



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ**  
**ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ**  
**«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΓΡΟΔΙΑΤΡΟΦΗ»**  
**συνεργαζόμενων Τμημάτων**  
**ΧΗΜΕΙΑΣ, ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΩΝ, ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ**

Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία

**ΥΠΟΛΕΙΜΜΑΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΚΑΙ ΣΤΙΣ**  
**ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ ΑΠΟΘΕΣΕΙΣ**

**ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ ΜΠΟΥΤΗ**  
**Φυσικός**

**ΙΟΥΝΙΟΣ 2025**

## Πίνακας Περιεχομένων

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Περίληψη .....                                                                                                                    | 4  |
| Abstract .....                                                                                                                    | 5  |
| Εισαγωγή .....                                                                                                                    | 6  |
| 1. Κεφάλαιο 1 <sup>ο</sup> : Φυτοφάρμακα .....                                                                                    | 10 |
| 1.1 Ιστορική εξέλιξη των φυτοπροστατευτικών προϊόντων .....                                                                       | 14 |
| 1.2 Κατηγορίες φυτοφαρμάκων .....                                                                                                 | 16 |
| 2. Κεφάλαιο 2 <sup>ο</sup> : Ατμόσφαιρα .....                                                                                     | 25 |
| 2.1 Κύριοι ρύποι ατμοσφαιρικής ρύπανσης .....                                                                                     | 26 |
| 2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά τοξικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα .....                                                   | 28 |
| 2.3 Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης .....                                                                                            | 29 |
| 2.4 Ξηρή εναπόθεση .....                                                                                                          | 32 |
| 2.4.1 Μηχανισμός ξηρής εναπόθεσης .....                                                                                           | 37 |
| 2.4.2 Μετρήσεις ξηρής εναπόθεσης .....                                                                                            | 38 |
| 2.5 Υγρή εναπόθεση .....                                                                                                          | 44 |
| 2.5.1 Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Φυτοφαρμάκων και Επίδραση στην Υγρή Εναπόθεση .....                                             | 44 |
| 3. Κεφάλαιο 3 <sup>ο</sup> : Φυτοφάρμακα στην ατμόσφαιρα .....                                                                    | 45 |
| 3.1 Ο ρόλος της ατμόσφαιρας στη μετακίνηση των φυτοφαρμάκων – Το οριακό στρώμα .....                                              | 55 |
| 3.1.1 Ακτινοβολική θέρμανση και ψύξη .....                                                                                        | 55 |
| 3.1.2 Άνεμος: Τυρβώδης ανάμειξη έναντι οριζόντιας μεταφοράς .....                                                                 | 56 |
| 3.1.3 Σταθερή ατμόσφαιρα .....                                                                                                    | 57 |
| 3.1.4 Αναστροφές θερμοκρασίας .....                                                                                               | 57 |
| 3.1.5 Αποστράγγιση ψυχρού αέρα .....                                                                                              | 58 |
| 3.1.6 Ο ρόλος της τροπόσφαιρας .....                                                                                              | 58 |
| 4. Κεφάλαιο 4 <sup>ο</sup> : Διασπορά υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων και γεωγραφική εξάπλωση .....                                     | 60 |
| 4.1 Κατανομή υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων που ανήκουν στους έμμονους οργανικούς ρύπους (POPs) στον αέρα, το νερό και το έδαφος ..... | 64 |
| 4.1.1 Τρόποι εισόδου των φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα .....                                                                       | 69 |

|       |                                                                                        |     |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.1.2 | Μελέτες περίπτωσης .....                                                               | 72  |
| 4.2   | Συνέπειες της χρήσης των φυτοφαρμάκων .....                                            | 76  |
| 4.2.1 | Ατμοσφαιρική μεταφορά και αποθέσεις οργανοχλωριωμένων ρύπων σε θερμοκήπια .....        | 89  |
| 5.    | Κεφάλαιο 5ο: Πολιτικές διαχείρισης για τη μείωση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων ... | 90  |
| 6.    | Συμπεράσματα .....                                                                     | 96  |
|       | Βιβλιογραφία .....                                                                     | 101 |

## Περίληψη

Τα φυτοφάρμακα ανήκουν στις τοξικές ουσίες που απελευθερώνονται στο περιβάλλον και μπορούν να ρυπάνουν τον αέρα, το νερό, το έδαφος και τους ζωντανούς οργανισμούς. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να καταγράψει, μέσω βιβλιογραφικής ανασκόπησης, τους κύριους μηχανισμούς απορρόφησης φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα, τους τρόπους μεταφοράς τους και τις επιπτώσεις τους, καθώς και τις πολιτικές που αφορούν τη μείωση και εξάλειψη των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στον αέρα. Δεδομένου ότι ένα σημαντικό ποσοστό των εφαρμοζόμενων φυτοφαρμάκων καταλήγει στην ατμόσφαιρα, η παρακολούθηση της παρουσίας τους συμβάλλει στην κατανόηση βασικών χαρακτηριστικών των φυτοφαρμάκων που βρίσκονται στον αέρα. Υπάρχουν διάφορες μεθοδολογίες παρακολούθησης που βασίζονται σε εγκεκριμένα κριτήρια και τεχνικά πρότυπα, και μπορούν να εφαρμοστούν ανάλογα με τις ανάγκες της έρευνας.

Η εξάτμιση αποτελεί έναν από τους πιο σημαντικούς τρόπους μεταφοράς των φυτοφαρμάκων, ενώ η ξηρή εναπόθεση και υγρή εναπόθεση θεωρούνται βασικές διαδικασίες για την απομάκρυνση αερολυμάτων από την ατμόσφαιρα. Η ρύθμιση για τα φυτοφάρμακα θα πρέπει να βασίζεται σε ακριβή, έγκυρα και ενημερωμένα επιστημονικά στοιχεία, σύμφωνα με τα οποία δεν εγκρίνονται προϊόντα που παρουσιάζουν σοβαρές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Οι συνέπειες της παρουσίας υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον μπορούν να ελαχιστοποιηθούν μέσω της συνετής χρήσης τους, πλήρους κατανόησης της κατηγοριοποίησής τους, καθώς και μέσω της λήψης μέτρων για τον περιορισμό των εκπομπών, όπως η βελτίωση της διαχείρισης παρασίτων. Παράλληλα, επισημαίνεται η ανάγκη για την ανάπτυξη βιοτεχνολογικών εφαρμογών, όπως η χρήση μικροοργανισμών και γονιδίων, με στόχο την αποτελεσματική διαχείριση των αποβλήτων φυτοφαρμάκων και τη δημιουργία ενός πιο βιώσιμου περιβάλλοντος.

**Λέξεις – Κλειδιά:** φυτοφάρμακα, ατμόσφαιρα, ξηρή εναπόθεση, υγρή εναπόθεση

## **Abstract**

Pesticides among the toxic substances released into the environment can contaminate air, water, soil and living organisms. The purpose of this work is to record, through a literature review, the main mechanisms of pesticide absorption in the atmosphere, their transport modes and their effects, as well as the management measures related to the reduction of pesticide residues in the air. Since a significant proportion of applied pesticides ends up in the atmosphere, monitoring their presence contributes to understanding key characteristics of airborne pesticides. There are various monitoring methodologies based on approved criteria and technical standards, and they can be applied according to the needs of the research.

Volatilization is one of the most important ways of transporting pesticides, while dry deposition and wet deposition are considered a key processes for removing aerosols from the atmosphere. Pesticide regulation should be based on accurate, valid and up-to-date scientific evidence, whereby products that have unacceptable effects on the environment are not approved. The consequences of pesticides can be minimized through their judicious use, a full understanding of their categorization, and by taking steps to limit emissions, such as improving pest management. At the same time, the need for the development of biotechnological applications, such as the use of microorganisms and genes, is highlighted, with the aim of effectively managing pesticide waste and creating a more sustainable environment.

**Keywords:** pesticides, atmosphere, dry deposition, wet deposition

## Εισαγωγή

Για να διασφαλιστεί η ασφάλεια των τροφίμων σε όλο τον κόσμο, είναι σημαντικό να ληφθούν όλα τα απαραίτητα μέτρα για την τόνωση της φυτικής παραγωγής. Η απώλεια καλλιεργειών λόγω παρασίτων είναι η μεγαλύτερη πρόκληση που αντιμετωπίζει ο γεωργικός τομέας. Η μείωση της απόδοσης των καλλιεργειών από ζημιές από παράσιτα συνιστούν μία από τις σημαντικές προκλήσεις για την εξασφάλιση της παραγωγικότητας των καλλιεργειών. Τα φυτοφάρμακα αναλαμβάνουν έναν κρίσιμο ρόλο στην ενίσχυση της αγροτικής παραγωγικότητας. Τα οφέλη τους περιλαμβάνουν την αύξηση των αποδόσεων των καλλιεργειών, τη βελτίωση των οικονομικών αποτελεσμάτων για τους γεωργούς και την αποτελεσματική προστασία των καλλιεργειών από ασθένειες και παράσιτα.. Τα φυτοφάρμακα επιτρέπουν στους αγρότες να μειώσουν τα κόστη εργασίας, καθώς μειώνουν τον χρόνο και την προσπάθεια που απαιτείται για τον έλεγχο των ζιζανίων και των παρασίτων στα χωράφια. Αυτό επιτρέπει την πιο αποδοτική διαχείριση των καλλιεργειών και συμβάλλει στη μείωση των εξόδων παραγωγής.

Φυτοφάρμακο είναι οποιαδήποτε ουσία ή μείγμα ουσιών που χρησιμοποιείται για την πρόληψη, καταστροφή ή έλεγχο παρασίτων, συμπεριλαμβανομένων εντόμων, μυκήτων, τρωκτικών ή ανεπιθύμητων ειδών φυτών που προκαλούν βλάβη κατά την παραγωγή και αποθήκευση των καλλιεργειών (Zacharia, 2011). Η πλειονότητα των φυτοφαρμάκων χρησιμοποιείται στη γεωργία για τον έλεγχο τόσο εντομοκτόνων παρασίτων, όσο και μη εντομοκτόνων, όπως τσιμπούρια, ακάρεα, ζιζάνια, καθώς και μυκητιασικές μολύνσεις και άλλες ασθένειες των καλλιεργειών. Τα φυτοφάρμακα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην προστασία των καλλιεργειών από επικίνδυνα παράσιτα, συμβάλλοντας έτσι στην ενίσχυση της γεωργικής παραγωγής και, κατ' επέκταση, στην οικονομία μιας χώρας. Ωστόσο, με την αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού, οι καλλιέργειες καλλιεργούνται σε μεγαλύτερη κλίμακα, γεγονός που συχνά οδηγεί σε ανεξέλεγκτη χρήση φυτοφαρμάκων (Riyaz, Shah & Sivasankaran, 2021).

Τα φυτοφάρμακα έχουν συνδεθεί με διάφορες μορφές περιβαλλοντικής ρύπανσης επηρεάζοντας οικοσυστήματα όπως το έδαφος, το νερό και ο αέρας (Carvalho, 2017). Εκτός από τον έλεγχο των εντόμων, των ζιζανίων, των φορέων ασθενειών και άλλων οικιακών παρασίτων, η εκτεταμένη χρήση φυτοφαρμάκων έχει επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις σε ωφέλιμα έντομα, όπως οι επικονιαστές, σε πουλιά, ψάρια και φυτά που δεν αποτελούν στόχο και στην ανθρώπινη υγεία επίσης (EEA, 2013). Κατά τη χρήση των φυτοφαρμάκων, τα υπολείμματά τους μπορούν να παραμείνουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και μπορούν να διασκορπιστούν σε μεγάλη απόσταση. Κατά τον ψεκασμό των χημικών φυτοφαρμάκων, αυτά μπορεί να υποστούν μια σειρά από αντιδράσεις που επηρεάζουν την αποτελεσματικότητα και τις περιβαλλοντικές τους επιπτώσεις. Οι χημικές ουσίες μπορούν να αντιδράσουν με το φως του ήλιου, τη θερμοκρασία, την

υγρασία και άλλα στοιχεία του περιβάλλοντος, προκαλώντας φωτοαποδόμηση ή χημική αλλοίωση. Επιπλέον, τα φυτοφάρμακα μπορεί να εξατμιστούν και να μεταφερθούν μέσω του αέρα σε άλλες περιοχές, όπου ενδέχεται να επηρεάσουν μη στοχευμένα είδη και να μολύνουν το έδαφος ή τα υδάτινα συστήματα μέσω της απόπλυσης ή της διήθησης. Τα φυτά μπορούν να απορροφήσουν φυτοφάρμακα τόσο μέσω των φύλλων όσο και μέσω των ριζών τους, ενώ η ατμόσφαιρα μπορεί να συγκρατήσει τα φυτοφάρμακα όταν οι ατμοί τους διασπείρονται ως παρασυρόμενα σωματίδια. Επιπλέον, τα φυτοφάρμακα μπορούν να καταποθούν από έντομα, σκουλήκια και μικροοργανισμούς, ενσωματώνοντάς τα έτσι στον τροφικό ιστό και επηρεάζοντας ευρύτερα το οικοσύστημα (Ware, 1980). Το έδαφος είναι ένας από τους τελικούς προορισμούς των φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή τους. Ανάλογα με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά τόσο των φυτοφαρμάκων όσο και του εδάφους, τα φυτοφάρμακα μπορούν είτε να προσροφηθούν στα εδαφικά σωματίδια είτε να εκπλυθούν με τη βροχή, μεταφέροντας έτσι υπολείμματα στην επιφάνεια του εδάφους. Αυτή η διαδικασία μπορεί να οδηγήσει στη ρύπανση των υπόγειων υδάτων και των ποταμών (Riyaz et al., 2020).

Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο έδαφος και το νερό μπορούν να αποτελέσουν απειλή για τη βιοποικιλότητα και την ανθρώπινη υγεία. Αφού εναποτεθούν στο περιβάλλον, τα φυτοφάρμακα αρχίζουν να διασπώνται και σχηματίζουν μεταβολίτες που είναι περισσότερο ή λιγότερο τοξικοί (Tiryaki & Temur, 2010). Οι αβιοτικοί και βιοτικοί μετασχηματισμοί παίζουν σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων από το περιβάλλον. Η περιβαλλοντική υποβάθμιση των φυτοφαρμάκων περιλαμβάνει διεργασίες βιοτικού μετασχηματισμού που διευκολύνονται από μικροοργανισμούς ή φυτά και από αβιοτικές διεργασίες όπως χημικές και φωτοχημικές αντιδράσεις (Ragnarsdottir, 2000). Όταν ένα φυτοφάρμακο εφαρμόζεται στις καλλιέργειες, τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων παραμένουν στο περιβάλλον ακόμα και όταν ο αγρότης ακολουθεί όλες τις οδηγίες της ετικέτας. Τα φυτοφάρμακα μπορούν να προκαλέσουν τόσο οξείες όσο και χρόνιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία, με τους αγρότες να βρίσκονται σε μεγαλύτερο κίνδυνο έκθεσης και δηλητηρίασης. Τα φυτοφάρμακα, και ειδικότερα τα εντομοκτόνα που στοχεύουν στην εξάλειψη εντόμων, έχουν προκαλέσει σημαντική ζημιά σε μη στοχευόμενα έντομα, όπως επικονιαστές (π.χ. μέλισσες, βομβίνοι, μύγες συρφίδων) και αρπακτικά έντομα που διατηρούν τους πληθυσμούς παρασίτων υπό έλεγχο σε ένα οικοσύστημα. Αυτή η αδικαιολόγητη επίδραση διαταράσσει τις τροφικές αλυσίδες και τα τροφικά πλέγματα, διαταράσσοντας έτσι την οικολογική ισορροπία (Ndakidemi, Mtei & Ndakidemi, 2016). Η πανίδα των πτηνών, συμπεριλαμβανομένων κορυφαίων αρπακτικών ειδών, έχει επίσης επηρεαστεί σοβαρά από την εκτεταμένη χρήση χημικών φυτοφαρμάκων, όπως το DDT. Παρόλο που το DDT έχει απαγορευτεί σε περισσότερες από 40 χώρες, η ανθεκτικότητά του στο περιβάλλον είναι τόσο μεγάλη που τα υπολείμματά του εξακολουθούν να ανιχνεύονται μέχρι σήμερα (Mitra, Chatterjee & Mandal, 2011).

Η ποικιλότητα των ψαριών και άλλοι υδρόβιοι οργανισμοί, τα ζώα και τα φυτά επηρεάζονται επίσης από τα φυτοφάρμακα.

Η είσοδος φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, είτε μέσω ανθρώπινων δραστηριοτήτων είτε μέσω φυσικών διεργασιών, μπορεί να αποτελέσει σοβαρή απειλή για τη ζωή. Ο αντίκτυπος των χημικών φυτοφαρμάκων έχει καταγραφεί σε όλο τον κόσμο, τόσο σε ανεπτυγμένες όσο και σε αναπτυσσόμενες χώρες (Popp, Pető & Nagy, 2013). Παράλληλα, η ατμόσφαιρα, ως βασικό συστατικό της βιόσφαιρας που υποστηρίζει τη ζωή στον πλανήτη, παίζει κρίσιμο ρόλο. Η ατμόσφαιρα λειτουργεί ως μέσο μεταφοράς για τους ατμοσφαιρικούς ρύπους (Vallero, 2014), οι οποίοι υποβάλλονται σε χημικούς μετασχηματισμούς και οδηγούν σε ατμοσφαιρική ρύπανση. Οι ανησυχίες σχετικά με την ατμοσφαιρική ρύπανση και οι συνέπειές της για την υγεία και το περιβάλλον έχουν αναδειχθεί ως κύρια θέματα στην ερευνητική κοινότητα. Η ατμοσφαιρική ρύπανση έχει σημαντικές επιπτώσεις σε τοπικό, περιφερειακό και παγκόσμιο επίπεδο, ανάλογα με το χρόνο παραμονής των ρύπων και τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Οι εκπομπές, ο σχηματισμός δευτερογενών ρύπων, η διασπορά τους και οι μετεωρολογικές συνθήκες καθορίζουν τις συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών ρύπων (Biswal et al., 2023).

Σύμφωνα με τις τελευταίες έρευνες, η ατμοσφαιρική ρύπανση από βιομηχανίες, οχήματα και γεωργικές δραστηριότητες αυξάνεται δραματικά σε χώρες με χαμηλό και μεσαίο εισόδημα (Landrigan et al., 2018). Περίπου 4,2 εκατομμύρια θάνατοι, σύμφωνα με έρευνα του Παγκόσμιου Βάρους Νόσων (Global Burden of Disease/GBD), αποδίδονται στην ατμοσφαιρική ρύπανση (Landrigan et al., 2018). Οι παγκόσμιες εκτιμήσεις θανάτων που σχετίζονται με την ατμοσφαιρική ρύπανση ξεπερνούν εκείνους που σχετίζονται με τη ρύπανση του νερού και του εδάφους (Landrigan et al., 2018). Στην αναφορά του Συγκριτικού Κινδύνου GBD, η ρύπανση του εσωτερικού αέρα κατατάσσεται δεύτερη και η εξωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση τρίτη στους κύριους περιβαλλοντικούς κινδύνους για την υγεία (Kaur-Sidhu et al., 2020; Ravindra et al., 2019; Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, 2014). Αναγνωρίζοντας τη σημασία της ατμοσφαιρικής ρύπανσης για την υγεία, ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει την εξωτερική ατμοσφαιρική ρύπανση και τα σωματίδια ως «γνωστές καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο» (Loomis et al., 2015; Maji, et al., 2023).

Σε έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί και παρά την εκτεταμένη χρήση φυτοφαρμάκων σε γεωργικές δραστηριότητες, ελάχιστες εστιάζουν στην ατμοσφαιρική ρύπανση σε αγροτικές περιοχές, με αποτέλεσμα να λείπουν δεδομένα για την κατανόηση των επιπτώσεων των φυτοφαρμάκων στην ποιότητα του αέρα. Επίσης παρατηρείται κενό σε στοιχεία που αφορούν στην αλληλεπίδραση φυτοφαρμάκων και ατμόσφαιρας. Η παρούσα εργασία συνιστά βιβλιογραφική ανασκόπηση και θα διερευνήσει το πώς τα φυτοφάρμακα απορροφώνται στην ατμόσφαιρα, πώς μεταφέρονται ως παρασυρόμενα και ποιες είναι οι επιπτώσεις τους τόσο στο περιβάλλον όσο και

στην ανθρώπινη υγεία. Για τη συλλογή στοιχείων και βιβλιογραφικών πηγών, πραγματοποιήθηκε αναζήτηση σε επιστημονικές βάσεις δεδομένων, όπως τα Scopus, ScienceDirect, Google Scholar και PubMed. Χρησιμοποιήθηκαν οι λέξεις-κλειδιά: «pesticides», «atmosphere», «dry deposition», «wet deposition». Η αναζήτηση περιορίστηκε κυρίως στην περίοδο 2005–2023, με έμφαση σε πρόσφατες δημοσιεύσεις μετά το 2015. Επιλέχθηκαν συνολικά 15 επιστημονικά άρθρα και μελέτες περίπτωσης που εστιάζουν στη μεταφορά, απόθεση και περιβαλλοντική συμπεριφορά φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα.

Καθώς δεν υπάρχουν κοινά πρωτόκολλα παρακολούθησης των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα, η εργασία αυτή θα μπορούσε να συνεισφέρει στην ανάπτυξη καλύτερων τεχνικών παρακολούθησης και στην δημιουργία βάσεων δεδομένων για τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στον αέρα. Η εργασία αποτελείται από τέσσερα κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο δίνεται ο ορισμός των φυτοφαρμάκων, η ιστορική τους εξέλιξη και η κατάταξή τους. Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην ατμόσφαιρα, στην σύνθεση της, στην ατμοσφαιρική ρύπανση καθώς και τις πηγές της. Έπειτα παραθέτονται οι επιπτώσεις της χρήσης των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον και πιο συγκεκριμένα στην ατμόσφαιρα. Στη συνέχεια γίνεται αναφορά σε πολιτικές διαχείρισης για τη μείωση και εξάλειψη των φυτοφαρμάκων και ακολουθούν τα συμπεράσματα που προκύπτουν.

## 1. Κεφάλαιο 1<sup>ο</sup>: Φυτοφάρμακα

Οποιαδήποτε ζωντανά σώματα, είτε ζώα είτε φυτά, που είναι επιβλαβή για τον άνθρωπο ή τα ζώα είναι γνωστά ως παράσιτα. Τα φυτοφάρμακα είναι ουσίες που χρησιμοποιούνται είτε για να σκοτώσουν είτε να αποτρέψουν την ανάπτυξη παρασίτων. Ο όρος «φυτοφάρμακα» χρησιμοποιείται συνήθως ως συνώνυμος για τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Ωστόσο, τα φυτοφάρμακα είναι ένας ευρύτερος όρος που καλύπτει επίσης προϊόντα όπως τα βιοκτόνα, τα οποία προορίζονται για μη φυτικές χρήσεις για τον έλεγχο παρασίτων και φορέων ασθενειών όπως έντομα, αρουραίοι και ποντίκια και δεν εμπίπτουν στην αρμοδιότητα της EFSA. Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται κυρίως για να διατηρήσουν τις καλλιέργειες υγιείς και να αποτρέψουν την καταστροφή τους από ασθένειες και προσβολές. Περιέχουν τουλάχιστον μία δραστική ουσία. Αυτές οι ουσίες μπορεί να είναι χημικές ουσίες ή μικροοργανισμοί, συμπεριλαμβανομένων των ιών, που επιτρέπουν στο προϊόν να εκτελέσει τη δράση του.

Ο όρος φυτοφάρμακο περιλαμβάνει όλα τα ακόλουθα: ζιζανιοκτόνο, εντομοκτόνο, νηματοκτόνο, ακαρεοκτόνο, τρωκτικοκτόνο, βακτηριοκτόνο, μυκητοκτόνο, εντομοαπωθητικό, απολυμαντικό και ούτω καθεξής. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα είναι τα μυκητοκτόνα που αντιπροσωπεύουν το 80% όλων των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται. Τα περισσότερα φυτοφάρμακα προορίζονται να χρησιμεύσουν ως φυτοπροστατευτικά προϊόντα που γενικά προστατεύουν τα φυτά από ζιζάνια, μύκητες ή έντομα. Τα φυτοφάρμακα διαθέτουν φυσικοχημικές ιδιότητες που επηρεάζουν τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον. Αυτές οι ιδιότητες, μετά την εφαρμογή, μπορούν να οδηγήσουν σε βραχυπρόθεσμες ή μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στο περιβάλλον και σε άλλους οργανισμούς. Ειδικότερα, τα φυτοφάρμακα μπορεί να παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλα χρονικά διαστήματα ή να μετακινούνται σε περιοχές εκτός των προοριζόμενων στόχων (Gavrilescu, 2005). Οι ιδιότητες αυτές περιλαμβάνουν την α) ανθεκτικότητα (χρόνος στον οποίο το φυτοφάρμακο παραμένει ενεργό στο περιβάλλον), β) κινητικότητα (πόσο εύκολα μπορεί να μετακινηθεί το φυτοφάρμακο από το σημείο που εφαρμόζεται), γ) τοξικότητα σε μη στόχους (πόσο τοξικό είναι το φυτοφάρμακο για άλλους οργανισμούς εκτός από ένα παράσιτο), δ) όγκος χρήσης (πόσο από αυτό το φυτοφάρμακο χρησιμοποιείται στο περιβάλλον) (Riyaz, Shah & Sivasankaran, 2021). Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων είναι τα ίχνη ενώσεων φυτοφαρμάκων που παραμένουν πάνω ή μέσα στην καλλιέργεια, το νερό, το έδαφος και τον αέρα μετά την εφαρμογή.

Σύμφωνα με τον Κώδικα Ομοσπονδιακών Κανονισμών των Ηνωμένων Πολιτειών (CFR), φυτοφάρμακο είναι οποιοδήποτε συστατικό ή μείγμα ενώσεων που προορίζονται για χρήση ως ρυθμιστικό, αποφυλλωτικό ή αποξηραντικό φυτών (United States Environmental Protection

Agency, 2004). Τα φυτοφάρμακα ορίζονται από τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας (FAO) των Ηνωμένων Εθνών ως ουσία ή μείγμα ουσιών που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο, την πρόληψη, την καταστροφή οποιουδήποτε επιβλαβούς, ζωικού ή ανθρώπου ασθένειας που προκαλεί φορείς, ανεπιθύμητα φυτά ή ζωικά είδη που επηρεάζουν την παραγωγή τροφίμων. διαχείριση, πώληση, αποθήκευση και μεταφορά (World Health Organization, 2015).

Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, η έγκριση μιας δραστικής ουσίας και η διάθεση ενός φυτοπροστατευτικού προϊόντος στην αγορά απαιτεί, μεταξύ άλλων, την αξιολόγηση των οικοτοξικολογικών επιπτώσεών τους και των αντίστοιχων κινδύνων. Λαμβάνονται υπόψη τα διαμερίσματα του εδάφους, του νερού (συμπεριλαμβανομένων των ιζημάτων) και του αέρα. Ο γενικός στόχος είναι να εγκρίνονται μόνο οι ενώσεις που δεν έχουν καμία επιβλαβή επίδραση στην υγεία του ανθρώπου ή των ζώων ή τυχόν απαράδεκτες επιπτώσεις στο περιβάλλον (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2009). Ως εκ τούτου, ο κανονισμός τηρεί αυστηρά κριτήρια έγκρισης και αποκλεισμού για τις δραστικές ουσίες (Ευρωπαϊκή Επιτροπή, 2020). Η φάση αξιολόγησης οικοτοξικολογικού κινδύνου περιγράφεται λεπτομερώς στον κανονισμό και στα έγγραφα καθοδήγησης που κοινοποιούνται σε ευρωπαϊκό επίπεδο (δηλαδή εγκεκριμένα από τα διάφορα κράτη μέλη), οδηγώντας σε εναρμονισμένη διαδικασία μεταξύ των κρατών μελών. Υπό το πρίσμα της ποικιλίας των οργανισμών που ενδέχεται να εκτίθενται *in situ* στα διάφορα φυτοπροστατευτικά προϊόντα και στις δραστικές ουσίες τους, η αξιολόγηση πρέπει να γίνει για διάφορες βιολογικές ομάδες που σχετίζονται με ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών μέσων: πτηνά, υδρόβιοι οργανισμοί, αρθρόποδα, γαιοσκώληκες, μικροοργανισμοί μη στόχοι του εδάφους και άλλοι μη στοχευόμενοι οργανισμοί (χλωρίδα και πανίδα) που πιστεύεται ότι κινδυνεύουν. Κάθε βιολογική ομάδα σχετίζεται με συγκεκριμένους στόχους προστασίας, οι οποίοι θα οδηγήσουν στην επιλογή των μεθόδων που θα χρησιμοποιηθούν (είδος δοκιμών και μοντέλων) για την αξιολόγηση κινδύνου (Larras et al., 2022).

Ένα σημαντικό μέρος των εργασιών αξιολόγησης κινδύνου της EFSA στον τομέα των φυτοπροστατευτικών προϊόντων επικεντρώνεται σε αυτές τις δραστικές ουσίες. Ένα μεγάλο μέρος της νομοθεσίας της ΕΕ ρυθμίζει την εμπορία και τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων και των υπολειμμάτων τους στα τρόφιμα. Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα δεν μπορούν να διατεθούν στην αγορά ή να χρησιμοποιηθούν χωρίς προηγούμενη άδεια. Υπάρχει ένα διπλό σύστημα, βάσει του οποίου η EFSA αξιολογεί τις δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα και τα κράτη μέλη αξιολογούν και εγκρίνουν τα προϊόντα σε εθνικό επίπεδο. Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα ρυθμίζονται κυρίως από τον κανονισμό πλαίσιο (ΕΚ) αριθ. 1107/2009.

Από το 2003, η EFSA είναι υπεύθυνη για την αξιολόγηση από ομοτίμους της ΕΕ σχετικά με τις δραστικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σε φυτοπροστατευτικά προϊόντα. Αυτή η εργασία εκτελείται από τη Μονάδα Ομότιμης Επισκόπησης φυτοφαρμάκων της EFSA σύμφωνα με τις

διαδικασίες που ορίζονται στη νομοθεσία και τα πιο πρόσφατα επιστημονικά πρότυπα και μεθόδους. Η EFSA διεξάγει το έργο της σε στενή συνεργασία με επιστημονικούς εμπειρογνώμονες από τα κράτη μέλη. Όλα τα θέματα που σχετίζονται με τα νόμιμα όρια για τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στα τρόφιμα και τις ζωοτροφές καλύπτονται από τον κανονισμό (ΕΚ) αριθ. 396/2005. Ο κανονισμός αυτός περιέχει επίσης διατάξεις για τους επίσημους ελέγχους των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε τρόφιμα φυτικής και ζωικής προέλευσης που μπορεί να προκύψουν από τη χρήση τους στη φυτοπροστασία.

Γενικά, οι δραστικές ουσίες αξιολογούνται μέσω μιας σταδιακής προσέγγισης:

1. Αίτηση για έγκριση δραστικής ουσίας υποβάλλεται από τον παραγωγό της δραστικής ουσίας σε καθορισμένο κράτος μέλος-εισηγητή (RMS, Rapporteur Member State), μαζί με έναν φάκελο.
2. Για κάθε ουσία συντάσσεται μια αρχική έκθεση αξιολόγησης από το RMS που διενεργεί την πρώτη αξιολόγηση κινδύνου.
3. Κατάλογος των διαθέσιμων εκθέσεων αξιολόγησης του κράτους μέλους εισηγητή.
4. Η αξιολόγηση κινδύνου του RMS αξιολογείται από ομοτίμους από την EFSA σε συνεργασία με όλα τα κράτη μέλη.
5. Η EFSA συντάσσει ένα συμπέρασμα για τη δραστική ουσία.
6. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή λαμβάνει νομοθετική απόφαση εάν θα συμπεριλάβει ή όχι την ουσία στον κατάλογο των εγκεκριμένων δραστικών ουσιών της Ένωσης.

Η EFSA είναι επίσης υπεύθυνη για την ομότιμη αξιολόγηση των αιτήσεων για ανανέωση της έγκρισης δραστικών ουσιών, οι οποίες συνήθως εγκρίνονται για 10 έτη. Μετά τη λήξη της περιόδου αυτής, ο αιτών μπορεί να ζητήσει ανανέωση, η οποία αξιολογείται από το καθορισμένο κράτος μέλος-εισηγητή και η EFSA διενεργεί αξιολόγηση της αναφοράς ανανέωσης (renewal report assessment, RAR) σε συνεργασία με τα κράτη μέλη. Στο πλαίσιο της αξιολόγησης, η EFSA εξετάζει επίσης τις ενδοκρινικές διαταραχές (ED) των δραστικών ουσιών, σύμφωνα με τον κανονισμό ΕΕ 2018/605. Η αξιολόγηση αυτή ανανεώνεται τακτικά και δημοσιεύεται σε ειδικές εκθέσεις. Επιπλέον, η EFSA παρέχει επιστημονική βοήθεια για την αξιολόγηση αιτήσεων που αφορούν «βασικές ουσίες», οι οποίες δεν χρησιμοποιούνται κύρια ως φυτοπροστατευτικά προϊόντα, αλλά μπορεί να έχουν κάποια σχετική χρήση. Επιπλέον, η EFSA αξιολογεί τα επιβεβαιωτικά δεδομένα που απαιτούνται κατά τη διάρκεια της αξιολόγησης ή με βάση νέες επιστημονικές γνώσεις. Τα αποτελέσματα των αξιολογήσεων ή διαβουλεύσεων παρουσιάζονται στην EFSA.

Η νομοθεσία της ΕΕ επιβάλλει αυστηρούς κανόνες για τα μέγιστα επίπεδα υπολειμμάτων (Maximum Residue Levels, MRLs) φυτοφαρμάκων σε τρόφιμα και ζωοτροφές, καθώς τα υπολείμματα που προκύπτουν από τη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων μπορεί να συνιστούν κίνδυνο για τη δημόσια υγεία. Πριν από την έγκριση νέων ή την τροποποίηση υφιστάμενων MRLs,

η EFSA εκτιμά τη συμπεριφορά των υπολειμμάτων και τους πιθανούς κινδύνους για την υγεία των καταναλωτών. Εάν η αξιολόγηση κινδύνου δεν εντοπίσει απαράδεκτους κινδύνους, ορίζονται εναρμονισμένα MRLs σε επίπεδο ΕΕ, που ισχύουν και για εισαγόμενα τρόφιμα με τη μορφή «ανοχών εισαγωγής» για τη διευκόλυνση του διεθνούς εμπορίου.

Οι αιτήσεις για νέα ή αναθεωρημένα ανώτατα όρια καταλοίπων (ΑΟΚ) σύμφωνα με το άρθρο 6 του κανονισμού (ΕΚ) περιλαμβάνουν εκτίμηση κινδύνου για τον καταναλωτή και προτάσεις για τα συνιστώμενα ανώτατα όρια. Σύμφωνα με το άρθρο 12 του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 396/2005, η EFSA επανεξετάζει επίσης τα υφιστάμενα ΑΟΚ σε συνεργασία με το κράτος μέλος-εισηγητή (RMS). Η EFSA προτείνει ΑΟΚ και διενεργεί αξιολόγηση κινδύνου για όλες τις καλλιέργειες που περιλαμβάνονται σε ευρωπαϊκές άδειες ή ανοχές εισαγωγής. Η διαδικασία επανεξέτασης συμφωνείται με την Ευρωπαϊκή Επιτροπή και τα κράτη μέλη, ενώ περισσότερες πληροφορίες για τη διαδικασία αυτή, περιλαμβανομένων λεπτομερών οδηγιών και υποστηρικτικών προτύπων, διατίθενται μέσω των συνδέσμων που παρέχονται παρακάτω. Για να διευκολύνει την προετοιμασία και υποστήριξη των ενδιαφερομένων μερών στην αναθεώρηση των MRLs, η EFSA ενημερώνει τριμηνιαία την Επισκόπηση της προόδου της αναθεώρησης των MRL σύμφωνα με το άρθρο 12 του κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 396/2005. Στις αξιολογήσεις MRL της EFSA, εκτιμάται η χρόνια (μακροπρόθεσμη) και η οξεία (βραχυπρόθεσμη) έκθεση των καταναλωτών σε υπολείμματα φυτοφαρμάκων μέσω της διατροφής, χρησιμοποιώντας ένα υπολογιστικό μοντέλο που έχει αναπτύξει η EFSA (PRIMo – Pesticide Residue Intake Model). Το μοντέλο βασίζεται σε εθνικά δεδομένα κατανάλωσης τροφίμων και σε μοναδιαία βάρη που παρέχονται από τα κράτη μέλη, εφαρμόζοντας διεθνώς συμφωνημένες μεθοδολογίες αξιολόγησης κινδύνου. Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων περιλαμβάνουν τις μετρήσιμες ποσότητες δραστικών ουσιών – χημικών που χρησιμοποιούνται για την προστασία των φυτών από ασθένειες και παράσιτα – καθώς και τους σχετικούς μεταβολίτες ή προϊόντα αποδόμησης που μπορούν να εντοπιστούν σε συγκομιζόμενες καλλιέργειες ή σε τρόφιμα ζωικής προέλευσης ([www.efsa.europa](http://www.efsa.europa)).

Η παγκόσμια κατανάλωση φυτοφαρμάκων το 2019 ήταν περίπου 4,19 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι, όπου η Κίνα ήταν με διαφορά η μεγαλύτερη χώρα κατανάλωσης φυτοφαρμάκων (1,76 εκατομμύρια μετρικοί τόνοι), ακολουθούμενη από τις Ηνωμένες Πολιτείες (408 χιλιάδες τόνους), τη Βραζιλία (377 χιλιάδες τόνους) και Αργεντινή (204 χιλιάδες τόνοι) (Fernández, 2021). Στη νοτιοανατολική Ασία, ο ΠΟΥ ανέφερε ετήσια αύξηση στη χρήση φυτοφαρμάκων με το 20% των αναπτυσσόμενων χωρών να είναι καταναλωτές φυτοφαρμάκων, συμπεριλαμβανομένων της Καμπότζης, του Λάος και του Βιετνάμ (Schreinemachers & Tipraqsa, 2012; Schreinemachers et al., 2015). Η Ινδία ανήκει σε μία από τις μεγαλύτερες χώρες παραγωγής φυτοφαρμάκων στην Ασία, έχοντας 90 χιλιάδες τόνους ετήσια παραγωγή οργανοχλωρικών φυτοφαρμάκων, συμπεριλαμβανομένων εξαχλωριούχου βενζολίου και DDT (Khan et al., 2010; Pozo et al., 2011).

Μεταξύ 2010 και 2014, η μέση αναλογία κόστους/οφέλους ήταν 0,645 g συνολικών φυτοφαρμάκων ανά κιλό απόδοσης καλλιέργειας, με μέση ετήσια κατανάλωση 2,784 kg εκτάριο. Η Ιαπωνία (18,94 kg ha<sup>-1</sup>) είχε τη μεγαλύτερη μέση χρήση φυτοφαρμάκων από το 2010 έως το 2014, ακολουθούμενη από την Κίνα (10,45 kg ha<sup>-1</sup>), το Μεξικό (7,87 kg ha<sup>-1</sup>), τη Βραζιλία (6,16 kg ha<sup>-1</sup>), τη Γερμανία (5,12 kg ha<sup>-1</sup>), Γαλλία (4,85 kg ha<sup>-1</sup>), Ηνωμένο Βασίλειο (4,03 kg ha<sup>-1</sup>), ΗΠΑ (3,88 kg ha<sup>-1</sup>) και Ινδία (0,26 kg ha<sup>-1</sup>) (Zhang, 2018).

Τα ζιζανιοκτόνα αντιπροσωπεύουν το 47,5% των συνεισφορών φυτοφαρμάκων, ακολουθούμενα από τα εντομοκτόνα 29,5%, τα μυκητοκτόνα 17,5% και άλλοι τύποι εντομοκτόνων το 5,5% (Gill & Garg, 2014; Zhang, 2018; Sharma et al., 2019). Τα φυτοφάρμακα ταξινομούνται με βάση μια ποικιλία μεταβλητών. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κριτήρια για την ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων είναι ο τρόπος εισόδου, η χημική σύνθεση και ο στόχος που σκοτώνει. Από την άλλη πλευρά, ο ΠΟΥ και το Παγκόσμιο Εναρμονισμένο Σύστημα (GHS) ταξινόμησαν τα φυτοφάρμακα με βάση την τοξικότητα ή τις επιβλαβείς επιπτώσεις τους, δίνοντας προτεραιότητα στη δημόσια υγεία (Pathak et al., 2022).

## 1.1 Ιστορική εξέλιξη των φυτοπροστατευτικών προϊόντων

Από την αρχαιότητα, οι ανθρώπινοι πολιτισμοί προσπάθησαν να εφαρμόσουν τις πιο αποτελεσματικές και λιγότερο χρονοβόρες προσεγγίσεις για την καλλιέργεια και τη διατήρηση των διατροφικών τους πόρων και χρησιμοποιούσαν διάφορες χημικές ενώσεις για τον έλεγχο των παρασίτων. Ένα παράδειγμα αυτού είναι το πώς καλλιεργήσαν δηλητηριώδη και θρεπτική βλάστηση στον ίδιο χώρο λόγω της προστατευτικής δράσης των τοξικών φυτών για την εξάλειψη των εντόμων. Οι ενώσεις θείου είναι πολύ γνωστό παράδειγμα τέτοιων φυτοφαρμάκων ελέγχου εντόμων και ακάρεων (Gyawali, 2018). Το Pyrethrum, ένα φυτοφάρμακο που προέρχεται από το φυτό (*Chrysanthemum cinerariaefolium*), έχει χρησιμοποιηθεί για περισσότερα από 2000 χρόνια (Unsworth, 2010). Αυτές θα ήταν οι αρχικές μέθοδοι για την απομάκρυνση των παρασίτων για αρκετές χιλιετίες. Αργότερα κυκλοφόρησε ο Πάπυρος του Ebers, ένα από τα αρχαιότερα σωζόμενα κείμενα που περιλαμβάνει τεχνικές για την απομάκρυνση εντόμων από τα τρόφιμα. Την ίδια περίοδο, η παραδοσιακή κινεζική ιατρική έκανε χρήση πρωτόγονων σουλφιδίων για παρόμοιους σκοπούς. Αξίζει να σημειωθεί ότι το επικό έργο του Ομήρου «Οδυσσέας», που γράφτηκε περίπου την ίδια εποχή, περιγράφει τη χρήση ουσιών για την απομάκρυνση των εντόμων. Γύρω στο 1500, εμφανίστηκαν τα πρώτα στάδια της χρήσης των «παρασιτοκτόνων», δηλαδή του υδραργύρου και του αρσενικού. Οι ουσίες αυτές χρησιμοποιήθηκαν μέχρι την έναρξη της εποχής των συνθετικών φυτοφαρμάκων (1940 και μετά), αρχικά για την καταστροφή αποθεμάτων τροφίμων κατά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο και αργότερα ως πολύτιμα εργαλεία για την καλλιέργεια των διαδικασιών των

τροφίμων που καταναλώνονταν καθημερινά. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, αρκετοί είναι επιστήμονες που επισημαίνουν τις δυσμενείς επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων στην ανθρώπινη υγεία όταν χρησιμοποιούνται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για παράδειγμα, η δραστική αύξηση του αριθμού των ασθενών με λέμφωμα είναι ένα θέμα που θα συζητούνταν μέχρι σήμερα.

Το αλμυρό νερό και οι χημικές ενώσεις (οργανικές καθώς και ανόργανες) χρησιμοποιήθηκαν ευρέως για τον έλεγχο των πληθυσμών των παρασίτων μέχρι την εισαγωγή του διχλωροδιφαινυλτριχλωροαιθανίου (DDT) από τον Paul Herman Muller το 1939 ως ισχυρό φυτοφάρμακο (Abubakar et al., 2020). Αυτή η ανακάλυψη του χάρισε χρόνια αργότερα το Νόμπελ Ιατρικής, κυρίως λόγω της μείωσης των ζημιών που προκλήθηκαν από φυτοφάρμακα στη γεωργία και παρόμοια προβλήματα υγείας όπως η ελονοσία ή ο τύφος. Ωστόσο, η χρήση του DDT είναι χρήσιμη και για την αύξηση της παραγωγικότητας και της διάρκειας ζωής των τροφίμων. Έτσι, η παγκόσμια ζήτηση για DDT αυξανόταν μέρα με τη μέρα, γεγονός που οδήγησε στη σύνθεση νέων χημικών ουσιών που λειτουργούν ως φυτοφάρμακα (Zacharia, 2011). Παρά τα οφέλη των φυτοφαρμάκων στην προστασία των καλλιεργειών, οι ανησυχίες για την άφιξη υπολειμμάτων σε μη στοχευόμενους οργανισμούς άρχισαν από τη δημοσίευση του βιβλίου *Silent Spring* το 1962, το οποίο σηματοδότησε την αρχή της έρευνας για τις βλαβερές επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων εκτός στόχου (Galon et al., 2021). Το 1962, το βιβλίο «*Silent Spring*» της συγγραφέα Rachel Carson, ανέπτυξε τις βλαβερές συνέπειες του DDT. Αμέσως μετά, πολλά κράτη απαγόρευσαν τη χρήση του DDT υπέρ των οργανοφωσφορικών και καρβαμιδικών αλάτων χαμηλότερου κινδύνου τα επόμενα χρόνια. Το DDT αντικαταστάθηκε από οργανοφωσφορικά (OPs) και καρβαμιδικά (CMs) φυτοφάρμακα στις Ηνωμένες Πολιτείες το 1975 (Barnhoorn et al., 2009).

Τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται κατά κανόνα σε γεωργικά συστήματα από τη δεκαετία του 1940 και η υιοθέτησή τους έχει αυξηθεί σημαντικά με τα χρόνια (Grung et al., 2015), καθώς προστατεύουν τις καλλιέργειες από παράσιτα όπως ασθένειες, έντομα και ζιζάνια και ενισχύουν τη δυνατότητα απόδοσης των καλλιεργειών (Coscollà & Yusa, 2016). Η εξέλιξη των εντομοκτόνων από τα οργανικά χλώρια (όπως το DDT) προς τα πυρεθρινοειδή αντανάκλα τη στροφή προς ουσίες με μικρότερο χρόνο παραμονής στο περιβάλλον και μειωμένη βιοσυσσωρευση. Μόνο το 2019 η παγκόσμια αγορά φυτοφαρμάκων ανήλθε σε 36,4 δισεκατομμύρια δολάρια, με την Κίνα να είναι ο μεγαλύτερος εξαγωγέας, καταγράφοντας εξαγωγές ύψους 5,25 δισεκατομμυρίων δολαρίων, και τη Βραζιλία να ηγείται των εισαγωγών, με 3,75 δισεκατομμύρια δολάρια.

Επί του παρόντος, εξακολουθούν να υπάρχουν σημαντικές ανησυχίες του κοινού σχετικά με τις επιπτώσεις της χρήσης φυτοφαρμάκων στην υγεία, ιδιαίτερα για ευάλωτες ομάδες, όπως τα παιδιά και οι ηλικιωμένοι. Παράλληλα, η εκθετική αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού τις τελευταίες δεκαετίες έχει οδηγήσει σε ανάλογη αύξηση της παγκόσμιας παραγωγής φυτοφαρμάκων (Fishel,

2011). Στο πλαίσιο των νέων κανονισμών της ΕΕ, οι παραγωγοί καλούνται να μειώσουν τη χρήση φυτοφαρμάκων, με στόχο τον περιορισμό σοβαρών επιπτώσεων στην υγεία του πληθυσμού. Ωστόσο, οι αυξανόμενες ανησυχίες για την εμφάνιση ζιζανίων ανθεκτικών στα φυτοφάρμακα αναμένεται να διαδραματίσουν κρίσιμο ρόλο στο μέλλον (Büchel, 1986; Abubakar et al., 2020).

## 1.2 Κατηγορίες φυτοφαρμάκων

Τα φυτοφάρμακα ταξινομούνται με βάση μια ποικιλία μεταβλητών. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα κριτήρια για την ταξινόμηση των φυτοφαρμάκων είναι ο τρόπος εισόδου, η χημική σύνθεση και ο στόχος που σκοτώνει. Από την άλλη πλευρά, ο Π.Ο.Υ. και το Παγκόσμιο Εναρμονισμένο Σύστημα (GHS) ταξινόμησαν τα φυτοφάρμακα με βάση την τοξικότητα ή τις επιβλαβείς επιπτώσεις τους, δίνοντας προτεραιότητα στη δημόσια υγεία (Pathak et al., 2022).

Η ταυτότητα ενός φυτοφαρμάκου ποικίλλει (φυσικές και χημικές ιδιότητες). Σύμφωνα με το Drum (1980), τα φυτοφάρμακα μπορούν να ταξινομηθούν ευρέως με διαφορετικούς τρόπους ανάλογα με την προέλευσή τους (Πίνακας 1), τα είδη παρασίτων-στόχων (Πίνακας 2) και με βάση τη λειτουργία (Πίνακας 3).

