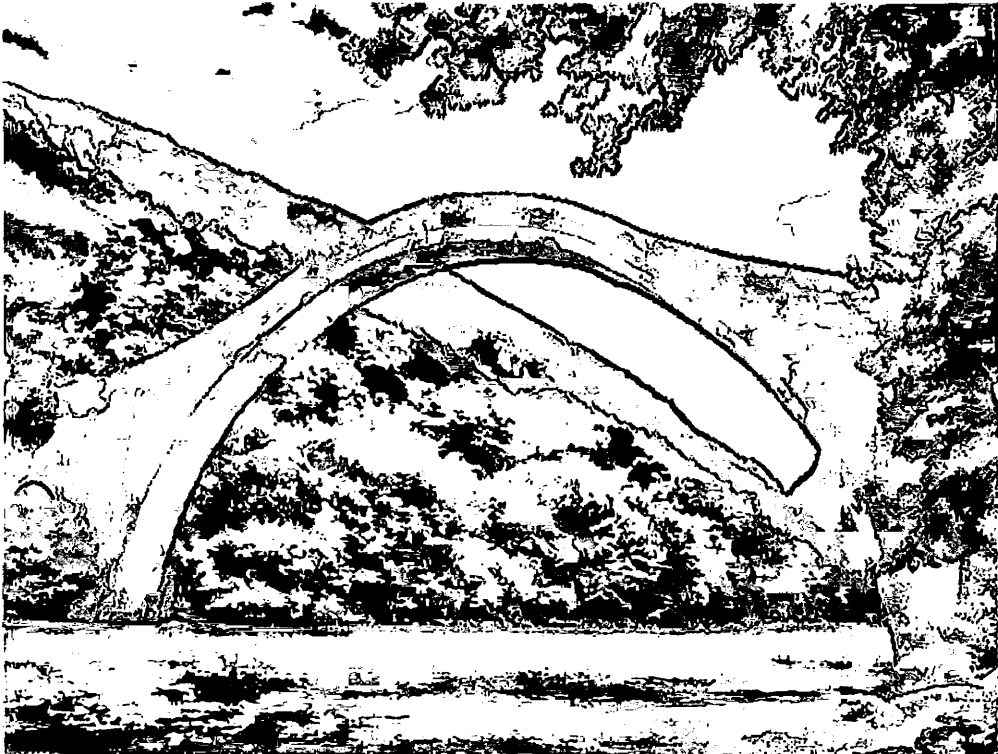




**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ**  
**ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**«ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ»**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΜΕΛΕΤΗ:**  
**«ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΙΘΑΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΟΥΣ**  
**ΠΟΤΑΜΟΥΣ ΑΡΑΧΘΟ ΚΑΙ ΛΟΥΡΟ ΑΠΟ ΤΙΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ**  
**ΣΤΗΝ ΠΕΔΙΑΔΑ ΤΗΣ ΑΡΤΑΣ»**

**ΤΣΟΜΗ ΜΑΡΙΑ-ΕΥΘΥΜΙΑ**  
**ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2017**

**ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΤΗΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ (MASTER OF SCIENCE)**

Τ... μεταπτυχιακ... φοιτή..... κ. ....  
Του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών  
«Αγροχημεία –Εφαρμογές στη Ζωική και Φυτική Παραγωγή/Φαρμακευτικά Φυτά»

Η Τριμελής επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας της κ. ...., συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων την .....2017, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της εργασίας με τίτλο:

«.....  
.....»

Η επιτροπή έκρινε ομόφωνα ότι η εργασία είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της επιστήμης, η παρουσίαση και οι απαντήσεις της μεταπτυχιακής φοιτήτριας ήταν..... επιπέδου και προτείνει την απονομή του ΜΔΕ με τον βαθμό .....

**ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ**

1. ....
2. ....
3. ....

**ΠΡΑΚΤΙΚΟ ΤΗΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΡΙΣΗ ΤΗΣ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ (MASTER OF SCIENCE)**

Τ... μεταπτυχιακ... φοιτή..... κ. ....  
Του Διατμηματικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών  
«Αγροχημεία –Εφαρμογές στη Ζωική και Φυτική Παραγωγή/Φαρμακευτικά Φυτά»

Η Τριμελής επιτροπή που ορίστηκε για την κρίση της Μεταπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας της κ. ...., συνήλθε σε συνεδρίαση στο Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων την .....2017, όπου παρακολούθησε την υποστήριξη της εργασίας με τίτλο:

«.....»

Η επιτροπή έκρινε ομόφωνα ότι η εργασία είναι πρωτότυπη και αποτελεί ουσιαστική συμβολή στην πρόοδο της επιστήμης, η παρουσίαση και οι απαντήσεις της μεταπτυχιακής φοιτήτριας ήταν..... επιπέδου και προτείνει την απονομή του ΜΔΕ με τον βαθμό .....

**ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ**

1. ....
2. ....
3. ....

**Μεταπτυχιακή μελέτη υπό την άμεση επίβλεψη του Αν. Καθηγητή  
κ. Γ. Καρρά**

«Εκτίμηση των πιθανών Οργανικών Ρυπαντών στους Ποταμούς Άραχθο και  
Λούρο από τις καλλιέργειες στην Πεδιάδα της Άρτας»

Συμβουλευτική και εξεταστική επιτροπή

Γ. Καρράς, Καθηγητής ΤΕΙ Ηπείρου, Επιβλέπων Καθηγητής

Τρ. Αλμπάνης, Καθηγητής Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Γ. Πατακιούτας, Αν. Καθηγητής ΤΕΙ Ηπείρου

Η ανάθεση της παρούσας μελέτης έγινε με απόφαση της υπ. αριθ.62<sup>Α</sup>/27-02-2015 Έκτακτης και  
Επαναληπτικής Συνεδρίασης της ΕΔΕ του ΔΙΠΜΣ «Αγροχημεία- Εφαρμογές στη Ζωική και  
Φυτική Παραγωγή/ Φαρμακευτικά Φυτά»

# Πρόλογος

Η απειλή από ένα πλήθος περιβαλλοντικών πιέσεων καθιστά αναγκαία τη γνώση εκείνων των παραγόντων που οδηγούν στην υποβάθμιση των υδάτινων οικοσυστημάτων και γενικότερα του περιβάλλοντος. Η ανάγκη αυτή προέκυψε από την κατάρρευση της τεχνοκρατικής αντίληψης της διαχείρισης των φυσικών πόρων, που οδήγησε σε περιβαλλοντικό αδιέξοδο.

Η αναγνώριση των προβλημάτων και των αιτιών ρύπανσης ήταν μία χρονοβόρα διαδικασία, ενώ η συνειδητοποίηση της αναγκαιότητας εξεύρεσης άμεσων μέτρων και λύσεων χρειάστηκε χρόνο για να ωριμάσει. Δυστυχώς, βραχυπρόθεσμα συμφέροντα αποτελούν τροχοπέδη στην καθιέρωση, τόσο σε τοπικό όσο και παγκόσμιο επίπεδο, ολοκληρωμένων παρεμβάσεων.

Η περίπτωση του Αμβρακικού κόλπου και των υδροφόρων οριζόντων της Ηπείρου, αποτελεί μία από τις αμέτρητες περιπτώσεις οικοσυστημάτων, που κινδυνεύουν να καταρρεύσουν από την ανθρώπινη δραστηριότητα. Παρόλο που η περιοχή του Αμβρακικού Κόλπου και οι παράκτιοι υγρότοποι οριοθετούνται και προστατεύονται από το 1990, οι περιβαλλοντικές πιέσεις που ασκούνται στην ευρύτερη περιοχή παραμένουν σε υψηλά επίπεδα. Η συνολική και ολοκληρωμένη συνειδητοποίηση των αιτιών και των συνεπειών είναι το κλειδί για την αντιμετώπιση του προβλήματος.

Αυτές οι σκέψεις δημιούργησαν το έναυσμα μελέτης και συγγραφής της παρούσας εργασίας, προκειμένου να γίνει μια επιστημονική και αξιόπιστη αποτύπωση της περιβαλλοντικής ρύπανσης της συγκεκριμένης περιοχής και να προταθούν λύσεις για την αντιμετώπισή της.

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η ολοκλήρωση της παρούσας μελέτης δεν θα ήταν εφικτή χωρίς τη συμβολή ορισμένων ανθρώπων, τους οποίους θα ήθελα στο σημείο αυτό να ευχαριστήσω.

Τον Καθηγητή του ΤΕΙ Ηπείρου, κ. Γ. Καρρά, για την ανάθεση του θέματος και την επίβλεψη της μελέτης, για το χρόνο που διέθεσε για τη συνεργασία μας, για τις πολύτιμες οδηγίες και συμβουλές του, και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου.

Τα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής: τον καθηγητή του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων κ. Γρ. Αλμπάνη, και τον αναπληρωτή Καθηγητή του ΤΕΙ Ηπείρου κ. Γ. Πατακιούτα, για την αξιολόγηση και διόρθωση της παρούσας εργασίας.

Το Εργαστήριο Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, και ιδιαιτέρως την κα. Β. Μπότη και την κα. Χρ. Νάννου, για την άψογη συνεργασία μας και την παροχή υλικοτεχνικής υποστήριξης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω το σύζυγό μου, τους γονείς μου, τους στενούς φίλους και συνεργάτες μου, που με στήριξαν σε αυτή μου την προσπάθεια.

*Τσομή Μαρία- Ευθυμία*

# Περιεχόμενα

Σκοπός της εργασίας .....	8
Περίληψη.....	9
Abstract.....	10
1. Θεωρητικό Υπόβαθρο .....	11
1.1. Γεωμορφολογία της Περιοχής.....	11
1.1.1. Ο ποταμός Άραχθος και η Λεκάνη Απορροής του .....	12
1.1.2. Ο ποταμός Λούρος και η Λεκάνη Απορροής του .....	15
1.1.3. Η πεδιάδα της Άρτας .....	18
1.2. Γεωργικές Καλλιέργειες στην περιοχή .....	19
1.3. Ρύπανση των Υδάτων της Ευρύτερης Περιοχής.....	20
1.3.1. Σημειακές πηγές ρύπανσης .....	22
1.3.1.1. Αστικά λύματα.....	23
1.3.1.2. Βιομηχανία.....	24
1.3.1.3. Ενσταυλισμένη Κτηνοτροφία.....	26
1.3.1.4. Ιχθυοκαλλιέργειες .....	27
1.3.1.5. Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων (ΧΑΔΑ) και Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ) .....	30
1.3.1.6. Εξορυκτική Δραστηριότητα .....	31
1.3.1.7. Συνοπτική Παρουσίαση της Έντασης Πίεσης των Σημειακών Πηγών.....	32
1.3.2. Διάχυτες Πηγές Ρύπανσης.....	34
1.3.2.1. Γεωργική Δραστηριότητα .....	34
1.3.2.2. Κτηνοτροφική δραστηριότητα .....	35
1.4. Φυτοφάρμακα και Περιβάλλον.....	36
1.4.1. Περιβαλλοντική Τύχη των Φυτοφαρμάκων .....	40
1.4.1.1. Προσρόφηση.....	41
1.4.1.2. Αποικοδόμηση .....	42

1.4.1.3.	Διήθηση .....	44
1.4.1.4.	Εξαέρωση.....	45
1.4.1.5.	Απορροή .....	46
1.4.2.	Η Είσοδος των Φυτοφαρμάκων στα Επιφανειακά Νερά.....	46
1.4.3.	Χρόνος ημιζωής των φυτοφαρμάκων .....	47
1.4.4.	Διασπορά και συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον.....	48
1.4.5.	Συνέπειες της χρήσης των φυτοφαρμάκων .....	49
1.5.	Τα φυτοφάρμακα στην υπό μελέτη περιοχή .....	51
1.6.	Τεχνικές Προσδιορισμού των μελετώμενων ενώσεων .....	57
1.6.1.	Δειγματοληψία και Συντήρηση Δείγματος.....	57
1.6.2.	Η τεχνική της Εκχύλισης .....	57
1.6.3.	Χρωματογραφικές Τεχνικές Ανάλυσης.....	64
1.6.3.1.	Αέρια χρωματογραφία .....	64
1.6.3.2.	Υγρή Χρωματογραφία.....	69
1.6.3.3.	Φασματομετρία μαζών (Mass Spectrometry - MS).....	73
1.6.3.4.	Αναλυτής Orbitrap .....	74
1.6.4.	Αξιολόγηση – επικύρωση της μεθόδου.....	76
2.	Πειραματική Διαδικασία .....	79
2.1.	Δειγματοληψία .....	79
2.2.	Εκχύλιση SPE με τη χρήση Cartidges .....	81
2.3.	Χρωματογραφική Ανάλυση .....	81
3.	Αποτελέσματα .....	84
4.	Συμπεράσματα- Συζήτηση.....	87
4.1.	Ο ποταμός Άραχθος.....	87
4.2.	Ο ποταμός Λούρος.....	89
4.3.	Σύγκριση του περιβαλλοντικού φορτίου των δύο ποταμών .....	91
5.	Προτάσεις και Λύσεις .....	93



6. Βιβλιογραφία.....	97
6.1. Ελληνική.....	97
6.2. Ξενόγλωσση.....	98
6.3. Διαδικτυακοί ιστότοποι.....	101
7. Παράρτημα .....	103

## Σκοπός της εργασίας

Η εργασία αυτή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Διατμηματικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών στις επιστήμες της Χημείας και της Γεωπονίας, με διακριτό τίτλο «Αγροχημεία και Βιολογικές Καλλιέργειες».

Παράλληλα, στο πλαίσιο της Πράξης «ΑΡΧΙΜΗΔΗΣ ΙΙΙ- Ενίσχυση Ερευνητικών Ομάδων στο ΤΕΙ Ηπείρου» του Επιχειρησιακού Προγράμματος «ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ», υποβλήθηκε πρόταση και έγινε δεκτή από το ΤΕΙ Ηπείρου, με υπεύθυνο τον Αναπληρωτή Καθηγητή του τμήματος Ανθοκομίας-Αρχιτεκτονικής Τοπίου Γ. Καρρά, με τίτλο **«Ανάπτυξη Μεθοδολογίας Ολοκληρωμένου Ελέγχου Οργανικών Μικρορρυπαντών στους Ποταμούς Άραχθο, Λούρο και στον Αμβρακικό Κόλπο»**. Η συμμετοχή μου στα πακέτα εργασιών του συγκεκριμένου υποέργου, καθώς και τα ερευνητικά αποτελέσματα που συλλέχθηκαν, παρουσιάζονται στην παρούσα μεταπτυχιακή μελέτη.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η ανίχνευση και η καταγραφή οργανικών ρυπαντών στους ποταμούς Άραχθο και Λούρο, οι οποίοι προέρχονται από τις γεωργικές δραστηριότητες της πεδιάδας της Άρτας. Αυτή η συστηματική καταγραφή της παρουσίας και της συγκέντρωσης των οργανικών ρυπαντών στους συγκεκριμένους υδάτινους αποδέκτες φιλοδοξεί να αποδώσει μια σαφή εικόνα της περιβαλλοντικής κατάστασης των ποταμών αυτών, αλλά και του κόλπου του Αμβρακικού στον οποίο καταλήγουν, ενώ επιπλέον μπορεί να αποτελέσει μια χρήσιμη τράπεζα δεδομένων για τη σχεδίαση μελλοντικών ερευνητικών εργασιών και περιβαλλοντικών παρεμβάσεων.

## Περίληψη

Η παρούσα μελέτη αφορά στον προσδιορισμό, στην καταγραφή και στην αξιολόγηση των οργανικών μικρορυπαντών των ποταμών Άραχθο και Λούρο. Συλλέχθησαν δείγματα νερού των δύο ποταμών σε διαφορετικές χρονικές περιόδους, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, τα οποία αναλύθηκαν με τις μεθόδους της εκχύλισης και της χρωματογραφίας.

Τα αποτελέσματα έδειξαν μια σχετικά μικρή περιβαλλοντική επιβάρυνση, η οποία ήταν εντονότερη στα δείγματα που προέρχονταν από τις περιοχές με έντονη γεωργικο- κτηνοτροφική δραστηριότητα. Η ανίχνευση φυτοφαρμάκων τόσο ποσοτικά, όσο και ποιοτικά, κοντά στις πηγές των ποταμών ήταν σαφώς μειωμένη.

Οι συγκεντρώσεις των μελετώμενων ουσιών ήταν μικρές, καθώς οι βροχές την περίοδο της δειγματοληψίας ήταν ασθενείς ή ανεπαρκείς να πραγματοποιήσουν έκπλυση των καλλιεργούμενων εδαφών.

Έντονες ανησυχίες προκαλεί η ανίχνευση φυτοπροστατευτικών προϊόντων, των οποίων η κυκλοφορία και η χρήση απαγορεύονται στη χώρα μας.

Ο ποταμός Λούρος δείχνει να έχει μεγαλύτερη επιβάρυνση, καθώς έχει πολύ μικρότερη λεκάνη απορροής από τον Άραχθο και πολλές ιχθυοκαλλιέργειες κατά μήκος της πορείας του.

Συμπερασματικά προκύπτει η αναγκαιότητα εφαρμογής του Κώδικα Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (Κ.Ο.Γ.Π) και ο περιορισμός της αλόγιστης χρήσης φυτοφαρμάκων. Η συνεχής ενημέρωση των γεωργών και η εφαρμογή συστημάτων ολοκληρωμένης διαχείρισης κρίνονται αναγκαίες για την προστασία και τη διατήρηση των υδάτινων οικοσυστημάτων τόσο της περιοχής όσο και ολόκληρου του πλανήτη.

## **Abstract**

The present study regards the identification, registration and evaluation the of the microfiber organisms of the rivers of Araxthos and Louros. Samples of water have been collected from the two rivers, at different time periods, during the summer, which were analyzed by the methods of extraction and chromatography.

The results showed a relatively small environmental effect, which was more prominent in the samples that originated from areas with intense agricultural and livestock farming activity. The detection of pesticides, by the springs of the river, as far as quantity and quality is concerned, was decidedly a lot less.

The collection of the studied substances was at a reduced amount, as the rainfall during the sampling period, was less or insufficient to fulfill the bleaching of the cultivated soil.

What has been worrying is the detection of plan protection products whose circulation and usage have been prohibited in our country.

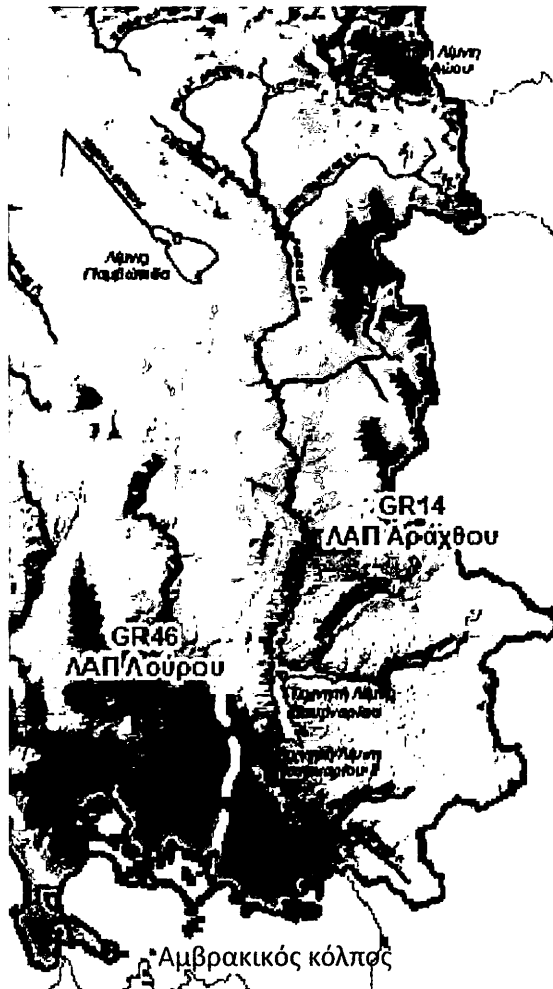
The river of Louros appears to be the one that has been strongly affected, as it has a significantly smaller drainage area than Araxthos and a lot of fish farming along its course.

The result of the conclusion, is the necessity of the adoption of the Codes of Good Agricultural Practice and the restriction of the unreasonable usage of pesticides. The continuous education of the farmers and the application of a complete management system are deemed to be necessary for the protection and the maintenance of the water ecosystems for the local area and for the whole planet in general.

# 1. Θεωρητικό Υπόβαθρο

## 1.1. Γεωμορφολογία της Περιοχής

Το Υδατικό Διαμέρισμα Ηπείρου αποτελεί ένα από τα δεκατέσσερα (14) Υδατικά διαμερίσματα της χώρας. Πρόκειται για ένα από τα πιο ορεινά διαμερίσματα της χώρας, δεδομένου ότι οι ορεινές περιοχές του καλύπτουν το 70% της συνολικής έκτασης, ενώ οι πεδινές μόνο το 15%. Το μεγαλύτερο ποσοστό από τις πεδινές περιοχές του Υδατικού Διαμερίσματος αντιστοιχεί στις πεδιάδες της Άρτας και της Πρέβεζας. Οι καλλιεργούμενες εκτάσεις των περιοχών αυτών υπολογίζονται στα 200.000 στρ. περίπου και τις καθιστούν το μεγαλύτερο γεωργικό οικοσύστημα της Ηπείρου. Διαμέσου αυτών των καλλιεργούμενων πεδινών εκτάσεων διέρχονται δύο από τους ποταμούς της Ηπείρου – ο Άραχθος και ο Λούρος- με τις αντίστοιχες λεκάνες απορροής τους. Η έκταση της λεκάνης απορροής του Αράχθου υπολογίζεται στα 2209 km<sup>2</sup> και η λεκάνη απορροής του Λούρου στα 964 km<sup>2</sup> (στοιχεία 2013). Οι δύο αυτοί ποταμοί καταλήγουν στον Αμβρακικό κόλπο (εικόνα 1).



Εικόνα 1. Οι λεκάνες απορροής των ποταμών Αράχθου και Λούρου που καταλήγουν στον Αμβρακικό κόλπο. (Πηγή: Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου, 2013)

### **1.1.1. Ο ποταμός Άραχθος και η Λεκάνη Απορροής του**

Ο ποταμός Άραχθος είναι ο όγδοος μεγαλύτερος ποταμός της Ελλάδας, ο μεγαλύτερος ποταμός της Ηπείρου και αποτελεί σημαντικότερο κομμάτι του αντίστοιχου υδρολογικού διαμερίσματος. Πηγάζει από τη Βόρεια Πίνδο, σε υψόμετρο περί τα 1700m και η κοίτη του διαμορφώνεται με προσανατολισμό από Βορρά προς Νότο εκβάλλοντας τελικά στα βόρεια παράλια του Αμβρακικού κόλπου. Ο Άραχθος στην αρχή διερχόμενος νότια του Μετσόβου ονομάζεται Μετσοβίτικος, ενώ το όνομα Άραχθος το παίρνει μετά από τη συνάντησή του με τον ποταμό Διπόταμο. Τροφοδοτείται από τους παραπόταμους Καλεντίνη, Λοζίτσι, Μετσοβίτικο, Διπόταμο ή Ζαγορίσιο και Καλλαρίτικο. (Καλογήρου, 2014)

Η λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου έχει έκταση 2209 km<sup>2</sup>. Από αυτή τα 35.000 στρέμματα αντιστοιχούν σε καλλιέργειες στην πεδιάδα της Άρτας που έχουν αποδέκτη τον ίδιο. Η κύρια κοίτη του φτάνει το μήκος των 128 km και μέχρι το φράγμα Πουρναρίου ακολουθεί διεύθυνση Β.Β.Δ – Ν. ΝΑ. (παράλληλα με την κύρια κοίτη του ποταμού Λούρου). Στο τμήμα από το φράγμα έως την πόλη της Άρτας στρέφεται κατά 90° και κινείται με διεύθυνση ΒΑ – Ν.Δ. Στη συνέχεια στρέφεται και κινείται με διεύθυνση εκ νέου Β.ΒΔ – Ν.ΝΑ. Ο ποταμός πηγάζει από την περιοχή Τύμφη –Λάκμου και Μιτσικελίου. Σημαντικά έργα επί του Αράχθου είναι το φράγμα Πουρνάρι Ι και Πουρνάρι ΙΙ και το πρόγραμμα λειτουργίας του ρυθμίζεται από τη ΔΕΗ.

Ο ποταμός Άραχθος κινείται μέσω αδιαπέραστων σχηματισμών, γεγονός που δημιουργεί μεγάλες διακυμάνσεις στην παροχή του. Όταν το νερό ρέει από το φράγμα του Πουρναρίου, είτε λόγω της λειτουργίας του υδροηλεκτρικού σταθμού είτε λόγω της άρδευσης των καλλιεργειών, έχουμε σημαντική αύξηση της ροής, ενώ αντίθετα όταν η παροχή διακόπτεται, έχουμε σημαντική πτώση ή απουσία ροής με αποτέλεσμα την εισροή θαλασσινού νερού βαθειά στην κοίτη του ποταμού. (Καλογήρου, 2014)

Από τις πηγές του στην Πίνδο έως την εκβολή του στον Αμβρακικό κόλπο, ρέει διαμέσου περιοχών με έντονα διαφορετικά γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά, βάση των οποίων μπορεί να διαχωριστεί σε τρία τμήματα: το άνω, από τις πηγές του έως τη συμβολή με τον Καλλαρίτικο (υψόμετρα από 1700m έως 1000m) με απότομες κλίσεις πρανών και στενή κοίτη ποταμού, το μεσαίο, έως και την τεχνητή Λίμνη Πουρναρίου στην Άρτα (υψόμετρα από 1000m έως 100m στο φράγμα) με ηπιότερες

πλευρικές κλίσεις και μεγαλύτερο πλάτος πυθμένα και το κατώτερο πεδινό τμήμα του, από την Άρτα έως και τις εκβολές του στον Αμβρακικό κόλπο, όπου και διέρχεται από την πεδιάδα της Άρτας.

Κάτωθι του φράγματος ο Άραχθος ενισχύεται κατά την περίοδο των βροχοπτώσεων, από τα νερά του ρέματος Μπούτση (Πέτα) νοτιοανατολικά και τα νερά του ρέματος Μουζιανίτη και Δεσποτικού (Γραμμενίτσα) βορειοδυτικά.

Από τα νερά του Αράχθου κάτωθι του φράγματος Πουρναρίου αρδεύεται μέρος της πεδιάδας Άρτας (Ζώνη Αράχθου). Για το σκοπό αυτό έχει κατασκευαστεί στη θέση ΙΜΑΡΕΤ φράγμα εκτροπής και η υδροληψία έχει υπολογιστεί για παροχή 6 m<sup>3</sup>/sec. Επίσης αρδεύεται μικρή περιοχή του Πέτα, η περιοχή του ΤΟΕΒ Γραμμενίτσας – Βλαχέρνας, η περιοχή του Αρδευτικού Συνδέσμου Βλαχέρνας – Γραμμενίτσας – Ρόκκα και η περιοχή Γλυκόςριζου.

Σε απόσταση 4 χιλιομέτρων νότια της πόλης της Άρτας εκβάλουν στον Άραχθο τα λύματα του βιολογικού καθαρισμού της πόλης της Άρτας. Μεταξύ του φράγματος Πουρναρίου και της γέφυρας Άρτας λαμβάνει χώρα μια υπόγειος ροή με την οποία γίνεται εμπλουτισμός των υπόγειων υδροφόρων στρωμάτων της πεδιάδας.

Με βάση τα παραπάνω διαμορφώνονται 4 βασικές περιοχές καλλιέργειας που καταλήγουν στον Άραχθο:

1. Της περιοχής του Πέτα όπου καταλήγει στον Άραχθο μέσω του ρέματος Μπούτση με καλλιεργούμενη έκταση 11.100 στρέμματα
2. Της Γραμμενίτσας με έκταση 6.700 στρέμματα
3. Της Περάνθης που καταλήγει στον Άραχθο μέσω του Α.Τ. Περάνθης με έκταση 9.900 στρέμματα και
4. του Γλυκόςριζου καλλιεργούμενης έκτασης 7.800 στρεμμάτων

Ο Άραχθος επίσης εμπλουτίζεται και με τις παρακάτω πηγές στην πεδιάδα της Άρτας.

Α. Στην περιοχή Αγ. Γεωργίου Γλυκορρίζου εκδηλώνεται πηγή με μέση ετήσια παροχή 0,22 m<sup>3</sup>/sec. (μετρήσεις 1994-95). Μικρή ποσότητα νερού της πηγής αυτής χρησιμοποιείται για ύδρευση των οικισμών Αγ. Γεωργίου – Περάνθης – Συκεών – Λουτροτόπου – Κομμένου και το υπόλοιπο εκβάλλει στον Άραχθο.

Β. Σε μικρή απόσταση από τη πηγή Αγ. Γεωργίου Γλυκορρίζου εκδηλώνεται η πηγή Περάνθης με μέση ετήσια παροχή 0,32 m<sup>3</sup>/sec (1994-95). Τα νερά της πηγής

αυτής μέσω της τάφρου Περάνθης – Συκεών – Λουτροτόπου – Κομμένου εκβάλλουν στον Άραχθο λίγο πριν την εκβολή του στον Αμβρακικό κόλπο. Τα νερά της πηγής αυτής χρησιμοποιούνται τους θερινούς μήνες για άρδευση στην παρατεταμένη ξηρασία. Το κύριο χαρακτηριστικό των πηγών Περάνθης είναι η επιφόρτιση σε θειούχα συστατικά.

Σύμφωνα με το Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου που συνέταξε η Ειδική Γραμματεία Υδάτων, οι απολήψεις και η ζήτηση για χρήσεις νερού από τη λεκάνη απορροής του Αράχθου συνοψίζονται στους ακόλουθους πίνακες (Εικόνα 2 και 3):

Συνολική Απόληψη ανά Έτος σε εκατομμύρια κυβικά μέτρα	
Επιφανειακά Ύδατα	47
Υπόγεια Ύδατα*	27

Εικόνα 2: Λεκάνη Αράχθου: Συνολική Απόληψη

Υπηρεσία	Ετήσια ζήτηση σε εκατομμύρια κυβικά μέτρα
Ζήτηση για Άρδευση για το σύνολο των αρδεύσιμων εκτάσεων	117
Ζήτηση για Άρδευση για τις εκτάσεις που αρδεύτηκαν το 2007	66
Ζήτηση σε Πόσιμο νερό (ύδρευση και τουρισμός)	8

Εικόνα 3: Λεκάνη Αράχθου: Απόληψη Ανά Υπηρεσία και Είδος

Ο Άραχθος επειδή κυλά κυρίως πάνω σε φλύσχη, μεταφέρει μεγάλες ποσότητες φερτών υλικών και με αυτές διαμόρφωσε σταδιακά την πεδιάδα της Άρτας, τις λιμνοθάλασσες και τους διαδοχικούς δελταϊκούς σχηματισμούς στο βόρειο τμήμα του κόλπου. Η εκβολή του μετατοπίστηκε από τα δυτικά προς τα ανατολικά μέχρι τη σημερινή της θέση (Εικόνα 4), επηρεάζοντας έτσι τη μορφή της βόρειας παράκτιας ζώνης. Με τα φερτά υλικά που φέρνει το ποτάμι, τα κύματα και τα ρεύματα της θάλασσας δημιουργούνται εκτεταμένες λουρονησίδες και ενισχύεται η υπάρχουσα ακτογραμμή. Λόγω της κατασκευής των δύο φραγμάτων (Πουρνάρι I και II), έχει μειωθεί σημαντικά η μεταφορά των φερτών υλικών, τα οποία είναι απαραίτητα για τη ζωή και την εξέλιξη των υγροτόπων (Πάνης, 2007).





Εικόνα 4: Οι εκβολές του Αράχθου στον Αμβρακικό κόλπο (Πηγή: [www.airphotos.gr](http://www.airphotos.gr), 2007)

Συμπερασματικά προκύπτει η μεγάλη συμβολή του Ποταμού Αράχθου και της λεκάνης απορροής του, στην ευρύτερη περιοχή και κυρίως στην πεδιάδα της Άρτας.

### 1.1.2. Ο ποταμός Λούρος και η Λεκάνη Απορροής του

Ο ποταμός Λούρος πηγάζει από το όρος Τόμαρος, του νομού Ιωαννίνων και εκβάλλει στον Αμβρακικό κόλπο στο νομό Πρέβεζας. Το μέγιστο υπερθαλάσσιο ύψος ανέρχεται στα 1976 m, ενώ το ελάχιστο βρίσκεται στο επίπεδο της θάλασσας. (ΥΠ.ΑΝ, 2003; Γενική Γραμματεία Περιφέρειας Ηπείρου, 2000). Το συνολικό μήκος του ποταμού είναι 73 km, ενώ η έκταση της λεκάνης απορροής του ανέρχεται στα 964 km<sup>2</sup>. Ο ποταμός Λούρος, σε αντίθεση με τον Άραχθο, τροφοδοτείται από τον υπόγειο υδροφόρα, τον οποίο διασχίζει (παρόχθιες πηγές ή αναβλύσεις στην κοίτη του), καθώς και από τις πηγές βάσης του συστήματος Καμπής και Χανόπουλου (4 m<sup>3</sup>/s) στην ανατολική πλευρά και τις πηγές Πριάλας και Σκάλας στη δυτική.

Αξιοσημείωτα έργα είναι το υδροηλεκτρικό φράγμα στην περιοχή Αγίου Γεωργίου και τα αρδευτικά έργα στην περιοχή Κερασώνας, Παντάνασσα, Φιλιπιάδος, Καμπής και Λάμαρης. Τα αρδευτικά αυτά έργα μειώνουν σημαντικά την παροχή του ποταμού κατά την αρδευτική περίοδο. Αντίθετα τα νερά του Ξηροποτάμου Θεσπρωτικού

ενισχύουν τον ποταμό Λούρο. Επίσης στο Λούρο προστίθεται η αποστραγγιστική τάφος της Βόσσας.

Η Βόσσα δέχεται τα νερά της πηγής Χανοπούλου (παροχή 3,5 m<sup>3</sup>/sec) που εκδηλώνονται στο Β.Α. τμήμα της πεδιάδας Άρτας σε απόσταση 10 χιλιομέτρων από την πόλη της Άρτας. Η μεγάλη συγκέντρωση διαλυμένων αλάτων αποτελεί χαρακτηριστικό της πηγής αυτής. Τα νερά της Βόσσας ενισχύονται από τα νερά της πηγής Καμπής (1,13 m<sup>3</sup>/sec) μέρος των οποίων χρησιμοποιούνται για ύδρευση του οικισμού Καμπή και για άρδευση της περιοχής. Επίσης στη Βόσσα εκβάλουν διάφορα στραγγιστικά (τάφος Καλογήρου – ΤΠ Ζ Αράχθου κλπ.) της πεδιάδος Άρτας. Τα νερά της λίγο πριν την εκβολή τους με τον Λούρο κατά την αρδευτική περίοδο χρησιμοποιούνται για άρδευση της χαμηλής Ζώνης Λούρου (έκταση 33.000 στρέμματα). Επίσης στο Λούρο εκβάλουν τα νερά της στράγγισης της πεδιάδας Λάμαρη Πρέβεζας με βαρύτητα ή με άντληση και τα νερά των πηγών Σκούλας (κοντά στο Λούρο).

Η μέση ετήσια ταχύτητα ροής ανάντη του υδροηλεκτρικού φράγματος είναι 16,5 m<sup>3</sup>/s. Στις εκβολές του ποταμού σχηματίζεται δέλτα λοβοειδούς μορφής, με έκταση 150 km<sup>2</sup>, το οποίο αποτελεί σύμπλεγμα πολλών υγροτόπων. Το δέλτα είναι περιορισμένης έκτασης λόγω της σχετικά μικρής προσχωματικής του ικανότητας. Η ελάχιστη ταχύτητα ροής στην περιοχή της Πέτρας είναι 14,9 m<sup>3</sup>/s και η μέγιστη είναι 38,2 m<sup>3</sup>/s. Η μέση ροή είναι περίπου 10,6 m<sup>3</sup>/s και κυμαίνεται μεταξύ 5 m<sup>3</sup>/s κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και 20 m<sup>3</sup>/s κατά τη διάρκεια του χειμώνα. (ΥΠ.ΑΝ,2003)

Με βάση τα παραπάνω διαμορφώνονται τρεις λεκάνες απορροής:

1. Της Βόσσας με συνολική καλλιεργούμενη έκταση 22.500 στρεμμάτων
2. Της Φιλιπιάδας με συνολική καλλιεργούμενη έκταση 4.500 στρεμμάτων και
3. Της Λάμαρης με συνολική καλλιεργούμενη έκταση 10.100 στρεμμάτων.

Σύμφωνα με το Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου που συνέταξε η Ειδική Γραμματεία Υδάτων το 2013, οι απολήψεις και η ζήτηση για χρήσεις νερού από τη λεκάνη απορροής του Λούρου συνοψίζονται στους ακόλουθους πίνακες (Εικόνα 5 και 6):

Συνολική Απόληψη ανά Έτος σε εκατομμύρια κυβικά μέτρα	
Επιφανειακά Υδατα <sup>1</sup>	55
Υπόγεια Υδατα <sup>2</sup>	35

Εικόνα 5: Λεκάνη Λούρου: Συνολική Απόληψη

Υπηρεσία	Ετήσια ζήτηση σε εκατομμύρια κυβικά μέτρα
Ζήτηση για Άρδευση για το σύνολο των αρδεύσιμων εκτάσεων	115
Ζήτηση για Άρδευση για τις εκτάσεις που αρδεύτηκαν το 2007	80
Ζήτηση σε Πόσιμο νερό (ύδρευση και τουρισμός) <sup>3</sup>	8

Εικόνα 6: Λεκάνη Λούρου: Απόληψη Ανά Υπηρεσία και Είδος

Συγκρίνοντας τους πίνακες των απολήψεων των δύο ποταμών (εικόνες 2 και 5) διακρίνεται πως ο Λούρος αν και μικρότερος σε έκταση έχει μεγαλύτερες συνολικές απολήψεις από τον Άραχθο, ενώ η ζήτηση για άρδευση και ύδρευση δεν διαφέρει ιδιαίτερα (εικόνες 3 και 6). Παρατηρώντας την πορεία τους μέχρι να καταλήξουν στον Αμβρακικό κόλπο επηρεάζουν και επηρεάζονται από την περιοχή. Οι επιρροές που δέχονται επηρεάζουν τον όγκο της παροχής τους, τη ροή τους, την καθαρότητα των υδάτων τους και την ποιότητά τους.

Πιο αναλυτικά, ο Λούρος εφοδιάζει τον Αμβρακικό κόλπο με γλυκά νερά, φερτά υλικά και θρεπτικά στοιχεία. Σε περιόδους πλημμυρικών φαινομένων, το ποτάμι δημιουργεί μια πλατιά ζώνη πλημμυρών, με την οποία τροφοδοτεί με γλυκό νερό και αναζωογονεί τα έλη, τα γυρά λιβάδια, τους αλμυρόβαλτους και τους καλαμιώνες. Η ροή, όμως, του ποταμού ελέγχεται από το φράγμα που κατασκευάστηκε στη θέση Αγ. Γεώργιος το 1963, καθώς και από το δίκτυο εγγειοβελτιωτικών έργων. Δεδομένου ότι ο Λούρος διασχίζει περιοχές με ασβεστολιθικά πετρώματα (Εικόνα 7), μεταφέρει μικρές μόνο ποσότητες φερτών υλικών και τελικά μόνο μια μηδαμινή ποσότητα καταλήγει στις εκβολές του. Πιθανότατα, η μείωση των μεταφερόμενων φερτών υλικών από το ποτάμι ευθύνεται για τη διάβρωση των λουρονησίδων και των νησίδων στα δυτικά του Αμβρακικού κόλπου. Επίσης, τα αναχώματα που κατασκευάστηκαν για προστασία από τις πλημμύρες, σε συνδυασμό με την αυξημένη άντληση νερού για άρδευση, περιόρισαν τα πλημμυρικά φαινόμενα, με αποτέλεσμα

τη συρρίκνωση και δυσλειτουργία των περιφερειακών ελών που τροφοδοτούσε ο ποταμός (Πάνης, 2007).



*Εικόνα 7: Τμήμα του Λούρου, που διέρχεται από ασβεστολιθικά πετρώματα (Πηγή: [www.panoramio.com](http://www.panoramio.com))*

Συνοψίζοντας προκύπτει πως ο ρόλος των ποταμών αυτών για την οικονομία και τη μορφολογία της περιοχής κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικός.

### **1.1.3. Η πεδιάδα της Άρτας**

Η πεδιάδα της Άρτας (ή Αμβρακική Πεδιάδα) απλώνεται στα νότια του νομού της Άρτας και είναι η μεγαλύτερη πεδιάδα της Ηπείρου. Δημιουργήθηκε από τις προσχώσεις των ποταμών Λούρου και Αράχθου. Η πεδιάδα της Άρτας έχει χαρακτηριστεί ως γεωργική γη υψηλής παραγωγικότητας. Ο καθορισμός αυτός της γης δεν ανταποκρίνεται στην στρεμματική απόδοση όλων των περιοχών του κάμπου της Άρτας, ο οποίος έχει μεγάλες αλίπεδες εκτάσεις, οι οποίες δεν μπορούν να καλλιεργηθούν. Η γεωργική γη υψηλής παραγωγικότητας περιλαμβάνει τις μέχρι σήμερα αρδευόμενες εκτάσεις, κατά συνέπεια χρειάζεται να καθοριστεί και στη

συνέχεια να θεσμοθετηθεί με επιστημονικά κριτήρια (στρεμματικές αποδόσεις, ποιότητα εδαφών, καταλληλότητα και επάρκεια υδάτινων πόρων) (Μεσογειακό Κέντρο Καινοτομίας, 2011).

Η έκταση του Δήμου Αρταίων ανέρχεται σε 402,3 χιλ. στρέμματα, εκ των οποίων το μεγαλύτερο μέρος καλύπτεται από καλλιεργούμενες εκτάσεις (192,63 χιλ. στρέμματα). Μεγάλη έκταση καλύπτουν τα δάση (82,30 χιλ. στρέμματα), ενώ ακολουθούν οι βοσκότοποι (60,60 χιλ. στρέμματα). Μικρές εκτάσεις καλύπτουν τα ύδατα (33,30 χιλ. στρέμματα) και οι λοιπές εκτάσεις γης (25,30 χιλ. στρέμματα) ενώ πολύ μικρές εκτάσεις καλύπτουν οι οικισμοί (8,10 χιλ. στρέμματα). Στη συνέχεια ακολουθεί πίνακας (Εικόνα 8), στον οποίο αναφέρονται οι εκτάσεις (σε χιλιάδες στρέμματα και σε ποσοστό κάλυψης) που καταλαμβάνουν οι βασικές χρήσεις γης (Μεσογειακό Κέντρο Καινοτομίας, 2011) .

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η κατανομή της έκτασης της περιοχής του Δήμου Αρταίων ανά Δημοτική ενότητα. Είναι εμφανής ο σχετικά υψηλός βαθμός αστικοποίησης της Δ.Ε. Αρταίων σε σχέση με τις άλλες Δ.Ε. λόγω της συγκέντρωσης πληθυσμού στην συγκεκριμένη περιοχή. Επίσης είναι προφανής ο σημαντικότερος ρόλος της γεωργίας για τον Δήμο δεδομένου ότι η καλλιεργούμενη γη αποτελεί το 47,88% των συνολικών εκτάσεων και οι βοσκότοποι το 15,06 %.

	Συν. Εκτάσεω v	Καλλιεργούμενες εκτάσεις και αγροναυαύσεις		Βοσκότοποι		Δάση		Εκτάσεις καλυπτόμενες από νερά		Εκτάσεις οικισμών (κτίρια, δρόμοι, κ.λπ.)		Άλλες Εκτάσεις	
		έκταση	%	έκταση	%	έκτασ η	%	έκταση	%	έκταση	%	έκταση	%
Δ.Ε. Αρταίων	48,3	31,63	65,50%	4,80	9,94%	6,50	13,46%	1,70	3,52%	2,8	5,80%	0,9	1,86%
Δ.Ε. Αμβρακικού	103,20	59,00	57,17%	12,60	12,21%	3,90	3,78%	23,70	22,97%	4,00	3,88%	0,00	0,00%
Δ.Ε. Βλαχερνών	77,10	23,50	30,48%	18,00	23,35%	28,90	37,48%	5,30	6,87%	0,50	0,65%	0,80	1,04%
Δ.Ε. Ξηροβουνίου	123,40	28,70	23,26%	25,20	20,42%	43,00	34,85%	2,60	2,11%	0,30	0,24%	23,60	19,12%
Δ.Ε. Φιλοθέης	50,30	49,80	99,01%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,00	0,00%	0,50	0,99%	0,00	0,00%
Σύνολο Δήμου	402,3	192,63	47,88	60,60	15,06%	82,30	20,46	33,30	8,28	8,1	2,01	25,3	6,29

Εικόνα 8: Χρήσεις Γης Δήμου Αρταίων σε χιλ. στρ. (Πηγή: geodata.gov.gr)

## 1.2. Γεωργικές Καλλιέργειες στην περιοχή

Όπως έχει αναφερθεί, οι πεδιάδες της Άρτας και της Πρέβεζας έχουν έντονη αγροτική δραστηριότητα και αποτελούν το μεγαλύτερο γεωργικό οικοσύστημα της Ηπείρου. Η έκταση των καλλιεργειών αγγίζει τα 200.000 στρ. και οι κυριότερες καλλιέργειες είναι τα εσπεριδοειδή (64.900 στρ.) και τα νομοδοτικά- κτηνοτροφικά

φυτά (μηδική- τριφύλλια σε έκταση 45.800 στρ. περίπου). Στον ακόλουθο πίνακα, παρουσιάζονται τα είδη των καλλιεργειών και η έκταση που καταλαμβάνουν συγκεκριμένα για τη λεκάνη απορροής του Αράχθου και του Λούρου (Εικόνα 9).

ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ	ΑΡΑΧΘΟΣ				ΛΟΥΡΟΣ			ΣΥΝΟΛΑ
	Μπούτσας	Γραμμενίτσα	Τάφρος Περάνθης	Γλυκόρριζο ζώνη πλημμύρων	Βόσσα	Φιλιπιάδα ζώνη πλημμύρων	Λάμαρη	
ΕΣΠΕΡΙΔΟΕΙΔΗ	1.450	1.480	4.500	6.800	5.350	500	1.400	21.480
ΕΛΙΕΣ	8.500	4.600	4.100	600				17.800
ΚΑΛΑΜΠΟΚΙ			400		8.050	1.650	4.000	14.100
ΤΡΙΦΥΛΛΙΑ	500	300	460		6.000	2.150	4.500	13.910
ΑΚΤΙΝΙΔΙΑ	150	120	140	300	1.850	200	100	2.860
ΔΙΑΦΟΡΑ ΔΕΝΔΡΩΔΗ					550			550
ΣΙΤΗΡΑ					500			500
ΚΗΠΕΥΤΙΚΑ	500	200	300	100	200		100	1.400
ΣΥΝΟΛΑ	11.100	6.700	9.900	7.800	22.500	4.500	10.100	72.600
	35.500				37.100			

Εικόνα 9: Καλλιέργειες ανά είδος και η έκταση που καταλαμβάνουν στις λεκάνες απορροής του Αράχθου και του Λούρου. (Πηγή: Επεξεργασμένα στοιχεία των Διεθνόνσεων Γεωργικής Οικονομίας και Κτηνιατρικής των Περιφερειών Άρτας και Πρέβεζας)

### 1.3. Ρύπανση των Υδάτων της Ευρύτερης Περιοχής

Η ποιότητα των νερών καθορίζεται από πολλούς παράγοντες, κυριότεροι εκ των οποίων είναι (Βουδούρης, 2009):

- Η αποσάθρωση και διάλυση των πετρωμάτων
- Η απόθεση ορυκτών
- Η οργανική ύλη (έκλυση CO<sub>2</sub>, αναγωγή οξειδίων Fe, NO<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub>, μεθανογένεση)
- Η παρουσία βλάστησης (πρόσληψη καλίου, φωσφόρου, αερίων από την ατμόσφαιρα)

- Οι παράμετροι του υδρολογικού κύκλου (μεγάλη εξάτμιση στους αβαθείς υδροφόρους ορίζοντες αυξάνει τη συγκέντρωση αλάτων)

- Αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής

- Ανθρώπινες δραστηριότητες (χρήση φυτοφαρμάκων, εντομοκτόνων και λιπασμάτων στη γεωργία, διάθεση αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων στο έδαφος, διαρροές από χωματερές, διαφυγές ρυπαντών κ.ά.).

Η καθαρότητα των φυσικών νερών έχει ιδιαίτερη σημασία για το περιβάλλον, μιας και το νερό αποτελεί βασικό παράγοντα για τη διατήρηση της ζωής. Η χρήση του νερού και διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες υποβαθμίζουν ποιοτικά το νερό.

