



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ, Α' ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΑΘΟΛΟΓΙΚΗΣ ΑΝΑΤΟΜΙΚΗΣ

**ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΥΓΕΙΑ. ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΘΕΜΑΤΩΝ
ΜΕ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ»**

MSc: “Environment and Health. Capacity Building for Decision Making”

**Διευθυντής του ΠΜΣ
Νικόλαος Καβαντζάς, Καθ. Ιατρικής Σχολής ΕΚΠΑ**

**«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΡΟΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΧΥΣΗΣ ΤΟΥ DDT ΣΤΟΝ
ΥΔΡΟΦΟΡΕΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΤΟΥ ΑΡΑΧΘΟΥ ΜΕ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥ
ΗΥΔΡΟΛΟΓΙΚΟΥ ΜΟΝΤΕΛΟΥ MODFLOW»**

**«NUMERICAL SIMULATION OF GROUNDWATER FLOW AND DDT
MASS TRANSPORT IN ARACHTHOS AQUIFER USING THE MODULAR
HYDROLOGIC MODFLOW MODEL»**

**Ελένη Στρομπούλα, Φυσικός
Αριθμός Μητρώου : 20150249**

Επιβλέπων Καθηγητής : Αλέξανδρος Παπαγιάννης, ΣΕΜΦΕ, ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2018

Τριμελής Επιτροπή

Επιβλέπων : Παπαγιάννης Αλέξανδρος, Καθηγητής ΣΕΜΦΕ, Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ

Πρόεδρος : Καβατζάς Νικόλαος, Καθηγητής Παθολογικής Ανατομικής, Επιστημονικός Υπεύθυνος του ΠΜΣ : «Περιβάλλον και Υγεία. Διαχείριση Περιβαλλοντικών θεμάτων με επιπτώσεις στην Υγεία», Ιατρικής Σχολής, ΕΚΠΑ

Μέλος : Νικολοπούλου - Σταμάτη Πολυξένη, Καθηγήτρια Παθολογικής Ανατομικής, Ιατρικής Σχολής, ΕΚΠΑ

Διεξαγωγή έρευνας

Σχολή Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ και

Σχολή Αγρονόμων και Τοπογράφων Μηχανικών, Εργαστήριο Περιβάλλοντος και Χωρικού Σχεδιασμού, ΕΜΠ

Επιβλέπων : Παπαγιάννης Αλέξανδρος, Καθηγητής ΣΕΜΦΕ, Τομέας Φυσικής, ΕΜΠ

Πρόεδρος : Καβατζάς Νικόλαος, Καθηγητής Παθολογικής Ανατομικής, Επιστημονικός Υπεύθυνος του ΠΜΣ : «Περιβάλλον και Υγεία. Διαχείριση Περιβαλλοντικών θεμάτων με επιπτώσεις στην Υγεία», Ιατρικής Σχολής, ΕΚΠΑ

Μέλος : Νικολοπούλου - Σταμάτη Πολυξένη, Καθηγήτρια Παθολογικής Ανατομικής, Ιατρικής Σχολής, ΕΚΠΑ

Περιεχόμενα

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
A1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	7
A2 ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ	8
B. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	9
B1 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ	9
B1.1 Κατηγορίες φυτοφαρμάκων.....	9
B1.1.1 Παρασιτοκτόνο DDT	10
B1.1.2 Ιστορική αναδρομή – “DDT is old”	10
B1.1.3 Χημική σύσταση και χρήση ως φυτοπροστατευτική ουσία.....	13
B1.1.4 Τα φυτοφάρμακα στην γεωργία σήμερα	14
B1.1.5 Η αρχή της προφύλαξης	16
B1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΙΣ ΦΥΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΣΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΚΛΙΜΑΚΑ	16
B1.3 ΧΡΗΣΗ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ	18
B1.3.1 Ανώτατα επιτρεπτά όρια	20
B1.4 ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΛΑΦΟΥΣ ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ	20
B1.4.1 Έδαφος	20
B1.4.2 Επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.....	21
B1.4.3 Μέθοδοι απορρύπανσης υδάτων	23
B2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ	25
B2.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ	25
B2.1.1 Οξεία και χρόνια τοξικότητα.....	26
B2.1.2 Σχέση δόσης – αποτέλεσμα.....	28
B2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ.....	29
B2.2.1 Ενδοκρινικό σύστημα.....	30
B2.2.2 Νευρικό σύστημα	31
B2.2.3 Αναπνευστικό σύστημα	31
B2.2.4. Δέρμα	32
B2.2.5 Καρκινογένεση.....	32
B2.2.6 Κύηση και Αναπαραγωγικό σύστημα	33
B3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	34
B3.1 ΥΔΑΤΙΝΟ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑ ΗΠΕΙΡΟΥ	34

B3.2 Η ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΑΡΑΧΘΟΥ	35
B3.3 ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ	39
B3.4 ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ	39
B4 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	41
B4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ	41
B4.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	41
B4.2.1 Ψηφιοποίηση χαρτών περιοχής μελέτης	42
B4.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΥΠΟΓΕΙΑΣ ΡΟΗΣ	44
B4.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο του λογισμικού MODFLOW	44
<i>B4.3.1.1 Τύποι οριακών συνθηκών</i>	47
B4.3.2 Εφαρμογή του λογισμικού MODFLOW	48
<i>B4.3.2.1 Επιλογή οριακών συνθηκών</i>	49
B4.3.3 Υδρολογικά χαρακτηριστικά και χρονικό βήμα προσομοίωσης	51
<i>B4.3.3.1 Βροχοπτώσεις</i>	51
<i>B4.3.3.2 Αντλήσεις</i>	53
<i>B4.3.3.3 Το πορώδες και το ενεργό πορώδες του εδάφους</i>	56
<i>B4.3.3.4 Αποθηκευτικότητα</i>	56
<i>B4.3.3.5 Διαπερατότητα</i>	59
<i>B4.3.3.6 Διασπορά</i>	61
B4.4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΡΥΠΟΥ	61
B4.4.1 Μοντέλο MT3DMS	61
B4.4.2 Πολύγωνο Thiessen	62
B4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΕΝΑΡΙΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ	64
Γ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	69
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	72

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία συνοψίζει μια πορεία, μια μελέτη, έναν προβληματισμό και πολλές συζητήσεις επιστημονικής φύσης προσπαθώντας να απαντήσει σε ερωτήματα, να «παντρέψει» επιστήμες, αλλά και να δώσει λύσεις σε ένα ζήτημα, σημαντικό τόσο επιστημονικά όσο και προσωπικά με βαθύτερο στόχο την προσφορά υπηρεσιών στην κοινωνία.

Δεν θα μπορούσε κατά συνέπεια να ξεκινήσει και να οδηγηθεί στα συγκεκριμένα συμπεράσματα εάν δεν είχαν στηρίξει το εγχείρημα αυτό κάποιοι αξιόλογοι άνθρωποι και επιστήμονες.

