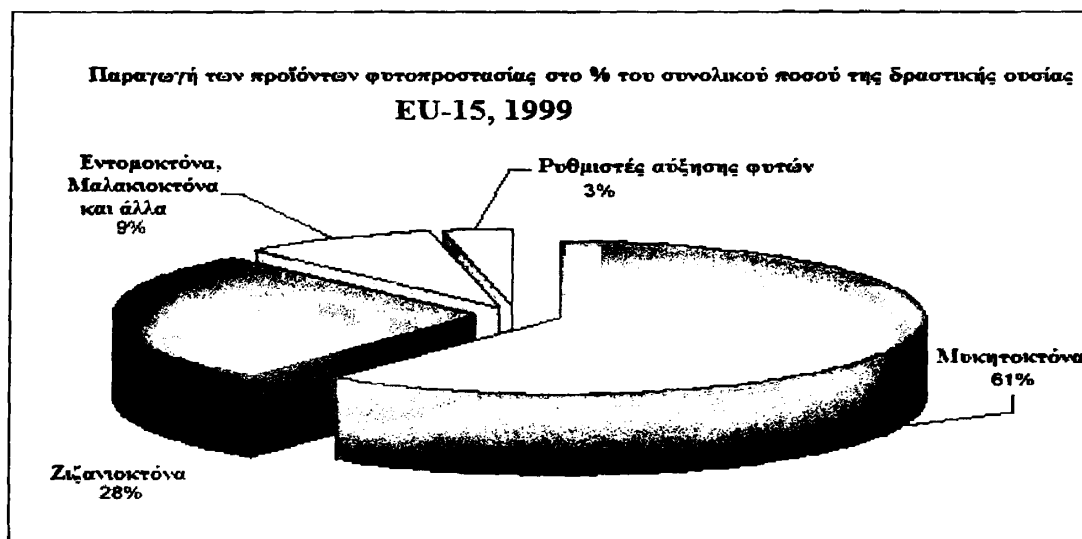
Μέχρι το 2002, η σταθερή αύξηση στη χρήση των ζιζανιοκτόνων αντιστάθμισε ως ένα ορισμένο βαθμό τη μείωση στη χρήση των μυκητοκτόνων.

Ωστόσο, το 2003, παρατηρήθηκε μια σημαντική μείωση της χρήσης των ζιζανιοκτόνων, η οποία συνέβαλε επίσης στη γενική μείωση της χρήσης των

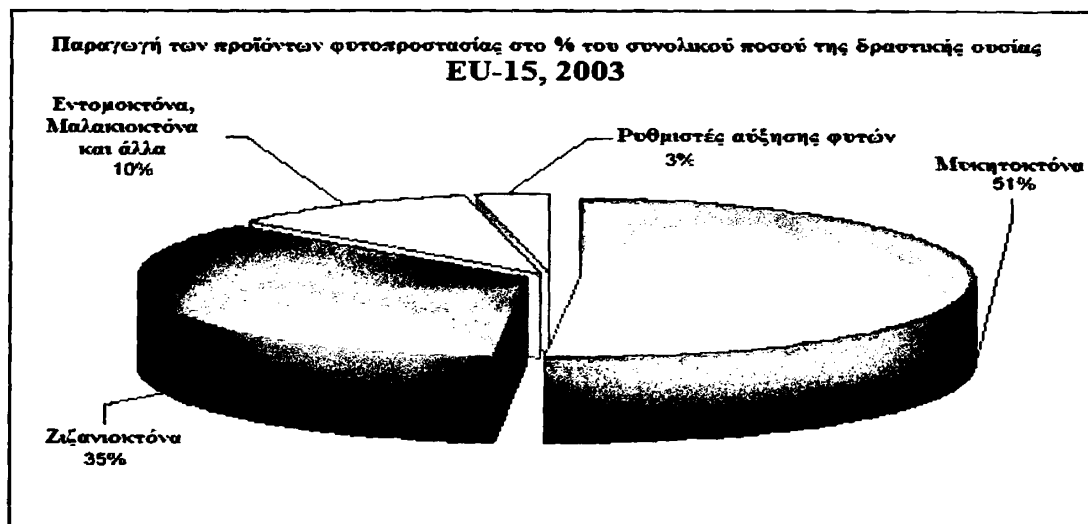


φυτοφαρμάκων. Η χρήση εντομοκτόνων διπλασιάζεται μεταξύ του 1996 και 2000 και από το 2000 ως το 2003 μια μικρή μείωση παρατηρείται.

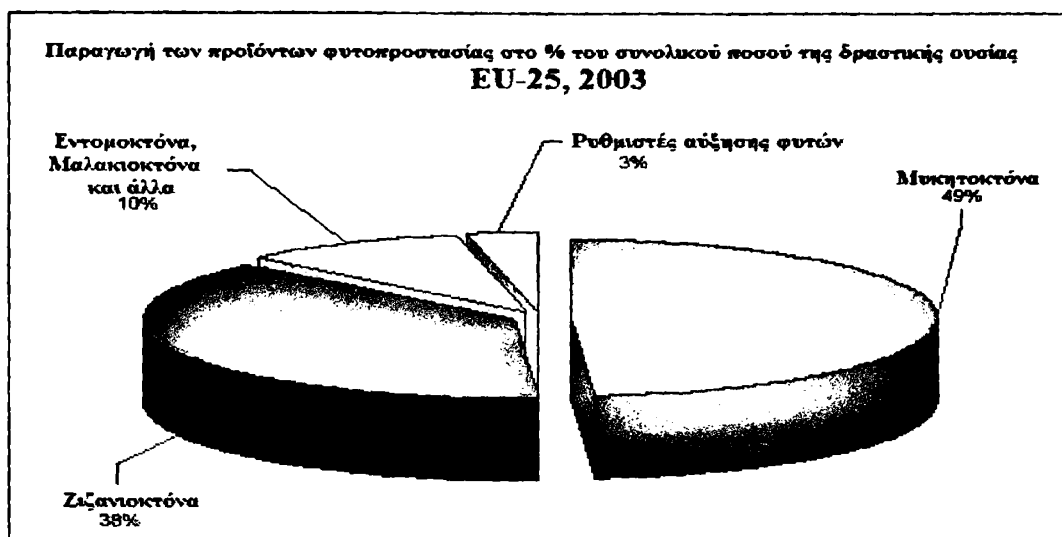
Η σύγκριση των φυτοφαρμάκων, ανάμεσα στις 15 χώρες, κράτη- μέλη της ευρωπαϊκής ένωσης (EU- 15) το 1999 και το 2003 επιβεβαιώνει τη μειωμένη χρήση των μυκητοκτόνων, η οποία αποτελεί το 61% του συνόλου των φυτοφαρμάκων το 1999 και μόνο το 51% το 2003, και επίσης την αύξηση των ζιζανιοκτόνων, από 28% σε 35% κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου. Τα ποσοστά των εντομοκτόνων και των ρυθμιστών αύξησης είναι σταθερά περίπου 10% και 3%, αντίστοιχα. Συγκρίσιμα είναι και τα αποτελέσματα που παρατηρούνται για τις διάφορες κατηγορίες των προϊόντων φυτοπροστασίας στα 25 κράτη μέλη της ευρωπαϊκής ένωσης (EU-25) το 2003 (Σχήματα 1.11.3., 1.11.4. και 1.11.5.).



Σχήμα 1.11.3.: Παραγωγή των προϊόντων φυτοπροστασίας στο % του συνολικού ποσού της δραστικής ουσίας, EU-15, 1999 (Πηγή: Eurostat 2007).

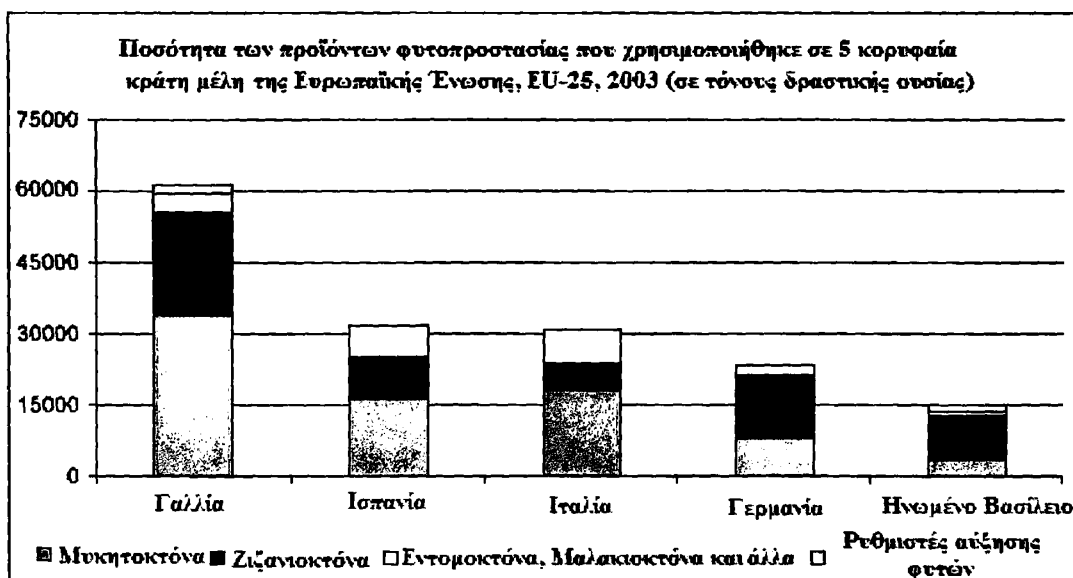


Σχήμα 1.11.4.: Παραγωγή των προϊόντων φυτοπροστασίας στο % του συνολικού ποσού της δραστικής ουσίας, EU-15, 2003 (Πηγή: Eurostat 2007).



Σχήμα 1.11.5.: Παραγωγή των προϊόντων φυτοπροστασίας στο % του συνολικού ποσού της δραστικής ουσίας, EU-25, 2003 (Πηγή: Eurostat 2007).

Πέντε χώρες χρησιμοποιούν όλες μαζί, το 75% του συνόλου των 220.000 τόνων των προϊόντων φυτοπροστασίας που χρησιμοποιούνται στα 25 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (EU-25). Η Γαλλία 28%, η Ισπανία και η Ιταλία 14% η κάθε μία, η Γερμανία 11% και το Ηνωμένο Βασίλειο 7% (Σχήμα 1.11.6.).



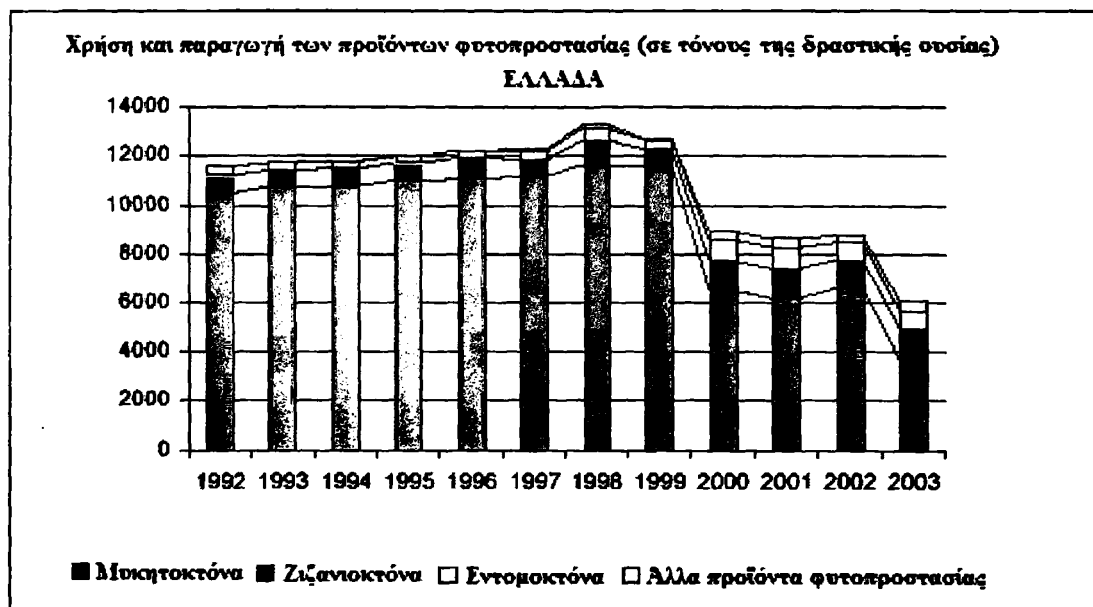
Σχήμα 1.11.6.: Ποσότητα των προϊόντων φυτοπροστασίας που χρησιμοποιήθηκε από 5 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης, EU-25, 2003 (Πηγή: Eurostat 2007).

Η Γαλλία (32%), η Ιταλία (17%) και η Ισπανία (15%), αποτελούν το 64% της συνολικής χρήσης μυκητοκτόνων. Αυτή η κατάσταση μπορεί να εξηγηθεί με την κυριαρχία αυτών των τριών χωρών, στην παραγωγή σταφυλιών (83%) των συνολικών καλλιεργούμενων περιοχών των 25 κρατών μελών της Ευρωπαϊκής ένωσης (EU- 25).

Η Γαλλία (26%), η Γερμανία (15%), η Ισπανία (11%) και το Ηνωμένο Βασίλειο (11%) αποτελούν όλες μαζί, το 63% της συνολικής χρήσης ζιζανιοκτόνων. Τα δημητριακά και ο αραβόσιτος απαιτούν τη χρήση ζιζανιοκτόνου, με 50% και 16% αντίστοιχα. Η Ιταλία (33%) και Ισπανία (29%) κυριαρχούν στην αγορά εντομοκτόνων. Μαζί με την Γαλλία (18%), αποτελούν το 80% της συνολικής χρήσης εντομοκτόνων στα 25 κράτη μέλη της Ευρωπαϊκής ένωσης (EU-25).

1.11.1. Η Ελλάδα

Το 2003, η συνολική χρησιμοποιούμενη γεωργική έκταση (UAA) της Ελλάδας ήταν περίπου 3.800.000 εκτάρια. Η περιοχή που αντιπροσωπεύει η έρευνα αποτελεί περίπου το 82% από την χρησιμοποιούμενη καλλιεργήσιμη έκταση. Οι ελιές, που κάλυπταν 773.000 εκτάρια το 2003, δεν περιλήφθηκαν στην έρευνα. Επιπρόσθετα, αυτό που πρέπει να σημειωθεί είναι, πως σχεδόν το 50% των καλλιεργήσιμων καλλιεργειών ταξινομήθηκε ως «άλλες καλλιεργήσιμες καλλιέργειες».



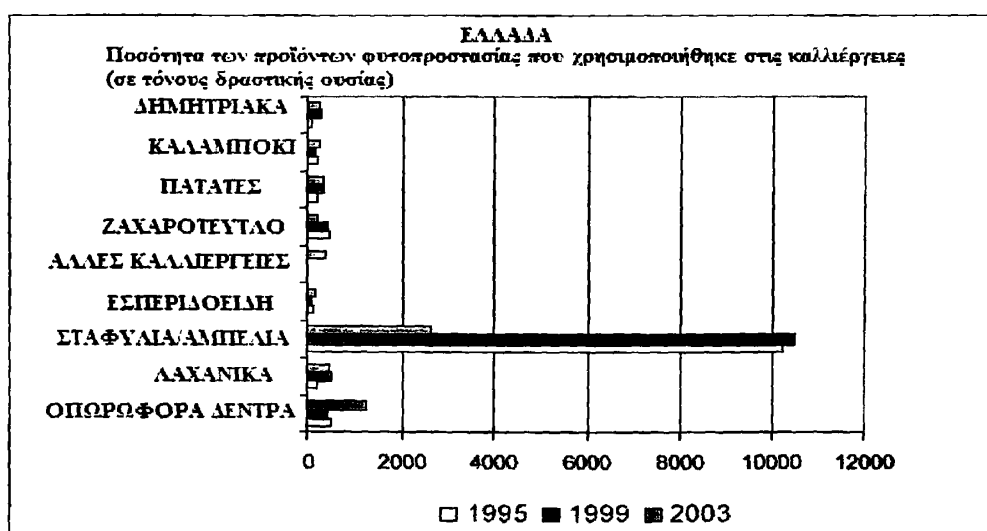
Σχήμα 1.11.1.1.: Χρήση και παραγωγή των προϊόντων φυτοπροστασίας, στην Ελλάδα. (Πηγή: Eurostat 2007).

Κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του '90, μία αργή αλλά σταθερή αύξηση στην χρήση προϊόντων φυτοπροστασίας παρατηρήθηκε που οφείλεται κυρίως στη χρήση των μυκητοκτόνων. Μεταξύ του 1999 και 2000 αναφέρεται, 45% μείωση της ποσότητας των μυκητοκτόνων. Μια δεύτερη μείωση των μυκητοκτόνων παρατηρήθηκε μεταξύ 2002 και 2003. Η μείωση μπορεί να οφείλεται σχεδόν εξ ολοκλήρου στη δραστική μείωση χρήσης μυκητοκτόνου στους αμπελώνες μεταξύ του

1999 και 2003. Αυτή η μείωση εξηγείται από την ξαφνική αλλαγή στη χρήση ανόργανων μυκητοκτόνων στους αμπελώνες: μεταξύ 1999 και 2000, η κατανάλωση σε ανόργανο θείο μειώθηκε από 10.000 τόνους δραστικής ουσίας σε 5.000 τόνους, και ενώσεις χαλκού από ένα μέσο όρο 220 τόνων μειώθηκαν σε λιγότερο από 10 τόνους (μία μείωση 95%). Μεταξύ του 2002 και 2003, η κατανάλωση θείου μειώθηκε πάλι σε 2.200 τόνους (Σχήμα 1.11.1.1.).

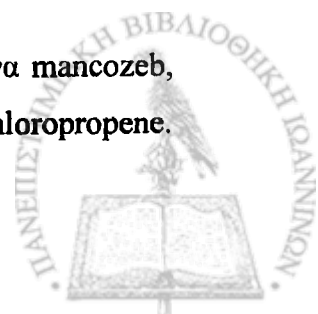
Από όλες τις καλλιέργειες, τα αμπέλια εξαρτώνται από τη χρήση των φυτοφαρμάκων, στην Ελλάδα. Το 2003, το θείο παρέμενε στην πρώτη θέση μεταξύ όλων των μυκητοκτόνων που χρησιμοποιούνται στα αμπέλια, και ακολουθούν το mancozeb και propineb. Ευρύτατα χρησιμοποιημένα ζιζανιοκτόνα είναι και τα glyphosate, αμιτρολόη και τριαζινικά ζιζανιοκτόνα.

Τα οπωροφόρα δέντρα, είναι η δεύτερη εντατικότερη καλλιέργεια στο επίπεδο δόσεων σε παρασιτοκτόνα. Το θείο είναι επίσης το σημαντικότερο μυκητοκτόνο σε αυτή την καλλιέργεια, που ακολουθείται από τα διθειοκαρβαμιδικά και τις ενώσεις χαλκού. Οργανωφοσφορικά εντομοκτόνα όπως το fenthion, το parathion-methyl και chlorpyrifos είναι επίσης σημαντικά. Το Glyphosate είναι το κύριο ζιζανιοκτόνο χρήσης σε οπωρώνες. Στο σχήμα 1.11.1.2. φαίνεται η ποσότητα (σε τόνους δραστικής ουσίας) που χρησιμοποιήθηκε στις καλλιέργειες στην Ελλάδα τα έτη 1995, 1999 και 2003.



Σχήμα 1.11.1.2.: Ποσότητα των προϊόντων φυτοπροστασίας που χρησιμοποιήθηκε στις καλλιέργειες, στην Ελλάδα (Πηγή: Eurostat 2007).

Η καλλιέργεια λαχανικών εξαρτάται κυρίως από τα μυκητοκτόνα mancozeb, propineb, fosetyl και chlorothalonil και στο έδαφος από το 1,3-dichloropropene.



Διάφορα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα χρησιμοποιούνται επίσης στα λαχανικά.

Συνολικά τα ζιζανιοκτόνα glyphosate και paraquat είναι σημαντικά προϊόντα για την παραγωγή εσπεριδοειδών. Τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα, chlorpyrifos, parathion methyl και methidathion χρησιμοποιούνται ευρέως στα εσπεριδοειδή για τον έλεγχο εντόμων και ακάρεων ευρέως φάσματος. Ενώσεις χαλκού και διθειοκαρβαμιδικά μυκητοκτόνα χρησιμοποιούνται επίσης στον έλεγχο για τις διάφορες μυκητιακές ασθένειες.

Μεταξύ των καλλιεργειών, η χρήση φυτοφαρμάκων είναι εντατικότερη στις πατάτες. Κατά τη διάρκεια των τελευταίων ετών τα στοιχεία έχουν αποκαλύψει διαδεδομένη χρήση του 1,3-dichloropropene στην καλλιέργεια πατάτας.

Μυκητοκτόνα διθειοκαρβαμιδικά όπως mancozeb και propineb είναι τα κύρια προϊόντα που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο σε μυκητιακές ασθένειες.

Το οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο, ethoprophos, και άλλα καρβαμιδικά εντομοκτόνα χρησιμοποιούνται κυρίως ως νηματοδωκτόνα για τον έλεγχο των αφίδων. Το paraquat χρησιμοποιείται πριν τη μηχανική συγκομιδή.

Η παραγωγή ζαχαρότευτλων εξαρτάται κυρίως από το metolachlor και metamitron για τον έλεγχο ζιζανίων. Το εδαφολογικό καπνογόνο 1,3-dichloropropene χρησιμοποιείται επίσης για να αποτρέψει τη προκαλούμενη ζημία από νηματώδης και διάφορα εδαφολογικά έντομα. Το θείο και το mancozeb είναι ευρύτατα χρησιμοποιούμενα μυκητοκτόνα.

Τρία ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιούνται κυρίως στον αραβόσιτο: ατραζίνη, azachlor και metolachlor. Ακολουθούν το sulcotrione και bromoxynil.

Τα ζιζανιοκτόνα που χρησιμοποιούνται κυρίως στα δημητριακά είναι mecoprop, glyphosate, 2,4-D, imazamethabenz και tralkoxydim (Eurostat 2007).

1.12. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

1.12.1. Η οδηγία για το πόσιμο νερό (The drinking water directive)

Το παράρτημα I της οδηγίας 98/83/EC στις 3 Νοεμβρίου 1998 ορίζει ποιοτικά πρότυπα για τα φυτοφάρμακα στο πόσιμο νερό. Η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι 0,1μg/l για κάθε μεμονωμένο φυτοφάρμακο (προϊόν φυτοπροστασίας ή βιοκτόνο) και τους "σχετικούς" μεταβολίτες, τα προϊόντα διάσπασης και αντίδρασής τους.



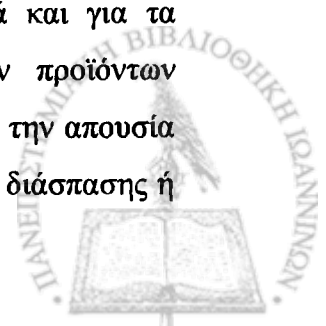
Το ποσό όλων των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύεται και ποσοτικοποιείται στη διαδικασία παρακολούθησης δεν μπορεί να υπερβεί τη συγκέντρωση των 0.5μg/l. Αυτή η συνολική παράμετρος είναι πολύτιμη δεδομένου ότι θέτει όρια, σε πιθανά συνδυαστικά αποτελέσματα φυτοφαρμάκων.

Το παράρτημα III της οδηγίας για το πόσιμο νερό ορίζει ότι το όριο ανίχνευσης για τα μεμονωμένα φυτοφάρμακα πρέπει να είναι 0.025μg/l αλλά αναγνωρίζει ότι "αυτό το όριο μπορεί να μην είναι επιτεύξιμο για όλα τα φυτοφάρμακα αυτή τη στιγμή" και προσκαλεί τα κράτη μέλη να προσπαθήσουν να επιτύχουν αυτά τα πρότυπα.

1.12.2. Η έγκριση της οδηγίας των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (The authorization of PPPs directive)

Για τη μέγιστη συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στο νερό, αναφέρεται το παράρτημα VI της οδηγίας του Συμβουλίου στις 5 Ιουλίου 1991, σχετικά με τα προϊόντα φυτοπροστασίας (PPPs) στην αγορά 91/414/ΕΟΚ (http://europa.eu.int/eurlex/en/consleg/pdf/1991/en_1991L0414_do_001.pdf). Το παράρτημα VI περιγράφει τις κοινές αρχές που πρέπει να ακολουθήσουν τα κράτη μέλη, για την αξιολόγηση και την έγκριση των προϊόντων φυτοπροστασίας.

Σύμφωνα με το παράρτημα VI, τα κράτη μέλη καλούνται να αξιολογήσουν τη δυνατότητα ενός προϊόντος φυτοπροστασίας να φθάσει στα υπόγεια ή τα επιφανειακά νερά, κάτω από τις προτεινόμενες συνθήκες χρήσης. Εάν υπάρχει αυτή η δυνατότητα, θα πρέπει να υπολογίσουν, χρησιμοποιώντας ένα κατάλληλο πρότυπο υπολογισμού που επικυρώνεται σε κοινοτικό επίπεδο, τη συγκέντρωση της ενεργού ουσίας και των σχετικών μεταβολιτών (http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/evaluation/guidance/wrkdoc21_end), των προϊόντων διάσπασης και αντίδρασης, που αναμένονται στο νερό. Εφ' όσον δεν υπάρχει κανένα επικυρωμένο κοινοτικό πρότυπο υπολογισμού, τα κράτη μέλη θα βασίσουν την αξιολόγησή τους, στα αποτελέσματα της κινητικότητας και της παραμονής από εδαφολογικές μελέτες και σε πληροφορίες για την επιφανειακή απορροή και την κλίση όπως προβλέπεται στα παραρτήματα II και III της οδηγίας 91/414/ΕΟΚ. Αυτά τα δεδομένα θα περιλάβουν για τα επιφανειακά και για τα υπόγεια νερά και άλλες σχετικές εξουσιοδοτημένες χρήσεις των προϊόντων φυτοπροστασίας στην περιοχή. Επίσης, θα βασιστούν στην παρουσία ή την απουσία του ενεργού συστατικού και των σχετικών μεταβολιτών, των προϊόντων διάσπασης ή



αντίδρασης στα υπόγεια νερά ως αποτέλεσμα της προηγούμενης χρήσης των προϊόντων φυτοπροστασίας περιέχοντας το ίδιο ενεργό συστατικό ή εκείνων που δίνουν ίδια υπολείμματα.

Υπόγεια νερά :

Καμία έγκριση δεν θα χορηγηθεί εάν η συγκέντρωση της ενεργού ουσίας ή των σχετικών μεταβολιτών, των προϊόντων διάσπασης ή αντίδρασης στα υπόγεια νερά, αναμένεται να υπερβεί, ως αποτέλεσμα της χρήσης προϊόντων φυτοπροστασίας κάτω από τις προτεινόμενες συνθήκες χρήσης, το χαμηλότερο των ακόλουθων ορίων:

(i) τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση που καθορίζεται από την οδηγία του Συμβουλίου 80/778/ΕΟΚ σχετικά με την ποιότητα του πόσιμου νερού που ενδείκνυται για ανθρώπινη κατανάλωση: 0.1 μg/l, ή

(ii) τη μέγιστη συγκέντρωση που καθορίζεται από την Επιτροπή συμπεριλαμβανομένης της ενεργού ουσίας (παράρτημα I), βάσει των κατάλληλων στοιχείων, συγκεκριμένα τοξικολογικών πληροφοριών ή όταν η συγκέντρωση δεν έχει καθοριστεί-συγκέντρωση που αντιστοιχεί στο 1/10 της μέσης καθημερινής πρόσληψης (Επιτρεπόμενη Ημερήσια Δόση) καθορισμένης της ενεργού ουσίας που περιλαμβάνεται στο παράρτημα I, εκτός και αν επιστημονικά αποδειχθεί ότι κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες στον αγρό, δεν γίνεται υπέρβαση της χαμηλότερης συγκέντρωσης.

Επιφανειακά νερά:

Καμία έγκριση δεν θα χορηγηθεί εάν η συγκέντρωση, της ενεργού ουσίας ή των σχετικών μεταβολιτών, των προϊόντων διάσπασης ή αντίδρασης, που αναμένεται μετά από τη χρήση του προϊόντος φυτοπροστασίας, κάτω από τις προτεινόμενες συνθήκες χρήσης στο επιφανειακό νερό :

(i) υπερβεί (όπου το επιφανειακό νερό προορίζεται για πόσιμο νερό) τα όρια που καθορίζονται από την οδηγία του Συμβουλίου 75/440/ΕΕC (μεταξύ 1 και 5 μg/l εξαρτώμενες από την επεξεργασία του νερού για τη συνολική συγκέντρωση του parathion, dieldrin και hexachlorocyclohexane), ή

(ii) ασκεί επίδραση που κρίνεται απαράδεκτη, σε είδη μη στόχους, περιλαμβάνοντας τα ζώα.

-τοξικότητα /αναλογία έκθεσης για τα ψάρια και τη *Daphnia* είναι λιγότερο από 100 για την οξεία έκθεση και λιγότερο από 10 για τη μακροπρόθεσμη έκθεση, ή

- η παρεμπόδιση της φυκώδους αύξησης /αναλογία έκθεσης είναι λιγότερο από 10, ή



- η μέγιστη τιμή του παράγοντα βιοσυγκέντρωσης (BCF) είναι μεγαλύτερη από 1.000 για τα προϊόντα φυτοπροστασίας που περιέχουν το ενεργό συστατικό και είναι εύκολα βιοδιασπάσιμο, ή μεγαλύτερο από 100 για εκείνα που δεν είναι εύκολα βιοδιασπάσιμα.

Οι αναλυτικές μέθοδοι πρέπει να είναι σε θέση να καθορίσουν και να επιβεβαιώσουν τα υπολείμματα τοξικολογικής, οικοτοξικολογικής ή περιβαλλοντικής σημασίας. Για λόγους ελέγχου και σύμφωνα με το παράρτημα II και III της οδηγίας 91/414/ΕΟΚ, το προτεινόμενο όριο προσδιορίζεται πως δεν πρέπει να υπερβεί τα 0.1μg/l για το πόσιμο νερό. Για το επιφανειακό νερό, το προτεινόμενο όριο προσδιορίζεται πως δεν πρέπει να υπερβεί μια συγκέντρωση που ασκεί επίδραση στους οργανισμούς μη-στόχους.

1.12.3. Η οδηγία Βιοκτόνων (The biocides directive)

Η νομική ρήτρα που αναφέρεται στη μέγιστη συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στο νερό δίνεται στο παράρτημα VI της οδηγίας του Συμβουλίου 98/8/ΕΚ της 16ης Φεβρουαρίου 1998, σχετικά με την θέση των βιοκτόνων προϊόντων στην αγορά (<http://ecb.jrc.it/Legislation/1998L0008EC.pdf>). Το παράρτημα VI περιγράφει τις κοινές αρχές των κρατών μελών που πρέπει να ακολουθήσουν για την αξιολόγηση και τη λήψη αποφάσεων σχετικά με τα βιοκτόνα προϊόντα.

Υπόγεια νερά:

Τα κράτη μέλη δεν θα εγκρίνουν ένα βιοκτόνο προϊόν εάν, κάτω από τους προτεινόμενους όρους χρήσης, η προβλέψιμη συγκέντρωση της ενεργού ουσίας ή οποιασδήποτε άλλης ουσίας ανησυχίας ή των σχετικών μεταβολιτών ή των προϊόντων διάσπασης ή αντίδρασης στα υπόγεια νερά υπερβεί το χαμηλότερο των ακόλουθων συγκεντρώσεων:

(i) εκείνων που καθορίζονται στην οδηγία για το πόσιμο νερό: 0.1μg/l, ή

(ii) τη μέγιστη καθοριζόμενη συγκέντρωση ακολουθώντας τη διαδικασία που συμπεριλαμβάνει την ενεργό ουσία στο παράρτημα I, IA ή IB σε αυτήν την οδηγία, βάσει των κατάλληλων στοιχείων, συγκεκριμένα τοξικολογικών δεδομένων εκτός αν επιστημονικά αποδεικνύεται ότι κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες του αγρού δεν γίνεται υπέρβαση της χαμηλότερης συγκέντρωσης.

Επιφανειακά νερά:

Τα κράτη μέλη δεν θα εγκρίνουν ένα βιοκτόνο προϊόν εάν η προβλεφθείσα συγκέντρωση της ενεργού ουσίας ή μιας ουσίας ανησυχίας ή των σχετικών



μεταβολιτών, των προϊόντων διάσπασης ή αντίδρασης, στο επιφανειακό νερό ή τα ιζήματά του μετά από τη χρήση του βιοκτόνου προϊόντος, κάτω από τις προτεινόμενες συνθήκες χρήσης:

(i) υπερβεί (όπου το επιφανειακό νερό προορίζεται για πόσιμο), τις τιμές που καθορίζονται από:

- την οδηγία του Συμβουλίου 75/440/ΕΟΚ (μεταξύ 1 και 5 μg/l εξαρτώμενες από την επεξεργασία του νερού για τη συνολική συγκέντρωση του parathion, dieldrin και hexachlorocyclohexane) και

- την οδηγία για το πόσιμο νερό (0.1 μg/l) ή

(ii) ασκεί επίδραση που κρίνεται απαράδεκτη, σε είδη μη-στόχους, εκτός αν επιστημονικά αποδεικνύεται ότι κάτω από τις κατάλληλες συνθήκες στο αγρό δεν γίνεται υπέρβαση αυτής της συγκέντρωσης.

Αναλυτικές μέθοδοι για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων:

Πρέπει να επιτρέπουν στην ενεργό ουσία και τα υπολείμματά να υπολογιστούν με επαρκή αξιοπιστία στη μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση των 0.1 μg/l που διευκρινίζεται στην οδηγία για το πόσιμο νερό.

1.12.4. Η οδηγία πλαίσιο για το νερό (The water framework directive)

Η οδηγία πλαίσιο για το νερό (http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2000/l_327/l_32720001222en00010072.pdf), (EU Environmental Policy Handbook, 2005) (WFD) παρέχει όλες τις κατάλληλες πολιτικές για το νερό, ακυρώνει έναν αριθμό οδηγιών, συμπεριλαμβανομένου του γλυκού νερού, του νερού για τα όστρακα, των υπόγειων νερών και οδηγιών για επικίνδυνες ουσίες μέχρι το 2013 (Directives 78/659/EEC), παρέχει ένα ευρύ φάσμα διοικητικών εργαλείων περιλαμβάνοντας την δημόσια συμμετοχή και έναν μακροπρόθεσμο και περιεκτικό προγραμματισμό.

Ο γενικός στόχος της οδηγίας πλαίσιο για το νερό (WFD) είναι να επιτευχθεί μια "καλή κατάσταση" για όλα τα νερά μέχρι το Δεκέμβριο του 2015.

Για τα επιφανειακά νερά:

Η "καλή κατάσταση" περιλαμβάνει μια "καλή οικολογική" και "καλή χημική" κατάσταση. Η "καλή οικολογική" κατάσταση περιγράφεται, με έναν κανονιστικό τρόπο, ως "μικρή απόκλιση" από την υδρόβια βιοποικιλότητα που βρέθηκε ή που υπολογίζεται να υπάρξει, κάτω από συνθήκες πολύς μικρής ανθρώπινης επίδρασης. Το πρόβλημα όμως βρίσκεται στην εξεύρεση των τιμών αναφοράς για τους



διάφορους οικολογικούς τύπους ποταμών, λιμνών και παράκτιων υδάτων και θα μπορούσε να οδηγήσει στον προσδιορισμό πολύ διαφορετικών προτύπων σε ολόκληρη την Ευρώπη. Η "καλή χημική" κατάσταση καθορίζεται από την:

(i) ύπαρξη (ΕΥ) ευρωπαϊκών προτύπων ποιότητας επιφανειακού νερού (για τα φυτοφάρμακα που καθορίζονται κυρίως από την οδηγία για τα προϊόντα φυτοπροστασίας και την οδηγία έγκρισης βιοκτόνων),

(ii) ανάπτυξη νέας νομοθεσίας της Ε.Ε. που καθορίζει πρότυπα για τους σχετικούς ρύπους ("ουσίες προτεραιότητας" περιλαμβάνοντας τα φυτοφάρμακα) και

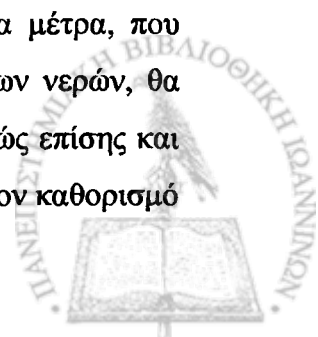
(iii) εθνικά πρότυπα για εθνικούς ή περιφερειακούς σχετικούς ρύπους (τα οποία θα μπορούσαν να περιλαμβάνουν τα φυτοφάρμακα), μετά από ορισμένη μεθοδολογία.

Οι κίνδυνοι που προέρχονται από τη χημική ρύπανση που δεν καλύπτονται με τον παραδοσιακό έλεγχο (λόγω της πολυπλοκότητας και του συνδυασμού των αποτελεσμάτων) πρέπει, θεωρητικά, να ανιχνευθούν μέσω της απαραίτητης οικολογικής αξιολόγησης. Μόλις το βιολογικό σύστημα, σε ένα δεδομένο υδρολογικό σύστημα, αντιδράσει αρνητικά στη χημική ρύπανση, πρέπει να προσδιοριστούν και να ελεγχθούν οι αιτίες προκειμένου να επιτευχθεί η "καλή οικολογική" κατάσταση. *Φυσικά, ο προσδιορισμός των μεμονωμένων αιτιωδών παραγόντων θα είναι πολύ δύσκολος στο πλαίσιο της κοινής έκθεσης των υδρόβιων οργανισμών σε ένα κοκτέιλ χημικών ουσιών και σε ουσίες που έχουν χαμηλή δόση και μακροπρόθεσμα αποτελέσματα.*

Για τα υπόγεια νερά:

Η "καλή κατάσταση" καθορίζεται από μια καλή "ποσοτική" και "καλή χημική" κατάσταση. Η "καλή χημική" κατάσταση επιτυγχάνεται όταν ανταποκρίνονται τα υπάρχοντα ποιοτικά πρότυπα (π.χ. για τα φυτοφάρμακα), και όταν η χημική ρύπανση δεν ασκεί καμία σημαντική αρνητική επίδραση στα επιφανειακά νερά ή τα εξαρτώμενα επίγεια οικοσυστήματα και επιτρέπει την ασφαλή παροχή πόσιμου νερού.

Το άρθρο 17 της οδηγίας πλαίσιο για το νερό (WFD) ορίζει ότι το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο (ΕΡ) και το Συμβούλιο θα εγκρίνει τα συγκεκριμένα μέτρα για να αποτρέψει και να ελέγξει τη ρύπανση των υπόγειων νερών. Αυτά τα μέτρα, που στοχεύουν στην επίτευξη της καλής χημικής κατάστασης των υπόγειων νερών, θα περιλάβουν κριτήρια για την αξιολόγηση μιας τέτοιας κατάστασης καθώς επίσης και κριτήρια για τον προσδιορισμό των συνεχώς αυξανόμενων τάσεων και τον καθορισμό



των σημείων αφετηρίας για να αναστραφεί αυτή η τάση. Μια πρόταση για μια νέα οδηγία για τα υπόγεια νερά (που αντικαθιστά την υπάρχουσα από το 1980) δημοσιεύθηκε από την Επιτροπή το Σεπτέμβριο του 2005. Η οδηγία πλαίσιο για το νερό (WFD) προβλέπει επίσης (παράρτημα V, 2.4) την παρακολούθηση της χημικής κατάστασης των υπόγειων νερών για να διαπιστώσει τη χημική κατάσταση όλων των οργανισμών στα υπόγεια νερά.

“Καλή χημική” κατάσταση για τα επιφανειακά νερά και τα φυτοφάρμακα
Υπαρξη EU ευρωπαϊκών προτύπων ποιότητας επιφανειακού νερού και όρια ανίχνευσής τους.

“Καλή χημική” κατάσταση επιτυγχάνεται για τα φυτοφάρμακα στα διάφορα επιφανειακά νερά όταν οι συγκεντρώσεις τους δεν είναι παραπάνω από τα όρια που καθορίζονται στις οδηγίες 91/414/EEC και 98/8/EC. Για το επιφανειακό νερό, τα πρότυπα καθορίζονται μόνο από το επιφανειακό που προορίζεται για πόσιμο. Σε εκείνα τα νερά, όσο αφορά τα προϊόντα φυτοπροστασίας και τα βιοκτόνα, τίθεται το όριο των 1 και 5μg/l, ανάλογα με την επεξεργασία του νερού για τη συνολική συγκέντρωση του parathion, dieldrin και hexachlorocyclohexane. Επιπρόσθετα, η συγκέντρωση των βιοκτόνων (αλλά όχι των προϊόντων φυτοπροστασίας), σε αυτές τις ζώνες του πόσιμου νερού, πρέπει να περιοριστεί στα 0.1μg/l.

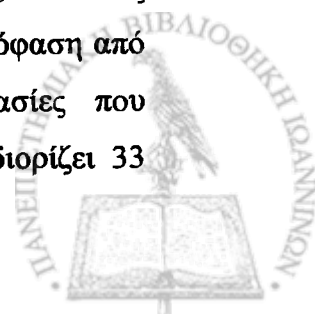
Πρότυπα για τους σχετικούς ρύπους της E.E.

Υπάρχοντα πρότυπα

Τα κοινοτικά πρότυπα που υπάρχουν κατά την διάρκεια της έναρξης ισχύος της οδηγίας πλαίσιο πρέπει να παρατηρούνται συνεχώς. Όσον αφορά τα φυτοφάρμακα, οι οδηγίες που σχετίζονται με την οδηγία για τις επικίνδυνες ουσίες 76/464/EEC (Directive 76/464/EEC, 1976), οδηγία 86/280/EEC θέτουν όρια εκπομπής και ποιοτικούς στόχους για το DDT, DDD, DDE και pentachlorophenol και η 84/491/EEC έχει σχέση με το μίγμα των ισομερών του hexachlorocyclohexane και lindane που πρέπει να εφαρμόζεται. Η οδηγία 88/347/EEC (Directive 88/347/EEC, 1988) σχετικά με το aldrin, dieldrin, endrin και isodrin δεν έχει συμπεριληφθεί από την οδηγία πλαίσιο, αλλά θα υποβληθεί σε μια νέα πρόταση της Επιτροπής.

Θέτοντας πρότυπα για τους σχετικούς ρύπους της E.E.

Το Νοέμβριο 2001, ένας κατάλογος με 33 ουσίες προτεραιότητας, οι οποίες αναφέρονται στο παράρτημα X της οδηγίας πλαίσιο, υιοθετήθηκαν ως απόφαση από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο κάτω από διαδικασίες που καθορίστηκαν στο άρθρο 16 της οδηγίας πλαίσιο. Ο κατάλογος προσδιορίζει 33



ουσίες προτεραιότητας. Μεταξύ εκείνων των 33 "ουσιών προτεραιότητας", 11 κρίνονται ως "επικίνδυνης προτεραιότητας"(PH), 14 άλλες ουσίες εξετάζονται για αναθεώρηση ως "ενδεχομένως επικίνδυνης προτεραιότητας" (PPH) και 8 άλλες ουσίες, είναι ουσίες προτεραιότητας που δεν εξετάζονται για αναθεώρηση. Μεταξύ των 33 ουσιών, 21 είναι ενδοκρινείς διαταράκτες, σύμφωνα με 2000-2002 (BKH) αναφορές για την Επιτροπή (BKH Consulting Engineers (2000), RPS-BKH Consulting Engineers (2002)).

Για την επιλογή ουσιών, η Επιτροπή έχει επιλέξει μια απλουστευμένη διαδικασία βασισμένη στον κίνδυνο αξιολόγησης. Στηρίζεται στους εγγενείς κινδύνους μιας ουσίας και στις διαθέσιμες πληροφορίες για την παρουσία της, στο νερό(http://europa.eu.int/comm/environment/water/waterframework/preparation_priority_list.htm) και την εφαρμογή των αρχών πρόληψης.

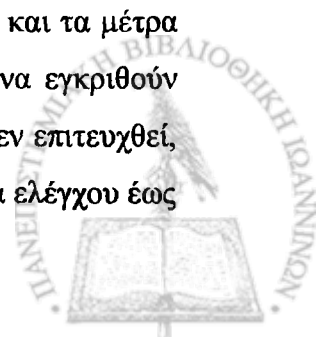
Για τις "ουσίες προτεραιότητας", μια προοδευτική μείωση της ρύπανσης μπορεί να επιτευχθεί με την καθιέρωση πανκοινοτικών ποιοτικών προτύπων περιβάλλοντος και ελέγχων πηγής (εκπομπής). Για "τις επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας", η διακοπή των εκκενώσεων, των εκπομπών και των απωλειών θα επιτευχθεί μέσα σε 20 έτη, το αργότερο.

Εννέα ουσίες προτεραιότητας είναι ενεργά συστατικά φυτοφαρμάκων που έχουν ανιχνευθεί να είναι παρόντα στα ευρωπαϊκά ύδατα: atrazine (PPH) chlorfenvinphos (ουσία προτεραιότητας) chorpyrphos (PPH) diuron (PPH) endosulfan (PPH) isoproturon (PPH) pentachlorophenol (PPH) simazine (PPH) trifluralin (PPH).

Όλες αυτές οι ουσίες εκτός από το chlorfenvinphos υπόκεινται σε μια αναθεώρηση για τον καθορισμό τους ως ουσίες "επικίνδυνης προτεραιότητας"(PH).

Τρία άλλα φυτοφάρμακα ή ομάδες φυτοφαρμάκων θεωρούνται ως ουσίες επικίνδυνης προτεραιότητας (PH): hexachlorobenzene, hexachlorocyclohexane και tributyltin ενώσεις. Άλλες ουσίες προτεραιότητας είναι ουσίες που χρησιμοποιούνται στα φυτοφάρμακα ως αδρανή συστατικά (Lars Neumeister, 2003, <http://www.pan-germany.org/>).

Για τον πρώτο κατάλογο των 33 ουσιών προτεραιότητας, που αναθεωρούνται κάθε τέσσερα έτη, η Επιτροπή θα έπρεπε να έχει προτείνει τα πρότυπα και τα μέτρα μέχρι τις 20 Νοεμβρίου 2003. Αυτά τα πρότυπα και τα μέτρα πρέπει να εγκριθούν από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και Συμβούλιο. Εάν καμία συμφωνία δεν επιτευχθεί, τα κράτη μέλη πρέπει να καθορίσουν εθνικά ποιοτικά πρότυπα και μέτρα ελέγχου έως

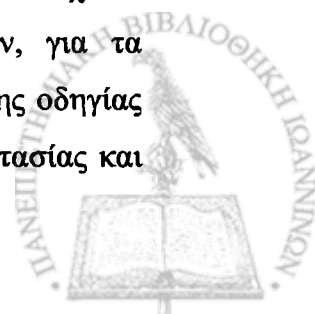


το 2007. Διάχυτες πηγές φυτοφαρμάκων θα πρέπει να εξεταστούν προκειμένου να επιτευχθούν ποιοτικά πρότυπα ή να καταργηθούν σταδιακά όλες οι εκπομπές. Η οδηγία πλαίσιο (WFD) ζητά μια αναθεώρηση των βιοκτόνων ή των εγκρίσεων προϊόντων φυτοπροστασίας προκειμένου να ανταποκριθούν τα ποιοτικά πρότυπα που καθορίζονται για τις ουσίες προτεραιότητας.

Θέτοντας πρότυπα σε επίπεδο κρατών μελών

Τα κράτη μέλη πρέπει να καθορίσουν "τους ρύπους μεγάλης σπουδαιότητας" για κάθε ένα από τα υδατικά συστήματα. Ένας ενδεικτικός κατάλογος των κύριων ρύπων παρέχεται στο παράρτημα VIII της οδηγίας πλαίσιο. Όσον αφορά τα φυτοφάρμακα, οι συγκεκριμένες κατηγορίες ουσιών σε αυτό το παράρτημα VIII περιλαμβάνουν: (i) organohalogen ενώσεις και ουσίες που μπορούν να σχηματίσουν τέτοιες ενώσεις στο υδατικό περιβάλλον, (ii) οργανοφωσφορικές ενώσεις, (iii) organotin ενώσεις, (iv) ουσίες και παρασκευάσματα, ή προϊόντα διάσπασης, τα οποία έχουν αποδειχθεί να έχουν καρκινογόνες ή μεταλλαξιογόνες ιδιότητες ή σύνθετες στεροειδείς ιδιότητες, και να έχουν επιπτώσεις στο θυροειδή, την αναπαραγωγή ή άλλες ενδοκρινείς λειτουργίες στο ή μέσω του υδρόβιου περιβάλλοντος, (v) επίμονες και βιοσυσσωρευτικές οργανικές τοξικές ουσίες, (VI) βιοκτόνα και προϊόντα φυτοπροστασίας.

Περιβαλλοντικά ποιοτικά πρότυπα (EQSs) για όλους τους ρύπους που βρίσκονται "σε σημαντικές ποσότητες" στα υδατικά συστήματα πρέπει να τεθούν από τα κράτη μέλη, σύμφωνα με μια διαδικασία που αναφέρεται στο παράρτημα V, 1.2.6, συμπεριλαμβανομένων δημόσιων διαβουλεύσεων. Αυτά τα πρότυπα θα πρέπει να επιτευχθούν μέχρι το 2015. Στη ρύθμιση των ποιοτικών προτύπων, λεπτομερή στοιχεία για τη βιολογική τοξικότητα και το υδρόβιο οικοσύστημα πρέπει να ληφθούν υπόψη. Ως εκ τούτου, τα ποιοτικά πρότυπα είναι πιθανόν να διαφέρουν από περιοχή σε περιοχή και από τύπο ύδατος σε τύπο ύδατος. Αυτή η δράση του καθορισμού των προτύπων μπορεί να συντονιστεί από διοικητικά σχέδια υδρολογικών λεκανών απορροής των ποταμών (RBMP), σύμφωνα με το άρθρο 13 και το παράρτημα VII. Τα κράτη μέλη πρέπει (άρθρο 14) να εξασφαλίσουν πλήρεις και περιεκτικές δημόσιες διαβουλεύσεις στην παραγωγή, την αναθεώρηση και την ενημέρωση των διοικητικών σχεδίων. Ένα πρόγραμμα μέτρων (άρθρο 11 και παράρτημα VI) θα είναι σε ισχύ το 2009 και θα καταστεί λειτουργικό το 2012. Τέτοια μέτρα απαιτούν, για τα φυτοφάρμακα, τη συμμόρφωση με μέτρα που αναφέρονται στο πλαίσιο της οδηγίας για το πόσιμο νερό και της οδηγίας για την έγκριση προϊόντων φυτοπροστασίας και



την προστασία της ποιότητας νερού προκειμένου να μειωθεί το επίπεδο της επεξεργασίας καθαρισμού από τις επιχειρήσεις ύδατος.

1.12.5. Η οδηγία για τα υπόγεια νερά (The ground water directive)

Λίγα είναι γνωστά για το οικοσύστημα των υπόγειων νερών αλλά η βιολογία τους παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα αυτοκαθαρισμού τους. Επομένως, παραδοσιακά, προληπτική δράση (π.χ. αποτρέποντας την είσοδο των ρύπων) εφαρμόστηκε. Η οδηγία για τα υπόγεια νερά του 1980 (80/68/EEC) ακολούθησε μια προληπτική προσέγγιση με την παρεμπόδιση της ρύπανσης των υπόγειων νερών. Απαιτούσε από τα κράτη μέλη να απαγορεύσουν τις ουσίες της "μαύρης λίστας" (κατάλογος I) που είναι επίμονες, βιοσυσσωρεύονται και είναι τοξικές ή είναι παρόμοιας ανησυχίας (υποχρέωση με μηδενικές εκπομπές) και να περιορίσουν τις ουσίες του "γκρίζου καταλόγου" (κατάλογος II) και την είσοδό τους, στα υπόγεια νερά. Η "Μαύρη λίστα" περιλαμβάνει ενώσεις όπως οργανοχλωριωμένα, οργανοφωσφορικά και organotin φυτοφάρμακα και CMR ουσίες και ο "γκρίζος κατάλογος" περιλαμβάνει ουσίες απ' όλα τα άλλα φυτοφάρμακα. Η οδηγία 80/68/EEC δεν ήταν σε θέση να αντιμετωπίσει αποτελεσματικά την πρόκληση και να αποτρέψει μακροπρόθεσμα τη ρύπανση των υπόγειων νερών. Η έλλειψη οργάνων και ολοκληρωμένης πολιτικής είναι ο κύριος λόγος για αυτό.

Δυστυχώς, η οδηγία πλαίσιο για το νερό απαιτεί μόνο την πρόληψη ή τον περιορισμό της εισόδου των ουσιών, χωρίς να διευκρινίζει τι πρέπει να αποτραπεί και τι πρέπει να περιοριστεί ώστε να αποφευχθούν οι αυξανόμενες συγκεντρώσεις και η ρύπανση στο επιφανειακό νερό και το επίγειο οικοσύστημα.

1.12.6. Φυτοφάρμακα και η νέα πρόταση οδηγία για την προστασία των υπόγειων νερών

Τον Σεπτέμβριο του 2003, η Επιτροπή δημοσίευσε την πρότασή της (Proposal for a Directive on the protection of groundwater against pollution, COM (2003)) για μια νέα οδηγία για τα υπόγεια νερά. Εξετάζει μέτρα επίτευξης της καλής χημικής κατάστασης, κριτήρια προκειμένου να καθοριστούν οι συνεχόμενες αυξανόμενες τάσεις των ρύπων στα υπόγεια νερά και κριτήρια για την αντιστροφή αυτής της τάσης. Αυτή η πρόταση είναι τώρα υπό εξέταση από το Συμβούλιο και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο (Environment Council, 2005).



Ποιοτικά πρότυπα σε επίπεδο Ε.Ε.

Το άρθρο 3 και το παράρτημα I της οδηγίας, καθορίζουν κριτήρια για την αξιολόγηση της καλής χημικής κατάστασης των υπόγειων νερών. Ποιοτικά πρότυπα των 0.1μg/l καθορίστηκαν για τα ενεργά συστατικά των φυτοφαρμάκων, συμπεριλαμβανομένων των σχετικών μεταβολιτών, των προϊόντων διάσπασής τους και αντίδρασης. Καμία ποσοτική παράμετρος δεν καθορίζεται εδώ για τα φυτοφάρμακα όπως στην οδηγία για το πόσιμο νερό και επομένως καμία εκτίμηση για πιθανά συνδυαστικά αποτελέσματα. Οι νέες χαμηλές δόσεις φυτοφαρμάκων θα είναι ανεκτές μέχρι τα 0.1μg/l, επίσης. Στην οδηγία 80/68/ΕΟΚ για τα υπόγεια νερά, κανένα πρότυπο για τα φυτοφάρμακα δεν προβλέφθηκε αλλά η στρατηγική της πρόληψης βασίστηκε στην εξάλειψη ή τον περιορισμό των εκπομπών.

Πρόληψη ή περιορισμός των φυτοφαρμάκων στα υπόγεια νερά

Το άρθρο 6, ασχολείται με τις μετρήσεις για MS προκειμένου να σταματήσει ή να περιορίσει τις έμμεσες αποβολές ρύπων στα υπόγεια νερά και να εξασφαλίσει καθεστώς προστασίας, το οποίο καθιερώνεται από την υπάρχουσα οδηγία 80/68/ΕΟΚ για τα υπόγεια νερά μετά από την ανάκλησή της, και τα συνδέει με τον κατάλογο κύριων ρύπων που υποδεικνύεται στο παράρτημα VIII της οδηγίας πλαίσιο. Ορίζει ότι το πρόγραμμα των μέτρων των κρατών μελών για κάθε περιοχή υδρολογικής λεκάνης των ποταμών, περιλαμβάνει την πρόληψη των έμμεσων αποβολών ρύπων στα υπόγεια νερά, οποιονδήποτε ρύπων που αναφέρονται στα σημεία 1 έως 6 του παραρτήματος VII, της οδηγίας πλαίσιο. Αυτές οι ουσίες περιλαμβάνουν τα οργανοχλωριωμένα, οργανοφωσφορικά και organotin ενώσεις όπως και τα αποδεδειγμένα CMR ή ενδοκρινείς διαταράκτες οι οποίοι περιλαμβάνουν φυτοφάρμακα. Επίσης, ορίζει ότι στα προϊόντα φυτοπροστασίας και τα βιοκτόνα (που αναφέρονται στα σημεία 7 έως 12 του παραρτήματος VIII της οδηγίας πλαίσιο), οι έμμεσες αποβολές ρύπων στα υπόγεια νερά θα επιτραπούν μόνο στα κράτη μέλη με την προϋπόθεση ότι η αποβολή ρύπων δεν βάζει σε κίνδυνο την καλή χημική κατάσταση των υπόγειων νερών που καθορίζεται σε 0.1μg/l για κάθε μεμονωμένο φυτοφάρμακο και τα υπολείμματά τους

Προσδιορισμός των αυξανόμενων επιπέδων συγκέντρωσης και καθορισμός τους, για την αντιστροφή της τάσης

Το παράρτημα IV της οδηγίας προβλέπει ότι:

(i) ο προσδιορισμός των αυξανόμενων τάσεων θα βασιστεί στις αριθμητικές μέσες τιμές των μεμονωμένων σημείων ελέγχου σε κάθε οργανισμό ή ομάδα



συστημάτων υπόγειων νερών και υπολογίζεται βάσει μιας τριμηνιαίας, εξαμηνιαίας ή ετήσιας - συχνότητας παρακολούθησης. Όλες οι μετρήσεις κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης, θα αποβληθούν από τον υπολογισμό,

(ii) οι αντιστροφές των τάσεων θα ξεκινήσουν από υδρόβια οικοσυστήματα που παρουσιάζουν κίνδυνο, το άμεσα εξαρτώμενο επίγειο οικοσύστημα, την ανθρώπινη υγεία ή τη νόμιμη χρήση του υδάτινου περιβάλλοντος.

Η αντιστροφή της τάσης έχει ως αφετηρία της, ένα μέγιστο του 75%, επίπεδο ποιοτικών προτύπων που καθορίζονται στο παράρτημα I (0.1μg/l για κάθε μεμονωμένο φυτοφάρμακο και τα υπολείμματά του) (<http://www.pan-europe.info/index.htm>).

1.13. ΣΚΟΠΟΣ ΚΑΙ ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΤΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Ανησυχίες σχετικά με τη διάχυτη ρύπανση φυτοφαρμάκων στα νερά και των δυσμενών επιδράσεων στις υδρόβιες κοινότητες προκάλεσαν, νομικές ρήτρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης όπως είναι η οδηγία 91/414/ΕΟΚ σχετικά με τα προϊόντα φυτοπροστασίας στην αγορά (ΕΟΚ, 1991) ή την οδηγία πλαίσιο για το νερό (WFD) (European Union, 2000) που παρουσιάζει την έννοια της βιώσιμης χρήσης των υδάτινων πόρων με την ολοκληρωμένη διαχείριση των ποτάμιων συστημάτων.

Ένας από τους σημαντικότερους στόχους της Οδηγίας Πλαίσιο για το Νερό της Ευρωπαϊκής Ένωσης (WFD, EEC, 2000) είναι η επίτευξη μιας υψηλής γενικής ποιότητας για τα ηπειρωτικά και παράκτια ύδατα μέχρι το τέλος του 2015, σ' ένα υδρογραφικό επίπεδο λεκάνης απορροών (European Union, 2000). Ωστόσο, οι στρατηγικές για την εφαρμογή μιας τέτοιας οδηγίας μπορεί να ποικίλουν σε μια περιφερειακή κλίμακα προκειμένου να ληφθούν υπόψη οι ιδιαίτεροι οικονομικοί και κλιματολογικοί παράγοντες (European Union, 2000).

Οι μελέτες από τα ποτάμια της Μεσογείου είναι λιγοστές και εστιάζονται κυρίως στη Γαλλία και την Ιβηρική χερσόνησο. Ελληνικά ποτάμια συστήματα, ωστόσο, όπως και μερικά άλλα μεσογειακά συστήματα χαρακτηρίζονται από μια εκτεταμένη θερινή περίοδο ξηρότητας, κατά τη διάρκεια της οποίας έντονες γεωργικές πρακτικές στην περιοχή της λεκάνης απορροής ασκούν σημαντική επίδραση στο βιόκοσμο των ποταμών (μακρόφυτα, βενθικοί οργανισμοί κλπ) (Albanis et al., 1998, Lambropoulou et al., 2002, Comoretto and Chiron, 2005, Claver et al., 2006, Konstantinou et al., 2005).



Κατά συνέπεια, η αξιολόγηση των περιβαλλοντικών επιδράσεων και η ανάπτυξη ενός πλαισίου για τη συνεχή βελτίωση της ποιότητας νερού των ποταμών στην Ελλάδα είναι ένα πολύ ευαίσθητο περιβαλλοντικό ζήτημα.

Στην παρούσα μελέτη, η λεκάνη απορροής του ποταμού Καλαμά επιλέχθηκε ως πρότυπη περιοχή παρακολούθησης. Ο ποταμός αυτός, επιλέχθηκε επειδή έχει ένα τυπικό μεσογειακό υδρολογικό καθεστώς και είναι ένα από τα σημαντικότερα υδρόβια συστήματα της Δυτικής Ελλάδας. Η προστασία και η διαχείριση των νερών του Καλαμά είναι μεγάλης οικονομικής και οικολογικής σπουδαιότητας και πρέπει να βασιστεί σε μια ολοκληρωμένη περιβαλλοντική προσέγγιση.

Έτσι, σημαντικά κριτήρια για την επιλογή της συγκεκριμένης περιοχής αποτέλεσαν η ιδιαίτερη περιβαλλοντική αξία της περιοχής και η ύπαρξη προηγούμενων αναφορών για την παρουσία οργανικής ρύπανσης.

Από αυτή την άποψη, αυτή η εργασία παρουσιάζει τα αποτελέσματα μιας έρευνας παρακολούθησης που πραγματοποιήθηκε για μια περίοδο ενός έτους (με μηνιαίες δειγματοληψίες) από τον Μάιο 2006 έως τον Απρίλιο 2007 σε 8 σταθμούς, στο υδατικό σύστημα του ποταμού Καλαμά (περιοχή Ηπείρου, Βορειοδυτική Ελλάδα) και 2 σταθμούς της λίμνης Παμβώτιδας (Ιωάννινα) με σκοπό την πολυ-υπολειμματική ανίχνευση επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε νερά και ιζήματα. Τα φυτοφάρμακα που επιλέχθηκαν ήταν 20 κύριες ενώσεις οι οποίες ήταν: Azoxystrobin, Bentazone, Carbaryl, Carbofuran, 2,4-D, Ethofumesate, Folpet, Imidacloprid, Isoproturon, Metamitron, Methomyl, Oxamyl, Oxyfluorfen, Penconazole, Phosalone, Propiconazole, Pyrimethanil, Quinalphos, Thiabendazole, Trifluralin και 3 μεταβολίτες το Fenthion sulfone, Fenthion sulfoxide και το Omethoate. Για την απομόνωση των εν λόγω φυτοφαρμάκων, εφαρμόστηκε η τεχνική της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) με (SDB-RPS δίσκους εκχύλισης) για τα υδατικά δείγματα και η τεχνική της εκχύλισης με υπερήχους (ultrasonic extraction, USE) για τον συστηματικό έλεγχο και προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε αντίστοιχα δείγματα ιζημάτων. Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με χρήση υγρής χρωματογραφίας για 11 απ' τις ενώσεις (Bentazone, Omethoate, Methomyl, Oxamyl, Isoproturon, Metamitron, Imidacloprid, Carbaryl, Thiabendazole, Azoxystrobin, 2,4-D) και αέριας χρωματογραφίας για τις υπόλοιπες 12 ενώσεις (Carbofuran, Ethofumesate, Folpet, Oxyfluorfen, Penconazole, Phosalone, Propiconazole, Pyrimethanil, Quinalphos, Trifluralin, Fenthion sulfone, Fenthion sulfoxide).



Οι επιλεγμένες ενώσεις ανήκουν σε διαφορετικές χημικές κατηγορίες των φυτοφαρμάκων. Η επιλογή τους, βασίστηκε, τόσο στην ευρεία χρήση τους σε όλο τον κόσμο, όσο και στην χρήση τους στην περιοχή της Μεσογείου και της Ελλάδας. Ιδιαίτερα για την περιοχή από όπου διέρχεται ο ποταμός Καλαμάς, λήφθηκαν πληροφορίες από τους γεωπόνους της περιοχής για τις γεωργικές καλλιέργειες και τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες ενώσεις. Επίσης, έγινε βελτίωση και ανάπτυξη νέας μεθοδολογίας σύγχρονων φυτοφαρμάκων, καθώς δεν είχε γίνει προηγούμενη μελέτη στο εργαστήριο για τα σύγχρονα φυτοφάρμακα.

Οι ενώσεις καθώς ανήκουν σε διαφορετικές χημικές ομάδες διαφέρουν σημαντικά στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες όπως τη διαλυτότητά τους στο νερό και τη λιποφιλία τους. Εξαιτίας των διαφορετικών χημικών ομάδων κρίθηκε αναγκαίο να μελετηθεί η κατάλληλη επιλογή προσροφητικού υλικού.

Ενώσεις όπως το Bentazone, το Carbaryl, το 2,4-D, το Isoproturon, το Propiconazole είναι ενώσεις που είναι πιθανοί ρυπαντές του υπόγειου νερού και μαζί με το Metamitron και το Trifluralin, αποτελούν παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται σε ποσότητες πάνω από 50 τόνους σε τουλάχιστον 1 από 8 ευρωπαϊκές χώρες (Fielding et al, 1992).

Επίσης, ενώσεις όπως το Carbofuran, το 2,4-D, το Methomyl και το Oxamyl αποτελούν φυτοφάρμακα που εκπλένονται ευκολότερα στα υπόγεια νερά.

Οι βασικοί στόχοι της εργασίας ήταν: 1) να επισημανθεί η ικανότητα εφαρμογής της προτεινόμενης τεχνικής για γρήγορο, ακριβή και πολύ-υπολειμματικό προσδιορισμό φυτοφαρμάκων σε φυσικά νερά, 2) να ελεγχθεί και να καταγραφεί η παρουσία των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων στη λίμνη Παμβώτιδα και στη λεκάνη του Ποταμού Καλαμά, 3) να εκτιμηθεί η ποιότητα του νερού, όσον αφορά τα επίπεδα συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε επιλεγμένες θέσεις κατά μήκος της ροής του ποταμού και να επισημανθεί ο κίνδυνος της παρουσίας τους στην διαβίωση των οργανισμών του υδάτινου συστήματος και στην ανθρώπινη υγεία.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

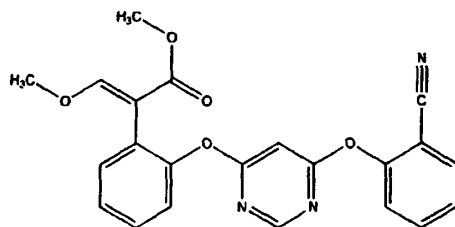
ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΕΠΙΛΕΧΘΕΝΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Τα φυτικοχημικά χαρακτηριστικά των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων, καθώς και στοιχεία σχετικά με την τοξικότητα, βιοσυσσωρευση και αποικοδόμησή τους, παρουσιάζονται παρακάτω.



2.1. Azoxystrobin

Μυκητοκτόνο



Κοινή ονομασία: Azoxystrobin (BSI, ISO)

(<http://www.alanwood.net/pesticides/azoxystrobin.html>).

Χημικές ονομασίες:

methyl (*E*)-2-{2-[6-(2-cyanophenoxy)pyrimidin-4-yloxy]phenyl}-3-methoxyacrylate (IUPAC),

methyl (*αE*)-2-[[6-(2-cyanophenoxy)-4-pyrimidinyl]oxy]-*α* (methoxymethylene) benzeneacetate (CA)

(<http://www.alanwood.net/pesticides/azoxystrobin.html>).

Άλλες ονομασίες: Azoksystrobin, Azoxistrobin, Azoxistrobina, Azoxystrobin, Azoxystrobin (BSI, ISO), azoxystrobine, Azoxystrolin (PAN Pesticides Database).

Εμπορικές ονομασίες: HeritageTM Μυκητοκτόνο, ICIA5504 Μυκητοκτόνο (EPA 1997).

Χημική οικογένεια: -

Χημική κατηγορία: Μυκητοκτόνο Strobil (ευρέως φάσματος).

Μοριακός τύπος: C₂₂H₁₇N₃O₅ (EPA 1997).

Μοριακό βάρος: 403.4 (EPA 1997).

Αριθμός CAS: 131860-33-8 (<http://www.alanwood.net/pesticides/azoxystrobin.html>).

Φυσική μορφή: Κωνιώδες λευκό στερεό

Τυποποίηση ως βρέξιμοι κόκκοι (EPA 1997).

Σημείο τήξεως: 116°C (EPA 1997).



Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pKa: 1.1×10^{-13} kPa & 25° C (EPA 1997).

Log Kow: 2,5 (Waugh and Padovan, 2004, Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).

Log Koc: 2,7 (Waugh and Padovan, 2004).

Σταθερότητα: Χημικά σταθερό για τουλάχιστον 14 ημέρες στους 54°C (EPA 1997).

Διαλυτότητα: 6,00 mg/L στο νερό (EPA 1997, Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).

Φαινόμενο ειδικό βάρος: 0,58 g/cc (EPA 1997).

Οσμή: Καμία (EPA 1997).

Τρόπος δράσης: Είναι η πρώτη μιας νέας κατηγορίας ενώσεων φυτοφαρμάκων αποκαλούμενων (*β*-methoxyacrylates) παράγωγα του μεθοξυακρυλικού οξέος, τα οποία προέρχονται από τη φυσική εμφάνιση των στρομπιλουρίνων (strobilurins).

Ο βιοχημικός τρόπος δράσης τους, είναι παρεμπόδιση της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Γι' αυτή την ουσία υπάρχουν ήδη σοβαρές ανησυχίες (EPA 1997).

Το azoxystrobin πουλήθηκε αρχικά το 1998 και είναι ένα διασυστηματικό, μυκητοκτόνο ευρέως φάσματος με δράση απέναντι σε τέσσερις σημαντικές ομάδες παθογόνων μυκήτων στα φυτά και συγκεκριμένα πρόκειται για δράση απέναντι στους Ασκομύκητες, Βασιδιομύκητες, Δευτερομύκητες και Ωομύκητες. Εμποδίζει την βλάστηση σπορίων και την μυκηλλιακή αύξηση. Οι παγκόσμιες χρήσεις αναφέρονται στα δημητριακά, το αμπέλι, το ρύζι, τα εσπεριδοειδή, τις πατάτες και τις ντομάτες (<http://www.pan-uk.org/pestnews/actives/asoxystrobin.htm>).

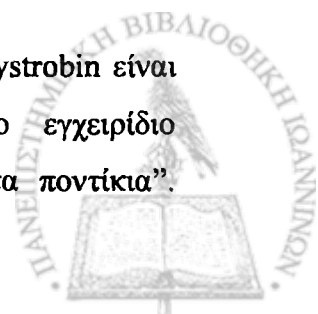
Χρήσεις: Αμύγδαλα, ρύζι, σίτος, σταφύλια και σταφίδες (σε Καλιφόρνια) (PAN Pesticides Database -Chemicals).

Περιορισμοί: -**Φυτοτοξικότητα: -**

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Το azoxystrobin ταξινομείται από την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας ως «ελαφρώς επικίνδυνο» (Class III) (WHO 1999). Η οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ είναι περισσότερο από 5,000 mg/kg για τους αρουραίους. Είναι ερεθιστικό για το δέρμα. Ταξινομείται επίσης τοξικό από την εισπνοή (HMSO 1999), (<http://www.pan-uk.org/pestnews/actives/asoxystrobin.htm>).

Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀>2000 mg/kg για τους αρουραίους (EPA 1997).

Χρόνια τοξικότητα: Η αναθεώρηση της EPA αναφέρει πως το azoxystrobin είναι απίθανο να είναι “καρκινογόνος ουσία” (US'EPA 1997). Το εγχειρίδιο φυτοφαρμάκων σημειώνει “μη καρκινογόνο στους αρουραίους ή τα ποντίκια”.



Κανένα στοιχείο νευροτοξικότητας ή τερατογένεσης (CDS Tomlin (ed) 2000) και δεν παρουσιάζει μεταλλοξογόνο δράση.

Σε δοκιμές σίτισης (2 χρόνων) σε αρουραίους το επίπεδο NOEL:300 ppm, LOEL (αρσενικούς αρουραίους): 750 ppm και LOEL (θηλυκούς αρουραίους):1500 ppm (EPA 1997).

Τοξικότητα στα ψάρια: Είναι ελαφρώς τοξικό στα ψάρια αλλά ιδιαίτερα τοξικό στα ψάρια του γλυκού νερού και στα υδρόβια ασπόνδυλα. Οξεία τοξικότητα LC_{50} :0,47 ppm για την πολύχρωμη πέστροφα (υψηλά τοξικό) και LC_{50} :1.1 ppm για ένα είδος ψαριού το «bluegill sunfish» (μέτρια τοξικό). Το προϊόν διάσπασης R234886 είναι σχεδόν μη τοξικό στην πολύχρωμη πέστροφα (EPA 1997).

Το Azoxystrobin χαρακτηρίζεται ως επικίνδυνο για τα αλιεύσιμα και τα άλλα υδρόβια (R. Whitehead (Ed.) 2001) βάσει της τοξικότητας του προϊόντος στα άλγη.

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD_{50} για τους Βιργιανιακούς κόλινους >2000 mg/kg και για τις αγριόπαπιες >250 mg/kg. Χαμηλή τοξικότητα για τις μέλισσες (EPA 1997).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Το azoxystrobin έχει διάφορα προϊόντα διάσπασης, την ένωση 2, την ένωση 28 και την ένωση 30 (USEPA's Environmental Fate and Ground Water Branch (EFGWB), 1996).

Η EPA των U.S. ανησυχεί για το ότι η δραστική ουσία μπορεί να φτάσει στο έδαφος μέσω υπερψεκασμού ή μέσω ξεπλύματος από το φύλλωμα, ή μέσω της εδαφολογικής ενσωμάτωσης στα αμώδη εδάφη. Τα τρία προϊόντα διάσπασης, και ειδικά η ένωση 2, βρέθηκαν με υψηλή κινητικότητα και κάποια παραμονή στις εργαστηριακές μελέτες και στους αγρούς, και οδηγούν σε ανησυχία για τον αντίκτυπο που έχει για τα επιφανειακά νερά. *"Η δραστική ουσία, azoxystrobin, μπορεί να έχει μεγάλο χρόνο παραμονής για αρκετούς μήνες ή και περισσότερο. Το azoxystrobin και τα προϊόντα διάσπασης έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τις χημικές ουσίες που είναι γνωστές να περνούν μέσω του εδάφους στο υπόγειο νερό υπό ορισμένες συνθήκες, ως αποτέλεσμα της γεωργικής χρήσης. Η χρήση αυτής της χημικής ουσίας στις περιοχές όπου τα εδάφη είναι διαπερατά, ιδιαίτερα όπου η στάθμη νερού είναι ρηχή, μπορεί να οδηγήσει στη ρύπανση των υπόγειων νερών".* Η ένωση 2 εμφανίζεται να είναι ο κύριος μεταβολίτης ανησυχίας (<http://www.pan-uk.org/pestnews/actives/asoxyststr.htm>).

Το azoxystrobin, είναι σταθερό στην υδρόλυση σε υδατικό περιβάλλον.

Ο χρόνος ημίσειας ζωής φωτοδιάσπασης=11 έως 17 ημέρες, σε υδατικό περιβάλλον.



Ο χρόνος ημίσειας ζωής φωτοδιάσπασης=11, σε επίγειο περιβάλλον.

Αναερόβιος και αερόβιος μεταβολισμός στο έδαφος: Έχει μέτρια παραμονή (χρόνος ημίσειας ζωής=72 έως 164 ημέρες) σε επίγειο περιβάλλον.

Το azoxystrobin έχει χαμηλή δέσμευση ($K_d=1.5$ σε 4 ml/g) στα χονδροειδή εδάφη (π.χ. πηλώδης άμμος και άμμος) και υψηλότερη δέσμευση ($K_d = 5$ έως 23 ml/g) στα λεπτόκοκκα εδάφη.

Σημαντικά προϊόντα διάσπασης του azoxystrobin είναι το R230310, R234886, R401553 και R402173. Το azoxystrobin και το R234886 ανιχνεύθηκαν μέχρι 371 ημέρες μετά από την εφαρμογή.

Η διάσπαση του azoxystrobin εμφανίζεται κυρίως εξαρτώμενη από τη φωτοδιάσπαση και δευτερευόντως εξαρτώμενη από τη μικροβιακή δραστηριότητα. Έχει μέτρια παραμονή σε εδάφη κάτω από κάποιες συνθήκες (απουσία φωτός) και προκαλεί ανησυχία για την διασκόρπιση των παραπροϊόντων, τα οποία μπορούν να κινηθούν στα υπόγεια και επιφανειακά νερά. Συμπληρωματικές μελέτες έδειξαν πως το azoxystrobin είναι πραγματικά ακίνητο και δεν έχει σχετικά μεγάλη παραμονή κάτω από πραγματικές συνθήκες χρήσης (EPA 1997).

Το K_{oc} του azoxystrobin, σε ένα έδαφος με ένα pH 5,5, κυμαίνεται από 520 έως 1600. Η ένωση 2 το σημαντικότερο προϊόν φωτοδιάσπασης, έχει K_{oc} : 28-490 στο έδαφος, με ένα pH 5,5, καθιστώντας το αρκετά κινητικό (<http://pmep.cce.cornell.edu/>).

Στα φυτά:-

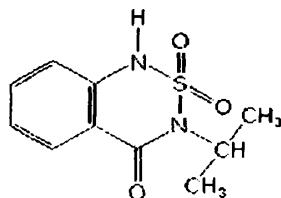
Στα ζώα και στους ανθρώπους: Το azoxystrobin είναι σχετικά μη τοξικό στους ανθρώπους (EPA 1997).





2.2. Bentazone

Ζιζανιοκτόνο



Κοινή ονομασία: Bentazone (BSI,ISO,JMAF) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

3-isopropyl-(1*H*)-benzo-2,1,3-thiadiazin-4-one 2,2-dioxide (IUPAC)

3-(1-methylethyl)-(1*H*)-2,1,3-benzothiadiazin-4(3*H*)-one 2,2-dioxide (CA)

3-isopropyl-2,1,3-benzothiadiazin-4-one 2,2-dioxide (Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: Bentazon (ANSI,WSSA, Καναδάς), bendioxide (Νότια Αφρική) (Royal Society of Chemistry, 1992). Η ονομασία “bendioxide” χρησιμοποιείται στη Νότια Αφρική και η ονομασία “bentazon” χρησιμοποιείται στον Καναδά και στις Η.Π.Α (<http://www.alanwood.net/pesticides/bentazone.html>).

Εμπορικές ονομασίες: Basagran (BASF), BAS 351H (BASF) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική οικογένεια: Benzothiadiazole (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Ζιζανιοκτόνο Thiadiazinol (Morgan D. P. 1982).

Μοριακός τύπος: C₁₀H₁₂N₂O₃S (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 240.28 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 25057-89-0 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο τήξεως: 137-139°C (279-282°F) (Royal Society of Chemistry, 1992),

(<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pKa: Λιγότερο από 0.01 mPa στους 20°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

pKa: 3,3 (Hogendoorn et al, 2001).

Σημείο ανάφλεξης: 100°C (WSSA Herbicide Handbook Committee, 1989).

Log Kow: 3,81 (Hunter et al., 1984).

2,5 (Woodard 1985).

2,34 (The Risk Assessment Information System- Toxicity & Chemical-Specific Factors Data Base Search Results)



Log Kow: -0,45 (Mouvet et al., 1997).

0,77 (Waugh and Padovan, 2004)

Log Koc: 3,40 (Hunter et al., 1984)

1,5 cm³/g (Mouvet et al., 1997).

1,6 (Waugh and Padovan, 2004).

Koc: 34 ml/g.

28 L/kg (Huber et al., 2000).

Σταθερότητα: Πολύ ανθεκτικό στην υδρόλυση και στα όξινα και αλκαλικά μέσα (Mouvet et al., 1997). Διασπάται με UV ακτινοβολία (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαβρωτικότητα: Μη-διαβρωτικό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C, 500 mg/l. Στην ακετόνη 1507, αιθανόλη 861, οξεικό αιθυλεστέρα 650, διαιθυλεθέρα 616, χλωροφόρμιο 180, βενζένιο 33, κυκλοεξάνιο 0.2 (όλοι σε g/kg στους 20°C) (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.yelori.com/products.shtml>).

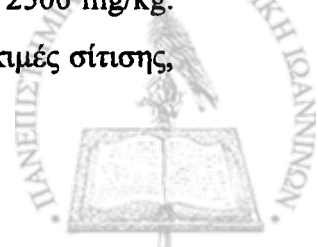
Στο νερό 570 mg/l (Mouvet et al., 1997).

Τρόπος δράσης: Εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο επαφής, που απορροφάται κυρίως από το φύλλωμα με ελάχιστη δυνατότητα διακίνησης και από τις ρίζες με δυνατότητα διακίνησης ακροπεταλικά στο ξύλωμα. Παρεμποδίζει τη φωτοσύνθεση (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις: Μεταφυτρωτικό που ελέγχει πολλά ετήσια πλατύφυλλα ζιζάνια στις καλλιέργειες με φασόλια, φυστίκια, γαλλικά φασόλια, σόγια, μπιζέλια, λινάρι, αραβόσιτο, τις αραχίδες, τη μέντα, τις πατάτες, τα δημητριακά, το ρύζι, και την τύρφη. Συχνά χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με άλλα ζιζανιοκτόνα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυτοτοξικότητα: Προβλήματα σε καλλιέργειες μπορούν να δημιουργηθούν αν εφαρμοστεί bentazone σε συνθήκες, όπως η ξηρασία ή ευρέως κυμαινόμενες θερμοκρασίες (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Το bentazone είναι μέτρια τοξικό με την κατάποση και ελαφρώς τοξικό από το δέρμα. Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD50 στους αρουραίους 1100, στα ποντίκια 400, στα κουνέλια 750, τις γάτες 500 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD50 για τους αρουραίους > 2500 mg/kg. Μέτρια ενοχλητικό στο δέρμα και τα μάτια (κουνέλια). Σε δύο ετών δοκιμές σίτισης,



το επίπεδο μη-επίδρασης για τον αρουραίο ήταν τα 350 mg/kg (Royal Society of Chemistry, 1992).

Η EPA, το 1985 ανέφερε πως απαιτούνται συνεχιζόμενες μελέτες για να καθοριστεί εάν το bentazone έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην αναπαραγωγή, επιδράσεις τερατογένεσης, μεταλλαξογένεσης και καρκινογένεσης γιατί όσα στοιχεία υπήρχαν κρίθηκαν είτε αμφισβητήσιμα, είτε άκυρα. Η κατανάλωση bentazone σε υψηλά επίπεδα, αρκετά παραπάνω από το όριο για την υγεία, της EPA (20 ppb) κατά τη διάρκεια μιας μακρόχρονης περιόδου έχει αποδειχθεί πως οδηγεί σε υπερβολική απώλεια βάρους και σε προβλήματα στον αδένα του προστάτη σε ζωϊκές μελέτες (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Τοξικότητα στα ψάρια: Το bentazone ταξινομείται από την EPA ως σχεδόν μη τοξικό στα θερμόαιμα και τα ψυχρόαιμα ψάρια. LC50 (96 ώρες) για το τεχνικό bentazone για την πολύχρωμη πέστροφα 190 mg/l, για ένα είδος ψαριού το «bluegill sunfish» 616 mg/l (Royal Society of Chemistry, 1992).

LC50 (96 ώρες) για το bentazone για την πολύχρωμη πέστροφα είναι 510 mg/l (βρέξιμη σκόνη). Για το τυποποιημένο bentazone (BAS 35107-h), (96-ώρες) το LC50 στο είδος ψαριού «bluegill sunfish» είναι 1.060 ppm, και στην πολύχρωμη πέστροφα είναι 636 ppm (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

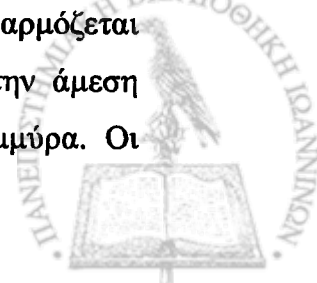
Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Ελαφρώς τοξικό στα πτηνά LD50 bentazon (BAS 3510H) είναι 2.000 mg/kg για τις αγριόπαπιες και 720 mg/kg για τα ιαπωνικά ορτύκια. Είναι μη τοξικό στις μέλισσες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Το bentazone δεν δεσμεύεται και δεν προσροφάται στα μόρια του εδάφους και είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό. Αυτό σημαίνει πως έχει ισχυρή δυνατότητα για ρύπανση των υπόγειων νερών. Το Bentazon ωστόσο διασπάται στα ανώτερα στρώματα του εδάφους από τα μόρια του ηλιακού φωτός. Η γρήγορη διάσπαση μειώνει τη ρύπανση των υπόγειων νερών.