**Ρύπανση** (pollution) θεωρείται οποιαδήποτε υποβάθμιση της φυσικής ποιότητας του νερού. Σύμφωνα με την Οδηγία 2000/60 της Ε.Ε για την πολιτική των νερών, ρύπανση ορίζεται: η συνέπεια ανθρώπινων δραστηριοτήτων, άμεση ή έμμεση εισαγωγή στον αέρα, το νερό ή το έδαφος, ουσιών ή θερμότητας που μπορούν να είναι επιζήμια για την υγεία του ανθρώπου ή την ποιότητα των υδατικών οικοσυστημάτων ή των χερσαίων οικοσυστημάτων που εξαρτώνται άμεσα από υδατικά οικοσυστήματα, συντελούν στη φθορά υλικής ιδιοκτησίας, ή επηρεάζουν δυσμενώς ή παρεμβαίνουν σε λειτουργίες αναψυχής ή σε λοιπές νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος.

Η **μόλυνση** (contamination) περιορίζεται στη ρύπανση εκείνη που αποτελεί κίνδυνο για την υγεία του ανθρώπου. Η μόλυνση έχει μικροβιακό χαρακτήρα και συνδέεται με την παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών, ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

**Ρυπαντής** ή **ρύπος** ή **ρυπαντική ουσία** είναι κάθε διαλυτή (υδρόφιλη π.χ. ανόργανα άλατα) ή αδιάλυτη (υδρόφοβη, π.χ. υδρογονάνθρακες, PCBs, διαλύτες κ.λπ.) στο νερό ουσία, η οποία όταν εισάγεται στο περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες, προκαλεί δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις.

Οι πιο συνηθισμένοι ρυπαντές, που με διάφορους τρόπους καταλήγουν στα νερά είναι:

1) Βαρέα μέταλλα (Hg, Pd, Cd κ.ά.)

2) Τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN- κ.ά.)

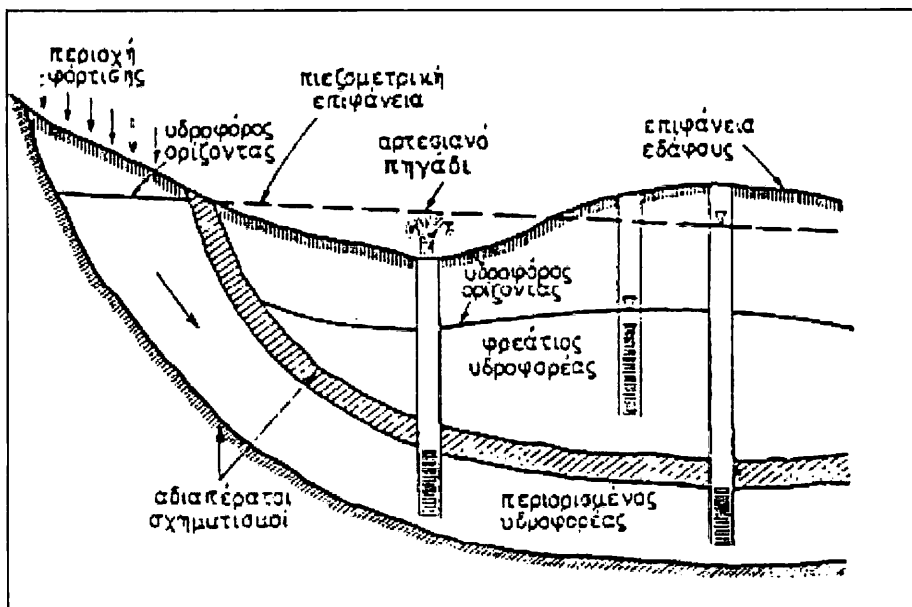
3) Ανόργανες ενώσεις ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  κ.ά.)

4) Οργανικές ενώσεις (φαινόλες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, χρώματα βαφής, προϊόντα πετρελαίου κ.ά.).

5) Ραδιενεργές ουσίες

6) Παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια και ιοί)

Ποιοτική υποβάθμιση των νερών συμβαίνει επίσης λόγω θερμικής αλλοίωσης από νερά ψύξης των βιομηχανιών και από υφαλμύριση του γλυκού νερού στους παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες. Το πόσιμο νερό που καλύπτει τις ανάγκες περισσότερων από το ¼ των ανθρώπων της γης, προέρχεται από υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες. Όταν ο υδροφόρος ορίζοντας βρίσκεται σε μεγάλα υπόγεια βάθη, οι ρύποι που συμπαρασύρονται με το νερό της βροχής συνήθως δεν αποτελούν κίνδυνο. Ωστόσο, οι μεγαλύτερες ποσότητες νερού που προορίζονται για πόση βρίσκεται σε ρηχούς υδροφόρους ορίζοντες, με κίνδυνο να ρυπανθούν από ρύπους που βρίσκονται στην επιφάνεια της γης και κινούνται προς τα υπόγεια νερά. Εφόσον λοιπόν ρυπανθεί ο υπόγειος υδροφόρος ορίζοντας (Εικόνα 10), η ρύπανση είναι δυνατό να επεκταθεί και σε επιφανειακά νερά (Μάτζαρη, 2013).



Εικόνα 10. Τύποι υπόγειων υδροφορέων

(Πηγή:<http://kireas.org/smf/index.php?topic=683.0>)

Συνοψίζοντας, οι περιβαλλοντικές πιέσεις μπορεί να προέρχονται είτε από σημειακές, είτε από διάχυτες πηγές ρύπανσης, οι οποίες αναλύονται στη συνέχεια.

### 1.3.1. Σημειακές πηγές ρύπανσης

Οι σημειακές πηγές ρύπανσης σχετίζονται με απορροές ρυπαντικών φορτίων, κυρίως από τα αστικά υγρά απόβλητα από οικισμούς που εξυπηρετούνται από δίκτυα

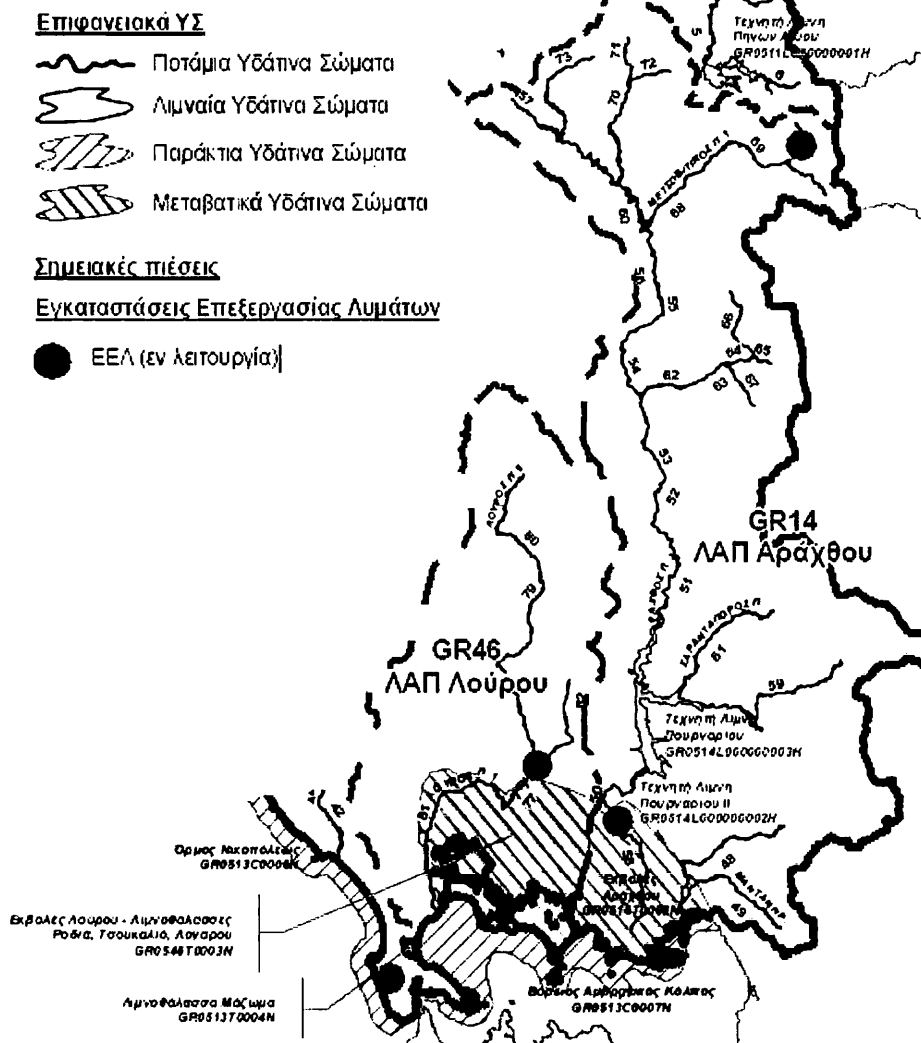


αποχέτευσης ή/και κεντρικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, την ενσταυλισμένη κτηνοτροφία, τη βιομηχανία, τις μεταλλευτικές δραστηριότητες, τις ιχθυοκαλλιέργειες, καθώς και τους χώρους ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων (ΧΑΔΑ). Δευτερεύουσας σημασίας πηγές ρύπανσης είναι οι χώροι υγειονομικής ταφής (ΧΥΤΑ) και οι εξορυκτικές δραστηριότητες όσον αφορά τις λατομικές εγκαταστάσεις.

Από τα διαθέσιμα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν για τις σημειακές πηγές ρύπανσης στο Υδατικό Διαμέρισμα Ηπείρου από την Ειδική Γραμματεία Υδάτων (2013), καθίσταται προφανής η αυξημένη πίεση στα σώματα της λεκάνης απορροής Λούρου (ποταμός Λούρος και εκβολές Λούρου), καθώς και στις εκβολές Αράχθου, από όλων των ειδών τις δραστηριότητες. Η μεγαλύτερη πίεση προέρχεται από δραστηριότητες του πρωτογενή τομέα παραγωγής (πτηνο- κτηνοτροφία, ιχθυοκαλλιέργεια) και τη βιομηχανική δραστηριότητα, κυρίως αξιοποίησης προϊόντων πρωτογενούς τομέα παραγωγής. Σημαντική είναι και η συμβολή της πίεσης από τους χώρους ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων που είναι διάσπαρτοι σε όλο το υδατικό διαμέρισμα, με έντονη παρουσία στη λεκάνη απορροής Λούρου.

### **1.3.1.1. Αστικά λύματα**

Τα αστικά λύματα ως σημειακή πηγή ρύπανσης αφορούν στις περιπτώσεις που υπάρχουν συλλογικά αποχετευτικά συστήματα ή/και κεντρικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ). Έχουν θεσμοθετηθεί ως ευαίσθητοι αποδέκτες οι ποταμοί Άραχθος, ο παραπόταμος Μετσοβίτικος του Αράχθου, ο Λούρος και ο Αμβρακικός Κόλπος. Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 11), φαίνονται οι κεντρικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) οι οποίες βρίσκονται στις λεκάνες απορροής του Αράχθου και του Λούρου. Ωστόσο, υπάρχουν και οικισμοί με λιγότερους από 2000 κατοίκους, οι οποίοι διαθέτουν αποχετευτικό δίκτυο αλλά δεν είναι συνδεδεμένοι με εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων και αποχετεύουν σε ευαίσθητους αποδέκτες. Ένα τέτοιο παράδειγμα αποτελεί ο οικισμός Νέος Ωρωπός που αποχετεύει απευθείας στον Λούρο.

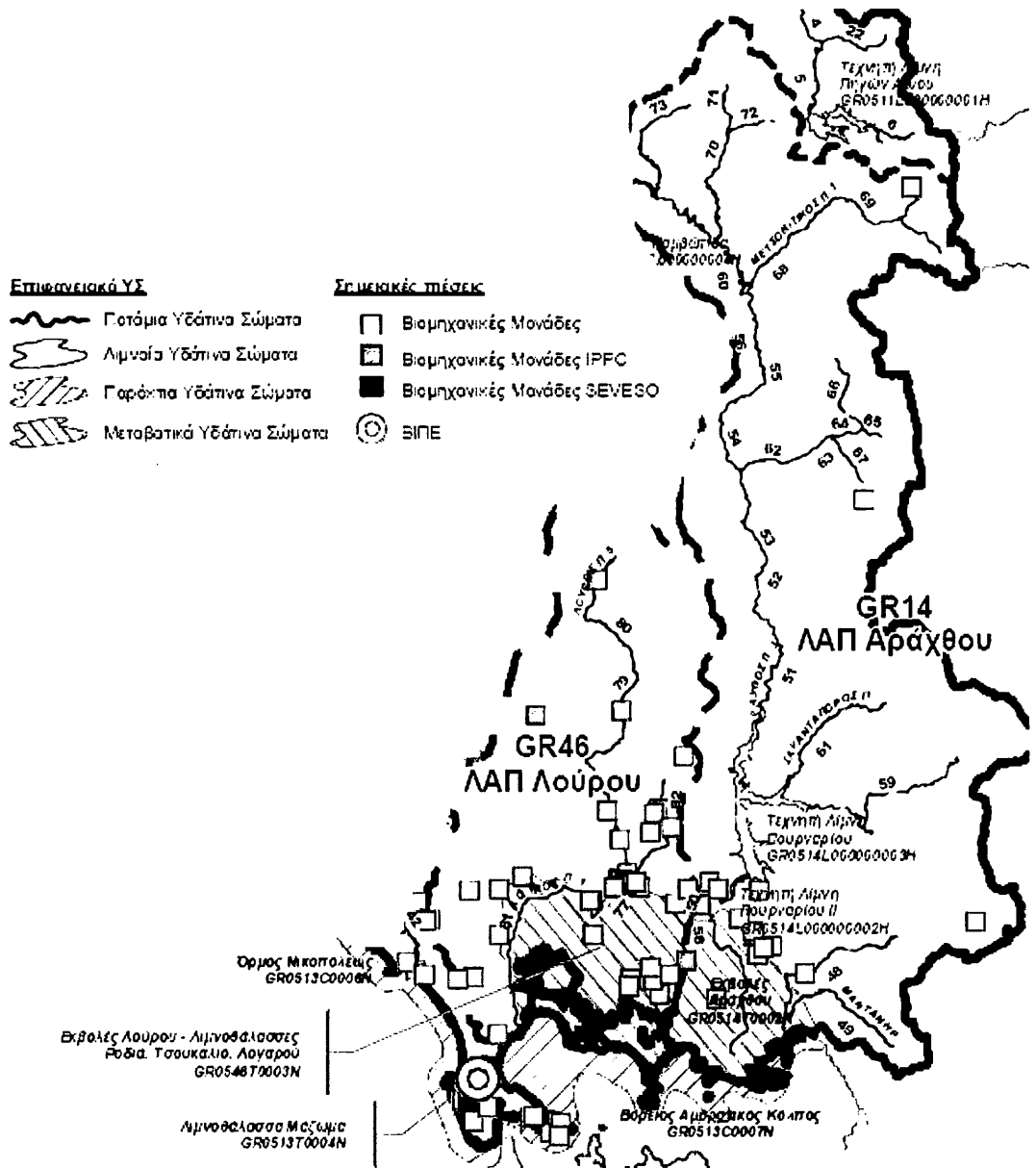


Εικόνα 11. Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων στις λεκάνες απορροής Αράχθου και Λούρου. (Πηγή: Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου, 2013)

### 1.3.1.2. Βιομηχανία

Η βιομηχανική δραστηριότητα είναι στο μεγαλύτερο μέρος μονάδες συσκευασίας - μεταποίησης αγροτικών προϊόντων (σφαγεία, βιομηχανία γάλατος, κονσερβοβιομηχανίες φρούτων και λαχανικών, σφαγεία, ελαιολιτριβεία). Η πλειοψηφία των μονάδων του δευτερογενούς τομέα είναι μικρές και απευθύνονται κατά κύριο λόγο στις τοπικές αγορές της περιφέρειας. Οι λεκάνες απορροής του Αράχθου και του Λούρου δεν είναι αποδέκτες λυμάτων μεγάλων βιομηχανικών περιοχών (ΒΠΠΕ), ωστόσο υπάρχουν μικρές βιομηχανικές μονάδες διάσπαρτες σε όλη τους τη έκταση, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 12).

Να σημειωθεί ότι αν και στη λεκάνη απορροής Λούρου (GR46) απαντάται μικρό σχετικά ποσοστό της βιομηχανικής δραστηριότητας, εμφανίζεται υπερσυγκέντρωση μονάδων κατά μήκος του ποταμού Λούρου καθώς και στις εκβολές του, που δραστηριοποιούνται κυρίως με την αξιοποίηση προϊόντων πρωτογενούς τομέα παραγωγής.



Εικόνα 12: Βιομηχανική Δραστηριότητα στην περιοχή της Λεκάνης Απορροής του Αράχθου και του Λούρου. (Πηγή: Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου, 2013)

Στη λεκάνη απορροής του Αράχθου εκτιμάται ότι λειτουργούν δεκαοχτώ (18) βιομηχανικές μονάδες, ενώ στη λεκάνη απορροής του Λούρου σαράντα τρεις (43).

Αυτές οι μονάδες είναι στην πλειοψηφία τους ελαιοτριβεία, σφαγεία και βιομηχανίες τροφίμων, οι οποίες εκτιμάται ότι εκβάλλουν σημαντικά ρυπογόνα φορτία.

### 1.3.1.3. Ενσταυλισμένη Κτηνοτροφία

Η ενσταυλισμένη κτηνοτροφική δραστηριότητα αφορά την εκτροφή χοίρων και πουλερικών και κατά περίπτωση βοοειδών. Η κτηνοτροφία είναι ιδιαίτερα ανεπτυγμένη στην ευρύτερη περιοχή της Ηπείρου. Συγκεκριμένα στην περιοχή του Αράχθου λειτουργούν είκοσι έξι (26) ενσταυλισμένες κτηνοτροφικές μονάδες. Πολύ μεγαλύτερο ποσοστό απαντάται στη λεκάνη απορροής του Λούρου, στην οποία λειτουργούν πενήντα οχτώ (58) μονάδες. Τα εκτιμώμενα ρυπαντικά φορτία που απορρίπτονται στην εκάστοτε λεκάνη απορροής, σύμφωνα με τα στοιχεία του Σχεδίου Διαχείρισης Υδάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Εικόνα 13):

Λεκάνη Απορροής	Ενσταυλισμένες Κτηνοτροφικές Μονάδες	Εκτιμώμενα Ρυπαντικά Φορτία (tn/ έτος)			
		BOD	TSS	TN	TP
Άραχθος	26	5090,1	14572,4	1476,5	484,2
Λούρος	58	10872,2	31053,9	3046,7	983,0

\* **BOD**: Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (συνήθης μονάδα μέτρησης του οργανικού φορτίου των αποβλήτων)

\***TSS**: Ολικά Αιωρούμενα Στερεά

\***TN**: Ολικό Άζωτο

\***TP**: Ολικό Φώσφορο





*Εικόνα 13: Εκτιμώμενα Ρυπαντικά Φορτία των Ενσταυλισμένων Κτηνοτροφικών Μονάδων που βρίσκονται στις μελετώμενες λεκάνες απορροής*

Ο μεγάλος όγκος των ενσταυλισμένων κτηνοτροφικών μονάδων που βρίσκονται στην περιοχή, φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 14). Είναι σημαντικό να τονιστεί πως ειδικά σε αυτού του τύπου την κτηνοτροφία καταναλώνονται μεγάλες ποσότητες αντιβιοτικών από τα ζώα, προκειμένου να διασφαλίσουν την υγεία τους. Αυτά τα αντιβιοτικά καταλήγουν στα ούρα και στα περιττώματα των ζώων, τα οποία με τη σειρά τους καταλήγουν μαζί με τα υπόλοιπα απόβλητα των μονάδων στο





Θα πρέπει να σημειωθεί ότι υπάρχει υπερσυγκέντρωση των μονάδων ιχθυοκαλλιέργειας γλυκού νερού στον ποταμό Λούρο στην περιοχή Βουλιάστας-Μουσιωτίτσας (~70% της λεκάνης Λούρου) και είναι εγκατεστημένες στο υδάτινο σώμα «Λούρος Π.5» (Εικόνα 15). Σύμφωνα μάλιστα με τη Διεύθυνση Υδάτων Ηπείρου στην περιοχή αυτή έχουν γίνει ανεξέλεγκτες ανθρώπινες επεμβάσεις στις όχθες και στο ρου του ποταμού με αποτέλεσμα την εμφάνιση πλημμυρικών φαινομένων και την απειλή βιωσιμότητας των επιχειρήσεων και των ιδιοκτησιών.

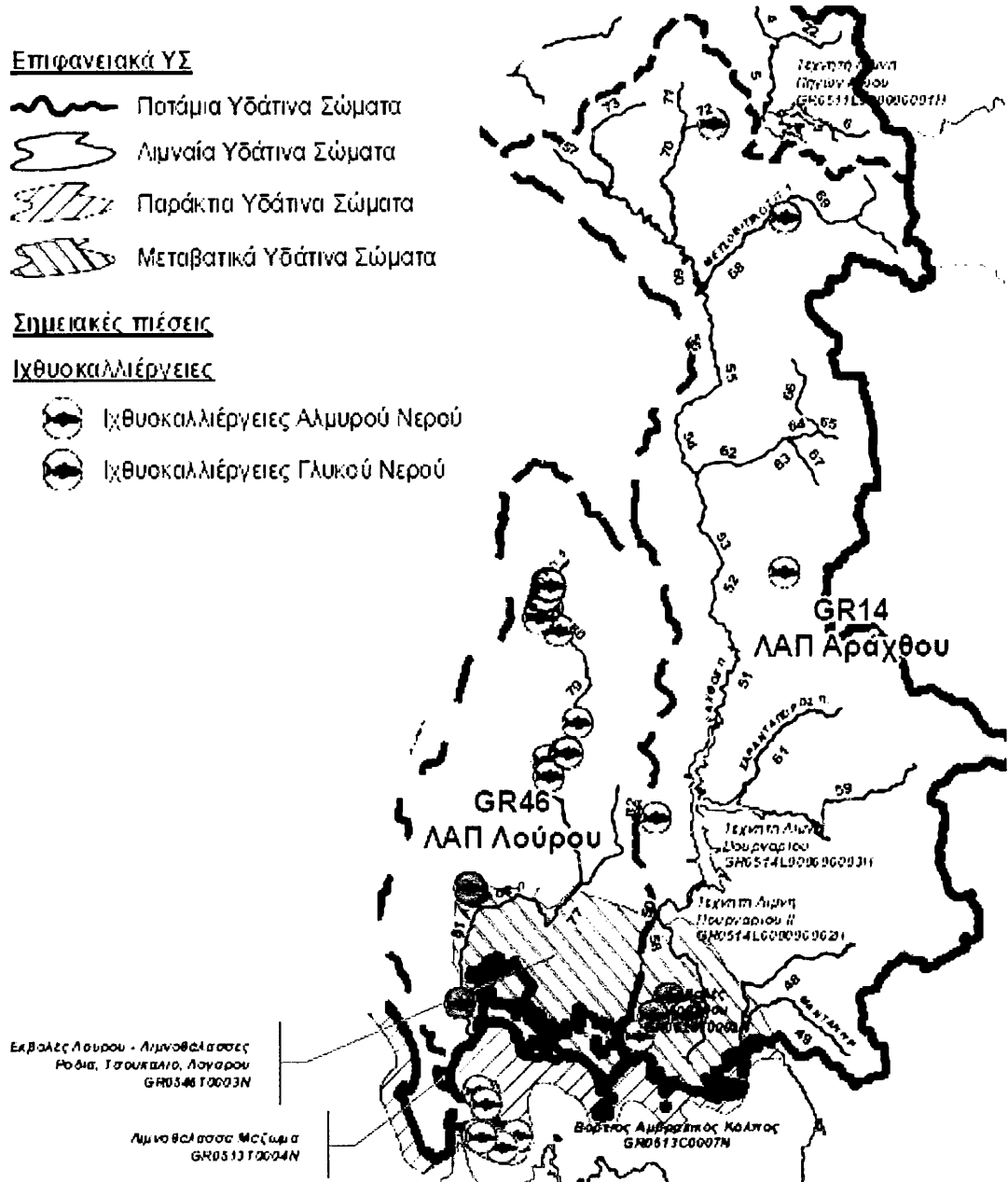
**Επιφανειακά ΥΣ**

-  Ποτάμια Υδάτινα Σώματα
-  Λιμναία Υδάτινα Σώματα
-  Παράκτια Υδάτινα Σώματα
-  Μεταβατικά Υδάτινα Σώματα

**Σημειακές Πιέσεις**

**Ιχθυοκαλλιέργειες**

-  Ιχθυοκαλλιέργειες Αλμυρού Νερού
-  Ιχθυοκαλλιέργειες Γλυκού Νερού



Εικόνα 15: Οι ιχθυοκαλλιέργειες γλυκού και αλμυρού νερού στις λεκάνες απορροής του Λούρου και του Αράχθου καθώς και στον Αμβρακικό κόλπο. (Πηγή: Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου, 2013)

Τις τελευταίες δεκαετίες, τα αντιβιοτικά χρησιμοποιούνται συχνά στις ιχθυοκαλλιέργειες, ως πρόσθετες ουσίες των ιχθυοτροφών, και επίσης ως προφυλακτικοί και θεραπευτικοί παράγοντες. Ο κύριος κίνδυνος που συνιστά αυτή η τακτική είναι η συνεχώς αυξανόμενη βακτηριακή αντίσταση σε ολοένα και περισσότερα αντιβιοτικά, καθώς και η εμφάνιση αλλεργικών αντιδράσεων από τους καταναλωτές σε αυτά. Επίσης, τα ιχθυοτροφεία απελευθερώνουν στο περιβάλλον περιττώματα ψαριών, χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό διχτυών, φάρμακα κατά παρασίτων και ασθενειών, αλλά και σημαντική ποσότητα τροφής. Η τροφή των ψαριών είναι πλούσια σε άζωτο και φώσφορο, με αποτέλεσμα να προκαλεί ευτροφισμό επειδή λειτουργεί ως λίπασμα για τα φύκια και οδηγεί σε υποβάθμιση του πυθμένα σε λίμνες και στη θάλασσα. Τα λύματα των ιχθυοκαλλιεργειών των ποταμών (γλυκού νερού) διαχέονται κατευθείαν στο υδάτινο περιβάλλον, το οποίο δεν μπορεί να τα αποσυνθέσει, με αποτέλεσμα να λειτουργούν συσσωρευτικά στη ρύπανσή του και να καταλήγουν μέσω των επιφανειακών υδάτων σε μεγαλύτερους υδάτινους αποδέκτες.

Η περιοχή της λεκάνης απορροής του Λούρου, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, φιλοξενεί αρκετές μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας γλυκού νερού (Εικόνα 16), των οποίων τα λύματα καταλήγουν στον Αμβρακικό κόλπο, στον οποίο κι εκεί έχουν αναπτυχθεί πολλές μονάδες ιχθυοκαλλιέργειας αλμυρού νερού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη συνολική επιβάρυνση του υδάτινου οικοσυστήματος με οργανική ουσία και αντιβιοτικά, με σοβαρές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς, τόσο στους ζωικούς όσο και στους φυτικούς.



*Εικόνα 16: Ιχθυοκαλλιέργεια γλυκού νερού (πέστροφας) στις όχθες του Λούρου. (Πηγή: Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου, 2013)*

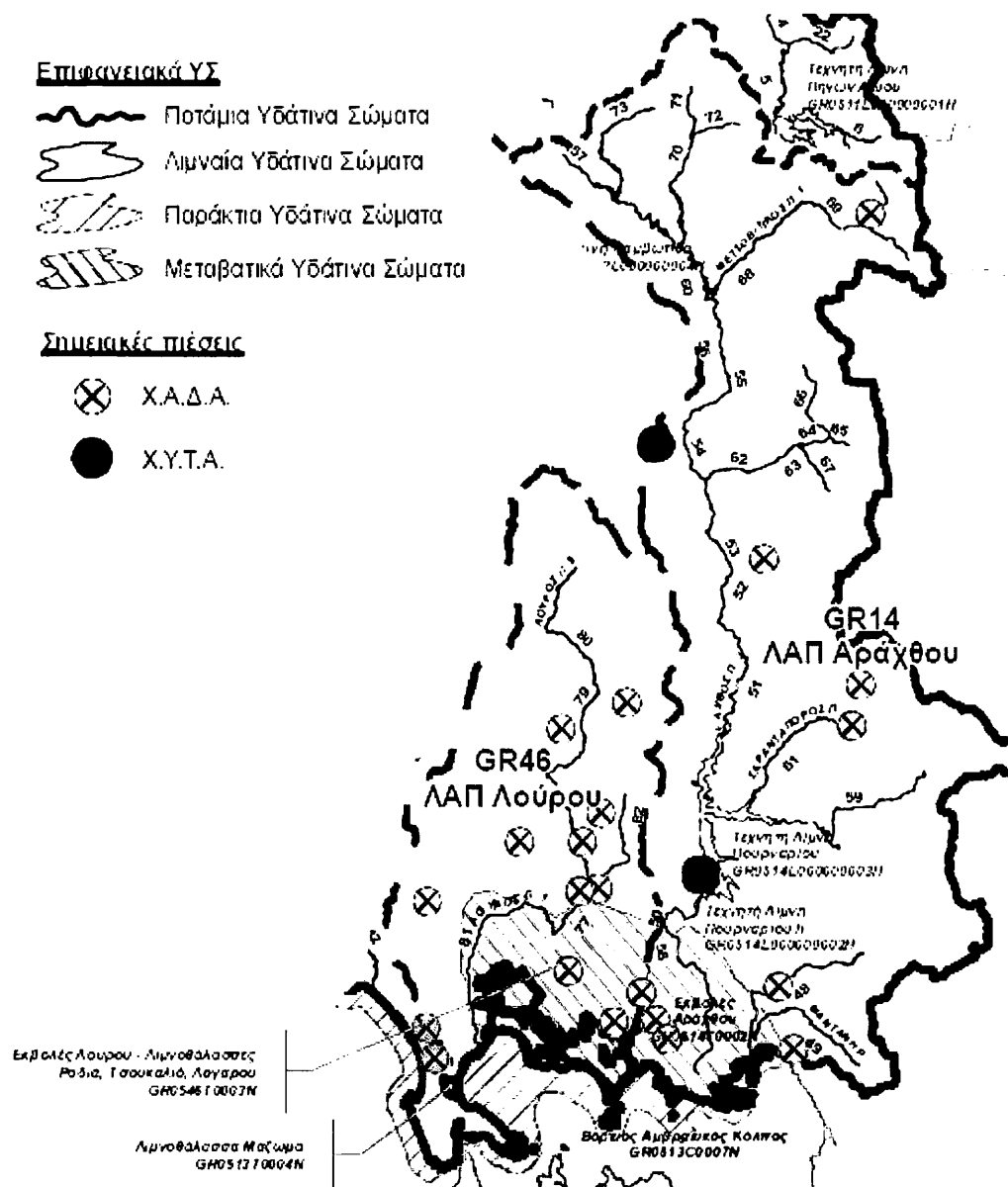
#### **1.3.1.5. Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων (ΧΑΔΑ) και Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων (ΧΥΤΑ)**

Στο Υδατικό Διαμέρισμα Ηπείρου καταγράφονται τέσσερις (4) ενεργοί ΧΑΔΑ και σαράντα-πέντε (45) ΧΑΔΑ που είναι κλειστοί, και μόνο ένας αποκατεστημένος. Οι ΧΑΔΑ βρίσκονται διάσπαρτοι σε όλο το Υδατικό Διαμέρισμα Ηπείρου, με έντονη παρουσία στη λεκάνη απορροής Λούρου (11 στον αριθμό). Στη λεκάνη απορροής του Αράχθου είναι λιγότεροι στον αριθμό (καταμετρήθηκαν 8), όμως δεν παύουν να αποτελούν σημαντικές ρυπογόνες σημειακές πηγές της περιοχής.

Στις μελετώμενες λεκάνες απορροής, βρίσκεται σε λειτουργία μόνο ένας ΧΥΤΑ, ο οποίος βρίσκεται στη λεκάνη απορροής του Αράχθου. Αξίζει να σημειωθεί πως τα επεξεργασμένα στραγγίσματα όλων των ΧΥΤΑ (εκτός ελαχίστων εξαιρέσεων) δεν έχουν καθορισμένο αποδέκτη και ανακυκλοφορούν στο ΧΥΤΑ μετά την επεξεργασία ή/και χρησιμοποιούνται για την άρδευση του περιμετρικού πρασίνου εντός του χώρου του ΧΥΤΑ.

Στην παρακάτω εικόνα (Εικόνα 17) φαίνονται τα σημεία που είναι εγκατεστημένοι οι Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων καθώς και οι Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων στις λεκάνες απορροής του Λούρου και του Αράχθου.





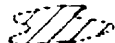



Εικόνα 17: Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων και Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων στις λεκάνες απορροής του Λούρου και του Αράχθου. (Πηγή: Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου, 2013)

### 1.3.1.6. Εξορυκτική Δραστηριότητα

Στις μελετώμενες λεκάνες απορροής παρουσιάζεται εξορυκτική δραστηριότητα που αφορά αποκλειστικά λατομικές εγκαταστάσεις, οι οποίες στο σύνολό τους παράγουν αδρανή απόβλητα. Επομένως, ο ρόλος τους σαν σημειακές πηγές ρύπανσης είναι περιορισμένος και δεν θα γίνει περαιτέρω αναφορά, παρά μόνο η εμφάνιση της τοποθεσίας τους στο χάρτη (Εικόνα 18).

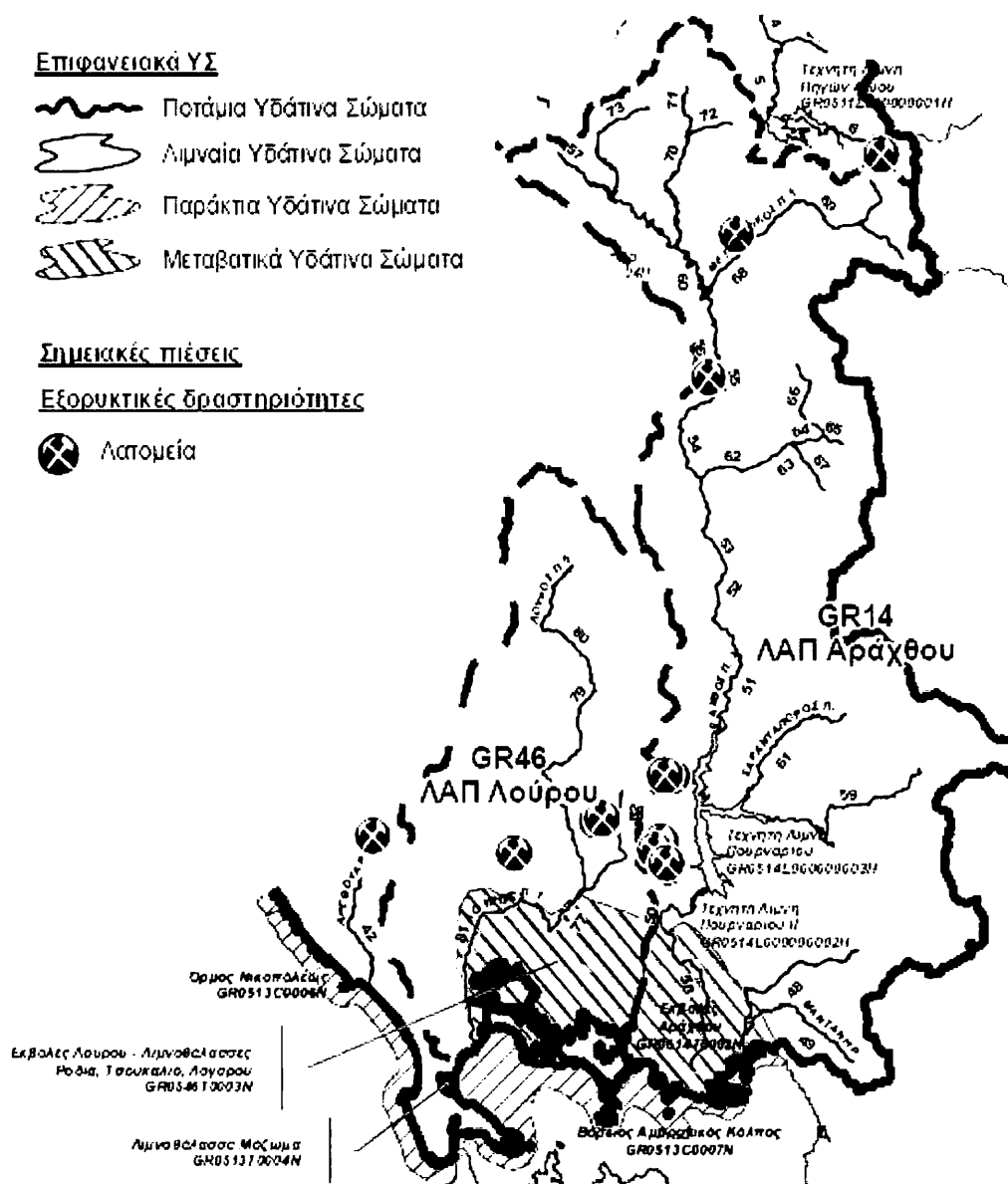
### Επιφανειακά ΥΣ

-  Ποτάμια Υδάτινα Σώματα
-  Λιμναία Υδάτινα Σώματα
-  Παράκτια Υδάτινα Σώματα
-  Μεταβατικά Υδάτινα Σώματα

### Σημειακές Πιέσεις

#### Εξορυκτικές δραστηριότητες

-  Λατομεία



Εικόνα 18: Τα λατομεία που βρίσκονται στην περιοχή του Λούρου και του Αράχθου. (Πηγή: Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Υδατικού Διαμερισματος Ηπείρου, 2013)

### **1.3.1.7. Συνοπτική Παρουσίαση της Έντασης Πίεσης των Σημειακών Πηγών**

Στην παρούσα παράγραφο θα δοθεί μέσω πινάκων (Εικόνες 19 και 20) η ένταση της πίεσης των Σημειακών Ρυπογόνων Πηγών που αναφέρθηκαν στις δύο περιοχές μελέτης, δηλαδή στη λεκάνη απορροής του Αράχθου (Εικόνα 19) και στη λεκάνη απορροής του Λούρου (Εικόνα 20), σύμφωνα με τα στοιχεία που έχουν δημοσιευτεί στο Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Ηπείρου το 2013.

Με κόκκινο χρώμα και ένδειξη (H) απεικονίζονται οι δραστηριότητες που ασκούν υψηλή πίεση στα υδάτινα συστήματα (ΥΣ), με κίτρινο χρώμα και ένδειξη (M) απεικονίζονται οι δραστηριότητες που ασκούν μέτρια πίεση και χωρίς χρώμα με ένδειξη (L) απεικονίζονται οι δραστηριότητες εκείνες οι οποίες ασκούν μικρή πίεση στα υδάτινα συστήματα.

Όνομα ΥΣ	Κατηγορία ΥΣ	ΕΕΛ	Βιομηχανικές μονάδες	ΒΙΠΕ	Εστιαλισμένες κτηνοτροφικές μονάδες	Ιχθυο-καλλιέργειες	Μεταλλεία	ΧΑΔΑ
ΔΙΠΟΤΑΜΟΝ Ρ.	R	L	H	L	M	L	L	M
ΜΑΝΤΑΝΗ Ρ.	R	L	L	L	L	L	L	M
ΑΡΑΧΘΟΣ Π. 2	R	L	H	L	M	M	L	L
ΑΡΑΧΘΟΣ Π. 4	R	L	L	L	L	M	L	M
ΑΡΑΧΘΟΣ Π. 5	R	L	L	L	M	L	L	L
ΑΡΑΧΘΟΣ Π. 1	R	M	L	L	M	L	L	L
ΡΕΤΣΑΝΟΡΡΕΜΑ	R	L	M	L	L	L	L	L
ΣΑΡΑΝΤΑΠΟΡΟΣ Π.	R	L	L	L	L	L	L	H
ΚΑΛΑΡΡΙΤΙΚΟΣ Π. 1	R	L	L	L	M	L	L	L
ΚΑΛΑΡΡΙΤΙΚΟΣ Π. - ΠΑΡΑΠΟΤΑΜΟΣ ΜΕΛΙΣΣΟΥΡΓΙΩΤΙΚΟΣ	R	L	M	L	L	L	L	L
ΜΕΤΣΟΒΙΤΙΚΟΣ Π. 1	R	L	L	L	M	M	L	L
ΜΕΤΣΟΒΙΤΙΚΟΣ Π. 2	R	L	M	L	L	L	L	M
ΣΟΥΡΙΚΑ Ρ.	R	L	L	L	L	M	L	L
Εκβολές Αράχθου	T	L	M	L	H	H	L	H

Εικόνα 19: Συνοπτική παρουσίαση των δραστηριοτήτων των σημειακών πηγών ρύπανσης με την εκάστοτε ένταση πίεσης που ασκεί η κάθε μία στη λεκάνη απορροής του Αράχθου ποταμού. (Πηγή: Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου, 2013)

Όνομα ΥΣ	Κατηγορία ΥΣ	ΕΕΛ	Βιομηχανικές μονάδες	ΒΙΠΕ	Εστιαλισμένες κτηνοτροφικές μονάδες	Ιχθυο-καλλιέργειες	Μεταλλεία	ΧΑΔΑ
ΛΟΥΡΟΣ Π. 2	R	L	H	L	M	L	L	H
ΛΟΥΡΟΣ Π. 4	R	L	M	L	H	H	L	H
ΛΟΥΡΟΣ Π. 5	R	L	M	L	L	H	L	L
ΛΟΥΡΟΣ Π. 1	R	L	H	L	M	H	L	H
ΛΟΥΡΟΣ Π. - ΠΑΡΑΠΟΤΑΜΟΣ	R	L	H	L	M	L	L	H
Εκβολές Λούρου - Λιμνοθάλασσες Ροδιά, Τσουκαλιό, Λογαρού	T	L	H	L	H	L	L	H

Εικόνα 20: Συνοπτική παρουσίαση των δραστηριοτήτων των σημειακών πηγών ρύπανσης με την εκάστοτε ένταση πίεσης που ασκεί η κάθε μία, στη λεκάνη απορροής του ποταμού Λούρου. (Πηγή: Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου, 2013)

### **1.3.2. Διάχυτες Πηγές Ρύπανσης**

Οι μη σημειακές ή διάχυτες πηγές ρύπανσης των επιφανειακών υδατινών σωμάτων, σχετίζονται με απορροές ρυπαντικών φορτίων, κυρίως θρεπτικών από την αγροτική δραστηριότητα, την κτηνοτροφία και τα αστικά υγρά απόβλητα από οικισμούς που δεν εξυπηρετούνται από δίκτυα αποχέτευσης και κεντρικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

#### **1.3.2.1. Γεωργική Δραστηριότητα**

Η γεωργία αποτελεί ανθρωπογενή δραστηριότητα, η οποία είναι δυνατόν να οδηγήσει σε επιβάρυνση και περαιτέρω ρύπανση του περιβάλλοντος. Η χρήση χημικών ουσιών, που χρησιμοποιούνται ευρέως για την αύξηση της αγροτικής παραγωγής, αλλά και την προστασία των προϊόντων από τη δράση επιβλαβών οργανισμών, έχει ως αποτέλεσμα την επιβάρυνση του νερού με υψηλές συγκεντρώσεις χημικών ουσιών, η παρουσία των οποίων το καθιστούν ακατάλληλο για κάθε χρήση. Η ανάπτυξη συστημάτων παρακολούθησης της ποιότητας των υδάτων, επιφανειακών και υπογείων, καθώς και του εδαφικού υλικού στο οποίο εφαρμόζονται ποικίλες αγροτικές δραστηριότητες είναι επιβεβλημένη σήμερα όσο ποτέ άλλοτε, με στόχο τη διασφάλιση και προστασία του περιβάλλοντος και της δημόσιας υγείας (Πάνης, 2007).

Η ρύπανση των αγροτικών οικοσυστημάτων είναι ένα φυσικό φαινόμενο, που οφείλεται στη διαρκώς αυξανόμενη και πολλές φορές ανεξέλεγκτη οικονομική ανάπτυξη των σύγχρονων κοινωνιών, με τεράστιες κοινωνικό-πολιτικές διαστάσεις, που αυξάνονται με ιλιγγιώδεις ρυθμούς.

Το νερό που επιστρέφει από τις αρδεύσεις διηθείται παρασέρνοντας διαλυμένες ουσίες στα υπόγεια νερά. Έτσι, στοιχεία που περιέχονται στα λιπάσματα οδηγούνται στο υπόγειο νερό, ειδικά σε περιπτώσεις διαπερατών εδαφικών σχηματισμών. Οι πλέον επικίνδυνοι ρύποι είναι τα νιτρικά ιόντα, τα οποία έχουν μεγάλη ευκινησία και μετακινούνται εύκολα από την ακόρεστη ζώνη στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Στην ακόρεστη ζώνη οι διαλυμένες ουσίες κινούνται κατακόρυφα προς την υπόγεια στάθμη και στην κορεσμένη ζώνη η υδραυλική κλίση προκαλεί την οριζόντια κίνηση του υπόγειου νερού και των ρύπων που περιέχονται σε αυτό.

Η αλόγιστη χρήση λιπασμάτων με αποτέλεσμα την αύξηση των νιτρικών ιόντων έχει οδηγήσει σε πλήρη υποβάθμιση πολλούς υδροφόρους ορίζοντες, κυρίως φρεάτιους σε πολλές περιοχές της χώρας μας.

Σημαντικές ποσότητες νερού από αυτές που χρησιμοποιούνται για άρδευση (περίπου το 10%) επιστρέφουν και τροφοδοτούν τον υποκείμενο υδροφόρο ορίζοντα (irrigation return flow). Το νερό αυτό είναι εμπλουτισμένο σε άλατα, τα οποία προστίθενται με τη διαδικασία της διάλυσης κατά την άρδευση ή στα άλατα των λιπασμάτων. Επικρατούντα ιόντα στην επιστρεφόμενη αρδευτική ροή είναι  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ . Το νερό αυτό αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης των υπόγειων νερών, ειδικά στις περιοχές, όπου εφαρμόζεται εντατική άρδευση (Βουδούρης, χ.χ.).

Τα φυτοφάρμακα (εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, παρασιτοκτόνα) που χρησιμοποιούνται εντατικά στη γεωργία τις τελευταίες δεκαετίες αποτελούν σημαντικούς ρύπους για τα υπόγεια νερά.

Όπως έχει αναφερθεί, οι πεδιάδες της Άρτας και της Πρέβεζας έχουν έντονη αγροτική δραστηριότητα και αποτελούν το μεγαλύτερο γεωργικό οικοσύστημα της Ηπείρου. Οι καλλιέργειες της περιοχής έχουν παρουσιαστεί στην Εικόνα 9, σε προηγούμενο κεφάλαιο. Οι καλλιέργειες αυτές, δέχονται μεγάλο όγκο λιπασμάτων και πλήθος φυτοπροστατευτικών προϊόντων, τα οποία μέσω της διήθησης καταλήγουν στα υπόγεια ύδατα ενώ μέσω της απορροής φτάνουν στα επιφανειακά νερά, τα οποία ρυπαίνουν. Τα τελευταία χρόνια, γίνεται μια προσπάθεια από ελάχιστους ακόμα παραγωγούς, να εγκαταλείψουν τη συμβατική γεωργία και να στραφούν στη βιολογική καλλιέργεια στα πλαίσια της ολοκληρωμένης διαχείρισης, γεγονός που συμβάλλει στην προστασία των υδάτων της περιοχής και της ευρύτερης βιοκοινότητας.

### **1.3.2.2. Κτηνοτροφική δραστηριότητα**

Στην Περιφέρεια της Ηπείρου η κτηνοτροφία συμμετέχει σε ποσοστό 65% στη συνολική ακαθάριστη αξία της παραγωγής του πρωτογενή τομέα. Ο νομός Πρέβεζας είναι ο δεύτερος Πανελλαδικά στην εκτροφή χοίρων, και τέταρτος στην εκτροφή αγελάδων γαλακτοπαραγωγής, ο νομός των Ιωαννίνων πρώτος και ο νομός Άρτας τέταρτος Πανελλαδικά στην εκτροφή πτηνών κρεοπαραγωγής. Αντίστοιχης

σπουδαιότητας είναι και η εκτακτική (κυρίως) εκτροφή αιγοπροβάτων, με αριθμό να ξεπερνά τα 160.000 ζώα μόνο στο νομό Άρτας (στοιχεία ΟΙΠΕΚΕΠΕ 2010).