Για το λόγο αυτό θα ήθελα πρωτίστως να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα μου Καθηγητή κ. Αλέξανδρο Παπαγιάννη για την αρμονική συνεργασία που είχαμε, την καθοδήγηση και την παρότρυνση να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον ερευνητικά θέμα. Την Επίκουρη Καθηγήτρια κα. Μαρία Παπαδοπούλου που χωρίς την δική της συμβολή η εργασία αυτή δεν θα μπορούσε να είναι τόσο άρτια δομημένη, καθώς και την Υποψήφια Διδάκτορα Δέσποινα Χαρχούση που βοήθησε σε πολύ μεγάλο βαθμό με τις πολύτιμες συμβουλές της και κυρίως τον χρόνο που διέθεσε για την επεξεργασίας δεδομένων και συλλογής πληροφοριών στο πρόγραμμα MODFLOW και MT3D – MS και μαζί καταφέραμε να συνεργαστούμε άρτια.

Επίσης, ήταν ιδιαίτερα μεγάλη βοήθεια η παροχή δεδομένων από την πλατφόρμα του http://www.meteo.gr/Monthly_Bulletins.cfm και το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών και για το λόγο αυτό θα ήθελα να ευχαριστήσω ξεχωριστά τον κ. Κ. Λαγουβάρδο.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον καλό μου φίλο και συνάδελφο, Υποψήφιο Διδάκτορα Νικόλαο Παλαιοδημόπουλο για την πολύτιμη βοήθειά του στο προγραμματιστικό κομμάτι της εργασίας και επίλυσης προβληματισμών, τις επισημάνσεις του και την στήριξη του. Τον καλό μου φίλο και μεταπτυχιακό φοιτητή Σωτήρη Μικρό για τις πολύτιμες πληροφορίες του, τις κατευθύνσεις και πολύτιμες συμβουλές του αλλά και την ψυχολογική του στήριξη.

Τέλος την οικογένεια μου και τις αγαπημένες μου φίλες Ιωάννα και Ήρια για τις συμβουλές τους και την υποστήριξη που μου παρέχουν από την πρώτη στιγμή και την υπομονή που πάντα υποδείχνουν σε περιόδους «κρίσης» και δημιουργίας, όπως ήταν η περίοδος συγγραφής της εργασίας αυτής

Περίληψη

Η περιοχή της Ηπείρου είναι μια περιοχή με πλούσιο υδροφόρο ορίζοντα, αλλά και έντονη γεωργική δραστηριότητα. Είναι μια περιοχή που ο υδρολογικός της πλούτος αποτελεί πόλο έλξης ποικίλων κοινωνικοοικονομικών και γεωργικών δραστηριοτήτων. Αποτελείται από εκτεταμένες καλλιεργήσιμες εκτάσεις από τις οποίες προκύπτουν αυξημένες ανάγκες άρδευσης. Τα υπόγεια ύδατα του διαμερίσματος της Ηπείρου, και πιο συγκεκριμένα ο ποταμός Άραχθος για τον οποίο γίνεται λόγος στην συγκεκριμένη μελέτη, καταλήγουν στον Αμβρακικό Κόλπο διασχίζοντας μεγάλα αστικά κέντρα όπως είναι η πόλη της Άρτας τροφοδοτώντας τα με πόσιμο νερό μέσω του εθνικού δικτύου ύδρευσης. Κατά συνέπεια, η εντατικοποιημένη γεωργική δραστηριότητα και οι καλλιέργειες επιβαρύνουν τα ύδατα με το ρυπογόνο φορτίο από τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία στοχεύει στην διερεύνηση της ροής των υπόγειων υδάτων και της μεταφοράς και διάχυσης του παρασιτοκτόνου DDT στην λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου με την βοήθεια του λογισμικού Visual MODFLOW Flex. Συγκεκριμένα, η μαθηματική προσομοίωση της υπόγειας ροής πραγματοποιήθηκε με τη χρήση του πακέτου Modflow, ενώ για τη μεταφορά του ρύπου χρησιμοποιήθηκε το MT3D – MS. Στα πλαίσια της εργασίας, επιχειρείται ο προσδιορισμός της επιδεκτικότητας των γύρω περιοχών σε πιθανά αυξημένες τιμές του ρύπου, μέσω της χρήσης του αναπτυχθέντος μοντέλου μεταφοράς του ρύπου.

Η κύρια δυσκολία που αντιμετωπίστηκε κατά την διεξαγωγή της εργασίας αποτέλεσε η συλλογή δεδομένων (όπως υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά, χρονοσειρές μετρήσεων στάθμης υπόγειου νερού, σημεία και ποσότητα των αντλήσεων) για την ανάπτυξη του μοντέλου υπόγειας ροής. Ωστόσο, έπειτα από την υιοθέτηση κατάλληλων παραδοχών όπου κρίθηκε απαραίτητο, αναπτύχθηκε το μοντέλο υπόγειας ροής οδηγώντας σε ικανοποιητική κατανόηση της κατεύθυνσης της κίνησης του υπόγειου νερού.

Όσον αφορά την πηγή ρύπανσης των υπόγειων υδάτων της περιοχής μελέτης, από βάσιμες μαρτυρίες κατοίκων, αλλά και συλλογή δεδομένων από ιδιωτικούς και δημόσιους φορείς οδηγηθήκαμε στην ανάπτυξη του σεναρίου ταφής ποσότητας DDT σε περιοχή πλησίον της τεχνητής λίμνης του Πουρναρίου. Ωστόσο για την πληρότητα της μελέτης, λόγω έλλειψης δεδομένων για την ακριβή θέση ταφής, υιοθετήθηκε και ένα δεύτερο σενάριο ρύπου όπου η πηγή του ρύπου τοποθετήθηκε σε μια περιοχή με πυκνό δίκτυο γεωτρήσεων.

Μέχρι σήμερα δεν έχει διεξαχθεί κάποια αντίστοιχη μελέτη για την συγκεκριμένη περιοχή που να μας πληροφορεί επαρκώς για την ποιότητα των υδάτων του υδάτινου διαμερίσματος αυτού σε σχέση με τον μελετώμενο ρύπο.

Λέξεις Κλειδιά : Υδάτινο διαμέρισμα Ηπείρου, φυτοφάρμακα, DDT, υδροφορέας, προσομοίωση, διασπορά ρύπου, MODFLOW, ποιότητα υδάτων.

Abstract

The region of Epirus is not only an area with a rich aquifer but also with a strong agricultural activity. This area is a source of various socio – economic and agricultural activities because of the hydrological richness. Epirus has a significant number of cultivable lands which results in increased irrigation needs.

The underground waters of the district of Epirus end up in the Amvrakikos Gulf, crossing large urban centres, such as the city of Arta, and supplying them with drinking water through the national water network. Consequently, intensified agricultural activity and crops contaminate the waters with pollutant load from the pesticides used.

