



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΚΑΙ ΤΡΟΦΙΜΩΝ  
ΔΙΟΙΚΗΤΙΚΟΣ ΤΟΜΕΑΣ ΚΟΙΝΟΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΥΠΟΔΟΜΩΝ  
ΔΙΕΥΘΥΝΣΗ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΕΓΓΕΙΟΒΕΛΤΙΩΤΙΚΩΝ ΕΡΓΩΝ  
ΚΑΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΔΑΦΟΪΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ  
Τμήμα Γ' (Προστασίας Αρδευτικών Υδάτων)

ΕΡΓΟ

**ΕΛΕΓΧΟΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΡΔΕΥΤΙΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ  
(ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΩΝ) ΣΕ ΚΛΙΜΑΚΑ ΛΕΚΑΝΩΝ  
ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΠΟΤΑΜΩΝ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ - ΘΡΑΚΗΣ ΚΑΙ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ**

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ**

ΑΝΑΔΟΧΟΣ ΣΥΜΠΡΑΞΗ:



1. ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΕΙΔΙΚΟΣ ΛΟΓΑΡΙΑΣΜΟΣ ΚΟΝΔΥΛΙΩΝ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΓΕΩΡΓΙΚΩΝ ΦΑΡΜΑΚΩΝ



2. ΣΠΥΡΙΔΗΣ Α. - ΚΟΥΤΑΛΟΥ Β. Ο.Ε. - "ΥΕΤΟΣ"

3. ΠΕΡΛΕΡΟΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ, Γεωλόγος
4. ΛΙΟΝΗΣ ΜΙΧΑΗΛ, Γεωλόγος
5. ΛΕΒΟΓΙΑΝΝΗΣ ΜΙΧΑΗΛ, Γεωπόνος



ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΓΕΩΡΓΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
Η Ευρώπη επενδύει στις αγροτικές περιοχές



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ  
ΤΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ 2007-2013  
«ΑΓΕ-ΑΝΑΡΘΕ ΜΗΛΑΤΑΤΖΗΣ»

Ποιότητα-Ανταγωνιστικότητα-Αεφορία

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II

### **A. Σύντομη Ανασκόπηση της τύχης και συμπεριφοράς γεωργικών φαρμάκων στο περιβάλλον**

Για τον εντοπισμό των σημειακών πηγών ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων νερών από γεωργικά φάρμακα, έπρεπε να εξευρεθεί κάποιο εργαλείο με το οποίο να είναι δυνατό, με κάποια σημαντική βεβαιότητα, να διακριθούν οι συγκεντρώσεις γεωργικών φαρμάκων που βρίσκονται στα επιφανειακά και υπόγεια νερά και που προέρχονται από σημειακές πηγές ρύπανσης από τα επίπεδα των συγκεντρώσεων της αναπόφευκτης ρύπανσης των νερών που προκαλείται από την χρήση γεωργικών φαρμάκων στην Φυτοπροστασία και αύξηση της γεωργικής παραγωγής.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η ρύπανση περιβάλλοντος και ειδικότερα των επιφανειακών νερών είναι αναπόφευκτη ακόμη και κάτω από τις αυστηρότερες αρχές εξάσκησης γεωργικής πρακτικής στον τομέα της φυτοπροστασίας (Hartley and Graham-Bryce, 1980, Cheng, 1990, Honeycutt and Schabacker, 1994, Παπαδοπούλου-Μουρκίδου, 2008 και Παπαδοπούλου-Μουρκίδου και Πασιάς, 2009). Ρύπανση περιβάλλοντος προκαλείται ακόμη και όταν οι καλλιέργειες γίνονται κάτω από πλήρως ελεγχόμενες συνθήκες όπως συμβαίνει για παράδειγμα στις υδροπονικές-θερμοκηπιακές καλλιέργειες των οποίων τα υγρά απόβλητα συνιστούν σημαντικές πηγές ρύπανσης (Hatzilazarou et al., 2004 και 2005).

Τα γεωργικά φάρμακα για να εξασκήσουν την δράση τους ελευθερώνονται στο περιβάλλον (ψεκάζονται σε δένδρα, θάμνους, πολυετή και ετήσια φυτά ή στο έδαφος ακόμη και απευθείας σε κάποιο υδατοσύστημα για την καταπολέμηση της υδρόβιας βλάστησης, προνυμφών κουνουπιών κ.ά.) και συνεπώς αναπόφευκτα υπολείμματά τους θα μείνουν στα διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος για αρκετό χρονικό διάστημα (ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και την χημική και μεταβολική τους σταθερότητα στο περιβάλλον) μετά από κάθε εφαρμογή. Επίσης κατά την εφαρμογή (ψεκασμό) των γεωργικών φαρμάκων και αργότερα ποσότητες των υπολειμμάτων τους μεταφέρονται σε άλλα τμήματα του περιβάλλοντος όπως για παράδειγμα με το drift (εναπόθεση ψεκαστικού υγρού εκτός στόχου κατά τον ψεκασμό) και την εξάτμιση από την επιφάνεια των φυτών ή του εδάφους και νερού φθάνουν στην ατμόσφαιρα, από τα ψεκασμένα φυτά φθάνουν στο έδαφος και από εκεί ενδεχομένως να μεταφερθούν με την έκπλυση προς τα υπόγεια νερά ή με επιφανειακή απορροή, διάβρωση και στράγγιση των εδαφών να φθάσουν σε παρακείμενα επιφανειακά νερά. Φυσικά οι συγκεντρώσεις

γεωργικών φαρμάκων που θα φθάσουν εκτός στόχου και θα προκαλέσουν ρύπανση περιβάλλοντος θα εξαρτηθούν, εκτός από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και την μεταβολική και χημική τους σταθερότητα, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, και από τις εδαφο-κλιματικές συνθήκες που επικρατούν σε κάθε περιοχή (έχοντας υπόψη ότι υψηλές θερμοκρασίες για παράδειγμα κατά την περίοδο των ψεκασμών θα επιτείνουν την εξάτμιση και τις απώλειες φαρμάκων προς την ατμόσφαιρα, βροχοπτώσεις θα αυξήσουν τις απώλειες μέσω απορροής, διάβρωσης, στράγγισης ή έκπλυσης εδαφών κ.ά.), την επιμέρους χρήση γης στην κάθε περιοχή και ειδικότερα το ποσοστό των καλλιεργειών που απαιτούν εντατικά μέτρα φυτοπροστασίας και την τοπική γεωργική πρακτική των αγροτών.