Ωστόσο, η ελεύθερη και χωρίς περιορισμούς βόσκησι των ζώων, αποτελεί σημαντική διάχυτη πηγή ρύπανσης, καθώς το οργανικό φορτίο των λυμάτων των ζώων διασκορπίζεται και χωρίς καμία επεξεργασία καταλήγει στα ύδατα της περιοχής, αυξάνοντας σημαντικά τις τιμές BOD. Τα στερεά απόβλητα κτηνοτροφικών δραστηριοτήτων (κοπριές) είναι πλούσια σε νιτρικά και διαλυμένα άλατα και αποτελούν πιθανές πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδροφόρων οριζόντων.

Σύμφωνα με το Σχέδιο Διαχείρισης Υδάτων Ιπείρου η συνεισφορά της κτηνοτροφίας (κυρίως εκτακτικής μορφής) στην αύξηση του BOD στα επιφανειακά ύδατα του Αράχθου και του Λούρου ξεπερνά το ποσοστό του 90%.

#### **1.4. Φυτοφάρμακα και Περιβάλλον**

Ο ορισμός του παρασιτοκτόνου σύμφωνα με τη FIFRA (U.S. Federal Insecticide, Fungicide and Rodenticide Act) είναι: «κάθε ουσία ή μείγμα ουσιών που χρησιμοποιείται για να εμποδίσει, να καταστρέψει ή να απωθήσει έντομα, τρωκτικά, νηματόζωα, μύκητες, ζιζάνια, ή άλλες μορφές ζωής, που δηλώνονται ως παράσιτα και κάθε ουσία ή μείγμα ουσιών που χρησιμοποιείται σαν ρυθμιστής ανάπτυξης του φυτού ή σαν αποφυλλωτικό». Τα παρασιτοκτόνα έχουν χρησιμοποιηθεί για αιώνες για να ελέγξουν πολλούς οργανισμούς (έντομα, μύκητες, μικροοργανισμοί, φυτά, τρωκτικά, κ.λ.π.), τα οποία θέτουν σε κίνδυνο την ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον (Kolluru et. al., 1996).

Η λέξη «παρασιτοκτόνο» (pesticide) είναι μια άκομψη λέξη, αλλά σήμερα έχει επιβληθεί σε γενική χρήση και δεν φαίνεται εύκολο να αντικατασταθεί. Υπάρχει ανάγκη για έναν γενικό όρο, που θα περιγράφει τα χρησιμοποιούμενα χημικά προϊόντα για τον έλεγχο οποιουδήποτε εντόμου ή ασθένειας, που προσβάλλουν καλλιέργειες, ζώα, ανθρώπους ή υλικά, αλλά δεν έχει προταθεί ένας αποδεκτός όρος. Επισημαίνεται ότι η λέξη «παρασιτοκτόνο» δεν αναφέρεται μόνο σε χημικά προϊόντα χρησιμοποιούμενα για τον έλεγχο επιβλαβών εντόμων ή μυκήτων, όπως συχνά συμβαίνει, αλλά και στα ζιζανιοκτόνα, αφού τα ζιζάνια θεωρούνται παράσιτα (Παπαγεωργίου, 2006).

Ο όρος «χημικά για την προστασία καλλιεργειών» (crop protection chemicals) εφαρμόζεται μόνο σε προϊόντα χρησιμοποιούμενα για την προστασία καλλιεργειών. Ο όρος «αγροχημικά» (agricultural chemical ή ago-chemical) περιλαμβάνει όχι μόνον τα χημικά προϊόντα, που χρησιμοποιούνται για την προστασία των καλλιεργειών, αλλά επίσης λιπάσματα και άλλες θρεπτικές ουσίες των φυτών. Ο όρος «χημικά προϊόντα για τον έλεγχο των παρασίτων» συνήθως αφορά αποκλειστικά προϊόντα, που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο παρασίτων ζώων (όπως τσιμπούρια), παράσιτα αποθηκευμένων προϊόντων (όπως ποντίκια και αρουραίοι) και παράσιτα, που αφορούν την δημόσια υγεία (όπως κατσαρίδες, κοριοί και κουνούπια) (Κιρλή, 2002).

Οι κυριότερες κατηγορίες παρασιτοκτόνων με βάση το στόχο δράσης παρουσιάζονται στον ακόλουθο Πίνακα (Εικόνα 21):

<b>Τύποι παρασιτοκτόνων</b>	<b>Στόχος ελέγχου ή τρόπος δράσης</b>
Εντομοκτόνα (Insecticides)	Εξοντώνουν έντομα σε καλλιέργειες και σε ζώα και χρησιμοποιούνται στη δημόσια υγεία. Είναι δυνατόν να δρουν εξ επαφής, εξοντώνοντας κατευθείαν το έντομο, ή διασυστηματικά, καθιστώντας το φυτό δηλητηριώδες για το έντομο.
Προνυμφοκτόνα (Larvicides)	Εξοντώνουν τις προνύμφες του εντόμου.
Ωοκτόνα (Ovicides)	Εξοντώνουν τα αυγά των εντόμων.
Εκτοπαρασιτοκτόνα (Tickicides ή Ixodocides)	Εξοντώνουν τα τσιμπούρια κλπ. των ζώων.
Τετρανυχοκτόνα (Mitocides)	Εξοντώνουν τον τετράνυχο (διαφέρει από το έντομο π.χ. διαθέτει οκτώ πόδια και σώμα μη διαχωρισμένο σε τμήματα).
Ακαρεοκτόνα (Acaricides)	Εξοντώνουν τα ακάρεα γενικά, που προσβάλλουν κυρίως τα σπυροφόρα δέντρα.
Νηματωδοκτόνα (Nematicides)	Ελέγχουν τους νηματοειδείς, μικροσκοπικά σκουλήκια, που ζουν στο έδαφος και αρκετά από αυτά προσβάλλουν τις ρίζες των φυτών.

Μυκητοκτόνα (Fungicides)	Ελέγχουν τους μύκητες, που προσβάλλουν τα φυτά και περιλαμβάνουν περονόσπορους, βερτισίλλια, φυτοφθορές κ.λ.π. Είναι δυνατόν να είναι προστατευτικά, εξοντώνοντας τα σπόρια των μυκήτων, που βρίσκονται πάνω στα φυτά ή διασυστηματικά, καθιστώντας το φυτό δηλητηριώδες για τους μύκητες.
Βακτηριοκτόνα (Bactericides)	Καταπολεμούν τα βακτήρια, που προσβάλλουν φυτά, ζώα και ανθρώπους.
Ιοκτόνα (Antivirals)	Καταπολεμούν τους ιούς, που είναι οι μικρότεροι γνωστοί μικροοργανισμοί, υπεύθυνοι για ένα μεγάλο αριθμό θανατηφόρων και υποθανάτιων ασθενειών σε φυτά, ζώα και ανθρώπους.
Θαμνοκτόνα (Sylvanicides)	Ζιζανιοκτόνα για την εξόντωση δέντρων και θάμνων.
Ζιζανιοκτόνα (Herbicides)	Γνωστά ως καταστροφείς ζιζανίων, χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο ανεπιθύμητων φυτών, είτε σε καλλιέργειες, είτε σε βιομηχανικούς χώρους αναψυχής. Είναι δυνατόν να είναι εκλεκτικά, εξοντώνοντας τα ζιζάνια και όχι την καλλιέργεια ή γενικά, εξοντώνοντας οποιαδήποτε βλάστηση. Ένα προϊόν που εξοντώνει ένα φυτό καλείται φυτοτοξικό.
Ποντικοκτόνα (Rodenticides)	Τρωκτικά (αρουραίοι και ποντικοί).
Ιχθυοκτόνα (Piscicides)	Ψάρια.
Μαλακιοκτόνα (Molluscicides)	Μαλάκια (γαστερόποδα και σαλιγκάρια).
Συνεργιογόνα (Synergists)	Επαυξάνουν τις συνέπειες άλλου παρασιτοκτόνου.
Ρυθμιστές ανάπτυξης (Growth regulators)	Αλλάζουν τις φυσιολογικές διαδικασίες ανάπτυξης.
Αποφυλλωτικά (Defoliants)	Απομακρύνουν τα φύλλα των φυτών.
Αποξηραντικά (Desiccants)	Ξηραίνουν ζωντανούς οργανισμούς.



(Antitranspirants)	Ελαττώνουν την απώλεια νερού από το φυτό.
--------------------	---

*Εικόνα 21: Γενικές κατηγορίες παρασιτοκτόνων. Πηγές: ACSII,1989b και M.B.Geen, 1999.*

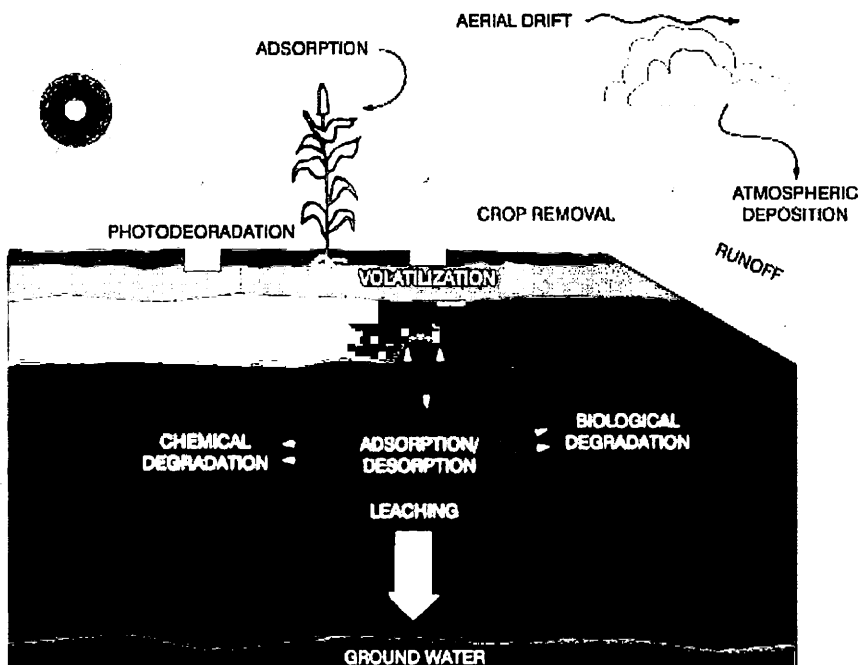
Τα παρασιτοκτόνα που στοχεύουν στην προστασία των φυτικών καλλιεργειών, γνωστά και ως φυτοφάρμακα, μπορούν να διαχωριστούν με βάση τη δραστική ουσία που περιέχουν στις ακόλουθες γενικές κατηγορίες:

- A) χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
- B) οργανοφωσφορικοί εστέρες
- Γ) καρβαμιδικά και αλειφατικά οξέα και οι εστέρες τους
- Δ) ενώσεις των χλωρο- και αμινο- τριαζινών
- E) ενώσεις της ομάδας των ουριών και των ανιλιδίων
- Στ) πυρεθρινοειδή και φυσικά πυρεθρίνες
- Z) φερομόνες
- H) ανόργανα άλατα των μετάλλων As, Zn, Cu, κ.ά. (Κότινου, 2009).

Τα φυτοφάρμακα είναι σχεδιασμένα να εξοντώνουν έναν ή περισσότερους ζωντανούς οργανισμούς, γι' αυτό πάντοτε ελλοχεύει ο κίνδυνος η δράση τους να επηρεάσει και άλλους ωφέλιμους οργανισμούς ακόμα και τον ίδιο τον άνθρωπο. Ο προβληματισμός σχετικά με την δυνατότητα ενός φυτοφαρμάκου να “δηλητηριάζει” το περιβάλλον κοντά στο οποίο εφαρμόζεται αλλά και την ανθρώπινη υγεία είναι μεγάλος και σχετίζεται άμεσα με την τύχη του φυτοφαρμάκου μετά την εφαρμογή του. Δύο καθοριστικοί παράγοντες που κρίνουν την τύχη του φυτοφαρμάκου στο περιβάλλον είναι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το φυτοφάρμακο παραμένει σε ενεργή μορφή και η ικανότητά του να μετακινείται από το σημείο εφαρμογής του. Το ιδανικό φυτοφάρμακο θα ήταν αυτό το οποίο θα παρέμενε στο περιβάλλον τόσο καιρό ώστε να εκτελέσει τον σκοπό για τον οποίο χρησιμοποιήθηκε και στην συνέχεια γρήγορα να αποσυντεθεί σε αδρανή στοιχεία (Κότινου, 2009).

### 1.4.1. Περιβαλλοντική Τύχη των Φυτοφαρμάκων

Για την κατανόηση της κατάληξης των φυτοφαρμάκων είναι απαραίτητη η κατανόηση διεργασιών όπως ο μετασχηματισμός, η κατανομή και μεταφορά. Με τον όρο μετασχηματισμός αναφέρονται οι βιολογικές και οι χημικές διεργασίες, που αλλάζουν τη δομή ενός φυτοφαρμάκου ή που το αλλοιώνουν εντελώς. Η κατανομή σημαίνει τον τρόπο με τον οποίο ένα φυτοφάρμακο κατανέμεται μεταξύ στερεάς και υγρής φάσης (π.χ. μεταξύ του εδάφους και του νερού του εδάφους), ή μεταξύ της στερεάς και της αέριας φάσης (όπως μεταξύ του εδάφους και του αέρα που περιέχεται σε αυτό). Μεταφορά είναι η κίνηση από το ένα περιβαλλοντικό μέσο σε ένα άλλο, όπως η διήθηση των φυτοφαρμάκων μέσω του εδάφους στο νερό του εδάφους, μέσω εξαέρωσης στον αέρα και μέσω της ροής στα επιφανειακά νερά. Από τη στιγμή που ένα φυτοφάρμακο εφαρμόζεται σε κάποια καλλιέργεια, αυτό υπόκειται σε διεργασίες κατανομής και μεταφοράς, που καθορίζουν την κατάληξή του στο περιβάλλον (Εικόνα 22). Ευρισκόμενο στο έδαφος είναι δυνατό να μεταφερθεί με τη βοήθεια του νερού κατακόρυφα στην εδαφική στήλη ή οριζόντια με την επιφανειακή απορροή και τη διάβρωση. Επίσης, είναι δυνατόν να εξατμιστεί ή να προσληφθεί από το ριζικό σύστημα των φυτών. Μια διεργασία επιβράδυνσής του είναι η προσρόφησή του στο έδαφος. Οι διαδικασίες μετασχηματισμού μπορεί να είναι χημικές (οξείδωση, υδρόλυση κ.λ.π.) ή βιολογικές. (Παπαγεωργίου, 2006)



Εικόνα 22. Διαδικασίες της τύχης των φυτοφαρμάκων Πηγή: EXTOXNET

### 1.4.1.1. Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μια αντιστρεπτή φυσικοχημική διεργασία, κατά την οποία η χημική ουσία προσκολλάται στην επιφάνεια του στερεού σώματος. Τα φυτοφάρμακα έλκονται και συγκρατούνται από τα οργανικά και ανόργανα κολλοειδή του εδάφους. Η προσρόφηση θεωρείται ως μια από τις σημαντικότερες διεργασίες φυσικής απομάκρυνσης των φυτοφαρμάκων από το έδαφος, επειδή επηρεάζει τη συγκέντρωσή τους στο εδαφικό διάλυμα και κατ' επέκταση τη μετακίνησή τους στο έδαφος, την εξάτμιση ή την εξάχνωσή τους, καθώς και τη διάσπασή τους. Τα προσροφημένα μόρια ή ιόντα των φυτοφαρμάκων είναι ουσιαστικά ανενεργά και γίνονται ενεργά μόνον όταν αποδεσμευτούν από τα κολλοειδή. Η διεργασία αποδέσμευσης (εκρόφηση) στο εδαφικό διάλυμα είναι βραδύτερη (Κοτρίκλα, 2000).

Οι σημαντικότεροι μηχανισμοί προσρόφησης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος είναι:

(1) Ιονικοί δεσμοί (ή ηλεκτροστατικής φύσεως- δυνάμεις Coulomb): λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ιονικών γεωργικών φαρμάκων και των φορτισμένων εδαφικών σωματιδίων. Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων αυτής της κατηγορίας γίνεται, είτε με απευθείας έλξη των ιόντων τους με τα αντίθετα φορτισμένα κολλοειδή του εδάφους είτε με ιονική ανταλλαγή, όπου η ιονική μορφή του φυτοφαρμάκου αντικαθιστά κάποιο ήδη προσροφημένο ιόν. Οι δεσμοί του τύπου αυτού επηρεάζονται σημαντικά από το pH του εδαφικού διαλύματος και από το είδος και την ποσότητα των κολλοειδών του εδάφους. Η ενέργεια των δεσμών αυτών είναι μεγαλύτερη από 10kcal/mol.

(2) Δεσμοί υδρογόνου: σχηματίζονται όταν υδρογόνο ενωμένο ομοιοπολικά με ένα από τα ηλεκτροαρνητικά στοιχεία φθόριο, άζωτο ή οξυγόνο έλκεται από ηλεκτροαρνητικό άτομο άλλου μορίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία δεσμού μεταξύ των δύο μορίων. Η ισχύς των δεσμών αυτών είναι της τάξης των 1-15kcal/mol. Οι δεσμοί υδρογόνου είναι βασικής σημασίας για την προσρόφηση μη ιονιζόμενων πολικών φυτοφαρμάκων που έχουν στο μόριο τους τις ομάδες -COOH, -OH και NH<sub>2</sub>- (οι ομάδες αυτές εμφανίζονται πολύ συχνά στα φυτοφάρμακα). Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων με το δεσμό υδρογόνου επηρεάζεται κυρίως από την υγρασία του εδάφους, αφού τα μόρια του νερού ανταγωνίζονται τα μόρια των φυτοφαρμάκων για τις ίδιες θέσεις προσρόφησης.

(3) Υδρόφοβοι δεσμοί: αναπτύσσονται μεταξύ των μη πολικών μορίων των φυτοφαρμάκων και των υδρόφοβων επιφανειών των οργανικών κολλοειδών (λιπών, κηρών, ρητινών). Η προσρόφηση των φυτοφαρμάκων με υδρόφοβο δεσμό δεν επηρεάζεται από την υγρασία (τα μόρια του νερού αδυνατούν να ενυδατώσουν τις υδρόφοβες επιφάνειες) και το pH του εδάφους, αλλά αυξάνεται με την αύξηση της έκτασης της επιφάνειας των οργανικών κολλοειδών.

(4) Δυνάμεις London-Van der Waals: προκαλούνται από διακυμάνσεις στην κατανομή του ηλεκτρικού φορτίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία δίπολων που έλκονται μεταξύ τους. Η ισχύς των δεσμών μέσω των δυνάμεων αυτών είναι περίπου ίση με την ισχύ των δεσμών υδρογόνου. Οι δυνάμεις αυτές είναι αθροιστικές, αυξάνονται όσο αυξάνεται το μοριακό βάρος του φυτοφαρμάκου, αλλά ελαττώνονται δραστικά με την αύξηση της απόστασης των μορίων. (Παπαγεωργίου, 2006)

#### **1.4.1.2. Αποικοδόμηση**

Η αποικοδόμηση προκύπτει όταν τα φυτοφάρμακα αποσυντίθενται σε μικρότερα χημικά συστατικά από το φως του ήλιου, το νερό ή τους μικροοργανισμούς. Η υποβάθμιση των φυτοφαρμάκων στις παράγωγες ενώσεις αλλάζει τη δυνατότητά τους να ελέγξουν τα παράσιτα και μπορεί να αλλάξει τα χαρακτηριστικά της τοξικότητάς τους. Οι μικροοργανισμοί, για παράδειγμα, που υποβιβάζουν την ατραζίνη απαιτούν αέρα, γι' αυτό η ατραζίνη υποβιβάζεται γρηγορότερα στο ακόρεστο χώμα, όπου ο αέρας είναι παρών, απ' ότι στο νερό, που στερείται αέρα.

(1) Αβιοτική (χημική) αποικοδόμηση είναι η διάσπαση των φυτοφαρμάκων με μη βιολογικές αντιδράσεις (δηλαδή χωρίς την παρουσία ζώντων οργανισμών), που γίνεται στο διάλυμα εδάφους και στην επιφάνεια εδάφους. Στους παράγοντες που επηρεάζουν την αβιοτική αποικοδόμηση περιλαμβάνονται η χημική φύση του φυτοφαρμάκου, καθώς και η θερμοκρασία του, η περιεκτικότητα του εδάφους σε νερό και το pH του εδάφους. Η υδρόλυση (αντίδραση με νερό) είναι σημαντική για την αποικοδόμηση πολλών παρασιτοκτόνων, όπως και η φωτο-αποικοδόμηση (αντίδραση με το ηλιακό φως). Αυτές οι δύο διαδικασίες είναι γενικά οι πιο σημαντικοί αβιοτικοί μηχανισμοί.

Η υδρόλυση είναι μια κοινή χημική αντίδραση, μια διεργασία με την οποία ένα φυτοφάρμακο αντιδρά με ένα μόριο νερού. Οι υδρολυτικές αντιδράσεις συνήθως αντικαθιστούν μια ομάδα υδροξυλίου (-OH) από το νερό (H<sub>2</sub>O) στη δομή του φυτοφαρμάκου. Η αντίδραση με το νερό διασπά το μόριο και η έκταση της διάσπασης εξαρτάται από το pH του εδάφους.

Η φωτόλυση είναι ο διαχωρισμός των οργανικών παρασιτοκτόνων με άμεση ή έμμεση ενέργεια του ηλιακού φωτός. Το ηλιακό φως μπορεί να απορροφηθεί από το φυτοφάρμακο ή από δευτερεύοντα υλικά (π.χ. οργανικές ουσίες), τα οποία «ενεργοποιούνται» και με τη σειρά τους μεταφέρουν την ενέργεια στο φυτοφάρμακο. Και στις δύο περιπτώσεις τα φυτοφάρμακα απορροφούν ενέργεια από το φως του ήλιου, γίνονται ασταθή ή αντιδρούν και μεταβολίζονται.

Η φωτόλυση μπορεί να γίνει στο νερό, στον αέρα ή σε επιφάνειες όπως στο έδαφος ή στο φύλλο ενός φυτού. Οι φωτολυτικές αντιδράσεις συμβαίνουν κοντά στην επιφάνεια του εδάφους ή στις επιφάνειες του νερού, όπου μπορεί να φτάσει το ηλιακό φως.

(2) Μικροβιακή αποικοδόμηση: είναι μια διαδικασία μετασχηματισμού, με την οποία οι μικροοργανισμοί του εδάφους (βακτήρια και μύκητες) μεταβολίζουν (διασπούν χημικά) μερικώς ή ολικώς ένα φυτοφάρμακο. Οι μικροοργανισμοί μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές σε ένα φυτοφάρμακο, όταν συμβαίνει αυτή η δράση με την παρουσία οξυγόνου (αερόβιος μεταβολισμός) και με την απουσία του οξυγόνου (αναερόβιος). Οι πιο πολλοί μικροοργανισμοί, που κατοικούν στο έδαφος, όπου το οξυγόνο είναι άφθονο αποικοδομούν τα φυτοφάρμακα μέσω του αερόβιου μεταβολισμού. Όταν ένα φυτοφάρμακο υφίσταται πλήρη αερόβιο μεταβολισμό, μεταμορφώνεται τελικά σε διοξείδιο του άνθρακα και νερό. Υπό συνθήκες αναερόβιου μεταβολισμού, η αποικοδόμηση από τους μικροοργανισμούς μπορεί να παράγει πρόσθετα προϊόντα όπως μεθάνιο. Αυτοί οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιούν αναερόβιο μεταβολισμό για να αποδομήσουν τα παρασιτοκτόνα είναι συνήθως μικροοργανισμοί, που κατοικούν σε διαποτισμένα από νερό εδάφη στη γη ή στα ιζήματα των πυθμένων λιμνών και ποταμών. Αυτοί οι μικροοργανισμοί είναι επίσης παρόντες στο νερό εδάφους και σε ένα βαθμό και στην κατανομή εδάφους.

Πρόσφατες έρευνες έχουν αποκαλύψει ότι εμπλέκονται συχνά πολλαπλοί οργανισμοί στο φαινόμενο της αποικοδόμησης. Οι παλαιότερες αντιλήψεις ότι ένα

μόνο είδος ήταν αποκλειστικά υπεύθυνο για την μικροβιακή αποικοδόμηση ενός φυτοφαρμάκου δεν είναι σωστές. Διαφορετικά είδη έχουν διαφορετικές ικανότητες και όλα μαζί συντελούν στην αποικοδόμηση του φυτοφαρμάκου. Η πιθανότητα να μεταβολιστεί εντελώς ένα χημικό μειώνεται αν κάποιος από τους μικροοργανισμούς λείπει. Η ικανότητα των μικροοργανισμών να αποικοδομούν ένα φυτοφάρμακο έχει σχέση με τη μεταβολική τους ικανότητα, την πολυπλοκότητα του μορίου και με τους περιβαλλοντικούς παράγοντες που ρυθμίζουν τη μικροβιακή δραστηριότητα (περιεκτικότητα νερού, θερμοκρασία, αερισμός, θρεπτικές ουσίες). (Παπαγεωργίου, 2006)

### 1.4.1.3. Διήθηση

Η διήθηση εμφανίζεται όταν τα φυτοφάρμακα κινούνται μέσω των εδαφικών στρωμάτων. Η διήθηση μπορεί να επιτρέψει στους μολυσματικούς παράγοντες να φθάσουν στα υπόγεια νερά, τις πηγές ή τα πηγάδια, ή μπορεί να επιτρέψει στους μολυσματικούς παράγοντες να κινηθούν πλευρικά μέσα στο έδαφος και να αναδυθούν στην επιφάνεια σε λίμνες ή ρεύματα.

Οι παράγοντες που επιδρούν στην κατακόρυφη μετακίνηση των φυτοφαρμάκων στο έδαφος είναι:

- Παράγοντες σχετικοί με το φυτοφάρμακο
  - ❖ Φυσικοχημικές ιδιότητες: δομή, υδατοδιαλυτότητα, πτητικότητα, προσροφητικότητα κ.λ.π.
  - ❖ Μέθοδοι εφαρμογής: σκεύασμα, ρυθμός, χρόνος και τρόπος εφαρμογής
  - ❖ Σταθερότητα: τρόποι και ρυθμοί μετασχηματισμού
- Παράγοντες σχετικοί με το έδαφος
  - ❖ Ιδιότητες του εδάφους: σύσταση, pH, διαπερατότητα
  - ❖ Κατάσταση του εδάφους: υγρασία, αερισμός, θρεπτικά συστατικά, μικροβιακή διαπερατότητα
  - ❖ Εδαφικοί σχηματισμοί και υδρολογία: τοπογραφία, κλίση, απορροή, βάθος υδροφόρου ορίζοντα
- Παράγοντες σχετικοί με το φυτό
  - ❖ Είδος φυτού
  - ❖ Φάση ανάπτυξης

- ❖ Ριζικό σύστημα
- Περιβαλλοντικοί παράγοντες
  - ❖ Θερμοκρασία
  - ❖ Βροχόπτωση
  - ❖ Άνεμος
  - ❖ Ηλιακή ακτινοβολία

#### 1.4.1.4. Εξαέρωση

Η εξαέρωση είναι η διαδικασία με την οποία ένα στερεό ή υγρό εξατμίζεται στην ατμόσφαιρα ως αέριο. Αυτή η διαδικασία προσφέρει μια σημαντική διέξοδο στη μετακίνηση ορισμένων φυτοφαρμάκων. Τα μείγματα με υψηλή πίεση ατμού και χαμηλή υδατοδιαλυτότητα έχουν μια τάση να εξατμίζονται. Η τάση ενός φυτοφαρμάκου να εξατμίζεται από το νερό υπολογίζεται με το λόγο της πίεσης ατμού προς την υδατοδιαλυτότητά του. Το ίδιο ισχύει μερικώς και για τα εδάφη, αλλά η τάση ενός φυτοφαρμάκου να εξατμίζεται από το έδαφος μπορεί να είναι αντιστρόφως ανάλογη με τη δυνατότητά του να ενωθεί με το έδαφος.

Στους περιβαλλοντικούς παράγοντες, που τείνουν να αυξήσουν την εξαέρωση περιλαμβάνονται η υψηλή θερμοκρασία, η χαμηλή σχετική υγρασία και οι κινήσεις του αέρα. Ένα φυτοφάρμακο, που είναι καλά απορροφημένο στο έδαφος θα έχει χαμηλότερη συγκέντρωση διαλύματος και μικρότερη πιθανότητα να εξαερωθεί. Επομένως, στα ξηρότερα εδάφη γίνεται λιγότερη εξαέρωση λόγω της έλλειψης νερού, που δεν επιτρέπει στο φυτοφάρμακο να απορροφηθεί από τα σωματίδια του εδάφους. Τα πτητικά φυτοφάρμακα, συνήθως, ενσωματώνονται (οργώνονται) στο έδαφος μετά την εφαρμογή για να μειωθεί η απώλεια τους στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο έχει αποδειχτεί ότι η εξαέρωση των παρασιτοκτόνων από το έδαφος είναι πολύπλοκη και εξαρτάται κατά πολύ από την κίνηση του νερού από και προς την επιφάνεια του εδάφους.

Με την εισροή ενός φυτοφαρμάκου στην ατμόσφαιρα ως αέριο μπορεί να «αραιωθεί» μέσα σε σταγονίδια νερού και να γίνει επιδεκτικό σε μεγάλες μετακινήσεις. Το φυτοφάρμακο μέσα στην ατμόσφαιρα μπορεί να υποστεί αντιδράσεις με το ηλιακό φως (φωτόλυση) και το νερό (υδρόλυση) και να

απορροφηθεί σε αιωρούμενα υλικά όπως σωματίδια σκόνης. Τα φυτοφάρμακα σε αέρια κατάσταση μπορεί να διαλυθούν στο ατμοσφαιρικό νερό και να επιστρέψουν στο έδαφος με το νερό της βροχής.

#### **1.4.1.5. Απορροή**

Η επιφανειακή απορροή είναι το πλεονάζον νερό και κάθε υλικό σε αυτό, που ρέει στην επιφάνεια του εδάφους, όταν ο ρυθμός βροχόπτωσης ξεπερνά το ρυθμό διείσδυσης του νερού στο έδαφος. Στην επιφανειακή απορροή, επίσης, περιλαμβάνεται το νερό της αποστράγγισης των εδαφών, που τελικά μεταφέρεται στην επιφάνεια σε χείμαρρους και ποτάμια. Με την απορροή, λοιπόν, πραγματοποιείται η μεταφορά των διαλυμένων στο νερό ή των υπό διάλυση μολυσματικών παραγόντων.

Τα φυτοφάρμακα εισέρχονται στα επιφανειακά νερά, κατά κύριο λόγο, μέσω της επιφανειακής απορροής. Η συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στο νερό απορροής φτάνει μερικά ppb, ενώ η συγκέντρωση στα αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να είναι μερικές χιλιάδες φορές μεγαλύτερη. Τα αιωρούμενα στερεά αποτελούν ένα μικρό ποσοστό του συνολικού όγκου απορροής, οπότε συνεισφέρουν τελικά μικρά ποσά στην οριζόντια μεταφορά φυτοφαρμάκων, με εξαίρεση κάποιες ευδιάλυτες στο νερό ιονικές ενώσεις, όπως το Paraquat, που προσροφώνται ισχυρά στα αργιλοπυριτικά ορυκτά της αργίλου και τα υδρόφοβα φυτοφάρμακα, που μεταφέρονται κυρίως με τη διάβρωση.

Οι παραπάνω διεργασίες, που οδηγούν σε μεταφορά των φυτοφαρμάκων στα επιφανειακά νερά, λαμβάνουν χώρα σε μία ζώνη εδάφους, βάρους έως και 1 m, η οποία ονομάζεται ενεργό βάθος ή ζώνη απορροής. Η συγκέντρωση ενός φυτοφαρμάκου στην επιφανειακή απορροή εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση του στη ζώνη απορροής.

#### **1.4.2. Η Είσοδος των Φυτοφαρμάκων στα Επιφανειακά Νερά**

Ένα φυτοφάρμακο μπορεί να εισέλθει στα επιφανειακά νερά με τους ακόλουθους τρόπους:

- επιφανειακή απορροή και διάβρωση
- απρόσεκτη χρήση ή ατύχημα



- απευθείας εφαρμογή στους επιφανειακούς αποδέκτες για τον έλεγχο επιβλαβών φυτών και εντόμων

- μεταφορά από αεροψεκασμό

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά των φυτοφαρμάκων και την τελική συγκέντρωσή τους στους επιφανειακούς αποδέκτες είναι:

- Κλιματικοί: χρονικό διάστημα μεταξύ βροχόπτωσης και εφαρμογής, ένταση και διάρκεια της βροχόπτωσης.
- Εδαφολογικοί: υφή, οργανικό περιεχόμενο και κλίση του εδάφους.
- Παράγοντες που αφορούν το φυτοφάρμακο: διαλυτότητα στο νερό, προσροφητικότητα, ιονική φύση ή πολικότητα, σταθερότητα, σκεύασμα και ρυθμός εφαρμογής. (Παπαγεωργίου, 2006)

### **1.4.3. Χρόνος ημιζωής των φυτοφαρμάκων**

Ο χρόνος που ένα φυτοφάρμακο παραμένει στο περιβάλλον καθορίζεται από διάφορους παράγοντες, όπως (1) το ποσό που εισάγεται και το πώς αυτό διανέμεται (2) την ικανότητα άμεσης διάσπασης του στο συγκεκριμένο περιβαλλοντικό μέσο που εφαρμόζεται, και (3) τις συνθήκες του μέσου (αναφέρονται παραπάνω). Η παραμονή των φυτοφαρμάκων εκφράζεται συχνά με την έννοια της ημιζωής, δηλαδή το χρόνο που απαιτείται για να διασπαστεί η μισή από την αρχική ποσότητα φυτοφαρμάκου. Τα φυτοφάρμακα μπορούν να διαιρεθούν σε 3 κατηγορίες με βάση το χρόνο ημιζωής τους: α) ασθενούς παραμονής (λιγότερο από 30 μέρες), μέτριας παραμονής (30 έως 100 ημέρες) και ισχυρής παραμονής (μεγαλύτερη από 100 ημέρες).

Η πλήρης διάσπαση των φυτοφαρμάκων και άλλων οργανικών ουσιών καλείται μεταλλοποίηση. Τα προϊόντα της μεταλλοποίησης είναι το διοξείδιο του άνθρακα, νερό και μεταλλεύματα, που περιέχουν συνήθως στοιχεία όπως το θείο, το φώσφορο, το άζωτο καθώς και αλογόνα όπως χλώριο, φθόριο και βρώμιο. Τα φυτοφάρμακα δημιουργούν συνήθως πολλά προϊόντα διάσπασης τα οποία συχνά μετασχηματίζονται σε άλλα. Σπάνια είναι γνωστό εάν ένα φυτοφάρμακο μεταλλοποιείται. Συνήθως τα αρχικά προϊόντα της διάσπασης είναι λιγότερο

τοξικά από το φυτοφάρμακο από το οποίο προέρχονται, αλλά μερικές φορές μπορούν να είναι παρόμοιας ή και μεγαλύτερης τοξικότητας. (Κότινου, 2009)

#### **1.4.4. Διασπορά και συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον**

Μελέτες για τα επιφανειακά και υπόγεια νερά σε όλον τον πλανήτη αλλά και στη χώρα μας δείχνουν αυξανόμενες συγκεντρώσεις σε τοξικές ουσίες (μόλυβδος, φώσφορο, νιτρικά κ.α.) βλαβερές για κάθε ζωντανό οργανισμό στις κατάλληλες ποσότητες. Σύμφωνα με μελέτη που έχει γίνει σε βρόχινο νερό της Ελλάδας για την παρουσία φυτοφαρμάκων, βρέθηκε ότι στο 90% των δειγμάτων που συνέλεξαν υπήρχε σημαντική ποσότητα τουλάχιστον ενός φυτοφαρμάκου (Charizopoulos and Mourkidou, 1999).

Η διασπορά των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον μπορεί να είναι μεγάλη. Υπολογίζεται ότι λιγότερο από το 1% της εφαρμοζόμενης ποσότητας ενός εντομοκτόνου φτάνει στα έντομα, ενώ το 99% μπορεί να διαχυθεί στο περιβάλλον. Η αλόγιστη χρήση φυτοφαρμάκων σε συνδυασμό με τις συστηματικές μονοκαλλιέργειες, έχει σαν συνέπεια την απαξίωση των καλλιεργούμενων εδαφών και την χαμηλή ποιότητα των παραγόμενων προϊόντων.

Οι απώλειες από τη εφαρμογή των φυτοφαρμάκων εξαρτώνται από την ένταση και τη διάρκεια των βροχοπτώσεων, τον χρόνο μεταξύ της εφαρμογής του φυτοφαρμάκου και του επόμενου γεγονότος απορροής, τη θερμοκρασία, την ένταση του ηλιακού φωτός, την ταχύτητα και τη διάρκεια του ανέμου, τη συγκέντρωση του φυτοφαρμάκου στο έδαφος, τις χημικές ιδιότητες του φυτοφαρμάκου, την πρακτική οργάνωσής, τον εδαφολογικό τύπο, το pH του εδάφους, το οργανικό περιεχόμενο του εδάφους και την κλίση του εδάφους. Οι περισσότερες μελέτες εμφανίζουν ότι οι απώλειες απορροών είναι λιγότερο από το 5% της εφαρμοζόμενης ποσότητας του φυτοφαρμάκου, με τις μεγαλύτερες απώλειες (μέχρι 7%) που εμφανίζονται όταν εμφανίστηκαν αμέσως οι έντονες βροχοπτώσεις μετά από την εφαρμογή. Είναι φανερό ότι το χρονικό διάστημα μεταξύ βροχόπτωσης και εφαρμογής είναι κρίσιμος παράγοντας στον καθορισμό της ποσότητας του φυτοφαρμάκου που θα παρασυρθεί στα επιφανειακά νερά.

#### 1.4.5. Συνέπειες της χρήσης των φυτοφαρμάκων

Τα φυτοφάρμακα μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές επιπτώσεις και στους ζωντανούς οργανισμούς μιας περιοχής με πολλούς τρόπους. Καταρχήν, ένας σημαντικός κίνδυνος που προκύπτει αμέσως μετά την εφαρμογή του φυτοφαρμάκου είναι η άμεση μείωση του επιπέδου των πληθυσμών των ευαίσθητων ειδών, λόγω της υψηλής τοξικότητας των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων για τα συγκεκριμένα είδη. Η μείωση του μεγέθους των πληθυσμών είναι τόσο μεγαλύτερη όσο η χρησιμοποιούμενη δόση είναι πιο ισχυρή. Σοβαρή επίσης επίπτωση από την συχνή χρήση αυτών των ουσιών είναι η συσσώρευση ενός ή περισσότερων φυτοφαρμάκων στην τροφική αλυσίδα, με αποτέλεσμα να μην γίνεται αντιληπτή η ζημιά που προκαλούν μέχρι οι συγκεντρώσεις τους στη λείο κάποιου σαρκοφάγου ζώου να ξεπεράσει ένα κρίσιμο όριο προκαλώντας μόνιμες βλάβες ή θάνατο. Τα φυτοφάρμακα όμως, μπορούν έμμεσα να επιδράσουν αρνητικά στον πληθυσμό ενός είδους και με έναν άλλο τρόπο. Έστω κι αν ένα είδος είναι αδιάφορο για το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο, το μέγεθος του πληθυσμού του μπορεί να μειωθεί ισχυρά εξαιτίας της εξαφάνισης αυτών των φυτών ή των ζώων που είναι ευαίσθητα στη δράση του και τα οποία αποτελούν την τροφή του ([www.pe.sch.gr/ergasies](http://www.pe.sch.gr/ergasies)). Επίσης, οι εχθροί των καλλιεργειών, μύκητες, ζιζάνια, έντομα κ.ά., αναπτύσσουν με το πέρασμα του χρόνου ανθεκτικότητα στα χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα με αποτέλεσμα οι ποσότητες των φυτοφαρμάκων διαρκώς να αυξάνονται για να μπορούν να έχουν αποτελέσματα στους οργανισμούς στους οποίους απευθύνονται.

Στη συνέχεια αναφέρονται παραδείγματα που αποδεικνύουν τις σοβαρές επιπτώσεις της παρουσίας των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον και στους ζωντανούς οργανισμούς.

Ένα χαρακτηριστικό των επιφανειακών υδάτων μολυσμένων με φυτοφάρμακα είναι οι επιπτώσεις που μπορεί να έχουν στους υδρόβιους οργανισμούς που φιλοξενούν. Τα επιφανειακά ύδατα μπορούν να μολυνθούν σε πολύ μεγάλο βαθμό από τις επιφανειακές απορροές ή ακόμη και από σκουπίδια τα οποία περιέχουν ποσότητες βλαβερών ουσιών για τους οργανισμούς. Έχουν παρατηρηθεί, λοιπόν, πολλές ανωμαλίες σε βατράχια, τα οποία ζουν σε λίμνες που είναι μολυσμένες με φυτοφάρμακα. Στον Καναδά, στον ποταμό St. Lawrence βρέθηκε ότι το 12% των φρύνων και των βατράχων που Φιλοξενούσε το ποτάμι είχαν το ένα τους άκρο

μικρότερο από τα υπόλοιπα. Βατράχια, τα οποία ζούνε σε περιοχές μολυσμένες από φυτοφάρμακα τα οποία είναι γνωστό ότι προκαλούν ορμονικές διαταραχές, είναι δυνατόν να παρουσιάσουν πολλές δυσμορφίες όπως επιπλέον πόδια, πόδια τα οποία μεγαλώνουν σε λάθος μέρη του σώματος τους, πόδια τα οποία είναι ενωμένα με μεμβράνες, πόδι το οποίο χωρίζεται στα δυο, χωρίς μάτια τα οποία έχουν αναπτυχθεί σε λάθος μέρος του σώματος.

Σύμφωνα με άλλες αναφορές, το φυτοφάρμακο Tributyltin, το οποίο για να απομακρύνει τα φύκια και τις πεταλίδες από τα ύφαλα πλοίων, προκαλεί σοβαρά αναπαραγωγικά προβλήματα στα γαστερόποδα, ένα είδος υδρόβιου οργανισμού. Το φυτοφάρμακο αυτό λειτουργεί ως «ορμονικός διαταρράκτης» στα γαστερόποδα και μπορεί να αλλάζει τα αρσενικά άτομα του πληθυσμού μετατρέποντας τα σε θηλυκά.

Ένα άλλο σημαντικό παράδειγμα της μεταλλαξιγόνου δράσης των φυτοφαρμάκων σημειώνεται σε ένα προστατευόμενο είδος πάνθηρα που ζει στη Φλόριντα των Η.Π.Α. Όταν το είδος αυτό πάνθηρα τρέφεται με ρακούν, τα οποία έχουνε τραφεί με τη σειρά τους με ψάρια που ζούνε σε λίμνες μολυσμένες με φυτοφάρμακα, εμφανίζει αναπαραγωγικά προβλήματα. Μάλιστα, σε έρευνες που έχουνε γίνει για τον πληθυσμό αυτού του είδους από το 1985 έως το 1990 παρατηρήθηκε ότι το 67% του πληθυσμού των νέων ατόμων που γεννήθηκαν εμφάνισαν κρυπορχία ενώ αρκετά ήταν στείρα. Επίσης, αναπαραγωγικά προβλήματα παρατηρήθηκαν και σε αλιγάτους οι οποίοι ζούσαν μέσα σε λίμνες μολυσμένες με φυτοφάρμακα. Τα γεννητικά όργανα των αρσενικών ατόμων δεν ήτανε πλήρως ανεπτυγμένα ώστε να είναι σε θέση να αναπαραχθούν ([www.wildliffenews.oo.uk](http://www.wildliffenews.oo.uk)).

Βέβαια, σύμφωνα με έρευνες που έχουν γίνει, έχει αποδειχτεί ότι από το 1988 μέχρι το 2000 οι πιθανές επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων στο οικοσύστημα τείνουν να μειώνονται. Ωστόσο, οι επεμβάσεις και οι αλλαγές που συμβαίνουν στο οικοσύστημα από την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων είναι σημαντικές, ακόμη κι αν λιγοστεύουν, και πρέπει πάντοτε να λαμβάνονται υπόψη (Κότινου, 2009).

Οι συνέπειες όμως των φυτοφαρμάκων δεν περιορίζονται μόνο στα φυτά και στα ζώα που υπάρχουν στη φύση. Είναι δυνατόν να επηρεάσουν και τον άνθρωπο σε μεγάλο βαθμό, είτε αυτός ζει στην πόλη είτε στο ύπαιθρο. Κάθε χρόνο, σύμφωνα με έρευνες εκτιμάται ότι δηλητηριάζονται 2 εκατομμύρια άνθρωποι, ενώ περίπου

40.000 πεθαίνουν από απρόσεκτη χρήση των φυτοφαρμάκων σε όλο τον κόσμο. Στην Ελλάδα συμβαίνουν 1500 περιστατικά δηλητηρίασης από φυτοφάρμακα το χρόνο, με τα 30 από αυτά να καταλήγουν σε θάνατο ([www.eco-net.gr](http://www.eco-net.gr)). Μόνον το 1986 χρησιμοποιήθηκαν στην Ελλάδα 9.5 χιλιάδες τόνοι φυτοφαρμάκων όλων των κατηγοριών ([www.geocities.com](http://www.geocities.com)). Ωστόσο, εξίσου σημαντικές είναι και οι μακροχρόνιες επιπτώσεις από τη χρήση των φυτοφαρμάκων. Μια μακροπρόθεσμη έκθεση σε τοξικές ουσίες μπορεί να προκαλέσει διάφορες αρρώστιες στους ζωντανούς οργανισμούς όπως: καρκίνο, προβλήματα αναπνευστικού και νευρικού συστήματος, βλάβες στο συκώτι και τα νεφρά, διαβήτη αλλεργίες εκφυλισμό του ανοσοποιητικού συστήματος μέχρι και αναπαραγωγής ([www.eco-net.gr](http://www.eco-net.gr)).

Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να απορροφήσει ποσότητα ενός φυτοφαρμάκου με πολλούς τρόπους. Η δερματική έκθεση σε φυτοφάρμακα είναι η συνηθέστερη, η οποία συμβαίνει κυρίως στους αγρότες που δεν χρησιμοποιούν όλα τα μέτρα προστασίας που επιβάλλονται κατά τη χρησιμοποίηση φυτοφαρμάκων. Ο κίνδυνος έκθεσης όμως στα φυτοφάρμακα δεν αφορά μόνο τους αγρότες, αφού καθημερινά κάθε άνθρωπος εκτίθεται σε μικροποσότητες φυτοφαρμάκων. Διαφορετικές περιοχές του σώματος μπορούν να απορροφούν διαφορετικές ποσότητες φυτοφαρμάκων. Μάλιστα, το φυτοφάρμακο μπορεί να διεισδύσει πιο εύκολα στον οργανισμό εάν υπάρχουν ανοικτές πληγές ή δερματοπάθειες στο άτομο που εκτίθεται. Άλλοι τρόποι με τους οποίους ένα φυτοφάρμακο μπορεί να εισέλθει μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό είναι μέσω της κατανάλωσης τροφών που έχουν υπολείμματα φυτοφαρμάκων και μέσω της αναπνευστικής οδού όταν τα άτομα παρευρίσκονται ή ζούνε σε περιοχές όπου ψεκάζουν συχνά με φυτοφάρμακα (<http://ohioline.osu.edu>).

### **1.5. Τα φυτοφάρμακα στην υπό μελέτη περιοχή**

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, οι πεδιάδες της Άρτας και της Πρέβεζας έχουν έντονη αγροτική δραστηριότητα και αποτελούν το μεγαλύτερο γεωργικό οικοσύστημα της Ηπείρου. Η συνεχής χρήση φυτοφαρμάκων και φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην ευρύτερη περιοχή, έχει οδηγήσει σε σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση. Σε παλαιότερες εργασίες έχουν αναφερθεί υπολείμματα ζιζανιοκτόνων και οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων στο νερό και

στα ιζήματα του Λούρου και των λιμνοθαλασσών Ροδιάς και Λογαρούς (Albanis et al, 1995a; Readman et al, 1993). Επίσης υπολείμματα οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων έχουν βρεθεί σε πτηνά και χέλια για τα οποία έχουν υπολογιστεί σημαντικοί δείκτες βιοσυσσώρευσης και βιομεγέθυνσης (Albanis et al, 1995b).

Προκειμένου να αξιολογηθεί η συγκέντρωση τυχόν οργανικών ρυπαντών στους ποταμούς Άραχθο και Λούρο, είναι σημαντική η μελέτη της χρήσης των φυτοφαρμάκων στην περιοχή. Με βάση την ακολουθούμενη γεωργική πρακτική των αγροτών της περιοχής, υπολογίστηκαν ανά στρέμμα και ανά καλλιέργεια οι ποσότητες και το είδος των κυριότερων φυτοφαρμάκων. Μετά τον υπολογισμό των ποσοτήτων για κάθε φυτοφάρμακο, συγκεντρώθηκαν τα στοιχεία των πωλήσεων από όλα τα καταστήματα γεωργικών εφοδίων της ευρύτερης περιοχής.