This study aims to examine the underground diffusion of pesticide DDT in the Arachthos river basin with the help of Modflow simulation model. In parallel, it attempts to determine the susceptibility of the surrounding areas to potentially elevated pollutant values through the MT3D – MS diffusion model, analyzing quality flow and pollutant load data.

The primary challenge for the study was the collection of data (such as hydrogeological characteristics, groundwater level meters, points and quantity of pumping) in order to develop the underground flow model. However, the underground flow model was developed with the adoption of certain assumptions, where it was deemed suitable and necessary, leading to an adequate understanding of the direction of groundwater movement.

Concerning the information sources of groundwater pollution of this case study, testimonies from residents of the given area were used, and other data were collected from private and public operators. These helped in the development of the DDT landfill scenario in a region near Pournari lake. Due to the lack of data on the exact burial site, and in order for the study to be consistent, a second soil scenario was adopted where the source of the pollutant was placed in an area with a dense drilling network.

Keywords : Epirus aquifer system, Pesticides, DDT, Stimulation, Soil dispersion, Transport, Modflow, water quality.

A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

A1 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Οι υδάτινοι πόροι είναι βασικό αγαθό για την ζωή και το περιβάλλον μας, αλλά και παράγοντας τεχνολογικής, κοινωνικής και οικονομικής ανάπτυξης της κάθε χώρας. Τα υδάτινα οικοσυστήματα θεωρούνται πολύ σημαντικά και ευαίσθητα οικοσυστήματα μεγάλης περιβαλλοντικής αξίας. Το νερό, λόγω των ιδιαίτερων φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του, είναι άρρηκτα συνδεδεμένο με την ύπαρξη ζωής σε όλες τις μορφές της (Θεοχάρης, 2013).

Για να αξιοποιηθούν σωστά οι υδάτινοι πόροι χρειάζονται υδραυλικά έργα τα οποία να διασφαλίζουν την ποιότητα του νερού. Η Ελλάδα αποτελείται από πολλά και πλούσια υδάτινα οικοσυστήματα λόγω της μορφολογίας και του κλίματος της. Συγκεκριμένα, το υδάτινο οικοσύστημα της Ηπείρου αναπτύσσεται στο βορειοδυτικό τμήμα της Ελλάδας με έκταση 9.980 km² και είναι ένα από τα πλουσιότερα της χώρας καθώς η μορφολογία, οι υδρογεωλογικές δομές και το υψηλό ετήσιο υψόμετρο των κατακρημνίσεων το καθιστούν το πλουσιότερο σε αποθέματα νερού. Το μεγαλύτερο τμήμα της Ηπείρου ανήκει στην Ιόνιο γεωτεκτονική ζώνη, ενώ οι ανατολικές περιοχές (Τζουμέρκα όρη, λεκάνη Αώου και Σαραντάπορου) ανήκουν στην ζώνη της Πίνδου. Το υδάτινο διαμέρισμα της Ηπείρου (GR05) χωρίζεται σε έξι κύριες υδρολογικές λεκάνες απορροής των ποταμών Αώου, Καλαμά, Αχέροντα, Λούρου, Αράχθου, Ιωαννίνων καθώς και άλλες μικρότερες (Νικολάου, 2005).

Η λεκάνη απορροής του Αράχθου είναι από τις σημαντικότερες καθώς διασχίζοντας την οροσειρά των Τζουμέρκων ο ποταμός τροφοδοτεί την τεχνητή λίμνη του Πουρναρίου και συνεχίζει μέχρι τις εκβολές του στον Αμβρακικό κόλπο όπου και είναι η κύρια τροφοδοσία του κόλπου (Αλμπάνης, 1999). Στο σημείο αυτό να τονίσουμε ότι η περιοχή διακρίνεται για την έντονη γεωργική της δραστηριότητα και κατά συνέπεια την χρήση μεγάλων ποσοτήτων φυτοφαρμάκων τα οποία είτε απ' ευθείας είτε μέσω του εδάφους καταλήγουν στα υπόγεια νερά της περιοχής, πράγμα το οποίο οδηγεί στην συσχέτιση της γεωργικής δραστηριότητας με την εναπόθεση ρύπων στο υπέδαφος και το υδάτινο δίκτυο, και αποτελεί το αντικείμενο μελέτης της συγκεκριμένης εργασίας ακολουθώντας διαδοχικά βήματα στην ανάλυση των δεδομένων μας.

Παρά το γεγονός ότι έχουν γίνει πολλές μελέτες μέχρι σήμερα για το ρυπογόνο φορτίο που καταλήγει στον Αμβρακικό κόλπο και την έκταση της ρύπανσης αυτού (Αλμπάνης, 1999) και (Konstantinou et al., 2006), δεν υπάρχει κάποια μελέτη η οποία να επιχειρεί, με την χρήση σύγχρονων εφαρμογών και στατιστική ανάλυση δεδομένων, να εξετάσει την διάχυση των ρύπων στο υδάτινο δίκτυο της λεκάνης του Αράχθου αλλά και πώς αυτό, διασχίζοντας την τεχνητή λίμνη του Πουρναρίου, καταλήγει στην περιοχή της Άρτας.

Στην μελέτη αυτή γίνεται η παρουσίαση της υφιστάμενης κατάστασης ρύπανσης των υδάτων στην περιοχή μελέτης η οποία περιλαμβάνει την συλλογή, επεξεργασία και αξιολόγηση των κλιματικών και υδρογεωλογικών δεδομένων, καθώς και τις συγκεντρώσεις των ρυπογόνων ουσιών αλλά και την προέκταση αυτής της κατάστασης στην υγεία των ανθρώπων.

Συνολικά, η συγκεκριμένη εργασία επιτυγχάνει την συγκέντρωση όγκου δεδομένων και την επεξεργασία αυτών αποτελώντας το πρώτο βήμα για μια περαιτέρω διερεύνησης του συγκεκριμένου θέματος. Μελλοντικός σκοπός είναι η ενημέρωση και η αλλαγή του τρόπου αντιμετώπισης του θέματος δίνοντας εναλλακτικές λύσεις και προτάσεις για την μείωσή της, αλλά και εναλλακτικούς τρόπους διαχείρισης των ρύπων ώστε να αποφεύγεται η ρύπανση του υπεδάφους και κατ' επέκταση του υδροφόρου ορίζοντα.

A2 ΔΙΑΡΘΡΩΣΗ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στο **Κεφάλαιο 1**, παρουσιάζεται μια πρώτη αναφορά στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα (φυτοφάρμακα) και τις κατηγορίες τους, την χρήση τους και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια. Πιο συγκεκριμένα εξετάζεται το παρασιτοκτόνο DDT οι ιδιότητές του, οι επιπτώσεις του στο περιβάλλον και πιο συγκεκριμένα στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Στο **Κεφάλαιο 2**, αναφερόμαστε στις επιπτώσεις των φυτοφαρμάκων στην υγεία του ανθρώπου και πιο συγκεκριμένα στις ευπαθείς ομάδες και τους αγρότες. Παράλληλα, μελετώνται τα όρια τοξικότητας σε περίπτωση οξείας και χρόνιας έκθεσης των οργανισμών, στα φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

Στο **Κεφάλαιο 3**, προσδιορίζεται το υδάτινο διαμέρισμα και η λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου, τα γεωμορφολογικά και κλιματικά χαρακτηριστικά της αλλά και η σημαντικότητα για την οποία επιλέχθηκε ως περιοχή μελέτης.