Θα πρέπει να αναφερθεί επίσης ότι, γενικά τα γεωργικά φάρμακα που έχουν την μεγαλύτερη συχνότητα ανίχνευσης και στις υψηλότερες συγκεντρώσεις στα επιφανειακά αλλά και υπόγεια νερά είναι αυτά που εφαρμόζονται στο έδαφος ή προστίθενται στο νερό άρδευσης και τα γεωργικά φάρμακα αυτά είναι κυρίως ζιζανιοκτόνα (Greenhalgh and Roberts, 1987 και Meyer and Thurman, 1996). Τα ζιζανιοκτόνα, ως ομάδα, μεταξύ των υπόλοιπων ομάδων γεωργικών φαρμάκων, είναι η ομάδα η οποία έχει την υψηλότερη υδατοδιαλυτότητα και συνεπώς είναι τα γεωργικά φάρμακα τα οποία όταν εφαρμόζονται ή φθάνουν στο έδαφος σε μεγάλο ποσοστό (αν δεν είναι θετικά φορτισμένα όπως το paraquat, diquat και glyphosate, που προσροφούνται ισχυρά επάνω στα κολλοειδή του εδάφους), βρίσκονται διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα και ακολουθώντας την κίνηση του νερού έχουν την δυνατότητα αφενός να εκπλυθούν προς τα κατώτερα στρώματα του εδάφους, να φθάσουν τον φρεάτιο ορίζοντα και ακόμη και βαθιά υδροφόρα στρώματα και αφετέρου με την στράγγιση των εδαφών και την επιφανειακή απορροή να φθάσουν σε επιφανειακά νερά (στραγγιστικά κανάλια, ποταμούς και λίμνες). Ακόμη και για τα ζιζανιοκτόνα που δεν εφαρμόζονται απευθείας στο έδαφος αλλά εφαρμόζονται με διαφυλλικούς ψεκασμούς (μεταφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα), λόγω του ότι τα ζιζάνια έχουν μικρό ύψος και οι ψεκασμοί γίνονται με κατεύθυνση προς το έδαφος, ακόμη και με κατευθυνόμενους ψεκασμούς, ένα σημαντικό ποσοστό του ψεκαστικού υγρού εναποτίθεται επάνω στην επιφάνεια του εδάφους και επομένως και τα ζιζανιοκτόνα αυτά έχουν την ίδια συμπεριφορά και τύχη στο περιβάλλον όπως και εκείνα που εφαρμόζονται απευθείας στο έδαφος, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Όσον αφορά τα ζιζανιοκτόνα, ένα μικρό ποσοστό της ρύπανσης επιφανειακών νερών μπορεί να οφείλεται σε εναπόθεση ψεκαστικού υγρού εκτός στόχου (drift) και μεταφορά μέσω της ατμόσφαιρας (αυτό συμβαίνει όταν τα γεωργικά φάρμακα και συνεπώς και τα ζιζανιοκτόνα εφαρμόζονται κυρίως με αεροψεκασμούς σε χώρες με πολύ εκτατικές καλλιέργειες-Στην

ΕΥ απαγορεύονται οι αεροψεκασμοί εκτός αν υπάρχει έκτακτη ανάγκη). Όμως με την εξάτμιση από τις ψεκασμένες επιφάνειες (έδαφος, φυτά, νερό) μέσω της ατμόσφαιρας μεταφέρονται σε παρακείμενες καλλιέργειες, προκαλώντας προβλήματα φυτοτοξικότητας, αλλά και σε σημαντικές αποστάσεις προκαλώντας ρύπανση της ατμόσφαιρας και του περιβάλλοντος γενικότερα.

Επίσης θα πρέπει να σημειωθεί ότι ένα σημαντικό ποσοστό των χημικών ομάδων των ζιζανιοκτόνων είναι οργανικά οξέα είτε καρβοξυλικά οξέα τα οποία τυποποιούνται υπό μορφή εστέρων και αλάτων (προκειμένου να καταστεί δυνατή η απορρόφησή τους μέσω των βιολογικών μεμβρανών των φυτικών κυττάρων) ή οξέα κατά Levis, τα οποία όταν βρεθούν διαλυμένα σε νερό με  $pH > 6$  ή 7 είναι πλήρως ιονισμένα (φέρουν αρνητικό φορτίο). Τα ιονισμένα μόρια αφενός έχουν κατά 10 με 100 φορές υψηλότερη υδατοδιαλυτότητα σε σύγκριση με τα μη-ιονισμένα μόρια και αφετέρου λόγω του αρνητικού φορτίου που αποκτούν με τον ιονισμό απωθούνται από τα κολλοειδή της αργίλου, τα οποία επίσης είναι αρνητικά φορτισμένα και συνεπώς εμποδίζεται η προσρόφησή τους επάνω στα συστατικά του εδάφους και όντας διαλυμένα στο εδαφικό νερό η κίνησή τους μέσω της στράγγισης των εδαφών είναι ταχύτερη.

Από άλλες κατηγορίες γεωργικών φαρμάκων (εντομοκτόνα, ακαρεοκτόνα, νηματωδοκτόνα, μυκητοκτόνα) μόνο τα νηματωδοκτόνα σχεδόν όλα εφαρμόζονται στο έδαφος (αλλά ο αριθμός των διαθέσιμων στην αγορά φαρμάκων είναι πολύ περιορισμένος σήμερα) και μικρός αριθμός φαρμάκων από τις υπόλοιπες κατηγορίες όπως είναι εκείνα από τα εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα που κυρίως εφαρμόζονται ως επενδυτικά σπόρων. Συνεπώς η πλειονότητα των εντομοκτόνων/ακαρεοκτόνων και μυκητοκτόνων εφαρμόζονται με διαφυλλικούς ψεκασμούς. Κατά την εφαρμογή των φαρμάκων αυτών (ψεκασμούς) ένα ποσοστό του ψεκαστικού υγρού εναποτίθεται ή απορρέει στο έδαφος (οι ψεκασμοί συστήνεται να γίνονται μέχρι πλήρους διαβροχής του φυλλώματος και απορροής) και το ποσοστό αυτό του φαρμάκου μπορεί να έχει την τύχη αυτών που εφαρμόζονται στο έδαφος, όπως περιγράφηκε παραπάνω, με τη διαφορά όμως επειδή τα φάρμακα αυτά έχουν μέτρια έως πολύ μικρή υδατοδιαλυτότητα και υψηλή λιποφιλικότητα δεσμεύονται συνήθως επάνω στην οργανική ύλη του εδάφους (προσρόφηση, μεταβολισμός) και η κίνηση τους στο έδαφος είναι αργή και δύσκολη έως αδύνατη. Όμως συμβαίνει ρύπανση και από τα φάρμακα αυτά, κυρίως όταν ψεκάζονται δενδρώδεις καλλιέργειες, με την μεταφορά του ψεκαστικού υγρού εκτός στόχου (drift) και μέσω της ατμόσφαιρας (αν υπάρχει και λίγος άνεμος) μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις οπότε ενδέχεται να γίνει τελική εναπόθεση ψεκαστικού υγρού σε παραπλήσια