Στο έδαφος, το bentazone υπόκειται σε φωτοδιάσπαση και βιοδιάσπαση. Υπό αερόβιες συνθήκες, ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι λιγότερο από 2 εβδομάδες. Η παραμονή στο έδαφος είναι <6 εβδομάδες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Το bentazone έχει δυνατότητα να ρυπάνει το επιφανειακό νερό εξαιτίας της κινητικότητάς του μέσω του νερού απορροής από τις καλλιέργειες που εφαρμόζεται και από το σχέδιο χρήσης του στο ρύζι, το οποίο περιλαμβάνει είτε την άμεση εφαρμογή στο νερό, είτε την εφαρμογή σε αγρούς πριν από την πλημμύρα. Οι



εμπορικές μορφές είναι εύκολα υδροδιαλυτές. Το bentazone έχει χρόνο ημίσειας ζωής λιγότερο από 24 ώρες στο νερό επειδή υποβάλλεται στη φωτοδιάσπαση (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Στα φυτά: Το bentazone απορροφάται από τα φύλλα φυτών αφού εφαρμοστεί ως φυλλώδης ψεκασμός. Ο βαθμός δυνατότητας διακίνησης εξαρτάται από τον τύπο των φυτών. Μεταβολίζεται γρήγορα στα ανεκτικά φυτά, δημιουργώντας συνενώσεις οι οποίες ενσωματώνονται στα τμήματα των φυτών (Royal Society of Chemistry, 1992). Η βροχή μέσα σε οκτώ ώρες από την εφαρμογή του bentazone θα μειώσει την αποτελεσματικότητά του. Η αποτελεσματικότητα του bentazone αυξάνεται με τη θερμοκρασία (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

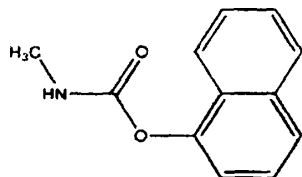
Στα ζώα: Ο μεταβολισμός του bentazone στα ζώα δεν γίνεται εντελώς κατανοητός. Απορροφάται γρήγορα και εκκρίνεται εύκολα, αμετάβλητο, στα ούρα. Περίπου 91% μιας δόσης 0,8 mg που χορηγήθηκε στους αρουραίους, εκκρίθηκε στα ούρα μέσα σε 24 ώρες από την λήψη, με λιγότερο από 1% στα περιττώματα. Φαίνεται, πως το bentazone όταν λαμβάνεται, απορροφάται εντελώς από το γαστρεντερικό τμήμα στην κυκλοφορία του αίματος. Το μη μεταβολισμένο μέρος, αποτελείται από τουλάχιστον έναν άλλο μεταβολίτη ή προϊόν διάσπασης (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).





2.3. Carbaryl

Εντομοκτόνο / Ρυθμιστής αύξησης



Κοινή ονομασία: Carbaryl (BSI, ISO, ANSI, ESA, BPC) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

1-naphthyl methylcarbamate (IUPAC)

1-naphthalenyl methylcarbamate (CA) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες:

NAC (JMAF), sevin (USSR), NMC (Royal Society of Chemistry, 1992).

Εμπορικές ονομασίες: UC 7744 (Union Carbide), Murvin (Dow), Patrin, Dicarbam (BASF), Ravyon (Makhteshim-Agan), Denapon, Arylam, Hexavin, Karbaspray, Septene, Tercyl, Tricarnam, Cekubaryl (Cequisa) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική οικογένεια: Καρβαμιδικό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Ακαρεοκτόνο, εντομοκτόνο, ρυθμιστής αύξησης (<http://www.alanwood.net/pesticides/carbaryl.html>).

Μοριακός τύπος: C₁₂H₁₁NO₂ (Royal Society of Chemistry, 1992),

Μοριακό βάρος: 201.23 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 63-25-2 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στερεό (ARS pesticide properties, 1995).

Σημείο τήξεως: 142°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pKa: Λιγότερο από 665 mPa στους 26°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Ειδική πυκνότητα: 1,232 στους 20°C

Log Kow: 1,59 (Waugh and Padovan, 2004, The Pesticide Manual 2000, Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).

Log Koc: 2,5 (Waugh and Padovan, 2004, Kamrin 1997).

Koc: 300 ml/g (Pesticide properties)



Σταθερότητα: Σταθερό κάτω από ουδέτερες και ασθενώς όξινες συνθήκες. Υδρολύεται στα αλκαλικά μέσα σε 1-ναφθόλη. Σταθερό στο φως και τη θερμότητα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 30°C, 120 mg/l. Εύκολα διαλυτή ουσία σε πολικούς οργανικούς διαλύτες. Στο διμεθυλοφορμαμίδιο 400-450, διμεθυλοσουλφοξείδιο 400-450, ακετόνη 200-300, κυκλοεξανόνη 200-250, ισοπροπανόλη 100, ξυλένιο 100 (όλοι σε g/kg στους 25°C) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τρόπος δράσης: Δρα σαν εντομοκτόνο επαφής και στομάχου, και έχει μικρές διασυστηματικές ιδιότητες. Ασθενώς αναστολέας χολινεστεράσης. Επίσης, δρα ως ρυθμιστής αύξησης φυτών (Royal Society of Chemistry, 1992).

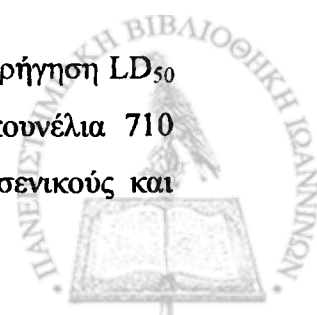
Χρήσεις: Ελέγχει τα λεπιδόπτερα, τα κολεόπτερα, και άλλα έντομα σε περισσότερες από 120 διαφορετικές καλλιέργειες, περιλαμβάνοντας τα λαχανικά, τα εσπεριδοειδή, μάγκο, μπανάνες, φράουλες, καρύδια, αμπέλια, ελιές, κολοκύθες, αραχίδες, σόγια, βαμβάκι, ρύζι, καπνός, δημητριακά, τεύτλο, αραβόσιτο, σόργο, πατάτες, κ.λπ. Ελέγχει τους γεωσκώληκες στην τύρφη. Χρησιμοποιείται ως ρυθμιστής αύξησης για τα μήλα. Επίσης χρησιμοποιείται ως ζωϊκό εκτοπαρασιτοκτόνο (Royal Society of Chemistry, 1992).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Στα πυρηνόκαρπα, μηλοειδή (καρπόκαψα, ανάρσια, ανθονόμος, φυλλοδέτες, υπονομευτές, ψύλλες, μύγα κερασιάς, τίγρης, αιματόψειρα), ακρόδρυα (καρπόκαψα, ρυγχίτης, ανθονόμος, αιματόψειρα, κοκκοειδή), ελιά (κοκκοειδή, πυρηνοτρήτης, ρυγχίτης), εσπεριδοειδή (κοκκοειδή, ανθοτρήτης, τζιτζικάκια), συκιά (κηροπλάστης), αμπέλι (ευδεμίδα, κοκκοειδή, φυλλοδέτες, θρίπες, ακρίδες, αγρότης), καπνό (πράσινο σκουλήκι, θρίπες, αγρότης), ζαχαρότευτλα (άλτης, θρίπες, αγρότης, ακρίδες), ρύζι (βλαστορύκτες, βρωμούσες, τζιτζικάκια, φυλλοφάγες προνύμφες), κηπευτικά (προνύμφες Λεπιδοπτέρων, βρωμούσες, θρίπες, ακρίδες) (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Δεν συνδυάζεται με αλκαλικά σκευάσματα (Δημόπουλος 1998).

Φυτοτοξικότητα: Μη φυτοτοξικό εάν χρησιμοποιείται όπως αναγράφεται. Υπό ορισμένες συνθήκες, μερικές ποικιλίες μήλου και αχλαδιού, μπορούν να τραυματιστούν (Royal Society of Chemistry, 1992).

Οξεία Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρσενικούς αρουραίους 850, θηλυκούς αρουραίους 500, κουνέλια 710 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρσενικούς και



θηλυκούς αρουραίους >7000 , κουνέλια >2000 mg/kg. Δεν παρουσιάζεται ενόχληση στο δέρμα και τα μάτια (κουνέλια). Οξεία τοξικότητα δια της εισπνοής LC_{50} για τους αρουραίους >206 , 1 mg/l. Σε δοκιμές σίτισης (2 ετών), η πρόσληψη από τους αρουραίους 200 mg/kg δεν έδειξε καμία επίδραση (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα ψάρια: LC_{50} (96 ώρες) για την πολύχρωμη πέστροφα 4,38, για ένα είδος ψαριού το «bluegill sunfish» 6,76 και το χρυσόψαρο 13,2 mg/l (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD_{50} για τις νεαρές αγριόπαπιες >2179 , νεαρούς φασιανούς >2000 , ιαπωνικά ορτύκια 2230, περιστέρια 1000-3000 mg/kg. Τοξική ουσία στις μέλισσες και τα ωφέλιμα έντομα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Έχει χαμηλή παραμονή στο έδαφος. Η διάσπασή του, στο έδαφος οφείλεται συνήθως στην ηλιακή ακτινοβολία και τη βακτηριακή δράση. Το carbaryl έχει χρόνο ημίσειας ζωής 7 έως 14 ημέρες στο αμμώδες έδαφος και 14 έως 28 ημέρες στο αργιλώδες έδαφος. Το carbaryl στο νερό έχει χρόνο ημίσειας ζωής, περίπου 10 ημέρες, σε ουδέτερο pH. Ο χρόνος ημίσειας ζωής ποικίλλει πολύ, ανάλογα με την οξύτητα του νερού (Baron 1991), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Στα φυτά: Η διάσπαση του carbaryl στα φυτά γίνεται μέσω της υδρόλυσης. Οι μεταβολίτες του carbaryl έχουν χαμηλότερη τοξικότητα στους ανθρώπους σε σχέση με το carbaryl. Η διάσπαση αυτής της ουσίας εξαρτάται έντονα από την οξύτητα και τη θερμοκρασία (Siebert and Eisenbrand, 1974), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

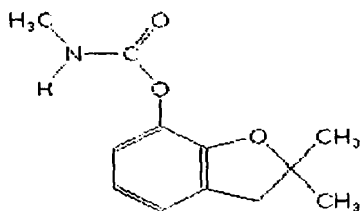
Στα ζώα: Στα θηλαστικά, το carbaryl δεν συσσωρεύεται στους ιστούς των σωμάτων, αλλά μεταβολίζεται γρήγορα σε μη τοξικές ουσίες, ιδιαίτερα σε 1-ναφθόλη. Αυτό, συνενωμένο με το γλυκουρονικό οξύ, αποβάλλεται κυρίως, στα ούρα και τα περιττώματα (Royal Society of Chemistry, 1992).





2.4. Carbofuran

Εντομοκτόνο/Ακαρεοκτόνο/Νηματοδοκτόνο



Κοινή ονομασία: Carbofuran (BSI, ISO, ANSI, ESA) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

2,3-dihydro-2,2-dimethylbenzofuran-7-yl methylxarbamate (IUPAC)

2,3-dihydro-2,2-dimethyl-7-benzofuranyl methylcarbamate (CA)

(Royal Society of Chemistry, 1992).

Εμπορικές ονομασίες: Furadan(FMC), FMC 10242 (FMC), Curaterr (Bayer), Yaltox (Bayer), Bay 70143(Bayer), Pillarfuran (Pillar), Kenofuran (KenoGard) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Carbodan, Carbosip, Chinofur, D 1221, ENT 27164, Furacarb, Pillarfuron, Rampart, Nex (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Χημική οικογένεια: Καρβαμιδικό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Νηματοδοκτόνο (Δημόπουλος 1998).

Εντομοκτόνο, ακαρεοκτόνο.

Μοριακός τύπος: C₁₂H₁₅NO₃ (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 221.25 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 1563-66-2 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Άσπρο κρυστάλλινο στερεό (Kidd and James, 1991).

Σημείο τήξεως: 153-154°C (καθαρό) (Kidd and James, 1991), 150-152°C (τεχνικό) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pKa: 2.7mPa στους 33°C (Kidd and James, 1991).

Ειδική πυκνότητα: 1.18 στους 20°C (Royal Society of Chemistry, 1992, Meister R.T.(ed) 1987).

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό και μη εύφλεκτο (Data sheet on pesticides No. 56).

Log Kow: 1,2304-1,4150 (Kidd and James, 1991).

1,52 (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).



Κοc: 22 (Wauchope et al., 1992).

Κοc: 28 (Albanis et al., 1998).

Σταθερότητα: Ασταθές σε αλκαλικά μέσα. Σταθερό σε όξινα και ουδέτερα μέσα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C, 700 mg/l. Στην ακετόνη 150, ακετονιτρίλιο 140, διχλωρομεθάνιο 120, κυκλοεξανόνη 90, βενζένιο 40, αιθανόλη 40, διμεθυλοσουλφοξείδιο 250, διμεθυλοφορμαμίδιο 270, N-μεθυλοπυρρολιδίνη 300 (όλοι σε g/kg στους 25°C). Μόλις διαλυτό σε ξυλένιο και πετρελαϊκό αιθέρα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στο νερό στους 20°C, 320 mg/l (Belmonte Vega et al., 2005).

Το carbofuran είναι ουσιαστικά αδιάλυτο στους συμβατικούς διαλύτες των γεωργικών σκευασμάτων (Data sheet on pesticides No. 56).

Τρόπος δράσης: Το carbofuran είναι ευρέως φάσματος, μη συσσωρευτικό καρβαμιδικό εντομοκτόνο. Διασυστηματικό εντομοκτόνο, ακαρεοκτόνο και νηματοδοκτόνο, με δράση επαφής και στομάχου. Αναστολέας χολινεστεράσης (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις: Το carbofuran ελέγχει αποτελεσματικά παράσιτα σε ένα ευρύ φάσμα δράσης που περιλαμβάνει νηματώδεις, κανθάρους, σκουλήκια, αφίδες, θρίπες και άλλα.

Σχήματα χρήσης carbofuran μπορεί να εφαρμοστούν στο τριφύλλι, το καλαμπόκι, τα φυτόκκια, την πιπεριά, τις φράουλες, τον καπνό, τις μπανάνες, το σόργο, τις πατάτες, τα βαμβακόδεντρα, το ζαχαρότευτλο, και το ρύζι. Στο ρύζι, εφαρμόζεται πριν από ή μετά από 21 ημέρες, μετά την άρδευση. Είναι συμβατό με άλλα μη-αλκαλικά φυτοφάρμακα και λιπάσματα.

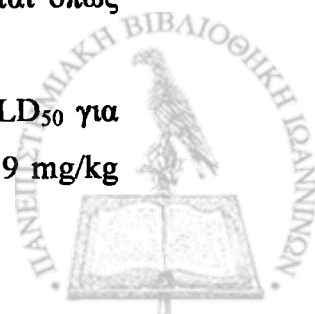
Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Πατάτα, καπνό, ζαχαρότευτλα, βαμβάκι, αραβόσιτο, κηπευτικά, καλλωπιστικά (έντομα εδάφους, αφίδες, θρίπες, νηματώδεις). (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Δεν συνδυάζεται με αλκαλικά σκευάσματα (Δημόπουλος 1998).

Δεν πρέπει να χρησιμοποιείται propanil μέσα σε 21 ημέρες από την εφαρμογή του carbofuran (http://www.dcchem.co.kr/english/product/p_detail/p_detail10.htm).

Φυτοτοξικότητα: Το carbofuran δεν είναι φυτοτοξικό όταν χρησιμοποιείται όπως αναγράφεται (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους είναι 8.2-14.1 mg/kg (στο καλαμποκέλαιο), στα σκυλιά 19 mg/kg



(σε σκόνη). Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τα κουνέλια 2550 mg/kg (σε βρέξιμη σκόνη) και 500 mg/kg στους αρουραίους (http://www.dcchem.co.kr/english/product/p_detail/p_detail10.htm). Σε δοκιμές σίτισης (2 ετών), η πρόσληψη από τους αρουραίους 25 mg/kg διατροφής και από τους σκύλους 20 mg/kg διατροφής, δεν έδειξαν επιδράσεις (Royal Society of Chemistry, 1992).

Το carbofuran είναι ιδιαίτερα τοξικό με την εισπνοή και την κατάποση και μετρίως τοξικό με την απορρόφηση από το δέρμα (Baron 1991). Θάνατος μπορεί να προκύψει σε υψηλές δόσεις από το αναπνευστικό σύστημα με έκθεση στο carbofuran (Baron 1991). LC₅₀ (4-ώρες) δια της εισπνοής του carbofuran είναι 0.043 έως 0.053 mg/L στα ινδικά χοιρίδια (Kidd and James, 1991), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

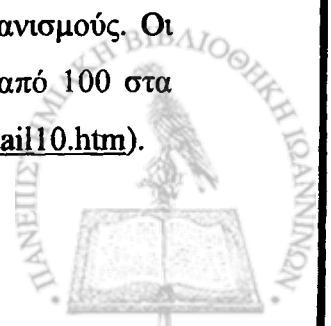
Χρόνια τοξικότητα: Η πρόσληψη από τους αρουραίους πολύ υψηλών δόσεων (5 mg/kg/day) για δύο έτη, προκάλεσαν μειώσεις του βάρους τους. Παρόμοιες δοκιμές με ποντίκια έδωσαν ίδια αποτελέσματα (Baron 1991).

Η παρατεταμένη ή επαναλαμβανόμενη έκθεση carbofuran μπορεί να προκαλέσει ίδια αποτελέσματα με την οξεία έκθεση (Baron 1991), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Το carbofuran δεν είχε οποιαδήποτε επίδραση στην αναπαραγωγή στους αρουραίους ή τα ποντίκια (Baron 1991). Οι μελέτες έδειξαν επίσης, πως είναι απίθανο να επιδράσει στην αναπαραγωγή στους ανθρώπους σε αναμενόμενα επίπεδα έκθεσης. Σε μελέτες που έγιναν σε αρουραίους, ποντίκια και κουνέλια, δεν φάνηκε κανένα αποτέλεσμα τερατογένεσης (Baron 1991). Επίσης, κανένα μεταλλαξογόνο αποτέλεσμα δεν έχει αναφερθεί σε ζώα και βακτηρίδια. Ακόμη στοιχεία από ζωϊκές μελέτες έδειξαν πως το carbofuran δεν είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο (Baron 1991), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Τοξικότητα στα ψάρια: Το carbofuran είναι ιδιαίτερα τοξικό σε πολλά ψάρια. LC₅₀ (96 ώρες) για την πολύχρωμη πέστροφα 0.28, για ένα είδος ψαριού το «bluegill sunfish» 0.24 mg/l. (Kidd and James, 1991). LC₅₀ (96 ώρες) για το χρυσόψαρο 2-4ppm (http://dcchem.co.kr/english/product/p_detail/p_detail10.htm).

Η ένωση έχει χαμηλή δυνατότητα συσσώρευσης στους υδρόβιους οργανισμούς. Οι τιμές βιοσυγκέντρωσης κυμαίνονται από 10 στα σαλιγκάρια σε πάνω από 100 στα ψάρια (Howard 1991), (http://dcchem.co.kr/english/product/p_detail/p_detail10.htm).



Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Το carbofuran είναι ιδιαίτερα τοξικό στα πουλιά. Ένας κόκκος είναι επαρκής για να σκοτώσει ένα μικρό πουλί. Θάνατοι πουλιών εμφανίστηκαν όταν τα πουλιά έλαβαν τους κόκκους carbofuran, οι οποίοι μοιάζουν με τους σπόρους σιταριού στο μέγεθος και τη μορφή, ή όταν τα έλαβαν τα αρπακτικά ή όταν τα θηλαστικά έφαγαν σβώλους carbofuran (U.S. Environmental Protection Agency, 1991). Κόκκινα γεράκια έχουν δηλητηριαστεί από τη στιγμή πρόσληψης του θηράματός τους, σε αγρούς εφαρμογής carbofuran (Smith 1992). Το LD₅₀ είναι 0.238 mg/kg στις πάπιες, 0.48 έως 0.51 mg/kg στις αγριόπαπιες, 12 mg/kg στους Βιργινιακούς κόλινους, και 4.15 mg/kg στο φασιανό (Smith 1992). Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τα κοτόπουλα 25-39 mg/kg (σε σκόνη) (Kidd and James, 1991). LC₅₀ (96-ώρες) στα Ιαπωνικά ορτύκια είναι 746 ppm (Hill and Camardes, 1986). LC₅₀ (10 ημέρες) για τους φασιανούς 960 mg/kg διατροφής (10% σε κοκκώδες σκεύασμα). Τοξική ουσία για τις μέλισσες εκτός από την κοκκώδη μορφή (Kidd and James, 1991, Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Ο χρόνος ημίσειας ζωής στο έδαφος είναι περίπου 30-60 ημέρες (Royal Society of Chemistry, 1992) ενώ από (Albanis et al., 1998) αναφέρεται περίπου στις 40 ημέρες.

Διάσπαση στο έδαφος και τα υπόγεια νερά: Το carbofuran είναι διαλυτό στο νερό και έχει μέτρια παραμονή στο έδαφος. Ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι 30 έως 120 ημέρες. Στο έδαφος, το carbofuran διασπάται με χημική υδρόλυση και με μικροβιακές διεργασίες. Η υδρόλυση εμφανίζεται γρηγορότερα σε αλκαλικά εδάφη (Howard 1991). Το carbofuran διασπάται με τις ακτίνες του ήλιου και έχει υψηλή δυνατότητα ρύπανσης των υπόγειων νερών (Howard 1991). Μικρά ποσά carbofuran έχουν ανιχνευθεί (1 έως 5 ppb) στα υδροφόρα στρώματα σε σταθμούς νερού, σε αμμώδη εδάφη στην Νέα Υόρκη και το Ουϊσκόνσιν (Howard 1991), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Η υδρόλυση ημίσειας ζωής του carbofuran στο νερό στους 25°C είναι 690, 8.2, και 1.0 εβδομάδες σε pH σε τιμές των 6.0, 7.0, και 8.0, αντίστοιχα. Το carbofuran δεν εξατμίζεται από το νερό, ούτε προσροφάται στο ίζημα (Howard 1991), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Διάσπαση στη βλάστηση: Ο χρόνος ημίσειας ζωής του carbofuran στις καλλιέργειες είναι περίπου 4 ημέρες όταν εφαρμόζεται στις ρίζες, και περισσότερο από 4 ημέρες

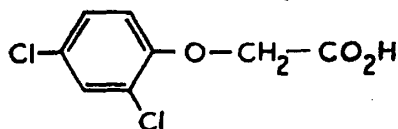


εάν εφαρμόζεται στα φύλλα (U.S. National Library of Medicine, 1995), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Μοίρα στους ανθρώπους και τα ζώα: Το carbofuran απορροφάται κακώς μέσω του δέρματος (Gosselin et al, 1984). Στις αγελάδες, μετά από στοματική χορήγηση, το carbofuran μεταβολίζεται στο συκώτι και 94% από τους μεταβολίτες εκκρίνεται στα ούρα. Η οξείδωση εμφανίζεται σε C-3 μέσω της υδροξυλίωσης και του σχηματισμού κετονών. Υπάρχει υδροξυλίωση της N-ομάδας και υδρόλυση του δεσμού εστέρα. 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-3-keto-7-hydroxybenzofuran θα εκκριθεί στο γάλα της μητέρας. Δεν συσσωρεύεται στον ιστό (Ivie and Dorough 1968, Baron 1991, Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Την 1η Σεπτεμβρίου 1994, η EPA απαγόρευσε την κοκκώδη μορφή του. Και αυτό για να προστατεύσει τα πουλιά και τα θηλαστικά γιατί οι κόκκοι του carbofuran έμοιαζαν με τους σπόρους του σιταριού. Πριν το 1991, 80% της συνολικής χρήσης carbofuran ήταν στην κοκκώδη μορφή. Δεν υπάρχει καμία απαγόρευση στην υγρή μορφή carbofuran. Η υγρή μορφή carbofuran είναι ταξινομημένη ως φυτοφάρμακο περιορισμένης χρήσης (RUP) λόγω της οξείας τοξικότητας με τη στοματική χορήγηση και της τοξικότητας δια της εισπνοής στους ανθρώπους. Η κοκκώδης μορφή είναι επίσης ταξινομημένη ως φυτοφάρμακο περιορισμένης χρήσης (RUP), αλλά για έναν διαφορετικό λόγο εξαιτίας της τοξικότητά της, στα πουλιά (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).



**2.5. 2,4-D****Ζιζανιοκτόνο**

Κοινή ονομασία: 2,4-D (BSI, ISO, WSSA) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες: (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid (IUPAC, CA) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: 2,4-PA (JMAF) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Εμπορικές ονομασίες: Hedonal (Bayer), U 46 D (BASF), Spritz-Hormin (Bitterfeld), Fernimine (ICI), Fernoxone (ICI), Agroxone (ICI), Desormone (Rhone-Poulenc), Netagron (Rhone-Poulenc), Planotox (May & Baker), Dacamine (SDS Biotech), Emulsamine (Union Carbide), Weedone (Union Carbide), Weedar (Union Carbide), Weed-B-Gon (Chevron), Weed-Rhap (Vertac) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Green-Up, Green Cross Feedex, Parkwood, Super Green, Yard Pro και Scotts Turf Builder (2,4D Fact sheets).

Weedtrine-II, Aqua-Kleen, Barrage, Plantgard, Lawn-Keep και Malerbane (Extension Toxicology Network).

Χημική οικογένεια: Φαινόξυ-οξέο (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Ζιζανιοκτόνο, Ορμονικό (Δημόπουλος 1998).

Μοριακός τύπος: $C_8H_6Cl_2O_3$ (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 221.04 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 94-75-7 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα (οξέα και άλατα) άχρωμο υγρό (εστέρας ισοπροπυλίου) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο τήξεως: 140.5°C (οξύ), 179-180°C (αμμωνιακό άλας), 85-87°C (διμεθυλαμμωνιακό άλας), 157-159°C (μεθυλαμμωνιακό άλας), 145-147°C (άλας αιθανολαμίνης), 142-144°C (άλας τριαιθανολαμίνης) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: 130°C στα 1 mm Hg (εστέρας ισοπροπυλίου) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τάση ατμών, pKa: 53Pa στους 160°C (οξύ), 1.4 Pa στους 25°C (εστέρας ισοπροπυλίου).

pKa: 2,6 (Hogendoorn et al., 2001).



pKa: 2,97 (Kah and Brown, 2007).

Ειδική πυκνότητα: 1.565 στους 30°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Log Kow: 2,81 (Extension Toxicology Network), (<http://www.inchem.org/>).

Log Koc: 1,3 (Waugh and Padovan, 2004) για το 2, 4-D-(άλας διμεθυλαμίνης)

Koc : 5-212 ml/g (Kah and Brown, 2007).

Koc : 38 L/kg (Huber et al., 2000).

Σταθερότητα: 2,4-D είναι ένα ισχυρό οξύ, και έχει τη μορφή υδατοδιαλυτών αλάτων με αλκαλομέταλλα και αμίνες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαβρωτικότητα: Το οξύ είναι διαβρωτικό στα μέταλλα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C, 620 mg/l. Στην αιθανόλη 1250, οξεικό αιθυλεστέρα 243, κανονικό επτάνιο 1.1, τολουόλιο 6.7, ξυλένιο 5.8 (όλοι σε g/kg στους 20°C).

Αδιάλυτο στον πετρελαϊκό αιθέρα.

Άλας νατρίου: Στο νερό στους 20°C, 45 g/l.

Άλας τριαιθανολαμίνης: Στο νερό στους 30°C, 4.4 kg/l.

Διμεθυλαμμωνιακό άλας: Στο νερό στους 20°C, 3 kg/l.

Διαλυτή ουσία στις αλκοόλες και την ακετόνη. Αδιάλυτη ουσία στην κιροζίνη.

Εστέρας ισοπροπυλίου: Σχεδόν αδιάλυτος στο νερό. Διαλυτή ουσία στις αλκοόλες και τα περισσότερα έλαια (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τρόπος δράσης: Εκλεκτικό διασυστημικό ζιζανιοκτόνο. Τα άλατα απορροφώνται εύκολα από τις ρίζες, ενώ οι εστέρες απορροφώνται εύκολα από το φύλλωμα.

Η δυνατότητα διακίνησης εμφανίζεται με τη συσσώρευση κυρίως στις μεριστωματικές περιοχές των βλαστών και των ριζών. Δρα ως αναστολέας αύξησης (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις: Ελέγχει μεταφυτρωτικά τα ετήσια και αιωνόβια, ευρέως με φύλλα ζιζάνια, τα δημητριακά (σιτάρι), τον αραβόσιτο, το σόργο, τις λιβαδικές εκτάσεις, την τύρφη, τις καλλιέργειες χλόης, πυρηνόκαρπα και σαρκώδη φρούτα, οπωρώνες, σπαράγγι, ζαχαρότευτλο, ρύζι, βοσκότοπους αλλά και περιοχές που δεν έχουν καλλιεργηθεί (περιοχές δίπλα στο νερό) (Royal Society of Chemistry, 1992) όπως πάρκα, γκολφ (2,4D Fact sheets).

Ελέγχει τα πλατύφυλλα υδρόβια ζιζάνια (Royal Society of Chemistry, 1992). Το 2,4-D, ένα μέλος της οικογένειας χλωροφαίνοξυ-οξέων των ζιζανιοκτόνων, ήταν το πρώτο επιτυχές εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο που αναπτύχθηκε. Εισήχθη το 1946 και



έγινε γρήγορα ευρύτατα το πιο χρησιμοποιημένο ζιζανιοκτόνο στον κόσμο. Είναι ένα εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο που ελέγχει τα ζιζάνια σε μια σοδειά χωρίς να την καταστρέψει (<http://www.24d.org/Search.htm>). Το 2,4-D είναι μέχρι σήμερα το τρίτο περισσότερο ευρέως χρησιμοποιούμενο ζιζανιοκτόνο στις Ηνωμένες Πολιτείες και τον Καναδά, και ευρύτατα χρησιμοποιούμενο παγκοσμίως. Στον Καναδά περίπου >200⁴ καταχωρημένα προϊόντα περιέχουν 2,4-D, αν και η μεγάλη πλειοψηφία χρησιμοποιεί ένα μίγμα από αυτά (2,4D Fact sheets).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Αραβόσιτος, χειμερινά σιτηρά, αχλαδιά, μηλιά, μη γεωργικές εκτάσεις.

Καταπολεμούμενα: Αγριόβικος, αγριομάρουλο, αγριομελιτζάνα, αγριοπαμπακιά, άγριο σινάπι, αλμυρίδι, ασπράγκαθο, βλήτα, ζωχός, θλάσι, καφέλλα, κίρσιο, λάπαθα, λουβουδιά, τσουκνίδα, παπαρούνα, περιπλοκάδα, ρανούγκουλος, ραπανίδα, τατούλα, τριβόλι.

Ανθεκτικά: Αγριομαργαρίτα, αναγαλλίδα, ανθέμιδα, αγριοπανσές, αναρριχώμενο πολύγωνο, βερόνικα, δωδεκάνθι, καπνόχορτο, κολλητσίδα, λαπάτσα, λιθόσπαρμο, μαρτιάκος, γαλατσίδα, κολλητσίδα, μυρώνι, νεροπιπεριά, πολυκόμπι, στελλάρια, σπεργούλα, στύφνος, χαμομήλι και όλα τα αγρωστώδη (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Η συμβατότητα εξαρτάται από την κάθε τυποποίηση (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυτοτοξικότητα: Φυτοτοξικό στις περισσότερες πλατύφυλλες καλλιέργειες, ειδικά στο βαμβάκι, τα αμπέλια, τις ντομάτες, τα καλλωπιστικά, τα οπωροφόρα δέντρα, τους σπόρους ελαιοκράμβης και το τεύτλο (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους 375 mg/kg (άλας νατρίου, 666-805 mg/kg, εστέρας ισοπροπυλίου, 700 mg/kg). Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τα κουνέλια >1600 mg/kg. Ήπιο ερεθιστικό του δέρματος, αυστηρό ερεθιστικό των ματιών (στα κουνέλια). Σε (2 ετών) δοκιμές σίτισης, η λήψη από τους αρουραίους 1250 mg/kg διατροφής, και η λήψη από τους σκύλους 500 mg/kg διατροφής δεν έδειξε κανέναν νοσηρό αποτέλεσμα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα ψάρια: Μερικά σκευάσματα (π.χ. εστέρες) είναι τοξικά στα ψάρια ενώ αλλά δεν είναι. LC₅₀ (48 ώρες) για την πολύχρωμη πέστροφα 1.1 mg/l (οξέα), LC₅₀ (96ώρες) για την πολύχρωμη πέστροφα 100 mg/l (διμεθυλαμμωνιακό άλας) (Royal Society of Chemistry, 1992).



Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τις άγριες πάπιες >1000 (>2025 για το άλας νατρίου). Για τα ιαπωνικά ορτύκια 668, περιστέρια 668, φασιανούς 472 mg/kg. Μη τοξικό στις μέλισσες (Royal Society of Chemistry, 1992).

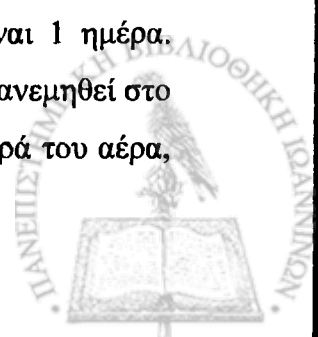
Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Στο έδαφος, η μικροβιακή διάσπαση περιλαμβάνει την υδροξυλίωση, την αποκαρβοξυλίωση, το διαχωρισμό της όξινης πλευρικής αλυσίδας και το σχηματισμό δακτυλίου. Η διάρκεια της υπολειμματικής δραστηριότητας στο έδαφος είναι περίπου 6 εβδομάδες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Προϊόντα διάσπασης: 2,4-dichlorophenol (2,4DCP). Το 2,4DCP είναι μια τοξική χημική ουσία με ένα χρόνο ημίσειας ζωής 15,3 ημερών. Το 2,4D υπάρχει ως ελεύθερο οξύ, άλατα (DEA & DMA) και εστέρες (2-EHE & BEE), που χρησιμοποιούνται είτε χωριστά είτε συνδυασμένα. Οι πολυάριθμες μελέτες επιβεβαιώνουν ότι το ελεύθερο οξύ, και τα παράγωγα ιδιαίτερα αλάτων και εστέρων είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα για τους ανθρώπους και το περιβάλλον (2,4D Fact sheets). Η παρουσία ή η συσσώρευση υπολειμμάτων του 2,4D είναι περιστασιακά δυνατή, κυρίως υπό ξηρές ή κρύες συνθήκες στις οποίες υπάρχει ελάχιστη βιολογική δραστηριότητα.

Στο παρελθόν, το 2,4D έχει ανιχνευθεί στον Καναδά σε υπόγεια νερά. Όταν το 2,4D βρεθεί στο νερό θα βιοδιασπαστεί σε ένα ποσοστό, εξαρτώμενο από διάφορους παράγοντες όπως του επιπέδου της παρουσίας θρεπτικών ουσιών, της θερμοκρασίας, του διαθέσιμου οξυγόνου, και εάν στο νερό υπάρχει ή όχι προηγούμενη ρύπανση από το 2,4D ή από άλλα φαίνοξυ-οξικά οξέα. Ένας χαρακτηριστικός χρόνος ημίσειας ζωής του είναι 10 έως > 50 ημέρες, με μεγαλύτερο χρόνο ημίσειας ζωής σε δεξαμενές και λίμνες, εάν υψηλή συγκέντρωση 2,4D είναι ήδη παρούσα. Η παρουσία του 2,4D, σε υδρόβια συστήματα μπορεί να εμφανιστεί και η συσσώρευσή του στα κατώτατα ιζήματα μπορεί να είναι προβληματική. Η ύπαρξη DMA είναι γνωστή με έναν χρόνο ημίσειας ζωής > 1 στα ιζήματα (2,4D Fact sheets).

Η αρχική πηγή του 2,4D στον αέρα είναι από τις εφαρμογές με ψεκασμό. Ο ψεκασμός μεταφέρει το 2,4D μέχρι και μερικά χιλιόμετρα. Αν το 2,4D υποστεί φωτοοξειδωση στον αέρα, ο κατ' εκτίμηση χρόνος ημίσειας ζωής είναι 1 ημέρα. Επομένως, όταν το 2,4D εφαρμοστεί σε μια περιοχή στόχου μπορεί να διανεμηθεί στο γενικότερο περιβάλλον, μέσα σε μερικές ώρες ή ημέρες, από τη μεταφορά του αέρα,



του νερού και του εδάφους, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια των περιόδων με βροχή, υψηλούς ανέμους ή υψηλής θερμοκρασίας (2,4D Fact sheets).

Στα φυτά: Στα φυτά, ο μεταβολισμός περιλαμβάνει την υδροξυλίωση, την αποκαρβοξυλίωση, τον διαχωρισμό της όξινης πλευρικής αλυσίδας και του σχηματισμού δακτυλίου (Royal Society of Chemisty, 1992).

Στους ανθρώπους και τα ζώα: Στους αρουραίους, μετά από την στοματική εφαρμογή, η αποδόμηση είναι γρήγορη, και κυρίως ως αμετάβλητη ουσία. Η μέγιστη συγκέντρωση στα όργανα επιτυγχάνεται μετά από περίπου 12 ώρες (Royal Society of Chemisty, 1992).

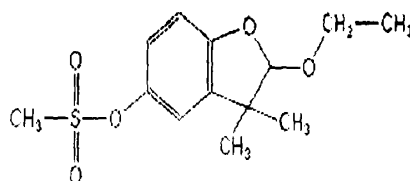
Η Διεθνής Υπηρεσία αντικαρκινικού αγώνα (IARC) ταξινομήσε το 2,4D ως κατηγορία 2B καρκινογόνος ουσία- ενδεχομένως καρκινογόνο στους ανθρώπους. Πρόσφατα, η Ε.Ρ.Α. ανέφερε πως τα παιδιά είναι περισσότερο ευαίσθητα και πως η έκθεση στο 2,4D κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης έχει πολλαπλάσιες επιδράσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα και συνδέεται με σπάνιους όγκους εγκεφάλου παιδικής ηλικίας αποκαλούμενους Αστροκύτωμα. Επίσης, το 2,4D είναι πιθανώς μια ορμόνη / ενδοκρινικός διαταράκτης. Το 2,4D έχει συνδεθεί με δυσκολίες στη σύλληψη και φέρουσες δυσαναλογίες στα παιδιά καθώς επίσης, και γένους και ατέλειες γέννησης. Οι σκελετικές ατέλειες αυξάνονται από την έκθεση στα παράγωγα του 2,4D. Μετά την έκθεση σε 2,4D, οι θηλάζουσες μητέρες μπορούν εν αγνοία τους να μεταφέρουν το 2,4D στο νήπιό τους, το οποίο έχει αναφερθεί να έχει έναν χρόνο ημίσειας ζωής μέχρι 6 ημερών (2,4D Fact sheets).

Το 2,4D απορροφάται εύκολα μέσω του δέρματος και των πνευμόνων και με στοματική χορήγηση, σχεδόν εντελώς εκκρίνεται μέσω των ούρων. Περαιτέρω μελέτες, δείχνουν ότι το 2,4D είναι παρόν στο αίμα και στο σπέρμα. Ο χρόνος ημίσειας ζωής αυτής της ένωσης στους οργανισμούς είναι πιθανόν μεταξύ 10-20 ώρες (2,4D Fact sheets).





2.6. Ethofumesate



Ζιζανιοκτόνο

Κοινή ονομασία: Ethofumesate (BSI, ISO, ANSI, WSSA) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

(±) -2-ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethylbenzofuran-5-yl methanesulphonate (IUPAC)

(±) -2-ethoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl methanesulfonate (CA)

(<http://www.alanwood.net/pesticides/ethofumesate.html>), (Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: Nortron (Schering, NOR-AM), Tramet (Schering), Prograss (NOR-AM), NC 8438 (Schering) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Εμπορικές ονομασίες: -

Χημική οικογένεια: Benzofuran (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Ζιζανιοκτόνο

Μοριακός τύπος: C₁₃H₁₈O₅S (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 286.3 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 26225-79-6 (<http://www.alanwood.net/pesticides/ethofumesate.html>), (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Άχρωμα, άοσμα κρύσταλλα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο τήξεως: 70-72°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pKa: 0.086mPa στους 25°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Log Kow: 2,70 (Jimenez et al., 1996, Carabias Martinez et al., 2003).

Koc: 340 ml/g

131 L/kg (Huber et al., 2000).

Σταθερότητα: Σταθερό στην υδρόλυση στο νερό σε pH 7. Υδρολύεται από τα οξέα και τα αλκάλια (50% της υδρόλυσης εμφανίζεται σε 30 ημέρες σε pH 1, και σε 10 ημέρες σε pH 13) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C, 110 mg/l. Στο χλωροφόρμιο 400, διοξάνιο 400, βενζένιο 400, ακετόνη 400, αιθανόλη 100, εξάνιο 4 (όλοι σε g/kg στους 25°C) (Royal Society of Chemistry, 1992).



Στο νερό 50 mg/l (Carabias Martinez et al., 2003).

Τρόπος δράσης: Εκλεκτικό διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο, που απορροφάται από τους βλαστούς ανάπτυξης (χλόες) και τις ρίζες (πλατύφυλλα φυτά), με δυνατότητα διακίνησης στο φύλλωμα. Δεν απορροφάται εύκολα από τα φύλλα όταν το φυτό δημιουργήσει μια ώριμη επιδερμίδα. Εμποδίζει την αύξηση των μεριστωματικών κυττάρων, επιβραδύνει την κυτταρική διαίρεση, και περιορίζει το σχηματισμό κέρινης επιδερμίδας (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις: Ελέγχει προ και μεταφυτρωτικά τις ετήσιες χλόες και τα πλατύφυλλα ζιζάνια στο ζαχαρότευτλο, το τεύτλο χορτονομής, τα παντζάρια, το μάραθο, τις φράουλες, την τύρφη, και τις λιβαδικές εκτάσεις (Royal Society of Chemistry, 1992).

Περιορισμοί: Συμβατό σύστημα με άλλα ζιζανιοκτόνα.

Φυτοτοξικότητα: Οι καλλιέργειες των τεύτλων, οι φράουλες, οι ηλιάνθοι, ο καπνός, και οι αιώνιες χλόες είναι ανεκτικά. Τα κρεμμύδια, τα μπιζέλια, τα φασόλια, τα καρότα, και το βαμβάκι είναι ανεκτικά ως ένα ορισμένο βαθμό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους >6400, ποντίκια >1600, κουνέλια >1000 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους >1440 mg/kg. Ήπιο ερεθιστικό του δέρματος και των ματιών. Στις (2 ετών) δοκιμές σίτισης, το επίπεδο μη-επίδρασης για τους αρουραίους ήταν >1000 mg/kg διατροφής (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα ψάρια: LC₅₀ (96 ώρες) για την πολύχρωμη πέστροφα >180 και για ένα είδος ψαριού το “bluegill sunfish” >320 mg/l (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τις αγριόπαπιες >3550, για τους Βιργινιακούς κόλινους >8750 mg/kg. LC₅₀ (5 ημέρες) διατροφή για τις αγριόπαπιες και τους Βιργινιακούς κόλινους > 10.000 mg/kg. Μη τοξικό στις μέλισσες (Royal Society of Chemistry, 1992).

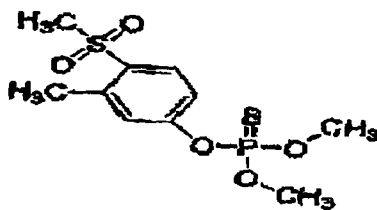
Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Το ethofumesate βιοδιασπάται στο έδαφος. Ο χρόνος ημίσειας ζωής κυμαίνεται από <5 εβδομάδες υπό υγρές και θερμές συνθήκες, έως >14 εβδομάδες υπό ξηρές και κρύες συνθήκες. (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στα φυτά: Στα φυτά, το ethofumesate μεταβολίζεται σε 2-υδροξύ και 2-οξο παράγωγα, μεθανοσουλφονικό οξύ, και διοξειδίο του άνθρακα. (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στα ζώα: -



**2.7. Fenthion sulfone****Εντομοκτόνο**

Κοινή ονομασία: Fenthion sulfone

(<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/RIEDEL/46023>)

Χημικές ονομασίες: Phosphorothioic acid, *O,O*-dimethyl *O*-(3-methyl-4-(methylsulfonyl) phenyl) ester (9Cl), Phosphorothioic acid, *O,O*-dimethyl *O*-(4-(methylsulfonyl)-*m*-tolyl) ester (Αμβράζη 2007).

Άλλες ονομασίες: Fenthione sulfone, *O,O*-Dimethyl *O*-((4-methylthio)-*m*-tolyl) phosphorothioate sulfone, *O,O*-Dimethyl *O*-(4-(methylsulfonyl)-*m*-tolyl) phosphorothioate (Αμβράζη 2007).

Εμπορικές ονομασίες: -

Χημική οικογένεια: -

Χημική κατηγορία: Οργανοφωσφορικό (Αμβράζη 2007).

Μοριακός τύπος: C₁₀H₁₅O₅PS₂

(<http://www.alanwood.net/pesticides/fenthionsulfone.html>).

Μοριακό βάρος: 310.33 (<http://www.alanwood.net/pesticides/fenthion sulfone.html>).

Αριθμός CAS: 3761-42-0

(<http://www.alanwood.net/pesticides/fenthion sulfone.html>).

Φυσική μορφή: -

Σημείο τήξεως: -

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pK_a: -

Log K_{ow}: 2,17 (Αμβράζη 2007).

Log K_{oc}: -

Σταθερότητα: -

Διαλυτότητα: -

Τρόπος δράσης: Παρεμποδίζει τη δράση της χολινστεράσης

Χρήσεις: -

Περιορισμοί: -

Φυτοτοξικότητα: -



Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία με ενδοκρανιακή χορήγηση LD₅₀ στο ποντίκι 25 mg/kg, με στοματική χορήγηση LD₅₀ στο ποντίκι 210 mg/kg, με ενδοπεριτοναϊκή χορήγηση LD₅₀ στους αρουραίους 250 mg/kg, με στοματική χορήγηση LD₅₀ στους αρουραίους 125 mg/kg, με δερματική χορήγηση LDLo στους αρουραίους 1600 mg/kg (Αμβράζη 2007), (<http://www.inchem.org/>).

Τοξικότητα στα ψάρια: -

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: -

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: -

Στα φυτά: -

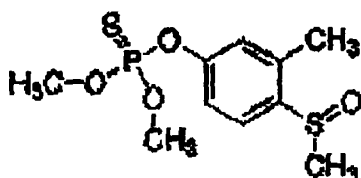
Στα ζώα: -





2.8. Fenthion Sulfoxide

Εντομοκτόνο



Κοινή ονομασία: Fenthion Sulfoxide

Χημικές ονομασίες: Phosphorothioic acid, *O,O*-dimethyl *O*-(3-methyl-4-(methylsulfinyl) phenyl) ester (9Cl), Phosphorothioic acid, *O,O*-dimethyl *O*-(4-(methylsulfinyl)-*m*-tolyl) ester (Αμβράζη 2007).

Άλλες ονομασίες: BRN 2136026, Fensulfoxide, ehtion sulfoxide, Mesulfenos, *O,O*-Dimethyl *O*-((4-methylthio)-*m*-tolyl) phosphorothioate sulfoxide, *O,O*-Dimethyl *O*-(4-(methylsulfinyl)-*m*-tolyl) phosphorothioate (Αμβράζη 2007).

Εμπορικές ονομασίες: -

Χημική οικογένεια: -

Χημική κατηγορία: Οργανοφωσφορικό (Αμβράζη 2007),

(www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/RIEDEL/36861).

Μοριακός τύπος: C₁₀H₁₅O₄PS₂ (Αμβράζη 2007).

Μοριακό βάρος: -

Αριθμός CAS: 3761-41-9 (NAWQA 2000-01),

(www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/RIEDEL/36861).

Φυσική μορφή:-

Σημείο τήξεως: -

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pK_a: 5,51 x 10⁻⁶ mm Hg (Αμβράζη 2007).

Log K_{ow}: 1,92 (Αμβράζη 2007).

Henry's Law Constant: 8,65 x 10⁻¹¹ atm·m³/ mole στους 25°C (Αμβράζη 2007).

Log K_{oc}: -

Σταθερότητα: -

Διαλυτότητα: Στο νερό 3,72 mg/l στους 25°C (Αμβράζη 2007).

Τρόπος δράσης: Παρεμποδίζει τη δράση της χολινιστεράσης.

Χρήσεις: -

Περιορισμοί:-

Φυτοτοξικότητα: -



Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με ενδοκρανιακή χορήγηση LD₅₀ στο ποντίκι 5 mg/kg, οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ στο ποντίκι 220 mg/kg, οξεία τοξικότητα με ενδοπεριτοναϊκή χορήγηση LD₅₀ στους αρουραίους 250 mg/kg, οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση στους LD₅₀ αρουραίους 125 mg/kg, οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LDLo στους αρουραίους 3000 mg/kg. (Αμβράζη 2007), (<http://www.inchem.org/>).

Τοξικότητα στα ψάρια: -

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: -

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: -

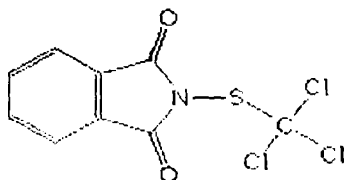
Στα φυτά: -

Στα ζώα: -





2.9. Folpet



Μυκητοκτόνο

Κοινή ονομασία: Folpet (BSI, draft ISO, ANSI, JMAF) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

N-(trichloromethylthio) phthalimide

ή

N-(trichloromethanesulfenyl) phthalimide (IUPAC)

2-[(trichloromethyl) thio]-1*H*-isoindole-1,3(2*H*)-dione(CA) (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.alanwood.net/pesticides/folpet.html>).

Άλλες ονομασίες: Folpet (Γαλλία) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Εμπορικές ονομασίες:

Phaltan (Chevron), Fungitrol (Chevron), Folpan (Makhteshim-Agan), Vinicoll, Thiophal (Royal Society of Chemistry, 1992).

Cosan T, Faltan, Folnit, Folpel, Ftalan, Fungitrol 11, Intercide TMP, Orthoraltan 50, Orthophaltan, Phthaltan, Sanfol, Spolacid, Trifol, Folpex (Royal Society of Chemistry, 1983, Thomson 1990, U.S. Environmental Protection Agency, 1987).

Χημική οικογένεια: Φθαλιμίδιο (Δημόπουλος, 1998), (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Προστατευτικό μυκητοκτόνο φυλλώματος (Thomson 1990).

Μοριακός τύπος: C₉H₄Cl₃NO₂S (<http://www.alanwood.net/pesticides/folpet.html>), (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 296.56 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 133-07-3 (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.alanwood.net/pesticides/folpet.html>).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα (τεχνικό 90-95%: κίτρινη σκόνη)(Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο τήξεως: 177°C (με την διάσπαση) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pKa: Λιγότερο από 1.3 mPa στους 20°C(Royal Society of Chemistry, 1992).



Log Kow: 2,85 (Toxicity & Chemical-Specific Factors Data Base Search Results, Bermudez-Couso et al., 2007).

3,11 (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).

Koc: 304 (Bermudez-Couso et al., 2007).

Σταθερότητα: Σταθερό σε ξηρές συνθήκες. Υδρολύεται αργά από την υγρασία σε θερμοκρασία δωματίου. Υδρολύεται γρήγορα σε συγκεντρωμένα αλκάλια, και σε υψηλές θερμοκρασίες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαβρωτικότητα: Δεν είναι διαβρωτικό (αλλά τα προϊόντα υδρόλυσης είναι διαβρωτικά) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Σχεδόν αδιάλυτο στο νερό (περίπου 1 mg/l σε θερμοκρασία δωματίου). Ελαφρώς διαλυτό σε οργανικούς διαλύτες. Στο χλωροφόρμιο 87, το βενζένιο 22, την ισοπροπανόλη 12.5 (όλοι σε g/l στους 20°C) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τρόπος δράσης: Φυλλώδεις μυκητοκτόνο με προστατευτική δράση (Royal Society of Chemistry, 1992). Ο τρόπος δράσης του, είναι πως εμποδίζει την κανονική κυτταροδιαίρεση ενός ευρέως φάσματος μικροοργανισμών (Royal Society of Chemistry, 1983).

Χρήσεις: Έλεγχος διάφορων ασθενειών όπως Gloesporium rots, Botrytis, Alternaria, Pythium, και Rhizoctonia spp. σε πυρηνόκαρπα, σε σαρκώδη φρούτα, εσπεριδοειδή, αμπέλια, ελιές, λυκίσκους, πατάτες, μαρούλι, κολοκύθες, κρεμμύδια, πράσα, σέλινο, ντομάτες και καλλωπιστικά (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρησιμοποιείται για να ελέγξει σημάδια στα φύλλα κερασιάς, το ωίδιο, μαύρες κηλίδες, και την κρούστα στα μήλα. Χρησιμοποιείται στα μούρα, τα λουλούδια, τα καλλωπιστικά, τα φρούτα και τα λαχανικά, για το σπόρο και τα φυτά. Επίσης χρησιμοποιείται ως μυκητοκτόνο στα χρώματα και τα πλαστικά, και για την επεξεργασία εσωτερικών και εξωτερικών δομικών επιφανειών σε κτίρια (Royal Society of Chemistry, 1983).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Αμπέλι (περονόσπορος, τεφρά σήψη, φώμοψη), κηπευτικά (περονόσπορος, αλτερναρίωση, σεπτορίωση, τεφρά σήψη), μηλοειδή (φουζικλάδιο), καλλωπιστικά (αλτερναρίωση) (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Συμβατό σύστημα με τα περισσότερα φυτοφάρμακα, αλλά μη συμβατό με τα έντονα αλκαλικά μέσα (Royal Society of Chemistry, 1992, Royal Society of Chemistry, 1983).



Φυτοτοξικότητα: Δεν είναι φυτοτοξικό, εκτός από τα γλυκά κεράσια και την ποικιλία D'Anjou στα αχλάδια. Το μαύρισμα των μήλων είναι δυνατόν, στις ευαίσθητες ποικιλίες μήλων εάν εφαρμοστεί νωρίς στην καλλιέργεια (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους >10.000 mg/kg. Η οξεία τοξικότητα για τα ποντίκια είναι 2.440 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τα κουνέλια >22.600 mg/kg. Είναι ενοχλητικό στα μάτια, το δέρμα, και τους βλεννογόνους (κουνέλια). Σε δοκιμές σίτισης (17 μηνών), η λήψη από τους αρουραίους 10,000 mg/kg και στα σκυλιά 1500 mg/kg διατροφής δεν έδειξε καμία νοσηρή επίδραση (Royal Society of Chemistry, 1992).

Καρκινογόνοι όγκοι στο γαστρεντερικό σημειώθηκαν σε ποντίκια σε συνεχή εφαρμογή 437 mg/kg για 2 χρόνια (Royal Society of Chemistry, 1983).

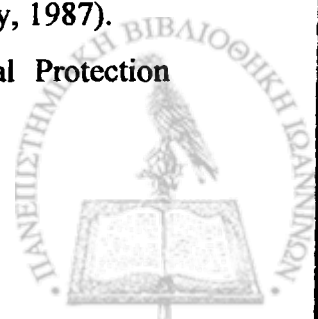
Μελέτη, που αφορά μια συσσωρευτική δόση 488 mg/kg, για 13 ημέρες, στα έγκυα κουνέλια είχε δυσμενή αποτελέσματα στη γονιμότητα. Επίσης, το folpet, είναι θετικό σε επιδράσεις τερατογένεσης σε κουνέλια και αρουραίους. Ακόμη, σε δοκιμή μεταλλαγής σωματικών κυττάρων στα ποντίκια, τα αποτελέσματα ήταν αρνητικά, αν και μια σημαντική θνησιμότητα κονταβιών εμφανίστηκε σε όλα τα επίπεδα δόσεων. Το folpet είναι μια καρκινογόνος ουσία στα ποντίκια σε όλες τις δόσεις που μελετήθηκαν (142.9, 714.3 και 1428.6 mg/kg/ημέρα) (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Τοξικότητα στα ψάρια: Τοξική ουσία για τα ψάρια (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μελέτες δείχνουν ότι το folpet είναι ιδιαίτερα τοξικό στην πολύχρωμη πέστροφα και για ένα είδος ψαριού το «bluegill sunfish». Η πολύχρωμη πέστροφα ήταν από τα πιο ευαίσθητα είδη και το δοκιμασμένο προϊόν folpet ταξινομήθηκε ως πολύ ιδιαίτερα τοξικό για αυτό το είδος (U.S. Environmental Protection Agency, 1987).

Το LC50 (96 ωρών) για το «bluegill sunfish» είναι 675 ppb και για την πολύχρωμη πέστροφα είναι 185 ppb (U.S. Environmental Protection Agency, 1987). Το folpet χαρακτηρίζεται ως "ιδιαίτερα τοξικό" στα ψυχρόαιμα και στα θερμόαιμα ψάρια (Royal society of chemistry, 1983, U.S. Environmental Protection Agency, 1987).

Το folpet είναι τοξικό στα υδρόβια ασπόνδυλα (U.S. Environmental Protection Agency- b, 1987.)



LC₅₀ (48 ωρών) για τη μεγάλη Δάφνια είναι 0,60 ppm, το οποίο θεωρείται ιδιαίτερα πολύ τοξικό στα υδρόβια ασπόνδυλα (U.S. Environmental Protection Agency, 1987).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τις αγριόπαπιες 2000 mg/kg (Royal Society of Chemistry, 1992).

Το folpet θεωρείται ελαφρώς τοξικό στα αναφερόμενα είδη πτηνών. Το LC₅₀ για τους Βιργινιακούς κόλινους είναι > 2.510 mg/kg και LC₅₀ για την αγριόπαπια είναι > 5.000 ppm (U.S. Environmental Protection Agency, 1987).

Δεν είναι τοξικό στις μέλισσες (Royal Society of Chemistry, 1992, Royal Society of Chemistry, 1983, U.S. Environmental Protection Agency, 1987).

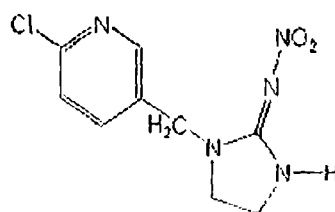
Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Η διάσπαση είναι πιθανώς ίδια με αυτήν του Captan, στο οποίο τρία άτομα χλωρίου αφαιρούνται κάτω από την επιρροή ενδογενών μεθειόλη ενώσεων, με το σχηματισμό του trithiocarbonate, thiophosgene και του φθαλιμιδίου (Royal Society of Chemistry, 1983).

Στα φυτά: Κάποια ζημία έναντι των καλλιεργειών λόγω της φυτοτοξικότητας δεν έχει σημειωθεί, ειδικά κατά τη διάρκεια εκτεταμένων ξηρών περιόδων (Thomson 1990).

Στους ανθρώπους και τα ζώα: Ο χρόνος ημίσειας ζωής του folpet στο ανθρώπινο αίμα είναι περίπου ένα λεπτό, διασπάται γρήγορα στο φθαλιμίδιο και τελικά στο φθαλικό οξύ και την αμμωνία (U.S. Environmental Protection Agency, 1987).



**2.10. Imidacloprid****Εντομοκτόνο**

Κοινή ονομασία: Imidacloprid (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Χημικές ονομασίες:

(*EZ*)-1-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-*N*-nitroimidazolidin-2-ylideneamine (IUPAC)

1-[(6-chloro-3-pyridinyl)methyl]-*N*-nitro-2-imidazolidinimine(CA)

(<http://www.alanwood.net/pesticides/imadacloprid.html>),

(<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Άλλες ονομασίες: -

Εμπορικές ονομασίες: Τα προϊόντα Admire, Condifor, Gaucho, Premier, Premise, Provado και Marathon περιέχουν όλα imidacloprid ως δραστικό συστατικό (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Χημική οικογένεια:

Εντομοκτόνο (http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp).

Χημική κατηγορία: Νιτρογουανιδίνη (Δημόπουλος 1998).

Μοριακός τύπος:

C₉H₁₀ClN₅O₂ (<http://www.alanwood.net/pesticides/imadacloprid.html>).

Μοριακό βάρος: 255.7 (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Αριθμός CAS:

138261-41-3 (<http://www.alanwood.net/pesticides/imadacloprid.html>).

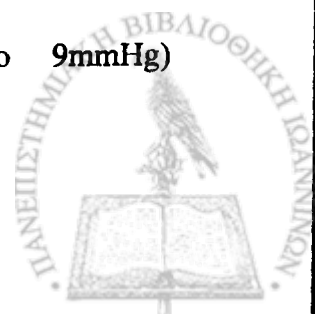
Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα με μια ασθενή χαρακτηριστική μυρωδιά (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Το Imidacloprid είναι διαθέσιμο ως λεπτόκκοκη σκόνη επιπάσεως, κοκκώδες για την επικάλυψη σπόρου, εναιώρημα, υδατικό διάλυμα, πυκνό εναιώρημα και βρέξιμη σκόνη (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Σημείο τήξεως: 136.4-143.8°C, 143.8°C (κρυσταλλική μορφή 1) 136.4°C (κρυσταλλική μορφή 2) (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pKa: 0.2 uPa (20°C) (1.5x10 στο ελάχιστο 9mmHg) (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).



Ειδική πυκνότητα /πυκνότητα: 1,543 (20°C)

Log Kow: 0,57 (στους 22°C) (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>), (Waugh and A.V. Padovan, 2004).

Log Koc: 2,6 (EPA-USDA database 2003, Waugh and A.V. Padovan, 2004).

Σταθερότητα: Σταθερό στην υδρόλυση σε pH 5-11

Διαλυτότητα: 0.51 g/l (200°C) και 20°C: Διχλωρομεθάνιο 50.0-100.0 g/l, ισοπροπανόλη 1.0-2.0 g/l, τολουόλιο 0.5-1.0 g/l, κανονικό εξάνιο <0.1 g/l, λίπος 0.061 g/100g (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Στο νερό 610,0 mg/l στους 20°C (Belmonte Vega et al., 2005).

Τρόπος δράσης: Ανήκει σε νέα χημική ομάδα, τα chloronicotinyls (ή νεονικοτινοειδή= neonicotinoids) και διαθέτει μηχανισμό δράσης, διαφορετικό από τα κλασικά εντομοκτόνα. Συγκεκριμένα, παρεμποδίζει την μετάδοση των νευρικών σημάτων στα έντομα, καταλαμβάνοντας την θέση της ακετυλοχολίνης στους νικοτινεργικούς δέκτες της. Μιμείται τη δράση της φυσικής ουσίας ακετυλοχολίνης, η οποία μεταδίδει τα νευρικά σήματα. Το imidacloprid, δρα ενεργοποιώντας ορισμένα συγκεκριμένα νευρικά κύτταρα. Σε αντίθεση με την ακετυλοχολίνη, η οποία αποδομείται ταχύτατα από το ένζυμο ακετυλοχολινεστεράση, το δραστικό συστατικό imidacloprid δεν μπορεί να αποδομηθεί ή αποδομείται εξαιρετικά αργά. Τα έντομα που δέχτηκαν την επέμβαση πεθαίνουν ως αποτέλεσμα της δυσλειτουργίας του νευρικού τους συστήματος (<http://www.bayercropscience.gr/index.asp?id=235&p id=22>).

Χρήσεις: Είναι φυτοφάρμακο γενικής χρήσης, και ταξινομείται από την EPA ως κατηγορία II για την τοξικότητα, και ως κατηγορία III ουσία (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Είναι εντομοκτόνο στομάχου κυρίως και δευτερευόντως επαφής. Στις συνιστώμενες δόσεις στα έντομα εμφανίζονται τα συμπτώματα της νευροτοξικότητας, ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις εμφανίζει αντιτροφική δράση και προκαλεί γενικά αλλαγή στη συμπεριφορά των εντόμων (<http://www.bayercropscience.gr/index.asp?id=235&p id=22>).

Το imidacloprid είναι ένα διασυστηματικό εντομοκτόνο με χρήσεις στο έδαφος, τους σπόρους και τα φύλλα, για τον έλεγχο εντόμων στις χοάνες του ρυζιού, αφίδες, θρίπες, αλευρώδη, τερμίτες, έντομα στην τύρφη, έντομα εδάφους και μερικούς κανθάρους. Συνηθέστερα χρησιμοποιείται στο ρύζι, τα δημητριακά, τον αραβόσιτο,



τις πατάτες, τα λαχανικά, τα ζαχαρότευτλα, τα φρούτα, το βαμβάκι, τους λυκίσκους και την τύρφη (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>). Υπάρχουν όρια για τα υπολείμματα του imidacloprid και των μεταβολιτών του στις πρόσθετες ουσίες τροφίμων /τρόφιμο που κυμαίνονται από 0,02 ppm στα αυγά, ως 3,0 ppm στους λυκίσκους (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Οπωροφόρα, βαμβάκι, καπνός (αφίδες), επενδύσεις σπόρου (Δημόπουλος 1998).

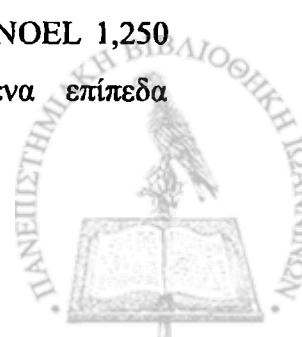
Περιορισμοί: Όχι στην ανθοφορία (Δημόπουλος 1998).

Συμβατό με τα μυκητοκτόνα όταν χρησιμοποιείται για την επένδυση σπόρου για να ελέγξει παράσιτα εντόμων (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Φυτοτοξικότητα: Μπορεί να είναι φυτοτοξικό αν δεν χρησιμοποιηθεί σύμφωνα με τις προδιαγραφές (<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/imidaclo.htm>).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Το δραστικό συστατικό του imidacloprid θεωρείται από την Π.Ο.Υ. μετρίως τοξικό. Η οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση του τεχνικού βαθμού του imidacloprid LD₅₀ είναι 450 mg/kg στους αρουραίους, και 131 mg/kg στα ποντίκια. Η οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση (24ωρών) LD₅₀ στους αρουραίους είναι >5,000 mg/kg. Δεν υπήρξε ενοχλητικό στα μάτια και το δέρμα (στα κουνέλια), και δεν προκάλεσε ευαισθητοποίηση (στα ινδικά χοιρίδια). Μερικές κοκκώδεις μορφές μπορεί να περιέχουν αργίλους ως αδρανή συστατικά και να ερεθίσουν τα μάτια. Σε οξείες δοκιμές τοξικότητας μέσω της εισπνοής με αρουραίους, η αερομεταφερόμενη συγκέντρωση του imidacloprid LC₅₀ είναι > 69 mg/κυβικά μέτρα αέρα υπό μορφή αερολύματος, και >5323 mg/κυβικά μέτρα αέρα υπό μορφή σκόνης. Αυτές οι τιμές αντιπροσωπεύουν τις μέγιστες εφικτές αερομεταφερόμενες συγκεντρώσεις (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>), (<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/imidaclo.htm>).

Χρόνια Τοξικότητα: Σε μελέτες (2-ετών) σίτισης στους αρουραίους, η πρόσληψη μέχρι 1,800 ppm έδειξε NOEL:100 ppm (5.7 mg/kg βάρους σώματος στα αρσενικά και 7.6 mg/kg στα θηλυκά). Οι δυσμενείς επιδράσεις αφορούσαν τη μείωση του βάρους σώματος των θηλυκών στα 300 ppm, και αυξανόμενες αλλοιώσεις του θυροειδή στα αρσενικά στα 300 ppm και στα θηλυκά στα 900 ppm. Σε μελέτες (1-έτους) σίτισης στα σκυλιά, η πρόσληψη πάνω από 2,500 ppm έδειξε NOEL 1,250 ppm (41 mg/kg). Οι δυσμενείς επιδράσεις αφορούσαν αυξανόμενα επίπεδα χοληστερόλης στο αίμα και πίεσης στο σκώτι.



Το imidacloprid από μελέτες που έγιναν έδειξε πως μπορεί να έχει επιδράσεις στην αναπαραγωγή, επιδράσεις τερατογένεσης και αλλοιώσεις οργάνων. Επίσης μπορεί να είναι ελαφρώς μεταλλαξογόνο. Θεωρείται πως μπορεί να έχει ελάχιστο καρκινογόνο κίνδυνο και η EPA το καταχωρεί στην κατηγορία της ομάδας E (όχι καρκινογόνου για τους ανθρώπους) (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Τοξικότητα στα ψάρια: Η τοξικότητα του imidacloprid στα ψάρια είναι μετρίως χαμηλή. LC_{50} (96 ωρών) για το imidacloprid είναι 211 mg/l για την πολύχρωμη πέστροφα, 280 mg/l για τον κυπρίνο, και 237 mg/l για ένα είδος ψαριού το «golden orfe». Σε δοκιμές με το υδρόβιο ασπόνδυλο Δάφνια (48-ώρες), το EC_{50} (αποτελεσματική συγκέντρωση για να προκαλέσει τοξικότητα σε 50% των οργανισμών δοκιμής) ήταν 85 mg/l. Τα προϊόντα που περιέχουν Imidacloprid μπορούν να είναι πολύ τοξικά στα υδρόβια ασπόνδυλα (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Το imidacloprid είναι έντονα τοξικό στα ενήλικα ψάρια σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (πάνω από 80 ppm), με τα νεανικά ψάρια να είναι αρκετά πιο ευαίσθητα. Είναι ωστόσο εξαιρετικά τοξικό σε χαμηλές συγκεντρώσεις σε μερικά είδη υδρόβιων ζώων, συμπεριλαμβανομένων των καρκινοειδών του γλυκού νερού *Hyaella azteca*, και των καρκινοειδών των εκβολών *Mysidopsis Bahia* (<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/imidaclo.htm>).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Η οξεία τοξικότητα του imidacloprid ποικίλλει ευρέως ανάμεσα στα είδη πουλιών. Το Imidacloprid προκαλεί ανωμαλίες στη συμπεριφορά όπως την έλλειψη συντονισμού, έλλειψη ανταπόκρισης και την ανικανότητα να πετάξουν, ακόμη και σε πουλιά για τα οποία δεν είναι ιδιαίτερα τοξικό, όπως οι αγριόπαπιες. Άλλα προβλήματα, περιλαμβάνουν τη μείωση του κελύφους των αυγών (στις εκθέσεις 61 mg/kg), τη μείωση του βάρους (στις εκθέσεις 150 ppm στα τρόφιμα) και τη μείωση στην επιτυχία παραγωγής και εκκόλαψης αυγών (στην έκθεση 234 ppm στα τρόφιμα.) Είναι ιδιαίτερα τοξικό σε ορισμένα είδη συμπεριλαμβανομένων των σπουργιτιών, των ιαπωνικών ορτυκιών, των καναρινιών και των περιστερών (<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/imidaclo.htm>).

Το imidacloprid είναι τοξικό στα πουλιά κυνηγίου σε υψίπεδα. Το LD50 είναι 152 mg/kg για τους βιργινιακούς κόλινους, και 31 mg/kg στα ιαπωνικά ορτύκια (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Το imidacloprid είναι ιδιαίτερα τοξικό στις μέλισσες εάν χρησιμοποιείται ως φυλλώδης εφαρμογή, ειδικά κατά τη διάρκεια του ανθίσματος, αλλά δεν θεωρείται



κίνδυνος για τις μέλισσες όταν χρησιμοποιείται ως επένδυση σπόρου (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>),

(<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/imidaclo.htm>).

Ωφέλιμα έντομα: Το imidacloprid είναι έντονα τοξικό στους γεωσκώληκες, π.χ. LC₅₀ του είδους *Eisenia fetida* είναι μεταξύ 2 και 4 ppm στο έδαφος. Η εφαρμογή στο έδαφος του κοκκώδους imidacloprid είναι η πιο συχνή. Αυτό είναι λιγότερο επιβλαβές από το φυλλώδη ψεκασμό επειδή είναι λιγότερο πιθανό να έρθει σε άμεση επαφή με έντομα μη-στόχους. Οι εργαστηριακές δοκιμές επίσης έχουν δείξει ότι το imidacloprid είναι έντονα τοξικό σε ποικίλα αρπακτικά έντομα (<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/imidaclo.htm>).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

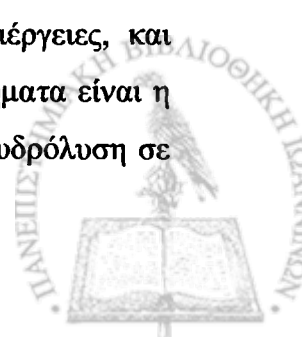
Στο περιβάλλον: -

Διάσπαση σε επιφανειακά νερά: Σύμφωνα με την US. EPA, το imidacloprid, έχει δυνατότητα να εκπλυθεί στο υπόγειο νερό. Επιπλέον, η υψηλή διαλυτότητα και η κινητικότητα μπορούν να συμβάλουν στη μεταφορά στο επιφανειακό νερό με την επιφανειακή απορροή (<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/imidaclo.htm>). Ο χρόνος ημίσειας ζωής στο νερό είναι πολύ μεγαλύτερος από 31 ημέρες σε pH 5, 7 και 9 (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Η δυνατότητά του να κινηθεί μέσω του εδάφους έχει εξεταστεί, μαζί με άλλους διαδεδομένους ρυπογόνους παράγοντες του νερού και βρέθηκε να είναι γρηγορότερη (<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/imidaclo.htm>).

Διάσπαση στο έδαφος: Ο χρόνος ημίσειας ζωής του imidacloprid στο έδαφος είναι 48-190 ημέρες, ανάλογα με το ποσό της φυτοκάλυψης (διασπάται γρηγορότερα στα εδάφη με φυτοκάλυψη απ' ό,τι σε εδάφη με αγρανάπαυση). Η ωρίμανση της οργανικής ουσίας μπορεί επίσης να έχει επιπτώσεις στο ποσοστό διάσπασης του imidacloprid (παρουσιάζει μεγαλύτερη παραμονή σε εδάφη που η οργανική ουσία έχει παραμείνει μεγάλο χρονικό διάστημα). Το imidacloprid διασπάται σταδιακά αρχικά στον μεταβολίτη 6-χλωρονικοτινικό οξύ, το οποίο διασπάται τελικά σε διοξειδίο του άνθρακα (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Στα φυτά: Το imidacloprid διαπερνά τα φυτά, και κινείται από το μίσχο προς τις άκρες των φυτών. Έχει εξεταστεί σε ποικίλες εφαρμογές και καλλιέργειες, και μεταβολίζεται ακολουθώντας τις ίδιες διαδρομές. Τα σημαντικότερα βήματα είναι η απώλεια της νιτροομάδας, υδροξυλίωση σε ιμιδαζολιδινικό δακτύλιο, υδρόλυση σε



6-χλωρονικοτινικό οξύ και σχηματισμός συζεύξεων
(<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).

Δύο δημοσιευμένες μελέτες από την Ισπανία ανέφεραν, ότι σε όλα τα λαχανικά θερμοκηπίου βρέθηκαν υπολείμματα του φυτοφαρμάκου και, σε μια άλλη περίπτωση βρέθηκε imidacloprid σε ντομάτες, πατάτες, πιπεριές, καρότα, μελιτζάνες, αγγούρια και πεπόνια σε ποσοστό 21% των δειγμάτων (<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/imidaclo.htm>).

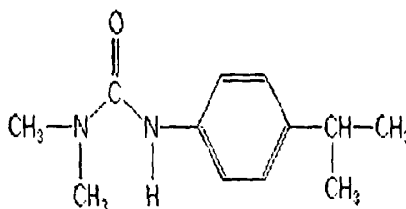
Στους ανθρώπους και τα ζώα: Το imidacloprid γρήγορα και σχεδόν εντελώς απορροφάται από το γαστροεντερικό τμήμα, και μέσω των ούρων και περιττωμάτων (70-80% και 20-30% αντίστοιχα, το 96% της πατρικής ένωσης δίνεται σε 48 ώρες). Τα σημαντικότερα μεταβολικά βήματα περιλαμβάνουν τη διάσπαση σε 6-χλωρονικοτινικό οξύ, μια ένωση που δρά στο νευρικό σύστημα. Αυτή η ένωση μπορεί να συνενωθεί με γλυκίνη, να διαχωρισθεί ή να μειωθεί σε γουανιδίνη (<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>).





2.11. Isoproturon

Ζιζανιοκτόνο



Κοινή ονομασία: Isoproturon (BSI, ISO) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

3-(4-isopropylphenyl)-1,1-dimethylurea (IUPAC)

3-*p*-cumenyl-1,1-dimethylurea (IUPAC)

N,N-dimethyl-*N'*-[4-(1-methylethyl)phenyl]urea(CA)

(<http://www.alanwood.net/pesticides/isoproturon.html>)

N-(4-isopropylphenyl)-*N'*, *N'*-dimethylurea (Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: -

Εμπορικές ονομασίες: Arelon (Hoechst), Alon (Hoechst), Hoe 16410 (Hoechst), Graminon (Ciba-Geigy), Hytane (Ciba-Geigy), CGA 18731(Ciba-Geigy), Tolkan (Rhône-Poulenc), IP 50 (Rhône-Poulenc), IP Flo (Rhône-Poulenc) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική οικογένεια: Ουρία (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Παράγωγο ουρίας (Δημόπουλος 1998).

Μοριακός τύπος: C₁₂H₁₈N₂O (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 206.29 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 34123-59-6 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο τήξεως: 155-156°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pK_a: 0.003 x 10⁻³ Pa στους 20°C (WHO 1996).

Ειδική πυκνότητα: 1.16 στους 20°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Log K_{ow}: 2,25 (Mouvet et al., 1997).

2,87 (Waugh and A.V. Padovan, 2004).

2,5 (Widenfalk et al, 2007, Juhler et al., 2001).

K_{ow} (log P): 2,5 (Carabias Martinez et al., 2000).

Log K_{oc}: 1,9-2,4 cm³/g (Mouvet et al., 1997).

K_{oc}: 74 (Waugh and A.V. Padovan, 2004).

125 (Juhler et al., 2001).



Κοσ: 100 L/kg (Huber et al., 2000).

Σταθερότητα: Πολύ σταθερό στο φως, τα οξέα και τα αλκάλια. Διασπάται υδρολυτικά από ισχυρά αλκάλια στη θέρμανση (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C, 72 mg/l. Εύκολα διαλυτή ουσία στους κοινούς οργανικούς διαλύτες, π.χ. αλκοόλες, κετόνες, εστέρες, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες. Στη μεθανόλη 56, διχλωρομεθάνιο 63, βενζένιο 5, εξάνιο περίπου 0.1 (όλοι σε g/l στους 20°C) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στο νερό στους 20°C, 65 mg/l (Belmonte Vega et al., 2005).

Στο νερό, 65 mg/l (στοις 22°C) (Carabias Martinez et al., 2000).

Στο νερό, 70 mg/l (Mouvet et al., 1997).

Τρόπος δράσης: Εκλεκτικό διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο, που απορροφάται από τις ρίζες και τα φύλλα, με δυνατότητα διακίνησης. Εμποδίζει τη φωτοσύνθεση (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις: Το isoproturon είναι ένα εκλεκτικό, διασυστημικό ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται στον έλεγχο των ετήσιων πλατύφυλλων και χλοωδών ζιζανίων στα δημητριακά (WHO 1996).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Μαλακό σιτάρι, κριθάρι, σίκαλη (Δημόπουλος 1998).

Καταπολεμούμενα: Άγριο σινάπι, αλεπονουρά, αναρριχώμενο πολύγωνο, ανεμόχορτο, ανθέμιδα, ήρα, θλάσπι, καπνόχορτο, καψέλλα, κενταύρια, πόα, λουβουδιά, μαρτιάκος, βλήτο, μίλιο, παπαρούνα, στελλάρια, χαμομήλι.

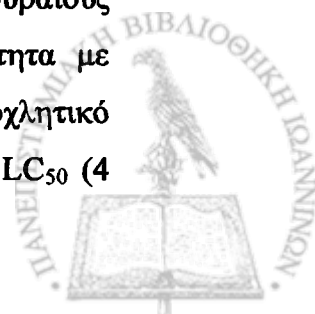
Ανθεκτικά: Βερόνικα, κολλητισίδα, πολυκόμμι (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Συμβατό σύστημα με πολλά άλλα ζιζανιοκτόνα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυτοτοξικότητα: Μη-φυτοτοξικό στα δημητριακά, εκτός από τα σκληρά σιτάρια (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Το isoproturon έχει χαμηλή οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση στα θηλαστικά, αν και το LD₅₀ ποικίλλει αρκετά (Isoproturon 1989).

Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρσενικούς αρουραίους 1826, θηλυκούς αρουραίους 2417, ποντίκια 3350 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους >2000 mg/kg. Δεν είναι ενοχλητικό στο δέρμα και τα μάτια (στα κουνέλια). Οξεία τοξικότητα μέσω εισπνοής LC₅₀ (4



ώρες) για τους θηλυκούς αρουραίους >0.67 mg/l αέρα. Σε δοκιμές σίτισης (90-ημερών), το επίπεδο μη-επίδρασης για τους αρουραίους ήταν 400 mg/kg διατροφής, και για τα σκυλιά 50 mg/kg διατροφής (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρόνια τοξικότητα: Σε αρουραίους δόθηκε isoproturon σε καθημερινή διατροφή στις συγκεντρώσεις 0, 80, 400, ή 2000 mg/kg για 104 ή 115 εβδομάδες. Στην υψηλότερη δόση, ενζυμικές δραστηριότητες στον ορό και αυξημένες τιμές χοληστερόλης, είναι ένδειξη ηπατικής ενζυμικής επαγωγής. Το NOAEL ήταν 80 mg/kg, ισάξιο σε μια καθημερινή πρόσληψη 3,1 και 3,8 mg/kg στα αρσενικά και τα θηλυκά, αντίστοιχα. Το isoproturon δεν προκαλεί τερατογένεση στους αρουραίους και τα κουνέλια, σύμφωνα με μελέτες που έγιναν σε δόσεις μέχρι 25 ή 100 mg/kg ανά ημέρα, μέσω της εισαγωγής τροφής με σωλήνα, αντίστοιχα. Από μελέτες επίσης, το isoproturon δεν φάνηκε να προκαλεί μεταλλαξογένεση, επιδράσεις στην αναπαραγωγή και τη γονιμότητα, ούτε καρκινογένεση. Σε μια μελέτη (2 ετών), το isoproturon προκάλεσε ηπατοκυτταρικούς όγκους αλλά μόνο σε δόσεις που προκαλούν τοξικότητα στο συκώτι. Στους ανθρώπους καμία περίπτωση δηλητηρίασης δεν έχει αναφερθεί από isoproturon (WHO 1996).

Τοξικότητα στα ψάρια: LC_{50} (96 ώρες) για το χρυσόψαρο 100, για ένα είδος ψαριού το «bluegill sunfish» 100, για το «guppies» 90 και την πολύχρωμη πέστροφα 240 mg/l (Royal Society of Chemistry, 1992).

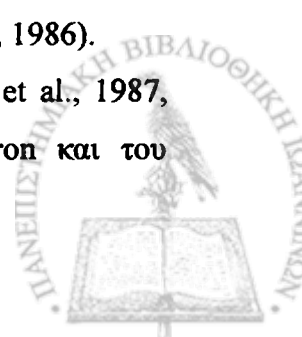
Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD_{50} για τα ιαπωνικά ορτύκια >3000 , περιστέρια > 5000 mg/kg. Μη τοξικό στις μέλισσες.

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Υποβάλλεται στην ενζυμική και μικροβιακή απομεθυλίωση σε άζωτο, και την υδρόλυση της φαινολουρίας σε 4-ισοπροπυλανιλίνη (Royal Society of Chemistry, 1992).

Το isoproturon είναι κινητό στο έδαφος και έχει ανιχνευθεί και σε υπόγεια και επιφανειακά νερά. Στο νερό, έχει αρκετή παραμονή και υδρολύεται αργά, ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι περίπου 30 ημέρες (Department of the Environment, 1989). Σε συνθήκες στον αγρό, ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι περίπου 40 ημέρες στα μέτρια κλίματα και 15 ημέρες στα τροπικά κλίματα (Kulshrestha and Muckerjee, 1986).