Στο **Κεφάλαιο 4**, παρουσιάζονται αναλυτικά τα δεδομένα και η επεξεργασία τους από το υπολογιστικά μοντέλα MODFLOW και MT3D – MS. Προσδιορίζονται τα στοιχεία που υπολογίστηκαν για την μοντελοποίηση της περιοχής μελέτης ενώ παράλληλα, αναφέρεται εμπεριστατωμένα το εννοιολογικό τους υπόβαθρο και τέλος γίνεται μια σύντομη περιγραφή της θεωρίας τους.

Τέλος, στο **Κεφάλαιο 5**, γίνεται η απαραίτητη αποτίμηση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και συμπερασμάτων με βάση όλη την μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια.

B. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

B1 ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Ως φυτοφάρμακα (pesticides) θεωρούνται οι χημικές ουσίες που προστατεύουν τα φυτά από διάφορα παράσιτα και έντομα μειώνοντας τον πληθυσμό τους ή εξοντώνοντάς τα και καταπολεμούν ασθένειες που προκαλούνται από έντομα όπως είναι τα κουνούπια (WHO, 2018) και [1]. Επίσης, σημαντικό ρόλο παίζουν και στην αύξηση της γεωργικής παραγωγής γεγονός το οποίο οδηγεί σε σημαντική αύξηση της χρήσης τους τα τελευταία χρόνια. Η συνεχής ανάγκη όμως για παραγωγή όλο και μεγαλύτερων ποσοτήτων των καλλιεργήσιμων προϊόντων οδήγησε στην κατακόρυφη αύξηση της χρήσης των φυτοφαρμάκων. Η αλόγιστη χρήση των ουσιών αυτών οδήγησε στην υποβάθμιση του περιβάλλοντος (εδάφους, ατμόσφαιρας και υδάτων) θέτοντας σε κίνδυνο την υγεία των ανθρώπων και όλων των ζωντανών οργανισμών (Αλμπάνης, 1999). Παράλληλα, δημιουργεί συνθήκες ανθεκτικότητας στις ουσίες των παρασίτων και των ζιζανίων, που μακροπρόθεσμα επιφέρουν μεγαλύτερες επιπτώσεις, καθώς δημιουργούν την ανάγκη για χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων των φυτοφαρμάκων.

Τα τελευταία χρόνια η ενημέρωση των καταναλωτών για τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στα τρόφιμα, έχει επιφέρει μια ευαισθητοποίηση γύρω από το θέμα, αλλά και μια κριτική στάση όσον αναφορά την χρήση των φυτοφαρμάκων στις καλλιέργειες.

B1.1 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (World Health Organization, WHO) φυτοπροστατευτικά προϊόντα είναι οι χημικές ή συνθετικές ουσίες και τα φυτικά εκχυλίσματα που χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση των ζιζανίων, των ασθενειών στις καλλιέργειες και των εντόμων (WHO, 1990). Επίσης, ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας (Food and Agricultural Organization, FAO), ως φυτοπροστατευτικό προϊόν ορίζει οποιαδήποτε χημική ουσία ή μείγμα ουσιών που έχει ως σκοπό την πρόληψη, καταστροφή και απόθεση οποιουδήποτε παρασίτου (FAO, 2014).

Τα φυτοφάρμακα αρχικά κατατάσσονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες σύμφωνα με τον λόγο χρήσης τους και το αντικείμενο προσβολής της καλλιέργειας (Julien et al., 2008):

Α) Ζιζανιοκτόνα: Η χρήση τους γίνεται για να καταστρέφουν τα αγριόχορτα που εμποδίζουν τις καλλιέργειες να αναπτυχθούν. Χαρακτηριστικός αντιπρόσωπος

αυτών είναι η ουσία γλυφοσάτη (roundup) η οποία έχει καταταχθεί στο γκρουπ 2α της κατάταξης των επικίνδυνων ουσιών ως καρκινογόνος ουσία από τον Διεθνή Οργανισμό Ερευνών για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer's, IARC) (Kelland, 2017). Προκαλεί επίσης σοβαρές παθολογικές καταστάσεις όπως Parkinson, Alzheimer, διαβήτη, καρδιολογικές παθήσεις και γαστρεντερικές διαταραχές (Ibrahim, 2016).

Β) Εντομοκτόνα: Χρησιμοποιούνται ως επί το πλείστον για την καταπολέμηση των εντόμων, τα οποία καταστρέφουν τα φυτά και τον καρπό των φυτών.

Γ) Παρασιτοκτόνα ή Μυκητοκτόνα: Χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο βαθμό από τα παραπάνω για να καταπολεμήσουν ζωικά και φυτικά παράσιτα τα οποία τρέφονται από τις καλλιέργειες και τα φυτά. Χαρακτηριστικά παραδείγματα αυτών είναι, το DDT, με το οποίο ασχολούμαστε αναλυτικά στην παρούσα μελέτη, Aldrin, Dieldrin [2].

Σύμφωνα με τις χημικές ομάδες που ανήκουν, τα φυτοφάρμακα, κατηγοριοποιούνται στις ακόλουθες κατηγορίες:

- i) Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες
- ii) Οργανοφωσφορικοί εστέρες
- iii) Καρβαμιδικά
- iv) Χλωροτρίαζίνες
- v) Αμινοτρίαζίνες
- vi) Πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες
- vii) Φερομόνες

B1.1.1 Παρασιτοκτόνο DDT

Το DDT (1,1,1 - trichloro – 2,2 – bis (4 – chlorophenyl) ethane) είναι ένα από τα πιο γνωστά και ευρέως διαδεδομένα παρασιτοκτόνα, παγκοσμίως, που χρησιμοποιείται στην γεωργία για την αντιμετώπιση των παρασίτων στις καλλιέργειες και την αύξηση της παραγωγής. Ήταν από τα πρώτα παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιήθηκαν και για την αντιμετώπιση ασθενειών όπως η ελονοσία και ο τύφος κατά την περίοδο του Β' Παγκοσμίου Πολέμου (WHO, 2003). Ακόμα και σήμερα παρά τον περιορισμό του είναι ένα από τα πλέον «αμφιλεγόμενα», για τα πλεονεκτήματα αλλά και για την επικινδυνότητά του, φυτοφάρμακα (Gladden et al., 2004).