*Πίνακας 1: Ταξινόμηση φυτοφαρμάκων με βάση την προέλευση*

| Με βάση την προέλευση | Παραδείγματα                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Οργανικά              | Φυσικά – φυτοχημικά φυτοφάρμακα (αιθέριο έλαιο, φυτικά εκχυλίσματα, υπολείμματα πάστας με ελαιούχων σπόρων)<br>Συνθετικά - παράγονται με χημική σύνθεση π.χ. πυρεθροειδή, οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα, καρβαμιδικές ενώσεις, οργανοχλωρικές. |
| Ανόργανα              | Ανόργανα - μείγμα ανόργανων αλάτων<br>Μίγμα Bordeaux Cu (OH) <sub>2</sub> .CaSO <sub>4</sub><br>Μαλαχίτης Cu (HO) <sub>2</sub> .CuCO <sub>3</sub> και θείο                                                                                   |
| Βιολογικά             | Βιολογικά: μικροβιακά φυτοφάρμακα (βακτήρια, ιοί και μύκητες)                                                                                                                                                                                |

*Πίνακας 2: Ταξινόμηση φυτοφαρμάκων με βάση τα είδη επιβλαβών οργανισμών-στόχων*

| Κατηγορία φυτοφαρμάκου | Παράσιτα - στόχος                                  | Παράδειγμα                             |
|------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Ακαρεοκτόνα            | Ακάρεα                                             | Bifonazole                             |
| Αλγοκτόνα              | Άλγες (φύκη)                                       | Θεικός χαλκός                          |
| Βακτηριοκτόνα          | Βακτήρια                                           | Συμπλέγματα χαλκού                     |
| Μυκητοκτόνα            | Μύκητες                                            | Azoxystrobin                           |
| Ζιζανιοκτόνα           | Ζιζάνια                                            | Atrazine                               |
| Εντομοκτόνα            | Έντομα                                             | Aldicarb                               |
| Λαρβοκτόνα             | Προνύμφες                                          | Methoprene                             |
| Μαλακιοκτόνα           | Μαλάκια                                            | Μεταλλιδεΐδη σαλιγκαριού (Metaldehyde) |
| Νηματοκτόνα            | Νηματώδεις σκώληκες                                | Aldicarb                               |
| Ωοκτόνα                | Εμποδίζουν την εκκόλαψη αυγών σε έντομα και ακάρεα | Βενζοξαζίνη (Benzoxazine)              |

|                 |          |                      |
|-----------------|----------|----------------------|
| Εντομοαπωθητικά | Έντομα   | Methiocarb           |
| Τρωκτικοκτόνα   | Τρωκτικά | Βαρφαρίνη (Warfarin) |
| Τερμιτοκτόνα    | Τερμίτες | Fipronil             |
| Ιοκτόνα         | Ιοί      | Scytovirin           |

*Πίνακας 3: Ταξινόμηση φυτοφαρμάκων με βάση τη λειτουργία*

| Δράση                       | Λειτουργία                                                                                                           | Παράδειγμα                 |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| Αποτρεπτικά Σίτισης         | Αποτρέπουν ένα έντομο ή άλλο παράσιτο από το να τραφεί                                                               | Azadirachta Indica A. Juss |
| Αποτρεπτικά Ωοθέτησης       | Εμποδίζουν την ωοτοκία από θηλυκά έντομα που είναι έτοιμα να γεννήσουν αυγά                                          | Azadirachta Indica         |
| Απωθητικά                   | Αποτρέπουν τα παράσιτα από το να πλησιάσουν τις καλλιέργειες                                                         | Αιθέρια έλαια φυτών        |
| Ελκυστικά                   | Μια χημική ουσία που προσελκύει τα παράσιτα                                                                          | Gossyplure                 |
| Καπνογόνα                   | Σκοτώνουν τα παράσιτα-στόχους παράγοντας ατμούς                                                                      | Φωσφίνη (Phosphine)        |
| Ρυθμιστές ανάπτυξης εντόμων | Ουσίες που διαταράσσουν την ανάπτυξη ή την ωρίμανση ενός εντόμου                                                     | Diflubenzuron              |
| Συνεργιστές                 | Χημικές ουσίες που ενισχύουν την τοξικότητα ενός φυτοφαρμάκου, αλλά δεν είναι τοξικές από μόνες τους για τα παράσιτα | Piperonyl butoxid          |

Τα φυτοφάρμακα ταξινομούνται ανάλογα με τις πηγές προέλευσης είτε ως χημικά φυτοφάρμακα είτε ως βιοπαρασιτοκτόνα. Τα βιολογικά φυτοφάρμακα είναι ειδικά για τον ξενιστή. Είναι ειδικά με την έννοια ότι δρουν στο παράσιτο στόχο και σε ισχυρά συγγενείς οργανισμούς, ενώ τα χημικά φυτοφάρμακα είναι μη ειδικά με ευρύ φάσμα δραστηριοτήτων σε μια μεγάλη ομάδα μη στοχευόμενων οργανισμών. Τα βιοπαρασιτοκτόνα είναι φιλικά προς το περιβάλλον επειδή είναι λιγότερο τοξικά, αποσυντίθενται εύκολα και απαιτούνται σε μικρές ποσότητες. Τα χημικά φυτοφάρμακα προκαλούν αρκετές περιβαλλοντικές ρύπανση επειδή είναι αρκετά τοξικά και μπορεί να μην είναι βιοαποδομήσιμα. Επιπλέον, τα βιοπαρασιτοκτόνα έχουν σημαντικό πλεονέκτημα επειδή είναι λιγότερο επιρρεπή στη γενετική τροποποίηση στους φυτικούς πληθυσμούς. Αυτό επιβεβαιώνει τη μικρή πιθανότητα αντοχής στα φυτοφάρμακα στα παράσιτα, που δύσκολα συναντάται σε περίπτωση χημικών φυτοφαρμάκων. Τα χημικά φυτοφάρμακα υποδιαιρούνται περαιτέρω σε οργανοχλωριούχα, οργανοφωσφορικά, καρβαμιδικά και πυρεθροειδή. Τα βιοπαρασιτοκτόνα είναι μια ομάδα φυτοφαρμάκων που προέρχονται από φυσικά υλικά όπως ζώα, φυτά και μικροοργανισμοί (βακτήρια, ιοί, μύκητες και νηματώδεις). Περιλαμβάνουν μικροβιακά φυτοφάρμακα, φυτικά ενσωματωμένα προστατευτικά και βιοχημικά φυτοφάρμακα. Τα

φυτοφάρμακα δρουν μέσω πολλών μηχανισμών. Μερικοί ονομάζονται ρυθμιστές ανάπτυξης καθώς είτε διεγείρουν είτε επιβραδύνουν την ανάπτυξη παρασίτων, ενώ τα απωθητικά είναι γνωστό ότι απωθούν τα παράσιτα και τα ελκυστικά προσελκύουν παράσιτα ή χημειοστερωτικά, τα οποία αποστειρώνουν τα παράσιτα. Τα φυτοφάρμακα με ευρύ φάσμα δραστηριοτήτων που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο περισσότερων της μιας κατηγορίας παρασίτων είναι δύσκολο να ταξινομηθούν (Fishel & Ferrell, 2013). Παραδείγματα είναι το aldicarb, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή εσπεριδοειδών της Φλόριντα και μπορεί να θεωρηθεί ακαρεοκτόνο, εντομοκτόνο ή νηματοκτόνο για το λόγο ότι ελέγχει τα ακάρεα, τα έντομα και τους νηματώδεις, αντίστοιχα. Εκτός από τα καθιερωμένα χημικά που χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα, άλλα παραδοσιακά μέσα χρησιμοποιούνται επίσης για τη μείωση της ανάπτυξης των εντόμων ή τον περιορισμό των δραστηριοτήτων τους. Μερικές από αυτές τις ενώσεις γενικά προορίζονται για άλλους σκοπούς αλλά χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα. Περιλαμβάνουν αλκοόλες και έλαια. Οι αλκοόλες χρησιμοποιούνται ως επιφανειακές ενώσεις για τον έλεγχο των προνυμφών κουνουπιών. Είναι το δραστικό συστατικό του Agnique, ενός γνωστού προνυμφοκτόνου προϊόντος. Ο στόχος για τις χρήσεις του αλκοόλ είναι η μείωση της επιφανειακής τάσης του νερού, μειώνοντας έτσι την προσκόλληση των προνυμφών ή των νυμφών κουνουπιών που οδηγεί στον πνιγμό και τον θάνατο τους. Τα λάδια είναι επίσης χρήσιμα για επιφανειακές εφαρμογές. Ωστόσο, εμποδίζουν την παροχή οξυγόνου για την επιβίωση των προνυμφών ή των νυμφών. Η χρήση αυτού του ελέγχου της επιφάνειας του νερού έχει πολλά πλεονεκτήματα επειδή οι δράσεις τους είναι πιο φυσικές από τα συμβατικά εντομοκτόνα που είναι πιο βιοχημικά σε δράση. Αυτά διασφαλίζουν ότι οι οργανισμοί δεν αναπτύσσουν αντοχή στα φυτοφάρμακα.

Τα φυσικά οργανικά φυτοφάρμακα περιλαμβάνουν κατηγορίες όπως τα φυτοχημικά που απαντώνται στα φυτά, όπως αλκαλοειδή, τερπένια και φαινολικές ενώσεις, τα οποία έχουν αποδεδειγμένη εντομοκτόνο δράση. Αιθέρια έλαια φυτικής προέλευσης, φυτικά εκχυλίσματα και υπολείμματα ελαιόσπορου έχουν βρεθεί αποτελεσματικά ενάντια σε πολλά παράσιτα, και είναι ελκυστικά λόγω της χαμηλής τοξικότητάς τους, της σύντομης περιβαλλοντικής αντοχής και της περίπλοκης χημείας τους, που αποτρέπει την ανάπτυξη ανθεκτικότητας στα παράσιτα (George et al., 2014).

Τα ανόργανα φυτοφάρμακα περιλαμβάνουν ανόργανα άλατα όπως ο θειικός χαλκός, ο θειικός σίδηρος και ο ασβέστης και το θείο. Οι χημικές ουσίες στα ανόργανα φυτοφάρμακα τείνουν να είναι απλούστερες ενώσεις και είναι περισσότερο διαλυτές στο νερό από εκείνες των οργανικών φυτοφαρμάκων και συχνά προκαλούν στομαχική δηλητηρίαση στα έντομα (Kim, Kabir & Jahan, 2017).

Οι κύριες κατηγορίες συνθετικών φυτοφαρμάκων είναι τα οργανοχλωρικά, τα οργανοφωσφορικά, τα καρβαμιδικά και τα πυρεθροειδή.

Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα (ονομάζονται επίσης χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες) είναι οργανικές ενώσεις που συνδέονται με πέντε ή περισσότερα από πέντε άτομα χλωρίου. Αντιπροσωπεύουν μια από τις πρώτες κατηγορίες φυτοφαρμάκων που συντέθηκαν ποτέ και χρησιμοποιούνται στη γεωργία. Τα περισσότερα από αυτά χρησιμοποιούνται συνήθως ως εντομοκτόνα για τον έλεγχο ενός ευρέος φάσματος εντόμων και έχουν μακροχρόνια υπολειμματική επίδραση στο περιβάλλον. Αυτά τα εντομοκτόνα μπορεί να αλλάξουν τη σωστή λειτουργία του νευρικού συστήματος των εντόμων οδηγώντας σε διαταραχές όπως σπασμοί και παράλυση που ακολουθούνται από τελικό θάνατο (Zacharia, 2011). Συνήθη παραδείγματα αυτών των φυτοφαρμάκων περιλαμβάνουν DDT, λινδάνιο, ενδοσουλφάνη, αλδρίνη, διελτρίνη, επταχλωρικό, τοξαφένιο και χλωρδάνιο. Αν και η παραγωγή και η χρήση του DDT έχει απαγορευτεί στις περισσότερες ανεπτυγμένες χώρες, συμπεριλαμβανομένων των Ηνωμένων Πολιτειών πριν από πολλά χρόνια, εξακολουθεί να παράγεται και να χρησιμοποιείται στις περισσότερες τροπικές αναπτυσσόμενες χώρες για τον έλεγχο των εντόμων.

Τα οργανοφωσφορικά είναι φυτοφάρμακα που προέρχονται από φωσφορικό οξύ και θεωρούνται ως φυτοφάρμακα ευρέος φάσματος που αποτελούνται από μια ετερογενή ομάδα χημικών ουσιών, τα οποία ελέγχουν παράσιτα, ζιζάνια ή ασθένειες λόγω των πολλαπλών λειτουργιών τους. Δρουν ως αναστολείς της ακετυλοχολινεστεράσης, ενός ενζύμου που ρυθμίζει τον νευροδιαβιβαστή ακετυλοχολίνη στις συνάψεις (Bora, Khanikor & Gogoi, 2012). Αυτή η αναστολή διαταράσσει τη μετάδοση των νευρικών σημάτων, με αποτέλεσμα την αποτυχία των νευρικών ώσεων να μεταδοθούν σωστά. Αυτό οδηγεί σε ανεξέλεγκτη σύσπαση των εκούσιων μυών, προκαλώντας τελικά παράλυση και, σε σοβαρές περιπτώσεις, θάνατο. Μερικά από τα ευρέως χρησιμοποιούμενα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα περιλαμβάνουν το παραθείο, το μαλαθείο, το διχλωρόβιο (Dichlorvos), το διαζίνον και τη γλυφοσάτη. Οι ενώσεις αυτής της ομάδας χαρακτηρίζονται από έναν ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ άνθρακα και φωσφόρου (δεσμός C-P), ο οποίος μπορεί να αντικατασταθεί από έναν από τους τέσσερις δεσμούς άνθρακα με οξυγόνο στο φωσφορικό άτομο των φωσφορικών εστέρων. Ο απλός δεσμός C-P χαρακτηρίζεται από χημική και θερμική αδράνεια, καθιστώντας τις οργανοφωσφορικές ενώσεις εξαιρετικά ανθεκτικές σε ορισμένες έντονες συνθήκες, όπως η χημική υδρόλυση, η φωτόλυση και η θερμική αποσύνθεση σε ανάλογες ενώσεις που χαρακτηρίζονται από πιο αντιδραστικούς δεσμούς NeP, SeP ή OeP. Τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα έχουν συμβάλει δραστικά στη βελτίωση της γεωργικής παραγωγικότητας καθώς και στην μεγαλύτερη απόδοση των καλλιεργειών (Bolognesi, 2003). Οι αναπτυσσόμενες χώρες προσαρμόζονται ολοένα και περισσότερο στη χρήση τους, όπως οι αγρότες στο Ιράν που τα χρησιμοποιούν σε οπωρώνες για τον έλεγχο των παρασίτων (Kazemi et al., 2012). Αυτά τα φυτοφάρμακα είναι επίσης βιοδιασπώμενα, προκαλούν ελάχιστη περιβαλλοντική ρύπανση και έχουν χαμηλή τάση να αναπτύσσουν ανθεκτικότητα στα παράσιτα.

Τα καρβαμιδικά είναι οργανικά φυτοφάρμακα που προέρχονται από καρβαμικό οξύ. Αυτά περιλαμβάνουν το καρβαρύλιο, το καρβοφουράνιο και τον αμινοκαρβόνη (Zacharia, 2011). Αυτά τα φυτοφάρμακα έχουν παρόμοια δράση με τα οργανοφωσφορικά, καθώς επηρεάζουν τη νευροδιαβίβαση των παρασίτων, οδηγώντας σε δηλητηρίαση και τελικά στο θάνατό τους μέσω δηλητηρίασης 26. Χρησιμοποιούνται κυρίως ως εντομοκτόνα και μπορούν να λειτουργήσουν τόσο μέσω επαφής όσο και ως δηλητήρια στομάχου, ενώ έχουν το πλεονέκτημα ότι αποδομούνται εύκολα στο φυσικό περιβάλλον, μειώνοντας την περιβαλλοντική ρύπανση (Yadav et al., 2015).

Τα πυρεθροειδή είναι οργανικές ενώσεις που απομονώνονται από τα φυσικά άνθη των πύρεθρων (*Chrysanthemum Coccineum* και *Chrysanthemum cinerariaefolium*) (Zacharia, 2011). Οι εντομοκτόνες ιδιότητες των πυρεθρινών οφείλονται στα πυρεθροϊκά οξέα. Τα πυρεθροειδή επηρεάζουν τα κανάλια νατρίου και οδηγούν σε παράλυση του οργανισμού. Τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα συνθετικά πυρεθροειδή περιλαμβάνουν περμεθρίνη, κυπερμεθρίνη, δελταμεθρίνη, λεθρίνη, φουρεθρίνη, φενβελεράτη και αλφκυπεραμεθρίνη. Τα συνθετικά πυρεθροειδή ανήκουν επίσης σε αυτήν την ομάδα φυτοφαρμάκων, τα οποία μπορούν να συντεθούν με την αντιγραφή της δομής των φυσικών πυρεθρινών. Σχετικά, είναι πιο σταθερές και αποτελεσματικές από τις φυσικές πυρεθρίνες. Τα κύρια δραστικά συστατικά είναι η πυρεθρίνη Ι και η πυρεθρίνη ΙΙ συν μικρότερες ποσότητες των σχετικών σινερινών και γιασμολινών. Τα συνθετικά πυρεθροειδή φυτοφάρμακα είναι εξαιρετικά νευροτοξικά για τα έντομα και τα ψάρια, αλλά λιγότερο τοξικά για τα θηλαστικά και τα πτηνά. Τα περισσότερα από τα συνθετικά εντομοκτόνα είναι μη ανθεκτικά και μπορούν να σπάσουν εύκολα με την έκθεση στο φως. Θεωρούνται τα ασφαλέστερα εντομοκτόνα για χρήση σε τρόφιμα.

Ο τρόπος εισόδου των φυτοφαρμάκων μπορεί να είναι συστηματικός ή μη συστηματικός. Τα φυτοφάρμακα που είναι συστηματικά, απορροφώνται από ολόκληρο το φυτό και μεταφέρονται σε όλους τους ιστούς του (φύλλα, λουλούδια, ρίζες και βλαστούς, καθώς και γύρη και νέκταρ). Αυτά τα ζιζανιοκτόνα είναι αποτελεσματικά στην καταπολέμηση των ζιζανίων, ακόμα και όταν η κάλυψη του φυτοφαρμάκου είναι μερική. Διεισδύουν αποτελεσματικά στους φυτικούς ιστούς και μεταφέρονται μέσω του αγγειακού συστήματος του φυτού για να εξαλείψουν τα επιβλαβή έντομα-στόχους. Επίσης, υπάρχουν ορισμένα φυτοφάρμακα που θεωρούνται τοπικά συστηματικά, καθώς διαχέονται μόνο σε κοντινές περιοχές γύρω από το σημείο επαφής. Παραδείγματα αυτών των εντομοκτόνων περιλαμβάνουν το 2,4-διχλωροφαινοξυοξικό οξύ (2,4-D) και τη γλυφosatη (glyphosate) (Büchel, 1986).

Τα μη συστηματικά φυτοφάρμακα, γνωστά και ως φυτοφάρμακα επαφής, λειτουργούν όταν έρχονται σε άμεση επαφή με το παράσιτο. Για να είναι αποτελεσματικά, πρέπει να αγγίξουν το παράσιτο, διεισδύοντας μέσω της επιδερμίδας του, προκαλώντας τον θάνατό του μέσω δηλητηρίασης. Σε αντίθεση με τα συστηματικά φυτοφάρμακα, δεν χρειάζεται να εισχωρήσουν στους

ιστούς του φυτού και συνεπώς δεν κυκλοφορούν μέσω του αγγειακού συστήματος του φυτού. Παραδείγματα τέτοιων φυτοφαρμάκων επαφής περιλαμβάνουν το paraquat, το diquat και το διβρωμίδιο.

Τα φυτοφάρμακα που δρουν ως δηλητήρια στομάχου εισέρχονται στο σώμα του παρασίτου μέσω της κατάποσης και δρουν στο πεπτικό σύστημα, προκαλώντας δηλητηρίαση και τελικά τον θάνατό του. Αυτά τα εντομοκτόνα, όπως το μαλαθείο, εξοντώνουν τα παράσιτα καταστρέφοντας το μέσο έντερο ή το στομάχι των προνυμφών. Τα υποκαπνιστικά είναι φυτοφάρμακα που δρουν ή εξοντώνουν τα παράσιτα-στόχους μέσω της παραγωγής ατμών. Αυτά τα φυτοφάρμακα, αφού εφαρμοστούν, παράγουν δηλητηριώδη αέρια, τα οποία εισχωρούν στο σώμα των παρασίτων μέσω του αναπνευστικού τους συστήματος (τραχεία) και οδηγούν σε θάνατο από δηλητηρίαση. Συνήθως, τα ενεργά συστατικά τους είναι σε υγρή μορφή υπό υψηλή πίεση και μετατρέπονται σε αέρια όταν απελευθερώνονται. Τα υποκαπνιστικά χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση παρασίτων από αποθηκευμένα προϊόντα, όπως φρούτα, λαχανικά και δημητριακά, καθώς και για την καταπολέμηση παρασίτων στο έδαφος.

Μια άλλη σχετική κατηγορία φυτοφαρμάκων είναι τα απωθητικά, τα οποία λειτουργούν αποθαρρύνοντας τα παράσιτα αντί να τα σκοτώνουν. Αυτά τα σκευάσματα καθιστούν τις περιοχές εφαρμογής δυσάρεστες για τα παράσιτα, εμποδίζοντάς τα να εντοπίζουν την καλλιέργεια. Τα απωθητικά είναι ιδιαίτερα χρήσιμα στη δημόσια υγεία, αποτρέποντας κουνούπια και έντομα που τρέφονται με αίμα, όπως κρότωναes και μαύρες μύγες, από το να δαγκώνουν ανθρώπους, κατοικίδια ή ζώα (Abubakar et al., 2020).

Τα φυτοφάρμακα μπορεί να ταξινομηθούν και με βάση την τοξικότητά τους. Η δόση και η διάρκεια έκθεσης είναι οι δύο βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των φυτοφαρμάκων, καθορίζοντας αν θα είναι οξεία ή χρόνια. Η οξεία τοξικότητα αναφέρεται στις άμεσες, βραχυπρόθεσμες επιπτώσεις της έκθεσης σε φυτοφάρμακα σε ζώα, φυτά ή ανθρώπους. Ένα φυτοφάρμακο με υψηλή οξεία τοξικότητα μπορεί να είναι θανατηφόρο ακόμη και με ελάχιστη απορρόφηση. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) χρησιμοποιεί την οξεία τοξικότητα για την κατηγοριοποίηση των φυτοφαρμάκων, με βάση τη θανατηφόρα δόση (LD50). Η κατηγοριοποίηση γίνεται σε δύο μορφές: οξεία δερματική τοξικότητα και οξεία στοματική τοξικότητα. Για παράδειγμα, στη δερματική τοξικότητα, τιμές κάτω των 50 mg/kg σωματικού βάρους θεωρούνται εξαιρετικά τοξικές, ενώ για την στοματική τοξικότητα, εξαιρετικά τοξικά θεωρούνται τα φυτοφάρμακα με LD50 μικρότερο από 5 mg/kg. Η χρόνια τοξικότητα αναφέρεται στις μακροπρόθεσμες επιπτώσεις της συνεχιζόμενης ή επαναλαμβανόμενης έκθεσης σε φυτοφάρμακα, κάτι που αποτελεί ανησυχία για το ευρύ κοινό αλλά και για τους εργαζόμενους που έρχονται συχνά σε επαφή με αυτά. Τα φυτοφάρμακα κατατάσσονται πλέον σύμφωνα με την «Ταξινόμηση Κινδύνου του ΠΟΥ», ενώ μετά το 2009, αυτή η κατηγοριοποίηση εναρμονίστηκε με την

«Παγκόσμια Κατηγοριοποίηση Οξείας Τοξικότητας» (GHS). Επιπλέον, τα φυτοφάρμακα ταξινομούνται βάσει του είδους των παρασίτων που καταπολεμούν, του τρόπου δράσης τους και των στρατηγικών διαχείρισης ασθενειών (Yadav & Devi, 2017; Pathak et al., 2022).

Η ΥΠΠ US EPA (2016) των ΗΠΑ ταξινομεί πλέον ορισμένα φυτοφάρμακα στον αέρα ως επικίνδυνους ατμοσφαιρικούς ρύπους (HAPs) και, ως εκ τούτου, ενδέχεται να απαιτεί πληροφορίες έκθεσης από διάφορες πηγές παρακολούθησης ή από τους καταχωρίζοντες (Πίνακας 4). Η αναγνώριση της τάσης των φυτοφαρμάκων και άλλων τοξικών ουσιών να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα ώθησε την ταξινόμησή τους ως τοξικών ατμοσφαιρικών ρύπων (TACs) στην Καλιφόρνια σύμφωνα με το AB 1807, ένα καταστατικό που εγκρίθηκε από το νομοθετικό σώμα της Καλιφόρνια το 1983. Η Καλιφόρνια διεξήγαγε μια σειρά από αξιολογήσεις φυτοφαρμάκων στην αέρα υπό την αιγίδα του νόμου περί TAC που είναι μοναδικός σε αυτήν την πολιτεία (California Air Resources Board, 2017).

**Πίνακας 4:** Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα ατμοσφαιρικών ρύπων σε τουλάχιστον δύο από τις ακόλουθες λίστες: ταξινόμηση IARC (κατάλογος ταξινόμησης τόμοι 1–120), TAC, HAP και Prop 65 (IARC 2018, CARB 2011, US EPA 2016, OEHHA 2018) του Οκτωβρίου, 2018. Κατάλογος ταξινόμησης IARC: Ομάδα 1 καρκινογόνος για τον άνθρωπο, Ομάδα 2A πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο, Ομάδα 2B πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο, Ομάδα 3 μη ταξινομήσιμη ως προς την καρκινογόνο δράση του για τον άνθρωπο, Ομάδα 4 πιθανώς μη καρκινογόνος για τον άνθρωπο  
✓ Η χημική ουσία βρίσκεται στον αντίστοιχο κατάλογο χωρίς ταξινόμηση IARC από τις 22/10/2018

| Χημική ένωση                                 | Ταξινόμηση<br>κατά IARC                                                                            | TAC | HAP | Prop 65 |
|----------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|---------|
| 1,2-Διβρωμο-3-χλωροπροπάνιο                  | 2B                                                                                                 | ✓   | ✓   | ✓       |
| 2,3,7,8-Τετραχλωροδιβενζο-πδιοξίνη<br>(TCDD) | 1                                                                                                  | ✓   | ✓   | ✓       |
| Ακεταμίδιο                                   | 2B                                                                                                 | ✓   | ✓   | ✓       |
| Ακρολείνη                                    | 3                                                                                                  | ✓   | ✓   |         |
| Ακρυλαμίδιο                                  | 2A                                                                                                 | ✓   | ✓   | ✓       |
| Ενώσεις αρσενικού                            | 1 (αρσενικό<br>και ανόργανες<br>ενώσεις<br>αρσενικού), 3<br>(οργανικές<br>ενώσεις<br>αρσενικού που | ✓   | ✓   | ✓       |

|                                           |                                                                 |   |   |   |
|-------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---|---|---|
|                                           | δεν<br>μεταβολίζονται<br>στον άνθρωπο)                          |   |   |   |
| Αμίαντος                                  | 1                                                               | ✓ | ✓ | ✓ |
| Δισουλφίδιο του άνθρακα                   | <sup>a</sup>                                                    | ✓ | ✓ | ✓ |
| Χλωροφόρμιο                               | 2B                                                              | ✓ | ✓ | ✓ |
| DDE<br>(διχλωροδιφαινυλοδιχλωροαιθυλένιο) | <sup>a</sup>                                                    | ✓ | ✓ | ✓ |
| Φθαλικός διβουτυλεστέρας                  | <sup>a</sup>                                                    | ✓ | ✓ |   |
| Φορμαλδεϋδη                               | 1                                                               | ✓ | ✓ | ✓ |
| Heptachlor                                | 2B                                                              | ✓ | ✓ | ✓ |
| Μόλυβδος                                  | 2A<br>(ανόργανο), 3<br>(οργανικό)                               | ✓ | ✓ | ✓ |
| Lindane                                   | 1                                                               | ✓ | ✓ | ✓ |
| Μεθυλοβρωμίδιο                            | 3                                                               | ✓ | ✓ | ✓ |
| Ισοκυανικός μεθυλεστέρας (MIC)            | <sup>a</sup>                                                    |   | ✓ | ✓ |
| Νικέλιο και ενώσεις                       | 1 (Ενώσεις<br>νικελίου), 2B<br>(Νίκελ,<br>μεταλλικά<br>κράματα) | ✓ | ✓ | ✓ |
| Νιτροβενζόλιο                             | 2B                                                              | ✓ | ✓ | ✓ |
| Πενταχλωροφαινόλη                         | 1                                                               | ✓ | ✓ | ✓ |
| Φωσφίνη                                   | <sup>a</sup>                                                    | ✓ | ✓ |   |
| Πολυχλωριωμένα διφαινύλια                 | 1                                                               | ✓ | ✓ | ✓ |
| Τετραχλωροαιθυλένιο                       | 2A                                                              | ✓ | ✓ | ✓ |
| Τοξαφένιο (χλωριωμένο καμφένιο)           | 2B                                                              | ✓ | ✓ | ✓ |
| Βινυλοχλωρίδιο                            | 1                                                               | ✓ | ✓ | ✓ |
| Ξυλένιο                                   | 3                                                               | ✓ | ✓ |   |

Ορισμένα φυτοφάρμακα ταξινομούνται ως επικίνδυνοι ατμοσφαιρικοί ρύποι (HAPs) από την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (US EPA) ή ως τοξικοί ατμοσφαιρικοί ρύποι (TAC) από το Συμβούλιο Αεροπορικών Πόρων της Καλιφόρνιας, ή χαρακτηρίζονται ως χημικές

ουσίες με ικανότητα μακρινής μεταφοράς (LRT), ανάλογα με τη σταθερότητά τους (Etzel 2008). Στην Καλιφόρνια, έχουν καταταχθεί 242 χημικές ουσίες ως TAC, από τις οποίες 16 είναι φυτοφάρμακα, όπως το μεθυλοβρωμίδιο (California Air Resources Board 2017). Επιπλέον, η «βρώμικη δωδεκάδα» ή έμμονοι οργανικοί ρύποι (POPs) αποτελούν μια ομάδα 12 εξαιρετικά τοξικών και ανθεκτικών χημικών ουσιών που έχουν περιοριστεί ή απαγορευτεί στις περισσότερες βιομηχανικές χώρες (Πίνακας 5). Λόγω της ανθεκτικότητάς τους, οι POPs μπορούν να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις, φτάνοντας ακόμη και σε περιοχές μακριά από τα σημεία αρχικής χρήσης τους. (π.χ. DDT στην Ανταρκτική) (Galon et al., 2021).

**Πίνακας 5:** Οι «βρώμικες δώδεκα έμμονες οργανικές ενώσεις (POPs) (Πηγή: (Kovner, 2002)

| Έμμονη οργανική ρύπανση (POP)    | Ιστορική χρήση                                                                                        |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Αλδρίνη και διελδρίνη            | Εντομοκτόνο                                                                                           |
| Χλωρδάνη                         | Εντομοκτόνο                                                                                           |
| DDT                              | Εντομοκτόνο                                                                                           |
| Ένδριν                           | Εντομοκτόνο                                                                                           |
| Μίρεξ                            | Εντομοκτόνο                                                                                           |
| Επταχλωρίνη                      | Εντομοκτόνο                                                                                           |
| Εξαχλωροβενζόλιο                 | Μυκητοκτόνο, βιομηχανική χημική ουσία, προσμίξεις σε φυτοφάρμακα, παραπροϊόντα σύνθεσης άλλων χημικών |
| Πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) | Βιομηχανικές διεργασίες, παραπροϊόντα από καύση                                                       |
| Τοξαφένιο                        | Εντομοκτόνο                                                                                           |
| Διοξίνες και φουράνια            | Παραπροϊόντα από καύση και ίχνη ρύπων σε ζιζανιοκτόνα, συντηρητικά ξύλου και μείγματα PCB             |

## 2. Κεφάλαιο 2ο: Ατμόσφαιρα

Με την έννοια ατμόσφαιρα εννοούμε το λεπτό αέριο περίβλημα της γης με μέσο πάχος 100 χιλιόμετρα το οποίο συγκρατείται μέσω της δύναμης της βαρύτητας και της θερμικής κίνησης των μορίων των αερίων. Ο λεπτός αυτός μανδύας είναι άοσμος και αόρατος και είναι υπεύθυνος για την επιβίωση των φυτικών και των ζωικών οργανισμών. Τα οικοσυστήματα, όπως και οι βιοχημικοί κύκλοι επηρεάζονται τόσο άμεσα όσο και έμμεσα από τη δομή, τη σύσταση και τα φυσικοχημικά φαινόμενα τα οποία πραγματοποιούνται στην ατμόσφαιρα (Κουϊμτζής κ.α., 1998). Η ατμόσφαιρα προστατεύει την επιφάνεια της γης και τον άνθρωπο από οποιοδήποτε υλικό που μπορεί να έρθει από το διάστημα καθώς και από την υπεριώδη ακτινοβολία η οποία είναι επικίνδυνη. Επίσης, η ατμόσφαιρα συμβάλλει και στη μείωση της διαφοράς της θερμοκρασίας μεταξύ ημέρας και νύχτας και μέσω αυτής ο άνθρωπος λαμβάνει το απαραίτητο για την αναπνοή οξυγόνο, τα φυτά το απαραίτητο για την φωτοσύνθεση διοξείδιο του άνθρακα και τα βακτήρια το απαραίτητο για την δημιουργία της έμβιας ύλης άζωτο. Τέλος, στο στρώμα της ατμόσφαιρας καταλήγουν οι ποσότητες των χημικών ουσιών που εκλύονται από φυσικές αλλά και από ανθρωπογενείς πηγές. Το σύστημα της ατμόσφαιρας μεταβάλλεται συνεχώς εξαιτίας των φυσικοχημικών διεργασιών που πραγματοποιούνται στην επιφάνεια της γης. Το κλίμα, για παράδειγμα, δηλαδή οι καιρικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή δημιουργείται από τη φυσική κίνηση των αέριων μαζών εξαιτίας των διαφορετικών τιμών της πίεσης, της θερμοκρασίας και της υγρασίας. Επιπλέον, η ηλιακή ακτινοβολία είναι η κινητήριος δύναμη η οποία μεταβάλλει τη χημική της σύνθεση όπως επίσης και οι ρύποι από τις δραστηριότητες του ανθρώπου (Αμπελιώτης, 2000).

Η ατμόσφαιρα της γης θεωρείται ότι έχει ηλικία κοντά στα τέσσερα δισεκατομμύρια χρόνια. Η σύσταση της δεν ήταν ίδια σε όλα αυτά τα χρόνια. Ουσιαστικές διαφοροποιήσεις σημειώθηκαν μετά την βιομηχανική επανάσταση. Η ατμόσφαιρα διακρίνεται σύμφωνα με το ύψος αλλά και τη μεταβολή της υγρασίας ανάλογα με το ύψος.

Με βάση το πρώτο κριτήριο η ατμόσφαιρα διαχωρίζεται σε δύο τμήματα, στην ομοιόσφαιρα και στην ετερόσφαιρα. Το όριο των δύο αυτών περιοχών ανέρχεται στα 100 χιλιόμετρα. Στην ομοιόσφαιρα η σύσταση είναι ομοιογενής εξαιτίας της κατακόρυφης ανάμιξης των αερίων. Στην ετερόσφαιρα δηλαδή πάνω από τα 100 χιλιόμετρα η σύσταση εμφανίζει διακυμάνσεις (Πίνακας 6).

*Πίνακας 6: Μέση σύσταση ατμόσφαιρας (Κουϊμτζής κ.α., 1998)*

| ΑΕΡΙΟ                     | ΟΓΚΟΣ ΞΗΡΟΥ ΑΕΡΑ (%) |
|---------------------------|----------------------|
| Αζωτο (N <sub>2</sub> )   | 78,048               |
| Οξυγόνο (O <sub>2</sub> ) | 20,946               |

|                                          |          |
|------------------------------------------|----------|
| Αργό (Ar)                                | 0,934    |
| Διοξείδιο του άνθρακα (CO <sub>2</sub> ) | 0,034    |
| Νέο (Ne)                                 | 0,002    |
| Ήλιο (He)                                | 0,0005   |
| Μεθάνιο (CH <sub>4</sub> )               | 0.0013   |
| Κρυπτό (Kr)                              | 0,0001   |
| Υδρογόνο (H <sub>2</sub> )               | 0,01     |
| Όζον (O <sub>3</sub> )                   | 0,00025  |
| Αμμωνία (NH <sub>3</sub> )               | 0,00001  |
| Ξένο (Xe)                                | 0,000009 |
| Υδρατμοί (H <sub>2</sub> O)              | 0-0,04   |

Σύμφωνα με το δεύτερο κριτήριο η ατμόσφαιρα διακρίνεται στην τροπόσφαιρα, στην στρατόσφαιρα, στη μεσόσφαιρα και στη θερμόσφαιρα. Η τροπόσφαιρα είναι το κατώτερο τμήμα, απέχει δηλαδή από το έδαφος 12 χιλιόμετρα, είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία του καιρού και αποτελεί το τμήμα που συγκεντρώνεται η μεγαλύτερη ποσότητα των αέριων ρύπων. Η στρατόσφαιρα εκτείνεται στο τμήμα μεταξύ της τροπόπαυσης και των 50 χιλιομέτρων από το έδαφος. Στην περιοχή αυτή υπάρχει το στρώμα του όζοντος. Από την στρατόπαυση ως τα 80 χιλιόμετρα υπάρχει η μεσόσφαιρα η οποία αποτελεί την πιο ψυχρή περιοχή. Τέλος, από την μεσόπαυση ως και τα 400 χιλιόμετρα δημιουργείται η περιοχή της θερμόσφαιρας όπου υπάρχει τεράστια αραίωση του αέρα.

Η σύνθεση της ατμόσφαιρας προκύπτει από φυσικές και ανθρωπογενείς διαδικασίες. Η συμβολή της είναι πολύ σημαντική, διότι χωρίς τα αέρια δεν θα είχαμε μεταφορά του ήχου και του φωτός, οπότε δεν θα υπήρχαν και ζωντανοί οργανισμοί καθώς θα ήταν εκτεθειμένοι στην επιβλαβή ηλιακή ακτινοβολία. Επιπλέον, δεν θα υπήρχαν και οι κατάλληλες συνθήκες για την ύπαρξη ζωής λόγω των μεγάλων διαφορών στη θερμοκρασία μεταξύ ημέρας και νύχτας αλλά και της αδυναμίας σχηματισμού σύννεφων άρα και βροχής και τελικά κλίματος.

## 2.1 Κύριοι ρύποι ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Ένα άτομο εισπνέει περίπου 20.000 λίτρα αέρα καθημερινά και η εισπνοή μολυσμένου αέρα αυξάνει τον κίνδυνο συναφών ασθενειών. Υπάρχουν περισσότερα από 100 βιομηχανικά χημικά είδη που αυξάνουν τον κίνδυνο έκθεσης μέσω της ανάμειξής τους στον αέρα του περιβάλλοντος. Η έκθεση σε ατμοσφαιρικούς ρύπους μπορεί να προέρχεται τόσο από αέριους όσο και από σωματιδιακούς ρύπους. Η τοξική επίδραση των σωματιδίων εξαρτάται από τη σύνθεσή της, που περιέχει κυρίως βαρέα μέταλλα, οργανικές ενώσεις όπως πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες,

πολυχλωριωμένα βενζόλια και διοξίνες και φουράνια, ανάλογα με την τοποθεσία της πηγής (Maji et al., 2023).

Εκτός από τα φυτοφάρμακα, τα οποία έχουν λάβει μεγάλη ρυθμιστική προσοχή λόγω της τοξικής φύσης τους ως οικονομικών δηλητηρίων, υπάρχουν και άλλοι οργανικοί και ανόργανοι ρύποι που προκαλούν ανησυχία. Πολλά ελέγχονται λόγω των τοξικών επιπέδων τους στον αέρα ή/και των ευρημάτων τοξικότητας ή περιβαλλοντικής βλάβης. Αυτές οι ενώσεις είναι γνωστές ως ατμοσφαιρικοί ρύποι, οι οποίοι ρυθμίζονται από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA) των ΗΠΑ βάσει του νόμου περί καθαρού αέρα. Περιλαμβάνουν οξείδια του θείου ( $\text{SO}_x$ ), οξείδια του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), μονοξείδιο του άνθρακα ( $\text{CO}$ ), υδρογονάνθρακες ( $\text{H}_x\text{C}_y$ ), όζον ( $\text{O}_3$ ), και τα αιωρούμενα σωματίδια (PM). Αυτά τα «κριτήρια» για τους ατμοσφαιρικούς ρύπους (πηγές, ρυθμιστική κατάσταση, επιπτώσεις στην υγεία και το περιβάλλον, ανάλυση, κάποια χρήση ως φυτοφάρμακα) καλύπτονται λεπτομερώς σε πολλά εγχειρίδια και αναφορές (Stern et al., 1973; 1984; Laumbach & Kipen, 2011; Griffith et al., 2014). Ομοίως, πτητικές τοξικές βιομηχανικές χημικές ουσίες, που μπορεί να υπάρχουν στον αέρα μέσα ή γύρω από ένα εργοστάσιο παραγωγής ή άλλη συγκεκριμένη πηγή, έχουν χαρακτηριστεί ως επικίνδυνες, καθώς η έκθεση σε αυτές μπορεί να προκαλέσει οξείες ή χρόνιες επιπτώσεις στην υγεία (American Conference of Government Industrial Hygienists, 2018). Παραδείγματα τέτοιων ενώσεων, περιλαμβάνουν διαλύτες στεγνού καθαρισμού ή απολίπανσης (τριχλωροαιθυλένιο και τετραχλωροαιθυλένιο), μονομερή (χλωριούχο βινύλιο) και συστατικά καυσίμων (βενζόλιο και εξάνιο). Πολλοί από αυτούς τους ρύπους ταξινομούνται επίσης ως «ρυπαντές προτεραιότητας» λόγω της πιθανότητας μόλυνσης των υδάτων –υπόγειων υδάτων, επιφανειακών υδάτων, πόσιμου νερού όταν καταλήγουν στα λύματα. Επιπλέον, λόγω των υψηλών πιέσεων ατμών τους και της τάσης τους να μεταφέρονται μεταξύ αέρα, νερού ή άλλων επιφανειών, μπορούν εύκολα να εναλλάσσονται ανάμεσα στις διάφορες φάσεις. Ένα παράδειγμα επεισοδίου οξείας έκθεσης που περιελάμβανε μια τοξική πτητική βιομηχανική χημική ουσία ήταν η τυχαία απελευθέρωση αερίου ισοκυανικού μεθυλεστέρα (ενδιάμεσο στην παραγωγή καρβαμιδικών φυτοφαρμάκων) από ένα χημικό εργοστάσιο στο Μποπάλ της Ινδίας, το 1984 (Varma & Varma, 2003). Το αέριο που εκλύθηκε πλημμύρισε ένα κοντινό χωριό με αποτέλεσμα χιλιάδες νεκρούς και τραυματισμούς. Ένα άλλο παράδειγμα αφορά σε εργαζόμενους στην κατασκευή μιας σήραγγας που συνδέει τη Σουηδία με τη Δανία. Η σήραγγα επικαλύφθηκε με ακρυλαμίδιο, το οποίο πολυμερίστηκε σε πολυακρυλαμίδιο για να προστατεύσει την κατασκευή από την υγρασία. Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αρμολόγησης, συνέβη αυθόρμητη απελευθέρωση μονομερούς ακρυλαμιδίου στον αέρα, με αποτέλεσμα την έκθεση εκατοντάδων εργαζομένων σε σημαντικές ποσότητες αυτής της νευροτοξικής ουσίας (Kjuus, 2001). Παράδοξο συνιστά το γεγονός ότι το ακρυλαμίδιο σχηματίζεται επίσης μέσω των αντιδράσεων Maillard, που λαμβάνουν χώρα κατά το μαγείρεμα τροφίμων πλούσιων σε υδατάνθρακες, οδηγώντας

έτσι τον ευρύτερο πληθυσμό σε χαμηλά αλλά συνεχή επίπεδα έκθεσης σε αυτή την καρκινογόνο και συσσωρευτική νευροτοξίνη (Tareke et al., 2002).

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), οι οποίες περιλαμβάνουν κυρίως υδρογονάνθρακες και αλογονούχους υδρογονάνθρακες, πρέπει να παρακολουθούνται στους εργασιακούς χώρους για την αξιολόγηση της έκθεσης των εργαζομένων. Κατευθυντήριες γραμμές για τα ασφαλή επίπεδα έκθεσης εκδίδονται από το Αμερικανικό Συμβούλιο Κυβερνητικών Βιομηχανικών Υγιεινιστών (ACGIH) και διάφορους ρυθμιστικούς φορείς, όπως η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (EPA), οι πολιτειακές υπηρεσίες υγείας και οι τοπικές αρχές (ACGIH και EPA, 2015e). Οι VOCs συχνά αναφέρονται ως «οργανικές ενώσεις με δυνατότητα καθαρισμού», λόγω της ευκολίας με την οποία μπορούν να απομακρυνθούν από το νερό μέσω ροής αέρα ή αζώτου, διαδικασία που αποτελεί μέρος των τυπικών αναλυτικών μεθόδων (Lopez-Avila et al., 1987; Galon et al., 2021).

## **2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά τοξικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα**

Καθώς απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια της Γης, η ατμόσφαιρα χωρίζεται σε διακριτά στρώματα: το οριακό στρώμα επιφάνειας, την τροπόσφαιρα (έως 15 km), τη στρατόσφαιρα (μέχρι 50 km, περιέχει το όζον), τη μεσόσφαιρα (έως 90 km) και την ιονόσφαιρα. Τα φυτοφάρμακα που απελευθερώνονται στον αέρα εισέρχονται στο οριακό στρώμα επιφάνειας, το οποίο ρυθμίζει την κάθετη και οριζόντια διασπορά τους, επηρεαζόμενο από παράγοντες όπως η θερμοκρασία και η βλάστηση.

Την ημέρα, το στρώμα αυτό είναι ασταθές και ευνοεί την ανάμειξη των ρύπων, ενώ τη νύχτα η σταθεροποίηση της ατμόσφαιρας περιορίζει τη διασπορά και επιτρέπει την οριζόντια μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις. Οι τοξικές ενώσεις διανέμονται μεταξύ των φάσεων ατμών, σωματιδίων και νερού, ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (π.χ. διαλυτότητα, τάση ατμών) και τις περιβαλλοντικές συνθήκες.

Η μεταφορά γίνεται είτε τοπικά (σύντομης εμβέλειας) είτε σε μεγάλη απόσταση. Η τοπική μεταφορά εξαρτάται από την ατμοσφαιρική σταθερότητα, την ταχύτητα ανέμου και το ύψος του οριακού στρώματος, ενώ η μακρινή μεταφορά επηρεάζεται από την εποχικότητα των εκπομπών, την κατακόρυφη μετακίνηση και τις διαδικασίες απομάκρυνσης. Οι τοξικές ενώσεις μπορούν να φτάσουν έως τη στρατόσφαιρα μέσω μεγάλων μετεωρολογικών διαταραχών.

Η μετατροπή τους στην ατμόσφαιρα γίνεται κυρίως με φωτοοξειδωτικές αντιδράσεις (π.χ. με ρίζες OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>) και άμεση φωτοαποδόμηση, κυρίως στην τροπόσφαιρα και το οριακό στρώμα (Kubiak et al., 2008).

Η μεταφορά των φυτοπροστατευτικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα επηρεάζεται από παραγόντων που σχετίζονται τόσο με τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ουσιών όσο και με τις περιβαλλοντικές συνθήκες κατά την εφαρμογή τους. Οι σημαντικότεροι παράγοντες είναι οι εξής:

1. Ώρα και εποχή εφαρμογής: Η ηλιακή ακτινοβολία και η θερμοκρασία επηρεάζουν σημαντικά τον ρυθμό εξάτμισης των δραστικών ουσιών.
2. Καιρικές συνθήκες: Ο άνεμος, η υγρασία και η βροχόπτωση επηρεάζουν την κατανομή των σταγονιδίων και τη μεταφορά των ενώσεων σε μεγάλες αποστάσεις.
3. Τρόπος εφαρμογής: Η μέθοδος ψεκασμού, το ύψος εφαρμογής και ο τύπος ακροφυσίων επηρεάζουν το μέγεθος των σταγονιδίων, τα οποία με τη σειρά τους καθορίζουν αν οι ουσίες θα κατακαθίσουν γρήγορα ή θα εξατμιστούν.
4. Φυσικοχημικές ιδιότητες της ουσίας: Η πτητικότητα, η σταθερά Henry, η υδατοδιαλυτότητα και η ικανότητα προσρόφησης σε σωματίδια καθορίζουν τη συμπεριφορά της ουσίας στον αέρα.

### 2.3 Πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης

Η θνησιμότητα, η νοσηρότητα και ο κίνδυνος που σχετίζεται με την ανθρώπινη υγεία εξαρτώνται από την πηγή των ρύπων που σχετίζεται με την ατμοσφαιρική ρύπανση. Οι πληροφορίες σχετικά με τις πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης χρησιμεύουν ως σημαντικό εργαλείο για την εκτίμηση των επιπτώσεων στην υγεία. Ο εντοπισμός της πηγής προέλευσης των ρύπων που επιβαρύνουν την υγεία μπορεί περαιτέρω να οδηγήσει στον έλεγχο των ρύπων ώστε να επιτευχθούν τα μέγιστα οφέλη για την υγεία.

Στις περισσότερες χώρες με χαμηλό και μεσαίο εισόδημα, τα επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης υπερβαίνουν τα όρια που έχουν τεθεί από διάφορους εθνικούς και διεθνείς οργανισμούς βάσει κριτηρίων υγείας (Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, 2016b). Παράλληλα δεν αναμένεται ότι οι συγκεντρώσεις ρύπων θα μειωθούν γρήγορα στα προτεινόμενα επίπεδα. Οι βασικοί παράγοντες που επιδεινώνουν την ποιότητα του αέρα περιλαμβάνουν την αστικοποίηση, την εκβιομηχάνιση, τις μεταφορές και την αυξημένη ζήτηση στον αγροτικό τομέα. Η αστικοποίηση, σε συνδυασμό με την εκβιομηχάνιση και την οικονομική ανάπτυξη, αποτελεί σημαντική αιτία επιδείνωσης της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα.

Η ταυτόχρονη αύξηση του αριθμού των οχημάτων και του οδικού δικτύου, η αύξηση της κατά κεφαλήν κατανάλωση ενέργειας και η ταχεία κατασκευή συναφών κοινωνικών υποδομών είναι μερικά από τα κύρια χαρακτηριστικά κάθε αστικής ανάπτυξης, τα οποία με τη σειρά τους οδηγούν σε υψηλές εκπομπές ρύπων με αποτέλεσμα την υποβάθμιση της πρωτογενούς ποιότητας του αέρα. Αυτές οι αιτίες, έχουν ενισχυτική επίδραση σε άλλους παράγοντες που επιδεινώνουν περαιτέρω το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Hopke, 2008; Thunis et al., 2019; Maji et al., 2023).

Η εκβιομηχάνιση κατά τον 19ο και τις αρχές του 20ού αιώνα εισήγαγε νέες βιομηχανικές και γεωργικές διαδικασίες που συνοδεύονταν από την εκπομπή πτητικών ενώσεων. πτητικές εκπομπές. Για αρκετό καιρό, επικρατούσε η αντίληψη ότι αυτές οι εκπομπές θα «διαλύονταν» στην ατμόσφαιρα, η οποία θεωρούνταν ως μια απεριόριστη δεξαμενή. Μέχρι τα μέσα περίπου του εικοστού αιώνα, λίγοι θεωρούσαν ότι η ατμόσφαιρα είναι επίσης μέσο μεταφοράς και ότι οι χημικές εκπομπές μπορεί να έχουν μόνιμες επιπτώσεις στο περιβάλλον και να επηρεάσουν την ανθρώπινη υγεία, ακόμη και σε κοινότητες κάπως απομακρυσμένες από τα σημεία προέλευσης των ρύπων. Ενώ τα χημικά υπολείμματα στο νερό και τα τρόφιμα μπορεί συχνά να έχουν πιο τοπικό αντίκτυπο όσον αφορά την έκθεση, πολλές χημικές ουσίες που μεταφέρονται στον αέρα, ανάλογα με τη σταθερότητά τους, μπορούν να διανεμηθούν σε παγκόσμια κλίμακα (διχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο, DDT στην Ανταρκτική, τετραχλωροφθοράνθρακες, CFCs) Ιδιαίτερη ανησυχία προκαλούν τα φυτοφάρμακα, οι βιομηχανικές χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στις διαδικασίες παραγωγής, τα προϊόντα καύσης ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ), το μεθάνιο, το βενζόλιο και άλλοι υδρογονάνθρακες που εκλύονται κατά τη μεταφορά και διύλιση πετρελαίου, καθώς και οι ουσίες που σχηματίζονται τοπικά μέσω οξειδωτικών και φωτοχημικών διεργασιών ( $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ , PANs). Συνολικά, οι αερομεταφερόμενοι ρύποι ευθύνονται για εκατομμύρια πρόωρους θανάτους ετησίως σε παγκόσμιο επίπεδο. Συγκριτικά με την έκθεση σε μολυσμένο νερό, έδαφος ή επαγγελματικούς κινδύνους, οι θάνατοι από την έκθεση σε ατμοσφαιρικούς ρύπους είναι αρκετές φορές περισσότεροι (Landrigan et al. 2018).

Οι εκπομπές των χημικών ουσιών στον αέρα σχετίζονται με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες (πίεση ατμών και χημική σταθερότητα) (Woodrow, Gibson & Seiber, 2019).

Η χρήση υδρογονανθράκων με βάση το πετρέλαιο ως ζιζανιοκτόνα – κυρίως λάδια τύπου ντίζελ και κλάσματα ορυκτελαίων  $\text{C}_8 - \text{C}_{15}$  – έχει οδηγήσει στη μακροχρόνια είσοδο μειγμάτων υδρογονανθράκων στον αέρα στις γεωργικές περιοχές. Τα συγκεκριμένα ζιζανιοκτόνα εφαρμόζονται πολύ συχνά για τον έλεγχο των ζιζανίων σε οπωρώνες και καλλιέργειες σε σειρά και για την προετοιμασία των καλλιεργειών σπόρων για συγκομιδή (Woodrow et al. 1986). Τα έλαια ζιζανιοκτόνων εξατμίζονται σχεδόν με τον ίδιο τρόπο με άλλα μείγματα υδρογονανθράκων - αρχικά εξατμίζονται οι πτητικές χημικές ουσίες με χαμηλό μοριακό βάρος, αφήνοντας πίσω τους υπόλειμμα υδρογονανθράκων υψηλότερου μοριακού βάρους, το οποίο διασπάται πιο αργά μέσω οξείδωσης και μικροβιακού μεταβολισμού.