Όρια ανίχνευσης μεταξύ 10 και 100 ng/l έχουν αναφερθεί (Crathorne et al., 1987, Schussler 1989). Εξαιτίας της χαμηλής τάσης ατμών του isoproturon και του



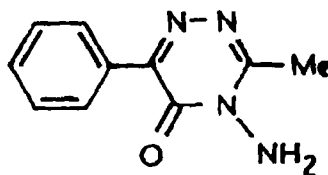
σύντομου χρόνου ημίσειας ζωής στο έδαφος, είναι απίθανο να υπάρξει ανθρώπινη έκθεση από την ατμόσφαιρα.

Τα ακατέργαστα νερά μπορούν να ρυπανθούν από το isoproturon από εγκαταστάσεις παραγωγής και από γεωργικές πηγές. Στη Γερμανία, συγκεντρώσεις μεταξύ 0,1 και 0.125 µg/l έχουν καταγραφεί στο επιφανειακό νερό και στα υπόγεια μεταξύ 0,05 και 0.1 µg/l (Reupert and Ploeger, 1989, Johnen and Iwan, 1988). Επίπεδα πάνω από 0.1 µg/l έχουν ανιχνευθεί περιστασιακά στο πόσιμο νερό (Department of the Environment, 1989).

Στα φυτά: Κανένα υπόλειμμα του isoproturon ή μεταβολίτες που περιέχουν ισοπροπυλανιλίνη δεν ανιχνεύθηκαν στα δείγματα σιταριού, όπου το όριο ανίχνευσης κυμάνθηκε από 0.1 έως 0.01 mg/kg (WHO 1996).

Στα ζώα: Το isoproturon με στοματική χορήγηση απορροφάται εύκολα και γρήγορα. Καμία συσσώρευση του isoproturon σε οποιοδήποτε ιδιαίτερο όργανο ή ιστό δεν έχει αναφερθεί (WHO 1989). Στους αρουραίους, μετά την στοματική χορήγηση, 50% αποβάλλεται μέσα στις πρώτες 8 ώρες, κυρίως στα ούρα (Royal Society of Chemistry, 1992).



**2.12. Metamitron****Ζιζανιοκτόνο****Κοινή ονομασία:** Metamitron (BSI, ISO-E)

(Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.pesticideinfo.org/SearchChemicals.jsp>).

Χημικές ονομασίες:

4-amino-4,5-dihydro-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-one (IUPAC).

4-amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4*H*)-one (CA)

(Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: Metamitrone (ISO-F) (Royal Society of Chemistry, 1992).**Εμπορικές ονομασίες:** Gotlix(Bayer), Herbrak (Bayer), DRW 1139(Bayer) (Royal Society of Chemistry, 1992).**Χημική οικογένεια:**

Ζιζανιοκτόνο (<http://www.pesticideinfo.org/SearchChemicals.jsp>).

Χημική κατηγορία: Τριαζινικό (Δημόπουλος 1998).**Μοριακός τύπος:** C₁₀H₁₀N₄O (Royal Society of Chemistry, 1992).**Μοριακό βάρος:** 202.22 (Royal Society of Chemistry, 1992).**Αριθμός CAS:** 41394-05-2

(<http://www.pesticideinfo.org/SearchChemicals.jsp>).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα (Royal Society of Chemistry, 1992).**Σημείο τήξεως:** 166.6°C (Royal Society of Chemistry, 1992).**Σημείο βρασμού:** Διασπάται στην απόσταξη (Royal Society of Chemistry, 1992).**Τάση ατμών, pK_a:** Λιγότερο από 10mPa στους 20°C (Royal Society of Chemistry, 1992).**Πυκνότητα:** 600 kg/m³ (<http://www.ilo.org/global/lang--en/index.htm>).**Kow (log P):** 0,83 (Carabias Martinez et al, 2000),

(<http://www.pesticideinfo.org/SearchChemicals.jsp>),(<http://www.inchem.org/>),

(<http://www.ilo.org/global/lang--en/index.htm>).

Log Kow: 1,3 (Waugh and A.V. Padovan, 2004).

Koc: 75,4 (Discussion paper (from DK, A, F and N) for the meeting on Classification Criteria for the Terrestrial Environment in Ispra, 2000).

172 (Waugh and A.V. Padovan, 2004)

156 L/kg (Huber et al., 2000).

Σταθερότητα: Πολύ σταθερό σε όξινα μέσα. Διασπάται από ισχυρά αλκάλια (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C, 1.82 g/l. Στη μεθανόλη 23, αιθανόλη 1.1, χλωροφόρμιο 29 (όλοι σε g/kg στους 20°C) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στο νερό, 1700 mg/l (στοιχείο 20°C) (Carabias Martinez et al., 2000).

Τρόπος δράσης: Εκλεκτικό, διασυστηματικό ζιζανιοκτόνο, που απορροφάται κυρίως από τις ρίζες, αλλά και από τα φύλλα, με δυνατότητα διακίνησης ακροπεταλικά. Εμποδίζει τη φωτοσύνθεση (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις: Έλεγχος των ετήσιων πλατύφυλλων ζιζανίων και των χλοών στο ζαχαρότευτλο, το τεύτλο χορτονομής, τα παντζάρια, και τις φράουλες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Στα ζαχαρότευτλα.

Καταπολεμούμενα: Αγριομαργαρίτα, αγριομελιτζάνα, αγριοπανσές, αγριοπιπεριά, άγριο σινάπι, αντράκλα, βερόνικα, βλήτο, δωδεκάνθι, θλάσπι, καφέλλα, παπαρούνα, πόα, λουβουδιά, μαρτιάκος, γαλατσίδα, τσουκνίδα, νεροπιπεριά, πικραγγουριά, πολυκόμμι, λάμιο, ρανούνκουλος, στελλάριο, στύφνος, τατούλα, χαμομήλι.

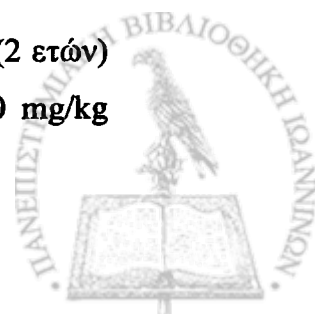
Ανθεκτικά: Αναγαλλίδα, αναρριχώμενο πολύγονο, ασπράγκαθο, κολλητσίδα (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Συμβατό σύστημα με άλλα ζιζανιοκτόνα τεύτλων (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυτοτοξικότητα: Μη-φυτοτοξικό στα τεύτλα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρσενικούς αρουραίους 3343, θηλυκούς αρουραίους 1832, ποντίκια 1450, σκυλιά >1000 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους >1000 mg/kg. Καμία ενόχληση του δέρματος και των βλεννογόνων μεμβρανών.

LC₅₀ (4 ώρες) δια της εισπνοής, για τους αρουραίους >0.33 mg/l αέρα. Σε (2 ετών) δοκιμές σίτισης, το επίπεδο μη- επίδρασης για τους αρουραίους ήταν 250 mg/kg



διατροφή. Σε δοκιμές σίτισης (90 ημερών), το επίπεδο μη- επίδρασης για τα σκυλιά ήταν 500 mg/kg διατροφής (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα ψάρια: LC_{50} (96 ώρες) για το χρυσόψαρο 400-500, κυπρίνο περίπου 500, πολύχρωμη πέστροφα 130-160 mg/l (70% WP τυποποίηση) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD_{50} για τα καναρίνια >1000 mg/kg. Μη τοξικό στις μέλισσες. (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Η ουσία είναι τοξική στους υδρόβιους οργανισμούς. Αυτή η ουσία εισάγεται στο περιβάλλον κάτω από κανονική χρήση. Μεγάλη προσοχή, ωστόσο, πρέπει να δοθεί για να αποφευχθεί οποιαδήποτε πρόσθετη απελευθέρωση, π.χ. μέσω της ακατάλληλης διάθεσης (<http://www.inchem.org/>).

Στα φυτά: Στο ζαχαρότευτλο, ο κύριος μεταβολίτης είναι 3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5(4H)-one (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στα ζώα: Στα θηλαστικά, μετά τη στοματική χορήγηση, η αποβολή εμφανίζεται μέσα σε 48 ώρες, περίπου παρόμοια, στα ούρα και τα περιττώματα (Royal Society of Chemistry, 1992).

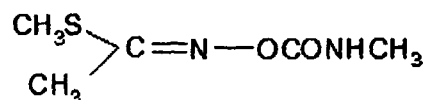
Στους ανθρώπους: Η έκθεση στο metamitron μπορεί να επηρεάσει την εισπνοή, το δέρμα, τα μάτια. Η ουσία μπορεί να απορροφηθεί στο σώμα μέσω τη κατάποσης (<http://www.inchem.org/>). Μια επιβλαβής συγκέντρωση των αερομεταφερόμενων μορίων μπορεί να επιτευχθεί γρήγορα με τον ψεκασμό ή όταν διασκορπίζεται, ειδικά εάν κονιοποιείται (<http://www.inchem.org/>).





2.13. Methomyl

Εντομοκτόνο /Ακαρεοκτόνο



Κοινή ονομασία: Methomyl (BSI, ISO, ANSI, ESA, JMAF) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

S-methyl *N*-(methylcarbamoyloxy) thioacetimidate (IUPAC)

Methyl *N*-[[methylamino)carbonyl]oxy]ethanimidothioate (CA)

(<http://www.alanwood.net/pesticides/methomyl.html>).

2-methylthiopropionaldehyde *O*-methylcarbamoyloxime

methyl *N*-[(methylcarbamoyl)oxy]thioacetimidate (Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: -

Εμπορικές ονομασίες: Lannate (Du Pont), Nudrin (Shell), Lanox (Crystal) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική οικογένεια: Καρβαμιδικό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Ακαρεοκτόνο, Εντομοκτόνο (Δημόπουλος 1998).

Μοριακός τύπος: C₅H₁₀N₂O₂S (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 162.21 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 16752-77-5 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα με μια μικρή θειούχα οσμή (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο τήξεως: 78-79°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pKa: 6.65 mPa στους 25°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Log Kow: 0,6 (Toxicity & Chemical-Specific Factors Data Base Search Results).

1,2 (Waugh and A.V. Padovan, 2004).

Log Koc: 1,9 (Waugh and A.V. Padovan, 2004).

Koc: 72 ml/g

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό (www.yelori.com/index.shtml).

Σταθερότητα: Σε θερμοκρασία δωματίου, τα υδατικά διαλύματα υποβάλλονται σε αργή διάσπαση. Το ποσοστό διάσπασης αυξάνεται σε υψηλότερες θερμοκρασίες,



παρουσία της ηλιακής ακτινοβολίας, σε έκθεση στον αέρα, και στα αλκαλικά μέσα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C, 57.9 g/l. Στην μεθανόλη 1000, ακετόνη 730, αιθανόλη 420, ισοπροπανόλη 220, τολουόλιο 30 (όλοι σε g/kg στους 25°C). Πενιχρά διαλυτή ουσία σε υδρογονάνθρακες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στο νερό >1000 mg/l (στοις 20°C) (Belmonte Vega et al., 2005).

Τρόπος δράσης: Διασυστηματικό εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο, με δράση επαφής και στομάχου. Αναστολέας χολινεστεράσης (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις: Έλεγχος ενός ευρέως φάσματος εντόμων (ειδικά Λεπιδόπτερα, Ημίπτερα, Ομόπτερα, Δίπτερα και Κολεόπτερα) και ακάρεων στα φρούτα, τα αμπέλια, τις ελιές, τα λαχανικά, τα καλλωπιστικά, τις καλλιέργειες στον αγρό, τις κολοκύθες, το λινάρι, το βαμβάκι, τον καπνό, τα φασόλια κ.λπ. Επίσης χρησιμοποιείται για να ελέγξει τις μύγες στα ζώα, τα ορνιθοτροφεία και γαλακτοκομεία (Royal Society of Chemistry, 1992).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Στον καπνό, βαμβάκι (αφίδες, θρίπες, έντομα εδάφους, πράσινο και ρόδινο σκουλήκι), μηλοειδή, πυρηνόκαρπα (καρπόκαψες, ανθονόμος, υπονομευτές, φυλλορύκτες, αφίδες, κοκκοειδή), ελιά (πυρηνοτρήτης, κοκκοειδή), εσπεριδοειδή (αφίδες, ανθοτρήτης, μύγα της Μεσογείου, κοκκοειδή), κηπευτικά (αφίδες, θρίπες, περίδα, μαμέςτρα, φθοριμαία, αγρότιδα, έντομα εδάφους) (Δημόπουλος 1998).

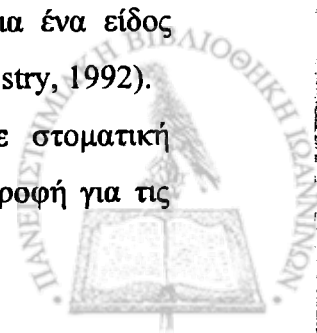
Περιορισμοί: Συμβατό με άλλα φυτοφάρμακα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυτοτοξικότητα: Μη φυτοτοξικό όταν χρησιμοποιείται όπως αναγράφεται, εκτός από μερικές ποικιλίες μήλου (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρσενικούς αρουραίους 17, για τους θηλυκούς αρουραίους 24 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τα κουνέλια >5000 mg/kg. Ερεθιστικό των ματιών (κουνέλια). Μη-ερεθιστικό του δέρματος (ινδικά χοιρίδια). LC₅₀ (4 ώρες) με αναπνευστική χορήγηση για τους αρουραίους 0.3 mg/l. Σε (2 ετών) δοκιμές σίτισης, το επίπεδο μη-επίδρασης για τον αρουραίο και τα σκυλιά ήταν 100 mg/kg διατροφής (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα ψάρια: LC₅₀ για την πολύχρωμη πέστροφα 3.4, για ένα είδος ψαριού το «bluegill sunfish» 0.9 mg/l (96 ώρες) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τις αγριόπαπιες 15.9 mg/kg. LC₅₀ (8 ημέρες) διατροφή για τις



πάπιες Πεκίνου 1890 και για τους Βιργινιακούς κόλινους 3680 mg/kg διατροφής. Τοξική ουσία στις μέλισσες, αλλά δεν είναι επικίνδυνη όταν στεγνώσει μετά τον ψεκασμό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Διασπάται γρήγορα στο έδαφος (Royal Society of Chemistry, 1992). Ο χρόνος ημίσειας ζωής του methomyl στα επιφανειακά νερά είναι 6 ημέρες και πάνω από 25 εβδομάδες στα υπόγεια νερά (Royal Society of Chemistry, 1991).

Ο χρόνος ημίσειας ζωής υδρόλυσης του methomyl, σε διαλύματα pH 6.0, 7.0 και 8.0 ήταν 54, 38 και 20, αντίστοιχα. Σε καθαρό νερό, ο χρόνος ημίσειας ζωής υδρόλυσης είναι 262 ημέρες. Το methomyl έχει χαμηλή παραμονή στο περιβάλλον των ιζημάτων, με έναν αναφερόμενο χρόνο ημίσειας ζωής περίπου 14 ημερών. Εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητάς του στο νερό και της χαμηλής συγγένειάς του με το ίζημα, το methomyl είναι δυνατόν να ρυπάνει τα υπόγεια νερά και το θαλασσινό νερό (Howard 1991).

Πρόσφατες έρευνες, έχουν δείξει ότι η διαλυτή συγκέντρωση του methomyl είναι υψηλότερη στα παράκτια ύδατα και στις μέρες μας η συγκέντρωση του methomyl στο θαλασσινό νερό παρουσιάζει μια τάση αύξησης. Η συνεχής παρουσία του methomyl στο θαλασσινό νερό καθώς επίσης και η οικοτοξικότητα του, οδηγεί στη ρύπανση του θαλάσσιου περιβάλλοντος και έχει μια δυσμενή επίδραση στους θαλάσσιους οργανισμούς. Η προσρόφηση του methomyl από το έδαφος, είναι μεγαλύτερη στην οργανική ουσία σε σχέση με την άργιλο. Η ανόργανη άργιλος παίζει σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του methomyl στη θάλασσα. Το ποσοστό προσρόφησης του methomyl μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Το ποσοστό προσρόφησης methomyl στα ιζήματα μειώνεται με την αύξηση του pH. Το methomyl είναι ένα πολικό καρβαμιδικό φυτοφάρμακο το οποίο υδρολύεται εύκολα σε υψηλές τιμές pH. Η συμπεριφορά προσρόφησης του methomyl επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες συμπεριλαμβανομένης της αλατότητας, της θερμοκρασίας και της οξύτητας. Η ικανότητα προσρόφησης του methomyl αυξάνεται με τη μείωση της αλατότητας, της θερμοκρασίας και τιμών pH (Gui-Peng Yang et al., 2005).

Στα φυτά:-

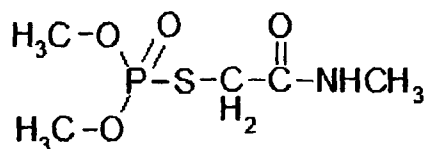
Στα ζώα: -





2. 14. Omethoate

Ακαρεοκτόνο/ Εντομοκτόνο



Κοινή ονομασία: Omethoate (BSI, ISO) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

2-dimethoxyphosphinoylthio-*N*-methylacetamide

ή

O,O-dimethyl *S*-methylcarbamoylmethyl phosphorothioate (IUPAC)

O,O-dimethyl *S*-[2-(methylamino)-2-oxoethyl] phosphorothioate (CA)

(<http://www.alanwood.net/pesticides/omethoate.htm>).

O,O-dimethyl phosphorothioate *S*-ester with 2-mercapto-*N*-methylacetamide

(Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: Dimethoate-met (Royal Society of Chemistry, 1992).

2-Dimethoxyphosphinoylthio-*N*-methylacetamide, 4-04-00-00251 (Beilstein Handbook Reference), Dimethoate *O*-analog, Dimethoate PO isoloque, Dimethoate oxygen analog, Dimethoxon (Αμβράζη 2007).

Εμπορικές ονομασίες: Folimat (Bayer), Bay 45432 (Bayer), S-6876(Bayer)

(Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική οικογένεια: Οργανοφωσφορικό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, Ακαρεοκτόνο (Δημόπουλος 1998), Εντομοκτόνο.

Μοριακός τύπος:

C₅H₁₂NO₄PS (Royal Society of Chemistry, 1992),

(<http://www.alanwood.net/pesticides/omethoate.htm>).

Μοριακό βάρος: 213.19 (Royal Society of Chemistry, 1992).

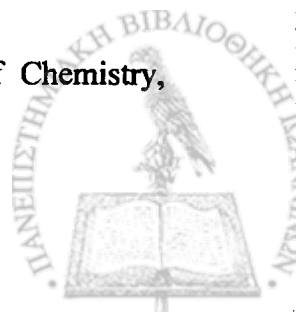
Αριθμός CAS: 1113-02-6 (Royal Society of Chemistry, 1992),

(<http://www.alanwood.net/pesticides/omethoate.htm>).

Φυσική μορφή: Άχρωμο προς υποκίτρινο έλαιο χαρακτηριστικής οσμής (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο τήξεως:-

Σημείο βρασμού: Διασπάται περίπου στους 135°C (Royal Society of Chemistry, 1992), (www.yelori.com/index.shtml).



Τάση ατμών, pKa: 3.2 mPa στους 20°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Ειδικό Βάρος: 1.32 στους 20°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Δείκτης Διάθλασης: n_D^{20} 1.4987 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Log Kow: -0,74 στους 20°C (Αμβράζη 2007, Waugh and A.V. Padovan, 2004, The Pesticide Manual, 2000, Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).

Συντελεστής προσρόφησης στο έδαφος: 5 L/kg (Xiaolan Zhu et al, 2005).

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό (Αμβράζη 2007), (www.yelori.com/index.shtml).

Σταθερότητα: Υδρολύεται σε αλκαλικά μέσα. Σταθερό σε ουδέτερα υδατικά διαλύματα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Εύκολα διαλυτή ουσία στο νερό (10^6 mg/l), διαλυτό σε αλκοόλες, ακετόνη και πολλούς υδρογονάνθρακες. Ελαφρώς διαλυτό σε διαιθυλαιθέρα. Σχεδόν αδιάλυτο σε πετρελαϊκό αιθέρα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στο νερό 1000 g/l (Xiaolan Zhu et al, 2005).

Τρόπος δράσης: Διασυστηματικό εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο, με δράση επαφής και στομάχου. Αναστολέας χολινεστεράσης (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις: Ελέγχει ακάρεα, αράχνες, αφίδες, κάνθαρους, κάμπιες, έντομα, θρίπες κλπ. Χρησιμοποιείται στα φρούτα (πυρηνόκαρπα και σαρκώδη), εσπεριδοειδή, τα αμπέλια, το παντζάρι, το βαμβάκι, τον καφέ, το ζαχαρότευτλο, τα δημητριακά, το ρύζι, τις πατάτες, τα καλλωπιστικά και άλλες καλλιέργειες και στη δασοκομία (Royal Society of Chemistry, 1992).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Στα οπωροφόρα, κηπευτικά, καλλωπιστικά, αμπέλι, μηλοειδή, βαμβάκι (αφίδες, θρίπες, ακάρεα) (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Η ροδακινιά είναι ευαίσθητη. Δεν συνδυάζεται με βρέξιμο θείο (Δημόπουλος 1998).

Το omethoate είναι συμβατό με τα περισσότερα φυτοφάρμακα, αλλά μη συμβατό με αλκαλικά σκευάσματα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυτοτοξικότητα: Μπορεί να είναι φυτοτοξικό σε μερικές ποικιλίες ροδάκινου (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση, LD₅₀ για τους αρουραίους, τα κουνέλια και τις γάτες 50 mg/kg, για τα ινδικά χοιρίδια 100 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση, LD₅₀ για τους αρουραίους 700 mg/kg (7 ημέρες). Ελαφρώς ενοχλητικό στο δέρμα και τον επιπεφυκότα του ματιού.

LC₅₀ με αναπνευστική χορήγηση, για τους αρσενικούς αρουραίους >1.5 mg/l αέρα (1



ώρα). Σε δοκιμές σίτισης (90 ημερών), το επίπεδο μη-επίδρασης για τους αρουραίους ήταν 1mg/kg διατροφής (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα ψάρια: LC_{50} (96 ώρες) για τα χρυσόψαρα 10-100 mg/l (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD_{50} για τις κόττες 125 mg/kg. Τοξική ουσία στις μέλισσες (Royal Society of Chemistry, 1992).

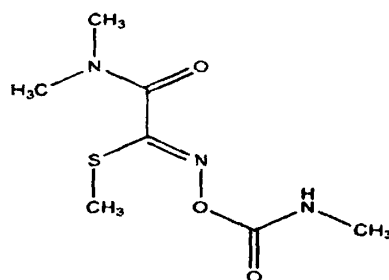
Διάσπαση και μεταβολισμός

Στο περιβάλλον: Πιθανότατα απομεθυλίωση σε άζωτο, απαμίνωση και διάσπαση της πλευρικής αλυσίδας. Ο-απομεθυλίωση και υδρόλυση (Royal Society of Chemistry, 1992). Ο χρόνος ημίσειας ζωής στο έδαφος: <7 ημέρες (Waugh and A.V. Padovan, 2004) ενώ για (Xiaolan Zhu et al., 2005) είναι 15 ημέρες. Δεν βιοσυσσωρεύεται (Waugh and A.V. Padovan, 2004).

Στα φυτά: -

Στα ζώα: Στα θηλαστικά, μετά από στοματική χορήγηση, αποβάλλεται από τα ούρα μέσα σε 48 ώρες (Royal Society of Chemistry, 1992).



**2.15. Oxamyl****Εντομοκτόνο / Ακαρεοκτόνο/ Νηματοδοκτόνο**

Κοινή ονομασία: Oxamyl (BSI, ISO, ANSI,ESA)(Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

N,N-dimethyl-2-methylcarbamoyloxyimino-2-(methylthio) acetamide (IUPAC)

Methyl 2-(dimethylamino)-*N*-[[methylamino) carbonyl]oxy]-2-oxoethanimidothioate (CA)

S-methyl *N,N'*-dimethyl-*N*-(methylcarbamoyloxy)-1-thio-oxaminidate(IUPAC) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: Oxamil (JMAF), thioxamyl (Royal Society of Chemistry, 1992).

Εμπορικές ονομασίες: Vydate (Du Pont), DPX 1410 (Du Pont) (Royal Society of Chemistry, 1992), Dioxamyl, Dupont 1410 (http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/oxamyl.html).

Χημική οικογένεια: ακεταμίδιο (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Καρβαμιδικό, Ακαρεοκτόνο, Νηματοδοκτόνο (Δημόπουλος 1998), εντομοκτόνο (http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp).

Μοριακός τύπος: C₇H₁₃N₃O₃S (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 219.36 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 23135-22-0 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα, με μια οσμή όπως το σκόρδο (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στερεό (ARS Pesticide properties)

Σημείο τήξεως: Στους 100-102°C, αλλάζει σε μια διμορφική μορφή, η οποία λιώνει στους 108-110°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: Διασπάται στην απόσταξη (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τάση ατμών, pKa: 31 mPa στους 25°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Henry's law (Pa m³/mol): 2.38E⁻⁵ στους 25°C (Ars pesticide properties)



Log Kow: -0,44* (pH5) στους 25° C (Ars pesticide properties)

-0,48 (Toxicity & Chemical-Specific Factors Data Base Search Results).

Koc: 25ml/g (<http://extoxnet.orst.edu/pips/oxamyl.htm>), (Pesticide properties).

10 L/kg (Toxicity & Chemical-Specific Factors Data Base Search Results).

Kd: 0,02-0,3 (pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/oxamyl-ext.html - 24k)

Ειδική πυκνότητα: 0,97 στους 25°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σταθερότητα: Τα υδατικά διαλύματα διασπώνται αργά. Η διάσπαση είναι γρηγορότερη με UV, σε αλκαλικά μέσα, και σε αυξημένες θερμοκρασίες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 25°C, 280 g/l. Στην μεθανόλη 144, αιθανόλη 33, ισοπροπανόλη 11, ακετόνη 67, τολουόλιο 1 (όλοι σε g/100g στους 25°C) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στο νερό >1000 mg/l (στοις 20°C) (Belmonte Vega et al., 2005).

Στο νερό 280.000 mg/l (Toxicity & Chemical-Specific Factors Data Base Search Results).

Τρόπος δράσης: Εντομοκτόνο επαφής και διασυστημικό, ακαρεοκτόνο και νηματοδοκτόνο. Απορροφάται από το φύλλωμα και τις ρίζες, με δυνατότητα διακίνησης. Αναστολέας της χολινεστεράσης (Royal Society of Chemistry, 1992).

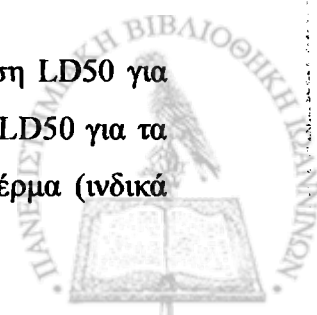
Χρήσεις: Ελέγχει έντομα του εδάφους (αλλά όχι κάμπιες), ακάρεα, και νηματόζωα στα καλλωπιστικά, τα οπωροφόρα δέντρα, τα λαχανικά, τις κολοκύθες, το τεύτλο, τις μπανάνες, τους ανανάδες, τις αραχίδες, το βαμβάκι, τα φασόλια, τον καπνό, και άλλες καλλιέργειες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Οπωροφόρα, εσπεριδοειδή, καλλωπιστικά, κηπευτικά, φυτώρια (αφίδες, θρίπες, ακάρεα, φυλλορύκτες, αλευρώδεις) (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Όχι στην ανθοφορία. Απαγορεύεται η εφαρμογή του κοντά σε επιφανειακά ύδατα ή σε αβαθείς υδροφόρους ορίζοντες (Δημόπουλος 1998).

Φυτοτοξικότητα: Μη-φυτοτοξικό όταν χρησιμοποιείται όπως αναγράφεται. Μερικές ποικιλίες σε φράουλες μπορούν να τραυματιστούν (Δημόπουλος 1998).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD50 για τους αρουραίους 5,4 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD50 για τα κουνέλια 2960 mg/kg (24% υγρή μορφή). Δεν είναι ενοχλητικό στο δέρμα (ινδικά



χοιρίδια). LC50 δια της εισπνοής (ψεκασμός) 0,17 και 0,12 mg/l αέρα για τους αρσενικούς και θηλυκούς αρουραίους, αντίστοιχα (έκθεση 1 ώρας). Σε (δύο ετών) δοκιμές σίτισης, το επίπεδο μη-επίδρασης για τους αρουραίους ήταν 50 mg/kg διατροφής, και για τα σκυλιά 100 mg/kg διατροφής (Royal Society of Chemistry, 1992).

Το oxamyl δεν αναφέρθηκε να είναι μεταλλαξογόνο μετά από διάφορες δοκιμές. Επίσης, δεν έχει αυξημένο κίνδυνο καρκινογένεσης στους ανθρώπους, τους αρουραίους και τα ποντίκια. Σε (2 ετών) δοκιμές σίτισης σε αρσενικούς αρουραίους, η πρόσληψη 7,5 mg/kg/ημέρα έδειξε μείωση του βάρους της καρδιάς, των όρχεων και των επινεφριδίων. Στους θηλυκούς αρουραίους υπήρξε αύξηση του βάρους του εγκεφάλου, της καρδιάς, των πνευμόνων και των επινεφριδίων (<http://extoxnet.orst.edu/pips/oxamyl.htm>).

Τοξικότητα στα ψάρια: LC50 για ένα είδος ψαριού το «bluegill sunfish» 5.6 mg/L, για το χρυσόψαρο 27,5 mg/L και την πολύχρωμη πέστροφα 4,2 mg/l (96 ώρες) (Royal Society of Chemistry, 1992). Συγκεντρώσεις των 0,5 έως 5,0 mg/L μπορεί να έχουν μια επίδραση στη μεγάλη Δάφνια, ένα υδρόβιο ασπόνδυλο (<http://extoxnet.orst.edu/pips/oxamyl.htm>),

(<http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest54 e.htm>).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Το oxamyl είναι εξαιρετικά τοξικό στα πουλιά. Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD50 για τους Βιργινιακούς κόλινους είναι 4,18 mg/kg (Royal Society of Chemistry, 1992). Το LD50 είναι 3,83 mg/kg στις αρσενικές αγριόπαπιες και 2,61 mg/kg στις θηλυκές αγριόπαπιες (pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/oxamyl-ext.html - 24k).

Είναι υψηλά τοξική ουσία για τις μέλισσες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Το oxamyl δεν έχει μεγάλη παραμονή και διασπάται γρήγορα στο έδαφος (Royal Society of Chemistry, 1992).

Ένας αναφερόμενος χρόνος ημίσειας ζωής είναι 4 έως 20 ημέρες. Το oxamyl υδρολύεται γρήγορα σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη και πιο αργά σε όξινα εδάφη.

Η προσρόφηση αυτής της ουσίας είναι ισχυρότερη σε εδάφη με υψηλή οργανική ουσία. Αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση του ποσοστού της προσρόφησης. Δεδομένου, ότι το oxamyl διασπάται σχετικά γρήγορα παρουσία βακτηρίων, είναι πιθανότερο να βρεθεί στα υπόγεια νερά απ' ό,τι στο επιφανειακό νερό. Έχει βρεθεί σε



πολύ μικρά ποσά στη Νέα Υόρκη (1 έως 60 ug/L) και στην Ρόδο (1 ug/L) (<http://extoxnet.orst.edu/pips/oxamyl.htm>).

Διάσπαση στο νερό: Σε μια μελέτη ποτάμιου νερού, το oxamyl είχε έναν χρόνο ημίσειας ζωής 1 έως 2 ημέρες (<http://extoxnet.orst.edu/pips/oxamyl.htm>).

Στα φυτά: Το oxamyl έχει μια υπολειμματικότητα στα φυτά, περίπου 1 έως 2 εβδομάδες. Θεωρείται μη τοξικό στα φυτά. Τα φυτά λαμβάνουν το oxamyl μέσω των φύλλων και μέσω των ριζών. Το oxamyl μεταβολίζεται γρήγορα από τα φυτά (<http://extoxnet.orst.edu/pips/oxamyl.htm>).

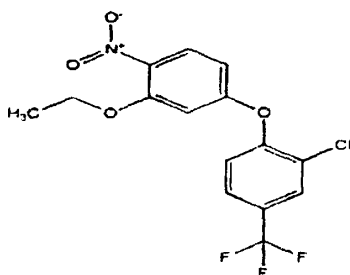
Στους ανθρώπους και τα ζώα: Στα ζώα, υδρολύεται στην αδρανή oximine, που ακολουθείται από την συνένωση με γλυκόζη, και ως ένα ορισμένο βαθμό, διαχωρίζεται σε μια από τις μεθυλικές ομάδες dimehtylamino (Royal Society of Chemistry, 1992).

Όταν το oxamyl χορηγήθηκε σε αρουραίους, το μεγαλύτερο μέρος της δόσης αποβλήθηκε γρήγορα στα ούρα και τα περιττώματα ως προϊόν διάσπασης, ή ως μεταβολίτες ([pmep.cce.cornell.edu/profiles/ extoxnet/metiram-propoxur/oxamyl-ext.html](http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/oxamyl-ext.html) 24k)

Το oxamyl έχει εκτιμηθεί πως είναι εξαιρετικά δηλητηριώδες στους ανθρώπους. Μπορεί να εισαχθεί στο σώμα από τρεις διαδρομές έκθεσης: εισπνοή, κατάποση, ή απορρόφηση από το δέρμα. Η οξεία έκθεση του oxamyl έχει προκαλέσει ανθρώπινους θανάτους. Η στοματική, η δερματική, και η έκθεση των ματιών μπορεί να προκαλέσει δηλητηρίαση, αν και απορρόφηση μέσω του δέρματος είναι αργή (<http://www.pesticideinfo.org/Search Chemicals.jsp>).

Τα καρβαμικά γενικά εκκρίνονται γρήγορα και δεν συσσωρεύονται στο μαστοφόρο ιστό.



**2.16. Oxyfluorfen****Ζιζανιοκτόνο**

Κοινή ονομασία: Oxyfluorfen (BSI, ISO-E, ANSI, WSSA) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyl 3-ethoxy-4-nitrophenyl ether (IUPAC)

2-chloro-1-(3-ethoxy-4-nitrophenoxy)-4-(trifluoromethyl)benzene (CA)

2-chloro-4-trifluoromethylphenyl 3-ethoxy-4-nitrophenylether (Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: Oxyfluorfene (ISO-F) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Εμπορικές ονομασίες: Goal (Rohm & Haas), Koltar (Rohm & Haas), RH-2915 (Rohm & Haas) (Royal Society of Chemistry, 1992).

2-Chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyl 3-ethoxy-4-nitrophenyl ether, 2-Chloro-1-(3-ethoxy-4-nitrophenoxy)-4-(trifluoromethyl)benzene, 2-Chloro-4-trifluoromethyl-3'-ethoxy-4'-nitrodiphenyl ether, 2-chloro- α,α,α -trifluoro-p-tolyl 3-ethoxy-4-nitrophenyl ether, Benzene, 2-chloro-1-(3-ethoxy-4-nitrophenoxy)-4-(trifluoromethyl)-, Benzene, 2-chloro-1-(3-ethoxy-4-nitrophenoxy)-4-(trifluoromethyl)- (9CI), Oxifluorfen, Oxifluorfena, Oxyflouren, Oxyflourfen, Oxyfluorfen, Oxyfluorfen (ANSI), Oxyfluorfen (Goal), Oxyfluorfen, RH-915.

Χημική οικογένεια: Trifluoromethyl, diphenyl ether (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Διφαινυλαιθέρας (Δημόπουλος 1998).

Μοριακός τύπος: $C_{15}H_{11}ClF_3NO_4$ (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.alanwood.net/pesticides/oxyfluorfen.html>).

Μοριακό βάρος: 361.7 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 42874-03-3 (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.alanwood.net/pesticides/oxyfluorfen.html>).

Φυσική μορφή: Πορτοκαλί κρυστάλλινο στερεό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο τήξεως: 84-85°C (Royal Society of Chemistry, 1992).



Σημείο βρασμού: 358.2°C (με διάσπαση) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τάση ατμών, pKa: 0.026 mPa στους 25°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Ειδική πυκνότητα: 1.35 στους 73°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Θερμοκρασία διάσπασης: > 240°C (WSSA Herbicide Handbook Committee 1989).

Log Kow: 4,4683

Koc: 100,000 (U. S. Department of Agriculture, Soil Conservation Service 1990, US Environmental Protection Agency, 1992).

Koc : 81,3 (http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp).

Σταθερότητα: Σταθερό σε όξινα και αλκαλικά μέσα. Διασπάται γρήγορα με UV ακτινοβολία (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαβρωτικότητα: Μη-διαβρωτικό (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C, 0.1 mg/l. Εύκολα διαλυτή ουσία στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, π.χ. ακετόνη 72.5, κυκλοεξανόνη 61.5, ισοφορόνη 61.5, διμεθυλοφορμαμίδιο >50, χλωροφόρμιο 50-55, μεσιτυλοξείδιο 40-50 (όλοι σε g/100 g στους 25° C) (Royal Society of Chemistry, 1992,).

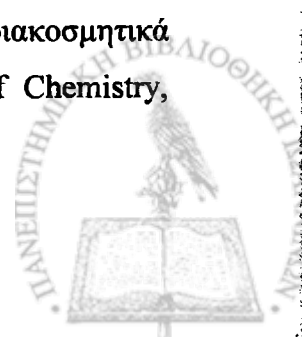
Τρόπος δράσης: Το oxyfluorfen είναι μία ελαφρώς, σχεδόν μη τοξική ένωση, στην κατηγορία τοξικότητας της EPA, III. Πρόκειται για ένα φυτοφάρμακο γενικής χρήσης.

Εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο επαφής, που απορροφάται ευκολότερα από το φύλλωμα (και ειδικά τους βλαστούς) απ' ό,τι από τις ρίζες, με πολύ λίγη δυνατότητα διακίνησης.

Φως απαιτείται για την ζιζανιοκτόνο δράση (Royal Society of Chemistry, 1992).

Το oxyfluorfen είναι ένα εκλεκτικό προ και μετα-φυτρωτικό ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται για να ελέγξει ορισμένα ετήσια πλατύφυλλα και χλοώδη ζιζάνια στα λαχανικά, φρούτα, βαμβάκι, καλλωπιστικά, αλλά και περιοχές μη καλλιεργειών (όπως ράγες τρένων και εθνικές οδούς) (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Χρήσεις: Ελέγχει τα ετήσια πλατύφυλλα και χλοώδη ζιζάνια σε ποικίλες τροπικές και υποτροπικές καλλιέργειες, με προ ή μεταφυτρωτική εφαρμογή. Συγκεκριμένα τα δέντρα με φρούτα (συμπεριλαμβανομένων των εσπεριδοειδών), τα αμπέλια, τα καρύδια, τα δημητριακά, τον αραβόσιτο, τα φασόλια, τις αραχίδες, το ρύζι, το βαμβάκι, τις μπανάνες, τον δυόσμο, τα κρεμμύδια, το σκόρδο, τα διακοσμητικά δέντρα, τους θάμνους, και τα κωνοφόρα φυτώρια (Royal Society of Chemistry, 1992).



Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Αμπέλι, αμυγδαλιά, συκιά, σιτάρι, κριθάρι, αραβόσιτος, σόγια (μερικές ποικιλίες ευαίσθητες), βαμβάκι (μερικές ποικιλίες ευαίσθητες), αραχίδα, ρύζι, κρεμμύδια, αγκινάρα, καλλωπιστικά.

Καταπολεμούμενα: Αγριοπαμπακιά, αιματόχορτο, αλεπονουρά, αντράκλα, βερόνικα, δωδεκάνθι, ελευσίνη, ζωχός, ήρα, λουβουδιά, μαρτιάκος, τσουκνίδα, μουχρίτσα, οξαλίδα, περικοκλάδα, ραπανίδα, σετάριας, στελλάρια, στύφνος, τατούλα, φουσαλίδα.

Ανθεκτικά: Λάπαθο, καλεντούλα (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Συμβατό με τα περισσότερα άλλα φυτοφάρμακα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυτοτοξικότητα: Τα φασόλια και το βαμβάκι μπορούν να τραυματιστούν από την επαφή με oxyfluorfen (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD50 για τους αρουραίους και τα σκυλιά >5000 mg/kg και 2700 έως 5000 mg/kg στα ποντίκια. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD50 για τα κουνέλια >10000 mg/kg. Ήπιο ερεθιστικό των ματιών. Ήπιο ερεθιστικό του δέρματος (κουνέλια). Σε δοκιμές σίτισης (90-ημερών), το επίπεδο μη επίδρασης για τους αρουραίους ήταν 1000 mg/kg διατροφής, και για τα σκυλιά 400 mg/kg διατροφή (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρόνια τοξικότητα: Επιδράσεις στο συκώτι έχουν παρατηρηθεί σε μακροπρόθεσμες μελέτες σίτισης με αρουραίους, ποντίκια, και σκυλιά. Δεν εμφανίζει πιθανότητα να προκαλέσει επιδράσεις στην αναπαραγωγή στους ανθρώπους σε πιθανά επίπεδα έκθεσης. Σε μια μελέτη με κουνέλια, 30 mg/kg/ημέρα, η υψηλότερη δοκιμασμένη δόση, δημιούργησε μια αύξηση στα κόκκαλα του στέρνου στα έμβρυα καθώς επίσης και τοξικές επιδράσεις στις μητέρες. Οι επιδράσεις μεταλλαξογένεσης είναι δύσκολο να καθοριστούν εξαιτίας των διαφορετικών αποτελεσμάτων σε διάφορες μελέτες. Η ΕΡΑ έχει ταξινομήσει το oxyfluorfen ως πιθανή ανθρώπινη καρκινογόνος ουσία επειδή προκάλεσε το σχηματισμό όγκων σε ένα φύλο, από μία δοκιμή ενός είδους και επειδή υπήρξε μεταλλαξογόνο σε καλλιέργειες βακτηρίων και κυττάρων σε ποντίκια. Επιδράσεις, στο συκώτι έχουν παρατηρηθεί σε μακροπρόθεσμες μελέτες σίτισης σε αρουραίους, ποντίκια και σκυλιά (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Τοξικότητα στα ψάρια: Το oxyfluorfen είναι ιδιαίτερα τοξικό στα υδρόβια ασπόνδυλα, τα μαλάκια του γλυκού νερού, τα στρείδια, τους υδρόβιους οργανισμούς



και τα ψάρια. LC_{50} (96 ωρών) είναι 200 ppb για το είδος ψαριού «bluegill sunfish», 410 ppb στην πολύχρωμη πέστροφα, 400 ppb στο γατόψαρο και 32 ppb στις φυτοφάγες γαρίδες και τα στρείδια. LC_{50} (96 ωρών) είναι για τα μαλάκια του γλυκού νερού 10 ppm. LC_{50} (96 ωρών) για τη μεγάλη Δάφνια είναι 1.5 ppm (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Το oxyfluorfen είναι σχεδόν μη τοξικό στα πουλιά. Η αναφερόμενη, οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD_{50} έχει τιμές μεγαλύτερες από 2200 mg/kg στους Βιργινιακούς κόλινους, και μεγαλύτερες από 4000 mg/kg στην αγριόπαπια. Σε δοκιμές σίτισης (8 ημερών) οι τιμές LC_{50} είναι μεγαλύτερες από 5000 ppm για τους Βιργινιακούς κόλινους, και 4000 ppm στην αγριόπαπια. Συγκεντρώσεις στη διατροφή τόσο υψηλές, όπως 100 ppm δεν είχαν καμία επίδραση στην αναπαραγωγή στις αγριόπαπιες ή τους Βιργινιακούς κόλινους.

Τοξική ουσία στα πουλιά θήρας, αλλά όχι στα υδρόβια πουλιά. Μη τοξικό στις μέλισσες, με αναφερόμενη στοματική χορήγηση LC_{50} μεγαλύτερη από 10,000 ppm (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Έντονα προσροφημένο στο έδαφος, που δεν εκροφάται εύκολα, και παρουσιάζει μια αμελητέα έκπλυση. Η φωτοδιάσπαση στο νερό είναι γρήγορη, και στο έδαφος αργή. Η μικροβιακή διάσπαση δεν είναι ένας σημαντικός παράγοντας. Ο χρόνος ημίσειας ζωής στο έδαφος είναι περίπου 30-56 ημέρες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Ο κύριος μηχανισμός της διάσπασης στα εδάφη μπορεί να είναι η φωτοδιάσπαση και η εξάτμιση ή η συναπόσταξη σε υγρά εδάφη. Η προσρόφηση είναι υψηλότερη στα εδάφη με υψηλό περιεχόμενο οργανικής ουσίας και αργίλου. Είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό και επομένως είναι απίθανο να μετακινηθεί στις περισσότερες περιπτώσεις, εκτός αν η προσροφητική ικανότητα του εδάφους υπερνικηθεί. Στο νερό, διασπάται γρήγορα από το φως (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Στα φυτά: Δεν μεταβολίζεται εύκολα στα φυτά (Royal Society of Chemistry, 1992).

Δεδομένου ότι δεν λαμβάνεται εύκολα από τις ρίζες, τα υπολείμματα στα φυτά είναι γενικά πολύ χαμηλά (Extension Toxicology Network).

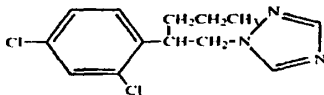
Στα ζώα: Επειδή είναι ιδιαίτερα υδρόφοβο, μπορεί να έχει τη δυνατότητα βιοσυγκέντρωσης στους λιπαρούς ζωϊκούς ιστούς (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).





2.17. Penconazole

Μυκητοκτόνο



Κοινή ονομασία: Penconazole (BSI, draft ISO), (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

1-(2,4-dichloro-beta-propylphenethyl)-1*H*-1,2,4-triazole(IUPAC)

(<http://www.apvma.gov.au/index.html>)

1-[2-(2,4-dichlorophenyl) pentyl]-1*H*-1,2,4-triazole (CA)

(Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.alibaba.com/>),

(<http://www.alanwood.net/pesticides/penconazole.html>).

Άλλες ονομασίες: Topas (Ciba-Geigy), Topaz (Ciba-Geigy), Topaze (Ciba-Geigy), Onmex (Ciba-Geigy), Award (Ciba-Geigy), CGA 71818 (Ciba-Geigy) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Εμπορικές ονομασίες: -

Χημική οικογένεια: Τριαζολικό (Δημόπουλος 1998, Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Μυκητοκτόνο (<http://www.alibaba.com/>), τριαζολικό (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.alanwood.net/pesticides/penconazole.html>).

Μοριακός τύπος: C₁₃H₁₅Cl₂N₃ (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 284.2 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 66246-88-6 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Δραστική ουσία: 950 g/kg το ελάχιστο (<http://www.apvma.gov.au/index.html>).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο τήξεως: 60°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: -

Τάση ατμών, pK_a: 0.21 mPa στους 20°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Log K_{ow}: 3,72 (pH 5.7 στους 25°C) (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003, Bermudez-Couso et al., 2007).

3,7 (Konwick et al., 2006)

K_{oc}: 2055 (Bermudez-Couso et al., 2007).

Σταθερότητα: Σταθερό στην υδρόλυση και στη θερμοκρασία μέχρι 350°C (Royal Society of Chemistry, 1992).



Διαλυτότητα:

Στο νερό στους 20°C, 70 mg/l (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003), (<http://www.alibaba.com/>). Στην ακετόνη και κυκλοεξανόνη 700, διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη 800 (όλοι σε g/kg στους 20°C). Στο εξάνιο 17, ξυλόλιο και ισοπροπανόλη 500 (όλοι σε g/kg στους 20°C) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τρόπος δράσης: Διασυστηματικό μυκητοκτόνο με προστατευτική και θεραπευτική δράση. Παρεμποδίζει τη βιοσύνθεση εργοστερόλης (Royal Society of Chemistry, 1992, Δημόπουλος 1998).

Χρήσεις: Έλεγχος παθογόνων, ασκομυκήτων, βασιδιομυκήτων και δευτερομυκήτων (ειδικά στον κωνιώδη περονόσπορο στα αμπέλια, τις κολοκύθες, τα σαρκώδη φρούτα, τα καλλωπιστικά και τα λαχανικά (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.alibaba.com/>).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Αμπέλι, καπνό, κολοκυνθοειδή, καλλωπιστικά (ωϊδιο) (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Συμβατό σύστημα με τα υπόλοιπα μυκητοκτόνα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυτοτοξικότητα: -**Τοξικότητα στα θηλαστικά:**

Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους 2125 mg/kg.

Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους >3000 mg/kg.

(<http://www.alibaba.com/>). Προκαλεί μικρό ερεθισμό των ματιών (κουνέλια). Σε δοκιμές σίτισης (90 ημέρες), το επίπεδο μη-επίδρασης για τους αρουραίους ήταν 10 mg/kg διατροφής (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα ψάρια: LC₅₀ (96 ώρες) για την πολύχρωμη πέστροφα 1.7- 4.3, στον κυπρίνο 3.8 - 4.6 mg/l (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Μη τοξικό στις μέλισσες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διάσπαση και μεταβολισμός:-

Στο περιβάλλον: -

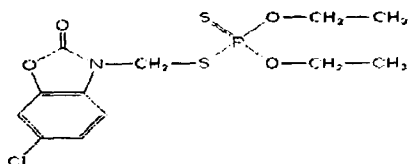
Στα φυτά: -

Στα ζώα: -



2.18. Phosalone

Εντομοκτόνο, Ακαρεοκτόνο



Κοινή ονομασία: Phosalone (BSI, ISO, ANSI, JMAF, ESA) (Royal society of chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

S-6-chloro-2, 3-dihydro-2-oxobenzoxazol-3-ylmethyl O, O-diethyl phosphorodithioate (IUPAC);

S-[(6-chloro-2-oxo-3(2H)-benzoxazolyl) methyl] O, O-diethyl phosphorodithioate (CA),

O,O -diethyl phosphorodithioate S-ester with 6-chloro-3-(mercaptomethyl)-2-benzoxazolinone (Royal society of chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: Η ονομασία benzphos χρησιμοποιείται στη Ρωσία (Hayes and Laws (ed.) 1990, Hayes 1982).

Εμπορικές ονομασίες: Zolone (Rhone-Poulenc), Rubitox (Rhone-Poulenc), Azonfene (Rhone-Poulenc), RP 11974 (Rhone-Poulenc), Benzofos (Farm Chemicals Handbook 1994, Fairchild (ed) 1977, U.S.Environmental Protection Agency, 1987, Royal society of chemistry, 1992).

Χημική οικογένεια: Οργανοφωσφορικό benzoxazole (Royal society of chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Οργανοφωσφορικό, Εντομοκτόνο-Ακαρεοκτόνο (Thomson 1992).

Μοριακός τύπος: C₁₂H₁₅ClNO₄PS₂ (Royal society of chemistry, 1992, Montgomery 1993, Fairchild 1977).

Μοριακός βάρος: 367.82 (Royal society of chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 2310-17-0 (Royal Society of Chemistry, 1983, Farm Chemicals Handbook, 1994, OHS Database, 1993, Montgomery 1993, U.S. Environmental Protection Agency, 1987, Royal society of chemistry, 1992).

2279-71-2 (Fairchild, 1977).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα, με μυρωδιά σκόρδου (Royal society of chemistry, 1992).



Σημείο τήξεως: 45-48°C (Royal Society of Chemistry, 1983, Murty 1986, Organophosphorus Pesticides, 1977, Hayes and Laws (ed.), 1990, Royal society of chemistry, 1992).

Τάση ατμών, pKa: Αμελητέα σε θερμοκρασία δωματίου (Worthing 1983, Worthing 1987, OHS Database, 1993, Hayes and Laws (ed.), 1990, Royal society of chemistry, 1992).

Log Kow: 3,77-4,38 (Montgomery 1993).

4,01 (20°C) (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).

4,38 (Pehkonen and Qi Zhang, 2002).

Log Koc: 3,41 (υπολογισμένο) (Montgomery 1993).

Διαβρωτικότητα:

Μη διαβρωτικό (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Σταθερότητα: Σταθερό υπό κανονικές συνθήκες αποθήκευσης. (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Διαλυτότητα: 10 mg/l στο νερό, σε θερμοκρασία δωματίου. Εύκολα διαλυτή ουσία (1000 g/l) στον οξεικό αιθυλεστέρα, την ακετόνη, το ακετονιτρίλιο, το χλωροφόρμιο, το διχλωρομεθάνιο, διοξάνιο, μεθυλαιθυλοκετόνη, το τολουόλιο, το ξυλόλιο (όλοι στους 20°C). Στην μεθανόλη και αιθανόλη, περίπου 200 g/l στους 20°C (Royal society of chemistry, 1992).

Τρόπος δράσης: Το phosalone είναι μια ένωση μετρίας τοξικότητας (Hayes et al., 1990, Hayes 1982). Το phosalone είναι ασθενής αναστολέας χολινεστεράσης (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Χρήσεις: Το phosalone εισήχθη το 1963 από την εταιρεία Rhone-Poulenc ως μη διασυστηματικό εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο για τη χρήση στα φυλλοβόλα οπωροφόρα δέντρα, στα καλλωπιστικά, το βαμβάκι, τις πατάτες και την ελαιοκράμβη. Είναι ένα φυτοφάρμακο ευρέως-φάσματος με γρήγορη φονική δυνατότητα.

Χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες καρύδας, τα εσπεριδοειδή, τα σαρκώδη φρούτα, τα πυρηνόκαρπα, τα σταφύλια, τις πατάτες, τις αγκινάρες, τα τριαντάφυλλα. Είναι ενεργό ενάντια στα κόκκινα ακάρεα στα μήλα και τα αχλάδια. Ελέγχει ένα ευρύ φάσμα από κάμπιες και κανθάρους σε καλλιέργειες οικονομικής σπουδαιότητας καθώς επίσης και διάφορα ημίπτερα και υμενόπτερα (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).



Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Οπωροφόρα, καλλωπιστικά (κοκκοειδή, προνύμφες Λεπιδοπτέρων, αφίδες, θρίπες, ανθονόμος, ακάρεα), κηπευτικά (άλτης, θρίπες, αφίδες, δορυφόρος, περίδα), αμπέλι (ευδεμίδα) (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Συμβατό με τα περισσότερα φυτοφάρμακα (Royal society of chemistry, 1992). Είναι μη συμβατό με αλκαλικά μέσα. (Hayes and Laws (ed.), 1990, Hayes 1982).

Φυτοτοξικότητα: Μη φυτοτοξικό όταν χρησιμοποιείται στα συνιστώμενα ποσοστά εφαρμογής (Royal society of chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρσενικούς αρουραίους 120-175, θηλυκούς αρουραίους 135-170, ποντίκια 180 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους 1500, κουνέλια > 1000 mg/kg (Royal society of chemistry, 1992).

Οξείες τοξικότητες με στοματική χορήγηση που αναφέρονται για τα ινδικά χοιρίδια 82-380 mg/kg, 112 mg/kg για τις γάτες, και μεγαλύτερο από 1,600 mg/kg για τα σκυλιά. Είναι μετρίως ενοχλητικό στο δέρμα και στα μάτια (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Σε (2 ετών) δοκιμές σίτισης, η πρόσληψη από τους αρουραίους 250 mg/kg διατροφής και από τα σκυλιά 290 mg/kg δεν έδειξε καμία νοσηρή επίδραση (Royal society of chemistry, 1992).

Το phosalone δεν βρέθηκε να έχει καμία επίδραση στην αναπαραγωγή στους αρουραίους στις δόσεις των 0, 25 και 50 ppm (Organophosphorus Pesticides, 1977).

Το Phosalone δεν βρέθηκε να έχει επιδράσεις τερατογένεσης στα κοτόπουλα, τους αρουραίους ή τα κουνέλια (Organophosphorus Pesticides, 1977).

Τοξικότητα στα ψάρια: Τοξική ουσία για τα ψάρια.

Η οξεία τοξικότητα στα ψάρια του γλυκού νερού (96 ώρες) για το phosalone είναι ιδιαίτερα, πολύ τοξική στα θερμόαιμα και ιδιαίτερα τοξική στα ψυχρόαιμα ψάρια. Οξεία LC₅₀ για ένα είδος ψαριού το «bluegill sunfish» ήταν 0,05 ppm, 0.63 ppm για την πολύχρωμη πέστροφα και 3.4 ppm για τα ψάρια Αρλεκίνος.

Η άμεση τοξικότητα στα καρκινοειδή θεωρείται πολύ υψηλή (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους φασιανούς 290 mg/kg. Η οξεία τοξικότητα, με υποδόρια χορήγηση LD₅₀ για τα κοτόπουλα είναι 350 mg/kg. Δεν είναι επικίνδυνο στις



μέλισσες, υπό την προϋπόθεση πως δεν είναι ενεργό κατά τη διάρκεια του ψεκασμού (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον:

Το phosalone διασπάται γρήγορα. Η αρχική διαδρομή διάσπασης ξεκινά από την οξείδωση του phosalone που δίνει phosalone oxon. Στη συνέχεια το *O*, *O*-diethyl methyl posphorodithioate δίνει 6-chloro-2-benzoxazolinone.

Το phosalone είναι σταθερό σε pH 5 και 7, αλλά υδρολύεται σε ένα pH 9 με ένα χρόνο ημίσειας ζωής 9 ημερών. Οι εδαφολογικές μελέτες αερόβιου μεταβολισμού δείχνουν χρόνους ημίσειας ζωής 1-7 ημερών (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Διάσπαση της χημικής ουσίας στο επιφανειακό νερό.

Το phosalone διαλύεται γρήγορα στα μη επεξεργασμένα νερά (U.S. Environmental Protection Agency, 1987).

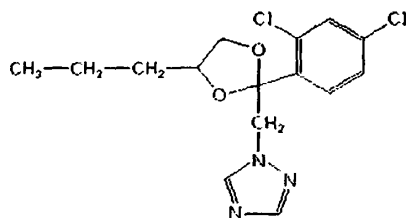
Στα φυτά: Στα φυτά το phosalone παραμένει περίπου 14 ώρες, για να διασπαστεί σε chlorbenzoxazalone, formaldeyde, και diethyl phosphorodithioate.

Στα ζώα: Στα θηλαστικά, το phosalone οξειδώνεται σε phosphorothioate, και γρήγορα υδρολύεται σε υδροδιαλυτούς μεταβολίτες (Royal society of chemisty, 1992). Το phosalone στα ποντίκια, απορροφάται γρήγορα και εκκρίνεται μετά από στοματική χορήγηση. Μέσα σε 24 ώρες, λιγότερο από 1% υπολειμμάτων του phosalone, βρέθηκε στο σώμα. (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).





2.19. Propiconazole



Μυκητοκτόνο

Κοινή ονομασία: Propiconazole (BSI, ISO-E) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

(±) 1-[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl]-1*H*-1,2,4-triazole
(IUPAC)

1-[[2-(2,4-dichlorophenyl)-4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl]methyl]-1*H*-1,2,4-triazole
(Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες:

Εμπορικές ονομασίες: Tilt(Ciba-Geigy), Desmel(Ciba-Geigy), Banner(Ciba-Geigy),
CGA 64250(Ciba-Geigy), Radar (ICI) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική οικογένεια: Triazole (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Μυκητοκτόνο, conazole που έχει προστατευτική, θεραπευτική
και διασυστημική δράση. Καρβαμιδικό. Τριαζολικό (Δημόπουλος 1998).

Μοριακός τύπος: C₁₅ H₁₇ Cl₂ N₃ O₂ (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 342.2 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 60207-90-1 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Ανοικτό κίτρινο, άοσμο ιξώδες υγρό (Royal Society of Chemistry,
1992).

Σημείο τήξεως: -

Σημείο βρασμού: 180°C στους 0.1mm Hg (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τάση ατμών, pKa: 0.13mPa στους 20°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Log Kow: 3,72 (pH 6.6, στους 25°C) (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).

3,7 (Konwick et al., 2006)

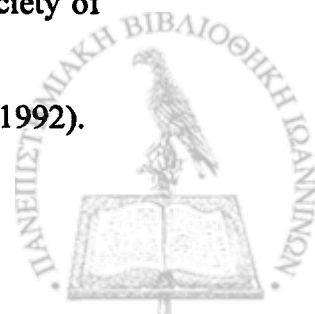
Koc: 656 L/kg

Ειδική πυκνότητα: 1.27 στους 20°C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Δείκτης διάθλασης: n_D²⁰ 1.5468 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σταθερότητα: Σταθερό μέχρι 320°C, καμία σημαντική υδρόλυση (Royal Society of
Chemistry, 1992).

Διαβρωτικότητα: Μη διαβρωτικό στα μέταλλα (Royal Society of Chemistry, 1992).



Διαλυτότητα: Στο νερό στους 20°C, 110 mg/l. Στο εξάνιο, 60 g/kg. Απολύτως αναμίξιμο με ακετόνη, μεθανόλη, και ισοπροπανόλη (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τρόπος δράσης: Διασυστηματικό φυλλώδες μυκητοκτόνο με προστατευτική και θεραπευτική δράση. Παρεμποδιστής βιοσύνθεσης εργοστερόλης (Royal Society of Chemistry, 1992, Δημόπουλος 1998).

Χρήσεις: Έλεγχος της σκόνης του περονόσπορου, της σκωρίασης, της οπτικής κηλίδας, Σεπτόρια και ασθένειες όπως οι κηλίδες στα φύλλα των δημητριακών, κηλίδες στα λέπυρα του σιταριού και καθαρές κηλίδες στο κριθάρι. Επίσης χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της μαύρης κηλίδας, τον περονόσπορο και της σκωρίασης στα ρόδα και άλλα καλλωπιστικά. Στον περονόσπορο στο αμπέλι, τα πεπόνια και τις νεροκολοκύθες και κόκκινες γραμμές, και άλλες ασθένειες στις καλλιέργειες στην τύρφη και χλόη (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις στα σταφύλια, σίτος, μπανάνες και αραχίδες και ενάντια στην ανθράκνωση, κωνιώδες ωίδιο στα φύλλα και την κερκοσπορίωση.

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Ζαχαρότευτλα (κερκοσπορίωση), αμπέλι (ωίδιο), πυρηνόκαρπα (φαιά σήψη), σιτηρά, καλλωπιστικά (ωίδιο) (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: Συμβατό με άλλα μυκητοκτόνα (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυτοτοξικότητα: -

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους 1,517 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τους αρουραίους >4000 mg/kg και 1,344 mg/kg για τα κουνέλια. Προκαλεί μικρό ερεθισμό τους δέρματος και των ματιών (στα κουνέλια). Καμία ευαισθητοποίηση στα ινδικά χοιρίδια (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα ψάρια: LC₅₀ (96 ώρες) για τον κυπρίνο >100, καφετιά πέστροφα 20 mg/l (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Μη τοξικό στα πτηνά και τις μέλισσες. (Royal Society of Chemistry, 1992). LD₅₀ για την αγριόπαπια >2,510 mg/kg, πάπια Πεκίνου >3,000 mg/kg, ιαπωνικά ορτύκια 2,223 mg/kg, και οι βιργινιακοί κόλιννοι 2,825 mg/kg.

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον:

Διάσπαση στο έδαφος και τα υπόγεια νερά: Η μετακίνηση στο έδαφος και η δυνατότητα έκπλυσης του propiconazole είναι περιορισμένη. Η κινητικότητα είναι



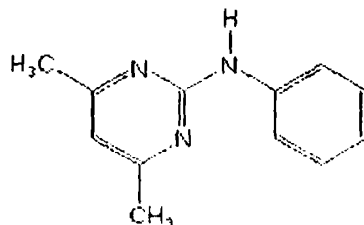
περιορισμένη σε εδάφη υψηλά σε μοντμοριλλονίτη ή με οργανικό περιεχόμενο. Επίσης, η μετακίνηση στο έδαφος είναι λιγότερη σε όξινα εδάφη. Η έκπλυσή του σε εδάφη που είναι όξινα, και υψηλά σε άργιλο και οργανική ουσία περιορίζεται στις κορυφαίες 2-3 ίντσες. Σε αλκαλικά εδάφη με χαμηλή οργανική ουσία, το propiconazole μπορεί να εκπλένεται σε ένα μέγιστο βάθος 8-10 ιντσών. Επομένως, η έκπλυση σε υπόγειες παροχές νερού είναι απίθανη. Το propiconazole σε έδαφος υπό ελεγχόμενες αερόβιες συνθήκες έχει έναν χρόνο ημίσειας ζωής από 30 έως 112 ημέρες (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Διάσπαση σε επιφανειακά νερά: Το Propiconazole αξιολογήθηκε σε τρεις συγκεντρώσεις pH (5, 7, 9), και μια θερμοκρασία 20°C και καμία σημαντική υδρόλυση δεν παρατηρήθηκε. Το Propiconazole υπόκειται στη φωτόλυση, αλλά μετά από 12 ημέρες έκθεσης στο φυσικό φως, μόνο ποσοστό 20% φωτόλυσης καταγράφηκε. Ωστόσο, χρησιμοποιώντας την ακετόνη 1% ως φωτοευαισθητοποιητή, ο χρόνος ημίσειας ζωής μειώθηκε <1 ημέρα. Επομένως, εάν το propiconazole εισαχθεί σε μια φυσική κατάσταση μίας λίμνης (που περιέχει διάφορους φυσικούς φωτοευαισθητοποιητές), μπορεί γρήγορα να φωτοδιασπαστεί (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

Στα φυτά: Το propiconazole απορροφάται εύκολα από τους ιστούς των φυτών, και μεταφέρεται διασυστημικά μέσα στα φυτά. Κατά συνέπεια, τα νεαρά φύλλα που προκύπτουν μετά από την εφαρμογή θα προστατευθούν επίσης από τη μυκητιακή μόλυνση. Η διασυστημική μετακίνηση είναι κυρίως ανοδική (από τις ρίζες στο φύλλωμα, ή από τα χαμηλότερα φύλλα στα ανώτερα), αλλά εμφανίζεται επίσης και περιορισμένη καθοδική δυνατότητα διακίνησης (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).

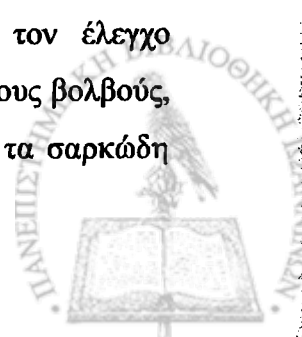
Στους ανθρώπους και τα ζώα: Τα ζώα μεταβολίζουν γρήγορα το propiconazole σε μια ευρεία ποικιλία ενώσεων. Η n-propyl πλευρική αλυσίδα του δακτυλίου dioxolane μπορεί να οξειδωθεί και να δώσει μια σειρά μεταβολιτών που αποτελούνται από μυρμηγκικά, οξικά, και προπιονικά οξέα. Η ομάδα προπιονικού οξέος μπορεί να οξειδωθεί περαιτέρω σε ένα άλφα-υδροξύ οξύ. Ο διαχωρισμός του δακτυλίου dioxolane δίνει alkanol μεταβολίτη. Οι αλλαγές του φαινυλικού δακτυλίου της alkanol δίνει αποχλωρίωση και υδροξυλίωση στο δακτύλιο των μεταβολιτών δημιουργώντας γρήγορα, συνενώσεις του γλυκουρονικού οξέως και σουλφορικού οξέος (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>).



**2.20. Pyrimethanil****Μυκητοκτόνο****Κοινή ονομασία:** Pyrimethanil (<http://www.alibaba.com>).**Χημικές ονομασίες:**

4,6-dimethyl-N-phenyl-2-pyrimidinamine (CAS)

N-(4,6-dimethylpyrimidin-2-yl)aniline (IUPAC)

(<http://www.alanwood.net/pesticides/pyrimethanil.html>).**Άλλες ονομασίες:****Εμπορικές ονομασίες:** Scala Brand SC (Pyrimethanil Registration of the New Active Ingredient Pyrimethanil, 2005).**Χημική οικογένεια:** -**Χημική κατηγορία:** πυριμιδίνη, μυκητοκτόνο(<http://www.alanwood.net/pesticides/pyrimethanil.html>).**Μοριακός τύπος:** C₁₂H₁₃N₃ (<http://www.alanwood.net/pesticides/pyrimethanil.html>).**Μοριακό βάρος:** 199.3 (<http://www.alibaba.com>).**Αριθμός CAS:** 53112-28-0 (<http://www.alanwood.net/pesticides/pyrimethanil.html>).**Φυσική μορφή:** Βρέξιμοι κόκκοι ή πυκνό διάλυμα.**Σημείο τήξεως:** 96°C (<http://www.chemblink.com/products/53112-28-0.htm>).**Σημείο βρασμού:** -**Τάση ατμών, pK_a:** 3,52 (20°C) (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).**Log K_{ow}:** 2,84 (pH 6.1 στους 25°C) (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).**Log K_{oc}:** -**Σταθερότητα:** -**Πυκνότητα:** 1,15 (<http://www.chemblink.com/products/53112-28-0.htm>).**Διαλυτότητα:** 0,121g/L (στοις 25°C), διαλυτή ουσία στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003),(<http://www.alibaba.com>), (<http://www.chemblink.com/products/53112-28-0.htm>).**Χρήσεις:** Το pyrimethanil είναι ένα φυλλώδες μυκητοκτόνο για τον έλεγχο ορισμένων ασθενειών στα αμύγδαλα, τα φυτόκια, τους κονδύλους και τους βολβούς, στα λαχανικά, τα σταφύλια, τα πυρηνόκαρπα (εκτός από τα κεράσια), τα σαρκώδη

φρούτα, τις πατάτες, τις φράουλες και τις ντομάτες (Pyrimethanil Registration of the New Active Ingredient Pyrimethanil, 2005), (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/fung-nemat/index.html>).

Το pyrimethanil είναι η κατηγορία ονομαζόμενων στη χημεία ανιλινοπυριμιδίνες (μυκητοκτόνα). Αυτή η κατηγορία εμποδίζει την έκκριση των μυκητιακών ενζύμων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας μόλυνσης, και σταματούν έτσι τη διείδυση και την ανάπτυξη της ασθένειας (Pyrimethanil Registration of the New Active Ingredient Pyrimethanil, 2005).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται:

Περιορισμοί: Το μυκητοκτόνο πρέπει να εφαρμόζεται λιγότερο από τέσσερις φορές σε οποιαδήποτε εποχή, και συστήνεται να μην εφαρμόζεται περισσότερο από δύο διαδοχικές εφαρμογές χωρίς την εναλλαγή μεταξύ αυτών ενός άλλου μυκητοκτόνου (Pyrimethanil Registration of the New Active Ingredient Pyrimethanil, 2005).

Φυτοτοξικότητα: Όταν χρησιμοποιείται όπως αναγράφεται, αυτό το προϊόν δεν προκαλεί ανησυχία (Pyrimethanil Registration of the New Active Ingredient Pyrimethanil, 2005).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Στο επίπεδο της οξείας τοξικότητας δεν ήταν πολύ τοξικό στα πειραματόζωα μέσα από οδούς έκθεσης όπως το στόμα, το δέρμα και την εισπνοή. Δεν ήταν, επίσης, πολύ ενοχλητικό στο δέρμα ή στα μάτια των κουνελιών, ούτε προκάλεσε ευαισθητοποίηση στο δέρμα (στα ινδικά χοιρίδια). Έχει χαμηλή τοξικότητα στα θηλαστικά. Η οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση στους αρουραίους LD₅₀: 4149 mg/kg, LC₅₀ μέσω της διατροφής στους αρουραίους LOEC: 800 ppm και NOEC: 80 ppm.

Χρόνιες δοκιμές στην αναπαραγωγή στους αρουραίους LOEC: 850 ppm και NOEC: 70 ppm.

Το pyrimethanil προκάλεσε μερικές επιδράσεις στο συκώτι, το θυροειδή και το αίμα σε χρόνιες μελέτες στα ζώα. Προκάλεσε, επίσης, μερικές επιδράσεις στην ανάπτυξη /αναπαραγωγή, αλλά σε δόσεις που προκάλεσαν επίσης μητρική /γονική τοξικότητα. Αυτή η χημική ουσία έδωσε αρνητικά αποτελέσματα σε διάφορες δοκιμές γενοτοξικότητας. Η υπηρεσία προστασίας του περιβάλλοντος στις Ηνωμένες Πολιτείες (US. EPA) ταξινομήσε το pyrimethanil ως καρκινογόνο ουσία ομάδας Γ (πιθανή ανθρώπινη καρκινογόνος ουσία) βασισμένη στη δημιουργία όγκου στον θυροειδή των αρουραίων. Το US. EPA καθιέρωσε όρια για τα υπολείμματα pyrimethanil στα αμύγδαλα σε 0,20 ppm, σαρκώδη φρούτα σε 3,0 ppm, πυρηνόκαρπα



(εκτός από το κεράσι) σε 3,0 ppm, σταφύλι σε 5,0 ppm, φράουλα σε 3,0 ppm, ντομάτα σε 0,5 ppm, ξηρός βολβός κρεμμυδιών σε 0,1 ppm, φυστίκι σε 0,2 ppm, κόνδυλοι και βολβοί λαχανικών σε 0,05 ppm.

Το US. EPA όρισε περιθώριο έκθεσης M.O.E. για το δέρμα και την εισπνοή τα 270 και 240, αντίστοιχα. Στις εκθέσεις μετεφαρμογής στις καλλιέργειες με pyrimethanil, το κατ' εκτίμηση περιθώριο έκθεσης για τους εργαζόμενους, MOEs κυμάνθηκε από 140 έως 210 την μία ημέρα (σε οκτώ ώρες μετά από την εφαρμογή). Γενικά, το US. EPA εξετάζει περιθώρια έκθεσης, MOEs 100 φορές μεγαλύτερα ώστε να παρέχει την επαρκή προστασία στους εργαζόμενους (Pyrimethanil Registration of the New Active Ingredient Pyrimethanil, 2005).

Τοξικότητα στα ψάρια και ασπόνδυλα:

Οξεία τοξικότητα LC_{50} στην πολύχρωμη πέστροφα είναι 10.14 mg/L.

LC_{50} για τη Μεγάλη Δάφνια είναι 3.04 mg/L (Pyrimethanil Registration of the New Active Ingredient Pyrimethanil, 2005).

Τοξικότητα στα πτηνά:

Η οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση στους Βιργινιακούς κόλινους LD_{50} : >2012 mg/kg. LC_{50} μέσω διατροφής στους Βιργινιακούς κόλινους LC_{50} : >4874 mg/kg (Pyrimethanil Registration of the New Active Ingredient Pyrimethanil, 2005).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Το pyrimethanil διασπάται σε 2-amino-4,6-dimethyl-pyrimidine. Το pyrimethanil και το προϊόν διάσπασης έχουν σχετικά χαμηλούς συντελεστές προσρόφησης (K_{oc}) > 500 σε ορισμένους εδαφολογικούς τύπους. Αυτές οι τιμές K_{oc} δείχνουν τη υψηλή δυνατότητα κινητικότητας αυτών των ενώσεων σε συγκεκριμένα εδάφη και της ικανότητας τους να μολύνουν το υπόγειο και το πόσιμο νερό.

Η σημαντικότερη διαδρομή διάσπασης για το pyrimethanil για το υδάτινο και το επίγειο περιβάλλον, είναι ο αερόβιος μεταβολισμός. Τα τμήματα του pyrimethanil στο ίζημα, είναι σταθερά στην αναερόβια (συνολικό σύστημα) διάσπαση και στα δύο συστήματα έδαφος και ιζήματα. Το pyrimethanil είναι σταθερό και στην υδρόλυση και στην υδάτινη φωτόλυση (σταθερό σε pH 5, 7, και 9) στα pHs του περιβάλλοντος, αλλά είναι ευαίσθητο στη φωτόλυση στο έδαφος. Το pyrimethanil έχει ποικίλη κινητικότητα και χαμηλή πτητικότητα στο περιβάλλον. Το Pyrimethanil μπορεί να κινηθεί ως διαλυμένα υπολείμματα ή ως αιωρούμενα στερεά με την απορροή, καθώς επίσης και από την κατευθυνόμενη μεταφορά με ψεκάσμό.



Η περιβαλλοντική διάσπαση από την υδρόλυση είναι επίσης ελάχιστη, με χρόνους ημίσειας ζωής 962 και 722 ημερών σε pH 7 και pH 9, αντίστοιχα. Ο υδρόβιος αναερόβιος μεταβολισμός δεν θεωρείται σημαντική διάβαση για την διάσπαση.

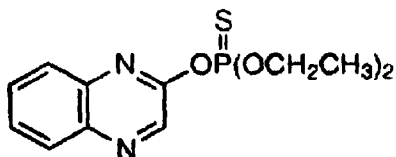
Η σημαντικότερη διαδρομή για την περιβαλλοντική διάσπαση είναι μέσω της εδαφικής διάσπασης. Σημειώνεται, ότι η ο χρόνος ημίσειας ζωής φωτόλυσης στο έδαφος είναι 22 ημέρες. Για τον αερόβιο μεταβολισμό στο έδαφος, ο μέσος χρόνος ημίσειας ζωής είναι 81,3 ημέρες και για τον αναερόβιο μεταβολισμό στο έδαφος, ο μέσος χρόνος είναι 365 ημέρες. Για τις περισσότερες εδαφικές μελέτες, που αντιπροσωπεύουν τις πραγματικές συνθήκες στις καλλιέργειες, ο μέσος χρόνος ημίσειας ζωής είναι 131 ημέρες.

Το pyrimethanil είναι μια ένωση με μέτρια παραμονή και μπορεί να συσσωρευθεί στο υδάτινο περιβάλλον με επαναλαμβανόμενες εφαρμογές. Μπορεί να ρυπάνει τα επιφανειακά ή τα υπόγεια νερά επί ή κοντά στους τόπους της εφαρμογής και, λόγω της σχετικής παραμονής του, μπορεί να συσσωρευθεί σε σημαντικά επίπεδα στα ιζήματα του βένθους, σύμφωνα με προβλέψεις κατά τη διάρκεια 30 ετών, με επαναλαμβανόμενες εφαρμογές.

Στα φυτά: -

Στα ζώα: -



**2.21. Quinalphos****Εντομοκτόνο /ακαρεοκτόνο**

Κοινή ονομασία: Quinalphos (BSI, ISO) (Royal society of chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

O,O-diethyl *O*-quinoxalin-2-yl phosphorothioate (IUPAC)

O,O-diethyl *O*-2-quinoxalinyyl phosphorothioate (CA)(Royal society of chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: Chinalphos (Γαλλία) (Royal society of chemistry, 1992).

Εμπορικές ονομασίες: Bayrusil (Bayer), Bay77049(Bayer), Ekalux (Sandoz), Sandoz 6538(Sandoz), Savall (Farm Protection), Kinalux (United Phosphorus) (Royal society of chemistry, 1992).

Bayer 77049, Diethquinalphion, ENT 27394, *O,O*-Diethyl *O*-(2-quinoxalyl) phosphorothioate, *O,O*-Diethyl *O*-(quinoxalin-2-yl) thiophosphate, *O,O*-Diethyl *O*-2-quinoxalinyyl phosphorothioate, *O,O*-Diethyl *O*-quinoxalin-2-yl thionophosphate, Phosphorothioic acid, *O,O*-diethyl *O*-(2-quinoxalinyyl) ester, Quinalfos, Quinalphos, SAN 6538 I, SAN 6626 I, SRA 7312, WIE OBEN (http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp).

Χημική οικογένεια: Οργανοφωσφορικό, quinoxaline (Royal society of chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Οργανοφωσφορικό

(http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp).

Τύπος χρήσης: Εντομοκτόνο που χρησιμοποιείται ενάντια στο μεγαλύτερο μέρος φυτοφάγων ζουφίων σε αγροτικές καλλιέργειες (http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp). Ακαρεοκτόνο.

Μοριακός τύπος: C₁₂H₁₅N₂O₃PS (Royal society of chemistry,1992).

Μοριακό βάρος: 298.3 (Royal society of chemistry,1992).

Αριθμός CAS: 13593-03-8 (Royal society of chemistry,1992).

Φυσική μορφή: Άχρωμα κρύσταλλα (Royal society of chemistry,1992).

Σημείο τήξεως: 31-32° C (Royal society of chemistry,1992).



Σημείο βρασμού: 142°C στους 0.0003 mm Hg (με διάσπαση) (Royal society of chemistry,1992).

Τάση ατμών, pKa: 0.346 mPa στους 20°C (Royal society of chemistry,1992).

Ειδική πυκνότητα: 1.235 στους 20°C (Royal society of chemistry,1992).

Δείκτης διάθλασης: n_D^{25} 1.5624 (υπέρψυχρο τήγμα) (Royal society of chemistry,1992).

Log Kow: 4,48 (23°C) (Tomlin, 1994).

4,44 (23°C) (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).

Log Koc: -

Σταθερότητα: Σταθερό υπό περιβαλλοντικές συνθήκες αποθήκευσης, όταν αραιώνεται σε μη πολικούς οργανικούς διαλύτες και παρουσία σταθεροποιητικών ουσιών. Ευαίσθητο στην υδρόλυση (σε υδάτινα ρυθμιστικά συστήματα στους 24°C, 50% διάσπαση εμφανίζεται σε 56 ημέρες σε pH 5, σε 40 ημέρες σε pH 7, και σε 30 ημέρες σε pH 9) (Royal society of chemistry,1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 24°C, 22 mg/l. Στο εξάνιο, 250 g/l στους 24°C. Εύκολα διαλυτή ουσία σε τολουόλιο, ξυλόλιο, διεθυλαιθέρα, οξεικό αιθυλεστέρα, ακετόνη, ακετονιτρίλιο, μεθανόλη, αιθανόλη. Ελαφρώς διαλυτό σε πετρελαϊκό αιθέρα (Royal society of chemistry,1992).

Τρόπος δράσης: Εντομοκτόνο και ακαρεοκτόνο, με δράση επαφής και στομάχου. Με τη διείσδυση στους ιστούς των φυτών μέσω της μεταφοράς, παρουσιάζει διασυστημική δράση (Royal society of chemistry,1992).

Χρήσεις: Έλεγχος πολλών παρασίτων των εντόμων, όπως λεπιδόπτερων, κολεόπτερων, δίπτερων, ημίπτερων, κ.λπ. Παραδείγματος χάριν, χρησιμοποιείται ενάντια στις κάμπιες στα οπωροφόρα δέντρα, το βαμβάκι, τα λαχανικά, τις αραχίδες, στα έντομα των οπωροφόρων δέντρων, και στο σύνθετο παράσιτο στο ρύζι. Επίσης ελέγχει αφίδες, τις κάμπιες στο βαμβάκι, τζιτζίκια, ακάρεα, θρίπες, κ.λπ. στο τεύτλο, αμπέλια, καλλωπιστικά, πατάτες, φασόλια, τσάι, καφές, κακάο και άλλες καλλιέργειες (Royal society of chemistry,1992).

Περιορισμοί: Συμβατό σύστημα με τα περισσότερα άλλα φυτοφάρμακα, αλλά όχι με αλκαλικές ουσίες (Royal society of chemistry,1992).

Φυτοτοξικότητα: Ελαφρώς φυτοτοξικό σε ορισμένα οπωροφόρα δέντρα (Royal society of chemistry,1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση, LD₅₀ για τους αρουραίους 71 mg/kg. Οξεία τοξικότητα με δερματική χορήγηση LD₅₀ για τους



αρουραίους 1750 mg/kg. Δεν είναι ενοχλητικό στο δέρμα και τα μάτια (κουνέλια). Καμία επίδραση τερατογένεσης (σε αρουραίους και κουνέλια), καμία δυνατότητα μεταλλαξογένεσης. Αναστολέας χολινεστεράσης σε αρουραίους, ποντίκια, και σκυλιά. Σε (δύο ετών) δοκιμές σίτισης, το επίπεδο μη-επίδρασης για τους αρουραίους ήταν 3 mg/kg διατροφής (Royal society of chemistry,1992).

Τοξικότητα στα ψάρια: LC₅₀ (96 ώρες) για τον κυπρίνο 2.8, χρυσόψαρο 1-10 mg/l (Royal society of chemistry,1992).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οκτώ ημερών διατροφή LC₅₀ για τα ορτύκια 150, αγριόπαπιες 220 mg/kg. Πολύ τοξικό στις μέλισσες (Royal society of chemistry,1992).

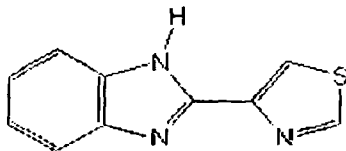
Διάσπαση και μεταβολισμός:

Στο περιβάλλον: Στο έδαφος, διασπάται γρήγορα υπό αερόβιες συνθήκες. Το προϊόν υδρόλυσης 2-hydroxyquinoxaline δεν συσσωρεύεται στο έδαφος, αλλά διαχωρίζεται περαιτέρω σε πολικούς μεταβολίτες και διοξείδιο του άνθρακα (Royal society of chemistry,1992). Στο έδαφος ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι 21 ημέρες (Tomlin, 1994).