B1.1.2 Ιστορική αναδρομή – “DDT is old”

Το DDT ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά στο εργαστήριο από τον Othmar Zeidler στα 1874, καθώς ανέλυε άλλες χημικές ενώσεις όπως το βαρβιτουρικό οξύ, ωστόσο κάποια χρόνια μετά το 1939 η εφημερίδα New York Times αναφέρει για πρώτη φορά την ανακάλυψη του DDT και την χρήση του ως παρασιτοκτόνο από τον Σουηδό χημικό Paul Hermann Muller [3]. Το DDT χρησιμοποιήθηκε ευρέως κατά τον Β'

Παγκόσμιο Πόλεμο από τις Συμμαχικές Δυνάμεις για τον έλεγχο της ελονοσίας και του τύφου σε μορφή σπρέι (Dunlap, 2014). Ο Muller για την ανακάλυψη του αυτή κερδίζει το βραβείο Νόμπελ (Nobel Prize in Physiology and Medicine) λόγω της δραστηριότητας του DDT ενάντια στα αρθρόποδα έντομα (Nobel Lectures, 1964). Μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο συνεχίστηκε η χρήση του για την καταπολέμηση ασθενειών σε μορφή σπρέι (βλ. Εικόνα 1), αλλά ταυτόχρονα ξεκίνησε και η χρήση του στην γεωργία και ιδιαίτερα στις καλλιέργειες βάμβακος (Stockholm Convention, 2008). Μέχρι τον Οκτώβριο του 1945, το DDT ήταν διαθέσιμο στο κοινό αρχικά στην Βόρεια Αμερική και στη συνέχεια σε όλη την Ευρώπη, όχι μόνο για την καταπολέμηση της ελονοσίας αλλά και για πρώτη φορά για γεωργική χρήση ως φυτοπροστατευτικό προϊόν το 1946 (Sungvorunyothin et al., 2001). Οι πρώτες καλλιέργειες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτές του βάμβακος, των οπωροκηπευτικών, των δημητριακών και της πατάτας.

Στην Αμερική το μέγιστο (peak) της χρήσης του ήταν μεταξύ του 1959 και του 1969 όπου και άρχισε να μειώνεται σταδιακά από 35.771 τόνους σε 13.724 (WHO, 2003). Ωστόσο η Αμερικάνικη κυβέρνηση παρότρυνε την χρήση του ως φυτοφάρμακο αλλά και την οικιακή του χρήση παρά τις αρχικές ανησυχίες που υπήρχαν για την επίδρασή του στο περιβάλλον.

Ο WHO το 1955 χρηματοδότησε το πρόγραμμα «Global Malaria Eradication Campaign» ώστε να περιορίσει τα περιστατικά της ελονοσίας με περιοδική χρήση DDT (Shobha et al., 2007), κυρίως σε χώρες με χαμηλά επίπεδα μετάδοσης της ασθένειας. Στα Βαλκάνια, στην Βόρεια Αμερική, στην Ινδία, την Αυστραλία και την περιοχή του Νότιου Ειρηνικού το πρόγραμμα αυτό κατάφερε να περιορίσει σε σημαντικό βαθμό την ασθένεια και την μετάδοση της, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση των θανάτων που οφείλονταν σε αυτή (Harrison, 1880). Στο σημείο αυτό ωστόσο, αξίζει να αναφερθεί πως την επιτυχία αυτή, κυρίως στις χώρες με υψηλό βιοτικό επίπεδο και οργανωμένο σύστημα υγείας, ακολούθησε η διαπίστωση πως έντομα όπως κουνούπια και οικιακά παράσιτα εξέλιξαν την ανθεκτικότητα τους στη συγκεκριμένη ουσία.

Στην Ελλάδα χρησιμοποιήθηκε σε μορφή κυρίως σπρέι, σύμφωνα με το Εθνικό Πρόγραμμα αντιμετώπισης της ελονοσίας, μεταξύ 1946 – 1950 (Livadas, 1951). Η χρήση του ωστόσο απαγορεύτηκε το 1972 (Tanabe, 1988) μαζί με την χρήση άλλων οργανοχλωριομένων εντομοκτόνων, όταν έπειτα από αναλύσεις δειγμάτων από καλλιέργειες κυρίως στην Βόρεια Ελλάδα βρέθηκε μεγάλη συγκέντρωση αυτού στην επιφάνεια του εδάφους (30cm) (Χατζηανέστης και Γεωργακοπούλου, 1997).



Εικόνα 1: Ψεκασμός με DDT ασθενών με ελονοσία.

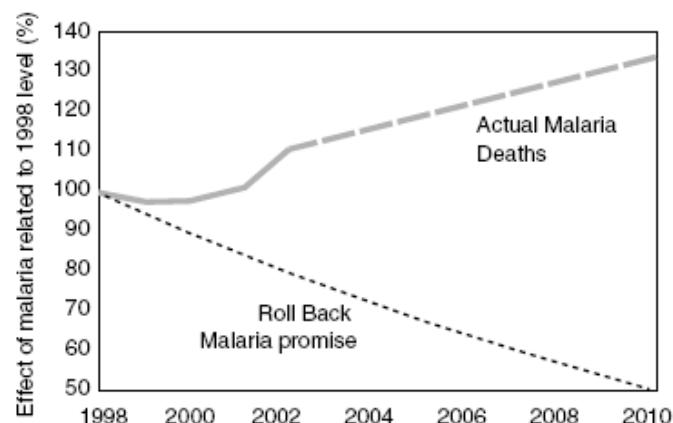
(Πηγή: <https://sites.google.com/site/technologyofworldwar2/home/topics/ddt-penicillin-and-blood-banks>)

Το 1962, η Rachel Carson δημοσίευσε το βιβλίο της με τίτλο «Silence Spring» (Carson, 1962), στο οποίο ισχυριζόταν ότι το DDT και άλλα παρασιτοκτόνα απειλούν το οικοσύστημα καθώς μελέτες έδειχναν ότι μεγάλη ποσότητα από το DDT βρισκόταν σε τεράστιο αριθμό αυγών από πελεκάνους με αποτέλεσμα να επηρεάζει κατά πολύ τον πληθυσμό τους σε συγκεκριμένες περιοχές και να προκαλεί καρκινογενέσεις (Carson, 1962). Το βιβλίο αυτό ήταν και η αφορμή για την έναρξη πολλών ερευνών που έγιναν αργότερα, σε ιστούς πτηνών που πέθαιναν μαζικά. Μόνο μετά από περίπου δέκα χρόνια η Αμερικανική Κυβέρνηση και αργότερα και η EPA (Environmental Protection Agency) απαγόρευσαν την χρήση του στις καλλιέργειες (Lear, 2009).