επιφανειακά νερά. Για τον λόγο αυτό για πολλά από τα γεωργικά φάρμακα αυτά η Κοινοτική Νομοθεσία προβλέπει ζώνες προστασίας (buffer zones) μεταξύ των αγροτεμαχίων και επιφανειακών νερών στις οποίες απαγορεύονται οι ψεκασμοί. Το πλάτος των ζωνών προστασίας ποικίλει ανάλογα με τις οικοτοξικολογικές ιδιότητες του κάθε φαρμάκου και μπορεί να κυμαίνεται από 5 μέχρι 100 ή και περισσότερα μέτρα (αν υπάρχουν περιορισμοί στην χρήση ενός φαρμάκου και απαιτείται να υπάρχει αφέκαστη ζώνη όπως και το αντίστοιχο πλάτος αναφέρονται στην ετικέτα της συσκευασίας του κάθε φαρμάκου).

Συνεπώς, από τα ανωτέρω, προκύπτει ότι αναπόφευκτα κατά τον ψεκασμό των γεωργικών φαρμάκων και μετέπειτα λειτουργούν μηχανισμοί διασποράς και μεταφοράς των υπολειμμάτων τους σε διάφορα άλλα τμήματα του περιβάλλοντος. Αυτό που είναι σημαντικό είναι η προκαλούμενη 'αναπόφευκτη ρύπανση' να μην επηρεάζει μη αντιστρέψιμα το περιβάλλον ή όπως αναφέρεται στα σχετικά νομοθετήματα της ΕΥ οι επιδράσεις να είναι 'αποδεκτές'. **Ένας από τους φιλόδοξους στόχους του έργου, στο πλαίσιο της διαπίστωσης της υφιστάμενης κατάστασης και τον εντοπισμό των σημειακών πηγών ρύπανσης από γεωργικά φάρμακα, ήταν αφενός να διακρίνει και να ποσοτικοποιήσει την αναπόφευκτη ρύπανση των επιφανειακών νερών κάτω από τις τοπικές εδαφο-κλιματικές συνθήκες και την εξασκούμενη γεωργική πρακτική σε κάθε μία από τις 21 λεκάνες απορροής ποταμών και λιμνών Μακεδονίας-Θράκης και Θεσσαλίας και αφετέρου να προτείνει δείκτες για τον έλεγχο των παρεκκλίσεων καθώς και τον περαιτέρω εντοπισμό σημειακών πηγών ρύπανσης.**

Για τον σκοπό αυτό έγινε επεξεργασία των αναλυτικών δεδομένων εφαρμόζοντας την τεχνική των Box Plots, από το στατιστικό πακέτο SPSS. Με την επεξεργασία αυτή έγινε εκτίμηση της διασποράς των συγκεντρώσεων κάθε γεωργικού φαρμάκου σε κάθε λεκάνη απορροής ξεχωριστά, ώστε να καθοριστούν τα όρια εμπιστοσύνης με βεβαιότητα 95% του κατώτατου και ανώτατου ορίου της διασποράς του 75% των συγκεντρώσεων και να αναδειχθούν οι τιμές που ξεφεύγουν τα στατιστικά όρια του 100% και χαρακτηρίζονται ως outliers και extreme values (εξαιρετικά υψηλές τιμές). Σημειώνεται ότι κατά την επεξεργασία αυτή επιλέχθηκαν τα γεωργικά φάρμακα τα οποία ανιχνεύθηκαν τουλάχιστον 5 φορές κατά την διάρκεια 2010-2011 και 2012, αντίστοιχα. Σε κάθε Box Plot όλες οι τιμές συγκεντρώσεων που εμπίπτουν μέσα στα όρια του Box συνιστούν το 75% και από 12,5% των τιμών περιλαμβάνονται στο εύρος που καλύπτεται από κάθε whisker (μουστάκι). Συνεπώς οι συγκεντρώσεις που δεν ξεπερνούν το ανώτατο χείλος του 75% του Box

εμπíπτουν στο 87,5% του πληθυσμού των τιμών. Όταν σε μία λεκάνη απορροής το 87,5% των συγκεντρώσεων που αφορούν κάποιο γεωργικό φάρμακο έχουν ένα στενό εύρος διακύμανσης και ένα μικρό ποσοστό στατιστικά ξεφεύγει και οι αντίστοιχες τιμές χαρακτηρίζονται ως outliers ή extreme values σημαίνει ότι για το μικρό αυτό ποσοστό συνέβηκε κάτι ιδιαίτερο όπως μη ενδεδειγμένη χρήση ή προήλθε από κάποια σημειακή πηγή ρύπανσης.

Η τεχνική των Box Plots είχε εφαρμοστεί και στο παρελθόν για την αξιολόγηση υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων που βρέθηκαν σε διάφορα τμήματα του περιβάλλοντος όπως στα υπόγεια νερά περιοχών της χώρας μας όπου καλλιεργείται αραβόσιτος (Papastergiou and Papadopoulou-Mourkidou, 2001), στο επίπεδο της λεκάνης απορροής του ποταμού Αξιού ( Papadopoulou-Mourkidou et al., 2004a και 2004b) και σε ευρύτερες περιοχές της Μακεδονίας και Θράκης (Papadopoulou-Mourkidou et al., 2001b).

Δεδομένου, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, η περιβαλλοντική συμπεριφορά των γεωργικών φαρμάκων, εκτός από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες και τις εδαφοκλιματικές συνθήκες της περιοχής χρήσης, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό και από το τμήμα του περιβάλλοντος που γίνεται η αρχική διασπορά του φαρμάκου προκειμένου να βρεθεί σε σημαντική συγκέντρωση στην περιοχή του στόχου ή να υπάρχει πιθανότητα να απορροφηθεί σε ικανοποιητική συγκέντρωση από τον στόχο ώστε να επιτευχθεί η καταπολέμησή του, παρακάτω παρουσιάζονται πληροφορίες σχετικά με τις βιολογικές δράσεις των διαφόρων γεωργικών φαρμάκων που περιλαμβάνονται στους καταλόγους των μεθόδων ανάλυσης.