Οι διαρροές υδρογονανθράκων πετρελαίου στη γη και στο νερό ακολουθούν παρόμοια χρονική πορεία διασποράς. Για παράδειγμα, ο τυφώνας Κατρίνα προκάλεσε έκλυση 13.500-18.500 μετρικών τόνων πετρελαίου στην παράκτια περιοχή της Λουιζιάνα (2010 διαρροή Deepwater Horizon), με εκτιμήσεις ότι έως και 50% ανακτήθηκε ή εξατμίστηκε (Farrington, 2013). Στην περίπτωση της πετρελαιοκηλίδας στον Κόλπο του Μεξικού, οι θυελλώδεις συνθήκες και τα τραχιά νερά, καθώς και οι σχετικά ζεστές θερμοκρασίες του νερού, βοήθησαν στη διάχυση (US EPA 2015a; NCEI/NOAA 2018a).

Οι θερμοκρασίες στον Κόλπο του Μεξικού μπορεί να κυμαίνονται από ένα μέσο χαμηλό των 10° C τους χειμερινούς μήνες έως ένα μέσο υψηλό επίπεδο των 32° C τους καλοκαιρινούς μήνες. Αντίθετα, η θερμοκρασία του νερού στον Κόλπο της Αλάσκας μπορεί να κυμαίνεται από ένα μέσο χαμηλό των 3° C τους χειμερινούς μήνες έως ένα μέσο υψηλό 14° C τους καλοκαιρινούς μήνες (NCEI/NOAA, 2018b). Το ατύχημα του Exxon Valdez το 1989 απελευθέρωσε περίπου 41-144 εκατομμύρια λίτρα αργού πετρελαίου στο Prince William Sound στην ακτή της Αλάσκας. Παρουσιάστηκε μικρή διασπορά λόγω των σχετικά δροσερών και ήπιων συνθηκών. Οι διαφορετικές χημικές συνθέσεις των πετρελαίων που χύθηκαν στην Αλάσκα και στον Κόλπο του Μεξικού επηρέασαν πολύ τη διασπορά. Και οι δύο αφορούσαν την εκταμίευση υδρογονανθράκων πετρελαίου. Ωστόσο, το περιστατικό του Deerwater Horizon απελευθέρωσε ελαφρύτερο αργό σε σύγκριση με το βαρύ αργό πετρέλαιο που απελευθερώθηκε στο συμβάν του Exxon Valdez (Atlas & Hazen, 2011). Το ελαφρύτερο αργό ήταν ένα λάδι MC252, το οποίο είναι μη διυλισμένο, έχει χαμηλό ιξώδες και υψηλή περιεκτικότητα σε ελαφρούς, πτητικούς υδρογονάνθρακες (Yin et al., 2015). Οι πτητικοί χαμηλότερου μοριακού βάρους υδρογονάνθρακες στο ελαφρύτερο αργό ήταν επίσης πιο εύκολα βιοαποδομήσιμοι. Τα μείγματα υδρογονανθράκων εφαρμόζονται επίσης στη γεωργία ως συστατικό των αδρανών ψεκασμών σε μια ποικιλία οπωροφόρων δέντρων και καρυδιών για να σκοτώσουν έντομα και ασθένειες που διαχειμάζουν και ως ζιζανιοκτόνα. Το θείο, τα έλαια κηπευτικών και τα υποκαπνιστικά ήταν τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα φυτοφάρμακα στην Καλιφόρνια για το έτος 2016 (Κανονισμός για τα φυτοφάρμακα της Καλιφόρνια 2018). Μπορεί να υποτεθεί ότι τα περισσότερα από αυτά τα έλαια διαχέονται με την εξάτμιση στον αέρα. Οι έλεγχοι έχουν θεσπιστεί λόγω της γνώσης ότι αυτοί οι αερομεταφερόμενοι υδρογονάνθρακες μπορούν να συμβάλουν στον σχηματισμό φωτοχημικής αιθαλομίχλης σε περιοχές που είναι επιρρεπείς στην αιθαλομίχλη, όπως στην κοιλάδα San Joaquin της Καλιφόρνια (San Joaquin Valley Air Pollution Control District, 2012). Ο Η κατανόηση της έκθεσης του γενικού πληθυσμού στις ατμοσφαιρικές προσμείξεις παραμένει ελλιπής και επομένως συχνά εμποδίζεται η ακριβής εκτίμηση της συνολικής έκθεσης. Αυτό οφείλεται εν μέρει στη συχνά εφήμερη φύση των υπολειμμάτων στον αέρα, στην έλλειψη δεδομένων σχετικά με χαμηλού επιπέδου ρύπους στον αέρα και στην έλλειψη ρυθμιστικής εποπτείας.

Το θέμα των φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα προκαλεί μεγάλη ανησυχία σε περιοχές υψηλής χρήσης φυτοφαρμάκων στις Ηνωμένες Πολιτείες – κυρίως στη Δυτική Ακτή των ΗΠΑ, στη Μεσοδυτική και στη Φλόριντα. Το θέαμα αεροπλάνων ψεκασμού που πετούν κοντά σε κατοικημένες περιοχές προκαλεί ανησυχίες, μηνύσεις και κανονισμούς και περιστασιακές αναφορές για ασθένεια στον εκτεθειμένο πληθυσμό. Οι κατασκευαστές και οι εφαρμοστές φυτοφαρμάκων ανταποκρίνονται (Seiber et al. 2014):

1. εισάγοντας χημικές ουσίες που διασπώνται πιο εύκολα στο περιβάλλον, όπως τα βιοπαρασιτοκτόνα,

2. κάνοντας χρήση εκείνων των φυτοφαρμάκων που ελέγχουν έναν πληθυσμό παρασίτων χωρίς τοξικό μηχανισμό δράσης, όπως φερομόνες και άλλα σημειοχημικά,
3. με χρήση πιο ακριβών και ασφαλών μεθόδων εφαρμογής για την ελαχιστοποίηση της ποσότητας τοξικών χημικών ουσιών που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα και σε περιοχές που δεν στοχεύουν.

Ο ρόλος των τοπικών αρχών, όπως οι επαρχιακοί αγροτικοί επίτροποι, στην έκδοση αδειών για τη χρήση φυτοφαρμάκων σε συγκεκριμένες τοποθεσίες είναι καθοριστικός για τη μείωση της υπερβολικής χρήσης και της διάδοσης φυτοφαρμάκων κατά τη διάρκεια και μετά τις εφαρμογές. Εκτός από τα φυτοφάρμακα, οι εκπομπές άλλων ρύπων προκαλούν επίσης ανησυχίες για τους ρυθμιστικούς φορείς και το κοινό σε πολλές χώρες. Αυτές οι πηγές περιλαμβάνουν τις μεταφορές, δασικές πυρκαγιές, καύσεις βλάστησης και καπνό από τζάκια (πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, σωματίδια, προϊόντα ατελούς καύσης), καθώς και κοινές προσμείξεις όπως PCB, φθαλικοί εστέρες και επιβραδυντικά φλόγας. Οι γενικές αρχές που διέπουν την είσοδό τους στην ατμόσφαιρα, την κατανομή τους σε φάσεις ατμού, σωματιδίων και αερολυμάτων, τον χημικό και φωτοχημικό τους μετασχηματισμό, καθώς και την εναπόθεσή τους, είναι παρόμοιες με αυτές που ισχύουν για τα φυτοφάρμακα (Galon et al., 2021).

## 2.4 Ξηρή εναπόθεση

Η διαδικασία μέσω της οποίας οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μεταφέρονται στις χερσαίες και υδάτινες επιφάνειες ονομάζεται ατμοσφαιρική εναπόθεση (Azimi et al., 2005; Gunawardena et al., 2013; Han et al., 2014). Ιστορικά, τα πειράματα σχετικά με την ξηρή εναπόθεση φυτοφαρμάκων έχουν επικεντρωθεί κυρίως στο χερσαίο περιβάλλον. Μελέτες σε καλλιέργειες (π.χ. DCPA σε κρεμμύδια, bentazone και parathion-ethyl σε κριθάρι) έχουν δείξει ότι η εναπόθεση αυξάνεται με την ταχύτητα του ανέμου και τη θερμοκρασία, ενώ μπορεί να συνεχίζεται για ημέρες μετά την εφαρμογή. Υψηλές συγκεντρώσεις εντοπίστηκαν και σε μη στοχευόμενα φυτά, υποδεικνύοντας σημαντική διασπορά.

Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια απομακρύνονται μέσω δύο κύριων μηχανισμών: της υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Η ξηρή εναπόθεση αφορά την αφαίρεση σωματιδίων μέσω αλληλεπίδρασης με επιφάνειες γης ή νερού, όπως με βαρυτική καθίζηση, πρόσκρουση, αναχαίτιση ή διάχυση. Η υγρή εναπόθεση αναφέρεται στην απομάκρυνση μέσω βροχής ή χιονιού. Αυτές οι διαδικασίες επιτρέπουν τη μεταφορά των υπομικροσκοπικών σωματιδίων σε μεγάλες αποστάσεις, καθώς έχουν διάρκεια ζωής περίπου μία εβδομάδα. Σε παγκόσμια κλίμακα, η υγρή εναπόθεση είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός, ενώ η ξηρή εναπόθεση είναι πιο σημαντική όταν δεν υπάρχουν βροχοπτώσεις. Αν και οι διεργασίες αυτές απομακρύνουν τα σωματίδια από την ατμόσφαιρα, αυτά δεν εξαφανίζονται,

αλλά μετατρέπονται σε πηγές για χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα. Η απόθεση όξινων ενώσεων, όπως τα ιόντα θειικού και νιτρικού οξέος, έχει μελετηθεί εκτενώς λόγω των αρνητικών συνεπειών τους για τη βιοποικιλότητα, την υγεία των φυτών και την υδρόβια ζωή. Παράλληλα, η απόθεση ενώσεων αζώτου έχει σημαντική επίδραση σε χερσαία οικοσυστήματα, ιδίως στα δάση και τα γεωργικά συστήματα, όπου το άζωτο συχνά περιορίζει την ανάπτυξη. Τα αερολύματα αποτελούν επίσης σημαντική πηγή ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Για παράδειγμα, στην Ολλανδία, εκτιμήθηκε ότι τα αερολύματα συνεισέφεραν στο 9% της συνολικής απόθεσης νιτρικών ( $\text{NO}_3^-$ ) και στο 11% της απόθεσης αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ), με αυτές τις τιμές να διπλασιάζονται σε δασικές περιοχές. Ο φώσφορος, αν και σπάνια μετράται, φαίνεται να έχει σημαντική συμβολή στην ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού και στον ευτροφισμό στις λίμνες (Vicars et al., 2010).

Τα βιοδιαθέσιμα κλάσματα των μεταλλικών ιχνοστοιχείων (TM, trace metals) σε επιφανειακά περιβάλλοντα προκύπτουν από την ατμοσφαιρική εναπόθεση. Περίπου το 68-74% του Cd και του Zn πρόέρχεται από υγρή εναπόθεση μέσω καθίζησης και 25-33% μέσω ξηρής εναπόθεσης. Πολλές έρευνες έχουν αναδείξει τα χαρακτηριστικά της υγρής και ξηρής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης μέσα από αναλυτικά πρωτόκολλα που εξετάζουν την επίδραση των αερομεταφερόμενων ιχνοστοιχείων μετάλλων σε διάφορες περιοχές, γεγονός που είναι κεντρικής σημασίας για την αξιολόγηση της συνολικής περιβαλλοντικής ποιότητας. Η ατμοσφαιρική εναπόθεση, αν και λειτουργεί ως μηχανισμός απομάκρυνσης ιχνοστοιχείων μετάλλων που συνδέονται με τα αιωρούμενα σωματίδια (PM), ταυτόχρονα αποτελεί και οδό εισαγωγής των μετάλλων αυτών στα χερσαία και υδάτινα οικοσυστήματα μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης (Kara et al., 2014; Mijić et al., 2010; Yun et al., 2002). Η ξηρή εναπόθεση αναφέρεται στην άμεση εναπόθεση ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε επιφάνειες εδάφους, χωρίς την παρουσία βροχοπτώσεων ή χιονοπτώσεων (Duruibe & Egwurugwu, 2007; Ziyath et al., 2013). Καθώς το μέγεθος των σωματιδίων που μεταφέρουν ιχνοστοιχεία μετάλλων (TM) κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως αρκετές δεκάδες μικρόμετρα, ο χρόνος παραμονής τους στην ατμόσφαιρα εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθός τους (Deshmukh et al., 2013). Κατά συνέπεια, οι ρυθμοί ξηρής εναπόθεσης είναι υψηλότεροι για τα χονδροειδή σωματίδια σε σύγκριση με τα λεπτά PM (Fang et al., 2004).

Η ξηρή εναπόθεση αποτελεί ιδιαίτερο κίνδυνο σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές (Shahin et al., 2000). Τα σχετικά υψηλά ποσοστά εκπομπής ιχνοστοιχείων μετάλλων και η έλλειψη φυσικών μεθόδων ανάκτησης, όπως η βλάστηση και οι μικροβιακές κοινότητες που προάγουν τη συσσώρευση και την υποβάθμιση των εναποτιθέμενων αιωρούμενων σωματιδίων, συμβάλλουν στην αύξηση των ρυθμών ρύπανσης σε αστικά και βιομηχανικά περιβάλλοντα (Fang et al., 2004; Shahin et al., 2000; Weerasundara et al., 2017). Τα αυτοκίνητα και οι υποδομές είναι υπεύθυνα για την εκπομπή μιας ευρείας σειράς μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων των Hg, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn και V, καθώς και στοιχείων της ομάδας πλατίνας Pd, Pt και Rh (Bernardino et al., 2019; Bernardino

et al., 2021; Novo et al., 2017). Τα ποσοστά εναπόθεσης είναι υψηλότερα σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές σε σύγκριση με μη αστικές περιοχές, παρόλο που οι ταχύτητες του ανέμου μπορεί να ποικίλλουν ανάλογα με την περιοχή που μελετάται. Ισχυρές συσχετίσεις παρατηρούνται μεταξύ των συγκεντρώσεων αερολυμάτων, της μάζας και του μεγέθους των σωματιδίων, που καθορίζουν τις ροές στη δεδομένη περιοχή (Rocher et al., 2004). Ωστόσο, σε περιοχές με έντονη κυκλοφορία που προκαλούν αναταράξεις στον αέρα, ενισχύεται η ξηρή εναπόθεση (Mohan, 2016; Azimi et al., 2005; Tasdemir et al., 2006). Συνεπώς, μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι οι κυκλοφοριακές δραστηριότητες συμβάλλουν σημαντικά στην ξηρή ατμοσφαιρική εναπόθεση βαρέων μετάλλων (Gunawardena et al., 2015; Weerasundara et al., 2017; Werkenthin et al., 2014). Η ξηρή εναπόθεση σχετίζεται επίσης με μετεωρολογικές παραμέτρους όπως η κατεύθυνση του ανέμου, η εποχικότητα και τα τοπογραφικά προφίλ (Negral et al., 2021). Έχει παρατηρηθεί ότι η ξηρή εναπόθεση κατά τη διάρκεια της ημέρας είναι υψηλότερη σε σύγκριση με τη νυχτερινή, όπως καταγράφηκε στην περιοχή Sha-Lu, ένα νησί στην κεντρική Ταϊβάν. Αυτό οφείλεται κυρίως στην σημαντική επιρροή της ταχύτητας του ανέμου. Η μέση ταχύτητα του ανέμου κατά τη διάρκεια της ημέρας, κατά τη διάρκεια της έρευνας, ήταν 2,5 φορές υψηλότερη από αυτή της νύχτας (Fang et al., 2004). Παρόμοια, οι Lim et al. (2006), αναφέρουν πως η εναπόθεση ΤΜ στην παράκτια Καλιφόρνια οφειλόταν κυρίως στη μεταφορά μολυσμένου αέρα από κοντινές βιομηχανικές πηγές κατά τη διάρκεια της ημέρας (Lim et al., 2006; Pope & Dockery, 2006).

Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων στη μακρινή μεταφορά και την εναπόθεση ατμοσφαιρικών ιχνοστοιχείων μετάλλων (ΤΜ) έχει καταδειχθεί σαφώς από γεγονότα καταιγίδων σκόνης (Yi et al., 2001; Han et al., 2004). Η καταιγίδα της «κίτρινης άμμου» στην Κορέα, η οποία προήλθε από την έρημο Γκόμπι, την ημι-έρημο Αλασάν, το οροπέδιο Loess της Κεντρικής Κίνας και μεγάλες βιομηχανικές περιοχές της Κίνας, ήταν υπεύθυνη για τη μεταφορά τόσο φυσικών όσο και ανθρωπογενών ΤΜ (Han et al., 2004). Κατά τη διάρκεια του συμβάντος, οι συγκεντρώσεις του αλουμινίου (Al) ήταν 1,5-3 φορές υψηλότερες από τα κανονικά επίπεδα (Han et al., 2004; Yi et al., 2001). Ταυτόχρονα, η μελέτη της ξηρής εναπόθεσης σωματιδίων και της κατανομής τους σε σχέση με το μέγεθος ανέδειξε τον ρόλο των ανθρωπογενών πηγών ΤΜ, με συγκεντρώσεις μετάλλων όπως το Pb, Zn, Cu και Ni να είναι 4,7 φορές υψηλότερες από τα συνηθισμένα επίπεδα (Han et al., 2004; Yi et al., 2001). Αυτά τα ευρήματα επιβεβαιώνουν το σημαντικό φορτίο ανθρωπογενών ΤΜ κατά τη διάρκεια του φαινομένου, κυρίως σε λεπτά σωματίδια που έχουν μεγαλύτερη δυνατότητα μακρινής μεταφοράς σε σύγκριση με τα χονδροειδή.

Η ξηρή εναπόθεση έχει σημαντικό αντίκτυπο στα υδάτινα οικοσυστήματα, καθώς αποτελεί κύριο μηχανισμό μεταφοράς ιχνοστοιχείων από την ατμόσφαιρα στα υδάτινα σώματα (Lim et al., 2006; Pope & Dockery, 2006). Η εγγύτητα των πηγών εκπομπής σε συνδυασμό με την κατανομή μεγέθους των ρύπων παίζει σημαντικό ρόλο στους ρυθμούς ξηρής εναπόθεσης στις επιφάνειες των

υποδοχέων (Sakata και Asakura, 2011). Οι ημερήσιες διακυμάνσεις στην εναπόθεση παρουσιάζουν ασυνέπειες, κυρίως λόγω της ποικιλίας στις συγκεντρώσεις και τα μεγέθη των σωματιδίων, ειδικά κατά τους χειμερινούς και ανοιξιάτικους μήνες και στην περίπτωση που οι βροχοπτώσεις είναι μειωμένες και οι πηγές εκπομπών λιγότερες. Για παράδειγμα, οι Guo et al. (2017) αναφέρουν ότι τα επίπεδα χρωμίου στη δεξαμενή νερού Miyun στο Πεκίνο ανήλθαν σε 19,7 και 5,42 g/TM<sup>2</sup>/μήνα το χειμώνα και το καλοκαίρι, αντίστοιχα.

Ωστόσο, ο έλεγχος των εκπομπών μετάλλων που συνδέονται με αιωρούμενα σωματίδια, είναι ένας αποτελεσματικός τρόπος για τη μείωση των εκπομπών μεταλλικών ιχνοστοιχείων στην ατμόσφαιρα (Weerasundara et al., 2017). Οι Azimi et al., (2005), σε μια οκταετή έρευνα που πραγματοποίησαν στο Παρίσι, παρατήρησαν μια σημαντική μείωση του Cd και του Pb, μια τάση που μπορεί να αποδοθεί στη χρήση αμόλυβδης βενζίνης και στην καλύτερη επεξεργασία των καυσαερίων των σημειακών πηγών ρύπων (Vithanage et al., 2022). Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι αυξάνονται ραγδαία στη Νότια και Νοτιοανατολική Ασία, και η απόθεσή τους στα παράκτια ύδατα προκαλεί μείωση του pH πιο γρήγορα από ό,τι η διάλυση του CO<sub>2</sub>. Σε μια 12ετή μηνιαία παρακολούθηση των παράκτιων υδάτων του κόλπου της Βεγγάλης, διαπιστώθηκε ότι ο ρυθμός μείωσης του pH ήταν τρεις φορές υψηλότερος από αυτόν που παρατηρείται στις ανοιχτές θάλασσες των ωκεανών σε χαμηλά γεωγραφικά πλάτη. Η ταχεία αυτή μείωση αποδίδεται κυρίως στην ατμοσφαιρική εναπόθεση ρύπων (Sarma et al., 2021).

Η ξηρή εναπόθεση σωματιδίων παραμένει αβέβαιος παράγοντας στις προβλέψεις για τις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και τη δημόσια υγεία. Παρόλο που οι πρόσφατες τεχνολογικές εξελίξεις επιτρέπουν πιο ακριβείς παρατηρήσεις των σωματιδίων με βάση το μέγεθός τους, η χημική ανάλυση θα μπορούσε να συμβάλει περαιτέρω στην κατανόηση των μηχανισμών που επηρεάζουν τόσο την ξηρή όσο και την υγρή εναπόθεση (Farmer, Boedicker & DeBolt, 2021).

Ως «απόθεση» ορίζεται η οδός εισόδου για τη μεταφορά αερομεταφερόμενων ουσιών από τον αέρα ως περιβαλλοντικό διαμέρισμα στην επιφάνεια της γης, δηλαδή σε ένα υδάτινο ή χερσαίο διαμέρισμα. Είναι επίσης μια οδός απώλειας για ουσίες από τον αέρα. Η ξηρή (dry) και η υγρή (wet) εναπόθεση (deposition) θα πρέπει να εξετάζονται χωριστά επειδή υπόκεινται σε διαφορετικές ατμοσφαιρικές φυσικές διεργασίες. Στην ουσία, η υγρή εναπόθεση είναι η απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων κατά την κατακρήμνιση, ενώ η ξηρή εναπόθεση σωματιδίων οφείλεται σε ένα αποτέλεσμα καθίζησης (συχνά αναφέρεται ως ταχύτητα εναπόθεσης).

Η ξηρή εναπόθεση από την αέρια φάση οφείλεται στο διαχωρισμό των φυτοφαρμάκων στο έδαφος ή στις υδάτινες φάσεις ή στην πρόσληψη από τα φυτά (επομένως η ξηρή εναπόθεση επηρεάζεται από τη φύση του σώματος υποδοχής). Η θεωρητική περιγραφή της ξηρής και υγρής εναπόθεσης μπορεί να βρεθεί στη βιβλιογραφία (βλ. π.χ. Trapp & Matthies (2012) και Asman et al. (2005). Οι βασικές τιμές εισόδου για την ξηρή εναπόθεση είναι η ταχύτητα εναπόθεσης για το

αέριο παρασιτοκτόνο (βλ. π.χ. Thompson & Ley, 1983) για μια προσέγγιση που βασίζεται στη διάχυση) και η ταχύτητα εναπόθεσης για σωματίδια αερολύματος.

Οι Duyzer και Van Oss (1997) χρησιμοποίησαν έναν θάλαμο αερίων για να μελετήσουν την πρόσληψη επιλεγμένων φυτοφαρμάκων από το νερό, το έδαφος και τη βλάστηση. Η ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης θα μπορούσε να παραμετροποιηθεί (πιο σημαντικές παράμετροι: σταθερά του νόμου του Henry και άλλοι συντελεστές κατανομής φάσης, π.χ. Kow, Koc, Koa και η περιεκτικότητα των εδαφών σε οργανικό άνθρακα) εντός συντελεστή 3 για ένα εύρος 104 στις φυσικοχημικές ιδιότητες. Για γεωργικά εδάφη, πολύ μακριά από την ισορροπία αέρα/εδάφους (υπερκορεσμός φυτοφαρμάκου στο έδαφος), θα μπορούσε να αποδειχθεί από τους Aigner et al. (1998) ότι δεν υπήρχε ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των υπολειμμάτων οργανοχλωρίου σε αυτά τα εδάφη και της περιεκτικότητάς τους σε οργανικό άνθρακα. Ο Πίνακας I παρέχει μια επισκόπηση σχετικά με τις διάφορες κύριες διεργασίες λόγω της αρχικής εμφάνισης φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα.

**Πίνακας I:** Επισκόπηση των κύριων διεργασιών που προκύπτουν από την αρχική εμφάνιση φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα

| Αρχική κατάσταση                    | Ξηρή εναπόθεση                                                     |
|-------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Αεριώδης                            | Μοριακή, διασπαρμένη εναπόθεση                                     |
| Απορροφάται από σωματίδια (αεροζόλ) | Εναπόθεση ξηρών αερολυμάτων, τα οποία περιέχουν προσροφημένη ουσία |

Οι ενώσεις που προσροφούνται σε σωματίδια βρίσκονται κυρίως σε υγρή εναπόθεση (Unsworth et al., 1999). Οι ενώσεις ως επί το πλείστον στη φάση ατμού είναι πιθανό να κατανέμονται πιο ομοιόμορφα μεταξύ υγρής και ξηρής απόθεσης και της εναπόθεσης. Το περιβαλλοντικό διαμέρισμα «αέρας» αντιπροσωπεύει ένα αρκετά περίπλοκο σύστημα που βασίζεται στο περιεχόμενο και την ποικιλομορφία του σε ύλη (φυσική και ανθρωπογενής προέλευση) και σε χημικές μικροσωματιδιακές στερεές ενώσεις (π.χ.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , μέταλλα και οργανικό άνθρακα). Επιπλέον, οι ατμοσφαιρικές διεργασίες καθώς και η επίδραση της βιομηχανικής παραγωγής κλπ προκαλούν χωρική και χρονική ανομοιογένεια στη συγκέντρωση αερολύματος. Διαφορετικοί τύποι αερολυμάτων μπορούν να αναγνωριστούν ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων τους:

- $< 0,1 \mu\text{m}$ : Τύπος πυρήνα, η πήξη καταλήγει στον τύπο συσσωρευσης (βλ. παρακάτω)
- $\mu\text{m} - 1 \mu\text{m}$ : συσσωρευση στο στρώμα ατμοσφαιρικής ανάμειξης, δυνατότητα μεταφοράς σε μεγάλη απόσταση (LRT)
- $1 \mu\text{m}$ : καθίζηση σωματιδίων, ικανότητα μεταφοράς μικρής εμβέλειας (SRT)

Το μέγεθος των σωματιδίων του αερολύματος καθορίζει τον χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα και συνεπώς τις δυνατότητές τους για μεταφορά μεγάλης ή μικρής εμβέλειας. Αυτό ισχύει επίσης για την κατανομή μεγέθους σωματιδίων των ψεκασμών εφαρμογής φυτοφαρμάκων και ως εκ τούτου θα μπορούσαν να θεωρηθούν με τον ίδιο τρόπο όπως τα υπάρχοντα αερολύματα στην ατμόσφαιρα. Ως εκ τούτου, οι πληροφορίες σχετικά με την κατανομή μεγέθους σωματιδίων θα πρέπει να είναι απαραίτητες για τη μοντελοποίηση.

Οι Van Pul et al. (1999) παρείχαν μια αξιολόγηση της τρέχουσας γνώσης σχετικά με την ατμοσφαιρική εναπόθεση φυτοφαρμάκων. Τα κύρια συμπεράσματα που σχετίζονται με την εναπόθεση είναι:

- Υπάρχει έλλειψη δεδομένων μετρήσεων για την αξιολόγηση των διαδικασιών εναπόθεσης
- Οι μηχανισμοί για τη διασπορά των φυτοφαρμάκων μπορούν να περιγραφούν παρόμοια με αυτούς για άλλους οργανικούς ρύπους
- Υπάρχουν αβεβαιότητες στις διαδικασίες ανταλλαγής στη διεπαφή μεταξύ αέρα και εδάφους/νερού/φυτών
- Οι αβεβαιότητες στις φυσικοχημικές ιδιότητες και η εξάρτησή τους από τη θερμοκρασία είναι εμφανείς, π.χ. σολ. για την πίεση ατμών και τη σταθερά του Henry.

#### **2.4.1 Μηχανισμός ξηρής εναπόθεσης**

Υπάρχουν διαφορετικές προσεγγίσεις για την προσομοίωση ξηρής εναπόθεσης. Μια προσέγγιση είναι να εξετάσουμε την ταχύτητα εναπόθεσης, η οποία θεωρεί ότι η ταχύτητα εναπόθεσης των αέριων ουσιών είναι πολύ μεγαλύτερη από τις ουσίες που συνδέονται με σωματίδια (Trap και Matthies, 2012). Κατά συνέπεια, η επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων στην ταχύτητα εναπόθεσης είναι περιορισμένη και ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την εναπόθεση είναι η συγκέντρωση του αέρα πάνω από την επιφάνεια εναπόθεσης. Αυτή η μέθοδος επομένως χρησιμοποιείται για εναπόθεση σε υδάτινη καθώς και σε χερσαία επιφάνεια. Μια άλλη προσέγγιση χρησιμοποιεί την έννοια της αντίστασης για την ανταλλαγή μιας ουσίας μεταξύ διαφορετικών στρωμάτων αέρα ή την ανταλλαγή μεταξύ αέρα και οποιασδήποτε άλλης επιφάνειας (για παράδειγμα, νερού). Η ροή εναπόθεσης σε μια επιφάνεια εξαρτάται από έναν αριθμό αντιστάσεων, όπως: τυρβώδης ανάμιξη στον αέρα (αεροδυναμική αντίσταση), μια μικρή ζώνη διάχυσης (στρωτό οριακό στρώμα), και την αντίσταση της επιφάνειας, η οποία επηρεάζεται από τον συντελεστή διαχωρισμού (για τον αδιάστατο συντελεστή νόμου του Henry).

Σε ρηχά νερά που τρέχουν γρήγορα, η ανάμιξη στο πάνω μέρος του υδάτινου σώματος δημιουργείται από τριβή στον πυθμένα. Οι συντελεστές μεταφοράς μάζας είναι επίσης συνάρτηση της μέσης ταχύτητας του υδατικού συστήματος, του μέσου βάθους του και της κλίσης. Σε λίμνες,

αργά τρεχούμενα ή βαθιά νερά και στη θάλασσα, η ανάμειξη στο πάνω μέρος του υδατικού σώματος προκαλείται από τον άνεμο και οι συντελεστές μεταφοράς μάζας αυξάνονται με την ταχύτητα του ανέμου. Για τα περισσότερα φυτοφάρμακα, η αντοχή στη μεταφορά στην ατμόσφαιρα περιορίζει την ξηρή εναπόθεση και όχι την αντίσταση στη μεταφορά στο υδάτινο σώμα.

#### 2.4.2 Μετρήσεις ξηρής εναπόθεσης

Ιστορικά, τα περισσότερα δημοσιευμένα πειράματα σχετικά με την ξηρή εναπόθεση σχετίζονται με το χερσαίο περιβάλλον. Χρησιμοποιώντας το ζιζανιοκτόνο DCPA, οι Ross et al. (1990) μελέτησαν την εξαέρωσή του, την εναπόθεση και τη διασπορά του εκτός των καλλιεργειών στο χωράφι (καλλιέργεια: κρεμμύδια, που περιβάλλονται από μαϊντανό, άνεμος: 1 m/s – 6,9 m/s, θερμοκρασία: 9 °C - 29 °C). Για τις πρώτες 12 ώρες μετά την εφαρμογή (ρυθμός εφαρμογής: 7 kg/ha) παρατηρήθηκε ρυθμός εναπόθεσης 0,02 mg m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>. Ο ρυθμός εναπόθεσης βρέθηκε να αυξάνει με την αύξηση της ταχύτητας και της θερμοκρασίας του ανέμου. Κάτω από τις ειδικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα εξαέρωσης, μια εναπόθεση εκτός καλλιέργειας (στο φύλλωμα) θα μπορούσε να επιβεβαιωθεί ακόμη και μετά από 5 ημέρες – 10 ημέρες με ρυθμό εναπόθεσης 3,9 g/ha έως και 23 m απόσταση από την περιοχή στόχο.

Οι Klöppel και Kördel (1997) πραγματοποίησαν πειράματα αγρού σε κριθάρι με εφαρμογή βενταζόνης/διχλωροπροπ-ρ/χλωροθαλονίλ/φενπροπιμορφή την άνοιξη και το καλοκαίρι (ποσοστά εφαρμογής: 999, 699, 800 και 375 g/ha) και παραθειον-αιθυλο/χλωροθαλόνη και 800 g/ha), αντίστοιχα. Ενώ οι συνολικές ποσότητες ζιζανιοκτόνων και μυκητοκτόνων απορρίψεων ήταν χαμηλές κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας την άνοιξη, η απώλεια κατά τον άνεμο από το κατεργασμένο οικόπεδο του εντομοκτόνου παραθείου-αιθυλίου ήταν 16-17 % της εφαρμοζόμενης ποσότητας το καλοκαίρι του 1995, ανάλογα με τις μετεωρολογικές παραμέτρους. Για συγκεντρώσεις σε φυτά εκτός καλλιέργειας (τυποποιημένες καλλιέργειες γρασιδιού και φύλλα του φυσικού φράκτη που βρίσκονται κατά τον άνεμο) αποδείχθηκε ότι τόσο η πρόσληψη fenpropimorph από τα φυτά μετά την εφαρμογή την άνοιξη όσο και η πρόσληψη chlorothalonil από τα φυτά μετά την εφαρμογή το καλοκαίρι, είχαν ως αποτέλεσμα υψηλές συγκεντρώσεις σε μη στοχευόμενα φυτά. Η συγκέντρωση του Fenpropimorph έφτασε στο μέγιστο περίπου 25 ώρες μετά τη φάση του ψεκασμού με 0,69 μg/g γρασίδι σε ύψος δειγματοληψίας 4 m μπροστά από τον φράκτη, ενώ η αντίστοιχη συγκέντρωση 0,14 μg/g γρασίδι βρέθηκε για chlorothalonil σε ύψος δειγματοληψίας 1 μ.

Αναλύοντας τη συγκέντρωση του chlorpyrifos σε πευκοβελόνες στο Εθνικό Πάρκο Sequoia (Καλιφόρνια) Οι Aston and Seiber (1997) υπολόγισαν ένα ρυθμό ξηρής εναπόθεσης περίπου 0,1 g

ha-1 για την περίοδο Μαΐου έως Οκτωβρίου, υποδεικνύοντας ότι η πρόσληψη φυτοφαρμάκων από το φύλλωμα μπορεί να είναι σημαντική.

Πιο πρόσφατες μελέτες έχουν επικεντρωθεί σε μεγαλύτερο βαθμό στην ξηρή εναπόθεση σε υδάτινα σώματα και επίσης προσπάθησαν να αποδώσουν πιο στενά τη σχετική σημασία της εναπόθεσης ολίσθησης ψεκασμού και της ξηρής εναπόθεσης. Siebers et al. (2003a) αναφέρθηκαν για μετρημένες συγκεντρώσεις στον αέρα (έως 250 m) και εναποθέσεις εκτός καλλιέργειας (έως 50 m) μετά από εφαρμογή ψεκασμού λινδανίου, παραθείου και pirimicarb (ποσοστό εφαρμογής: 250 g/ha για κάθε φυτοφάρμακο) (πίεση ατμών εύρος 10<sup>-4</sup> Pa – 10<sup>-2</sup> Pa) σε υπαίθριες συνθήκες (δημητριακά το καλοκαίρι) στους 20°C. Οι μετρήσεις περιελάμβαναν καθίζηση μέσω μετατόπισης ψεκασμού κατά την εφαρμογή καθώς και ξηρή εναπόθεση μέσω εξαέρωσης έως και 24 ώρες μετά την εφαρμογή. Για να γίνει διάκριση μεταξύ της καθίζησης της ολίσθησης του ψεκασμού και της ξηρής εναπόθεσης μέσω εξαέρωσης, έχουν πραγματοποιηθεί ταυτόχρονη μέτρηση με καλυμμένα (κατά τη διάρκεια και 10 λεπτά μετά την εφαρμογή) και ακάλυπτα χαλύβδινα μπολ γεμάτα με νερό. Για μια απόσταση 10 m, ο υψηλότερος ρυθμός εναπόθεσης για το λινδάνιο προσδιορίστηκε ότι είναι 138,5 μg m<sup>-2</sup> κατά τη διάρκεια 24 ωρών για μέση ταχύτητα ανέμου 3,4 m/s (50 m: 61,3 μg m<sup>-2</sup> κατά τη διάρκεια 24 ωρών) ενώ ένα δεύτερο πείραμα με χαμηλότερες ταχύτητες ανέμου και μεταβαλλόμενες κατευθύνσεις ανέμου έδωσαν πολύ χαμηλότερους ρυθμούς εναπόθεσης. Οι αντίστοιχες τιμές 2 h – για μέση ταχύτητα ανέμου 4,7 m/s ήταν 103,9 μg m<sup>-2</sup> για την απόσταση 10 m και 42,4 μg m<sup>-2</sup> για 50 m, υποδεικνύοντας ότι η εξάτμιση μετά την εφαρμογή είναι πιο σημαντική κατά τις πρώτες ώρες μετά την εφαρμογή υπό τις συγκεκριμένες προϋποθέσεις. Οι ρυθμοί εναπόθεσης για το παραθείο και το pirimicarb βρέθηκαν να είναι κατά μία τάξη μεγέθους χαμηλότεροι (Πίνακας II). Τα δεδομένα έχουν επίσης μετατραπεί στο ποσοστό της εφαρμοζόμενης δόσης και παρουσιάζονται σε αυτή τη μορφή στον Πίνακα III.

Η σχετική σημασία της ξηρής εναπόθεσης αντανακλά το γεγονός ότι στο πείραμα πεδίου έχουν χρησιμοποιηθεί ακροφύσια εγχυτήρα μείωσης της μετατόπισης (Teejet AI 110025). Ωστόσο, οι συγκρίσεις με τους Rautmann et al. (2001) οι τιμές μετατόπισης ψεκασμού που χρησιμοποιούνται στη διαδικασία αξιολόγησης της ΕΕ επιβεβαιώνουν ότι η ξηρή εναπόθεση θα ήταν λιγότερο σημαντική όταν δεν χρησιμοποιείται εξοπλισμός μείωσης του ψεκασμού (μετακίνηση ψεκασμού 0,29% στα 10 m). Ενώ είναι δυνατό να ελαχιστοποιηθούν οι εκπομπές εκτόξευσης ψεκασμού στην περιοχή εκτός καλλιέργειας χρησιμοποιώντας κατάλληλες τεχνικές εφαρμογής (π.χ. ακροφύσια μείωσης της μετατόπισης), αυτό δεν ισχύει για την εξάτμιση, η οποία οφείλεται κυρίως σε συγκεκριμένα δεδομένα ουσίας και καλλιέργειας καθώς και σε μετεωρολογικές συνθήκες.

**Πίνακας II:** Εναπόθεση ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) σε τυπικά επιφανειακά ύδατα κατά τον άνεμο επεξεργασμένου οικοπέδου κριθαριού κατά τη διάρκεια 21 ωρών μετά την εφαρμογή

| Απόσταση<br>(m) | Εναπόθεση ( $\mu\text{g}/\text{m}^2$ ) για 21 ώρες μετά την εφαρμογή |                |          |                |            |           |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------|----------------|----------|----------------|------------|-----------|
|                 | Λινδάνιο                                                             |                | Παραθείο |                | Pirimicarb |           |
|                 | Ανοιχτό                                                              | Καλυμμένο<br>* | Ανοιχτό  | Καλυμμένο<br>* | Ανοιχτό    | Καλυμμένο |
| 10              | 153                                                                  | 139            | 50       | 37             | 6.9        | 6.4       |
| 50              | 65                                                                   | 61             | 14       | 14             | <5         | <5        |

\*Το δοχείο επιφανειακού νερού καλύφθηκε κατά την εφαρμογή LOQ:  $5 \mu\text{g}/\text{m}^2$  Καλυμμένο = μόνο ξηρή εναπόθεση. ανοιχτό = απόθεση ολίσθησης ψεκασμού και ξηρή εναπόθεση.

**Πίνακας III:** Ποσοστό εναπόθεσης σε τυπικά επιφανειακά ύδατα κατά τον άνεμο επεξεργασμένου οικοπέδου κριθαριού κατά τη διάρκεια 21 ωρών μετά την εφαρμογή

| Απόσταση<br>(m) | % Εναπόθεση για 21 ώρες μετά την εφαρμογή |                |          |                |            |           |
|-----------------|-------------------------------------------|----------------|----------|----------------|------------|-----------|
|                 | Λινδάνιο                                  |                | Παραθείο |                | Pirimicarb |           |
|                 | Ανοιχτό                                   | Καλυμμένο<br>* | Ανοιχτό  | Καλυμμένο<br>* | Ανοιχτό    | Καλυμμένο |
| 10              | 0.61                                      | 0.56           | 0.20     | 0.15           | 0.03       | 0.03      |
| 50              | 0.26                                      | 0.24           | 0.06     | 0.06           | <0.02      | <0.02     |

Το δοχείο επιφανειακών υδάτων καλύφθηκε κατά την εφαρμογή LOQ:  $5 \mu\text{g}/\text{m}^2$  Καλυμμένο = μόνο ξηρή εναπόθεση. ανοιχτό = απόθεση ολίσθησης ψεκασμού και ξηρή εναπόθεση

Σε ένα πείραμα των Gottesbueren et al. (2003), λινδάνιο ( $82,5 \text{ g}/\text{ha}$ ) και πεντιμεθαλίνη ( $1600 \text{ g}/\text{ha}$ ) εφαρμόστηκαν σε χειμερινό κριθάρι στις 11/12 Σεπτεμβρίου 2002 ως μείγμα ψεκασμού και μετρήθηκε η ξηρή εναπόθεση. Η θερμοκρασία κατά την εφαρμογή ήταν  $19^\circ\text{C}$  (11:00h) και (την 1η ημέρα) έφτασε στο μέγιστο τους  $25^\circ\text{C}$  (19:00h). Η ταχύτητα του ανέμου ήταν περίπου.  $3,6 \text{ m}/\text{s}$  (10:35 h – 19:00 h). Τα μοντέλα επιφανειακών υδάτων τοποθετήθηκαν σε διαφορετικές αποστάσεις (0, 5, 20, 50 m) κατά τον άνεμο από την άκρη του πεδίου κατά μήκος τριών γραμμών μέτρησης (ML). Οι διαφορετικές γωνίες των γραμμών μέτρησης αντιπροσώπευαν διαφορές στην κατεύθυνση του ανέμου. Κατά την εφαρμογή τα νερά καλύφθηκαν με ένα καπάκι για να αποτραπεί η εναπόθεση από τη μετατόπιση του ψεκασμού. Τα καπάκια αφαιρέθηκαν 10 λεπτά μετά την εφαρμογή. Τα επιφανειακά ύδατα αφέθηκαν να παγιδέψουν εξατμισμένες δοκιμαστικές ενώσεις για

ένα διάστημα 10 λεπτών έως 24 ωρών μετά την εφαρμογή. Τα δείγματα νερού στη συνέχεια αναλύθηκαν για τις συλλεχθέντες ενώσεις.

Αυτή η μελέτη μέτρησε μόνο την ξηρή εναπόθεση (βλ. Πίνακα IV), αλλά οι συγγραφείς συσχέτισαν επίσης την ξηρή εναπόθεση μετά την εξάτμιση με τις τυπικές προβλέψεις μετατόπισης ψεκασμού (2,77 % σε 1 m, 0,57 % σε 5 m, 0,15 % σε 20 m και 0,06 % σε απόσταση 50 m (Rautmann et al., 2001) που χρησιμοποιούνται επί του παρόντος στη διαδικασία αξιολόγησης της ΕΕ. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η κύρια συμβολή στις συγκεντρώσεις των επιφανειακών υδάτων για την πεντιμεθαλίνη είναι η οδός μετατόπισης. Για το λινδάνιο, η μετρούμενη εναπόθεση μετά την εξάτμιση ήταν παρόμοια με αυτήν από μετατόπιση σε μικρές αποστάσεις. Ωστόσο, η συνάφεια της ξηρής εναπόθεσης ως ποσοστό της συνολικής έκθεσης αυξήθηκε με την αύξηση της απόστασης. Επιπλέον, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι η λινδάνη έχει γενικά υψηλούς ρυθμούς εναπόθεσης σε πειράματα, κάτι που δεν μπορούσε να εξηγηθεί με σχετικά υψηλή τάση ατμών μόνο.

***Πίνακας IV:** Υπολείμματα πεντιμεθαλίνης και λινδανίου μετά από εξαέρωση και ξηρή εναπόθεση 24 ώρες μετά την εφαρμογή σε % του ρυθμού εφαρμογής.*

| Απόσταση<br>(m) | Υπολείμματα (% της εφαρμογής) μετά την εφαρμογή |               |          |                   |          |               |
|-----------------|-------------------------------------------------|---------------|----------|-------------------|----------|---------------|
|                 | ML I                                            |               | ML II    |                   | MLIII    |               |
|                 | Λινδάνιο                                        | Πεντιμεθαλίνη | Λινδάνιο | Πεντιμεθαλί<br>νη | Λινδάνιο | Πεντιμεθαλίνη |
| 0-5             | 0.69                                            | 0.12          | 0.76     | 0.17              | 0.56     | 0.13          |
| 20              | 0.27                                            | 0.04          | 0.29     | 0.05              | 0.29     | 0.05          |
| 50              | 0.11                                            | 0.01          | 0.19     | 0.03              | 0.11     | 0.04          |

Εκτεταμένα σετ πειραμάτων πραγματοποιήθηκαν σε μια αεροδυναμική σήραγγα για τη μέτρηση της ξηρής εναπόθεσης φυτοφαρμάκων σε υδάτινα σώματα (Fent, 2004). Οι αεροσήραγγες έχουν το πλεονέκτημα να μπορούν να ελεγχθούν οι πειραματικές συνθήκες (π.χ. ταχύτητα και κατεύθυνση ανέμου, βροχόπτωση). Ωστόσο, είναι μια αναπαράσταση της πραγματικής συμπεριφοράς του πεδίου και αυτό θα πρέπει να αναγνωρίζεται κατά την παρέκταση των αποτελεσμάτων σε συνθήκες πεδίου.

Μόλις τα φυτοφάρμακα βρεθούν στην ατμόσφαιρα έχουν αποδειχθεί ότι υπάρχουν σε ισορροπία μεταξύ της φάσης ατμού, της σωματιδιακής φάσης και μιας φάσης σταγονιδίων νερού (η οποία

θεωρείται επίσης ως αεροζόλ εντός της σωματιδιακής φάσης από διάφορους συγγραφείς). Οι ποσότητες που στη συνέχεια εναποτίθενται πίσω στο έδαφος ή το νερό με ξηρή ή υγρή εναπόθεση εξαρτώνται εν μέρει από τη φάση που κυριαρχεί στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, για την ξηρή εναπόθεση, οι ιδιότητες διαχωρισμού μεταξύ του επιφανειακού εδάφους/νερού και του αέρα θα ήταν επίσης ευρέως σχετικές. Αυτά τα χαρακτηριστικά διαχωρισμού μπορούν να αξιολογηθούν με βάση ιδιότητες όπως η σταθερά του νόμου του Henry (συντελεστής κατανομής αέρα/νερού) και οι συντελεστές ρόφησης εδάφους ( $K_{oc}$ ,  $K_d$ ). Οι ενώσεις που προσροφούνται σε σωματίδια βρίσκονται κυρίως σε υγρή εναπόθεση, ενώ οι ενώσεις κυρίως στη φάση ατμού μπορεί να κατανεμηθούν πιο ομοιόμορφα μεταξύ υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Πρόσφατα δεδομένα δείχνουν ότι η ξηρή εναπόθεση (σύνολο από σωματιδιακή ύλη και ανταλλαγή ατμών) είναι ποσοτικοποιήσιμη, αν και αναμένεται να είναι σχετικά μικρή σε σύγκριση με την εναπόθεση ολίσθησης ψεκασμού στην άκρη του πεδίου. Σε αποστάσεις πιο μακριά από το άκρο του πεδίου, η σχετική σημασία της ξηρής εναπόθεσης αυξάνεται, αν και η συνολική έκθεση (ξηρή εναπόθεση και μετατόπιση ψεκασμού) μειώνεται.

Επιπλέον, η διαφορά μεταξύ ξηρής και υγρής εναπόθεσης είναι σχετική για τις αποστάσεις στις οποίες μπορεί να εναποτεθεί ένα φυτοφάρμακο. Μόνο η ξηρή εναπόθεση θεωρείται σχετική για το SRT. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η συνήθης γεωργική πρακτική είναι η εφαρμογή φυτοφαρμάκων όταν δεν αναμένεται βροχή. Μέχρι τη στιγμή που οι βροχοπτώσεις μπορεί να προκαλέσουν υγρή εναπόθεση φυτοφαρμάκου, θεωρείται ότι θα έχει μετακινηθεί από την περιοχή SRT. Για MRT και LRT η υγρή εναπόθεση θα είναι σχετική εκτός από την ξηρή εναπόθεση.

Για την ξηρή εναπόθεση (για SRT, MRT και LRT) δεν υπάρχει σαφές συμπέρασμα στη βιβλιογραφία που αναφέρεται σχετικά με την ειδική επίδραση του συντελεστή κατανομής αέρα/νερού ( $K_{aw}$ ) στην ποσότητα φυτοφαρμάκου που εναποτίθεται (υπάρχουν ανταγωνιστικοί παράγοντες στον καταμερισμό μεταξύ των φάσεων ατμού και τα σταγονίδια νερού στον αέρα από τη μια και το επιφανειακό υδάτινο σώμα από την άλλη). Τα μοντέλα προσομοίωσης μπορούν να προβλέψουν τα ποσά που κατατίθενται με βάση την αλληλεπίδραση των σχετικών συντελεστών κατανομής. Ωστόσο, αυτές οι προβλέψεις θα εξαρτηθούν από τον τρόπο με τον οποίο ορίζονται οι διαφορετικές φάσεις (δηλαδή έδαφος, νερό, αέρας κ.λπ.) και ως εκ τούτου, προκειμένου να ληφθούν συνεπή αποτελέσματα, πιθανότατα θα πρέπει να οριστεί ένα μεμονωμένο σενάριο ή σειρά σεναρίων για το «περιβάλλον». Επιπλέον, μπορεί να υποστηριχθεί ότι η ανάγκη εκτέλεσης ενός μοντέλου προκειμένου να καθοριστεί εάν ένα φυτοφάρμακο μπορεί να προκαλέσει ανησυχία στον αέρα, δεν συμμορφώνεται με μια απλή ενεργοποίηση πρώτης βαθμίδας για τον προσδιορισμό του εάν ένα συγκεκριμένο φυτοφάρμακο είναι πιθανό να προκαλέσει ανησυχία. Επομένως, γενικά δεν είναι δυνατό να συμπεράνουμε αμέσως εάν υψηλότερες τιμές  $K_{aw}$  είναι πιθανό να αυξήσουν ή να μειώσουν την ποσότητα της ξηρής εναπόθεσης. Στην περίπτωση υγρής εναπόθεσης (MRT και

LRT), όσο χαμηλότερο είναι το  $K_{aw}$  τόσο πιο πιθανό είναι να αφαιρεθεί η ένωση στα σταγονίδια νερού αλλά και τόσο λιγότερο πιθανό είναι να εισέλθει στην ατμόσφαιρα στην πρώτη περίπτωση.

Ο ρυθμός μετασχηματισμού στην ατμόσφαιρα είναι σαφώς ένας γενικά σημαντικός παράγοντας για την ανθεκτικότητα και την εναπόθεση ενός φυτοφαρμάκου. Ωστόσο, για το SRT είναι απίθανο να ασκήσει σημαντική επίδραση, καθώς το φυτοφάρμακο θα μετακινηθεί γρήγορα από την περιοχή μικρής εμβέλειας. Όσον αφορά το LRT, το DT50 του φυτοφαρμάκου είναι πιθανό να είναι κρίσιμο και άλλες ομάδες που εργάζονται για την τύχη των χημικών ουσιών στον αέρα έχουν χρησιμοποιήσει ένα DT50 2 ημερών ως έναυσμα για περαιτέρω εξέταση των ζητημάτων LRT. Τα μοντέλα πολυμέσων αξιολογούν τη συνολική απώλεια ένωσης από ένα διαμέρισμα και ως εκ τούτου μπορούν ενδεχομένως να παρέχουν μια πιο περίπλοκη αξιολόγηση της ανθεκτικότητας με τη μορφή ενός Ρον (εκτίμηση συνολικής ανθεκτικότητας). Άλλα μοντέλα επιτρέπουν τον υπολογισμό των μισών αποστάσεων ( $X_t$ ) ή των χρόνων ατμοσφαιρικής παραμονής, οι οποίοι και πάλι λαμβάνουν υπόψη άλλες διεργασίες απώλειας εκτός από τον απλό μετασχηματισμό.