Όπως προαναφέρθηκε, λόγω της βιοσυσσώρευσης του DDT στο περιβάλλον αλλά και του αργού ρυθμού διάσπασης του ως εμμένοντα ρύπου, το 1970 απαγορεύτηκε από της Σουηδία και αργότερα το 1972 από τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα. Αργότερα η απαγόρευση πραγματοποιήθηκε και σε άλλες χώρες της Ευρώπης (WHO, 2009). Το γεγονός ότι το DDT απαγορεύτηκε σταδιακά, παγκοσμίως, δεν σημαίνει ότι για πολλά χρόνια αργότερα αυτό δεν ήταν ανιχνεύσιμο στην ατμόσφαιρα, το νερό και το έδαφος, αλλά και στον λιπώδη ιστό ζωντανών οργανισμών (WHO, 2003) και (Χατζηανέστης και Γεωργακοπούλου, 1997). Το 2001 στο Διεθνές Συνέδριο της Στοκχόλμης τοποθετήθηκε μαζί με άλλες φυτοπροστατευτικές ουσίες στην λίστα των POPs (Persistent Organic Pollutant) ^[4]. Ωστόσο ακόμα και σήμερα υπολείμματα του ανιχνεύονται στο υπέδαφος, στον υδροφόρο ορίζοντα, στα ζώα και κατά συνέπεια και στη τροφική αλυσίδα (Ritter et al., 2007).

Malaria Deaths Since Roll Back Malaria Program, As Percent of 1998 Level

(1998 = 100%)



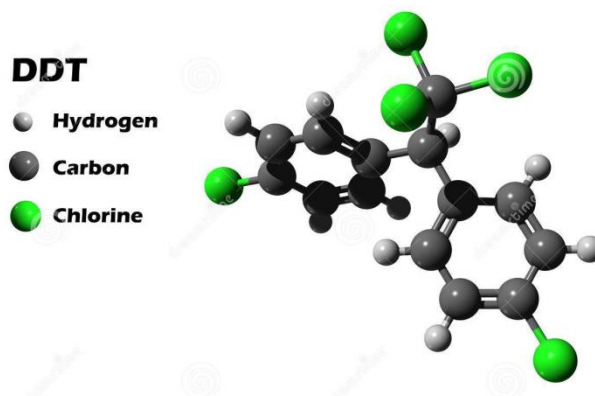
Εικόνα 2: Ετήσιοι θάνατοι από την ελονοσία παγκοσμίως σε σύγκριση με τους ετήσιους θανάτους που προέβλεπε το πρόγραμμα «Roll Back Malaria» για τη μείωση της ελονοσίας κυρίως στην Αφρική για το χρονικό διάστημα 2001 – 2010.

(πηγή: https://www.bibliotecapleyades.net/ciencia/ciencia_ddt01.htm)

Το 1998, ιδρύθηκε μεταξύ του WHO, της UNICEF, της Παγκόσμιας Τράπεζας και των Ηνωμένων Εθνών (United Nations Development Programme – UNDP) μια εταιρική σχέση σύμπραξης για την πραγματοποίηση του προγράμματος «Roll Back Malaria» με στόχο την μείωση, κατά το ήμισυ, της ελονοσίας παγκοσμίως μέχρι το 2010. Το πρόγραμμα αυτό προέβλεπε την έρευνα και ανάπτυξη νέων προϊόντων και εργαλείων για τον έλεγχο της ελονοσίας σχεδόν σε 30 χώρες παγκοσμίως. Έπειτα από μελέτες κυρίως στην Αφρική, τα ποσοστά της ελονοσίας αυξήθηκαν παρά τις υποσχέσεις των αναπτυξιακών οργανισμών και του WHO όπως φαίνεται παραπάνω στην Εικόνα 2 (Nabarro, 1999).

B1.1.3 Χημική σύσταση και χρήση ως φυτοπροστατευτική ουσία

Το DDT είναι μια χλωριούχος ένωση (βλ. Εικόνα 3), πρακτικά αδιάλυτη στο νερό, σε οξέα και σε βάσεις ενώ είναι αρκετά λιπόφιλη και διαλύεται σε οργανικούς διαλύτες και λίπη. Είναι μη βιοδιασπώμενη ουσία με μεγάλο χρόνο παραμονής στο μέσο όπου διατίθεται. Όταν βρεθεί στο έδαφος και με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας διασπάται στους μεταβολίτες DDD και DDE (Lammel et al., 2011).



Εικόνα 3: Χημική σύσταση του μορίου DDT.

(Πηγή: <https://www.dreamstime.com/stock-photography-ddt-3d-structure-image24345582>)

Ακολούθως, αναφέρεται η ταυτότητα του DDT, η ονομασία του σαν φυτοπροστατευτικό προϊόν και τέλος, οι φυσικοχημικές του ιδιότητες.

Ταυτότητα ουσίας

Cas no : 52918-63-5 (WHO, 2009)

Ονομασία καταναλωτικού προϊόντος

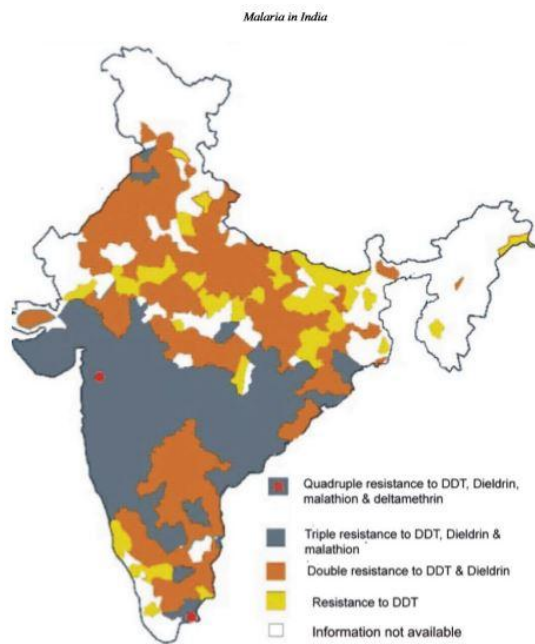
Anofax, Cezarex, DinozideGesarol, Guesapan, Guesarol, Gyron, Ixodex, Neocide, Neocidol, Zerdane ^[5].

Φυσικοχημικές ιδιότητες ^[6]

- Εμφάνιση : άχρωμη κρυσταλλική ουσία
- Μοριακός τύπος : $C_{14}H_9Cl_5$
- Σχετική μοριακή μάζα : 354,49
- Σημείο τήξης : 108,5 °C
- Σημείο βρασμού : 260 °C
- Συντελεστής κατανομής (οκτανόλη – νερό) : $\log P_{ow} = 6,19$
- Πρακτικά αδιάλυτο στο νερό, σε οξέα και σε βάσεις
- Διαλυτότητα σε οργανικούς διαλύτες (σε g/100mL) : ακετόνη: 50, βενζόλιο : 78, τετραχλωράνθρακας : 45, κυκλοεξανόνη : 116