Στον κατάλογο των γεωργικών φαρμάκων και άλλων οργανικών ουσιών που αναλύονταν περιλαμβάνονται 329 ουσίες για τις οποίες έγινε ανίχνευση και ποσοτικός προσδιορισμός στα δείγματα που συλλέγονταν κατά την διάρκεια εκτέλεσης του έργου. Μεταξύ των ανωτέρω ουσιών περιλαμβάνεται η καφεΐνη, η οποία θα χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για την διαπίστωση της ρύπανσης που προκαλείται από αστικά απόβλητα, άλλες 27 ουσίες που είναι είτε μεταβολίτες ή ισομερή ή ουσίες που βρίσκονται στα σκευάσματα γεωργικών φαρμάκων και οι υπόλοιπες 301 ουσίες είναι δραστικά συστατικά γεωργικών φαρμάκων που κυκλοφορούν σήμερα στην Ευρωπαϊκή αγορά ή κυκλοφορούσαν στο παρελθόν.

Από τις 27 ουσίες, που αναφέρθηκαν παραπάνω, το aldicarb sulfone και aldicarb sulfoxide είναι μεταβολίτες του aldicarb, το 3-OH carbofuran είναι μεταβολίτης του carbofuran, το butocarboxim sulfoxide είναι μεταβολίτης του butocarboxim, η DEA είναι μεταβολίτης της atrazine, το demeton-S-methyl sulfone είναι μεταβολίτης του demeton-S-methyl, το endosulfan sulphate είναι μεταβολίτης του endosulfan, το heptachlor epoxide είναι μεταβολίτης του heptachlor, το malaoxon είναι μεταβολίτης του malathion, το methiocarb sulfone είναι μεταβολίτης του methiocarb, τα paraoxon ethyl και paraoxon methyl είναι μεταβολίτες των parathion ethyl και parathion methyl, αντίστοιχα, το phorate sulfone και phorate sulfoxide είναι μεταβολίτες του phorate, και τα thiofanox sulfone και thiofanox sulfoxide είναι μεταβολίτες του thiofanox.

Από τα υπόλοιπα τα ισομερή του εξαχλωρο-κυκλοεξανίου a-HCH, b-HCH και d-HCH είναι ισομερή του γ-HCH ή lindane και βρίσκονται ως παραπροϊόντα σύνθεσης στα σκευάσματα του. Τα p,p-DDD και p,p-DDE είναι σταθεροί μεταβολίτες του p,p-DDT ενώ τα o,p-DDD, o,p-DDE και o,p-DDT είναι ισομερή που είτε βρίσκονται στα σκευάσματα ή παράγονται με ισομερισμό από τους αντίστοιχους μεταβολίτες ή το ίδιο το δραστικό συστατικό και γνωστό εντομοκτόνο DDT που είναι το p,p-DDT. Επίσης οι ουσίες proprazine και simetryne είναι τριαζίνες που δεν κυκλοφόρησαν ως γεωργικά φάρμακα ποτέ αλλά βρίσκονται στα σκευάσματα άλλων τριαζινικών ζιζανιοκτόνων όπως είναι η atrazine, prometryne, terbutylazine κ.ά.

Οι υπόλοιπες 301 ουσίες είναι δραστικά συστατικά γεωργικών φαρμάκων και διακρίνονται στις κάτωθι ομάδες. Στον σχετικό κατάλογο η βιολογική κατηγορία της κάθε ουσίας δίδεται σε παρένθεση με τα κάτωθι σύμβολα Z, E, M, A, N, που σημαίνει ζιζανιοκτόνο, εντομοκτόνο, μυκητοκτόνο, ακαρεοκτόνο, νηματωδοκτόνο, αντίστοιχα.

### **Ζιζανιοκτόνα**

Τα δραστικά συστατικά (active ingredients) ζιζανιοκτόνων που περιλαμβάνονται στις μεθόδους ανάλυσης του έργου είναι 2,4,5-T, 2,4-D, 2,4-DB, acetochlor, aclonifen, alachlor, ametryne, amitrole, atrazine, bentazone, beflubutamid, bromacil, bromoxynil, butachlor, carfentrazone ethyl, chloridazone (pyrazone), chlortoluron, chlorthal dimethyl, chlorsulfuron, cinidon-ethyl, clodinafop, clomazone, clopyralid, cyanazine, cycloate, cycloxdim, cyhalafop-butyl, desmedipham, desmetryn, dichlorprop, diclofop-methyl, diuron, diflufenican, dimethenamid, ethalfluralin, ethofumesate, fenoxaprop-p-ethyl, flufenacet, flumioxazin (flumionazin), fluazifop-P-butyl, fluometuron,

clurochloridone, foramsulfuron, imazamox, ioxynil, isoproturon, isoxaflutol, isopropalin, lenacil, linuron, MCPA, mecoprop, metamitron, metazachlor, metosulam, metribuzin, molinate, monolinuron, napropamide, nicosulfuron, oxyfluorfen, oxadiazon, picolinafen, pethoxamid, propaquizafop, propoxycarbazone, prosulfocarb, pyrafluorfen ethyl, pebulate, pendimethalin, phenmedipham, profoxydim, prometon, prometryne, propachlor, propanil, pyridate, propyzamide, quizalofop-ethyl, rimsulfuron, S-metolachlor, simazine, terbacil, terbuthylazine, terbutryn, tepraloxym, triallate, triasulfuron, thiobencarb, triclopyr και trifluralin.

### **Εντομοκτόνα**

Τα δραστικά συστατικά (active ingredients) των εντομοκτόνων που περιλαμβάνονται στις μεθόδους ανάλυσης είναι acetamiprid, aldicarb, aldrin, aminocarb, azinphos ethyl, azinphos methyl, bendiocarb, bifenthrin, bromophos ethyl, butocarboxim, buprofezin, carbaryl, carbofuron, carbosulfan, lindane, chlordane, chlorfenvinphos, chlorpyrifos ethyl, chlorpyrifos methyl, chlorhion, coumaphos, cyanophos, cyfluthrin, cypermethrin, cyromazine, deltamethrin, demeton O&S, demeton-S-methyl, dialifos, diazinon, dialifos, dieldrin, diflubenzuron, dimethoate, disulfoton, endosulfan I & II, endrin, ethion, etofenprox, ethiofencarb, fenchlorphos, fenitrothion, fenoxycarb, fenthion, fenvalerate, fipronil, flonicamid, fluvalinate, fonofos, formetanate, heptachlor, imidacloprid, indoxacarb, isodrin, isofenphos, L-cyhalothrin, lufenuron, mecarbam, malathion, metaflumizone, methoxychlor, methacrifos, methamidophos, methidathion, methiocarb, methomyl, methoxyfenozide, mevinphos, mirex, novaluron, omethoate, oxydemeton methyl, p,p-DDT, parathion ethyl, parathion methyl, permethin, phenthoate, phorate, phosalone, phosmet, phosphamidon, pirimicarb, pirimiphos ethyl, pirimiphos methyl, profenofos, promecarb, propoxur, prothoate, pymetrozine, pyriproxyfen, quinalphos, tebufenozide, teflubenzuron, tefluthron, thiofanox, terbufos, tetrachlorvinphos, thiacloprid, thiamethoxam και vamidothion,