Στα φυτά: Στα φυτά, το 1/3 απορροφάται από την επιφάνεια των φύλλων και διαπερνά το φυτό, ενώ τα 2/3 εξατμίζονται εντός 14 ημερών. Ο κύριος μεταβολίτης είναι το 2-hydroxyquinoxaline (ελεύθερο ή συνενωμένο) (Royal society of chemistry,1992).

Στα ζώα: Στους αρουραίους, απορροφάται γρήγορα και μεταβολίζεται σε 2-hydroxyquinoxaline (ελεύθερο ή συνενωμένο). Μετά εκκρίνεται στα ούρα μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα (Royal society of chemistry,1992).



2.22. Thiabendazole**Μυκητοκτόνο**

Κοινή ονομασία: Thiabendazole (BSI, ISO, JMAF, BPC) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες:

2-(thiazol-4-yl)benzimidazole (IUPAC)

2-(1,3-thiazol-4-yl)benzimidazole (IUPAC)

2-(4-Thiazolyl)-1*H*-benzimidazole(CA)

2-(4-thiazolyl) benzimidazole (Royal Society of Chemistry, 1992).

Άλλες ονομασίες: Το όνομα “tiabendazole” εγκρίθηκε από την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας. Το όνομα “TBZ” έχει χρησιμοποιηθεί για αυτήν την ουσία, αλλά δεν είναι επίσημη ονομασία (<http://www.alanwood.net/pesticides/thiabendazole.html>).

Εμπορικές ονομασίες: Tecto (MSD AGVET), Mertect(MSD AGVET), Storite (MSD AGVET), Mycozol (MSD AGVET), Arbotect (MSD AGVET), Thibenzole (MSD AGVET), Comfuval (Compo), Apl-Luster (Pennwalt) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική οικογένεια: Benzimidazole, MBC, thiazole (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Μυκητοκτόνο, Βενζιμιδαζολικό (Δημόπουλος 1998).

Ελάχιστη καθαρότητα: 985 g/kg (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Μοριακός τύπος: C₁₀H₇N₃S (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 201.25 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 148-79-8 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Από άσπρη άοσμη σκόνη (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στερεό (Ars pesticide properties).

Σημείο τήξεως: 304-305° C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: -

Ειδική πυκνότητα: D₄²⁰ 1.3989 (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).



Τάση ατμών, pKa: Αμελητέο σε θερμοκρασία δωματίου (Royal Society of Chemistry, 1992).

5.3×10^{-7} Pa στους 25°C (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Henry's law constant: 3.7×10^{-6} $\text{Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}$ (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Log Pow:

pH 4: $\log_{10} \text{Pow}$: 1.62 ± 0.01 (στοις $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$)

pH 7: $\log_{10} \text{Pow}$: 2.39 ± 0.14 (στοις $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$)

pH 10: $\log_{10} \text{Pow}$: 2.40 ± 0.04 (στοις $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$) (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Koc: 2500 (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet.index.html>).

pKa: 4,73 και 12,00 (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Σταθερότητα: Πολύ σταθερό σε υδατικά αιωρήματα και σε όξινα μέσα. Σταθερό στη θερμότητα και το φως (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Σχεδόν αδιάλυτο στο νερό (μεταξύ pH 5 και 12, $<50 \text{ mg/l}$, μεταξύ pH 3 και 5, περίπου 250 mg/l , σε pH 2, περίπου 10 g/l) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σε pH 4, 0.16 g/l (στοις $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$), σε pH 7, 0.03 g/l (στοις $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$) και σε pH 10, 0.03 g/l (στοις $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$) (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες: Στην ακετόνη 4.2, αιθανόλη 7.9, οξεϊκό αιθυλεστέρα 2.1 (όλοι σε g/l στοις 25°C), σε διμεθυλοφορμαμίδιο 39, διμεθυλοσουλφοξείδιο 80, μεθανόλη 9.3 (όλοι σε g/l σε θερμοκρασία δωματίου). (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στοις $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, κανονικό επάνιο $< 0.01 \text{ g/l}$, ξυλόλιο 0.13 g/l , 1,2-διχλωροεθάνιο: 0.8 g/l , κανονική οκτανόλη: 3.91 (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Τρόπος δράσης: Διασυστηματικό μυκητοκτόνο με προστατευτική και θεραπευτική δράση. Απορροφάται από τα φύλλα και τις ρίζες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις: Πρόκειται για ένα φυτοφάρμακο ελαφρώς τοξικό.

Το Thiabendazole είναι ένα διασυστηματικό μυκητοκτόνο βενζιμιδαζόλης που χρησιμοποιείται για να ελέγξει φυτικές ασθένειες όπως (μύκητες, σήψη, κηλίδες κλπ.)

Ελέγχει *Aspergillus*, *Botrytis*, *Ceratocystis*, *Cercospora*, *Colletotrichum*, *Corticium*, *Diaporthe*, *Diplodia*, *Fusarium*, *Gibberella*, *Gloeosporium*, *Oospora*, *Penicillium*, *Phoma*, *Rhizoctonia*, *Sclerotinia*, *Septoria*, *Thielaviopsis*, *Verticillium* spp., στο σπαράγγι, αβοκάντο, μπανάνες, κριθάρι, φασόλια, λάχανο, σέλινο, ραδίκι, κεράσια, εσπεριδοειδή, βαμβάκι, κάποιες κολοκύθες, λινάρι, μάγκο, μανιτάρια, βρώμη, κρεμμύδια, καλλωπιστικά, σαρκώδη φρούτα, πατάτες, ρύζι, σόγια, φράουλες, ζαχαρότευτλο, γλυκές πατάτες, καπνός, ντομάτες, τύρφη, αμπέλια και σιτάρι. Επίσης χρησιμοποιείται για τον έλεγχο ασθενειών κατά την αποθήκευση φρούτων και λαχανικών και για τον έλεγχο της ασθένειας των λευκών (Dutch elm Disease) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στο ζωϊκό κεφάλαιο, το thiabendazole εφαρμόζεται επίσης για την προστασία από τα νηματόζωα (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet.index.html>).

Συγκεκριμένα χρησιμοποιείται: Εσπεριδοειδή (μετασυλλεκτικές σήψεις), μηλοειδή (φουζικλάδιο, ωίδιο) (Δημόπουλος 1998).

Περιορισμοί: -

Φυτοτοξικότητα: Δεν είναι φυτοτοξικό όταν χρησιμοποιείται όπως αναγράφεται (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ για τα ποντίκια 3810, για τους αρουραίους 3330, για τα κουνέλια 3850 mg/kg.

Χρόνια τοξικότητα δια της εισπνοής 70 mg/m³ δεν προκάλεσε καμία αισθητή κλινική επίδραση. Σε (2 ετών) δοκιμές σίτισης, η λήψη από τους αρουραίους 40 mg/kg/ημέρα δεν έδειξε νοσηρές επιδράσεις (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα δια της εισπνοής LC₅₀ στα κουνέλια είναι μεγαλύτερη από 5000 mg/kg. Το thiabendazole δεν είναι ερεθιστικό του δέρματος ή μια ευαισθητοποιός ουσία (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet.index.html>).

Τοξικότητα δια του δέρματος στον αρουραίο LD₅₀ > 2000 mg/kg.

Τοξικότητα δια της εισπνοής στον αρουραίο LC₅₀ > 0.5 mg/l (μέγιστη πραγματοποιήσιμη συγκέντρωση) (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Δεν έχει μεταλλαξογόνο δράση. Έχει παρατηρηθεί θυλακοειδής υπερπλασία κυττάρων σε αρουραίους στον θυροειδή και το συκώτι. Δεν παρατηρήθηκε καμία επίδραση στην αναπαραγωγή και καμία ένδειξη νευροτοξικότητας (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).



Τοξικότητα σε όργανα παρουσιάστηκε σε δοκιμές σε σκυλιά (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet.index.html>).

Χρόνια τοξικότητα: Αρουραίοι που σιτίστηκαν με 200 mg/kg/ημέρα ή λιγότερο, παρουσίασαν από κανένα έως λίγα αποτελέσματα αύξησης οργάνων. Θάνατος εμφανίστηκε σε μερικές ημέρες στα 1200 mg/kg/ημέρα και θνησιμότητα 30% εμφανίστηκε μέσα σε 30 ημέρες στα 800 mg/kg/ημέρα. Σημειώθηκε επίσης, μείωση του ενεργού μυελού των οστών σε υψηλές δόσεις (Edwards Ralph et al., 1991).

Τοξικότητα στα ψάρια: Χαμηλή τοξικότητα στα ψάρια (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.pesticideinfo.org.Search Chemicals.jsp>).

Οξεία τοξικότητα στα ψάρια: LC_{50} (πολύχρωμη πέστροφα, 96ώρες): 0.55 mg/l
Βιοσυσσώρευση στα ψάρια: BCF: 96.5

Οξεία τοξικότητα LC_{50} (Δάφνια, 48ώρες): 0.81 mg/l

Χρόνια τοξικότητα NOEC (Δάφνια, 21ημέρες): 0.042 mg/l

Οξεία τοξικότητα στα άλγη: EC_{50} (96ώρες): 9.0 mg/l

NOEC: 3.2 mg/l (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Τοξικότητα στα πτηνά, στις μέλισσες και άλλα:

Στα ορτύκια $LD_{50} > 2250$ mg/kg. Τοξικότητα στα ορτύκια ή την πάπια $LC_{50} > 5620$ mg/kg με λήψη τροφής (European commission –Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Οι γεωσκώληκες είναι ευαίσθητοι στην ένωση (LD_{50} περίπου 20 ug/σκουλήκι) (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet.index.html>).

Μη τοξικό στις μέλισσες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διάσπαση και μεταβολισμός:

Μοίρα και συμπεριφορά στο νερό

Αβιοτική διάσπαση

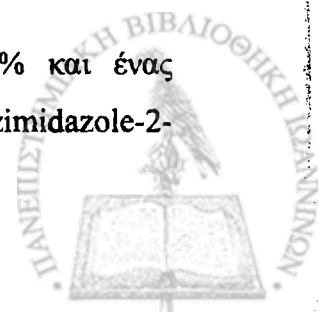
Υδρολυτική διάσπαση: pH 5: Σταθερό, pH 7: Σταθερό, pH 9: Σταθερό.

Επίσης, σταθερό κάτω από διαδικασίες υδρόλυσης (pH 4, 5, 6 στους 90°C, 100°C, 120°C).

Σχετικοί μεταβολίτες: Κανένας.

Φωτολυτική διάσπαση: DT_{50} : 29 ώρες σε pH 5 στους 25°C

Σχετικοί μεταβολίτες : Διάφοροι δευτερεύοντες μεταβολίτες <10% και ένας μεταβολίτης σε ποσοστό 10.22% σ' ένα χρονικό σημείο (benzimidazole-2-carboxamide).



Βιολογική διάσπαση**Κατανομή στα συστήματα νερού /ιζήματος (δραστική ουσία):**

Νερό: 94% στην 0 ημέρα έως <10% σε 14 ημέρες.

Ίζημα: 20 –40 % στην 1 ημέρα έως 30 - 71% σε 181 ημέρες.

Κατανομή στα συστήματα νερού /ιζήματος (μεταβολίτες):

Νερό και ίζημα με τα παραπροϊόντα : <2% σε όλα τα χρονικά σημεία.

Μεταλλοποίηση: 0.5-1.8% σε 180 ημέρες.

Συσσωρευση στο νερό ή και το ίζημα: Γρήγορη και σχεδόν πλήρης αποικοδόμηση εντός 14 ημερών στην οργανική ουσία και τα ιζήματα (European commission – Directorate-General Health and Consumer protection, 2001).

Στο περιβάλλον: Η δέσμευση του Thiabendazole στο έδαφος αυξάνει, με την αύξηση της οξύτητας του εδάφους. Έχει υψηλή παραμονή. Ο χρόνος ημίσειας ζωής του thiabendazole στον αγρό έχει αναφερθεί ως 403 ημέρες. Εξαιτίας της σύνδεσής του και της μικρής διαλυτότητάς του στο νερό, δεν αναμένεται να εκπλένεται εύκολα από το έδαφος και δεσμεύεται στο ίζημα (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet.index.html>).

Στα φυτά: Κανένας μεταβολισμός δεν φάνηκε στους βολβούς της πατάτας, αλλά φωτοπαράγωγα ανιχνεύθηκαν στα φύλλα ζαχαρότευτλων (Edwards et al, 1991). Τα συνολικά υπολείμματα στα ζαχαρότευτλα ήταν 78%. Η κύρια ένωση με το υπόλοιπο 22% να είναι benzimidazole, benzimidazole-2-carboxamide, και άγνωστα προϊόντα. Το thiabendazole απορροφάται εύκολα από τις ρίζες και μεταφέρεται σε όλα τα μέρη ενός φυτού, αλλά κυρίως στα περιθώρια των φύλλων (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet.index.html>).

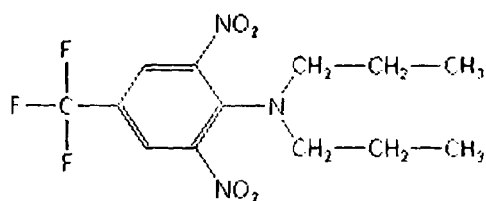
Στα ζώα: Στα θηλαστικά, το thiabendazole υποβάλλεται στον υδροξυλίωση στη θέση 5 (Royal Society of Chemistry, 1992). Η έκκριση thiabendazole στα ούρα και τα περιττώματα είναι γρήγορη στα περισσότερα είδη και είναι σχεδόν πλήρης μετά από 48 ώρες στους αρουραίους και 96 ώρες στα πρόβατα. (<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet.index.html>).





2.23. Trifluralin

Ζιζανιοκτόνο



Κοινή ονομασία: Trifluralin (BSI, ISO-E, ANSI, WSSA, JMAF) (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημικές ονομασίες: *a,a,a*-trifluoro-2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-*p*-toluidine (IUPAC)
2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-4-trifluoromethylaniline (IUPAC)

2,6-dinitro-*N,N*-dipropyl-4-(trifluoromethyl)benzenamine (CA) (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.alanwood.net/pesticides/trifluralin.html>).

Άλλες ονομασίες: trifluraline (ISO-F) (Royal Society of Chemistry, 1992), (<http://www.alanwood.net/pesticides/trifluralin.html>).

Εμπορικές ονομασίες: Treflan (Elanco), Elancolan (Elanco), L-36352 (Elanco), Digermin (Montedison), Triflurex (Makhteshim-Agan), Ipersan (Quimica Estrella), Sinflouran (Agro-Quimicas de Guatemala), Trigard (Farmers Crop Chemicals), Tristar (Pan Britannica), (Royal Society of Chemistry, 1992).

Trefanocide (www.pmpc.cce.cornell.edu/).

Χημική οικογένεια: Trifluoromethyl, dinitroaniline (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χημική κατηγορία: Τεταρτοταγής Αμίνη, ετεροαρωματική ένωση (Δήμου 2005).

Μοριακός τύπος: C₁₃H₁₆F₃N₃O₄ (Royal Society of Chemistry, 1992).

Μοριακό βάρος: 335.28 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Αριθμός CAS: 1582-09-8 (Royal Society of Chemistry, 1992).

Φυσική μορφή: Κίτρινοι-Πορτοκαλί κρύσταλλοι (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο τήξεως: 48.5-49° C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Σημείο βρασμού: 139-140° C στους 4.2 mm Hg (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τάση ατμών, pKa: 13,7 mPa στους 25° C (Royal Society of Chemistry, 1992).

Log Kow: 5,07-5,28 (Dimou et al, 2002),

5,07 (Waugh and Padovan, 2004)

4,83 (20° C) (Stajnbaher and Zupancic-Kralj, 2003).

Kow (log P): 4,53 (Garabias- Martinez et al., 2003)

Log Koc: 2,94-4,49 (Dimou et al, 2002).



Koc: 8000 (Albanis et al., 1998).

7200 (Waugh and Padovan, 2004)

Σταθερότητα: Πολύ σταθερό. Διασπάται με UV ακτινοβολία (Leitis and Crosby, 1974, Royal Society of Chemistry, 1992).

Διαλυτότητα: Στο νερό στους 27°C λιγότερο από 1 mg/l. Εύκολα διαλυτή ουσία στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, π.χ. Acetone 400, xylene 580 g/l (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στο νερό 0,221 mg/l (pH= 7) (Garabias- Martinez et al., 2003).

Τρόπος δράσης: Εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο καταστρέφει τα ζιζάνια στο έδαφος καθώς αυτά αρχίζουν να αναπτύσσονται (Royal Society of Chemistry, 1992).

Χρήσεις: Προφυτρωτικό για την καταπολέμηση ζιζανίων σε καλλιέργειες όπως τα φασόλια, τα μπιζέλια, την αραχίδα, την καρυδιά, το κουνουπίδι, το μπρόκολο, τη μπάμια, την πιπεριά, το καρότο, το λάχανο, την ντομάτα, τις αγκινάρες, τα κρεμμύδια, τα σκόρδα, τις φράουλες, τους ξηρούς καρπούς, τη σόγια, τον ηλίανθο, τα σταφύλια, τα ζαχαρότευτλα, το βαμβάκι. Χρησιμοποιείται συχνά σε συνδυασμό με το linuron και isoproturon σε καλλιέργειες δημητριακών. Συνήθως χρησιμοποιείται πριν τη σπορά αλλά και μετά σε ορισμένες περιπτώσεις (Royal Society of Chemistry, 1992).

Καταπολεμούμενα: Αγριοπανσές, αιματόχορτο, αλεπονουρά, αλμυρίδι, αναρριχώμενο πολύγονο, αντράκλα, βερόνικα, βλήτα, βρόμος, δωδεκάνθι, ελευσίνη, καπνόχορτο, ήρα, λουβουδιά, γαλατσίδα, μουχρίτσα, τσουκνίδα, νεροπιπεριά, περικοκλάδα, λάμιο, παπαρούνα, πεντάνευρο, πόα, σετάριας, σπεργούλα, στελλάρια, τριβόλι (Δημόπουλος 1998).

Ανθεκτικά: Αγριόβικος, αγριοβρώμη, αγριομαργαρίτα, αγριομελιτζάνα, άγριο σινάπι, ανθέμιδα, ασπράγκαθο, ζωχός, θλάσπι, καψέλλα, μαρτιάκος, κολλητσίδα, μυρώνι, ραπανίδα, στύφνος, χαμομήλι (Δημόπουλος 1998).

Φυτοτοξικότητα: Μη-τοξικό στις περισσότερες καλλιέργειες (Δήμου 2005)

Τοξικότητα στα θηλαστικά: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD₅₀ σε αρουραίους >10.000, σε ποντίκια 500, σε σκυλιά και κουνέλια >2000 mg/kg. Δεν παρουσιάζεται ενόχληση στο δέρμα (κουνέλια). Κατά τη διάρκεια 2 ετών δοκιμών, η λήψη από τους αρουραίους 2000 mg/kg και σε σκύλους 1000 mg/kg δεν έδειξε καμία επίδραση (Royal Society of Chemistry, 1992).



Τοξικότητα στα ψάρια: LC_{50} (96 ώρες) για την νεαρή πολύχρωμη πέστροφα 0.01-0.04 και για το νεαρό είδος ψαριού «bluegill sunfish» 0.02-0.09 mg/l (Royal Society of Chemistry, 1992).

Τοξικότητα στα πτηνά και στις μέλισσες: Οξεία τοξικότητα με στοματική χορήγηση LD_{50} για τα κοτόπουλα >2000 mg/kg. Μη τοξικό για τις μέλισσες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Διάσπαση και μεταβολισμός

Στο περιβάλλον: Δεσμεύεται στο έδαφος και είναι αρκετά ανθεκτικό όσον αφορά την έκπλυσή του. Παραμένει στο έδαφος, η ανθεκτικότητά του υπολογίζεται με την: Απαλκυλίωση της αμινομάδας, αναγωγή της νιτρομάδας στην αμινομάδα και μερική οξείδωση της ομάδας trifluoromethyl –σε carboxy- και διάσπαση των υποκαταστατών σε μικρότερες ομάδες (Golab et al., 1979). Η διάρκεια της υπολειμματικής δραστηριότητας στο έδαφος είναι 6-8 μήνες (Royal Society of Chemistry, 1992).

Ο χρόνος ημίσειας ζωής στο έδαφος είναι 132 ημέρες (Albanis et al., 1998).

Στα φυτά: Μεταβολίζεται όπως στο έδαφος (Royal Society of Chemistry, 1992).

Στα ζώα: Διασπάται όπως και στο έδαφος, το 70% σε ουρία και το 15% σε ζωϊκά απόβλητα σε 72 ώρες (Royal Society of Chemistry, 1992).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

3.1. ΓΕΝΙΚΑ

Ο προσδιορισμός υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι απαραίτητος για την αντιμετώπιση διαφόρων περιβαλλοντικών και βιολογικών προβλημάτων. Στις περιβαλλοντικές αναλύσεις, εφαρμόζονται συνήθως επιλεκτικές αναλυτικές μέθοδοι που αφορούν συγκεκριμένες χημικές ομάδες οργανικών ρυπαντών και οι οποίες απαιτούνται από τη νομοθεσία για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων. Στην περίπτωση της ανάλυσης, περιβαλλοντικών δειγμάτων όπου είναι άγνωστη η φύση των πιθανών ρυπαντών καθίσταται απαραίτητη η χρήση αξιόπιστων πολύ-υπολειμματικών αναλυτικών μεθόδων. Με την εφαρμογή τους είναι δυνατόν να ανιχνευθούν με μια μόνο ανάλυση και σύντομο χρονικό διάστημα μεγάλος αριθμός ενώσεων από το σύνολο εκείνων που είναι πιθανόν να περιέχονται σε ένα δείγμα άγνωστης προέλευσης.

Οι κυριότερες αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των φυτοφαρμάκων σε περιβαλλοντικά υποστρώματα ανήκουν στις τεχνικές της εκχύλισης, κατά τις οποίες η εκχύλισή τους πραγματοποιείται με οργανικούς διαλύτες, τόσο για υγρά, όσο και για στερεά δείγματα.

Η συνήθης σειρά διεργασιών που ακολουθείται από τις αναλυτικές τεχνικές είναι η εξής: δειγματοληψία, προετοιμασία του δείγματος, διαχωρισμός, ποσοτικοποίηση, στατιστική εκτίμηση των αποτελεσμάτων και τέλος εκτίμηση της ακρίβειας και της πιστότητας της μεθόδου. Καθένα από τα στάδια παίζει σημαντικό ρόλο για την διεξαγωγή αξιόπιστων αποτελεσμάτων, ενώ η χρονική διαδοχή δεν μπορεί να αντιστραφεί ή να παραβλεφθεί. Εάν, ένα από τα παραπάνω στάδια δεν ολοκληρωθεί σωστά εισάγονται σφάλματα στην ανάλυση με διακυμάνσεις στην εκτίμηση των αναλυτικών δεδομένων με αποτέλεσμα τη μείωση της ακρίβειας της μεθόδου.

Οι πιο κλασσικές και διαδεδομένες τεχνικές εκχύλισης είναι η υγρή-υγρή εκχύλιση (Liquid-Liquid Extraction), η εκχύλιση Soxhlet, η εκχύλιση με χρήση



μικροκυμάτων (microwave solvent extraction), η εκχύλιση υπερκρίσιμου σημείου (supercritical fluid extraction, SFE), η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (SPE), η εκχύλιση εμπλουτισμού και δέσμευσης (Purge and trap), η τεχνική της μικροεκχύλισης δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction (SPME)) που αναπτύχθηκε τα τελευταία χρόνια (Ahmed 2001, Λαμπροπούλου 2002). Η τεχνική αυτή, ελαχιστοποιεί ή εξαλείφει τη χρήση οργανικών διαλυτών, μειώνει το συνολικό χρόνο ανάλυσης των δειγμάτων, είναι πιο οικονομική και απλή στη λειτουργία της, ενώ παρουσιάζει μεγάλη ευαισθησία και εκλεκτικότητα για πολλές κατηγορίες φυτοφαρμάκων.

Με τις περισσότερες από τις παραπάνω τεχνικές, κατά την εκχύλιση φυτοφαρμάκων, απαιτείται μεγάλος χρόνος ανάλυσης ανά δείγμα, μεγάλος όγκος δειγμάτων και οργανικών διαλυτών υψηλής καθαρότητας, με αποτέλεσμα να αυξάνει σε σημαντικό βαθμό το κόστος της ανάλυσης. Επίσης πολλοί από τους διαλύτες είναι ιδιαίτερα τοξικοί, ακόμη και καρκινογενείς.

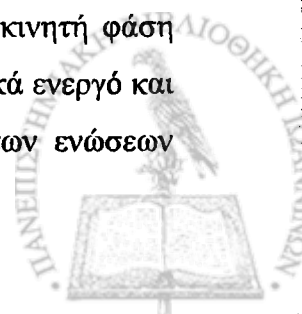
Οι τεχνικές υστερούν επίσης, στο γεγονός ότι στο τελευταίο στάδιο απαιτείται η μείωση του όγκου του εκχυλίσματος μέσω της εξάτμισης αφού μόνο μερικά μικρόλιτρα μπορούν να εισαχθούν στα μηχανήματα της Αέριας και Υγρής Χρωματογραφίας. Τα προβλήματα που προκύπτουν κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος είναι η απώλεια των πιο πτητικών ενώσεων καθώς επίσης και η μείωση της ευαισθησίας της τεχνικής που χρησιμοποιείται.

3.2. ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

3.2.1. Εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction-SPE)

Η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται στις μέρες μας για την άμεση εκχύλιση των οργανικών ενώσεων από υγρά δείγματα και επίσης, αποτελεί και βασική τεχνική καθαρισμού των εκχυλισμάτων οργανικού διαλύτη πριν από τον ποσοτικό προσδιορισμό των αναλυτών (Ahmed 2001).

Η SPE βασίζεται στην θεωρία της χρωματογραφίας προσρόφησης. Η χρωματογραφία αυτή χαρακτηρίζεται από τον Snyder (1964) ως γενική τάξη μετασχηματισμών φάσεων ή διαδικασία μοριακής κατανομής. Το χρωματογραφικό σύστημα αποτελείται από μια στατική φάση (προσροφητικό) και μια κινητή φάση (διαλύτης έκλουσης). Η στατική φάση είναι ένα στερεό υλικό επιφανειακά ενεργό και η κινητή ένας οργανικός διαλύτης ή μίγμα αυτών. Ο διαχωρισμός των ενώσεων



στηρίζεται στη διαφορετική προσρόφηση των ουσιών πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού. Η κατακράτηση των ενώσεων επιτυγχάνεται με ισχυρές, ωστόσο αντιστρεπτές αλληλεπιδράσεις, εφόσον μετά την εκχύλιση οι ενώσεις μεταφέρονται σε κάποιον οργανικό διαλύτη, για τον οποίο ο συντελεστής διάχυσης της προς εκχύλιση ένωσης είναι μεγαλύτερος (Αμβράζη 2007). Τυπικά είδη τέτοιων αλληλεπιδράσεων είναι οι υδρόφοβες (μη πολικές αλληλεπιδράσεις, δυνάμεις Van der Waals ή διασποράς) όπου συνήθως λαμβάνουν χώρα στα συστήματα SPE ανάστροφης φάσης, οι υδρόφιλες (πολικές αλληλεπιδράσεις, δεσμοί υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου) όπου συνήθως λαμβάνουν χώρα στα συστήματα SPE κανονικής φάσης και οι αλληλεπιδράσεις ηλεκτροστατικής φύσεως μεταξύ φορτισμένων ομάδων της ένωσης και της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού όπου συνήθως λαμβάνουν χώρα στα συστήματα SPE ιονανταλλαγής (Ahmed 2001). Στον πίνακα 3.2.1.1. φαίνονται οι ενέργειες των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων κατά τη διαδικασία εκχύλισης δια της στερεάς φάσης.

Πίνακας 3.2.1.1. Η ενέργεια των διαμοριακών αλληλεπιδράσεων κατά τη διαδικασία εκχύλισης δια της στερεάς φάσης

Είδος αλληλεπίδρασης	Ενέργεια Kcal/mol
Δυνάμεις διασποράς	1-5
Διπόλου-διπόλου	2-7
Διπόλου-επαγόμενου διπόλου	5-10
Δεσμός υδρογόνου	5-10
Ιοντικός δεσμός	50-200
Ομοιοπολικός δεσμός	100-1000

(Πηγή: Hennion 1999)

Αρχικά, η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης προτάθηκε ως μια εναλλακτική λύση έναντι της παραδοσιακής υγρής-υγρής εκχύλισης (Pacakova et al., 1996, Sabik et al., 2000, Ahmed 2001).

Με την εισαγωγή της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης υπερκεράστηκαν πολλά προβλήματα που ήταν συνδεδεμένα με την υγρή -υγρή εκχύλιση. Τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης σε σύγκριση με την υγρή -υγρή εκχύλιση είναι πως έχει μικρότερο κόστος, μικρότερο χρόνο επεξεργασίας και λιγότερη κατανάλωση διαλυτών (Pacaková et al., 1996, Sabik et al., 2000, Ahmed 2001, D'Archivio et al., 2007). Επίσης, είναι μια τεχνική αποτελεσματική, έχει υψηλές αποδόσεις ανακτήσεων, είναι εύκολη στη χρήση της ενώ η δυνατότητα αυτοματοποίησής της σε συνδυασμό με τη χρήση Αέριας και Υγρής χρωματογραφίας



την έχει καθιερώσει σε πολλές εφαρμογές τα τελευταία χρόνια (Rossi and Zhang, 2000, Pichon 2000).

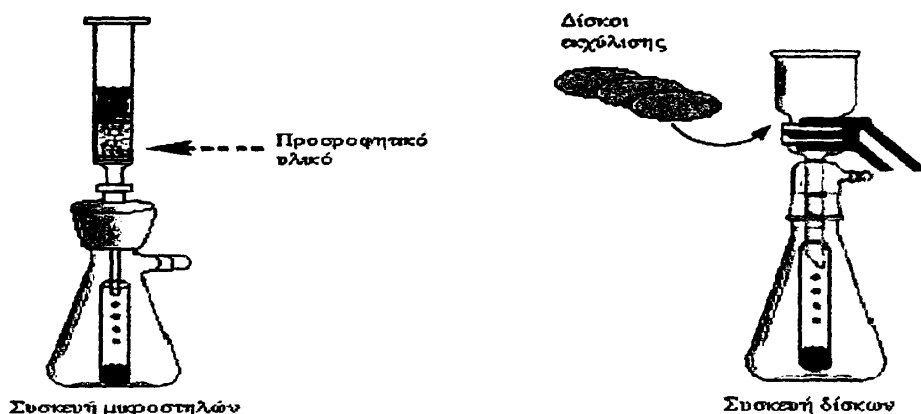
Πίνακας 3.2.1.2.: Κυριότερα προσροφητικά υλικά για την εκχύλιση δια της στερεάς φάσης.

Προσροφητικά υλικά	Μηχανισμός διαχωρισμού	Χαρακτηριστικά	Εφαρμογή
n-Αλκυλομάδες, συζευγμένες σε πυριτική πηκτή (C_{18} , C_8).	Ανάστροφης φάσης.	Καλή επαναληψιμότητα και γρήγορη εξισορρόπηση κατά την αλλαγή διαλυτών. Είναι ασταθή σε πολύ βασικά και όξινα διαλύματα.	Μη πολικές και μικρ πολικότητας.
Πολυμερή στυρενίου – διβενυλβενζολίου.	Ανάστροφης φάσης.	Εμφανίζουν 20-50 φορές μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης σε σύγκριση με τα υλικά C_{18} . Δεν είναι ιδιαίτερα σταθερά σε υψηλές πιέσεις γι' αυτό θα πρέπει να αποφεύγεται η χρήση μεγάλων ροών.	Μη πολικές έι ενδιάμεσης πολικότητ αρωματικές.
Γραφίτοποιημένος άνθρακας.	Ανάστροφης φάσης.	Παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης σε σύγκριση με τα υλικά C_{18} με υδρόφοβες ή πολικές αλληλεπιδράσεις.	Μη πολικές έως σχετικ πολικές.
Ιοανταλλακτικές ρητίνες.	Ιοανταλλαγή.	Η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων ανόργανων ιόντων παρεμποδίζουν τη συγκράτηση των ενώσεων, μειώνοντας τις ανακτήσεις. Συνήθως, απαιτείται η απομάκρυνση των παρεμποδισουσών ιόντων με καθαρισμό των υλικών, πριν τη χρήση τους.	Κατιονικές-ανιονικές
Προσροφητικά υλικά με υποκαταστάτες μέταλλα.	Ανταλλαγή υποκαταστατών.	Με κατάλληλη τροποποίηση του προσροφητικού υλικού μπορεί να διαχωριστεί εκλεκτικά μεγάλος αριθμός οργανικών και ανόργανων ενώσεων με ιδιαίτερη έμφαση στα σύμπλοκα μεταλλικών ιχνοστοιχείων.	Οργανικές ενώσεις που σχηματίζουν σύμπλοκα με μέταλλα.

(Πηγή: Λαμπροπούλου 2002)

Τα τελευταία χρόνια, η SPE έχει αναφερθεί ως μια τεχνική προσυγκέντρωσης σε περιβαλλοντικές αναλυτικές εφαρμογές (Marty et al., 1995, Rodriguez et al., 2000, Pichon 2000, Fritz and Macka, 2000, Hernandez et al., 2001, Fontanals et al., 2004, Sanchez et al., 2006).

Η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης πραγματοποιείται είτε σε μικροστήλες, οι οποίες περιέχουν κατάλληλο προσροφητικό υλικό, είτε σε δίσκους εκχύλισης στους οποίους η προσροφητική μεμβράνη είναι ενσωματωμένη πάνω σε ένα δίκτυο μικροϊνιδίων πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) (Ahmed 2001, Λαμπροπούλου 2002, D'Archivio et al., 2007). Στο σχήμα 3.2.1.1., φαίνονται οι συσκευές εκχύλισης και στο σχήμα 3.2.1.2., οι μικροστήλες και δίσκοι εκχύλισης για την SPE.



Σχήμα 3.2.1.1.: Συσκευές εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (Πηγή: Λαμπροπούλου 2002).



Σχήμα 3.2.1.2.: Μικροστήλες και δίσκοι εκχύλισης για την SPE
(Πηγή: http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Empore/extraction/).

Πριν από την επιλογή του προσροφητικού, πρέπει να προηγείται μελέτη της φυσικοχημείας του συστήματος και να λαμβάνονται υπόψη παράμετροι όπως οι χαρακτηριστικές ομάδες των αναλυτών, οι δευτερεύουσες επιδράσεις, καθώς και η αλληλεπίδραση του προσροφητικού και των προς ανάλυση ενώσεων με τα υπόλοιπα συστατικά του υποστρώματος (Masque et al., 1998). Στον πίνακα 3.2.1.2 φαίνονται τα κυριότερα προσροφητικά υλικά για την εκχύλιση δια της στερεάς φάσης.

Επίσης, η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη ή μίγματος διαλυτών θα εξαρτηθεί από τη φύση του διαλύτη και της ένωσης που εκροφάται (Λαμπροπούλου 2002). Στον

πίνακα 3.2.1.3., φαίνονται τα χαρακτηριστικά των διαλυτών που συνήθως χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση δια της στερεάς φάσης.

Η τεχνική της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια:

- i) Προετοιμασία του προσροφητικού υλικού (conditioning). Μικρή ποσότητα οργανικού διαλύτη διέρχεται μέσω του δίσκου εκχύλισης ή της μικροστήλης. Ένα μέρος αυτού, προσροφάται στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και την καθιστά ανάλογα του συστήματος εκχύλισης, πιο συμβατή με το διάλυμα του δείγματος, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερη επιφανειακή επαφή. Επιπλέον, με τη διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται απομάκρυνση ξένων προς την ανάλυση, προσροφημένων οργανικών ουσιών, από το στρώμα του προσροφητικού (Mayer and Poole, 1994, Thurman and Mills, 1998).
- ii) Εκχύλιση-Προσρόφηση: Το δείγμα διέρχεται από τη μικροστήλη ή το δίσκο εκχύλισης, με εφαρμογή πίεσης ή κενού, ενώ ο ρυθμός ροής θα πρέπει να διατηρείται κατά το δυνατόν σταθερός.
- iii) Έκπλυση: Η έκπλυση του προσροφητικού υλικού έχει ως σκοπό την απομάκρυνση παρεμποδιστικών ουσιών, που πιθανόν να υπάρχουν, χωρίς να γίνει έκλυση αναλυόμενων ουσιών.
- iv) Έκλουση: Χρησιμοποιείται κατάλληλος όγκος οργανικού διαλύτη (ή μίγματος διαλυτών), για την ποσοτική εκρόφηση των αναλυόμενων ουσιών και τη μεταφορά τους σε υγρή φάση. Η επιλογή του διαλύτη έκλουσης καθορίζεται από τη φύση του ιδίου και της προς εκρόφηση ένωσης ενώ ο συντελεστής κατανομής στο σύστημα προσροφητικού υλικού-διαλύτη θα πρέπει να ευνοεί τη μεταφορά της ουσίας στο διαλύτη έκλουσης.

Οι όγκοι των υδατικών δειγμάτων που εκχυλίζονται στις μικροστήλες είναι στην περιοχή 0,5-1 L, αλλά σε μερικές περιπτώσεις και μεγαλύτεροι. Η επιλογή του όγκου του δείγματος πρέπει να γίνεται πάντα με γνώμονα την αύξηση του ορίου ανίχνευσης απ' τη μία, και από την άλλη την πιθανότητα μείωσης του ποσοστού ανάκτησης κυρίως των ενώσεων που εκλούνται πρώτες. Περνώντας μεγάλους όγκους από τη στήλη υπάρχει κίνδυνος στόμωσης των πόρων του πληρωτικού υλικού ή δημιουργίας καναλιών διαφυγής των προς εκχύλιση ουσιών. Επιπλέον, μιας και η μέγιστη ταχύτητα ροής είναι περίπου 10ml/min, η εκχύλιση μεγάλων όγκων δείγματος αποδεικνύεται πολύ χρονοβόρα διαδικασία.



Το μειονέκτημα της χρονοβόρας διαδικασίας, αντιμετωπίζεται με τη νέα τεχνολογία των δίσκων εκχύλισης, η χρήση των οποίων βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων (Sabik et al., 2000).

Στους δίσκους εκχύλισης, το προσροφητικό υλικό έχει ενσωματωθεί σε κάποια πολυμερή μεμβράνη, με αποτέλεσμα την επίτευξη μεγαλύτερης ταχύτητας ροής και κατά πολύ μικρότερο χρόνο εκχύλισης σε σχέση με τις μικροστήλες. Επίσης, με τη χρήση δίσκων αποφεύγονται προβλήματα στόμωσης, δημιουργίας καναλιών και επιπλέον απαιτούνται 4-6 φορές μικρότερη κατανάλωση διαλυτών. Η όλη διαδικασία αποδεικνύεται 4 φορές οικονομικότερη από τη χρήση μικροστηλών (Chiron et al., 1994).

Πίνακας 3.2.1.3.: Χαρακτηριστικά των διαλυτών που συνήθως χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση δια της στερεάς φάσης.

Πολικότητα			Διαλύτες	Δείκτης Πολικότητας (Polarity Index)	Διαλυτότητα στο νερό
Μη πολική	Ισχυρή	Ασθενής	Εξάνιο	0	ΌΧΙ
	Ανάστροφη	Κανονική	Ισοοκτάνιο	-0,4	ΌΧΙ
	Φάση	Φάση	Τετραχλωράνθρακας	1,6	ΌΧΙ
			Χλωροφόρμιο	4,1	ΌΧΙ
			Διχλωρομεθάνιο	3,1	ΌΧΙ
			Τετραϋδροφουράνιο	4	ΝΑΙ
			Διαιθυλαιθέρας	2,8	ΌΧΙ
			Οξικός αιθυλεστέρας	4,4	μικρή
			Ακετόνη	5,1	ΝΑΙ
			Ακετονιτρίλιο	5,8	ΝΑΙ
			Ισοπροπανόλη	3,9	ΝΑΙ
	Ασθενής	Ισχυρή	Μεθανόλη	5,1	ΝΑΙ
	Ανάστροφη	Κανονική	Νερό	9,0	ΝΑΙ
Πολική	Φάση	Φάση	Οξικό οξύ	6,2	ΝΑΙ

(Πηγή: Λαμπροπούλου 2002)

Οι δίσκοι εκχύλισης μπορούν να ελαχιστοποιήσουν το χρόνο της εκχύλισης λόγω του μεγάλου ρυθμού ροής του δείγματος που είναι δυνατός χωρίς να επηρεάζεται η απόδοση. Πλεονέκτημα επίσης της μεθόδου αποτελεί το γεγονός ότι ο μικρός εξοπλισμός που απαιτείται κατά την εφαρμογή είναι εύκολο να μεταφερθεί και να χρησιμοποιηθεί στο πεδίο και επιπλέον οι δίσκοι μπορούν να αποθηκευτούν για μεγάλο χρονικό διάστημα πριν την τελική ανάλυση χωρίς να καταστρέφονται οι



ενώσεις που έχουν προσροφηθεί σ' αυτούς (Albanis et al., 1998). Με τον τρόπο αυτό αποφεύγεται η μεταφορά, η αποθήκευση και συντήρηση μεγάλου όγκου δειγμάτων.

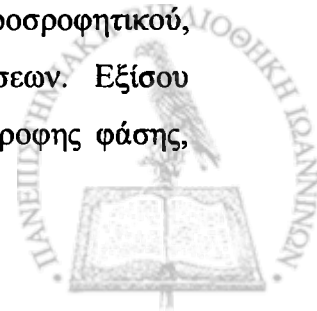
Ο ενεργός άνθρακας είναι από τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση φυτοφαρμάκων από το νερό. Το πλεονέκτημά του, ήταν η υψηλή συγκράτηση πολικών φυτοφαρμάκων με μικρό μοριακό βάρος καθώς και των μεταβολιτών τους. Τα πολυμερή υλικά χρησιμοποιήθηκαν επίσης, λόγω της ομοιογένειας στη δομή τους, η οποία εξασφάλιζε την καλύτερη επαναληψιμότητα των μεθόδων.

3.2.2. Παράγοντες που επιδρούν στην απόδοση της SPE εκχύλισης

3.2.2.1. Η επίδραση του pH

Τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται στην SPE έχουν ευρεία διακύμανση στις τιμές του pH. Το γεγονός πως οι SPE μικροστήλες /δίσκοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μία μόνο φορά, μας επιτρέπει την οποιαδήποτε ρύθμιση στην τιμή του pH προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι συνθήκες συγκράτησης και έκλουσης των ενώσεων από το προσροφητικό υλικό (Λαμπροπούλου 2002). Η ρύθμιση του pH, κατά την εφαρμογή της τεχνικής SPE, θα πρέπει να γίνεται με γνώμονα τόσο τη φύση των εκχυλιζόμενων ενώσεων, όσο και τη χημική σύνθεση της στερεάς φάσης του προσροφητικού που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί, δεδομένου ότι πολλά προσροφητικά είναι ασταθή σε ακραίες τιμές pH (Αμβράζη 2007). Συγκεκριμένα, τα προσροφητικά με βάση το οξείδιο του πυριτίου (silica), όπως αυτά που χρησιμοποιούνται σε στήλες HPLC, συνήθως έχουν pH μεταξύ της κλίμακας 2-7,5. Για τιμές pH πάνω ή κάτω από αυτή την κλίμακα, η προσδεδεμένη φάση μπορεί να αλλάξει φάση, να υδρολυθεί και να διαχωριστεί από την αλυσίδα της silica. Για το λόγο αυτό συνιστώνται τιμές pH μεταξύ 2-8 ή σε αντίθετη περίπτωση η χρήση συνθετικών πολυμερών, τα περισσότερα από τα οποία είναι ανεπηρέαστα από ακραίες τιμές pH (Λαμπροπούλου 2002).

Όσον αφορά τον τύπο της εκχύλισης, η επίδραση του pH είναι πιο σημαντική κατά την εκχύλιση με ιονανταλλαγή. Σε αυτή την περίπτωση, η τιμή του pH θα πρέπει να ρυθμίζεται προσεκτικά, ώστε οι ιονισμένες ενώσεις να είναι αντίθετα φορτισμένες από τις χαρακτηριστικές ομάδες στην επιφάνεια του προσροφητικού, προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική συγκράτηση των ενώσεων. Εξίσου σημαντική, είναι η ρύθμιση του pH κατά την εκχύλιση μέσω ανάστροφης φάσης,

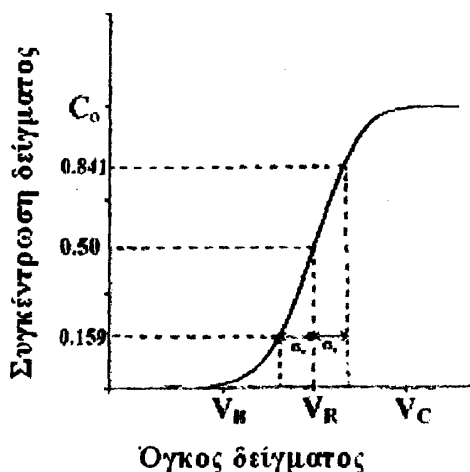


όπου στις περισσότερες περιπτώσεις πρέπει να εξασφαλίζεται η μοριακή μορφή των αναλυτών για την αποτελεσματικότερη εκχύλισή της (Pichon 2000, Carson 2000).

Κατά την εκχύλιση κανονικής φάσης η επίδραση του pH είναι λιγότερο σημαντική, αφού οι οργανικοί διαλύτες που χρησιμοποιούνται στην περίπτωση αυτή είναι λιγότερο πολικοί από το νερό. Η επίδραση του pH στην συγκράτηση των ενώσεων από μια στερεή φάση έχει μελετηθεί για φυτοφάρμακα τα οποία είναι σταθερά και μη ιοντικά (Sabik and Jeannot, 1998, Sabik et al., 2000, Wells and Zhou Yu, 2000).

3.2.2.2. Η επίδραση του όγκου του δείγματος

Ο όγκος του δείγματος αποτελεί σημαντικό παράγοντα όσον αφορά τις ανακτήσεις που επιτυγχάνονται με την τεχνική SPE. Ιδιαίτερα όταν πρόκειται για περιβαλλοντικά δείγματα, η εκχύλιση μεγάλου όγκου δείγματος είναι απαραίτητη προκειμένου να είναι εφικτή η ανίχνευση ενώσεων που περιέχονται σε ίχνη. Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση δια της στερεής φάσης, έχουν συγκεκριμένο συντελεστή συγκράτησης των ενώσεων, ο οποίος είναι συνάρτηση του όγκου του δείγματος που διέρχεται μέσα από τη στήλη ή το δίσκο εκχύλισης. Το φαινόμενο προσομοιάζει με την προσρόφηση σε μόνιμη κλίνη προσροφητικού, η οποία περιγράφεται με την καμπύλη διέλευσης (σχήμα 3.2.2.2.1.).



Σχήμα 3.2.2.2.1. Τυπική καμπύλη όγκου διακοπής. V_B : όγκος διακοπής, V_R : όγκος δείγματος για τον οποίο η συγκέντρωση των αναλυτών που εξέρχονται από τη συσκευή εκχύλισης παρουσιάζει μέγιστο ρυθμό αύξησης, V_C : όγκος δείγματος που αντιστοιχεί στη μέγιστη ποσότητα αναλυτών που μπορεί να προσροφηθεί στο υλικό, C_0 : η συγκέντρωση των ενώσεων στο δείγμα, σ_v : η τυπική απόκλιση της δεύτερης παραγωγού της καμπύλης του όγκου διακοπής (Πηγή: Poole et al., 2000).

Ο μέγιστος όγκος δείγματος από τον οποίο μπορεί να επιτευχθεί 100% ανάκτηση για μια συγκεκριμένη ένωση και πέρα από τον οποίον η ένωση δεν

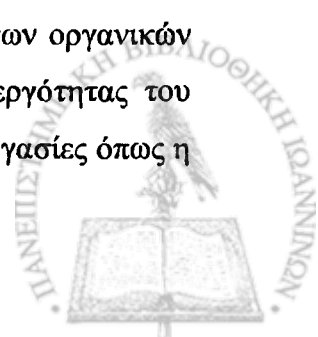


συγκρατείται πλέον ποσοτικά από το προσροφητικό, καλείται όγκος διακοπής (breakthrough volume). Για τα προσροφητικά υλικά ανάστροφης φάσης (reversed phase sorbents) ο όγκος διακοπής εξαρτάται επιπλέον από τη λιποφιλία της ένωσης και τη μάζα του προσροφητικού που χρησιμοποιείται (Vít et al., 1983, Sýkora et al., 1997). Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει την επίδραση του όγκου διακοπής στην αποτελεσματικότητα της εκχύλισης των φυτοφαρμάκων με την SPE τεχνική, με τους περισσότερους από αυτούς να εστιάζονται κυρίως στις τριαζίνες και στους μεταβολίτες τους (Sabik et al., 2000).

3.2.2.3. Επίδραση της φύσης του δείγματος

Σημαντικά μειωμένες ανακτήσεις έχουν παρατηρηθεί σε δείγματα που περιέχουν υψηλά ποσοστά διαλυμένου οργανικού άνθρακα, φαινόμενο το οποίο αποδίδεται στον ανταγωνισμό μεταξύ μη πολικών ενώσεων και άλλων υδρόφοβων ομάδων που περιέχονται στο δείγμα για την κάλυψη των ενεργών θέσεων του προσροφητικού (Sabik 1998, Sabik et al., 2000). Αρνητική επίδραση στην απόδοση της μεθόδου έχει και η παρουσία αιωρούμενων στερεών. Έχει παρατηρηθεί ότι η παρουσία χουμικών ενώσεων στο νερό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της φαινόμενης διαλυτότητας ορισμένων φυτοφαρμάκων, λόγω των δεσμών που δημιουργούνται με αυτά, οι οποίοι μπορεί να είναι δεσμοί υδρογόνου, ομοιοπολικοί ή ηλεκτροστατικής φύσεως. Οι χουμικές ενώσεις προσροφώνται στα αιωρούμενα στερεά και αποτελούν το οργανικό μέρος της αιωρούμενης φάσης (Carter and Suffet, 1982, Landrum et al., 1984, Chiou et al., 1986). Ωστόσο, η παρεμπόδιση των χουμικών και φουλβικών στην εκχύλιση των φυτοφαρμάκων από το νερό περιορίζεται με τη χρήση πολυμερών προσροφητικών υλικών σε pH: 7 έναντι των C-18 υλικών σε pH: 3 (Barcelo and Hennion, 1997).

Σε υδατικά δείγματα με εν γένει αυξημένη ιοντική ισχύ, όπως για παράδειγμα στο θαλασσινό νερό ή το νερό των εκβολών, οι ανακτήσεις της SPE αυξάνονται λόγω της εξασθένησης των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των απεντοπισμένων μορίων και του νερού (Akerblom, 1985, Schuette et al., 1990). Ωστόσο, έχει αναφερθεί η μειωμένη επίδραση της αλατότητας στην SPE μέσω φάσης C18, για ένα ευρύ φάσμα οργανικών ενώσεων (Sabik et al., 2000). Γενικότερα, η διαλυτότητα των οργανικών ενώσεων μεταβάλλεται αντιστρόφως ανάλογα με το συντελεστή ενεργότητας του διαλύματος που περιέχονται (salting-out effect), επηρεάζοντας έτσι διεργασίες όπως η



προσρόφηση, η εξάτμιση και η βιοσυσσώρευση (Xie et al., 1997). Το φαινόμενο αυτό περιγράφεται από την εξίσωση Setschenow:

$$\text{Log}(y/y_0) = \log(S_0/S) = K_s C_s$$

Όπου, y_0 και y είναι οι συντελεστές ενεργότητας για τον οργανικό διαλύτη στο απεσταγμένο νερό και σε διάλυμα άλατος αντίστοιχα, S_0 και S είναι οι διαλυτότητες του αναλύτη στο απεσταγμένο νερό και σε διάλυμα άλατος αντίστοιχα, K_s είναι η σταθερά Setschenow και C_s η μοριακή συγκέντρωση του διαλύματος του άλατος. Με βάση τη βιβλιογραφία, η παραπάνω εξίσωση σε σπάνιες μόνο περιπτώσεις είναι αρνητική (salting-in effect), όπως για παράδειγμα στην περίπτωση που ο ηλεκτρολύτης περιέχει υπερχλωρικά ιόντα ή τεταρτοταγής αμίνες (Xie et al., 1997).

3.3. ΑΝΑΛΥΣΗ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

Τα ιζήματα αποτελούν ετερογενή μίγματα οργανικών και ανόργανων σωματιδίων με ευρύ φάσμα μεγέθους. Τα συστατικά των ιζημάτων προέρχονται από την πρωτογενή διάβρωση των πετρωμάτων, την επιφανειακή έκπλυση των εδαφών και τους υδρόβιους οργανισμούς. Στη διεπιφάνεια ιζήματος/νερού αναπτύσσεται μικροβιακή δραστηριότητα η οποία ενισχύεται από την οργανική ύλη που καθιζάνει από την υπερκείμενη στήλη νερού. Εξαιτίας της υψηλής περιεκτικότητας σε οργανική ουσία και των αργλικών συστατικών τα ιζήματα λειτουργούν ως παγίδες διάφορων οργανικών ρυπαντών και μετάλλων. Είναι λοιπόν φυσικό οποιαδήποτε υδρόφοβη ουσία, όπως είναι πολλοί περιβαλλοντικοί ρύποι, μεταξύ των οποίων και τα φυτοφάρμακα, να κατανέμεται ισχυρά στην οργανική ύλη των ιζημάτων (Mallatou et al., 1997). Οι τοξικές ενώσεις που βρίσκονται κατανεμημένες στα ιζήματα είναι δυνατόν να προκαλέσουν βλάβες στο ζωοβένθος και τους υπόλοιπους υδρόβιους οργανισμούς, να περάσουν στην τροφική αλυσίδα και να αποτελέσουν απειλή για την ισορροπία του οικοσυστήματος της περιοχής (Εικόνα 3.3.1.)





Εικόνα 3.3.1: Οι υδρόβιοι οργανισμοί και το υδάτινο περιβάλλον αποτελούν ακρογωνιαίο παράγοντα ζωής και βιοποικιλότητας για τον πλανήτη.

Η απομόνωση των φυτοφαρμάκων από στερεά δείγματα όπως τα ιζήματα μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορες τεχνικές εκχύλισης, οι συνηθέστερες από τις οποίες είναι η εκχύλιση Soxhlet (Soxhlet Extraction, SE) (Boer 1988), η ανακίνηση σε φιάλες (shake-flask) (Muller et al., 2000), η εκχύλιση με υπερήχους (Ultrasonic Extraction, USE) (Fuoco et al., 1993, You et al., 2004), η εκχύλιση στο υπερκρίσιμο σημείο (Supercritical Fluid Extraction, SFE) (Dachs et al., 1997, Camel 2001), η εκχύλιση με χρήση συσκευής μικροκυμάτων (Microwave-Assisted Extraction, MAE) (Pastor et al., 1997, Kornilova and Rosell-Melé, 2003), η πιο πρόσφατη τεχνική της επιταχυνόμενης εκχύλισης με διαλύτη (Accelerated Solvent Extraction, ASE) (Stern et al., 2005) καθώς και η εκχύλιση με διαλύτη σε υψηλή πίεση (pressurized fluid extraction, PFE) (Dabrowski et al., 2002). Οι μέθοδοι που εφαρμόζονται παραμένουν πολύπλοκες, χρονοβόρες και με υψηλό κόστος. Η πολύπλοκη φύση των ιζημάτων, η ποικιλία των μηχανισμών προσρόφησης (φυσική-χημική) και η ανομοιομορφή κατανομή των ρυπαντών είναι μερικοί από τους παράγοντες που δυσκολεύουν την ανάλυσή τους. Γενικά, η πορεία ανάλυσης που ακολουθείται βασίζεται στη γενικότερη διαδικασία εκχύλισης ενώσεων από στερεά υποστρώματα. Αυτή πραγματοποιείται σε πέντε στάδια (Camel 2001):

- i. Στην εκρόφηση των προς ανάλυση ενώσεων από τα δραστικά μέρη του υποστρώματος
- ii. Στη διάχυση στο υπόστρωμα
- iii. Στη διαλυτοποίηση των ενώσεων στο διαλύτη έκλουσης
- iv. Στη διάχυση των ενώσεων στον διαλύτη έκλουσης
- v. Στη συλλογή του εκλούσματος.

Για την εκχύλιση φυτοφαρμάκων από τα ιζήματα, το πρώτο βήμα είναι συνήθως και το καθοριστικότερο.

3.3.1. Εκχύλιση με υπερήχους (Ultrasonic Extraction, USE)

Τα πλεονεκτήματα της εκχύλισης με υπερήχους σε σχέση με τις άλλες μεθόδους είναι:

- Καλή επαναληψιμότητα
- Μείωση των σφαλμάτων που ίσως προκαλούν ανομοιογενή δείγματα
- Δεν είναι χρονοβόρα (Koh 1983).
- Αποτελεσματική εκχύλιση πολικών οργανικών ενώσεων
- Επιτρέπει τη χρήση μεγαλύτερης ποσότητας δείγματος.

Σημαντική είναι η χρήση των κατάλληλων οργανικών διαλυτών στην μέθοδο εκχύλισης με υπερήχους. Οι διαλύτες που έχουν χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά στην εκχύλιση φυτοφαρμάκων από ιζήματα είναι:

- i) Για οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα έχουν προταθεί ακετόνη, ακετόνη-νερό, διχλωρομεθάνιο, οξεικός αιθυλεστέρας, ακετόνη-εξάνιο (4:1), ακετόνη-διχλωρομεθάνιο (1:1) όταν αναλύονται και καρβαμιδικά, μεθανόλη-νερό (9:1).
- ii) Στα χλωριωμένα φαινοξυ-όξινα ζιζανιοκτόνα η παρουσία νερού εξασθενεί τους ιοντικούς δεσμούς με το υπόστρωμα και διευκολύνει την εκχύλιση. Συνεπώς αναμειξίμοι με το νερό πολικοί οργανικοί διαλύτες, όπως η μεθανόλη, η ακετόνη και το ακετονιτρίλιο, είναι συνηθέστεροι.
- iii) Οι τριαζίνες συνήθως εκχυλίζονται με ακετόνη, μεθανόλη-νερό, ακετόνη-οξεικό αιθυλεστέρα, ακετονιτρίλιο-νερό (Χελά 1999).



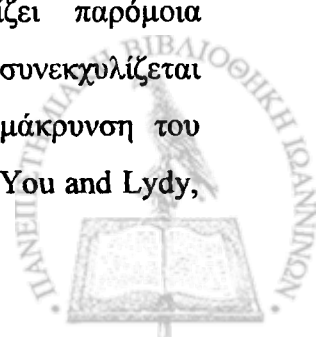
3.3.2. Ξήρανση ιζημάτων

Η αποτελεσματική εκχύλιση στερεών δειγμάτων με υψηλά ποσοστά υγρασίας όπως τα δείγματα ιζημάτων απαιτεί προηγούμενη ξήρανση. Τα ξηρά ιζήματα ομογενοποιούνται καλύτερα καθιστώντας εφικτές τις παράλληλες αναλύσεις του ίδιου δείγματος, ενώ η απουσία του νερού βοηθά στην αποφυγή δημιουργίας υγρών φάσεων και επιτρέπει στους οργανικούς διαλύτες να είναι πιο αποτελεσματικοί στην εκχύλιση (Smedes and Boer, 1997). Κυριότερες τεχνικές για το διαχωρισμό του νερού από τα στερεά υποστρώματα είναι:

- Η λυοφιλοποίηση, όπου αποτελεί όμοια τεχνική με την εξάτμιση, πραγματοποιείται σε μειωμένη θερμοκρασία και υπό κενό. Χρησιμοποιείται αποτελεσματικά σε ενώσεις που έχουν τάση ατμών αρκετά υψηλή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και συνεπώς πιθανές απώλειες των ενώσεων υπό φυσιολογικές συνθήκες εξάτμισης. Η τεχνική της λυοφιλοποίησης είναι πιο ήπια από τις άλλες διεργασίες εξάτμισης και για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιείται πολλές φορές για βιολογικά δείγματα που είναι ασταθή και για θερμικά ευαίσθητα φυτοφάρμακα.
- Η ξήρανση στον αέρα στους 35-45°C, εφαρμόζεται συνήθως καλύτερα σε μεγαλύτερες ποσότητες ιζημάτων. Τα κυριότερα μειονεκτήματά της είναι ότι μπορεί να υπάρξουν απώλειες ενώσεων ανάλογα με την πτητικότητά τους και τη φύση του ιζήματος και ότι το αποξηραμένο υλικό είναι ένα σκληρό υπόστρωμα το οποίο πρέπει να αλεστεί.
- Η χημική ξήρανση, λαμβάνει χώρα με την προσθήκη άνυδρου θειικού νατρίου ή θειικού μαγνησίου. Κατά την εφαρμογή θα πρέπει να προσεχθεί η δημιουργία συσσωματωμάτων, τα οποία περιέχουν ποσότητες νερού που δυσχεραίνουν την εκχύλιση. Είναι απαραίτητη συνεπώς η έντονη άλεση και η προσθήκη αρκετής ποσότητας ξηραντικού μέσου.

3.3.3. Απομάκρυνση θείου

Τα ιζήματα πολλές φορές περιέχουν θείο το οποίο προέρχεται από τη μετατροπή θειούχων ενώσεων από μικροοργανισμούς ιδιαίτερα όταν επικρατούν αναερόβιες συνθήκες. Επιπλέον, το στοιχειακό θείο εμφανίζει παρόμοια χαρακτηριστικά διαλυτότητας με τα φυτοφάρμακα και πολύ συχνά συνεκχυλίζεται μαζί με αυτά, από τα ιζήματα. Είναι αναγκαία συνεπώς, η απομάκρυνση του στοιχειακού θείου, ιδιαίτερα στα ιζήματα με μεγάλες συγκεντρώσεις (You and Lydy,



2004). Μια γνωστή μέθοδος είναι η καθίζηση του στοιχειακού θείου, που προτάθηκε από τον Jensen και τους συνεργάτες του (1977), κάνοντας χρήση του αντιδραστηρίου τετρα-βουτυλ-αμμωνίου $(TBA^+)_2SO_3^{-2}$, και της αντίδρασης:
 $(TBA^+)_2SO_3^{-2} + S_{(s)} \leftrightarrow 2TBA^+ + S_2O_3^{-2}$ (Jensen et al., 1977, EPA 1990, Donard et al., 1995).

Η μέθοδος αυτή είναι αποτελεσματική, αβλαβής και μη καταστροφική αλλά δε χρησιμοποιείται ευρέως γιατί η εναλλαγή διαλυτών την καθιστά κοπιαστική και χρονοβόρα (Bergamaschi et al., 1999).

Ο Japenga και οι συνεργάτες του (1987), ανέπτυξε μια μέθοδο βασισμένη σε μια στήλη πληρωμένη με υδατικό διάλυμα θειώδους νατρίου και οξειδίου του αργιλίου. Η έκλυση του εκχυλίσματος διαμέσου της στήλης δεν έχει μόνο ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του θείου, αλλά και έναν προκαταρκτικό καθαρισμό. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι η στήλη θα πρέπει να διατηρείται σε ατμόσφαιρα αζώτου, προκειμένου να αποφευχθεί η οξείδωση (You and Ludy, 2004).

Άλλοι μέθοδοι που μπορεί να χρησιμοποιηθούν είναι η σαπωνοποίηση (Folch et al., 1996) και η προσρόφηση του στοιχειακού θείου από αμάλγαμα υδραργύρου (Brannon and Karn, 1990), οι οποίες έχουν σημαντικά μειονεκτήματα.

Τέλος, μπορούν να προστεθούν ρινίσματα ή σκόνη χαλκού για την απευθείας απομάκρυνση του θείου με το σχηματισμό θειούχων αλάτων. Η προσθήκη μπορεί να γίνει πριν, κατά τη διάρκεια ή και μετά τη διαδικασία της εκχύλισης (You and Ludy, 2004). Στην περίπτωση που η περιεκτικότητα του θείου είναι υψηλή, τότε η ποσότητα του χαλκού μπορεί να μην επαρκεί και θα πρέπει να γίνει προσθήκη επιπλέον ποσότητας.

3.3.4. Εκχύλιση

Οι απομόνωση των φαρμακευτικών ουσιών από το ίζημα και η ποσοτική τους μεταφορά σε κάποιον οργανικό διαλύτη καθορίζεται από τους εξής παράγοντες:

- Τη διαλυτότητα των ενώσεων στο διαλύτη εκχύλισης
- Την ικανότητα διάχυσης του διαλύτη εκχύλισης στην επιφάνεια του δείγματος και στην οργανική ύλη και
- Την έκθεση ή το χρόνο εκχύλισης



Η διαλυτότητα καθορίζει την ισορροπία που μπορεί να επιτευχθεί σε ορισμένο στάδιο της εκχύλισης, ενώ η ικανότητα διάχυσης και ο χρόνος σχετίζονται περισσότερο με την κινητική της εκχύλισης. Ενώ ένας μη πολικός διαλύτης μπορεί να προσφέρει υψηλή διαλυτότητα για τις οργανοχλωριωμένες ενώσεις, ωστόσο δεν έχει μεγάλη ικανότητα διάχυσης στο εσωτερικό μέρος της οργανικής ύλης του δείγματος. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το οργανικό τμήμα των ιζημάτων, αποτελείται συνήθως από πολλές πολικές ομάδες, όπως αμίνες, φαινόλες, καρβοξυλικά και χουμικά οξέα, οι οποίες παρεμποδίζουν την είσοδο του διαλύτη. Για το λόγο αυτό, συχνά επιλέγεται η χρήση μίγματος διαλυτών, ώστε να επιτυγχάνεται ο βέλτιστος συνδυασμός διαλυτότητας και ικανότητας διάχυσης κατά την εκχύλιση (Μπαρέλος 2006).

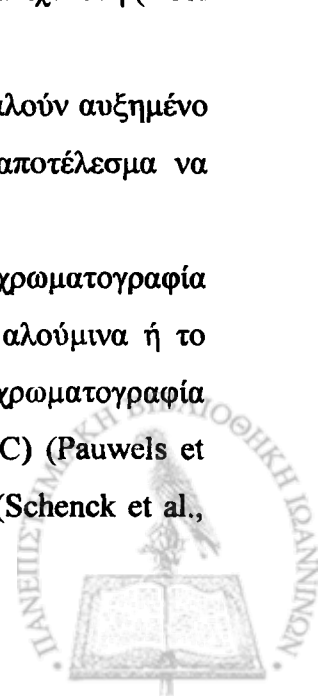
3.3.5.Clean up-Καθαρισμός με στήλη

Η εκχύλιση των φυτοφαρμάκων από τα ιζήματα με οργανικούς διαλύτες δεν είναι επιλεκτική με αποτέλεσμα την παρουσία πλήθους άλλων ενώσεων στο τελικό δείγμα. Ο καθαρισμός λοιπόν, κρίνεται απαραίτητος γιατί ο τελικός προσδιορισμός μπορεί να επηρεαστεί από:

- i) λιπίδια που μπορούν να χειροτερεύσουν τη στήλη και να μολύνουν τον εισαγωγέα και τον ανιχνευτή (Ahmed 2001).
- ii) από άλλους συνεκχυλιζόμενους ρύπους,
- iii) από χρωστικές (Ahmed 2001).
- iv) από οργανικά μόρια
- v) από άλλες ενώσεις, όπως το θείο και διάφορα έλαια, οι οποίες μπορούν να οδηγήσουν σε παρεμπόδιση κορυφών ή σε ακανόνιστη απόκριση του ανιχνευτή (Boer and Law, 2003).

Έτσι, οι συνεκχυλιζόμενες με τα φυτοφάρμακα ενώσεις προκαλούν αυξημένο θόρυβο και επικαλύψεις κατά τη χρωματογραφική ανάλυση, με αποτέλεσμα να καθιστούν τον ποιοτικό προσδιορισμό δύσκολο (Ahmed 2001).

Ο καθαρισμός των δειγμάτων μπορεί να επιτευχθεί με χρωματογραφία στήλης, όπου χρησιμοποιείται πληρωτικό υλικό όπως silica gel, η αλούμινα ή το Florisil (Barcelo 1991, Ahmed 2001). Επίσης, έχουν εφαρμοσθεί χρωματογραφία διαπερατότητας με υδροπηκτή (Gel Permeation Chromatography, GPC) (Pauwels et al., 1999), μικροστήλες C18, εκχύλιση δια της στερεάς φάσης, SPE (Schenck et al.,



1994) και υγρή-υγρή εκχύλιση (LLE). Οι μέθοδοι καθαρισμού που προτείνονται από την EPA για οργανοφωσφορικά και τριαζίνες βασίζονται στη χρήση στηλών Florisil (Pressley and Longbottom, 1982).

Το τελευταίο στάδιο της ανάλυσης περιλαμβάνει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων, παρόμοια με την περίπτωση των υδατικών δειγμάτων. Υγρή χρωματογραφία με ανιχνευτές UV και MS, και αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτές NPD, ECD και MS αποτελούν τις πιο αξιόπιστες τεχνικές.

3.4. ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Η χρωματογραφία είναι μια φυσικοχημική μέθοδος διαχωρισμού ουσιών, με την οποία οι ουσίες που πρόκειται να διαχωριστούν κατανέμονται μεταξύ δύο μη αναμίξιμων φάσεων. Η μια εκ των δύο φάσεων είναι στατική ενώ η άλλη κινητή και διεισδύει στην στατική φάση. Η κινητή φάση μπορεί να είναι υγρή ή αέρια και η στατική στερεά ή υγρή, ενώ ο διαχωρισμός των συστατικών ενός δείγματος είναι αποτέλεσμα της διαφορετικής προσρόφησης, διάλυσης ή χημικής αντίδρασης μεταξύ των διαλυμένων ουσιών που περιέχονται στην κινητή φάση και της στατικής φάσης.

Ο όρος χρωματογραφία δόθηκε από τον Ρώσο βοτανολόγο M.Tswett (από τις λέξεις χρώμα και γραφή) που πρώτος περιέγραψε το διαχωρισμό φυτικών χρωστικών σε στήλη ανθρακικού ασβεστίου.

Οι χρωματογραφικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται συνήθως για το διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και την ποσοτική ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων, είναι η Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC) και η Υγρή Χρωματογραφία (Liquid Chromatography, LC) (Λαμπροπούλου 2002).

3.4.1. Αέρια Χρωματογραφία

Με τον όρο **αέρια χρωματογραφία** εννοούμε μια χρωματογραφική μέθοδο διαχωρισμού στην οποία η κινητή φάση είναι ένα αδρανές αέριο.

Η Αέρια Χρωματογραφία κατέχει την πρώτη θέση στην ανάλυση. Αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία τριάντα χρόνια και είναι σχετικά απλή αν συγκριθεί με ανάλογες τεχνικές χημικής ανάλυσης και με τις μεγάλες δυνατότητες εφαρμογής που έχει. Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για ενώσεις που έχουν ικανοποιητική τάση ατμών στη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η ανάλυση. Η αέρια χρωματογραφία είναι μια τεχνική που βρίσκει εφαρμογή στην



ανάλυση του συνόλου σχεδόν των οργανικών ρύπων όπως φυτοφάρμακα, φαρμακευτικά, διαλύτες, πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια, διοξίνες, τριαλομεθάνια (www.medlab.cs.uoi.gr). Οι εφαρμογές της αέριας χρωματογραφίας καλύπτουν τόσο την ποιοτική όσο και την ποσοτική ανάλυση.

Στην αέρια χρωματογραφία συνδυάζονται διάφοροι ανιχνευτές, εκλεκτικοί ως προς τις διάφορες χημικές κατηγορίες ενώσεων. Ένας από τους πιο σημαντικούς ανιχνευτές είναι ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD), ο οποίος χρησιμοποιείται ευρύτατα για περιβαλλοντικά δείγματα, λόγω της εκλεκτικότητάς του προς αλογονούχες ενώσεις (όπως οργανοχλωριωμένα, τριαζίνες, καρβαμιδικά, φαινυλουρίες). Επίσης, επειδή ο ανιχνευτής αυτός δεν καταστρέφει τα συστατικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί και στην παρασκευαστική χρωματογραφία.

Σημαντικοί είναι επίσης και οι ανιχνευτές θερμιονικής φλόγας (Flame Thermionic Detector, FTD) και ο ανιχνευτής αζώτου-φωσφόρου (Nitrogen-Phosphorous Detector, NPD) οι οποίοι χρησιμοποιούνται στην ανίχνευση οργανικών ενώσεων που περιέχουν άτομα αζώτου και φωσφόρου (Durand et. al., 1989, Barcelo et. al., 1993, Albanis and Hela, 1995). Επίσης άλλοι ανιχνευτές είναι, ο φλογοφωτομετρικός ανιχνευτής (Flame Photometric Detector- FPD), οι ανιχνευτές ατομικής εκπομπής (Atomic Emission Detector –AED), ο ανιχνευτής ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Electrolytic conductivity) (Αμβράζη 2007). Οι παραπάνω ανιχνευτές δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων στην περιοχή συγκεντρώσεων ppm-ppb, αλλά μειονεκτούν στην ταυτοποίηση αυτών.

Όταν το σύστημα ανίχνευσης είναι συζευγμένο στον αέριο χρωματογράφο, τότε αναφέρεται ως ανιχνευτής μάζας. Το σύστημα αυτό σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μάζας, ονομάζεται συζευγμένη αέρια χρωματογραφία και φασματοσκοπία μάζας (Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS) με πηγή ιόντων χημικού ιονισμού (chemical ionization, CI) (Stan and Kelner, 1982) ή πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (electron impact, EI) (Wilkins et al., 1985) και χρησιμοποιείται κυρίως για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων. Ο φασματογράφος μάζας χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ενώσεων. Οι ανιχνευτές μάζας που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι ο τετραπολικός (quadrupole) και ο ανιχνευτής παγίδευσης ιόντων (ion trap) (Λαμπροπούλου 2002).

Η επιλογή της λειτουργίας προεπιλεγμένων ιόντων (Selective Ion Monitoring, SIM) στον ανιχνευτή μάζας, σε συνδυασμό με τη χρήση της βάσης δεδομένων του



λογισμικού που συνοδεύει το σύστημα, αποτελεί μια ακόμη σημαντική αναλυτική τεχνική, απαραίτητη για περιβαλλοντικές αναλύσεις ρουτίνας, αλλά και για την ταυτοποίηση μεταβολιτών και προϊόντων διάσπασης (Μπεχράκης 2006).

Οι κυριότερες προϋποθέσεις που πρέπει να καλύπτει ένας ανιχνευτής αέριας χρωματογραφίας είναι:

1. Μεγάλη ευαισθησία, έτσι ώστε να ανιχνεύει πολύ μικρές ποσότητες ουσιών.
2. Το σήμα εξόδου να είναι γραμμική εξάρτηση της συγκεντρώσεως της ουσίας που ανιχνεύεται στο εξεταζόμενο δείγμα.
3. Να καλύπτει μεγάλη περιοχή γραμμικότητας
4. Να αποκρίνεται μόνο στις ουσίες που ενδιαφέρουν τον αναλυτή.
5. Να έχει μικρό χρόνο αποκρίσεως, έτσι ώστε να μπορεί να διακρίνει τα διάφορα συστατικά που φθάνουν σ' αυτόν το ένα μετά το άλλο.

3.4.1.1. Σκοπός ενός ανιχνευτή

Ο σκοπός ενός ανιχνευτή είναι να δίνει μια απόκριση, η οποία να είναι ανάλογη με τη συγκέντρωση ή την ποσότητα ενός συστατικού που περνά μέσα από αυτόν και η απόκριση να έχει τη μορφή σήματος που μπορεί να μετρηθεί. Μέχρι σήμερα δεν υπάρχει ανιχνευτής που να συνδυάζει ευαισθησία, γραμμικότητα και εκλεκτικότητα και να μπορεί να εφαρμοστεί σε όλες τις αεριοχρωματογραφικές αναλύσεις. Για να χρησιμοποιηθεί ένας ανιχνευτής πρέπει να πληρεί τις ακόλουθες προϋποθέσεις:

Ευαισθησία: ορίζεται η μεταβολή της απόκρισης του ανιχνευτή για μεταβολή της ποσότητας του δείγματος ίση με τη μονάδα. Η ευαισθησία μας δείχνει τη μικρότερη ποσότητα που μπορούμε να ανιχνεύσουμε και αυτή ορίζει το όριο ανίχνευσης. Μια λογική αποτίμηση σε χρωματογραφική καμπύλη δεν είναι δυνατή μέχρι εκείνο το σημείο, όπου ο λόγος του σήματος προς το θόρυβο του οργάνου είναι ίσος με το 2. Πρακτικά όμως είναι περισσότερο ρεαλιστικό να θεωρούμε ως όριο ανίχνευσης την ποσότητα εκείνη του συστατικού που μας δίνει ένα σήμα τριπλάσιο από το θόρυβο του σήματος. Ως όριο ποσοτικής αποτίμησης ορίζεται η ποσότητα εκείνη του συστατικού που μας δίνει ένα σήμα δεκαπλάσιο από το θόρυβο του σήματος. Το εμβαδόν της καμπύλης κάθε φορά είναι ανάλογο με την ποσότητα του συστατικού που εκλύεται και είναι ευκολότερο να αποτιμηθούν σωστά καμπύλες με μεγάλο ύψος και μικρό εύρος, από καμπύλες ίσου εμβαδού αλλά με μικρό ύψος και μεγάλο εύρος. Η πιστότητα της καμπύλης παίζει μεγάλο ρόλο στον προσδιορισμό της



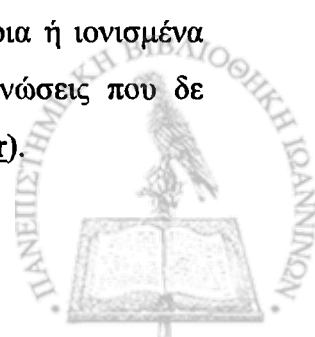
ελάχιστης ποσότητας, την οποία μπορεί να ανιχνεύσει ο ανιχνευτής. Για να παρακάμψουμε αυτό το πρόβλημα μπορούμε να εκφράσουμε το όριο ανίχνευσης σε g/sec, παίρνοντας υπόψη μας και το χρόνο έκλυσης του συστατικού. Ο υπολογισμός αυτός μπορεί να γίνει γνωρίζοντας την ποσότητα του συστατικού που εισάγουμε στη στήλη και το χρόνο έκλυσης σε sec, που αντιστοιχεί στο εύρος του μισού ύψους της καμπύλης. Γενικά τους ανιχνευτές τους κατατάσσουμε με το όριο ανίχνευσης. Όσο μικρότερο είναι αυτό τόσο μεγαλύτερη ευαισθησία έχει ο ανιχνευτής μας.

Γραμμικότητα: αν το σήμα που παράγεται από το σύστημα ανίχνευσης είναι ανάλογο με την ποσότητα του συστατικού που διέρχεται από αυτό, τότε λέμε πως ο ανιχνευτής μας έχει γραμμική απόκριση. Την απόκριση αυτή σε σχέση με τη συγκέντρωση μπορούμε να την παραστήσουμε γραφικά. Στις γραφικές αυτές απεικονίσεις υπάρχει ένα ανώτατο όριο πάνω από το οποίο ο ανιχνευτής κορεννύεται και η γραμμικότητα καταστρέφεται. Επίσης, πρέπει να τονιστεί πως η ευθεία δεν περνάει από την αρχή των συντεταγμένων αλλά τέμνει τον οριζόντιο άξονα σε ένα σημείο. Το σημείο αυτό αντιστοιχεί στο όριο ανίχνευσης. Στους ανιχνευτές ιονισμού φλόγας η γραμμική περιοχή φτάνει στην τάξη του 10^7 του όγκου ανίχνευσης και η γραμμικότητα των ανιχνευτών αυτών είναι πάρα πολύ καλή. Αυτό για τον ανιχνευτή σημαίνει πως μπορεί να χρησιμοποιήσει ελάχιστα πρότυπα για να πραγματοποιήσει προσδιορισμούς σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων αγνώστων δειγμάτων.

Εκλεκτικότητα: ιδανικός είναι εκείνος ο ανιχνευτής που ανιχνεύει μόνο το συστατικό που μας ενδιαφέρει και τίποτα παραπάνω από τα συστατικά του δείγματος. Με τον τρόπο αυτό αποφεύγονται οι διάφορες παρεμποδίσεις και είναι ευκολότερη η ποιοτική και ποσοτική αποτίμηση του συστατικού του δείγματος. Οι περισσότεροι ανιχνευτές είναι εκλεκτικοί. Ο μόνος από τους ανιχνευτές που δεν παρουσιάζει εκλεκτικότητα είναι ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας.

3.4.2. Υγρή Χρωματογραφία

Με την **υγρή χρωματογραφία** είναι δυνατός ο διαχωρισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός πολικών, μη πτητικών ή θερμοευαίσθητων ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να αναλυθούν απευθείας με την αέρια χρωματογραφία. Η υγρή χρωματογραφία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για δείγματα με μεγάλα μόρια ή ιονισμένα σωματίδια με χαμηλές τάσεις ατμών, και για θερμικά ασταθείς ενώσεις που δε μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν (www.medlab.cs.uoi.gr).



Σημαντική θέση στη υγρή χρωματογραφία είναι η συμμετοχή της Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) καθώς επίσης και η υγρή χρωματογραφία σε συνδυασμό με φασματοσκοπία μάζας (LC-MS). Η τεχνική LC-MS συνδυάζει την εγκυρότητα της ταυτοποίησης των υπολειμμάτων που προσδίδει η φασματοσκοπία μάζας και την ευελιξία του διαχωρισμού πλήθους ενώσεων που παρέχει η υγρή χρωματογραφία ενώ η υψηλή τεχνολογία που σήμερα διατίθεται επί της τεχνικής επιτρέπει τον υψηλής ευαισθησίας ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων (Αμβράζη 2007).

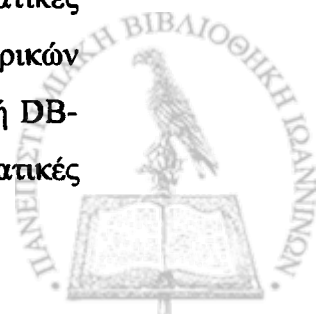
Η ιδέα της χρωματογραφίας υψηλής πίεσης ή υψηλής απόδοσης θεμελιώθηκε στις αρχές της δεκαετίας του 1940 από τον Martin και Sygne, ενώ στη συνέχεια η θεωρητική της κάλυψη ολοκληρώθηκε διαδοχικά από τους Gidding (1965), Snyder (1967) και Done (1974).

Συνήθως στην ανάλυση των φυτοφαρμάκων με υγρή χρωματογραφία χρησιμοποιούνται στήλες ανάστροφης φάσης (C_8 , C_{18} , κ.α.). Η πιο ευρέως διαδεδομένη ανίχνευση είναι στο υπεριώδες (200-350 nm) ενώ η ανίχνευση φθορισμού είναι πιο ευαίσθητη αλλά βρίσκει μικρότερη εφαρμογή. Γενικά, η υγρή χρωματογραφία στον προσδιορισμό των υπολειμμάτων θεωρείται μια ακριβή τεχνική και στερείται ενός ευαίσθητου καθολικού ανιχνευτή (Ahmed 2001).

Βασικά πλεονεκτήματα της HPLC είναι η ταχύτητα, η εξειδίκευση, η υψηλή ευαισθησία και η ικανότητα ανίχνευσης χαμηλών συγκεντρώσεων. Ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος ανιχνευτής για την HPLC είναι ο ανιχνευτής υπεριώδους ακτινοβολίας με διάταξη συστοιχίας διόδων λυχνιών (HPLC-UV/DAD) που επιτρέπει τη σάρωση του φάσματος απορρόφησης της ουσίας που περνά από την κυψελίδα του ανιχνευτή σε όλη την περιοχή του υπεριώδους φάσματος.

3.4.3. Στήλες

Ο χρωματογραφικός προσδιορισμός πραγματοποιείται με τριχοειδής κυρίως στήλες (capillary columns), οι οποίες αντικατέστησαν τις πακεταρισμένες (packed columns). Η επιλογή του υλικού πλήρωσης γίνεται λαμβάνοντας υπόψη τη φύση των προς διαχωρισμό αναλυτών. Έτσι, για τον προσδιορισμό των οργανοχλωριωμένων και πυρεθροειδών φυτοφαρμάκων συνήθως χρησιμοποιούνται μη πολικές στατικές φάσης DB-1 και DB-5, για τον προσδιορισμό των πιο πολικών οργανοφωσφορικών χρησιμοποιούνται σχετικά πιο πολικές στατικές φάσεις όπως στήλες OV-17 (ή DB-170) και για ακόμα πιο πολικές ενώσεις όπως το methamidophos, πολικές στατικές



φάσεις όπως η DB-wax (Ahmed 2001). Οι DB-1, DB-5 και Carbowax χρησιμοποιούν πολυσυλοξάνιο ως πληρωτικό υλικό (Αμβράζη, 2007).