Από τις ιδιότητες των φυτοφαρμάκων που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες συζητήσεις για την κατανομή, μόνο η τάση ατμών, η υδατοδιαλυτότητα, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού ( $K_{ow}$ ) και η σταθερά κατανομής οργανικού άνθρακα ( $K_{oc}$ ) μετρώνται συνήθως ως μέρος ενός φακέλου καταχώρισης φυτοφαρμάκων. Από τους άλλους συντελεστές κατανομής, το  $K_{aw}$ , (ο συντελεστής του νόμου του Henry) υπολογίζεται από την τάση ατμών και τη διαλυτότητα στο νερό, ενώ οι συντελεστές κατανομής μεταξύ εδάφους και αέρα ή αέρα και φυτού υπολογίζονται σύμφωνα με εμπειρικές σχέσεις που συνήθως περιλαμβάνουν  $K_{ow}$  και/ή  $K_{oc}$ . Αυτό εισάγει έναν περαιτέρω βαθμό αβεβαιότητας στην αξιοπιστία των τιμών ενεργοποίησης που βασίζονται απευθείας σε αυτές τις τιμές ή εκείνων στις εξόδους του μοντέλου που βασίζονται σε αυτές τις τιμές ως εισροές.

Οι πειραματικές τεχνικές γενικά θεωρείται ότι περιορίζουν τη μέτρηση της τάσης ατμών σε τιμές 10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup> Pa. Καθώς οι τιμές λαμβάνονται κατά προτίμηση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, μια τυπική προσέγγιση για ενώσεις χαμηλότερης πτητικότητας είναι η αύξηση της θερμοκρασίας και η μέτρηση των ατμών πίεση κάτω από αυτές τις συνθήκες (το όριο των 10<sup>-5</sup>-10<sup>-6</sup> Pa σχετίζεται με το κενό που μπορεί να ληφθεί και επομένως είναι ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία). Υπάρχει μια τυπική προσέγγιση για τη διόρθωση αυτών των δεδομένων πίσω στους 20°C, αλλά σημειώνεται ότι αυτή εξακολουθεί να είναι μια παρέκταση που θα βρίσκεται εκτός του εύρους των πειραματικών μετρήσεων της εν λόγω ένωσης. Επίσης, στην περίπτωση παλαιότερων δεδομένων, αυτές οι πιο περίπλοκες τεχνικές είναι λιγότερο πιθανό να έχουν χρησιμοποιηθεί ή/και το σφάλμα στην αρχική μέτρηση μπορεί να ήταν μεγαλύτερο. Οι μετρήσεις υδατοδιαλυτότητας εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη διαθεσιμότητα μεθόδων ανάλυσης με επαρκές όριο ποσοτικού προσδιορισμού. Η μέτρηση της υδατοδιαλυτότητας 1 mg/l θεωρείται ότι δεν αποτελεί δυσκολία και

μετρήσεις μέχρι 1  $\mu\text{g/l}$  είναι εφικτές ανάλογα με τη μέθοδο ένωσης/ανάλυσης κ.λπ. Όλες οι μετρήσεις υδατοδιαλυτότητας πρέπει να λαμβάνονται στην απαιτούμενη θερμοκρασία (20-25°C ) και δεν υπάρχει δυνατότητα παρέκτασης από τις διαλυτότητες σε υψηλότερες θερμοκρασίες, καθώς οι ενώσεις δεν συμπεριφέρονται με τυπικό αναπαραγώγιμο τρόπο.

## 2.5 Υγρή εναπόθεση

Η υγρή εναπόθεση (wet deposition) αποτελεί έναν από τους κύριους μηχανισμούς μέσω των οποίων οι ατμοσφαιρικοί ρύποι, περιλαμβανομένων των φυτοφαρμάκων, απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα και εναποτίθενται στο έδαφος ή σε υδάτινα σώματα μέσω κατακρημνισμάτων όπως η βροχή, το χιόνι ή η ομίχλη. Αυτή η διαδικασία είναι ιδιαίτερα σημαντική για την κατανόηση της διασποράς των φυτοφαρμάκων σε περιοχές μακριά από τον τόπο εφαρμογής τους και για την αξιολόγηση των περιβαλλοντικών τους επιπτώσεων.

Η υγρή εναπόθεση μπορεί να συμβεί μέσω δύο βασικών μηχανισμών:

1. **Ενδονεφική απομάκρυνση (in-cloud scavenging):** Οι ρύποι ενσωματώνονται στα σταγονίδια κατά τον σχηματισμό των νεφών, είτε μέσω διάλυσης (για διαλυτές ενώσεις) είτε μέσω προσρόφησης/συμπύκνωσης σε αιωρούμενα σωματίδια που λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης.
2. **Εξωνεφική απομάκρυνση (below-cloud scavenging ή washout):** Οι ρύποι απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα όταν τα υδροσταγονίδια που πέφτουν από τα σύννεφα διαπερνούν στρώματα αέρα που περιέχουν αέρια ή σωματιδιακούς ρύπους και τους προσλαμβάνουν.

### 2.5.1 Φυσικοχημικές Ιδιότητες των Φυτοφαρμάκων και Επίδραση στην Υγρή Εναπόθεση

Η ικανότητα ενός φυτοφαρμάκου να εναποτεθεί μέσω της υγρής εναπόθεσης εξαρτάται από τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, όπως η διαλυτότητα στο νερό, η σταθερά του νόμου του Henry (Henry's Law Constant), ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης/νερού ( $K_{ow}$ ) και η πτητικότητα. Ενώσεις με υψηλή υδατοδιαλυτότητα και χαμηλή πτητικότητα είναι πιο πιθανό να ενσωματωθούν στα σταγονίδια της βροχής και να εναποτεθούν μέσω της υγρής εναπόθεσης.

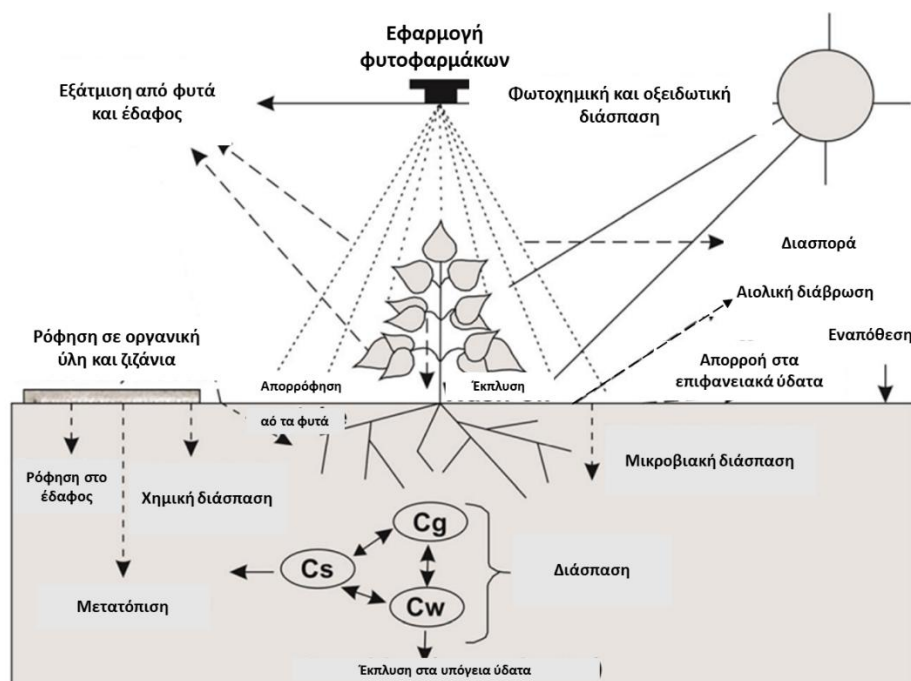
Πολλές μελέτες έχουν καταγράψει την παρουσία υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων σε δείγματα βροχής σε διάφορες γεωγραφικές περιοχές. Για παράδειγμα, μελέτη στην περιοχή Sierra Nevada της Καλιφόρνιας εντόπισε υπολείμματα φυτοφαρμάκων όπως το chlorothalonil, το malathion και το diazinon σε δείγματα χιονιού και βροχής, ακόμα και σε περιοχές με απομακρυσμένη γεωργική δραστηριότητα. Αντίστοιχα, μελέτη στη Δανία εντόπισε υπολείμματα φυτοφαρμάκων όπως το

atrazine και το chloridazon σε δείγματα βροχής, υποδεικνύοντας τη μεταφορά τους από γειτονικές χώρες .

Η παρουσία φυτοφαρμάκων σε υγρά κατακρημνίσματα μπορεί να οδηγήσει σε ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, συσσώρευση τοξικών ουσιών σε εδάφη και επιπτώσεις στην υδρόβια πανίδα και χλωρίδα. Ιδιαίτερα ανησυχητικό είναι το γεγονός ότι αυτά τα υπολείμματα μπορούν να μεταφέρονται και να εναποτίθενται σε οικολογικά ευαίσθητες περιοχές, όπως είναι οι υγρά τοποι και τα ορεινά οικοσυστήματα (Yadav, 2010; Schäfer, van den Brink & Liess, 2011).

### **3. Κεφάλαιο 3ο: Φυτοφάρμακα στην ατμόσφαιρα**

Για να είναι αποτελεσματικά, τα φυτοφάρμακα πρέπει να παραμείνουν στις καλλιέργειες-στόχους για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα. Ωστόσο, όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια παραμονής τους, τόσο αυξάνεται ο κίνδυνος εξάτμισης και μεταφοράς τους στην ατμόσφαιρα, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε ευρύτερη διασπορά των χημικών ουσιών εκτός της περιοχής εφαρμογής (Van Dijk & Guicherit, 1999). Η μεταφορά αυτή μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω πολλαπλών μηχανισμών, όπως απορροή, έκπλυση, εξάτμιση και αιολική διάβρωση (Lenoir et al., 1999; Wolters, 2003). Υπολογίζεται ότι περίπου 30% έως 50% της συνολικής ποσότητας των φυτοφαρμάκων χάνεται στην ατμόσφαιρα κατά την εφαρμογή (Van Den Berg et al., 1999). Τα φυτοφάρμακα μπορούν να βρεθούν στις τρεις φυσικές καταστάσεις της ύλης: ως σωματίδια αερολύματος ή προσροφημένα σε αερολύματα, ενσωματωμένα σε σταγονίδια ομίχλης ή βροχής, ή στη μορφή αέριας φάσης (Bedos et al., 2002). Κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, εισέρχονται στην ατμόσφαιρα μέσω του φαινομένου μετατόπισης ψεκασμού ή εξάτμισης, ενώ μετά την εφαρμογή, ορισμένα σωματίδια μπορούν να μεταφερθούν στην ατμόσφαιρα μέσω εξάτμισης και αιολικής διάβρωσης (Gil & Sinfort, 2005). Στην εικόνα 1, παρουσιάζονται οι διάφοροι μηχανισμοί με τους οποίους τα φυτοφάρμακα μπορούν να διασκορπιστούν.



**Εικόνα 1:** Μηχανισμοί μεταφοράς φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον. (Πηγή: Wolters, 2003)

Οι διαδικασίες αποδόμησης, ανοργανοποίησης, προσρόφησης και μετατόπισης εξαρτώνται από τις ιδιότητες του εδάφους, όπως η υφή, τα ορυκτά αργίλου, το pH και οι βιολογικές παράμετροι που καθορίζουν το ρυθμό μικροβιακής διάσπασης (Führ et al., 1998). Η διάσπαση είναι κρίσιμη για τη μείωση της συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος, ενώ η προσρόφηση είναι σημαντική για τη μεταφορά, τη διάρκεια ανθεκτικότητας και τη βιοσυσώρευση των φυτοφαρμάκων (Arias-Estévez et al., 2008). Τα υδατοδιαλυτά φυτοφάρμακα μπορούν να υποστούν έκπλυση με τη διήθηση του νερού, ενώ τα μη υδατοδιαλυτά τείνουν να προσροφώνται σε οργανική ύλη, καθιστώντας τα λιγότερο βιοδιαθέσιμα. Αυτές οι ενώσεις, όντας μη διαλυτές, είναι πιο ανθεκτικές και μπορούν να παραμείνουν στο περιβάλλον για μεγάλα χρονικά διαστήματα (Singer & Crohn, 2002), ακόμη και σε απομακρυσμένες περιοχές όπως η Ανταρκτική (Tatton & Ruzicka, 1967).

Σε σχέση με τη μικροβιακή διάσπαση, οι Singer και Crohn (2002), αναφέρουν ότι η χημική δομή των φυτοφαρμάκων, η οποία δεν απαντάται φυσικά, επηρεάζει τη διάσπασή τους από μικροοργανισμούς. Ωστόσο, όταν οι λειτουργικές ομάδες περιλαμβάνουν αδύναμους χημικούς δεσμούς, η διάσπαση μέσω μικροοργανισμών μπορεί να επιταχυνθεί, ειδικά σε υδάτινα περιβάλλοντα. Αυτή η διαδικασία διάσπασης, γνωστή ως υδρόλυση, διευκολύνεται από ένζυμα που ονομάζονται υδρολυτικά ένζυμα.

Όταν τα φυτοφάρμακα εισέλθουν στην ατμόσφαιρα, η μεταφορά τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως φυσικούς, χημικούς, γεωλογικούς, βιολογικούς και κλιματικούς (Wolters, 2003). Βάσεις δεδομένων που καταγράφουν τη μετατόπιση των φυτοφαρμάκων έχουν

δημιουργηθεί σε χώρες όπως η Αυστραλία, οι ΗΠΑ και ο Καναδάς (Munjanja et al., 2020). Στην Αυστραλία, για παράδειγμα, δημιουργήθηκε η ομάδα εργασίας για τη μετατόπιση ψεκασμού, η οποία, εκτός από τη συλλογή δεδομένων για την εναπόθεση φυτοφαρμάκων εκτός στόχου, συμβάλλει στη λήψη ρυθμιστικών αποφάσεων για τη χρήση τους (Munjanja et al., 2020).

Αξίζει να σημειωθεί ότι, ενώ ορισμένες κατηγορίες φυτοφαρμάκων, όπως τα οργανοχλωριωμένα (DDT) (Shen et al., 2005a; Levy et al., 2009; Huang et al., 2019), έχουν μελετηθεί εκτενώς όσον αφορά τη συμπεριφορά τους στην ατμόσφαιρα, εξακολουθεί να υπάρχει ένα σημαντικό κενό γνώσης σχετικά με τις εποχιακές τάσεις και τον καταμερισμό των σύγχρονων φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται ευρέως, είναι λιγότερο ανθεκτικά και διασπώνται πιο εύκολα. Οι Degrendele et al., (2016), αναφέρουν πως ο χρόνος και η συχνότητα εμφάνισης των σύγχρονων φυτοφαρμάκων εξαρτώνται κυρίως από το νομικό τους καθεστώς, την ποσότητα χρήσης και την εμμονή τους στο περιβάλλον. Τα πρώτα, παρατηρούνται κυρίως στην αέρια φάση λόγω της υψηλής πτητικότητάς τους, ενώ τα τελευταία παρουσιάζουν μεγαλύτερη ποικιλία στην κατανομή τους μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής φάσης, εξαιτίας των διαφορετικών φυσικοχημικών τους ιδιοτήτων.

Για περισσότερες από 12 ημέρες, τα φυτοφάρμακα μπορεί να περιφέρονται πλήρως γύρω από τον πλανήτη και τα σωματίδια παραμένουν στον αέρα για περίπου επτά ημέρες, σε ύψος 6 km για 30 ημέρες, σε ύψος 30 km για δύο χρόνια (Miller, 1990). Ο σκοπός της εφαρμογής φυτοφαρμάκων είναι ο έλεγχος ενός πληθυσμού παρασίτων. Στην ιδανική περίπτωση, η εφαρμογή φυτοφαρμάκων θα πρέπει να επηρεάζει μόνο τον οργανισμό-στόχο και να έχει μικρή ή καθόλου επίδραση σε άλλους οργανισμούς στο περιβάλλον. Ωστόσο, πολλές εφαρμογές φυτοφαρμάκων έχουν τη δυνατότητα να επηρεάσουν μη στοχευόμενους οργανισμούς και να μετακινηθούν πέρα από το σημείο εφαρμογής. Η πιθανότητα ένα φυτοφάρμακο να μολύνει το περιβάλλον εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του φυτοφαρμάκου, την ικανότητά του να διασπάται σε ένα δεδομένο υπόστρωμα, τον τύπο της σύνθεσης, τον ρυθμό εφαρμογής, τη συχνότητα εφαρμογής και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Kosikowska & Biziuk, 2010). Ένα φυτοφάρμακο μπορεί να αλλάξει τη φύση του από υγρή μορφή σε ατμό με μια διαδικασία που ονομάζεται πτητικότητα. Τα φυτοφάρμακα μεταφέρονται στον αέρα με πολλούς τρόπους, συμπεριλαμβανομένης της εξάτμισης, της μετατόπισης ή της κίνησης ως σωματίδια σκόνης. Η αστάθεια αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, της ταχύτητας του ανέμου και της υγρασίας. Η εφαρμογή φυτοφαρμάκων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (κάτω από 29°C), με ταχύτητες ανέμου άνω των 10 m/h ή όταν η υγρασία είναι σχετικά χαμηλή, αυξάνει την πιθανότητα εξάτμισης και απομάκρυνσής τους από τις επιθυμητές περιοχές εφαρμογής. Μετά την εφαρμογή, τα φυτοφάρμακα με υψηλή πτητικότητα, όπως το μεθυλοβρωμίδιο, εξατμίζονται και απομακρύνονται από την περιοχή εφαρμογής, διαφεύγοντας στην ατμόσφαιρα όπου, με τη βοήθεια των ρευμάτων του αέρα, μπορούν να

μετακινηθούν σε μεγάλες αποστάσεις. Οι πολύ πτητικές ενώσεις εξατμίζονται ακόμα και σε χαμηλές θερμοκρασίες (Spencer, Farmer & Cliath, 1973). Αν και η πτητικότητα μπορεί να είναι χρήσιμη, καθώς βοηθά στη διασπορά του φυτοφαρμάκου σε όλη την επιθυμητή περιοχή, αυξάνοντας την αποτελεσματικότητά του έναντι των παρασίτων, μπορεί επίσης να οδηγήσει σε έκθεση μη στοχευμένων οργανισμών. Παράγοντες όπως η κίνηση του αέρα, η σχετική υγρασία και η θερμοκρασία επηρεάζουν την εξάτμιση. Πολλά φυτοφάρμακα, όπως τα γαλακτωματοποιήσιμα συμπυκνώματα και τα υποκαπνιστικά, ταξινομούνται ως πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), διότι εξατμίζονται εύκολα στην ατμόσφαιρα. Οι VOCs, όταν αντιδρούν με τα οξείδια του αζώτου υπό την επίδραση του ηλιακού φωτός, παράγουν όζον, συμβάλλοντας στη δημιουργία αιθαλομίχλης και προκαλώντας αναπνευστικά προβλήματα και ζημιές στα φυτά.

Η διασπορά φυτοφαρμάκων μακριά από τον στόχο κατά την εφαρμογή, γνωστή ως «drift», μπορεί να προκαλέσει ζημιές σε καλλιέργειες, να μειώσει την αποτελεσματικότητα του φυτοφαρμάκου και να οδηγήσει σε περιβαλλοντική μόλυνση, όπως η ρύπανση υδάτων. Η διασπορά είναι πιο έντονη όταν επικρατούν συνθήκες ανέμου, ενώ η χαμηλή σχετική υγρασία και οι υψηλές θερμοκρασίες επιταχύνουν την εξάτμιση των σταγονιδίων, αυξάνοντας τον κίνδυνο. Επιπλέον, οι θερμοκρασίες του αέρα μπορούν να δημιουργήσουν θερμικά στρώματα αναστροφής, που παγιδεύουν ψυχρότερο αέρα και τα σταγονίδια του ψεκασμού, κοντά στο έδαφος, σχηματίζοντας ένα νέφος το οποίο μπορεί να μετακινηθεί μακριά από την περιοχή εφαρμογής. Η πίεση ψεκασμού επηρεάζει τη μετατόπιση των σταγονιδίων, ώστε η υψηλότερη πίεση να μειώνει το μέγεθός τους και να αυξάνει τη διασπορά. Μεγαλύτερα σταγονίδια πέφτουν ταχύτερα στο έδαφος, ενώ τα μικρότερα παραμένουν περισσότερο χρόνο στον αέρα, αυξάνοντας την πιθανότητα απομάκρυνσης. Επιπλέον, μετά την εφαρμογή, λεπτά σωματίδια φυτοφαρμάκων ή σκευάσματα σκόνης μπορεί να κολλήσουν σε σωματίδια εδάφους και να μεταφερθούν με τον άνεμο στην ατμόσφαιρα (Van Den Berg et al., 1999; Riyaz, Shah & Sivasankaran, 2021).

Η διασπορά μέσω του ψεκασμού μπορεί να οριστεί ως η ποσότητα φυτοφαρμάκου που εκτρέπεται από την περιοχή από την οποία πρέπει να φτάσει η ένωση λόγω της επίδρασης των κλιματικών συνθηκών κατά τη διαδικασία εφαρμογής. Μπορεί να πάρει τη μορφή σταγόνων, ως ξηρά σωματίδια ή ως ατμός (Gil & Sinfort 2005). Η διασπορά φυτοφαρμάκων μέσω ψεκασμού μπορεί να θεωρηθεί το πιο δύσκολο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν όσοι ψεκάζουν, οι παραγωγοί φυτοφαρμάκων και σχετίζεται με την τεχνολογία εφαρμογής τους (Hofman & Solseng, 2001). Όσον αφορά το σχηματισμό σωματιδίων που δεν θα φτάσουν στην περιοχή στόχο, οι Hofman και Solseng (2001), έχουν ομαδοποιήσει ορισμένους παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά αυτών των σωματιδίων:

1. Χαρακτηριστικά του ψεκασμού, όπως πτητικότητα και ιξώδες,
2. Εξοπλισμός και τεχνικές εφαρμογής,

3. Καιρικές συνθήκες τη στιγμή της εφαρμογής (ταχύτητα και κατεύθυνση ανέμου, θερμοκρασία, σχετική υγρασία και σταθερότητα αέρα στο σημείο εφαρμογής),
4. Φροντίδα των χειριστών, στάση και δεξιότητες.

Σύμφωνα με τους Van Den Berg et al. (1999), τα φυτοφάρμακα που εφαρμόζονται με ψεκασμό μέσω ακροφυσίων παράγουν ένα εύρος διαμέτρων σταγονιδίων, όπου τα μικρότερα τείνουν να συντελούν στη μετατόπιση του ψεκασμού. Τα μεγαλύτερα σωματίδια παρασύρονται από τον άνεμο και μπορεί να εναποτεθούν εκτός της περιοχής στόχου, ακόμη και σε μεγάλες αποστάσεις. Οι ερευνητές επισημαίνουν ότι οι απώλειες από τη μετατόπιση του ψεκασμού σχετίζονται λιγότερο με τις φυσικοχημικές ιδιότητες της ένωσης και περισσότερο με τη μέθοδο εφαρμογής, τη σύνθεση του σκευάσματος, τα αραιωτικά και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Η αύξηση του μεγέθους των σταγονιδίων ψεκασμού αποτελεί αποτελεσματικό μέτρο για τη μείωση της παρασυρόμενης απόθεσης, ιδιαίτερα σε περιοχές κοντά στην καλλιέργεια, και μπορεί να λειτουργήσει ως μέσο μετριασμού της εναπόθεσης φυτοφαρμάκων εκτός στόχου (Bueno et al., 2017). Κατά τη διαδικασία σποράς, το υλικό που χρησιμοποιείται για την επικάλυψη των σπόρων (συνήθως φυτοφάρμακα για την προστασία των σπόρων από ασθένειες και παράσιτα) μπορεί να δημιουργεί σκόνη. Αυτή η σκόνη περιέχει δραστικά συστατικά (χημικές ουσίες των φυτοφαρμάκων ή μυκητοκτόνων), τα οποία μπορούν να διασπαρούν και να εξαπλωθούν στο περιβάλλον, ιδιαίτερα όταν η σπορά γίνεται με μηχανήματα που χρησιμοποιούν αέρα για να διαχωρίσουν τους σπόρους (Manzone et al., 2016). Για ορισμένες κατηγορίες φυτοφαρμάκων, όπως τα νεονικοτινοειδή, εκτιμάται ότι μόνο το 5% του δραστικού συστατικού απορροφάται από τα φυτά, ενώ το υπόλοιπο διασπείρεται στο περιβάλλον (Wood & Goulson, 2017). Οι Lentola et al. (2020), αναδεικνύουν ότι το τοξικό δυναμικό των σωματιδίων στον αέρα, έχει επιπτώσεις που συνδέονται με περιβαλλοντικές παραμέτρους όπως η υγρασία.

Μετά την απόθεση μέρους του φυτοφαρμάκου στην περιοχή στόχο, ένα μέρος αυτής της μάζας εξατμίζεται, δηλαδή μετατρέπεται στην αέρια φάση (FOCUS, 2008). Η πτητικότητα είναι ένα μέτρο του πόσο εύκολα μια ουσία εξατμίζεται ή μεταβαίνει από μια υγρή σε μια αέρια φάση. Αυτό μπορεί να είναι αποτέλεσμα εξάτμισης υγρής φάσης, εξάχνωσης στερεάς φάσης, εξάτμισης υδατικού διαλύματος ή εκρόφησης από τα οργανικά και ανόργανα συστατικά του εδάφους. Είναι επίσης σημαντικό να τονιστεί ότι η εξάτμιση περιλαμβάνει όχι μόνο τις φάσεις του μετασχηματισμού αλλά και διάφορα στάδια που περιλαμβάνουν τις διαδικασίες μεταφοράς (Bedos et al. 2002). Αυτοί οι παράγοντες καθορίζουν τον ρυθμό εξάτμισης των φυτοφαρμάκων, ο οποίος επηρεάζεται από την ισχύ των διαμοριακών δυνάμεων που ασκούνται μεταξύ των μορίων της ένωσης και του περιβάλλοντος στο οποίο εφαρμόζεται (Taylor et al., 2020). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η εξάτμιση μειώνει τη διαθέσιμη ποσότητα ενός φυτοφαρμάκου για τον έλεγχο των παρασίτων και την πιθανότητα μόλυνσης των υπόγειων υδάτων. Ωστόσο, αυξάνει την πιθανότητα

μόλυνσης της ατμόσφαιρας και της υδάτινης επιφάνειας (Wolters, 2003; Langenbach & Caldas 2018; Nuckols et al., 2019). Όσον αφορά την ανθρώπινη υγεία, μία από τις μεγαλύτερες ανησυχίες της μετατόπισης λόγω αστάθειας είναι με τους μικρούς αγρότες, οι οποίοι εξακολουθούν να χρησιμοποιούν χειροκίνητο εξοπλισμό και συχνά μετακινούνται μέσα στο σύννεφο φυτοφαρμάκων τη στιγμή της εφαρμογής (Langenbach & Caldas, 2018). Επιπλέον, τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων στο νερό της βροχής δείχνουν ότι η εξάτμιση μπορεί να προκαλέσει την αποκόλληση μορίων φυτοφαρμάκων σε μεγάλες αποστάσεις. Οι στρατηγικές για την ελαχιστοποίηση της ρύπανσης περιλαμβάνουν προσεκτική συντήρηση του εξοπλισμού και χρήση κατάλληλου εξοπλισμού, καλές πρακτικές ψεκασμού, προσθήκη βοηθητικών ουσιών, περιορισμούς στη χρήση προϊόντων υψηλής πτητικότητας και πράσινα όρια (Langenbach & Caldas, 2018).

Το Dicamba είναι ένα συνθετικό αυξικό ζιζανιοκτόνο της οικογένειας των βενζοϊκών οξέων (WSSA Group 4 action site (SOA)). Τα τελευταία 60 χρόνια, το dicamba ήταν ένα σημαντικό συστατικό της διαχείρισης ζιζανίων των ετήσιων και πολυετών πλατύφυλλων ζιζανίων σε δημητριακά, βοσκότοπους και πολυετή χόρτα (Monaco et al., 2001; Wehtje, 2008). Επιπλέον, το dicamba είναι μια αποτελεσματική επιλογή ζιζανιοκτόνου για τον έλεγχο των ανθεκτικών στη γλυφosatη δικοτυλήδων ζιζανίων (Werle et al., 2018). Ωστόσο, το dicamba παρουσιάζει υψηλή τάση ατμών, η οποία μπορεί να αυξήσει την κίνησή του εκτός στόχου μέσω της μετατόπισης ατμών, ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλή υγρασία (Behrens & Lueschen, 1979; Egan & Mortensen, 2012). Παρόλο που αναπτύχθηκαν νέες συνθέσεις dicamba (Xtendimax, Bayer Crop Science, Research Triangle Park, NC; FeXapan®, Corteva Agriscience, Wilmington, DE και Engenia®, BASF, Research Triangle Park, NC) με χαμηλή πτητικότητα και τη χρήση βελτιωμένου εξοπλισμού εφαρμογής (π.χ., άκρες ψεκασμού που παρέχουν μεγάλα σταγονίδια, αυτοματοποιημένοι ελεγκτές ψεκασμού) (Alves et al., 2017; Egan & Mortensen, 2012), το 2017 στις ΗΠΑ αναφέρθηκαν περιστατικά μετακίνησης του dicamba εκτός στόχου προς ευαίσθητα φυτά (Werle et al. 2018). Το 2017, εκτιμήθηκε ότι 1,4 εκατομμύρια εκτάρια μη ανθεκτικής σόγιας υπέστησαν ζημιές από το dicamba στις ΗΠΑ (Hager, 2017). Ο ακριβής λόγος για τη μετακίνηση του dicamba εκτός στόχου παραμένει αδιευκρίνιστος, με υποθέσεις να περιλαμβάνουν φυσική μετατόπιση σωματιδίων, εξάτμιση ατμών ή ακόμη και μόλυνση δεξαμενών (Steckel et al., 2017). Ωστόσο, το dicamba δεν είναι το μόνο φυτοφάρμακο που έχει προκαλέσει προβλήματα σε γειτονικές ευαίσθητες καλλιέργειες λόγω της μετατόπισης (Mohseni-Moghadam et al., 2016). Στη Βραζιλία, έχουν παρατηρηθεί παρόμοιες επιπτώσεις με αυτές στις ΗΠΑ, όπου η χρήση του αυξινικού ζιζανιοκτόνου 2,4-D έχει προκαλέσει σοβαρά φυτοτοξικά συμπτώματα σε αμπέλια, οδηγώντας σε σημαντικές απώλειες παραγωγής ή ακόμα και θάνατο των φυτών (de Paula Ribeiro et al., 2020). Στη Βραζιλία, το 2,4-D χρησιμοποιείται ευρέως για την καταπολέμηση δικοτυλήδων ζιζανίων, τόσο πριν από τη σπορά όσο και σε μεταφυτρωτικά στάδια καλλιεργειών

όπως καλαμπόκι, ρύζι, κριθάρι και σιτάρι, όπου ζιζάνια ανθεκτικά στη γλυφosatη, όπως τα είδη *Conyza* (*C. bonariensis*, *C. canadensis*, *C. sumatrensis*), αποτελούν πρόβλημα (Takano et al. 2013).

Η αιολική διάβρωση αναφέρεται στη διαδικασία αποκόλλησης και μεταφοράς σωματιδίων, μικρών κόκκων εδάφους και φυτοφαρμάκων που είναι προσροφημένα στα υλικά του εδάφους, μέσω της επίδρασης του αέρα. Παρόλο που αποτελεί έναν μηχανισμό μέσω του οποίου τα φυτοφάρμακα φτάνουν στην ατμόσφαιρα, θεωρείται λιγότερο σημαντικός σε σύγκριση με την εξάτμιση (Glotfelty et al., 1989). Οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν αυτή τη διαδικασία περιλαμβάνουν τις γεωργικές πρακτικές (Klik & Rosner, 2020), τις συνθήκες του εδάφους, τις κλιματικές συνθήκες, καθώς και μετεωρολογικές μεταβλητές όπως η ταχύτητα του ανέμου, η βροχόπτωση και η θερμοκρασία (Majewski & Capel, 1996). Η άργιλος και τα μικροσωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 0,01 mm είναι οι βασικές εδαφικές παράμετροι που επηρεάζουν την έκταση της αιολικής διάβρωσης, ενώ τα χονδροειδή σωματίδια μειώνουν τη διαδικασία (Tiryaki & Temur, 2010). Αν και τα μεγαλύτερα σωματίδια μπορούν να κινηθούν οριζόντια σε μεγάλες αποστάσεις, η κατακόρυφη κίνησή τους είναι περιορισμένη, οδηγώντας στην εναπόθεση του υλικού κοντά στην πηγή (Ansraugh et al., 1975; Majewski & Capel, 1996).

Η ατμοσφαιρική μεταφορά φυτοφαρμάκων μπορεί να θεωρηθεί περιφερειακή ή μεγάλης εμβέλειας όταν οι ουσίες έχουν απομακρυνθεί ήδη εκατοντάδες χιλιόμετρα από το σημείο εφαρμογής τους. Αυτή η απόσταση μπορεί να διανυθεί σε χρονικό διάστημα από μία εβδομάδα έως μερικούς μήνες, ανάλογα με τις συνθήκες. Εάν τα σωματίδια φτάσουν στην τροπόσφαιρα ή ακόμη και στη στρατόσφαιρα, η κατανομή γίνεται περισσότερο περιφερειακή και ενδέχεται να εξαπλωθεί παγκοσμίως, καθώς επηρεάζεται από τα παγκόσμια ατμοσφαιρικά ρεύματα, τα οποία δημιουργούνται από τις διαφορές στη θερμική ενέργεια μεταξύ του ισημερινού και των πόλων (Majewski & Capel, 1996). Διάφορες έρευνες έχουν καταγράψει περιπτώσεις μεταφοράς φυτοφαρμάκων σε περιφερειακή και παγκόσμια κλίμακα. Για παράδειγμα, οι Lenoir et al. (1999), αναφέρουν πως η μεταφορά φυτοφαρμάκων όπως το chlorpyrifos και το endosulfan από γεωργικές περιοχές της κεντρικής κοιλάδας της Καλιφόρνιας μέχρι την οροσειρά Sierra Nevada, παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τις περιόδους αιχμής εφαρμογής. Αντίστοιχα, οι Shen et al. (2005), αναδεικνύουν πως ορισμένα από τα οργανοχλωρικά φυτοφάρμακα που εφαρμόστηκαν στη Βόρεια Αμερική, έφτασαν σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η Αρκτική. Παράλληλα, οι Genualdi et al. (2009), ερεύνησαν τη μεταφορά φυτοφαρμάκων και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAH) μέσω του Ειρηνικού, ενώ οι Huang et al. (2019), εντόπισαν την ατμοσφαιρική μεταφορά ορισμένων οργανοχλωρικών φυτοφαρμάκων στην Κίνα, σε απόσταση 1000 χιλιομέτρων από την αρχική περιοχή εφαρμογής. Πιο πρόσφατα, η ανασκόπηση των Balmer et al. (2019), αναγνώρισε την παρουσία πολλών νεότερων φυτοφαρμάκων, όπως το MCPA και η μετριβιζίνη, σε απομακρυσμένες περιοχές, συμπεριλαμβανομένης της Αρκτικής. Παρόλο που

υπάρχουν έρευνες για την ενδοσουλφάνη, οι μακροπρόθεσμες τάσεις για άλλα σύγχρονα φυτοφάρμακα στην Αρκτική παραμένουν περιορισμένες και απαιτούν περαιτέρω έρευνα. Αντίθετα με τους οργανικούς ρύπους που συσσωρεύονται σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα, τα φυτοφάρμακα τείνουν να συσσωρεύονται κυρίως σε οργανισμούς χαμηλότερων τροφικών επιπέδων. Η έρευνα των Hao et al., (2021) διερευνώντας τη μακροπρόθεσμη παρουσία πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCBs) και οργανοχλωρικών φυτοφαρμάκων στην Αρκτική μέσω παθητικών δειγματοληπτών, απέδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις ορισμένων PCBs έχουν μειωθεί, αν και νέες πηγές PCBs-11 εξακολουθούν να είναι ανησυχητικές.

Οι μετεωρολογικοί παράγοντες ασκούν ισχυρή επίδραση στην τύχη του φυτοφαρμάκου που δεν έφτασε στον τελικό του στόχο. Η βροχή, το χιόνι, ο άνεμος, η υγρασία, η θερμοκρασία, το ηλιακό φως και οι θερμικές αναστροφές ελέγχουν τη συμπεριφορά αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα (Herzfeld & Sargent, 2011). Η θερμοκρασία, κατέχει σημαντικό ρόλο στο διαχωρισμό σωματιδίων-ατμών (Yamasaki et al., 1982; Bidleman et al., 1986; Pankow, 1991). Σε μια έρευνα της εξάρτησης από τη θερμοκρασία από τις συγκεντρώσεις PCB στην ατμόσφαιρα, οι Carlson και Hites (2005), έχουν επαληθεύσει με μαθηματικά μοντέλα την εξάρτηση τέτοιων συγκεντρώσεων από τη θερμοκρασία, καθώς και τη γεωγραφία του τόπου. Για τους ερευνητές, αυτή η σχέση θα παρατηρηθεί πιο καθαρά σε γεωγραφικά ομοιόμορφες περιοχές. Οι Burgoyne & Hites (1993), αναφέρουν για την επίδραση της θερμοκρασίας στις συγκεντρώσεις της ενδοσουλφάνης, ενός εντομοκτόνου επαφής, ότι η θερμοκρασία και η κατεύθυνση του ανέμου είχαν μεγάλη επίδραση στις συγκεντρώσεις αυτού του εντομοκτόνου. Όσον αφορά την επίδραση του ανέμου, ο O'Connor-Marer (2000), δηλώνει ότι ο άνεμος είναι ο κύριος μετεωρολογικός παράγοντας που συμβάλλει στη διασπορά του φυτοφαρμάκου μέσω της μετατόπισης κατά τον ψεκασμό. Επίσης, η υψηλή ταχύτητα του ανέμου προάγει την αυξημένη εξάτμιση της ένωσης. Ο Terper (2012) επισημαίνει ότι ο άνεμος επηρεάζει άμεσα τις συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων στον αέρα, την περιοχή εναπόθεσης των μεταφερόμενων σταγονιδίων, καθώς και την κατεύθυνση και την απόσταση της μεταφοράς τους. Η θερμική αναστροφή, από την άλλη, είναι το φαινόμενο όπου ο αέρας κοντά στην επιφάνεια γίνεται ψυχρότερος από τον αέρα σε υψηλότερα στρώματα και παραμένει παγιδευμένος εκεί. Η απουσία κάθετης κίνησης και διασποράς επιτρέπει την αύξηση της συγκέντρωσης φυτοφαρμάκων και τις τοξικές επιδράσεις τους στην περιοχή που επηρεάζεται από την αναστροφή.

Ωστόσο, όταν η επιφάνεια θερμαίνεται λόγω της ηλιακής ακτινοβολίας, το φαινόμενο της θερμικής αναστροφής εξασθενεί και οι συναγωγικές κινήσεις του αέρα επανέρχονται (Gordon & Terper, 2013), επαναφέροντας τη διασπορά των ενώσεων με βάση τους ήδη περιγραφόμενους παράγοντες. Επιπλέον, η ένταση της ηλιακής ενέργειας στην επιφάνεια της Γης θα επηρεάσει το χρόνο μονιμότητας αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα. Αυτό συμβαίνει επειδή η ηλιακή ακτινοβολία πυροδοτεί τις φωτοχημικές αντιδράσεις που έχουν ως αποτέλεσμα τη διάσπαση των

μορίων. Η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας εξαρτάται άμεσα από την ατμοσφαιρική διαφάνεια, την ώρα της ημέρας και το υψόμετρο της περιοχής (Majewski & Capel, 1996). Η βροχή διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων στον αέρα, καθώς συμβάλλει στην υγρή εναπόθεση, απομακρύνοντας τις ενώσεις μέσω της προσκόλλησής τους στα σταγονίδια της βροχής. Σύμφωνα με τους Majewski et al. (2014), η απομάκρυνση των φυτοφαρμάκων μέσω βροχής εξαρτάται από τον χρόνο και την ποσότητα της βροχόπτωσης μετά την εφαρμογή. Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της εφαρμογής του φυτοφαρμάκου και της βροχής επηρεάζει παράγοντες όπως ο ρυθμός αποσύνθεσης, η φωτοδιάσπαση και η εξάτμιση, ενώ καθορίζει και τον βαθμό ενσωμάτωσης της υπολειπόμενης ένωσης στο έδαφος. Η ποσότητα της βροχής καθορίζει το βάθος στο οποίο μπορούν να μεταφερθούν οι χημικές ενώσεις στο έδαφος και την διαθεσιμότητά τους για μικροβιακή αποικοδόμηση (Neal et al., 1991). Επιπλέον, το χιόνι, όπως και η βροχή, συμβάλλει στην υγρή εναπόθεση φυτοφαρμάκων. Η πορώδης δομή του και η χαμηλή θερμοκρασία του το καθιστούν ικανό να απομακρύνει χημικές ουσίες από τον αέρα, τόσο σε αέρια όσο και σε σωματιδιακή φάση (Lei & Wania, 2004). Όσον αφορά τη σχετική υγρασία, μια έρευνα από τους Davie-Martin et al. (2015) κατέδειξε την επίδρασή της στον συντελεστή κατανομής εδάφους-αέρα για ημιπτητικά φυτοφάρμακα. Αυτός ο συντελεστής καθορίζει την ισορροπία κατανομής των χημικών ουσιών μεταξύ εδάφους και αέρα, εμπλέκοντας την εξάτμιση. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει απορρόφηση και προσρόφηση (Chiou, 2002). Σε συνθήκες υψηλής σχετικής υγρασίας, η κατανομή των χημικών οργανικών ενώσεων ελέγχεται κυρίως από την απορρόφησή τους στην οργανική ουσία του εδάφους, ενώ η προσρόφηση στην ορυκτή φάση γίνεται αμελητέα. Η σχετική υγρασία επηρεάζει επίσης τον ρυθμό εξάτμισης αυτών των ουσιών, καθορίζοντας την απώλεια νερού από το έδαφος (Freed, 1975) και ρυθμίζοντας την ποσότητα υδρατμών που μπορεί να απορροφήσει ο αέρας (Terper, 2012). Οι αερομεταφερόμενες χημικές ουσίες μπορούν να εκτεθούν στην ενέργεια του ηλιακού φωτός σε πολλά μήκη κύματος. Λόγω της υψηλής διατομής απορρόφησης του όζοντος στη στρατόσφαιρα, τα μήκη κύματος κάτω από περίπου 290 nm δεν είναι σημαντικά στην επιφάνεια της γης. Ενεργειακά, τα 290–400 nm είναι το πιο σημαντικό τμήμα του φάσματος, καθώς οι σχετικές ενέργειες είναι συγκρίσιμες με τις ενέργειες χημικών δεσμών (περίπου 99–72 kcal/mol για 290–400 nm, αντίστοιχα). Για παράδειγμα, η ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση του δεσμού άνθρακα-άνθρακα στο αιθάνιο είναι περίπου 88 kcal/mol και ο δεσμός υδρογόνου-άνθρακα στο ίδιο μόριο απαιτεί περίπου 98 kcal/mol. Ωστόσο, η απορρόφηση ενέργειας είναι η κύρια προϋπόθεση για μια φωτοχημική αντίδραση. Οι χημικές ουσίες που απορροφούν το ηλιακό φως στην περιοχή των 290–400 nm μπορούν να αντιδράσουν άμεσα ή η ενέργεια μπορεί να ληφθεί έμμεσα, μέσω ενδιάμεσων αντιδραστηρίων, με τα ίδια ή παρόμοια αποτελέσματα. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα πιθανό δεδομένης της περίσσειας οξυγόνου (μονό και τριπλό), ριζών υδροξυλίου, όζοντος, υγρασίας, οξειδίων του αζώτου κ.λπ., που μπορεί να

χρησιμεύσουν ως αντιδρώντα στον αέρα, συχνά σε μεταβλητά επίπεδα ανάλογα με την ποιότητα του αέρα. Οι αντιδράσεις οξείδωσης (αυτές που περιλαμβάνουν απώλεια ηλεκτρονίων) που προκαλούνται από το φως ονομάζονται αντιδράσεις φωτοοξείδωσης. Οι πιο συνηθισμένοι τρόποι εμφάνισης φωτοοξείδωσης περιλαμβάνουν την απώλεια ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων από ένα χημικό είδος ως αποτέλεσμα φωτοδιέγερσης ή αντίδρασης μιας ουσίας με οξυγόνο υπό την επίδραση του φωτός. Η οδός αντίδρασης των ενώσεων με το οξυγόνο παρουσία φωτός ονομάζεται φωτοοξυγόνωση. Οι αντιδράσεις όπου ούτε το υπόστρωμα ούτε το οξυγόνο διεγείρονται ηλεκτρονικά αναφέρονται ως φωτο-εκκινούμενες οξειδώσεις (Verhoeven, 1996). Η φωτοχημική οξείδωση για ορισμένα φυτοφάρμακα μπορεί να είναι ταχεία στον αέρα. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις στην ατμόσφαιρα επηρεάζουν τη διάρκεια ζωής και, κατ' επέκταση, τις επιπτώσεις που έχουν τα φυτοφάρμακα στην ατμόσφαιρα (Socorro et al., 2016). Για παράδειγμα, οξείδωση του αποφυλλωτικού merphos του βαμβακιού (S,S,S-τριβουτυλφωσφοροτριθειώτη) προς το αντίστοιχο Def θειοϊκό συμβαίνει με χρόνο ημιζωής λίγων λεπτών στον μεσημεριανό αέρα. Η οξυγόνωση του παραθείου στο πιο τοξικό παραοζόνιο μπορεί επίσης να συμβεί σε λίγα λεπτά μετά την εφαρμογή του παραθείου σε οπωρώνες υπό μεσημεριανές καλοκαιρινές συνθήκες (Woodrow et al., 1983). Οι Atkinson et al. (1999) και Woodrow et al. (1983), σχετικά με την αντιδραστικότητα των ατμών των φυτοφαρμάκων στον αέρα, τονίζουν τη σημασία των αντιδράσεων για την πτητική τριφλουραλίνη, η οποία αποδίδει αποκυλιωμένη τριφλουραλίνη και μια κυκλική μορφή βενζιμιδαζόλης ως κύρια προϊόντα. Ο ρυθμός που μετρήθηκε ως χρόνος ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) για τον ατμό τριφλουραλίνης παρουσία προσομοιωμένου ηλιακού φωτός και όζοντος σε εργαστηριακό θάλαμο ήταν μόνο 47 λεπτά, συγκρίσιμος με τον  $t_{1/2} = 21-193$  λεπτά που παρατηρήθηκε σε πειράματα πεδίου (Woodrow et al., 1978; 1983). Οι Lu, Hebert και Miller (2014), διερεύνησαν την οξείδωση σε φάση ατμού του ισοθειοκυανικού μεθυλεστέρα (MITC) στον πιο τοξικό ισοκυανικό μεθυλεστέρα (MIC) υπό εργαστηριακές συνθήκες σε γυάλινους θαλάμους καταλήγοντας ότι η μετατροπή του MITC σε MIC φτάνει το 67% μέσω αντιδράσεων με ρίζες OH (Lu et al., 2014). Παρόμοια, έρευνες πεδίου έδειξαν ότι το MITC μετατρέπεται γρήγορα σε MIC κατά τον υποκαπνισμό του εδάφους (Woodrow et al., 2014). Ορισμένα προϊόντα οξείδωσης, όπως το paraoxon, μπορεί να επιμένουν περισσότερο στον ξηρό αέρα από τα μητρικά φυτοφάρμακα. Για παράδειγμα, το οξείδιο του chlorpyrifos μπορεί να είναι το κυρίαρχο κατάλοιπο σε περιοχές χρήσης οργανοφωσφορικών φυτοφαρμάκων (Aston & Seiber, 1997).

Αν και οι παραπάνω έρευνες αποτέλεσαν μόνο την αρχή στην έρευνα για τα φυτοφάρμακα και τους σχετικούς περιβαλλοντικούς ρύπους, τα αποτελέσματά τους έδειξαν ότι τόσο οι ρυθμοί όσο και η δυνατότητα σχηματισμού τοξικών προϊόντων ήταν επαρκής για να προτείνουν ότι η φωτοδραστικότητα σε φάση ατμού έπρεπε να αξιολογηθεί από τις εταιρείες που παράγουν και πωλούν τα προϊόντα τους. χημικά ως μέρος της τεκμηρίωσης καταχώρισης. Η τεκμηρίωση θα

πρέπει επίσης να περιλαμβάνει τη φωτοαντιδραστικότητα των υδατικών διαλυμάτων αυτών των φυτοφαρμάκων. Παρόμοιες έρευνες έχουν διεξαχθεί για πολυπυρηνικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs), ορισμένους διαλύτες, μια ποικιλία άλλων χημικών αποβλήτων και ρύπους στη φάση ατμού. Υπάρχει επίσης ένας περιορισμένος αριθμός μελετών φωτόλυσης φυτοφαρμάκων σε σωματίδια σκόνης ή σε νερό ομίχλης/νέφους στην ατμόσφαιρα (Gultepe et al., 2007; Decesari et al., 2003).

### **3.1 Ο ρόλος της ατμόσφαιρας στη μετακίνηση των φυτοφαρμάκων – Το οριακό στρώμα**

Η ατμόσφαιρα αποτελείται από διακριτά στρώματα, το καθένα με διαφορετικά χαρακτηριστικά και επιδράσεις στη συμπεριφορά των φυτοφαρμάκων. Ένα από τα πιο κρίσιμα στρώματα της ατμόσφαιρας είναι το οριακό στρώμα, το οποίο βρίσκεται στην κατώτερη ζώνη της τροπόσφαιρας – το πλησιέστερο στρώμα προς την επιφάνεια της γης. Πρόκειται για το τμήμα της ατμόσφαιρας που επηρεάζεται άμεσα από τις συνθήκες του εδάφους και μεταβάλλεται καθ' όλη τη διάρκεια του εικοσιτετραώρου (Hu, 2015). Το οριακό στρώμα είναι καίριο τόσο για την πρωτογενή όσο και για τη δευτερογενή μεταφορά φυτοφαρμάκων, καθώς οι εφαρμογές πραγματοποιούνται εντός του, και τα φυτοφάρμακα που εξατμίζονται, διαβρώνονται ή αιωρούνται εισέρχονται πρώτα σε αυτό (Majewski & Capel, 1996).

Το βάθος του οριακού στρώματος παίζει σημαντικό ρόλο στη κατακόρυφη διασπορά των φυτοφαρμάκων στον αέρα (Thistle, 2004). Όσο βαθύτερο είναι, τόσο ευνοείται η διασπορά και αραίωση των σταγονιδίων. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, ειδικά πάνω από ξηρά εδάφη, το οριακό στρώμα μπορεί να εκτείνεται σε ύψος αρκετών χιλιομέτρων (Wynngaard, 1990), ενώ τη νύχτα περιορίζεται ακόμη και σε λίγες δεκάδες μέτρα. Οι ημερήσιες αυτές διακυμάνσεις οφείλονται κυρίως στη διαφορά ακτινοβολικής θέρμανσης και ψύξης, καθώς και στους ανέμους που προκαλούνται από αυτές.