Διαπιστώθηκε ότι οι ποσότητες που υπολογίστηκαν με την προσέγγιση της ακολουθητέας γεωργικής πρακτικής, δεν είχαν σημαντικές διαφορές από τα στοιχεία που συγκεντρώθηκαν από τα καταστήματα γεωργικών εφοδίων και συνεπώς έγιναν αποδεκτά.

Πιο συγκεκριμένα, για κάθε εποχή υπολογίστηκε για κάθε καλλιέργεια ο αριθμός των στρεμμάτων που ψεκάζεται με το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο. Ο αριθμός φυσικά των στρεμμάτων δεν αντιστοιχεί στο συνολικό της καλλιέργειας, αφού οι ασθένειες και οι εχθροί των καλλιεργειών δεν εμφανίζονται σε ολόκληρη την καλλιεργούμενη έκταση. Υπολογίστηκε η ποσότητα του σκευάσματος που απαιτείται ανά στρέμμα και με βάση την περιεκτικότητα αυτού σε δραστική ουσία υπολογίστηκε η ποσότητα αυτής. Η ποσότητα δε, υπολογίστηκε σε λίτρα (l), δεδομένου ότι αυτή εφαρμόζεται διαλυμένη σε νερό.

Η κατάσταση δε ανά καλλιέργεια και ανά δραστική ουσία εμφανίζεται στην Εικόνα 23.

**Εικόνα 23. ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΑΝΑ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ**

<b>Καλλιέργεια</b>	<b>Φυτοφάρμακο</b>	<b>Κατηγορία</b>	<b>Σύνολο δραστικής ουσίας (l)</b>
Εσπεριδοειδή	Chlorpyrifos	Εντομοκτόνο	8.640

	Diazinon	Εντομοκτόνο	1.800
	Dimethoate	Εντομοκτόνο	1.200
	Fenproximate	Ακαρεοκτόνο	80
	Hexythiazox	Ακαρεοκτόνο	160
	Malathion	Εντομοκτόνο	1.320
	Tebugenpyrad	Ακαρεκτόνο	400
	Glyphosate	Ζιζανιοκτόνο	7.200
	Paraquat	Ζιζανιοκτόνο	400
	Θερινός Πολτός	Εντομοκτόνο	64.800
	Χαλκός	Μυκητοκτόνο	18.750
Ελιές	Chlorpyrifos	Εντομοκτόνο	1.920
	Diazinon	Εντομοκτόνο	1.200
	Dimethoate	Εντομοκτόνο	3.840
	Glyphosate	Ζιζανιοκτόνο	3.600
	Paraquat	Ζιζανιοκτόνο	100
	Χαλκός	Μυκητοκτόνο	90.000
Ακτινίδιο	Mancozeb	Μυκητοκτόνο	300
	Ethorprop	Νηματωδοκτόνο	25
	Fenamiphos	Νηματωδοκτόνο	25
Αραβόσιτος	Chlorpyrifos	Εντομοκτόνο	150
	Endosulfan	Εντομοκτόνο	310
	Πυρεθρίνες	Εντομοκτόνο	25
	Alachlor	Ζιζανιοκτόνο	3.600
	Sulcotrione	Ζιζανιοκτόνο	60

Καλλιέργεια	Φυτοφάρμακο	Κατηγορία	Σύνολο δραστικής ουσίας (l)
Βαμβάκι	Chlorpyrifos	Εντομοκτόνο	38
	Endosulfan	Εντομοκτόνο	50
	Πυρεθρίνες	Εντομοκτόνο	15
	Fenbutatin oxide	Ακαρεοκτόνο	30
	Tebufenpyrad	Ακαρεοκτόνο	10
	Pyridaben	Ακαρεοκτόνο	5
	Trifluralin	Ζιζανιοκτόνο	240
	Ethalfouralin	Ζιζανιοκτόνο	70
Κηπευτικά	Chlorotalonil	Μυκητοκτόνο	38
	Chlorpyrifos	Εντομοκτόνο	100
	Endosulfan	Εντομοκτόνο	50
	Mancozeb	Μυκητοκτόνο	108
	Πυρεθρίνες	Εντομοκτόνο	3
	Χαλκός	Μυκητοκτόνο	100
Μηδική	Fluazifop-butyl	Ζιζανιοκτόνο	15

Από τον παραπάνω πίνακα εξάγεται το συμπέρασμα ότι το μεγαλύτερο μέρος των χρησιμοποιούμενων οργανικών φυτοφαρμάκων είναι τα οργανοφωσφορικά με περισσότερο χρησιμοποιούμενο το Chlorpyrifos. Ακολουθούν τα ζιζανιοκτόνα με κυριότερο το Glyphosate και οι υπόλοιπες κατηγορίες ακολουθούν με πολύ μικρότερο ποσοστό.

Η συνολική κατανάλωση δραστικών ουσιών ανέρχεται σε 37.127 L και ανά είδος εμφανίζεται στην Εικόνα 24.



Εικόνα 24. ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗ ΑΝΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ΣΚΕΥΑΣΜΑΤΟΣ

A/A	Φυτοφάρμακο	Κατηγορία	Σύνολο δραστικής ουσίας (l)
1	Chlorpyrifos	Εντομοκτόνο	10.848
2	Glyphosate	Ζιζανιοκτόνο	10.800
3	Dimethoate	Εντομοκτόνο	5.040
4	Alachlor	Ζιζανιοκτόνο	3.600
5	Diazinon	Εντομοκτόνο	3.000
6	Malathion	Εντομοκτόνο	1.320
7	Paraquat	Ζιζανιοκτόνο	500
8	Tebugenpyrad	Ακαρεκτόνο	410
9	Endosulfan	Εντομοκτόνο	410
10	Mancozeb	Μυκητοκτόνο	408
11	Trifluralin	Ζιζανιοκτόνο	240
12	Hexythiazox	Ακαρεοκτόνο	160
13	Fenproximate	Ακαρεοκτόνο	80
14	Ethalfouralin	Ζιζανιοκτόνο	70
15	Sulcotrione	Ζιζανιοκτόνο	60
16	Πυρεθρίνες	Εντομοκτόνο	43
17	Chlorothalonil	Μυκητοκτόνο	38
18	Fenbutatin oxide	Ακαρεκτόνο	30
19	Ethotrop	Νηματωδοκτόνο	25
20	Fenamiphos	Νηματωδοκτόνο	25
21	Fluazofop	Ζιζανιοκτόνο	15
22	Pyridaben	Ακαρεκτόνο	5

Ωστόσο, η τελική λίστα των παραπάνω φυτοφαρμάκων εμπλουτίστηκε με ορισμένες νέες δραστικές ουσίες, που σύμφωνα με έμπειρους ερευνητές ενδέχεται να εντοπιστούν στα ύδατα των υπό μελέτη ποταμών και παρουσιάζεται στον ακόλουθο πίνακα (Εικόνα 25).

**Εικόνα 25. Τελική Λίστα των Εκτιμώμενων Ανιχνεύσιμων Φυτοφαρμάκων**

1. Acetameprid (E)	17. Fosetyl Aluminium (M)
2. Aldicarb (E)	18. Imazalil (M)
3. Amitrole (Z)	19. Linuron (Z)
4. Boscalid (M)	20. Metalaxyl (M)
5. Chlorantraniprole (E)	21. Methomyl (E)
6. Chlorpyrifos (E)	22. MCPA (Z)
7. Chlorsulfuron (Z)	23. Myclobutanil (M)
8. Dimethaote (E)	24. Nicosulfuron (Z)
9. Diuron	25. Phosmet (E)
10. EPTC (Z)	26. Prometryn (Z)
11. Ethoxyquin (M)	27. S-Metalachlor (Z)
12. Fenvalarate (E)	28. Spyrodiclofen (E)
13. Fenpyroximate (A)	29. Tebupirimfos (O-E)
14. Fluazifop-p-butyl (Z)	30. Thiacloprid (E)
15. Fluometuron (Z)	31. Thiamethoxam (E)
16. Foramsulfuron (E)	32. Trifluralin (Z)

(Όπου E= εντομοκτόνα, M= μυκητοκτόνα, Z= ζιζανιοκτόνα, O= οργανοφωσφορικά, A= ακαρεοκτόνα).

Στη συνέχεια, αφού μελετήθηκαν διεξοδικώς οι φυσικοχημικές ιδιότητες, η βιολογική συμπεριφορά και η τοξική δράση των ενώσεων εκείνων που είναι πιθανό να ανιχνευτούν (Παράρτημα), σχεδιάστηκε η μεθοδολογίας ανίχνευσης

αυτών, σε συνδυασμό φυσικά με τις ποσότητες και τη συχνότητα που χρησιμοποιούνται.

## **1.6. Τεχνικές Προσδιορισμού των μελετώμενων ενώσεων**

Οι μελετώμενες ενώσεις και οι μεταβολίτες τους παρουσιάζουν αρκετά μεγάλες διαφορές στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και στη βιολογική τους συμπεριφορά. Γξαιτίας αυτών των διαφορών και σε συνδυασμό με την παρουσία τους σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον, η ανάκτηση, η ταυτοποίηση και ο προσδιορισμός τους εμπεριέχει σημαντικές δυσκολίες και αποτελεί μια χρονοβόρα και λεπτομερή διαδικασία. Ένα γενικό σχήμα προσδιορισμού των μελετώμενων ενώσεων περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: δειγματοληψία και συντήρηση δείγματος, εκχύλιση και ανάλυση του με την εκάστοτε καταλληλότερη τεχνική.

### **1.6.1. Δειγματοληψία και Συντήρηση Δείγματος**

Οι δειγματοληψίες είναι ένα κρίσιμο βήμα για την αξιολόγηση της ποιότητας των υδάτων. Μέχρι σήμερα η παρακολούθηση των υδάτων βασίζεται στη στιγμιαία (κλασική) δειγματοληψία σε σταθερές χρονικές περιόδους. Παρόλα αυτά, η στιγμιαία δειγματοληψία δεν παρέχει όλες τις απαραίτητες πληροφορίες για τα επίπεδα συγκεντρώσεων των μικρο-ρύπων στα υδάτινα οικοσυστήματα. Η ανάλυση αυτών των δειγμάτων παρέχει μόνο μια στιγμιαία εκτίμηση της συγκέντρωσης των ρύπων τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή στο συγκεκριμένο σημείο δειγματοληψίας, με αποτέλεσμα τα δεδομένα που θα εξαχθούν να είναι λιγότερο αντιπροσωπευτικά, ενώ είναι πιθανόν να παραλειφθούν οι περιοδικές διακυμάνσεις στη συγκέντρωση του ρύπου (Kreuger, 1998, Liess et al., 1999, Kot et al., 2000, Guo et al., 2004, Stuer- Lauridsen, 2005, Vrana et al., 2005, Lobpreis et al., 2010).

### **1.6.2. Η τεχνική της Εκχύλισης**

Η τεχνική εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των μελετώμενων φυτοφαρμάκων είναι η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction- SPE).

Η εκχύλιση δια της στερεάς φάσης προτάθηκε αρχικά ως μια εναλλακτική λύση έναντι της παραδοσιακής υγρής-υγρής εκχύλισης. Τα πρώτα βήματα στην

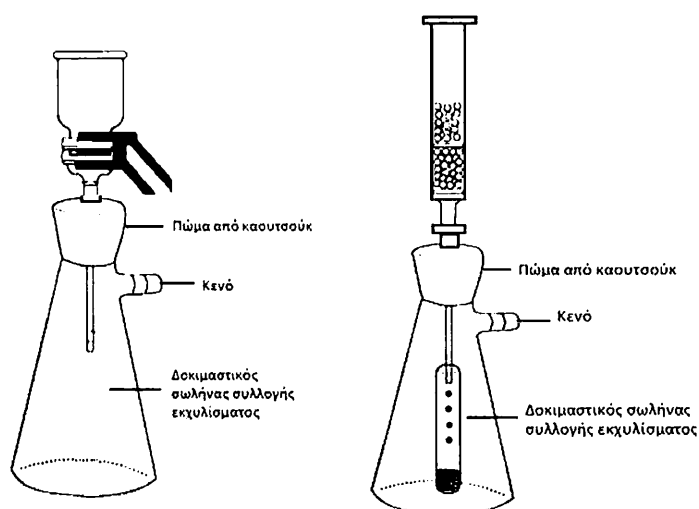
αναλυτική αυτή τεχνική ξεκινούν από τα τέλη της δεκαετίας του 1960 με την πρώτη προσπάθεια να κατασκευαστούν τα πρώτα SPE προσροφητικά υλικά. Η δραστηριότητα πολλών ερευνητών στην κατεύθυνση αυτή ήταν ιδιαίτερα έντονη τα επόμενα 20 χρόνια και μέχρι τις αρχές του 1980 ήταν εμπορικά διαθέσιμες οι πρώτες μορφές των υλικών. Η αλματώδης, βέβαια, ανάπτυξη όσον αφορά τα προσροφητικά υλικά και την αυτοματοποίηση της τεχνικής πραγματοποιήθηκε τη δεκαετία του 1990 με μεγάλη τεχνολογική και οικονομική επιτυχία (Liska, 2000, Gunatilleka et al., 2000, Zhang, 2000).

Σήμερα αριθμεί ποικίλες εφαρμογές σε τομείς όπως περιβάλλοντος (Rodriguez et al., 2007, Krein et al., 2009, Jensen et al., 2009) τοξικολογίας (Lacassie et al., 2001, Gustafson et al., 2003), τροφίμων, κλινικής χημείας, βιοχημείας, φαρμακευτικής βιο-ανάλυσης και οργανικής σύνθεσης (Moraes et al., 2003) και αποτελεί μια από τις ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνικές για τον προσδιορισμό πολλών οργανικών ρυπαντών με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα και με συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον.

Με την εισαγωγή της εκχύλισης δια της στερεάς φάσης στο χώρο της ανάλυσης υπερκεράστηκαν πολλά προβλήματα που ήταν συνδυασμένα με την υγρή-υγρή εκχύλιση, όπως προβλήματα μη ολοκληρωτικού διαχωρισμού των δυο φάσεων, ο σχηματισμός γαλακτωμάτων, οι χαμηλές ανακτήσεις, η χρήση ακριβών υάλινων σκευών και η διάθεση μεγάλων ποσοτήτων οργανικών διαλυτών. Η τεχνική αυτή είναι πιο αποτελεσματική από την υγρή-υγρή εκχύλιση, έχει υψηλότερες αποδόσεις ανακτήσεων, είναι γρήγορη και 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 (Rodrigues et al., 2007).

Οι πρώτες προσπάθειες για χρήση των υλικών αυτών στην εκχύλιση έγιναν από τον Aue (1980), ενώ χρήση των υλικών με τη μορφή εμπορικά διαθέσιμων μικροστηλών Sep-Pak αναφέρεται για πρώτη φορά από τον Saner (1979). Τα υλικά που διατίθενται σήμερα περιλαμβάνουν μικροστήλες (cartridges) οι οποίες περιέχουν κατάλληλο προσροφητικό υλικό, είτε δίσκους εκχύλισης (disks) στους οποίους η προσροφητική μεμβράνη είναι ενσωματωμένη πάνω σε ένα δίκτυο μικροϊνιδίων πολυτετραφθοοαιθυλενίου (PTFE). Τα υλικά πλήρωσης είναι είτε τα κλασσικά υλικά στηλών HPLC όπως C18, C8, 1-κύανο και -άμινο, είτε ενεργά

υλικά από τα οποία μπορούν να παρασκευαστούν με τους κατάλληλους υποκαταστάτες προσδεδεμένες φάσεις της επιλογής των αναλυτών (Huck, 2000 & Hennion, 2000). Η συνηθέστερη προσδεδεμένη φάση, που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση διαφόρων ομάδων φυτοφαρμάκων από το νερό, είναι το C18 (Saini et al., 2009 & Martínez et al., 2000). Στην παρούσα προτεινόμενη μεθοδολογία, χρησιμοποιήθηκαν μικροστήλες, λόγω συγκριτικών πλεονεκτημάτων (μικρότερο κόστος, μειωμένη κατανάλωση διαλύτη, αντιδραστηρίων και συσκευών, υψηλότερες αποδόσεις, λιγότερα βήματα, λιγότερες επιμολύνσεις, ποικιλία προσροφητικών) (Εικόνα 26).



Εικόνα 26. Συσκευές εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (δίσκοι/ μικροστήλες). (<http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4538.pdf>)

Η όλη διαδικασία περιλαμβάνει δύο σύντομα στάδια στα οποία γίνεται η εκχύλιση, ο εμπλουτισμός και ο καθαρισμός του δείγματος. Αρχικά το υδατικό δείγμα διέρχεται από το στερεό υλικό της στήλης ή του δίσκου, όπου συγκρατούνται οι προς ανάλυση ενώσεις. Στη συνέχεια οι ενώσεις αυτές εκκλούνται με τη βοήθεια μικρής ποσότητας οργανικού διαλύτη.

Οι όγκοι των υδατικών δειγμάτων που εκχυλίζονται στις μικροστήλες είναι στην περιοχή 0,1 - 0.25 L. Η επιλογή του όγκου του δείγματος πρέπει να γίνεται πάντα με γνώμονα την αύξηση του ορίου ανίχνευσης από τη μια, και από την άλλη την πιθανότητα μείωσης του ποσοστού ανάκτησης κυρίως των ενώσεων που εκκλούνται

πρώτες. Περνώντας μεγάλους όγκους από τη στήλη υπάρχει κίνδυνος στόμωσης των πόρων του πληρωτικού υλικού ή δημιουργίας καναλιών διαφυγής των προς εκχύλισης ουσιών. Επιπλέον, επειδή η μέγιστη ταχύτητα ροής είναι περίπου 10 mL/min , η εκχύλιση μεγάλων όγκων δείγματος αποδεικνύεται πολύ χρονοβόρα διαδικασία.

Η προσρόφηση και η κατανομή είναι οι δύο μηχανισμοί στους οποίους βασίζεται η τεχνική της SPE. Η προσρόφηση πάνω σε στερεά υποστρώματα χρησιμοποιείται για την απομόνωση οργανικών ενώσεων που βρίσκονται διαλυμένες στο νερό. Τα φυτοφάρμακα έχουν την τάση να προσροφώνται σε στερεές επιφάνειες. Τα συνηθέστερα προσροφητικά μέσα είναι ο ενεργός άνθρακας και τα πορώδη πολυμερή. Η προσροφητική ικανότητά τους εξαρτάται τόσο από τις συνθήκες παρασκευής όσο και από τη σύστασή τους.

Ο ενεργός άνθρακας είναι από τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν για την εκχύλιση φυτοφαρμάκων από το νερό. Το πλεονέκτημά τον ήταν η υψηλή συγκράτηση πολικών φυτοφαρμάκων με μικρό μοριακό βάρος καθώς και των μεταβολιτών τους. Τα κυριότερα προσροφητικά υλικά που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό οργανικών ενώσεων φαίνονται στην Εικόνα 27.

*Εικόνα 27. Κυριότερα προσροφητικά υλικά για την εκχύλιση δια της στερεάς φάσης (Πηγή: Λαμπροπούλου, 2002)*

Προσροφητικά υλικά	Μηχανισμός κατακράτησης	Χαρακτηριστικά	Εφαρμογή
n-αλκυλομάδες συζευγμένες σε πυριτική πηκτή (C8, C18)	Ανάστροφης φάσης	Καλή επαναληψιμότητα και γρήγορη εξισορρόπηση κατά την αλλαγή διαλυτών. Ασταθή σε ακραίες τιμές pH	Μη πολικές και μικρής πολικότητας
Πολυμερή στυρενίου-διβυλβενζολίου	Ανάστροφης φάσης	Εμφανίζουν 20-50 φορές μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης σε σύγκριση με τα υλικά C18. Δεν είναι ιδιαίτερα σταθερά σε υψηλές πιέσεις γι' αυτό πρέπει να αποφεύγεται η χρήση μεγάλων	Μη πολικές έως ενδιάμεσης πολικότητας - αρωματικές

Προσροφητικά υλικά	Μηχανισμός κατακράτησης	Χαρακτηριστικά	Εφαρμογή
		ροών	
Γραφίτοποιημένος άνθρακας	Ανάστροφης φάσης ή προσρόφησης	Εμφανίζουν 20-50 φορές μεγαλύτερη ικανότητα συγκράτησης σε σύγκριση με τα υλικά C18 με υδρόφοβες ή πολικές αλληλεπιδράσεις	Μη πολικές έως μετρίως πολικές
Πολικές ομάδες (-Διόλης, -NH <sub>2</sub> ) συζευγμένες σε πυριτική πηκτή	Κανονικής φάσης	Για την εκχύλιση πολικών ενώσεων, τα υλικά με -NH <sub>2</sub> , χρησιμοποιούνται και για την ασθενή ανιον ανταλλαγή υδρογονανθράκων οξέων	Πολικές ενώσεις

Τα φυτοφάρμακα εκροφώνται από τις προσροφητικές στήλες με μικρή ποσότητα οργανικών διαλυτών. Η επιλογή του κατάλληλου διαλύτη ή μίγματος διαλυτών εξαρτάται από τη φύση του διαλύτη και της ένωσης που εκροφάται (Εικόνα 28).

Ο συντελεστής κατανομής σε δεδομένο σύστημα πολυμερούς υποστρώματος-διαλύτη θα πρέπει να ευνοεί τη μεταφορά του φυτοφαρμάκου στο διαλύτη έκλουσης. Η μέθοδος της θερμικής εκρόφησης που έχει προταθεί (Ligocki et al., 1988) έχει περιορισμένη εφαρμογή (πχ. σε οργανοχλωριωμένες ενώσεις), λόγω της πιθανής διάσπασης τόσο των αναλυόμενων ενώσεων όσο και του προσροφητικού μέσου.

Ποικιλία			Διαλύτες	Διαλυτότητα στο νερό
Μη πολική	Ισχυρή	Ασθενής	Εξόνιο	ΟΧΙ
	Ανστροφή	Κανονική	Ισοοκτόνιο	ΟΧΙ
	Φάση	Φάση	Τετραχλωράνθρακας	ΟΧΙ
			Χλωροφόρμιο	ΟΧΙ
			Διχλωρομεθάνιο	ΟΧΙ
			Τετραυδροφουράνιο	ΝΑΙ
			Διαιθυλιθέρας	ΟΧΙ
			Οξικός αιθυλεστερας	μικρή
			Ακετόνη	ΝΑΙ
			Ακετονιτρίλιο	ΝΑΙ
			Ισοπροπυλόλη	ΝΑΙ
Πολική	Ασθενής	Ισχυρή	Μεθανόλη	ΝΑΙ
	Ανστροφή	Κανονική	Νερό	ΝΑΙ
	Φάση	Φάση	Οξικό οξύ	ΝΑΙ

Εικόνα 28. Χαρακτηριστικά διαλυτών που συνήθως χρησιμοποιούνται στην SPE.

Η κατανομή της προς ανάλυση ένωσης μεταξύ της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού και του νερού είναι ο δεύτερος μηχανισμός στον οποίο βασίζεται η SPE. Με επιλογή κατάλληλου επιφανειακά τροποποιημένου υλικού οι ενώσεις κατανέμονται στην επιφάνειά του και απομακρύνονται από το νερό. Η εκχύλιση είναι το αποτέλεσμα ανταγωνιστικών αλληλεπιδράσεων των ιοντικών δυνάμεων που συγκρατούν τις διαλυμένες ενώσεις στο νερό και των δυνάμεων διάχυσης που προκαλούν τη μεταφορά των ενώσεων από το υδατικό μέσο στα προσδεδεμένα οργανικά μόρια που βρίσκονται στην προσροφητική επιφάνεια. Μετά την εκχύλιση οι ενώσεις μπορούν να μεταφερθούν σε κάποιο οργανικό διαλύτη όπου ο συντελεστής διάχυσης θα είναι μεγαλύτερος.

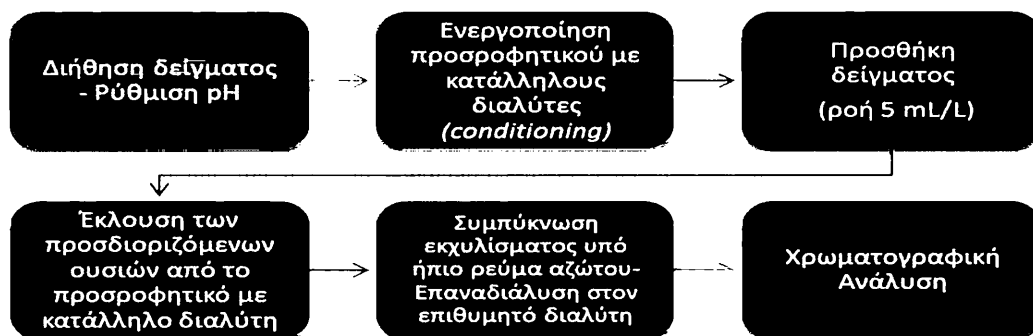
Τα επιφανειακά τροποποιημένα υλικά που χρησιμοποιούνται σήμερα για την SPE αρχικά παρασκευάστηκαν με σκοπό να χρησιμοποιηθούν στην υγρή χρωματογραφία δίνοντας λύση στο διαχωρισμό μιγμάτων ισχυρά πολικών και ιοντικών ενώσεων. Παρασκευάζονται με την επίδραση κατάλληλου μονο-,δι- ή τριχλωροσιλάνιου σε silica gel δημιουργώντας μια επιφανειακή επιστρωση οργανικού υλικού, το οποίο αντικαθιστά τις υδροξυλομάδες που αποτελούσαν τις



δραστικές ομάδες της στατικής φάσης. Οι δραστικές οργανικές ομάδες μπορεί να είναι απλές αλυσίδες υδρογονανθράκων όπως συμβαίνει στα υλικά ανάστροφης φάσης, είτε αλυσίδες υδρογονανθράκων με ακραίες πολικές ομάδες όπως στην περίπτωση των πολικών προσδεδεμένων φάσεων ή ακόμη και ομάδες ιοντοανταλλαγής όπως στις ιοντοανταλλακτικές προσδεδεμένες φάσεις (Lambropoulou et al, 2002).

Η εφαρμογή SPE στις περιβαλλοντικές αναλύσεις επιτρέπει την αυτοματοποίηση του μεγαλύτερου μέρους της αναλυτικής διαδικασίας. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ο συνδυασμός της τεχνικής SPE σε σειρά με συστήματα (on-line) αέριας χρωματογραφίας (GC-ECD, GC-NPD, GC-MS) και υγρής χρωματογραφίας (LC-UV-DAD, LC-MS), όπως επίσης και η επιτυχημένη χρήση στηλών C18 και C8 σε σειρά με συστήματα χρωματογραφίας υψηλής και υπερυψηλής πίεσης (LC-UV-DAD, LC-MS) (Rodrigues et al., 2009 & Pocurull et al., 2000 & Zhou et al., 2006) και αέριας χρωματογραφίας (GC-ECD, GC-NPD, GC-MS) (Bernal et al., 2004 & Van Wiele et al., 2001). Αν και οι πρώτες προσπάθειες εφαρμογής on-line της SPE τεχνικής πραγματοποιήθηκαν στην αέρια χρωματογραφία, προβλήματα που προέκυπταν κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, όπως η συγκράτηση του νερού στις μικροστήλες ή στους δίσκους και η μη συμβατότητα των οργανικών διαλυτών έκλουσης με τον τελικό διαχωρισμό των ενώσεων στον αέριο χρωματογράφο, οδήγησαν στη βελτίωση της τεχνικής και στο συνδυασμό της, κυρίως με συστήματα υγρής χρωματογραφίας (Durand et al., 1993). Ωστόσο, η βελτίωση των συστημάτων έγχυσης του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο και η δυνατότητα εισαγωγής μεγάλου όγκου δείγματος (10-250  $\mu\text{L}$ ) (large volume injection system) ξεπέρασε ως ένα βαθμό τα παραπάνω προβλήματα και έδωσε τη δυνατότητα εφαρμογής της SPE τεχνικής με αέρια χρωματογραφία σε ευρύτερη κλίμακα.

Στην Εικόνα 29, δίνεται μια τυπική διαδικασία εκχύλισης δια της στερεάς φάσης για την ανάλυση υδατικών δειγμάτων.



Εικόνα 29. Διαδικασία εκχύλισης δια της στερεάς φάσης (SPE) κατά την ανάλυση υδατικών δειγμάτων (Πηγή: Νάννου Χ., 2013)

### 1.6.3. Χρωματογραφικές Τεχνικές Ανάλυσης

Οι χρωματογραφικές μέθοδοι είναι οι πλέον χρησιμοποιούμενες για το διαχωρισμό, ταυτοποίηση και ποσοτική ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων και φαρμακευτικών. Η Αέρια Χρωματογραφία κατέχει την πρώτη θέση στην ανάλυση, ενώ σημαντική είναι και η συμμετοχή της Υγρής Χρωματογραφίας Υψηλής Απόδοσης (HPLC), η οποία καταλαμβάνει συνεχώς νέο χώρο στο πεδίο ανάλυσης των σύγχρονων κυρίως φυτοφαρμάκων, τα οποία είναι περισσότερο ασταθή σε υψηλές θερμοκρασίες.

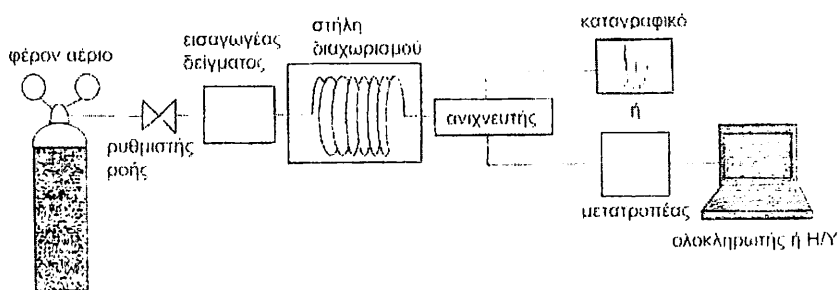
#### 1.6.3.1. Αέρια χρωματογραφία

Οι ανιχνευτές που συνήθως συνδυάζονται με την Αέρια Χρωματογραφία είναι ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD), ο οποίος χρησιμοποιείται για την ανάλυση ενώσεων που περιέχουν αλογόνα (οργανοχλωριωμένα, τριαζίνες, καρβαμικά, φαινυλουρίες) και ο ανιχνευτής αζώτου – φωσφόρου (NPD) ο οποίος χρησιμοποιείται για την ανάλυση οργανοφωσφορικών, τριαζινών, αλλά και άλλων ομάδων φυτοφαρμάκων που περιέχουν άζωτο. Οι παραπάνω ανιχνευτές δίνουν πολύ καλά αποτελέσματα για τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων στην περιοχή συγκεντρώσεων ppm-ppb, αλλά μειονεκτούν στην ταυτοποίηση

αυτών. Για την ταυτοποίηση των ενώσεων χρησιμοποιείται ο φασματογράφος μάζας (MS). Οι ανιχνευτές μάζας που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι ο τετραπολικός (quadrupole) και ο ανιχνευτής παγίδευσης ιόντων (ion trap).

Ο χρωματογραφικός προσδιορισμός πραγματοποιείται με τριχοειδείς κυρίως στήλες (capillary columns), οι οποίες αντικατέστησαν τις πακεταρισμένες (packed columns), καθώς εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη ικανότητα διαχωρισμού και ευαισθησία. Οι συνήθειες χρησιμοποιούμενες είναι οι DB-1, DB-5 και Carbowax, οι οποίες χρησιμοποιούν πολυσιλοξάνιο ως πληρωτικό υλικό (Martinez et al., 1994 & Bouvot et al., 1992).

Η αέρια χρωματογραφία (gas chromatography – GC) εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό πτητικών και θερμικά σταθερών χημικών ενώσεων σε διάφορα είδη δειγμάτων (περιβαλλοντικών, τροφίμων, φαρμάκων). Για το διαχωρισμό των ενώσεων χρησιμοποιείται αδρανές αέριο (H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>) το οποίο ονομάζεται φέρον αέριο. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Ένας από τους ανιχνευτές που μπορεί να συνδυαστεί με την αέρια χρωματογραφία είναι ο φασματογράφος μάζας (mass spectrometer - MS) ο οποίος παρέχει αυξημένη εκλεκτικότητα στην ταυτοποίηση των χημικών ενώσεων. Τα βασικά τμήματα ενός συστήματος αέριας χρωματογραφίας φαίνονται στην Εικόνα 30.



Εικόνα 30. Βασικά τμήματα συστήματος αέριας χρωματογραφίας (Πηγή: Δεληγιαννάκης κ.ά., 2010)

Ο αέριος χρωματογράφος διαθέτει μια στήλη συνήθως μεγάλου μήκους (30m) η οποία χρησιμοποιείται για το διαχωρισμό των ενώσεων. Η στήλη περιέχει ένα λεπτό στρώμα ενός μη πτητικού υλικού το οποίο είτε επικαλύπτει τα τοιχώματα της στήλης (τριχοειδείς στήλες) είτε επικαλύπτει αδρανή στερεά σωματίδια τα οποία κατόπιν προστίθενται στη στήλη (πληρωμένες στήλες). Τα συστατικά του

εγχεόμενου δείγματος μεταφέρονται μέσα από τη στήλη με τη χρήση του φέροντος αερίου στην οποία και κατακρατούνται επιλεκτικά για ορισμένο χρόνο. Η θερμοκρασία του φούρνου μέσα στον οποίο βρίσκεται η στήλη αυξάνεται σταδιακά ώστε διαδοχικά να εκλούνται ενώσεις με υψηλότερα σημεία ζέσεως. Οι διαστάσεις της στήλης (διάμετρος, μήκος), το είδος του πληρωτικού υλικού και οι διαφορές στις ιδιότητες των ενώσεων που προσδιορίζονται καθορίζουν το διαχωρισμό των ενώσεων. Οι στήλες που χρησιμοποιούνται περισσότερο έχουν ως στατική φάση υλικά από διμεθυλοσιλοξάνιο (π.χ. DB-1) ή πολυμερή του με φαινύλια (π.χ. DB-5) ή διφαινύλια (Rtx-5MS). Συχνά χρησιμοποιούνται προστήλες που συνδέονται με την κύρια στήλη προς αποφυγή επιβάρυνσης της τελευταίας όταν αναλύονται επιβαρημένα δείγματα όπως ιζήματα, δείγματα εδάφους ή δείγματα βιολογικής προέλευσης. Το υλικό της προστήλης είναι συνήθως παρόμοιο με αυτό της κύριας στήλης (Kitson et al., 1996).

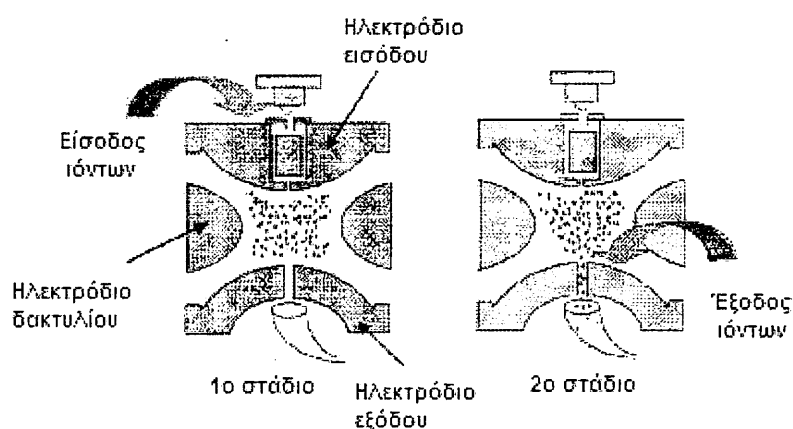
Κάθε ένωση παρουσιάζει διαφορετικό χρόνο εξόδου (χρόνος συγκράτησης) από τη στήλη. Η διαφορά στους χρόνους συγκράτησης επιτρέπει το φασματογράφο να παγιδεύσει, να ιονίσει και να ανιχνεύσει τα μόρια κάθε ένωσης ξεχωριστά. Η ανίχνευση πραγματοποιείται κατακερματίζοντας κάθε μόριο σε ιονισμένα θραύσματα. Η ταυτοποίηση γίνεται με ανίχνευση των θραυσμάτων χρησιμοποιώντας το λόγο μάζα προς φορτίο ( $m/z$ ). Ο συνδυασμός των δυο τεχνικών με τις οποίες διαχωρίζονται οι χημικές ενώσεις τόσο με τους χρόνους συγκράτησης όσο και με τους λόγους  $m/z$  ελαχιστοποιεί την πιθανότητα λάθους στην ταυτοποίηση των ενώσεων.

Η εισαγωγή του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο γίνεται με έγχυση, με σύριγγα στον εισαγωγέα. Ο εισαγωγέας είναι ουσιαστικά ένας θερμαινόμενος θάλαμος στον οποίο λαμβάνει χώρα η ατμοποίηση του δείγματος. Σε ένα “split” σύστημα εισαγωγής υπάρχει σταθερή ροή φέροντος αερίου μέσω του εισαγωγέα. Ένα ποσοστό της ροής χρησιμοποιείται για την μεταφορά του δείγματος στη στήλη (ροή στήλης). Ένα ποσοστό της συνολικής ροής κατευθύνεται κατά μήκος της εισόδου του εισαγωγέα για να απομακρύνει ότι έχει απομείνει από το δείγμα και δεν έχει ατμοποιηθεί. Τέλος, ένα ποσοστό της ροής εξέρχεται στο περιβάλλον. Σε ένα σύστημα “splitless” ολόκληρη η ροή του αερίου χρησιμοποιείται για την εισαγωγή του δείγματος στη στήλη του αερίου χρωματογράφου. Το πλεονέκτημα σ’ αυτήν την περίπτωση είναι ότι στη στήλη εισάγεται περισσότερη ποσότητα

δείγματος. Το σύστημα “split” προτιμάται σε περίπτωση που ο ανιχνευτής είναι ιδιαίτερα ευαίσθητος σε ίχνη των προσδιοριζόμενων ενώσεων και όταν υπάρχει πρόβλημα με υπερφόρτωση της στήλης (overload) από τις ενώσεις που αναλύονται. Οι ροές του φέροντος αερίου ρυθμίζονται ηλεκτρονικά.

Οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι τύποι φασματογράφων μάζας σε συνδυασμό με αέριο χρωματογράφο είναι το τετράπολο και η παγίδα ιόντων. Ο τετράπολος αναλυτής μαζών είναι ουσιαστικά ένα «φίλτρο» μαζών που επιτρέπει τη διέλευση επιλεγμένων ιόντων. Αποτελείται από τέσσερις μεταλλικές ράβδους παράλληλες ανά ζεύγη. Οι ράβδοι κάθε ζεύγους συνδέονται μεταξύ τους ηλεκτρικά και ανάμεσα στα ζεύγη εφαρμόζεται δυναμικό. Τα ιόντα διέρχονται ανάμεσα από τις ράβδους. Εφαρμόζοντας συγκεκριμένο δυναμικό μόνο ιόντα με ορισμένη τιμή  $m/z$  θα διέλθουν. Τα υπόλοιπα ιόντα ακολουθούν μη σταθερές τροχιές και προσκρούουν πάνω στις ράβδους οπότε και απομακρύνονται.

Ο φασματογράφος μαζών τύπου παγίδας ιόντων αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια παραβολικού σχήματος, τα ηλεκτρόδια εισόδου, εξόδου και δακτυλίου (Εικόνα 31). Μεταξύ των ηλεκτροδίων εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού με αποτέλεσμα να παγιδεύονται τα παραγόμενα ιόντα. Η κίνηση των ιόντων εξαρτάται από το δυναμικό και την τιμή του λόγου  $m/z$ . Με κατάλληλες τιμές δυναμικού τα ιόντα εξέρχονται από την παγίδα συνήθως κατά σειρά αυξανόμενης τιμής του λόγου  $m/z$  από τα οποία προκύπτει το φάσμα μαζών (Barker, 2000).



*Εικόνα 31. Παγίδα ιόντων. Κατά το 1ο στάδιο με την εφαρμογή κατάλληλου δυναμικού αποθηκεύονται τα ιόντα και κατά το 2ο στάδιο μεταβάλλοντας το δυναμικό γίνεται ο διαχωρισμός των ιόντων (Πηγή: Kicman et al., 2007).*

### Συνθήκες σάρωσης ιόντων

Ένας φασματογράφος μάζας μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε σε συνθήκες πλήρους σάρωσης ιόντων (Full scan) είτε σε συνθήκες παρακολούθησης μεμονωμένων ιόντων (Selected Ion Monitoring – SIM). Στην πρώτη περίπτωση, καθορίζεται το εύρος μαζών το οποίο παρακολουθείται (π.χ. από 50 μέχρι 600 m/z). Οι συνθήκες πλήρους σάρωσης ιόντων εφαρμόζονται συνήθως στις περιπτώσεις που θέλουμε να ταυτοποιήσουμε το σύνολο των ενώσεων που υπάρχουν σε κάποιο δείγμα.

Κατά τη διαδικασία ανάπτυξης της μεθόδου είναι καλύτερα να αναλύονται πρότυπα διαλύματα σε συνθήκες πλήρους σάρωσης προκειμένου να προσδιοριστούν οι χρόνοι συγκράτησης και τα ιόντα ποιοτικής και ποσοτικής αποτίμησης. Κατόπιν είναι ευκολότερη η ανάπτυξη μιας μεθόδου παρακολούθησης μεμονωμένων ιόντων στην οποία καταχωρούνται συγκεκριμένα θραύσματα τα οποία και ανιχνεύονται από το φασματογράφο. Τα πλεονεκτήματα με τη χρήση της SIM είναι η βελτίωση των ορίων ανίχνευσης αφού ο ανιχνευτής παρακολουθεί ορισμένα μόνο ιόντα καθώς και η ελαχιστοποίηση πιθανών παρεμποδίσεων που μπορεί να υπάρχουν σε ένα δείγμα. Για να επιβεβαιωθεί η ταυτότητα των προσδιοριζόμενων ενώσεων σε ένα δείγμα λαμβάνονται υπόψη οι λόγοι m/z και οι χρόνοι συγκράτησης. Οι παρεμποδίσεις ενός δείγματος επηρεάζουν σημαντικά όχι μόνο την αναλυτική διαδικασία αλλά και την ένταση των κορυφών. Προκειμένου να αντιμετωπιστούν προβλήματα τέτοιου είδους χρησιμοποιούνται εσωτερικά πρότυπα τα οποία διορθώνουν εν μέρει τις επιπτώσεις του εξεταζόμενου υποστρώματος στο χρωματογραφικό προσδιορισμό.

### Τεχνικές ιονισμού των ενώσεων

Τα μόρια των ενώσεων που φτάνουν στο φασματογράφο μάζας ιονίζονται και δίνουν διάφορα θραύσματα. Η πιο κοινή τεχνική ιονισμού είναι ο ηλεκτρονιακός ιονισμός (electron ionization – EI). Τα μόρια των ενώσεων εισέρχονται στο φασματογράφο μάζας όπου βομβαρδίζονται με ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία εκπέμπονται από ειδικό νημάτιο. Το αποτέλεσμα είναι να προκαλείται ισχυρός ιονισμός του μοριακού ιόντος και θραύση του, η οποία είναι χαρακτηριστική για κάθε ένωση.

Μια άλλη επίσης συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική ιονισμού είναι ο χημικός ιονισμός (θετικός και αρνητικός χημικός ιονισμός). Σ' αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιείται ένα αέριο, συνήθως μεθάνιο ή αμμωνία, το οποίο εισάγεται στον ανιχνευτή. Το αέριο αλληλεπιδρά με τα μόρια των ενώσεων και προκαλεί «μαλακό» ιονισμό των ενώσεων. Αυτό σημαίνει ότι η θραυσματοποίηση δεν λαμβάνει χώρα στον ίδιο βαθμό με τον ηλεκτρονιακό ιονισμό με αποτέλεσμα να παράγονται θραύσματα πολύ κοντά στα μοριακά βάρη των εξεταζόμενων ενώσεων. Στο θετικό χημικό ιονισμό, το αέριο αλληλεπιδρά με τις εξεταζόμενες ενώσεις κυρίως με μεταφορά πρωτονίου παράγοντας σε αφθονία θραύσματα της μορφής  $[M + H]^+$ . Στον αρνητικό χημικό ιονισμό, αποσπώνται πρωτόνια από τις εξεταζόμενες ενώσεις με αποτέλεσμα να προκύπτουν θραύσματα της μορφής  $[M - H]^-$  (Barker, 2000 & Willard et al., 1988).

### 1.6.3.2. Υγρή Χρωματογραφία

Η υγρή χρωματογραφία είναι μια χρωματογραφική τεχνική στην οποία η κινητή φάση είναι υγρή. Ο διαχωρισμός των ουσιών βασίζεται στις διαφορές των ουσιών που οφείλονται στο διαφορετικό μέγεθος, δομή, και πυκνότητα φορτίου των σωματιδίων σε διαλύματα. Ο πιο συνηθισμένος τύπος υγρής χρωματογραφίας που χρησιμοποιείται στην περιβαλλοντική ανάλυση είναι η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) στην οποία χρησιμοποιούνται οι αρχές της κλασικής χρωματογραφίας στήλης. 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.

Ανάλογα με το μηχανισμό διαχωρισμού διακρίνουμε τέσσερα είδη υγρής χρωματογραφίας:

1. Χρωματογραφία προσρόφησης, όπου τα συστατικά του δείγματος προσροφώνται εκλεκτικά από το υλικό πλήρωσης της στήλης.
2. Χρωματογραφία κατανομής, όπου τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται εκλεκτικά μεταξύ της κινητής φάσης και μιας λεπτής στοιβάδας υγρού, που βρίσκεται ακίνητη πάνω σε ένα αδρανές στερεό υπόστρωμα.

3. Χρωματογραφία ιοντανταλλαγής, όπου τα ιονισμένα σωματίδια του δείγματος επιβραδύνονται εκλεκτικά γιατί ανταλλάσσονται με ιόντα του υλικού πλήρωσης της στήλης.

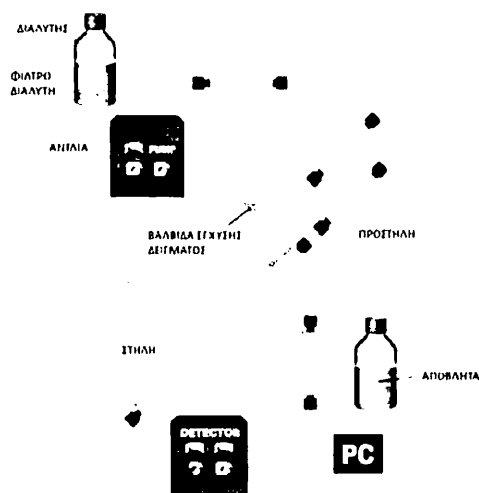
4. Χρωματογραφία αποκλεισμού, όπου ο διαχωρισμός βασίζεται στο διαφορετικό μοριακό μέγεθος των συστατικών του δείγματος. Οι στατικές φάσεις είναι πορώδη υλικά με πόρους συγκεκριμένου μεγέθους. Τα μεγάλα μόρια του δείγματος δεν εισέρχονται στους πόρους και έτσι εξέρχονται ταχύτερα από τη στήλη σε σχέση με τα μικρά μόρια που εισέρχονται στους πόρους.

Ανάλογα με τις σχετικές πολικότητες μεταξύ κινητής και στατικής φάσης διακρίνονται δυο είδη υγρής χρωματογραφίας:

1. Χρωματογραφία κανονικής φάσης, η οποία συνδυάζει πολική στατική φάση και κινητή φάση μη πολική ή ενδιάμεσης πολικότητας.

2. Χρωματογραφία ανάστροφης φάσης, η οποία συνδυάζει μη πολική στατική φάση και πολική κινητή φάση (Δεληγιαννάκης κ.ά., 2010).

Γενικά, ένα τυπικό σύστημα υγρής χρωματογραφίας αποτελείται από τα παρακάτω μέρη (Εικόνα 32):



Εικόνα 32. Σχηματική διάταξη υγρής χρωματογραφίας

1. Δοχεία διαλυτών: Αρχικά ένα σύστημα HPLC είναι εφοδιασμένο με ένα ή περισσότερα γυάλινα ή ανοξείδωτα δοχεία που περιέχουν τους διαλύτες έκλουσης.