3.4.4. Βαθμονόμηση Χρωματογράφων

Ο προσδιορισμός της συγκεντρώσεως των συστατικών σ' ένα δείγμα, με βάση το εμβαδόν των σημάτων, γίνεται μετά από κατάλληλη βαθμονόμηση του οργάνου. Αυτή άλλωστε η προϋπόθεση ισχύει και για τις άλλες μεθόδους της ενόργανης χημικής ανάλυσης. Η βαθμονόμηση ενός χρωματογράφου και στη συνέχεια ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών σ' ένα δείγμα μπορεί να γίνει με τις παρακάτω μεθόδους.

i. Καμπύλη αναφοράς.

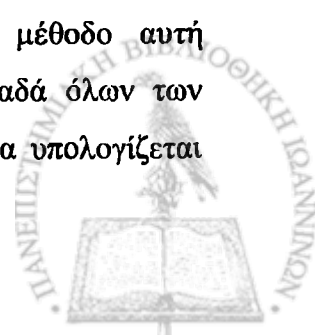
Παρασκευάζουμε μια σειρά από πρότυπα διαλύματα του συστατικού που πρόκειται να προσδιορίσουμε. Χρωματογραφούμε ένα από τα διαλύματα για να επιλέξουμε τις κατάλληλες πειραματικές συνθήκες. Κατόπιν χρωματογραφούμε όλα τα πρότυπα διαλύματα και απεικονίζουμε γραφικά το εμβαδόν των σημάτων σε σχέση με τη συγκέντρωση του συστατικού. Η απεικόνιση αυτή αποτελεί την καμπύλη αναφοράς. Στη συνέχεια χρωματογραφούμε το άγνωστο δείγμα και συγκρίνουμε το εμβαδόν που αντιστοιχεί στο εξεταζόμενο συστατικό, με τις τιμές της καμπύλης αναφοράς. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής προϋποθέτει ότι οι πειραματικές συνθήκες σ' όλες τις χρωματογραφήσεις θα πρέπει να είναι απόλυτα οι ίδιες.

ii. Μέθοδος εσωτερικού πρότυπου.

Η μέθοδος αυτή είναι η πιο ακριβής γιατί εξουδετερώνει όλα τα σφάλματα που οφείλονται στις αλλαγές των πειραματικών συνθηκών κατά τη διάρκεια των χρωματογραφήσεων. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή προσθέτουμε ορισμένη ποσότητα μιας ουσίας Α (πρότυπη ουσία) σ' όλα τα διαλύματα του συστατικού Χ που προσδιορίζουμε (πρότυπο και άγνωστα). Χρωματογραφούμε τα διαλύματα και απεικονίζουμε γραφικά τις τιμές εμβαδόν Χ: εμβαδόν Α σε σχέση με τη συγκέντρωση του Χ στα πρότυπα διαλύματα.

iii. Ημιποσοτική μέθοδος.

Η μέθοδος βασίζεται στην υπόθεση ότι η ευαισθησία του ανιχνευτή είναι η ίδια για όλα τα συστατικά του δείγματος. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή χρωματογραφούμε το άγνωστο διάλυμα και υπολογίζουμε τα εμβαδά όλων των σημάτων. Η εκατοστιαία περιεκτικότητα ενός συστατικού στο δείγμα υπολογίζεται από τη σχέση:



$$\% = \frac{\text{εμβαδόν σήματος του συστατικού}}{\text{άθροισμα εμβαδών όλων των σημάτων}} \times 100$$

Η μέθοδος είναι ανεξάρτητη των πειραματικών συνθηκών γιατί τα αποτελέσματα βγαίνουν από ένα μόνο χρωματογράφημα. Φυσικά για να εφαρμοσθεί η μέθοδος πρέπει όλα τα συστατικά να διαχωρίζονται και να μην υπάρχουν αλληλοεπικαλύψεις στα σήματα.



ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

4.1. Αντιδραστήρια-υλικά

Πρότυπες ουσίες

- Azoxystrobin, Bentazone, Carbaryl, Carbofuran, 2,4-D, Ethofumesate, Fenthion sulfone, Fenthion sulfoxide, Folpet, Imidacloprid, Isoproturon, Metamitron, Methomyl, Omethoate, Oxamyl, Oxyfluorfen, Penconazole, Phosalone, Propiconazole, Pyrimethanil, Quinalphos, Thiabendazole, Trifluralin σε στερεά μορφή, καθαρότητας 99,9% από την Riedel-de Haën (Seelze, Γερμανία).
- Εσωτερικό πρότυπο Vinchlozolin σε στερεά μορφή, καθαρότητας 99,9% από την από την Riedel-de Haën (Seelze, Γερμανία).

Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάστηκαν σε μεθανόλη σε συγκεντρώσεις 100 έως 1000mg/l και διατηρήθηκαν σε γυάλινα, αεροστεγώς κλεισμένα ογκομετρικά φιαλίδια των 10ml στους -20° C.

Διαλύτες

- Ακετόνη, υψηλής καθαρότητας Pestiscan (Labscan Ltd.Dublin Ireland).
- Μεθανόλη, υψηλής καθαρότητας Pestiscan της Labscan.
- Ισοπροπανόλη, υψηλής καθαρότητας Pestiscan της Labscan.
- Οξείκος αιθυλεστέρας, υψηλής καθαρότητας Pestiscan της Labscan.
- Διχλωρομεθάνιο, υψηλής καθαρότητας Pestiscan της Labscan.
- Ακετονιτρίλιο, καθαρότητας HPLC του οίκου Merck (Darmstadt, Germany).
- Εξάνιο, υψηλής καθαρότητας Pestiscan της Labscan.
- Δις-απεσταγμένο και διηθημένο νερό.
- Απεσταγμένο νερό.



Υλικά

- Δίσκοι εκχύλισης Empore C₁₈, του οίκου 3M, διαμέτρου 47mm και πάχους 0,5mm που περιέχουν 500mg SiO₂, μια κατάλληλα τροποποιημένη ανθρακική αλυσίδα 18 ατόμων άνθρακα (C₁₈) ως προσροφητικό υλικό και 10% ± 2% PTFE ως αδρανές υπόστρωμα.
- Δίσκοι εκχύλισης Empore SDB, του οίκου 3M, διαμέτρου 47mm και πάχους 0,5mm που περιέχουν πορώδες πολυμερές Styrenedivinylbenzene (SDB) ως προσροφητικό υλικό (90%±2%) και 10% ±2% PTFE ως αδρανές υπόστρωμα. Για τα δείγματα νερού χρησιμοποιήθηκαν SDB-RPS, οι οποίοι χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση μη πολικών και ενδιάμεσης πολικότητας οργανικών ενώσεων.
- Δίσκοι εκχύλισης Empore SDB-XC, του οίκου 3M, διαμέτρου 47mm και πάχους 0,5mm που περιέχουν πορώδες πολυμερές Styrenedivinylbenzene (SDB) ως προσροφητικό υλικό (90%±2%) και 10%±2% PTFE ως αδρανές υπόστρωμα.
- Μικροστήλες εκχύλισης (Cartridges) HR-P (highly cross-linked polystyrenedivilbenzene, της εταιρίας Chromabond.
- Μικροστήλες εκχύλισης (Cartridges) Envi Carb.
- Μικροστήλες εκχύλισης (Cartridges) C₁₈.
- Μεμβράνες διήθησης 0,45μm, διαμέτρου 47mm τύπου HVLP, του οίκου Millipore.
- Υαλοβάμβακας αναλυτικά καθαρός του οίκου Serva.

Αντιδραστήρια

- Διχρωμικό κάλιο, αναλυτικής καθαρότητας, του οίκου Ferrak.
- Άνυδρο θειικό νάτριο, αναλυτικής καθαρότητας του οίκου J. T. Bekker (Holland).
- Στερεή σκόνη χαλκού (Copper powder) κοκκομετρικής διάστασης 200 mesh και καθαρότητας >99 %, Riedel- de Haen.
- Αλουμίνα (Alumina, Al₂O₃) για χρωματογραφία στήλης, Merck.
- Πυριτικό μαγνήσιο (Florisil) για χρωματογραφία στήλης, του οίκου Sigma-Aldrich.
- Υδροχλωρικό οξύ (HCl), αναλυτικής καθαρότητας 96.9 %, Merck.
- Καυστικό νάτριο (NaOH 0.1 N) για τη ρύθμιση του pH.



- H_2SO_4 για τη ρύθμιση του pH.
- Οξικό οξύ, αναλυτικής καθαρότητας 98%, Merck.
- KCL (3M) για τη συσκευή μέτρησης pH.

Όργανα-Συσκευές

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα και συσκευές:

- Σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή μάζας (MSD) QP 5000 (GC-MS) της Simadzu.
- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης με ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας-σειριακό φωτοδιοδίων (HPLC/UV-DAD) της Simadzu.
- Συσκευή διήθησης του οίκου Millipore συνδεδεμένη με αντλία κενού Millipore, για την εκχύλιση υδατικών δειγμάτων.
- Περιστρεφόμενος εξατμιστής (Rotavapor) του οίκου Buchi, μοντέλο RE-111, για την εξάτμιση του διαλύτη μετά την εκχύλιση.
- Λουτρό υπερήχων S30 H, του οίκου Elma, για την εκχύλιση των δειγμάτων ιζήματος.
- Αγωγιμόμετρο, YSI μοντέλο 31, του οίκου Yellow Springs, Ohio.
- Συσκευή συνεχούς ανακίνησης, του οίκου Edmund Buhler, τύπου p-1, Tybigen.
- Συσκευή μέτρησης του pH, τύπου 701A, του οίκου Orion Research.
- Στήλη χρωματογραφίας, τριχοειδής (30m x 0.25 mm), τύπου DB-5MS, J&W Scientific με πληρωτικό υλικό 5% phenyl-95% methylpolysiloxane.
- Στήλη χρωματογραφίας (25cm x 4.6 mm), Discovery C18 του οίκου Supelco.
- Προστήλη (2cm x 4.0 mm) Supelguard Discovery C18 του οίκου Supelco.
- Στήλες για τον καθαρισμό των ιζημάτων.
- Συσκευή εξάτμισης αζώτου με θέρμανση.
- Δειγματολήπτης νερού 4198-EA, της Lab Line Laboratory.
- Φορητή συσκευή GPS - Explorist 21 O της Magellan.
- Δειγματολήπτης ιζήματος τύπου Van Veen από ανοξείδωτο χάλυβα.
- Φυγόκεντρος της Jouan ISO 9001.
- Πυριαντήριο της Therooven.

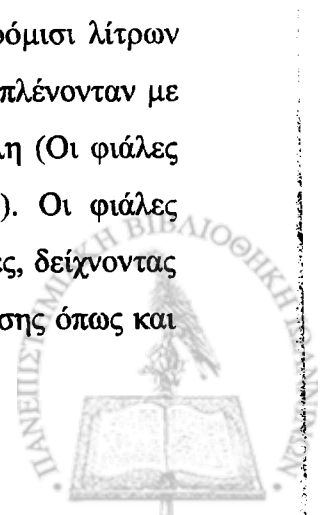


- Μικροσύριγγες 5 μl και 100μl, του οίκου Hamilton.
- Ζυγός ακριβείας της Denver, AA-160.
- Μαγνητικός αναδευτήρας.
- Μηχανικός αναδευτήρας (Vortex), της VELP scientifica.
- Γυάλινες πιπέτες Pasteur.
- Σιφώνια των 1, 5, 10 και 20mL.
- Ποτήρια ζέσεως.
- Κωνικές των 250ml με πώμα.
- Ογκομετρικές φιάλες των 500 και 1000ml.
- Σφαιρικές φιάλες των 500ml.
- Γυάλινοι δοκιμαστικοί σωλήνες.
- Πλαστικοί φυγοκεντρικοί σωλήνες.
- Φιαλίδια των 1, 5, 7 και 10ml.
- Στρογγυλή ογκομετρική φιάλη του 1L.

4.2. Δειγματοληψία-Συντήρηση δειγμάτων

Δείγματα νερού συλλέχθηκαν από 8 σταθμούς κατά μήκος του ποταμού Καλαμά (Μονή Παλιουρής, Βροντισμένη, Θεογέφυρο, Σουλόπουλο, Βροσίνα, Νεράιδα, Φράγμα Ράγιο, Εκβολές (περιοχή Κεστρίνης)) και από 2 σταθμούς της λίμνης Παμβώτιδας, στα Ιωάννινα (τάφος Καστρίτσας και Λαψίστας) για μία περίοδο 12 μηνών, από το χρονικό διάστημα 24-5-2006 έως 24-4-2007. Επίσης, συλλέχθηκαν ιζήματα από 7 σταθμούς κατά μήκος του ποταμού Καλαμά (Βροντισμένη, Θεογέφυρο, Σουλόπουλο, Βροσίνα, Νεράιδα, Φράγμα Ράγιο, Εκβολές (περιοχή Κεστρίνης)) και από 1 σταθμό της λίμνης Παμβώτιδας, στα Ιωάννινα (τάφος Καστρίτσας) τους μήνες Μάιο (24-5-06), Ιούλιο (24-7-06), Σεπτέμβριο (24-9-06) και Δεκέμβριο (24-12-06), για τον προσδιορισμό των επιπέδων συγκέντρωσης των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων και των εποχιακών διακυμάνσεών τους.

Η δειγματοληψία νερού έγινε με δειγματολήπτη και δείγμα δυόμισι λίτρων (2,5 L) νερού λήφθηκε σε γυάλινες σκουρόχρωμες φιάλες οι οποίες ξεπλένονταν με το υπό-εξέταση δείγμα τουλάχιστον 3 φορές πριν πληρωθεί κάθε φιάλη (Οι φιάλες είχαν προπλυθεί σύμφωνα με τη διαδικασία που προτείνει η ΕΡΑ). Οι φιάλες σφραγίστηκαν με κατάλληλο πώμα. Ετικέτες τέθηκαν σε όλες τις φιάλες, δείχνοντας το ίδρυμα, τη θέση, την ημερομηνία και το χρόνο, το σκοπό της ανάλυσης όπως και το αρμόδιο πρόσωπο.



Τα δείγματα νερού μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο, αποθηκεύτηκαν και διατηρήθηκαν σε ψύξη στους 4°C. Η ανάλυσή τους, πραγματοποιήθηκε μέσα σε 48h από τη στιγμή της δειγματοληψίας.

Η συλλογή των ιζημάτων πραγματοποιήθηκε από το επιφανειακό στρώμα των ιζημάτων του πυθμένα με αρπάγη τύπου Van Veen από ανοξείδωτο χάλυβα (Σχήμα 4.2.1.). Η αρπάγη κατεβαίνει ανοιχτή και όταν αγγίζει τον πυθμένα κλείνει παγιδεύοντας το επιφανειακό τμήμα του ιζήματος. Το προς ανάλυση δείγμα λαμβανόταν από το επιφανειακό στρώμα των 3-5cm του ιζήματος στην αρπάγη, και φυλασσόταν σε πλαστική σακούλα και μεταφερόταν στο εργαστήριο όπου φυλάσσονταν στο ψυγείο στους -20°C, μέχρι την ανάλυσή τους.



Σχήμα 4.2.1.: Δειγματολήπτης ιζήματος τύπου Van Veen α) ανοιχτός, β) κλειστός (Πηγή: Χελά 1999).

4.3. Χρωματογραφικές συνθήκες

4.3.1. GC-MS

Για το διαχωρισμό και την ταυτοποίηση 12 από τις 23 ενώσεις, χρησιμοποιήθηκε σύστημα χρωματογραφίας Shimadzu με ανιχνευτή μαζών QP 5000, εφοδιασμένο με τριχοειδή στήλη DB-5MS (J&W Scientific), μήκους 30m, εσωτερικής διαμέτρου 0,32 mm επικαλυμμένη με υλικό 5% phenyl-95% methylpolysiloxane, με πάχος φιλμ 0,25μm. Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε ήλιο (He) με ροή 1 ml/min. Οι χρωματογραφικές συνθήκες ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία συστήματος εισαγωγής: 250°C (splitless mode).
- Θερμοκρασιακό πρόγραμμα στήλης: Η αρχική θερμοκρασία 55°C έχει ένα ρυθμό ανόδου 5°C/min έως τους 200°C, άνοδος της θερμοκρασίας στους 210°C με ρυθμό ανόδου 1°C/min και παραμονή για 2min, έπειτα άνοδος της θερμοκρασίας στους 270°C με ρυθμό ανόδου 20°C/min και παραμονή για



3min και τέλος αύξηση της θερμοκρασίας στους 290°C με ρυθμό ανόδου 10°C/min και παραμονή στην τελική θερμοκρασία για 1min.

- Η θερμοκρασία πηγής ιόντων: 290°C.
- Τα φάσματα ελήφθησαν στα 70 eV.

Για τον προσδιορισμό των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα δείγματα, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος ανίχνευσης επιλεγμένων ιόντων (Selective Ion monitoring, SIM) (Πίνακας 4.3.1.1.).

Πίνακας 4.3.1.1.: Χρόνοι κατακράτησης (t_R , min) και διαγνωστικά ιόντα φυτοφαρμάκων που προσδιορίζονται με τη χρήση GC-MS.

	GC-MS	t_R	Διαγνωστικά ιόντα SIM			
	Φυτοφάρμακα	min	(m/z)			
1.	Carbofuran	16,483	164*	149		
2.	Trifluralin	26,319	306*	264		
3.	Pyrimethanyl	29,362	198*	199	144	
I.S.	Vinclozolin	31,625	212*	285		
4.	Ethofumasate	33,360	161	207		
5.	Penconazole	36,812	161	159	335	248
6.	Quinalphos	37,616	146	157		
7.	Folpet	37,984	104	260		
8.	Oxyfluorfen	42,299	252	236	331	300
9.	Fenthion sulfoxide	43,325	109	125	278	
10.	Fenthion sulfone	43,541	109	125	310	
11.	Propiconazole I	44,610	173	259		
	Propiconazole II	44,804	173	259		
12.	Phosalone	47,783	121	182		

4.3.2. High Performance Liquid Chromatography-HPLC-UV/DAD

Για το διαχωρισμό και την ταυτοποίηση των υπολοίπων 11 ενώσεων, χρησιμοποιήθηκε υγρός χρωματογράφος της εταιρείας Simadzu με ανιχνευτή υπεριώδους ακτινοβολίας με διάταξη συστοιχίας διόδων λυχνιών SPD-M10A (UV/Diode Array Detector, UV/DAD). Το σύστημα της HPLC περιλαμβάνει αντλία LC-10AD, σύστημα απαέρωσης της κινητής φάσης DGU-14A και σύστημα μίξης των διαλυτών FCV-10AL. Ο διαχωρισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε στήλη C_{18} (Discovery Supelco, 25cm x 4.6mm, 5 μ m), πριν από την οποία τοποθετήθηκε προστήλη C_{18} (Supelguard Discovery 2cm x 4.00 mm, 5 μ m), προς αποφυγή επιβάρυνσης του συστήματος χρωματογραφίας από ανεπιθύμητες ενώσεις που εμπεριέχονται στο πολύπλοκο υπόστρωμα των δειγμάτων. Για το διαχωρισμό των φυτοφαρμάκων, χρησιμοποιήθηκε σύστημα βαθμωτής έκλουσης (gradient elution) με μίγμα διαλυτών H_2O και ακετονιτρίλιο (H_2O/ACN) και ταχύτητα ροής 1 ml/min (πίνακας 4.3.2.1.). Η θερμοκρασία του φούρνου ήταν σταθερή στους 40°C, ο όγκος έγχυσης (injection volume) ήταν 20ml και ο ανιχνευτής συστοιχίας διόδων ήταν ρυθμισμένος στα μήκη κύματος 214, 205, 220, 230, 309, 269, 302 nm. Το σύστημα έγχυσης εκπλένονταν πριν από κάθε έγχυση (injection).

Πίνακας 4.3.2.1.: Αναλυτικό πρόγραμμα βαθμωτής έκλουσης

Χρόνος (min)	Διαλύτες Έκλουσης	
	H_2O (%)	ACN (%)
10	90	10
15	80	20
20	50	50
30	50	50
40	30	70
45	0	100
47	90	10



Πίνακας 4.3.2.2.: Χρόνοι κατακράτησης (t_R , min) και μέγιστα μήκη κύματος φυτοφαρμάκων που προσδιορίζονται με τη χρήση HPLC-UV/DAD.

	Φυτοφάρμακα	λ_{max}	t_R
		nm	(min)
1.	Bentazone	214	3.360
2.	Omethoate	205	5.141
3.	Oxamyl	220	9.899
4.	Methomyl	230	11.509
5.	Metamitron	309	21.237
6.	Imidacloprid	269	22.677
7.	Thiabendazole	302	24.533
8.	Carbaryl	220	27.699
9.	Isoproturon	205	28.256
10.	Azoxystrobin	205	33.632
11.	2,4-D	205	35.488
I.S.	Vinchlozolin	205	41.099

λ_{max} : Το μήκος κύματος που επιλέχθηκε για τον ποσοτικό προσδιορισμό.

4.4. Ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός

Ο ποιοτικός προσδιορισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με βάσει το χρόνο κατακράτησης αυτών με απόκλιση έως και 1% σε σχέση με το χρόνο κατακράτησης των πρότυπων ουσιών. Η ταυτοποίηση για την κάθε ένωση στην περίπτωση του GC-MS, βασίστηκε στα ιόντα κάθε ένωσης και στη βάση δεδομένων του φασματογράφου, ενώ στην περίπτωση της HPLC βασίστηκε στο φάσμα απορρόφησης, το οποίο συγκρίθηκε με αυτό που δίνεται στη βιβλιογραφία και στη βιβλιοθήκη του οργάνου.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με χρήση εσωτερικού προτύπου (internal standard). Η ποσοτικοποίηση με τη μέθοδο αυτή παρουσιάζει το πλεονέκτημα ότι τα αποτελέσματα της ανάλυσης δεν επηρεάζονται από τυχόν διαφοροποιήσεις στην απόκριση του ανιχνευτή, την μετατόπιση των χρόνων κατακράτησης κατά την παλαίωση της στήλης (μείωση της διαχωριστικής ικανότητας της στήλης) ή από τον όγκο του δείγματος που εισάγεται σε διαδοχικές χρωματογραφικές αναλύσεις. Προϋπόθεση των παραπάνω πλεονεκτημάτων αποτελεί η ανάλυση να πραγματοποιείται σε συγκεντρώσεις εντός της περιοχής γραμμικής απόκρισης του ανιχνευτή.



Με βάση τους συντελεστές σχετικής απόκρισης (Relative Response Factors), είναι δυνατόν να προσδιοριστούν ποσοτικά οι αντίστοιχες ενώσεις στα εξεταζόμενα δείγματα, σύμφωνα με τη σχέση:

$$RRF_{(A)} = [Area_{(IS)} / C_{(IS)}] / [Area_{(A)} / C_{(A)}]$$

όπου, $RRF_{(A)}$ ο συντελεστής σχετικής απόκρισης για την ένωση A, $C_{(A)}$ η συγκέντρωση της ένωσης A στο πρότυπο διάλυμα ή στο εξεταζόμενο δείγμα όταν είναι πλέον γνωστός ο $RRF_{(A)}$ και θέλουμε να προσδιορίσουμε την συγκέντρωση της A, $C_{(IS)}$ η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου στο πρότυπο διάλυμα ή στο εξεταζόμενο δείγμα, $Area_{(A)}$ το εμβαδόν κορυφής της ένωσης A και $Area_{(IS)}$ το εμβαδόν κορυφής του εσωτερικού προτύπου.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΔΙΑ ΤΗΣ ΣΤΕΡΕΑΣ ΦΑΣΗΣ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΑΛΑΜΑ

5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ- SPE ΑΝΑΛΥΣΗ

Στο παρόν κεφάλαιο, αναπτύσσεται η τεχνική της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE), η οποία είναι ιδιαίτερα διαδεδομένη όσον αφορά τις περιβαλλοντικές αναλύσεις για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων. Προκειμένου να βελτιστοποιηθεί η απόδοση της τεχνικής SPE πραγματοποιήθηκε έλεγχος στην επιλογή του κατάλληλου υλικού προσρόφησης.

5.1. Επίδραση του προσροφητικού υλικού

Πραγματοποιήθηκε έλεγχος των ανακτήσεων των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων με την εφαρμογή της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης με τη χρήση τριών δίσκων εκχύλισης με διαφορετικά προσροφητικά υλικά, εκ των οποίων το πρώτο αποτελείται από συνδεδεμένες αλκυλομάδες 18 ατόμων άνθρακα (C_{18}) και είναι προσροφητικό κανονικής φάσης, ενώ τα υπόλοιπα δυο περιέχουν στυρένιοδιβυμβεζόλιο (SDB-RPS, SDB-XC) και τα οποία έχουν τροποποιηθεί κατάλληλα ώστε να αποτελούν υδρόφιλο προσροφητικό ανάστροφης φάσης. Επίσης, έλεγχος των ανακτήσεων των φυτοφαρμάκων πραγματοποιήθηκε με την εφαρμογή της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης με τη χρήση τριών φυσιγγίων εκχύλισης (C_{18} , HR-P και Envi Carb) με διαφορετικά προσροφητικά υλικά. Ο έλεγχος πραγματοποιήθηκε με την εκχύλιση 500ml απεσταγμένου νερού ($n=3$) με το μίγμα των φυτοφαρμάκων σε συγκέντρωση 1 $\mu\text{g/l}$ σε δίσκους και φυσίγγια.

Στους πίνακες 5.1.1. και 5.1.2. φαίνονται οι ανακτήσεις των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων για τον GC-MS και την HPLC-UV-DAD αντίστοιχα, σε δίσκους εκχύλισης C_{18} , SDB-RPS και SDB-XC σε συγκέντρωση 1 $\mu\text{g/l}$, ενώ στους πίνακες 5.1.3. και 5.1.4. φαίνονται οι ανακτήσεις των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων για τον GC-MS και την HPLC-UV-DAD αντίστοιχα, σε φυσίγγια C_{18} , HR-P και Envi Carb. και συγκέντρωση 1 $\mu\text{g/l}$.



Πίνακας 5.1.1.: Ανακτήσεις των 12 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων για τον GC-MS, σε δίσκους εκχύλισης C₁₈, SDB-RPS και SDB-XC και σε συγκέντρωση 1 μg/l.

Φυτοφάρμακα	C ₁₈		SDB-RPS		SDB-XC	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
Carbofuran	93,7	5,6	104,9	10,5	65,8	3,4
Trifluralin	59,8	7,7	66,3	8,1	57,3	9,2
Pyrimethanil	84,3	8,4	56,7	8,8	60,4	7,7
Ethofumasate	99,7	6,8	98,8	7,2	74,5	6,9
Penconazole	108,9	6,5	75,9	7,2	81,6	7,0
Quinalphos	78,7	9,2	81,6	7,1	60,6	7,8
Folpet	81,6	10,8	69,1	11,2	56,4	12,1
Oxyfluorfen	63,8	6,4	58,9	6,8	59,3	6,9
Fenthion sulfoxide	101,6	12,9	112,7	13,1	74,7	12,7
Fenthion sulfon	113,0	12,3	111,8	11,7	67,8	11,6
Propiconazole I	92,5	10,5	88,9	11,4	57,7	11,7
Propiconazole II	84,8	7,0	87,1	8,4	74,6	9,1
Phosalone	61,8	13,4	60,5	10,9	43,0	11,8

Πίνακας 5.1.2.: Ανακτήσεις των 11 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων για την HPLC-UV-DAD, σε δίσκους εκχύλισης C₁₈, SDB-RPS και SDB-XC και σε συγκέντρωση 1 μg/l.

Φυτοφάρμακα	C ₁₈		SDB-RPS		SDB-XC	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
Bentazone	92,6	10,1	82,1	10,9	53,2	10,7
Omethoate	57,0	8,2	54,8	7,6	61,3	6,6
Oxamyl	58,3	9,9	105,1	9,0	59,8	10,3
Methomyl	62,5	10,1	97,9	10,1	65,4	9,8
Metamitron	90,2	12,2	116,1	11,9	91,5	12,7
Imidacloprid	86,7	11,6	108,4	12,2	74,7	12,5
Thiabendazole	109,3	10,9	56,4	11,5	110,4	11,8
Carbaryl	87,7	8,5	103,0	9,8	65,1	7,7
Isoproturon	112,5	10,9	124,7	9,7	112,9	10,7
Azoxystrobin	92,6	11,4	119,2	10,7	80,4	11,5
2,4-D	92,9	9,6	77,0	8,1	70,1	8,9

Πίνακας 5.1.3.: Ανακτήσεις των 12 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων στον GC-MS, σε φασίγγια C₁₈, HR-P και Envi Carb και σε συγκέντρωση 1 μg/l.

Φυτοφάρμακα	C ₁₈		HR-P		Envicarb	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
Carbofuran	87	6,1	91,6	5,9	86,2	6,2
Trifluralin	46	7,6	48,9	8,1	30,5	7,7
Pyrimethanil	75	9,1	57,8	9,5	43,5	9,7
Ethofumasate	67	5,6	74,4	6,1	55,3	6,6
Penconazole	88	5,2	90,4	5,9	89,5	5,7
Quinalphos	89	9,3	98,7	9,2	66,9	9
Folpet	90	11,2	93,8	10,6	48	12,1
Oxyfluorfen	51	6,5	45,6	5,4	36,3	5,1
Fenthion sulfoxide	76	12,3	98,3	12,4	82,3	12,1
Fenthion sulfon	98	11,9	86,4	12,1	82,6	11,9
Propiconazole I	104	10,4	87,1	10,5	55,7	10,7
Propiconazole II	80	8,8	85,9	9,2	51,4	9,9
Phosalone	58	12,5	63,1	12,4	42	12,8



Πίνακας 5.1.4.: Ανακτήσεις των 11 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων για την HPLC-UV-DAD, σε φυσίγγια C₁₈, HR-P και Envi Carb και σε συγκέντρωση 1μg/l.

Φυτοφάρμακα	C ₁₈		HR-P		Envicarb	
	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD	%Rec	%RSD
Bentazone	64,15	10,7	96,6	10,1	31,3	10,2
Omethoate	63,83	7,1	75,3	6,5	46,4	7,2
Oxamyl	69,38	9,1	77,8	8,3	57,5	8,4
Methomyl	63,42	9,7	68,1	7,8	50,7	7,9
Metamitron	95,23	12,3	77,6	13,5	42,3	12,6
Imidacloprid	73,83	11,6	78,9	12,1	58,0	13,1
Thiabendazole	86,60	10,9	93,3	9,9	81,9	11,7
Carbaryl	75,90	7,9	81,8	7,7	48,6	7,5
Isoproturon	74,52	8,1	89,4	7,7	78,3	8,5
Azoxystrobin	70,21	9,1	94,9	7,2	55,9	9,3
2,4-D	94,23	6,3	96,3	5,7	116,4	7,7

Από τους τρεις δίσκους εκχύλισης C₁₈, SDB-RPS και SDB-XC, ο δίσκος εκχύλισης SDB-RPS παρουσιάζει τις υψηλότερες ανακτήσεις για τις περισσότερες επιλεγμένες ενώσεις. Από τα φυσίγγια, το HR-P δίνει πολύ καλές ανακτήσεις σε σχέση με τα άλλα δύο C₁₈ και Envi Carb. Από τη σύγκριση ανάμεσα στους δίσκους εκχύλισης και τα φυσίγγια, παρατηρήθηκε πως οι ανακτήσεις είναι υψηλότερες στους δίσκους εκχύλισης.

Επίσης, στους δίσκους εκχύλισης μπορεί να αναλυθεί μεγαλύτερος όγκος δείγματος σε αντίθεση με τα φυσίγγια που η δυνατότητα είναι δύσκολη και απαιτεί περισσότερο χρόνο εκχύλισης. Ακόμη, με τους δίσκους εκχύλισης υπάρχει μεγαλύτερη ταχύτητα ροής, αποφεύγονται προβλήματα στόμωσης και δημιουργίας καναλιών και απαιτείται μικρότερη κατανάλωση διαλυτών.

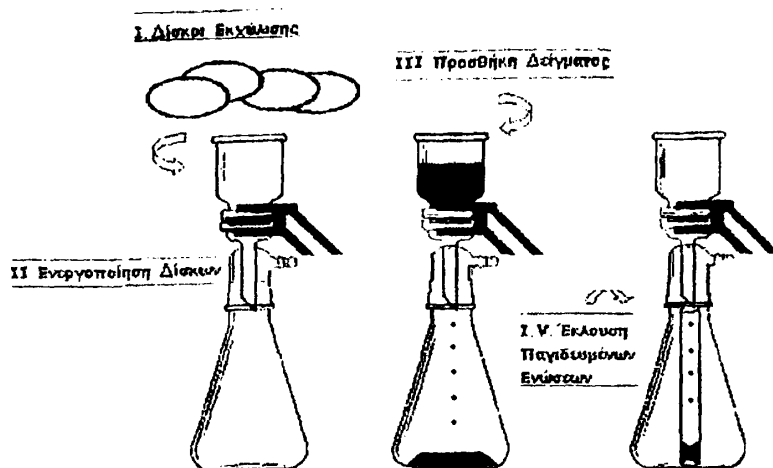
Συνεπώς, από όλα τα παραπάνω, κρίθηκε ως βέλτιστη επιλογή προσροφητικού υλικού, η επιλογή των δίσκων εκχύλισης SDB-RPS.

5.2. Προετοιμασία δίσκου - Εκχύλιση δείγματος

Αρχικά, λαμβάνονταν τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά από κάθε δείγμα νερού δηλ. pH, θερμοκρασία, αγωγιμότητα, ολικά αιωρούμενα στερεά και αλατότητα.

Τα δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από την τάφρο Λαψίστας και την τάφρο Καστρίτσας προφιλτραρίστηκαν σε 0.45-μm, διαμέτρου 47mm, τύπου HVLP φίλτρα διήθησης (Millipore Bedford, MA, USA) για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων. Τα υπόλοιπα δείγματα δεν χρειάστηκαν προφιλτράρισμα. Χρησιμοποιήθηκαν 1000 ml δείγματος νερού. Ρυθμίστηκε το pH 3 έως 3,50 με προσθήκη σταγόνων H₂SO₄.





Σχήμα 5.2.1: SPE ανάλυση

Δίσκος εκχύλισης SDB-RPS τοποθετήθηκε σε συσκευή διήθησης Millipore συνδεδεμένη με αντλία κενού. Προστέθηκαν 10 ml ακετόνης η οποία αφέθηκε να ενεργοποιήσει τον δίσκο εκχύλισης για 5 min. Στη συνέχεια, απομακρύνθηκε η ακετόνη με τη χρήση κενού για 5 min. Έπειτα, προστέθηκε 10 ml ισοπροπανόλη η οποία αφέθηκε να ενεργοποιήσει τον δίσκο εκχύλισης για 5 min. Στη συνέχεια, απομακρύνθηκε η ισοπροπανόλη με τη χρήση κενού για 5 min. Μετά, προστέθηκε 10ml οξικός αιθυλεστέρας για 5 min. Μετά, απομακρύνθηκε ο οξικός αιθυλεστέρας με τη χρήση κενού για 5 min. Στη συνέχεια, προστέθηκαν διαδοχικά χωρίς να στεγνώσει ο δίσκος εκχύλισης, 10 ml μεθανόλης, 10 ml απεσταγμένου H₂O και τα 1000 ml του δείγματος νερού, με ροή 10 ml/min. Μετά, έγινε χρήση του κενού για 15 min για την απομάκρυνση της υγρασίας από τον δίσκο εκχύλισης (Σχήμα 5.2.1.).

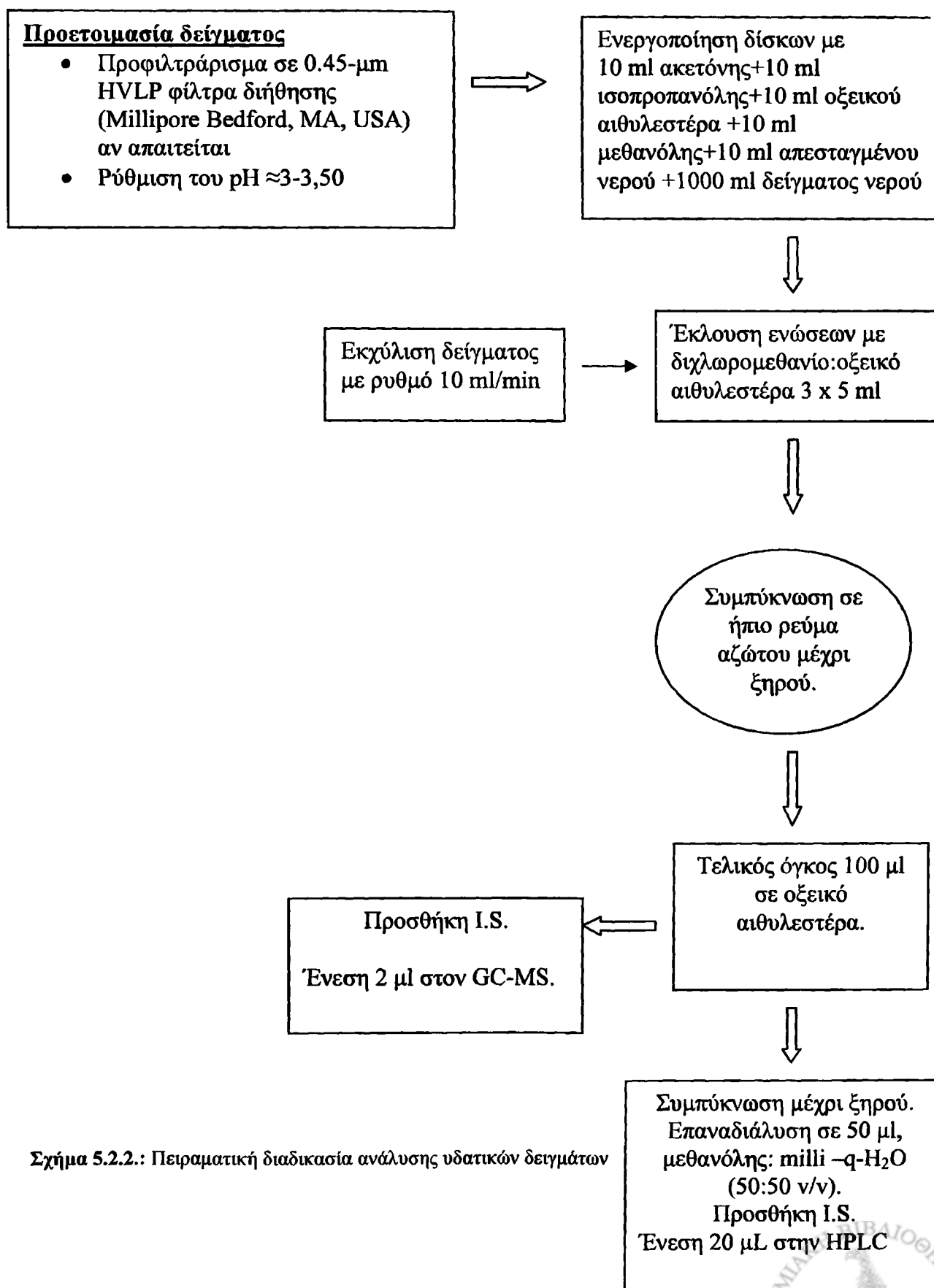
Έκλυση – Ξήρανση - Συμπύκνωση

Οι ενώσεις που συγκρατήθηκαν στο δίσκο κατά την εκχύλιση, συλλέχθηκαν στη συνέχεια με 3x5 ml μίγματος διχλωρομεθανίου:οξικού αιθυλεστέρα (1:1), που παρέμεινε στο δίσκο για 5min πριν από κάθε έκλυση. Το εκχύλισμα συλλέχθηκε σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετημένο κάτω από το δίσκο εκχύλισης. Στη συνέχεια, ακολούθησε ξήρανση του δείγματος με Na₂SO₄, έκπλυση τρεις φορές και συμπύκνωση κάτω από ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια, έγινε έκπλυση τρεις φορές με οξικό αιθυλεστέρα και συμπύκνωση του δείγματος σε ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρι όγκου 100 μl. Στη συνέχεια το δείγμα διαχωρίστηκε σε δύο φιαλίδια των 50μl και προστέθηκε εσωτερικό πρότυπο.

Χρωματογραφική ανάλυση

Το δείγμα του ενός φιαλιδίου αναλύθηκε στον GC-MS. Με μικροσύριγγα των 5 μl πάρθηκε ποσότητα 2 μl, έγινε έγχυση και στην συνέχεια ακολούθησε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός. Το δείγμα του άλλου φιαλιδίου που προοριζόταν για την HPLC-UV-DAD, ξηράνθηκε σε ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρι ξηρού και στη συνέχεια έγινε αλλαγή διαλύτη σε μεθανόλη:milli-q-H₂O με αναλογία (50:50 v/v). Στη συνέχεια με μικροσύριγγα των 100 μl πάρθηκε ποσότητα 20 μL και έγινε έγχυση στην HPLC-UV-DAD. Μετά ακολούθησε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός. Στο σχήμα 5.2.2. φαίνεται η πειραματική διαδικασία ανάλυσης υδατικών δειγμάτων.



Πειραματική πορεία εκχύλισης δια της στερεής φάσης

Σχήμα 5.2.2.: Πειραματική διαδικασία ανάλυσης υδατικών δειγμάτων

5.3. Αξιολόγηση της μεθόδου

Η αξιολόγηση της μεθόδου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δειγμάτων απεσταγμένου νερού. Τα δείγματα εμβολιάστηκαν με κατάλληλη ποσότητα μίγματος φυτοφαρμάκων και στη συνέχεια αναλύθηκαν με την μέθοδο που προαναφέρθηκε στην ενότητα 5.2.

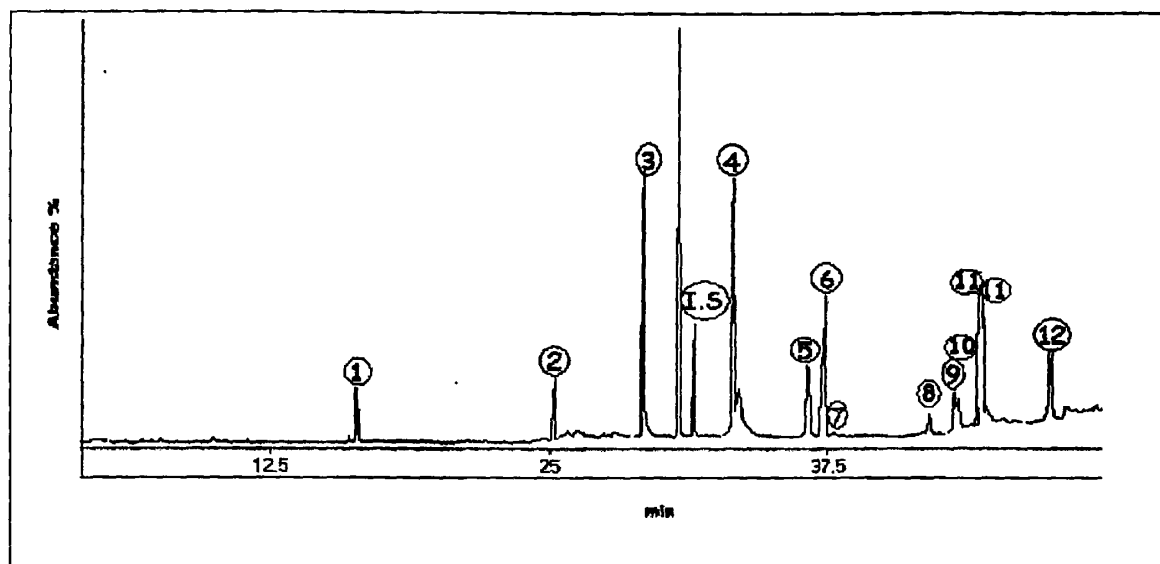
Τα όρια ανίχνευσης (LOD) προσδιορίστηκαν ως η συγκέντρωση του εμβολιασμένου δείγματος για την οποία η αναλογία του σήματος του φυτοφαρμάκου προς το θόρυβο του οργάνου είναι ίση με 3 ($S/N=3$) και τα όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) ως η αντίστοιχη συγκέντρωση του δείγματος που αντιστοιχεί σε σήμα ίσο με 10 φορές το θόρυβο του οργάνου. Η επαναληψιμότητα της μεθόδου προσδιορίστηκε με την πραγματοποίηση πέντε διαδοχικών εκχυλίσεων των δειγμάτων που εμβολιάστηκαν με μίγμα φυτοφαρμάκων 0,5 µg/l την ίδια μέρα (repeatability, RSD_r) και η ικανότητα αναπαραγωγής, με εκχύλιση δειγμάτων σε πέντε διαφορετικές ημέρες (reproducibility, RSD_R). Στους πίνακες 5.3.1. και 5.3.2. φαίνεται η γραμμικότητα, τα όρια ανίχνευσης (LODs), τα όρια ποσοτικοποίησης (LOQs) και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD) σε απεσταγμένο νερό των επιλεχθέντων ενώσεων, με τη μέθοδο SPE/GC-MS και SPE/HPLC-UV-DAD, αντίστοιχα.

Στο σχήμα 5.3.1. φαίνεται ένα χρωματογράφημα GC-MS πρότυπου διαλύματος για τα 12 επιλεγμένα φυτοφάρμακα σε συγκέντρωση 5 mg/l και στο σχήμα 5.3.2. φαίνεται ένα χρωματογράφημα HPLC-UV-DAD πρότυπου διαλύματος για τα 11 επιλεγμένα φυτοφάρμακα σε συγκέντρωση 40 mg/l.

Πίνακας 5.3.1.: Γραμμικότητα, όρια ανίχνευσης (LODs), όρια ποσοτικοποίησης (LOQs) και σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD) σε απεσταγμένο νερό, με τη μέθοδο SPE/GC-MS για τα 12 επιλεγμένα φυτοφάρμακα.

Φυτοφάρμακα	R^2	LOD (µg/l)	LOQ (µg/l)	RSD_r (%) (n=5)	RSD_R (%) (n=5)
Carbofuran	0,9938	0,023	0,053	2,5	4,8
Trifluralin	0,9983	0,010	0,022	3,8	6,6
Pyrimethanil	0,9913	0,003	0,007	4,4	5,9
Ethofumesate	0,9986	0,003	0,006	4,4	5,7
Penconazole	0,9979	0,008	0,019	5,8	6,9
Quinalphos	0,9963	0,005	0,011	6,1	7,3
Folpet	0,9932	0,073	0,171	9,4	10,2
Oxyfluorfen	0,9922	0,036	0,083	4,6	5,8
Fenthion Sulfoxide	0,9881	0,018	0,042	10,6	13,2
Fenthion sulphone	0,9924	0,027	0,065	10,1	12,4
Propiconazole I	0,9945	0,005	0,011	9,1	10,1
Propiconazole II	0,9924	0,006	0,015	5,8	6,6
Phosalone	0,9973	0,010	0,023	11,8	12,7

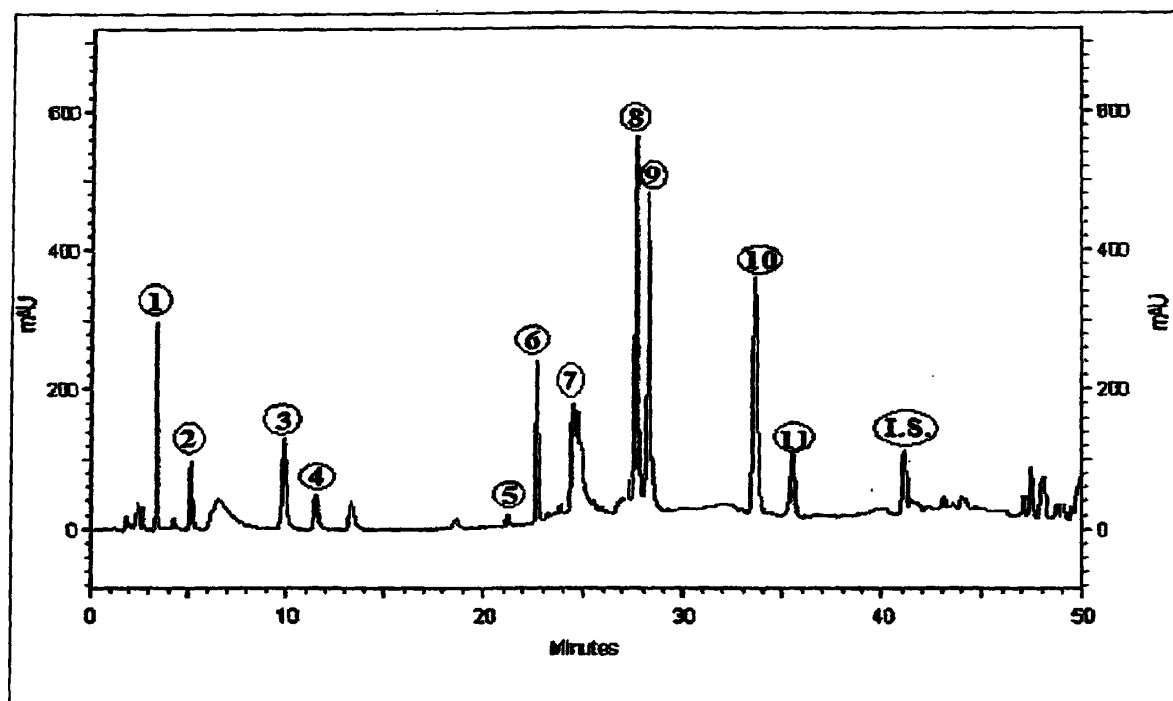




Σχήμα 5.3.1: Χρωματογράφημα GC-MS πρότυπου διαλύματος των 12 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε συγκέντρωση 5 mg/l. Κορυφή (Χρόνος κατακράτησης, min): (1)Carbofuran (16.470), (2)Trifluralin (26.255), (3)Pyrimethanil (29.278), (I.S.)Vinclozolin (31.533), (4)Ethofumesate (33.269), (5)Penconazole (36.660), (6)Quinalphos (37.446), (7)Folpet (37.818), (8)Oxyfluorfen (42.181), (9)Fenthion sulfoxide (43.265), (10)Fenthion sulfone (43.475), (11)Propiconazole I και II (44.593 & 44.710), (12)Phosalone (47.671).

Πίνακας 5.3.2.: Γραμμικότητα, όρια ανίχνευσης (LODs), όρια ποσοτικοποίησης (LOQs) και σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD) σε απεσταγμένο νερό, με τη μέθοδο SPE/HPLC-UV-DAD για τα 11 επιλεγμένα φυτοφάρμακα.

Φυτοφάρμακα	R ²	LOD (μg/l)	LOQ (μg/l)	RSD _r (%) (n=5)	RSD _R (%) (n=5)
Bentazone	0,9833	0,010	0,030	8,4	12,3
Omethoate	0,9872	0,021	0,063	7,7	11,2
Oxamyl	0,9974	0,016	0,048	2,7	4,8
Methomyl	0,9980	0,017	0,051	2,9	5,1
Metamitron	0,9981	0,087	0,261	12,8	17,4
Imidacloprid	0,9975	0,006	0,018	10,9	14,6
Thiabendazole	0,9899	0,030	0,090	9,8	13,5
Carbaryl	0,9947	0,010	0,030	3,4	6,5
Isoproturon	0,9936	0,007	0,021	5,7	9,1
Azoxystrobin	0,9977	0,011	0,033	5,9	9,7
2,4-D	0,9938	0,015	0,045	4,5	9,9



Σχήμα 5.3.2.: Χρωματογράφημα HPLC-UV/DAD πρότυπου διαλύματος των 11 επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε συγκέντρωση 40 mg/l. Κορυφή (Χρόνος κατακράτησης, min: (1)Bentazone (3.360), (2)Omethoate (5.141), (3)Oxamyl (9.899), (4)Methomyl (11.509), (5)Metamitron (21.237), (6) Imidacloprid (22.677), (7)Thiabendazole (24.533), (8)Carbaryl (27.669), (9)Isoproturon (28.256), (10)Azoxystrobin (33.632), (11)2,4-D (35.488), I.S.-Vinchlozolin(41.099).

Η γραμμικότητα κυμάνθηκε για όλες τις ουσίες, στο απεσταγμένο νερό από 0,9833 έως 0,9986. Τα όρια ανίχνευσης στο απεσταγμένο νερό κυμάνθηκαν από 0,003 $\mu\text{g/l}$ (Pyrimethanil, Ethofumesate) έως 0,087 $\mu\text{g/l}$ (Metamitron) για όλες τις ουσίες. Τα όρια ποσοτικοποίησης κυμάνθηκαν από 0,006 (Ethofumesate) έως 0,261 (Metamitron). Οι τιμές RSD_r κυμάνθηκαν για όλες τις ουσίες, στο απεσταγμένο νερό από 2,5 (Carbofuran) έως 12,8 (Metamitron). Οι τιμές RSD_R κυμάνθηκαν για όλες τις ουσίες, στο απεσταγμένο νερό από 4,8 (Carbofuran, Oxamyl) έως 17,4 (Metamitron).

Οι ανακτήσεις προσδιορίστηκαν με την πραγματοποίηση τριών διαδοχικών εκχυλίσεων των δειγμάτων ($n=3$), 1000 ml που είχαν εμβολιαστεί με μίγμα φυτοφαρμάκων 0.5 $\mu\text{g/L}$ (απεσταγμένο, ποτάμι, λίμνη).

Οι ανακτήσεις κυμάνθηκαν σε ικανοποιητικά επίπεδα πάνω από 46% (Thiabendazole) έως 125% (Isoproturon). Στο απεσταγμένο νερό παρατηρήθηκαν οι μεγαλύτερες ανακτήσεις. Αρκετά καλές ήταν και οι ανακτήσεις στον ποταμό, ενώ πιο χαμηλές ήταν στη λίμνη, ενδεχομένως λόγω του υψηλότερου ποσοστού περιεχόμενης οργανικής ύλης (πίνακες 5.3.3. και 5.3.4.).



Πίνακας 5.3.3.: Μέσες ανακτήσεις των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε συγκέντρωση 0,5 µg/L (n=3) και σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD%) σε απεσταγμένο, στον ποταμό Καλαμά και στη λίμνη Παμβώτιδα με τη μέθοδο SPE/GC-MS.

Φυτοφάρμακα	Απεσταγμένο νερό		Ποταμός Καλαμάς		Λίμνη Παμβώτιδα	
	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Carbofuran	105	10	101	11	88	13
Trifluralin	66	8	63	9	55	11
Pyrimethanil	57	9	55	10	48	12
Ethofumesate	99	7	95	8	83	9
Penconazole	76	7	73	9	64	11
Quinalphos	82	7	79	10	69	12
Folpet	69	11	66	12	58	15
Oxyfluorfen	59	7	57	8	50	9
Fenthion Sulfoxide	113	13	108	14	95	17
Fenthion sulphone	112	12	108	12	94	13
Propiconazole I	89	9	85	11	75	13
Propiconazole II	87	8	84	9	73	11
Phosalone	61	11	59	12	51	15

Πίνακας 5.3.4.: Μέσες ανακτήσεις των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε συγκέντρωση 0,5 µg/L (n=3) και σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD%) σε απεσταγμένο νερό, στον ποταμό Καλαμά και στη λίμνη Παμβώτιδα με τη μέθοδο SPE/HPLC-UV-DAD.

Φυτοφάρμακα	Απεσταγμένο νερό		Ποταμός Καλαμάς		Λίμνη Παμβώτιδα	
	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)	Rec (%)	RSD (%)
Bentazone	82	11	78	12	68	15
Omethoate	55	8	56	9	49	12
Oxamyl	105	9	80	11	70	12
Methomyl	98	10	93	11	81	14
Metamitron	116	12	98	14	85	17
Imidacloprid	108	12	95	13	83	15
Thiabendazole	56	11	53	12	46	16
Carbaryl	103	10	98	11	85	12
Isoproturon	119	10	125	13	109	14
Azoxystrobin	103	11	94	12	82	13
2,4-D	77	8	73	10	64	11



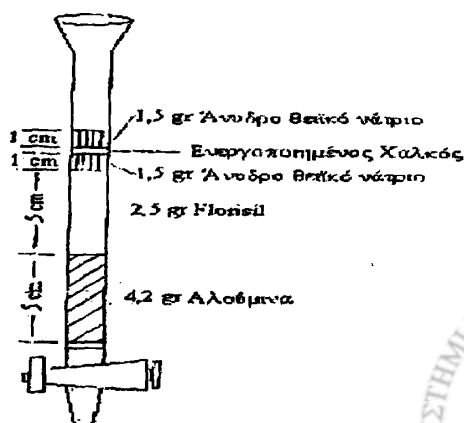
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΜΕ ΥΠΕΡΗΧΟΥΣ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ

6.1. Ανάλυση ιζημάτων

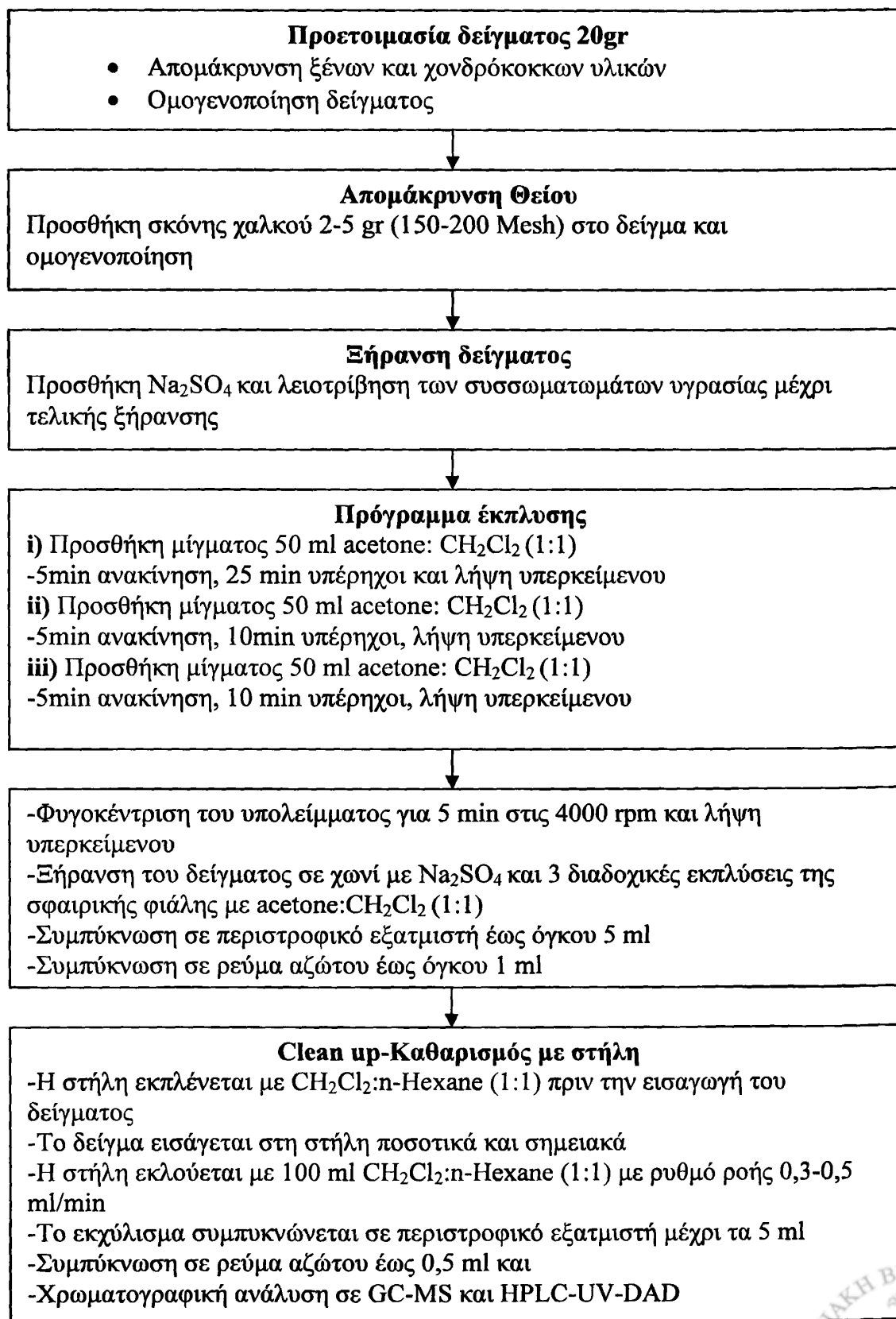
Για την ξήρανση των δειγμάτων εφαρμόσθηκε χημική ξήρανση με άνυδρο θειικό νάτριο. Για την απομάκρυνση του θείου από τα δείγματα προστέθηκε σκόνη χαλκού κοκκομετρικής διάστασης (150-200 mesh). Η ενεργοποίηση του χαλκού έγινε με την προσθήκη HCL 1M και στη συνέχεια εκπλύθηκε με απεσταγμένο νερό, ακετόνη και μίγμα CH₂Cl₂:n-Hexane (1:1). Ακολούθησε ξήρανση του χαλκού στον κλίβανο για 20 λεπτά στους 105°C και λειοτρίβιση μέχρι να ομογενοποιηθεί. Ο ενεργοποιημένος χαλκός προστέθηκε στο δείγμα στο στάδιο της ξήρανσης, πριν από τη διαδικασία εκχύλισης (You and Ludy, 2004).

Η εκχύλιση των ιζημάτων πραγματοποιήθηκε με εκχύλιση υπερήχων (Ultrasonic Solvent Extraction, USE). Για τον καθαρισμό των δειγμάτων από λιπίδια και συνεκχυλιζόμενες ενώσεις, επιλέχθηκε χρωματογραφία στήλης όπου χρησιμοποιήθηκε αλούμινα και Florisil, τα οποία ενεργοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια της νύχτας στους 120°C και στη συνέχεια απενεργοποιήθηκαν μερικώς με την προσθήκη απεσταγμένου νερού 5 και 6% (v/w) αντίστοιχα. Στην χρωματογραφία στήλης προστέθηκε επιπλέον ποσότητα άνυδρου θειικού νατρίου για τη συγκράτηση πιθανής εναπομείνουσας υγρασίας και ενδιάμεσα ένα λεπτό στρώμα σκόνης χαλκού για την απομάκρυνση της εναπομείνουσας ποσότητας θείου (Σχήμα 6.1.1.). Ο υπολογισμός της περιεχόμενης υγρασίας στο δείγμα έγινε με την ζύγιση 10 gr δείγματος, ξήρανση στον κλίβανο για 24 ώρες και τελική ζύγιση. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στο ίζημα πραγματοποιήθηκε στο ξηρό βάρος των δειγμάτων.



Σχήμα 6.1.1.: Στήλη καθαρισμού

Στο παρακάτω σχήμα 6.1.2. φαίνεται η πειραματική διαδικασία της ανάλυσης ιζημάτων.



Σχήμα 6.1.2.: Πειραματική διαδικασία ανάλυσης ιζημάτων



6.2. Αξιολόγηση της μεθόδου

Η αξιολόγηση της μεθόδου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση δειγμάτων ιζήματος από τον ποταμό Καλαμά. Τα δείγματα εμβολιάστηκαν με κατάλληλη ποσότητα μίγματος φυτοφαρμάκων, ανακινήθηκαν και διατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της νύχτας και την επόμενη μέρα αναλύθηκαν με την μέθοδο που προαναφέρθηκε στο σχήμα 6.1.2.

Τα όρια ανίχνευσης (LOD) προσδιορίστηκαν ως η συγκέντρωση του εμβολιασμένου δείγματος για την οποία η αναλογία του σήματος του φυτοφαρμάκου προς το θόρυβο του οργάνου είναι ίση με 3 ($S/N=3$) και τα όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) ως η αντίστοιχη συγκέντρωση του δείγματος που αντιστοιχεί σε σήμα ίσο με 10 φορές το θόρυβο του οργάνου.

Η επαναληψιμότητα της μεθόδου προσδιορίστηκε με την πραγματοποίηση πέντε διαδοχικών εκχυλίσεων των δειγμάτων που εμβολιάστηκαν με μίγμα φυτοφαρμάκων 200 ng/g την ίδια μέρα (repeatability, RSD_r) και η ικανότητα αναπαραγωγής, με εκχύλιση δειγμάτων σε πέντε διαφορετικές ημέρες (reproducibility, RSD_R). Οι ανακτήσεις προσδιορίστηκαν με την πραγματοποίηση τριών διαδοχικών εκχυλίσεων των δειγμάτων που εμβολιάστηκαν με μίγμα φυτοφαρμάκων σε συγκέντρωση 200 ng/g (GC-MS) και 500 ng/g (HPLC).

Πίνακας 6.2.1.: Γραμμικότητα, όρια ανίχνευσης (LODs), όρια ποσοτικοποίησης (LOQs) και σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD) σε ιζήματα, με τη μέθοδο USE/GC-MS για τα 12 επιλεγμένα φυτοφάρμακα.

Φυτοφάρμακα	R^2	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	RSD_r (%) (n=5)	RSD_R (%) (n=5)
Carbofuran	0,9890	0,38	1,15	5	8
Trifluralin	0,9940	0,17	0,5	7	11
Pyrimethanil	0,9870	0,05	0,15	6	10
Ethofumesate	0,9940	0,05	0,15	6	10
Penconazole	0,9930	0,13	0,4	7	12
Quinalphos	0,9920	0,08	0,25	8	12
Folpet	0,9890	1,22	3,65	11	17
Oxyfluorfen	0,9880	0,60	1,8	6	10
Fenthion Sulfoxide	0,9786	0,30	0,9	14	22
Fenthion sulphone	0,9880	0,45	1,35	13	21
Propiconazole I	0,9900	0,08	0,25	11	17
Propiconazole II	0,9880	0,10	0,3	7	11
Phosalone	0,9930	0,17	0,5	13	22



Πίνακας 6.2.2.: Γραμμικότητα, όρια ανίχνευσης (LODs), όρια ποσοτικοποίησης (LOQs) και σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD) σε ιζήμα, με τη μέθοδο USE/HPLC-UV-DAD για τα 11 επιλεγμένα φυτοφάρμακα.

Φυτοφάρμακα	R ²	LOD (ng/g)	LOQ (ng/g)	RSD _r (%) (n=5)	RSD _R (%) (n=5)
Bentazone	0,9794	0,050	0,15	11	13
Omethoate	0,9833	0,105	0,315	10	12
Oxamyl	0,9934	0,080	0,24	4	9
Methomyl	0,9940	0,085	0,255	4	10
Metamitron	0,9941	0,435	1,305	17	20
Imidacloprid	0,9935	0,030	0,09	14	17
Thiabendazole	0,9859	0,150	0,45	13	16
Carbaryl	0,9907	0,050	0,15	4	9
Isoproturon	0,9896	0,035	0,105	8	13
Azoxystrobin	0,9937	0,055	0,165	8	13
2,4-D	0,9898	0,075	0,225	6	11

Στα ιζήματα, η γραμμικότητα κυμάνθηκε από 0,9786 (Fenthion Sulfoxide) έως 0,9941 (Metamitron) για όλες τις ουσίες. Τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης παρουσίασε το Imidacloprid στα 0.030 ng/g και τα υψηλότερα το Folpet στα 1,22 ng/g. Οι τιμές RSD_r κυμάνθηκαν από 4 έως 17 για όλες τις ουσίες ενώ οι τιμές RSD_R κυμάνθηκαν από 8 έως 22 για όλες τις ουσίες (πίνακες 6.2.1. και 6.2.2.).

Στο ιζήμα, οι ανακτήσεις κυμάνθηκαν από 43% (Folpet) έως 97% (Carbofuran) για όλες τις ουσίες (πίνακες 6.2.3. και 6.2.4.).

Πίνακας 6.2.3.: Μέσες ανακτήσεις των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε συγκέντρωση 200 ng/g (n=3) και σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD%) σε ιζήμα με τη μέθοδο USE/GC-MS για τα 12 επιλεγμένα φυτοφάρμακα.

Φυτοφάρμακα	Ιζήμα (USE/GC-MS)	
	Rec (%)	RSD (%)
Carbofuran	97	3
Trifluralin	56	5
Pyrimethanil	76	5
Ethofumesate	67	5
Penconazole	82	7
Quinalphos	79	7
Folpet	43	11
Oxyfluorfen	64	6
Fenthion Sulfoxide	65	13
Fenthion sulphone	67	12
Propiconazole I	87	11
Propiconazole II	84	7
Phosalone	75	14



Πίνακας 6.2.4.: Μέσες ανακτήσεις των επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε συγκέντρωση 500 ng/g (n=3) και σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD%) σε ιζήμα με τη μέθοδο USE/HPLC-UV-DAD για τα 11 επιλεγμένα φυτοφάρμακα.

Φυτοφάρμακα	Ιζήμα (USE/HPLC-UV-DAD)	
	Rec (%)	RSD (%)
Bentazone	71	12
Omethoate	73	11
Oxamyl	82	8
Methomyl	77	9
Metamitron	81	19
Imidacloprid	82	16
Thiabendazole	58	15
Carbaryl	92	8
Isoproturon	90	12
Azoxystrobin	93	12
2,4-D	89	10



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΑΛΑΜΑ ΚΑΙ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΠΑΜΒΩΤΙΔΑΣ

7.1. Περιγραφή της περιοχής μελέτης

ι. Λίμνη Παμβώτιδα

Η ονομασία Παμβώτις σημαίνει αυτή που τα πάντα βόσκει, τρέφει και αναφέρεται στην περιοχή. Η ιστορία, η παράδοση, ο θρύλος μιλούν για την λίμνη και την πόλη ως κάτι το ενιαίο και αναπόσπαστο. Η λίμνη είναι δημιούργημα της κλειστής λεκάνης που σχηματίζουν τα όροι Μιτσικέλι και Τόμαρος, ανήκει γεωλογικά στην Ιόνιο ζώνη και αποτελούσε μέρος του βυθού της λεγόμενης Τηθύος θάλασσας. Πρόκειται για παλιά λίμνη, η οποία σχηματίσθηκε κατά τη διάρκεια του τέλους του Μειόκενου της Πλειόκενης γεωλογικής εποχής. Κατά τον Γάλλο περιηγητή Φρανσουά Πουκεβίλ, ο σχηματισμός της λίμνης οφείλεται σε κάποιο σεισμό, ή ήταν κρατήρας από σβησμένο ηφαίστειο που πλημμύρισε από τοπικό κατακλυσμό (Εικόνα 7.1.1.).

Η λίμνη καταλαμβάνει έκταση 23.800 στρέμματα, το μέγιστο βάθος της φθάνει τα 7m, η μέση απόλυτη στάθμη της ανέρχεται σε 469,6m και η λεκάνη απορροής της καλύπτει έκταση 531 km². Τροφοδοτείται από τα ρέματα Σερβιανών, Λαγκάτσας, Γκούρας, Κυδωνίας, καθώς και από τα νερά των πηγών Ντραμπάτοβας, Σεντεντίκου και Κρύας που αναβλύζουν από τους πρόποδες του Μιτσικέλιου. (<http://www.minagric.gr/>).



Εικόνα 7.1.1. :Λίμνη Παμβώτιδα (Πηγή:<http://www.travel-greece.org>).

Η λίμνη συνδέεται με τον ποταμό Καλαμά μέσω της τάφρου της Λαψίστας (Πέραμα) και αυτή με τη σειρά της, με τον παραπόταμο Βελτσίστικο. Ο όγκος των υδάτων που μεταφέρεται παρουσιάζει εποχιακή διακύμανση, ανάλογα με τη στάθμη της λίμνης και συνήθως διακόπτεται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.

Σήμερα η λίμνη δέχεται ισχυρές πιέσεις που υποβάθμισαν την οικολογική της αξία, από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, κτηνοτροφικές εκμεταλλεύσεις και την εκτεταμένη μη σημειακή ρύπανση από τις γεωργικές εκμεταλλεύσεις. Από τις αρχές της δεκαετίας του 90 όμως, έχουν γίνει κάποιες ενέργειες αποκατάστασης του οικοσυστήματος της λίμνης, όπως η απομάκρυνση των πηγών ρύπανσης από τις παραλίμνιες περιοχές και η λειτουργία της Μονάδας Επεξεργασίας Αποβλήτων.

ii. Θύαμις ή Καλαμάς

Η λεκάνη απορροής του ποταμού Καλαμά εκτείνεται σε εδαφικές περιοχές συνολικά πέντε νέων Δήμων στο Νομό Θεσπρωτίας και εννέα νέων Δήμων και μίας νέας Κοινότητας στο νομό Ιωαννίνων. Στο Νομό Θεσπρωτίας η περιοχή καλύπτει εξ ολοκλήρου ή μεγάλα τμήματα των νέων Δήμων Ηγουμενίτσας (έδρα Ηγουμενίτσα), Παραμυθιάς (έδρα Παραμυθιά), Παραποτάμου (έδρα Παραπόταμος), Σαγιάδας (έδρα Ασπροκλήσι) και Φιλιατών (έδρα Φιλιάτες) (Εικόνα: 7.1.2., 7.1.3., 7.1.4., 7.1.5.)



Εικόνα 7.1.2.: Ο Καλαμάς στη θέση Βροσίνα



Εικόνα 7.1.3.: Μερική άποψη του ποταμού στα όρια των δύο νομών



Εικόνα 7.1.4.: Ο Καλαμάς στη θέση Θεογέφυρο
(Πηγή: <http://www.sagiada.gr/RigthMap.htm>,



Εικόνα 7.1.5.: Οι εκβολές του ποταμού Καλαμά
<http://www.e-city.gr/thesprotia/index.php>).

Στο Νομό Ιωαννίνων η λεκάνη απορροής καλύπτει εξ ολοκλήρου ή σε μεγάλα τμήματα τις εδαφικές περιοχές των νέων Δήμων Άνω Καλαμά (έδρα Παρακάλαμος), Καλπακίου (έδρα Καλπάκι), Ζίτσας (έδρα Ζίτσα), Μολοσσών (έδρα Βουτσαρά), Πασσαρώνος (έδρα Ελεούσα), Σελλών (έδρα Τύρια) και σε μικρά τμήματα τις περιοχές των νέων Δήμων Άνω Πωγωνίου (έδρα Κεφαλόβρυσο), Δελβινάκιον (έδρα Δελβινάκι), Δωδώνης (έδρα Μάντρες). Τέλος εμπίπτει και στην περιοχή της νέας Κοινότητας Λάβδανης (έδρα Λάβδανη).

Ο ποταμός της Ηπείρου, Καλαμάς ή Θύαμις έχει τις πηγές του στο όρος Μιτσικέλι σε υψόμετρο 1.300m, ρέει μέσα από τους νομούς Ιωαννίνων και Θεσπρωτίας και εκβάλλει στο Ιόνιο Πέλαγος, το μήκος του φθάνει τα 115 km. Η λεκάνη απορροής του καλύπτει επιφάνεια 1.831 km², η μέση ετήσια βροχόπτωση στην περιοχή έχει ύψος 1.550 mm, ο μέσος ετήσιος όγκος νετού ανέρχεται σε 2.770 x 10⁶ m³, η δε μέση ετήσια απορροή εκτιμάται σε 1.800 x 10⁶ m³ νερού. Στις εκβολές του σχηματίζει με τις προσχώσεις του, εκτεταμένο δέλτα εκτάσεως 13,50 km², όπου υπάρχουν λουρνησιδες, θίνες, λιμνοθάλασσες, έλη με αλμυρά - υφάλμυρα νερά και είναι ενταγμένο στο δίκτυο «Φύση 2000»(www.minagric.gr).

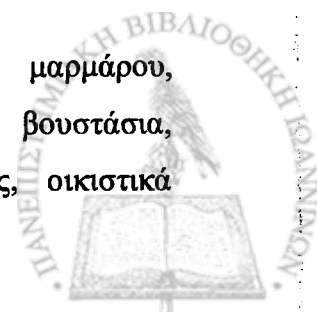
Το μέγιστο υψόμετρο στην περιοχή της λεκάνης είναι 2.198 μ. (κορυφή όρους Δούσκου). Οι σημαντικότεροι παραπόταμοι του ποταμού Καλαμά από ανάντι προς τα κατάντι είναι: Γόρμος, Μέγερος, Βελτισίστικος, Σμολίτσας, Κούτσης, Τύρια, Μπανιά, Λαγκαβίτσα, Καλπακιώτικος.

Στον Καλαμά οδηγούνται μέσω της τάφρου Λαψίστας και της Σήραγγας Λαψίστας οι υπερχειλίσσεις της λίμνης Παμβώτιδας. Η τάφρος της Λαψίστας μαζί με τη σήραγγα, η οποία δημιουργήθηκε τη δεκαετία του '50, με σκοπό την αποξήρανση της λίμνης Λαψίστας και τη μετατροπή της σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις, έχει γίνει με την πάροδο του χρόνου, ο αποδέκτης και μεταφορέας όλων των «επεξεργασμένων» και ανεπεξέργαστων προϊόντων του βιολογικού καθαρισμού των Ιωαννίνων, όσων οικισμών έχουν συνδεθεί, αλλά και των εργοστασίων, των λυμάτων της βιομηχανικής περιοχής, των νοσοκομείων κλπ. Εκτός αυτών, δέχεται σαν τελικός αποδέκτης όλες τις επιφανειακές εκροές του λεκανοπεδίου. Η σήραγγα Λαψίστας εκβάλλει στον παραπόταμο Βελτσίστικο που συμβάλλει στον Καλαμά κοντά στη θέση «Σουλόπουλο». Το μήκος της διαδρομής του από τη θέση «Σουλόπουλο» μέχρι την εκβολή του στον Ιόνιο Πέλαγος είναι περίπου 70 χιλιόμετρα. Η ροή του στο μεγαλύτερο μέρος της διαδρομής είναι τυρβώδης ενώ κατά μήκος του δεν υπάρχουν τεχνικά έργα. Μετά το 1958 με την κατασκευή φράγματος στην κοινότητα Ραγίου έγινε εκτροπή των νερών του ποταμού στη νέα κοίτη, νότια της κοινότητας Σαγιάδας (Life-Thyamis, 1999-2002).

Οι σημαντικότερες δραστηριότητες που αναπτύσσονται στην περιοχή της λεκάνης του Καλαμά, στον νομό Θεσπρωτίας είναι άμεσα συνυφασμένες με τον πρωτογενή τομέα. Οι γεωργικές και κτηνοτροφικές χρήσεις αποτελούν τις βασικότερες πιέσεις αφού από αυτές απορρέουν τα μεγαλύτερα ρυπαντικά φορτία. Επίσης, η μεταποίηση (ελαιοτριβεία, τυροκομεία, σφαγεία, ιχθυοτροφεία), τα αστικά λύματα και τα στερεά απόβλητα αποτελούν δραστηριότητες που δευτερευόντως ασκούν πιέσεις στην λεκάνη απορροής του ποταμού Καλαμά. Ακόμη, η έντονη βόσκηση των εκτεταμένων θαμνωδών εκτάσεων σε συνδυασμό με τις πυρκαγιές και το έντονο ανάγλυφο έχουν σαν αποτέλεσμα την αύξηση του κινδύνου εμφάνισης έντονων διαβρωτικών φαινομένων. Αποτέλεσμα της διάβρωσης είναι η δημιουργία του εκτεταμένου δέλτα μετά την κατασκευή του φράγματος εκτροπής.

Σημαντικός, είναι επίσης ο ρόλος της βόσκησης στην ποιότητα του νερού καθόσον οι εκκρίσεις ζώων δίπλα και μέσα στις όχθες του ποταμού προσθέτουν σε αυτό οργανικό φορτίο, αζωτούχες και φωσφορούχες ενώσεις καθώς και παθογόνους μικροοργανισμούς.

Συνεπώς, λατομεία, μονάδες κοπής και επεξεργασίας μαρμάρου, τυροκομεία-γαλακτοβιομηχανία, πτηνοτροφεία, χοιροτροφεία, βουστάσια, αιγοπροβατοτροφεία, ιχθυοτροφεία, σφαγεία, διάφορες βιομηχανίες, οικιστικά



λύματα και απορρίματα, λιπάσματα και φυτοφάρμακα συμβάλλουν στη ρύπανση των νερών του ποταμού Καλαμά (Life-Περιβάλλον, 1999-2001).

Η απειλή της υποβάθμισης των παραποτάμιων και υδροτοπικών εκτάσεων από την επέκταση των γεωργικών δραστηριοτήτων είναι ιδιαίτερα σημαντική, αφού οι συγκεκριμένες περιοχές υποστηρίζουν μεγάλους πληθυσμούς ειδών πανίδας.

Ο Καλαμάς θεωρείται καθαρό ποτάμι, παρ' όλα αυτά έχει υποστεί αλλοιώσεις από αμμοληψίες (οι οποίες γίνονται τις περισσότερες φορές ανεξέλεγκτα), επιχώματα, απολήψεις νερού και την κατασκευή φραγμάτων για άρδευση. Τέτοιες επεμβάσεις έχουν άμεσο αντίκτυπο στην ακτογραμμή στη θέση εκβολής, η οποία βρίσκεται σε δυναμική εξέλιξη (συγκράτηση φερτών υλών, μείωση σταθερής ροής, αλλαγή θαλάσσιων ρευμάτων κλπ) (Life-Thyamis, 1999-2002), (www.minagric.gr).

Με τα νερά του ποταμού Καλαμά αρδεύονται εκτάσεις 35.000 στρεμμάτων στο νομό Θεσπρωτίας και 30.000 στρεμμάτων στο νομό Ιωαννίνων (www.minagric.gr).

Οι αγροτικές καλλιέργειες αποτελούν περίπου το 15% της συνολικής έκτασης της περιοχής μελέτης, ενώ τα βασικά καλλιεργούμενα είδη είναι κυρίως σιτηρά, καλαμπόκι, δημητριακά, καπνός, κτηνοτροφικά φυτά (τριφύλλι, μηδική, βρώμη κτλ), πατάτες, λαχανικά, εσπεριδοειδή, αμπέλια, ελιές (Life-Περιβάλλον, 1999-2001)

Στην περιοχή μελέτης, οι πιο εντατικές καλλιέργειες και οι πιο επιβαρυντικές για το περιβάλλον βρίσκονται στους Δήμους του λεκανοπεδίου Ιωαννίνων, κυρίως Παμβώτιδος, Πασσαρώνος και Περάματος και στην περιοχή Καλπακίου-Παρακαλάμου, στους Δήμους Άνω Καλαμά και Καλπακίου, επίσης μπορεί να αναφερθεί και ο Δήμος Ζίτσας επειδή έχει τις μεγαλύτερες καλλιέργειες σε αμπέλια.



7.2. Σταθμοί δειγματοληψίας

Για τα επιφανειακά νερά επιλέχθηκαν 2 σταθμοί της λίμνης Παμβώτιδας, στα Ιωάννινα (τάφος Καστρίτσας και Λαψίστας) και 8 σταθμοί κατά μήκος του ποταμού Καλαμά (Μονή Παλιουρής, Βροντισμένη, Θεογέφυρο, Σουλόπουλο, Βροσίνα, Νεράιδα, Φράγμα Ράγιο, Εκβολές (περιοχή Κεστρίνης)) για μία περίοδο 12 μηνών, από το χρονικό διάστημα 24-5-2006 έως 24-4-2007.