#### **3.1.1 Ακτινοβολική θέρμανση και ψύξη**

Η ακτινοβολική θέρμανση είναι αποτέλεσμα της ηλιακής ενέργειας που απορροφάται ή ανακλάται από την επιφάνεια της γης. Καθώς ο αέρας κοντά στο έδαφος θερμαίνεται, καθίσταται λιγότερο πυκνός και ανέρχεται, ενώ ο ψυχρότερος αέρας κατέρχεται, θερμαίνεται με τη σειρά του και ανεβαίνει, δημιουργώντας ρεύματα μεταφοράς. Η διαδικασία αυτή αυξάνει το βάθος του οριακού στρώματος, διευκολύνοντας τη διασπορά και την αραίωση των φυτοφαρμάκων στον αέρα. Οι παραγόμενοι άνεμοι ενισχύουν αυτή τη δυναμική, δημιουργώντας ευνοϊκές συνθήκες για την εφαρμογή φυτοφαρμάκων—υπό την προϋπόθεση ότι δεν παραβιάζονται τα όρια θερμοκρασίας ή

ταχύτητας ανέμου που προβλέπει η ετικέτα χρήσης. Αντίθετα, η ακτινοβολική ψύξη εμφανίζεται κυρίως μετά τη δύση του ήλιου, όταν η επιφάνεια της γης παύει να θερμαίνεται και ο αέρας κοντά στο έδαφος παραμένει ψυχρός και πυκνός. Η απουσία θερμικής ανάμειξης οδηγεί στη δημιουργία σταθερών θερμοκρασιακών στρωματώσεων (αναστροφών), οι οποίες περιορίζουν σημαντικά το βάθος του οριακού στρώματος και, συνεπώς, τη διασπορά των φυτοφαρμάκων. Η διαδικασία αυτή είναι πιο έντονη τις καθαρές νύχτες, κατά τις οποίες η ακτινοβολούμενη θερμότητα διαφεύγει ανεμπόδιστα (Bish et al., 2019b). Αντίθετα, τις συννεφιασμένες νύχτες, τα σύννεφα απορροφούν και ανακλούν πίσω στην επιφάνεια μέρος της ακτινοβολίας, περιορίζοντας την ψύξη (Thistle, 2004). Η νυχτερινή ακτινοβολική ψύξη οδηγεί συχνά σε θερμοκρασιακές αναστροφές και έλλειψη ανέμου, γεγονός που εμφανίζεται κατά μέσο όρο τις μισές νύχτες της καλλιεργητικής περιόδου (Hosler, 1961; Bish et al., 2019b), με σημαντικές επιπτώσεις στη συμπεριφορά των αερομεταφερόμενων φυτοφαρμάκων.

### **3.1.2 Άνεμος: Τυρβώδης ανάμειξη έναντι οριζόντιας μεταφοράς**

Ο άνεμος είναι σαφώς σημαντικός για την πρωτογενή μεταφορά των φυτοφαρμάκων, ωστόσο, συμβάλλει επίσης στη διασπορά των σταγονιδίων τους στην ατμόσφαιρα. Η έλλειψη ανέμου μπορεί να επιτρέψει στα φυτοφάρμακα να παραμείνουν αιωρούμενα και να μεταφερθούν σε ατμοσφαιρικά στρώματα που ευνοούν την οριζόντια μεταφορά (Thistle, 2004; Fritz, 2006). Μια σειρά μελετών από την Καλιφόρνια τη δεκαετία του 1960 και 1970 έδειξαν ότι τα φυτοφάρμακα που εφαρμόζονταν αεροπορικώς μετακινούνταν σε μεγαλύτερες αποστάσεις και σε μεγαλύτερες ποσότητες όταν επικρατούσαν ασθενείς ή ανύπαρκτοι άνεμοι, σε σύγκριση με τη μετακίνηση λόγω φυσικής παρέκκλισης (Yates et al., 1966, 1967, 1976; Bird et al., 1996). Μετά την εισαγωγή των καλλιεργειών ανθεκτικών στη δικάμπα (dicamba), οι περισσότερες αναφορές φυτοτοξικότητας προέρχονταν από περιοχές με υψηλές συγκεντρώσεις εφαρμογών και χαμηλές ταχύτητες ανέμου κατά τη διάρκεια της καλλιεργητικής περιόδου (Bish et al., 2019a). Τα στοιχεία αυτά υποστηρίζουν την αναγκαιότητα του ανέμου για τον περιορισμό της δευτερογενούς μεταφοράς.

Ο άνεμος είναι προϊόν θερμικής ή μηχανικής τύρβης. Η θερμική τύρβη συμβαίνει τις περισσότερες ημέρες λόγω της ακτινοβολιακής θέρμανσης και της κάθετης ανάμειξης θερμών και ψυχρών μαζών αέρα. Η μηχανική τύρβη προκαλείται από την τριβή μεταξύ του αέρα και του εδάφους εξαιτίας ανωμαλιών του ανάγλυφου ή εμποδίων, όπως δέντρα, κτήρια, αναβαθμίδες κ.ά. (Monteith και Unsworth, 2013). Η αυξημένη θερμική τύρβη τις μεσημεριανές ώρες επιμηκύνει το βάθος του επιφανειακού οριακού στρώματος, αυξάνοντας την πιθανότητα τα σταγονίδια φυτοφαρμάκων να αραιωθούν και να διασκορπιστούν. Μια τετραετής έρευνα στις μεσοδυτικές πολιτείες των ΗΠΑ τη δεκαετία του 1960 κατέγραψε εντυπωσιακές διαφορές στο βάθος τύρβης μεταξύ μεσημεριού και νυχτερινών ωρών. Το βάθος της ανάμειξης κυμαινόταν μεταξύ 1.600 και

1.900 μέτρων πάνω από το έδαφος τα απογέυματα της καλλιεργητικής περιόδου, ενώ περιοριζόταν στα 300–500 μέτρα τις πρωινές ώρες (Holzworth, 1967).

Σε μοντέλα παλινδρόμησης για την πρόβλεψη επιτυχών εφαρμογών με dicamba, το καλύτερο μοντέλο περιλάμβανε τη θερμοκρασία αέρα και τη μέγιστη ταχύτητα ανέμου την ημέρα της εφαρμογής και την επόμενη ημέρα (Oseland et al., 2020). Η πιθανότητα να παραμείνει η dicamba στον στόχο αυξανόταν όταν επικρατούσαν χαμηλότερες θερμοκρασίες και υψηλότερες ταχύτητες ανέμου (μετρημένες στα 3,05 μ.) κατά την ημέρα εφαρμογής. Προέκυψε ότι οι υψηλότερες ταχύτητες ανέμου συνέβαλαν σε καλύτερη αραιώση και διασπορά των σταγονιδίων στον αέρα. Αντίστοιχα, οι χαμηλές ταχύτητες ανέμου την επομένη της εφαρμογής σχετίζονταν με μεγαλύτερη συγκράτηση της dicamba στον στόχο. Σύμφωνα με τους Bish, Oseland & Bradley, (2021), η αύξηση της ταχύτητας ανέμου ή της τύρβης μετά την εφαρμογή μπορεί να αποσταθεροποιήσει σταθερές αέριες μάζες ή θερμοκρασιακές αναστροφές, οδηγώντας στη μεταφορά των σταγονιδίων προς το έδαφος και τελικά σε ανεπιθύμητα σημεία (Oseland et al., 2020).

### **3.1.3 Σταθερή ατμόσφαιρα**

Εσφαλμένες εφαρμογές σε σταθερές αέριες μάζες συνήθως συμβαίνουν όταν οι εφαρμοστές επιλέγουν να αποφύγουν ανέμους, όπως παρατηρήθηκε σε περιπτώσεις εναέριας εφαρμογής από τη δεκαετία του 1950 (Bish και Bradley, 2017; Stanford Law Review, 1953). Ωστόσο, μηχανισμοί όπως η πτητικότητα και η ανέλκυση μέσω ανέμων μπορούν να οδηγήσουν τα φυτοφάρμακα σε σταθερά στρώματα ακόμα και μετά την εφαρμογή τους (Pionke και Chesters, 1973). Πρόσφατα διαπιστώθηκε ότι η ατμοσφαιρική σταθερότητα σχετίζεται με την παρουσία dicamba στον αέρα τις πρώτες 8 ώρες μετά την εφαρμογή (Bish et al., 2019a). Όσο πιο σταθερή ήταν η ατμόσφαιρα, τόσο υψηλότερη ήταν η συγκέντρωση της dicamba στον αέρα. Ανάλογα αποτελέσματα καταγράφηκαν από τους Miller (2024), όπου υψηλότερες συγκεντρώσεις του malathion εντοπίστηκαν υπό σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Η τοπογραφία, φυτοκάλυψη, άνεμος και κοντινά υδάτινα σώματα μπορούν επίσης να επηρεάσουν τη σταθερότητα της ατμόσφαιρας. Σε μελέτες για τη μετακίνηση του 2,4-D στην κοιλάδα Yakima, οι «ημέρες υψηλής συγκέντρωσης» συνέπιπταν με σταθερές συνθήκες που οφείλονταν σε σχηματισμό αβαθούς κοιλάδας, αυξημένη νέφωση και απουσία ακτινοβολιακής τύρβης.

### **3.1.4 Αναστροφές θερμοκρασίας**

Κανονικά, ο αέρας κοντά στο έδαφος είναι θερμότερος από τον αέρα ψηλότερα, επιτρέποντας ανάμειξη και ευνοϊκές συνθήκες για εφαρμογές φυτοφαρμάκων. Ωστόσο, κατά τη διάρκεια

αναστροφών θερμοκρασίας, η θερμοκρασία αυξάνεται με το ύψος: ο ψυχρός, πυκνός αέρας παραμένει κοντά στο έδαφος, οδηγώντας σε σταθερή ατμόσφαιρα, χωρίς κατακόρυφη ανάμειξη. Αυτό εμποδίζει τη διασπορά των σταγονιδίων φυτοφαρμάκου, αυξάνοντας τον κίνδυνο μετακίνησης εκτός στόχου. Οι νυχτερινές αναστροφές, κυρίως λόγω ακτινοβολικής ψύξης, είναι συχνές, αλλά αναστροφές μπορούν να συμβούν και κατά τη μέρα. Οι πρωινές και μεσημεριανές αναστροφές είναι συνήθως πιο σύντομες και αδύναμες. Η τοπογραφία επηρεάζει το βάθος, τη διάρκεια και τη σταθερότητα των αναστροφών.

### **3.1.5 Αποστράγγιση ψυχρού αέρα**

Ο πυκνός ψυχρός αέρας ρέει προς χαμηλότερες περιοχές (π.χ. κοιλάδες, ποταμόσκαλες), ιδιαίτερα το βράδυ. Αυτό ονομάζεται αποστράγγιση ψυχρού αέρα, και εντείνεται σε καθαρό, ήρεμο και ξηρό καιρό. Κατά τη διάρκεια αυτής της αποστράγγισης, σταγονίδια φυτοφαρμάκου μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις μέσα στη σταθερή αέρια μάζα. Η τοπογραφία επηρεάζει την ένταση και την κατεύθυνση της αποστράγγισης. Σε περιοχές με ήπιες κλίσεις, η ροή είναι συνήθως ρηχή και διακόπτεται ευκολότερα. Αντίθετα, κοντά σε ποτάμια ή κοιλάδες, τα συστήματα αποστράγγισης μπορεί να είναι βαθύτερα και πιο επίμονα, με μεγαλύτερο κίνδυνο για εκτεταμένη μετακίνηση φυτοφαρμάκων (Bish, Oseland & Bradley, 2021).

### **3.1.6 Ο ρόλος της τροπόσφαιρας**

Τα φυτοφάρμακα ταξιδεύουν στην ατμόσφαιρα με ατμοσφαιρική μεταφορά και εναπόθεση σε μεγάλες αποστάσεις από την περιοχή εκπομπής τους. Η τύχη των φυτοφαρμάκων επηρεάζεται από την κατανομή τους μεταξύ της αέριας φάσης και της σωματιδιακής φάσης. Δεδομένης της χαμηλής πτητικότητας της πλειονότητας των συνήθως χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων, συχνά προσροφώνται στην επιφάνεια των ατμοσφαιρικών σωματιδίων (Coscollà et al., 2014). Μπορεί να υποβληθούν σε διαφορετικές διεργασίες μεταφοράς και μετασχηματισμού, με αποτέλεσμα την παραγωγή δευτερογενών προϊόντων που θα μπορούσαν να είναι ακόμη πιο επικίνδυνα από τα πρωτογενή εκπεμπόμενα φυτοφάρμακα. Οι μηχανισμοί μεταφοράς στην τροπόσφαιρα περιλαμβάνουν:

#### **1. Αγωγή στην τροπόσφαιρα**

Κατά την εφαρμογή, ένα σημαντικό ποσοστό των φυτοφαρμάκων (περίπου 15–40%) μπορεί να διασκορπιστεί στην ατμόσφαιρα μέσω εξάτμισης ή μεταφοράς με τον άνεμο. Μέρος των φυτοφαρμάκων μπορεί να «παγιδευτεί» στην τροπόσφαιρα όταν διασπείρεται μέσω αναστροφών ή αποστράγγισης ψυχρού αέρα (Bish, Oseland & Bradley, 2021). Μόλις φτάσουν εκεί, εκτίθενται σε

οξειδωτικά, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (OH), οδηγώντας σε γρήγορη διάσπαση ή σχηματισμό δευτερογενών προϊόντων (βιοδιασπώμενων ή ακόμη και πιο τοξικών) .

## 2. Φωτόλυση από ηλιακή ακτινοβολία

Η απευθείας διάσπαση από UV-φως (φωτόλυση) είναι σημαντική, ειδικά σε φυτοφάρμακα που απορροφούν υπεριώδη ακτινοβολία. Σε πειράματα με οργανοφωσφορικά (π.χ. chlorpyrifos), παρατηρήθηκε ταχύτητα φωτόλυσης που δημιουργεί μεταβολές στη δραστικότητα και τοξικότητα (Samia et al., 2024).

## 3. Χημική οξείδωση

Οι ρίζες OH, το όζον ( $O_3$ ) και τα  $NO_3$  ανιόντα είναι οι βασικοί «καθαριστές» της τροπόσφαιρας. Ο Pirimiphos-methyl, για παράδειγμα, παρουσιάζει ημιζωή περίπου 1,6 ώρες με κύρια οδό διάσπασης μέσω OH (Borras et al., 2017). Οι αντιδράσεις με  $O_3$  ή  $NO_3$  διαμορφώνουν επίσης προϊόντα, κάποιες φορές πιο τοξικά (Socorro et al., 2016).

## 4. Μεταφορά και χρόνος ημιζωής

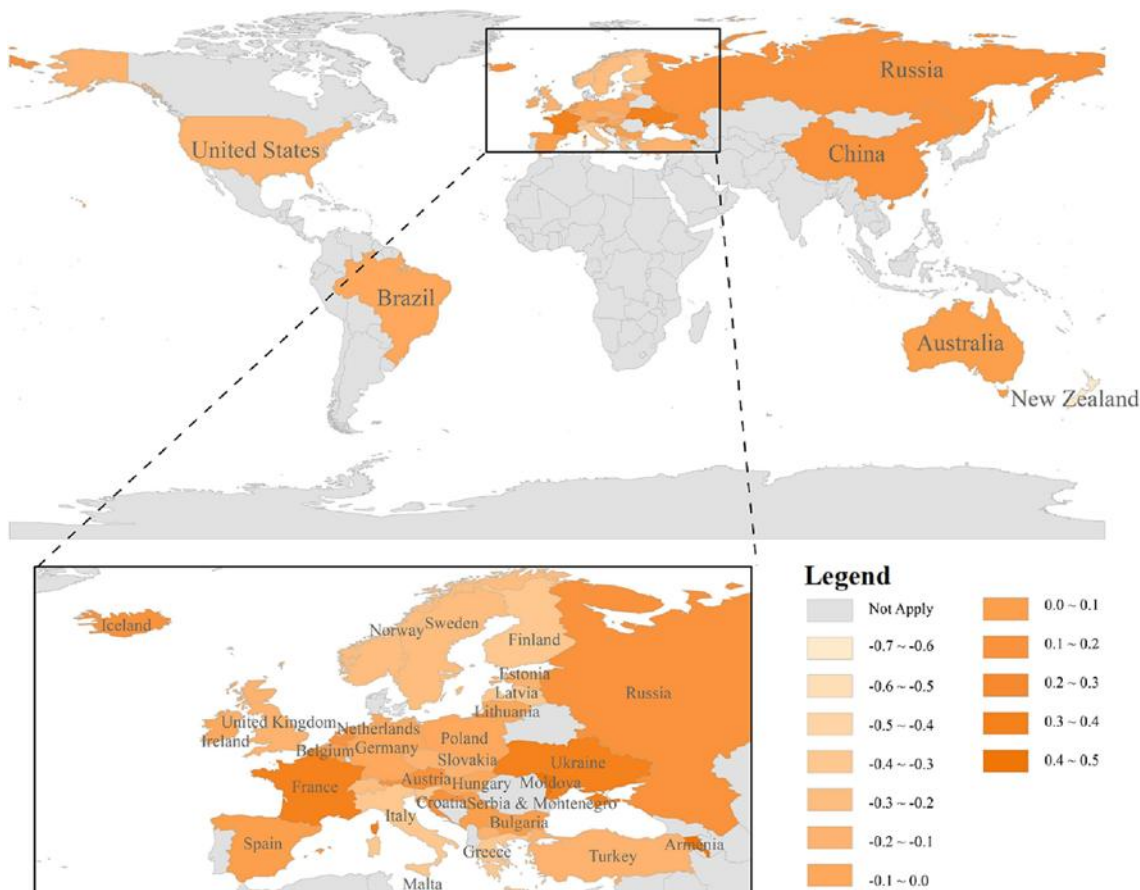
Ο χρόνος ημιζωής καθορίζει πόσο μακριά μπορούν να ταξιδέψουν τα φυτοφάρμακα. Σύμφωνα με τη σύμβαση της Στοκχόλμης (UNEP, 2001) (συνθήκη για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από τους POPs), οι οργανικές ενώσεις με χρόνο ημιζωής ( $t_{1/2}$ ) μεγαλύτερο από 2 ημέρες στον αέρα θεωρούνται έμμονοι οργανικοί ρύποι (POPs). Η σύμβαση της Στοκχόλμης θεωρεί τις αντιδράσεις αέριας φάσης προς τις ρίζες υδροξυλίου (OH) ως μια κύρια οδό αποικοδόμησης των φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα (Atkinson, et al., 1999). Επομένως, οι ατμοσφαιρικοί χρόνοι ημιζωής των φυτοφαρμάκων υπολογίζονται από την αντιδραστικότητα αέριας φάσης σε σχέση με τις ρίζες OH, χρησιμοποιώντας σχέσεις δομής-δραστικότητας (SAR) που χρησιμοποιούνται από την Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος των ΗΠΑ, λογισμικό AOPWIN (Πρόγραμμα Ατμοσφαιρικής Οξείδωσης) (Meylan & Howard, 1993). Ωστόσο, οι ετερογενείς αντιδράσεις των φυτοφαρμάκων που συμβαίνουν στην επιφάνεια των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων μπορεί να προχωρούν με διαφορετικούς ρυθμούς από τις αντιδράσεις αέριας φάσης. Πράγματι, οι Socorro et al. (2015), έχουν δείξει ότι οι χρόνοι ημιζωής 8 συνήθως χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων κυμαίνονται από 9 έως > 24 ημέρες για επίπεδο ατμοσφαιρικού όζοντος  $9,8 \cdot 10 \text{ cm}^{-3}$ , αποδεικνύοντας ότι αυτά τα είδη είναι πολύ ανθεκτικά όσον αφορά την αντιδραστικότητα του όζοντος ( $O^3$ ) στην ατμοσφαιρική σωματιδιακή φάση (Vingarzan, 2004). Ημιζωή 1–3 ώρες αντιστοιχεί σε διασπορά μερικών δεκάδων km, ενώ χρόνος ημιζωής >2 ημερών καθιστά τα φυτοφάρμακα, έμμορους οργανικούς ρύπους (POPs) και μπορούν να φτάσουν ακόμη και σε απομακρυσμένες περιοχές (π.χ. Svalbard).

Έρευνες έχουν δείξει ότι φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στις Ηνωμένες Πολιτείες μπορούν να μεταφερθούν μέσω της ατμόσφαιρας και να καταλήξουν σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η Αρκτική, υποδεικνύοντας τη δυνατότητα μακροχρόνιας ατμοσφαιρικής

μεταφοράς. Σύμφωνα με την πρόσφατη έρευνα των Debler et al. (2025), ανιχνεύθηκαν δώδεκα σύγχρονα φυτοφάρμακα (CUPs) και τέσσερα προϊόντα μετασχηματισμού (TPs) στην ατμόσφαιρα πάνω από τον Ατλαντικό Ωκεανό, γεγονός που αποδεικνύει την ικανότητά τους να μεταφέρονται μέσω της τροπόσφαιρας σε μεγάλες αποστάσεις. Όλες οι κύριες ομάδες φυτοφαρμάκων ήταν παρούσες και εκπροσωπούνταν εξίσου, δηλαδή έξι εντομοκτόνα, πέντε ζιζανιοκτόνα, επτά μυκητοκτόνα και τέσσερα προϊόντα μετασχηματισμού. Δεκαεπτά φυτοφάρμακα βρέθηκαν μόνο στην αέρια φάση, δύο φυτοφάρμακα βρέθηκαν μόνο στη σωματιδιακή φάση και τρία φυτοφάρμακα βρέθηκαν και στις δύο φάσεις. Οι ουσίες αυτές εισέρχονται στην ατμόσφαιρα (και άρα στην τροπόσφαιρα) είτε κατά την εφαρμογή τους μέσω ψεκασμού και εξάτμισης, είτε λόγω επαναιώρησης από τον άνεμο. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στο βόρειο ημισφαίριο, ενώ η πιθανότητα μακρινής μεταφοράς επιβεβαιώθηκε από τροχιές ανάστροφης αέριας μάζας.

#### **4. Κεφάλαιο 4ο: Διασπορά υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων και γεωγραφική εξάπλωση**

Η παγκόσμια χρήση φυτοφαρμάκων στη γεωργία έφτασε τους 2,7 εκατομμύρια τόνους το 2022 και η Ασία και η Αμερική αντιπροσωπεύουν σχεδόν το 80% της συνολικής παγκόσμιας χρήσης φυτοφαρμάκων τα τελευταία χρόνια (FAO, 2022; Sharma et al., 2019). Οι παγκόσμιες συγκεντρώσεις των πιο συχνά ανιχνευόμενων φυτοφαρμάκων (HCB,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH,  $\gamma$ -HCH, p,p'-DDE, p,p'-DDD και p,p'-DDT) φαίνονται στην Εικόνα 2.



**Εικόνα 2:** Ο χάρτης γεωγραφικής κατανομής για τις βαθμολογίες ατμοσφαιρικής ρύπανσης (Πηγή: Huang & Li, 2024)

Σε γενικές γραμμές, αυτά τα φυτοφάρμακα βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στις ασιατικές χώρες και σε ορισμένες ευρωπαϊκές χώρες. Συνολικά, οι χώρες της Ασίας και της Ωκεανίας εμφανίζουν υψηλότερες βαθμολογίες σε σύγκριση με αυτές της Αμερικής, ενώ οι ευρωπαϊκές χώρες εμφανίζουν σημαντικές διακυμάνσεις στις βαθμολογίες τους. Σύμφωνα με τον FAO (2023a), η Ασία και η Αμερική αντιπροσώπευαν σχεδόν το 80% της συνολικής παγκόσμιας χρήσης φυτοφαρμάκων μεταξύ 2010 και 2021. Ωστόσο, όταν εξεταστεί το διεθνές εμπόριο, μια παγκόσμια έρευνα σχετικά με τα επικίνδυνα φορτία φυτοφαρμάκων αναδεικνύει ότι οι ασιατικές χώρες, ιδιαίτερα η Κίνα, είναι οι κύριοι εισαγωγείς επικίνδυνων φορτίων φυτοφαρμάκων. Από την άλλη πλευρά, χώρες της Αμερικής, όπως οι ΗΠΑ και η Βραζιλία, αποδεικνύονται ως οι μεγαλύτεροι εξαγωγείς (Tang et al., 2022). Επιπλέον, οι Tang et al., (2021) και οι Tang & Maggi, (2021) διεξήγαγαν μια ολοκληρωμένη έρευνα παγκόσμιας κλίμακας και εντόπισαν περιοχές ανησυχίας επιπέδου 1, υπογραμμίζοντας τον υψηλό κίνδυνο ρύπανσης από φυτοφάρμακα στην Κίνα και την Αυστραλία. Συνολικά, αυτές οι προαναφερθείσες έρευνες παρέχουν μια εύλογη εξήγηση για τις υψηλότερες βαθμολογίες ρύπανσης που παρατηρούνται στην Ασία και την Ωκεανία σε σύγκριση με την Αμερική (Huang & Li, 2024).

Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων εισέρχονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της εφαρμογής ή κατά λάθος και μπορούν να βρεθούν στον αέρα, το νερό και το έδαφος. Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων, εάν υπάρχουν στον αέρα, το έδαφος και το νερό μπορούν να αποτελέσουν σοβαρή απειλή για τη βιολογική ποικιλότητα και την ανθρώπινη υγεία. Ορισμένες παλαιές ενώσεις που έχουν απαγορευτεί εξακολουθούν να εντοπίζονται λόγω της υψηλής σταθερότητάς τους και της ικανότητάς τους να μεταφέρονται μεγάλες αποστάσεις μέσω των αερίων μαζών, ακόμη και σε πολικές περιοχές, φαινόμενο που ενισχύεται από τη στροφή της Γης. Μετά την απόθεση στο περιβάλλον, τα φυτοφάρμακα αρχίζουν να διασπώνται και σχηματίζουν μεταβολίτες που είναι λίγο πολύ τοξικοί. Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων μειώνονται καθώς το φυτοφάρμακο διασπάται με την πάροδο του χρόνου, επομένως τα επίπεδα των υπολειμμάτων είναι υψηλότερα αμέσως μετά την εφαρμογή και μειώνονται καθώς οι καλλιέργειες συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Όταν εκτίθενται στο ηλιακό φως ή στους μικροοργανισμούς του εδάφους, τα περισσότερα φυτοφάρμακα διασπώνται εύκολα, ωστόσο, ο μέγιστος αριθμός φυτοφαρμάκων μετά την εφαρμογή διασκορπίζεται σε μη στοχευμένες περιοχές ή διοχετεύεται στα υπόγεια ύδατα ή μετακινείται με επιφανειακή απορροή λόγω κακής χρήσης και κακής εφαρμογής κατά το χειρισμό ή τον ψεκασμό. Με τη μεγάλης κλίμακας χρήση τους, εξακολουθούν να έχουν τη δυνατότητα να μολύνουν τα οικοσυστήματα, να μολύνουν το έδαφος, το νερό, τον αέρα, να επηρεάζουν την άγρια ζωή, τους ωφέλιμους επικονιαστές και την ανθρώπινη υγεία. Οι ιδιότητες των φυτοφαρμάκων που μπορεί να επηρεάσει τη συμπεριφορά τους στο περιβάλλον και να προκαλέσει την υποβάθμισή του, περιλαμβάνουν την ανθεκτικότητα, τη βιοσυσσωρευση, την πτητικότητα, την προσρόφηση και την απορρόφηση (Pereira et al., 2016). Σε κάθε περίπτωση, με το χρόνο, τα φυτοφάρμακα διασπώνται στο περιβάλλον με μια διαδικασία που ονομάζεται αποικοδόμηση (Riyaz Shah & Sivasankaran, 2021).

Η γεωγραφική εξάπλωση των φυτοφαρμάκων και οι συγκεντρώσεις τους σε διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα αποτυπώνουν τη σοβαρότητα της ρύπανσης που προκαλεί η χρήση τους σε παγκόσμια κλίμακα. Ανάλογα με τον τύπο της δραστικής ουσίας, τις γεωκλιματικές συνθήκες και τις αγρονομικές πρακτικές κάθε περιοχής, παρατηρούνται διαφοροποιήσεις τόσο ως προς τη συχνότητα εμφάνισης όσο και ως προς τα επίπεδα συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων. Ο πίνακας που ακολουθεί παρουσιάζει ενδεικτικά παραδείγματα φυτοφαρμάκων που έχουν ανιχνευθεί σε διαφορετικά περιβαλλοντικά μέσα (όπως ύδατα, έδαφος, αέρας και χιόνι), μαζί με τις σχετικές συγκεντρώσεις όπου είναι διαθέσιμες και τις αντίστοιχες γεωγραφικές περιοχές ανίχνευσης. Η παρουσία τους σε απομακρυσμένα ή ευαίσθητα οικοσυστήματα, όπως η Αρκτική και η Ανταρκτική, καταδεικνύει τη δυνατότητα μεταφοράς τους μέσω της ατμόσφαιρας και την ανθεκτικότητά τους στη διάσπαση (Πίνακας 7)

*Πίνακας 7: Συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων σε διαφορετικά περιβάλλοντα*

| Περιβαλλοντικό μέσο       | Φυτοφάρμακα (ενδεικτικά)                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Περιοχή / Χώρα                | Πηγή                                                 |
|---------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------------------|
| Ατμόσφαιρα (αέρας)        | 12 Currently used pesticide (CUPs), 1 Transformation Products: 1,6–420 pg/m <sup>3</sup>                                                                                                                                                                                                                                              | Ατλαντικός Ωκεανός            | Debler et al. (2025)                                 |
| Αέρας (Πολική ατμόσφαιρα) | DDT, HCB 30–412 pg/L                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Ανταρκτική, Πενinsula         | Khairy et al. (2016)                                 |
| Ατμόσφαιρα (αέρας)        | α-HCH, γ-HCH, p,p'-DDT κ.ά. (συνολικά 191±107 pg/m <sup>3</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                                     | Κεντρική Κίνα                 | Zhan et al. (2021)                                   |
| Βροχή                     | HCH 0.090–0.410 μg/l<br>DDT 6.200–7.060 μg/l<br>Heptachlor 0.020 μg/l<br>Cypermethrin, 0.200–1.000 μg/l<br>Fenvalerate 0.500–0.900 μg/l<br>Deltamethrin 0.100–0.800 μg/l<br>Monocrotophos 1.000–4.000 μg/l<br>Malathion 0.900–1.500 μg/l<br>Methyl parathion 0.500 μg/l<br>Quinalphos 0.050–1.000 μg/l<br>Triazophos 0.050–0.099 μg/l | Ινδία                         | Yadav et al., (2015)                                 |
| Βροχή                     | >0.1 g/l: atrazine: 430,105 (29%)<br>lindane: 710,171 (77%)<br>pirimicarb: 490,125 (19%)<br>parathion: 569,254 (17%)<br>isoproturon: 230,56 (31%)<br><0.1 g/l:-HCH: 12,12 (6%)<br>propiconazole 53,37 (11%)<br>propoxur: 31,31 (5%)<br>terbuthylazine: 26,19                                                                          | Ευρώπη (περιοχή Neuenkirchen) | Siebers et al. (1994); Dubus, Hollis & Brown, (2000) |

|       |                                                                            |                  |                           |
|-------|----------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------|
|       | (21%) vinclozolin:<br>16,16 (5%)                                           |                  |                           |
| Χιόνι | DCPA,<br>chlorpyrifos,<br>endosulfan I/II,<br>γ-HCH<br>(0.00094–0.62 ng/L) | Εθνικά πάρκα ΗΠΑ | Hageman et al.,<br>(2006) |

#### 4.1 Κατανομή υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων που ανήκουν στους έμμοιους οργανικούς ρύπους (POPs) στον αέρα, το νερό και το έδαφος

Οι POPs εμπίπτουν στην κατηγορία ρύπων προτεραιότητας λόγω του χαρακτηριστικού της παγκόσμιας έμμοιης παρουσίας τους και της ικανότητας βιοσυσσώρευσης που προκαλούν κινδύνους για την υγεία των ανθρώπων και των ζώων. Εξαπλώνονται μέσω των ρευμάτων αέρα και των ωκεανών και ταξιδεύουν σε μεγάλες αποστάσεις και εισέρχονται σε διάφορες ατμοσφαιρικές διεργασίες, όπως η ανταλλαγή αέρα-νερού και οι κύκλοι που περιλαμβάνουν βροχή, χιόνι και ξηρά σωματίδια. Οι POPs βρίσκονται σε απομακρυσμένα μέρη, μακριά από την κύρια θέση απελευθέρωσής τους. Τα υπολείμματα POPs απελευθερώνονται στον αέρα, το νερό και την ξηρά από τοπικές, καθώς και από ξένες πιθανές πηγές (Avino και Russo, 2018). Οι ατμοί POPs ταξιδεύουν σε ρεύματα αέρα της ατμόσφαιρας. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται πολλές φορές και το φαινόμενο ονομάζεται φαινόμενο ακρίδας. Με αυτόν τον τρόπο, οι POPs μετακινούνται χιλιάδες μίλια από τα θερμότερα γεωγραφικά πλάτη της Γης στα ψυχρότερα γεωγραφικά πλάτη στον Βόρειο και Νότιο Πόλο. Παρουσιάζονται ως ρύπανση στον αέρα και μετά την ψύξη, καθιζάνουν στην ξηρά και το νερό και εναποτίθενται στο νερό, στα ιζήματα και στο έδαφος (Mishra et al., 2022). Επιπλέον, εισέρχονται στο τροφικό πλέγμα (Windsor et al., 2019) και αντιστέκονται στη διαδικασία αποικοδόμησης και επομένως παραμένουν στο περιβάλλον για πολλά χρόνια. Μια σημαντική ποσότητα διαφορετικών τύπων POPs απελευθερώνεται στον αέρα κυρίως μέσω της εξάτμισης και της διαδικασίας καύσης και είναι ευνοϊκή για μεταφορά σε μεγάλες αποστάσεις σε σύγκριση με άλλες αργές μεταφορές, όπως μέσω των ωκεάνιων ρευμάτων και των ποταμών (Bogdal et al., 2013). Η διασπορά φυτοφαρμάκων από μη στοχευόμενες καλλιέργειες και η χρήση επίγειου εξοπλισμού συμβάλλουν επίσης στην εξάπλωσή τους στον αέρα σε μεγάλες αποστάσεις.

Τα οργανοχλωριομένα φυτοφάρμακα (OCPs) αποτελούν μια σημαντική κατηγορία έμμοιων οργανικών ρύπων (POPs), που χρησιμοποιήθηκαν ευρέως στη γεωργία για την καταπολέμηση εντόμων-παρασίτων σε διάφορες καλλιέργειες. Το DDT (διχλωρο-διφαινυλ-τρικλωροαιθάνιο) είναι ένα από τα πλέον γνωστά OCPs, με εξαιρετικά μεγάλο χρόνο ημιζωής στο περιβάλλον. Παρά την απαγόρευσή του σε χώρες όπως οι Ηνωμένες Πολιτείες και ο Καναδάς από το 1972, συνεχίζει να

ανιχνεύεται στο περιβάλλον λόγω της χημικής του σταθερότητας και της βιοσυσσώρευσής του. Οι κυριότεροι μεταβολίτες του, τα DDE και DDD, εντοπίζονται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε ιζήματα λιμνών και στους ιστούς σαρκοφάγων ψαριών, συχνά αποτελώντας το μεγαλύτερο ποσοστό του συνολικού υπολείμματος DDT. Η συγκέντρωσή τους αυξάνεται σημαντικά σε οργανισμούς ανώτερων τροφικών επιπέδων, γεγονός που επιβεβαιώνει τη βιομεγέθυνση κατά μήκος των τροφικών πλεγμάτων (Tzanetou & Karasali, 2022).

Ιδιαίτερα στις βορειοκεντρικές λίμνες του Καναδά, τα κατάλοιπα του DDT και των μεταβολιτών του ανιχνεύονται σε επίπεδα που υπερβαίνουν τις καθιερωμένες οικολογικές κατευθυντήριες τιμές. Αυτό σχετίζεται με την εκτεταμένη χρήση του μέσω αεροψεκασμών στην περιοχή κατά την περίοδο 1952–1968. Εκτιμάται ότι οι χρόνιες περιβαλλοντικές επιπτώσεις από αυτές τις εφαρμογές είναι εκτεταμένες και μακροχρόνιες, ξεπερνώντας τα ασφαλή όρια για την υδρόβια πανίδα (Kurek et al., 2025).

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι έμμονοι οργανικοί ρύποι όπως το DDT ανιχνεύονται σε απομακρυσμένες περιοχές, όπως η Αρκτική, παρότι δεν υπάρχουν τοπικές πηγές εκπομπής. Το φαινόμενο αυτό καταδεικνύει την ικανότητά τους για μακροχρόνια και μακρινή μεταφορά μέσω της ατμόσφαιρας, εξαιτίας της ημιπτητικής τους φύσης και της ικανότητάς τους να εναλλάσσονται μεταξύ φάσεων (αέρας, νερό, έδαφος). Οι ουσίες αυτές εκλύονται κυρίως σε θερμές περιοχές, όπου οι υψηλές θερμοκρασίες ευνοούν την εξάτμισή τους. Μεταφέρονται βόρεια μέσω αερίων ρευμάτων και, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών των πολικών περιοχών, εναποτίθενται στην επιφάνεια της γης. Η διαδικασία αυτή, γνωστή ως «φαινόμενο της ακρίδας» (grasshopper effect), εξηγεί τη σταδιακή μεταφορά και παγίδευση των POPs σε πολικά οικοσυστήματα (Shen et al., 2005). Η θεωρία της παγκόσμιας κλασμάτωσης, που διατυπώθηκε από τους Wania και Mackay (1993, 1996), υποστηρίζει ότι οι ενώσεις αυτές διαχωρίζονται κατά μήκος γεωγραφικών ζωνών ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες.

Οι επιπτώσεις του DDT δεν περιορίζονται μόνο στο περιβάλλον. Στους οργανισμούς, και κυρίως σε θηλαστικά και πτηνά, έχει καταγραφεί σημαντική τοξικότητα, επηρεάζοντας τη λειτουργία του νευρικού συστήματος και την αναπαραγωγή – με χαρακτηριστικό παράδειγμα τη λέπτυνση του κελύφους των αυγών (Hellou, Lebeuf & Rudi, 2013). Στον άνθρωπο, η μακροχρόνια έκθεση στο DDT σχετίζεται με καρκινογένεση και νευρολογικές διαταραχές. Παράλληλα, παραμένει ανιχνεύσιμο σε τρόφιμα όπως τα λαχανικά και τα γαλακτοκομικά, πολλές φορές σε επίπεδα άνω των διεθνώς αποδεκτών ορίων ασφαλείας (Πίνακας 8).

***Πίνακας 8:** Παραδείγματα συγκεντρώσεων έμμονων οργανικών ρύπων σε διαφορετικά περιβαλλοντικά υποστρώματα*

| Ρύπος POP | Συγκέντρωση | Μονάδα | Χώρα | / | Πηγή |
|-----------|-------------|--------|------|---|------|
|-----------|-------------|--------|------|---|------|

|            |         | μέτρησης          | Περιοχή                                 |                             |
|------------|---------|-------------------|-----------------------------------------|-----------------------------|
| Endosulfan | 0.19–16 | ng/m <sup>3</sup> | ΝΔ επαρχία Μπουένος Άιρες, Αργεντινή    | Tombesi et al. (2014)       |
| Endosulfan | 63      | ng/m <sup>3</sup> | Περιοχή Πάμπα, Αργεντινή                | Astoviza et al. (2016)      |
| α-HCH      | 5.88    | pg/m <sup>3</sup> | Βιομηχανική περιοχή, Αργεντινή          | Pegoraro et al. (2016)      |
| α-HCH      | 13.26   | pg/m <sup>3</sup> | Αστικό κέντρο, Αργεντινή                | Pegoraro et al. (2016)      |
| α-HCH      | 33–207  | pg/m <sup>3</sup> | Δείγματα αέρα, Δυτική Βεγγάλη, Ινδία    | Pozo et al. (2017)          |
| Dieldrin   | έως 170 | pg/m <sup>3</sup> | Νότια επαρχία Μπουένος Άιρες, Αργεντινή | Silva-Barni et al. (2018)   |
| Heptachlor | 10 ± 7  | pg/m <sup>3</sup> | Bahía Blanca, Αργεντινή                 | Tombesi et al. (2014)       |
| DDT        | <1–500  | pg/m <sup>3</sup> | Λεκάνη Ρίο ντε λα Πλάτα, Αργεντινή      | Astoviza (2014)             |
| DDT        | 127–216 | pg/m <sup>3</sup> | Δείγματα αέρα, Δυτική Βεγγάλη, Ινδία    | Pozo et al. (2017)          |
| DDT        | 4.2–25  | ng/g              | Ιζήματα Θάλασσας Κανταβρίας,            | Sanchez-Avila et al. (2013) |

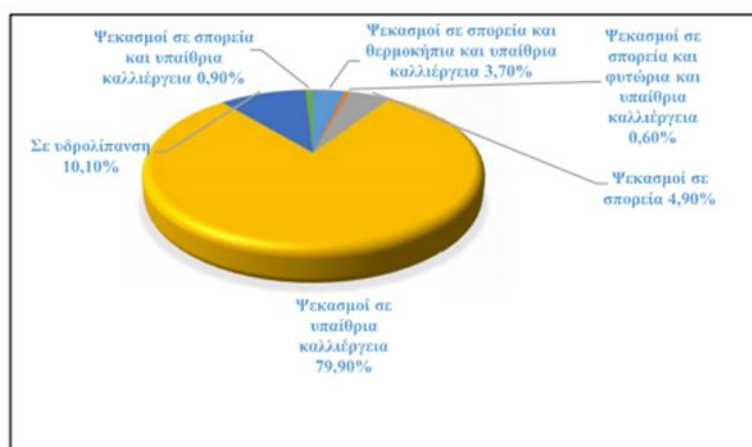
|       |                     |                   |                                                        |                           |
|-------|---------------------|-------------------|--------------------------------------------------------|---------------------------|
|       |                     |                   | Ισπανία                                                |                           |
| DDT   | 0.00–69.25          | ng/g              | Ιζήματα,<br>Κόλπος<br>Guanica,<br>Πουέρτο Ρίκο,<br>ΗΠΑ | Whitall et al.<br>(2014)  |
| DDT   | 30–412              | pg/l              | Παγετώνες,<br>δυτική<br>Ανταρκτική<br>Χερσόνησος       | Khairy et al.<br>(2016)   |
| PBDEs | 118                 | pg/m <sup>3</sup> | Αστικό<br>κέντρο,<br>Αργεντινή                         | Pegoraro et al.<br>(2016) |
| PBDEs | 0.3–23              | pg/m <sup>3</sup> | Δείγματα<br>αέρα, Δυτική<br>Βεγγάλη,<br>Ινδία          | Pozo et al.<br>(2017)     |
| PBDEs | 0.06–0.37<br>(0.20) | ng/l              | Γλυκά νερά,<br>Νότια Κορέα                             | Choo et al.<br>(2020)     |
| PBDEs | 0.60–16.1           | pg/m <sup>3</sup> | Ατμόσφαιρα,<br>Δυτική<br>Ανταρκτική                    | Wang et al.<br>(2017)     |
| PBDEs | 20–161              | pg/l              | Παγετώνες,<br>δυτική<br>Ανταρκτική<br>Χερσόνησος       | Khairy et al.<br>(2016)   |
| PCBs  | 1676.56 ±<br>133.93 | pg/m <sup>3</sup> | Βιομηχανική<br>περιοχή,<br>Αργεντινή                   | Pegoraro et al.<br>(2016) |
| PCBs  | 53–213              | pg/m <sup>3</sup> | Δείγματα<br>αέρα, Δυτική<br>Βεγγάλη,<br>Ινδία          | Pozo et al.<br>(2017)     |
| PCBs  | 140.11–3059.90      | ng/g              | Ιζήματα,                                               | Whitall et al.            |

|       |               |                   |                                                        |                                |
|-------|---------------|-------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------|
|       |               |                   | Κόλπος<br>Guanica,<br>Πουέρτο Ρίκο,<br>ΗΠΑ             | (2014)                         |
| PCBs  | 0.91–35.9     | pg/m <sup>3</sup> | Ατμόσφαιρα,<br>Δυτική<br>Ανταρκτική                    | Wang et al.<br>(2017)          |
| PCBs  | 300–770       | pg/l              | Παγετώνες,<br>δυτική<br>Ανταρκτική<br>Χερσόνησος       | Khairy et al.<br>(2016)        |
| PAHs  | 2.02 και 1.95 | μg/kg             | Ιζήματα,<br>Δυτική<br>Βεγγάλη                          | Duttagupta et<br>al. (2020b)   |
| PAHs  | 32.10–71.10   | ng/g              | Ιζήματα,<br>Εκβολές<br>ποταμού<br>Pearl, Κίνα          | Adeleye et al.<br>(2016)       |
| PAHs  | 19–2123       | ng/g              | Θάλασσα<br>Κανταβρίας,<br>Ισπανία                      | Sanchez-Avila<br>et al. (2013) |
| PAHs  | 0.64–4663     | ng/g              | Ιζήματα,<br>Κόλπος<br>Guanica,<br>Πουέρτο Ρίκο,<br>ΗΠΑ | Whitall et al.<br>(2014)       |
| PAHs  | >1000         | ng/g              | Εδαφικό<br>δείγμα, Λίμνη<br>Issyk-Ku,<br>Κιργιστάν     | Li et al.<br>(2020)            |
| PFASs | 0.04–83.1     | ng/l              | Γλυκά νερά,<br>Ισπανία                                 | Campo et al.<br>(2016)         |
| PFASs | 1.70–73.5     | ng/l              | Γλυκά νερά,<br>Κίνα                                    | Shi et al.<br>(2012)           |

|       |           |      |                                           |                            |
|-------|-----------|------|-------------------------------------------|----------------------------|
| PFASs | 246–515   | pg/l | Δυτική<br>λεκάνη,<br>Μεσόγειος<br>Θάλασσα | Brumovský et<br>al. (2016) |
| PFASs | 0.22–11.5 | ng/g | Ιζήματα,<br>Ισπανία                       | Campo et al.<br>(2016)     |

#### 4.1.1 Τρόποι εισόδου των φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα εισέρχονται στην ατμόσφαιρα μέσω διαφορετικών οδών. Η περισσότερη ποσότητα των ζιζανιοκτόνων διαφεύγει της μεταφοράς του ψεκαστικού υγρού που θεωρείται ο βασικότερος τρόπος. Σε κάθε ψεκασμό, σταγονίδια παρασύρονται από τον αέρα και μεταφέρονται σε άλλες περιοχές. Η ποσότητα, ο τρόπος και η απόσταση διαφέρει κάθε φορά. Μελέτες έχουν αποδείξει ότι τα σωματίδια μικρού μεγέθους που προέρχονται από υγρά σκευάσματα μεταφέρονται πιο εύκολα σε σχέση με τις προσθετικές ουσίες στα φυτοφάρμακα και τη χαμηλή πίεση στο σημείο εφαρμογής που μειώνουν τη μεταφορά. Παράλληλα, κρίνεται απαραίτητο όταν υπάρχει δυνατός άνεμος να μην πραγματοποιούνται ψεκασμοί (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Τρόποι εφαρμογής φυτοφαρμάκων (Ντέμος Κ., 2014)

Ο κύριος παράγοντας που καθορίζει τη μεταφορά των φυτοφαρμάκων στον αέρα είναι το μέγεθος των σταγονιδίων που παράγονται κατά τη διάρκεια των ψεκασμών και συνήθως κυμαίνονται από 0,1-1000  $\mu\text{m}$ . Όταν τα σταγονίδια έχουν διάμετρο πιο μικρή από 10 $\mu\text{m}$  είναι δυνατόν να μετακινηθούν χιλιόμετρα ακόμα και αν η ταχύτητα του ανέμου είναι πολύ μικρή (Plimmer, 1990). Από την άλλη πλευρά, έχει παρατηρηθεί ότι τα σταγονίδια με διάμετρο πιο μεγάλη από 150 $\mu\text{m}$  μεταφέρονται σε ποσοστό 1% σε απόσταση 20m από τον τόπο εφαρμογής και με ταχύτητα ανέμου 5m/s (Huskes & Levsen, 1997). Για την αντιμετώπιση της μεταφοράς των φυτοφαρμάκων λόγω του μικρού μεγέθους της διαμέτρου των σταγονιδίων τα ακροφύσια των συστημάτων μέσω των οποίων

πραγματοποιούνται οι ψεκασμοί κατασκευάζονται με στόχο την παραγωγή σταγονιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη των 150μm. Επίσης είναι δυνατόν να προστεθούν βοηθητικές ουσίες στα διαλύματα των φυτοφαρμάκων με σκοπό την αύξηση της διαμέτρου των σταγονιδίων. Με αυτές τις 2 μεθόδους μπορεί να μειωθεί η μεταφορά των φυτοφαρμάκων μέσω του αέρα σε ποσοστό 50-80% (Stainer., 2006) (Πίνακας 9).

*Πίνακας 9: Μεταφορά φυτοφαρμάκων μέσω του αέρα*

| Διάμετρος σταγόνας (μm) | Χρόνος που απαιτείται για να μετατοπιστεί η σταγόνα κατακόρυφα κατά 3m (Ταχύτητα ανέμου: 0m/s) | Απόσταση (m) που διανύει η σταγόνα καθώς μετατοπίζεται κατακόρυφα κατά 3m (Ταχύτητα ανέμου: 1,3m/s) |
|-------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>5</b>                | <b>66 min</b>                                                                                  | <b>4820</b>                                                                                         |
| <b>20</b>               | <b>4,2 min</b>                                                                                 | <b>335</b>                                                                                          |
| <b>100</b>              | <b>10 sec</b>                                                                                  | <b>13</b>                                                                                           |
| <b>240</b>              | <b>6 sec</b>                                                                                   | <b>99</b>                                                                                           |
| <b>400</b>              | <b>2 sec</b>                                                                                   | <b>3</b>                                                                                            |
| <b>1000</b>             | <b>1 sec</b>                                                                                   | <b>1</b>                                                                                            |

Η χρήση φυτοφαρμάκων στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής ελευθερώνει κάθε χρόνο το 85% της ποσότητας μισού δισεκατομμυρίου χιλιόγραμμου φυτοπροστατευτικού προϊόντος από τους ψεκασμούς στο έδαφος και τους αεροψεκασμούς με συνέπεια την εισαγωγή εκατομμυρίων χιλιόγραμμων του σκευάσματος. Συνεπώς, η κυριότερη πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης από τη χρήση των φυτοφαρμάκων είναι οι επεμβάσεις με ψεκασμούς (Lewis & Lee, 1976). Με τη λήψη κατάλληλων μέτρων δεν ελευθερώνονται ζιζανιοκτόνα ενώ ταυτόχρονα δεν εμφανίζονται προβλήματα τοξικότητας στις γειτονικές καλλιέργειες που μπορεί άμεσα να γίνει συγκομιδή τους (Λόλας, 2003).

Το αποτέλεσμα από την εφαρμογή των ψεκασμών εξαρτάται από τις ιδιότητες και το είδος του σκευάσματος, το μέγεθος των σταγονιδίων του ψεκαστικού υγρού και τη διασπορά των σωματιδίων αυτών. Σε μια καλλιέργεια το ποσοστό θανάτωσης των παρασίτων εξαρτάται από το μέγεθος των σταγονιδίων του υγρού, δηλαδή όσο μεγαλύτερα τα γονίδια τόσο μεγαλύτερο ποσοστό θανάτωσης παρατηρείται με τη χρήση λιγότερης ποσότητας φυτοφαρμάκου και αντίστοιχα τη λιγότερη λίπανση

του οικοσυστήματος. Τέλος, η αποτελεσματικότητα του ψεκαστήρα εξαρτάται από το μέγεθος των σταγονιδίων που παράγει. Η εξάτμιση του ψεκαστικού υγρού από το έδαφος ή και από τα φυτά αποτελεί ένα ακόμα τρόπο εισόδου. Ο τρόπος αυτός αν συνδυαστεί και με τη διαφυγή των φυτοφαρμάκων κατά τη διάρκεια του ψεκασμού προκαλούν ρύπανση της ατμόσφαιρας σε ποσοστό πάνω από 90%.