2. Απαερωτές: Για την αποθήκευση των χρησιμοποιούμενων διαλυτών χρησιμοποιούνται γυάλινες σκοτεινόχρωμες φιάλες, οι οποίες συνοδεύονται από



ειδικό καπάκι που διαθέτει: μεταλλικό φίλτρο για την αναρρόφηση των διαλυτών, φίλτρο παροχής αερίου απαέρωσης των διαλυτών, σωλήνα από teflon για την έξοδο του αέρα. Τα δοχεία αυτά είναι συχνά εφοδιασμένα με μέσα απομάκρυνσης των διαλυμένων αερίων - συνήθως οξυγόνου ή αζώτου - που παρεμποδίζουν το σχηματισμό φυσαλίδων στη στήλη και τον ανιχνευτή των συστημάτων. Οι φυσαλίδες αυτές είναι δυνατό να προκαλέσουν θόρυβο στην ανίχνευση (αστάθεια στη γραμμή αναφοράς), απώλεια της διαχωριστικής ικανότητας της στήλης, διεύρυνση των κορυφών ή ακόμα και τη φραγή της ροής της κινητής φάσης. Οι απαερωτές αποτελούνται από ένα σύστημα άντλησης κενού, ένα σύστημα απόσταξης και από συστήματα εισαγωγής μικρών φυσαλίδων αδρανούς αερίου χαμηλής διαλυτότητας. Η απαέρωση γίνεται συνήθως με διαβίβαση ηλίου, το οποίο έχει τη δυνατότητα να απομακρύνει το διαλυμένο οξυγόνο και άζωτο από τους διάφορους διαλύτες χωρίς να διαλύεται το ίδιο και να δημιουργεί φυσαλίδες στο σύστημα. Εναλλακτικό τρόπο απαέρωσης αποτελεί η χρήση υπερήχων και η εφαρμογή κενού, η οποία όμως δεν αποτελεί μόνιμη λύση, αφού μετά την απομάκρυνση του διαλύτη από τη συσκευή δημιουργούνται και πάλι φυσαλίδες από τον ατμοσφαιρικό αέρα.

3. Σύστημα άντλησης: Οι αντλίες που χρησιμοποιούνται στην HPLC είναι σταθερής ροής και ο ρόλος τους είναι η άντληση της κινητής φάσης από το δοχείο της και η διαβίβασή της κάτω από μεγάλη πίεση στη στήλη. Οι αντλίες αυτές πρέπει να είναι σε θέση να λαμβάνουν ακριβή όγκο διαλύτη, χωρίς παλμούς και με επαναλήψιμα σταθερή ταχύτητα ροής και πίεση. Οι απαιτήσεις ενός συστήματος άντλησης περιλαμβάνουν την ανάπτυξη πιέσεων έως 600 psi, απαλλαγή από παλμούς ροής, ταχύτητες ροής που κυμαίνονται από 0,1 έως 10 mL/min, έλεγχο ροής επαναληψιμότητα ροής 0,5% ή καλύτερη και τμήματα ανθεκτικά στη διάβρωση. Οι τύποι αντλιών που χρησιμοποιούνται είναι παλινδρομικές αντλίες, αντλίες εκτόπισης και πνευματικές αντλίες. Η μεγάλη πλειονότητα των εμπορικών συστημάτων χρησιμοποιεί παλινδρομικές αντλίες. Αυτές συνήθως αποτελούνται από ένα μικρό θάλαμο στον οποίο ο διαλύτης αντλείται παλινδρομικά με ένα μηχανικά κινούμενο έμβολο. Δύο σφαιρικές βαλβίδες ανοίγουν και κλείνουν εκ περιτροπής ελέγχοντας τη ροή του διαλύτη μέσα και έξω από τον κύλινδρο, ενώ ο διαλύτης βρίσκεται σε άμεση επαφή με το έμβολο. Εναλλακτικά, μπορεί να

μεταδίδεται πίεση στο διαλύτη μέσω ενός εύκαμπτου διαφράγματος αντλούμενο από ένα παλινδρομικό έμβολο.

4. Σύστημα ελέγχου ροής: Πολλά εμπορικά όργανα είναι εφοδιασμένα με συσκευές ελεγχόμενες από υπολογιστή για τη μέτρηση της ταχύτητας ροής, η οποία υπολογίζεται από την πτώση της πίεσης σε έναν αναστολέα τοποθετημένο στην έξοδο της αντλίας. Κάθε παρατηρούμενη διαφορά στο σήμα από μια προκαθορισμένη τιμή χρησιμοποιείται ακολούθως για την αύξηση ή μείωση ταχύτητας του κινητήρα της αντλίας.

5. Σύστημα έγχυσης δείγματος: Η μονάδα εισαγωγής δείγματος σε ένα σύστημα HPLC παρεμβάλλεται μεταξύ της αντλίας και της χρωματογραφικής στήλης. Η εισαγωγή του δείγματος μπορεί να γίνει με τους εξής τρόπους:

- ✓ Με μικροσύριγγα απευθείας, πρακτική που χρησιμοποιείται ελάχιστα καθώς παρουσιάζει πολλά προβλήματα
- ✓ Με ειδική βαλβίδα εισαγωγής δείγματος, η οποία αποτελείται από ένα βρόχο στον οποίο εισάγεται το δείγμα και από τον οποίο στη συνέχεια μεταφέρεται στη στήλη
- ✓ Με αυτόματο δειγματολήπτη

Συχνά ο περιοριστικός παράγοντας στην επαναληψιμότητα των μετρήσεων στα δείγματα κατά την ανάλυση με υγρή χρωματογραφία είναι ο τρόπος εισαγωγής αυτών στη στήλη. Οι όγκοι πρέπει να είναι οι ελάχιστοι δυνατοί (από μερικά έως 500  $\mu\text{L}$ ) και η εισαγωγή θα πρέπει να επιτυγχάνεται χωρίς να προκαλείται αποσυμπίεση του συστήματος.

#### Ανιχνευτές υγρής χρωματογραφίας

Οι τεχνικές της υγρής χρωματογραφίας χρησιμοποιούνται κυρίως για τον άμεσο προσδιορισμό των χαμηλής πτητικότητας και θερμικά ασταθών ενώσεων, οι οποίες απαιτούν παραγωγοποίηση προκειμένου να προσδιοριστούν με αέρια χρωματογραφία. Το σημαντικότερο πρόβλημα στην υγρή χρωματογραφία ήταν η κατασκευή ανιχνευτή με καλή ευαισθησία και γραμμικότητα. Οι κυριότεροι ανιχνευτές περιλαμβάνουν τον ανιχνευτή υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) σε ένα ή πολλαπλά μήκη κύματος, τον ανιχνευτή ηλεκτρικής αγωγιμότητας, τον ανιχνευτή φθορισμού και τον ανιχνευτή δείκτη διάθλασης. Ο ανιχνευτής υπεριώδους διόδων σε συστοιχία (UV-diode array detector, UV-DAD) είναι ευρέως

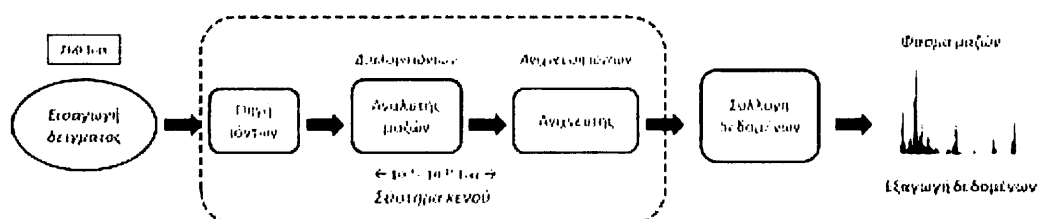
χρησιμοποιούμενος σε αναλύσεις ρουτίνας. Οι στήλες που κυρίως χρησιμοποιούνται είναι ανεστραμμένης φάσης (π.χ. C18 ή C8, κύανο, άμινο). Η πιο πρόσφατα εξελιγμένη τεχνική διαχωρισμού και προσδιορισμού στην ανάλυση των ECs είναι ο συνδυασμός των τεχνικών υγρής χρωματογραφίας και φασματομετρίας μαζών (liquid chromatography/mass spectrometry-LC/MS).

Η τεχνική συνδυάζει την εγκυρότητα της ταυτοποίησης των υπολειμμάτων που προσδίδει η φασματοσκοπία μάζας και την ευελιξία του διαχωρισμού πλήθους ενώσεων που παρέχει η υγρή χρωματογραφία.

### 1.6.3.3. Φασματομετρία μαζών (Mass Spectrometry - MS)

Η φασματομετρία μαζών αποτελεί μια οικογένεια τεχνικών προσδιορισμού δομής και ποσοτικού προσδιορισμού ενώσεων και στοιχείων, οι οποίες βασίζονται στον ιοντισμό ατόμων ή μορίων ή την παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων μορίων και την καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο ( $m/z$ ). Η μορφή του φάσματος μαζών (διάγραμμα της σχετικής έντασης του μετρούμενου ρεύματος ως συνάρτηση του λόγου  $m/z$ ) που λαμβάνεται κάτω από αυστηρά ελεγχόμενες συνθήκες είναι χαρακτηριστική της αρχικής ένωσης και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίησή της

Ένα τυπικό φασματόμετρο μαζών αποτελείται από τα εξής επιμέρους τμήματα (Εικόνα 33): (α) το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, το οποίο εισάγεται σε αέρια ή υγρή μορφή, (β) την πηγή ιόντων, όπου τα εισερχόμενα μόρια μετατρέπονται σε ιόντα είτε με βομβαρδισμό με ηλεκτρόνια, ιόντα ή μόρια ή φωτόνια είτε με εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου ή υψηλής θερμοκρασίας, (γ) τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ιόντων ανάλογα με το λόγο  $m/z$  που φέρουν, (δ) τον ανιχνευτή, όπου γίνεται η σύλληψη των ιόντων και η μετατροπή τους σε ηλεκτρικό σήμα και (ε) το σύστημα κενού, υπό το οποίο βρίσκεται συνήθως όλο το φασματόμετρο (Κακλαμάνος Π. 2009).



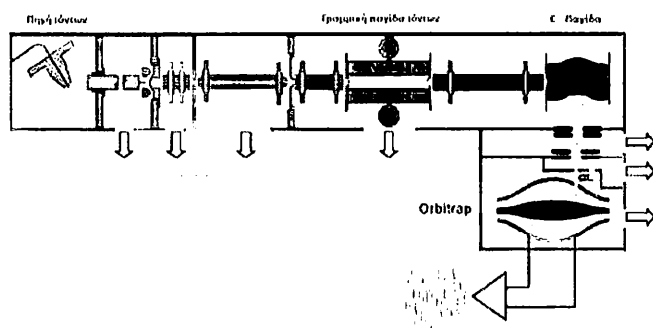
Εικόνα 33. Φασματόμετρο μαζών

#### 1.6.3.4. Αναλυτής Orbitrap

Ο υβριδικός αναλυτής μάζας Orbitrap είναι ο πρώτος υψηλής απόδοσης αναλυτής μαζών που χρησιμοποιεί την «παγίδευση» ιόντων σε ηλεκτροστατικά πεδία και κατασκευάστηκε από τη Thermo Electron.

Εφευρέθηκε από τον Macaron (Hu Q. et al. 2005, Scigelova and Makarov, 2006) και η ιδέα της κατασκευής του προήλθε από την παγίδα ιόντων Kingdon που είχε συλληφθεί ως ιδέα αλλά δεν είχε κατασκευαστεί πρακτικά. Η γενική συνδεσμολογία του αναλυτή Orbitrap ακολουθεί τις βασικές αρχές της οργανολογίας αναλυτών μαζών και απεικονίζεται στην Εικόνα 34.

Οι τεχνικές παγίδευσης ιόντων (ion trap) αποτελούν σημαντικά εργαλεία για τη φασματομετρία μάζας. Ωστόσο, οι παραδοσιακοί αναλυτές μάζας με παγίδευση ιόντων έχουν πολλά μειονεκτήματα είτε στην απόδοσή τους (ανεπαρκής ακρίβεια μάζας, περιορισμένη γραμμική περιοχή, μειωμένη ικανότητα φόρτισης κ.α.), είτε λόγω μεγάλης πολυπλοκότητας και κόστους. Ο αναλυτής μαζών Orbitrap έχει τραβήξει το ενδιαφέρον λόγω της αναλυτικής απόδοσής του αναφορικά με τη διακριτική ικανότητα, την ακρίβεια μάζας, χωρητικότητα φορτίων, το γραμμικό δυναμικό εύρος και λόγω του σχετικά μικρού μεγέθους και κόστους.



Εικόνα 34. Σχηματική απεικόνιση του αναλυτή LTQ Orbitrap. Το πρώτο τμήμα του είναι ένα φασματομέτρο μαζών γραμμικής παγίδας ιόντων, LTQ.

Η αρχή λειτουργίας του αναλυτή μάζας Orbitrap βασίζεται στην τροχιακή παγίδευση των ιόντων. Τα εκχεόμενα ιόντα κινούνται κυκλικά γύρω από ένα κεντρικό ηλεκτρόδιο και παράλληλα ταλαντώνονται κατά μήκος του οριζόντιου άξονα.

Ο αναλυτής μάζας Orbitrap αποτελείται από δύο ειδικά διαμορφωμένα κεντρικά και εξωτερικά ηλεκτρόδια. Αναλυτικότερα, ο τροχιακός αναλυτής μαζών είναι ένα

υβριδικό σύστημα που συνδυάζει τη γραμμική παγίδα ιόντων LTQ και τον αναλυτή μαζών Orbitrap. Τα παραγόμενα ιόντα στην πηγή ιοντισμού (Atmospheric Pressure Ionization, API) παγιδεύονται στον αναλυτή μαζών LTQ και μπορούν να αναλυθούν με τη χρήση μεθόδων σαρώσεως MS και MS<sub>n</sub> του LTQ.

Έπειτα τα ιόντα εκχέονται αξονικά και συλλέγονται στην παγίδα ιόντων C-μορφής (C-Trap) από την οποία στη συνέχεια εισάγονται στο Orbitrap. Τα ιόντα που μεταφέρονται από την παγίδα C αιχμαλωτίζονται με απότομη άνοδο του δυναμικού στο κεντρικό ηλεκτρόδιο του Orbitrap. Τα παγιδευμένα ιόντα κινούνται σε κυκλική τροχιά γύρω από το κεντρικό ηλεκτρόδιο και ανιχνεύονται οι αξονικές ταλαντώσεις τους κατά μήκος του κεντρικού ηλεκτροδίου.

Τα αξονικά ταλαντευόμενα ιόντα παράγουν ένα περιοδικό σήμα στα εξωτερικά ηλεκτρόδια, το οποίο ανιχνεύεται ως αποτυπώμενο ρεύμα (image current). Μετά από την ενίσχυσή του, τα σήματα του αποτυπώμενου ρεύματος μετατρέπονται σε φάσμα συχνοτήτων με χρήση του αλγορίθμου μετατροπής Fourier (FT algorithm). Επειδή η συχνότητα ταλάντωσης σχετίζεται ευθέως με το λόγο μάζας / φορτίου ( $m/z$ ), το φάσμα συχνοτήτων μετετρέπεται εύκολα σε φάσμα μαζών

Ο καινοτόμος υβριδικός αναλυτής μαζών ORBITRAP επιτυγχάνει εξαιρετική ακρίβεια μάζας, διακριτική ικανότητα, δυναμικό εύρος και δυνατότητα ανίχνευσης. Παρέχει γρήγορη, αξιόπιστη και με μεγάλη ευαισθησία ανίχνευση και ταυτοποίηση ενώσεων σε πολύπλοκα μίγματα. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά απόδοσης του περιλαμβάνουν:

1. ακρίβεια μάζας για λειτουργία ρουτίνας, <3ppm με εξωτερική βαθμονόμηση και <1ppm με εσωτερική βαθμονόμηση
2. εύρος μαζών  $m/z$  50-2000,  $m/z$  200-4000
3. διακριτική ικανότητα 60,000 σε  $m/z$  400 με ρυθμό σάρωσης στα 1 Hz, ελάχιστη διακριτική ικανότητα 7,500 και μέγιστη >100,000 σε  $m/z$  400
4. μεγάλο δυναμικό εύρος, > 4.000 σε μία σάρωση
5. μεγάλη ευαισθησία
6. παράλληλη MS και MS<sub>n</sub> ανάλυση,  $n = 1 - 10$
7. πολλαπλές τεχνικές διάσπασης όπως CID, PQD, HCD

Οι αναλυτές Orbitrap μπορούν να συγκεράσουν την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση των αναλυτών σε μια μόνο ανάλυση. Παράδειγμα αποτελεί η ανάλυση με U-HPLC σε σύζευξη με Orbitrap MS ενός μίγματος 151 ενώσεων

(φυτοφάρμακα, κτηνιατρικά φάρμακα, μυκοτοξίνες και φυτικές τοξίνες) με γενική μέθοδο εκχύλισης μελιού και ζωοτροφών (10-250 ng/g). Το συμπέρασμα της μελέτης ήταν ότι για αξιόπιστη και σταθερή ακρίβεια μάζας στην ανίχνευση των αναλυτών (< 2 ppm) σε χαμηλά επίπεδα σε πολύπλοκα υποστρώματα απαιτείται υψηλή διακριτική ικανότητα (> 50,000), η οποία μπορεί να επιτευχθεί με λίγα όργανα ανάλυσης μεταξύ των οποίων και ο υβριδικός αναλυτής Orbitrap.

#### **1.6.4. Αξιολόγηση - επικύρωση της μεθόδου**

Επικύρωση είναι η επιβεβαίωση, μέσω εξέτασης και παροχής αντικειμενικών αποδείξεων (τεκμηρίων), ότι ικανοποιούνται οι ιδιαίτερες απαιτήσεις για συγκεκριμένη, σκοπούμενη χρήση. Τα κριτήρια επικύρωσης μιας αναλυτικής μεθόδου περιλαμβάνουν: έλεγχο ακρίβειας, μελέτη πιστότητας, προσδιορισμό ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης, έλεγχο ορθότητας και ανάκτησης μεθόδου.

- Ακρίβεια (Accuracy) της μεθόδου

Η ακρίβεια της μεθόδου αναφέρεται στην διαφορά (σφάλμα, error ή bias) μεταξύ του μέσου όρου (mean) μιας σειράς μετρήσεων και της τιμής ( $\mu$ ) η οποία γίνεται αποδεκτή ως αληθής (true) ή ορθή (correct) τιμή της μετρούμενης ποσότητας. Ακόμα, χρησιμοποιείται για τη διαφορά μεταξύ μιας τιμής ( $\chi$ ) και της τιμής ( $\mu$ ). Με άλλα λόγια είναι ο βαθμός με τον οποίο ένα αποτέλεσμα δοκιμής που επιτεύχθηκε με μια συγκεκριμένη μέθοδο προσεγγίζει την αληθή τιμή.

- Πιστότητα (Precision) της μεθόδου

Η πιστότητα της μεθόδου εκφράζει την προσέγγιση της συμφωνίας (εγγύτητας) μεταξύ των αποτελεσμάτων ανεξάρτητων εφαρμογών της μεθόδου υπό ρητά καθορισμένες (προκαθορισμένες) συνθήκες. Ως μία παράμετρος ποιότητας της ανάλυσης, η πιστότητα μπορεί ποιοτικά να περιγραφεί ως η ποσότητα που μετρά τη διασπορά (dispersion) (μη πιστότητα) των αποτελεσμάτων, όταν η αναλυτική μεθοδολογία επαναλαμβάνεται σε ένα δείγμα. Με άλλα λόγια η πιστότητα περιγράφει τους βαθμούς ελευθερίας μιας διάταξης ή διαδικασίας μέτρησης από τα τυχαία σφάλματα, δηλαδή το πόσο επηρεάζεται το τελικό αποτέλεσμα από τα σφάλματα αυτά. Ο προσδιορισμός της πιστότητας γίνεται με τον υπολογισμό της τυπικής απόκλισης (Standard Deviation, SD), που έχει μονάδες τις μονάδες των

επιμέρους αποτελεσμάτων (π.χ. mg/L, µg/mL, ppm), ή των συντελεστών μεταβλητότητας ή διακύμανσης (coefficient of variation, CV) ή της σχετικής τυπικής απόκλισης (Relative Standard Deviation, RSD). Οι μετρήσεις της πιστότητας διακρίνονται σε μετρήσεις επαναληψιμότητας (repeatability) και μετρήσεις αναπαραγωγιμότητας (reproducibility).

- ο Επαναληψιμότητα (Repeatability) είναι η πιστότητα υπό συνθήκες επαναληψιμότητας, δηλαδή το μέτρο της διασποράς των αποτελεσμάτων (η εγγύτητα ή ο βαθμός συμφωνίας) των αποτελεσμάτων διαδοχικών ανεξάρτητων μετρήσεων στο ίδιο δείγμα, που εκτελούνται κάτω από τις ίδιες συνθήκες, δηλ. ίδια μέθοδος ελέγχου, ίδιος αναλυτής, ίδια συσκευή, ίδιο εργαστήριο και στον ίδιο χρόνο ή με μικρή χρονική διαφορά.
- ο Αναπαραγωγιμότητα (Reproducibility) είναι η πιστότητα υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας, δηλαδή το μέτρο της διασποράς (η εγγύτητα ή ο βαθμός συμφωνίας) μεταξύ των αποτελεσμάτων ανεξάρτητων ελέγχων που λαμβάνονται με την ίδια μέθοδο στο ίδιο δείγμα κάτω από διαφορετικές συνθήκες (δηλ. διαφορετικός αναλυτής, διαφορετικές συσκευές, ίδιο ή διαφορετικά εργαστήρια, και/ή διαφορετικούς χρόνους). Διακρίνεται σε ενδοεργαστηριακή (ίδιο εργαστήριο) ή διεργαστηριακή (διαφορετικά εργαστήρια) αναπαραγωγιμότητα.

- **Ανάκτηση (Recovery) της μεθόδου**

Η απομόνωση μέσω εκχύλισης μιας ένωσης από το μίγμα ενώσεων στο δείγμα επιφέρει απώλεια της συγκέντρωσής του με αποτέλεσμα η προσδιοριζόμενη τιμή να είναι μικρότερη από την αληθή τιμή. Με την ακρίβεια της αναλυτικής μεθόδου σχετίζεται και η έννοια της ανάκτησης (recovery) η οποία υπολογίζεται με την εφαρμογή της δοκιμής της ανάκτησης (recovery test) με τη χρήση εμβολιασμένων με την αναλυτέα ένωση θετικών ή λευκών δειγμάτων. Η ανάκτηση υπολογίζεται ως:

$$\text{Ανάκτηση (\%)} = \frac{C_{\text{πειραματική}} - C_{\text{τυφλού}}}{C_{\text{θεωρητική (εμβολιασμού)}}} \times 100$$

- **Ανιχνευσιμότητα (Detectability) της μεθόδου**

Όταν ένα δείγμα περιέχει ένα ρύπο σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση, κατά τον προσδιορισμό του ρύπου με μία μέθοδο, το αναλυτικό σήμα κατά κανόνα θα είναι πολύ μικρό. Έτσι, είναι δύσκολο να αποφασισθεί εάν το πολύ μικρό αναλυτικό σήμα προέρχεται από τον ρύπο ή από τον αναπόφευκτο θόρυβο (σήμα υποβάθρου) που προκαλείται από τη μέθοδο ή το όργανο. Αυτή η αβεβαιότητα δημιούργησε την ανάγκη καθιερώσεως του ορίου ανιχνεύσεως (limit of detection, LOD) και ποσοτικοποίησης (limit of quantification, LOQ) του ρύπου.

Το όριο ανιχνεύσεως (LOD) του οργάνου μπορεί να ορισθεί ως η ελάχιστη συγκέντρωση (C) η οποία παράγει σήμα (Signal, S) το οποίο είναι 3 φορές μεγαλύτερο από τον θόρυβο (Noise, N), δηλαδή  $(S/N)=3$ .

Το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) του οργάνου μπορεί να ορισθεί ως η ελάχιστη συγκέντρωση (C) η οποία παράγει σήμα (Signal, S) το οποίο είναι 10 φορές μεγαλύτερο από τον θόρυβο (Noise, N), δηλαδή  $(S/N)=10$ .

Μεταξύ ορίου ανίχνευσης και ορίου ποσοτικοποίησης ισχύει συνήθως η σχέση:  $LOQ = 3.3*LOD$  (Δεληγιαννάκης κ.ά., 2010).



## **2. Πειραματική Διαδικασία**

Μετά τη διερεύνηση και την κατανόηση του θεωρητικού πλαισίου, ακολούθησε η πειραματική διαδικασία, η οποία θα οδηγήσει στην επίτευξη του σκοπού της παρούσας μελέτης και στην άντληση σημαντικών πληροφοριών και συμπερασμάτων.

### **2.1. Δειγματοληψία**

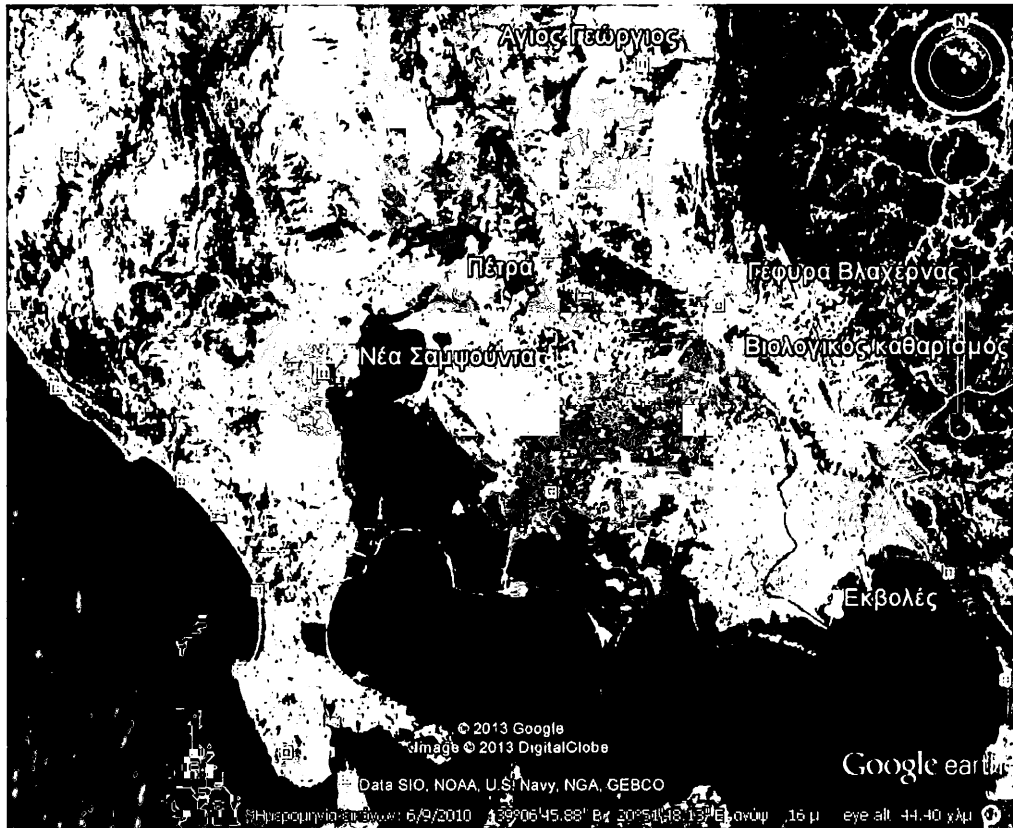
Η επιλογή των σημείων δειγματοληψίας έγινε με στόχο, όχι μόνο να αντιπροσωπεύουν όλη την περιοχή, αλλά ταυτόχρονα να ανταποκρίνονται σε κάθε πιθανή σημειακή ή μη πηγή ρύπανσης, ώστε να εξαχθούν ασφαλή και έγκυρα συμπεράσματα. Έτσι, επιλέχθηκαν τρία σημεία στον ποταμό Άραχθο και τρία στον ποταμό Λούρο, με βάση τις λεκάνες απορροής τους, τα οποία φαίνονται στο χάρτη που ακολουθεί (Εικόνα 35).

Στον ποταμό Άραχθο επιλέχθηκαν οι θέσεις:

- 1) Γέφυρα Βλαχέρνας
- 2) Μετά τον Βιολογικό Καθαρισμό
- 3) Εκβολές του Αράχθου

και στον ποταμό του Λούρου:

- 4) Πριν το Φράγμα του Λούρου (Άγιος Γεώργιος)
- 5) Γέφυρα Πέτρας- Στρογγυλής
- 6) Πριν τις Εκβολές του Λούρου (Νέα Σαμψουντα).



*Εικόνα 35: Σημεία δειγματοληψίας στον Άραχθο και στον Λούρο.*

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τους μήνες Ιούλιο και Αύγουστο του έτους 2014. Κατά τους θερινούς μήνες, σύμφωνα με τα επίσημα μετεωρολογικά δεδομένα, οι βροχοπτώσεις στην περιοχή είναι περιορισμένες (12,6mm βροχής τον Ιούλιο και 17,2mm βροχής τον Αύγουστο), ενώ η χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων αυξημένη. Επομένως, πρόκειται για εποχή που ασκείται υψηλή περιβαλλοντική πίεση στους προαναφερόμενους ποταμούς και οι συγκεντρώσεις των οργανικών ρυπαντών τείνουν να είναι αυξημένες, παρόλο το μικρό βαθμό απορροής λόγω περιορισμένου ύψους βροχής.

Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε αίθριες καιρικές συνθήκες, κατά τις πρωινές ώρες, ώστε η θερμοκρασία περιβάλλοντος να μην ξεπερνά τους 25° C, προκειμένου να περιοριστεί στο ελάχιστο η παραμικρή φυσικοχημική επίδραση στις μετρήσεις, που προέρχεται από τη διαφορά θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ημέρας.

Σε κάθε σημείο δειγματοληψίας, συλλέχθηκε δείγμα νερού από την επιφάνεια του εκάστοτε ποταμού και μέχρι βάθους 0,5m, το οποίο τοποθετήθηκε σε σκουρόχρωμες γυάλινες φιάλες 5lt, προς αποφυγή της δράσης της φωτόλυσης. Στη

συνέχεια, τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο, όπου φιλτραρίστηκαν για την απομάκρυνση τυχόν αιωρούμενων σωματιδίων και παρέμειναν σε θερμοκρασία 4° C για μικρό χρονικό διάστημα (3-4 ημερών) μέχρι να ξεκινήσει η επεξεργασία των δειγμάτων.

## **2.2. Εκχύλιση SPE με τη χρήση Cartridges**

Η απομόνωση των φυτοφαρμάκων και των φαρμακευτικών πραγματοποιήθηκε off-line, χρησιμοποιώντας ένα σύστημα εκχύλισης SPE συνδεδεμένο με μία αντλία κενού. Το προσροφητικό υλικό των μικροστηλών ενεργοποιήθηκε με 6mL μεθανόλη και 6mL απεσταγμένο νερό. Ακολούθησε το υδατικό δείγμα (200mL) με ρυθμό περίπου 10mL/ min. Αφού το προσροφητικό στέγνωσε, ακολούθησε έκλουση με 2×6mL MeOH, με ροή 1mL/min. Στο έκλουσμα προστέθηκε Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> για την απομάκρυνση της υγρασίας και τελικά συμπυκνώθηκε υπό ήπιο ρεύμα αζώτου στον κατάλληλο όγκο (1mL) για να επιτευχθεί η επιθυμητή προσυγκέντρωση. Τέλος, αποθηκεύτηκαν στους -20o C , έως ότου εγχυθούν στο χρωματογράφο.

## **2.3. Χρωματογραφική Ανάλυση**

Για τον χρωματογραφικό διαχωρισμό των αναλυτών χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερ-υψηλής απόδοσης (Ultra High Performance Liquid Chromatography, UHPLC) συζευγμένο με ανιχνευτή μαζών LTQ-Orbitrap FT. Το σύστημα περιλαμβάνει αυτόματο δειγματολήπτη (Accela AS autosampler model 2.1.1), αντλία αυτόματης ροής δείγματος (Accela quaternary gradient U-HPLC-pump model 1.05.0900) και φασματομέτρο μαζών, LTQ Orbitrap XL 2.5.5 SP1 (Thermo Fisher Scientific, Inc. GmbH, Bremen, Germany). Το τμήμα της γραμμικής παγίδας ιόντων (LTQ) του υβριδικού αναλυτή μαζών είναι εξοπλισμένο με πηγή ιοντισμού ηλεκτροψεκασμού, Ion Max Electrospray Ionization (ESI) που λειτουργεί σε μέθοδο θετικών ή αρνητικών ιόντων. Ο έλεγχος του οργάνου και η περαιτέρω επεξεργασία του ακριβούς φάσματος μαζών (mass range m/z 50 - 2000) με υψηλή διακριτική ικανότητα (60000 FWHM) έγινε με το λογισμικό πρόγραμμα Xcalibur v.2.1 (Thermo Electron, San Jose, CA, USA) (Κομποθήκαρα - Κότσοπου

B., 2013). Για τους συγκεκριμένους αναλύτες επιλέχθηκε εύρος μαζών  $m/z$  180-490 ενώ λήφθηκε σε όλες τις περιπτώσεις φάσμα μαζών πλήρους σάρωσης (full-scan). Οι παράμετροι του οργάνου απεικονίζονται στην Εικόνα 36.

Παράμετροι	Μίγμα A
Spray voltage	3.7V
Sheath gas	25au
Auxiliary gas	6au
Capillary voltage	40V
Capillary temperature	320°C
Tube lens voltage	110V
Resolution	60000

Εικόνα 36. Τιμές παραμέτρων LTQ Orbitrap

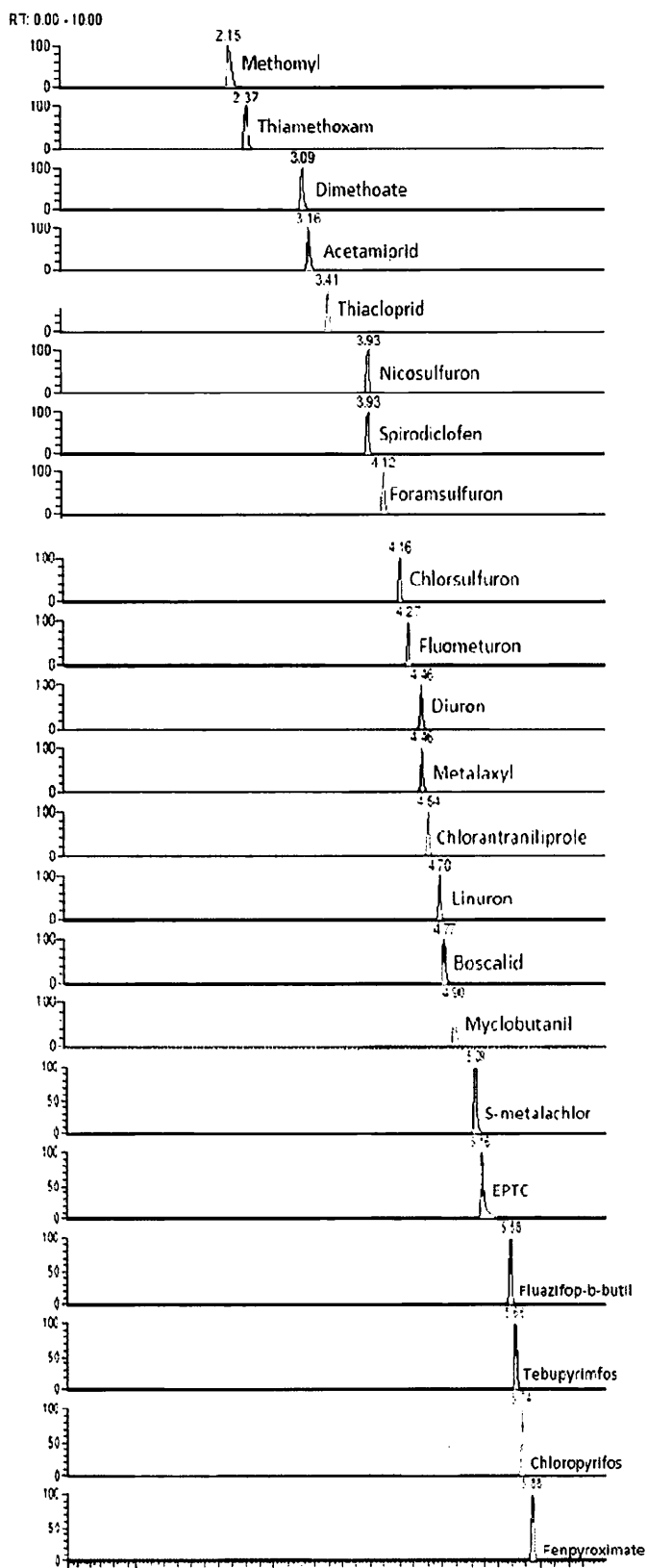
Οι επιλεγμένοι αναλύτες διαχωρίστηκαν σε αναλυτική στήλη Hypersil GOLD (50mm x 2.1mm i.d., 1.9 $\mu$ m) του οίκου Thermo Fisher Scientific (Thermo Fisher Scientific, Inc. GmbH, Bremen, Germany). Οι ενώσεις μελετήθηκαν και αναλύθηκαν με τη μέθοδο θετικού ιοντισμού (positive ion mode). Η χρωματογραφική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με βαθμωτό πρόγραμμα έκλουσης με κινητή φάση αποτελούμενη από νερό (διαλύτης A) και μεθανόλη (διαλύτης B) με φορμικό οξύ 0.1%. Ο διαχωρισμός των ενώσεων του μίγματος έγινε στο εκλουστικό πρόγραμμα που φαίνεται στον παρακάτω πίνακα (Εικόνα 37).

GRADIENT ELUTION PROGRAM		
Time (min)	A%	B%
0	90	10
0.6	90	10
5.1	0	100
6.3	0	100
8	90	10

Εικόνα 37. Εκλουστικό πρόγραμμα για το διαχωρισμό των επιλεγμένων ενώσεων

Ο όγκος έγχυσης ήταν 5 $\mu$ l. Οι ενώσεις του μίγματος ανιχνεύονται στη μέθοδο των θετικών ιόντων και σε όλες τις περιπτώσεις το ιόν  $[M+H]^+$  διακρίνεται ως το μητρικό ιόν.

Στην Εικόνα 38 δίνεται τυπικό χρωματογράφημα από το διαχωρισμό των επιλεγμένων ενώσεων.



Εικόνα 38. Χρωματογράφημα επιλεγμένων ενώσεων

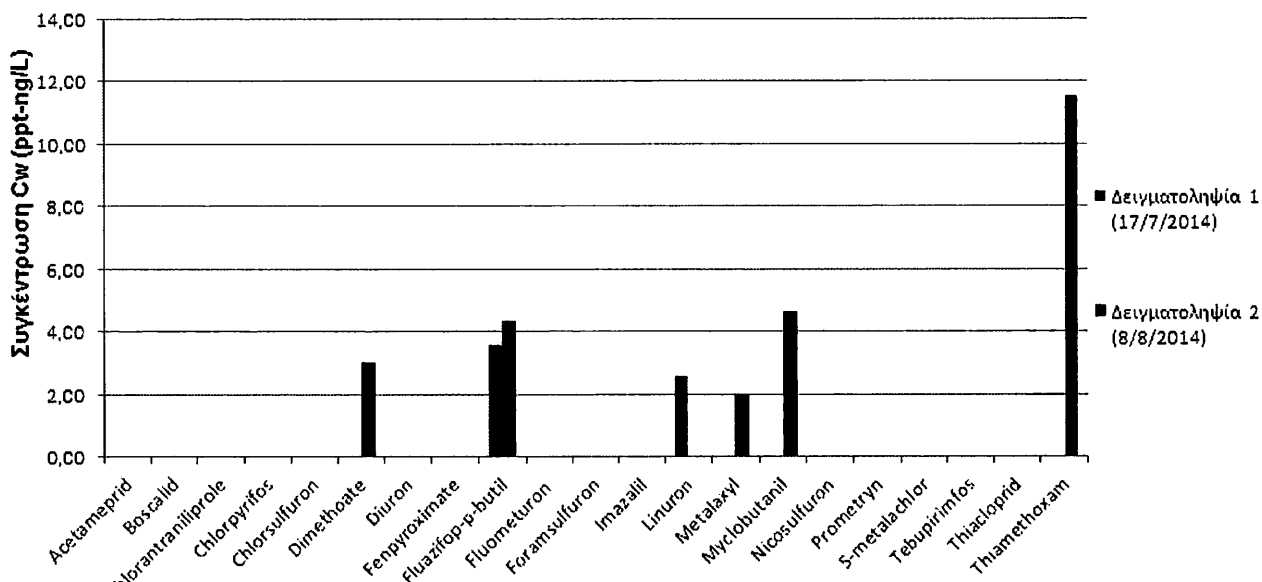
### 3. Αποτελέσματα

Η ανίχνευση των φυτοφαρμάκων ήταν μία χρονοβόρα διαδικασία, η οποία απαιτούσε λεπτούς χειρισμούς και εξειδίκευση, λόγω του γεγονότος πως οι συγκεντρώσεις των μελετώμενων ρυπαντών σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι πολύ χαμηλές. Από τις τριάντα δύο (32) μελετώμενες ενώσεις, μόνο οι δέκα πέντε (15) ανιχνεύτηκαν σε ένα τουλάχιστον δείγμα, ενώ άλλες έξι (6) ανιχνεύτηκαν χωρίς να είναι εφικτή η ποσοτικοποίησή τους λόγω της υπερβολικά χαμηλής τους συγκέντρωσης. Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων ανά σημείο δειγματοληψίας, παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα:

➤ Στον Ποταμό Άραχθο βρέθηκαν:

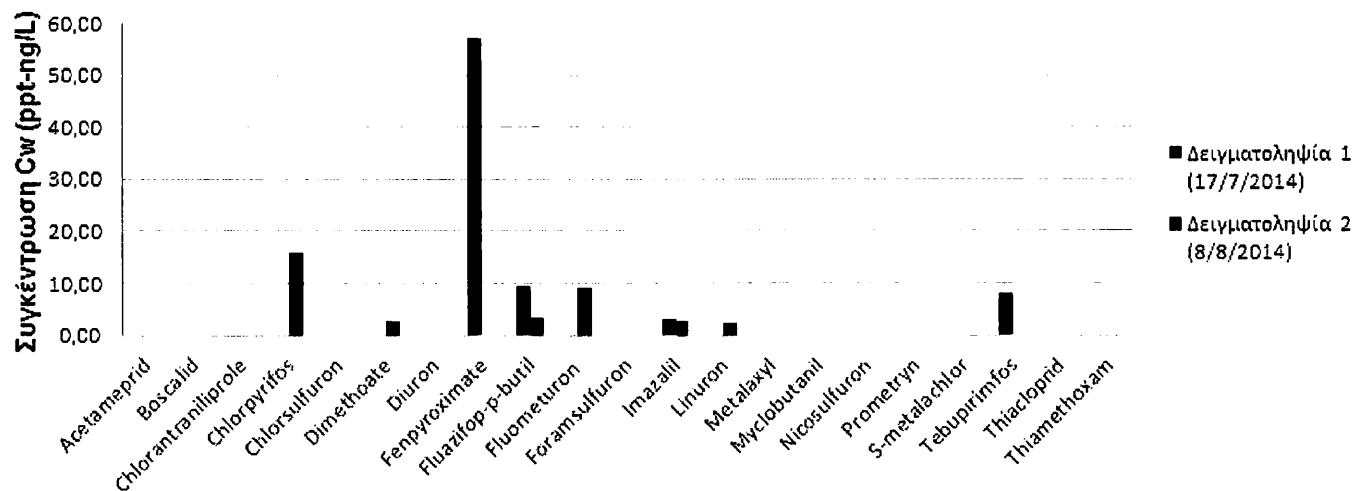
#### 1. Στη θέση 'Γέφυρα Βλαχέρνας'

**Φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν στη Γέφυρα της Βλαχέρνας**



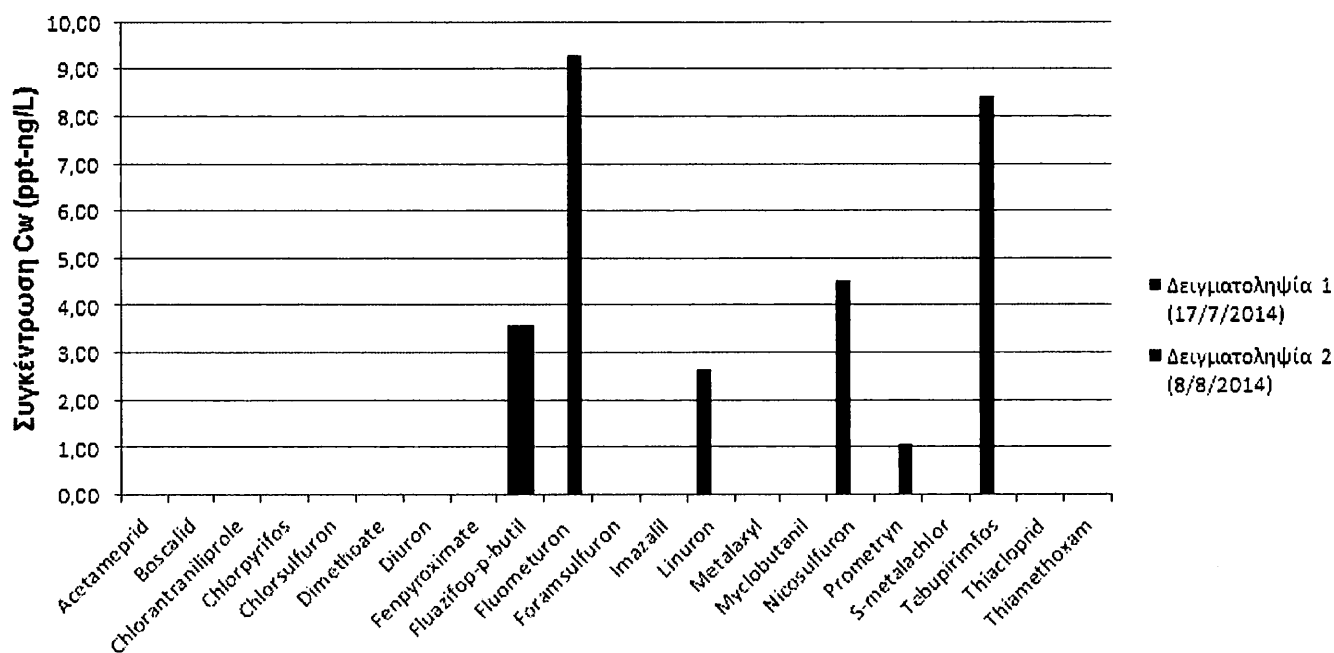
2. Στη θέση 'Μετά το Βιολογικό Καθαρισμό της Άρτας'

### Φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν μετά το Βιολογικό Καθαρισμό



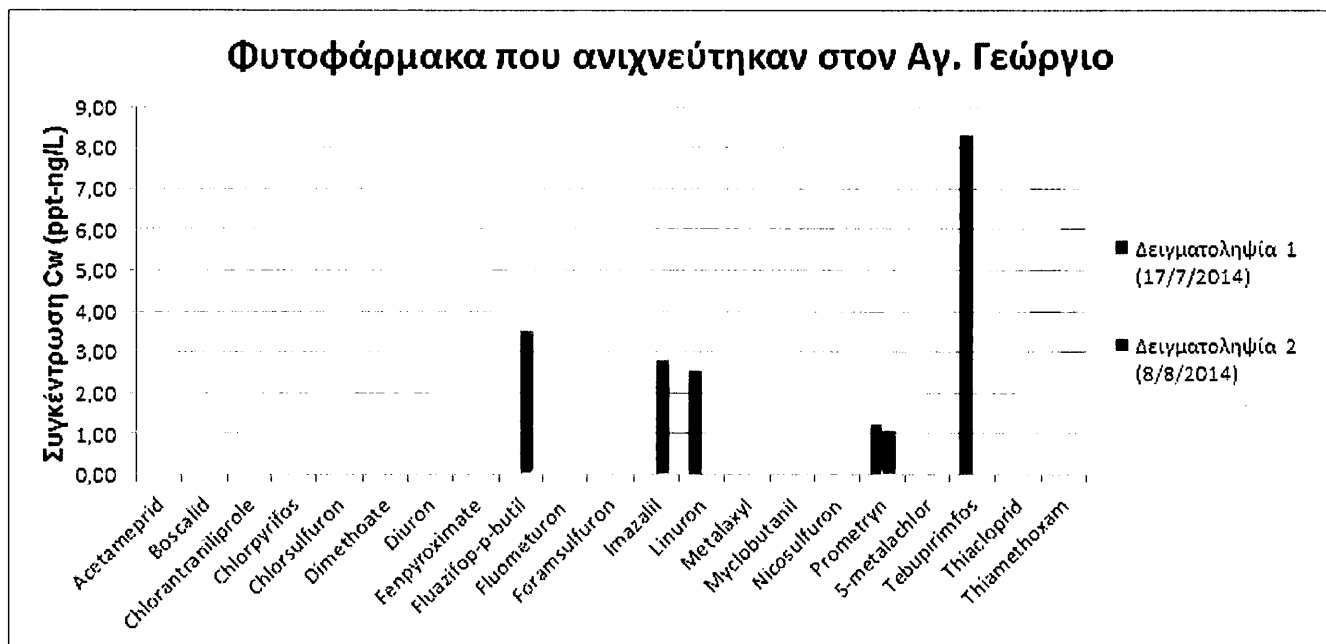
3. Στη θέση 'Εκβολές του Αράχθου'

### Φυτοφάρμακα που ανιχνεύτηκαν στις Εκβολές του Αράχθου

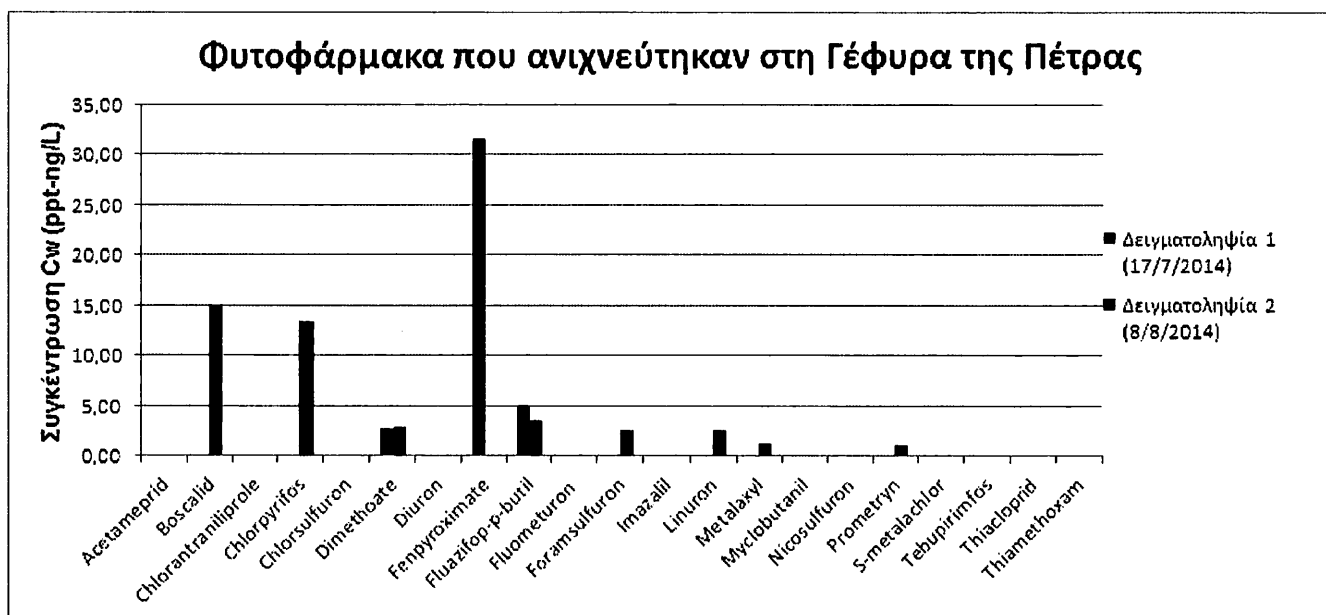


➤ Στον ποταμό του Λούρου

1. Στη θέση 'Άγιος Γεώργιος'- Πριν το Φράγμα του Λούρου

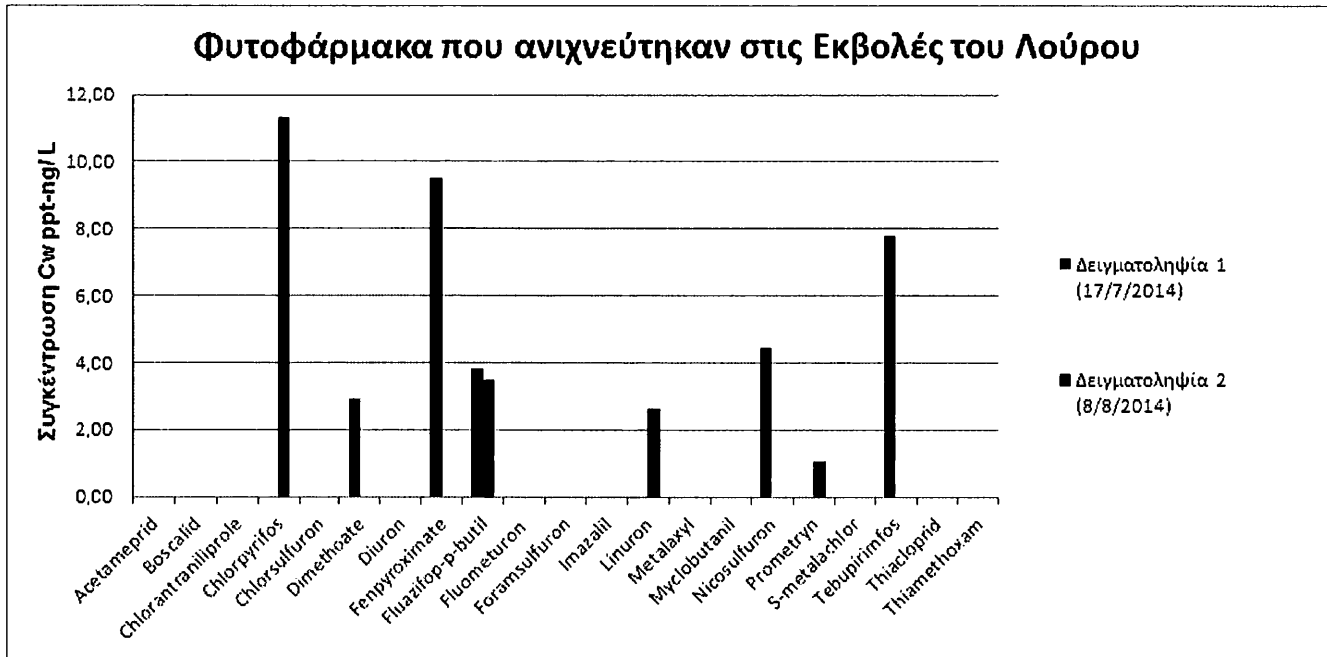


2. Στη θέση 'Γέφυρα Πέτρας- Στρογγυλής'





### 3. Στη θέση 'Πριν τις Εκβολές του Λούρου'- Νέα Σαμψούντα



### 4. Συμπεράσματα- Συζήτηση

Η ερμηνεία και η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, μπορεί να αποτελέσει το βασικότερο στάδιο της μελέτης. Παραλείψεις, λάθη και κακή ερμηνεία των δεδομένων, μπορούν να οδηγήσουν σε αναληθή και ψευδή συμπεράσματα, τα οποία με τη σειρά τους να κατευθύνουν το ερευνητικό και το ευρύ κοινό σε λανθασμένες ενέργειες και διορθωτικές κινήσεις. Στη συνέχεια, θα επιχειρηθεί η σταδιακή ανάλυση των αποτελεσμάτων και θα δοθεί πιθανή ερμηνεία τους.