B1.1.4 Τα φυτοφάρμακα στην γεωργία σήμερα

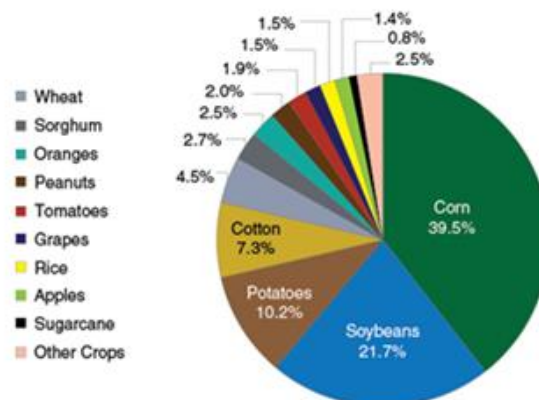
Η παραγωγή και χρήση του DDT σήμερα έχει αυστηρά περιοριστεί, σε παγκόσμια κλίμακα, σύμφωνα με τη Σύνοδο της Στοκχόλμης στις 17 Μαΐου του 2004. Ωστόσο, τα ποσοστά χρήσης του, ειδικά σε χώρες της Αφρικής, αυξάνονται συνεχώς. Σήμερα, το DDT παράγεται κυρίως από τρεις χώρες παγκοσμίως, την Ινδία, την Κίνα και την Λαϊκή Δημοκρατία της Κορέας. Ωστόσο τα μεγαλύτερα ποσοστά παράγονται στην Ινδία και χρησιμοποιούνται για τον περιορισμό ασθενειών από κουνούπια, των οποίων η ανθεκτικότητα στο DDT έχει διπλασιαστεί (βλ. Εικόνα 4) (Henk van den Berg, 2009).



Εικόνα 4: Η κατάσταση ανθεκτικότητας των κουνουπιών στο DDT, στην Ινδία, σήμερα. (πηγή: <https://askentomologists.com/2017/04/25/ddt-the-situation-today/>)

Εκτός του DDT πολλά φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται σε όλες σχεδόν τις χώρες παγκοσμίως για την αύξηση της παραγωγής. Οι κυριότεροι όμως σπόροι στους οποίους εφαρμόζονται τα αγροχημικά είναι το καλαμπόκι, η σόγια, οι πατάτες και το βαμβάκι (βλ. Εικόνα 5).

Corn, soybeans, potatoes, and cotton accounted for close to 80 percent of pesticide use on 21 crops in 2008



"Other crops" include: lettuce, pears, sweetcorn, barley, peaches, grapefruit, pecans, and lemons.

Εικόνα 5: Οι 21 κυριότεροι σπόροι στους οποίους χρησιμοποιούνται φυτοφάρμακα για την καλλιέργεια τους κατά 80% για το έτος 2008. (πηγή: <https://www.ers.usda.gov/amber-waves/2014/june/pesticide-use-peaked-in-1981-then-trended-downward-driven-by-technological-innovations-and-other-factors/>)

Μελέτες που γίνονται σήμερα μιλούν για επανένταξη του DDT στην αγορά (παρόλο που νεώτερες έρευνες απέδειξαν ότι το DDT και ο μεταβολίτης του DDE ανιχνεύονται ακόμα και σήμερα στο νερό και τις τροφές). Τα επιχειρήματα μιλούν για τα πλεονεκτήματα του DDT ενάντια σε ασθένειες όπως η ελονοσία αλλά και το χαμηλό κόστος παραγωγής και διακίνησης του την ίδια στιγμή που, ο χρόνος που χρειάζεται για εισαχθεί ένα νέο φυτοφάρμακο στην παγκόσμια αγορά είναι μεγάλος και με μεγάλο κόστος για την βιομηχανία αγροτικών φαρμάκων (Ballenger, 2017) ^[7].

Έτσι, χρησιμοποιούμενο ως φυτοφάρμακο, ακόμα και σήμερα σε πολλές χώρες, το DDT δημιουργεί προβλήματα, τόσο στους κατοίκους των περιοχών αυτών, αλλά και παγκοσμίως σε εργαζόμενους στις καλλιέργειες και στην βιομηχανία παραγωγής φυτοφαρμάκων αλλά και στους απλούς καταναλωτές (U.S. Department of Health and Human Services, 2002).

B1.1.5 Η αρχή της προφύλαξης

Η αρχή της προφύλαξης εμφανίστηκε στην Διακήρυξη του Ρίο το 1992 (Αρχή 15), σύμφωνα με την οποία προκειμένου να προστατευτεί το περιβάλλον, η πρόληψη πρέπει να εφαρμόζεται από όλα τα Κράτη μέλη, σύμφωνα με τις δυνατότητες τους. Επίσης η έλλειψη επιστημονικής βεβαιότητας δεν πρέπει να αποτελεί λόγω ακύρωσης μέτρων για την πρόληψη της περιβαλλοντικής υποβάθμισης (Hohmann, 1994).

Η αρχή της προφύλαξης εισήχθη ως Συνθήκη στην ΕΕ με την Ευρωπαϊκή Πράξη του 1987, ως κεντρικό θέμα του Τρίτου Περιβαλλοντικού Προγράμματος Δράσης. Τονίζει κυρίως την ανάγκη δράσεων για την προστασία του περιβάλλοντος σε ένα πρωταρχικό στάδιο και απαιτεί την λήψη άμεσων αποφάσεων και μέτρων για να αποφευχθεί η περιβαλλοντική βλάβη. Η καλύτερη περιβαλλοντική πολιτική είναι η πρόληψη της δημιουργίας ρύπανσης και όχι η προσπάθεια αντιστάθμισης των επιπτώσεων της (Kramer, 2016).

B1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΙΣ ΦΥΤΟΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ ΣΕ ΠΑΓΚΟΣΜΙΑ ΚΛΙΜΑΚΑ

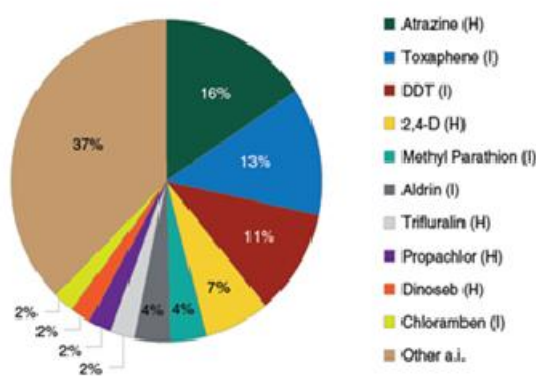
Τα φυτοφάρμακα είναι μια μεγάλη κατηγορία χημικών ουσιών που χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο στην γεωργία ως φυτοπροστατευτικές ουσίες. Εδώ και πολλά χρόνια χρησιμοποιούνται από την παγκόσμια βιομηχανία των φυτοφαρμάκων αλλά τα τελευταία χρόνια ο αριθμός των εγκεκριμένων για την χρήση τους δραστικών ουσιών έχει αυξηθεί δραματικά. Από την δεκαετία του 1950 και μετά, η χρήση τους παγκοσμίως υπολογίζεται ότι διπλασιάζεται ανά δέκα χρόνια (Μανταλόβας, 2013). Οι ανάγκες για καλλιεργήσιμα προϊόντα σε συνάρτηση με την αύξηση των αναγκών του ανθρώπου σε παγκόσμια βάση έχουν αυξηθεί. Συνέπεια αυτού είναι και η εντατικοποίηση της χρήσης των φυτοφαρμάκων για την διατήρηση υψηλών επιπέδων

απόδοσης των καλλιεργειών, την ανάπτυξη της ανθεκτικότητας των προϊόντων σε έντομα και ζιζάνια, την αύξηση της παραγωγής, αλλά και τη μείωση του κόστους της, με συνέπεια τον περιορισμό των εργατικών χεριών στον τομέα της αγροτικής ανάπτυξης. Άλλοι παράγοντες που οδήγησαν στην ταχύτατη αύξηση των γεωργικών φαρμάκων είναι η ανθεκτικότητα τους σε συγκεκριμένα είδη εντόμων και η απαίτηση μεγάλων αποδόσεων γεωργικής παραγωγής (Αλμπάνης, 1999).