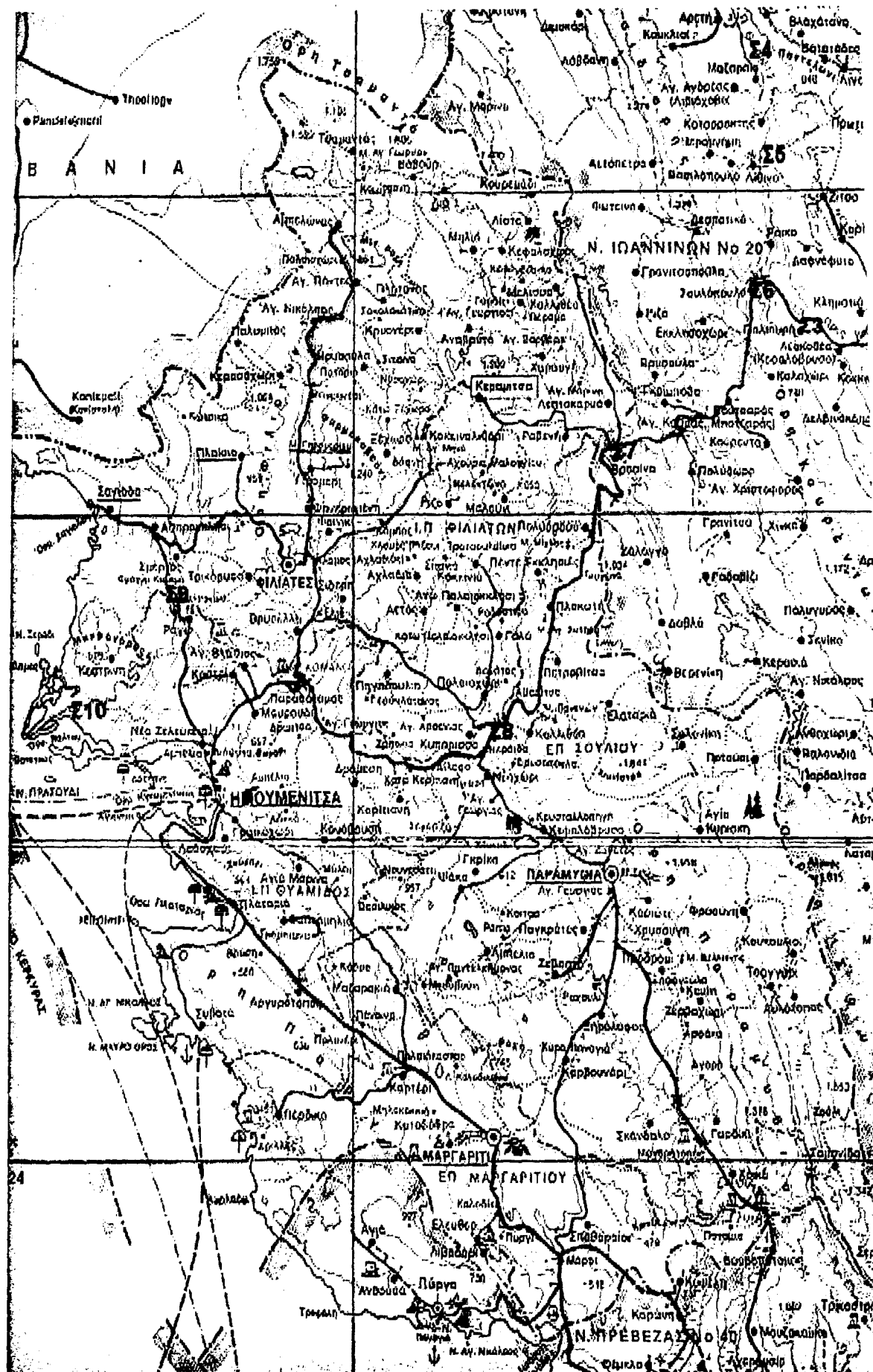
Επίσης, συλλέχθηκαν ιζήματα από 1 σταθμό της λίμνης Παμβώτιδας, στα Ιωάννινα (τάφος Καστρίτσας) και από 7 σταθμούς κατά μήκος του ποταμού Καλαμά (Βροντισμένη, Θεογέφυρο, Σουλόπουλο, Βροσίνα, Νεράιδα, Φράγμα Ράγιο, Εκβολές (περιοχή Κεστρίνης)) τους μήνες Μάιο (24-5-06), Ιούλιο (24-7-06), Σεπτέμβριο (24-9-06) και Δεκέμβριο (24-12-06), για τον προσδιορισμό των επιπέδων συγκέντρωσης των επιλεχθέντων φυτοφαρμάκων και των εποχιακών διακυμάνσεών τους.

Στους χάρτες 7.2.1 και 7.2.2. φαίνονται τα σημεία δειγματοληψίας.



Χάρτης 7.2.1.: Σταθμοί δειγματοληψίας Πέραμα (τάφος Λαψίστας) και Καστρίτσα (τάφος Καστρίτσας) στη λίμνη Παμβώτιδα του Νομού Ιωαννίνων.





Χάρτης 7.2.2.: Σταθμοί δειγματοληψίας (Σ3:Παλιουρή, Σ4:Βροντισμένη, Σ5:Θεογέφυρο, Σ6:Σουλόπουλο, Σ7:Βροσίνα, Σ8:Νεράιδα, Σ9: Φράγμα Ράγιο, Σ10:Εκβολές (Περιοχή Κεστρίνης).

7.3. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων

Στον πίνακα 7.3.1. του παραρτήματος 1, παρουσιάζονται αναλυτικά τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των υδατικών δειγμάτων των σημείων δειγματοληψίας της λίμνης Παμβώτιδας και του ποταμού Καλαμά τους 12 μήνες της δειγματοληψίας.

Επίσης, στους πίνακες 7.3.2. και 7.3.3. και 7.3.4. φαίνονται οι μέγιστες (max), οι ελάχιστες (min) και οι μέσες τιμές (average) θερμοκρασίας, pH, αγωγιμότητας ($\mu\text{S}/\text{cm}$), αλατότητας, ολικών αιωρούμενων στερεών-TDS (mg/l), ανά μήνα δειγματοληψίας.

Το pH κυμάνθηκε για τη λίμνη Παμβώτιδα από 6,75 στο Πέραμα (τάφος Λαψίστας) τον μήνα Δεκέμβριο του 2006 έως 8,15 στην Καστρίτσα (τάφος Καστρίτσας) το μήνα Μάιο του 2006 ενώ για τον ποταμό Καλαμά κυμάνθηκε από 7,01 στο Φ.Ράγιο τον Ιούνιο του 2006 έως 8,21 στην Νεράιδα και τις Εκβολές τον Αύγουστο του 2006.

Η αγωγιμότητα, για την λίμνη Παμβώτιδα κυμάνθηκε από 73,3 στο Πέραμα (τάφος Λαψίστας) το μήνα Απρίλιο του 2007 έως 776 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στην Καστρίτσα (τάφος Καστρίτσας) τον μήνα Σεπτέμβριο του 2006. Στον ποταμό Καλαμά κυμάνθηκε από 76,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στην Βροσίνα τον μήνα Απρίλιο του 2007 έως 1337 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στην Βροντισμένη τον μήνα Γενάρη του 2007.

Η θερμοκρασία στη λίμνη Παμβώτιδα κυμάνθηκε από 13,9 στην Καστρίτσα (τάφος Καστρίτσας) τον μήνα Δεκέμβριο του 2006 έως 23,4 στην Καστρίτσα (τάφος Καστρίτσας) τον Οκτώβριο του 2006 και στον ποταμό Καλαμά κυμάνθηκε από 7,2 στην Νεράιδα τον μήνα Δεκέμβριο του 2006 έως 23,6 στην Βροντισμένη και τη Νεράιδα τον μήνα Οκτώβριο του 2006.

Σε πολλά δείγματα, η αλατότητα στην λίμνη Παμβώτιδα κυμάνθηκε από μηδέν έως 0,2 στην Καστρίτσα (τάφος Καστρίτσας) τον μήνα Σεπτέμβριο του 2006 και στον ποταμό Καλαμά σε πάρα πολλά δείγματα κυμάνθηκε από μηδέν έως 0,5 στην Βροντισμένη το μήνα Γενάρη του 2007.

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TDS) κυμάνθηκαν για την λίμνη Παμβώτιδα από 36 mg/l στον Πέραμα (τάφος Λαψίστας) τον μήνα Απρίλιο του 2007 έως 346 mg/l στην Καστρίτσα (Τάφος Καστρίτσας) τον Σεπτέμβριο του 2006 και στον ποταμό Καλαμά κυμάνθηκαν από 38 mg/l στην Βροσίνα τον μήνα Απρίλιο του 2007 έως 538 mg/l στην Βροντισμένη το μήνα Γενάρη του 2007.



Τα επίπεδα στις τιμές αγωγιμότητας πάνω από 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ αλλά και αλατότητας (0,0-0,5) που παρατηρήθηκαν μόνον στην Βροντισμένη (στις πηγές του ποταμού) είναι ιδιαίτερα υψηλά, γεγονός που υποδηλώνει ρύπανση από γεωργικές και κτηνοτροφικές δραστηριότητες. Σημαντικές είναι και οι τιμές αγωγιμότητας στο Θεογέφυρο και στο Σουλόπουλο όπως και στην Βροσίνα, Νεράιδα, Φ.Ράγιο, Εκβολές αλλά ωστόσο παραμένουν κάτω του ορίου ποιότητας γλυκών επιφανειακών νερών για υδροληψία πόσιμου νερού (1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Μετά την Βροντισμένη, το Θεογέφυρο και το Σουλόπουλο παρουσιάζουν και αυτά τα σημεία δειγματοληψίας μεγάλες τιμές αλατότητας. Οι τιμές αγωγιμότητας και αλατότητας στους σταθμούς δειγματοληψίας, της παρούσας έρευνας είναι σύμφωνες με τις αναλύσεις του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (1998-1999) (Life-Περιβάλλον 1999-2001).

Επίσης, παρατηρείται πως τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) στην Βροντισμένη τον Δεκέμβριο του 2006 ήταν 516 mg/l, τον Ιανουάριο του 2007 ήταν 538 mg/l και τον Φεβρουάριο του 2007 ήταν 502 mg/l. Αυτό, σημαίνει πως μπορεί να προκληθούν ενδεχόμενες ζημιές σε ευαίσθητες καλλιέργειες.



Πίνακας 7.3.2.:Μέγιστες (max), ελάχιστες (min) και μέσες τιμές (average), θερμοκρασίας, pH, αγωγιμότητας (μS/cm), αλατότητας, ολικών αιωρούμενων στερεών-TDS (mg/l), ανά μήνα δειγματοληψίας, στον ποταμό Καλαμά και την λίμνη Παμβώτιδα (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

Μήνας		Θερμοκρασία °C	pH	Αγωγιμότητα (μS/cm)	Αλατότητα Sal	TDS (mg/l)
Μάιος	max.	23,3 (Σ9)	8,15 (Σ1)	1130 (Σ4)	0,3 (Σ4)	454 (Σ4)
	min.	20,0 (Σ2)	7,16 (Σ7)	437 (Σ2)	0,0 (Σ2, Σ3,Σ7,Σ8,Σ9,Σ10)	163 (Σ7)
	aver.	21,91	7,651	623,4	0,07	256,3
Ιούνιος	max.	22,5 (Σ8)	8,12(Σ5)	1156 (Σ4)	0,3 (Σ4)	465 (Σ4)
	min.	20,7(Σ1)	7,01 (Σ9)	421 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2, Σ3, Σ7,Σ8)	169 (Σ2)
	aver.	21,36	7,714	654,9	0,1	262,9
Ιούλιος	max.	21,7 (Σ6, Σ9)	8,17 (Σ4)	991 (Σ4)	0,3 (Σ4)	398 (Σ4)
	min.	20 (Σ2)	7,16 (Σ2)	362 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2,Σ3,Σ7)	145 (Σ2)
	aver.	20,94	7,904	636,2	0,1	255,5
Αύγουστος	max.	20,6 (Σ10)	8,21 (Σ8, Σ10)	1217 (Σ4)	0,4 (Σ4)	489 (Σ4)
	min.	20,0 (Σ9)	7,88 (Σ2)	349 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2, Σ3,Σ7)	140 (Σ2)
	aver.	20,27	8,073	652,8	0,1	262,3
Σεπτέμβριος	max.	22,2 (Σ6)	8,10 (Σ3,Σ4)	914 (Σ4)	0,3 (Σ4)	406(Σ4)
	min.	21,0 (Σ3,Σ9,Σ10)	7,9 (Σ2)	332 (Σ2)	0,0(Σ2, Σ3,Σ7)	148 (Σ2)
	aver.	21,38	8,021	626,1	0,1	278,7
Οκτώβριος	max.	23,6 (Σ4, Σ8)	8 (Σ1)	1093 (Σ4)	0,4 (Σ4)	484 (Σ4)
	min.	19,2 (Σ9)	7,17 (Σ9)	326 (Σ1)	0,0 (Σ1, Σ2,Σ3,Σ7)	144 (Σ1)
	aver.	21,46	7,758	609,9	0,1	271,5
Νοέμβριος	max.	21,7 (Σ1)	8,03 (Σ8)	1039 (Σ4)	0,3 (Σ4)	466 (Σ4)
	min.	15,2 (Σ5)	7,56 (Σ4)	363 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2, Σ3,Σ7, Σ9, Σ10)	162 (Σ2)
	aver.	17,96	7,85	593,3	0,1	266,7
Δεκέμβριος	max.	15,6 (Σ2)	7,96 (Σ5)	1123 (Σ4)	0,4 (Σ4)	516 (Σ4)
	min.	7,2 (Σ8)	6,75 (Σ2)	368 (Σ2)	0,0 (Σ2, Σ3, Σ7)	166 (Σ2)
	aver.	9,51	7,47	675	0,1	294
Ιανουάριος	max.	15,9 (Σ1)	8,07 (Σ1)	1337 (Σ4)	0,5 (Σ4)	538 (Σ4)
	min.	14,2 (Σ9)	7,57 (Σ7)	422 (Σ2)	0,0 (Σ2, Σ3, Σ7)	170 (Σ2)
	aver.	15,9	7,841	712	0,1	286,1
Φεβρουάριος	max.	16,2 (Σ3)	8,06 (Σ8,Σ9)	1249 (Σ4)	0,4 (Σ4)	502 (Σ4)
	min.	12,3 (Σ9)	7,70 (Σ7)	442 (Σ2)	0,0 (Σ2,Σ3, Σ7, Σ8,Σ9,Σ10)	178 (Σ2)
	aver.	14,65	7,907	649,2	0,1	260,8
Μάρτιος	max.	16,1 (Σ8)	7,95 (Σ1,Σ5)	484 (Σ6)	0,0 (όλοι οι σταθμοί)	241 (Σ6)
	min.	15,1 (Σ4)	7,73 (Σ3)	311 (Σ1)	0,0 (όλοι οι σταθμοί)	155 (Σ1)
	aver.	15,64	7,853	387,5	0,0	192,4
Απρίλιος	max.	16,2 (Σ1)	8,10 (Σ1)	207 (Σ4)	0,0 (όλοι οι σταθμοί)	102 (Σ4)
	min.	15,4 (Σ9)	7,64 (Σ9)	73,3 (Σ2)	0,0 (όλοι οι σταθμοί)	36 (Σ2)
	aver.	15,92	7,797	112,7	0	55,6

Σ1:Τάφος Καστρίτσας (Καστρίτσα), Σ2:Τάφος Λαψίστας (Πέραμα), Σ3:Μ.Παλιουρή, Σ4:Βροντισμένη, Σ5:Θεογέφυρο, Σ6:Σουλόπουλο, Σ7:Βροσίνα, Σ8:Νεράιδα, Σ9: Φράγμα Ράγιο, Σ10:Εκβολές (Περιοχή Κεστρίνης).



Πίνακας 7.3.3.:Μέγιστες (max), ελάχιστες (min) και μέσες τιμές (average), θερμοκρασίας, pH, αγωγιμότητας (μS/cm), αλατότητας, ολικών αιωρούμενων στερεών-TDS (mg/l), ανά μήνα δειγματοληψίας στον ποταμό Καλαμά (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

Μήνας		Θερμοκρασία °C	pH	Αγωγιμότητα (μS/cm)	Αλατότητα Sal	TDS (mg/l)
Μάιος	max.	23,3 (Σ9)	7,95 (Σ8)	1130 (Σ4)	0,3 (Σ4)	454 (Σ4)
	min.	20,6 (Σ3)	7,16 (Σ7)	368 (Σ7)	0,0 (Σ3, Σ7-Σ10)	163 (Σ7)
	aver.	22,25	7,61625	648,625	0,1	267,875
Ιούνιος	max.	22,5 (Σ8)	8,12 (Σ5)	1156(Σ4)	0,3 (Σ4)	465(Σ4)
	min.	20,8 (Σ4)	7,01 (Σ9)	368 (Σ7)	0,0 (Σ3, Σ7, Σ8)	188(Σ7)
	aver.	21,4	7,65	697,125	0,1	279,875
Ιούλιος	max.	21,7 (Σ6, Σ9)	8,17 (Σ4)	991 (Σ4)	0,3 (Σ4)	398 (Σ4)
	min.	20,4 (Σ7)	7,82 (Σ7)	436 (Σ7)	0,0 (Σ3, Σ7)	175(Σ7)
	aver.	21	7,9725	686,25	0,1	275,625
Αύγουστος	max.	20,6 (Σ10)	8,21 (Σ8, Σ10)	1217 (Σ4)	0,4 (Σ4)	489 (Σ4)
	min.	20,0 (Σ9)	7,95 (Σ7)	428 (Σ7)	0,0 (Σ3, Σ7)	172 (Σ7)
	aver.	20,275	8,11375	723,625	0,1	290,75
Σεπτέμβριος	max.	22,2(Σ6)	8,1 (Σ3, Σ4)	914 (Σ4)	0,3 (Σ4)	406 (Σ4)
	min.	21,0 (Σ3, Σ9, Σ10)	7,95 (Σ7)	393 (Σ7)	0,0 (Σ3, Σ7)	175 (Σ7)
	aver.	21,4	8,0275	644,125	0,1	286,625
Οκτώβριος	max.	23,6 (Σ4, Σ8)	7,99 (Σ8)	1093(Σ4)	0,4 (Σ4)	484 (Σ4)
	min.	19,2 (Σ9)	7,17 (Σ9)	375 (Σ7)	0,0 (Σ3, Σ7)	168 (Σ7)
	aver.	21,0	7,72	677,25	0,2	301,625
Νοέμβριος	max.	19,0 (Σ10)	8,03 (Σ8)	1039 (Σ4)	0,3 (Σ4)	466 (Σ4)
	min.	15,2 (Σ5)	7,56 (Σ4)	444 (Σ7)	0,0 (Σ3, Σ7, Σ9, Σ10)	200 (Σ7)
	aver.	17,1	7,8575	630,625	0,1	283,875
Δεκέμβριος	max.	9,5 (Σ9)	7,96 (Σ5)	1123 (Σ4)	0,4 (Σ4)	516 (Σ4)
	min.	7,2 (Σ8)	7,3 (Σ6)	413 (Σ7)	0,0 (Σ3, Σ7)	190 (Σ7)
	aver.	8,2	7,54375	715,625	0,2	309,5
Ιανουάριος	max.	15,5 (Σ4)	8,02 (Σ5)	1337 (Σ4)	0,5 (Σ4)	538 (Σ4)
	min.	14,2 (Σ9)	7,57 (Σ7)	460 (Σ7)	0,0 (Σ3, Σ7)	185 (Σ7)
	aver.	14,9	7,81625	745,625	0,1	299,5
Φεβρουάριος	max.	16,2 (Σ3)	8,06 (Σ8,Σ9)	1249 (Σ4)	0,4 (Σ4)	502 (Σ4)
	min.	12,3 (Σ9)	7,7 (Σ7)	464 (Σ7)	0,0 (Σ3, Σ7-Σ10)	186 (Σ7)
	aver.	14,4	7,89375	673,25	0,1	270,375
Μάρτιος	max.	16,1 (Σ8)	7,95 (Σ5)	484 (Σ6)	0,0	241 (Σ6)
	min.	15,1 (Σ4)	7,73 (Σ3)	364 (Σ4)	0,0	182 (Σ7)
	aver.	15,7	7,83625	403,75	0,0	200,375
Απρίλιος	max.	16,1 (Σ4, Σ5)	7,96 (Σ4)	207 (Σ4)	0,0	102 (Σ4)
	min.	15,4 (Σ10)	7,64 (Σ9)	76,6 (Σ7)	0,0	38 (Σ7)
	aver.	15,9	7,765	117,6375	0,0	58,125

Σ3:Μ.Παλιουρής, Σ4:Βροντισμένη, Σ5:Θεογέφυρο, Σ6:Σουλόπουλο, Σ7:Βροσίνα, Σ8:Νεράιδα, Σ9:Φράγμα Ράγιο, Σ10:Εκβολές (Περιοχή Κεστρίνης).



Πίνακας 7.3.4.:Μέγιστες (max), ελάχιστες (min) και μέσες τιμές (average), θερμοκρασίας, pH, αγωγιμότητας (μS/cm), αλατότητας, ολικών αιωρούμενων στερεών-TDS (mg/l), ανά μήνα δειγματοληψίας στη λίμνη Παμβώτιδα (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

Μήνας		Θερμοκρασία °C	pH	Αγωγιμότητα (μS/cm)	Αλατότητα Sal	TDS (mg/l)
Μάιος	max.	21,1 (Σ1)	8,15(Σ1)	608 (Σ1)	0,1 (Σ1)	244 (Σ1)
	min.	20,0 (Σ2)	7,43(Σ2)	437 (Σ2)	0,0 (Σ2)	176 (Σ2)
	aver.	20,55	7,79	522,5	0,05	210
Ιούνιος	max.	21,4 (Σ2)	8,08(Σ1)	551 (Σ1)	0,0 (Σ1, Σ2)	221 (Σ1)
	min.	20,7 (Σ1)	7,86(Σ2)	421 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2)	169 (Σ2)
	aver.	21,05	7,97	486	0,0	195
Ιούλιος	max.	21,4 (Σ1)	8,10 (Σ1)	510 (Σ1)	0,0 (Σ1, Σ2)	205 (Σ1)
	min.	20 (Σ2)	7,16(Σ2)	362 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2)	145 (Σ2)
	aver.	20,7	7,63	436	0,0	175
Αύγουστος	max.	20,4 (Σ2)	7,94(Σ1)	390 (Σ1)	0,0 (Σ1, Σ2)	157 (Σ1)
	min.	20,1 (Σ1)	7,88(Σ2)	349 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2)	140 (Σ2)
	aver.	20,25	7,91	369,5	0,0	148,5
Σεπτέμβριος	max.	21,6 (Σ2)	8,09(Σ1)	776 (Σ1)	0,2 (Σ1)	346 (Σ1)
	min.	21,3 (Σ1)	7,9(Σ2)	332 (Σ2)	0,0 (Σ2)	148 (Σ2)
	aver.	21,45	7,995	554	0,1	247
Οκτώβριος	max.	23,4 (Σ1)	8 (Σ1)	355 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2)	158 (Σ2)
	min.	23,3 (Σ2)	7,82(Σ2)	326 (Σ1)	0,0 (Σ1, Σ2)	144 (Σ1)
	aver.	23,35	7,91	340,5	0,0	151
Νοέμβριος	max.	21,7 (Σ1)	8,01(Σ1)	525 (Σ1)	0,0 (Σ1, Σ2)	234 (Σ1)
	min.	21,4 (Σ2)	7,63(Σ2)	363 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2)	162 (Σ2)
	aver.	21,55	7,82	444	0,0	198
Δεκέμβριος	max.	15,6 (Σ2)	7,6(Σ1)	657 (Σ1)	0,1 (Σ1)	298 (Σ1)
	min.	13,9 (Σ1)	6,75(Σ2)	368 (Σ2)	0,0 (Σ2)	166 (Σ2)
	aver.	14,75	7,175	512,5	0,05	232
Ιανουάριος	max.	15,9 (Σ1)	8,07(Σ1)	733 (Σ1)	0,1 (Σ1)	295 (Σ1)
	min.	15,6 (Σ2)	7,81(Σ2)	422 (Σ2)	0,0 (Σ2)	170 (Σ2)
	aver.	15,75	7,94	577,5	0,05	232,5
Φεβρουάριος	max.	16 (Σ1)	8(Σ1)	664 (Σ1)	0,1 (Σ1)	267 (Σ1)
	min.	15,6 (Σ2)	7,92(Σ2)	442 (Σ2)	0,0 (Σ2)	178 (Σ2)
	aver.	15,8	7,96	553	0,05	222,5
Μάρτιος	max.	15,5 (Σ1,Σ2)	7,95(Σ1)	334 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2)	166 (Σ2)
	min.	15,5 (Σ1,Σ2)	7,89(Σ2)	311 (Σ1)	0,0 (Σ1, Σ2)	155 (Σ1)
	aver.	15,5	7,92	322,5	0,0	160,5
Απρίλιος	max.	16,2 (Σ1)	8,1(Σ1)	112,6 (Σ1)	0,0 (Σ1, Σ2)	55 (Σ1)
	min.	16 (Σ2)	7,75(Σ2)	73,3 (Σ2)	0,0 (Σ1, Σ2)	36 (Σ2)
	aver.	16,1	7,925	92,95	0,0	45,5

Σ1:Τάφος Καστρίτσας (Καστρίτσα), Σ2:Τάφος Λαψίστας (Πέραμα)



7.4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ

Τα αναλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες (7.4.1.-7.4.20.) του παραρτήματος 1. Σημειώνεται, πως τα αποτελέσματα δεν διορθώθηκαν με το ποσοστό (%) των ανακτήσεων.

Πίνακας 7.4.21.α: Θετικές ανιχνεύσεις, αριθμός δειγμάτων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, μέση τιμή συγκεντρώσεων, συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων, διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων και διάμεση τιμή συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων για τους σταθμούς δειγματοληψίας Καστρίτσα και Πέραμα (λίμνη Παμβώτιδα) στον GC-MS. Σύνολο δειγμάτων: 22.

Φυτοφάρμακο	Θετικές ανιχνεύσεις (%)	Αριθμός δειγμάτων <LOQ	Μέση τιμή συγκεντρώσεων (μg/l)	Συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων (μg/l)	Διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων (μg/l)	Διάμεση τιμή (μg/l)
Carbofuran	36,4	2	0,123	δ.α.-0,3	0,054-0,3	0,097
Trifluralin	22,7	1	0,044	δ.α.-0,122	0,025-0,122	0,025
Pyrimethanil	18,2	1	0,031	δ.α.-0,071	0,018-0,071	0,024
Ethofumesate	9,1	0	0,042	δ.α.-0,072	0,011-0,072	0,042
Penconazole	18,2	0	0,026	δ.α.-0,030	0,022-0,030	0,027
Quinalphos	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Folpet	9,1	2	0,086	δ.α.-κ.ο.π.	κ.ο.π.	0,086
Oxyfluorfen	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Fenthion sulfoxide	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Fenthion sulfone	4,6	1	0,033	δ.α.-κ.ο.π.	κ.ο.π.	0,033
Propiconazole I	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Propiconazole II	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Phosalone	18,2	1	0,046	δ.α.-0,058	0,056-0,058	0,057

κ.ο.π.:κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

δ.α.:δεν ανιχνεύθηκε

Πίνακας 7.4.21.β: Θετικές ανιχνεύσεις, αριθμός δειγμάτων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, μέση τιμή συγκεντρώσεων, συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων, διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων και διάμεση τιμή συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων για τους σταθμούς δειγματοληψίας Καστρίτσα και Πέραμα (λίμνη Παμβώτιδα) στην HPLC/UV-DAD. Σύνολο δειγμάτων: 24.

Φυτοφάρμακο	Θετικές ανιχνεύσεις (%)	Αριθμός δειγμάτων <LOQ	Μέση τιμή συγκεντρώσεων (μg/l)	Συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων (μg/l)	Διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων (μg/l)	Διάμεση τιμή (μg/l)
Bentazone	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Omethoate	50,0	2	0,287	δ.α.-0,91	0,082-0,91	0,221
Oxamyl	29,2	1	0,09	δ.α.-0,18	0,066-0,18	0,086
Methomyl	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Metamitron	8,3	2	0,131	δ.α.-κ.ο.π.	κ.ο.π.	0,131
Imidacloprid	16,7	0	0,082	δ.α.-0,12	0,040-0,12	0,082
Thiabendazole	29,2	2	0,179	δ.α.-0,55	0,111-0,55	0,126
Carbaryl	4,2	0	0,103	δ.α.-0,103	0,103	0,103
Isoproturon	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Azoxystrobin	58,3	8	0,070	δ.α.-0,21	0,042-0,21	0,017
2,4-D	16,7	0	0,470	δ.α.-1,469	0,081-1,469	0,165

κ.ο.π.:κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

δ.α.:δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.22.α:Θετικές ανιχνεύσεις, αριθμός δειγμάτων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, μέση τιμή συγκεντρώσεων, συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων, διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων και διάμεση τιμή συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων για τους σταθμούς δειγματοληψίας Παλιουρή, Βροντισμένη, Θεογέφυρο, Σουλόπουλο, Βροσίνα, Νεράιδα, Φ.Ράγιο, Εκβολές (Ποταμός Καλαμάς) στον GC-MS. Σύνολο δειγμάτων: 92.

Φυτοφάρμακο	Θετικές ανιχνεύσεις (%)	Αριθμός δειγμάτων <LOQ	Μέση τιμή συγκεντρώσεων (μg/l)	Συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων (μg/l)	Διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων (μg/l)	Διάμεση τιμή (μg/l)
Carbofuran	47,8	18	0,090	δ.α.-0,500	0,059-0,500	0,069
Trifluralin	23,9	4	0,062	δ.α.-0,164	0,025-0,164	0,056
Pyrimethanil	34,8	5	0,069	δ.α.-0,28	0,01-0,28	0,031
Ethofumesate	27,2	0	0,132	δ.α.-0,380	0,010-0,380	0,106
Penconazole	30,4	6	0,077	δ.α.-0,47	0,022-0,47	0,050
Quinalphos	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Folpet	5,4	5	0,086	δ.α.-κ.ο.π.	κ.ο.π.	0,086
Oxyfluorfen	2,2	2	0,042	δ.α.-κ.ο.π.	κ.ο.π.	0,042
Fenthion sulfoxide	2,2	0	0,078	δ.α.-0,09	0,06-0,09	0,078
Fenthion sulfone	2,2	2	0,033	δ.α.-κ.ο.π.	κ.ο.π.	0,033
Propiconazole I	8,7	0	0,134	δ.α.-0,44	0,05-0,44	0,084
Propiconazole II	7,6	0	0,128	δ.α.-0,34	0,03-0,34	0,077
Phosalone	16,3	2	0,123	δ.α.-0,500	0,024-0,500	0,070

κ.ο.π.:κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

δ.α.:δεν ανιχνεύθηκε

Πίνακας 7.4.22.β:Θετικές ανιχνεύσεις, αριθμός δειγμάτων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, μέση τιμή συγκεντρώσεων, συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων, διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων και διάμεση τιμή συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων για τους σταθμούς δειγματοληψίας Παλιουρή, Βροντισμένη, Θεογέφυρο, Σουλόπουλο, Βροσίνα, Νεράιδα, Φ.Ράγιο, Εκβολές (Ποταμός Καλαμάς) στην HPLC/UV-DAD. Σύνολο δειγμάτων:96.

Φυτοφάρμακο	Θετικές ανιχνεύσεις (%)	Αριθμός δειγμάτων <LOQ	Μέση τιμή συγκεντρώσεων (μg/l)	Συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων (μg/l)	Διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων (μg/l)	Διάμεση τιμή (μg/l)
Bentazone	5,2	4	0,023	δ.α.-0,055	0,055	0,015
Omethoate	51,0	16	0,249	δ.α.-0,970	0,085-0,970	0,130
Oxamyl	13,5	7	0,053	δ.α.-0,141	0,051-0,141	0,024
Methomyl	5,2	4	0,039	δ.α.-0,095	0,095	0,026
Metamitron	13,5	8	0,217	δ.α.-0,44	0,264-0,44	0,131
Imidacloprid	8,3	7	0,019	δ.α.-0,091	0,091	0,009
Thiabendazole	62,5	37	0,154	δ.α.-1,417	0,093-1,417	0,045
Carbaryl	12,5	7	0,062	δ.α.-0,206	0,055-0,206	0,015
Isoproturon	4,2	1	0,035	δ.α.-0,048	0,041-0,048	0,041
Azoxystrobin	40,6	26	0,040	δ.α.-0,209	0,035-0,209	0,017
2,4-D	24,0	2	0,331	δ.α.-1,183	0,063-1,183	0,179



Το Carbofuran με πολύ υψηλή διαλυτότητα στο νερό 700 mg/l στους 25°C και με Log Kow:1,52 ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,054-0,3 μg/l) για την λίμνη Παμβώτιδα και ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 36,4% και (0,059-0,500 μg/l) και 47,8%, αντίστοιχα, για τον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Η μέγιστη συγκέντρωση για την λίμνη Παμβώτιδα (0,3 μg/l) ήταν στο Πέραμα τον Ιούνιο του 2006, και η ελάχιστη (0,054 μg/l) τον Μάρτιο του 2007, στην Καστρίτσα. Για τον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (0,500 μg/l) ήταν τον Ιούνιο του 2006, στην Βροντισμένη και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,059 μg/l) τον Νοέμβριο του 2006, στο Φράγμα Ράγιο. Το carbofuran κυμάνθηκε σε υψηλότερες τιμές από προηγούμενες έρευνες στο ποταμό Καλαμά. Συγκεκριμένα των (δ.α-14 ng/l) (Albanis et al., 1986b), (δ.α-160 ng/l) (Albanis et al., 2004) και (30-150 ng/l) (Lambropoulou et al, 2002). Μακράν χαμηλότερα από (δ.α-7300 ng/l) του ποταμού Αξιού (Papadopoulou-Mourkidou, 2002) αλλά παρόμοια με αυτά των (δ.α-553 ng/l) για τον ποταμό Άραχθο (Albanis et al., 2004). Διάφορες έρευνες σε διάφορα ποτάμια συστήματα δείχνουν πως το carbofuran κυμαίνεται σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων (πίνακας 7.4.23.).

Η διαλυτότητα του Trifluralin στο νερό στους 27°C είναι λιγότερο από 1 mg/l ο Log Kow: 5,07. Στην λίμνη Παμβώτιδα, ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,025-0,122 μg/l) και ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 22,7% και (0,025-0,164 μg/l) και 23,9%, αντίστοιχα, για τον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Για την λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (0,122 μg/l) ανιχνεύθηκε τον Ιούλιο του 2006, στο Πέραμα και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,025 μg/l) τον Ιούνιο του 2006, στην Καστρίτσα. Για τον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (0,164 μg/l) ανιχνεύθηκε τον Αύγουστο του 2006, στην Παλιουρή και η ελάχιστη (0,025 μg/l) τον Οκτώβριο του 2006, στις Εκβολές. Οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν χαμηλότερα από αυτές προηγούμενων αναφορών για τον ποταμό Καλαμά (δ.α-325 ng/l) (Albanis et al., 2004) και (20-300 ng/l) (Lambropoulou et al, 2002) και παρόμοιες με αυτές των (δ.α-152 ng/l) για τον ποταμό Αξιό (Papadopoulou-Mourkidou, 2002). Διάφορες έρευνες σε διάφορα ποτάμια συστήματα δείχνουν πως το trifluralin κυμαίνεται σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων (πίνακας 7.4.23.).

Το Pyrimethanil έχει διαλυτότητα στο νερό 0,121 g/l στους 25°C και Log Kow:2,84 (pH 6,1 στους 25°C). Μπορεί να ρυπάνει τα επιφανειακά ή τα υπόγεια νερά επί ή κοντά στους τόπους της εφαρμογής. Για την λίμνη Παμβώτιδα ανιχνεύθηκε σε



επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,018-0,071 $\mu\text{g/l}$) και ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 18,2% και (0,01-0,28 $\mu\text{g/l}$) και 34,8%, αντίστοιχα, για τον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Για την λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (0,071 $\mu\text{g/l}$) ανιχνεύθηκε τον Οκτώβριο του 2006, στο Πέραμα και η ελάχιστη (0,018 $\mu\text{g/l}$) τον Απρίλιο του 2007, στο Πέραμα. Η μέγιστη συγκέντρωση, για τον ποταμό Καλαμά, (0,28 $\mu\text{g/l}$) ανιχνεύθηκε τον Μάρτιο του 2007, στο Θεογέφυρο και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,01 $\mu\text{g/l}$) στην Νεράιδα, το Φ.Ράγιο, τις Εκβολές τον Μάρτιο του 2007 και την Βροντισμένη τον Απρίλιο του 2007. Στη βιβλιογραφία, αναφέρεται ανίχνευση σε σημείο συλλογής νερού από αμπελώνες στη Γαλλία (22,0 $\mu\text{g/l}$) (Verdisson et al., 2001) (πίνακας 7.4.23.).

Το Ethofumesate με πολύ υψηλή διαλυτότητα στο νερό 110 mg/l στους 25°C και με Log Kow:2,70 ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,011-0,072 $\mu\text{g/l}$) και ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 9,1% για την λίμνη Παμβώτιδα και (0,010-0,380 $\mu\text{g/l}$) και 27,2%, αντίστοιχα, για τον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Στην λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (0,072 $\mu\text{g/l}$) ανιχνεύθηκε τον Ιούλιο του 2006, στο Πέραμα και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,011 $\mu\text{g/l}$) ανιχνεύθηκε τον Σεπτέμβριο του 2006, στην Καστρίτσα. Για τον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (0,380 $\mu\text{g/l}$) ανιχνεύθηκε τον Μάρτιο του 2007, στην Βροντισμένη και η ελάχιστη (0,010 $\mu\text{g/l}$) τον Απρίλιο του 2007, στις Εκβολές. Το ethofumesate κυμάνθηκε σε επίπεδα υψηλότερων των (0,132 $\mu\text{g/L}$) του ποταμού Αξιού (Papadopoulou-Mourkidou et al, 2004) αλλά παρόμοιων με τα επίπεδα των (0.35 $\pm$ 0,04 $\mu\text{g/l}$ και 0.12 $\pm$ 0,03 $\mu\text{g/l}$), σε επιφανειακά νερά της Ισπανίας (Carabias-Martínez et al, 2003). Διάφορες έρευνες δείχνουν πως το ethofumesate κυμαίνεται σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων (πίνακας 7.4.23.).

Το Penconazole με υψηλή διαλυτότητα στο νερό 70mg/l στους 20°C και Log Kow:3,72 (pH 5,7 στους 25°C) ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,022-0,030 $\mu\text{g/l}$) και ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 18,2% στη λίμνη Παμβώτιδα και (0,022-0,47 $\mu\text{g/l}$) και 30,4%, αντίστοιχα για τον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Για την λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (0,030 $\mu\text{g/l}$) ήταν τον Απρίλιο του 2007, στο Πέραμα και η ελάχιστη (0,022 $\mu\text{g/l}$) τον Σεπτέμβριο του 2006, στην Καστρίτσα. Η μέγιστη συγκέντρωση (0,47 $\mu\text{g/l}$) ανιχνεύθηκε τον μήνα Μάρτιο του 2007, στο Σουλόπουλο και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,022 $\mu\text{g/l}$) τον Οκτώβριο του 2006, στην Νεράιδα. Το penconazole ανιχνεύθηκε σαφώς σε χαμηλότερη συγκέντρωση από τα (1 $\mu\text{g/l}$) που ανιχνεύθηκαν

στο νησί της Μαρτινίκας, Γαλλία (Bocquené Gilles and Alain Franco, 2005) και σε υψηλότερη συγκέντρωση από τα (44 ng/l) επιφανειακών νερών της Γαλλίας (Roger Jeannot et al., 2000) (πίνακας 7.4.23.).

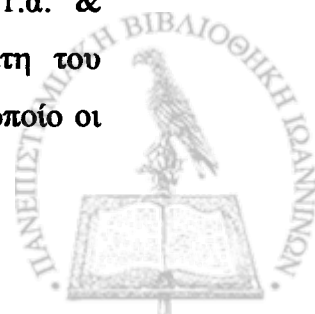
Το Quinalphos με διαλυτότητα στο νερό 22 mg/l στους 24°C και με Log Kow:4,48 δεν ανιχνεύθηκε ούτε στη λίμνη Παμβώτιδα ούτε στον ποταμό Καλαμά. Δεν υπάρχει αναφορά για αυτή την ένωση στην βιβλιογραφία.

Το Folpet το οποίο είναι σχεδόν αδιάλυτο στο νερό (περίπου 1mg/l σε θερμοκρασία δωματίου) με Log Kow: 3,11, ανιχνεύθηκε σε επίπεδα κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης και σε ποσοστά θετικών ανιχνεύσεων 9,1% στη λίμνη Παμβώτιδα και 5,4% για τον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Το Folpet έχει ανιχνευθεί σε διάφορες έρευνες σε χαμηλές συγκεντρώσεις (πίνακας 7.4.23.) πράγμα που συμφωνεί με την παρούσα έρευνα.

Το Oxyfluorfen έχει χαμηλή διαλυτότητα 0,1 mg/l (σχεδόν αδιάλυτο στο νερό) στους 20°C και Log Kow:4,4683. Η φωτοδιάσπαση στο νερό είναι γρήγορη. Το Oxyfluorfen δεν ανιχνεύθηκε στη λίμνη Παμβώτιδα ενώ ανιχνεύθηκε σε επίπεδα κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης και σε ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 2,2% στον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Το oxyfluorfen δεν ανιχνεύθηκε σε υπόγεια νερά, στην περιοχή Agro Pontino, Μέση Ιταλία (Laganà et al, 2000) ενώ σε υπόγεια νερά ανιχνεύθηκε στα 0,0073 µg/L (Oahu NAWQA, 2000-2001) (πίνακας 7.4.23.).

Το Fenthion sulfoxide με μέτρια διαλυτότητα στο νερό 3,72 mg/l στους 25° C και με Log Kow:1,92 δεν ανιχνεύθηκε στη λίμνη Παμβώτιδα ενώ ανιχνεύθηκε σε επίπεδα συγκεντρώσεων (0,06-0,09 µg/l) και σε ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 2,2% στον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Η μέγιστη συγκέντρωση (0,09 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Απρίλιο του 2007, στην Βροντισμένη και η ελάχιστη (0,06 µg/l) τον μήνα Μάιο του 2006, στο Φράγμα Ράγιο. Στη βιβλιογραφία γίνεται αναφορά του μόνο σε υπόγεια νερά στα 0,0079 µg/L (Oahu NAWQA, 2000-2001) (πίνακας 7.4.23.).

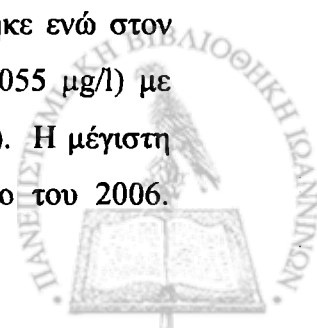
Το Fenthion sulfone με Log Kow:2,17 ανιχνεύθηκε σε επίπεδα κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης και σε ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 4,6% στη λίμνη Παμβώτιδα και 2,2% αντίστοιχα, στον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Δεν υπάρχει προηγούμενη αναφορά για αυτόν τον μεταβολίτη του Fenthion σε υπόγεια ή επιφανειακά νερά παρά μόνο για το Fenthion για το οποίο οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται (πίνακας 7.4.23.).



Το Propiconazole έχει διαλυτότητα στο νερό 110 mg/l στους 20°C και Log Kow:3,72 (pH 6,6 στους 25°C). Η δυνατότητα έκπλυσης του propiconazole είναι περιορισμένη. Το Propiconazole δεν ανιχνεύθηκε στην λίμνη Παμβώτιδα ενώ ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,05-0,44 μg/l) και (0,03-0,34 μg/l) και σε αντίστοιχα ποσοστά θετικών ανιχνεύσεων 8,7% και 7,6% για τον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Η μέγιστη συγκέντρωση ήταν (0,44 μg/l) τον μήνα Απρίλιο του 2007, στην Παλιουρή και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,05 μg/l) τον Μάιο του 2006, στη Νεράιδα και το Φράγμα Ράγιο και τον μήνα Απρίλιο του 2007, στην Βροντισμένη. Αντίστοιχα, η μέγιστη συγκέντρωση ήταν (0,34 μg/l) τον Απρίλιο του 2007, στην Παλιουρή και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,03 μg/l) τον μήνα Μάιο του 2006, στο Φράγμα Ράγιο. Συγκεντρώσεις υψηλότερες της παρούσας έρευνας ανιχνεύθηκαν σε υπόνομο από όμβρια νερά (0,4-0,9 μg/l) στην περιοχή Nette στην Γερμανία καθώς και σε κανάλια αποστράγγισης (0,6-5,5 μg/l) στην ίδια περιοχή (Neumann et al., 2003) (πίνακας 7.4.23.).

Το Phosalone με διαλυτότητα στο νερό 10 mg/l σε θερμοκρασία δωματίου και Log Kow:4,38, διαλύεται γρήγορα στα μη επεξεργασμένα νερά. Ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,056-0,058 μg/l) και σε ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 18,2% στη λίμνη Παμβώτιδα και (0,024-0,500 μg/l) και 16,3% αντίστοιχα, για τον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.α. & 7.4.22.α.). Η μέγιστη συγκέντρωση για τη λίμνη Παμβώτιδα (0,058 μg/l) ανιχνεύθηκε τον Σεπτέμβριο του 2006, στο Πέραμα και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,056 μg/l) τον Δεκέμβριο του 2006, στην Καστρίτσα. Για τον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (0,500 μg/l) ανιχνεύθηκε στο Φράγμα Ράγιο, τον μήνα Σεπτέμβριο του 2006 και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,024 μg/l) στην Παλιουρή, τον Δεκέμβριο του 2006. Στο phosalone, οι συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν υψηλότερα από αυτές των (100 ng/l) που ανιχνεύθηκαν στον ποταμό Κόκκινο (Miliadis and Malatou, 1997) (πίνακας 7.4.23.).

Το Bentazone με πολύ υψηλή διαλυτότητα στο νερό 500 mg/l στους 20°C και Log Kow: 2,5, έχει αυξημένο κίνδυνο ρύπανσης των επιφανειακών νερών εξαιτίας της κινητικότητάς του μέσω του νερού απορροής από τις καλλιέργειες εφαρμογής. Ωστόσο, έχει χρόνο ημίσειας ζωής λιγότερο από 24ώρες στο νερό επειδή υποβάλλεται στη φωτοδιάσπαση. Στη λίμνη Παμβώτιδα δεν ανιχνεύθηκε ενώ στον ποταμό Καλαμά τα επίπεδα συγκεντρώσεων κυμάνθηκαν από (δ.α.-0,055 μg/l) με ποσοστό 5,2% των θετικών ανιχνεύσεων (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Η μέγιστη συγκέντρωση (0,055 μg/l) ανιχνεύθηκε στο Φράγμα Ράγιο, τον Μάιο του 2006.



Συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν ελαφρώς υψηλότερες από τα (10-24 ng/l) του Άβγα ποταμού (Vasillakis et al, 1998) και μακράν χαμηλότερες των (0,42 µg/L) σε επιφανειακά νερά της Βαλένθια, στην Ισπανία (Hernández et al., 2005) και των (0,44 µg/L) στον ποταμό Sado της Πορτογαλίας (Cerejeira et al., 2003) κλπ. (πίνακας 7.4.23.).

Το Omethoate είναι εύκολα διαλυτή ουσία στο νερό (10^6 mg/l) και έχει Log Kow:-0,74 στους 20° C. Ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,082-0,91 µg/l) και σε ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 50,0% στη λίμνη Παμβώτιδα και (0,085-0,970 µg/l) και 51%, αντίστοιχα, για τον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Στη λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (0,91 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Ιούλιο του 2006, στην Καστρίτσα και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,082 µg/l) τον Ιούλιο του 2006, στο Πέραμα. Για τον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (0,970 µg/l) ανιχνεύθηκε στο Σουλόπουλο και το Φράγμα Ράγιο, τον μήνα Ιούλιο του 2006 και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,079 µg/l) ανιχνεύθηκε στην Βροντισμένη, τον μήνα Νοέμβριο του 2006. Δεν υπάρχει αναφορά για αυτόν τον μεταβολίτη στην βιβλιογραφία.

Το Oxamyl έχει διαλυτότητα στο νερό 280 g/l στους 25°C και Log Kow:-0,44 (pH 5) στους 25°C. Χρόνος ημίσειας ζωής στο νερό 1 έως 2 ημέρες. Στην λίμνη Παμβώτιδα, ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,066-0,18 µg/l) και σε ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 29,2% και (0,051-0,141 µg/l) και 13,5%, αντίστοιχα, στον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Για τη λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (0,178 µg/l) ανιχνεύθηκε τον μήνα Μάρτιο του 2007, στην Καστρίτσα και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,066 µg/l) τον Απρίλιο του 2007, στο Πέραμα. Στον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (0,141 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Απρίλιο του 2007, στο Θεογέφυρο και η ελάχιστη (0,051 µg/l) τον Ιούνιο του 2006, στην Νεράιδα. Το oxamyl, σε προηγούμενη έρευνα στην βιβλιογραφία δεν ανιχνεύθηκε στον ποταμό Πηνειό (Fytianos et al, 2006) ενώ σε υπόγεια νερά ανιχνεύθηκε στα 0,012 µg/L (Oahu NAWQA, 2000-2001) (πίνακας 7.4.23.).

Το Methomyl έχει διαλυτότητα στο νερό 57,9 g/l στους 25°C και Log Kow:1,2. Ο χρόνος ημίσειας ζωής του methomyl στα επιφανειακά νερά είναι 6 ημέρες. Το Methomyl δεν ανιχνεύθηκε στη λίμνη Παμβώτιδα ενώ ανιχνεύθηκε σε επίπεδα συγκεντρώσεων από (δ.α.-0,095 µg/l), και σε ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 5,2% στον ποταμό Καλαμά (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Η μέγιστη συγκέντρωση



(0,095 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Μάρτιο του 2007, στο Φράγμα Ράγιο. Οι συγκεντρώσεις ήταν παρόμοιες με τα επίπεδα των (δ.α-86 ng/l) του ποταμού Πηνειού (Fytianos et al, 2006). Διάφορες έρευνες δείχνουν πως το methomyl κυμαίνεται σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων (πίνακας 7.4.23.).

Το Metamitron έχει διαλυτότητα στο νερό 1,82 g/l στους 20°C και Log Kow: 1,3, ανιχνεύθηκε σε επίπεδα κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης και σε ποσοστό θετικών συγκεντρώσεων, για τη λίμνη Παμβώτιδα 8,3% ενώ στον ποταμό Καλαμά, οι θετικές συγκεντρώσεις ήταν (0,264-0,44 µg/l) και το ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 13,5% (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Η μέγιστη συγκέντρωση του metamitron, (0,44 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Σεπτέμβριο του 2006, στο Θεογέφυρο και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,264 µg/l) τον Ιούλιο του 2006, στην Παλιουρή. Οι συγκεντρώσεις του metamitron ήταν υψηλότερες από αυτές των (0.08 µg/L & 0.25 µg/L) στους ποταμούς Gamo και Marganan, Ισπανία (Carabias-Martinez et al, 2003). Διάφορες έρευνες δείχνουν πως το metamitron κυμαίνεται σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων (πίνακας 7.4.23.).

Το Imidacloprid, έχει υψηλή διαλυτότητα στο νερό 0,51 g/l στους (200°C) και Log Kow: 0,57 (στους 22°C). Ο χρόνος ημίσειας ζωής του στο νερό είναι πολύ μεγαλύτερος από 31ημέρες σε pH 5, 7 και 9. Ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,040-0,12 µg/l) και σε ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 16,7% στην λίμνη Παμβώτιδα ενώ στον ποταμό Καλαμά τα επίπεδα των συγκεντρώσεων κυμάνθηκαν από (δ.α.-0,091 µg/l) και ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 8,3% (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Στην λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (0,12 µg/l) ανιχνεύθηκε στην Καστρίτσα, τον Ιούλιο του 2006 και τον Σεπτέμβριο του 2006, στο Πέραμα ενώ η ελάχιστη συγκέντρωση (0,040 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Ιούλιο του 2006, στο Πέραμα. Στον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (0,091 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Απρίλιο του 2007, στην Νεράιδα. Οι συγκεντρώσεις είναι σύμφωνες με αυτές των (0,30 µg/l & 0,17 µg/l) σε νερά της Ανδαλουσίας, Ισπανία (Belmonte Vega et al., 2005) (πίνακας 7.4.23.).

Το Thiabendazole σχεδόν αδιάλυτο στο νερό (μεταξύ pH 5 και 12, <50 mg/l, μεταξύ pH 3 και 5, περίπου 250 mg/l και σε pH 2, περίπου 10 g/l). Σε pH 4, 0.16 g/l (στους 20 ± 0.5°C), σε pH 7, 0.03 g/l (στους 20 ± 0.5°C) και σε pH 10, 0.03 g/l (στους 20 ± 0.5°C) και με

Log Pow: pH 4: log₁₀ Pow: 1.62 ± 0.01 (στους 20 ± 0.5°C)

pH 7: log₁₀ Pow: 2.39 ± 0.14 (στους 20 ± 0.5°C)

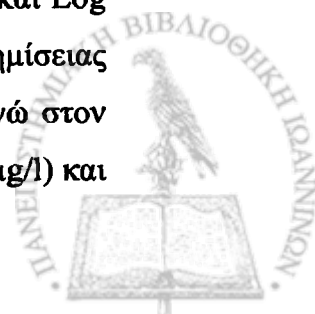


pH 10: $\log_{10} P_{ow}$: 2.40 ± 0.04 (στους $20 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$)

ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,111-0,55 $\mu\text{g/l}$) και σε ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 29,2% για τη λίμνη Παμβώτιδα ενώ για τον Ποταμό Καλαμά (0,093-1,417 $\mu\text{g/l}$) και 62,5%, αντίστοιχα (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Στη λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (0,55 $\mu\text{g/l}$) ανιχνεύθηκε τον Ιούλιο του 2006, στην Καστρίτσα και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,111 $\mu\text{g/l}$) τον μήνα Μάρτιο του 2007, στην Καστρίτσα. Στον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (1,417 $\mu\text{g/l}$) ανιχνεύθηκε στην Νεράιδα, τον Ιούνιο του 2006 και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,093 $\mu\text{g/l}$) στην Νεράιδα τον Μάιο του 2006 και τον Οκτώβριο του 2006, στο Φράγμα Ράγιο. Οι συγκεντρώσεις υπήρξαν υψηλότερες από αυτές που βρέθηκαν στο νησί της Μαρτινίκας, Γαλλία που ήταν κοντά στα 1 $\mu\text{g/l}$ (Bocquené Gilles and Alain Franco, 2005) (πίνακας 7.4.23.). Οι υψηλές συγκεντρώσεις του καθώς και τα υψηλά επίπεδα ανίχνευσης πιθανόν να οφείλονται στο μεγάλο αριθμό κτηνοτροφικών μονάδων στην περιοχή του ποταμού Καλαμά καθώς το thiabendazole χρησιμοποιείται και ως κτηνιατρικό φάρμακο και το οποίο καταλήγει στους υδάτινους αποδέκτες λόγω της αυθαίρετης απόρριψης κτηνιατρικών αποβλήτων.

Το Carbaryl έχει πολύ υψηλή διαλυτότητα στο νερό, 120 mg/l στους 30°C και $\log K_{ow}$: 1,59 όπως και χρόνο ημίσειας ζωής στο νερό περίπου 10 ημέρες σε ουδέτερο pH. Ανιχνεύθηκε σε επίπεδα συγκεντρώσεων (δ.α.-0,1032 $\mu\text{g/l}$) και ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 4,2% για την λίμνη Παμβώτιδα ενώ για τον ποταμό Καλαμά τα επίπεδα των θετικών συγκεντρώσεων κυμάνθηκαν από (0,055-0,206 $\mu\text{g/l}$), με ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 12,5% (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Στη λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (0,103 $\mu\text{g/l}$) τον Ιούλιο του 2006, στο Πέραμα. Για τον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (0,206 $\mu\text{g/l}$) ανιχνεύθηκε τον Μάιο του 2006, στις Εκβολές και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,055 $\mu\text{g/l}$) τον Δεκέμβριο του 2006, στην Βροντισμένη. Το carbaryl κυμάνθηκε σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από αυτές των (10-100 ng/l) του ποταμού Πηνειού (Fytianos et al, 2006), και των (δ.α-38 ng/l) της λίμνης Παμβώτιδας (Albanis et al., 1986) αλλά σε παρόμοιες συγκεντρώσεις με αυτές των (0.250 $\mu\text{g/l}$) του ποταμού Vilaine της Γαλλίας (Bocquené Gilles and Alain Franco, 2005) κλπ. (πίνακας 7.4.23.).

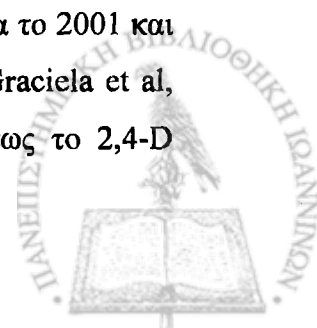
Το Isoproturon με υψηλή διαλυτότητα στο νερό 72 mg/l στους 20°C και $\log K_{ow}$: 2,87, είναι αρκετά συχνό σε υπόγεια και επιφανειακά νερά. Ο χρόνος ημίσειας ζωής είναι 30 ημέρες στο νερό. Δεν ανιχνεύθηκε στην λίμνη Παμβώτιδα ενώ στον ποταμό Καλαμά, τα επίπεδα των θετικών συγκεντρώσεων ήταν (0,041-0,048 $\mu\text{g/l}$) και



το ποσοστό των θετικών ανιχνεύσεων 4,2% (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Η μέγιστη συγκέντρωση (0,048 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Οκτώβριο του 2006, στην Βροντισμένη και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,041 µg/l) τον Μάιο του 2006, στην Νεράιδα και τον Ιούλιο του 2006, στην Βροντισμένη. Οι συγκεντρώσεις είναι παρόμοιες με αυτές των <30 ng/l, στον ποταμό Arba στην Gallur & ποταμό Jalon στο Grisen, στον ποταμό Έβρος στην Pignatelli, στον ποταμό Έβρο στο Asco (Ισπανία) (Claver et al., 2006) όπως και των 51 ng/l σε επιφανειακά νερά της Γαλλίας (Roger Jeannot et al., 2000) όπως και άλλων που αναφέρονται στον πίνακα 7.4.23.

Το Azoxystrobin με μια μέτρια διαλυτότητα στο νερό 6,00 mg/l και με Log Kow:2,5 ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων από (0,042-0,21 µg/l) και ποσοστό 58,3% των θετικών ανιχνεύσεων στη λίμνη Παμβώτιδα ενώ για τον ποταμό Καλαμά ήταν (0,035-0,209 µg/l) και 40,6%, αντίστοιχα (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Στην λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (0,21 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Σεπτέμβριο του 2006, στο Πέραμα και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,042 µg/l) τον Νοέμβριο του 2006, στο Πέραμα. Για τον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (0,209 µg/l) ήταν τον Ιούλιο του 2006, στις Εκβολές και η ελάχιστη συγκέντρωση ήταν (0,035 µg/l) τον Ιούνιο του 2006, στο Θεογέφυρο. Συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν σε συμφωνία με αυτές των 0,2 µg/l σε υπόνομο από όμβρια νερά και αυτές των 0,6-2,6 µg/l σε κανάλια αποστράγγισης στην περιοχή Nette, στη Γερμανία (Neumann et al., 2003) (πίνακας 7.4.23.).

Το 2,4-D με πολύ υψηλή διαλυτότητα στο νερό 620 mg/l στους 20° C και Log Kow:2,81 ανιχνεύθηκε σε επίπεδα θετικών συγκεντρώσεων (0,081-1,469 µg/l) και σε ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 16,7% για τη λίμνη Παμβώτιδα ενώ για τον ποταμό Καλαμά ήταν (0,063-1,183 µg/l) και 24%, αντίστοιχα (πίνακες 7.4.21.β. & 7.4.22.β.). Στη λίμνη Παμβώτιδα, η μέγιστη συγκέντρωση (1,469 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Απρίλιο του 2007, στην Καστρίτσα και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,081 µg/l) τον Ιούνιο του 2006, στην Καστρίτσα. Για τον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση (1,183 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Απρίλιο του 2007, στο Θεογέφυρο και η ελάχιστη συγκέντρωση (0,063 µg/l) ανιχνεύθηκε τον Οκτώβριο του 2006, στο Θεογέφυρο. Το 2,4-D κυμάνθηκε ελαφρώς υψηλότερα των (δ.α-1200 ng/l) σε Αλιάκμονα, Λουδία, Αξιό (Readman et al, 1993) και σαφώς χαμηλότερα από (δ.α-9,7 µg/l) για το 2001 και (δ.α-2,9 µg/l) για το 2003, στον ποταμό Traiguén, στη Χιλή (Palma Graciela et al, 2004). Διάφορες έρευνες σε διάφορα ποτάμια συστήματα δείχνουν πως το 2,4-D κυμαίνεται σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων (πίνακας 7.4.23.).



Πίνακας 7.4.23.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά

Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονικό διάστημα	Διακόμανση	Αναφορές
Trifluralin	Ελλάδα, ποταμός Αλιάκμονας	03/1988-02/1989	δ.α-950 ng/l	Albanis 1991, 1992
		1991	δ.α-460 ng/l	Readman et al, 1993
		12/1990-09/1992	δ.α-550 ng/l	Albanis et al, 1995b
		05/1996-04/1997	δ.α	Albanis et al, 1998
	Ελλάδα, ποταμός Λουδίας	03/1988-02/1989	δ.α-500 ng/l	Albanis 1991, 1992
		1991	δ.α-460 ng/l	Readman et al, 1993
		05/1996-04/1997	δ.α-16 ng/l	Albanis et al., 1998
	Ελλάδα, ποταμός Καλαμάς	09/1998-09/1999	δ.α-325 ng/l	Albanis et al., 2004
		01/2000-12/2000	20-300 ng/l	Lambropoulou et al, 2002
	Ελλάδα, ποταμός Αξιός	03/1988-02/1989	δ.α-350 ng/l	Albanis 1991, 1992
		1991	δ.α-460 ng/l	Readman et al, 1993
		1993-1994	δ.α-152 ng/l	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
		1994	0.01 µg/l	J. Patsias et Papadopoulou-Mourkidou, 1996
		1997-1998	δ.α-312 ng/l	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
	Ελλάδα, ποταμός Έβρος	08/1992-07/1993	δ.α-21 ng/l	Angelidis and Albanis, 1996
	Ελλάδα, ποταμός Αραχθός	09/1998-09/1999	δ.α-15 ng/l	Albanis et al., 2004
		1991	δ.α-360 ng/l	Readman et al, 1993
		03/1992-02/1993	δ.α-90 ng/l	Albanis et al, 1995a
	Ελλάδα, ποταμός Λούρος	1991	δ.α-360 ng/l	Readman et al, 1993
		03/1992-02/1993	δ.α-360 ng/l	Albanis et al, 1995a
		08/1993-06/1994	δ.α	Albanis and Hela, 1995
		01/1995-08/1996	δ.α-206 ng/l	Albanis and Hela, 1998
		09/1998-09/1999	δ.α-201 ng/l	Albanis et al., 2004
	Ισπανία, ποταμός Έβρος	03/1991-06/1991	<1 ng/l	Readman et al., 1993



Πίνακας 7.4.23.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά(συνέχεια)

Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονικό διάστημα	Διακύμανση	Αναφορές
Trifluralin	Ισπανία, στη λεκάνη του ποταμού Segre και στο ποτάμι Llobregat	05/1995-06/1995	δ.α	Planas et al., 1997
	Ισπανία, ποταμός Llobregat	2000	δ.α.	Quintana et al., 2001
	Ισπανία, στον ποταμό Segre, στο Segos	2001-2004	<15 ng/l	Claver et al., 2006
	Ισπανία, στον ποταμό Arba στην Gallur & στον ποταμό Jalon στο Grisen & στον ποταμό Έβρο στο Asco, στον ποταμό Clamor Amarga στο Zaidin και δεν ανιχνεύθηκε στον ποταμό Alcanadre στο Ontinena	2001-2004	<15 ng/l	Claver et al., 2006
	Ισπανία, στον ποταμό Έβρο στην Pignatelli	2001-2004	16 ng/l	Claver et al., 2006
	Ιταλία, ποταμός Arno	1992-1995	δ.α	Griffini et al., 1997
	Ιταλία, επιφανειακά νερά της Tuscany		δ.α-30 ng/l	Sbrilli et al., 2005, Konstantinou et al, 2005
	Γαλλία, ποταμός Loire	1995	δ.α	Steen, 2002
	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,002 µg/L.	Oahu NAWQA
	Βορειοδυτικά του Πεκίνου, στην δεξαμενή Guanting		3.41-5.15 ng/l	Nandong Xue et al, 2005
	Ουγγαρία, το ανατολικό κύριο κανάλι άρδευσης (Keleti-fucsatorna)		1,94 ng/ml	Maloschik et al, 2007
2,4-D	Ελλάδα, ποταμός Αλιάκμονας	03/1988-02/1989	δ.α-650 ng/l	Albanis 1991, 1992
		1991	δ.α-1200 ng/l	Readman et al, 1993
		12/1990-09/1992	δ.α-120 ng/l	Albanis et al, 1995b
	Ελλάδα, ποταμός Λουδίας	03/1988-02/1989	δ.α-900 ng/l	Albanis 1991, 1992
		1991	δ.α-1200 ng/l	Readman et al, 1993
	Ελλάδα, ποταμός Αξιός	03/1988-02/1989	δ.α-400 ng/l	Albanis 1991, 1992
		1991	δ.α-1200 ng/l	Readman et al, 1993
		1993-1994	δ.α	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
		1997-1998	δ.α	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
	Ελλάδα, ποταμός Άραχθος	1991	δ.α-500 ng/l	Readman et al, 1993

Πίνακας 7.4.23.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά(συνέχεια)

Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονικό διάστημα	Διακύμανση	Αναφορές
2,4-D	Ελλάδα, ποταμός Άραχθος	03/1992-02/1993	δ.α	Albanis et al, 1995a
	Ελλάδα, ποταμός Λούρος	1991	δ.α-500 ng/l	Readman et al, 1993
	Ελλάδα, ποταμός Λούρος	03/1992-02/1993	δ.α	Albanis et al, 1995a
	Ελλάδα, ποταμός Όνος	11/1995-06/1996	40-194 ng/l	Vasillakis et al, 1998
	Ελλάδα, ποταμός Άβγας	11/1995-06/1996	δ.α	Vasillakis et al, 1998
	Ελλάδα, ποταμός Αποσελέμης	11/1995-06/1996	40-300 ng/l	Vasillakis et al, 1998
	UK, ποταμός Aire	1995	0.13-0.22 µg/l	House et al, 1997
	UK, υπόλοιποι ποταμοί Humber	1995	δ.α	House et al, 1997
	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,021 µg/L	Oahu NAWQA
	Ιταλία, σε νερά αποστράγγισης από καλλιέργειες αραβόσιτου και σιταριού και ποτάμια νερά της περιοχής Tiber (Ρώμη)	4/2001-7/2001	δ.α-0,5 µg/l	Laganà et al.,2002
	Χιλή, ποταμός Traiguén	2001	δ.α-9,7 µg/l	Palma Graciela et al, 2004
		2003	δ.α-2,9 µg/l	Palma Graciela et al, 2004
Bentazone	Ελλάδα, ποταμός Αλιάκμονας	1991	δ.α	Readman et al, 1993
	Ελλάδα, ποταμός Αξιός	1991	δ.α	Readman et al, 1993
		1993-1994 & 1997-1998	δ.α	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
	Ελλάδα, ποταμός Λουδίας	1991	δ.α	Readman et al, 1993
	Ελλάδα, ποταμός Άραχθος	1991	δ.α	Readman et al, 1993
	Ελλάδα, ποταμός Λούρος	1991	δ.α	Readman et al, 1993
	Ελλάδα, ποταμός Έβρος	08/1992-07/1993	δ.α	Angelidis and Albanis, 1996
	Ελλάδα, ποταμός Όνος	11/1995-06/1996	δ.α	Vasillakis et al, 1998
	Ελλάδα, ποταμός Αποσελέμης	11/1995-06/1996	δ.α	Vasillakis et al, 1998
	Ελλάδα, ποταμός Άβγας	11/1995-06/1996	10-24 ng/l	Vasillakis et al, 1998
	Ισπανία, δέλτα του Έβρου (Tarragona)	Απρίλιο-Ιούλιο	δ.α.-0,32 µg/l	Aguilar et al., 1999
	Ισπανία, υπόγεια και επιφανειακά νερά της μεσογειακής περιοχής της Βαλένθια		0,42 µg/L	Hernández et al., 2005



Πίνακας 7.4.23.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά(συνέχεια)

Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονικό διάστημα	Διακύμανση	Αναφορές
Bentazone	Πορτογαλία, ποταμός Sado	1999	0.44 µg/L	Cerejeira et al., 2003
	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,011 µg/L	Oahu NAWQA
	Ιταλία, νερά αποστράγγισης από καλλιέργειες αραβόσιτου και σιταριού και ποτάμια νερά της περιοχής Tiber (Ρώμη)	4/2001-7/2001	δ.α-27 µg/l	Laganà et al., 2002
	Γαλλία, ποταμός Vannetin	04/1996-07/1996	δ.α	Irace-Guigand et al., 2004
	Γαλλία, ποταμός Rhone (λιμνοθάλασσα).	03/2004-09/2004	δ.α-1,8 µg/l	Comoretto et al., 2007
	Ολλανδία, 221 επιφανειακά δείγματα νερού σε τάφρο		πάνω των 0,1 µg/l	Hogendoorn et al, 1999
Carbofuran	Ελλάδα, ποταμός Αλιάκμονας	12/1990-09/1992	δ.α	Albanis et al, 1995b
		05/1996-04/1997	δ.α	Albanis et al, 1998
	Ελλάδα, ποταμός Λουδίας	05/1996-04/1997	δ.α	Albanis et al., 1998
	Ελλάδα, ποταμός Καλαμάς	09/1984-09/1985	δ.α-14 ng/l	Albanis et al., 1986b
		09/1998-09/1999	δ.α-160 ng/l	Albanis et al., 2004
		01/2000-12/2000	30-150 ng/l	Lambropoulou et al, 2002
	Ελλάδα, ποταμός Αξιός	1993-1994	δ.α-7300 ng/l	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
		1994	0.01 µg/l	J. Patsias et Papadopoulou-Mourkidou, 1996
	Ελλάδα, ποταμός Λούρος	08/1993-06/1994	δ.α	Albanis and Hela, 1995
		01/1995-08/1996	δ.α-15 ng/l	Albanis and Hela, 1998
		09/1998-09/1999	δ.α-111 ng/l	Albanis et al., 2004
	Ελλάδα, ποταμός Ευρώτας	08/1991-08/1992	δ.α-10 ng/l	Angelidis et al., 1996
	Ελλάδα, ποταμός Πηνειός	01/2003-12/2003	25-206 ng/l	Fytianos et al, 2006
	Ελλάδα, ποταμός Άραχθος	09/1998-09/1999	δ.α-553 ng/l	Albanis et al., 2004
	Ελλάδα, λίμνη Παμβώτιδα	9/1984-09/1985	δ.α-42 ng/l	Albanis et al., 1986
		04/1998 - 04/1999	δ.α-158 ng/l	Albanis et al., 2004, Konstantinou et al., 2005
	Ισπανία, επιφανειακά νερά		ποτέ πάνω από 0,1 µg/l	Hernández et al., 2001

Πίνακας 7.4.23.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά(συνέχεια)

Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονικό διάστημα	Διακείμευση	Αναφορές
Carbofuran	Ουγγαρία, στο ανατολικό κύριο κανάλι άρδευσης (Keleti-fucsatorna)		δ.α	Maloschik et al, 2007
	Γαλλία, υπόγεια νερά		πάνω από 176 µg/l	Lerch et al, 2007
	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,003 µg/L	Oahu NAWQA
		2000-2001	0,0056 µg/L	Oahu NAWQA
	Γαλλία, ποταμός Seudre	05/2001	πάνω από 0.200 µg/l	Bocquené Gilles and Alain Franco, 2005
Fenthion	Ελλάδα, ποταμός Αλιάκμονας	12/1990-09/1992	δ.α-110 ng/l	Albanis et al, 1995b
		05/1996-04/1997	δ.α	Albanis et al, 1998
	Ελλάδα, ποταμός Λουδίας	05/1996-04/1997	δ.α	Albanis et al, 1998
	Ελλάδα, ποταμός Καλαμάς	09/1998-09/1999	δ.α	Albanis et al., 2004
		01/2000-12/2000	10-30 ng/l	Lambropoulou et al, 2002
	Ελλάδα, ποταμός Αξιός	1993-1994	δ.α-5 ng/l	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
		1997-1998	δ.α	Papadopoulou-Mourkidou, 2002
	Ελλάδα, ποταμός Έβρος	08/1992-07/1993	δ.α	Angelidis and Albanis, 1996
	Ελλάδα, ποταμός Αραχθός	09/1998-09/1999	δ.α	Albanis et al., 2004
	Ελλάδα, ποταμός Λούρος	09/1998-09/1999	δ.α	Albanis et al., 2004
	Ελλάδα, ποταμός Ευρώτας	08/1991-08/1992	δ.α-230 ng/l	Angelidis et al., 1996
	Ιράν, ποτάμιο νερό		δ.α	Berijani et al, 2006
Fenthion sulfoxide	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,0079 µg/L	Oahu NAWQA
Folpet	Ελλάδα, ποταμός Λουδίας		50 ng/L	Albanis et al, 1986b
	Ελλάδα, ποταμός Αξιός	09/1993-08/1994	<1 ng/l	Readman et al., 1997
	Ελλάδα, ποταμός Λούρος	09/1993-08/1994	<1 ng/l	Readman et al., 1997
	Ελλάδα, Θερμαϊκός Κόλπος	09/1993-08/1994	<1 ng/l	Readman et al., 1997
	Ελλάδα, κόλπος και λιμνοθάλασσα του Αμβρακικού	09/1993-08/1994	<1 ng/l	Readman et al., 1997
	Ελλάδα, λιμάνι Πάτρας	11/1999-01/2000	0,012 µg/l (SPE) & 0,014 µg/l (SPME)	Lambropoulou et al., 2000



Πίνακας 7.4.23.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά(συνέχεια)

Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονικό διάστημα	Διακύμανση	Αναφορές
Folpet	Ελλάδα, λιμάνι Ηγουμενίτσας	11/1999-01/2000	0,009 µg/l (SPE) & 0,011 µg/l (SPME)	Lambropoulou et al., 2000
	Ισπανία, κανάλια αποστράγγισης, δέλτα της λιμνοθάλασσας, ρυζοκαλλιέργειες στο δέλτα του Έβρου της Ισπανίας	05/1994-07/1994	<5 ng/l	Readman et al., 1997
	Ισπανία, επιφανειακά νερά της Βαλένθια		0,15-4,79 µg/l	Mañes et al., 1990
	Ισπανία, θαλασσινό νερό Tarragona (Καταλονία)	03/2000-07/2000	δ.α.	Gimeno et al., 2001
	Ιταλία, νερά της βόρειας Αδριατικής ακτής	05/1994-10/1994	<1-2 ng/l	Readman et al., 1997
	Γαλλία, ποταμός Rhone και στο δέλτα του ίδιου ποταμού	06/1994-12/1994	<2 ng/l	Readman et al., 1997, Konstantinou et al, 2005
	Γαλλία, ποταμός Po	06/1994-12/1994	<1-1 ng/l	Readman et al., 1997, Konstantinou et al, 2005
Phosalone	Ελλάδα, ποταμός Αξιός	11/1996	δ.α	Miliadis and Malatou, 1997
	Ελλάδα, ποταμός Έβρος	11/1996	δ.α	Miliadis and Malatou, 1997
	Ελλάδα, ποταμός Κόκκινος	05/1996	100 ng/l	Miliadis and Malatou, 1997
	Ελλάδα, ποταμός Πηνειός	10/1996	δ.α	Miliadis and Malatou, 1997
	Ιράν, ποτάμιο νερό		27.2±0.4	Berijani et al, 2006
Ethofumesate	Ελλάδα, ποταμός Αξιός	1993 -1994	0,132 µg/L	Papadopoulou-Mourkidou et al, 2004
		1997-1998	0,001 µg/L	Papadopoulou-Mourkidou et al, 2004
	Ισπανία, υπόγεια νερά		0.23±0,02 µg/l 0.54±0,07 µg/l 0.38±0,04 µg/l	Carabias-Martinez et al, 2003
	Ισπανία, επιφανειακά νερά		0.35±0,04 µg/l 0.12±0,03 µg/l	Carabias-Martinez et al, 2003
	Γαλλία, ποταμός Vannetin	04/1996-07/1996	δ.α	Irace-Guigand et al., 2004
	Γερμανία, περιοχή Nette, στο Niederrheinische Bucht, σε υπόνομο από όμβρια νερά	04/1998-07/1998	0,3-3,4 µg/l	Neumann et al., 2003
	Γερμανία, Nette, σε κανάλια αποστράγγισης.	04/1998-07/1998	0,4-51,1 µg/l	Neumann et al., 2003
	Γερμανία, Nette, υπόνομος αποβλήτων	04/1998-07/1998	0,5- 5,4 µg/l	Neumann et al., 2003

Πίνακας 7.4.23.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά(συνέχεια)

Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονικό διάστημα	Διακύμανση	Αναφορές
Methomyl	Ελλάδα, ποταμός Πηνειός	01/2003-12/2003	δ.α-86 ng/l	Fytianos et al, 2006
	Ισπανία, υπόγεια νερά της Αλμερίας		πάνω από 0,01 µg/l	Chiron et al., 1993, Readman et al., 1997
	Ισπανία, νερά της Ανδαλουσίας		0,53 µg/l & 0,78 µg/l	Belmonte Vega et al., 2005
	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,0044 µg/L	Oahu NAWQA
Carbaryl	Ελλάδα, ποταμός Πηνειός	01/2003-12/2003	10-100 ng/l	Fytianos et al, 2006
	Ελλάδα, Λίμνη Παμβώτιδα	9/1984-09/1985	δ.α-38 ng/l	Albanis et al., 1986
	Γαλλία, ποταμός Vilaine	1997	0.250 µg/l	Bocquené Gilles and Alain Franco, 2005
	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,003 µg/L	Oahu NAWQA
		2000-2001	0,028 µg/L	Oahu NAWQA
Oxamyl	Ελλάδα, ποταμός Πηνειός	01/2003-12/2003	δ.α	Fytianos et al, 2006
	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,012 µg/L	Oahu NAWQA
Imidacloprid	Ισπανία, νερά της Ανδαλουσίας		0,30 & 0,17 µg/l	Belmonte Vega et al., 2005
	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,0068 µg/L	Oahu NAWQA
Metamitron	Ισπανία, ποταμούς Gamo και Marganan		0.08 & 0.25 µg/L	Carabias-Martinez et al, 2003
	Γερμανία, περιοχή Nette, στο Niederrheinische Bucht, σε υπόνομο από όμβρια νερά	04/1998-07/1998	0,3- 9,1 µg/l	Neumann et al., 2003
	Γερμανία, Nette, σε κανάλια αποστράγγισης	04/1998-07/1998	0,7 -92 µg/l	Neumann et al., 2003
	Γερμανία, Nette, υπόνομος αποβλήτων	04/1998-07/1998	2,2 -9,4 µg/l	Neumann et al., 2003
Isoproturon	Ισπανία, ποταμός Gamo		0.24 µg/L	Carabias-Martinez et al, 2003
	Ισπανία, υπόγεια νερά		0.08 µg/L	Carabias-Martinez et al, 2003
	Ισπανία, ποταμός Llobregat		0,005 -0,503 µg/l	Rodriguez-Mozaz et al, 2005, Rodriguez-Mozaz et al., 2004
	Ισπανία, ποταμός Cinca στην Fraga	2001-2004	δ.α	Claver et al., 2006
	Ισπανία, ποταμός Arba στην Gallur & ποταμός Jalon στο Grisen.	2001-2004	<30 ng/l	Claver et al., 2006
	Ισπανία, ποταμός Έβρος στην Pignatelli	2001-2004	<30 ng/l	Claver et al., 2006
	Ισπανία, ποταμός Έβρος στο Asco	2001-2004	<30 ng/l	Claver et al., 2006



Πίνακας 7.4.23.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά(συνέχεια)

Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονικό διάστημα	Διακύμανση	Αναφορές
Isoproturon	Ισπανία, ποταμός Clamor Amarga στο Zaidin όπως και ποταμός Alcanadre στο Ontinena	2001-2004	δ.α	Claver et al., 2006
	Γαλλία, ποταμός Vannetin	04/1996-07/1996	0,07-2,6 µg/l	Irace-Guigand et al., 2004
	Γαλλία, επιφανειακά νερά		51 ng/l	Roger Jeannot et al., 2000
	Γαλλία, ποταμός Ozanne και στους παραπόταμους του	05/2000-07/2000, 09/2000&01/2001	δ.α-0,48 µg/l	Dorigo et al., 2004
	Γερμανία, περιοχή Nette, στο Niederrheinische Bucht, σε υπόνομο από όμβρια νερά	04/1998-07/1998	0,2 -2,5 µg/l	Neumann et al., 2003
	Γερμανία, Nette, σε κανάλια αποστράγγισης	04/1998-07/1998	0,47- 2,2 µg/l	Neumann et al., 2003
	Γερμανία, Nette, υπόνομος αποβλήτων	04/1998-07/1998	0,2 µg/l	Neumann et al., 2003
	Γερμανία, ποταμός Parthe (Leipzig, Saxony)	10-2-2001	3.9 ng/l	Arndt Asperger et al, 2002
	Γερμανία, λίμνη Cospuden	21-2-2001	1,7 ng/l	Arndt Asperger et al, 2002
	UK, ποταμός Aire	1995	0,06-4,5µg/l	House et al, 1997
	UK, ποταμός Trent	1995	0,11-1,63 µg/l	House et al, 1997
	UK, ποταμός Don	1995	0.06-0.67 µg/l	House et al, 1997
	UK, ποταμός Ouse	1995	0.05-0.4 µg/l	House et al, 1997
	UK, ποταμός Derwent	1995	0.05-2.6 µg/l	House et al, 1997
	UK, ποταμός Wharfe	1995	0.12-0.18 µg/l	House et al, 1997
	UK, ποταμός Ure	1995	0.05-0.1 µg/l	House et al, 1997
	UK, ποταμός Nidd	1995	0.06-0.39 µg/l	House et al, 1997
	UK, ποταμός Swale (επάνω)	1995	0.05-0.12 µg/l	House et al, 1997
	UK, ποταμός Swale (κάτω)	1995	0.05-1.1 µg/l	House et al, 1997
	UK, ποταμός Calder	1995	0.16-8.7 µg/l	House et al, 1997
	Ελβετία, λίμνη Murten		95 & 98 ng/l	Gerecke et al, 2001
Oxyfluorfen	Μέση Ιταλία, υπόγεια νερά από την Cisterna di Latina, στην περιοχή Agro Pontino.	07/1998-12/1998	δ.α	Laganà et al, 2000
	Υπόγεια νερά από την Cisterna di Latina, στην περιοχή Agro Pontino (μέση Ιταλία)	07/1998-12/1998	δ.α	Laganà et al, 2000

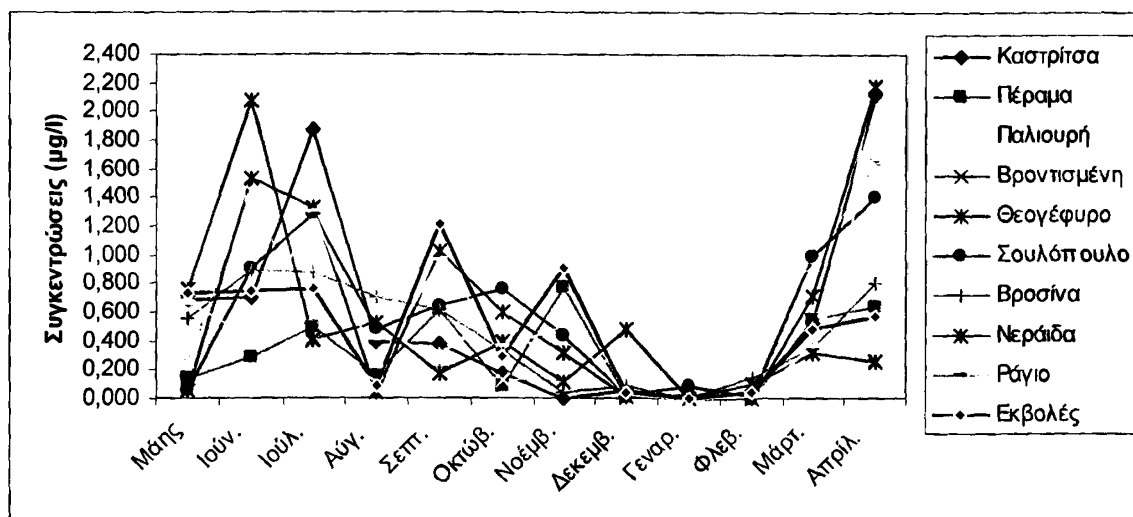
Πίνακας 7.4.23.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε υπόγεια και επιφανειακά νερά(συνέχεια)

Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονικό διάστημα	Διακύμανση	Αναφορές
Oxyfluorfen	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,0073 µg/L	Oahu NAWQA
Penconazole	Γαλλία, επιφανειακά νερά		44 ng/l	Roger Jeannot et al., 2000
			δ.α	Roger Jeannot et al., 2000
	Γαλλία, νησί της Μαρτινίκας	03/2000	κοντά στα 1 µg/l	Bocquené Gilles and Alain Franco, 2005
Propiconazole	Γερμανία, περιοχή Nette, στο Niederrheinische Bucht, σε υπόνομο από όμβρια νερά	04/1998-07/1998	0,4-0,9 µg/l	Neumann et al., 2003
	Γερμανία, Nette, σε κανάλια αποστράγγισης	04/1998-07/1998	0,6-5,5µg/l	Neumann et al., 2003
	Υπόγεια νερά	2000-2001	0,021 µg/L	Oahu NAWQA
Thiabendazole	Γαλλία, νησί της Μαρτινίκας	03/2000	κοντά στα 1 µg/l	Bocquené Gilles and Alain Franco, 2005
Azoxystrobin	Γερμανία, περιοχή Nette, στο Niederrheinische Bucht, σε υπόνομο από όμβρια νερά	04/1998-07/1998	0,2 µg/l	Neumann et al., 2003
	Γερμανία, Nette, σε κανάλια αποστράγγισης	04/1998-07/1998	0,6 -2,6 µg/l	Neumann et al., 2003
Pyrimethanil	Γαλλία, σε σημείο συλλογής νερού από αμπελώνες		22,0 µg/l	Verdisson et al., 2001

Επομένως, τα πιο συχνά ανιχνευμένα φυτοφάρμακα για τη λίμνη Παμβώτιδα, ήταν το Azoxystrobin με ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 58,3%. Ακολουθεί το Omethoate με 50%, το Carbofuran με 36,4%, το Oxamyl και το Thiabendazole με 29,2% και ακολουθούν οι άλλες ενώσεις όπως φαίνεται στους πίνακες 7.4.21.α&β. Στο ποταμό Καλαμά, τα πιο συχνά ανιχνευμένα φυτοφάρμακα ήταν το Thiabendazole με ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 62,5%. Οι υψηλές συγκεντρώσεις του καθώς και τα υψηλά επίπεδα ανίχνευσης, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, πιθανόν να οφείλονται στο μεγάλο αριθμό των κτηνοτροφικών μονάδων στην περιοχή του ποταμού. Στη συνέχεια ακολουθεί, το Omethoate με 51%, το Carbofuran με 47,8%, το Azoxystrobin με 40,6%, το Pyrimethanil με 34,8%, το Penconazole με 30,4%, το Ethofumesate με 27,2%, το 2,4-D με 24% και ακολουθούν οι υπόλοιπες ενώσεις όπως φαίνεται στους πίνακες 7.4.22.α&β.