#### 4.1. Ο ποταμός Άραχθος

Στο πρώτο σημείο δειγματοληψίας (Γέφυρα Βλαχέρνας), η υψηλότερη συγκέντρωση φυτοφαρμάκου απαντάται στη δειγματοληψία του Αυγούστου και αφορά στο εντομοκτόνο Thiamethoxam με συγκέντρωση 11,54ng/L. Επίσης, εμφανίζεται σταθερή σχεδόν η συγκέντρωση του ζιζανιοκτόνου Fluazifop-P-butyl και στις δύο δειγματοληψίες. Τέλος, είναι εμφανές πως ο αριθμός των ρυπογόνων

που ανιχνεύτηκαν στη δεύτερη δειγματοληψία, είναι σχεδόν τριπλάσιος από ότι στην πρώτη δειγματοληψία στο ίδιο σημείο.

Το δεύτερο σημείο δειγματοληψίας (Μετά το Βιολογικό Καθαρισμό της Άρτας) είναι αυτό που εμφανίζει τη μεγαλύτερη περιβαλλοντική ρύπανση, αφού και ο αριθμός των ουσιών που ανιχνεύτηκαν είναι υψηλός, αλλά και οι συγκεντρώσεις τους είναι υπερβολικά αυξημένες. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση (57,1ng/L) ανήκει στο ακαρεοκτόνο Fenpyroximate, το οποίο ανιχνεύτηκε μόνο στην πρώτη δειγματοληψία. Στη συνέχεια, η δεύτερη μεγαλύτερη συγκέντρωση ανήκει στο εντομοκτόνο Chlorpyrifos, η οποία είναι της τάξης του 15,95ng/L και ανιχνεύτηκε κατά τη δειγματοληψία του Αυγούστου. Τρίτο κατά σειρά έρχεται το ζιζανιοκτόνο Fluazifop-P-butyl (9,51ng/L) κατά την πρώτη δειγματοληψία, το οποίο εμφανίζεται και στη δεύτερη σε λίγο μικρότερη συγκέντρωση (3,52ng/L). Σταθερή σχεδόν συγκέντρωση παρατηρείται στο μυκητοκτόνο Imazalil και στις δύο φάσεις. Εκτός αυτών, απαντώνται επίσης και το οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο Tebupirimfos και το ζιζανιοκτόνο Fluometuron σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις (8,08ng/L και 9,22ng/L αντίστοιχα). Ενώ, σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις ανιχνεύτηκαν το εντομοκτόνο Dimethoate και το ζιζανιοκτόνο Linuron (2,85ng/L και 2,51ng/L αντίστοιχα).

Στις Εκβολές του Αράχθου (τρίτο σημείο δειγματοληψίας), ανιχνεύτηκαν έξι από τις μελετώμενες ενώσεις, από τις οποίες οι τέσσερις (Fluazifop-P-butyl, Linuron, Nicosulfuron, Prometryn) ήταν σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ οι υπόλοιπες (Tebupirimfos, Fluometuron) ήταν σε μέτρια επίπεδα. Πρέπει να επισημανθεί πως το ζιζανιοκτόνο Fluazifop-P-butyl βρέθηκε και στα δύο δείγματα με ίδια συγκέντρωση (3,6ng/L).

Συμπερασματικά προκύπτει πως και στα τρία σημεία δειγματοληψίας ανιχνεύτηκαν φυτοφάρμακα, με έντονη την παρουσία των ζιζανιοκτόνων. Αξιοσημείωτο είναι πως το ζιζανιοκτόνο **Fluazifop-P-butyl** υπήρχε σε όλα τα δείγματα και σε όλες τις φάσεις, με σχεδόν σταθερή συγκέντρωση. Επομένως συνεπάγεται είτε ότι εισέρχεται στα επιφανειακά νερά του ποταμού, κοντά στις πηγές του, με συνεχή ροή και δεν διασπάται σε όλη την πορεία μέχρι τις Εκβολές, είτε ότι η χρήση του είναι αδιάκοπη και σταθερή, στην ευρύτερη περιοχή γύρω από το ποτάμι. Δεδομένου πως η διαλυτότητά του στο νερό είναι χαμηλή 0,93 mg/L και η ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50 ανέρχεται σε 78 ημέρες, τείνει να

επιβεβαιώσει τον πρώτο ισχυρισμό. Η συνεχής παρουσία του μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα στα ψάρια, παρόλο που είναι μέτριας τοξικότητας.

Σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας, όχι πάντοτε τον ίδιο μήνα, παρατηρήθηκε επίσης το ζιζανιοκτόνο **Linuron**, σε σταθερές χαμηλές συγκεντρώσεις. Ένας πιθανός λόγος που δικαιολογεί αυτή την κατάσταση είναι η μεγάλη ανθεκτικότητα του στο νερό, με ημίσεια ζωή υδρόλυσης να αγγίζει τις 1460 ημέρες, χωρίς να επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις του pH. Ωστόσο, παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα για τους υδρόβιους οργανισμούς και συγκεκριμένα στα ψάρια, στα υδρόβια ασπόνδυλα, στα υδρόβια φυτά και στις άλγες. Επομένως, η συχνή παρουσία του στα νερά του Αράχθου θα πρέπει να διερευνηθεί περαιτέρω για τις τυχόν επιπτώσεις που μπορεί να προκαλέσει στους υδρόβιους οργανισμούς που βρίσκονται στο συγκεκριμένο οικοσύστημα.

Ανησυχητική ήταν η συγκέντρωση του ακαρεοκτόνου **Fenpyroximate**, το οποίο ανιχνεύτηκε μόνο σε ένα δείγμα. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα πως προήλθε από σημειακή πηγή ρύπανσης, η οποία μπορεί να ήταν κάποια έκπλυση άδειων συσκευασιών του σκευάσματος, είτε κάποια συγκεκριμένη θερμοκηπιακή ή μη καλλιέργεια. Η απουσία του από το επόμενο σημείο δειγματοληψίας ενδέχεται να δικαιολογείται από τη γρήγορη υδατική φωτόλυση DT50 που το χαρακτηρίζει, η οποία ανέρχεται μόλις σε 0,1 ημέρες σε συνθήκες pH 7.

Τέλος, κατά την ίδια ημέρα δειγματοληψίας του Αυγούστου, με την ίδια σχεδόν συγκέντρωση, εντοπίστηκε σε δύο διαδοχικά σημεία δειγματοληψίας (Μετά το Βιολογικό Καθαρισμό της Άρτας και στις Εκβολές του Ποταμού) το ζιζανιοκτόνο **Fluometuron**, ενώ απουσίαζε από το δείγμα στη Γέφυρα της Βλαχέρνας. Ομοίως συνέβη και με και το οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο **Tebupirimfos** στη δειγματοληψία του Ιουλίου. Αυτό υποδεικνύει πως η είσοδός τους στο ενδιαίτημα πραγματοποιήθηκε με σταθερό ρυθμό ανάμεσα στο πρώτο και στο δεύτερο σημείο δειγματοληψίας.

#### **4.2. Ο ποταμός Λούρος**

Στο πρώτο σημείο δειγματοληψίας (Άγιος Γέωργιος), σε μεγαλύτερο ποσοστό, ανιχνεύτηκε σε μέτρια συγκέντρωση (8,31ppb) το οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο

**Tebupirimfos.** Σε μικρές συγκεντρώσεις ανιχνεύτηκαν και τα ζιζανιοκτόνα Linuron, Prometryn, Fluazifop-P-butyl, καθώς και το μυκητοκτόνο Imazalil. Αξίζει να σημειωθεί πως το Prometryn εντοπίστηκε και στις δύο δειγματοληψίες, με ίδιο σχεδόν ποσοστό συγκέντρωσης, γεγονός που συνηγορεί πως γίνεται συνεχής χρήση του στις καλλιέργειες της συγκεκριμένης περιοχής.

Στη συνέχεια, η Γέφυρα της Πέτρας δείχνει να συγκεντρώνει μεγάλη πίεση, μιας και στα δείγματα καταγράφηκαν εννιά διαφορετικά φυτοφάρμακα. Τα δύο από αυτά, ένα εντομοκτόνο (Dimethoate) και ένα ζιζανιοκτόνο (Fluazifop-P-butyl) εντοπίστηκαν και στις δύο δειγματοληψίες, με σχεδόν σταθερή συγκέντρωση. Πολύ αυξημένη ήταν η συγκέντρωση του ακαρεοκτόνου Fenpyroximate, η οποία ανήλθε σε 31,55ng/L. Κατά τη δεύτερη δειγματοληψία του Αυγούστου σε μια μέτρια συγκέντρωση καταγράφηκε το μυκητοκτόνο Boscalid (14,92ng/L) και το εντομοκτόνο Chlorpyrifos (13,36 ng/L), ενώ σε χαμηλές συγκεντρώσεις βρέθηκαν επίσης και το εντομοκτόνο Foramsulfuron, το ζιζανιοκτόνο Linuron και το μυκητοκτόνο Metalaxyl.

Στο τελευταίο σημείο δειγματοληψίας (στις Εκβολές του Ποταμού), ανιχνεύτηκε σε μέτρια συγκέντρωση (11,33ng/L) το εντομοκτόνο Chlorpyrifos, κατά τη δεύτερη φάση της δειγματοληψίας και το ακαρεοκτόνο Fenpyroximate (9,53 ng/L) κατά την πρώτη φάση. Η αμέσως επόμενη συγκέντρωση παρουσιάστηκε στο οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο Tebupirimfos (7,79ng/L) τον Ιούλιο, και ακολούθησαν διαδοχικά το εντομοκτόνο Nicosulfuron (4,46 ng/L), το ζιζανιοκτόνο Fluazifop-P-butyl, το οποίο ανιχνεύτηκε και στις δύο φάσεις με σχεδόν όμοια ποσοστά συγκέντρωσης (περίπου 3,65ppt), το εντομοκτόνο Dimethoate (2,92ppt), το ζιζανιοκτόνο Linuron και τέλος το ζιζανιοκτόνο Prometryn (1,05ng/L).

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα των δειγμάτων, όπως παρουσιάστηκαν παραπάνω, είναι εύκολο να εντοπίσει κανείς ορισμένες ομοιότητες μεταξύ των δειγμάτων. Η πιο χαρακτηριστική ομοιότητά τους είναι η παρουσία του **Fluazifop-P-butyl**, σχεδόν σε όλα τα δείγματα, με εξαίρεση το πρώτο δείγμα του Ιουλίου στον Άγιο Γεώργιο. Παράλληλα η συγκέντρωσή του δεν σημείωσε ιδιαίτερες διακυμάνσεις. Επομένως, πρόκειται για ένα ζιζανιοκτόνο που χρησιμοποιείται συνεχώς στις καλλιέργειες της περιοχής και ρυπαίνει τα επιφανειακά ύδατα.

Μία ακόμα σημαντική παρατήρηση, είναι πως σε όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν τον Αύγουστο και σε ένα δείγμα του Ιουλίου (στον Άγιο Γεώργιο), ανιχνεύτηκε το ζιζανιοκτόνο **Prometryn** με σταθερά ποσοστά συγκέντρωσης. Γνωρίζοντας τη σταθερότητα που παρουσιάζει η ουσία στο υδάτινο περιβάλλον, εύκολα αντιλαμβάνεται κανείς το λόγο της ανίχνευσής του. Το συγκεκριμένο φυτοφάρμακο αν και παρουσιάζει πολύ χαμηλή τοξικότητα στους οργανισμούς δεν βρίσκεται πλέον σε κυκλοφορία από το 2007 και έχει αποσυρθεί από την ελληνική και ευρωπαϊκή αγορά. Επομένως, η συνεχής και σταθερή ανίχνευσή του προκαλεί πολλά και αναπάντητα ερωτήματα.

Κατά την ίδια ημέρα δειγματοληψίας του Αυγούστου, με την ίδια σχεδόν συγκέντρωση, εντοπίστηκε σε δύο διαδοχικά σημεία δειγματοληψίας (στο Γεφύρι της Πέτρας και στις Εκβολές του Ποταμού) το οργανοφωσφορικό εντομοκτόνο **Chlorpyrifos**, ενώ απουσίαζε από το δείγμα του Αγίου Γεωργίου. Ομοίως συνέβη και με και το ζιζανιοκτόνο **Linuron**, με εξαίρεση ότι ανιχνεύτηκε επίσης και στην πρώτη δειγματοληψία στον Άγιο Γεώργιο. Αντίστοιχα βρέθηκε στα δύο αυτά διαδοχικά σημεία δειγματοληψίας, με την ίδια συγκέντρωση, κατά τη δειγματοληψία του Ιουλίου το εντομοκτόνο **Dimethoate**. Στις ίδιες δειγματοληψίες του Ιουλίου, στα προαναφερόμενα σημεία εντοπίστηκε και το ακαρεοκτόνο Fenpyroximate και μάλιστα σε πολύ υψηλή συγκέντρωση στη Γέφυρα της Πέτρας, ενώ με λίγο χαμηλότερη στις Εκβολές του Λούρου (η μείωση μπορεί να οφείλεται στους γρήγορους ρυθμούς φωτόλυσης). Αυτό υποδεικνύει πως η είσοδός τους στο ενδιαίτημα πραγματοποιήθηκε με σταθερό ρυθμό ανάμεσα στο πρώτο και στο δεύτερο σημείο δειγματοληψίας, γεγονός που υποδηλώνει την έντονη αγροτική δραστηριότητα και ρύπανση στην περιοχή.

#### **4.3. Σύγκριση του περιβαλλοντικού φορτίου των δύο ποταμών**

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των δύο ποταμών, μπορούν να επισημανθούν τα εξής:

- Επιβεβαιώθηκαν οι αρχικοί ισχυρισμοί ότι πρόκειται για επιβαρυνμένο οικοσύστημα, αφού ανιχνεύτηκαν έστω και μικρές (της τάξεως των ppt)

συγκεντρώσεις αρκετών φυτοφαρμάκων στα ληφθέντα δείγματα και των δύο ποταμών.

- Και στους δύο ποταμούς, τα σημεία που βρίσκονταν πιο κοντά στις πηγές παρουσίαζαν πολύ μικρότερη περιβαλλοντική επιβάρυνση, σε σχέση με τα επόμενα, γεγονός που επιβεβαιώνει τον ισχυρισμό πως όσο πιο έντονη είναι η αγροτική δραστηριότητα, τόσο μεγαλύτερη είναι και η περιβαλλοντική ρύπανση που ασκείται στο οικοσύστημα.
- Και στους δύο ποταμούς, ανιχνεύτηκε σχεδόν σε όλα τα δείγματα το ζιζανιοκτόνο Fluazifop-P-Butil, σε παρόμοιο βαθμό συγκέντρωσης. Το συγκεκριμένο ζιζανιοκτόνο χρησιμοποιείται σε όλες τις δενδρώδεις καλλιέργειες, στο αμπέλι, σε όλα τα κηπευτικά και τα ψυχανθή. Σύμφωνα με τις υφιστάμενες καλλιέργειες στην περιοχή, όπως παρουσιάστηκαν στο θεωρητικό υπόβαθρο της παρούσας μελέτης, η ανιχνευσιμότητά του θεωρείται αναμενόμενη, χωρίς να προκαλεί ιδιαίτερη έκπληξη.
- Ο συνολικός αριθμός των φυτοφαρμάκων που ανιχνεύτηκαν στον Αραχθο ήταν σχεδόν ίδιος με αυτόν στο Λούρο (13 και 12 αντίστοιχα). Το γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζει τον αριθμό των ρυπαντών ανά κατηγορία- στόχο, που βρέθηκαν στα νερά των δύο ποταμών.



Συμπερασματικά προκύπτει πως η περιβαλλοντική ρύπανση των δύο ποταμών προέρχεται από τις ίδιες κατηγορίες φυτοφαρμάκων (με τα

ζιζανιοκτόνα και τα εντομοκτόνα να καταλαμβάνουν τις πρώτες θέσεις) και μάλιστα στον ίδιο αριθμό. παρόλο που ο Άραχθος είναι πολύ μεγαλύτερος από το Λούρο.

- Το δείγμα με τη μεγαλύτερη φόρτιση και από άποψη αριθμού των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν και από άποψη των συγκεντρώσεών τους, ανήκει στον ποταμό Άραχθο και συλλέχθηκε μετά το Βιολογικό Καθαρισμό της Άρτας. Οι βιολογικοί καθαρισμοί αποτελούν εν γένει μία από τις σημαντικότερες σημειακές πηγές ρύπανσης και καθιστούν τους αποδέκτες των λυμάτων τους ευαίσθητους και ιδιαίτερος επιφορτισμένους. Ωστόσο, ο ποταμός Λούρος δείχνει να έχει μεγαλύτερη επιβάρυνση, καθώς έχει πολύ μικρότερη λεκάνη απορροής από τον Άραχθο και πολλές ιχθυοκαλλιέργειες κατά μήκος της πορείας του.

Προκειμένου να εξαχθούν πιο αναλυτικά και ασφαλή συμπεράσματα, θα ήταν χρήσιμη η λήψη περισσότερων δειγμάτων σε κάθε ποταμό, αλλά και η μελέτη της διακύμανσης της συγκέντρωσης των ρυπογόνων ουσιών καθ' όλη τη διάρκεια τους έτους.

## 5. Προτάσεις και Λύσεις

Τα τελευταία χρόνια η προσέγγιση που έχει γίνει ευρέως αποδεκτή για τη διαχείριση και προστασία του νερού ανταποκρίνεται σε μια συστημική και αειφορική οπτική η οποία περιλαμβάνει κοινωνικές, οικονομικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους. Η 'ολοκληρωμένη διαχείριση των υδατικών πόρων' στηρίζεται στη λογική ότι οι ποικίλες χρήσεις και λειτουργίες του νερού (π.χ. ύδρευση, άρδευση, περιβαλλοντικές λειτουργίες, τουρισμός, ενέργεια κ.λπ.) είναι αλληλεξαρτώμενες. Όλες αυτές οι χρήσεις και λειτουργίες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη στο σχεδιασμό της διαχείρισης του νερού. Παρόλα αυτά μέχρι πρόσφατα η διαχείριση του νερού γινόταν ουσιαστικά σε τομεακό επίπεδο και ήταν κατακερματισμένη σε πολλές υπηρεσίες με διαφορετικές προτεραιότητες και συμφέροντα. Επιπλέον, σε διεθνές επίπεδο, αν και υπήρχαν παραδείγματα καλών διακρατικών συνεργασιών για τη διαχείριση των κοινών υδατικών αποθεμάτων

(π.χ. μιας διασυνοριακής λίμνης), σε πολλές περιπτώσεις κάθε κράτος είχε τη δική του πολιτική διαχείρισης ανεξάρτητα από τα γειτονικά κράτη.

Η νέα ολοκληρωμένη προσέγγιση προωθεί τη διαχείριση των υδατικών πόρων σε επίπεδο λεκάνης απορροής. Μια λεκάνη απορροής μπορεί να περιλαμβάνει επιμέρους λεκάνες (των παραπόταμων) ή να αποτελεί μέρος μιας ευρύτερης λεκάνης. Ο σχεδιασμός σε επίπεδο λεκάνης απορροής υπαγορεύει την αναγκαιότητα να λαμβάνονται υπόψη όλες οι φυσικές διεργασίες και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα μέσα σε αυτήν καθώς επίσης να συνυπολογίζονται οι ανάγκες όλων των ανθρώπων και των στοιχείων του φυσικού περιβάλλοντος που περιλαμβάνονται σε αυτήν. Επιπλέον υποδηλώνει τη σημασία της συνεργασίας μεταξύ γειτονικών οργανισμών τοπικής αυτοδιοίκησης ή ακόμα και γειτονικών χωρών που «μοιράζονται» την ίδια λεκάνη απορροής. Και αυτό διότι η ρύπανση ή η εξάντληση των υδατικών αποθεμάτων σε ένα σημείο της λεκάνης μπορεί να προκαλέσει σοβαρές επιπτώσεις σε ένα άλλο σημείο που βρίσκεται σε χαμηλότερο σημείο (κατάντη) της λεκάνης αυτής.

Πιο συγκεκριμένα, στο επίπεδο των προβλημάτων που έχει δημιουργήσει η γεωργική δραστηριότητα, είναι αναγκαία η εφαρμογή του Κώδικα Ορθής Γεωργικής Πρακτικής (Κ.Ο.Γ.Π), ο οποίος στοχεύει:

- ✓ Στην αειφορική διαχείριση των γεωργικών γαιών και των φυσικών πόρων,
- ✓ Στην προστασία και διαφύλαξη του αγροτικού τοπίου και των χαρακτηριστικών του και
- ✓ Στην προστασία της υγείας των αγροτών και των καταναλωτών.

Οι καλλιεργητές θα πρέπει να κατανοήσουν ότι το μέλλον της εκμετάλλευσής τους εξαρτάται από την ποιότητα και την ποσότητα του αρδευτικού νερού, το οποίο αντλείται από τους διαθέσιμους φυσικούς υδάτινους πόρους που υπάρχουν στην περιοχή. Για τον έλεγχο των απωλειών του νερού (βαθιά διήθηση, επιφανειακή απορροή) και την επίτευξη ορθολογικής άρδευσης, θα πρέπει οι παραγωγοί να τηρούν τις αρδευτικές πρακτικές ανά καλλιέργεια (σύνολο αναγκών σε νερό βάσει πραγματικής εξατμισοδιαπνοής, δόση άρδευσης, χρόνο άρδευσης, αριθμός εφαρμογών) για κάθε σύστημα άρδευσης και για κάθε τύπο εδάφους.

Η χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων πρέπει να δικαιολογείται από την ύπαρξη της ασθένειας, το μέγεθος της προσβολής, ή της ύπαρξης ζιζανίων. Πέρα



από την ύπαρξη του προβλήματος, πρέπει αυτό να έχει εκτιμηθεί, ώστε να προσδιοριστεί υπεύθυνα η δόση και η συχνότητα του ψεκασμού. Καθοριστική κρίνεται και η πρόληψη και η αποτροπή της εγκατάστασης επιβλαβών οργανισμών στις καλλιέργειες, η οποία επιτυγχάνεται με διάφορους τρόπους, όπως:

- ❖ Βιολογική καταπολέμηση, αποφεύγοντας τη χρήση χημικών μέσων,
- ❖ Χρήση ανθεκτικού στις ασθένειες πολλαπλασιαστικού υλικού ή πιστοποιημένου και απαλλαγμένου από ασθένειες πολλαπλασιαστικού υλικού,
- ❖ Διατήρηση της αυτοφυούς βλάστησης, ώστε να επιτυγχάνεται η οικολογική ισορροπία του οικοσυστήματος,
- ❖ Εφαρμογή κατάλληλης αμειψισποράς,
- ❖ Συνεχής παρακολούθηση της εξέλιξης του πληθυσμού των εχθρών, ζιζανίων και ασθενειών στην περιοχή, ώστε να είναι δυνατή η έγκαιρη παρέμβαση με τη χρήση κατασταλτικών μέτρων

Η προσφυγή στη χρήση κάποιου χημικού φυτοπροστατευτικού προϊόντος πρέπει να πραγματοποιείται αφού εξαντληθεί κάθε δυνατή προσπάθεια αντιμετώπισης του προβλήματος με καλλιεργητικά ή βιολογικά μέσα.

Οι παραγωγοί θα πρέπει να τηρούν πιστά τις οδηγίες εφαρμογής των φυτοφαρμάκων, όπως αυτές αναγράφονται στις ετικέτες των συσκευασιών τους, έχοντας υπόψη πως εμπεριέχουν επικίνδυνες και τοξικές δραστικές ουσίες είτε για τους ίδιους, είτε για το οικοσύστημα. Για την προστασία του περιβάλλοντος προτείνεται:

- Η εφαρμογή του φυτοπροστατευτικού προϊόντος να διασφαλίζει την ομοιόμορφη και ακριβή κατανομή του ψεκαστικού υγρού.
- Η εναλλαγή των δραστικών ουσιών, ώστε να αποφεύγεται η εμφάνιση ανθεκτικότητας στους εχθρούς- ασθένειες.
- Η διατήρηση ζώνης ασφαλείας κατά την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων, από παρακείμενες καλλιέργειες, φυτοφράκτες, φωλιές πουλιών, υδρόβια χλωρίδα, επιφανειακά νερά και άλλους ευαίσθητους περιβαλλοντικούς αποδέκτες.
- Η εναρμόνιση με τους νόμους και τις οδηγίες, για σωστή και ελεγχόμενη εναπόθεση των άδειων συσκευασιών των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

- Η τοποθέτηση ειδικών φίλτρων και η ολοκληρωμένη διαχείριση των υγρών και των στερεών αποβλήτων, ειδικά στις εντατικές και στις υπό κάλυψη καλλιέργειες.
- Η συνεχής εκπαίδευση, ενημέρωση και ευαισθητοποίηση των καλλιεργητών από τους αρμόδιους φορείς και τους γεωπόνους της εκάστοτε περιοχής.
- Η πώληση, η χρήση και η εφαρμογή ΜΟΝΟ εγκεκριμένων σκευασμάτων, στην οποία θα συμβάλει και η εντατικοποίηση των ελέγχων των αρμόδιων Υπηρεσιών στην ευρύτερη αγορά.
- Η δημιουργία ενός ολοκληρωμένου σχεδίου (MASTER PLAN) διαχείρισης της ποιότητας και της ποσότητας των υδάτων, συμπεριλαμβανομένης της δημιουργίας μιας εύκολα προσβάσιμης τράπεζας δεδομένων υδρολογικών και μετεωρολογικών πληροφοριών σε κρατικό επίπεδο.
- Η δημιουργία δικτύων παρακολούθησης για τα επιφανειακά, υπόγεια και παράκτια ύδατα.
- Η αδιάκοπη μελέτη και εκτίμηση των ρυπαντικών φορτίων αστικής/ βιομηχανικής/ αγροτικής/ κτηνοτροφικής προέλευσης που ανιχνεύονται στο υδατικό περιβάλλον της χώρας και ο καθορισμός ευαίσθητων περιοχών.
- Η αξιοποίηση των ερευνητικών δεδομένων, η στήριξη των ερευνητικών ομάδων και η ευαισθητοποίηση των τοπικών και κρατικών αρχών, ώστε να διασφαλιστεί ο ολοκληρωμένος έλεγχος και να επιτευχθεί η έγκαιρη διάγνωση και αντιμετώπιση της περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Εν κατακλείδι, η προστασία των υδάτινων πόρων είναι ένα οικολογικό θέμα καίριας σημασίας για την ανθρωπότητα ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια. Είναι, λοιπόν, επιτακτική η ανάγκη λήψης κατασταλτικών μέτρων με τη συμμετοχή όλων, τόσο της πολιτείας, όσο και του καθενός ξεχωριστά στην προσπάθεια αποκατάστασης της ομαλής λειτουργίας του πλανήτη, ώστε να διασφαλιστεί το μέλλον των επόμενων γενεών.

## 6. Βιβλιογραφία

### 6.1. Ελληνική

- Βασιλάτος, Χ., *Προσδιορισμός Φυσικοχημικών Παραμέτρων Υγρών Αποβλήτων και Υδάτων*.
- Βουδούρης, Κ., (2009). Πανεπιστημιακές Σημειώσεις του Μαθήματος «Υδρογεωλογία περιβάλλοντος», Υπόγεια νερά και Περιβάλλον, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης. Εκδ. Τζιόλα
- Γεωργίου, Ευθ., (2005), *Υδρολογική Διερεύνηση και Ανάλυση της λεκάνης του ποταμού Αράχθου*, Μεταπτυχιακή εργασία Ε.Μ.Π.
- Δεληγιαννάκης Ι, Χελά Δ, Κωνσταντίνου Ι. 2010. Ενόργανη Περιβαλλοντική Ανάλυση. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα.
- Κακλαμάνος Π. Γεώργιος, «Ανάπτυξη μεθόδων προσδιορισμού ορμονών με αυξητική δράση σε βιολογικά δείγματα με υγρή χρωματογραφία – φασματοφωτομετρία μαζών», Διδακτορική Διατριβή, Θεσσαλονίκη, 2009
- Καλογήρου, Μ. (2014). *Εκτίμηση της Στερεοπαροχής Κατά Μήκος του Ποταμού Αράχθου και των Επιπτώσεων στην Παράκτια Ζώνη*. Μεταπτυχιακή εργασία στις Θετικές Επιστήμες. Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, ΔΠΜΣ «Επιστήμη & Τεχνολογία Υδατικών Πόρων». Αθήνα: Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
- Κιρλή, Μ., (2002). *Η τοξικότητα των φυτοφαρμάκων στα επιφανειακά νερά*. Μεταπτυχιακή εργασία. Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, ΔΠΜΣ «Επιστήμη Και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων». Αθήνα: Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο.
- Κομποθέκρα - Κότσουρου Β., 2013 «Βελτιστοποίηση της μεθόδου εκχύλισης QuEChERS για τον προσδιορισμό σύγχρονων αναδύμενων μικρο ρύπων σε γαλακτοκομικά προϊόντα με τη χρήση υβριδικού αναλυτή μάζας LC-LTQ ORBITRAP», Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδικεύσεως, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Κότινου, Χ., (2009). *Φυτοφάρμακα και Περιβάλλον*. Πτυχιακή Εργασία. ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας, Τμήμα Τεχνολογιών Αντιρρύπανσης. Κοζάνη: ΤΕΙ Δυτικής Μακεδονίας.
- Κοτρίκλα, Α., (2000). «Φυτοφάρμακα - Υγεία - Περιβάλλον», Τμήμα Περιβάλλοντος Πανεπιστημίου Αιγαίου, Εκδόσεις Φιλιππότη.
- Μανωλάκη, Π., (2012). *Αξιολόγηση της Οικολογικής Ποιότητας των ποταμών Αχέροντα και Αούρου της Δ. Ελλάδας και της Λεκάνης Απορροής τους με χρήση Υδρόβιων Μακροφύτων ως Βιολογικών Δεικτών*, Διδακτορική Διατρ. Παν. Πατρών.
- Μάτζαρη, Χ., (2013). *Ρύπανση Υπόγειων Υδροφορέων από Αρσενικό- Τεχνικές Αναγνώρισης, Προστασίας και Αποκατάστασης. Εφαρμογή στην περιοχή Άσπρου Ν. Κιλκίς*. Μεταπτυχιακή εργασία. Αριστοτέλειο Παν. Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, ΔΠΜΣ «Προστασία Περιβάλλοντος και Βιώσιμη Ανάπτυξη». Θεσσαλονίκη: Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Μεσογειακό Κέντρο Καινοτομία (MECI), (Οκτώβριος, 2011). *Επιχειρησιακό Σχέδιο Δήμου Αρταίων 2011-2014*.

- Νάννου Χ, 2013. «Βελτιστοποίηση αναλυτικών τεχνικών για τον προσδιορισμόν φαρμακευτικών ουσιών στα φυσικά νερά» . Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδικεύσης, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Πάνης, Β. (2007). *Προσδιορισμός και Έλεγχος της Μεταφοράς Θρεπτικών Αλάτων από τις Γεωργικές καλλιέργειες στον Αμβρακικό Κόλπο*, Μεταπτυχιακή εργασία στις Θετικές Επιστήμες. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, ΔΠΜΣ «Αγροχημεία και Βιολογικές Καλλιέργειες». Ιωάννινα: Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- Παπαγεωργίου, Στ. (2006). *Μελέτη της Τύχης της ζιζανιοκτόνου ουσίας Πεντιμεθαλίνης (PENDIMETHALIN) σε Εδαφικούς και Υδάτινους Αποδέκτες*, Μεταπτυχιακή διατριβή. Πανεπιστήμιο Πατρών, Πολυτεχνική Σχολή Χημικών Μηχανικών. Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών.
- «Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Ηπείρου», Ειδική Γραμματεία Υδάτων, 2013.

## 6.2. Ξενόγλωσση

- ACSH (American Council on Science and Health), (1989b), «Pesticides: Helpful or Harmful?», ACSH, New York.
- Albanis T.A., Danis T.G. and Hela D.G., 1995. Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers (Amvrakikos Gulf, N.W. Greece). *Sci. Total Environ.*, 171, 85-93.
- Alvarez DA, Huckins JN, Petty JD, Jones-Lepp T, Stuer-Lauridsen F, Getting DT, Goddard JP, Gravell A. 2007. Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). In Greenwood, R., Mills, G., Vrana, B. (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry 48: Passive sampling techniques in Environmental Monitoring*. Elsevier, Amsterdam, pp. 171-197.
- Aue and Palitha P. Wickramanayake, Bonded phases from cyclic organosilicons for gas and liquid chromatography *Journal of Chromatography A*, 1980. 200: p. 3-13.
- Barker, J., 2000. *Mass spectrometry*. 2nd edition. Analytical chemistry by open learning. John Wiley & Sons.
- Bernal J. J. Jimenez, M. Nozal, C. J. del Alonso, Liquid-liquid extraction followed by solid-phase extraction for the determination of lipophilic pesticides in beeswax by gas chromatography-electron-capture detection and matrix-matched calibration. *Journal of Chromatography A*, 2004. 1048(1): p. 89-97.
- Boti V.I., V.A. Sakkas, T.A. Albanis, Measurement uncertainty arising from trueness of the analysis of two endocrine disruptors and their metabolites in environmental samples. Part I: Ultrasonic extraction from diverse sediment matrices, *J. Chromatogr. A* 1146 (2007) 139–147.
- Bouvot and D. Barceló G. Durand, Determination of trace levels of herbicides in estuarine waters by gas and liquid chromatographic techniques. *Journal of Chromatography A*, 1992. 607: p. 319-327.

- Charizopoulos, E. and Papadopoulou- Mourkidou, E. (1999). Occurrence of pesticides in rain of the Axios River Basin, Greece. *Environmental Science & Technology*, 33: 2363-2368.
- Chiron, P. Scribe and D. Barceló, 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*, 1994. 665: p. 295-305.
- Durand N. Barcelo, V. Bounvot and M. Nielen, 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. *Environmental Science and Technology*, 1993. 27: p. 271-277.
- Geen M., B., (1999). «Φυτοφάρμακα: Ευλογία ή κατάρα». Σύλλογος προς Διάδοσιν Ωφέλιμων Βιβλίων.
- Gunatilleka C. F. Poole, R. Sethuraman, Contributions of theory to method development in solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2000. 885: p. 17-39.
- Guo L, Nordmark CE, Spurlock FC, Johnson BR, Li L, Marshall Lee J, Goh KS. 2004. Characterizing Dependence of Pesticide Load in Surface Water on Precipitation and Pesticide Use for the Sacramento River Watershed. *Environ. Sci. Technol.* 38:3842-3852.
- Gustafson, Allan Barnes, Barry Levine, Marilyn A. Huestis, Validated method for the simultaneous determination of [Delta]9-tetrahydrocannabinol (THC), 11-hydroxy-THC and 11-nor-9-carboxy-THC in human plasma using solid phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry with positive chemical ionization. *Journal of Chromatography B*, 2003. 798(1): p. 145-154.
- Hela D., Triantafillos A. Albanis, Pesticide concentrations in Louros River and their fluxes into the marine environment. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1998. 70(1-4): p. 105-120.
- Hennlon, Graphitized carbons for solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2000. 885: p. 73-95.
- Huck, Recent developments in polymer-based sorbents for solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2000. 885: p. 51-72.
- Jensen, Allan Simonsen, Bent Halling-5ψrensen, Determination of 2,6-dichlorobenzamide and its degradation products in water samples using solid-phase extraction followed by liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2009. 1216(27): p. 5199-5206.
- Kicman, A.T., Parkin, M.C., Iles, R.K., 2007. An introduction to mass spectrometry based proteomics – Detection and characterization of gonadotropins and related molecules. *Mollec. Cell. Endocrinol.* 260-262, 212-227.
- Kitson, F.G., Larsen, B.S., McEwen, C.N., 1996. Gas chromatography and mass spectrometry. A practical guide. Academic press.
- Kolluru R., Bartell S., Pitlabo R., Stricoff S., (1996). «Risk Assessment and Management Handbook», McGaw-Hill.

- Kosma C.I., Dimitra A. Lambropoulou, Triantafyllos A. Albanis, Occurrence and removal of PPCPs in municipal and hospital wastewaters in Greece, *Journal of Hazardous Materials* 179 (2010) 804–817.
- Kot A, Zabiegala B, Namieśnik J. 2000. Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 19:446-459.
- Krein, J. Y. Pailler, L. Pfister, L. Hoffmann, C. Guignard, Solid phase extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis of sulfonamides, tetracyclines, analgesics and hormones in surface water and wastewater in Luxembourg. *Science of The Total Environment*, 2009. 407(16): p. 4736-4743.
- Kreuger J. 1998. Pesticides in stream water within an agricultural catchment in southern Sweden, 1990-1996. *Sci. Total Environ.* 216:227-251.
- Lacassie, Jean-Michel Gaulier, Marie-Françoise Dreyfuss, Girard Lachbtre, Sensitive and specific multiresidue methods for the determination of pesticides of various classes in clinical and forensic toxicology. *Forensic Science International*, 2001. 121(1-2): p. 116-125.
- Lambropoulou and Triantafyllos A. Albanis, Headspace Solid Phase Microextraction Applied to the Analysis of Organophosphorus Insecticides in Strawberry and Cherry Juices. *J. Agric. Food Chem.*, 2002. 50: p. 3359-3365.
- Liess M, Schulz R, Liess M.H.-D, Rother B, Kreuzig R. 1999. Determination of insecticide contamination in agricultural headwater streams. *Water Res.* 33(1):239-247.
- Ligocki James F. Pankow, Michael E. Rosen, Lorne M. Isabelle, Kenneth M. Hart Adsorption/Thermal Desorption with Small Cartridges for the Determination of Trace Aqueous Semivolatile Organic Compounds. *Anal. Chem.*, 1988. 60: p. 40-47.
- Liska, Fifty years of solid-phase extraction in water analysis--historical development and overview. *Journal of Chromatography A*, 2000. 885: p. 3-16.
- Lobpreis T, Lopuchin E, Vrana B, Dercova K, Mills G, Greenwood R. 2010. Monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Portsmouth Harbour, United Kingdom, using the Chemcatcher® passive sampling devices. *Acta Chim. Slovaca* 3(1):81-94.
- Martinez, C. Sanchez-Brunete, JL. Tadeo Determination of corn herbicides by GC-MS and GC-NPD in environmental samples. *J. Agric. Food Chem.*, 1994. 42: p. 2210-2214.
- Martínez, F. Borrull, M. Calull, Solid-phase extraction coupling to capillary electrophoresis with emphasis on environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 2000. 902: p. 65-89.
- Martinez-Bueno MJ, Hernando MD, Aguera A, Fernandez-Alba AR. 2009. Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta* 77:1518-1527.
- Moraes, Patricia Schossler, Elina B. Caramyo, Celso C. Moro, Tania M. H. Costa, Edilson V. Benvenuto, Silica-titania sol-gel hybrid materials: synthesis, characterization and potential application in solid phase extraction. *Talanta*, 2003. 59(5): p. 1039-1044.

- Pocurull, F. Borrull, R. M. Marce Trace determination of antifouling compounds by on-line solid-phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2000. 885: p. 361
- Readman J.W., Albanis T.A., Barcelo D., Galassi S., Tronczynski J. and Gabrielides G.P., 1993. Herbicide contamination of Mediterranean estuarine waters: results from a MEDPOL pilot survey. *Marine Pollution*, 26, 613-619.
- Rodrigues, Vitor Vale Cardoso, Elisabete Ferreira, Maria Joly Benoliel, Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2007. 1150(1-2): p. 267-278.
- Saini, David Herbert, Katherine N. Biggs, Andrew Dadson, Michael A. Vail, Matthew R. Linford, C18, C8, and perfluoro reversed phases on diamond for solid-phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 2009. 1216(16): p. 3587-3593.
- Saner, Richard W. Sager, Timothy J. Killeen, Trace enrichment with hand-packed CO:PELL ODS guard columns and Sep-Pak C18 cartridges. *Anal. Chem.*, 1979. 51(13): p. 2180-2188.
- Stuer-Lauridsen F. 2005. Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment. *Environ. Pollut.* 136:503-524.
- Van Wiele F. Van Hoof, A. Bruchet, I. Schmitz, I. Bobeldij, F. Sacher, F. Ventura, I. Marti, M. H. Morecos Do Monte, Multiresidue determination of pesticides in drinking and related waters by gas chromatography/mass spectrometry after solid-phase extraction: interlaboratory study,. *Journal of AOAC International*, 2001. 84: p. 1420-1429.
- Vrana B, Mills GA, Allan IJ, Dominiak E, Svensson K, Knutsson J, Morrison G, Greenwood R. 2005. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *Trends Anal. Chem.* 24:845-868.
- Willard, H.H., Merritt, L.L.Jr, Dean, J.A., Settle, F.A.Jr, 1988. *Instrumental methods of analysis*. 7th edition. Wadsworth Publishing Company. Belmont. California.
- Zhang D. T. Rossi, Automating solid-phase extraction: current aspects and future prospects. *Journal of Chromatography A*, 2000. 885: p. 97-113.
- Zhou, J. Xiao, Sensitive determination of thiamethoxam, imidacloprid and acetamiprid in environmental water samples with solid-phase extraction packed with multiwalled carbon nanotubes prior to high-performance liquid chromatography. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006. 385(8): p. 1520-1525.

### 6.3. Διαδικτυακοί ιστότοποι

- <http://ace.orst.edu/info/extoxnet>  
(Βάση δεδομένων EXTTOXNET, Extension Toxicology Network, Cornell University, Oregon State University, University of California, Institute for Environmental Toxicology, Michigan State University).