### **Μυκητοκτόνα**

Τα δραστικά συστατικά (active ingredients) των μυκητοκτόνων που περιλαμβάνονται στις μεθόδους ανάλυσης είναι acibenzolar-S-methyl, azoxystrobin, benalaxyl, bitertanol, boscalid, bupirimate, butoxycarboxim, captafol, captan, carbendazim, chlorothalonil, cyproconazole, chinomethionate, cyazofamid, cyprodinil, difenoconazole, dimethomorph, dimoxystrobin, dichlofluanid, dodemorph, epoxyconazole, etridiazole, famoxadone, fenamidone, fenbuconazole, fenhexamid, fluazinam, fludioxonil, fluopicolid, flusilazole,



flutolanil, fuberidazole, fenpropimorph, fluoxastrobin, fluquinconazole, flutriafol, folpet, furalaxyl, HCB, imazalil, iprovalicarb, kresoxym-methyl, metalaxyl, metconazole, myclobutanil, mepanipyrim, metrafenone, nuarimol, PCNB, penconazole, pencycuron, pentachlorophenol, pentachlorobenzene, picoxystrobin, prochloraz, procymidone, propamocarb, proquizamide, propiconazole, prothioconazole, pyraclostrobin, pyrimethanil, pyrazophos, quinoxifen, silthiofam, spiroxamine, tebuconazole, tertaconazole, thiabendazole, thiophanate-methyl, tolclofos-methyl, tolyfluanid, triadimenol, trifloxystrobin, triticonazole, vinclozolin και zoxamide.

### **Ακαρεοκτόνα**

Τα δραστικά συστατικά (active ingredients) των ακαρεοκτόνων που περιλαμβάνονται στις μεθόδους ανάλυσης είναι abamectin, acrinathrin, bifenazate, bromopropylate, chlorobenzilate, chloropropylate, clofentezine, etoxazole, flufenoxuron, fenazaquin, fenpyroximate, hexythiazox, propargite, pyridaben, spirodiclofen, spiromesifen, tebufenpyrad, tetradifon.

### **Νηματωδοκτόνα**

Τα δραστικά συστατικά (active ingredients) των νηματωδοκτόνων που περιλαμβάνονται στις μεθόδους ανάλυσης είναι cadusafos, ethoprofos, fenamiphos, fosthiazate, fensulfothion, oxamyl και triazophos.

### **Λοιπά**

Diphenylamine. Η διφαινυλαμίνη έχει έγκριση κυκλοφορίας ως γεωργικό φάρμακο που χρησιμοποιείται για την μετασυλλεκτική προστασία μήλων και αχλαδιών κατά την αποθήκευση σε ψυγεία για την αποφυγή του scald (Papadopoulou-Mourkidou, 1991a). Η δράση της είναι αντιοξειδωτική. Όμως λόγω αυτής της αντιοξειδωτικής δράσης τόσο η διφαινυλαμίνη όσο και παράγωγά της έχουν ποικίλες άλλες χρήσεις όπως ως αντιοξειδωτικές ουσίες στα λιπαντικά λάδια μηχανών και αυτοκινήτων, αντιοξειδωτικά πολυμερών όπως τα ελαστικά αυτοκινήτων κ.α. (Drzyzga, 2003) και συνεπώς η παρουσία της στο περιβάλλον έχει διάφορες πηγές προέλευσης.

Μεταξύ των ανωτέρω εντομοκτόνων, ακαρεοκτόνων, νηματωδοκτόνων και ζιζανιοκτόνων οι μεταβολίτες τους (aldicarb sulfone και aldicarb sulfoxide, 3-OH carbofuran, butocarboxim sulfoxide, η DEA που είναι de-ethylated-atrazine, το demeton-S-methyl

sulfone, το endosulfan sulphate, το heptachlor epoxide, malaoxon, το methiocarb sulfone, τα paraoxon ethyl και paraoxon methyl, το phorate sulfone και phorate sulfoxide, και τα thiofanox sulfone και thiofanox sulfoxide) έχουν την υψηλότερη υδατοδιαλυτότητα, σε σύγκριση με την υδατοδιαλυτότητα που έχουν τα αντίστοιχα μητρικά μόρια και γιαυτό άλλωστε συχνά η ρύπανση υπόγειων νερών προκαλείται από μεταβολίτες γεωργικών φαρμάκων ενώ τα ίδια τα μητρικά μόρια ή δεν ανιχνεύονται ή βρίσκονται σε κατά πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα υπόγεια νερά. Ευνόητο είναι ότι οι μεταβολίτες που βρίσκονται στα φυσικά νερά κυρίως προέρχονται από την μεταβολική δραστηριότητα των μικροοργανισμών (κυρίως βακτήρια και σε μικρότερο βαθμό μύκητες) που βρίσκονται στα επιφανειακά νερά και το έδαφος και κυρίως το επιφανειακό καλλιεργούμενο έδαφος. Η πυκνότητα των μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες) μειώνεται σημαντικά με την αύξηση του βάθους του εδάφους (Vryzas et al., 2012a). Συνεπώς ο κύριος μεταβολισμός των γεωργικών φαρμάκων στο έδαφος λαμβάνει χώρα στα ανώτερα 0-40 cm του εδάφους. Η παρουσία μεταβολιτών γεωργικών φαρμάκων στα υπόγεια νερά είναι ένδειξη ότι τόσο τα μητρικά μόρια όσο και οι μεταβολίτες έφθασαν στα υπόγεια νερά μέσω στράγγισης διαμέσου του εδάφους όπου τα μητρικά μόρια, κατά την πορεία μέσω του καλλιεργούμενου εδάφους, υπέστησαν την μικροβιακή δραστηριότητα του εδάφους καθώς και τις υπόλοιπες διεργασίες απομείωσης των συγκεντρώσεων τους (Linn, D. M., Brusseau, M.L. and Chang, F.H., 1993). Η ανωτέρω πληροφορία χρησιμοποιείται συχνά για την διάκριση της ρύπανσης υπόγειων νερών που προκαλείται από γεωργικά φάρμακα που εκπλύνονται μέσω του εδάφους από εκείνην που προκαλείται από σημειακές πηγές μέσω διευκολυνόμενης κίνησης (preferential flow) ρυπασμένου νερού, ψεκαστικών διαλυμάτων, αποχύσεις υγρών σκευασμάτων κ.α. Η δεύτερη περίπτωση συμβαίνει συχνά σε αργιλώδη εδάφη που έχουν μεγάλες ρωγμές και σε μεγάλο βάθος (λόγω συστολής σε περίοδο ξηρασίας), αλλά και σε εδάφη που έχουν ρωγμές και αύλακες που σχηματίζονται από γαιοσκώληκες, από ρίζες φυτών κ.ά. (Vryzas et al., 2012c). Σε περιπτώσεις που οι ρωγμές αυτές και οι αύλακες υπάρχουν στο έδαφος στον περίγυρο αρδευτικών ή υδρευτικών γεωτρήσεων που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ψεκαστικών διαλυμάτων γεωργικών φαρμάκων διευκολύνουν την ταχεία κίνηση των γεωργικών αποβλήτων, που ενδεχομένως θα πέσουν στο έδαφος, προς τα υπόγεια υδροφόρα χωρίς να υποστούν την επίδραση της μεταβολικής δραστηριότητας του εδάφους. Το φαινόμενο αυτό δικαιολογεί την παρουσία γεωργικών φαρμάκων σε βαθιά υδροφόρα που υπό κανονικές συνθήκες τα φάρμακα αυτά δεν θα εκπλύνονταν ή θα είχαν μικρή πιθανότητα έκπλυσης.