Στο διάγραμμα 7.4.1. φαίνονται οι συνολικές συγκεντρώσεις όλων των προσδιοριζόμενων φυτοφαρμάκων σε όλους τους μήνες και σε κάθε σταθμό δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 7.4.1.: Συνολικές συγκεντρώσεις (µg/l) των φυτοφαρμάκων για όλους του μήνες και για κάθε σταθμό δειγματοληψίας.

Οι υψηλότερες τιμές φυτοφαρμάκων καταγράφονται την εαρινή – θερινή περίοδο, η οποία αντιστοιχεί στην περίοδο εφαρμογής τους. Η μείωση των βροχοπτώσεων το καλοκαίρι, έχει ως αποτέλεσμα μια αύξηση στις συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων αυτή τη χρονική περίοδο του έτους αλλά και εξαιτίας του γεγονότος ότι τα περισσότερα φυτοφάρμακα έχουν χρόνο ημίσειας ζωής στο έδαφος αρκετές εβδομάδες.

Επίσης αυξημένες τιμές παρουσιάζονται τον μήνα Σεπτέμβριο- Οκτώβριο κατά τη διάρκεια των πρώτων βροχοπτώσεων και μετά από την καλοκαιρινή περίοδο ξηρασίας και μειώνονται σταδιακά τον Νοέμβριο και Δεκέμβριο.

Οι εφαρμογές φυτοφαρμάκων κατά το χειμώνα είναι ελάχιστες, και αυτό απεικονίζει τις μικρές συγκεντρώσεις και τη χαμηλή συχνότητα ανίχνευσης κατά τη διάρκεια των χειμωνιάτικων μηνών αλλά και εξαιτίας των επιδράσεων της διάλυσης από τις υψηλές βροχοπτώσεις.

Η ρύπανση των φυτοφαρμάκων στο υδατικό περιβάλλον του ποταμού παρουσίασε χωρικές διακυμάνσεις και δεν φαίνεται να ακολουθεί ένα συγκεκριμένο πρότυπο ολοκλήρωσης από τις πηγές προς τις εκβολές όπως έχει παρατηρηθεί για άλλες λεκάνες ποταμών στην περιοχή της Ηπείρου. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων στους διάφορους σταθμούς δεν διαφοροποιούνται σημαντικά, ενισχύοντας την άποψη ότι νέες εστίες ρύπανσης υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων

συνεισφέρουν στη συνεχή παρουσία τους κατά μήκος του ποταμού, ανταγωνιζόμενες ενδεχομένως τα φαινόμενα αραίωσης από σταθμό σε σταθμό.

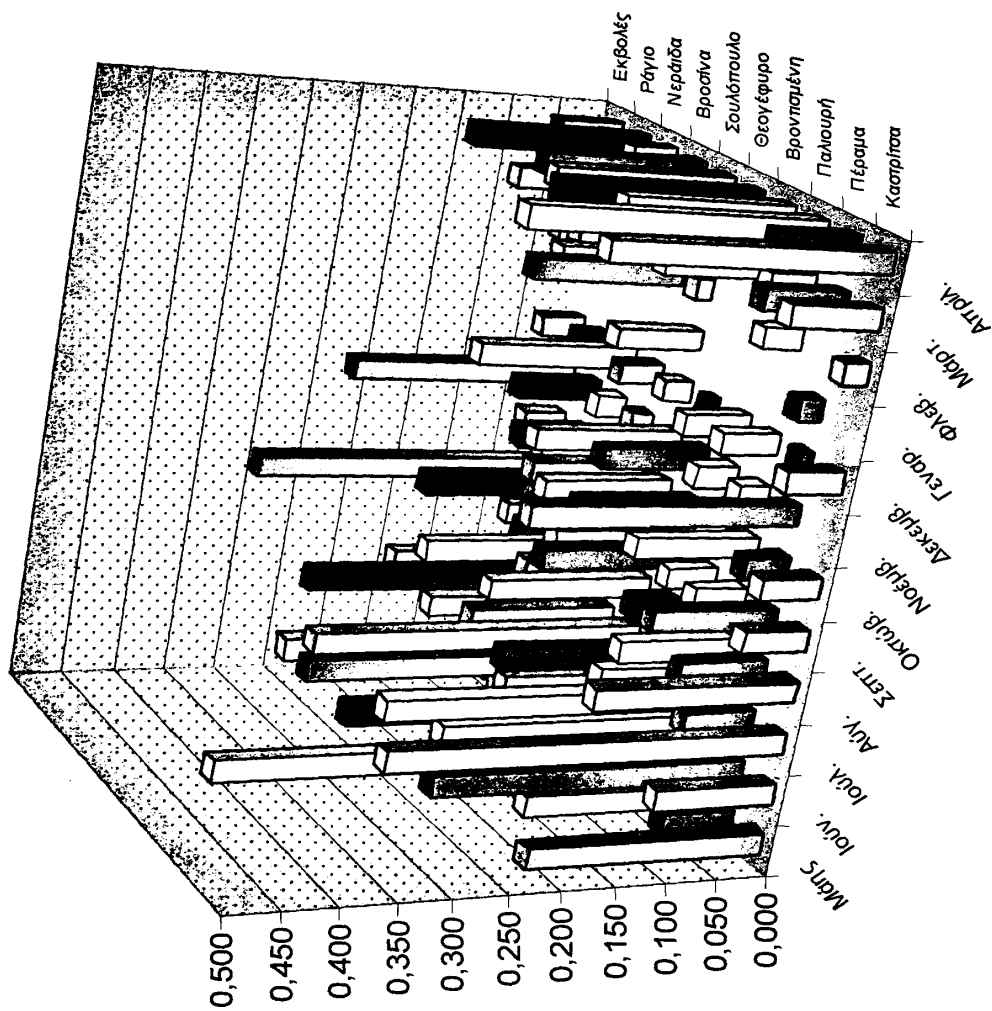
Όπως φαίνεται από το διάγραμμα 7.4.1., οι συνολικές συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων κυμάνθηκαν από (0,012 $\mu\text{g/l}$) τον Δεκέμβριο του 2006, στο Πέραμα και (2,120 $\mu\text{g/l}$) τον Απρίλιο του 2007, στην Καστρίτσα (όσον αφορά τη λίμνη Παμβώτιδα) και από (0,012 $\mu\text{g/l}$) τον Δεκέμβριο του 2006, στο Θεογέφυρο έως (2,286 $\mu\text{g/l}$) τον Ιούλιο του 2006, στην Παλιουρή (όσον αφορά τον ποταμό Καλαμά). Στην Καστρίτσα (όσον αφορά τη λίμνη Παμβώτιδα) ανιχνεύονται οι υψηλότερες συνολικά συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων και αυτό μπορεί να εξηγηθεί καθώς η λίμνη περιέχει υψηλό ποσοστό οργανικού φορτίου εξαιτίας της υπερχειλίσσης ή διαρροής του αποχετευτικού συστήματος της πόλης, της εισροής αστικών και γεωργοκτηνοτροφικών αποβλήτων και εξαιτίας της απουσίας αποχετευτικού συστήματος σε οικισμούς που βρίσκονται κοντά στις παραλίμνιες περιοχές. Όσο αφορά την μέγιστη συνολική συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων που παρατηρήθηκε στην Παλιουρή πιθανότατα να οφείλεται στην εκροή της τάφρου της Λαψίστας και του καναλιού Βελτισίστικου αμέσως πριν από το σημείο δειγματοληψίας στην Μονή Παλιουρή.

Στο σχήμα 7.4.1. φαίνονται οι συνολικές μέσες συγκεντρώσεις ($\mu\text{g/l}$) των φυτοφαρμάκων για κάθε σταθμό δειγματοληψίας τους και για όλους τους μήνες και στο σχήμα 7.4.2. φαίνεται ο μέσος όσος των συγκεντρώσεων για κάθε φυτοφάρμακο σε κάθε σταθμό δειγματοληψίας, όλους τους μήνες δειγματοληψίας. Στις περιπτώσεις των θετικών ανιχνεύσεων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, οι συγκεντρώσεις θεωρήθηκαν ίσες με το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης.

Όπως παρατηρείται, το 2,4-D εμφάνισε την υψηλότερη μέση τιμή για όλο το χρόνο ήταν (1,009 $\mu\text{g/l}$) στην Βροντισμένη και ελάχιστη μέση τιμή για όλο το χρόνο το Pyrimethanil (0,004 $\mu\text{g/l}$) στην Καστρίτσα.



Συγκεντρώσεις (μg/l)



Σχήμα 7.4.1.: Συνολικές μέσες συγκεντρώσεις (μg/l) των φυτοφαρμάκων για κάθε σταθμό δειγματοληψίας τους και για όλους τους μήνες.

7.5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ

Τα αναλυτικά αποτελέσματα παρουσιάζονται στους πίνακες (7.5.1.-7.5.16.) του παραρτήματος 2. Σημειώνεται, πως τα αποτελέσματα δεν διορθώθηκαν με το ποσοστό (%) των ανακτιήσεων.

Πίνακας 7.5.17.α: Θετικές ανιχνεύσεις, αριθμός δειγμάτων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, μέση τιμή συγκεντρώσεων, συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων, διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων και διάμεση τιμή συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων σε ιζήματα, για την λίμνη Παμβώτιδα (σταθμός: Καστρίτσα) στον GC-MS. Σύνολο δειγμάτων: 4.

Φυτοφάρμακο	Θετικές ανιχνεύσεις (%)	Αριθμός δειγμάτων <LOQ	Μέση τιμή συγκεντρώσεων (ng/g dw)	Συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων (ng/g dw)	Διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων (ng/g dw)	Διάμεση τιμή (ng/g dw)
Carbofuran	75	0	2,12	δ.α.-3,37	1,22-3,37	1,77
Trifluralin	25	0	0,95	δ.α.-0,95	0,95	0,95
Pyrimethanil	25	0	1,92	δ.α.-1,92	1,92	1,92
Ethofumesate	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Penconazole	25	0	2,10	δ.α.-2,10	2,10	2,10
Quinalphos	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Folpet	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Oxyfluorfen	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Fenthion sulfoxide	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Fenthion sulfone	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Propiconazole I	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Propiconazole II	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Phosalone	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.

κ.ο.π: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

δ.α.: δεν ανιχνεύθηκε

Πίνακας 7.5.17.β: Θετικές ανιχνεύσεις, αριθμός δειγμάτων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, μέση τιμή συγκεντρώσεων, συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων, διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων και διάμεση τιμή συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων σε ιζήματα, για την λίμνη Παμβώτιδα (σταθμός: Καστρίτσα) στην HPLC-UV/DAD. Σύνολο δειγμάτων: 4.

Φυτοφάρμακο	Θετικές ανιχνεύσεις (%)	Αριθμός δειγμάτων <LOQ	Μέση τιμή συγκεντρώσεων (ng/g dw)	Συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων (ng/g dw)	Διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων (ng/g dw)	Διάμεση τιμή (ng/g dw)
Bentazone	25	0	3,65	δ.α.-3,65	3,65	3,65
Omethoate	25	0	1,35	δ.α.-1,35	1,35	1,35
Oxamyl	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Methomyl	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Metamitron	25	0	2,93	δ.α.-2,93	2,93	2,93
Imidacloprid	25	1	0,045	δ.α.-κ.ο.π	κ.ο.π	0,045
Thiabendazole	50	0	1,470	δ.α.-2,27	0,67-2,27	1,47
Carbaryl	25	1	0,15	δ.α.-κ.ο.π	κ.ο.π	0,15
Isoproturon	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Azoxystrobin	25	0	2,64	δ.α.-2,64	2,64	2,64
2,4-D	25	0	1,69	δ.α.-1,69	1,69	1,69

κ.ο.π: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.5.18.α: Θετικές ανιχνεύσεις, αριθμός δειγμάτων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, μέση τιμή συγκεντρώσεων, συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων, διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων και διάμεση τιμή συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων, για όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας, σε ιζήματα στον ποταμό Καλαμά (σταθμούς: Παλιουρή, Βροντισμένη, Θεογέφυρο, Σουλόπουλο, Βροσίνα, Νεράιδα και Εκβολές) στον GC-MS. Σύνολο δειγμάτων: 28.

Φυτοφάρμακο	Θετικές ανιχνεύσεις (%)	Αριθμός δειγμάτων <LOQ	Μέση τιμή συγκεντρώσεων (ng/g dw)	Συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων (ng/g dw)	Διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων (ng/g dw)	Διάμεση τιμή (ng/g dw)
Carbofuran	21,4	2	2,20	δ.α.-4,95	1,74-4,95	1,752
Trifluralin	21,4	0	0,900	δ.α.-1,51	0,54-1,51	0,760
Pyrimethanil	17,9	0	2,194	δ.α.-3,44	1,41-3,44	1,940
Ethofumesate	10,7	0	1,067	δ.α.-1,52	0,58-1,52	1,10
Penconazole	3,6	0	1,80	δ.α.-1,80	1,80	1,80
Quinalphos	3,6	0	3,48	δ.α.-3,48	3,48	3,48
Folpet	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Oxyfluorfen	10,7	0	3,103	δ.α.-3,74	2,11-3,74	3,46
Fenthion sulfoxide	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Fenthion sulfone	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Propiconazole I	7,1	0	2,99	δ.α.-3,54	2,44-3,54	2,99
Propiconazole II	7,1	0	1,545	δ.α.-2,12	0,97-2,12	1,55
Phosalone	3,6	0	1,100	δ.α.-1,10	1,10	1,100

κ.ο.π: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

:- δεν ανιχνεύθηκε

Πίνακας 7.5.18.β: Θετικές ανιχνεύσεις, αριθμός δειγμάτων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, μέση τιμή συγκεντρώσεων, συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων, διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων και διάμεση τιμή συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων, για όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας, σε ιζήματα στον ποταμό Καλαμά (σταθμούς: Παλιουρή, Βροντισμένη, Θεογέφυρο, Σουλόπουλο, Βροσίνα, Νεράιδα και Εκβολές) στην HPLC-UV/DAD. Σύνολο δειγμάτων: 28.

Φυτοφάρμακο	Θετικές ανιχνεύσεις (%)	Αριθμός δειγμάτων <LOQ	Μέση τιμή συγκεντρώσεων (ng/g dw)	Συνολική διακύμανση ανιχνεύσεων (ng/g dw)	Διακύμανση θετικών ανιχνεύσεων (ng/g dw)	Διάμεση τιμή (ng/g dw)
Bentazone	3,6	0	3,77	δ.α.-3,77	3,77	3,77
Omethoate	7,1	1	1,33	δ.α.-2,47	2,47	1,314
Oxamyl	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Methomyl	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Metamitron	7,1	0	2,620	δ.α.-3,12	2,12-3,12	2,620
Imidacloprid	3,6	0	1,90	δ.α.-1,90	1,90	1,90
Thiabendazole	7,1	0	2,086	δ.α.-3,37	0,80-3,37	2,086
Carbaryl	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Isoproturon	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.
Azoxystrobin	7,1	0	1,58	δ.α.-2,32	0,83-2,32	1,58
2,4-D	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.	δ.α.

κ.ο.π: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

:- δεν ανιχνεύθηκε



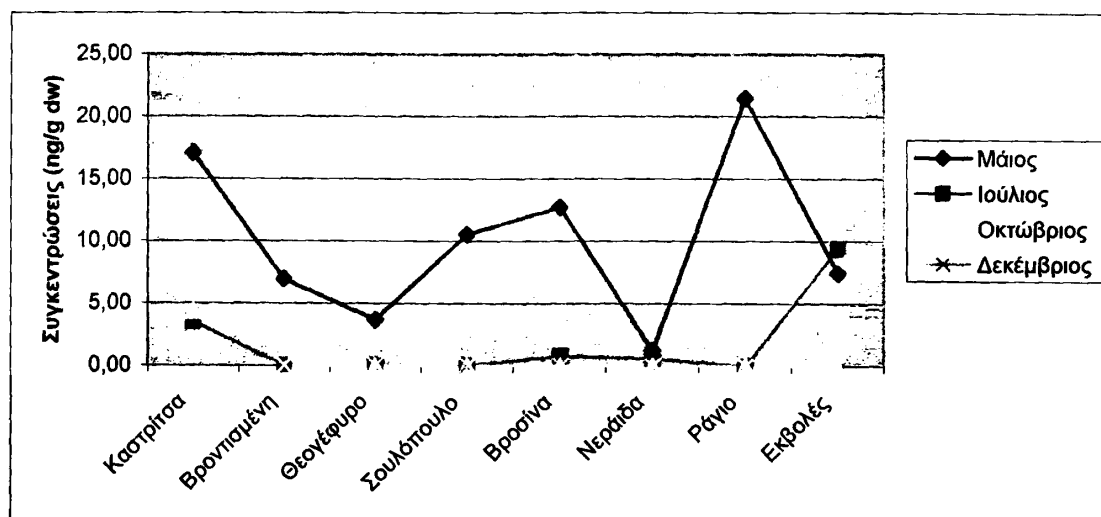
Από τους πίνακες 7.5.17.α.& β. παρατηρείται πως στα ιζήματα, όσον αφορά τη Λίμνη Παμβώτιδα και τον σταθμό Καστρίτσα, το πιο συχνό φυτοφάρμακο ήταν το Carbofuran με ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 75% και ακολουθεί το Thiabendazole με 50%. Ενώ τα Trifluralin, Pyrimethanil, Penconazole, Bentazone, Omethoate, Metamitron, Imidacloprid, Carbaryl, Azoxystrobin και 2,4-D ανιχνεύθηκαν σε ποσοστό 25%. Στα ιζήματα, τα φυτοφάρμακα που δεν ανιχνεύθηκαν στη λίμνη Παμβώτιδα ήταν τα Quinalphos, Folpet, Oxyfluorfen, Fenthion Sulfoxide και Fenthion Sulfone, Propiconazole, Phosalone, Oxamyl, Methomyl και Isoproturon.

Από τους πίνακες 7.5.18.α.& β. παρατηρείται πως στα ιζήματα, όσον αφορά τον ποταμό Καλαμά, τα πιο συχνά φυτοφάρμακα ήταν το Carbofuran και Trifluralin με ποσοστό θετικών ανιχνεύσεων 21,4% και ακολουθεί το Pyrimethanil με 17,9%. Στα ιζήματα, τα φυτοφάρμακα που δεν ανιχνεύθηκαν καθόλου στον ποταμό Καλαμά ήταν τα Folpet, Fenthion Sulfoxide, Fenthion Sulfone, Oxamyl, Methomyl, Carbaryl, Isoproturon και 2,4-D.

Στην λίμνη Παμβώτιδα (σταθμό Καστρίτσας) η μέγιστη συγκέντρωση φυτοφαρμάκου που ανιχνεύθηκε ήταν το Bentazone με (3,65 ng/g dw) τον Μάιο του 2006 και η ελάχιστη ήταν το Trifluralin με (0,95 ng/g dw) τον Ιούλιο του 2006.

Στον ποταμό Καλαμά, η μέγιστη συγκέντρωση ήταν του Carbofuran (4,95 ng/g dw) τον μήνα Μάιο του 2006, στο Φράγμα Ράγιο και η ελάχιστη ήταν το Trifluralin με (0,54 ng/g dw) τον Ιούλιο του 2006, στις Εκβολές.

Στο διάγραμμα 7.5.1. φαίνονται οι συνολικές συγκεντρώσεις όλων των προσδιοριζόμενων φυτοφαρμάκων σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας και σε όλους τους μήνες.



Διάγραμμα 7.5.1.: Συνολικές συγκεντρώσεις όλων των προσδιοριζόμενων φυτοφαρμάκων σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας και σε όλους τους μήνες.



Τα φυτοφάρμακα τα οποία ανιχνεύθηκαν είναι πιο συχνά κατά την εποχή χρήσης τους. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων κυμάνθηκαν από (1,77-17,07 ng/g dw) για τη λίμνη Παμβώτιδα και (0,58-21,45 ng/g dw) για τον ποταμό Καλαμά.

Η δυνατότητα που έχουν πολλές από τις ενώσεις να συσσωρεύονται στο ιζημα έχει ως αποτέλεσμα τη συνεισφορά στη ρύπανση των επιφανειακών νερών της λίμνης Παμβώτιδας και του ποταμού Καλαμά. Από την σύγκριση των πινάκων 7.4.21.α&β και 7.5.17.α&β (για την λίμνη Παμβώτιδα), προκύπτει πως ενώσεις συσσωρευμένες στα ιζήματα, και συγκεκριμένα τα Carbofuran, Trifluralin, Pyrimethanil, Penconazole, Omethoate, Metamitron, Imidacloprid, Thiabendazole, Carbaryl, Azoxystrobin και 2,4-D, συμβάλλουν στην ρύπανση του νερού της λίμνης.

Από την σύγκριση των πινάκων 7.4.22.α&β και 7.5.18.α&β (για τον Ποταμό Καλαμά), προκύπτει πως ενώσεις συσσωρευμένες στα ιζήματα, και συγκεκριμένα τα Carbofuran, Trifluralin, Pyrimethanil, Ethofumesate, Penconazole, Oxyfluorfen, Propiconazole, Phosalone, Bentazone, Omethoate, Metamitron, Imidacloprid, Thiabendazole, Azoxystrobin, συμβάλλουν στην ρύπανση του νερού του ποταμού Καλαμά.

Πληθώρα αναφορών στη βιβλιογραφία υπάρχει όσον αφορά ανιχνεύσεις σε ιζήματα για οργανοχλωριωμένες ενώσεις σε αντίθεση με τα μοντέρνα φυτοφάρμακα που οι αναφορές είναι μηδαμινές. Στον πίνακα 7.5.19. παρατίθενται επίπεδα συγκεντρώσεων των υπό ανάλυση φυτοφαρμάκων, σε ιζήματα και εδάφη, από την βιβλιογραφία.

Το Trifluralin, το οποίο ανιχνεύθηκε στην παρούσα έρευνα σε συγκεντρώσεις (0,54-1,51 ng/g dw) είναι σε συμφωνία με συγκεντρώσεις του Αμβρακικού κόλπου (Albanis et al, 1995) όπως και ιζημάτων από την Salton θάλασσα (Η.Π.Α.) (Sapozhnikova, 2004). Επίσης, το Folpet στην παρούσα έρευνα δεν ανιχνεύθηκε, το οποίο είναι σύμφωνο με έρευνα που έγινε σε ιζήματα της Ισπανίας (Bermudez-Couso et al, 2007).



Πίνακας 7.5.19.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα

Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονική περίοδος	Διακύμανση	Αναφορές
Trifluralin	Ελλάδα, ιζήματα από τον ποταμό Λούρο	1992	δ.α-2 µg/kg	Albanis et al, 1995
	Ελλάδα, ιζήματα από τον ποταμό Αραχθό	1992	δ.α-3 µg/kg	Albanis et al, 1995
	Ελλάδα, ιζήματα από τον Αμβρακικό Κόλπο	1992	δ.α-1.1 µg/kg	Albanis et al, 1995
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια σε περιοχή με βαμβάκι του Emerald		<0,5 ng/g dw	Muller et al, 2000
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια σε περιοχή με βαμβάκι St.George		(0,13-0,43) 0,24 ng/g dw	Muller et al, 2000
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια σε περιοχή με βαμβάκι το Dawson		<0,5 ng/g dw	Muller et al, 2000
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια σε περιοχή με ζαχαρότευτλο το MDIA		<0,5 ng/g dw	Muller et al, 2000
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια σε περιοχή με ζαχαρότευτλο το BRIA		0,5 ng/g dw	Muller et al, 2000
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια σε περιοχή με ζαχαρότευτλο το Gallide		<0,5 ng/g dw	Muller et al, 2000
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια σε περιοχή με ζαχαρότευτλο το Bundaberg		<0,5 ng/g dw	Muller et al, 2000
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια στο Lockyer		<0,5 ng/g dw	Muller et al, 2000
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια στο Warnill		<0,5 ng/g dw	Muller et al, 2000
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια στην περιοχή Lower Mary		<0,5 ng/g dw	Muller et al, 2000
	Αυστραλία, ιζήματα από κανάλια και όμβρια στο Eton		<0,5 ng/g dw	Muller et al, 2000
Trifluralin	Η.Π.Α., ιζήματα από τη Salton θάλασσα	05/2000	<0.16, 3.2 και 4 ng/g dw	Sapozhnikova, 2004
		05/2001	2.6 , 3.2, 1.2, 5.5 και 1.8 ng/g dw	Sapozhnikova, 2004



Πίνακας 7.5.19.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (συνέχεια)

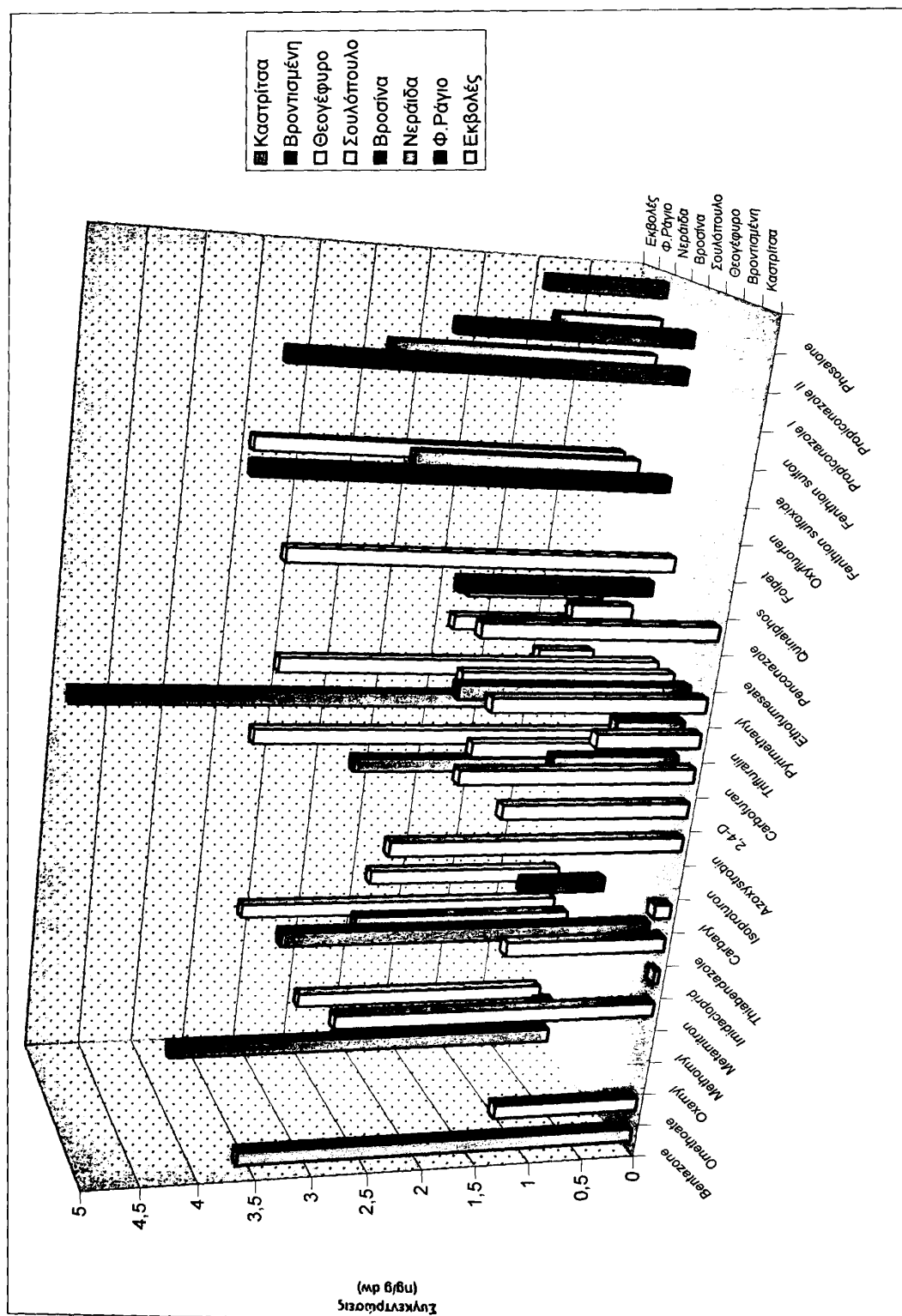
Φυτοφάρμακα	Χώρα	Χρονική περίοδος	Διακύμανση	Αναφορές
Trifluralin	Βορειοδυτικά του Πεκίνου, σε ιζήματα από την δεξαμενή Guanting		120–1010 pg/g dw	Nandong Xue et al, 2005
Carbofuran	Η.Π.Α., ιζήματα στο νησί Laysan	1997-1998	1-1639 µg/g	Campbell et al, 2004
		2002	0,40-33,42 µg/g	Campbell et al, 2004
2,4-D εστέρα	Ισπανία, σε δύο δείγματα εδάφους από το 'La Higuera' (Toledo)		17–21 µg kg ⁻¹	Santos-Delgado et al, 2000
2,4-D	Β.Α. Βραζιλίας, σε ιζήματα από καλλιέργεια ευκάλυπτου από το Urbano Santos, Maranha.		δ.α-2,9mg/kg την 3 ^η ημέρα από την εφαρμογή	Amarante et al, 2003
	Καναδά, σε έδαφος		(36 ± 2 mg/kg) dw, μέχρι τη 2 ^η μέρα σε κρύο έδαφος και μέχρι την 4 ^η μέρα σε θερμό έδαφος	Becaert et al, 2006
Propiconazole	Δανία, σε ιζήματα από πεδινά ρυάκια		130 ng/g	Kronvang et al, 2003
Isoproturon	Ιταλία, ιζήματα		κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου	Carafa et al, 2007
	Δανία, σε ιζήματα από πεδινά ρυάκια		110 ng/g	Kronvang et al, 2003
Carbaryl	Ημίγρονη Ινδία, σε έδαφος με καλλιέργεια αραχίδας (<i>Arachis hypogaea</i> L.) στην ημίγρονη Ινδία		17,21 µg/g στο έδαφος την ημέρα της εφαρμογής και 0,022 µg/g την 120 ^η ημέρα	Menon et al, 2003
Quinalphos	Ινδία, έδαφος	1998 και 1999	Αρχικές συγκεντρώσεις (22.2 ± 4.52 ng/g dw) και από (23.04 ± 5.11 ng/g dw)	Sushma Pandey et Singh, 2006
Omethoate	Κίνα, σε έδαφος που συλλέχθηκε από την επαρχία Yongan		(δ.α), (0,153±0,009), (0,045±0,003) µg/g	Zhu et al., 2005
Ethofumesate	Φινλανδία, σε έδαφος του Toholampi		<10 µg kg ⁻²	K. Siimes et al, 2006
Penconazole	Ισπανία, ιζήματα		400 mg/kg	Bermudez-Couso et al, 2007
Folpet	Ισπανία, ιζήματα		δ.α (όρια ανίχνευσης χαμηλότερα από 2 mg/kg)	Bermudez-Couso et al, 2007
Metamitron	Ιταλία, ιζήματα		κ.ο.α μεθόδου	Carafa et al, 2007



Στο σχήμα 7.5.1. φαίνεται ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων για κάθε φυτοφάρμακο σε κάθε σταθμό δειγματοληψίας, όλους τους μήνες δειγματοληψίας. Στις περιπτώσεις των θετικών ανιχνεύσεων κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης, οι συγκεντρώσεις θεωρήθηκαν ίσες με το μισό του ορίου ποσοτικοποίησης.

Η μέγιστη μέση τιμή ήταν για τη λίμνη Παμβώτιδα ήταν (3,65 ng/g dw) του Bentazone και η ελάχιστη μέση τιμή (0,045 ng/g dw) του Imidacloprid ενώ για τον ποταμό Καλαμά ήταν (4,948 ng/g dw) του Carbofuran στο Φ.Ράγιο και (0,158 ng/g dw) του Omethoate στο Φ.Ράγιο, αντίστοιχα.





Σχήμα 7.5.1.: Μέσος όρος συγκεντρώσεων για κάθε φυτοφάρμακο, σε κάθε σταθμό δειγματοληψίας και για όλους τους μήνες δειγματοληψίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

8.1. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΜΕΤΡΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του συστηματικού ελέγχου υπολειμμάτων επιλεγμένων φυτοφαρμάκων σε νερά και ιζήματα, για την περίοδο ενός έτους (Μάιος 2006 - Απρίλιος 2007) στην λίμνη Παμβώτιδα και στον ποταμό Καλαμά (Ηπειρος). Για την ανάλυση, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της SPE σε συνδυασμό με Αέρια Χρωματογραφία (GC-MS) και Υγρή Χρωματογραφία (HPLC-UV/DAD) για τα νερά και η τεχνική USE σε συνδυασμό με Αέρια Χρωματογραφία (GC-MS) και Υγρή Χρωματογραφία (HPLC-UV/DAD) για τα ιζήματα.

Οι βασικοί στόχοι της εργασίας ήταν: 1) να επισημανθεί η ικανότητα εφαρμογής της προτεινόμενης τεχνικής για γρήγορο, ακριβή και πολύ-υπολειμματικό προσδιορισμό φυτοφαρμάκων σε φυσικά νερά, 2) να ελεγχθεί και να καταγραφεί η παρουσία των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων στη λίμνη Παμβώτιδα και στη λεκάνη του Ποταμού Καλαμά, 3) να εκτιμηθεί η ποιότητα του νερού, όσον αφορά τα επίπεδα συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε επιλεγμένες θέσεις κατά μήκος της ροής του ποταμού και να επισημανθεί ο κίνδυνος της παρουσίας τους στην διαβίωση των οργανισμών του υδάτινου συστήματος και στην ανθρώπινη υγεία.

Οι επιλεγμένες ενώσεις ανήκαν σε διαφορετικές χημικές κατηγορίες. Τα φυτοφάρμακα που επιλέχτηκαν ήταν 20 κύριες ενώσεις: Azoxystrobin, Bentazone, Carbaryl, Carbofuran, 2,4-D, Ethofumesate, Folpet, Imidacloprid, Isoproturon, Metamitron, Methomyl, Oxamyl, Oxyfluorfen, Penconazole, Phosalone, Propiconazole, Pyrimethanil, Quinalphos, Thiabendazole, Trifluralin και 3 μεταβολίτες, το Fenthion sulfone, Fenthion sulfoxide και το Omethoate.

Βέλτιστη κρίνεται η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε, για τον προσδιορισμό των επιλεχθέντων ενώσεων σε επιφανειακά νερά και ιζήματα της λίμνης Παμβώτιδας και του ποταμού Καλαμά.

Οι συνολικές συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων όσον αφορά τα νερά, κυμάνθηκαν από (0,012 -2,120 $\mu\text{g/l}$) στη λίμνη Παμβώτιδα ενώ στον ποταμό Καλαμά από (0,012-2,286 $\mu\text{g/l}$). Όσον αφορά τα ιζήματα, οι συνολικές συγκεντρώσεις των



φυτοφαρμάκων κυμάνθηκαν από (1,77-17,07 ng/g dw) για τη λίμνη Παμβώτιδα και (0,58-21,45 ng/g dw) για τον ποταμό Καλαμά.

Τα πιο συχνά φυτοφάρμακα στα επιφανειακά νερά για τη λίμνη Παμβώτιδα ήταν τα Azoxystrobin (58,3%), Omethoate (50%), Carbofuran (36,4%), Oxamyl και Thiabendazole (29,2%) και για τον ποταμό Καλαμά ήταν τα Thiabendazole (62,5%), Omethoate (51%), Carbofuran (47,8%), Azoxystrobin (40,6%), Pyrimethanil (34,8%), Penconazole (30,4%), Ethofumesate (27,2%) και το 2,4-D με (24%).

Τα πιο συχνά φυτοφάρμακα στα ιζήματα για τη λίμνη Παμβώτιδα ήταν τα Carbofuran (75%) και Thiabendazole (50%) και για τον ποταμό Καλαμά ήταν τα Carbofuran και Trifluralin (21,43%) και Pyrimethanil (17,9%).

Το σύνολο των ανιχνεύσιμων φυτοφαρμάκων στις περισσότερες περιπτώσεις ξεπέρασε τα επιτρεπτά όρια τα οποία ορίζονται για το πόσιμο νερό από την Ευρωπαϊκή ένωση (0.50 μg/l). Οι υψηλότερες τιμές καταγράφηκαν την εαρινή-θερινή περίοδο, η οποία αντιστοιχεί στην περίοδο εφαρμογής τους.

Η ρύπανση των φυτοφαρμάκων στο υδατικό περιβάλλον παρουσίασε χωρικές διακυμάνσεις και δεν φαίνεται να ακολουθεί ένα συγκεκριμένο πρότυπο ολοκλήρωσης από τις πηγές προς τις εκβολές, όπως έχει παρατηρηθεί για άλλες λεκάνες ποταμών στην περιοχή της Ηπείρου.

Ο αντίκτυπος που έχουν τα φυτοφάρμακα, στο περιβάλλον και τη δημόσια υγεία είναι αναγνωρισμένος, γι' αυτό και προτείνονται τα ακόλουθα μέτρα:

- Σταδιακή μείωση των φυτοφαρμάκων, με τελικό στόχο την ολοκληρωτική απαγόρευση των φυτοφαρμάκων που έχουν μεγάλη τοξικότητα και αντοχή στο περιβάλλον.
- Μείωση της δόσης, βελτιωμένος σχεδιασμός της εφαρμογής των φυτοφαρμάκων σε σχέση με τις συγκομιδές και μείωση του προληπτικού ψεκασμού.
- Δοκιμή και έγκριση των ψεκαστικών συσκευών.
- Αναθεωρημένα κριτήρια εγγραφής φυτοφαρμάκων και επαναξιολόγηση των ενεργών συστατικών των φυτοφαρμάκων.
- Τήρηση αρχείων εφαρμογής φυτοφαρμάκων.
- Απαγόρευση της χρήσης των φυτοφαρμάκων σε 10μ. από τις λίμνες, τις κοίτες, τους υγρότοπους.
- Σωστή αποθήκευση και χειρισμός των φυτοφαρμάκων.
- Ύπαρξη και τήρηση νομοθεσίας.



- Χρησιμοποίηση φυτοφαρμάκων που είναι περισσότερο φιλικά προς το περιβάλλον και λιγότερο επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία.
- Ενημέρωση και εκπαίδευση των καλλιεργητών για τη ορθολογικότερη διαχείριση φυτοφαρμάκων και για τις επιπτώσεις στο περιβάλλον, την υγεία και την ποιότητα της παραγωγής. Ορισμένοι ειδικοί υποστηρίζουν πως οι αγρότες είναι υπεύθυνοι για τη ρύπανση των υπόγειων νερών από γεωργικά φάρμακα καθώς είναι γνωστό πως αυτοί χρησιμοποιούν μεγαλύτερες δόσεις από τις συνιστώμενες, πιστεύοντας ότι έτσι θα έχουν το καλύτερο δυνατό αποτέλεσμα.
- Κατάρτιση και χορήγηση άδειας στα άτομα που εφαρμόζουν τα φυτοφάρμακα.
- Νομοθετική ρύθμιση για την υποχρεωτική παρουσία ειδικών (γεωπόνων, χημικών, υγιεινολόγων, τοξικολόγων) σε κάθε στάδιο της παραγωγικής διαδικασίας.
- Περιορισμοί στον εναέριο ψεκασμό.
- Περιβαλλοντικός φόρος στα φυτοφάρμακα. Τα έσοδα θα μπορούσαν να διατεθούν στην έρευνα, στον επανέλεγχο των δραστικών ουσιών και στη δημιουργία συμβουλευτικού φορέα για τα φυτοφάρμακα. Επίσης, θα μπορούσαν να δοθούν στους καλλιεργητές, επιδοτήσεις για την αλλαγή από τη συμβατική στην «οικολογική» γεωργία καθώς και αποζημιώσεις για το κόστος επένδυσης με στόχο τη μείωση της κατανάλωσης φυτοφαρμάκων.
- Ανάπτυξη εναλλακτικών μεθόδων φυτοπροστασίας (χρήση περισσότερο ανθεκτικών ποικιλιών, βιολογική καταπολέμηση, στείρωση εντόμων κ.α.). Οι εναλλακτικές αυτές μέθοδοι είναι φιλικές προς το περιβάλλον, προσαρμοσμένες στους ρυθμούς ανανέωσης της φύσης, επιτυγχάνουν τη βέλτιστη αξιοποίηση βιοτικών και αβιοτικών παραγόντων των αγροοικοσυστημάτων μακροπρόθεσμα, υιοθετώντας τεχνικές συνεργασίας με τη φύση και όχι επιβολής πάνω σ' αυτήν. Όμως, σε ορισμένες μόνο περιπτώσεις έχουν αποτελεσματική προστασία, ενώ εξαιτίας του υψηλού κόστους εφαρμογής τους χρησιμοποιούνται σε περιορισμένο αριθμό.
- Η σύγχρονη αντίληψη για την προστασία της γεωργικής παραγωγής, είναι «η εφαρμογή της συνδυασμένης ή ολοκληρωμένης αντιμετώπισης των παρασίτων» (χημικών, βιολογικών, καλλιεργητικών, μηχανικών, γενετικών ακόμα και νομικών μέτρων) που μπορούν να επιτύχουν την αντιμετώπιση των επιβλαβών



παρασίτων με τις λιγότερο βλαβερές συνέπειες για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον.

Απαιτείται επίσης:

- Ανάπτυξη ενός εθνικού δικτύου εργαστηρίων για τον έλεγχο των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων και συνεργασία όλων των υπηρεσιών που σχετίζονται με τη χρήση φυτοφαρμάκων.
- Στελέχωση των Κρατικών Υπηρεσιών που είναι αρμόδιες για θέματα φυτοπροστασίας με ειδικευμένους επιστήμονες όπως επίσης και εκπαίδευση του ήδη υπάρχοντος προσωπικού.
- Επανεκτίμηση και επανέλεγχος των φυτοφαρμάκων που κυκλοφορούν σύμφωνα με νέα περιβαλλοντικά κριτήρια. Το κράτος, πρέπει να ελέγχει τις εγκρίσεις και την αγορά των παρασιτοκτόνων με γνώμονα το γενικότερο συμφέρον, όπως και οι οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Συγκεκριμένα, εξαιτίας, της γεωργικής και κτηνοτροφικής δραστηριότητας στην περιοχή μελέτης επιβάλλεται η εφαρμογή του «Κώδικα Ορθής Γεωργικής Πρακτικής» προκειμένου να περιοριστεί η ρύπανση από αυτού του είδους τις δραστηριότητες.

Επίσης, προτείνεται ο συστηματικός έλεγχος του υδάτινου συστήματος της λίμνης Παμβώτιδας και του ποταμού Καλαμά εξαιτίας της μεγάλης περιβαλλοντικής σημασίας που έχει η λεκάνη του ποταμού Καλαμά για την περιοχή της Ηπείρου και η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου με στόχο την προσομοίωση του ρυθμού έκπλυσης των φυτοφαρμάκων από τις γεωργικές εκτάσεις, σε συνδυασμό με σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζουν άμεσα την απορροή τους (χαρακτηριστικά εδάφους, φυσικοχημικές ιδιότητες, βροχοπτώσεις κλπ.) θα αποτελούσε βασικό εργαλείο για τη συλλογή πληροφοριών σχετικά με τη χρήση, το χρόνο εφαρμογής και το ρυθμό απώλειας των φυτοφαρμάκων από τις καλλιεργήσιμες εκτάσεις.

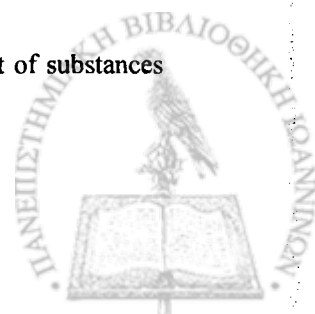


ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

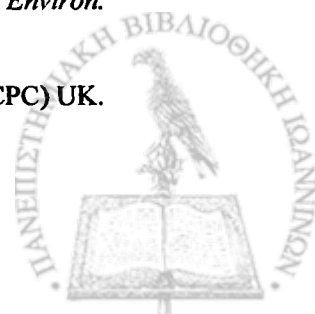
1. Advisory Committee on Pesticides (1997), «Annual Report».
2. Aguilar C., I. Ferrer, F. Borrull, R.M. Marce, D. Barcelo (1999), «Monitoring of pesticides in river water based on samples previously stored in polymeric cartridges followed by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography-diode array detection and confirmation by atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry», *Analytica Chimica Acta*, 386, 237:248.
3. Ahmed Farid E. (2001), «Analyses of pesticides and their metabolites in foods and drinks», *Trends in analytical chemistry*, 20 (11), 649:661.
4. Akerblom M. (1985), «Simple precolumn sample enrichment in high performance liquid chromatography for determination of phenoxy acid herbicides in water samples from exposure studies», *Journal Chromatography A*, 319, 427:431.
5. Albanis T. A., D. G. Hela, T. M. Sakellarides and I. K. Konstantinou (1998), «Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography», *Journal of Chromatography A*, 823, 59:71.
6. Albanis T.A. (1991), «Run-off losses of herbicides EPTC, molinate, simazin, diuron, propanil and metolachlor in Thermaikos Gulf, N. Greece», *Chemosphere*, 22, 645:653.
7. Albanis T.A. (1992), «Herbicide losses in run-off from the agricultural area of Thessaloniki in Thermaikos Gulf», *The Science of the Total Environment*, 114, 59:71.
8. Albanis T.A. and D.G.Hela (1995), «Multiresidue analysis of pesticides in various Environmental water simulated samples using solid phase extraction disks followed by gas chromatography techniques with FTD and MSD», *Journal of Chromatography A*, 707, 283:292.
9. Albanis T.A., Pomonis P.J., Sdoukos A.T. (1986), «Organophosphorus and carbamates pesticide residues in aquatic systems of Ioannina basin and Kalamas river (Greece)», *Chemosphere*, 15(8), 1023-1034.
10. Albanis T.A., Danis T.G., Hela D.G. (1995a), «Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers», *The Science of the Total Environment*, 171, 85:93.
11. Albanis T.A., Danis T.G., Voutsas D., Kouimtzis T. (1995b), «Evaluation of chemical parameters in Aliakmon river Northern Greece. Part III. Pesticides.» *Journal of Environmental Science and Health A*, 30, 1945:1956.
12. Albanis T.A., Hela D.G. (1998), «Pesticide concentration in Louros river and their fluxes into marine environment», *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 70, 105:120.
13. Albanis T.A., Hela D.G., Lambropoulou D.A., Sakkas V.A. (2004), «Gas chromatographic mass spectrometric methodology using solid phase microextraction for the multiresidue determination of pesticides in surface waters (N.W. Greece)», *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 84, 1079:1092.



14. Angelidis M.O., Albanis T.A. (1996), «Pesticide residues and heavy metals in the Evros river delta, N.E. Greece», *Toxicological Environmental Chemistry*, 53, 33:44.
15. Asperger Arndt, Jurgen Efer, Therese Koal, Werner Engewald (2002), «Trace determination of priority pesticides in water by means of high-speed on-line solid-phase extraction–liquid chromatography– tandem mass spectrometry using turbulent-flow chromatography columns for enrichment and a short monolithic column for fast liquid chromatographic separation», *Journal of Chromatography A*, 960, 109:119.
16. Augustijn-Beckers, P.W.M., Hornsby, A.G., Wauchope, R.D.(1994), «The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making. Part II. Additional compounds». *Rev. Environ. Contam.Toxicol.*, 137, 1:82.
17. Barcelo D. and Hennion C. (1997), «Sampling of polar pesticides from water matrices», *Analytica Chimica Acta*, 338, 3:18.
18. Barcelo D. (1991), «Occurrence, handling and chromatographic determination of pesticides in the aquatic environment», *Analyst* (London), 116, 681:689.
19. Barcelo D., Durand G., Bounvot V. and Nielen M. (1993), «Use of extraction disks for the trace enrichment of various pesticides from river water and simulated seawater samples followed by liquid chromatography rapid scanning UV-visible and thermospray MSD», *Environ. Sci.Technol.*, 27, 271:277.
20. Baron, Ronald L. (1991), «Carbamate Insecticides. in Handbook of Pesticide Toxicology», Classes of Pesticides. Wayland J. Hayyes, Jr. and Edward R. Lawes, Jr. editors. *Academic Press*, Inc. NY,3, 3:6.
21. Becaert Valerie, Rejean Samson, Louise Deschenes, «Effect of 2,4-D contamination on soil functional stability evaluated using the relative soil stability index (RSSI)».
22. Belmonte Vega A., A.Garrido Frenich, J.L.Martinez Vidal (2005), «Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry», *Analytica Chimica Acta*, 538, 117:127.
23. Bergamaschi B.A., Baston D.S., Crepeau K.L., Kuivila K.V.(1999), «Determination of pesticides associated with suspended sediments in the San Joaquin River, California, USA, using gas Chromatography –ion trap mass spectrometry», *Toxicological and Environmental Chemistry*, 69, 305: 319.
24. Berijani Sana, Yaghoub Assadi, Mansoor Anbia, Mohammad-Reza Milani Hosseini, Elham Aghaee (2006), «Dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography–flame photometric detection. Very simple, rapid and sensitive method for the determination of organophosphorus pesticides in water», *Journal of Chromatography A*, 1123, 1:9.
25. Bermudez-Couso, M. Arias-Estevez, J.C. Novoa-Munoz, E. Lopez-Periago, Soto-Gonzalez, J. Simal-Gandara (2007), «Seasonal distributions of fungicides in soils and sediments of a small river basin partially devoted to vineyards», *Water Research*, 41, 4515:4525.
26. BKH Consulting Engineers (2000), «Towards the establishment of a priority list of substances for further evaluation of their role in endocrine disruption».



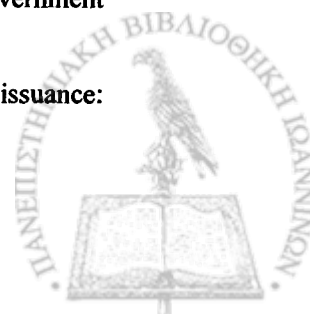
27. Bocquené Gilles, Alain Franco (2005), «Pesticide contamination of the coastline of Martinique», *Marine Pollution Bulletin*, 51, 612:619.
28. Boer J. (1988), Chlorobiphenyls in bound and non-bound lipids of fishes: comparison of extraction methods, *Chemosphere*, 17, 1803.
29. Boer J. and Law R.J. (2003), «Review. Developments in the use of chromatographic techniques in marine laboratories for the determination of halogenated contaminants and polycyclic aromatic hydrocarbons», *Journal of Chromatography A*, 1000, 223:251.
30. Brannon J.M., Karn R. (1990), «Cleanup of sediment extracts prior to PCB analysis», *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 44, 542:548.
31. Brucher, J. (1999), «The influence of sorption on transport of organic compounds in soil». PhD Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Sweden.
32. Brusseau, M.L., Rao, P.S.C. (1989), «Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media», *Crit. Rev. Environ. Control.*, 19, 33:99.
33. Camel V. (2001), «Recent extraction techniques for solid matrices-supercritical fluid extraction, pressurized fluid extraction and microwave-assisted extraction: their potential and pitfalls», *Analyst*, 126, 1182:1193.
34. Campbell Sonia, Michael D. David, Lee Ann Woodward, Qing X. Li (2004), «Persistence of carbofuran in marine sand and water», *Chemosphere* 54, 1155:1161.
35. Carabias Martinez Rita, Encarna Rodriguez Gonzalo, M Esther Fernandez Lacspada, Francisco Javier Sanchez San Roman (2000), «Evaluation of surface and ground water pollution due to herbicides in agricultural areas of Zamora and Salamanca (Spain)», *Journal of Chromatography A*, 869, 471:480.
36. Carabias-Martínez R., C. García-Hermida, E. Rodríguez-Gonzalo, F.E. Soriano-Bravo, J. Hernández-Méndez (2003), «Determination of herbicides, including thermally labile phenylureas, by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, 1002, 1:12.
37. Carabias-Martínez Rita, Encarnacion Rodriguez-Gonzalo, M. Esther Fernandez-Laespada, Lorenzo Calvo-Seronero, Francisco Javier Sanchez-San Roman (2003), «Evolution over time of the agricultural pollution of waters in an area of Salamanca and Zamora (Spain)», *Water Research*, 37, 928:938.
38. Carafa R., J. Wollgast, E. Canuti, J. Ligthart, S. Dueri, G. Hanke, S.J. Eisenreich, P. Viaroli, J.M. Zaldivar (2007), «Seasonal variations of selected herbicides and related metabolites in water, sediment, seaweed and clams in the Sacca di Goro coastal lagoon (Northern Adriatic)», *Chemosphere*, 69, 1625:1637.
39. Carson M.C. (2000), «Ion -pair solid phase extraction», *Journal of Chromatography A*, 885, 343:350.
40. Carter C.W. and I.H. Suffet (1982), «Binding of DDT to Dissolved Humic Materials», *Environ. Sci. Technol.*, 16, 735:740.
41. CDS Tomlin (ed) (2000), «The Pesticide Manual», British Crop Protection Council (BCPC) UK.



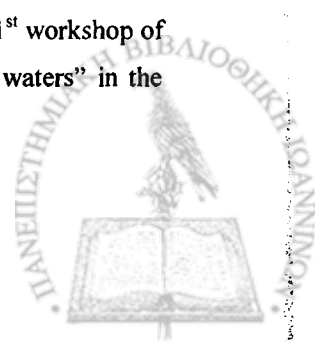
42. Cerejeira M.J., P. Viana, S. Batista, T. Pereira, E. Silva, M.J. Valerio, A. Silva, M. Ferreira, A.M. Silva-Fernandes (2003), «Pesticides in Portuguese surface and ground waters», *Water Research*, 37,1055:1063.
43. Chambers NJ. and Levi P. (1992), «Organophosphates Chemistry, Fate and Effects», *Academic Press*, Inc.New York.
44. Chemicals analyzed and detected by Oahu NAWQA ground-water sampling (2000-01).
45. Chiou C.T., Malcolm T.I. and Kile D.E. (1986), «Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids», *Environ.Sci.Technol.*, 20, 502:508.
46. Chiron S., Alba A.F. & Barceló D. (1993), «Comparison of on-line solid phase disk extraction to liquid-liquid extraction for monitoring selected pesticides in environmental waters», *Environ.Sci.Technol.*, 27, 2352-2359.
47. Chiron S., Dupas S., Scribe P., and Barcelo D. (1994), «Application of on-line solid phase extraction followed by liquid chromatography-thermospray mass spectrometry to the determination of pesticides in environmental waters», *Journal .of Chromatography A*, 665, 195:305.
48. Claver Ana, Peña Ormad, Luis Rodríguez, José Luis Ovelleiro (2006), «Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain)», *Chemosphere*, 64, 1437:1443.
49. Commission of the European Communities (1991), «Pesticides in Ground and Drinking Water», *Water Pollution Research*, Report 27.
50. Comoretto L. and S. Chiron (2005), «Comparing pharmaceutical and pesticide loads into a small Mediterranean river» , *Science of The Total Environment*, 349, 201:210.
51. Comoretto Laetitia, Bruno Arfib, Serge Chiron (2007), «Pesticides in the Rhône river delta (France): Basic data for a field-based exposure assessment», *Science of the Total Environment* XX , xxx-xxx
52. Crathorne B, James CP, Stratford JA. (1987), «HPLC method for the analysis of chlortoluron, isoproturon, and linuron in water», Medmenham, *Water Research Centre* (Water Research Centre Report PRU 1498-M UK).
53. D' Archivio Angelo Antonio, Maria Fanelli, Pietro Mazzeo, Fabrizio Ruggieri (2007), «Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography», *Talanta*, 71, 25:30.
54. Dabrowski L., Giergielewicz-Mozajska H., Biziuk M., Gaca J., Namiesnik J. (2002), «Some aspects of the analysis of environmental pollutants in sediments using pressurized liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry», *Journal of Chromatography*, 957, 59:67.
55. Dachs J., Fernandez I., Bayona J.M. (1997), «Combined experimental desing and information theory for the optimization of supercritical fluic extraction of organic priority pollutants from sediment», *Analytica Chimica Acta*, 351, 377:185.
56. Dalal-Clayton Barry (2002), Microsoft ® Encarta® Encyclopedia.



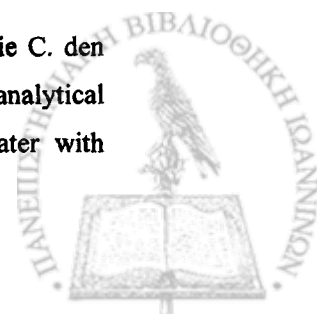
57. Dean J.R., Wade G. and Barnabas I., J. (1996), «Determination of triazine herbicides in environmental samples», *Journal of Chromatography A*, 733, 295:335.
58. Department of the Environment (1989), «Pesticides in water supplies», London, (DoE Reference: WS/45/1/1)
59. Dimou A.D., G.P.Mantis, V.A.Sakkas and T.A.Albanis (2002), «Photodegradation study of four selected pesticides in three different types of soil», *2nd European Conference on pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment*, Corfu, Greece.
60. Directive 76/464/EEC of May 4, (1976) on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community, OJ L129, 18-5-1976.
61. Directive 88/347/EEC of June 16, (1988) amending the limit values and quality objectives for discharges of certain dangerous substances included in list I of Annex to Directive 74/464/EEC, OJ L158, 25-6-1988.
62. Directives 78/659/EEC on the quality of freshwaters to support fish life, OJ L222.
63. Discussion paper (from D K, A, F and N) for the meeting on Classification Criteria for the Terrestrial Environment in Ispra 27-28 September 2000.
64. Donard F.X.O., B.Larele, F.Martin, R.Lobinski (1995), «Microwave assisted leaching of organotin compounds from sediments for speciation analysis», *Anal.Chem*, 67, 4250:4261.
65. Dorigo Ursula, Xavier Bourrain, Annette Berard, Christophe Leboulanger (2004), «Seasonal changes in the sensitivity of river microalgae to atrazine and isoproturon along a contamination gradient», *The Science of the Total Environment*, 318, 101:114.
66. Durand G., Forteza R., and Barcelo (1989), «Determination of chlorotriazines herbicides their dealkylated degradation products and organophosphorus pesticides in soil samples by means of two different clean up procedures», *Chromatographia*, 28, 597.
67. Eberbach P.L. (1999), «Influence of Incubation Temperature on the behavior of Triethylamine-extractable Glyphosate (N-Phosphonomethylglycine) in four soils», *J.Agric.Food Chem.*, 47, 2459:2467.
68. EC(1991) EEC. Council Directive of 15 July 1991 concerning the placing of plant protection products on the market. Off J L 1991;230:137.
69. EC, (2000) EC. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy. Off J L 2000, 327:77.
70. Edwards, I. Ralph, Donald G. Ferry, and Wayne A. Temple (1991), «Fungicides and Related Compounds». In *Handbook of Pesticide Toxicology*, Classes of Pesticides. Wayland J. Hayes and Edward R. Laws, Editors. Academic Press, Inc. NY,3.
71. Environment Council 24 June (2005): political agreement on the proposal for a Directive on the protection of groundwater against pollution, published 1 July 2005, 10746/05.
72. EPA (1990), Test Methods for Evaluating Solid Waste:SW-846, Method 3660", US Government Printing Approaches to Implementation.
73. EPA (1997), Pesticide Fact Sheet, «Name of Chemical: Azoxystrobin Reason for issuance: Conditional Registration».



74. EU Environmental Policy Handbook (2005), «A critical analysis of EU Environmental Legislation», *European Environmental Bureau*, 125:152.
75. European commission –Directorate-General Health and Consumer protection (2001).
76. EUROSTAT (2007), «The use of plant protection products in the European Union Data 1992-2003», Statistical books, 1:222.
77. Evans S.M., Birchenough, A.C. and Brancato M.S. (2000), «The TBT ban: Out of the flying pan into the fire», *Mar.Pollut.Bull.*, 40, 204:211.
78. Fairchild, E. J. (ed.) (1977), «Agricultural Chemicals and Pesticides: A Subfile of the Registry of Toxic Effects of Chemical Substances», *U. S. Department of Health, Education, and Welfare*, Cincinnati, OH.
79. FAO (1981), «Guidelines on pesticide residue trials to provide data for the registration of pesticides and the establishment of maximum residue limits». *Plant protection bulletin* ,29.
80. FAO (2003), «Assessing soil contamination, a reference manual», Food and Agricultural Organisation of the United Nations.
81. Farm Chemicals Handbook (1994), Meister Publishing Co. Willoughby, OH.
82. Fernandez-Gonzalez A., Badia R., Diaz-Garcia M. (2003), «Micelle-mediated spectrofluorimetric determination of ampicillin based on metal ion-catalysed hydrolysis», *Analytica Chimica Acta*, 484, 223-231.
83. Fielding M., Barcelo D., Helweg A., Galassi S., Torstensson L., Van Zoonen P., Wolter R., and Angeletti G. (1992), «Pesticides in ground and drinking water (water pollution research report, 27)», Commission of the European communities, Brussels, 1:136.
84. Folch I., Vaquero M.T., Comellas L., Broto-Puig F. (1996), «Extraction and clean up methods for improvement of the chromatographic determination of polychlorinated biphenyls in sewage sludge-amended soils: elimination of lipids and sulphur», *Journal of Chromatography A*, 719, 121:130.
85. Fontanals Núria, Marina Galià, Rosa Maria Marcé, Francesc Borrull (2004), «Solid-phase extraction of polar compounds with a hydrophilic copolymeric sorbent», *Journal of Chromatography A*, 1030, 63:68.
86. Frimmel F. and Hessler P. (1994), «Aquatic and surface photochemistry», CRC Press Inc, Boca Raton FL, 137:147.
87. Fritz J.S., Macka M. (2000), «Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis», *Journal of Chromatography A*, 902, 137:166.
88. Fuoco R., Colombini M.P., Samcova E. (1993), «Individual determination of ortho and non-ortho substituted polychlorobiphenyls pre-separation and gas chromatography/ECD detection», *Chromatographia*, 36, 65:70.
89. Fytianos K., K.Pitarakis and E.Bobola, Halkidiki (2004), «Monitoring of N-Methylcarbamate pesticides in pinios river (Central Greece) by means of HPLC, Proceeding of the 1st workshop of TW Reference NET on “Monitoring and management of protected transitional waters” in the Frame of Interreg III B Cadses, October 7-10, 2004, Greece.



90. Fytianos Konstantinos, Konstantinos Pitarakis, Evangelia Bobola (2006), «Monitoring of *N*-methylcarbamate pesticides in the Pinios River (central Greece) by HPLC», *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 86(1,2), 131:145.
91. Gan, J. (2002), «Pesticide Wise», University of California, Riverside Cooperative Extension.
92. Gerecke Andreas C., Celine Tixier, Thorsten Bartels, René P. Schwarzenbach, Stephan R. Muller (2001), «Determination of phenylurea herbicides in natural waters at concentrations below 1 ng/l using solid-phase extraction, derivatization, and solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, 930, 9:19.
93. Gimeno R.A., C. Aguilar, R.M. Marce, F. Borrull (2001), «Monitoring of antifouling agents in water samples by on-line solid-phase extraction–liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, 915, 139:147.
94. Golab T. et al. (1979), *J.Agric. Food Chem.*, 27,163.
95. Goss and Wauchope (1992), «Soil Pesticide Screening Procedure (SPSP)».
96. Gosselin, R. E., Smith, R. P., Hodge, H. C. (1984), «Clinical Toxicology of Commercial Products», Fifth Edition. Williams & Wilkins, Baltimore, MD, 3:33.
97. Griffini O., Bao M., Barbieri C., Burrini D., Pantani F. (1997), «Occurrence of pesticides in the Arno River and in Portable Water. A survey of the period, 1992-1995», *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 59, 202:209.
98. Gui-Peng Yang ., Yu-Hui Zhao, Xiao-Lan Lu, Xian-Chi Gao (2005), «Adsorption of methomyl on marine sediments, Colloids and Surfaces A», *Physicochem. Eng. Aspects* 264, 179:186.
99. Hayes, W. J., Jr. (1982), «Pesticides Studied in Man». Williams and Wilkins. Baltimore, London.
100. Hayes, W.J. Jr. and E.R. Laws (ed.) (1990), «Handbook of Pesticide Toxicology, General Principles», Vol. 1 and 2. Academic Press, Inc., NY.
101. Hennion M.C. (1999), «Solid-phase extraction: method development, sorbents and coupling with liquid chromatography», *J.Chromatog.A*, 856, 3:54.
102. Hernandez F., J.V. Sancho, O. Pozo, A. Lara, E. Pitarch (2001), «Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub-mg/l level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, 939, 1:11.
103. Hernández Félix , Oscar J.Pozo, Juran V.Sancho, Francisco J.López, José M.Marin, María Ibáñez (2005), «Strategies for quantification and confirmation of multi-class polar pesticides and transformation products in water by LC-MS² using triple quadrupole and hybrid quadrupole time-of-flight analyzers», *Trends in Analytical Chemistry*, 24(7), 596:612.
104. Hill, E.F. and Camardes, M.B. (1986), «Lethal Dietary Toxicities of Environmental Contaminants and Pesticides to Coturnix», *U.S. Department of the Interior, Fisheries and Wildlife Service*, Washington, D.C., 3:35.
105. Hogendoorn Elbert A., Karen Westhuis, Ellen Dijkman, Henk A.G. Heusinkveld, Arie C. den Boer, Evert A.I.M. Evers, Robert A. Baumann (1999), «Semi-permeable surface analytical reversed-phase column for the improved trace analysis of acidic pesticides in water with



- coupled column reversed-phase liquid chromatography with UV detection, Determination of bromoxynil and bentazone in surface water», *Journal of Chromatography A*, 858, 45:54.
106. Hogendoorn Elbert A., Robert Huls, Ellen Dijkman, Ronald Hoogerbrugge (2001), «Microwave assisted solvent extraction and coupled-column reversed-phase liquid chromatography with UV detection . Use of an analytical restricted-access-medium column for the efficient multi-residue analysis of acidic pesticides in soils», *Journal of Chromatography A*, 938, 23:33.
107. Holden L.R., I.A. Graham, R.W. Whitmore, W.J. Alexander, R.W. Pratt, S.K. Liddle and L.L. Piper. (1992), «Results of the National Alachlor Well Water Survey», *Environmental Science and Technology*, 26, 935:943.
108. House W.A., D. Leach, J.L.A. Long, P. Cranwell, C. Smith, L. Bharwaj, A. Meharg, G. Ryland, D.O. Orr, J. Wright (1997), «Micro-organic compounds in the Humber rivers», *The Science of the Total Environment*, 194-195, 357:371.
109. Howard, P. H. (1991), «Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals: Pesticides» . Lewis Publishers, Chelsea, MI, 3:15.
110. Huber, M. Bach, H.G. Frede (2000), «Pollution of surface waters with pesticides in Germany: modeling non-point source inputs», *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 80, 191:204.
111. Hunter, R. L., et al. (1984), «User's manual for the QSAR system», *Center for Data Systems and Analysis, Montana State University*.
112. Hustert K., P.N. Moza. (1997), «Photochemical degradation of dicarboximide fungicides in the presence of soil constituents», *Chemosphere*, 35, 33:37.
113. IMO (1998), «Phase out of organotin anti-fouling paints agreed», *International Maritime Organisation*.
114. Irace-Guigand S., J.J. Aaron, P. Scribe, D. Barcelo (2004), «A comparison of the environmental impact of pesticide multiresidues and their occurrence in river waters surveyed by liquid chromatography coupled in tandem with UV diode array detection and mass spectrometry», *Chemosphere*, 55, 973:981.
115. Ivie G.W and H.W. Dorough (1968), *J.Sci.Food Agric.*, 16, 849:855.
116. Jensen S., L. Renberg, L. Reutergardh (1977), «Residue analysis of sediment and sewage sludge for organochlorines in the presence of elemental sulphur», *Anal.Chem*, 49, 316.
117. Jimenez Iglesias E., M.J. Sanchez-Martin, M. Sanchez-Camazano (1996), «Pesticide adsorption in a soil-water system in the presence of surfactants», *Chemosphere*, 32 (9), 1771:1782.
118. Johnen BG, Iwan J. (1988), «Results and implications from monitoring German raw water for residues of a wide range of pesticides», *Brighton Crop Protection Conference, Pesticide Discussion*, 1, 319:328.
119. Juhler R. K., S. R. Sorensen and L. Larsen (2001), «Analysing transformation products of herbicide residues in environmental samples», *Water Research*, 35(6), 1371:1378.
120. Kah M., C.D. Brown (2007), «Changes in pesticide adsorption with time at high soil to solution ratios», *Chemosphere*, 68, 1335:1343.



- 121.Kerle E.A, Jenkins J.J. and Vogue P.A. (1996), «Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection», Oregon State University Extension Service.
- 122.Khan S.U. (1978), «Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution», *Pestic.Sci.*, 9,39:43.
- 123.Kidd, H. and James, D. R., Eds, (1991), «The Agrochemicals Handbook», Third Edition. Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK, 3-11.
- 124.Koh T.H. (1983), «Ultrasonic preparation of fat-free biological materials for elemental analysis», *Analytica Chem.*, 55, 1814:1815.
- 125.Konstantinou Ioannis K., Dimitra G.Hela, Triantafyllos A.Albanis (2005), «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.
- 126.Konwick Brad J., Arthur W. Garrison, Jimmy K. Avants, Aaron T. Fisk (2006), «Bioaccumulation and biotransformation of chiral triazole fungicides in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)», *Aquatic Toxicology*, 80, 372:381.
- 127.Kornilova Oksana and Antoni Rosell-Melé (2003), «Application of microwave-assisted extraction to the analysis of biomarker climate proxies in marine sediments», *Organic Geochemistry*, 34(11), 1517:1523.
- 128.Kronvang B., A.Lauble, S.E.Larsen and N.Friberg (2003), *Hydrobiologia*, 494 (1-3), 93:101.
- 129.Kulshrestha G, Muckerjee SK (1986), «The photochemical decomposition of the herbicide isoproturon». *Pesticide science*, 17, 289:494.
- 130.Laganà Aldo, Alessandro Bacaloni, Ilaria De Leva, Angelo Faberi, Giovanna Fago, Alessandra Marino (2002), «Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters», *Analytica Chimica Acta*, 462, 187:198.
- 131.Laganà Aldo, Giovanna Fago, Laura Fasciani, Alessandra Marino, Matteo Mosso (2000), «Determination of diphenyl-ether herbicides and metabolites in natural waters using high-performance liquid chromatography with diode array tandem mass spectrometric detection», *Analytica Chimica Acta*, 414, 79:94.
- 132.Lambropoulou D.A., Sakkas V.A., Hela D.G., Albanis T.A. (2002), «Application of solid phase microextraction (SPME) in monitoring of priority pesticides in Kalamas River (N.W. Greece)», *Journal Chromatography A*, 963,107:116.
- 133.Lambropoulou D.A., V.A.Sakkas, N.Giannoulis and T.A.Albanis, «Application of solid phase microextraction (SPME) in monitoring of priority pesticides in river water from Greece», 20 European Conference on Pesticides and Related Organic Micropollutants in the Environment.
- 134.Lambropoulou Dimitra A., Ioannis K. Konstantinou, Triantafyllos A. Albanis (2000), «Determination of fungicides in natural waters using solid-phase microextraction and gas chromatography coupled with electron-capture and mass spectrometric detection», *Journal of Chromatography A*, 893, 143:156.



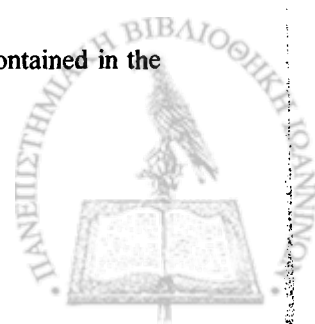
135. Landrum P.F., Nihart S.R., Eadle B.J., Gardner W.S. (1984), «Reverse-phase separation method for determination pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters», *Environ.Sci.Technol.*, 18, 187:192.
136. Lars Neumeister (2003), Pesticide Action Handbook, a guide for Central and Eastern European NGOs, Edited by S. Smolka and C. Weber, Pesticides Action Network Germany.
137. Leitis E. and D.G. Crosby (1974), *J. Agric. Food Chem.*, 22, 842
138. Lerch M.-F. Dignac, E. Barriuso, G. Bardoux, A. (2007), «Tracing 2,4-D metabolism in *Cupriavidus necator* JMP134 with ¹³C-labelling technique and fatty acid profiling Mariotti», *Journal of Microbiological Methods*, 71, 162:174.
139. Li G.C., and Feldbeck G.T. (1972), «Atrazine hydrolysis as catalysed by humic acids», *Soil Sci.*, 114, 201:209.
140. Li H, Sheng G., Sheng W., Xu O (2002), «Uptake of Trifluralin and Lindane from water by ryegrass», *Chemosphere*, 48(3), 335:341.
141. Lock M.A. (1993), «Attached microbial communities in rivers», *Aquatic Microbiology*, ed T.E. Ford, Blackwell, Cambridge, 113:118.
142. Macalady D.L., Tratnyek P.G., and Wolfe N.L. (1989), «Influences of natural organic matter on the abiotic hydrolysis of organic contaminants in aqueous systems: Aquatic humic substances I.H. Suffet and P. Mac Carthy eds», *ACS*, 323:332.
143. Magnum F. (1994), «Toxic substances in the Environment», *Wiley*, New York, 254.
144. Mallatou H., C.P. Pappas, E. Kondyli, T.A. Albanis (1997), «Pesticide residues in milk and cheeses from Greece», *The Science of the total Environment*, 196, 11:117.
145. Maloschik Erik, András Ernst, Gyöngyvér Hegedüs, Béla Darvas, András Székács (2007), «Monitoring water-polluting pesticides in Hungary», *Microchemical Journal*, 85, 88–97.
146. Mañes J., Pico Y., Molto J.C. & Font G. (1990), «Solid phase extraction of pesticides from water samples», *J. High Res. Chromatogr.*, 13, 843:845.
147. Mansour M., Feight E., and Meallier P. (1989), «Improvement of the photostability of selected substances in aqueous medium», *Toxicol. Environ. Chem*, 20-21, 139:147.
148. Marty Jean Louis, Delphine Garcia, Régis Rouillon (1995), «Biosensors: potential in pesticide detection», *Trends in Analytical Chemistry* 14 (7), 329.
149. Masque N., Marce M., Borrul F. (1998), «New polymeric and other type of sorbents for solid-phase extraction of polar organic micropollutants from environmental water», *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 17, 384:393.
150. Mayer L.M., Poole F.C. (1994), «Identification of the procedural steps that affect recovery of semi volatile compounds by solid-phase extraction using cartridge and particle-loaded membrane (disk) devices», *Anal. Chim. Acta*, 294, 113:126.
151. Menon Pramila, Madhuban Gopal (2003), «Dissipation of ¹⁴C carbaryl and quinalphos in soil under a groundnut crop (*Arachis hypogaea* L.) in semi-arid India», *Chemosphere*, 53, 1023:1031.
152. Meister, R.T. (ed) (1987), «Farm Chemicals Handbook Willoughby», OH: Meister Publishing Co.



- 153.Miliadis G.E., Malatou P.Th (1997), «Monitoring of the pesticide levels in natural waters of Greece», *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 59, 917:923.
- 154.Montgomery, J. H. (1993), «Agrochemicals Desk Reference: Environmental Data», Lewis Publishers. Chelsea, MI.
- 155.Morgan, D. P. (1982), «Recognition and management of pesticide poisonings». Third edition. U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC: U.S. Government Printing Office.
- 156.Mouvet C., R. Jeannot, H. Riolland and C. Maciag (1997), «Stability of isoproturon, bentazone, terbuthylazine and alachlor in natural groundwater, surface water and soil water samples, stored under laboratory conditions», *Chemosphere*, 35(5), 1083:1097.
- 157.Muller Jochen F., Sabine Duquesne, Jack Ng, Glen R. Shaw, K. Krishnamohan, K. Manonmanii, Mary Hodge and Geoff K. Eaglesham (2000), «Pesticides in Sediments From Queensland Irrigation Channels and Drains», *Marine Pollution Bulletin* 41 (7-12), 294:301.
- 158.Muller K., G.N. Magesan, N.S. Bolan (2007), «Review: A critical review of the influence of effluent irrigation on the fate of pesticides in soil», *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 120, 93:116.
- 159.Muller Stephan R. (2000), «Determination of phenylurea herbicides in natural waters at concentrations below 1 ng l using solid-phase extraction, derivatization, and solid-phase microextraction–gas chromatography–mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, 930, 9:19.
- 160.Murty, A. S. (1986), «Toxicity of Pesticides to Fish», Vol. II. CRC Press, Boca Raton, FL.
- 161.Neumann Michael, Matthias Liess, Ralf Schulz (2003), «A qualitative sampling method for monitoring water quality in temporary channels or point sources and its application to pesticide contamination», *Chemosphere*, 51, 509:513.
- 162.Nowell L.H, Capel P.D. & Dileanis P.D. (1999), «Pesticides in stream sediments and aquatic biota: Distribution, trends and governing factors», US Geological Survey, National Water Quality Assessment Program, Lewis Publishers, Boca Raton, FL.
- 163.O.P. de Amarante Jr., N.M. Brito, T.C.R. dos Santos, G.S. Nunes, M.L. Ribeiro (2003), «Determination of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and its major transformation product in soil samples by liquid chromatographic analysis», *Talanta*, 60, 115:121.
- 164.OHS Database (1993), «Occupational Health Services, Inc. MSDS for Phosalone». OHS Inc., Secaucus, NJ.
- 165.Organophosphorus Pesticides: Criteria (Dose/Effect relationships) for Organophosphorus Pesticides (1977), Published for the Commission of the European Communities by Pergamon Press.
- 166.Pacáková Véra, Karel Stulík and Jan Jiskra (1996), «High-performance separations in the determination of triazine herbicides and their residues», *Journal of Chromatography A*, 754(1-2), 17:31.
- 167.Palma Graciela, Alejandra Sánchez, Yohana Olave, Francisco Encina, Rodrigo Palma, Ricardo Barra (2004), «Pesticide levels in surface waters in an agricultural–forestry basin in Southern Chile», *Chemosphere*, 57, 763:770.



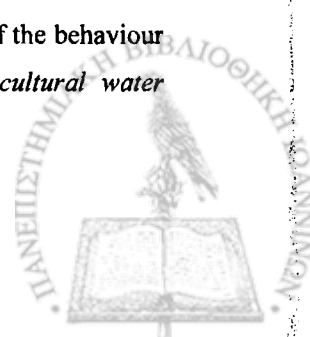
168. Papadopoulou-Mourkidou E. (2002), «Quality of surface waters of Macedonia-Thrace, Northern Greece, Quality control program, Final Report (in Greek). Ministry of Agriculture», Thessaloniki, Greece.
169. Papadopoulou-Mourkidou E., Karpouzas D.G., Patsias J., Kotopolou A., Milothridou A., Kintzikoglou K., Vlachou P. (2004), «The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin in Macedonia, Northern Greece. Part I. Monitoring study in the north part of the basin», *Science of the Total Environment*, 321, 127-146.
170. Pastor A., E. Vázquez, R. Ciscar and M. de la Guardia (1997), «Efficiency of the microwave-assisted extraction of hydrocarbons and pesticides from sediments», *Analytica Chimica Acta*, 344, 149:241.
171. Patsias J., Papadopoulou-Mourkidou E. (1996), «Rapid method for the analysis of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground waters by off-line solid-phase extraction and gas chromatography-ion trap mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, 740, 83:98.
172. Pauwels A., David F., Schepens P., Sandra P. (1999), «Automated gel permeation chromatographic clean up of human adipose tissue for multiresidue analysis of organochlorine compounds», *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 73, 171:178.
173. Pehkonen, Simo O. and Zhang, Qi (2002), «The Degradation of Organophosphorus Pesticides in Natural Waters: A Critical Review», *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 32 (1), 17:72.
174. Perdue E.M and Wolfe N.L. (1982), «Modification of Pollutant Hydrolysis Kinetics in the Presence of Humic Substances», *Environ. Sci. Technol.*, 16, 847:852.
175. Petit V., Carbridene R., Swannell R.P.J., Sokhi R.S. (1995), «Review of strategies for modelling the environmental fate of pesticides discharged into riverine systems», *Environ. Intern.* 21(2), 167:176.
176. Pichon V. (2000), «Solid-phase extraction for multiresidue analysis of organic contaminants in water», *Journal of Chromatography A*, 885, 195:215.
177. Planas C., Caixach J., Santos F.J., Rivera J. (1997), «Occurrence of pesticides in Spanish surface waters. Analysis by high resolution gas chromatography coupled to mass spectrometry», *Chemosphere*, 34, 2393:2406.
178. Poole C.F., Gunatilleka A.D., Sethuraman R. (2000), «Contributions of theory to method development in solid-phase extraction», *Journal of Chromatography A*, 885, 17-39.
179. Pressley T.A. and Longbottom J.E. (1982), «The determination of organophosphorus pesticides in industrial and wastewaters. Method 614», US EPA, Cincinnati, Ohio, 1:24.
180. Proposal for a Directive on the protection of groundwater against pollution, COM (2003) 550 final, 2003/01210 (COD) presented by the Commission.
181. Pyrimethanil Registration of the New Active Ingredient Pyrimethanil (2005), Contained in the Pesticide Product Scala Brand SC Fungicide 4/05.



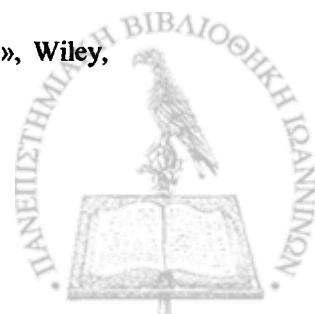
182. Quintana J., Marti I., Ventura F. (2001), «Monitoring of pesticides in drinking and related waters in NE Spain with a multiresidue SPE-GC-MS method including an estimation of the uncertainty of the analytical results», *Journal of Chromatography A*, 938, 3:13.
183. Readman J.W., Albanis T.A., Barceló D., Galassi S., Tronczynski J., Gabrielides G.P. (1997), «Fungicide Contamination of Mediterranean Estuarine Waters: Results from a MED POL pilot survey», *Marine Pollution Bulletin*, 34 (4), 259:263.
184. Readman J.W., Albanis T.A., Barceló D., Galassi S., Tronczynski J., Gabrielides G.P. (1993), «Herbicide contamination of Mediterranean estuarine Waters: Results from a MED POL pilot survey», *Marine Pollution Bulletin*, 26, 613:619.
185. *Re-evaluation of the toxicological properties of isoproturon and its safety in use* (unpublished report A 27779, submitted to WHO by Ciba-Geigy, Hoechst, Rhône-Poulenc).
186. Reichenberger Stefan, Martin Bach, Adrian Skitschak, Hans-Georg Frede (2007), «Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness: A review», *Science of the Total Environment*, 384, 1:35.
187. Reinert, K.H. and Rogers Jr.J.R. (1987), «Fate and persistence of aquatic herbicides», *Review of Environmental Contaminant Toxicology*, (98), 61:98.
188. Reupert R, Ploeger E. (1989), «Determination of *N*-herbicides in groundwater, drinking-water and surface water: analytical method and results», *Vom Wasser*, 72, 211:233.
189. Rodriguez I., Llompart M.P., Cela R. (2000), Solid phase extraction of phenols, *Journal of Chromatography A*, 885, 291-304.
190. Rodriguez-Mozaz Sara, Maria J. López de Alda, Damià Barceló (2004), «Monitoring of estrogens, pesticides and bisphenol A in natural waters and drinking water treatment plants by solid-phase extraction–liquid chromatography–mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, 1045, 85–92.
191. Rodriguez-Mozaz Sara, Maria J. López de Alda, Damià Barceló (2005), «Fast and simultaneous monitoring of organic pollutants in a drinking water treatment plant by a multi-analyte biosensor followed by LC-MS validation», *Talanta*, xxx, xxx-xxx.
192. Roger Jeannot, Hassan Sabik , Emmanuel Sauvard , Eric Genin (2000), «Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters», *Journal of Chromatography A*, 879, 51:71.
193. Rossi D.T., Zhang N. (2000), «Automating solid-phase extraction: current aspects and future prospects», *Journal of Chromatography A*, 885, 97:113.
194. Royal Society of Chemistry (1983), «The Agrochemicals handbook», The University, Nottingham, England.
195. Royal Society of Chemistry Information Services (1991), «The Agrochemicals Handbook», H. Kidd, D.R. James (Eds.), 3rd ed., Cambridge, UK.
196. Royal Society of Chemistry (1992), «The agrochemicals handbook», 2nd ed. Cambridge.
197. RPS-BKH Consulting Engineers (2002), «Endocrine disruptors: study on gathering information on 435 substances with insufficient data».