Έχει παρατηρηθεί ότι η μεγαλύτερη ποσότητα του DDT διαφεύγει μέσω της εξάτμισης από το έδαφος πολύ πριν από την αφομοίωση από τα φυτά ή από την αποικοδόμηση του ή από την έκπλυση του στα ύδατα. Μόλις γίνει η εφαρμογή του DDT άμεσα ξεκινάει η εξάτμιση του χωρίς να αρχίσει η απορρόφησή του από την επιφάνεια ψεκασμού.

Ακόμη έχει καταγραφεί η διαφυγή υπολειμμάτων οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων που εφαρμόστηκαν στις καλλιέργειες της προηγούμενης περιόδου και με το όργωμα του εδάφους ελευθερώθηκαν (Lewis & Lee, 1976).

Η εξάτμιση των φυτοφαρμάκων από το έδαφος επηρεάζεται από τους εξής παράγοντες:

- ✓ Την υγρασία που υπάρχει στο έδαφος, καθώς η απορροφητικότητα των φυτοφαρμάκων επηρεάζεται από την αυτή, άρα και η ποσότητα που διαφεύγει χάρη στην εξάτμιση. Τα εδάφη που είναι υγρά ή νοτισμένα παρουσιάζουν ταχύτερη εξάτμιση από τα ξηρά εδάφη.
- ✓ Την περιεκτικότητα σε οργανική ουσία, καθώς όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα τόσο αυξάνει και η απορροφητικότητα των φυτοφαρμάκων.
- ✓ Τις συνθήκες του περιβάλλοντος όπως η θερμοκρασία, η ταχύτητα του ανέμου και η υγρασία του αέρα που ανάλογα με τον τύπο του εδάφους επιδρούν στην εξάτμιση. Όταν αυξάνεται η υγρασία του εδάφους ενισχύεται η διαδικασία της εξάτμισης. Η εξάτμιση ελαττώνεται σε εδάφη με υψηλή περιεκτικότητα σε άργιλο.

Εξάτμιση προκύπτει και από την επιφάνεια των φυτών και μάλιστα σε μεγαλύτερα ποσοστά από την εξάτμιση της επιφάνειας του εδάφους. Αυτή η διαφορά συμβαίνει γιατί η επιφάνεια των φύλλων είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την επιφάνεια του εδάφους και η αποστολή των φύλλων από το έδαφος ευνοεί την έκθεση σε υψηλές ταχύτητες του ανέμου. Οι οργανοχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και κυρίως το DDT μεταφέρονται στα φυτά από το έδαφος στην επιφάνεια του φυτού μέσω των ατμών παρά μέσω του ριζικού τους συστήματος. Τα φυτοφάρμακα μετά τον ψεκασμό αποθηκεύονται κυρίως στα φύλλα με συνέπεια να προσφέρεται μια μεγάλη έκταση για την εξάτμιση των προϊόντων στην ατμόσφαιρα.

Σύμφωνα με μελέτες (Gunther, 1969) ένα δέντρο πορτοκαλιάς έχει περίπου  $5 \cdot 10^6 \text{ cm}^2$  επιφάνειας με φύλλα και οι ψεκασμοί που μπορούν να εφαρμοστούν περιέχουν 50g ή  $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$

φυτοφαρμάκου. Αν η χημική ουσία κατανεμηθεί ομοιόμορφα στην επιφάνεια των φύλλων και η τάση των ατμών είναι 10-50 mm Hg και σε θερμοκρασία 300° K, τότε θα ελευθερωθεί λόγω της εξάτμισης 11.3 g. Με αυτόν το ρυθμό ολόκληρη η ποσότητα του φυτοφαρμάκου θα διαφύγει στην ατμόσφαιρα σε 4 ημέρες περίπου. Τέλος, η τιμή της εξάντλησης μπορεί να επηρεαστεί από τη φυσική κατάσταση του φαρμάκου όπως για παράδειγμα η εφαρμογή του methyl parathion σε καλλιέργειες καπνόφυτών πραγματοποιήθηκε με δύο μορφές, με μικροκάψουλες και με γαλακτωματοποίησιμο προϊόντος. Η τιμή της εξάτμισης ήταν πιο μικρή στη χρήση μικροκαψουλών (Jackson & Lewis, 1976).

Η διαδικασία μεταφοράς των φυτοφαρμάκων μέσω των ακμών τους εμφάνιζε προβλήματα και στις γειτονικές καλλιέργειες αλλά και στις πιο απομακρυσμένες. Τα ζιζανιοκτόνα πρέπει να εφαρμόζονται πριν τη σπορά για να εξαλείφεται ο κίνδυνος διαφυγής στην ατμόσφαιρα και ζημιές στις καλλιέργειες. Για να διατηρηθεί η πτητικότητα, δηλαδή η εξάτμιση του ζιζανιοκτόνου σε χαμηλά επίπεδα, πρέπει να επικρατούν οι εξής συνθήκες:

- ✓ Η πίεση των ατμών του ζιζανιοκτόνου να είναι μικρή
- ✓ κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του ζιζανιοκτόνου στο έδαφος να υπάρχουν χαμηλές θερμοκρασίες
- ✓ Το PH να είναι κατάλληλο ώστε να ευνοεί την προσρόφηση στο περιβάλλον
- ✓ Το έδαφος να χαρακτηρίζεται από χαμηλή υγρασία

Πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής έδειξαν ότι υπό κατάλληλες συνθήκες είναι δυνατόν να διαφύγει στην ατμόσφαιρα 60-80% του ζιζανιοκτόνου. Πρέπει να χρησιμοποιούνται σκευάσματα με χαμηλή πτητικότητα και να εφαρμόζονται οι οδηγίες χρήσης ώστε να αποφεύγεται το παραπάνω ποσοστό.

Ο τρίτος τρόπος διαφυγής είναι με τα σύννεφα σκόνης που επικρατούν σε αμμουδερά χωράφια χάρη στην αεροδιάβρωση. Τα ζιζανιοκτόνα μεταφέρονται στον αέρα χάρη στην προσρόφησή τους στα σωματίδια της σκόνης. Στην Αμερική συλλέχθηκαν δείγματα αέρα από περιοχές μη αγροτικές και εντοπίστηκαν υπολείμματα φυτοφαρμάκων από τη δεκαετία του 60. Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μεταφορά των φυτοπροστατευτικών προϊόντων επιτυγχάνεται μέσω της ιπτάμενης σκόνης σε μακρινές αποστάσεις. Αν οι εδαφικοί κόκκοι έχουν μικρό μέγεθος και μεταφερθούν σε μεγάλο ύψος μπορούν να μετακινηθούν σε περιοχές που απέχουν πολλά χιλιόμετρα. Αν οι κόκκοι αυτοί έχουν απορροφήσει τα φυτοφάρμακα τότε μεταφέρονται και αυτά.

#### **4.1.2 Μελέτες περίπτωσης**

Έρευνα που έγινε στα νησιά Μπαρμπάντος, από το οποίο συλλέχθηκε σκόνη από τις ακτές την περίοδο 1965-1966 έδειξε ότι υπήρχε 1-164μg/g οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων. Η προέλευση

της σκόνης ήταν από τις ακτές της δυτικής Αφρικής, δηλαδή σκόνη μεταφέρθηκε 4500 km μέσω των ρευμάτων του αέρα (Risebrough et al., 1968).

Η σκόνη που προκαλείται από τη διάβρωση του εδάφους είναι ικανή να μεταφέρει υπολείμματα φυτοφαρμάκων αλλά σε μικρότερες αποστάσεις. Επιπλέον, η εξάερωση των κόκκων που έχουν απορροφήσει τα φυτοφάρμακα αυξάνεται όταν βρίσκονται στην ατμόσφαιρα.

Η αποδόμηση του ζιζανιοκτόνου στο φυτό, στο έδαφος, στην ατμόσφαιρα και τους οργανισμούς ονομάζεται φωτοαποσύνθεση. Μέσω της έκθεσής τους στον ήλιο επιτυγχάνεται η απορρόφηση ηλιακής ενέργειας η οποία πραγματοποιείται από διάφορες φωτοχημικές αντιδράσεις με συνέπεια την απενεργοποίηση τους (Λόλας, 2003).

Ο κύριος τρόπος καταστροφής των ζιζανιοκτόνων στην ατμόσφαιρα είναι η φωτοχημική διάσπαση. Ένας άλλος τρόπος διαφυγής που προκαλεί και φυτοτοξικότητα είναι η επιστροφή των φυτοφαρμάκων στην επιφάνεια των φυτών και του εδάφους μέσω της βροχής.

Η χρήση των φυτοφαρμάκων και η πορεία τους συμβάλλει στη ρύπανση του περιβάλλοντος μακριά από την περιοχή εφαρμογής τους καθώς και των προστατευόμενων οικοσυστημάτων. Αν τα φυτοφάρμακα δεν επιστρέψουν στην ατμόσφαιρα μέσω της βροχής τότε παραμένουν στο έδαφος.

Ακόμα ένα πρόβλημα είναι η κίνηση των ζιζανιοκτόνων και των προϊόντων διάσπασης τους στην ατμόσφαιρα καθώς και η μεταφορά τους, μέσω του αέρα, σε άλλα τμήματα της ατμόσφαιρας από την περιοχή που ελευθερώθηκαν. Η τροπόσφαιρα αποτελεί τον τελευταίο αποδέκτη ενός μικρού ποσοστού φυτοφαρμάκων (Λόλας, 2013).

Η εξάτμιση που πραγματοποιείται στις υδάτινες επιφάνειες αποτελεί ένα άλλο τρόπο μεταφοράς υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων. Οι υδάτινες επιφάνειες, όπως είναι οι ωκεανοί, οι λίμνες και οι ποταμοί είναι γεμάτοι από υπολείμματα φυτοφαρμάκων λόγω της έκπλυσης η οποία συμβαίνει τόσο υπόγεια όσο και επιφανειακά. Πολλά από τα φυτοφάρμακα προσκολλώνται στα θαλάσσια ιζήματα μετά την είσοδό τους είναι ήδη ενωμένα με γαιώδη υλικά κατά την είσοδό του στο νερό και μπορούν να μείνουν για πολύ καιρό σε αυτή την κατάσταση. Ένα παράδειγμα αυτής της κατάστασης είναι η βιοσυσσώρευση στα φύκια. Μια άλλη διαδικασία που μπορεί να πραγματοποιηθεί στο νερό είναι η υδρόλυση και τελικά η βιοαποικοδόμηση των φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων. Οι συνθήκες που ευνοούν την εξάτμιση είναι η χαμηλή διαλυτότητα του σκευάσματος και η τάση των ατμών.

Στη Γαλλία συλλέχθηκαν δείγματα ατμοσφαιρικού αέρα σε αγροτική περιοχή της περιφέρειας όπου εντοπίστηκαν εντομοκτόνα με μέγεθος σωματιδίου 0,1-1 μm όπως το spiroxamine, pendimethalin, cyprodinil, fenpropimorph κ.α. Επιπλέον σε μεγάλες συγκεντρώσεις υπήρχε το metolachlor και το acetochlor. Τα ζιζανιοκτόνα όπως το acetochlor, pendimethalin κ.α. χρησιμοποιήθηκαν για την

αποκατάσταση αροτραίων καλλιεργειών. Τα μυκητοκτόνα όπως το fenpropidin, cyprodinil κ.α. χρησιμοποιήθηκαν για την προστασία καλλιεργειών σιταριού, τεύτλου, ηλίανθου και κριθαριού.

Στην ίδια περιοχή από μελέτη που έγινε την περίοδο 2006-2008 τα φυτοφάρμακα είχαν υψηλότερες συγκεντρώσεις και αυτό οφείλεται επειδή οι μετρήσεις έγιναν τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση. Πιο συγκεκριμένα, στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα (Coscolla et al., 2009) (Πίνακας 10).

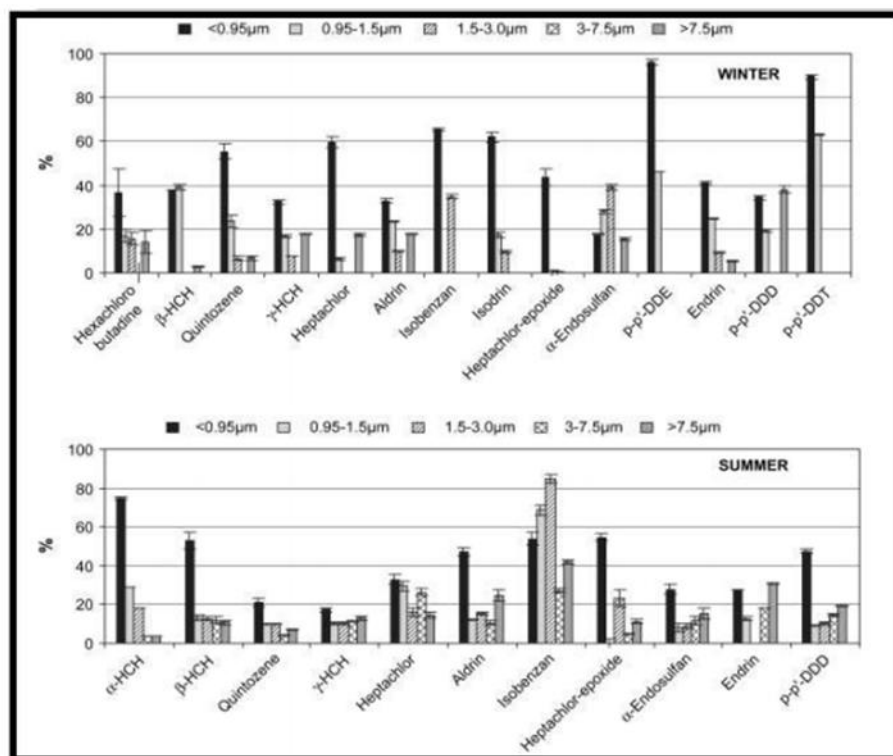
*Πίνακας 10: Συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων στην Γαλλία την περίοδο 2006-2008*

| Φυτοφάρμακο          | Συγκέντρωση (ng m <sup>-3</sup> ) |
|----------------------|-----------------------------------|
| <b>Acetochlor</b>    | 1.32                              |
| <b>Cyprodinil</b>    | 0.55                              |
| <b>Fenpropidin</b>   | 0.51                              |
| <b>Fenpropimorph</b> | 0.99                              |
| <b>Metolachlor</b>   | 0.37                              |
| <b>Pendimethalin</b> | 1.84                              |
| <b>Spiroxamine</b>   | 1.12                              |

Σε μια άλλη μελέτη (Peck & Hornbuckle, 2005) η οποία πραγματοποιήθηκε την περίοδο 2000-2002 στην ατμόσφαιρα της Αϊόβα, βρέθηκαν σε υψηλά επίπεδα pendimethalin 1.7 ng m<sup>-3</sup>, metolachlor, acetochlor 4.6 ng m<sup>-3</sup>. Τα συγκεκριμένα φυτοφάρμακα έχουν μέτρια πτητικότητα εκτός από το acetochlor. 7 επίπεδα συγκέντρωσης των συγκεκριμένων φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα εξαρτώνται από τον τρόπο εφαρμογής τους και τη χρήση τους αλλά και από τη μεταβλητότητά τους και το χρόνο ζωής τους στην ατμόσφαιρα.

Επόμενη μελέτη πραγματοποιήθηκε στη Θεσσαλονίκη την περίοδο 2007-2008 όπου συλλέχθηκαν δείγματα αστικών σωματιδίων προκειμένου να μελετηθεί η κατανομή του μεγέθους των οργανικών ενώσεων, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες, τα οργανοχλωρικά παρασιτοκτόνα και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια. Τόσο τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια όσο και τα οργανοχλωριούχων παρασιτοκτόνων φάνηκαν να είναι τοξικά για όλους τους οργανισμούς και να επιβαρύνουν το περιβάλλον. Οι ενώσεις αυτές βρίσκονται σε όλους τους περιβαλλοντικούς τομείς και είναι ευαίσθητες στη μεταφορά μέσω της ατμόσφαιρας σε μεγάλες αποστάσεις σε όλα τα οικοσυστήματα. Συνεπώς πρέπει να παρακολουθούνται οι συγκεντρώσεις των οργανοχλωριούχων παρασιτοκτόνων για να

αξιολογηθούν οι ατμοσφαιρικές μεταφορές, εισροές από τα υπολείμματα κ.α. Στη συγκεκριμένη, λοιπόν, μελέτη οι συγκεντρώσεις των οργανοχλωριούχων παρασιτοκτόνων ήταν πιο υψηλές το καλοκαίρι εξαιτίας των μεγάλων θερμοκρασιών σε συνδυασμό με την πτητικότητα από το νερό τη βλάστηση και το έδαφος που ευνοούν την παρουσία των ενώσεων αυτών. Στα παρακάτω διαγράμματα 1, 2 φαίνεται η συγκέντρωση των σωματιδίων διάφορων φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα ανάλογα με την εποχή (Chrysikou & Samara, 2009).

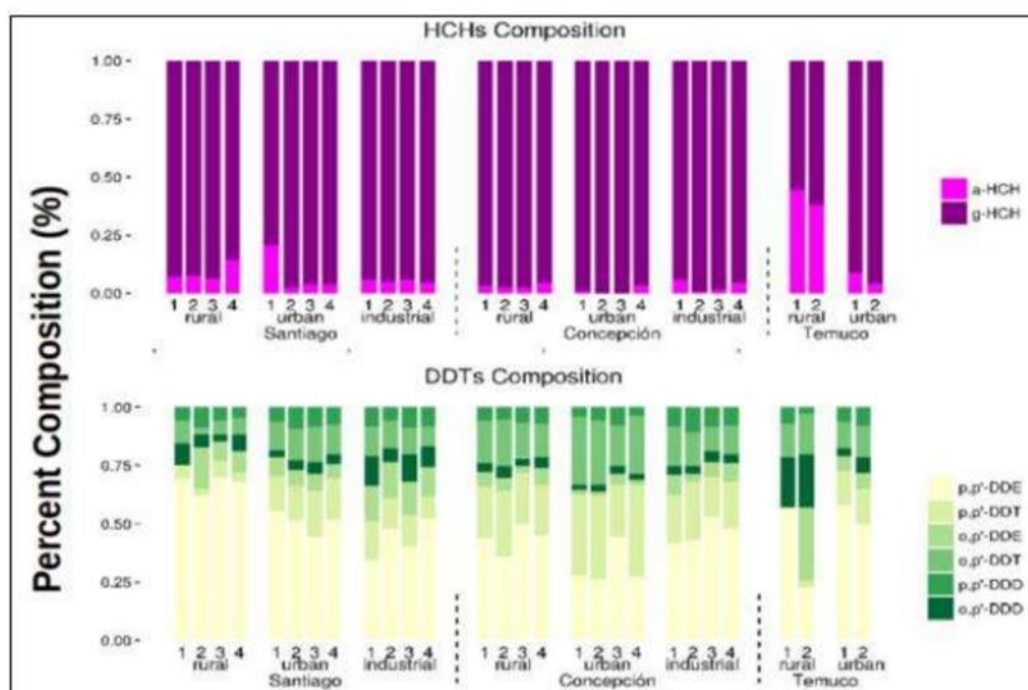


**Διάγραμμα 1:** Συγκέντρωση σωματιδίων φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα ανά εποχή (Chrysikou & Samara, 2009)

Ένα άλλο παράδειγμα συγκέντρωσης φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην ατμόσφαιρα είναι στην Κίνα. Η εμφάνιση των οργανοχλωριούχων παρασιτοκτόνων ήταν αποτέλεσμα της εξάτμισης του εδάφους. Η απελευθέρωση στον αέρα των παραπάνω χημικών ουσιών αποτέλεσε κίνδυνο για την υγεία μέσω της εισπνοής και της επαφής του δέρματος τόσο των κατοίκων όσο και των εργαζομένων στην περιοχή αυτή. Οι ενώσεις που ήταν σε υψηλή συγκέντρωση ήταν το DDT και το HCHs και αυτό οφείλεται στην μακροχρόνια χρήση των ενώσεων αυτών.

Έρευνα που διεξάχθηκε στη Χιλή παρατήρησε τη συγκέντρωση των έμμονων οργανικών ρύπων (POP) όπως τα οργανοχλωρικά παρασιτοκτόνα (OCP), τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB) και τα βρωμιούχα επιβραδυντικά φλόγας (PBDE) διότι προκαλούν αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο και στο οικοσύστημα. Οι ενώσεις αυτές έχουν περιοριστεί με τη σύμβαση της Στοκχόλμης για τους έμμονους ρύπους.

Στη Χιλή οι αστικές περιοχές είναι πυκνοκατοικημένες και έχουν αρκετούς βιομηχανικούς οικισμούς που εκπέμπουν χημικές ουσίες στην ατμόσφαιρα όπου μεταφέρονται και καταλήγουν στην επιφάνεια. Επιπλέον έχει ή δεν έχει θεσπίσει περιβαλλοντικά πρότυπα για τους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Από τη δεκαετία του 1940 χρησιμοποιήθηκαν όργανο χλωρικά παρασιτοκτόνα στον τομέα της γεωργίας. Το εξαχλωροκυκλοεξάνιο (HCH) εφαρμόστηκε στη Χιλή ως εμπορικό εντομοκτόνο. Το Lindane απαγορεύτηκε το 1998 στη γεωργία αλλά χρησιμοποιήθηκε μέχρι το 2007 σε φαρμακευτικά σκευάσματα για την αντιμετώπιση της ψώρας. Μια άλλη ένωση που μελετήθηκε είναι το DDT που έχει χρησιμοποιηθεί στη νότια Αμερική για την αντιμετώπιση των εντόμων που προκαλούν ασθένειες όπως ο τύφος, η ελονοσία και ο δάγκειος πυρετός. Το DDT αποτελεί ένα από τους κύριους έμμονους ρύπους και υπόκειται στη σύμβαση της Στοκχόλμης με κάποιες εξαιρέσεις ανάλογα με τη χρήση του. Η Χιλή αν και δεν είχε προσβληθεί από τις παραπάνω αρρώστιες χρησιμοποίησε μέχρι τη δεκαετία του 1980 το DDT στη γεωργία όπου απαγορεύτηκε η εισαγωγή, η παρασκευή, η διανομή και η χρήση. Οι συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών φαίνονται στο παρακάτω σχήμα (Pozo et al., 2017).



**Διάγραμμα 2:** Συγκέντρωση HCH & DDT στην ατμόσφαιρα σε διάφορες περιοχές της Χιλής (Pozo et al., 2017)

## 4.2 Συνέπειες της χρήσης των φυτοφαρμάκων

Η χρησιμότητα των φυτοφαρμάκων Abubakar et al., (2020), συνοψίζεται στα παρακάτω:

1. Τα φυτοφάρμακα έχουν αναδειχθεί ως αποτελεσματικό όπλο του ανθρώπου για τη διαχείριση των γεωργικών παρασίτων που επηρεάζουν την αύξηση της αγροτικής παραγωγής. Η χρήση τους έχει οδηγήσει σε δραστική μείωση των παρασίτων,

ασθενειών, ζιζανίων και εντόμων που θα μπορούσαν να μειώσουν δραματικά τις αποδόσεις των καλλιεργειών και τα οικονομικά κέρδη.

2. Η χρήση φυτοφαρμάκων είχε ως αποτέλεσμα τη βελτίωση της παραγωγής ποιοτικών τροφίμων. Για παράδειγμα, η κατανάλωση φρούτων και λαχανικών υπερτερεί των κινδύνων από τα ελάχιστα υπολείμματα φυτοφαρμάκων που παραμένουν σε ορισμένες καλλιέργειες μετά τη χρήση τους (Report Pesticides Residue Committee Report, 2004).
3. Η εφαρμογή φυτοφαρμάκων βοηθά στη διατήρηση του ξύλου από καταστροφή από τερμίτες και άλλα έντομα που τρυπούν το ξύλο καθώς και στον έλεγχο της εξάπλωσης της ελονοσίας μέσω των κουνουπιών *Anopheles* (Ross, 2005).
4. Η ανάγκη για τη διαχείριση γεωργικών παρασίτων έχει ωθήσει επιστήμονες και ερευνητές να αφιερώσουν σημαντικούς πόρους στην έρευνα και ανάπτυξη νέων φυτοφαρμάκων με διαφορετικούς μηχανισμούς δράσης, οδηγώντας σε περαιτέρω καινοτομίες στον τομέα.

Μερικά από τα μειονεκτήματα της χρήσης φυτοφαρμάκων περιλαμβάνουν τα ακόλουθα:

1. Η εκτεταμένη χρήση φυτοφαρμάκων συμβάλλει στη ρύπανση του περιβάλλοντος, προκαλώντας αρνητικές επιπτώσεις στην ποιότητα του εδάφους και των υδάτων, όπως μόλυνση των υπόγειων υδάτων και του πόσιμου νερού. Επιπλέον, ορισμένα φυτοφάρμακα βλάπτουν μη στοχευόμενα φυτά και προκαλούν βιοσυσσώρευση των υπολειμμάτων του (Struik & Bonciarelli, 1997).
2. Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι τα φυτοφάρμακα επιδρούν αρνητικά σε ωφέλιμους μικροοργανισμούς, ένζυμα του εδάφους και υδρόβια είδη, όπως τα φύκη, υποβαθμίζοντας την ποιότητα των οικοσυστημάτων (Adetunji, Oloke & Osemwegie, 2018).
3. Η παρατεταμένη χρήση φυτοφαρμάκων έχει οδηγήσει στην ανάπτυξη ανθεκτικότητας από τους στόχους τους, καθώς και σε διασταυρούμενη αντοχή, δημιουργώντας πιο ανθεκτικούς και επικίνδυνους πληθυσμούς παρασίτων.
4. Η σοβαρή χρήση φυτοφαρμάκων έχει κάνει τους αγρότες να εξαρτώνται από αυτά και να αγνοούν άλλες διαθέσιμες εναλλακτικές, όπως οι βιολογικές γεωργικές πρακτικές και τα βιοπαρασιτοκτόνα (Zadoks & Waibel, 2000).
5. Το υψηλό κόστος των φυτοφαρμάκων, σε συνδυασμό με τον περιορισμένο λόγο κόστους-οφέλους, αποθαρρύνει πολλούς επενδυτές και δημιουργεί οικονομικά προβλήματα στον αγροτικό τομέα, που επιδεινώνεται από την εμφάνιση ανθεκτικών παρασίτων και κυβερνητικών περιορισμών (Rola & Pingali, 1993).
6. Η καταχώριση των περισσότερων φυτοφαρμάκων έχει παρατηρηθεί ότι είναι πολύ κουραστική, χρονοβόρα και απαιτεί σημαντικά κόστη για την έρευνα και την ανάπτυξη,

αποθαρρύνοντας την εκτεταμένη χρήση τους στην καταπολέμηση των αγρονομικών παρασίτων.

7. Τα ζητήματα υγείας και ασφάλειας τροφίμων είναι κρίσιμα, καθώς η κακή χρήση φυτοφαρμάκων κατά τη μετασυλλεκτική αποθήκευση μπορεί να οδηγήσει σε δηλητηρίαση, νευρολογικά προβλήματα, καρκινογόνες και αναπαραγωγικές επιπτώσεις. Η ανεπαρκής αποσύνθεση των φυτοφαρμάκων πριν την κατανάλωση, ιδίως σε αναπτυσσόμενες χώρες, έχει προκαλέσει συσσώρευση υπολειμμάτων στις καλλιέργειες, με σοβαρές επιπτώσεις στη δημόσια υγεία, όπως δηλητηριάσεις και αύξηση θνησιμότητας, καθώς και ανθρώπινη υπογονιμότητα και γενετικές ανωμαλίες (Smith et al., 1998).
8. Η συνεχής χρήση φυτοφαρμάκων έχει αυξήσει τη ρύπανση του περιβάλλοντος, καθώς τα φυτοφάρμακα που εφαρμόζονται για τη διαχείριση των παρασίτων συχνά εισέρχονται στο οικοσύστημα μέσω της απορροής σε υδάτινα σώματα, της διαρροής στα υπόγεια ύδατα και της διάβρωσης του εδάφους και του αέρα. Αυτό έχει οδηγήσει σε σοβαρές συνέπειες για την άγρια ζωή, όπως η θνησιμότητα και η αναπαραγωγική ανεπάρκεια πολλών ειδών.
9. Η συνεχής χρήση φυτοφαρμάκων οδήγησε σε υψηλό επίπεδο φτωχοποίησης του εδάφους επηρεάζοντας την κατακράτηση νερού, τη δομή του εδάφους, τις φυσικοχημικές ιδιότητες και το πορώδες που συνήθως οδηγεί σε λιγότερη διείσδυση νερού και περισσότερες απορροές, οδηγώντας σε πλημμύρες.
10. Η ρύπανση των υδάτινων σωμάτων από φυτοφάρμακα είναι ένα διαρκές πρόβλημα. Η έκπλυση φυτοφαρμάκων από το νερό άρδευσης και το βρόχινο νερό στα ποτάμια και στις λίμνες προκαλεί διαταραχές στην τροφική αλυσίδα και καταστροφή της βιοποικιλότητας. Ένα παράδειγμα είναι η θανάτωση ψαριών και υδρόβιων οργανισμών λόγω φυτοφαρμάκων όπως το DDT.
11. Η συνεχής εφαρμογή φυτοφαρμάκων έχει μειώσει τη γονιμότητα του εδάφους, επηρεάζοντας αρνητικά τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών που συμβάλλουν στην αποσύνθεση οργανικών ουσιών και συμμετέχουν στους κύκλους θρεπτικών στοιχείων, όπως ο κύκλος του αζώτου και του φωσφόρου.
12. Η εσφαλμένη δοσολογία των φυτοφαρμάκων αποτελεί ένα σημαντικό ζήτημα που επηρεάζει αρνητικά την αγροτική παραγωγή, προκαλώντας φυτοτοξικότητα που μειώνει την απόδοση των καλλιεργειών. Επιπλέον, η συνεχής χρήση φυτοφαρμάκων οδηγεί τα παράσιτα σε ανάπτυξη αντοχής, γεγονός που μπορεί να έχει καταστροφικές επιπτώσεις στην παραγωγή σε μεγάλη κλίμακα (Van der Meijden, 1998).

13. Η χαμηλή κρατική παρέμβαση έχει επηρεάσει σημαντικά τον ρυθμιστικό ρόλο των κυβερνήσεων στη διαχείριση των φυτοφαρμάκων, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες. Αυτό οφείλεται στην έλλειψη επαρκούς προσωπικού για τον έλεγχο των φυτοφαρμάκων, την απουσία εξειδικευμένων νομοθετικών συμβούλων, την ανεπαρκή υποδομή, εξοπλισμό και μεταφορικά μέσα, καθώς και τη χαμηλή χρηματοδότηση. Επιπλέον, οι μη αποτελεσματικοί έλεγχοι σκευασμάτων και η ανεπάρκεια στην παρακολούθηση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων επιδεινώνουν το πρόβλημα (Youdeowei, 1989).
14. Η έλλειψη επαρκών μέτρων ασφαλείας έχει οδηγήσει σε πολλά περιστατικά μόλυνσης και δηλητηρίασης στον αγρό. Πολλοί αγρότες στις αγροτικές περιοχές δεν ακολουθούν βασικές οδηγίες ασφαλείας κατά την εφαρμογή των φυτοφαρμάκων, όπως η χρήση προστατευτικών ρούχων και γαντιών. Επιπλέον, πολλοί αγρότες συνηθίζουν να τρώνε, να πίνουν ή να καπνίζουν κατά τη διάρκεια του ψεκασμού, αυξάνοντας τους κινδύνους έκθεσης. Συχνά, τα δοχεία φυτοφαρμάκων χρησιμοποιούνται για οικιακούς σκοπούς, με αποτέλεσμα την επικίνδυνη συσσώρευση υπολειμμάτων.
15. Οι ελλειπείς υπηρεσίες γεωργικής επέκτασης επηρεάζουν δυσμενώς τους αγρότες σε αγροτικές περιοχές. Οι λόγοι περιλαμβάνουν τη μειωμένη κινητικότητα του προσωπικού επέκτασης, την έλλειψη εκπαίδευσης σχετικά με τη διαχείριση φυτοφαρμάκων, την έλλειψη κινήτρων και τη γενική αδυναμία παροχής εκπαίδευσης στους αγρότες για την ασφαλή χρήση των φυτοφαρμάκων. Η απουσία στενής συνεργασίας μεταξύ αγροτών και συμβούλων γεωργίας οδηγεί συχνά σε εξάρτηση από τους πωλητές φυτοφαρμάκων. Η κακή συντήρηση του εξοπλισμού, η ελλιπής γνώση για την κατάλληλη χρήση των φυτοφαρμάκων, η λανθασμένη εφαρμογή τους, καθώς και η μη διαφοροποίηση των παρασίτων, συμβάλλουν στις λανθασμένες πρακτικές διαχείρισης και στη συνεπακόλουθη μείωση της αποδοτικότητας (Asogwa, 2008; Abubakar et al., 2020).

Η υπερβολική χρήση φυτοφαρμάκων έχει προκαλέσει σοβαρές ανησυχίες για τις επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον, καθώς πολλά από αυτά δεν αποικοδομούνται. Συγκεντρώνονται στο έδαφος, μολύνουν τα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα και οδηγούν σε περιπτώσεις οξείας και χρόνιας δηλητηρίασης. Η έκθεση στα φυτοφάρμακα, μέσω εισπνοής, κατάποσης ή δερματικής απορρόφησης, συνδέεται με χρόνιες παθήσεις όπως ο καρκίνος, διαβήτης, αναπνευστικά προβλήματα και διαταραχές γονιμότητας, ενώ επιβαρύνεται και η άγρια ζωή και το περιβάλλον (Mostafalou & Abdollahi, 2017). Τα φυτοφάρμακα θα μπορούσαν να επηρεάσουν την αφθονία και τη σύνθεση της κοινότητας του οικοσυστήματος (Rumschlag et al., 2021). Όπως αναφέρεται σε έκθεση της Ευρωπαϊκής Αρχής για την Ασφάλεια των Τροφίμων του 2017, το 44% των δειγμάτων τροφίμων που παράγονται συμβατικά περιείχαν ένα ή περισσότερα σημαντικά υπολείμματα (Authority, E. F. S., 2015). Χρόνιες επιπτώσεις στην υγεία μπορεί να συμβούν χρόνια

μετά την ελάχιστη έκθεση σε φυτοφάρμακα στο περιβάλλον ή να προκύψουν από τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων που μεταφέρονται στον άνθρωπο μέσω της τροφής και του νερού. Εκτός από όλες αυτές τις συνέπειες, τα φυτοφάρμακα μπορούν να μολύνουν τον αέρα, το νερό και το έδαφος, τα οποία με τη σειρά τους μπορούν να αποτελέσουν αιτία για την κακή ανθρώπινη υγεία σε όλο τον κόσμο (Costa, 2008; Ndakidemi, Mtei & Ndakidemi, 2016). Οι επιπτώσεις διαφόρων κατηγοριών φυτοφαρμάκων στον άνθρωπο και σε άλλα ζώα έχουν καταγραφεί στον (Πίνακας, 11) (Riyaz et al., 2021).

**Πίνακας 11:** Επίδραση ορισμένων συνθετικών φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται συνήθως στην υγεία του ανθρώπου και ζώων

| Α<br>ρ                        | Εμπορική<br>ονομασία | Χημικός<br>τύπος                                               | Επιπτώσεις                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                       | Αναφορές              |
|-------------------------------|----------------------|----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
|                               |                      |                                                                | Ανθρώπινη υγεία                                                                                                                                                 | Ζώα                                                                                                                                                   |                       |
| I Χλωριωμένοι Υδρογονάνθρακες |                      |                                                                |                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                       |                       |
| 1                             | DDT                  | C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>                 | Καρκίνος, Διαταραχές του νευρικού συστήματος, Αναπνευστική βλάβη, Αναπαραγωγικά όργανα, Ανοσοποιητικό σύστημα και ενδοκρινικές διαταραχές, Γεννητικές ανωμαλίες | Κεντρικό νευρικό σύστημα εντόμων και άλλων ζώων, παραγωγή κελύφους αυγών σε πτηνά, άγρια ζωή, υδρόβια ζωή, συμπεριλαμβανομένων των ψαριών, των φώκιες | (Cohn et al., 2015).  |
| 2                             | Methoxychlor         | C <sub>6</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>  | Καρκίνος, Κεντρική νευρική κατάθλιψη, διάρροια, βλάβη στο ήπαρ, τα νεφρά και την καρδιά                                                                         | Φυσιολογικές διαταραχές σε ζώα, ψάρια και πτηνά, ιδιαίτερα σε υδρόβια πτηνά                                                                           | (Ware, 1975)          |
| 3                             | Chlorobenzilate      | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Καρκινογόνο, Γονιδοτοξικό, Οφθαλμική βλάβη                                                                                                                      | Τοξικό για τα έντομα συμπεριλαμβανομένων των μελισσών, των πτηνών και των ψαριών                                                                      | (Lewis et al., 2016)  |
| 4                             | BHC                  | C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>                  | Εξαιρετικά καρκινογόνο, δερματίτιδα, ψωρίαση, κάψιμο, εξανθήματα                                                                                                | Επιδράσεις σε κατοικίδια ζώα, άγρια ζώη και υδρόβιους οργανισμούς                                                                                     | (Loomis et al., 2015) |
| 5                             | Τοξαφαίνη            | C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub>                | Καρκινογόνο, Ανεπάρκεια του ανοσοποιητικού συστήματος, Βλάβη αναπαραγωγικών οργάνων, Βλάβη στο DNA                                                              | Φυσιολογικές διαταραχές σε ζώα, μείωση ενηλίκων & βράχυνση αυγών σε πτηνά, άγρια ζώα και ψάρια                                                        | (Wild et al., 2014)   |
| 6                             | Aldrin               | C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>                 | Συστημικό, νευρολογικό, αναπαραγωγικό/αναπτυξιακό, ανοσολογικό, γονοτοξικό και                                                                                  | Φυσιολογική διαταραχή σε πτηνά, τοξικά για τα υδρόβια ζώα, την άγρια                                                                                  | (US-EPA, 2003)        |

|                           |                     |                              |                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                  |                                                                 |
|---------------------------|---------------------|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
|                           |                     |                              | ογκογονικό                                                                                                                                                                      | ζωή, τα<br>οικόσιτα ζώα                                                                                                                                          |                                                                 |
| 7                         | Dieldrin            | $C_{12}H_8Cl_6O$             | Καρκινογόνο,<br>νευρολογικό,<br>αναπαραγωγικό/αναπτω-<br>ξιακό, ανοσολογικό και<br>γονοτοξικό.                                                                                  | Καρκινογόνο,<br>εξαιρετικά τοξικό<br>για τα πουλιά, την<br>άγρια ζωή<br>και άλλα ζώα.<br>Φυσιολογικές<br>διαταραχές σε<br>υδρόβια ζώα                            | (Honeycutt,<br>Shirley S.<br>Dieldrin, 2014)                    |
| 8                         | Endosulfan          | $C_9H_6Cl_6O_2$<br>S         | Καρκίνος, Οξεία και<br>χρόνια τοξικότητα,<br>αναπνευστική<br>ανεπάρκεια,<br>ενδοκρινική διαταραχή,<br>αναπαραγωγική<br>ανεπάρκεια, βλάβη<br>DNA                                 | Φυσιολογικές,<br>αναπτωξιακές,<br>νευροτοξικές<br>διαταραχές σε<br>πτηνά, ψάρια,<br>άγρια ζωή<br>και άλλους<br>υδρόβιους<br>οργανισμούς                          | (Sebastian &<br>Raghavan,<br>2016)                              |
| <b>II Οργανοφωσφορικά</b> |                     |                              |                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                  |                                                                 |
| 9                         | Chlorfenvin<br>phos | $C_{12}H_{14}O_4C$<br>$I_3P$ | Αναπτωξιακές,<br>αναπαραγωγικές και<br>ανοσολογικές<br>επιδράσεις                                                                                                               | Φυσιολογικές<br>διαταραχές στα<br>ζώα, επιπτώσεις<br>στα υδρόβια ζώα<br>και τα πτηνά                                                                             | (Dorsey, 1997)                                                  |
| 1<br>0                    | Methyl<br>parathion | $C_8N_{10}NO_5$<br>PS        | Πονοκέφαλοι, ναυτία,<br>νυχτερινή εγρήγορση,<br>διάρροια, δυσκολία<br>στην αναπνοή,<br>πνευματική σύγχυση,<br>νευρικό σύστημα,<br>καρδιαγγειακό και<br>αναπαραγωγικό<br>σύστημα | Τοξικό για τους<br>γαιοσκώληκες, τα<br>ψάρια, τα έντομα<br>και άλλους<br>υδρόβιους<br>οργανισμούς.<br>Φυσιολογικές και<br>μεταβολικές<br>διαταραχές στα<br>ψάρια | (Edwards &<br>Tchounwou,<br>2005)                               |
| 1<br>1                    | Diazinon            | $C_{12}H_{21}N_2O$<br>$_3PS$ | Καρκίνος,<br>Αναπαραγωγικό<br>σύστημα, Οξεία και<br>χρόνια τοξικότητα,<br>αναπνευστική<br>ανεπάρκεια,<br>ενδοκρινικές<br>διαταραχές                                             | Εξαιρετικά τοξικό<br>για τα πουλιά και<br>τις μέλισσες και<br>άλλα έντομα,<br>πτηνά και ψάρια                                                                    | (Harchegani et<br>al., 2018)                                    |
| 1<br>2                    | Ethion              | $C_9H_{22}O_4P_2$<br>$S_4$   | Κλινική τοξικότητα,<br>κοιλιακό άλγος,<br>διάρροια, έμετος,<br>αναπνευστικά<br>προβλήματα και<br>αδικοιολόγητες<br>εκκρίσεις                                                    | Τοξικό για τα<br>ψάρια, τα πτηνά,<br>τους υδρόβιους<br>οργανισμούς, την<br>άγρια ζωή<br>και τα κατοικίδια<br>ζώα                                                 | (Prasanna,<br>Anithasmruthi<br>&<br>Venkatarathna<br>mma, 2020) |
| 1<br>3                    | Malathion           | $C_{10}H_{19}O_6P$<br>$S_2$  | Ήπαρ, νεφροί, όρχεις,<br>ωθήκες, πνεύμονες,<br>πάγκρεας, αίμα,<br>γονιδιακό και<br>καρκινογόνο                                                                                  | Τοξικό για τα<br>ψάρια, τα πτηνά,<br>τα υδρόβια<br>πλάσματα, τα<br>οικόσιτα<br>κατοικίδια και<br>άλλα ζώα                                                        | (Badr, 2020)                                                    |
| <b>III Καρβαμιδικά</b>    |                     |                              |                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                  |                                                                 |
| 1<br>4                    | Carbaryl            | $C_{12}H_{11}NO_2$           | Νευρολογικές,<br>Αναπαραγωγικές,<br>Ανοσολογικές<br>διαταραχές, πιθανό                                                                                                          | Μέτρια έως<br>υψηλή επίδραση<br>σε πτηνά, ψάρια<br>και άλλα ζώα                                                                                                  | (Wild,<br>International<br>Agency for<br>Research on            |

|                       |              |                        |                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                     |                                |
|-----------------------|--------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|
|                       |              |                        | καρκινογόνο.                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                     | Cancer, & Wexler, 2014)        |
| 1<br>5                | Aminocarb    | $C_{11}H_{16}O_2N_2$   | Αναστολή χολινεστεράσης, επιδράσεις στο νευρικό σύστημα, μερικές φορές θάνατος                                                                                          | Τοξικό για τα πουλιά, τα θηλαστικά και άλλα ζώα, συμπεριλαμβανομένων των ψαριών και της άγριας ζωής                                                 | (Rodgers, 2001)                |
| 1<br>6                | Carbofuran   | $C_7H_{15}NO_3$        | Σωματική αδυναμία, κοιλιακό άλγος, θολή όραση, ναυτία, εφίδρωση, μυϊκή ανατριχίλα, δυσλειτουργίες συντονισμού, διαταραχές του αναπνευστικού και του νευρικού συστήματος | Εξαιρετικά τοξικό για τα πουλιά, Τοξικό για τα υδρόβια ζώα, συμπεριλαμβανομένων των ψαριών, άλλων ζώων και των χερσαίων πλασμάτων που δεν στοχεύουν | (Dobšíková, 2003)              |
| 1<br>7                | Aldicarb     | $C_7H_{14}N_2O_2S$     | Πονοκέφαλος, ναυτία, εφίδρωση, διάρροια, διαταραχές του συστήματος συντονισμού και μερικές φορές θάνατος.                                                               | Τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς συμπεριλαμβανομένων των ψαριών, τοξικό για τα πουλιά και άλλους οργανισμούς                                   | (Moore et al., 2010)           |
| <b>IV Πυρεθροειδή</b> |              |                        |                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                     |                                |
| 1<br>8                | Κυπερμεθρίνη | $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$ | Νευροτοξική, Ηπατοτοξική, επιδράσεις στη συμπεριφορά, στο μοριακό επίπεδο και στο αναπαραγωγικό σύστημα                                                                 | Τοξικό για τα πουλιά, τους υδρόβιους οργανισμούς συμπεριλαμβανομένων των ψαριών και άλλων πλασμάτων                                                 | (Tiwari, Tiwari & Singh, 2012) |
| 1<br>9                | Deltamethrin | $C_{22}H_{19}Br_2NO_3$ | Παραίσθησία, Ανεπιθύμητες αισθήσεις, κάψιμο και μερικό μούδιασμα, «καρφίτσες» και βελόνες», δερματικά προβλήματα                                                        | Τοξικό για τα οικόσιτα ζώα, τους υδρόβιους οργανισμούς και τα χερσαία ζώα και φυτά                                                                  | (Chrutek et al., 2018)         |

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αναγνωρίζεται ως ένας από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Το 2017, η ατμοσφαιρική ρύπανση προκάλεσε 4,9 εκατομμύρια θανάτους παγκοσμίως με βάση το παγκόσμιο βάρος θανάτου (GBD) (Stanaway et al., 2018). Πολυάριθμες έρευνες έχουν επιβεβαιώσει τις ποικίλες επιπτώσεις στην υγεία των διαφορετικών επιπέδων έκθεσης σε ατμοσφαιρικούς ρύπους. Το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>) ερεθίζει κυρίως τη βαθιά αναπνευστική οδό και τις κυψελίδες και μπορεί να εισέλθει στην κυκλοφορία του αίματος για να προκαλέσει υποξία των ιστών συνδυαζόμενη με την αιμοσφαιρίνη (Cibella et al., 2015; Jiang et al., 2019). Το διοξείδιο του θείου (SO<sub>2</sub>) ασκεί ισχυρή διεγερτική επίδραση στην

αναπνευστική οδό και μπορεί επίσης να προκαλέσει βλάβη στο καρδιαγγειακό σύστημα) (Chen et al., 2015; Goudarzi et al., 2016; Wigenstam et al., 2016). Το όζον ( $O_3$ ) εισέρχεται εύκολα στο βαθύ τμήμα της αναπνευστικής οδού και καταστρέφει τον βλεννογόνο, γεγονός που μπορεί να επιδεινώσει το άσθμα και να μειώσει την πνευμονική λειτουργία (Kim et al., 2017; Nuvolone et al., 2018). Το μονοξείδιο του άνθρακα (CO) μπορεί εύκολα να περάσει μέσα από τις κυψελίδες, τα τριχοειδή αγγεία ή τον φραγμό του πλακούντα και συνδυάζεται με την αιμοσφαιρίνη, προκαλώντας υποξία των ιστών (Canova et al., 2010; Kim et al., 2017). Ορισμένες επιπτώσεις στην υγεία προκύπτουν από βραχυπρόθεσμες εκθέσεις σε υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων ή από παρατεταμένες εκθέσεις σε χαμηλότερα επίπεδα. Η βραχυπρόθεσμη έκθεση έχει συνδεθεί με οξείες επιδράσεις, όπως ο ερεθισμός της ανώτερης αναπνευστικής οδού και η επιδείνωση των συμπτωμάτων του άσθματος. Αντίθετα, οι μακροχρόνιες εκθέσεις έχουν συσχετιστεί με χρόνιες επιπτώσεις στην υγεία, όπως καρδιαγγειακές παθήσεις (Dockery, 2001), αναπαραγωγικές δυσλειτουργίες (Zhang et al., 2018) και γονιδιατοξικές επιδράσεις (Klumpp et al., 2006).

Πολλές άλλες έρευνες έχουν επίσης συνδέσει την ατμοσφαιρική ρύπανση με αρνητικές εκβάσεις στην εγκυμοσύνη (Liu et al., 2003; Lu et al., 2020; Perera, 2003; Zhan et al., 2020), φυματίωση (Lin, 2007), επιδείνωση του άσθματος (Guarnieri, 2014; Jerrett, 2008; Schraufnagel et al., 2019), καρκίνους (Pope et al., 2002) και γνωστικές διαταραχές (Brabhukumr et al., 2020; Krishnamoorthy et al., 2018; Sunyer, 2015). Λόγω της ποικιλίας στη διάμετρο και τη χημική τους σύνθεση, τα αιωρούμενα σωματίδια (PM, Particulate Matter) μπορούν να προκαλέσουν πολυάριθμες επιπτώσεις στο ανθρώπινο σώμα, ιδιαίτερα στο καρδιαγγειακό και αναπνευστικό σύστημα. Αυτές περιλαμβάνουν συστηματική φλεγμονή και οξειδωτικό στρες, αύξηση της αρτηριακής πίεσης και μεταβολές στους μεταβολίτες του ορού (Wang et al., 2017; Feng et al., 2017). Τα αιωρούμενα σωματίδια PM με διάμετρο μεγαλύτερη από 10  $\mu m$  παγιδεύονται στη ρινική κοιλότητα, ενώ μικρότερα σωματίδια μπορούν να εισχωρήσουν βαθιά στους πνεύμονες και να απορροφηθούν στην κυκλοφορία του αίματος μέσω των κυψελιδικών μακροφάγων. Σωματίδια 0,003-5  $\mu m$  εναποτίθενται στις τραχειοβρογχικές και κυψελιδικές περιοχές, με τα μικρότερα (0,5  $\mu m$  ή μικρότερα) να φτάνουν στις χαμηλότερες περιοχές των πνευμόνων. Για το λόγο αυτό, υπάρχουν διαφορετικές ρυθμιστικές προσεγγίσεις για τα PM διαφόρων μεγεθών (PM 10, PM 2,5, PM 0,1). Ο καπνός από εύφλεκτα καύσιμα, όπως πετρέλαιο, άνθρακας και ξύλο, περιέχει ρύπους με παρόμοιες επιπτώσεις στην υγεία με τον καπνό τσιγάρων. Στην Καλιφόρνια, η καύση γεωργικών υπολειμμάτων, όπως το άχυρο ρυζιού, προκαλούσε έκθεση σε PM που περιέχουν PAH και άλλες τοξικές ουσίες, ωστόσο αυτή η πρακτική έχει πλέον περιοριστεί. Σε μια έρευνα, ωστόσο, δείγματα PM από καπνό άχυρου ρυζιού δεν περιείχαν μεταλλαξιογόνους παράγοντες άμεσης επίθεσης (Mast et al. 1984a, b).

Η καύση γεωργικών υπολειμμάτων απαγορεύεται πλέον σε μεγάλο βαθμό στην Καλιφόρνια και σε πολλές άλλες πολιτείες, με ορισμένες εξαιρέσεις σε περιπτώσεις όπου ο αερισμός κατευθύνεται μακριά από κατοικημένες περιοχές. Ωστόσο, ακούσιες πυρκαγιές σε λιβάδια και δασικές εκτάσεις μπορούν να ξεσπάσουν οποιαδήποτε στιγμή, απελευθερώνοντας συχνά άγνωστες ποσότητες τοξικών ουσιών στην ατμόσφαιρα. Οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH), όπως το διβενζανθρακένιο, οξειδώνονται για να σχηματίσουν εποξειδία, τα οποία είναι ισχυρά μεταλλαξιογόνα και καρκινογόνα. Σε πολλές κομητείες της Καλιφόρνιας, η χρήση τζακιών με ξύλα περιορίζεται ή απαγορεύεται λόγω των επιπτώσεων στην υγεία από τα εισπνεόμενα σωματίδια, ειδικά κατά τη διάρκεια ατμοσφαιρικών αναστροφών.