Στο έδαφος, ταυτόχρονα με το φαινόμενο της στράγγισης, διενεργούνται και πολλές άλλες διεργασίες απομείωσης των συγκεντρώσεων γεωργικών φαρμάκων όπως μεταβολική και χημική διάσπαση ή τροποποίηση των μορίων και φαινόμενα προσφόρησης/εκρόφησης (Papadopoulou-Mourkidou, 1991b, 1994b; Papadopoulou-Mourkidou and Kotoroulou, 1995c; Spyropoulos and Papadopoulou-Mourkidou, 2000; Suett et al. 1996; Vryzas et al. 2007b). Αν φυσικά τα φάρμακα που δεν εκπλύνονται (leaching) λόγω του ότι έχουν μικρή υδατοδιαλυτότητα ή είναι ισχυρά προσροφημένα επάνω στα κολλοειδή του εδάφους τότε με τον καιρό τόσο τα μητρικά μόρια όσο και οι μεταβολίτες τους ενσωματώνονται στην οργανική ύλη του εδάφους (aged ή bound residues).

Μεταξύ των διαφόρων βιολογικών ομάδων γεωργικών φαρμάκων που αναφέρθηκαν παραπάνω η ομάδα των ζιζανιοκτόνων έχει την μεγαλύτερη υδατοδιαλυτότητα και γιαυτό άλλωστε τον λόγο τα γεωργικά φάρμακα που συνήθως βρίσκονται στα υπόγεια αλλά και στα επιφανειακά νερά είναι τα ζιζανιοκτόνα. Εξαιρέση αποτελεί περιορισμένος αριθμός ζιζανιοκτόνων που είναι θετικά φορτισμένα όπως τα διπυριδύλια (paraquat και diquat) και το glyphosate που είναι μία φωσφονομεθυλο-γλυκίνη τα οποία λόγω του θετικού φορτίου που έχουν στο μόριο τους προσροφούνται ισχυρά επάνω στα κολλοειδή της αργίλου και δεν εκπλύνονται. Για τον λόγο αυτό ποτέ δεν ανιχνεύθηκαν υπολείμματα των ανωτέρω ζιζανιοκτόνων σε υπόγεια νερά. Όσον αφορά το glyphosate έχουν αναφερθεί περιπτώσεις ατυχημάτων που είχαν ως αποτέλεσμα την ρύπανση υπόγειων υδροφόρων. Άλλωστε και τα τρία ανωτέρω ζιζανιοκτόνα εφαρμόζονται με διαφυλλικούς ψεκασμούς (είναι μεταφυτρωτικά ζιζανιοκτόνα), και οι ποσότητες του ψεκαστικού υγρού που φθάνουν στο έδαφος αφενός δεν εκπλύνονται αλλά και η οποιαδήποτε διασπορά μέσω άλλων μηχανισμών (απορροή, εξάτμιση, κ.ά.) είναι αδύνατη λόγω της άμεσης ισχυρής προσρόφησης επάνω στα κολλοειδή του εδάφους, με εξαίρεση το glyphosate για το οποίο υπάρχουν δεδομένα ότι ενδεχομένως προκαλεί ρύπανση επιφανειακών νερών σε περιοχές όπου γίνεται εντατική χρήση του. Για παράδειγμα μελέτη που διεξήχθη την περίοδο 2002-2003 για τον έλεγχο της παρουσίας του glyphosate και του κύριου μεταβολίτη του AMPA στα επιφανειακά νερά περιοχών της Μακεδονίας και Θεσσαλίας για τις οποίες υπήρχαν δεδομένα ότι το glyphosate είχε ευρεία χρήση οι συγκεντρώσεις που βρέθηκαν ήταν γενικά σε χαμηλά επίπεδα και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις και μεγαλύτερη συχνότητα ανίχνευσης βρέθηκαν για τα υδατοσυστήματα της λεκάνης απορροής του ποταμού Στρυμόνα και του παραποτάμου του Αγγίτη (Papadopoulou-Mourkidou, 2004). Για τις αναλύσεις του ανωτέρω προγράμματος εφαρμόστηκε αναλυτική μέθοδος που αναπτύχθηκε στο εργαστήριο (Patsias et al., 2001).

Μεταξύ των υπολοίπων ομάδων όλα τα νηματωδοκτόνα είναι επίσης ουσίες με σχετικά υψηλή υδατοδιαλυτότητα όπως και όλα τα διασυστηματικά εντομοκτόνα και μυκητοκτόνα και περιλαμβάνονται μεταξύ των γεωργικών φαρμάκων που συνήθως ανιχνεύονται σε υπόγεια νερά.