- <http://www.airphotos.gr/artanomos.htm>
- [www.cco-net.gr](http://www.cco-net.gr)
- [www.geocities.com](http://www.geocities.com)
- <http://geodata.gov.gr/>
- [http://www.giannac.gr/sygxrona\\_themata/perivallon](http://www.giannac.gr/sygxrona_themata/perivallon)
- [http://www.ipiros.gr/portal2/index.php?option=com\\_content&view=article&id=565:2008-05-22-20-58-26&catid=48:-&Itemid=94](http://www.ipiros.gr/portal2/index.php?option=com_content&view=article&id=565:2008-05-22-20-58-26&catid=48:-&Itemid=94)
- <http://kireas.org/smf/index.php?topic=683.0>
- [http://kpe-edess.pel.sch.gr/images/eggrafa/eisigiseis\\_nero67/ncro\\_kpefilippiadas.pdf](http://kpe-edess.pel.sch.gr/images/eggrafa/eisigiseis_nero67/ncro_kpefilippiadas.pdf)
- [http://louros-plus.blogspot.gr/p/blog-page\\_24.html](http://louros-plus.blogspot.gr/p/blog-page_24.html)
- <http://ohioline.osu.edu>
- [www.panoramio.com](http://www.panoramio.com)
- [www.pe.sch.gr/ergasies](http://www.pe.sch.gr/ergasies)
- [http://www.preveza.gr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=529&Itemid=337](http://www.preveza.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=529&Itemid=337)
- <http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4538.pdf>
- [www.wildliffenews.co.uk](http://www.wildliffenews.co.uk)



## 7. Παράρτημα

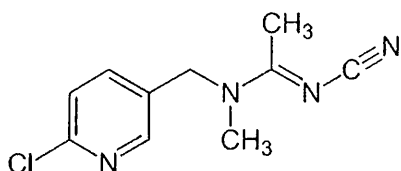
### ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΔΙΟΤΗΤΩΝ, ΤΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ, ΤΗΣ ΒΙΟΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΗΣ ΔΡΑΣΗΣ ΤΩΝ ΕΠΙΛΕΧΘΕΝΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ

Περιγράφονται στη συνέχεια, οι φυσικοχημικές ιδιότητες, η βιολογική συμπεριφορά και η τοξική δράση των ενώσεων εκείνων, που σύμφωνα με τους ερευνητές, είναι πιθανό να ανιχνευτούν και εγκυμονούν περιβαλλοντικούς κινδύνους. Προκειμένου να κατανοηθεί η κατηγορία τοξικότητας παρατίθεται ο Πίνακας 1.

**ΠΙΝΑΚΑΣ 1. ΤΟΞΙΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ**

Κατηγορία	Θηλαστικά mg/kg βάρους	Πτηνά mg/kg βάρους	Πτηνά ppm στο σιτηρέσιο	Υδροβία ppm στο νερό
Πάρα πολύ τοξικό	<10	<10	<50	<0.1
Πολύ τοξικό	10-50	10-50	50-500	0.1-1
Μέτρια τοξικό	51-500	51-500	501-1000	>1-10
Ελαφρά τοξικό	501-2000	501-2000	1000-5000	>10-100
Πρακτικά μη τοξικό	>2000	>2000	>5000	>100

### 1) Acetamiprid



**Συντακτικός τύπος:**

**Χημική ονομασία:** (E)-N1-[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-N2-cyano-N1-methylacetamidine

**Μοριακό βάρος:** 222,67 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Acetamiprid WP, Gazelle, Insyst, Beticol.

**Χημική κατηγορία:** Νεονικοτινοειδή.

**Εμφάνιση:** Άχρωμοι κρύσταλλοι.

**Σημείο τήξεως:** 98,9° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 2950 mg/L (στους 20° C- υψηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone: 200000 mg/L, Chloroform: 200000 mg/L, Dichloromethane: 200000 mg/L, Hexane: 6,54 mg/L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 6.31 X 10<sup>00</sup>

**logP:** 0,8

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** 34 ημέρες (σταθερό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 3 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση:** Neutral solution: 247nm = 19700 L/mol\*cm.  
217nm = 12100 L/mol\*cm

**Vapour pressure at 25<sup>o</sup> C (mPa):** 1.73 X 10<sup>-04</sup> (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** LC-ESI-MS

**Χρήση:** Εντομοκτόνο

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** -

**Δυναμικό Βιοσυσώρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 213 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν δημιουργεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν προκαλεί. Δεν αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία, καθώς δεν έχει ερευνηθεί ευρέως. Ερεθίζει τα μάτια και το δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι από 2,6 -20,9 ημέρες
  - Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στο pH.
- **Νερό:**
  - Η φωτόλυση του στο νερό είναι σταθερή στις 34 ημέρες.
  - Είναι πολύ επίμονη και σταθερή η υδρόλυση του στο νερό. Η αποικοδόμησή του αυξάνει σε υψηλότερα pH (>7).
  - Υδατική φάση DT50: 4,7 ημέρες (σχετικά γρήγορα).

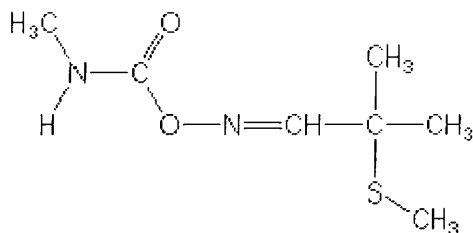
**Οικολογική συμπεριφορά**

- Πολύ τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Anas platyrhynchos* μετρήθηκαν στα 98 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το γένος *Salmonidae* είναι >100 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στους γαιοσκώληκες, με 9 mg/kg LC50 (14ημέρες) στο είδος *Eisenia foetida*.
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες.

**Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Κεράσια: 0,2 mg/ kg
- Βερίκοκα: 0,1 mg/ kg
- Δημητριακά: 0,01 mg/ kg

## 2) Aldicarb



**Συντακτικός τύπος:**

**Χημική ονομασία:** (E)-2-methyl-2-(methylthio)propionaldehyde O-methylcarbamoyloxime

**Μοριακό βάρος:** 190,26 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Temik, δεν βρίσκεται πλέον σε κυκλοφορία.

**Χημική κατηγορία:** Καρβαμιδικό.

**Εμφάνιση:** Λευκοί κρύσταλλοι.

**Σημείο τήξεως:** 99° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 4930 mg/L (στους 20° C- υψηλή)

**Δυσλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Dichloromethane: 470000 mg/L, Toluene: 110000 mg/L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $1.41 \times 10^{01}$

**logP:** 1,15

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** 189 ημέρες (σταθερό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 10 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αναερόβια:** -

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** -

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 3,87 (πιτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Εντομοκτόνο, Ακαρεοκτόνο, Νηματοδοκτόνο

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** 42 ημέρες (χαμηλής δυναμικότητας)

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** -

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Πολύ τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 0,93 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν δημιουργεί καρκινογένεσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν δημιουργεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Προκαλεί..
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Είναι πολύ τοξικό. Δεν ερεθίζει τα μάτια ή το δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- Έδαφος:

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι από 1-60 ημέρες.
- Είναι μη ανθεκτικό.
- **Νερό:**
  - Η φωτόλυση του στο νερό είναι γρήγορη.
  - Είναι πολύ σταθερή η υδρόλυση του στο νερό.
  - Υδατική φάση DT50: 6 ημέρες (γρήγορο).
  - Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στο pH.

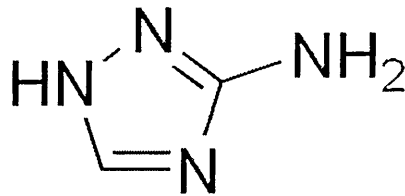
### Οικολογική συμπεριφορά

- Πολύ τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Anas platyrhynchos* μετρήθηκαν στα 3.4 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το γένος *Oncorhynchus mykiss* είναι 0,56 mg/L.
- Πολύ τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >0,28 ug/ μέλισσα.

### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Απαγορεύεται η πώληση, διακίνηση και χρήση του.

## 3) Amitrole



Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** 1H-1,2,4-triazol-3-amine

**Μοριακό βάρος:** 84,08 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Weedazol TL, Herbizole, Diurol, Amerol.

**Χημική κατηγορία:** Τριαζόλες.

**Εμφάνιση:** Λευκοί κρύσταλλοι.

**Σημείο τήξεως:** 158° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 264000 mg/L (στους 20° C- υψηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Isopropanol: 27000 mg/L, Dichloromethane: 100 mg/L, Toluene: 20 mg/L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $1.07 \times 10^{-01}$

**logP:** -0,97

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** Σταθερό

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 18 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αναερόβια:** -

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** 198nm = 4947

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0,033 (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο

### **Τοξικότητα**

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** 7 ημέρες (χαμηλής δυναμικότητας)

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Ελαφρά τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες >5000 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δημιουργεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Πιθανότητα πρόκλησης μεταλλάξεων, χωρίς να έχει επιβεβαιωθεί.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν προκαλεί. Δεν αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία, καθώς δεν έχει ερευνηθεί ευρέως. Δεν ερεθίζει τα μάτια ή το δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

• **Έδαφος:**

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι από 5-50 ημέρες. Δύο έρευνες στο Ηνωμένο Βασίλειο υποστηρίζουν ότι ο μέσος όρος ημίσειας ζωής είναι 15 και 21 ημέρες.
- Είναι μη ανθεκτικό.

• **Νερό:**

- Η φωτόλυση του στο νερό είναι σταθερή.
- Είναι πολύ επίμονη και σταθερή η υδρόλυση του στο νερό.
- Υδατική φάση DT50: 71 ημέρες (σταθερό).
- Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στο pH.

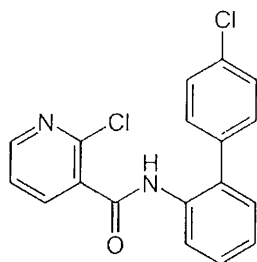
**Οικολογική συμπεριφορά**

- Ελάχιστα τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* μετρήθηκαν >2150 mg/ kg.
- Παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το γένος *Salmonidae* είναι >1000 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα αρθρόποδα, προκαλώντας θνησιμότητα στο ενήλικο άτομο του είδους *phidius colemani* με χορηγούμενη δόση 4,72 kg/ha.
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >100 ug/ μέλισσα.

**Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Λαχανικά, φρούτα και σπόροι δημητριακών: 0,01 mg/ kg

## **4) Boscalid**



**Συντακτικός τύπος:**

**Χημική ονομασία:** 2-chloro-*N*-(4'-chlorobiphenyl-2-yl)nicotinamide

**Μοριακό βάρος:** 343,21 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Filan, Signum, Splice, Tracker, Venture, Emerald, Bosco WG.

**Χημική κατηγορία:** Καρβοξαμίδια.

**Εμφάνιση:** Λευκή κρυσταλλική σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 143,3° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 4,6 mg/L (χαμηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** 1- Octanol: 10000 mg/L, Acetone: 180000 mg/L, Toluene: 22500 mg/L, Methanol: 45000 mg/ L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 9.12 X 10<sup>02</sup>

**logP:** 2,96

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** Σταθερό (πολύ ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 200 ημέρες (ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αναερόβια:** -

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** 207nm = 31534, 228nm= 19834, 290nm = 1529, 300nm = 531.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0,00072 (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Μυκητοκτόνο

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** CT50: 1.0 ημέρες

**Δυναμικό Βιοσυσσώρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Ελαφρά τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες >5000 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Πιθανότητα πρόκλησης καρκινογένεσης, χωρίς να έχει επιβεβαιωθεί.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν προκαλεί. Δεν αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Τοξικό ια το ήπαρ και το θυρεοειδή. Ίσως ερεθίζει τα μάτια, ενώ δεν δημιουργεί πρόβλημα στο δέρμα.

### Περιβαλλοντική συμπεριφορά :

#### • Έδαφος:

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι από 118-462 ημέρες. Ευρωπαϊκά εργαστήρια δίνουν τιμές 108-284 ημέρες.
- Είναι ανθεκτικό.

#### • Νερό:

- Η φωτόλυσή του στο νερό είναι σταθερή σε 30 μέρες με pH 7.
- Είναι πολύ επίμονη και σταθερή η υδρόλυση του στο νερό σε τιμές pH 4-9.
- Υδατική φάση D'150: -
- Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στο pH.

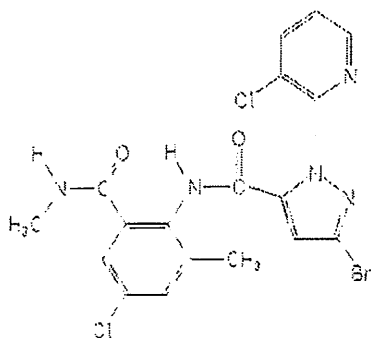
### Οικολογική συμπεριφορά

- Μέτρια τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* μετρήθηκαν >2000 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 2,7 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα θηλαστικά, όταν λαμβάνεται μέσω διατροφής για σύντομα χρονικό διάστημα. Συγκεκριμένα, η τιμή αυτή για τους αρουραίους είναι 5 mg/ kg (πάρα πολύ τοξικό).
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >100 ug/ μέλισσα.

### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Κεράσια: 4 mg/ kg
- Πατάτες: 2 mg/ kg
- Σιτάρι: 0,5 mg/ kg

## 5) Chlorantraniliprole



### Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** 3-bromo-4'-chloro-1-(3-chloro-2-pyridyl)-2'-methyl-6'-(methylcarbamoyl)pyrazole-5-carboxanilide

**Μοριακό βάρος:** 483,15 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Acelepryn, Coragen, DuPont E2Y45 SC, Altacot, Ferra, Prevathon.

**Χημική κατηγορία:** ανθρανιλικό διαμίδιο (νέα ομάδα).

**Εμφάνιση:** Λευκή σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 209° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό  
**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο  
**Διαλυτότητα στο νερό:** 0,88 mg/L (χαμηλή)  
**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Ethyl acetate: 1144 mg/ L, Acetone: 3446 mg/ L, Methanol: 1714 mg/ L, o- Xylene: 162 mg/ L.  
**Συντελεστής Κατανόησης Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**  
**P:**  $7.24 \times 10^{02}$   
**logP:** 2,86  
**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** Σταθερό- πολύ ανθεκτικό  
**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 597 ημέρες (πολύ ανθεκτικό)  
**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** Basic solution: absorption max at ~320nm, 290nm = 6082, Neutral solution: no absorption max >200nm, 290nm = 4185, Acidic solution: no absorption max >200nm, 290nm = 3941.  
**Vapour pressure at 25° C (mPa):**  $6.3 \times 10^{-09}$  (μη πτητική)  
**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία  
**Χρήση:** Εντομοκτόνο

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: 15 (χαμηλής δυναμικότητας)

**Δυναμικό Βιοσυσώρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Ελάχιστα τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες > 5000 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογένεσεις, με βάση τα μέχρι τώρα στοιχεία.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Πιθανόν να είναι τοξικό στο σκύωτι. Ίσως ερεθίζει τα μάτια, αλλά δεν προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

• **Έδαφος:**

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 270-1163 ημέρες. Δημοσιευμένα στοιχεία των κατασκευαστών υποστηρίζουν 3-12 μήνες.
- Είναι αρκετά ανθεκτικό.

• **Νερό:**

- Ταχεία φωτόλυση DT50 σε 0,31 ημέρες.
- Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από το pH, καθώς παρουσιάζει μία σταθερότητα σε ελαφρά όξινο pH 4, ενώ γίνεται ασταθής σε βασικό pH 9, στους 25° C.
- Υδατική φάση DT50: 23,5 ημέρες (αργή)

**Οικολογική συμπεριφορά**

- Ελάχιστα τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται >2250 mg/ kg.

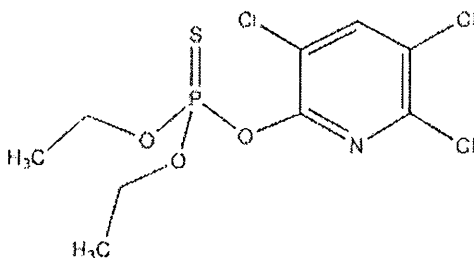


- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Cyprinodon variegatus* είναι >12 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή οξεία τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα, καθώς και προβλήματα χρόνιας τοξικότητας οργανισμούς υδροβιότοπων.
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >4 ug/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Πορτοκάλια: 0,7 mg/ kg
- Μήλα: 0,5 mg/ kg
- Κριθάρι: 0,02 mg/ kg

## 6) Chlorpyrifos



Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** 0,0-diethyl-0-(3,5,6-trichlor-2-pyridyl)phosphorothioate

**Μοριακό βάρος:** 350.5836

**Εμπορική ονομασία:** Dursban®, Lorsban®

**Κατηγορία:** Εντομοκτόνο

**Χημική κατηγορία:** Οργανοφωσφορικό

**Εμφάνιση:** Αχρωμοί κρύσταλλοι ή λευκή σκόνη με δυσάρεστη οσμή.

**Σημείο τήξεως:** 41,5 °C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 1,39 mg/L (M.O)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Methanol: 290000 mg/L,

Ethyl acetate: 4000000 mg/L, Toluene: 4000000 mg/L, Hexane: 774000 mg/L .

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 5.01 X 10<sup>04</sup>

**logP:** 4,7

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης:** 58,1 ημέρες (M.O)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 113,3 ημέρες(M.O)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αναερόβια:** 135,5 ημέρες(M.O)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση:** σημαντική απορρόφηση στα 202.7nm, 230nm και 283.4nm

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 1,43 (πηκτηκή)

**Ανάλυση σε:** Αέρια Χρωματογραφία

**Χρήση:** Χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση εντόμων.

**Τρόπος δράσης:** Παρεμποδίζει το ένζυμο ακετυλχολινεστεράση απαραίτητο για τη λειτουργία του νευρικού συστήματος.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** 2,5 ημέρες

#### **Οξεία Τοξικότητα :**

- Ο Μ.Ο. της οξείας από του στόματος τοξικότητας (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) σε αρουραίους A5 είναι 64 mg/kg (Μέτρια Τοξικό).
- Ο Μ.Ο. της οξείας από του δέρματος τοξικότητας (Acute Dermal Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) σε αρουραίους είναι >1250 mg/kg σωματικού βάρους (Ελαφρώς τοξικό, έως μη τοξικό).

#### **Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Σε εργαστηριακά τεστ σε ποντίκια και κουνέλια δεν έδειξε καρκινογενετική δράση.
- **Μεταλλάξεις:** Σε τρία σχετικά τεστ δεν έδειξε γενετικές επιδράσεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν έχει επαρκώς διευκρινιστεί. Ωστόσο, είναι παρεμποδιστής της acetyl cholinesterase. Εν τούτοις η EPA εκτιμά ότι απαιτούνται και άλλα στοιχεία για εξαγωγή ασφαλούς αποτελέσματος.
- **Γενικά σχόλια για την ανθρώπινη υγεία:** Πολύ τοξική η κατάποσή του, Κάποιες επιστημονικές έρευνες συνδέουν τους μεταβολίτες του chlorpyrifos με μαθησιακές δυσκολίες σε παιδιά.

#### **Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

Η EPA συμπεραίνει ότι η περιβαλλοντική συμπεριφορά του chlorpyrifos, λόγω έλλειψης αρκετών στοιχείων δεν μπορεί εκτιμηθεί με απόλυτη ασφάλεια, εν τούτοις με βάση τα χαρακτηριστικά του προκύπτει:

- **Έδαφος:**
  - Το Chlorpyrifos προσροφάται ισχυρά στα περισσότερα εδάφη και συνεπώς παραμένει σχετικά αμετακίνητο.
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος κυμαίνεται από 11 έως 141 ημέρες ανάλογα το έδαφος και το pH του.
  - Διασπάται από τους μικροοργανισμούς του εδάφους
  - Δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία για τη φωτοδιάσπαση του.
  - Δεν έχει ευαισθησία στο pH.
- **Νερό:**
  - Δεν διαλύεται εύκολα στο νερό
  - Σύμφωνα με τα υπάρχοντα στοιχεία συμπεραίνεται ότι το Chlorpyrifos, δύσκολα μπορεί να περάσει στα υπόγεια νερά
  - Απ' ευθείας ψεκασμός σε χαμηλές συγκεντρώσεις στην επιφάνεια του νερού μπορεί να οδηγήσει σε θάνατο των ψαριών
  - Υδατικό ίζημα DT50: 36,5 ημέρες
- **Αέρας:**
  - Δεν εξατμίζεται εύκολα

#### **Οικολογική συμπεριφορά**

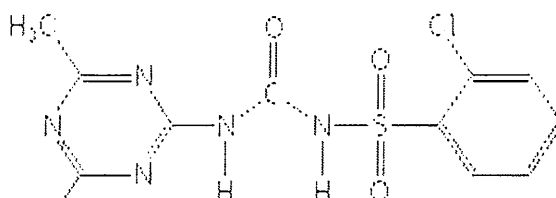
- Το Chlorpyrifos παρουσιάζει μέτρια οξεία τοξικότητα 72ωρών EC50 στις άλγες.
- Είναι τοξικό στις άλγες των υδάτων σε συγκεντρώσεις 1.2 ppb

- Είναι πολύ τοξικό στα ψάρια και σε ασπόνδυλους υδάτινους οργανισμούς.
- Το Chlorpyrifos είναι μέτρια έως υψηλά τοξικό στα πουλιά. Σε δόση 125 ppm στην τροφή ορτυκιών δεν είχε επιπτώσεις. Στην ίδια δοσολογία σε είδος πάπιας (mallard duck) γεννήθηκαν λιγότερα αυγά
- Είναι επιβλαβές σε αρθρόποδα, όπως το *Galendromus occidentalis*
- Πολύ τοξικό για τις μέλισσες.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Μανταρίνια: 2 mg/ kg
- Κεράσια: 0,3 mg/ kg
- Καρότα: 0,1 mg/ kg

### 7) Chlorsulfuron



Συντακτικός τύπος:  $\text{CH}_3\text{—O—}$

**Χημική ονομασία:** 1-(2-chlorophenylsulfonyl)-3-(4-methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)urea

**Μοριακό βάρος:** 357,77 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Master, Trisufuron, Lasher, Pilargreen

**Χημική κατηγορία:** Σουλφονουλουρίες.

**Εμφάνιση:** Λευκή κρυσταλλική στερεά ουσία.

**Σημείο τήξεως:** 173° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 12500 mg/L (υψηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Dichloromethane: 140000 mg/ L, Acetone: 37000 mg/ L, Methanol: 15000 mg/ L, Toluene: 2800 mg/ L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $1.02 \times 10^{-01}$

**logP:** -0,99

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** Σταθερό- πολύ ανθεκτικό

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 160 ημέρες (ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** Neutral solution: 236nm = 26399, 204nm = 31320, 236nm = 26284, Acidic solution pH2: 202nm = 42552, 205nm = 32941, 222nm = 23968, Basic solution pH10: 203nm = 33752, 236nm = 26399.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):**  $3.07 \times 10^{-06}$  (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο

#### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: 20 (χαμηλής δυναμικότητας)

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Ελάχιστα τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες > 5000 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Ίσως προκαλεί καρκινογενέσεις, με βάση τα μέχρι τώρα στοιχεία δεν έχει αποδειχθεί πλήρως.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία. Χρειάζεται περισσότερη διερεύνηση. Ερεθίζει τα μάτια, αλλά δεν προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 10-185 ημέρες.
  - Είναι αρκετά ανθεκτικό.
  - Η μείωση του pH αυξάνει την απορρόφηση, καθώς και η αυξημένη περιεκτικότητα σε οργανική ύλη.
- **Νερό:**
  - Αργή υδατική φωτόλυση DT50 σε 18,8 ημέρες σε συνθήκες φωτός. Εξαιρώντας την αποδόμηση λόγω υδρόλυσης, αγγίζει τις 100 ημέρες.
  - Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από το pH, καθώς παρουσιάζει μία σταθερότητα σε ουδέτερο και βασικό pH 7-9, ενώ σε ελαφρά όξινο pH 5 ο χρόνος DT50 ανέρχεται σε 2,23 ημέρες, στους 25° C.
  - Υδατική φάση DT50: 21 ημέρες (αργή)

**Οικολογική συμπεριφορά**

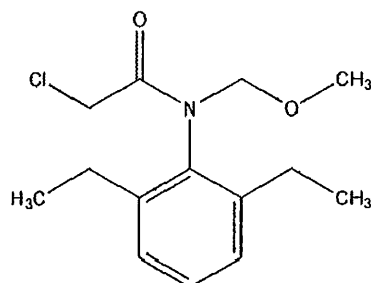
- Ελάχιστα (σχεδόν μη) τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Anas platyrhynchos* παρουσιάζονται >5000 mg/ kg.
- Παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι >122 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή οξεία τοξικότητα στα υδρόβια φυτά, με EC50 στις 7 ημέρες: 0,00035mg/l.
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >100 ug/ μέλισσα.

**Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Λεμόνια, πεπόνια, ζαχαρότευτλα: 0,05 mg/ kg

## 8) Dimethoate

**Συντακτικός τύπος:**



**Χημική ονομασία:** O,O-dimethyl S-methylcarbamoylmethyl phosphorodithioate

**Μοριακό βάρος:** 229,26 gr/ mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό σαν Cekuthoate, Chimigor 40, Cygon 400, Daphene, De-Fend, Demos NF, Devigon, Dicap, Dimate 267, Dimet, Dimethoat Tech 95%, Dimethopgen, Ferkethion, Fostion MM, Perfekthion, Rogodan, Rogodial, Rogor, Roxion, Sevigor, Trimetion.

**Κατηγορία:** Εντομοκτόνο, Ακαρεοκτόνο

**Χημική κατηγορία:** Οργανοφωσφορικό

**Εμφάνιση:** Κρυσταλλικό στερεό σε γκριζόλευκο χρώμα σε θερμοκρασία δωματίου.

**Σημείο τήξεως:** 50,5° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 39800 mg/L (υψηλή)

**Δυσλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Methanol: 1590000 mg/L,

Xylene: 213000 mg/L, Toluene: 1030000 mg/L, n-Hexane: 295 mg/L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $5.06 \times 10^{00}$

**logP:** 0,704

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης:** 68 ημέρες (Μ.Ο)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 2,6 ημέρες(Μ.Ο)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αναερόβια:** 22 ημέρες(Μ.Ο)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση:** Δεν παρατηρούνται μέγιστα πάνω από τα 200 nm.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0,247 (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Αέρια Χρωματογραφία

**Χρήση:** Χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση εντόμων.

**Τρόπος δράσης:** Όπως των άλλων οργανοφωσφορικών

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** χαμηλού δυναμικού

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) ισχύουν ποσότητες 245 mg/kg σε αρουραίους (μέτρια τοξικό).
- Ο Μ.Ο. της οξείας από του δέρματος τοξικότητας (Acute Dermal Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) σε αρουραίους είναι >2000 mg/kg σωματικού βάρους (Πρακτικά μη τοξικό).

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Πιθανότητα καρκινογένεσης, χωρίς επιβεβαιωμένα στοιχεία.
- **Μεταλλάξεις:** Κάτω από κανονικές συνθήκες δεν προκαλεί μεταλλάξεις σε ανθρώπους.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Ισχυρά τοξικό. Ερεθίζει τα μάτια, αλλά όχι το δέρμα.

### Περιβαλλοντική συμπεριφορά :

- Έδαφος:
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος κυμαίνεται από 2,6 έως 10,2 ημέρες ανάλογα το έδαφος. Μελέτες πεδίου δίνουν εύρος 4,6- 9,8 ημέρες, που θεωρείται αντιπροσωπευτικό.
  - Διασπάται από τους μικροοργανισμούς του εδάφους.
  - Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στο pH.
- Νερό:
  - Υπάρχει κίνδυνος μετακίνησης του σε υπόγεια νερά, αφού δεν δεσμεύεται ισχυρά με τα κολλοειδή του εδάφους και έχει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό. Θετικό σημείο η γρήγορη βιοδιάσπασή του.
  - Η αποδόμηση του σε ποτάμια είναι μικρότερη της μιας βδομάδας, αλλά οφείλεται μάλλον σε μικροοργανισμούς παρά σε υδρόλυση.
  - Δημιουργεί γρήγορα ίζημα στο νερό σε 15,2 ημέρες.

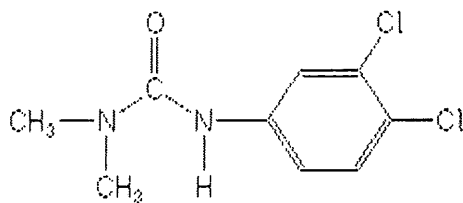
### Οικολογική συμπεριφορά

- Μέτρια και υψηλά τοξικά για τα πουλιά ανάλογα το είδος. Οι τιμές της LD50 για το είδος *Colinus virginianus* είναι 10,5 mg/kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια. Οι τιμές της LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 30,2 mg/L
- Είναι επιβλαβές σε αρθρόποδα, όπως το ενήλικο θηλυκό του είδους *Aphidius rhopalosiphi* που εμφάνισε θνησιμότητα σε δόση 0,75 kg/ ha και το ενήλικο άτομο του είδους *Typhlodromus pygi*, που εμφάνισε θνησιμότητα σε δόση 13,4 g/ha.
- Πολύ τοξικό για τις μέλισσες.

### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Μαρούλια: 0,5 mg/ kg
- Κεράσια: 1 mg/ kg
- Σπόροι ρυζιού και σιταριού: 0,3 mg/ kg

## 9) Diuron



Συντακτικός τύπος:

Χημική ονομασία: 3-(3,4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea

Μοριακό βάρος: 233.09 g/mol

Εμπορική ονομασία: Είναι γνωστό κυρίως σαν Divide, Diurex, Freeway, Karmex.

Χημική κατηγορία: Φαινυλουρία.

Εμφάνιση: Λευκή σκόνη.

Σημείο τήξεως: 157 ° C.

Σημείο βρασμού: Διασπάται πριν το βρασμό.

Σημείο ανάφλεξης: Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

Διαλυτότητα στο νερό: 35,6 mg/L (χαμηλή)

Δυσλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C: Acetone: 53600 mg/L, Xylene: 1330 mg/L, Ethyl acetate: 21200 mg/L, 1,2-Dichloroethane: 14400 mg/L .

Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:

P:  $7.41 \times 10^{02}$

logP: 2,87

Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50: σταθερή (πολύ ανθεκτικό)

Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια: 75,5ημέρες (αρκετά ανθεκτικό)

Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm): Maxima at 250.2nm, tail at 290nm.

Vapour pressure at 25° C (mPa):  $1.15 \times 10^{-03}$  (μη πτητική)

Ανάλυση σε: Υγρή Χρωματογραφία

Χρήση: Ζιζανιοκτόνο.

### Τοξικότητα

Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF: 9,45 (χαμηλού δυναμικού)

Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης: χαμηλό

Οξεία Τοξικότητα :

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες στα 437 mg/kg σε αρουραίους.

Χρόνια Τοξικότητα :

- **Καρκινογένεση:** Ίσως προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν προκαλεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Πιθανόν να είναι τοξικό για τη σπλήνα και το συκώτι. Προκαλεί ερεθισμό στα μάτια και στο δέρμα.

Περιβαλλοντική συμπεριφορά :

• Έδαφος:

- Ο ήμισος χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 75,5 ημέρες. Εργαστηριακές έρευνες στην Ευρώπη εκτιμούν το DT50 να είναι 143 ημέρες, σε θερμοκρασία 10° C και 20-119 ημέρες, στους 20° C.
- Θεωρείται αρκετά ανθεκτικό.

• Νερό:

- Σταθερή υδατική φωτόλυση σε pH 7, με DT50 στις 43 ημέρες.
- Η υδρόλυσή του δεν επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις του pH 4-9 και είναι σταθερή. Γενικά θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
- Υδατική φάση DT50: 8,8 ημέρες (αρκετά γρήγορη)

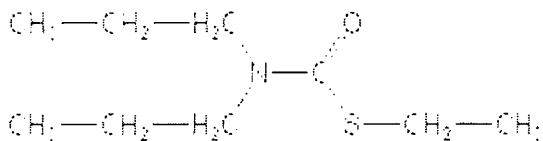
Οικολογική συμπεριφορά

- Μέτρια τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται στα 1104 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Cyprinodon variegatus* είναι 6,7 mg/ L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα υδρόβια φυτά, στα υδρόβια ασπόνδυλα και στους γαιοσκώληκες.
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >100 ug/ μέλισσα.

### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Γσπεριδοειδή, κίουι, μπανάνες, αβοκάντο: 0,1 mg/ kg
- Επιτραπέζιες ελιές, καρότα: 0,2 mg/ kg

## 10) EPTC



**Χημική ονομασία:** S-ethyl dipropyl(thiocarbamate)

**Μοριακό βάρος:** 189.3 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Eradicane.

**Χημική κατηγορία:** Θειοκαρβαμικά.

**Εμφάνιση:** Κιτρινωπό υγρό.

**Σημείο τήξεως:** -

**Σημείο βρασμού:** 127° C.

**Σημείο ανάφλεξης:** 110° C.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 370 mg/L (μέτρια)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Αναμειγνύεται με: Acetone, Xylene, Ethanol, Benzene .

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 1.58 X 10<sup>03</sup>

**logP:** 3,2

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** 300 ημέρες (πολύ ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 6 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** -

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 4500 (πητική)

**Ανάλυση σε:** Αέρια Χρωματογραφία

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF:** 60 (χαμηλού δυναμικού)

**Δυναμικό Βιοσυσσώρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες στα 916 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογένεσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Προκαλεί προβλήματα. Αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Προκαλεί ερεθισμό στα μάτια και στο δέρμα.



### Περιβαλλοντική συμπεριφορά :

#### • Έδαφος:

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 6 ημέρες. Έρρευες στον αγρό εκτιμούν το DT50 να είναι 6- 30 ημέρες.
- Θεωρείται μη ανθεκτικό.

#### • Νερό:

- Η υδρόλυσή του (DT50) διαρκεί γύρω στις 300 ημέρες. Γενικά θεωρείται ανθεκτικό.

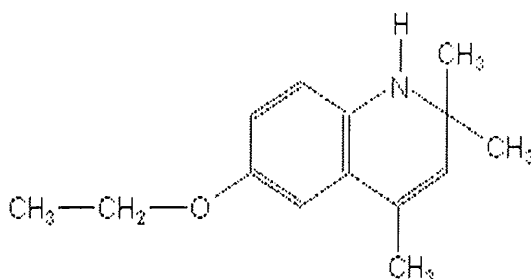
### Οικολογική συμπεριφορά

- Μέτρια τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Anas platyrhynchos* παρουσιάζονται στα 1000 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Lepomis macrochirus* είναι 14 mg/ L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα υδρόβια φυτά, στα υδρόβια ασπόνδυλα, στις άλγες και στους γαιοσκώληκες.
- Πολύ τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 0,011 ug/ μέλισσα.

### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Σύκα, πατάτες: 0,01 mg/ kg
- Ξηροί καρποί, κρεμμύδια: 0,02 mg/ kg

## 11) Ethoxyquin



### Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** 1,2-dihydro-2,2,4-trimethylquinolin-6-yl ethyl ether

**Μοριακό βάρος:** 217.34 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Xedaquine.

**Χημική κατηγορία:** Quinoline.

**Εμφάνιση:** Κίτρινο-καφέ κολλώδες υγρό.

**Σημείο τήξεως:** < -20 ° C.

**Σημείο βρασμού:** 150° C.

**Σημείο ανάφλεξης:** 150° C.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 60 mg/L (μέτρια)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** αναμειγνύεται με: Acetone, Ethyl acetate, Methanol, n- Heptane.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 2.45 X 10<sup>03</sup>

logP: 3,39

Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50: -

Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια: -

Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm): Neutral solution: 350nm = 2450, 228nm = 24300, Acidic solution: 299nm = 1680, 259nm = 6450, 224nm = 24600, Basic solution: 350nm = 2460, 228nm = 250000.

Vapour pressure at 25° C (mPa): 0.346 (μη πτητική)

Ανάλυση σε: Υγρή Χρωματογραφία

Χρήση: Μυκητοκτόνο.

### Τοξικότητα

Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF: υψηλού δυναμικού

Δυναμικό Βιοσυσσώρευσης: χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες στα 1726 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν υπάρχουν στοιχεία. Δεν αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Ίσως είναι τοξικό για το ήπαρ και τα νεφρά. Προκαλεί ερεθισμό στα μάτια και στο δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νερό:**
  - Δεν υπάρχουν στοιχεία.

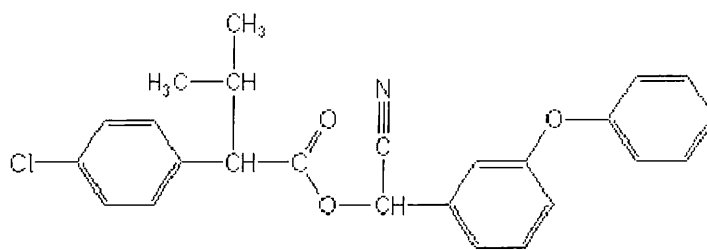
**Οικολογική συμπεριφορά**

- Ελάχιστα τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται στα 2417 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 18 mg/ L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα και μικρή τοξικότητα στις άλγες.

**Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Φρούτα, Λαχανικά, Δημητριακά: 0,05 mg/ kg

## 12) Fenvalarate



**Συντακτικός τύπος:**

**Χημική ονομασία:** (RS)-α-cyano-3-phenoxybenzyl (RS)-2-(4-chlorophenyl)-3-methylbutyrate

**Μοριακό βάρος:** 419,90 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Somicidin, Pydrin, Belmark, Ectrin, ωστόσο έχει απαγορευτεί η χρήση του.

**Χημική κατηγορία:** Πυρεθρινοειδή.

**Εμφάνιση:** Κιτρινο- καφέ υγρό.

**Σημείο τήξεως:** 39,5° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** 230° C.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 0,001 mg/L (χαμηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Methanol: 84000 mg/ L, Xylene: 200000 mg/ L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 1.02 X 10<sup>05</sup>

**logP:** 5,01

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** 115 ημέρες Σταθερό- πολύ ανθεκτικό

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 40 ημέρες (σχετικά ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** -

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0.0192 (πιτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Εντομοκτόνο, Ακαρεοκτόνο

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: 1664 (ανησυχητικό όριο)

**Δυναμικό Βιοσυσώρευσης:** -

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 451 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογένεσεις, με βάση τα μέχρι τώρα στοιχεία.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν δεδομένα.
- **Νευροτοξικότητα:** Ίσως δημιουργεί προβλήματα.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Σε περίπτωση κατάποσης μπορεί να προκαλέσει πόνο στο στομάχι, εμετό και σπασμούς. Είναι τοξικό για το αίμα και την καρδιά. Ερεθίζει τα μάτια και προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 40 ημέρες. Ορισμένες έρευνες σε πραγματικές συνθήκες εκτιμούν το DT50 σε 35 ημέρες.
  - Θεωρείται μέτρια ανθεκτικό.
- **Νερό:**
  - Σχετικά γρήγορη υδατική φωτόλυση DT50 σε 9,2 ημέρες σε συνθήκες pH 7.
  - Η υδρόλυσή του σε pH 7 ανέρχεται σε 115 ημέρες, στους 20° C.

#### Οικολογική συμπεριφορά

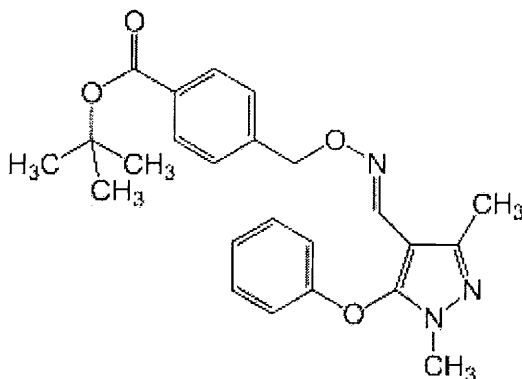
- Ελάχιστο τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Anas platyrhynchos* παρουσιάζονται στα 9932 mg/ kg.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 0.0036 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα οστρακοειδή και στα υδρόβια ασπόνδυλα.
- Πολύ τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 0,23 ug/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

Απαγορεύεται η χρήση του, για αυτό δεν υπάρχουν δεδομένα.

### 13) Fenpyroximate

Συντακτικός τύπος:



**Χημική ονομασία:** tert-butyl (*E*)-α-(1,3-dimethyl-5-phenoxy-pyrazol-4-ylmethyleneaminooxy)-p-toluate

**Μοριακό βάρος:** 421,49 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Fenpyroximate SSC, Edonis, Kiron, Sequel, Acaritan.

**Χημική κατηγορία:** Πυραζόλες.

**Εμφάνιση:** Λευκή κρυσταλλική σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 100° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 0,023 mg/L (χαμηλή)

**Δυνατότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Ethanol: 16500 mg/ L, Acetone: 150000 mg/ L, Methanol: 15300 mg/ L, Xylene: 193000 mg/ L.

Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:

P:  $1.02 \times 10^{05}$

logP: 5,01

Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50: Σταθερό- πολύ ανθεκτικό

Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια: 160 ημέρες (ανθεκτικό)

Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm): -

Vapour pressure at 25° C (mPa): 0.01 (μη πτητική)

Ανάλυση σε: Υγρή Χρωματογραφία

Χρήση: Ακαρεοκτόνο

### Τοξικότητα

Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF: 1601 (ανησυχητικό όριο)

Δυναμικό Βιοσυσσώρευσης: υψηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 245 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογενέσεις, με βάση τα μέχρι τώρα στοιχεία.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν δεδομένα.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία. Πιθανότατα δημιουργεί ευαισθησίες. Ερεθίζει τα μάτια και προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 49 ημέρες. Ευρωπαϊκές έρευνες σε πραγματικές συνθήκες εκτιμούν το DT50 σε 10-159.
  - Θεωρείται μέτρια ανθεκτικό.
  - Δεν έχει ευαισθησία στο pH του εδάφους.
- **Νερό:**
  - Γρήγορη υδατική φωτόλυση DT50 σε 0,1 ημέρες σε συνθήκες pH 7.
  - Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από το pH, καθώς παρουσιάζει μία σταθερότητα σε ουδέτερο pH 7. Ο χρόνος DT50 σε pH 9 ανέρχεται σε 221 ημέρες και σε pH 5 σε 180 ημέρες, στους 25° C.
  - Υδατική φάση DT50: 2,95 ημέρες (σχετικά γρήγορη)

**Οικολογική συμπεριφορά**

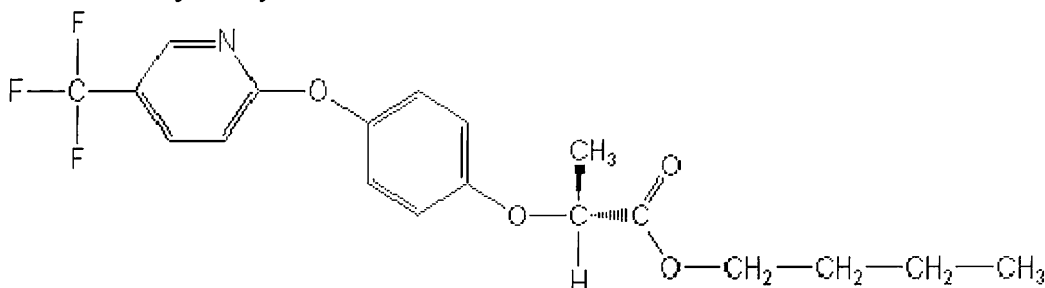
- Μέτρια τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται >2000 mg/ kg.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 0.041 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα αρθρόποδα, προκαλώντας θνησιμότητα στο είδος *Aphidius rhopalosiphi* με χορηγούμενη δόση 0,025 kg/ha.
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 15,8 ug/ μέλισσα.

### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Φασόλια: 0,5 mg/ kg
- Σταφύλια: 0,3 mg/ kg

### 14) Fluazifop- P- Butyl

Συντακτικός τύπος:



**Χημική ονομασία:** butyl (R)-2-{4-[5-(trifluoromethyl)-2-pyridyloxy] phenoxy} propionate

**Μοριακό βάρος:** 383,36 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Fusilade Max, Greencrop Bantry.

**Χημική κατηγορία:** Aryloxyphenoxypropionate.

**Εμφάνιση:** Πολύχρωμο υγρό.

**Σημείο τήξεως:** -46° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 0,93 mg/L (χαμηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone, Xylene, Methanol, Toluene: αδιάλυτο.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $3.16 \times 10^{04}$

**logP:** 4,5

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** 78 ημέρες- αρκετά ανθεκτικό

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 1 ημέρες (καθόλου ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** 207.2nm = 6160, 255.4nm = 4590, 223.7nm = 16600.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0,12 (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF:** 320- ανησυχητικό όριο

**Δυναμικό Βιοσυσώρευσης:** 1 ημέρα

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Σχεδόν μη τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 2451 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις, σύμφωνα με τα υπάρχοντα στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Δεν είναι γνωστό αν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Επιβλαβές αν εισπνευστεί ή καταποθεί, τοξικό για τη σπλήνα, τα νεφρά και το συκώτι. Ίσως προκαλεί καταρράκτη στα μάτια και ίσως προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα.

#### Περιβαλλοντική συμπεριφορά :

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 1 ημέρα. Ευρωπαϊκές έρευνες σε εργαστηριακές συνθήκες εκτιμούν το DT50 σε 0,3- 3,3 ημέρες.
  - Δεν θεωρείται ανθεκτικό.
- **Νερό:**
  - Γρήγορη υδατική φωτόλυση DT50 σε 7 ημέρες σε συνθήκες pH 7.
  - Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από το pH, καθώς παρουσιάζει μία σταθερότητα σε pH 5 ενώ σε pH 7 έχει χρόνο DT50 78 ημέρες . Ο χρόνος DT50 σε pH 9 ανέρχεται σε 29 ώρες περίπου, στους 25° C. Θεωρείται αρκετά ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 0,1 ημέρες (γρήγορη)

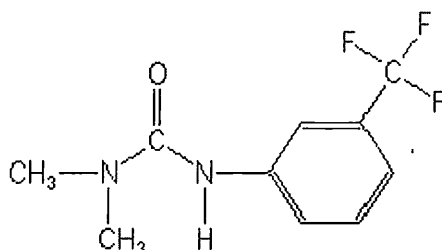
#### Οικολογική συμπεριφορά

- Ελάχιστο τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Anas platyrhynchos* παρουσιάζονται στα >3960 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι >1,41 mg/L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στους γαιοσκώληκες και στην άλγη.
- Ελάχιστο τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα >200 ug/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Βερίκοκα, κεράσια: 0,5 mg/ kg
- Σταφύλια, μανταρίνια: 0,2 mg/ kg
- Πορτοκάλια: 0,1 mg/ kg

### 15) Fluometuron



Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** 1,1-dimethyl-3-( $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluoro-m-tolyl)urea

**Μοριακό βάρος:** 232,20 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Fluometron 50 SC, Cottonex 50 SC, Cotoran 50 SC.

**Χημική κατηγορία:** Phenylurea .

**Εμφάνιση:** Λευκή κρυσταλλική σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 152,5° C

**Σημείο βρασμού:** -

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πιθανή η αυτανάφλεξη. Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 111 mg/L (μέτρια)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone: 144000 mg/ L, Methanol: 109000 mg/ L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $1.91 \times 10^{02}$

**logP:** 2.28

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** Σταθερό- πολύανθεκτικό

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 63,6 ημέρες (μέτρια ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** 243nm = 17300, 279nm = 1230.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0,125 (πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: 40,4 χαμηλού κινδύνου

**Δυναμικό Βιοσυσώρευσης:** -

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Ελάχιστα τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες >5000 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Ίσως προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Η έκθεση μπορεί να προκαλέσει σπασμούς ή κόμμα. Μπορεί να προκαλέσει μείωση της αρτηριακής πίεσης, ακόμα και αιμολυτική αναιμία.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 63,6 ημέρες. Ευρωπαϊκές έρευνες σε εργαστηριακές συνθήκες εκτιμούν το DT50 σε 22,5-235,1 ημέρες.
  - Θεωρείται σχετικά ανθεκτικό.
- **Νερό:**
  - Σταθερή υδατική φωτόλυση DT50 σε συνθήκες pH 5-7.
  - Σταθερή υδατική υδρόλυση σε pH 5-9. Θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 524 ημέρες (σταθερό)

**Οικολογική συμπεριφορά**



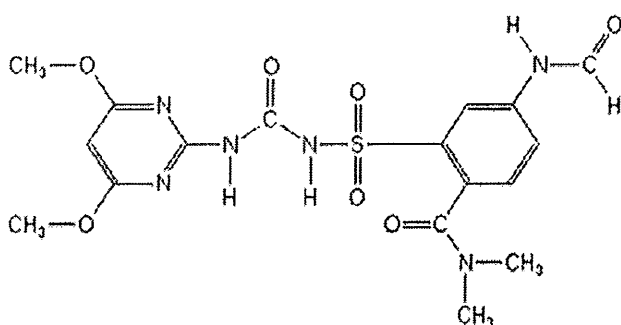
- Ελάχιστο τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Anas platyrhynchos* παρουσιάζονται στα 2974 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 30 mg/L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στις άλγες και στους γαιοσκώληκες..
- Ελάχιστο τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >100 µg/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

Δεν υπάρχουν στοιχεία

## 16) Foramsulfuron

Συντακτικός τύπος:



**Χημική ονομασία:** 1-(4,6-dimethoxy-pyrimidin-2-yl)-3-[2-(dimethylcarbamoyl)-5-formamidophenylsulfonyl] urea

**Μοριακό βάρος:** 452,5 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Option, Revolver.

**Χημική κατηγορία:** Pyrimidinylsulfonylurea.

**Εμφάνιση:** Σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 194,5° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό.