198. Sabik Hassan and Roger Jeannot (1998), «Determination of organonitrogen pesticides in large volumes of surface water by liquid-liquid and solid-phase extraction using gas chromatography with nitrogen-phosphorus detection and liquid chromatography with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, 818(2), 197:207.
199. Sabik Hassan, Roger Jeannot, Bernard Rondeau (2000), «Multiresidue methods using solid-phase extraction techniques for monitoring priority pesticides, including triazines and degradation products, in ground and surface waters», *Journal of Chromatography A*, 885, 217:236.
200. Sacher F., Lochow E., Bethmann D. and Brauch H.-J. (1998), «Occurrence of drugs in surface waters», *Vom Wasser*, 90, 233:243.
201. Sakkas V.A., Konstantinou I.K., and Albanis T.A. (2002), «Aquatic phototransformation study of the antifouling agent Sea-Nine 211: identification of byproducts and the reaction pathway by gas chromatography-mass spectroscopy», *J. of Chromatogr. A*, 952 (1-2), 215:227.
202. Sánchez-Barragán Israel, Kal Karim, Jos M. Costa-Fernández, Sergey A. Piletsky, Alfredo Sanz-Medel (2006), «A molecularly imprinted polymer for carbaryl determination in water», *Sensors and Actuators B*, in press.
203. Santos-Delgado M. Jesus, Esther Crespo-Corral, Luis M. Polo-Díez (2000), «Determination of herbicides in soil samples by gas chromatography: optimization by the simplex method», *Talanta*, 53, 367:377.
204. Sapozhnikova Yelena, Ola Bawardi, Daniel Schlenk (2004), «Pesticides and PCBs in sediments and fish from the Salton Sea», California, USA, *Chemosphere*, 55, 797:809.
205. Sbrilli G., Bimbi B., Cioni F., Pagliai L., Luchi F., Lanciotti E. (2005). «Surface and ground waters characterization of Tuscany (Italy) by using algal bioassay and pesticide determinations: comparative evaluation of the results and hazard assessment of pesticides impact on primary productivity», *Chemosphere*, 58, 571:578.
206. Schriever CA, von der Ohe PC, Liess M (2007), «Estimating pesticide runoff in small streams», *Chemosphere*, 68, 2161:2171.
207. Schriever Carola Alexandra, Matthias Liess (2007), «Mapping ecological risk of agricultural pesticide runoff», *Science of the Total Environment*, 384, 264:279.
208. Schuette S. A., R. G. Smith, L. R. Holden and J. A. Graham (1990), «Solid-phase extraction of herbicides from well water for determination by gas chromatography-mass spectrometry», *Analytica Chimica Acta*, 236, 141:144.
209. Schussler W. (1989), «Automatic measurement of some common herbicides by LC using simultaneous UV detection and electrochemical detection in series», *Chromatographia*, 27(9/10), 431:435.
210. Siebert, D. and Eisenbrand, G., (1974). *Mutat. Res.* 22:121.
211. Siimes K., S. Ramo, L. Welling, U. Nikunen, P. Laitinen (2006), «Comparison of the behaviour of three herbicides in a field experiment under bare soil conditions», *Agricultural water management*, 84, 53:64.



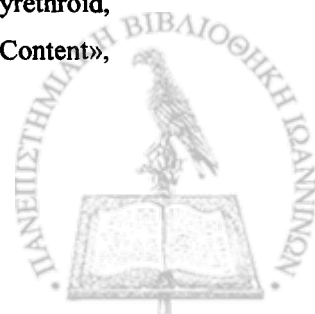
- 212.Smedes F., Boer J. (1997), «Determination of Chlorobiphenyls in Sediments-Analytical Methods», *Trends in Analytical Chemistry*, 16 (9), 503:517.
- 213.Smith, G. J. (1992), «Toxicology and Pesticide Use in Relation to Wildlife: Organophosphorus and Carbamate Compounds». C. K. Smoley, Boca Raton, FL, 3:18.
- 214.Snhneck F., Wagner R., Hannessy M.K., Okrasinski J.L. (1994), «Screening procedures of organochlorine and organophosphorus pesticide residues in eggs using a solid-phase extraction cleanup and gas chromatographic detection», *Journal of Association of Official Analytical Chemists*, 77, 102.
- 215.Snyder L.R. (1964), «Principles of absorption chromatography», ed. Marcel Dekker, New York.
- 216.Solomon KR, Baker DB, Richards RP, Dixon KR, Klaine SJ, La Point TW, Kendall RJ, Weisskopf CP, Giddings JM, Giesy JP, Hall LW Jr, Williams WM (1996), «Ecological risk assessment of atrazine in north American surface waters», *Environ.Toxicol.Chem.*,15, 31:76.
- 217.Stajnbaher Darinka and Lucija Zupancic-Kralj (2003), «Multiresidue method for determination of 90 pesticides in fresh fruits and vegetables using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry», *Journal of Chromatography A*, 1015, 185:198.
- 218.Stan H. J. and G. Kellner, (1982), «Negative chemical ionization mass spectrometry of organophosphorus pesticides», *Biological Mass Spectrometry*, 9 (11),483:492.
- 219.Steen R.J.C.A. (2002), «Fluxes of pesticides into the Marine Environment: Analysis, Fate and Effects», PhD Thesis, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands.
- 220.Stern G.A., Braekevelt T.E, Helm P.A., Bidleman T.F., Outridge P.M., Lockhart W.L., McNeeley R., Rosenber B., Ikonomou M.G., Hamilton P., Tomy G.T., Wilkinson P. (2005), «Modern and historical fluxes of halogenated organic contaminants to a lake in the Canadian arctic, as determined from annually laminated sediment cores», *Science of the Total Environment*, 342, 223:243.
- 221.Sushma Pandey, Dileep K. Singh (2006), «Soil dehydrogenase, phosphomonoesterase and arginine deaminase activities in an insecticide treated groundnut (*Arachis hypogaea* L.) .eld», *Chemosphere*, 63, 869:880
- 222.Sýkora D., Tesaovaa E., and Popl M. (1997), «Interactions of basic compounds in reversed-phase high performance liquid chromatography. Influence of sorbent character, mobile phase composition, and pH on retention of basic compounds», *Journal of Chromatography A*, 758, 37:51.
- 223.Thomas K.V., Blake S.J. and Waldock M.J. (2000), «Antifouling paint booster biocide contamination in UK marine sediments», *Mar.Pollut. Bull.*, 40, 739:745.
- 224.Thomson, W. T. (1990), *Agricultural Chemicals. Book IV: Fungicides*. Thomson Publications, Fresno, CA.
- 225.Thomson, W. T. (1992), «*Agricultural Chemicals. Book I: Insecticides*». Thomson Publications, Fresno, CA.
- 226.Thurman E.M., Mills M.S. (1998), «Solid-Phase Extraction. Principles and Practice», Wiley, New York.



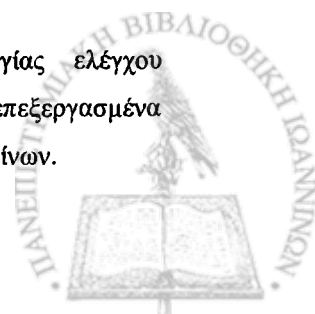
227. U.S. Environmental Protection Agency (1987), «Pesticide Fact Sheet Number 148», *US EPA, Office of Pesticide Programs*, Registration Div., Washington, DC.
228. U.S. Environmental Protection Agency (1987), «Pesticide Fact Sheet Number 215: Folpet». *US EPA, Office of Pesticides and Toxic Substances, Office of Pesticide Programs*, Washington, DC.
229. U.S. Environmental Protection Agency (1991), «Environmental Fact Sheet for Carbofuran», *Office of Pesticides and Toxic Substances*, Washington, DC, 3:34.
230. U.S. Environmental Protection Agency- b, (1987), «Guidance for the Reregistration of Pesticide Products Containing Folpet as the Active Ingredient», *US EPA, Office of Pesticide Programs*, Washington, DC.
231. U.S. National Library of Medicine (1995), «Hazardous Substances Databank». Bethesda, MD, 3:9.
232. US Environmental Protection Agency (1992), «Pesticide Environmental Fate One Line Summary: Oxyfluorfen. Environmental Fate and Effects Division», *US EPA*, Washington, DC.
233. US EPA (1997), «Azoxystrobin», Pesticide Fact Sheet, Washington DC.
234. US EPA's Environmental Fate and Ground Water Branch (EFGWB)) (1996), «Review of Environmental Fate Data to Support the Registration of Azoxystrobin (ICIA5504) Use on Grapes and Turf».
235. Vassilakis I., Tsipi D., Scoullou, M. (1998), «Determination of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground waters by off-line solid-phase extraction, gas chromatography with electron-capture and nitrogen-phosphorus detection, and high-performance liquid chromatography with post-column derivatization and fluorescence detection», *Journal of Chromatography A*, 823, 49:58.
236. Verdisson Sandrine, Michel Couderchet, Guy Vernet (2001), «Effects of procymidone, fludioxonil and pyrimethanil on two non-target aquatic plants», *Chemosphere*, 44, 467:474.
237. Vit I., M. Popl and J. Fährnich (1983), «Dead volume determination in reversed-phase liquid chromatography», *Journal of Chromatography A*, 281, 293:298.
238. Wauchope R.D. Buttler, T.M. Homsby, A.G. Augustin-Beckers, P.W.M. and Burt, J.M. SCS/ARS/CES (1992), «Pesticides properties database for environmental decisionmaking», *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 123, 1:157, 3:14.
239. Wauchope, R.D., Buttler, T.M., Hornsby, A.G., Augustijn-Beckers, P.W.M., Burt, J.P. (1992), «The SCS/ARS/CES pesticide properties database for environmental decision-making». *Rev. Environ. Contamin. Toxicol.*, 123, 1:164.
240. Waugh P.S. and A.V. Padovan (2004), «Review of Pesticide Monitoring, Use and Risk to Water Resources in the Darwin Region», *Natural Resource Management Division Conservation and Natural Resources Group*, 1:61.
241. Wells M.J. and Yu L.Z. (2000), «Solid-phase extraction of acidic herbicides», *Journal of Chromatography A*, 885, 237-250.
242. Whitehead R. (Ed.) (2001), «The UK Pesticide Guide», (BCPC/CABI, UK, 2001).



243. WHO (1989), «Isoproturon—Summary and evaluation of the toxicological data for isoproturon—active ingredient technical», (unpublished report A 40025, submitted to WHO by Hoechst).
244. WHO (1996), «Isoproturon in Drinking-water, Guidelines for drinking-water quality», 2nd ed., Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva, 2.
245. WHO, World Health Organization (2005): «The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification 2004», International Programme on Chemical Safety, Geneva, WHO 2005.
246. Widenfalk Anneli, Stefan Bertilsson Ingvar Sundh, Willem Goedkoop (2007), «Effects of pesticides on community composition and activity of sediment microbes e responses at various levels of microbial community organization», *Environmental Pollution*, xx, 1:9.
247. Wilkins John P. G., Alan R. C. Hill and Donald F. Lee (1985), «Organophosphorus sulphides, sulphoxides and sulphones. Part 2. Characterisation by gas chromatography-mass spectrometry», *Analyst*, 110, 1045:1051.
248. WIN-PST Online Pesticide Property Database (2003), Natural Resources and Conservation Service, United States Department of Agriculture.
249. Woodard, R. (1985), «Project report. Interagency delta health aspects monitoring program», California Department of Water Resources (Central District).
250. World Health Organisation Recommended Classification of Pesticides by Hazard 1998-99 (ref: WHO/PCS/98.2)
251. Worthing, C. R. (ed.) (1983), «The Pesticide Manual: A World Compendium». Seventh edition. Published by The British Crop Protection Council.
252. Worthing, C. R. (ed.) (1987), «The Pesticide Manual: A World Compendium». Eighth edition. Published by The British Crop Protection Council.
253. WSSA Herbicide Handbook Committee (1989), «Herbicide Handbook of the Weed Science Society of America», 6th Ed. WSSA, Champaign, IL.
254. Xiaolan Zhu, Jun Yang , Qingde Su, Jibao Cai, Yun Gao (2005), «Selective solid-phase extraction using molecularly imprinted polymer for the analysis of polar organophosphorus pesticides in water and soil samples», *Journal of Chromatography A*, 1092, 161:169.
255. Xie W., Shiub W. and Donald Mackayb D. (1997), «A Review of the Effect of Salts on the Solubility of Organic Compounds in Seawater», *Marine Environ. Res.*, 44, 429:444.
256. Xue Nandong, Xiaobai Xu, Zuliang Jin (2005), «Screening 31 endocrine-disrupting pesticides in water and surface sediment samples from Beijing Guanting reservoir», *Chemosphere*, 61, 1594:1606.
257. Yaron B., Gerstl Z., Spenser W.F. (1985), «in Advances in soil science», Eds, *Springer Verlag*, NY, 3,122:211.
258. You J. and Lydy M.J. (2004), «Evaluation of Desulfuration Methods for Pyrethroid, Organophosphate and Organochlorine Pesticides in Sediment with High Sulfur Content», *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 47, 148:153.



259. Zepp R.G. and Cline D.M. (1997), «Rates of direct photolysis in the aqueous environment», *Environ. Sci. Technol.*, 11, 359:366.
260. Αλμπάνης Τ.Α. (1997), «Φυτοφάρμακα: Χρήση, Επιπτώσεις και Νομοθεσία», Ιωάννινα.
261. Αλμπάνης Τριαντάφυλλος (1996), «Ρύπανση και Τεχνολογία Προστασίας Περιβάλλοντος, Παν/μιο Ιωαννίνων.
262. Αμβράζη Γ. Ελπινίκη (2007), «Ανάπτυξη αναλυτικής μεθοδολογίας και μελέτη υπολειμματικότητας επιλεγμένων φυτοφαρμάκων της ελιάς στο ελαιόλαδο», Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
263. Βαλσαμάκη Βασιλική (2003), «Ανάπτυξη Αναλυτικής μεθοδολογίας και έλεγχος επιπέδων επιλεγμένων φυτοφαρμάκων με ενδοκρινική διαταρακτική δράση στο περιβάλλον», Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
264. Γεωργόπουλος Αλέξανδρος, Τσαλίκη Ελισάβετ (1993), «Περιβαλλοντική Εκπαίδευση», Εκδόσεις Gutenberg, Αθήνα.
265. Δημόπουλος Βασίλης (1998), «Φυτοπροστατευτικά προϊόντα», Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα.
266. Δήμου Αικατερίνη Δ. (2005), «Μελέτη της φωτόλυσης και φωτοκαταλυτικής διάσπασης επιλεγμένων ζιζανιοκτόνων σε εδαφικά και υδατικά συστήματα για την ανάπτυξη μεθοδολογίας αντιρρύπανσης», Διδακτορική διατριβή.
267. Καραβασίλη Μαργαρίτα (4/1998), «Ενέργεια και Περιβάλλον, Στρατηγικές και μέσα για την επίτευξη της αειφόρου ανάπτυξης», *Νέα Οικολογία*, 21:25.
268. Κασανάκη-Γκότση Ε. (1997), «Σημειώσεις Εφαρμοσμένης Οικολογίας», Τμήμα Βιολογίας, Τομέας Οικολογίας και Ταξινομικής, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
269. Λαμπροπούλου Α. Δήμητρα (2002), «Ανάπτυξη και εφαρμογή των τεχνικών εκχύλισης SPE και SPME-για τον προσδιορισμό υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε περιβαλλοντικά συστήματα», Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
270. Μελέτη, Life-Περιβάλλον (1999-2001), Καταγραφή της υφιστάμενης κατάστασης και αποτύπωση της εξέλιξης του περιβάλλοντος της λεκάνης απορροής του ποταμού Καλαμά.
271. Μελέτη, Καταγραφή της υφιστάμενης κατάστασης και αποτύπωση της εξέλιξης του περιβάλλοντος της λεκάνης απορροής του ποταμού Καλαμά στο νομό Θεσπρωτίας (1999-2002), Life «Θύαμις- Δράσεις για την προώθηση της ολοκληρωμένης διαχείρισης στις λεκάνες απορροής και τις εκβολές δύο ποταμών –η περίπτωση του Καλαμά και του Lynher», Νομαρχιακή αυτοδιοίκηση Θεσπρωτίας, Αναπτυξιακή εταιρεία Θεσπρωτίας Α.Ε.
272. Μηλιάδης Γ. (1989), «Μελέτη μεθόδου προσδιορισμού υπολειμμάτων ζιζανιοκτόνων παραγώγων της ουρίας», Διδακτορική διατριβή, Α.Π.Θ., Θεσσαλονίκη.
273. Μπαρέλος Σ. Δημήτριος (2006), «Προσδιορισμός επιπέδων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε επιφανειακά νερά και ιζήματα του υδάτινου συστήματος Αράχθου ποταμού –Αμβρακικού κόλπου και των λιμνοθαλασσών Ροδιάς-Τσουκαλιού-Λογαρού», Μεταπτυχιακή Διατριβή ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
274. Μπεχράκης Κ. Νικόλαος (2006), «Ανάπτυξη και εφαρμογές μεθοδολογίας ελέγχου υπολειμμάτων φαρμακευτικών ενώσεων σε επιφανειακά ύδατα της Ηπείρου και επεξεργασμένα αστικά και νοσοκομειακά λύματα», Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.



275. Παναγιωτόπουλος Ι.Μ. (1992), «Ο σύγχρονος άνθρωπος», Οι εκδόσεις των φίλων, Αθήνα.
276. Σακελλαρίδης Θεοφάνης (2002), «Σημειώσεις για το μάθημα Γεωργική Φαρμακολογία, Τύχη των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα ΠΣΕ Εφαρμοσμένης-Αγροοικολογίας, Ιωάννινα.
277. Χελά Γ. Δήμητρα (1999), «Προσδιορισμός και μεταφορά υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στα επιφανειακά ύδατα και ιζήματα: Μελέτη του υδατικού συστήματος Λούρου ποταμού-Αμβρακικού κόλπου, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.

ΔΙΑΔΙΚΤΥΟ

<http://www.inchem.org/>
<http://www.24d.org/Search.htm>
<http://www.alanwood.net/pesticides/ethofumesate.html>
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/RIEDEL/46023>
http://www.alanwood.net/pesticides/fenthion_sulfone.html
www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/RIEDEL/36861
<http://www.alanwood.net/pesticides/folpet.html>
www.medlab.cs.uoi.gr
<http://pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/index.html>
<http://extoxnet.orst.edu/pips/imidaclo.htm>
<http://www.alanwood.net/pesticides/imidacloprid.html>
http://www.pesticideinfo.org/Search_Chemicals.jsp
http://www.bayercropscience.gr/index.asp?a_id=235&p_id=22
<http://www.pan-uk.org/pestnews/Actives/imidaclo.htm>
<http://www.ilo.org/global/lang--en/index.htm>
www.yelori.com/index.shtml
<http://www.alanwood.net/pesticides/omethoate.htm>
http://www.epa.gov/safewater/contaminants/dw_contamfs/oxamyl.html
<http://extoxnet.orst.edu/pips/oxamyl.htm>
pmep.cce.cornell.edu/profiles/extoxnet/metiram-propoxur/oxamyl-ext.html - 24k
http://www.inchem.org/documents/pds/pds/pest54_e.htm
<http://www.alanwood.net/pesticides/oxyfluorfen.html>
<http://www.alibaba.com/>
<http://www.alanwood.net/pesticides/penconazole.html>
<http://www.apvma.gov.au/index.html>
<http://www.alanwood.net/pesticides/pyrimethanil.html>
<http://www.chemblink.com/products/53112-28-0.htm>
<http://www.alanwood.net/pesticides/thiabendazole.html>
<http://www.alanwood.net/pesticides/trifluralin.html>
http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/Empore/extraction/
http://europa.eu.int/comm/environment/water/waterframework/preparation_priority_list.htm



<http://www.pan-germany.org/>
<http://www.pan-europe.info/index.htm>
<http://pubs.acs.org/hotartcl/est/99/apr/test.html>
http://europa.eu.int/eurlex/en/consleg/pdf/1991/en_1991L0414_do_001.pdf
http://europa.eu.int/comm/food/plant/protection/evaluation/guidance/wrkdoc21_en.d
<http://ecb.jrc.it/Legislation/1998L0008EC.pdf>
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2000/l_327/l_32720001222en00010072.pdf
www.minagric.gr
<http://www.alanwood.net/pesticides/azoxystrobin.html>
<http://www.pan-uk.org/pestnews/actives/azoxystr.htm>
http://www.dcchem.co.kr/english/product/p_detail/p_detail10.htm
<http://www.travel-greece.org>
<http://www.sagiada.gr/RigthMap.htm>
<http://www.e-city.gr/thesprotia/index.php>
<http://www.alanwood.net/pesticides/bentazone.html>
<http://www.yelori.com/products.shtml>
<http://www.alanwood.net/pesticides/carbaryl.html>



MONITORING OF PESTICIDES RESIDUES IN SURFACE WATERS AND SEDIMENTS OF KALAMAS RIVER AND PAMVOTIS LAKE (EPIRUS REGION, N.W. GREECE)

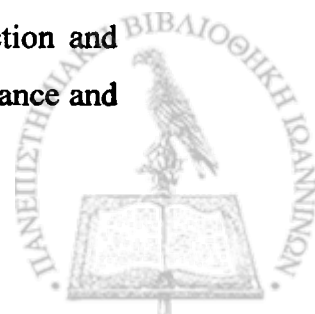
Master Thesis

Georgia I. Kalampoki

Pesticide contamination of surface and ground water from agricultural use has been well documented around the world. Pesticides of different chemical nature are widely used for agricultural and non agricultural purposes throughout the world constituting important contributors to non point source pollution. Thus, their residue analysis in environmental samples has received increasing attention in the last few decades, resulting in many environmental monitoring programs on a broad range of pesticides. The purpose of the present study was to investigate the presence, transport and distribution of certain pesticides in the water and sediments of an aquatic system. The selected area of the study was the aquatic system of Kalamas River (Epirus region, N.W.Greece) and Pamvotis Lake of Ioannina city. This work presents the results of an extensive monitoring survey that was carried out for a period of one year (May 2006 –April 2007) at two stations (S1-S2) of Pamvotis Lake and eight different stations (S3-S10) along the flow of Kalamas River.

The Pamvotis lake occupies extent 23.800sq.meters, her biggest depth reaches 7m, her medium absolute level amounts in 469,6m and her basin of flow covers extent 531 km². The Pamvotis Lake is connected with the river Kalamas via the ditch of Lapsista (Perama) and this with her line, with the tributary Veltsistiko.

Kalamas River (96 km long) discharges in Ionian Sea having a few tributaries, a catchment area of ca. 1800 km², and with a mean annual flow rate of 54m³/s. Agriculture and mixed farming are the major economic activities at the area of study and the main cultivation includes maize, sorghum, cereals, alfalfa, vegetables, potatoes, citrus fruits and olives. This river was chosen because it has a typical Mediterranean hydrological regime and it is one of the most important aquatic systems of the western Greece, entirely within Greek territory. The protection and management of Kalamas waters are of great economic and ecological importance and should be based on an integrated environmental approach.



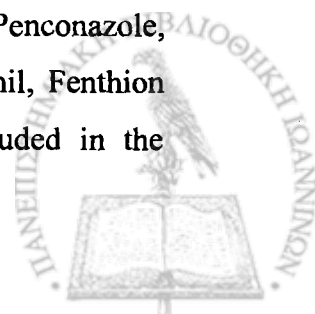
The main objectives of this study were: 1) to demonstrate the applicability of the proposed method for rapid and accurate screening multiresidue pesticide analysis in environmental water samples, 2) to monitor the occurrence of a wide range of pesticides belonging to different chemical groups, routinely applied in the basin of Kalamas River and to determine their temporal and spatial variations in river water samples, 3) to assess surface water quality of Kalamas River regarding potential pesticide contamination at selected sites.

The low pesticide concentration levels in the environment require efficient multiresidue analytical methodologies. Rapid and efficient multiresidue analytical methods were developed for the analysis of 23 pesticides belonging to different chemical groups of insecticides, fungicides and herbicides and three pesticide metabolites both in water and sediment. The compounds were: Bentazone, Omethoate, Methomyl, Oxamyl, Metamitron, Isoproturon, 2,4-D, Imidacloprid, Azoxystrobin, Ethofumesate, Carbaryl, Carbofuran, Quinalphos, Folpet, Penconazole, Propiconazole, Phosalone, Thiabendazole, Pyrimethanil, Oxyfluorfen, Trifluralin. Fenthion sulfone and Fenthion sulfoxide.

Solid phase extraction (SPE) using SDB-RPS disks for surface water. The analytes were eluted with dichloromethane-ethyl acetate. Because water samples, usually contain a high loading of organic material and suspended particles, filtration is the first step of sample preparation. The initial sample volume for extraction was 1000 ml. The flow rate of the samples was 10 ml/min and the final volume extract was 100 µl in ethyl acetate.

For the determination of pesticides in sediments, it was essential to carry out effective sample pre-treatments, which normally include both an extraction and a purification step, prior to the analysis by GC and HPLC. The extraction of the target analytes from the solid matrix, has been performed by Ultrasonic Solvent Extraction (USE). The extraction with sonication, clean up with Florisil and Aloumina columns.

The detection and quantification of pesticides was performed by means of Gas Chromatography /Mass Spectrometry with selected ion monitoring mode (SIM), for the twelve pesticide compounds (Carbofuran, Trifluralin, Ethofumesate, Penconazole, Propiconazole, Folpet, Phosalone, Oxyfluorfen, Quinalphos, Pyrimethanil, Fenthion sulfone and Fenthion Sulfoxide). Although polar pesticides were included in the



analysis, the usual but extensive and time-consuming derivatization step was avoided. Lower sensitivity which derives from the direct injection of the samples without derivatization, was compensated by using 2 μ L sample injection volumes. The rest of pesticides (Bentazone, Omethoate, Methomyl, Oxamyl, Metamitron, Isoproturon, 2,4-D, Imidacloprid, Azoxystrobin, Carbaryl, Thiabendazole) were determined by means of High Performance Liquid Chromatography coupled with UV/Diode Array Detector.

The pesticides studied were found in the river at levels varying from the detection limits up to different maximum values depending on the month. Seasonal trends were observed in the appearance of pesticides in river water samples. The highest levels occur during the period of pesticide application and a seasonal peak is usually observed in late September following the first rainfall events after the dry Summer period. Low concentrations were observed during the winter months because of dilution effects due to high-rainfall events. The decrease in rainfall in Summer results in an increase in pesticide concentrations at this time of year, in addition to the fact that the Summer period comes just after their application and most pesticides have soil half-lives time of several weeks. The concentration ranges of the pesticides do not show a large variation along the course of the river, indicating that new sources of pesticide residues contribute to their occurrence along the river course, competing with possible dilution effects from station to station. The variation in pesticide contamination does not follow the pattern of integration from the sources to the estuaries as observed in previous reports for other river basins of the Epirus.

The agricultural use of pesticides has important effects on water quality and has serious environmental consequences. Pesticides most frequently found in the waters of the Pamvotis lake were Azoxystrobin (58,3%), Omethoate (50%), Carbofuran (36,4%), Oxamyl and Thiabendazole (29,2%) and of the Kalamas river basin were Thiabendazole (62,5%), Omethoate (51%), Carbofuran (47,8%), Azoxystrobin (40,6%), Pyrimethanil (34,8%) and Penconazole (30,4%).

Pesticides most frequently found in sediments of the Pamvotis lake were Carbofuran (75%) and Thiabendazole (50%) and of the Kalamas river basin were Carbofuran and Trifluralin (21,43%) and Pyrimethanil (17,9%).

It is suggested that further work need to be conducted in order to asses the water quality of river water system.



ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

**ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ ΣΕ
ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΝΕΡΩΝ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΠΑΜΒΩΤΙΔΑΣ ΚΑΙ ΤΟΥ
ΠΟΤΑΜΟΥ ΚΑΛΑΜΑ ΚΑΙ ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ**



Πίνακας 7.3.1.: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά σημείων δειγματοληψίας (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

Μήνες	Θ°C	pH	Αγωγιμότητα (μs/cm)	Αλατότητα	Ολικά αιωρούμενα στερεά (mg/l)
Καστρίτσα (Τάφος Καστρίτσας)					
Μάιος	21,1	8,15	608	0,1	244
Ιούνιος	20,7	8,08	551	0,0	221
Ιούλιος	21,4	8,10	510	0,0	205
Αύγουστος	20,1	7,94	390	0,0	157
Σεπτέμβριος	21,3	8,09	776	0,2	346
Οκτώβριος	23,4	8,00	326	0,0	144
Νοέμβριος	21,7	8,01	525	0,0	234
Δεκέμβριος	13,9	7,60	657	0,1	298
Ιανουάριος	15,9	8,07	733	0,1	295
Φεβρουάριος	16	8,00	664	0,1	267
Μάρτιος	15,5	7,95	311	0,0	155
Απρίλιος	16,2	8,10	112,6	0,0	55
Πέραμα (Τάφος Λαψίστας)					
Μάιος	20,0	7,43	437	0,0	176
Ιούνιος	21,4	7,86	421	0,0	169
Ιούλιος	20,0	7,16	362	0,0	145
Αύγουστος	20,4	7,88	349	0,0	140
Σεπτέμβριος	21,6	7,90	332	0,0	148
Οκτώβριος	23,3	7,82	355	0,0	158
Νοέμβριος	21,4	7,63	363	0,0	162
Δεκέμβριος	15,6	6,75	368	0,0	166
Ιανουάριος	15,6	7,81	422	0,0	170
Φεβρουάριος	15,6	7,92	442	0,0	178
Μάρτιος	15,5	7,89	334	0,0	166
Απρίλιος	16	7,75	73,3	0,0	36
Μ.Παλιουρής					
Μάιος	20,6	7,17	488	0,0	196
Ιούνιος	21,0	7,56	488	0,0	196
Ιούλιος	20,6	7,94	501	0,0	201
Αύγουστος	20,2	7,98	504	0,0	202
Σεπτέμβριος	21,0	8,10	460	0,0	205
Οκτώβριος	19,7	7,90	455	0,0	203
Νοέμβριος	16,9	7,81	456	0,0	205
Δεκέμβριος	7,7	7,36	447	0,0	205
Ιανουάριος	15,0	7,98	503	0,0	202
Φεβρουάριος	16,2	7,79	498	0,0	200
Μάρτιος	15,9	7,73	400	0,0	198
Απρίλιος	15,9	7,65	83,8	0,0	41
Βροντισμένη					
Μάιος	20,9	7,82	1130	0,3	454
Ιούνιος	20,8	7,53	1156	0,3	465
Ιούλιος	21,1	8,17	991	0,3	398
Αύγουστος	20,2	8,08	1217	0,4	489
Σεπτέμβριος	21,7	8,10	914	0,3	406
Οκτώβριος	23,6	7,53	1093	0,4	484
Νοέμβριος	18,4	7,56	1039	0,3	466
Δεκέμβριος	7,8	7,46	1123	0,4	516
Ιανουάριος	15,5	7,89	1337	0,5	538
Φεβρουάριος	15,5	7,86	1249	0,4	502
Μάρτιος	15,1	7,81	364	0,0	183
Απρίλιος	16,1	7,96	207	0,0	102



Πίνακας 7.3.1.: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά σημείων δειγματοληψίας (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007)
(συνέχεια).

Μήνες	Θ°C	pH	Αγωγιμότητα (μs/cm)	Αλατότητα	Ολικά αιωρούμενα στερεά (mg/l)
Θεογέφυρο					
Μάιος	20,9	7,92	834	0,2	335
Ιούνιος	22,3	8,12	843	0,2	338
Ιούλιος	20,9	8,15	874	0,2	351
Αύγουστος	20,1	8,18	893	0,2	359
Σεπτέμβριος	21,3	8,05	842	0,2	375
Οκτώβριος	19,6	7,88	863	0,3	386
Νοέμβριος	15,2	7,99	798	0,2	361
Δεκέμβριος	8,6	7,96	981	0,3	391
Ιανουάριος	15,1	8,02	902	0,2	362
Φεβρουάριος	14,7	7,84	743	0,1	300
Μάρτιος	15,9	7,95	468	0,0	231
Απρίλιος	16,1	7,77	142	0,0	70
Σουλόπουλο					
Μάιος	23,0	7,83	728	0,1	292
Ιούνιος	21,0	8,10	778	0,1	312
Ιούλιος	21,7	7,90	804	0,1	323
Αύγουστος	20,4	8,16	836	0,2	336
Σεπτέμβριος	22,2	7,99	781	0,2	347
Οκτώβριος	19,5	7,76	799	0,2	358
Νοέμβριος	15,4	7,83	735	0,1	332
Δεκέμβριος	8,9	7,30	912	0,2	364
Ιανουάριος	15,4	7,98	825	0,1	331
Φεβρουάριος	14,2	7,80	691	0,1	277
Μάρτιος	15,5	7,89	484	0,0	241
Απρίλιος	15,8	7,66	126,8	0,0	63
Βροσίνα					
Μάιος	23,0	7,16	368	0,0	163
Ιούνιος	20,9	7,37	468	0,0	188
Ιούλιος	20,4	7,82	436	0,0	175
Αύγουστος	20,3	7,95	428	0,0	172
Σεπτέμβριος	21,4	7,95	393	0,0	175
Οκτώβριος	19,4	7,58	375	0,0	168
Νοέμβριος	17,1	8,00	444	0,0	200
Δεκέμβριος	7,8	7,38	413	0,0	190
Ιανουάριος	14,8	7,57	460	0,0	185
Φεβρουάριος	14,7	7,70	464	0,0	186
Μάρτιος	15,8	7,78	366	0,0	182
Απρίλιος	15,9	7,84	76,6	0,0	38
Νεράϊδα					
Μάιος	23,2	7,95	527	0,0	234
Ιούνιος	22,5	7,92	599	0,0	240
Ιούλιος	20,8	7,90	621	0,1	250
Αύγουστος	20,4	8,21	615	0,1	247
Σεπτέμβριος	21,3	7,98	594	0,1	264
Οκτώβριος	23,6	7,99	613	0,1	271
Νοέμβριος	18,5	8,03	559	0,1	251
Δεκέμβριος	7,2	7,86	587	0,1	270
Ιανουάριος	14,8	7,70	647	0,1	260
Φεβρουάριος	14,9	8,06	570	0,0	229
Μάρτιος	16,1	7,84	386	0,0	190
Απρίλιος	15,8	7,78	101,4	0,0	50



Πίνακας 7.3.1.: Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά σημείων δειγματοληψίας (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007)
(συνέχεια).

Μήνες	Θ°C	pH	Αγωγιμότητα (μs/cm)	Αλατότητα	Ολικά αιωρούμενα στερεά (mg/l)
Φράγμα Ράγιο					
Μάιος	23,3	7,18	598	0,0	240
Ιούνιος	21,5	7,01	605	0,1	243
Ιούλιος	21,7	7,90	606	0,1	243
Αύγουστος	20,0	8,14	627	0,1	252
Σεπτέμβριος	21,0	8,05	568	0,1	253
Οκτώβριος	19,2	7,17	597	0,1	267
Νοέμβριος	16,0	7,68	501	0,0	226
Δεκέμβριος	9,5	7,40	666	0,1	266
Ιανουάριος	14,2	7,67	616	0,1	247
Φεβρουάριος	12,3	8,06	580	0,0	232
Μάρτιος	15,2	7,84	373	0,0	187
Απρίλιος	16,0	7,64	100,7	0,0	50
Εκβολές (Περιοχή Κεστρίνη)					
Μάιος	23,1	7,90	516	0,0	229
Ιούνιος	21,5	7,59	640	0,1	257
Ιούλιος	20,8	8,00	657	0,1	264
Αύγουστος	20,6	8,21	669	0,1	269
Σεπτέμβριος	21,0	8,00	601	0,1	268
Οκτώβριος	23,3	7,95	623	0,1	276
Νοέμβριος	19,0	7,96	513	0,0	230
Δεκέμβριος	8,1	7,63	596	0,1	274
Ιανουάριος	14,6	7,72	675	0,1	271
Φεβρουάριος	12,4	8,04	591	0,0	237
Μάρτιος	15,9	7,85	389	0,0	191
Απρίλιος	15,4	7,82	102,8	0,0	51

7.4. ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΝΕΡΑ

Πίνακας 7.4.1.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Καστρίτσα (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Carbofuran	-	-	-	-	0,206	κ.ο.π.	-	-	-	-	0,054	κ.ο.π.
2	Trifluralin	-	0,025	-	-	-	-	-	-	-	-	0,025	-
3	Pyrimethanil	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.
4	Ethofumesate	-	-	-	-	0,011	-	-	-	-	-	-	-
5	Penconazole	-	-	-	-	0,022	-	-	-	-	-	-	0,024
6	Quinalphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Fenthion sulfone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Propiconazole I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Propiconazole II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-	-	-	-	0,056	-	-	-	-

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.2.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Πέραμα (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Carbofuran	-	0,3	-	-	0,194	-	-	-	-	-	0,096	0,098
2	Trifluralin	-	-	0,122	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	0,038
3	Pyrimethanil	-	-	-	-	-	0,071	-	-	-	-	0,030	0,018
4	Ethofumesate	-	-	0,072	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Penconazole	-	-	-	-	0,029	-	-	-	-	-	-	0,030
6	Quinalphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Propiconazole II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-	0,058	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	0,057

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.3.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Παλιουρή (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Carbofuran	-	-	0,137	-	0,138	-	-	-	-	-	0,065	0,09
2	Trifluralin	-	-	0,120	0,164	-	-	0,051	-	-	-	-	-
3	Pyrimethanil	-	-	-	0,217	-	0,134	-	0,022	-	-	0,052	0,11
4	Ethofumesate	-	-	0,297	0,034	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Penconazole	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	0,16
6	Quinalphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,44
	Propiconazole II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,34
12	Phosalone	-	-	-	-	0,070	-	-	0,024	-	-	-	-

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.4.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθµό δειγματοληψίας Βροντισμένη (Μάιος 2006- Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Carbofuran	-	0,500	0,110	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	-	-	0,128	κ.ο.π.
2	Trifluralin	-	0,060	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-
3	Pyrimethanil	-	0,020	-	κ.ο.π.	-	-	0,022	0,026	-	-	-	0,01
4	Ethofumesate	-	-	0,192	-	0,044	-	-	-	-	-	0,380	-
5	Penconazole	-	0,059	-	0,053	0,069	-	-	0,029	-	-	0,062	0,07
6	Quinalphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,09
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.
11	Propiconazole I Propiconazole II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05
12	Phosalone	-	-	-	-	0,090	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	0,08
		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,03

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.5.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (μg/l), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Θεογέφυρο (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Carbofuran	-	-	0,088	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.
2	Trifluralin	-	-	0,066	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,04
3	Pyrimethanil	-	0,061	-	-	-	0,0666	-	-	-	-	0,28	0,04
4	Ethofumesate	-	0,040	0,106	-	-	-	-	-	-	-	0,04	0,03
5	Penconazole	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,08	0,23
6	Quinalphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-	0,08	-	-	-	-	-	-	0,09
	Propiconazole II	-	-	-	-	0,06	-	-	-	-	-	-	0,08
12	Phosalone	-	-	-	-	0,27	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	0,21

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.6.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Σουλόπουλο (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Carbofuran	-	0,140	0,198	-	0,162	κ.ο.π.	-	κ.ο.π.	-	-	0,07	0,10
2	Trifluralin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	0,12
3	Pyrimethanil	-	-	-	-	-	0,046	-	-	-	-	0,26	-
4	Ethofumesate	-	0,275	-	0,152	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Penconazole	-	0,023	-	-	0,082	-	-	-	-	-	0,47	-
6	Quinalphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-	0,160	-	-	-	-	-	-	0,15
	Propiconazole II	-	-	-	-	0,060	-	-	-	-	-	-	0,25
12	Phosalone	-	-	-	-	0,130	-	-	-	-	-	-	-

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε

Πίνακας 7.4.7.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Βροσίνα (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Carbofuran	0,086		0,202	0,197	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	0,139
2	Trifluralin	0,032	0,040	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	0,0787	-
3	Pyrimethanil	0,056	-	-	0,023	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Ethofumesate	0,089	-	-	0,136	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Penconazole	-	-	-	0,102	0,058	-	-	-	-	-	-	-
6	Quinalphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Folpet	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Propiconazole II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-	-	-	-	0,055	-	-	-	0,099

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.8.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Νεράϊδα (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Carbofuran	0,080	-	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.
2	Trifluralin	0,046	-	-	-	-	-	0,064	-	-	-	-	0,089
3	Pyrimethanil	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	0,01	0,019
4	Ethofumesate	0,101	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	-
5	Penconazole	κ.ο.π.	0,14	κ.ο.π.	-	-	0,022	-	-	-	-	0,05	0,025
6	Quinalphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Folpet	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Propiconazole I	0,050	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Propiconazole II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε

Πίνακας 7.4.9.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Φ.Ράγιο (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Carbofuran	-	0,126	-	-	0,066	κ.ο.π.	0,059	-	-	-	0,11	0,090
2	Trifluralin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14	0,062
3	Pyrimethanil	-	-	-	-	0,066	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	-	-	0,01	0,205
4	Ethofumesate	0,06	0,156	0,191	0,111	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Penconazole	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	-	-	0,033	-	-	-	-	0,243
6	Quinalphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Propiconazole I	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Propiconazole II	0,03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-	0,500	-	-	0,032	-	-	-	-

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.10.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Εκβολές (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Carbofuran	κ.ο.π.	0,29	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	0,06	0,071
2	Trifluralin	-	-	-	-	-	0,025	-	-	-	-	κ.ο.π.	0,077
3	Pyrimethanil	0,105	0,12	0,188	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	0,01	0,012
4	Ethofumesate	0,046	0,22	-	-	-	0,013	-	-	-	-	0,29	0,010
5	Penconazole	κ.ο.π.	0,02	0,037	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Quinalphos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Folpet	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Propiconazole II	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-	0,270	-	-	0,043	-	-	-	-

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.11.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (μg/l), με τη μέθοδο HPLC/UV-DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Καστρίτσα** (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1 Bentazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2 Omethoate	0,444	0,188	0,91	0,253	0,083	-	-	-	-	κ.ο.π.	0,138	0,426
3 Oxamyl	-	0,086	0,09	-	-	-	-	-	-	-	0,18	0,069
4 Methomyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 Metamitron	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-
6 Imidacloprid	0,045	-	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7 Thiabendazole	-	0,220	0,55	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	0,111	-
8 Carbaryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9 Isoproturon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10 Azoxystrobin	-	0,102	0,20	0,138	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.
11 2,4-D	0,200	0,081	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,469

Πίνακας 7.4.12.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (μg/l), με τη μέθοδο HPLC/UV-DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Πέραμα** (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1 Bentazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2 Omethoate	κ.ο.π.	-	0,082	-	-	-	0,6	-	-	-	-	0,253
3 Oxamyl	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	0,153	0,066
4 Methomyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 Metamitron	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-
6 Imidacloprid	-	-	0,040	-	0,12	-	-	-	-	-	-	-
7 Thiabendazole	-	-	κ.ο.π.	0,153	-	-	-	-	-	-	0,126	-
8 Carbaryl	-	-	0,103	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9 Isoproturon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10 Azoxystrobin	0,11	-	-	κ.ο.π.	0,21	κ.ο.π.	0,042	-	-	-	κ.ο.π.	-
11 2,4-D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,130	-

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

--: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.13.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο HPLC/UV-DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Παλιουρή** (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

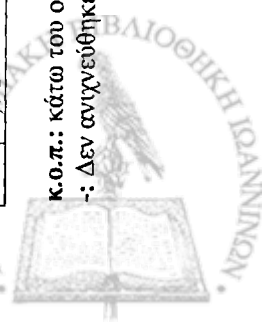
	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Bentazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Omethoate	0,49	0,245	0,860	-	-	0,127	-	0,155	-	κ.ο.π.	-	0,253
3	Oxamyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,066
4	Methomyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Metamitron	-	-	0,264	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	-	-	-
7	Thiabendazole	κ.ο.π.	1,110	0,591	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	0,117	-	κ.ο.π.	-	-
8	Carbaryl	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	0,15	0,060	κ.ο.π.	-	0,041	-	-	κ.ο.π.	-	-	κ.ο.π.	-
11	2,4-D	κ.ο.π.	-	-	-	-	0,166	-	-	-	-	-	0,799

Πίνακας 7.4.14.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο HPLC/UV-DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Βροντισμένη** (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Bentazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Omethoate	-	0,769	-	-	-	-	0,079	0,089	-	-	0,138	0,252
3	Oxamyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Metamitron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Imidacloprid	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Thiabendazole	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	κ.ο.π.	-	0,199	-	-	0,111	-
8	Carbaryl	0,169	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	0,055	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	0,041	-	-	0,048	-	-	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	0,047	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-
11	2,4-D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,009

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.15.:Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο HPLC/UV-DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας Θεογέφυρο (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1 Bentazone	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-
2 Omethoate	-	0,572	0,737	-	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	-
3 Oxamyl	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	-	0,141
4 Methomyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5 Metamitron	-	-	-	-	0,44	κ.ο.π.	0,275	-	-	-	-	-
6 Imidacloprid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7 Thiabendazole	κ.ο.π.	0,823	0,111	κ.ο.π.	0,13	0,312	-	-	-	-	-	0,112
8 Carbaryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9 Isoproturon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10 Azoxystrobin	κ.ο.π.	0,035	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	-
11 2,4-D	-	-	0,186	-	-	0,063	-	-	-	-	0,102	1,183

Πίνακας 7.4.16.:Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο HPLC/UV-DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας Σουλόπουλο (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1 Bentazone	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-
2 Omethoate	-	-	0,970	0,29	-	0,109	κ.ο.π.	-	0,085	-	κ.ο.π.	-
3 Oxamyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,060
4 Methomyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.
5 Metamitron	-	κ.ο.π.	-	-	-	0,401	0,392	-	-	-	-	-
6 Imidacloprid	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7 Thiabendazole	κ.ο.π.	0,256	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	0,139	-
8 Carbaryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-
9 Isoproturon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10 Azoxystrobin	κ.ο.π.	0,070	0,080	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.
11 2,4-D	-	-	-	-	-	0,164	-	-	-	-	-	0,683

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε

Πίνακας 7.4.17.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο HPLC/UV-DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας Βροσίνα (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

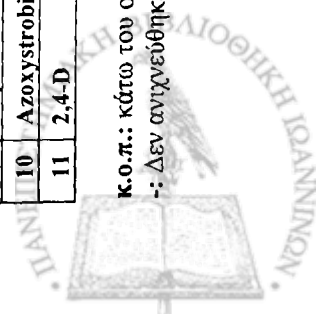
	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Bentazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Omethoate	0,09	0,719	0,533	0,19	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	κ.ο.π.	-	0,150	κ.ο.π.	κ.ο.π.
3	Oxamyl	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Metamitron	-	-	-	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Thiabendazole	0,10	0,139	κ.ο.π.	κ.ο.π.	0,133	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.
8	Carbaryl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	κ.ο.π.	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	-
11	2,4-D	-	-	0,074	-	0,232	0,179	-	-	-	-	0,157	0,485

Πίνακας 7.4.18.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (µg/l), με τη μέθοδο HPLC/UV-DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας Νεράϊδα (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Bentazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-
2	Omethoate	0,235	0,115	0,305	0,460	-	κ.ο.π.	-	κ.ο.π.	-	0,097	-	-
3	Oxamyl	-	0,051	-	-	0,114	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	Metamitron	-	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	0,091
7	Thiabendazole	0,093	1,417	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	-	-	0,442	-	-	-	-
8	Carbaryl	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	κ.ο.π.	κ.ο.π.
9	Isoproturon	0,041	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	κ.ο.π.	0,039	κ.ο.π.	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-
11	2,4-D	-	-	-	κ.ο.π.	-	0,180	-	-	-	-	0,142	-

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

--: Δεν ανιχνεύθηκε



Πίνακας 7.4.19.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (μg/l), με τη μέθοδο HPLC/UV-DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας Φ.Ράγιο (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Bentazone	0,055	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-
2	Omethoate	0,210	-	0,970	-	0,155	-	0,280	-	-	-	-	κ.ο.π.
3	Oxamyl	κ.ο.π.	0,089	-	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.
4	Methomyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,095	κ.ο.π.
5	Metamitron	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-
7	Thiabendazole	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	0,093	κ.ο.π.	-	-	-	-	κ.ο.π.
8	Carbaryl	0,069	-	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	0,037	-	0,080	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.
11	2,4-D	-	-	-	-	-	0,234	0,077	-	-	-	-	1,009

Πίνακας 7.4.20.: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων (μg/l), με τη μέθοδο HPLC/UV-DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας Εκβολές (Μάιος 2006-Απρίλιος 2007).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούνιος	Ιούλιος	Αύγουστος	Σεπτέμβριος	Οκτώβριος	Νοέμβριος	Δεκέμβριος	Ιανουάριος	Φεβρουάριος	Μάρτιος	Απρίλιος
1	Bentazone	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	Omethoate	-	κ.ο.π.	0,116	-	0,877	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-
3	Oxamyl	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	κ.ο.π.
4	Methomyl	-	-	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	-	-	κ.ο.π.
5	Metamitron	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	Thiabendazole	0,115	κ.ο.π.	0,212	κ.ο.π.	κ.ο.π.	κ.ο.π.	0,730	-	-	κ.ο.π.	0,119	κ.ο.π.
8	Carbaryl	0,206	-	-	-	-	-	0,137	-	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	0,131	κ.ο.π.	0,209	0,037	-	-	κ.ο.π.	-	-	-	-	κ.ο.π.
11	2,4-D	-	-	-	-	-	0,153	-	-	-	-	-	0,297

κ.ο.π.: κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-: Δεν ανιχνεύθηκε

Σημείωση: Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα δεν διορθώθηκαν με το ποσοστό (%) των ανακτήσεων.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

**ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ
ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ**



7.5. ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ

Πίνακας 7.5.1: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας **Καστρίτσα** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

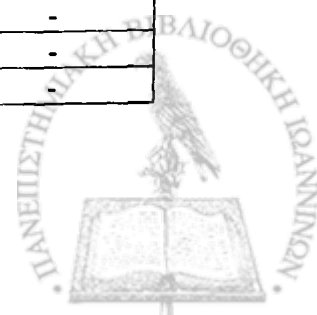
	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Carbofuran	3,37	1,22	-	1,77
2	Trifluralin	-	0,95	-	-
3	Pyrimethanil	1,92	-	-	-
4	Ethofumesate	-	-	-	-
5	Penconazole	-	-	2,10	-
6	Quinalphos	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-
	Propiconazole II	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-

Πίνακας 7.5.2: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας **Βροντισμένη** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Carbofuran	κ.ο.π.	-	1,74	-
2	Trifluralin	0,63	-	-	-
3	Pyrimethanil	2,37	-	1,81	-
4	Ethofumesate	-	-	-	-
5	Penconazole	-	-	-	-
6	Quinalphos	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-
	Propiconazole II	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-

Πίνακας 7.5.3: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας **Θεογέφυρο** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Carbofuran	1,76	-	-	-
2	Trifluralin	-	-	-	-
3	Pyrimethanil	1,94	-	-	-
4	Ethofumesate	-	-	-	-
5	Penconazole	-	-	-	-
6	Quinalphos	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-
	Propiconazole II	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-



Πίνακας 7.5.4: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Σουλόπουλο (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Carbofuran	3,59	-	-	-
2	Trifluralin	-	-	-	-
3	Pyrimethanil	3,44	-	-	-
4	Ethofumesate	-	-	-	-
5	Penconazole	-	-	-	-
6	Quinalphos	3,48	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-
	Propiconazole II	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-

Πίνακας 7.5.5: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Βροσίνια (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Carbofuran	-	-	-	-
2	Trifluralin	0,74	0,78	-	-
3	Pyrimethanyil	-	-	-	-
4	Ethofumesate	-	-	-	-
5	Penconazole	1,80	-	-	-
6	Quinalphos	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	3,74	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-
11	Propiconazole I	3,54	-	-	-
	Propiconazole II	2,12	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-

Πίνακας 7.5.6: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας Νεράιδα (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Carbofuran	-	-	-	-
2	Trifluralin	1,20	-	-	-
3	Pyrimethanil	-	-	-	-
4	Ethofumesate	-	0,58	-	-
5	Penconazole	-	-	-	-
6	Quinalphos	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	-	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-
	Propiconazole II	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-



Πίνακας 7.5.7: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας **Φ.Ράγιο** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Carbofuran	4,95	-	-	-
2	Trifluralin	1,51	-	-	-
3	Pyrimethanil	-	-	-	-
4	Ethofumesate	-	-	-	-
5	Penconazole	-	-	-	-
6	Quinalphos	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	2,11	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-
11	Propiconazole I	2,44	-	-	-
	Propiconazole II	0,97	-	-	-
12	Phosalone	1,10	-	-	-

Πίνακας 7.5.8: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/GC-MS, για το σταθμό δειγματοληψίας **Εκβολές** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Carbofuran	κ.ο.π.	-	-	-
2	Trifluralin	-	0,54	-	-
3	Pyrimethanil	-	1,41	-	-
4	Ethofumesate	1,52	1,10	-	-
5	Penconazole	-	-	-	-
6	Quinalphos	-	-	-	-
7	Folpet	-	-	-	-
8	Oxyfluorfen	3,46	-	-	-
9	Fenthion sulfoxide	-	-	-	-
10	Fenthion sulfone	-	-	-	-
11	Propiconazole I	-	-	-	-
	Propiconazole II	-	-	-	-
12	Phosalone	-	-	-	-

Πίνακας 7.5.9: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/HPLC-UV/DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Καστρίτσα** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Bentazone	3,65	-	-	-
2	Omethoate	-	1,35	-	-
3	Oxamyl	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-
5	Metamitron	2,93	-	-	-
6	Imidacloprid	κ.ο.π.	-	-	-
7	Thiabendazole	0,67	-	2,27	-
8	Carbaryl	κ.ο.π.	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	2,64	-	-	-
11	2,4-D	1,69	-	-	-



Πίνακας 7.5.10: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/HPLC-UV/DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Βροντισμένη** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Bentazone	-	-	-	-
2	Omethoate	-	-	-	-
3	Oxamyl	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-
5	Metamitron	-	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-
7	Thiabendazole	3,37	-	-	-
8	Carbaryl	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	-	-	-	-
11	2,4-D	-	-	-	-

Πίνακας 7.5.11: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/HPLC-UV/DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Θεογέφυρο** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Bentazone	-	-	-	-
2	Omethoate	-	-	-	-
3	Oxamyl	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-
5	Metamitron	-	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-
7	Thiabendazole	-	-	-	-
8	Carbaryl	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	-	-	-	-
11	2,4-D	-	-	-	-

Πίνακας 7.5.12: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/HPLC-UV/DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Σουλόπουλο** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Bentazone	-	-	-	-
2	Omethoate	-	-	-	-
3	Oxamyl	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-
5	Metamitron	-	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-
7	Thiabendazole	-	-	-	-
8	Carbaryl	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	-	-	-	-
11	2,4-D	-	-	-	-



Πίνακας 7.5.13: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/HPLC-UV/DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Βροσίνα** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Bentazone	-	-	-	-
2	Omethoate	-	-	-	-
3	Oxamyl	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-
5	Metamitron	-	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-
7	Thiabendazole	0,80	-	-	-
8	Carbaryl	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	-	-	-	-
11	2,4-D	-	-	-	-

Πίνακας 7.5.14: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/HPLC-UV/DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Νεράιδα** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Bentazone	-	-	-	-
2	Omethoate	-	-	-	-
3	Oxamyl	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-
5	Metamitron	-	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-
7	Thiabendazole	-	-	-	-
8	Carbaryl	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	-	-	-	-
11	2,4-D	-	-	-	-

Πίνακας 7.5.15: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/HPLC-UV/DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας **Ράγιο** (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Bentazone	3,77	-	-	-
2	Omethoate	κ.ο.π.	-	-	-
3	Oxamyl	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-
5	Metamitron	2,12	-	-	-
6	Imidacloprid	-	-	-	-
7	Thiabendazole	-	-	-	-
8	Carbaryl	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	2,32	-	-	-
11	2,4-D	-	-	-	-



Πίνακας 7.5.16: Επίπεδα συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων σε ιζήματα (ng/g dw), με τη μέθοδο SPE/HPLC-UV/DAD, για το σταθμό δειγματοληψίας Εκβολές (Μάιος -Δεκέμβριος 2006).

	Φυτοφάρμακα	Μάιος	Ιούλιος	Οκτώβριος	Δεκέμβριος
1	Bentazone	-	-	-	-
2	Omethoate	-	2,47	-	-
3	Oxamyl	-	-	-	-
4	Methomyl	-	-	-	-
5	Metamitron	-	3,12	-	-
6	Imidacloprid	1,90	-	-	-
7	Thiabendazole	-	-	-	-
8	Carbaryl	-	-	-	-
9	Isoproturon	-	-	-	-
10	Azoxystrobin	-	0,83	-	-
11	2,4-D	-	-	-	-

κ.ο.π.:κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης

-:δεν ανιχνεύθηκε

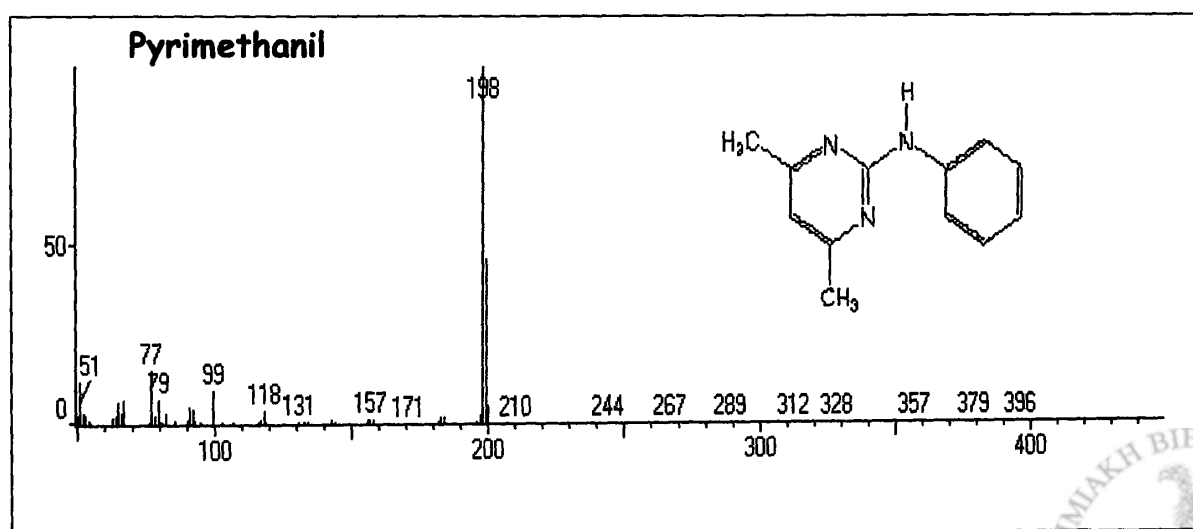
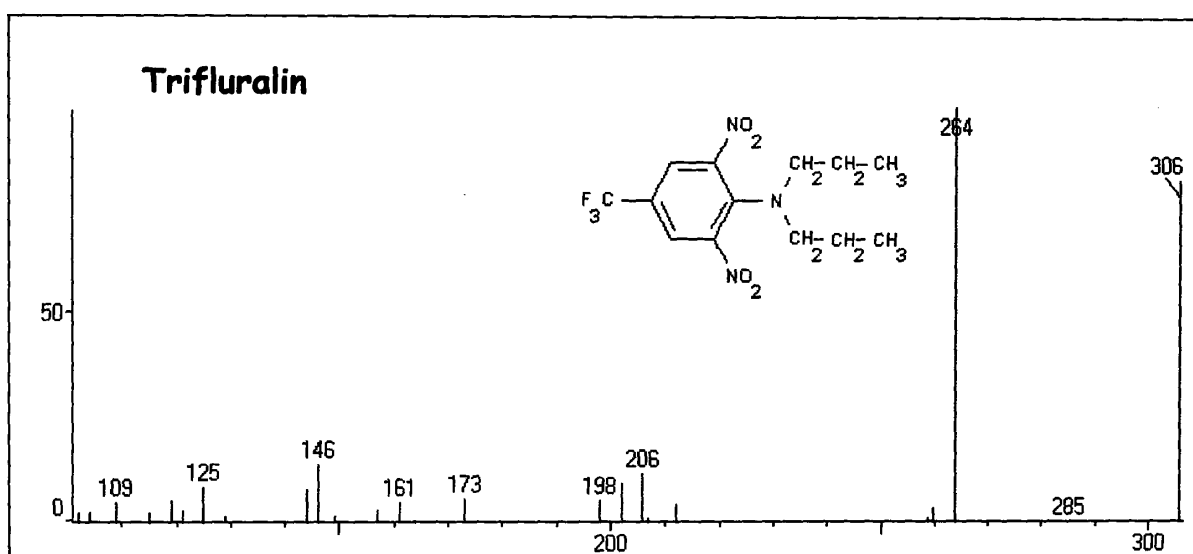
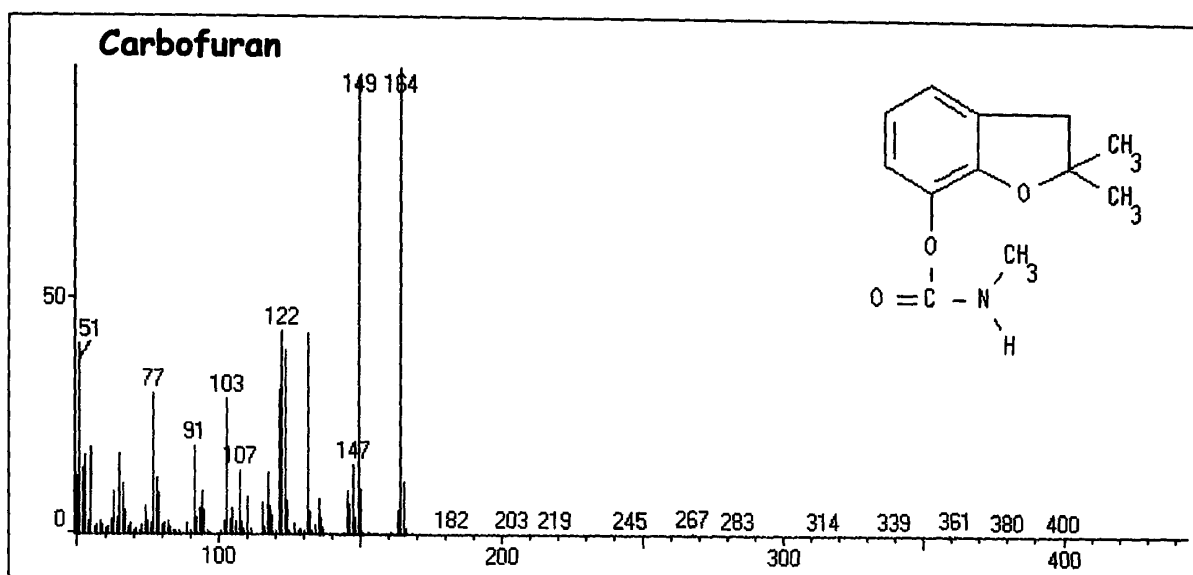
Σημείωση: Όλα τα παραπάνω αποτελέσματα δεν διορθώθηκαν με το ποσοστό (%) των ανακτήσεων.



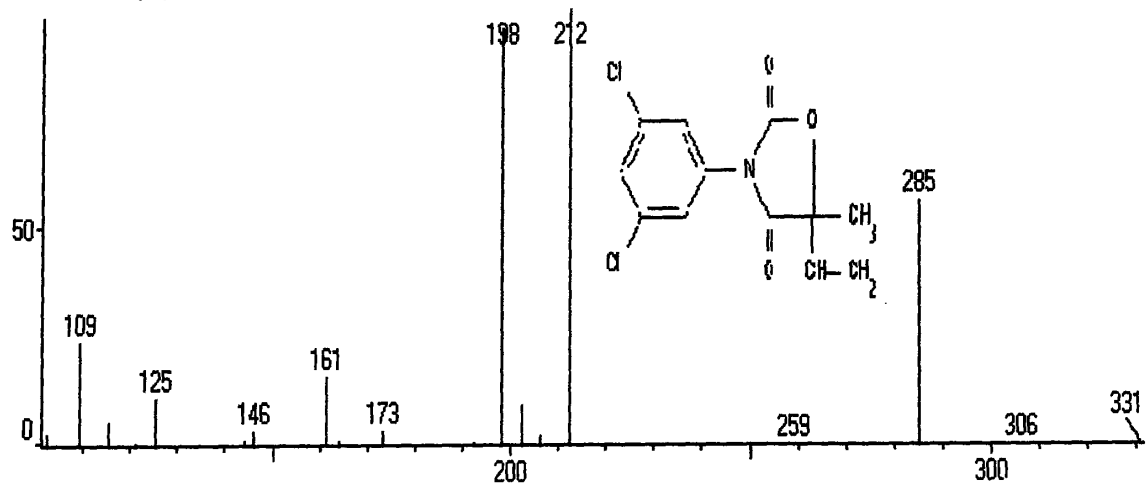
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

**ΦΑΣΜΑΤΑ ΜΑΖΑΣ ΤΩΝ ΕΠΙΛΕΧΘΕΝΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ
ΣΕ GC-MS**

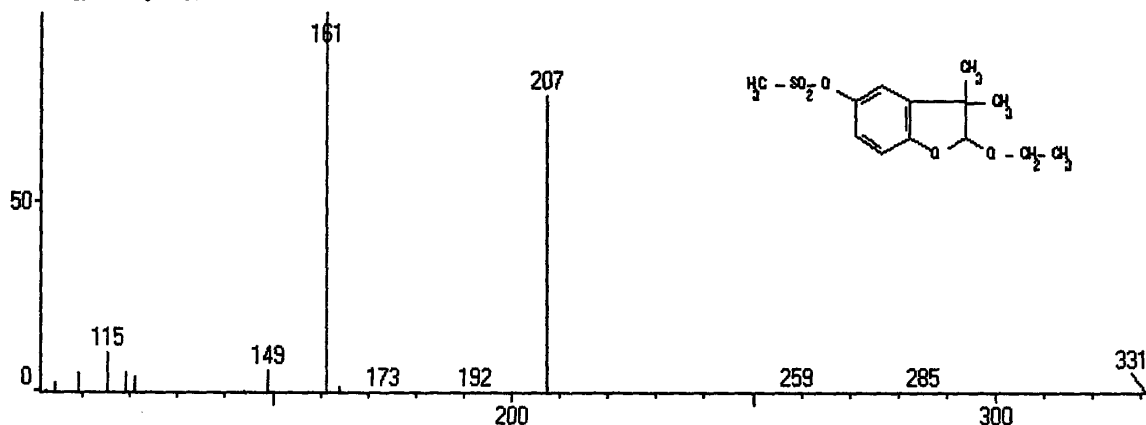




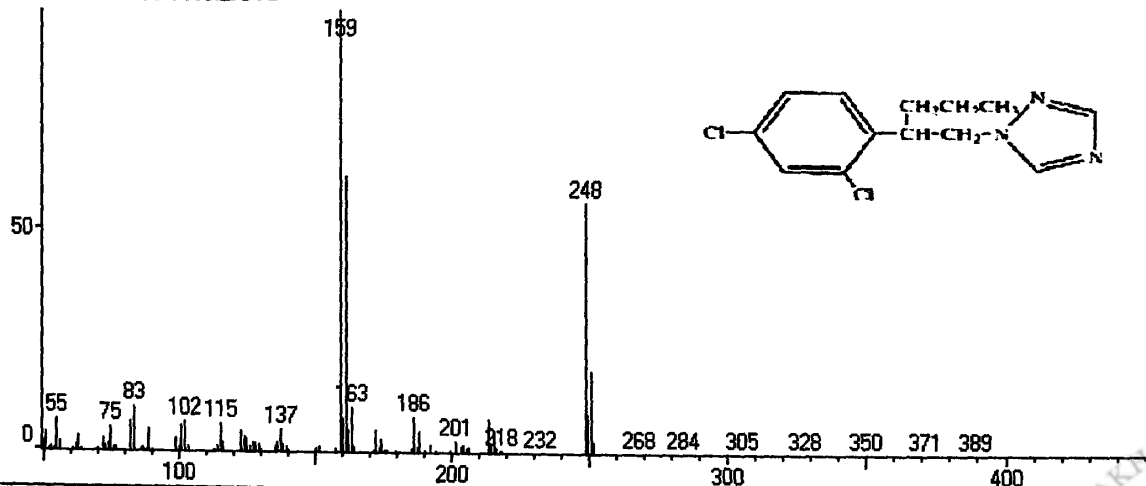
Vinclozolin

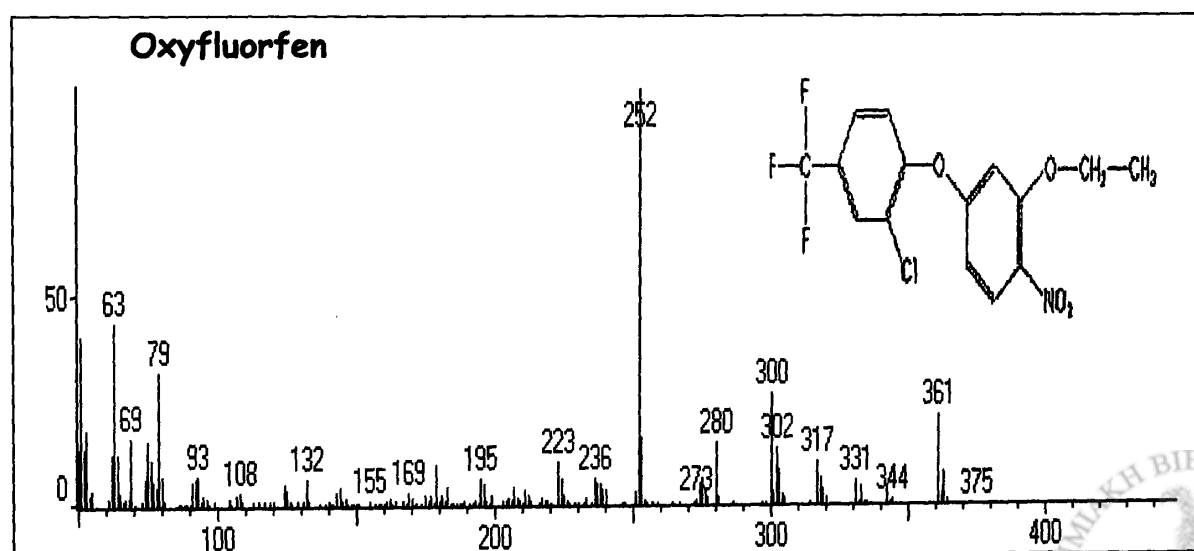
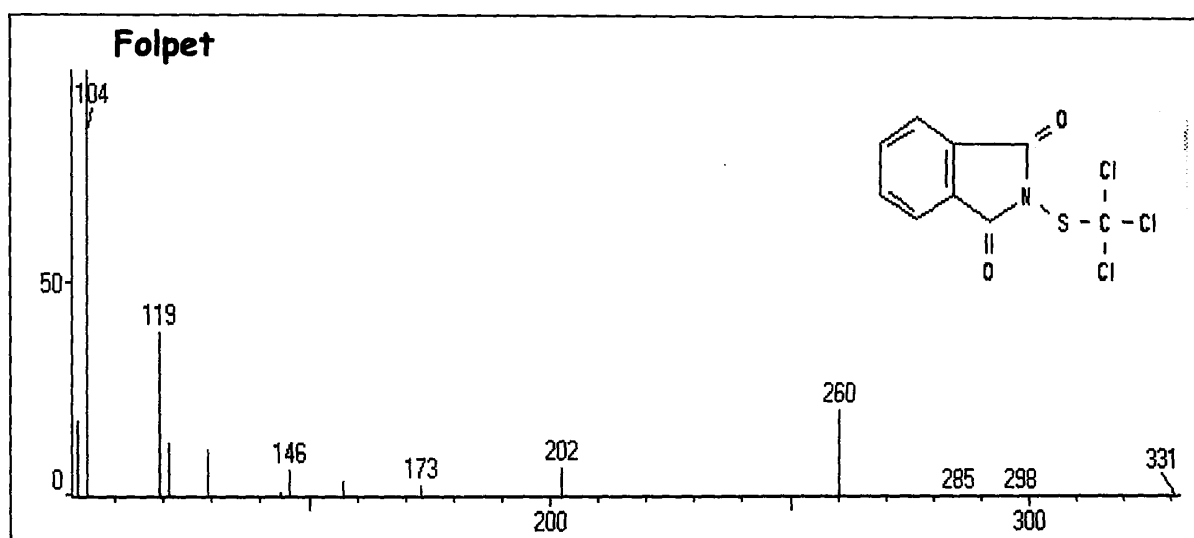
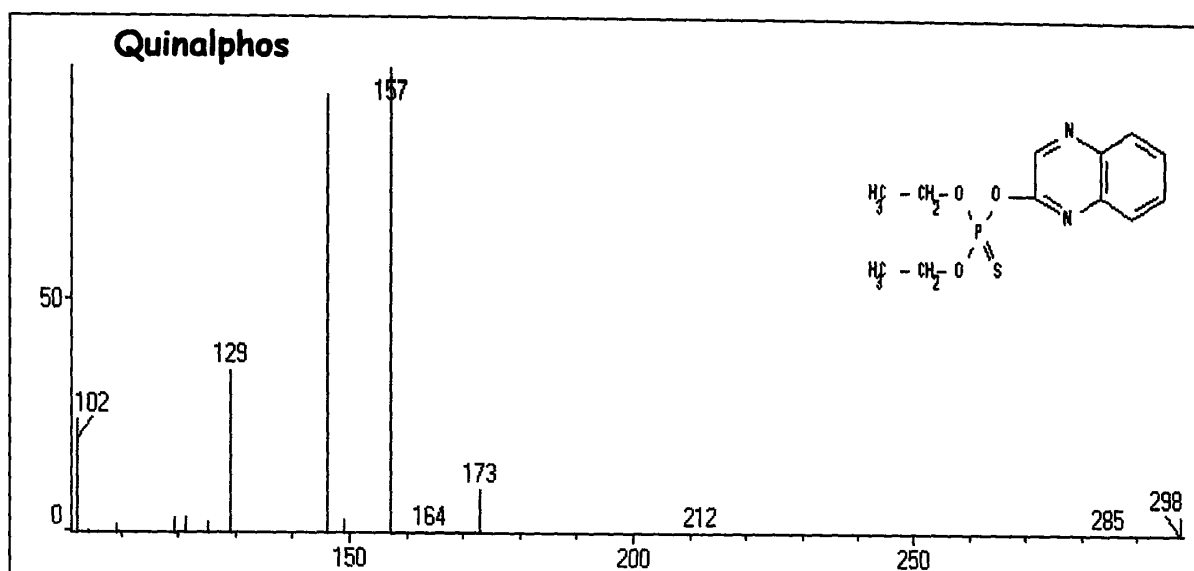


Ethofumesate

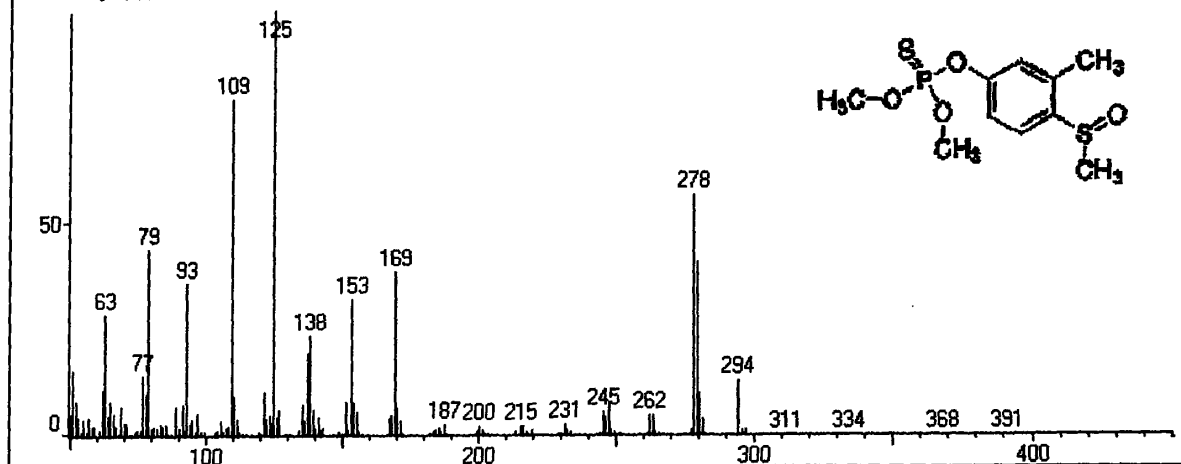


Penconazole

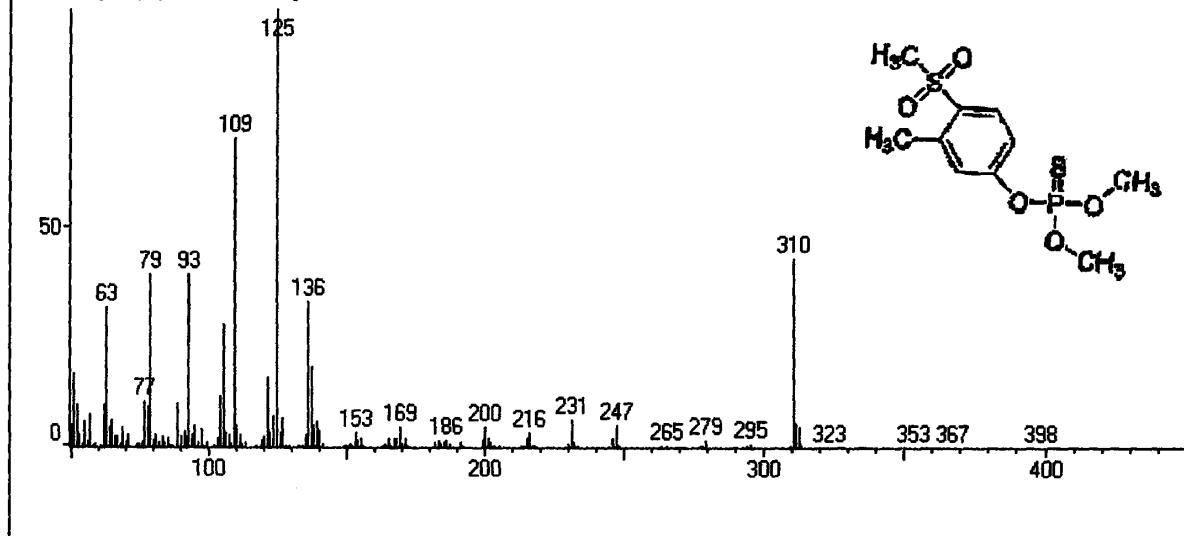




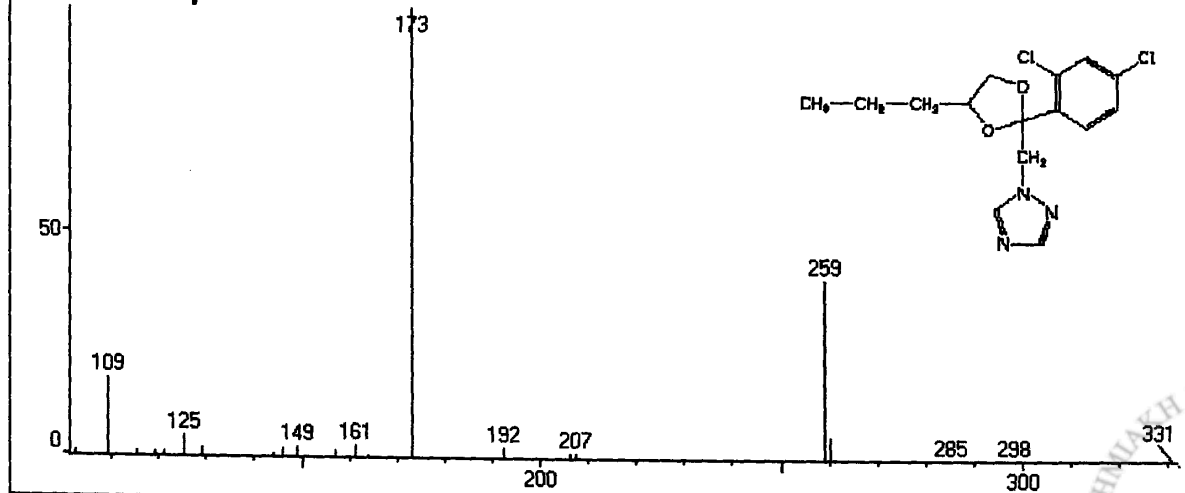
Fenthion sulfoxide

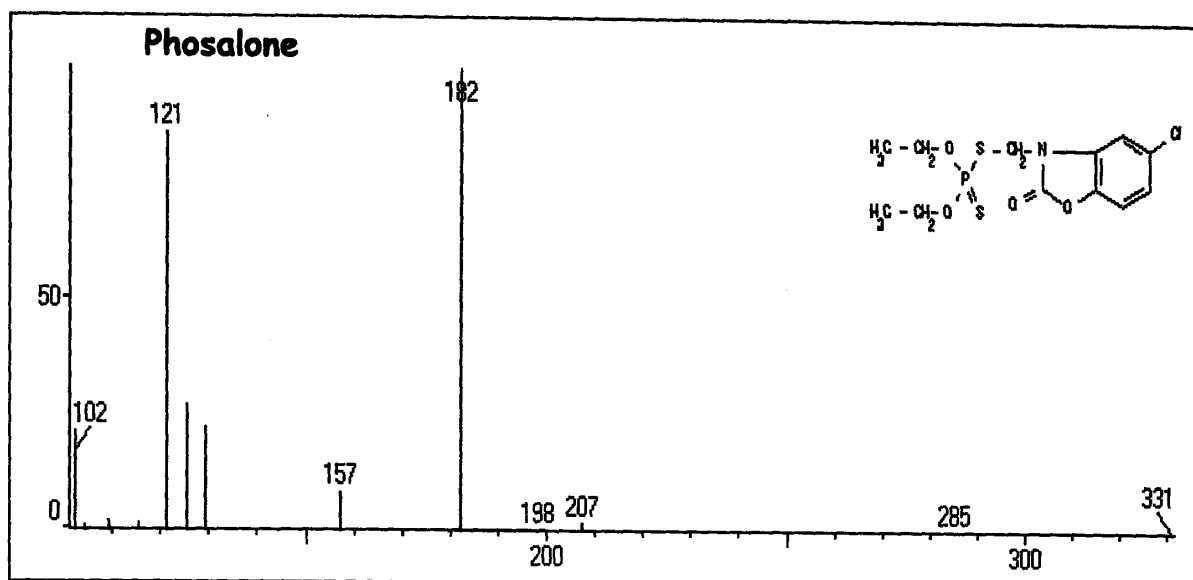


Fenthion sulfone



Propiconazole





ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 4

**ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΛΕΧΘΕΝΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΜΕ
ΧΡΗΣΗ ΥΓΡΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ΥΨΗΛΗΣ ΑΠΟΔΟΣΗΣ ΜΕ ΑΝΙΧΝΕΥΤΗ
ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ (HPLC-UV/DAD)**