Η εισπνοή ατμών μπορεί να οδηγήσει σε άμεση πρόσληψη στους πνεύμονες και είσοδο στη γενική κυκλοφορία του αίματος, επηρεάζοντας δυνητικά το καρδιαγγειακό σύστημα και σχεδόν όλα τα όργανα (καρδιά, πνεύμονες, νεφρά, ήπαρ, εγκέφαλος) (Ngo et al. 2010). Το κάπνισμα τσιγάρων και η παθητική εισπνοή καπνού εκθέτουν τους ανθρώπους σε πλήθος χημικών ουσιών, συμπεριλαμβανομένων ατμοσφαιρικών ρύπων και τοξικών χημικών όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH). Ο εκπνεόμενος αέρας αποβάλλει χημικές ουσίες από το αίμα, όπως η αιθανόλη, η οποία εκκαθαρίζεται μέσω της αναπνοής, κάτι που αποτελεί τη βάση για τον «αναλυτή αναπνοής» που μετρά την κατανάλωση αλκοόλ. Η αναπνοή μπορεί να εκθέσει τους ανθρώπους σε αέρια, ατμούς και αερολύματα. Για παράδειγμα, μια μελέτη σε αγρότες που χρησιμοποίησαν χλωροθαλονίλη έδειξε έκθεση 4  $\mu\text{g}/\text{h}$  στις ζώνες αναπνοής τους (Dowling & Seiber 2002). Αν και η τοξικότητα από χρόνια, χαμηλά επίπεδα έκθεσης σε χημικές ουσίες δεν έχει ακόμη πειραματικά επαληθευτεί, απαιτείται περισσότερη έρευνα, ιδίως για ευάλωτους πληθυσμούς, όπως παιδιά και ηλικιωμένοι (Πίνακας, 12).

**Πίνακας 12:** Μέσοι ρυθμοί αναπνοής για παιδιά και ενήλικες (Fell et al. 2018)

| Ηλικία     | Ρυθμός αναπνοής<br>(αναπνοές/λεπτό) |
|------------|-------------------------------------|
| Πρόωρα     | 40–70                               |
| 0–3 μήνες  | 35–55                               |
| 3–6 μήνες  | 30–45                               |
| 6–12 μηνών | 25–40                               |
| 1–3 ετών   | 20–30                               |
| 3–6 ετών   | 20–25                               |
| 6–12 ετών  | 14–22                               |
| 12 ετών    | 12–18                               |
| Ενήλικες   | 14–22                               |

Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων και άλλοι ρύποι μπορούν να ταξιδέψουν στον αέρα σε πιο απομακρυσμένες τοποθεσίες που περιλαμβάνουν εύθραυστα οικοσυστήματα, όπως οι πολικές

περιοχές και οι οροσειρές (Daly and Wania 2005; Geisz et al. 2008; McConnell et al. 1998). Οι αερομεταφερόμενοι ρύποι μπορούν να καταλήξουν σε ωκεανούς, λίμνες, ποτάμια και άλλες υδάτινες μάζες, συμπεριλαμβανομένου του χιονιού, του πάγου και των λεκανών απορροής, που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διατήρηση των οικοσυστημάτων. Ακόμη και ίχνη ρύπων από την ατμόσφαιρα μπορούν να επηρεάσουν την ποιότητα και χρήση αυτών των υδάτων. Για παράδειγμα, μη πολικοί ρύποι, όπως τα οργανοχλωρικά φυτοφάρμακα, βιοσυσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα λόγω της λιποδιαλυτότητάς τους και της σταθερότητάς τους. Θηρευτές στην κορυφή της αλυσίδας, όπως οι φώκιες, οι πολικές αρκούδες και τα αρπακτικά πτηνά, μολύνονται μέσω αυτού του εμπλουτισμού. Ένα παράδειγμα είναι η συσσώρευση του DDT, όπου από συγκέντρωση νερού 0,000003 ppm, το επίπεδο φτάνει στα 25 ppm στα πουλιά που τρέφονται με ψάρια. Παρόμοια πρότυπα ισχύουν και για τους ρύπους όπως τα PCB. Επιπλέον, η κατάρρευση αποικίας μελισσών (CCD), που περιλαμβάνει μείωση των ενήλικων μελισσών και εισβολή παρασίτων στην κυψέλη, αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα οικολογικής διαταραχής (Oldroyd 2007; Van Engelsdorp et al. 2009). Ενώ ορισμένοι θεωρούν ότι δεν υπάρχει σαφώς αποδεδειγμένη επιστημονική αιτία για τη μείωση των κρίσιμων επικονιαστών, άλλοι υποστηρίζουν ότι τα φυτοφάρμακα, και ιδιαίτερα η αυξημένη χρήση νεονικοτινοειδών, ενδέχεται να παίζουν σημαντικό ρόλο. Η διασπορά αυτών των ουσιών στο περιβάλλον μετά την εφαρμογή τους έχει εγείρει υποψίες ότι μπορεί να συμβάλλουν στην αποδυνάμωση και στην απώλεια των πληθυσμών των μελισσών και άλλων επικονιαστών, επιβαρύνοντας την ανθεκτικότητα και την επιβίωσή τους (Kiljanek et al., 2016; Gill et al., 2012). Το 2013, η Ευρωπαϊκή Ένωση και μερικές χώρες εκτός ΕΕ περιόρισαν τη χρήση τριών νεονικοτινοειδών (ιμιδακλοπρίδη [I], κλοθειανιδίνη [II], θειαμεθοξάμη [III]) (McDonald-Gibson, 2013).

Τα υποκαπνιστικά παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή υψηλής αξίας προϊόντων, όπως οι φράουλες, τα μπαχαρικά, οι ξηροί καρποί και τα ειδικά δημητριακά. Χρησιμοποιούνται για την απολύμανση του εδάφους, καταπολεμώντας νηματώδεις, παθογόνα, έντομα και ζιζάνια, καθώς και σε αποθηκευμένα εμπορεύματα για την πρόληψη προσβολών από έντομα και ασθένειες. Αυτές οι χημικές ουσίες είναι πτητικές ενώσεις χαμηλού μοριακού βάρους με υψηλή διάχυση, που επιτρέπουν την ταχεία δράση τους στα παράσιτα και την απομάκρυνση από το έδαφος ή τα εμπορεύματα, καθιστώντας τα ασφαλή για κατανάλωση. Ωστόσο, η υψηλή τοξικότητα αυτών των ουσιών απαιτεί αυστηρά μέτρα ασφαλείας για την προστασία μη στοχευόμενων οργανισμών. Ρυθμιστικές αρχές έχουν περιορίσει ή απαγορεύσει υποκαπνιστικά με επικίνδυνα τοξικά ή περιβαλλοντικά χαρακτηριστικά. Για παράδειγμα, το μεθυλοβρωμίδιο εξατμίζεται στον αέρα αρκετές ημέρες μετά την εφαρμογή του, ενώ άλλα όπως το DBCP και το EDB, λόγω της τάσης τους να εκπλύνονται και να μολύνουν τα υπόγεια ύδατα, απαγορεύτηκαν το 1979 εξαιτίας της χημικής τους σταθερότητας και της χρόνιας τοξικότητας (US EPA 1992; Babich et al. 1981).

Πολλά υποκαπνιστικά, όπως το μεθυλοβρωμίδιο, το 1,3-διχλωροπροπένιο (Telone, 1,3-D) και το αιθυλενοξειδίο, βρίσκονται υπό περιορισμούς ή απαγορεύονται σταδιακά. Το μεθυλοβρωμίδιο, συγκεκριμένα, απαγορεύεται λόγω της τάσης του να μεταφέρεται στην ατμόσφαιρα, όπου παραμένει σχετικά σταθερό και τελικά διαχέεται στη στρατόσφαιρα. Εκεί, συμμετέχει σε χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στην καταστροφή του όζοντος. Το μεθυλοβρωμίδιο αποικοδομείται αργά στην τροπόσφαιρα, εν μέρει επειδή δεν απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία με το κατάλληλο μήκος κύματος για να διασπάσει τον δεσμό C-Br. Με διάρκεια ζωής περίπου 0,8 χρόνια στην ατμόσφαιρα, είναι ικανό να φτάσει στη στρατόσφαιρα και να συμβάλλει στην καταστροφή του όζοντος (Πίνακας, 13).

**Πίνακας 13:** Στρατοσφαιρικές χημικές ουσίες κατηγορίας I που καταστρέφουν το όζον σύμφωνα με την EPA (United States Protection Agency Environ 2015δ)

| Χημική ουσία                           | Διάρκεια ζωής στην ατμόσφαιρα (χρόνια) | Ομάδα | ODP2 (WMO 2011) | ODP1 (Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ) |
|----------------------------------------|----------------------------------------|-------|-----------------|--------------------------------|
| Τριχλωροφθορομεθάνιο                   | 45                                     | I     | 1               | 1                              |
| Διχλωροδιφθορομεθάνιο                  | 100                                    | I     | 0,82            | 1                              |
| 1,1,2-Τριχλωροτριφθοροαιθάνιο          | 85                                     | I     | 0,85            | 10,8                           |
| Διχλωροτετραφθοροαιθάνιο               | 190                                    | I     | 0,58            | 1                              |
| Μονοχλωροπενταφθοροαιθάνιο             | 1.020                                  | I     | 0,5             | 0,6                            |
| Βρωμιούχο μεθύλιο                      | 0,8                                    | VI    | 0,66            | 0,7                            |
| Δυνατότητα καταστροφής του όζοντος ODP |                                        |       |                 |                                |

Τα ίχνη τοξικών ουσιών στην ατμόσφαιρα μπορούν να αλληλεπιδράσουν με την υγρασία (ομίχλη, βροχή, χιόνι) και να εναποτεθούν μέσω κατακρημνίσεων, μολύνοντας ωκεανούς, λίμνες και ρυάκια (Εθνικό Κέντρο Πληροφοριών για τα Φυτοφάρμακα, 2016). Πρώιμα δείγματα ομίχλης που συλλέχθηκαν στην Καλιφόρνια και το Μέριλαντ χρησιμοποιώντας έναν φορητό δειγματολήπτη, ανέδειξαν την παρουσία φυτοφαρμάκων, πολυαρωματικών υδρογονανθράκων (PAH), φθαλικών εστέρων και άλλων τοξικών ουσιών. Ένα παράδειγμα είναι η ομίχλη Tule στην Κεντρική Κοιλάδα της Καλιφόρνια, όπου υπολείμματα φυτοφαρμάκων μεταφέρθηκαν από καλλιέργειες σε μη επεξεργασμένες περιοχές μέσω της ομίχλης (Turner et al., 1989). Οι επιφάνειες των σταγονιδίων της ομίχλης λειτουργούν ως τρίτη φάση, συγκεντρώνοντας ατμοποιημένες χημικές ουσίες. Έρευνες έδειξαν επίσης την ικανότητα του ομιχλώδους νερού να αυξάνει τα επίπεδα υδραργύρου, όπως στην Καλιφόρνια, όπου ο διμεθυλδιδράργυρος από τον ωκεανό μετατρέπεται σε μονομεθυλδιδράργυρο, μια πιο τοξική μορφή. Ο υδράργυρος αυτός, μέσω της ομίχλης, εναποτίθεται σε παράκτια εδάφη, συμβάλλοντας στη μόλυνση των οικοσυστημάτων (Weiss-Penzias et al. 2012). Οι μέχρι σήμερα αποδείξεις είναι ότι ο διμεθυλδιδράργυρος φέρεται

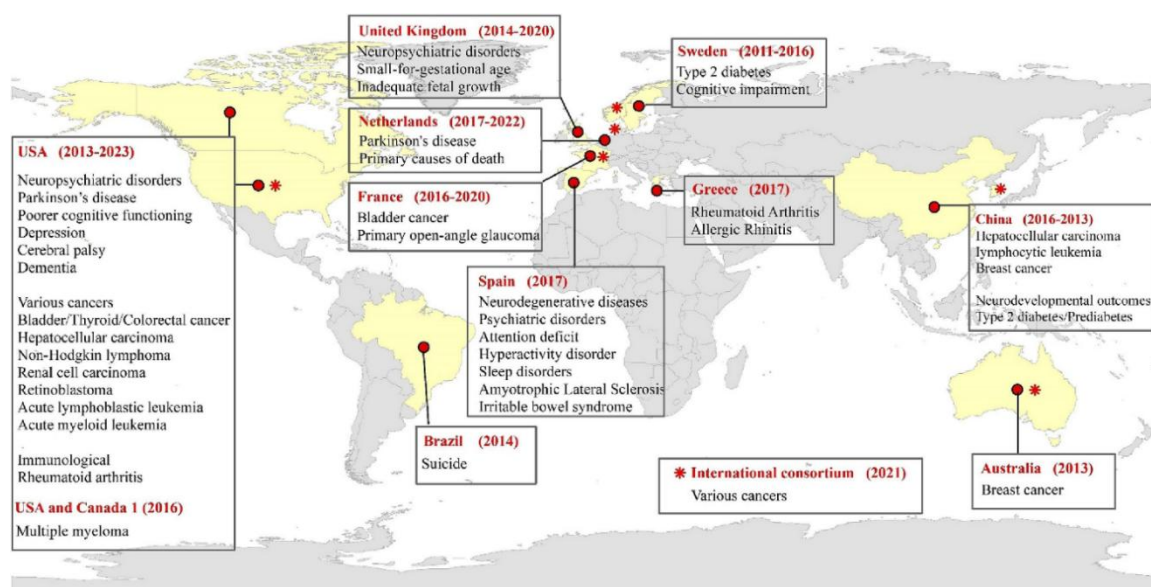
στην επιφάνεια με την ανύψωση του ωκεάνιου νερού, και στη συνέχεια εξατμίζεται και απορροφάται από αερολύματα ομίχλης, όπου ο διμεθυλθυδράργυρος μετατρέπεται σε μονομεθυλ υδράργυρο από το όξινο ομιχλώδες νερό. Καθώς τα σωματίδια αερολύματος ομίχλης μετακινούνται στην ενδοχώρα, μπορούν να εναποτεθούν στα φύλλα των δέντρων redwood που συνήθως αναπτύσσονται κατά μήκος της βόρειας ακτής της Καλιφόρνια και σε άλλη βλάστηση και να στάζουν στο έδαφος - μια σημαντική πηγή υδραργύρου στα παράκτια εδάφη. Προφανώς, η σάρωση και η εναπόθεση υδραργύρου από το νερό της ομίχλης είναι πιο αποτελεσματική στη μεταφορά υδραργύρου από την έκλυση των βροχοπτώσεων στις παράκτιες περιοχές. Άλλοι έχουν δείξει ότι η εναπόθεση ομίχλης είναι μια σημαντική πηγή νερού για τη βλάστηση. Επιπλέον, οι παράκτιες μονάδες ηλεκτροπαραγωγής που υποστηρίζονται από ορυκτά καύσιμα και τα ορυχεία κιννάβαρης στην παράκτια περιοχή συνεισφέρουν στον υδράργυρο που μπορεί να φτάσει σημαντικά επίπεδα στα ψάρια και άλλα είδη τροφίμων στα γλυκά και θαλάσσια ύδατα της Καλιφόρνια. Ο υδράργυρος από τα ορυχεία κιννάβαρης χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή στοιχειακού υδραργύρου για την εξόρυξη χρυσού από μετάλλευμα ήδη από τις μέρες της χρυσοθηρίας στην Καλιφόρνια. Η εύρεση αυξημένου υδραργύρου στην παράκτια ομίχλη επομένως δεν αποτελεί έκπληξη, αλλά προσθέτει νέες πληροφορίες σχετικά με τον δυνητικά σημαντικό ρόλο του ομιχλικού νερού στη δέσμευση και τη συγκέντρωση τοξικών ρύπων, συμπεριλαμβανομένων των φυτοφαρμάκων και άλλων ρύπων που βρίσκονται σε μολυσμένες ατμόσφαιρες (Schomburg et al. 1991).

Η ποιότητα του αέρα σε πολλές περιοχές των Ηνωμένων Πολιτειών και της Ευρώπης έχει βελτιωθεί τα τελευταία 30 ή περισσότερα χρόνια, εν μέρει λόγω των κανονισμών που επιβλήθηκαν από δημόσιους φορείς για τον περιορισμό των εκπομπών. Από την άλλη πλευρά, οι αναπτυσσόμενες χώρες, όπως η Κίνα και το Μεξικό, αντιμετωπίζουν επιδείνωση της ποιότητας του αέρα, καθώς οι αυξανόμενοι πληθυσμοί με την εκβιομηχάνιση παράγουν περισσότερες εκπομπές που μειώνουν την ορατότητα, την υγεία και τη γενική ποιότητα του αέρα. Σύμφωνα με την Washington Post, το 2014, τα μέσα επίπεδα ρύπανσης στις δέκα πιο επιβαρυνμένες πόλεις της Κίνας υπερέβαιναν εκείνα των δέκα πιο ρυπαρών πόλεων στις Ηνωμένες Πολιτείες (Washington Post, 2014). Επιπλέον, μια πρόσφατη έκθεση υποδεικνύει ότι 6-7 εκατομμύρια πρόωροι θάνατοι ετησίως παγκοσμίως σχετίζονται με την κακή ποιότητα του αέρα, αριθμός που είναι μεγαλύτερος από εκείνον που αποδίδεται στη μόλυνση του νερού και του εδάφους (Landrigan et al. 2018; Galon et al., 2021).

Οι μελέτες αξιολόγησης κινδύνων για την ανθρώπινη υγεία πραγματοποιούνται σε διάφορους πληθυσμούς και ρυθμιστικές εκθέσεις, υπό διαφορετικές κλιματολογικές συνθήκες, για να κατανοήσουν τα διάφορα χαρακτηριστικά της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Πολλές έρευνες αναδεικνύουν το μέγεθος των επιπτώσεων της υγείας που σχετίζονται με την ατμοσφαιρική

ρύπανση ανάλογα με την υγειονομική κατάσταση του πληθυσμού (Διεθνής Επιστημονική Εποπτεία του HEI Επιτροπή, 2010; Katsouyanni et al., 2009; Samoli et al., 2003; Wong et al., 2008). Πολλοί γεωγραφικοί παράγοντες επηρεάζουν τις εκτιμήσεις των επιπτώσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην υγεία. Οι χώρες με χαμηλό και μεσαίο εισόδημα αντιμετωπίζουν πολλές προκλήσεις, όπως ανεπαρκείς υγειονομικές υποδομές, κακή διατροφική κατάσταση, έλλειψη ενημέρωσης και υψηλό ποσοστό ηλικιωμένου πληθυσμού, γεγονός που καθιστά τον πληθυσμό τους πιο ευάλωτο στις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Ωστόσο, εξαιτίας του περιορισμένου αριθμού ερευνών που εξετάζουν τις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην υγεία σε χώρες χαμηλού και μεσαίου εισοδήματος, οι εκτιμήσεις κινδύνου βασίζονται κυρίως στην προέκταση αποτελεσμάτων από έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική. Αυτή η κατάσταση μπορεί να καθιστά δύσκολη την κατανόηση της πραγματικής επιβάρυνσης της υγείας λόγω της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Ο αυξημένος κίνδυνος διαταραχών υγείας που σχετίζονται με την έκθεση σε φυτοφάρμακα έχουν αναφερθεί από 43 επιδημιολογικές έρευνες. Αυτά τα ευρήματα (από το 2010 έως το 2023) συνοψίζονται στην Εικόνα 5. Τα πιθανά αποτελέσματα για την υγεία τους μπορούν να κατηγοριοποιηθούν κυρίως σε διάφορους καρκίνους, νευροψυχιατρικές διαταραχές και άλλες χρόνιες ασθένειες (Huang & Li, 2024).



**Εικόνα 5:** Χάρτης βιβλιογραφίας σχετικά με τις αρνητικές επιπτώσεις που σχετίζονται με τα φυτοφάρμακα στην ανθρώπινη υγεία. (Κόκκινες λέξεις σημαίνουν τη χώρα/κοινοπραξία και το έτος δημοσίευσης κατά σειρά· μαύρες λέξεις σημαίνουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία (Πηγή: Huang, & Li, 2024).

Με την αυξανόμενη αστικοποίηση, την εκβιομηχάνιση και την αύξηση των μηχανοκίνητων μεταφορών, οι επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη δημόσια υγεία αναμένεται να γίνουν

ολοένα και πιο σοβαρές. Η έκθεση σε ένα συνδυασμό ρύπων αποτελεί ένα πολύπλοκο πρόβλημα, ενώ η έλλειψη επαρκών δεδομένων σχετικά με τις χωρικές και χρονικές συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών ρύπων μπορεί να εμποδίσει την κατανόηση της μεταβλητότητας της έκθεσης στον μελετώμενο πληθυσμό (Maji et al., 2023). Οι επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην υγεία παραμένουν αβέβαιες, γεγονός που οφείλεται κυρίως στην ανεπαρκή αξιολόγηση της συνολικής βλάβης στην υγεία, καθώς και στην τάση να επισκιάζεται η συνδυασμένη επίδραση πολλών ρύπων από τις σοβαρές συνέπειες των πρωτογενών ρύπων. Δεδομένων των συνεχώς μεταβαλλόμενων και πιο σύνθετων συνθηκών της ατμόσφαιρας, όπου συνυπάρχουν πολλαπλοί ρύποι, η ανθρώπινη υγεία θα απειληθεί σοβαρά εάν η ατμοσφαιρική ρύπανση δεν ποσοτικοποιηθεί και ελεγχθεί με επιστημονικά και αποτελεσματικά μέσα (Tan et al., 2021).

#### **4.2.1 Ατμοσφαιρική μεταφορά και αποθέσεις οργανοχλωριωμένων ρύπων σε θερμοκήπια**

Η ατμοσφαιρική μεταφορά και απόθεση οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων (όπως το DDT και οι μεταβολίτες του) μπορεί να οδηγήσει στη ρύπανση θερμοκηπίων, ακόμη και αν δεν γίνεται τοπική χρήση τους. Οι ενώσεις αυτές, λόγω της ημιπτητικής τους φύσης, μπορούν να προσκολληθούν σε σωματίδια, να μεταφερθούν μέσω του αέρα και να εισέλθουν σε θερμοκήπια είτε με άμεση ατμοσφαιρική απόθεση είτε μέσω ρυπασμένων εδαφών και νερού άρδευσης (Zhang et al., 2015). Η κλειστή δομή των θερμοκηπίων μπορεί να λειτουργήσει ως παγίδα για τους ρύπους, ενισχύοντας τη συσσώρευσή τους στην καλλιεργούμενη φυτική βιομάζα. Έχει παρατηρηθεί ότι τα επίπεδα οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων, όπως το DDT, μπορεί να είναι υψηλότερα στα θερμοκηπιακά λαχανικά συγκριτικά με αυτά υπαίθριων καλλιεργειών, λόγω της μειωμένης αποδόμησης και του περιορισμένου αερισμού. Αυτή η συσσώρευση δημιουργεί ανησυχίες για την ανθρώπινη υγεία μέσω της διατροφικής αλυσίδας (Zhang et al., 2015; Shen et al., 2005). Προκύπτει πως οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις σε θερμοκήπια αποτελούν επομένως έναν επιπλέον μηχανισμό έκθεσης που απαιτεί περαιτέρω μελέτη και παρακολούθηση.

Η έρευνα των Can-Güven et al. (2022) εξετάζει τα επίπεδα συγκέντρωσης, την εποχική διακύμανση και την ανταλλαγή αέρα-εδάφους 22 οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων (ΟΧΦ) και 15 πολυχλωριωμένων διφαινυλίων (PCB) σε θερμοκηπιακή περιοχή της μεσογειακής Τουρκίας. Οι ερευνητές υποστηρίζουν ότι, παρά τη χρήση τους στο παρελθόν, ορισμένες ενώσεις όπως το DDT και οι μεταβολίτες του συνεχίζουν να ανιχνεύονται τόσο στον αέρα όσο και στο έδαφος, με τα επίπεδα να είναι συγκρίσιμα ή χαμηλότερα από αυτά σε άλλες γεωργικές περιοχές διεθνώς. Επισημαίνεται ότι η καθαρή εναπόθεση από την ατμόσφαιρα στο έδαφος αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό μεταφοράς, κάτι που ενισχύει τη σημασία των ατμοσφαιρικών αποθέσεων ως πηγής ρύπανσης σε θερμοκήπια. Η ανάλυση των εναντιομερών του ο,p'-DDT έδειξε ενδείξεις για είτε επαναπήδη από προηγούμενη χρήση είτε νέα ρύπανση με ρακεμική μορφή, γεγονός που

υποδηλώνει συνεχιζόμενη ή πρόσφατη εισαγωγή της ουσίας στο περιβάλλον (Can-Güven Gedik & Kurt-Karakus, 2022). Συνολικά, αναδεικνύονται οι σύνθετες διεργασίες μεταφοράς και παραμονής αυτών των ρύπων στα θερμοκηπιακά οικοσυστήματα.

## **5. Κεφάλαιο 5ο: Πολιτικές διαχείρισης για τη μείωση των υπολειμμάτων των φυτοφαρμάκων**

Όταν εφαρμόζονται φυτοφάρμακα, τα υπολείμματά τους μπορούν να μεταφερθούν μέσω διαφόρων περιβαλλοντικών μέσων όπως ο αέρας, το έδαφος, το νερό και η βιομάζα (López et al., 2024; Qu et al., 2019; Sharma et al., 2019; Silva et al., 2022; Tang & Maggi, 2021; Tang et al.,

2021). Αυτή η μεταφορά και διανομή φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον μπορεί να οδηγήσει σε ανθρώπινη έκθεση μέσω διαφόρων οδών (Fantke and Jolliet, 2016, Kalyabina et al., 2021). Για την προστασία της ανθρώπινης και οικολογικής υγείας, ορισμένες χώρες και αρχές έχουν αναπτύξει σχετικούς κανονισμούς. Για παράδειγμα, η Ευρωπαϊκή Ένωση θέτει την Οδηγία Νο. 1107/2009 για τη χρήση και τον έλεγχο των φυτοφαρμάκων (Cilia and Kandris, 2023). Στις Ηνωμένες Πολιτείες αναπτύχθηκε Ομοσπονδιακός νόμος περί εντομοκτόνων, μυκητοκτόνων και τρωκτικοκτόνων για την ομοσπονδιακή ρύθμιση διανομής, πώλησης και χρήσης φυτοφαρμάκων (Ward, 1965). Επίσης, η Κίνα και η Βραζιλία διαθέτουν συστήματα διαχείρισης φυτοφαρμάκων, συγκεκριμένα το διάταγμα 677 (MARA, 2017) και το διάταγμα Νο. 10.833 (Prado de Oliveira et al., 2023).

Η μείωση των συνεπειών των φυτοφαρμάκων για την προστασία της υγείας του ανθρώπου και των οικοσυστημάτων μπορεί να επιτευχθεί με (Woodrow, Gibson & Seiber, 2019):

1. υιοθέτηση πιο αποτελεσματικών μεθόδων εφαρμογής φυτοφαρμάκων,
2. μετάβαση από τα συμβατικά στα βιοπαρασιτοκτόνα, τα οποία είναι γενικά λιγότερο σταθερά και χρησιμοποιούνται σε μικρότερες ποσότητες,
3. υιοθέτηση πρακτικών ολοκληρωμένης διαχείρισης παρασίτων που ελαχιστοποιούν τη συμβατική χρήση φυτοφαρμάκων,
4. αποφυγή εφαρμογών υπό συνθήκες ανέμου και θερμοκρασίας που προάγουν τη μαζική μεταφορά υπολειμμάτων μέσω του αέρα σε μη στοχευμένες περιοχές.

Πιο συγκεκριμένα, για την αντιμετώπιση της ρύπανσης στο περιβάλλον, η ΕΕ έχει αναπτύξει ένα εκτεταμένο σύνολο οδηγιών, κατευθυντήριων γραμμών και πολιτικών. Οι απαιτήσεις της Οδηγίας για το πόσιμο νερό καθορίζουν μια συνολική ελάχιστη ποιότητα για το πόσιμο νερό εντός της ΕΕ. Επιπλέον, η οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα, η οδηγία για τα υπόγεια ύδατα, η οδηγία για τα νιτρικά άλατα και η οδηγία για την αειφόρο χρήση των φυτοφαρμάκων απαιτούν από τα κράτη μέλη να προστατεύουν τους υδάτινους πόρους από τη ρύπανση προκειμένου να διασφαλίσουν την ασφάλεια του πόσιμου νερού. Αν και έχουν επιτευχθεί πολλές βελτιώσεις (Steinebach, 2019), οι οδηγίες δεν επιτυγχάνουν σταθερό επίπεδο εφαρμογής και αποτελεσματικότητας σε όλα τα κράτη μέλη. Κατά συνέπεια, τα όρια για τα νιτρικά (50 mg/L) και τα φυτοφάρμακα (0,1 μg/L) στα υπόγεια και τα επιφανειακά ύδατα εξακολουθούν να ξεπερνιούνται σε πολλά κράτη μέλη (E.E.A., 2018).

Η ολοκληρωμένη διαχείριση παρασίτων (IPM) διαδραματίζει βασικό ρόλο στη μείωση των φυτοφαρμάκων στην ΕΕ, αλλά η εφαρμογή της από τα κράτη μέλη ποικίλλει σημαντικά, με λίγες χώρες να έχουν νομικά δεσμευτικές κατευθυντήριες γραμμές στα εθνικά τους σχέδια δράσης (EC, 2019). Ορισμένες χώρες όπως η Ισπανία, η Γερμανία και η Γαλλία εξακολουθούν να αυξάνουν τη χρήση φυτοφαρμάκων. Στην Ολλανδία, η γεωργία επηρεάζεται έντονα από τη χρήση φυτοφαρμάκων. Το πρόγραμμα ολοκληρωμένης διαχείρισης παρασίτων (Integrated Pest

Management, IPM) εφαρμόστηκε για να μειωθεί η εξάρτηση από τα χημικά φυτοφάρμακα. Αντί να στηρίζονται μόνο στη χημική καταπολέμηση, οι αγρότες εκπαιδεύτηκαν στη χρήση βιολογικών και μηχανικών μεθόδων για τον έλεγχο των παρασίτων, όπως η χρήση φυσικών εχθρών και η εναλλαγή καλλιεργειών. Το αποτέλεσμα ήταν η μείωση της χρήσης φυτοφαρμάκων κατά περίπου 50% από το 1998 έως το 2010, με παράλληλη διατήρηση της παραγωγικότητας. Πρωτοποριακά πειράματα έλαβαν χώρα στην καλλιέργεια βαμβακιού σε επίπεδο μικρής φάρμας στην Αφρική μεταξύ 1990 και 2000, όταν κατέστη αδύνατος ο έλεγχος πληθυσμών εντόμων που τρέφονταν με φλοιό (ιδίως της αφίδας *Aphis gossypii* και της λευκής μύγας *Bemisia tabaci*), ακόμη και μετά από έντονες εφαρμογές εντομοκτόνων. Η αγροοικολογική προσέγγιση κατέστησε δυνατή τη διαχείριση πληθυσμών αφίδων και εξάλειψε τις διαφυλλικές εφαρμογές εντομοκτόνων (Deguine et al. 1994, 2000, 2008). Η προσέγγιση επεκτάθηκε σε όλα τα έντομα βαμβακιού που τρέφονται με φλοιό (Deguine et al. 2008). Οι πρώτες εμπειρίες αγροοικολογικής προσέγγισης στην εντατική γεωργία έλαβαν χώρα μεταξύ 2000 και 2010 στη Ρεϋνιόν σε καλλιέργειες μάνγκο, κολοκυθιού και chayote (Deguine et al. 2015 και 2018). Τα αποτελέσματα αυτών των πειραμάτων ήταν σημαντικά και ενθαρρυντικά και παρείχαν πολύτιμα μαθήματα για την αγροοικολογική μετάβαση που λαμβάνει χώρα τώρα (Deguine et al. 2019). Οι θεραπείες με εντομοκτόνα και ζιζανιοκτόνα έχουν μειωθεί πολύ ή και εξαλειφθεί. Σε 13 φυτείες μάνγκο που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια τριών εκστρατειών (2012-2014), ο δείκτης συχνότητας επεξεργασίας — που υπολογίζει τον τυποποιημένο αριθμό επεξεργασιών φυτοφαρμάκων ανά μονάδα παραγωγής — μειώθηκε από 22,4 σε 0,3. Στην καλλιέργεια κολοκυθιού (*Cucurbita pepo*), ο εβδομαδιαίος ψεκασμός με συνδυασμό πυρεθροειδούς και οργανοφωσφόρου, σε δόση 495 g/ha, αντικαταστάθηκε από στοχευμένο ψεκασμό με βιολογικό εντομοκτόνο (spinosad) σε δόση λιγότερη από 1 g. Στο chayote (*Sechium edule*), οι εφαρμογές εντομοκτόνων και ζιζανιοκτόνων έχουν πλήρως καταργηθεί. Η εξοικονόμηση εργασίας είναι επίσης σημαντική: μείωση 9% στο κολοκυθάκι και το σαγιότ, 28% στο μάνγκο. Το κόστος προστασίας μειώθηκε κατά 72% για το κολοκυθάκι, 100% για το chayote και κατά 66% για το μάνγκο. Η απόδοση αυξήθηκε κατά πάνω από 45% για το κολοκυθάκι και το chayote και δεν άλλαξε για το μάνγκο (Deguine et al. 2015 και 2018). Επιπλέον, οι σε βάθος οικολογικές μελέτες που διεξήχθησαν για τη λειτουργική βιοποικιλότητα σε οπωρώνες μάνγκο κατά τη διάρκεια τριών ετών αποκάλυψαν ότι, σε αντίθεση με τα αγροχημικά οπωροφόρα, όπου παρατηρούνταν περιορισμένα παράσιτα και είδη ζιζανίων, σχεδόν 800 μορφολογικά είδη αρθρόποδων και περισσότερα από εκατό αυθόρμητα ποώδη φυτά εντοπίστηκαν σε αγροοικολογικούς οπωρώνες (Deguine et al., 2018). Στη Ρεϋνιόν, οι δημόσιες πολιτικές έχουν προχωρήσει πέρα από τα τεχνικά μέτρα στο πεδίο και προσφέρουν κίνητρα, με θετικά αποτελέσματα. Άλλες αγροοικολογικές εμπειρίες διαχείρισης παρασίτων έχουν λάβει χώρα σε διαφορετικές καλλιέργειες στην ηπειρωτική ή υπερπόντια Γαλλία και σε αρκετές τροπικές χώρες κατά την τελευταία δεκαετία (Deguine et al.

2017; 2021). Το 2022, η EC έθεσε ως στόχο να μειώσει κατά 5% τη χρήση και τον κίνδυνο φυτοφαρμάκων έως το 2030 (EC, 2022).

Στην περίπτωση της Αμερικής, αν και η τελευταία έχει, χαμηλότερες τιμές PAI (Pesticide Application Intensity – ένταση εφαρμογής φυτοφαρμάκων) από την Ευρώπη, η χρήση φυτοφαρμάκων έχει αυξηθεί την τελευταία δεκαετία. Σύμφωνα με μια ανάλυση που διεξήχθη από τον Donley (2019), οι ΗΠΑ ενδέχεται να καθυστερήσουν στη ρύθμιση των φυτοφαρμάκων σε ομοσπονδιακό επίπεδο, καθώς αύξησαν ακόμη και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων φυτοφαρμάκων, όπως το phorate και το paraquat. Ωστόσο, ορισμένα κράτη έχουν υιοθετήσει τους δικούς τους προστατευτικούς κανονισμούς για τα φυτοφάρμακα. Η Καλιφόρνια ανακοίνωσε ένα σχέδιο για τη βιώσιμη διαχείριση των παρασίτων και την εξάλειψη των φυτοφαρμάκων υψηλού κινδύνου έως το 2050 (CDPR, 2023b). Όσον αφορά τη Βραζιλία, η χρήση φυτοφαρμάκων συνεχίζεται αμείωτη λόγω της χαλάρωσης των κανονισμών για τα φυτοφάρμακα. Το PL 6299/2002 δημόσιας πολιτικής, ευρέως γνωστό ως «πακέτο Poison», είχε σημαντικό αντίκτυπο στην κατάχρηση επικίνδυνων φυτοφαρμάκων στη Βραζιλία και απειλεί την παγκόσμια υγεία (Braga et al., 2020). Η Κίνα έχει μειώσει τη χρήση φυτοφαρμάκων τα τελευταία χρόνια μετά το 2013, κυρίως λόγω της εφαρμογής της δράσης μηδενικής ανάπτυξης της χρήσης φυτοφαρμάκων. Το 2022, οι κινεζικές υπηρεσίες συνέχισαν να προτείνουν το πρόγραμμα δράσης για τη μείωση των χημικών φυτοφαρμάκων έως το 2025. Τα PAI στην Ωκεανία είναι σχετικά χαμηλότερα. Η Αυστραλία διαθέτει ένα ολοκληρωμένο ρυθμιστικό πλαίσιο φυτοφαρμάκων, δηλαδή το Εθνικό Σύστημα Καταχώρισης για Γεωργικά και Κτηνιατρικά Χημικά (NRS), και διεξάγει τακτικά δραστηριότητες επιβολής για να διασφαλίσει ότι τα διαθέσιμα προς χρήση φυτοφάρμακα συμμορφώνονται με την εθνική νομοθεσία. Το NZS 8409:2021 στη Νέα Ζηλανδία, είναι ένα πρότυπο διαχείρισης φυτοφαρμάκων, που διασφαλίζει τον ψεκασμό με τον σωστό τρόπο και μπορεί να βοηθήσει στη μείωση της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Σε σχέση με τα πρότυπα για τη συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στον αέρα, υπάρχουν λίγα που έχουν τεθεί σε επιλεγμένες χώρες, ενώ μόνο οι ΗΠΑ ανέπτυξαν επίπεδα ελέγχου για ορισμένα φυτοφάρμακα στον αέρα με βάση τους κινδύνους για την ανθρώπινη και οικολογική υγεία. Οι ΗΠΑ ανέπτυξαν επίσης ένα υπολογιστικό εργαλείο RSL (Risk Screening Level) για να διευκολύνουν την αξιολόγηση χημικού κινδύνου (USEPA, 2023b). Αυτά τα πρότυπα επικεντρώνονται κυρίως σε ιστορικά εφαρμοζόμενα φυτοφάρμακα (Huang & Li, 2024).

Ως μελέτη περίπτωσης αξίζει να αναφερθεί το Glyphosate που είναι το πιο χρησιμοποιούμενο ζιζανιοκτόνο στον κόσμο και κεντρικό συστατικό της σύγχρονης βιομηχανικής γεωργίας και έχει συνδεθεί με μια ποικιλία αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο χαρακτήρισε το glyphosate ως «πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο» το 2015. Αυτό οδήγησε σε εκτεταμένα πολιτικά αιτήματα για αυστηρότερη ρύθμιση

του glyphosate, αλλά μέχρι στιγμής λίγες κυβερνήσεις το έχουν ακολουθήσει. Ο κανονισμός για το glyphosate ανέβηκε στην κορυφή της πολιτικής ατζέντας της Σρι Λάνκα το 2014, όταν ένας τοπικός επιστήμονας συνέδεσε την έκθεση στο φυτοφάρμακο με μια επιδημία χρόνιας νεφρικής νόσου άγνωστης προέλευσης. Η απαγόρευση της γλυφosatής υιοθετήθηκε τελικά τον Ιούνιο του 2015 από τη νεοεκλεγείσα κυβέρνηση της Maithripala Sirisena. Η απαγόρευση ήταν μια πολιτική δέσμευση που έγινε προς τον βουδιστή μοναχό Rathana Thero και το κόμμα του, το οποίο είχε υποστηρίξει τον Sirisena κατά τη διάρκεια της προεδρικής εκστρατείας του. Η μερική ανατροπή της απαγόρευσης το 2018, που εφαρμόστηκε μέσω τομεακών εξαιρέσεων, ήταν το αποτέλεσμα συνεχιζόμενων λόμπι από βιομηχανίες φυτειών με εξαγωγικό προσανατολισμό και αυξημένες πολιτικές ανησυχίες για πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στον μεγάλο και δομικά ισχυρό τομέα τσαγιού. Η αναστροφή υποβοηθήθηκε περαιτέρω από την αποτυχία της επιστημονικής κοινότητας να επιβεβαιώσει την υποτιθέμενη σχέση μεταξύ glyphosate και χρόνιας νεφρικής ανεπάρκειας (Dorlach & Gunasekara, 2023).

Το 2016, το Sikkim, ένα ινδικό κράτος των Ιμαλαΐων ανακοίνωσε ότι είχε πιστοποιήσει όλη τη γεωργική παραγωγή ως βιολογική. Το πρόγραμμα αυτό είχε σημαντικά θετικά αποτελέσματα τόσο για την υγεία των αγροτών όσο και για το περιβάλλον, με βελτίωση της ποιότητας του εδάφους και της βιοποικιλότητας, ενώ προσφέρει μια νέα προοπτική για την κλιμάκωση και την αγροοικολογία, και φωτίζει το ρόλο της εκπαίδευσης και της πολιτικής της γνώσης σε αυτές τις διαδικασίες (Meek & Anderson, 2020). Η τεράστια χρήση φυτοφαρμάκων στην Κόστα Ρίκα και ο αναπτυσσόμενος τομέας φυτειών που υποστηρίζουν αυτά τα αγροχημικά, επιδεινώνει τις εντάσεις μεταξύ εξόρυξης και συντήρησης στο επίκεντρο του αναπτυξιακού μοντέλου της χώρας. Το 2009, η κυβέρνηση προχώρησε στην ενίσχυση του ρυθμιστικού πλαισίου για την εισαγωγή και χρήση φυτοφαρμάκων, θεσπίζοντας αυστηρές προδιαγραφές για την ασφάλεια και την εκπαίδευση των αγροτών. Παράλληλα, η χώρα προώθησε τη χρήση φιλικών προς το περιβάλλον φυτοφαρμάκων και ανέπτυξε προγράμματα παρακολούθησης της ποιότητας των υδάτων για την καταπολέμηση της ρύπανσης από φυτοφάρμακα (Castro-Vargas & Werner, 2023). Τα νεονικοτινοειδή εντομοκτόνα έχουν επισημανθεί ως σημαντική κινητήρια δύναμη της εκτεταμένης μείωσης της ποικιλότητας και της αφθονίας των μελισσών. Τα νεονικοτινοειδή καταγράφηκαν τη δεκαετία του 1990 και μέχρι το 2010 αντιπροσώπευαν το ένα τρίτο της παγκόσμιας αγοράς εντομοκτόνων. Μετά από ένα μορατόριουμ το 2013, η χρήση τους σε καλλιέργειες ανοιχτού αγρού απαγορεύτηκε πλήρως στην ΕΕ το 2018. Ειδικότερα, το 2018, η Ευρωπαϊκή Ένωση προχώρησε σε μερική απαγόρευση τριών βασικών νεονικοτινοειδών (clothianidin, imidacloprid και thiamethoxam) για τη χρήση τους σε ανοιχτές καλλιέργειες, μετά από επιστημονικές έρευνες που συνέδεσαν αυτά τα φυτοφάρμακα με τη μείωση των πληθυσμών των μελισσών. Οι μέλισσες είναι κρίσιμες για την επικοινωνία των καλλιεργειών, και η μείωση του αριθμού τους έχει επιπτώσεις στην παραγωγικότητα. Αυτή η

νομοθεσία είχε ως στόχο να προστατεύσει την υγεία των επικονιαστών και να ενισχύσει τη βιωσιμότητα της γεωργίας (Sgolastra et al., 2020).

Η Βραζιλία είναι ένας από τους μεγαλύτερους παραγωγούς σόγιας και χρήστες φυτοφαρμάκων, ενώ οι αναφορές για τη χρήση φυτοφαρμάκων είναι ανεπαρκείς και δεν υπάρχει πλήρης παρακολούθηση των υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων. Το 2014, ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAOSTAT) ανέφερε πωλήσεις 377.176 τόνων ενεργών συστατικών φυτοφαρμάκων (A.I.), ενώ το Βραζιλιανό Ινστιτούτο Περιβάλλοντος και Ανανεώσιμων Φυσικών Πόρων (IBAMA) κατέγραψε 539.944 τόνους. Επιπλέον, εάν τρεις ή λιγότερες εταιρείες πωλούν ένα φυτοφάρμακο με συγκεκριμένη δραστική ουσία, η IBAMA δεν δημοσιεύει τα δεδομένα λόγω εμπορικού ανταγωνισμού. Η χώρα έχει αντιμετωπίσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως η μόλυνση των υδάτων και η μείωση της βιοποικιλότητας, λόγω της εκτεταμένης χρήσης χημικών. Το 2019, αναπτύχθηκαν πρωτοβουλίες από κυβερνητικούς φορείς και περιβαλλοντικές ομάδες για τη μείωση της χρήσης φυτοφαρμάκων μέσω της προώθησης πιο φιλικών προς το περιβάλλον γεωργικών πρακτικών, όπως η καλλιέργεια ποικιλόμορφων καλλιεργειών και η χρήση βιολογικών ζιζανιοκτόνων (Karlsson Pollak, 2020). Η έρευνα των Silva et al. (2023) αναδεικνύει τη διασπορά τροπικών χορτονομών σε ετήσιες καλλιέργειες μέσω συστημάτων ολοκλήρωσης καλλιέργειας-κτηνοτροφίας (ICL) ως βιώσιμη στρατηγική για την αύξηση της ποικιλότητας και της παραγωγικότητας της σόγιας. Αξιολογήθηκαν η παραγωγή βιομάζας, η αποτελεσματικότητα αποξήρανσης, η συσσώρευση θρεπτικών ουσιών και η αποσύνθεση υπολειμμάτων καλλιεργειών από φυτά *Panicum* μεγίστου καλλιέργειας με αραβόσιτο, υπό δύο διαφορετικές μεθόδους σποράς. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το ινδικό χόρτο *Tamani* είχε την υψηλότερη αποδοτικότητα αποξήρανσης. Οι ποικιλίες *Zuri* και *Tamani*, όταν καλλιεργούνταν εντός και μεταξύ των φυτών αραβοσίτου, αύξησαν την παραγωγή βιομάζας και το δυναμικό κύκλου θρεπτικών συστατικών, οδηγώντας σε 28,4% αύξηση της παραγωγικότητας της σόγιας σε σύγκριση με σόγια που καλλιεργούνταν χωρίς υπολείμματα. Συμπεραίνουμε ότι το σύστημα ICL είναι αποτελεσματικό για την αύξηση της βιωσιμότητας της σόγιας.

Συνολικά, οι παραπάνω περιπτώσεις, δείχνουν την ανάγκη για αυστηρούς κανονισμούς που να εστιάζουν στην υγεία των αγροτών και του περιβάλλοντος και πως η βιωσιμότητα στη γεωργία απαιτεί συνεργασία μεταξύ κυβερνητικών φορέων, επιστημονικών οργανισμών και αγροτών για την υιοθέτηση και εφαρμογή βιώσιμων πρακτικών. Σε κάθε περίπτωση, οι πολιτικές πρέπει να ενσωματώνουν επιστημονικά δεδομένα και να είναι ευέλικτες για να ανταγωνίζονται την πίεση από τις βιομηχανίες.

## **6. Συμπεράσματα**

Η ποιότητα του αέρα είναι ένα από τα κύρια προβλήματα στο αστικό περιβάλλον λόγω των ραγδαίων αλλαγών στις εκπομπές ρύπων που οφείλονται σε πολύπλοκες και εντατικές ανθρώπινες δραστηριότητες (Tan et al., 2021). Η παρούσα εργασία διερεύνησε μέσω βιβλιογραφικής ανασκόπησης στις ιστοσελίδες της google scholar, scopus, την εναπόθεση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων στην ατμόσφαιρα, την πορεία τους και τις συνέπειες που επιφέρουν τόσο στην

ανθρώπινη υγεία όσο και στο περιβάλλον, ενώ καταγράφηκαν έρευνες σχετικές με την αντιμετώπιση και διαχείριση των φυτοφαρμάκων.

Αναδείχθηκαν τα παρακάτω. Τα φυτοφάρμακα είναι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση εντόμων, τρωκτικών, μυκήτων και ζιζανίων. Περιλαμβάνουν εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, νηματοκτόνα, μυκητοκτόνα, μαλακιοκτόνα, τρωκτικοκτόνα, ρυθμιστές ανάπτυξης φυτών και άλλες ουσίες (Zhan et al., 2020; Bhatt et al., 2021a; Zhang et al., 2021). Χρησιμοποιούνται κυρίως για την πρόληψη ασθενειών που μεταδίδονται μέσω φορέων, την προστασία των καλλιεργειών, τη συντήρηση τροφίμων, καθώς και σε διάφορους εμπορικούς και βιομηχανικούς τομείς που σχετίζονται με την παραγωγή και αποθήκευση τροφίμων, όπως η υδατοκαλλιέργεια, η γεωργία και η επεξεργασία τροφίμων (Mieldazys et al., 2015; Sharma et al., 2019).

Πηγές αερομεταφερόμενων χημικών και φυτοφαρμάκων περιλαμβάνουν γεωργικές και άλλες χρήσεις φυτοφαρμάκων/συστατικών σκευασμάτων, διαδικασίες παραγωγής και τυχαίες διαρροές/απελευθερώσεις χημικών ουσιών, μερικά από τα οποία μπορεί να αντιπροσωπεύουν σημαντική πηγή έκθεσης για τους εφαρμοστές, τους αγρότες και τον γενικό πληθυσμό. Η κύρια κινητήρια δύναμη για τις χημικές εκπομπές στον αέρα είναι η τάση ατμών και η ατμόσφαιρα λειτουργεί ως δεξαμενή και μέσο μεταφοράς για αυτές τις χημικές ουσίες. Οι εκπομπές στον αέρα αντιπροσωπεύουν μια σημαντική οδό διασποράς για τα περισσότερα φυτοφάρμακα, που συχνά αντιπροσωπεύουν το 50% ή περισσότερο της ποσότητας που εφαρμόζεται. Επιπλέον, η μετατόπιση χημικών ουσιών στα σωματίδια, συμπεριλαμβανομένης της μετατόπισης ζιζανιοκτόνων με ψεκασμό, μπορεί να βλάψει τη βλάστηση κατά τον άνεμο ή/και την ανθρώπινη υγεία και την άγρια ζωή. Η έκθεση σε άλλους ρύπους, όπως ο υδράργυρος, τα PCB, οι διοξίνες, τα καύσιμα, οι διαλύτες και τα προϊόντα καύσης, μπορεί να συμβεί παράλληλα με την έκθεση σε φυτοφάρμακα μέσω του αέρα. Οι θάνατοι που αποδίδονται στην ατμοσφαιρική ρύπανση ενδέχεται να υπερβαίνουν αυτούς που προκαλούνται από την έκθεση σε μολυσμένο νερό, έδαφος ή επαγγελματικούς κινδύνους (Landrigan et al., 2018).

Ένας σημαντικός αποδέκτης των αερομεταφερόμενων χημικών ουσιών είναι η ξηρή και υγρή εναπόθεση (μέσω βροχής, χιονιού ή ομίχλης). Κυρίως η κατανόηση της υγρής εναπόθεσης ως μηχανισμού μεταφοράς και διασποράς φυτοφαρμάκων είναι καθοριστική για την εκτίμηση του συνολικού περιβαλλοντικού τους αποτυπώματος. Η παρακολούθηση των κατακρημνισμάτων για τον προσδιορισμό της παρουσίας φυτοφαρμάκων, σε συνδυασμό με μετεωρολογικά και γεωχωρικά δεδομένα, είναι απαραίτητη για την εκπόνηση περιβαλλοντικών πολιτικών και την εφαρμογή καλών γεωργικών πρακτικών.