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 3293 mg/L (υψηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone: 1925 mg/ L, Ethyl acetate: 362 mg/ L, Methanol: 1660 mg/ L, Heptane: 10 mg/ L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $1.66 \times 10^{-01}$

**logP:** -0,78

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** 128 ημέρες- ανθεκτικό

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 5,5 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** 291nm = 3300, 252nm = 33300, 219nm = 31900.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):**  $4.20 \times 10^{-09}$  (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο.

## Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: χαμηλού κινδύνου

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** -

### **Οξεία Τοξικότητα :**

- Σχεδόν μη τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες >5000 mg/kg σε αρουραίους.

### **Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογένεσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Προκαλεί σοβαρό ερεθισμό στα μάτια και ερεθίζει το δέρμα.

### **Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 5,5 ημέρες. Ευρωπαϊκές έρευνες σε εργαστηριακές συνθήκες εκτιμούν το DT50 σε 1,5-9,4 ημέρες.
  - Θεωρείται μη ανθεκτικό.
  - Δεν έχει ευαισθησία στο pH του εδάφους.
- **Νερό:**
  - Σταθερή υδατική φωτόλυση DT50 σε συνθήκες pH 7.
  - Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από το pH. Σε pH 4 παρουσιάζει DT50 3,7 ημέρες, σε pH 5 10 ημέρες, σε pH 7 128 ημέρες και σε pH 9, ο χρόνος DT50 ανέρχεται σε 132 ημέρες, στους 25° C. Θεωρείται ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 17 ημέρες (αργή)

### **Οικολογική συμπεριφορά**

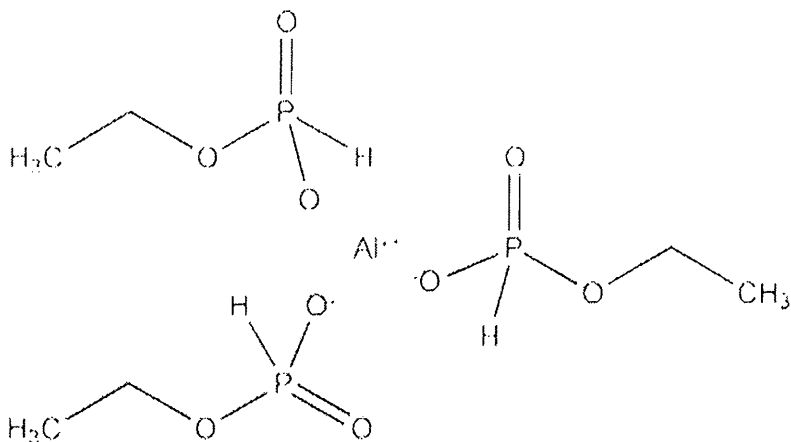
- Ελάχιστα τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται >2000 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι >100 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα αρθρόποδα, προκαλώντας θνησιμότητα στο είδος *Typhlodromus pygri* με χορηγούμενη δόση 0,06 kg/ha..
- Ελάχιστα τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 226,3 ug/ μέλισσα.

### **Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Κόκκοι καφέ- κακάο: 0,05 mg/ kg
- Μπανάνες, σύκα: 0,01 mg/ kg

## **17) Fosetyl Aluminium**

**Συντακτικός τύπος:**



**Χημική ονομασία:** aluminium tris (ethyl phosphonate)

**Μοριακό βάρος:** 354.10 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Aliette 80 WG, Fullstop, Pilarfarm, Chipco aliette WDG.

**Χημική κατηγορία:** Οργανοφωσφορικά.

**Εμφάνιση:** Άχρωμη σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 215° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό.

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 110000 mg/L (υψηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone: 6 mg/ L, Xylene: 1 mg/ L, Methanol: 805 mg/ L, n- Heptane: 1 mg/ L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $7.94 \times 10^{-03}$

**logP:** -2,1

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** πολύ ανθεκτικό

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 1 ημέρα (μη ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** Δεν απορροφά τη UV ακτινοβολία σε μήκη 190-800nm.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):**  $1.00 \times 10^{-04}$  (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Μυκητοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF:** χαμηλού κινδύνου

**Δυναμικό Βιοσυσώρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Πρακτικά μη τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες >7080 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Πιθανό να προκαλεί καρκινογένεσεις. Δεν υπάρχουν επιβεβαιωμένα στοιχεία.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.

- **Νευροτοξικότητα:** Δεν υπάρχουν στοιχεία. Δεν υπάρχουν στοιχεία για το αν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Μπορεί να προκαλέσει ναυτία, εμετό και διάρροια σε περίπτωση κατάποσης. Μπορεί να προκαλέσει βήχα, ταχύπνοια και δύσπνοια σε περίπτωση εισπνοής. Προκαλεί ερεθισμό στα μάτια αλλά δεν ερεθίζει το δέρμα.

#### Περιβαλλοντική συμπεριφορά :

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 1 ημέρα. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στις ασκήσεις προσομοίωσης, ο ρυθμός αποδόμησης αυτής της δραστικής ουσίας είναι πολύ γρήγορος και ο σημαντικός μεταβολίτης πρέπει να διαμορφωθεί αντί αυτής.
  - Θεωρείται μη ανθεκτικό.
  - Δεν έχει ευαισθησία στο pH του εδάφους.
- **Νερό:**
  - Σταθερή υδατική φωτόλυση DT50 σε συνθήκες pH 7.
  - Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από το pH. Είναι σταθερή σε διάστημα pH 5-9, στους 25° C. Θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 4 ημέρες (αρκετά γρήγορα)

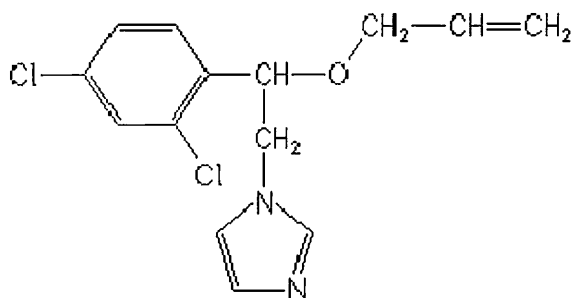
#### Οικολογική συμπεριφορά

- Πρακτικά μη τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται >8000 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια έως χαμηλή τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι >122 mg/L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στους γαιοσκώληκες και στις άλγες.
- Ελάχιστα τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 462 ug/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Σταφύλια: 100 mg/ kg
- Πορτοκάλια- Μανταρίνια: 80 mg/ kg
- Αβοκάντο: 50 mg/ kg

#### 18) Imazalil



Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** (RS)-1-(β-allyloxy-2,4-dichlorophenylethyl)imidazole

**Μοριακό βάρος:** 297,18 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Gustafson Flo-Pro, Fungazil 100 SL, Monceren IM, Fungaflo 100EC.

**Χημική κατηγορία:** Imidazole.

**Εμφάνιση:** Κίτρινο- καφέ ελαιώδες στερεό.

**Σημείο τήξεως:** 51,5<sup>o</sup> C.

**Σημείο βρασμού:** Αποσυντίθεται πριν το βρασμό.

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πιθανή η αυτανάφλεξή του. Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 184 mg/L (μέτρια)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20<sup>o</sup> C:** Methanol: 500000 mg/L,

Ethyl acetate: 500000 mg/L, Toluene: 500000 mg/L .

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20<sup>o</sup> C:**

**P:** 3.63 X 10<sup>02</sup>

**logP:** 2,56

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** σχετικά σταθερό (πολύ ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 76,3 ημέρες (μέτρια ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** Σε pH 7: 265nm = 246, 272nm = 325, 280nm = 268.

**Vapour pressure at 25<sup>o</sup> C (mPa):** 0,158 (πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Μυκητοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: 56,3 (χαμηλό δυναμικό)

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 227 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Ίσως προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν προκαλεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Είναι πιθανό να είναι τοξικό στο συκώτι και στο πάγκρεας. Ερεθίζει τα μάτια και προκαλεί ευαισθησία στο δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

• **Έδαφος:**

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 76,3 ημέρες. Εργαστηριακές έρευνες στην Ευρώπη εκτιμούν το DT50 να είναι 44-128 ημέρες.
- Θεωρείται μέτρια ανθεκτικό.
- Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στις διακυμάνσεις του pH του εδάφους.

• **Νερό:**

- Αρκετά γρήγορη υδατική φωτόλυση σε pH 7 (6,1 ημέρες).

- Η υδρόλυσή του δεν επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις του pH και γενικά θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
- Υδατική φάση DT50: 7,8 ημέρες (σχετικά γρήγορα)

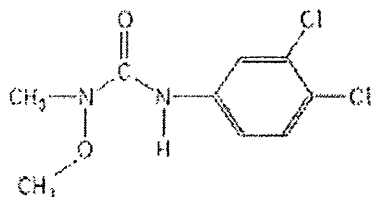
#### Οικολογική συμπεριφορά

- Μέτρια τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Coturnix japonica* παρουσιάζονται στα 512 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 31,48 mg/ L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα, στους γαιοσκώληκες και στις άλγες.
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 39 µg/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Εσπεριδοειδή: 5 mg/ kg
- Μήλα, Αχλάδια: 2 mg/ kg
- Ξηρή καρποί, σταφύλια, κεράσια: 0,05 mg/kg

### 19) Linuron



Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea

**Μοριακό βάρος:** 249.09 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Afalon, Linuron 50SC, Blios, Uranus, Lorox.

**Χημική κατηγορία:** Ουρία.

**Εμφάνιση:** Λευκό κρυσταλλικό στερεό.

**Σημείο τήξεως:** 94° C.

**Σημείο βρασμού:** -

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 63,8 mg/L (μέτρια)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone: 395000 mg/L, Methanol: 170000 mg/L, Ethyl acetate: 292000 mg/L, Toluene: 75000 mg/L .

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 1.00 X 10<sup>03</sup>

**logP:** 3

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** 1460 ημέρες (πολύ ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 48 ημέρες (αρκετά ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** 211nm.

**Varour pressure at 25° C (mPa):** 5,1 (πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: 49 (χαμηλό δυναμικό)

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** χαμηλό

#### **Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 1146 mg/kg σε αρουραίους.

#### **Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Ίσως προκαλεί καρκινογένεσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν προκαλεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Σε περίπτωση κατάποσης προκαλεί εμετό, ναυτία και διάρροια. Ερεθίζει τα μάτια και το δέρμα.

#### **Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

##### **• Έδαφος:**

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 48 ημέρες. Εργαστηριακές έρευνες στην Ευρώπη εκτιμούν το DT50 να είναι 38-135 ημέρες.
- Θεωρείται αρκετά ανθεκτικό.
- Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στις διακυμάνσεις του pH του εδάφους.

##### **• Νερό:**

- Σταθερή υδατική φωτόλυση σε pH 7.
- Η υδρόλυσή του δεν επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις του pH 5-9 και το DT50 εκτιμάται στις 1460 ημέρες. Γενικά θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
- Υδατική φάση DT50: 48 ημέρες (σταθερή)

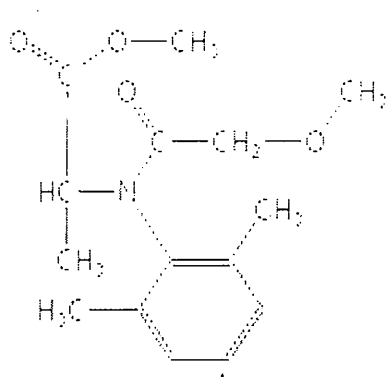
#### **Οικολογική συμπεριφορά**

- Μέτρια τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται στα 314 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 3,15 mg/ L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα, στα υδρόβια φυτά, στους γαιοσκώληκες και στις άλγες.
- Ελάχιστα τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >160 ug/ μέλισσα.

#### **Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Φρούτα, λαχανικά: 0,05 mg/ kg
- Βότανα: 1 mg/ kg

## **20) Metalaxyl**



**Συντακτικός τύπος:**

**Χημική ονομασία:** methyl *N*-(methoxyacetyl)-*N*-(2,6-xylyl)-*DL*-alaninate

**Μοριακό βάρος:** 279.33 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Apron.

**Χημική κατηγορία:** Φαινυλαμίδια.

**Εμφάνιση:** Άχρωμοι κρύσταλλοι.

**Σημείο τήξεως:** 67,9° C.

**Σημείο βρασμού:** -

**Σημείο ανάφλεξης:** -

**Διαλυτότητα στο νερό:** 7100 mg/L (υψηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Benzene: 550000 mg/L,

Methanol: 650000 mg/L, Dichloromethane: 750000 mg/L, Hexane: 9100 mg/L .

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 4.47 X 10<sup>01</sup>

**logP:** 1,65

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** 106 ημέρες (ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 42 ημέρες (αρκετά ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** -

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0.75 (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Μυκητοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF:** 7 (χαμηλό δυναμικό)

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 633 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογένεσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν προκαλεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Αρκετά τοξικό. Τοξικό για το σκώτι. Ερεθίζει τα μάτια και το δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 42 ημέρες.



- Θεωρείται αρκετά ανθεκτικό.
- Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στις διακυμάνσεις του pH του εδάφους.
- **Νερό:**
  - Σταθερή υδατική φωτόλυση σε pH 7.
  - Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις του pH. Σε pH 1, το DT50 εκτιμάται στις 200 ημέρες, σε pH 7, στις 106 ημέρες, σε pH 9, στις 115 ημέρες και σε pH 10, στις 12 ημέρες, όλα σε θερμοκρασία 20° C. Γενικά θεωρείται ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 56 ημέρες (σταθερή)

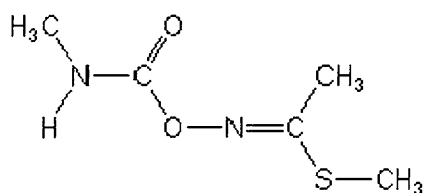
#### Οικολογική συμπεριφορά

- Μέτρια τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Coturnix japonica* παρουσιάζονται στα 923 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 100 mg/ L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα και στους γαιοσκώληκες.
- Ελάχιστα τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 200 ug/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Εσπεριδοειδή: 0,5 mg/ kg
- Επιτραπέζια σταφύλια: 2 mg/ kg
- Πεπόνια: 0,2 mg/ kg.

## 21) Methomyl



Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** *S*-methyl (*EZ*)-*N*-(methylcarbamoyloxy)thioacetimidate

**Μοριακό βάρος:** 162.21 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Methomyl 20SC, Lannate, Lanox, Nudrin, Metofan.

**Χημική κατηγορία:** Καρβαμικά.

**Εμφάνιση:** Λευκό κρυσταλλικό στερεό.

**Σημείο τήξεως:** 79,6° C.

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό.

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 55000 mg/L (υψηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone: 250000 mg/L, Methanol: 1000000 mg/L, Ethanol: 420000 mg/L, n- Heptane: 97100 mg/L .

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $1.23 \times 10^{00}$

**logP:** 0,09

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** σταθερό (πολύ ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 7 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** Neutral solution: 234nm = 9010, Acidic solution: 234nm = 8980, Basic solution: 234nm = 8890.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0.72 (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Εντομοκτόνο, Ακαρεοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: χαμηλού κινδύνου

**Δυναμικό Βιοσυσσωρεύσεως:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Πολύ τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 30 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Ίσως προκαλεί προβλήματα. Αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Ερεθίζει τα μάτια αλλά όχι το δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

• **Έδαφος:**

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 7 ημέρες. Εργαστηριακές έρευνες στην Ευρώπη εκτιμούν το DT50 να κυμαίνεται μεταξύ 4,6- 8,6 ημέρες.
- Θεωρείται μη ανθεκτικό.
- Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στις διακυμάνσεις του pH του εδάφους.

• **Νερό:**

- Σταθερή υδατική φωτόλυση σε pH 7.
- Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις του pH. Σε pH 5-7, το DT50 είναι σταθερό και σε pH 9 υπολογίζεται στις 36 ημέρες, όλα σε θερμοκρασία 25° C. Γενικά θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
- Υδατική φάση DT50: 2,9 ημέρες (αρκετά γρήγορη)

**Οικολογική συμπεριφορά**

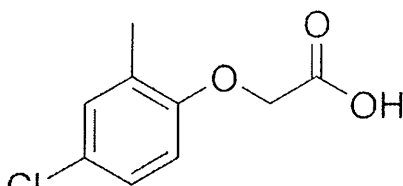
- Πολύ τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Collinus virginianus* παρουσιάζονται στα 24,2 mg/ kg.

- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Lepomis macrochirus* είναι 0,63 mg/ L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα και μέτρια τοξικότητα στους γαιοσκώληκες.
- Πολύ τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 0,16 ug/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Κεράσια: 0,1 mg/ kg
- Δημητριακά: 0,02 mg/ kg

## 22) MCPA



Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** 4-chloro-o-tolyloxyacetic acid

**Μοριακό βάρος:** 200.62 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Agritox, Agroxone, Cedar, Esteem, GoLow Power, Polo, Relay P, Spear, Tropotox Plus.

**Χημική κατηγορία:** Aryloxyalkanoic acid.

**Εμφάνιση:** Λευκή κρυσταλλική σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 116° C.

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό.

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 29390 mg/L (υψηλή)

**Δυσλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Hexane: 323 mg/L, Toluene: 26500 mg/L, Methanol: 775600 mg/L, Ethyl acetate: 289300 mg/L .

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 1.55 X 10<sup>-01</sup>

**logP:** -0,81

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** σταθερή (πολύ ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 24 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** Καμία απορρόφηση >290nm.

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο, μεταβολίτης.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0,4 (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Αέρια Χρωματογραφία

#### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF:** 1 (χαμηλού δυναμικού)

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** -

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 962 mg/kg σε αρουραίους.

#### **Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν υπάρχουν επιβεβαιωμένα στοιχεία αν προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Ίσως προκαλεί μεταλλάξεις, χωρίς επαρκή στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Ίσως προκαλεί υπόταση και τοξικότητα στο συκώτι. Θεωρείται γενικά αρκετά τοξικό. Προκαλεί ερεθισμό στα μάτια και ίσως και στο δέρμα.

#### **Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 24 ημέρες. Εργαστηριακές έρευνες στην Ευρώπη εκτιμούν το DT50 να είναι 7-41 ημέρες.
  - Θεωρείται μη ανθεκτικό.
  - Έχει ευαισθησία στο pH του εδάφους, καθώς όσο αυξάνεται η τιμή του pH, τόσο λιγότερο προσροφάται.
- **Νερό:**
  - Γρήγορη υδατική φωτόλυση στις 0,05 ημέρες σε pH 7. Ορισμένες έρευνες παρουσιάζουν το DT50, σε συνθήκες φυσικού φωτισμού και pH 5, στις 25 ημέρες.
  - Η υδρόλυσή του είναι σταθερή για κάθε διακύμανση του pH 5-9. Γενικά θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 13,5 ημέρες (αρκετά γρήγορη)

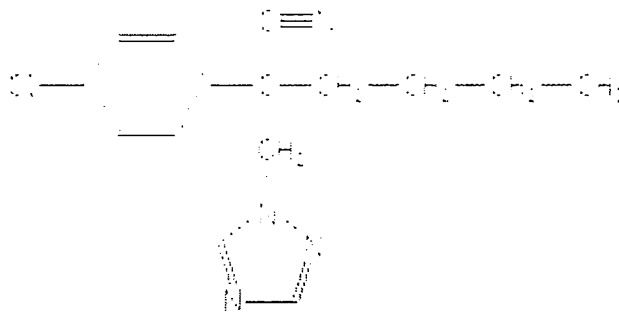
#### **Οικολογική συμπεριφορά**

- Αρκετά τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginians* παρουσιάζονται στα 234 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 50 mg/L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα υδρόβια φυτά και στους γαιοσκώληκες.
- Ελάχιστα τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >200 ug/ μέλισσα.

#### **Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Δημητριακά, Φρούτα, Λαχανικά: 0,05 mg/ kg

## **23) Myclobutanil**



**Συντακτικός τύπος:**

**Χημική ονομασία:** (RS)-2-(4-chlorophenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-ylmethyl)hexanenitrile

**Μοριακό βάρος:** 288,78 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Eagle, Nova, Rally, Systhane 20 EW, Masalon.

**Χημική κατηγορία:** Τριαζόλες.

**Εμφάνιση:** Λευκό κρυσταλλικό στερεό.

**Σημείο τήξεως:** 70,9° C

**Σημείο βρασμού:** 390,8° C

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 132 mg/L (μέτρια)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone: 250000 mg/ L, Xylene: 270000 mg/ L, Methanol: 250000 mg/ L, n- Heptane: 1020 mg/ L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 7.76 X 10<sup>02</sup>

**logP:** 2,89

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** Σταθερό- πολύ ανθεκτικό

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 560 ημέρες (πολύ ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** 203nm = 16400, 219nm = 17900, 267nm = 500, 273nm = 500, 290nm = 0.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0.198 (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Αέρια Χρωματογραφία

**Χρήση:** Μυκητοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF:** χαμηλού κινδύνου

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια- Ελαφριά τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 1600 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Είναι τοξικό για το συκώτι. Δεν ερεθίζει τα μάτια ούτε προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 560 ημέρες. Ευρωπαϊκές έρευνες σε εργαστηριακές συνθήκες εκτιμούν το DT50 σε 191-1216 ημέρες.
  - Θεωρείται πάρα πολύ ανθεκτικό.
  - Δεν έχει ευαισθησία στο pH του εδάφους.
- **Νερό:**
  - Αργή υδατική φωτόλυση DT50 σε 15 ημέρες σε συνθήκες pH 7.
  - Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από το pH, καθώς παρουσιάζει μία σταθερότητα από pH 4 έως pH 9, με χρόνο DT50 να ανέρχεται σε 5 ημέρες, στους 50° C. Θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 12 ημέρες (αρκετά γρήγορη)

#### Οικολογική συμπεριφορά

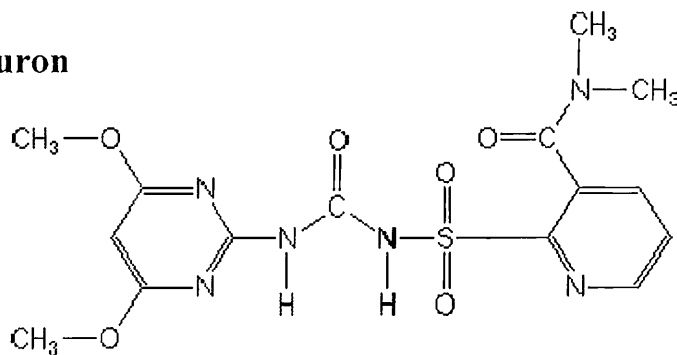
- Μέτρια τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται στα 510 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 2 mg/L.
- Παρουσιάζει μεγάλη επικινδυνότητα στα αρθρόποδα στο 1 kg/ha, σε είδη όπως το *Aphidius rhopalosiphi* και το *Typhlodromus pyri*.
- Πολύ τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 0,0037 ug/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Πορτοκάλια- Λεμόνια: 1 mg/ kg
- Μήλα, Κεράσια: 0,5 mg/ kg
- Ξηροί καρποί: 0,05 mg/ kg

#### 24) Nicosulfuron

Συντακτικός τύπος:



**Χημική ονομασία:** 2-[(4,6 dimethoxypyrimidin-2-yl)carbonyl]sulfamoyl]-N,N-dimethylnicotinamide

**Μοριακό βάρος:** 410.41 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Accent, Beljur 4 SC, Bucket 4 SC, Challenger, Dasul, Lama, Milagro, Mistral, Motivel, Nisshin and Sanson.

**Χημική κατηγορία:** Σουλφονιλουρία.

**Εμφάνιση:** Άσπρη σκόνη ή άχρωμοι κρύσταλλοι.

**Σημείο τήξεως:** 145° C.

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό.

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 7500 mg/L (υψηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone: 8900 mg/L, Dichloromethane: 21300 mg/L, Methanol: 400 mg/L, Ethyl acetate: 2400 mg/L .

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $4.07 \times 10^{00}$

**logP:** 0,61

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** σταθερή (πολύ ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 26 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** Neutral solution: 244nm = 23800, Acidic solution: 241nm = 19200, Basic solution: 244nm = 23800.

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):**  $8.00 \times 10^{-07}$  (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF:** χαμηλού κινδύνου

**Δυναμικό Βιοσυσώρευσης:** -

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Ελάχιστα ως μη τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες >5000 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία. Προκαλεί ερεθισμό στα μάτια και στο δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

• **Έδαφος:**

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 26 ημέρες. Έρευνες στην Ευρώπη στον αγρό εκτιμούν το DT50 να είναι 9-63 ημέρες.
- Θεωρείται μη ανθεκτικό.
- Δεν έχει ευαισθησία στο pH του εδάφους, υπάρχει όμως κάποιος συσχετισμός με την περιεκτικότητα του εδάφους σε άργιλο.

• **Νερό:**

- Σταθερή υδατική φωτόλυση στις 202 ημέρες σε pH 7.
- Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από το pH, είναι σταθερή για pH 7-9. Πραγματοποιείται σημαντική υποβάθμιση του χρόνου ημιζωής του, όσο πιο όξινο γίνεται το pH. Γενικά θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
- Υδατική φάση DT50: 65 ημέρες (στατική)

**Οικολογική συμπεριφορά**

- Ελάχιστα έως μη τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginians* παρουσιάζονται >2000 mg/ kg.

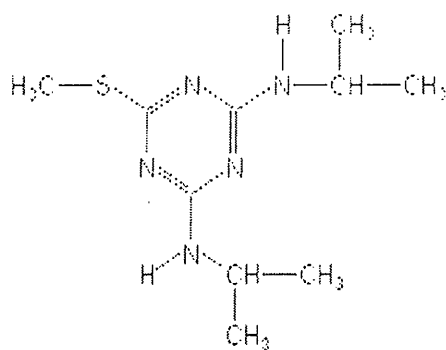
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 65,7 mg/L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στις άλγες και στους γαιοσκώληκες.
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 76 µg/ μέλισσα.

**Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Δημητριακά, Φρούτα, Λαχανικά: 0,05 mg/ kg

25) Phosmet

26) Prometryn



**Συντακτικός τύπος:**

**Χημική ονομασία:** *N2,N4*-diisopropyl-6-methylthio-1,3,5-triazine-2,4-diamine

**Μοριακό βάρος:** 241.36 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** -

**Χημική κατηγορία:** Τριαζίνες.

**Εμφάνιση:** Άχρωμο κρυσταλλικό στερεό.

**Σημείο τήξεως:** 119° C.

**Σημείο βρασμού:** 300° C.

**Σημείο ανάφλεξης:** -

**Διαλυτότητα στο νερό:** 33 mg/L (χαμηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone: 240000 mg/L,

Hexane: 5500 mg/L , Methanol: 160000 mg/L , Toluene: 170000 mg/L .

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $2.19 \times 10^{03}$

**logP:** 3,34

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** σταθερή (πολύ ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 41 ημέρες (αρκετά ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** -

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 0,13 (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο.

**Τοξικότητα**

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: 85 (χαμηλού δυναμικού)

**Δυναμικό Βιοσυσώρευσης:** χαμηλό



### **Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια έως ελάχιστα τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες >2000 mg/kg σε αρουραίους.

### **Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί μεταλλάξεις.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Ίσως να είναι τοξικό για το ήπαρ, τα νεφρά και το αίμα. Ίσως ερεθίζει τα μάτια.

### **Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 41 ημέρες. Άλλες πηγές εκτιμούν το DT50 να είναι 60 ημέρες.
  - Θεωρείται αρκετά ανθεκτικό.
- **Νερό:**
  - Σταθερή υδατική φωτόλυση σε pH 7, με DT50 στις 30 ημέρες. Επιταχύνεται με την έκθεσή του στη UV ακτινοβολία.
  - Η υδρόλυσή του είναι σταθερή για τις συνήθεις περιβαλλοντικές συνθήκες. Υδρολύεται σε όξινο και αλκαλικό μέσο. Γενικά θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 56 ημέρες (σταθερή)

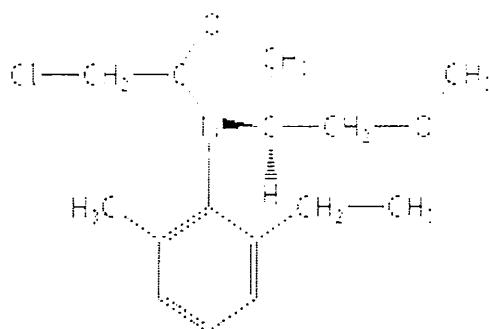
### **Οικολογική συμπεριφορά**

- Ελάχιστη τοξικότητα για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Anas platyrhynchos* παρουσιάζονται στα 2150 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 5,5 mg/ L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στις άλγες και μέτρια τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα, στα υδρόβια φυτά και στους γαιοσκώληκες.
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 99ug/ μέλισσα.

### **Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Δεν υπάρχουν διαθέσιμα δεδομένα στη EU Pesticides Database, καθώς δεν βρίσκεται πλέον σε κυκλοφορία.

## **27) S- Metolachlor**



### Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** mix of: (aRS,1S)-2-chloro-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acet-o-toluidide and 200% (aRS,1R)-2-chloro-6'-ethyl-N-(2-methoxy-1-methylethyl)acet-o-toluidide

**Μοριακό βάρος:** 283,79 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Dual Gold.

**Χημική κατηγορία:** Χλωροακεταμίδια.

**Εμφάνιση:** Διαυγές κιτρινωπό υγρό.

**Σημείο τήξεως:** -61,1° C.

**Σημείο βρασμού:** 334° C.

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 480 mg/L (μέτρια)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** n-Hexane, Acetone, Methanol, Toluene: αναμίξιμο .

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $1.12 \times 10^{03}$

**logP:** 3.05

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** σταθερή (πολύ ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 15 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** 266nm = 534, (274nm = 443), >=290nm = 10.

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 3,7 (πιτητική)

**Ανάλυση σε:** Αέρια Χρωματογραφία

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: 68,8 (χαμηλού κινδύνου)

**Δυναμικό Βιοσυσσωρευσης:** χαμηλό

#### **Οξεία Τοξικότητα :**

- Ελάχιστα ως μη τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 2577 mg/kg σε αρουραίους.

#### **Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Πιθανό να προκαλεί καρκινογενέσεις. Δεν υπάρχουν επιβεβαιωμένα στοιχεία.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν υπάρχουν στοιχεία. Δεν αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.

- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Πιθανόν να προκαλεί τοξικότητα στο συκώτι. Δεν προκαλεί ερεθισμό στα μάτια αλλά ίσως δημιουργεί ευαισθησία στο δέρμα.

#### Περιβαλλοντική συμπεριφορά :

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 15 ημέρες. Έρευνες στην Ευρώπη στον αγρό εκτιμούν το DT50 να είναι 11-31 ημέρες.
  - Θεωρείται μη ανθεκτικό.
  - Δεν έχει ευαισθησία στο pH του εδάφους.
- **Νερό:**
  - Δεν πραγματοποιείται φωτόλυση.
  - Η υδρόλυσή του δεν επηρεάζεται από το pH, είναι σταθερή. Θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 9 ημέρες (αρκετά γρήγορα)

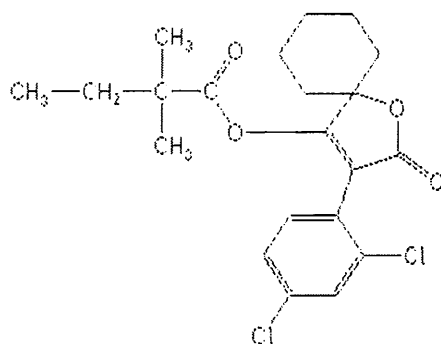
#### Οικολογική συμπεριφορά

- Πρακτικά μη τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Anas platyrhynchos* παρουσιάζονται >2510 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 1,23 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στις άλγες, με οξεία τοξικότητα EC50 σε 72 ώρες στο είδος *Pseudokirchneriella subcapitata* 0,008 mg/L.
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >85 ug/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Δημητριακά, φρούτα και λαχανικά: 0,05 mg/ kg

## 28) Spirodiclofen



#### Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** 3-(2,4-dichlorophenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl 2,2-dimethylbutyrate

**Μοριακό βάρος:** 411.32 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Envidor SC 240.

**Χημική κατηγορία:** Tetric acid.

**Εμφάνιση:** Λευκή σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 94,8° C.

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό.

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 0,05 mg/L (χαμηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Dichloromethane: 250000 mg/L, n- Heptane: 20000 mg/L, Ethyl acetate: 250000 mg/L, Xylene: 250000 mg/L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $6.76 \times 10^{05}$

**logP:** 5,83

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** 52,1 ημέρες (αρκετά ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 7 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** No absorption 300-400nm, Neutral solution 201nm = 37869.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):**  $3.00 \times 10^{-04}$  (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Εντομοκτόνο, Ακαρεοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** BCF: 491 (ανησυχητικό όριο)

**Δυναμικό Βιοσυσσώρευσης:** μέτριο

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Ελάχιστα τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες >2500 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Ίσως προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Ίσως δημιουργεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Είναι τοξικό για το συκώτι και δημιουργεί ερεθισμούς στο δέρμα. Ίσως είναι τοξικό για τα επινεφρίδια.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

• **Έδαφος:**

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 7 ημέρες. Εργαστηριακές έρευνες στην Ευρώπη εκτιμούν το DT50 να είναι μεταξύ 1,1-13 ημέρες.
- Θεωρείται μη ανθεκτικό.
- Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στις διακυμάνσεις του pH του εδάφους.

• **Νερό:**

- Γρήγορη υδατική φωτόλυση σε pH 7, με DT50 στις 123 ημέρες, τα δεδομένα αναφέρονται σε μεσημβρινές, καλοκαιρινές συνθήκες, με θερμοκρασία 40° C.
- Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις του pH. Σε pH 4, το DT50 εκτιμάται στις 120 ημέρες, σε pH 7, στις 52,1 ημέρες και σε pH 9, στις 2,5 ημέρες, όλα σε θερμοκρασία 20° C. Γενικά θεωρείται αρκετά ανθεκτικό.
- Υδατική φάση DT50: 0,7 ημέρες (γρήγορη)

**Οικολογική συμπεριφορά**

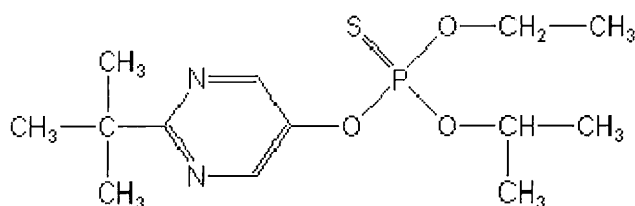
- Μέτρια τοξικότητα για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται >2000 mg/ kg.

- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι >0,035 mg/ L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα και μέτρια τοξικότητα στις άλγες και στους γαιοσκώληκες.
- Ελάχιστα τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >196 ug/ μέλισσα.

#### Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):

- Μανταρίνια: 0,4 mg/ kg
- Σταφίδες: 1 mg/ kg

### 29) Tebupirimfos



Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** [*O*-(2-*tert*-butylpyrimidin-5-yl) *O*-ethyl *O*-isopropyl phosphorothioate]

**Μοριακό βάρος:** 318,37 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Amvac και Aztec.

**Χημική κατηγορία:** Οργανοφωσφορικό.

**Εμφάνιση:** Άχρωμοι έως ελαφρώς κόκκινο- καφέ κρύσταλλοι.

**Σημείο τήξεως:** -

**Σημείο βρασμού:** 360° C.

**Σημείο ανάφλεξης:** 170,6° C.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 5,5 mg/L (χαμηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** -

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 1.55 X 10<sup>04</sup>

**logP:** 4.19

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** επέρχεται σε αλκαλικό περιβάλλον (πολύ ανθεκτικό).

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 300 ημέρες (ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** -

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 5 (πιτητική)

**Ανάλυση σε:** -

**Χρήση:** Εντομοκτόνο.

**Άδεια Κυκλοφορίας:** Δεν κυκλοφορεί στην Ευρώπη.

#### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης:** -

**Δυναμικό Βιοσυσσώρευσης:** υψηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Πολύ τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 1,3 mg/kg σε αρουραίους.

#### Χρόνια Τοξικότητα :

- **Καρκινογένεση:** Δεν προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δημιουργεί προβλήματα.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Είναι τοξικό και σε υψηλές δόσεις προκαλεί αναπνευστική παράλυση και θάνατο.

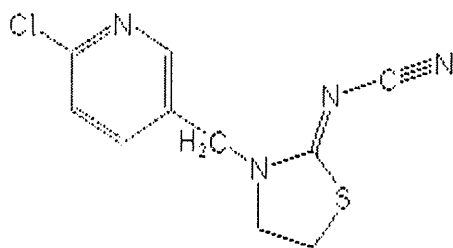
#### Περιβαλλοντική συμπεριφορά :

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 300 ημέρες. Εργαστηριακές έρευνες στην Ευρώπη εκτιμούν το DT50 να είναι 343 ημέρες σε αερόβιες συνθήκες και 279 ημέρες σε αναερόβιες συνθήκες.
  - Θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
- **Νερό:**
  - Γρήγορη υδατική φωτόλυση σε pH 7, με DT50 στις 1,5 ημέρες.

#### Οικολογική συμπεριφορά

- Πολύ τοξικό για τα θηλαστικά.
- Μέτρια τοξικότητα για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται >654 mg/ kg.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Lepomis macrochirus* είναι >0,089 mg/ L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα.
- Μέτρια τοξικό για τις άλγες.

### 30) Thiacloprid



#### Συντακτικός τύπος:

**Χημική ονομασία:** (Z)-3-(6-chloro-3-pyridylmethyl)-1,3-thiazolidin-2-ylidenecyanamide

**Μοριακό βάρος:** 252.72 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Biscaya, Calypso, Exemptor.

**Χημική κατηγορία:** Νεονικοτινοειδή.

**Εμφάνιση:** Λευκή προς μπεζ κρυσταλλική σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 136° C.

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό.

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο.

**Διαλυτότητα στο νερό:** 184 mg/L (μέτρια)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Acetone: 64000 mg/L, n-Hexane: 100 mg/L, Ethyl acetate: 9400 mg/L, Xylene: 300 mg/L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $1.82 \times 10^{01}$

**logP:** 1,25

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** σταθερό (πολύ ανθεκτικό)

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 15,5 ημέρες (μη ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** No absorption above 290nm.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):**  $3.00 \times 10^{-07}$  (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Εντομοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF:** χαμηλού κινδύνου

**Δυναμικό Βιοσυσσωρεύσεως:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 444 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Ίσως προκαλεί καρκινογενέσεις.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν υπάρχουν στοιχεία.. Δεν αναστέλλει την ακετυλοχολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Ίσως είναι τοξικό για το συκώτι και το θυρεοειδή.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

• **Έδαφος:**

- Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 15,5 ημέρες. Εργαστηριακές έρευνες στην Ευρώπη εκτιμούν το DT50 να είναι μεταξύ 0,7-5 ημέρες.
- Θεωρείται μη ανθεκτικό.
- Δεν παρουσιάζει ευαισθησία στις διακυμάνσεις του pH του εδάφους.

• **Νερό:**

- Σταθερή υδατική φωτόλυση σε pH 7.
- Η υδρόλυσή του δεν επηρεάζεται από τις διακυμάνσεις του pH 5-9. Γενικά θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
- Υδατική φάση DT50: 8,5 ημέρες (αρκετά γρήγορη)

### **Οικολογική συμπεριφορά**

- Υψηλή τοξικότητα για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Coturnix japonica* παρουσιάζονται στα 49 mg/ kg.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 24,5 mg/ L.
- Παρουσιάζει μέτρια τοξικότητα στα υδρόβια ασπόνδυλα και στους γαιοσκώληκες.

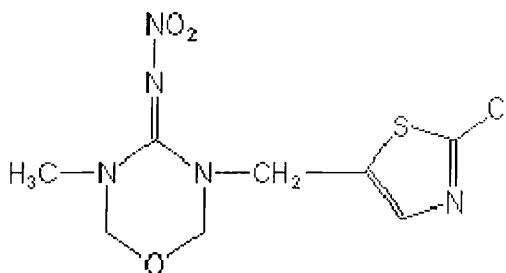
- Μέτρια τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 17,32 ug/ μέλισσα.

**Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Βερίκοκα, κεράσια: 0,3 mg/ kg
- Επιτραπέζιες ελιές: 4 mg/ kg.

### 31) Thiamethoxam

Συντακτικός τύπος:



**Χημική ονομασία:** (EZ)-3-(2-chloro-1,3-thiazol-5-ylmethyl)-5-methyl-1,3,5-oxadiazinan-4-ylidene(nitro)amine

**Μοριακό βάρος:** 291.71 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Actara, Cruiser SB, Centric, Flagship, Meridian, Optigard, Platinum.

**Χημική κατηγορία:** Νεονικοτινοειδή.

**Εμφάνιση:** Κρυσταλλική σκόνη.

**Σημείο τήξεως:** 139,1° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 4100 mg/L (υψηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Ethyl acetate: 7000 mg/ L, Acetone: 48000 mg/ L, Toluene: 680 mg/ L, Hexane: 1 mg/ L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:**  $7.41 \times 10^{-01}$

**logP:** -0,13

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** Σταθερό- πολύ ανθεκτικό

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 50 ημέρες (αρκετά ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** 255nm = 16800, δεν παρατηρούνται μέγιστα μεταξύ 290nm και 750nm.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):**  $6.60 \times 10^{-06}$  (μη πτητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Εντομοκτόνο.

#### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF:** χαμηλού κινδύνου

**Δυναμικό Βιοσυσσώρευσης:** χαμηλό

**Οξεία Τοξικότητα :**



- Μέτρια τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες >1563 mg/kg σε αρουραίους.

#### **Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Πιθανόν προκαλεί καρκινογενέσεις, χωρίς να υπάρχουν επιβεβαιωμένα στοιχεία.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν υπάρχουν δεδομένα.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν δημιουργεί προβλήματα. Δεν αναστέλλει την ακετυλο-χολινεστεράση.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Παρατηρείται αυξημένη συχνότητα εμφάνισης του αδενώματος των ηπατικών κυττάρων και του αδενοκαρκινώματος στο ποντίκι. Δεν ερεθίζει τα μάτια αλλά ίσως προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα.

#### **Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 50 ημέρες. Ευρωπαϊκές έρευνες σε εργαστηριακές συνθήκες εκτιμούν το DT50 σε 34-233.
  - Θεωρείται αρκετά ανθεκτικό.
  - Δεν έχει ευαισθησία στο pH του εδάφους.
- **Νερό:**
  - Αρκετά γρήγορη υδατική φωτόλυση DT50 σε 2,7 ημέρες σε συνθήκες pH 7.
  - Η υδρόλυσή του επηρεάζεται από το pH, καθώς παρουσιάζει μία σταθερότητα από pH 1 έως pH 7. Ο χρόνος DT50 σε pH 9 ανέρχεται σε 11,5 ημέρες, στους 20° C. Θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 30,6 ημέρες (σταθερή)

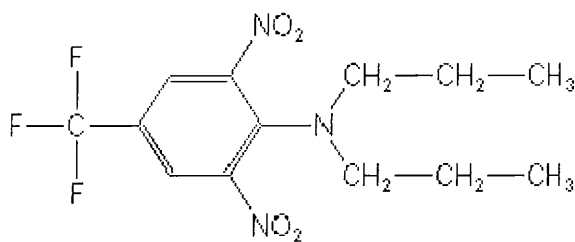
#### **Οικολογική συμπεριφορά**

- Μέτρια τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Anas platyrhynchos* παρουσιάζονται στα 576 mg/ kg.
- Παρουσιάζει χαμηλή τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι >125 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα αρθρόποδα, προκαλώντας θνησιμότητα στα ενήλικα άτομα του είδους *Aphidius rhopalosiphi* με χορηγούμενη δόση 0,2 kg/ha.
- Πολύ τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 στα 0,005 ug/ μέλισσα.

#### **Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Κεράσια: 1 mg/ kg
- Φράουλες: 0,5 mg/ kg
- Λεμόνια: 0,2 mg/ kg

## **32) Trifluralin**



**Συντακτικός τύπος:**

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

**Μοριακό βάρος:** 335.28 g/mol

**Εμπορική ονομασία:** Είναι γνωστό κυρίως σαν Alpha Trifluralin 48EC, Ardent, Fargro Axit, Treflan, Uranus, Elancolan.

**Χημική κατηγορία:** Dinitroaniline.

**Εμφάνιση:** Πορτοκαλί- κίτρινο κρυσταλλικό στερεό.

**Σημείο τήξεως:** 47,2° C

**Σημείο βρασμού:** Διασπάται πριν το βρασμό

**Σημείο ανάφλεξης:** Δεν είναι πολύ εύφλεκτο

**Διαλυτότητα στο νερό:** 0,221 mg/L (χαμηλή)

**Διαλυτότητα στους οργανικούς διαλύτες στους 20° C:** Ethyl acetate: 7000 mg/ L,

Acetone: 250000 mg/ L, Toluene: 250000 mg/ L, Hexane: 250000 mg/ L.

**Συντελεστής Κατανομής Οκτανόλης- Νερού σε pH 7, στους 20° C:**

**P:** 1,86 X 10<sup>05</sup>

**logP:** 5,27

**Ημίσεια ζωή υδρόλυσης DT50:** Σταθερό- πολύ ανθεκτικό

**Ημίσεια ζωή στο έδαφος αερόβια:** 181 ημέρες (ανθεκτικό)

**Μέγιστη UV- vis απορρόφηση (L/ mol\* cm):** 209nm = 19400, 272nm = 8460, 385nm = 2440.

**Vapour pressure at 25° C (mPa):** 9,5 (πιητική)

**Ανάλυση σε:** Υγρή Χρωματογραφία

**Χρήση:** Ζιζανιοκτόνο.

### Τοξικότητα

**Συντελεστής Βιο- συγκέντρωσης: BCF:** 5674 υψηλού κινδύνου

**Δυναμικό Βιοσυσσώρευσης:** -

**Οξεία Τοξικότητα :**

- Πολύ τοξικό. Για την οξεία από του στόματος τοξικότητα (Acute Oral Toxicity) της θανατηφόρου δόσης (LD50) έχουν αναφερθεί ποσότητες 2,4 mg/kg σε αρουραίους.

**Χρόνια Τοξικότητα :**

- **Καρκινογένεση:** Πιθανόν προκαλεί καρκινογενέσεις, χωρίς να υπάρχουν επιβεβαιωμένα στοιχεία.
- **Μεταλλάξεις:** Δεν προκαλεί.
- **Νευροτοξικότητα:** Δεν υπάρχουν επαρκή στοιχεία.
- **Γενικά Σχόλια για την Ανθρώπινη Υγεία:** Τοξικό για το αίμα, το ήπαρ και τα νεφρά. Μπορεί να προκαλέσει αναπνευστική καταστολή Δεν ερεθίζει τα μάτια αλλά προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα.

**Περιβαλλοντική συμπεριφορά :**

- **Έδαφος:**
  - Ο ήμισυς χρόνος ζωής του στο έδαφος είναι 181 ημέρες. Ευρωπαϊκές έρευνες σε εργαστηριακές συνθήκες εκτιμούν το DT50 σε 81-356 ημέρες.
  - Θεωρείται ανθεκτικό.
- **Νερό:**
  - Γρήγορη υδατική φωτόλυση DT50 σε 0,4 ημέρες σε συνθήκες pH 7.
  - Η υδρόλυσή του επηρεάζεται ελάχιστα από το pH. Θεωρείται πολύ ανθεκτικό.
  - Υδατική φάση DT50: 13 ημέρες (αρκετά γρήγορα)

#### **Οικολογική συμπεριφορά**

- Ελάχιστα τοξικό για τα πουλιά. Οι τιμές της LD50 στο είδος *Colinus virginianus* παρουσιάζονται στα >2250 mg/ kg.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα ψάρια, ανάλογα το είδος. Οι τιμές της οξείας τοξικότητας σε 96 ώρες LC50 για το είδος *Oncorhynchus mykiss* είναι 0,088 mg/L.
- Παρουσιάζει υψηλή τοξικότητα στα οστρακοειδή.
- Ελάχιστα τοξικό για τις μέλισσες, με LD50 >100 ug/ μέλισσα.

#### **Παραδείγματα Ανώτατων Ορίων Συγκέντρωσης Ευρώπης (MRLs):**

- Τσάι, καφές: 0,05 mg/ kg
- Φράουλες: 0,01 mg/ kg