Την μικρότερη υδατοδιαλυτότητα και υψηλότερη λιποφιλικότητα έχουν τα περισσότερα εντομοκτόνα, ακαρεοκτόνα και μυκητοκτόνα που εφαρμόζονται συνήθως με διαφυλλικούς ψεκασμούς. Μεταξύ αυτών τα γεωργικά φάρμακα που έχουν αλογόνα στο μόριό τους είναι αυτά που έχουν την μικρότερη υδατοδιαλυτότητα και την υψηλότερη λιποφιλικότητα και σταθερότητα στο περιβάλλον. Κλασικό παράδειγμα της ομάδος αυτής είναι το DDT το οποίο είναι ένας αλογονωμένος υδρογονάνθρακας που περιέχει 5 άτομα χλωρίου στο μόριό του και είναι ένα από τα πιο λιπόφιλα γεωργικά φάρμακα που ανακαλύφθηκαν (θεωρείται σχεδόν αδιάλυτο στο νερό) και από τα πιο σταθερά στο περιβάλλον λόγω χημικής και μεταβολικής σταθερότητας. Ακριβώς λόγω αυτής της μεγάλης σταθερότητας στο περιβάλλον και λιποφιλικότητας δημιουργήθηκαν και όλα τα γνωστά προβλήματα βιοσυσσώρευσης (bioaccumulation) και βιοσυμπύκνωσης (bioconcentration) του DDT και των υπόλοιπων μελών της ομάδας των οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων/ακαρεοκτόνων που είχε ως αποτέλεσμα την απαγόρευση της χρήσης τους παγκοσμίως ήδη από την δεκαετία του 1970-1980.

Η βιοσυμπύκνωση αναφέρεται στην διαδικασία κατά την οποία η συγκέντρωση μιας ουσίας που είναι διαλυμένη στην υδατική φάση κάποιου υδατοσυστήματος αυξάνεται σταδιακά επάνω ή μέσα στους ιστούς των υδρόβιων οργανισμών που ζουν στο συγκεκριμένο υδατοσύστημα και αξιολογείται ποσοτικά με τον Δείκτη Βιοσυμπύκνωσης (Bioconcentration Factor, BCF) που ισούται με λόγο της συγκεντρώσεως μιας ουσίας σε κάποιο υδρόβιο οργανισμό προς την συγκέντρωση της ίδιας της ουσίας στην υδατική φάση του περιβάλλοντος υδατοσυστήματος.

Η βιοσυσσώρευση (bioaccumulation) είναι γενικότερος όρος και αφορά την σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης κάποιας ουσίας στο σώμα ενός οργανισμού (φυτικού ή ζωικού) προσλαμβανόμενη από διάφορες πηγές (τροφή, νερό, αέρα) και τούτο συμβαίνει όταν η ταχύτητα πρόσληψης της ουσίας είναι μεγαλύτερη από την ταχύτητα μεταβολισμού και απέκκρισης της ουσίας. Συνεπώς στους ζωικούς οργανισμούς οι ουσίες που βιοσυσσωρεύονται είναι λιπόφιλες ουσίες που όταν προσλαμβάνονται έχοντας μεγαλύτερη συγγένεια με τις λιπόφιλες ουσίες αποθηκεύονται στους λιπώδεις ιστούς όπου

βιοσυσσωρεύονται με τον χρόνο. Μεταξύ των γεωργικών φαρμάκων οι ουσίες που έχουν την μεγαλύτερη τάση βιοσυσσώρευσης στους λιπώδης ιστούς των ζώων είναι τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα/ακαρεοκτόνα (τα περισσότερα από αυτά έχουν απαγορευτεί στην αγορά της Ευρωπαϊκής Κοινότητας) και σε μικρότερο βαθμό τα πολυαλογονωμένα πυρεθροειδή εντομοκτόνα και ελάχιστα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα.

Όμως βιοσυσσώρευση συμβαίνει και με ορισμένα βαρέα (τοξικά) μέταλλα όπως υδράργυρο, μόλυβδο, στρόντιο κ.ά. Για παράδειγμα όταν προσλαμβάνεται υδράργυρος από τους ανώτερους ζωικούς οργανισμούς σχηματίζονται στο σώμα του οργανομεταλλικές ενώσεις όπως μεθυλο-υδράργυρος που είναι μία λιπόφιλη ουσία που έχει την τάση να συσσωρεύεται στα κύτταρα του εγκεφάλου του ζώων. Επίσης ο μόλυβδος προσλαμβανόμενος σχηματίζει τετρα-αιθυλο-μόλυβδο που λόγω λιποφιλικότητας συσσωρεύεται και αποθηκεύεται στους λιπώδης ιστούς των ζώων όπως και όλα τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα/ακαρεοκτόνα και άλλα εντομοκτόνα που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι ουσίες που αποθηκεύονται στους λιπώδης ιστούς των ζώων ενδέχεται να βγουν στην γενική κυκλοφορία του ζωικού οργανισμού όταν αυτό βρεθεί στην ανάγκη να χρησιμοποιήσει την αποθηκευμένη ενέργεια υπό μορφή λίπους που έχει στο σώμα του και στις περιπτώσεις αυτές ενδέχεται οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών που θα ελευθερωθούν στο αίμα των ζώων να φθάσουν τις αντίστοιχες θανατηφόρες δόσεις.

## **B. Οικοτοξικολογική αξιολόγηση των ευρημάτων υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων ανά λεκάνη απορροής ποταμών ή λιμνών.**

Η αξιολόγηση του κινδύνου έγινε με βάση τον Συντελεστή Κινδύνου (Risk Quotient, RQ). Ο συντελεστής κινδύνου RQ υπολογίστηκε από τον λόγο C/PNEC όπου C είναι η συγκέντρωση του κάθε γεωργικού φαρμάκου που βρέθηκε σε κάποιο υδατοσύστημα και η PNEC είναι η προβλεπόμενη ανώτατη συγκέντρωση που δεν αναμένεται να επιφέρει δυσμενείς επιδράσεις (Predicted non Effect Concentration) σε υδρόβιους οργανισμούς.

Η PNEC υπολογίστηκε για κάθε γεωργικό φάρμακο από την αντίστοιχη NOEC (Non Effect Concentration) αφού έγινε διόρθωση της τιμής εφαρμόζοντας κάποιο Παράγοντα Αξιολόγησης (AF, Assessment Factor) ήτοι  $PNEC=NOEC/AF$ . Για την επιλογή της καταλλήλου NOEC επιλέχθηκε η χαμηλότερη NOEC, μεταξύ των δεδομένων που βρέθηκαν διαθέσιμα για τρία είδη υδρόβιων οργανισμών (ψαριών, ασπρονδύλων και φυκιών) ήτοι για τρία τροφικά επίπεδα ενός υδατοσυστήματος. Σε περίπτωση απουσίας

δεδομένων NOEC χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα οξείας τοξικότητας (LC50) και μεγαλύτερος Παράγοντας Αξιολόγησης (AF).