Εξίσου σημαντική καταβόθρα είναι η διάσπαση στην τροπόσφαιρα μέσω οξειδωσης ή φωτοοξειδωσης, όπου η ημιζωή μπορεί να κυμαίνεται από λεπτά έως ώρες, ιδιαίτερα σε

ηλιόλουστες συνθήκες, συχνά παράγοντας πιο τοξικά υποπροϊόντα. Η ξηρή εναπόθεση προκαλείται από αναταράξεις και δείχνει ισχυρή εξάρτηση από το μέγεθος των σωματιδίων, είναι υπεύθυνη για την απομάκρυνση των αερολυμάτων από την ατμόσφαιρα και παίζει σημαντικό ρόλο στον έλεγχο της διάρκειας ζωής των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Οι δημοσιευμένοι ρυθμοί διάσπασης φυτοφαρμάκων στον αέρα συχνά ξεπερνούν αυτούς σε νερό, έδαφος και οργανισμούς. Παραδείγματα περιλαμβάνουν το σχηματισμό οξονίων από τα θειούχα εντομοκτόνα και ισοκυανικά από τα θειοκυανικά απολυμαντικά εδάφους. Ορισμένες χημικές ουσίες, όπως το βρωμιούχο μεθύλιο και οι χλωροφθοράνθρακες (CFC), που είναι σχετικά σταθερές στην τροπόσφαιρα, μπορούν να διαχέονται στη στρατόσφαιρα, συμμετέχοντας σε αντιδράσεις που καταστρέφουν το όζον και επιδεινώνουν το φαινόμενο της υπερθέρμανσης του πλανήτη. Ανάλογα με τη σταθερότητα των χημικών και τις περιβαλλοντικές συνθήκες, ορισμένα αερομεταφερόμενα φυτοφάρμακα μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις, καταλήγοντας σε απομακρυσμένα υδάτινα και χερσαία οικοσυστήματα. Παραδείγματα περιλαμβάνουν παλαιά χημικά όπως το DDT, τα PCB και η τοξαφένιο, αλλά και φυτοφάρμακα σε χρήση όπως η τριφλουραλίνη και το χλωρπυριφός. Διατομεακές έρευνες χρησιμοποιούν χημικές ιδιότητες και τεχνικές δειγματοληψίας για να δείξουν τη μεταφορά αυτών των ουσιών από περιοχές χρήσης σε απομακρυσμένα οικοσυστήματα, όπου μπορεί να επηρεάσουν ψάρια, αμφίβια και άλλους οργανισμούς, οδηγώντας σε επιπτώσεις στο ενδοκρινικό σύστημα και την τροφική αλυσίδα, με ενδεχόμενη μείωση πληθυσμών ευαίσθητων ειδών (Galon et al., 2021). Η ξηρή εναπόθεση προκαλείται από αναταράξεις και δείχνει ισχυρή εξάρτηση από το μέγεθος των σωματιδίων.

Τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα όπως το DDT παραμένουν περιβαλλοντικά έμμονα και ανιχνεύσιμα ακόμα και σε απομακρυσμένες περιοχές, λόγω της ικανότητάς τους να μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις μέσω της ατμόσφαιρας. Η θεωρία της παγκόσμιας κλασματοποίησης και το φαινόμενο της ακρίδας εξηγούν τη συσσώρευση αυτών των ρύπων σε ψυχρά και απομακρυσμένα οικοσυστήματα, όπως η Αρκτική. Παράλληλα, μελέτες σε θερμοκηπιακές περιοχές, όπως στην Τουρκία, αποκαλύπτουν ότι ακόμη και σε σχετικά κλειστά περιβάλλοντα, η ατμοσφαιρική μεταφορά και η καθαρή εναπόθεση συνεισφέρουν στη συσσώρευση οργανοχλωριωμένων και άλλων ρύπων στο έδαφος, επηρεάζοντας την ποιότητα των καλλιεργειών. Η ανάλυση εναντιομερών συμβάλλει στην κατανόηση των πηγών και της δυναμικής των ρύπων αυτών. Συνολικά, η διατήρηση και η παρακολούθηση των OCPs σε διάφορα περιβαλλοντικά μέσα παραμένει κρίσιμη, προκειμένου να προστατευτούν οι οικοσυστήματα και η δημόσια υγεία.

Η κατανόηση των μηχανισμών διασποράς των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον είναι απαραίτητη για τη μελέτη της συμπεριφοράς τους στα οικοσυστήματα. Οι εκπομπές τους, κατά τη διάρκεια και μετά την εφαρμογή, επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα του αέρα και άλλων περιβαλλοντικών στοιχείων, τόσο σε αστικές όσο και σε αγροτικές περιοχές. Η αξιολόγηση των

κινδύνων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης βασίζεται στις μετρήσεις συγκέντρωσης ρύπων, με την ενεργητική δειγματοληψία να θεωρείται ιδιαίτερα αποτελεσματική λόγω της υψηλής ευαισθησίας της. Ωστόσο, η παθητική δειγματοληψία, που γίνεται όλο και πιο ακριβής χάρη στην ανάπτυξη νέων υλικών, προσφέρει σημαντικά πλεονεκτήματα, όπως η δυνατότητα δειγματοληψίας σε απομακρυσμένες ή δυσπρόσιτες περιοχές χωρίς την ανάγκη ηλεκτρικής ενέργειας.

Με την εμφάνιση νέων φυτοφαρμάκων και την απελευθέρωση υπαρχόντων, που συχνά δεν έχουν επαρκώς μελετηθεί, είναι κρίσιμη η συνεχής έρευνα για τις επιπτώσεις τους σε διαφορετικά περιβαλλοντικά μέσα και οργανισμούς. Η διάχυση των φυτοφαρμάκων μέσω του αέρα απαιτεί την προσεκτική παρακολούθησή τους, προκειμένου να κατανοηθούν οι ιδιότητές τους όταν είναι αερομεταφερόμενα. Οι μέθοδοι δειγματοληψίας, είτε ενεργητικές είτε παθητικές, προσφέρουν διαφορετικά πλεονεκτήματα ανάλογα με τη μελέτη. Ενώ η παθητική δειγματοληψία, με τη χρήση ημιπερατών μεμβρανών, αφρού πολυουρεθάνης ή πολυμερών ρητινών, επιτρέπει ευρείας κλίμακας παρακολούθηση με χαμηλό κόστος και σε απομακρυσμένες τοποθεσίες, η ενεργητική δειγματοληψία παρέχει μεγαλύτερη ακρίβεια, αν και απαιτεί ηλεκτρική ενέργεια.

Η γνώση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των φυτοφαρμάκων και της συμπεριφοράς τους στο περιβάλλον είναι καθοριστική για τη λήψη αποφάσεων σχετικά με την ασφαλή χρήση τους. Αυτές οι πληροφορίες συμβάλλουν στη διαμόρφωση κανονισμών και κατευθυντήριων γραμμών που στοχεύουν στη μείωση των κινδύνων για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία (Galon et al., 2021). Τα ερευνητικά δεδομένα δείχνουν ότι η Ασία και η Ωκεανία εμφανίζουν υψηλότερα επίπεδα ρύπανσης σε σχέση με την Αμερική, ενώ η Ευρώπη παρουσιάζει σημαντική ποικιλία. Αν και οι κίνδυνοι για την υγεία από την έκθεση σε φυτοφάρμακα στις διάφορες περιοχές είναι γενικά χαμηλοί, η ανάγκη για παγκόσμια παρακολούθηση της ρύπανσης του αέρα παραμένει σημαντική, καθώς η υπερβολική έκθεση σε φυτοφάρμακα συνδέεται με αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία. Επιπλέον, η κατανόηση της έντασης εφαρμογής των φυτοφαρμάκων και των τρεχόντων προτύπων ποιότητας του αέρα προσφέρει πολύτιμες πληροφορίες για τη χάραξη κανονιστικών πολιτικών. Τα ευρήματα επισημαίνουν την ανάγκη για αυξημένη εποπτεία στη χρήση φυτοφαρμάκων και ενισχυμένη διεθνή συνεργασία για την προστασία της ποιότητας του αέρα. Λόγω των διαφορών στα επίπεδα ρύπανσης στις πολιτείες των ΗΠΑ και των περιορισμένων σημείων δειγματοληψίας σε ορισμένες χώρες, προτείνεται η δημιουργία παγκόσμιων δικτύων παρακολούθησης φυτοφαρμάκων στον αέρα, προκειμένου να εξασφαλιστούν πιο αξιόπιστα δεδομένα στο μέλλον. Η διακύμανση στην εφαρμογή φυτοφαρμάκων μεταξύ χωρών δεν συνάδει πάντα με τα επίπεδα ρύπανσης, αντικατοπτρίζοντας την ασυνεπή κανονιστική ρύθμιση. Αυτό δικαιολογεί την ανάγκη για εναρμονισμένες κατευθυντήριες γραμμές και διεθνή συνεργασία, με στόχο τη διασφάλιση ορθολογικής διαχείρισης των φυτοφαρμάκων. Μέτρα όπως η δημιουργία παγκόσμιων δικτύων παρακολούθησης του αέρα, ο καθορισμός ορίων υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων και η προώθηση

διεθνούς συνεργασίας θα μπορούσαν να συμβάλουν στη μείωση της χρήσης φυτοφαρμάκων και της ατμοσφαιρικής ρύπανσης, βελτιώνοντας τόσο το περιβάλλον όσο και τη δημόσια υγεία (Huang & Li, 2024).

Σε αντίθεση με τις παραδοσιακές έννοιες διαχείρισης παρασίτων που αναπτύχθηκαν τις τελευταίες έξι δεκαετίες, η Αγροοικολογική Προληπτική Προσέγγιση (ACP) βασίζεται στις αρχές της αγροοικολογίας, με κεντρικό άξονα την οικολογία. Η ACP δεν εστιάζει αποκλειστικά στην καταπολέμηση των παρασίτων, αλλά επιδιώκει τη συνολική υγεία του αγροοικοσυστήματος, όπως αντικατοπτρίζεται στις σύγχρονες κατευθυντήριες γραμμές (FAO, 2020). Οι χώρες της Αφρικής, Καραϊβικής και Ειρηνικού (ΑΚΕ) μπορούν να επωφεληθούν από στρατηγικές όπως η ολοκληρωμένη διαχείριση παρασίτων μεγάλης κλίμακας (AW-IPM), η οποία συνδυάζει προληπτικές προσεγγίσεις με στοχευμένες, θεραπευτικές τακτικές σε τοπικό επίπεδο. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω συνεργασίας εθνικών και περιφερειακών οργανισμών και εμπλοκής διαφορετικών κοινωνικών φορέων (Vreysen et al., 2007). Όσον αφορά στην αντιμετώπιση επικίνδυνων, επεμβατικών και πολύ ευκίνητων παρασίτων, όπως η μύγα της Ανατολής *Bactrocera dorsalis* (Hendel), η μεγάλης κλίμακας αγροοικολογική προληπτική στρατηγική της ACP μπορεί να ενισχυθεί με τοπικές θεραπευτικές πρακτικές, ακολουθώντας μια πολυδιάστατη προσέγγιση εστιασμένη στην καλλιέργεια όταν απαιτείται. Σημαντικό είναι ότι η φυτοϋγειονομική στρατηγική της ACP περιλαμβάνει συγκεκριμένα στάδια εφαρμογής, με κανόνες που αποτρέπουν την πρόοδο στο επόμενο στάδιο εάν δεν έχει εφαρμοστεί σωστά το προηγούμενο. Η ACP αποτελεί μια ριζική αλλαγή στην προσέγγιση της γεωργίας, απαιτώντας τον επανασχεδιασμό ολόκληρων αγροτικών συστημάτων μέσω μιας στρατηγικής προσανατολισμένης στην καλλιέργεια (Ratnadass, 2020). Παρουσιάζει ομοιότητες με έννοιες όπως η οικολογική εντατικοποίηση (Bommarco et al., 2013; Doré et al., 2011; Ratnadass & Barzman, 2014; Tiftonell, 2014) και η Ιαπωνική Ολοκληρωμένη Διαχείριση Βιοποικιλότητας (IBM) (Kiritani, 2000). Επιπλέον, υπάρχει σαφής σύνδεση με την προστασία της υγείας του εδάφους και της βιοποικιλότητας στα οικοσυστήματα (Petit & Lescourret, 2019; Deguine et al., 2021).

Συνολικά, η εκτεταμένη χρήση φυτοφαρμάκων τα τελευταία χρόνια έχει προκαλέσει σημαντική περιβαλλοντική ρύπανση, ιδιαίτερα σε νερό και έδαφος επιδρώντας αρνητικά στη βιοποικιλότητα και την ανθρώπινη υγεία. Τα πιο διαδεδομένα φυτοφάρμακα είναι τα οργανοφωσφορικά, οργανοχλωρικά, καρβαμιδικά και πυρεθροειδή, τα οποία εγείρουν ανησυχίες για την υγεία και το περιβάλλον. Η κατανόηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων τους είναι κρίσιμη για την αξιολόγηση της συμπεριφοράς τους και του περιβαλλοντικού τους αντίκτυπου. Για να περιοριστεί η ρύπανση, απαιτούνται στρατηγικές διαχείρισης που να μετατρέπουν τα φυτοφάρμακα σε μη τοξικές ενώσεις. Οι βιοαποκαταστάσεις, όπως η φυτοαποκατάσταση και η μικροβιακή αποδόμηση, προσφέρουν βιώσιμες λύσεις, αν και υπάρχουν περιορισμοί, καθώς οι μικροοργανισμοί επηρεάζονται από

περιβαλλοντικούς παράγοντες. Παρά τις δυσκολίες, η έρευνα για ισχυρά μικροβιακά στελέχη και ένζυμα συνεχίζεται, ενώ η βιοτεχνολογία και οι γενετικά τροποποιημένοι οργανισμοί παίζουν βασικό ρόλο στη βελτίωση αυτών των μεθόδων (Pathak et al., 2022).

Η ρύθμιση για τα φυτοφάρμακα θα πρέπει να βασίζεται σε ακριβή, έγκυρα και ενημερωμένα επιστημονικά στοιχεία, σύμφωνα με τα οποία δεν εγκρίνονται προϊόντα που παρουσιάζουν απαράδεκτες επιπτώσεις στο περιβάλλον. Σαφώς, η ρύθμιση των φυτοφαρμάκων απέτυχε να ανιχνεύσει τις οικολογικές απειλές που θέτουν τα νεονικοτινοειδή, καθώς τη στιγμή που εγκρίθηκαν τα νεονικοτινοειδή, τα πρωτόκολλα αξιολόγησης κινδύνου (RA) ήταν ανεπαρκή για τον εντοπισμό ορισμένων από τους κινδύνους που σχετίζονται με τις ιδιότητές τους, συμπεριλαμβανομένης της υψηλής αποτελεσματικότητας, της μακροχρόνιας ανθεκτικότητας, της υψηλής συστημικότητας, της υψηλής κινητικότητας και της ευελιξίας της εφαρμογής. Η υιοθέτηση μιας πιο ολιστικής προσέγγισης αξιολόγησης κινδύνου θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη:

1. τις χρονικές και χωρικές διαστάσεις της έκθεσης στα φυτοφάρμακα
2. τη συνέκθεση σε πολλαπλές ενώσεις
3. τις διαφορές μεταξύ των ειδών μελισσών με διαφορετικό ιστορικό ζωής σε επίπεδα έκθεσης και ευαισθησίας και
4. τα υποθανατηφόρα αποτελέσματα (κυρίως αγνοούνται στις τρέχουσες διαδικασίες αξιολόγησης).

Οι ρυθμιστικές μελέτες που διεξάγονται για την υποστήριξη της καταχώρισης φυτοφαρμάκων θα πρέπει να είναι δημόσια διαθέσιμες και η ρύθμιση για τα φυτοφάρμακα δεν θα πρέπει να διακόπτεται μόλις εγκριθεί ένα προϊόν.

Σε κάθε περίπτωση η γεωργική γη είναι ένα κοινωνικοοικολογικό σύστημα στο οποίο περιβαλλοντικά, οικονομικά, αγρονομικά και κοινωνικά στοιχεία συνδέονται στενά και αλληλεπιδρούν με μη γραμμικό και πολύπλοκο τρόπο (Meunier et al., 2024). Ως εκ τούτου, έχει γίνει προφανές ότι η μείωση των φυτοφαρμάκων μπορεί να επιτευχθεί μόνο με την από κοινού εξέταση αυτών των διαφορετικών στοιχείων του κοινωνικού οικοσυστήματος.

## Βιβλιογραφία

- Abubakar, Y., Tijjani, H., Egbuna, C., Adetunji, C. O., Kala, S., Kryeziu, T. L., ... & Patrick-Iwuananwu, K. C. (2020). Pesticides, history, and classification. In *Natural remedies for pest, disease and weed control* (pp. 29-42). Academic Press.
- Adetunji, C. O., Oloke, J. K., & Osemwegie, O. O. (2018). Environmental fate and effects of granular pest formulation from strains of *Pseudomonas aeruginosa* C1501 and *Lasiodiplodia pseudotheobromae* C1136 on soil activity and weeds. *Chemosphere*, 195, 98-107.

- Aigner, E. J., Leone, A. D., & Falconer, R. L. (1998). Concentrations and enantiomeric ratios of organochlorine pesticides in soils from the US corn belt. *Environmental science & technology*, 32(9), 1162-1168.
- Alonso, L. L., Demetrio, P. M., Etchegoyen, M. A., & Marino, D. J. (2018). Glyphosate and atrazine in rainfall and soils in agroproductive areas of the pampa's region in Argentina. *Science of the Total Environment*, 645, 89-96.
- Alvarez, V. M., Marques, J. M., Korenblum, E., & Seldin, L. (2011). Comparative Bioremediation of Crude Oil-Amended Tropical Soil Microcosms by Natural Attenuation, Bioaugmentation, or Bioenrichment. *Applied and Environmental Soil Science*, 2011(1), 156320.
- Asman, W. A., Jørgensen, A., Bossi, R., Vejrup, K. V., Mogensen, B. B., & Glasius, M. (2005). Wet deposition of pesticides and nitrophenols at two sites in Denmark: measurements and contributions from regional sources. *Chemosphere*, 59(7), 1023-1031.
- Asogwa, E. U. (2008). Crop protection practices for cashew and cocoa production in Nigeria. In National Training Workshop for Farmers Development Union (FADU) Officials on Cocoa and Cashew Production in Nigeria. Ibadan (Vol. 43).
- Aston, L. S., & Seiber, J. N. (1997). Fate of summertime airborne organophosphate pesticide residues in the Sierra Nevada mountains (Vol. 26, No. 6, pp. 1483-1492). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
- Atkinson, R., Guicherit, R., Hites, R. A., Palm, W. U., Seiber, J. N., & De Voogt, P. (1999). Transformations of pesticides in the atmosphere: a state of the art. *Water, Air, and Soil Pollution*, 115, 219-243.
- Authority, E. F. S. (2015). The European Union summary report on trends and sources of zoonoses, zoonotic agents and food-borne outbreaks in 2013.
- Badr, A. M. (2020). Organophosphate toxicity: Updates of malathion potential toxic effects in mammals and potential treatments. *Environmental science and pollution research*, 27(21), 26036-26057.
- Barnhoorn, I. E. J., Bornman, M. S., Van Rensburg, C. J., & Bouwman, H. (2009). DDT residues in water, sediment, domestic and indigenous biota from a currently DDT-sprayed area. *Chemosphere*, 77(9), 1236-1241.
- Beamer P., canales R., Ferguson A., Leckie J., Bradman A., 2012, Relative pesticide add exposure route contribution to aggregate and cumulative dose in young framework children. *International Journal of Environmental Research and public health* 2012, 9, 73-96.

- Bish, M., Oseland, E., & Bradley, K. (2021). Off-target pesticide movement: a review of our current understanding of drift due to inversions and secondary movement. *Weed Technology*, 35(3), 345-356.
- Biswal, B. K., & Balasubramanian, R. (2023). Microplastics in aquatic and atmospheric environments: Recent advancements and future perspectives. In *Emerging Aquatic Contaminants* (pp. 49-84). Elsevier.
- Bolognesi, C. (2003). Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 543(3), 251-272.
- Bolognesi, C. (2003). Genotoxicity of pesticides: a review of human biomonitoring studies. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 543(3), 251-272.
- Bonner M. R., Williams B.A., Rusiecki J.A., Blair A., freeman L.E.B., hoppin J.A., Dosemeci M., Lubin J., Sandler D.P., Alavanja M.C.R., 2010, Occupational exposure to turbo force and the incidence of cancer in the agricultural health study, *cancer causes control* 21:871-877.
- Bora, D., Khanikor, B., & Gogoi, H. (2012). Plant based pesticides: Green environment with special reference to silk worms. *Pestic. Adv. Chem. Bot. Pestic*, 8, 171-206.
- Bora, D., Khanikor, B., & Gogoi, H. (2012). Special Reference to Silk Worms. *Pesticides: Advances in Chemical and Botanical Pesticides*, 171.
- Borras, E., Rodenas, M., Vera, T., Gomez, T., & Munoz, A. (2017). Atmospheric degradation of the organothiophosphate insecticide–Pirimiphos-methyl. *Science of The Total Environment*, 579, 1-9.
- Brem, B., Seger, C., Pacher, T., Hofer, O., Vajrodaya, S., & Greger, H. (2002). Feeding deterrence and contact toxicity of *Stemona* alkaloids a source of potent natural insecticides. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(22), 6383-6388.
- Büchel, K. H. (1986). The history of azole chemistry.
- Büchel, K. H. (1986). The history of azole chemistry.
- Can-Güven, E., Gedik, K., & Kurt-Karakuş, P. B. (2022). Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls from a greenhouse area on the Mediterranean coast of Turkey: Distribution, air-soil exchange, enantiomeric signature, and source implications. *Atmospheric Pollution Research*, 13(1), 101263.
- Carvalho, F. P. (2017). Pesticides, environment, and food safety. *Food and energy security*, 6(2), 48-60.
- Castro-Vargas, M. S., & Werner, M. (2023). Regulation by impasse: Pesticide registration, capital and the state in Costa Rica. *Environment and Planning E: Nature and Space*, 6(2), 901-922.
- Chen, M., Xu, P., Zeng, G., Yang, C., Huang, D., & Zhang, J. (2015). Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and

heavy metals by composting: applications, microbes and future research needs. *Biotechnology advances*, 33(6), 745-755.

Chow J.C., 1995, Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles, *Survival of the air and waste Management Association* Vol. 45, pp. 320-382, 1995.

Chrustek, A., Hołyńska-Iwan, I., Dziembowska, I., Bogusiewicz, J., Wróblewski, M., Cwynar, A., & Chrysikou, L. P., & Samara, C. A. (2009). Seasonal variation of the size distribution of urban particulate matter and associated organic pollutants in the ambient air. *Atmospheric Environment*, 43(30), 4557-4569.

Cohn, B. A., La Merrill, M., Krigbaum, N. Y., Yeh, G., Park, J. S., Zimmermann, L., & Cirillo, P. M. (2015). DDT exposure in utero and breast cancer. *The Journal of Clinical Endocrinology & Metabolism*, 100(8), 2865-2872.

Coscollà, C., & Yusà, V. (2016). Pesticides and agricultural air quality. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 73, pp. 423-490). Elsevier.

Coscollà, C., Hart, E., Pastor, A., & Yusà, V. (2013). LC-MS characterization of contemporary pesticides in PM<sub>10</sub> of Valencia Region, Spain. *Atmospheric Environment*, 77, 394-403.

Coscollà, C., Munoz, A., Borrás, E., Vera, T., Ródenas, M., & Yusa, V. (2014). Particle size distributions of currently used pesticides in ambient air of an agricultural Mediterranean area. *Atmospheric Environment*, 95, 29-35.

Coscollà, C., Yusà, V., Beser, M. I., & Pastor, A. (2009). Multi-residue analysis of 30 currently used pesticides in fine airborne particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) by microwave-assisted extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1216(51), 8817-8827.

Costa, L. G. (2008). Toxic effects of pesticides. *Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons*, 8, 883-930.

Décuq, C., Bourdat-Deschamps, M., Benoit, P., Bertrand, C., Benabdallah, R., Esnault, B., ... & Bedos, C. (2022). A multiresidue analytical method on air and rainwater for assessing pesticide atmospheric contamination in untreated areas. *Science of The Total Environment*, 823, 153582.

Deguine, J. P., Aubertot, J. N., Flor, R. J., Lescourret, F., Wyckhuys, K. A., & Ratnadass, A. (2021). Integrated pest management: good intentions, hard realities. A review. *Agronomy for Sustainable Development*, 41(3), 38.

Dexter, A. G. (1993). Herbicide spray drift.

- Dorlach, T., & Gunasekara, S. (2023). The politics of glyphosate regulation: lessons from Sri Lanka's short-lived ban. *Globalization and health*, 19(1), 84.
- Dorsey, A. (1997). Toxicological profile for chlorfenvinphos.
- Drum, C. (1980). Soil chemistry of pesticides. USA: PPG Industries, Inn.
- Dubus, I. G., Hollis, J. M., & Brown, C. D. (2000). Pesticides in rainfall in Europe. *Environmental pollution*, 110(2), 331-344.
- Duce, R. A., & Tindale, N. W. (1991). Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean. *Limnology and oceanography*, 36(8), 1715-1726.
- Duyzer, J. H., & Van Oss, R. F. (1997). Determination of deposition parameters of a number of persistent organic pollutants by laboratory experiments. TNO Inst. of Environmental Sciences, Energy Research and Process Innovation.
- Edwards, F. L., & Tchounwou, P. B. (2005). Environmental toxicology and health effects associated with methyl parathion exposure—a scientific review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2(3), 430-441.
- European Commission. (2009). Regulation (EC) No 1107/2009 of the European Parliament and of the Council of 21 October 2009 concerning the placing of plant protection products on the market and repealing Council Directives 79/117/EEC and 91/414/EEC. *Official Journal of the European Union* .
- European Commission. (2020). Évaluation Du RÈGlement (CE) Numéro 1107/2009 Concernant La Mise Sur Le Marche Des Produits Phytopharmaceutiques Et Du RÈGlement (Ce) Numéro 396/2005 Concernant Les Limites Maximales Applicables Aux Residus De Pesticides. Rapport De La Commission Au Parlement Européen Et Au Conseil .
- European Environment Agency (2018). European Waters. Assessment of Status and Pressures 2018. EEA Report 7/2018; Publications Office of the European Union: Luxembourg, 2018.
- Fang, Y., Nie, Z., Die, Q., Tian, Y., Liu, F., He, J., & Huang, Q. (2017). Organochlorine pesticides in soil, air, and vegetation at and around a contaminated site in southwestern China: concentration, transmission, and risk evaluation. *Chemosphere*, 178, 340-349.
- Farmer, D. K., Boedicker, E. K., & DeBolt, H. M. (2021). Dry deposition of atmospheric aerosols: Approaches, observations, and mechanisms. *Annual review of physical chemistry*, 72(1), 375-397.
- Fent, K. (2004). Ecotoxicological effects at contaminated sites. *Toxicology*, 205(3), 223-240.
- Fishel, F. M. (2011). Specifically Regulated Pesticides in Florida—Bromacil.
- Fishel, F. M., & Ferrell, J. A. (2013). Managing Pesticide Drift; Agronomy Department. PI232.

- Fishel, F.M. (2011). Pesticides effects on nontarget organisms. PI-85. Pesticide information office, Florida Cooperative Extension Service, IFAS, University of Florida, Gainesville, FL, USA.
- Gavrilescu, M. (2005). Fate of pesticides in the environment and its bioremediation. *Engineering in life sciences*, 5(6), 497-526.
- George, D. R., Finn, R. D., Graham, K. M., & Sparagano, O. A. (2014). Present and future potential of plant-derived products to control arthropods of veterinary and medical significance. *Parasites & vectors*, 7, 1-12.
- George, N., Chauhan, P. S., Sondhi, S., Saini, S., Puri, N., & Gupta, N. (2014). Biodegradation and analytical methods for detection of organophosphorous pesticide: chlorpyrifos. *International Journal of Pure and Applied Sciences and Technology*, 20(2), 79.
- Gill, H. K., & Garg, H. (2014). Pesticide: environmental impacts and management strategies. *Pesticides-toxic aspects*, 8(187), 10-5772.
- Gottesbüren, B., Grote, C., Hassink, J., Pestemer, W., Richter, T., Schmidt, H., ... & Zangmeister, W. (2003). Deposition of volatilised pesticides on non-target areas.
- Gray, R., Painter, E., Sprankle, J. W., Crawford, A. D., Morrison, J. J., Frazier, M., & Faust, J. A. (2022). Suspect screening for pesticides in rain and snow using liquid chromatography high-resolution mass spectrometry. *Atmospheric Environment*, 291, 119389.
- Grung, M., Lin, Y., Zhang, H., Steen, A. O., Huang, J., Zhang, G., & Larssen, T. (2015). Pesticide levels and environmental risk in aquatic environments in China—A review. *Environment International*, 81, 87-97.
- Gyawali, K. (2018). Pesticide uses and its effects on public health and environment. *Journal of Health Promotion*, 6, 28-36.
- Hageman, K. J., Simonich, S. L., Campbell, D. H., Wilson, G. R., & Landers, D. H. (2006). Atmospheric deposition of current-use and historic-use pesticides in snow at national parks in the western United States. *Environmental Science & Technology*, 40(10), 3174-3180.
- Harchegani, A. B., Rahmani, A., Tahmasbpour, E., Kabootaraki, H. B., Rostami, H., & Shahriary, A. (2018). Mechanisms of diazinon effects on impaired spermatogenesis and male infertility. *Toxicology and industrial health*, 34(9), 653-664.
- Hellou, J., Lebeuf, M., & Rudi, M. (2013). Review on DDT and metabolites in birds. *Environmental Reviews*, 21(1), 1–15.
- Hellou, J., Lebeuf, M., & Rudi, M. (2013). Review on DDT and metabolites in birds and mammals of aquatic ecosystems. *Environmental Reviews*, 21(1), 53-69.
- Honeycutt M, Shirley S. Dieldrin. (2014). In: *Encyclopedia of Toxicology*, Wexler, P (Ed.); 3rd Edition. 2014. (pp107-110). Academic Press.

- Hough, P. (2003). Poisons in the system: the global regulation of hazardous pesticides. *Global Environmental Politics*, 3(2), 11-24.
- Huang, Y., & Li, Z. (2024). Assessing pesticides in the atmosphere: A global study on pollution, human health effects, monitoring network and regulatory performance. *Environment International*, 187, 108653.
- Hung, H., Katsoyiannis, A. A., Brorström-Lundén, E., Olafsdottir, K., Aas, W., Breivik, K., ... & Wilson, S. (2016). Temporal trends of Persistent Organic Pollutants (POPs) in arctic air: 20 years of monitoring under the Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP). *Environmental Pollution*, 217, 52-61.
- Hüskes, R., & Levsen, K. (1997). Pesticides in rain. *Chemosphere*, 35(12), 3013-3024.
- Isman, M. B., & Akhtar, Y. (2007). Plant natural products as a source for developing environmentally acceptable insecticides. In *Insecticides design using advanced technologies* (pp. 235-248). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Jakobi, G., Kirchner, M., Henkelmann, B., Körner, W., Offenthaler, I., Moche, W., ... & Schramm, K. W. (2015). Atmospheric bulk deposition measurements of organochlorine pesticides at three alpine summits. *Atmospheric Environment*, 101, 158-165.
- Kalabokas, P. D., & Bartzis, J. G. (1998). Photochemical air pollution characteristics at the station of the NCSR-Demokritos, during the MEDCAPHOT-TRACE campaign in Athens, Greece (20 August–20 September 1994). *Atmospheric Environment*, 32(12), 2123-2139.
- Karlsson Pollak, H. (2020). Pesticide footprint of Brazilian soybeans.
- Kaur-Sidhu, M., Ravindra, K., Mor, S., & John, S. (2020). Emission factors and global warming potential of various solid biomass fuel-cook stove combinations. *Atmospheric Pollution Research*, 11(2), 252-260.
- Kazemi, M., Tahmasbi, A. M., Valizadeh, R., & Naserian, A. A. (2012). Toxic influence of diazinon as an organophosphate pesticide on parameters of dry matter degradability according to in situ technique. *Int. J. Basic. Appl. Sci*, 12(06), 229-233.
- Kazemi, M., Tahmasbi, A. M., Valizadeh, R., Naserian, A. A., & Soni, A. (2012). Organophosphate pesticides: A general review. *Agricultural science research journals*, 2.
- Khairy, M. A., Luek, J. L., Dickhut, R., & Lohmann, R. (2016). Levels, sources and chemical fate of persistent organic pollutants in the atmosphere and snow along the western Antarctic Peninsula. *Environmental pollution*, 216, 304-313.

- Khan, N., Khan, S. H., Amjad, S., Muller, J., Nizamani, S., & Bhanger, M. I. (2010). Organo chlorine pesticides (OCPs) contaminants in sediments from Karachi harbour, Pakistan. *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, 32.
- Kim, K. H., Kabir, E., & Jahan, S. A. (2017). Exposure to pesticides and the associated human health effects. *Science of the total environment*, 575, 525-535.
- Klöppel, H., & Kördel, W. (1997). Pesticide volatilization and exposure of terrestrial ecosystems. *Chemosphere*, 35(6), 1271-1289.
- Kosikowska, M., & Biziuk, M. (2010). Review of the determination of pesticide residues in ambient air. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 29(9), 1064-1072.
- Kurek, J., MacKeigan, P. W., de Solla, S. R., & Smol, J. P. (2025). Legacy DDT pollution in central Canadian lakes: Long-term environmental impacts and sediment contamination. *Environmental Science & Technology*, 59(4), 1823–1834.
- Kurek, M. R., Muniz, R., Moura, J. M., Peucker-Ehrenbrink, B., Holmes, R. M., McKenna, A. M., & Spencer, R. G. (2025). Long-term and seasonal drivers of organic matter in the clearwater Tapajós River and implications for the Amazon River basin. *Global Biogeochemical Cycles*, 39(6), e2025GB008545.
- Landrigan, P. J., Fuller, R., Hu, H., Caravanos, J., Cropper, M. L., Hanrahan, D., ... & Suk, W. A. (2018). Pollution and global health—an agenda for prevention. *Environmental health perspectives*, 126(8), 084501.
- Larras, F., Charles, S., Chaumot, A., Pelosi, C., Le Gall, M., Mamy, L., & Beaudouin, R. (2022). A critical review of effect modeling for ecological risk assessment of plant protection products. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(29), 43448-43500.
- Lewis, K. A., Tzilivakis, J., Warner, D. J., & Green, A. (2016). An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and ecological risk assessment: An International Journal*, 22(4), 1050-1064.
- Lewis, R. G., & Lee Jr, R. E. (1976). Air pollution from pesticides: sources, occurrence, and dispersion.
- Loomis, D., Guyton, K., Grosse, Y., El Ghissasi, F., Bouvard, V., Benbrahim-Tallaa, L., ... & Straif, K. (2015). Carcinogenicity of lindane, DDT, and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *The lancet oncology*, 16(8), 891-892.
- Maji, S., Ahmed, S., Kaur-Sidhu, M., Mor, S., & Ravindra, K. (2023). Health risks of major air pollutants, their drivers and mitigation strategies: a review. *Air, Soil and Water Research*, 16, 11786221231154659.
- Marton, M., Ilavský, J., & Barloková, D. (2020). Adsorption of specific chloroacetanilides on granular activated carbon. In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* (Vol. 867, No. 1, p. 012031). IOP Publishing.

- Meek, D., & Anderson, C. R. (2020). Scale and the politics of the organic transition in Sikkim, India. *Agroecology and Sustainable Food Systems*, 44(5), 653-672.
- Meunier, E., Smith, P., Griessinger, T., & Robert, C. (2024). Understanding changes in reducing pesticide use by farmers: Contribution of the behavioural sciences. *Agricultural Systems*, 214, 103818.
- Meylan, W. M., & Howard, P. H. (1993). Computer estimation of the atmospheric gas-phase reaction rate of organic compounds with hydroxyl radicals and ozone. *Chemosphere*, 26(12), 2293-2299.
- Miller, G. T. (1990). *Living in the environment: an introduction to environmental science*. Wadsworth publishing company.
- Miller, K. M. (2024). *The Organophosphate Malathion Underlies Locomotor Performance Changes and Motoneuron Morphological Alterations in Sprague Dawley Rats* (Master's thesis, Wright State University).
- Mishra, A., Kumari, M., Kumar, R., Iqbal, K., & Thakur, I. S. (2022). Persistent organic pollutants in the environment: Risk assessment, hazards, and mitigation strategies. *Bioresource Technology Reports*, 19, 101143.
- Mitra, A., Chatterjee, C., & Mandal, F. B. (2011). Synthetic chemical pesticides and their effects on birds. *Res J Environ Toxicol*, 5(2), 81-96.
- Moore, D. R., Teed, R. S., Rodney, S. I., Thompson, R. P., & Fischer, D. L. (2010). Refined avian risk assessment for aldicarb in the United States. *Integrated Environmental Assessment and Management: An International Journal*, 6(1), 83-101.
- Ndakidemi, B., Mtei, K., & Ndakidemi, P. (2016). Impacts of synthetic and botanical pesticides on beneficial insects.
- Pathak, V. M., Verma, V. K., Rawat, B. S., Kaur, B., Babu, N., Sharma, A., ... & Cunill, J. M. (2022). Current status of pesticide effects on environment, human health and it's eco-friendly management as bioremediation: A comprehensive review. *Frontiers in microbiology*, 13, 962619.
- Peck, A. M., & Hornbuckle, K. C. (2005). Gas-phase concentrations of current-use pesticides in Iowa. *Environmental science & technology*, 39(9), 2952-2959.
- Pereira, V. J., Cunha, J. P. A. R. D., Morais, T. P. D., Oliveira, J. P. R. D., & Morais, J. B. D. (2016). Physical-chemical properties of pesticides: concepts, applications, and interactions with the environment. *Biosci. j.(Online)*, 627-641.
- Plimmer, J. R. (1990). Pesticide loss to the atmosphere. *American journal of industrial medicine*, 18(4), 461-466.
- Popp, J., Pető, K., & Nagy, J. (2013). Pesticide productivity and food security. A review. *Agronomy for sustainable development*, 33, 243-255.

- Potter, T. L., & Coffin, A. W. (2017). Assessing pesticide wet deposition risk within a small agricultural watershed in the Southeastern Coastal Plain (USA). *Science of the Total Environment*, 580, 158-167.
- Pozo, J. I. (2017). Learning beyond the body: from embodied representations to explicitation mediated by external representations/Aprender más allá del cuerpo: de las representaciones encarnadas a la explicitación mediada por representaciones externas. *Journal for the Study of Education and Development*, 40(2), 219-276.
- Pozo, K., Harner, T., Lee, S. C., Sinha, R. K., Sengupta, B., Loewen, M., ... & Volpi, V. (2011). Assessing seasonal and spatial trends of persistent organic pollutants (POPs) in Indian agricultural regions using PUF disk passive air samplers. *Environmental Pollution*, 159(2), 646-653.
- Prasanna, C., Anithasmruthi, C., & Venkatarathnamma, V. (2020). A Study on Oxygen Consumption in Freshwater Fish Labeo Rohita Exposed to Lethal and Sub Lethal Concentrations of Ethion 50% Ec. *Indian Journal of Forensic Medicine & Toxicology*, 14(4).
- Ragnarsdottir, K. V. (2000). Environmental fate and toxicology of organophosphate pesticides. *Journal of the Geological Society*, 157(4), 859-876.
- Rautmann, D., Streloke, M., & Winkler, R. (2001). New basic values in the authorisation procedure for plant protection products. In Forster and Streloke. Workshop on Risk assessment and risk mitigation measures in the context of of the authorisation of plant protection products (WORMM). Mitt. Biol. Bundesanst. Land-Forstwirtschaft. Berlin-Dahlem (No. 381).
- Ravindra, K., Singh, T., & Mor, S. (2019). Emissions of air pollutants from primary crop residue burning in India and their mitigation strategies for cleaner emissions. *Journal of cleaner production*, 208, 261-273.
- Report Pesticides Residue Committee Report (2004). Ανακτήθηκε από: [http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests\\_Pesticides/JMPR/Reports\\_1991-2006/report2004jmp.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Reports_1991-2006/report2004jmp.pdf).
- Risebrough, R. W., Rieche, P., Peakall, D. B., HERMAN, S. T., & Kirven, M. N. (1968). Polychlorinated biphenyls in the global ecosystem. *Nature*, 220(5172), 1098-1102.
- Riyaz, M., Aamir Iqbal, W. A., Sivasankaran, K., & Ignacimuthu, S. (2020). Impact on farmers' health due to the pesticide exposure in the agrarian zones of Kashmir valley: A review. *Acta Scientific Agriculture*, 4(2), 01-07.
- Riyaz, M., Shah, R. A., & Sivasankaran, K. (2021). Pesticide residues: impacts on fauna and the environment. Biodegradation technology of organic and inorganic pollutants.

- Rodgers, K. E. (2001). Immunotoxicity of pesticides. In Handbook of pesticide toxicology (pp. 769-782). Academic Press.
- Rola, A. C., & Pingali, P. L. (1993). Pesticides, Rice Productivity, and Farmer's Health-An Economic Assessment. Manila, Philippines. International Rice Research Institute (IRRI).
- Ross, G. (2005). Risks and benefits of DDT. *The Lancet*, 366(9499), 1771-1772.
- Ross, L. J., Nicosia, S., McChesney, M. M., Hefner, K. L., Gonzalez, D. A., & Seiber, J. N. (1990). Volatilization, off-site deposition, and dissipation of DCPA in the field (Vol. 19, No. 4, pp. 715-722). American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America.
- Samia, B., Socorro, J., Durand, A., Quivet, E., & Wortham, H. (2024). Photolytic degradation of commonly used pesticides adsorbed on silica particles. *Science of the Total Environment*, 949, 174964.
- Sarma, V. V. S. S., Krishna, M. S., Srinivas, T. N. R., Kumari, V. R., Yadav, K., & Kumar, M. D. (2021). Elevated acidification rates due to deposition of atmospheric pollutants in the coastal Bay of Bengal. *Geophysical Research Letters*, 48(16), e2021GL095159.
- Schäfer, R. B., van den Brink, P. J., & Liess, M. (2011). Impacts of pesticides on freshwater ecosystems. *Ecological impacts of toxic chemicals*, 2011, 111-137.
- Schulz, M., Prospero, J. M., Baker, A. R., Dentener, F., Ickes, L., Liss, P. S., ... & Duce, R. A. (2012). Atmospheric transport and deposition of mineral dust to the ocean: Implications for research needs. *Environmental science & technology*, 46(19), 10390-10404.
- Sebastian, R., & Raghavan, S. C. (2016). Induction of DNA damage and erroneous repair can explain genomic instability caused by endosulfan. *Carcinogenesis*, 37(10), 929-940.
- Sgolastra, F., Medrzycki, P., Bortolotti, L., Maini, S., Porrini, C., Simon-Delso, N., & Bosch, J. (2020). Bees and pesticide regulation: lessons from the neonicotinoid experience. *Biological Conservation*, 241, 108356.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D. C., & Bidleman, T. F. (2005). Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Atmospheric Environment*, 39(2), 385-398.
- Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D. C., & Bidleman, T. F. (2005). Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environmental science & technology*, 39(2), 409-420.
- Siebers, J., Binner, R., & Wittich, K. P. (2003). Investigation on downwind short-range transport of pesticides after application in agricultural crops. *Chemosphere*, 51(5), 397-407.

- Siebers, J., Gottschild, D., Nolting, H.G., 1994. Pesticides in precipitation in northern Germany. *Chemosphere* 28, 1559±1570.
- Smith, R. L., Smith, T. M., Hickman, G. C., & Hickman, S. M. (1998). *Elements of ecology*.
- Socorro, J., Durand, A., Temime-Roussel, B., Gligorovski, S., Wortham, H., & Quivet, E. (2016). The persistence of pesticides in atmospheric particulate phase: An emerging air quality issue. *Scientific Reports*, 6(1), 33456.
- Socorro, J., Gligorovski, S., Wortham, H., & Quivet, E. (2015). Heterogeneous reactions of ozone with commonly used pesticides adsorbed on silica particles. *Atmospheric Environment*, 100, 66-73.
- Spencer, W. F., Farmer, W. J., & Cliath, M. M. (1973). Pesticide volatilization. In *Residue Reviews*:
- Stainer, L. (2006). Performance management and corporate social responsibility: the strategic connection. *Strategic Change*, 15(5).
- Struik, P. C., & Bonciarelli, F. (1997). Resource use at the cropping system level. In *Developments in Crop Science* (Vol. 25, pp. 179-189). Elsevier.
- Tan, X., Han, L., Zhang, X., Zhou, W., Li, W., & Qian, Y. (2021). A review of current air quality indexes and improvements under the multi-contaminant air pollution exposure. *Journal of environmental management*, 279, 111681.
- Thompson, N., & Ley, A. J. (1983). Estimating spray drift using a random-walk model of evaporating drops. *Journal of Agricultural Engineering Research*, 28(5), 419-435.
- Tiryaki, O., & Temur, C. (2010). The fate of pesticide in the environment. *Journal of Biological and Environmental Sciences*, 4(10).
- Tiwari, S., Tiwari, R., & Singh, A. (2012). Impact of cypermethrin on fingerlings of common edible carp (*Labeo rohita*). *The Scientific World Journal*, 2012(1), 291395.
- Trapp, S., & Matthies, M. (2012). *Chemodynamics and environmental modeling: An introduction*. Springer Science & Business Media.
- Tzanetou, E. N., & Karasali, H. (2022). A comprehensive review of organochlorine pesticide monitoring in agricultural soils: the silent threat of a conventional agricultural past. *Agriculture*, 12(5), 728.
- Tzanetou, E. N., & Karasali, H. (2022). Review of DDT residues in agricultural ecosystems and food chains. *Science of the Total Environment*, 807, 150677. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150677>
- United Nations Environment Programme (UNEP) Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. (2001) Available at: [www.pops.int/documents/convtext/convtext\\_en.pdf](http://www.pops.int/documents/convtext/convtext_en.pdf).
- Unsworth, J. B., Wauchope, R. D., Klein, A. W., Dorn, E., Zeeh, B., Yeh, S. M., ... & Rubin, B. (1999). Significance of the long range transport of pesticides in the atmosphere. *Pure and applied chemistry*, 71(7), 1359-1383.

- US-EPA (United States Environmental Protection Agency). (2016). Health Effects Support Document for Aldrin/Dieldrin. Office of Water (4304T), Health and Ecological Criteria Division, Washington DC, USA, 2003.
- Vallero, D. A. (2014). Fundamentals of air pollution. Academic press.
- Van Den Berg, F. K. R. B., Kubiak, R., Benjey, W. G., Majewski, M. S., Yates, S. R., Reeves, G. L., ... & Van der Linden, A. M. A. (1999). Emission of pesticides into the air. In Fate of Pesticides in the Atmosphere: Implications for Environmental Risk Assessment: Proceedings of a workshop organised by The Health Council of the Netherlands, held in Driebergen, The Netherlands, April 22–24, 1998 (pp. 195-218). Springer Netherlands.
- Van der Meijden, G. (1998). Pesticide application techniques in West-Africa.
- Van Pul, W. A. J., Bidleman, T. F., Brorström-Lundén, E., Builtjes, P. J., Dutchak, S., Duyzer, J. H., ... & Van Jaarsveld, J. A. (1999). Atmospheric transport and deposition of pesticides: an assessment of current knowledge. *Water, Air, and Soil Pollution*, 115, 245-256.
- Vicars, W. C., Sickman, J. O., & Ziemann, P. J. (2010). Atmospheric phosphorus deposition at a montane site: Size distribution, effects of wildfire, and ecological implications. *Atmospheric environment*, 44(24), 2813-2821.
- Vingarzan, R. (2004). A review of surface ozone background levels and trends. *Atmospheric environment*, 38(21), 3431-3442.
- Vithanage, M., Bandara, P. C., Novo, L. A., Kumar, A., Ambade, B., Naveendrakumar, G., ... & Magana-Arachchi, D. N. (2022). Deposition of trace metals associated with atmospheric particulate matter: Environmental fate and health risk assessment. *Chemosphere*, 303, 135051.
- Wang, Y., Lv, L., Yu, Y., Yang, G., Xu, Z., Wang, Q., & Cai, L. (2017). Single and joint toxic effects of five selected pesticides on the early life stages of zebrafish (*Denio rerio*). *Chemosphere*, 170, 61-67.
- Wania, F., & Mackay, D. (1993). Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22(1), 10–18.
- Wania, F., & Mackay, D. (1993). Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 10-18.
- Wania, F., & Mackay, D. (1996). Peer reviewed: tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental science & technology*, 30(9), 390A-396A.
- Wania, F., & Mackay, D. (1996). Tracking the distribution of persistent organic pollutants. *Environmental Science & Technology*, 30(9), 390A–396A.
- Ware, G. W. (1975). Effects of DDT on reproduction in higher animals. *Residue Reviews: Residues of Pesticides and Other Contaminants in the Total Environment*, 119-140.

- Ware, G. W. (1980). Effects of pesticides on nontarget organisms. *Residue Reviews: Residues of Pesticides and Other Contaminants in the Total Environment*, 173-201.
- Wild, C. P., International Agency for Research on Cancer, & Wexler, P. (2014). *Encyclopedia of toxicology*. Amsterdam: Academic Press, 1067, 1069.
- Woodrow, J. E., & Seiber, J. N. (1978). Portable device with XAD-4 resin trap for sampling airborne residues of some organophosphorus pesticides. *Analytical Chemistry*, 50(8), 1229-1231.
- Woodrow, J. E., Crosby, D. G., & Seiber, J. N. (1983). Vapor-phase photochemistry of pesticides. In *Residue Reviews: Residues of Pesticides and Other Contaminants in the Total Environment* (pp. 111-125). New York, NY: Springer New York.
- Woodrow, J. E., Gibson, K. A., & Seiber, J. N. (2019). Pesticides and related toxicants in the atmosphere. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 247*, 147-196.
- Woodrow, J. E., LePage, J. T., Miller, G. C., & Hebert, V. R. (2014). Determination of methyl isocyanate in outdoor residential air near metam-sodium soil fumigations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 62(36), 8921-8927.
- Woodrow, J. E., Majewski, M. S., & Seiber, J. N. (1986). Accumulative sampling of trace pesticides and other organics in surface water using xad-4 resin. *Journal of Environmental Science & Health Part B*, 21(2), 143-164.
- Yadav, I. C., Devi, N. L., Syed, J. H., Cheng, Z., Li, J., Zhang, G., & Jones, K. C. (2015). Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. *Science of the Total Environment*, 511, 123-137.
- Yadav, S. K. (2010). Pesticide applications-threat to ecosystems. *Journal of Human Ecology*, 32(1), 37-45.
- Youdeowei, A. (1989). Provisional report on pesticide management in Anglophone West Africa. Rome, Italy: FAO.
- Zacharia, J. T. (2011). Identity, physical and chemical properties of pesticides. *Pesticides in the modern world-trends in pesticides analysis*, 21, 1-8.
- Zadoks, J. C., & Waibel, H. (2000). From pesticides to genetically modified plants: history, economics and politics. *NJAS: Wageningen Journal of Life Sciences*, 48(2), 125-149.
- Zhan, L., Cheng, H., Zhong, G., Sun, Y., Jiang, H., Zhao, S., ... & Wang, Z. (2021). Occurrence of atmospheric current-use and historic-use pesticides at a CAWNET background site in central China. *Science of The Total Environment*, 775, 145802.
- Zhang, A., Luo, W., Sun, J., Xiao, H., & Liu, W. (2015). Distribution and uptake pathways of organochlorine pesticides in greenhouse and conventional vegetables. *Science of the Total Environment*, 505, 1142-1147.

- Zhang, W. (2018). Global pesticide use: Profile, trend, cost/benefit and more. *Proceedings of the International Academy of Ecology and Environmental Sciences*, 8(1), 1.
- Zhou, J., Liu, L., Xu, X., Yu, Y., Li, Y., Zhang, H., & Xu, Y. (2019). Atmospheric transport and bulk deposition of organochlorine compounds at leigongshan nature reserve in southwestern China. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(7), 1483-1492.
- Κουϊμτζής, Θ., Φυτιάνος, Κ., & Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ. (1998). Χημεία περιβάλλοντος. Εκδόσεις: University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- Λόλας, Π. Χ. (2003). Ζιζανιολογία (Ζιζάνια-Ζιζανιοκτόνα. Τύχη και Συμπεριφορά στο Περιβάλλον). Εκδόσεις σύγχρονη παιδεία, σελ, 21, 163-222.