Η αξιολόγηση του οικοτοξικολογικού κινδύνου με βάση τον Συντελεστή Κινδύνου (Risk Quotient) ήδη έχει εφαρμοστεί από τους Palma et al. (2004), Vryzas et al. 2009 και 2011 και πολυάριθμες άλλες εφαρμογές που αφορούν τα υδατοσυστήματα άλλων χωρών του πλανήτη.

### **Γ. Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων καφεΐνης για τον εντοπισμό πηγών ρύπανσης (σημειακών και διάχυτων) που προέρχονται από αστικά απόβλητα.**

Η παρουσία καφεΐνης σε επιφανειακά και υπόγεια νερά της Μακεδονίας είχε διαπιστωθεί ήδη από την δεκαετία του 2000 (Patsias and Papadopoulou-Mourkidou, 2000 και Papadopoulou-Mourkidou et al., 2001a) και σήμερα υπάρχουν δεδομένα από πολλές χώρες (Kolpin et al., 2002, Knee et al., 2010; Buerge et al, 2003; Glassmeyer et al., 2005; Chen et al. 2006; Kelly, 2009) που δείχνουν ότι όχι μόνο η καφεΐνη αλλά και άλλες ουσίες που αποβάλλονται από τον άνθρωπο με τα ούρα όπως φαρμακευτικά προϊόντα (αντιβιοτικά και άλλα ευρέως χρησιμοποιούμενα φάρμακα, ορμόνες κ.ά.) και βρίσκονται στα υγρά αστικά απόβλητα φθάνουν ως ρυπαντές στα επιφανειακά και υπόγεια νερά.

Αντιβιοτικά και άλλα φάρμακα που χρησιμοποιούνται στην προστασία και θεραπευτική των κατοικίδιων ζώων και ποσότητες τους αποβάλλονται με τα κόπρανα και τα ούρα βρέθηκε ότι εκπλύνονται ή βρίσκονται στο νερό απορροής εδαφών που δέχθηκαν εδαφοβελτιωτικές εφαρμογές κοπριάς (Dolliver H., and Gupta, S., 2008).

Η καφεΐνη όμως παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι καταναλώνεται αποκλειστικά από τον άνθρωπο μέσω του ροφήματος του καφέ και πολλών αναψυκτικών που περιέχουν καφεΐνη αλλά και φαρμακευτικών προϊόντων που επίσης περιέχουν καφεΐνη. Η καφεΐνη θεωρείται το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο φαρμακευτικό προϊόν ανά τον κόσμο (Buerge et al., 2003, Glassmeyer et al., 2005, Peeler et al. 2006, Verenitch and Mazumder, 2008). Αντίθετα άλλες ουσίες που εκκρίνονται με τα ούρα και ρυπαίνουν επιφανειακά και υπόγεια νερά όπως ορμόνες, αντιβιοτικά κ.λπ., που αναφέρθηκαν παραπάνω, χρησιμοποιούνται επικουρικά στην διερεύνηση της προέλευσης ρυπαντικών φορτίων καθόσον εκκρίνονται και από κατοικίδια ζώα που βρίσκονται υπό την επήρεια κάποιας φαρμακευτικής αγωγής και συνεπώς η προκαλούμενη ρύπανση ενδεχομένως να προέρχεται και από την έκπλυση

ή απορροή ή απευθείας τροφοδοσία επιφανειακών και υπόγειων νερών με υγρά απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων.

Ασφαλώς υπάρχουν περιπτώσεις που η απουσία καφεΐνης από κάποιο υδατοσύστημα δεν σημαίνει απαραίτητα ότι δεν υπάρχει ρύπανση από αστικά απόβλητα και για τον λόγο αυτό γίνεται προσπάθεια τα τελευταία έτη να βρεθεί κάποιος συνδυασμός δεικτών (π.χ. καφεΐνης με νιτρικά ή φαρμακευτικά προϊόντα κ.ά. και σε συνδυασμό με εξειδικευμένο μικροβιακό φορτίο) ώστε να μην υπάρχουν περιπτώσεις λανθασμένων αρνητικών ταυτοποιήσεων προέλευσης ρύπων.

Για όλους τους ανωτέρω λόγους η καφεΐνη περιλήφθηκε μεταξύ των ουσιών που ελέγχονταν στα υδατικά δείγματα που συλλέχθηκαν στην διάρκεια του έργου και η παρουσία της χρησιμοποιήθηκε αφενός για την διάκριση των πηγών ρύπανσης οφειλόμενης στην γεωργία, κτηνοτροφία, βιομηχανία ή είναι ανθρωπογενούς προέλευσης και αφετέρου για την διερεύνηση της ενδεχόμενης επικοινωνίας υδατοσυστημάτων και κυρίως επιφανειακών και υπόγειων νερών.

**Δ. Αξιολόγηση των αποτελεσμάτων των αναλύσεων διφαινυλαμίνης (diphenylamine) για τον εντοπισμό πηγών ρύπανσης (σημειακών και διάχυτων) που προέρχονται από λιπαντικά λάδια (πρατήρια καυσίμων), χώρους ανακύκλωσης απορριμάτων και ελαστικών αυτοκινήτων και ΧΥΤΑ.**

Η διφαινυλαμίνη έχει έγκριση κυκλοφορίας ως γεωργικό φάρμακο χρησιμοποιούμενο για την μετασुλλεκτική συντήρηση στα ψυγεία μήλων και αχλαδιών.

Η διφαινυλαμίνη είναι μία αρωματική αμίνη που η ίδια ή παράγωγά της χρησιμοποιούνται επίσης ως σταθεροποιητές σε εκρηκτικά υλικά της νιτρο-κυταρρίνης, σε προωθητικά, στην βιομηχανία αρωμάτων και ως αντιοξειδωτικά στην βιομηχανία ελαστικών και άλλων πολυμερών αλλά και στα λιπαντικά λάδια αυτοκινήτων και άλλου μηχανολογικού εξοπλισμού.

Δεν είναι γνωστή ακόμη η συμπεριφορά της διφαινυλαμίνης στο περιβάλλον και ούτε έχει ακόμη γίνει πλήρης αξιολόγηση του κινδύνου στην υγεία των ανώτερων ζώων (Drzynga O., 2003).

Πρόσφατα η διφαινυλαμίνη έχει προστεθεί στον κατάλογο των ουσιών προτεραιότητας της Ευρωπαϊκής Ένωσης.