Σε παγκόσμιο επίπεδο, περίπου το 75% των φυτοφαρμάκων απορροφάται από την αγροτική παραγωγή ενώ οι μεγαλύτερες ποσότητες παρασιτοκτόνων, περίπου 31%, πωλούνται στην Δυτική Ευρώπη, μόλις το 4% στην Ανατολική Ευρώπη, το 26% στην Βόρεια Αμερική, το 11% στην Λατινική Αμερική, το 15% στην Ασία εκ των οποίων το 9% μόνο στην Ιαπωνία και ένα 4% στην Αφρική (Zadoks, 1993). Από το 2003 και έπειτα οι πωλήσεις παγκοσμίως των φυτοφαρμάκων αυξάνονται συνεχώς ενώ οι δαπάνες της EPA για γεωργικά φάρμακα για το έτος 2007 ήταν περίπου 39.4 δις δολάρια (Grube, et al, 2011).

Ωστόσο, τα φυτοφάρμακα έχουν αποδειχθεί αναγκαία για την αγροτική παραγωγή τροφίμων και διατήρηση της ποιότητας τους. Στην Εικόνα 6 αναφέρονται τα δέκα πιο δημοφιλή φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στις καλλιέργειες από το 1968 μέχρι σήμερα. Οι αγρότες, τα τελευταία χρόνια, με την χρήση των ουσιών αυτών κατόρθωσαν να αυξήσουν την παραγωγή των καλλιεργειών τους κατά 20 – 50% και να ανεβάσουν κατά πολύ την ποιότητα των σπόρων, την λίπανση και υδροδότηση σε αυτές (Croplife, 2011).

The 10 most heavily used pesticide active ingredients in 1968 included 5 insecticides and 5 herbicides (percent total pounds active ingredient applied on 21 selected crops)



Note: H = herbicide, I = insecticide.

Εικόνα 6: Τα ποσοστά χρήσης των δέκα πιο επιβλαβών παρασιτοκτόνων από το έτος 1968. (πηγή: <https://www.ers.usda.gov/amber-waves/2014/june/pesticide-use-peaked-in-1981-then-trended-downward-driven-by-technological-innovations-and-other-factors/>)

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί και η Διατλαντική Εταιρική Σχέση Εμπορίου και Επενδύσεων (Transatlantic Trade and Investment Partnership, TTIP),

μια συμφωνία μεταξύ ΗΠΑ και ΕΕ με στόχο την άρση φραγμών στο εμπόριο μεταξύ των δυο πλευρών. Μεταξύ των άλλων γίνεται λόγος και για την ελεύθερη διακίνηση φυτοφαρμάκων από τις ΗΠΑ και την μείωση των περιορισμών έκθεσης σε αυτά.

Τέλος, στο πλαίσιο TTIP προβλέπεται η νομιμοποίηση και η διακίνηση ουσιών που έχουν χαρακτηριστεί ως πιθανά καρκινογόνες και τοξικές ουσίες (όπως για παράδειγμα το DDT και το DDE), και λειτουργούν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες ^[8]. Το νομικό πλαίσιο της ΕΕ είναι αρκετά ισχυρό έναντι των ΗΠΑ, ως προς τις ουσίες αυτές και τα επιτρεπτά τους όρια. Ωστόσο μια τέτοια συμφωνία θα επιφέρει μεγάλες αλλαγές στους κανονισμούς και θα ανοίξει τον δρόμο για την ελεύθερη χρήση και διακίνηση επικινδύνων ουσιών χωρίς τους απαραίτητους ελέγχους (Veggeland, 2016).

B1.3 ΧΡΗΣΗ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΩΝ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΙΟΝΤΩΝ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Στην Ελλάδα τα οργανοχλωριομένα παρασιτοκτόνα (DDT, DDD, Aldrin, Lindane κ.α.) απαγορεύτηκαν την δεκαετία του 1970.

Ο πρώτος νόμος που αφορούσε τον έλεγχο της χρήσης των φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων θεσπίστηκε το 1977 (Νόμος 721/77), με τον οποίο ορίστηκε η έννοια του γεωργικού φαρμάκου και ανέφερε τις απαιτήσεις που πρέπει να πληρεί ένα τέτοιο προϊόν (Μουρκίδου-Παπαδοπούλου, 2008).

Στην απαγόρευση αυτή οδήγησε το γεγονός ότι οι συγκεκριμένες ουσίες διακρίνονται από μεγάλο χρόνο παραμονής στο μέσο που επιρρίπτονται και βιοαθροίζονται μέσω της τροφικής αλυσίδας. Ένας ακόμα λόγος της απαγόρευσης ήταν και οι αποδεδειγμένες αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον και την υγεία όσων εκτίθονταν σε αυτές. Ωστόσο, πολλά από αυτά χρησιμοποιούνται έως και σήμερα στην Ελλάδα. Από το 1992 έως και το 1999 η κατανάλωση των φυτοπροστατευτικών ουσιών αυξήθηκε κατά 10% (Αλμπάνης, 1999), ενώ για τα έτη 1999 με 2000 σημειώθηκε μείωση κατά 30-32%. Στην Εικόνα 7 παρατίθενται οι ποσότητες, σε τόνους δραστικής ουσίας ανά 1 km² αγροτικής γης, των φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα ανά κατηγορία (μυκητοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα, τρωκτικοκτόνα και φυτορυθμιστικοί παράγοντες).

Κράτος	Μυκητοκτόνα & Βακτηριοκτόνα	Ζιζανιοκτόνα	Εντομοκτόνα	Φυτορρυθμιστικοί παράγοντες	Τρωκτικοκτόνα	Συνολικώς	Κατάταξη
Αυστρία	0,606	0,507	0,098	0,020	0,000	1,231	14
Βέλγιο	2,326	1,936	0,418	0,196	-	4,875	3
Βουλγαρία	0,037	0,131	0,033	-	-	0,201	27
Γαλλία	1,199	1,076	0,121	0,097	0,000	2,494	7
Γερμανία	0,753	1,066	0,048	0,133	0,006	2,006	9
Δανία	0,147	0,458	0,007	0,043	-	0,656	23
Ελλάς	0,249	0,243	0,486	0,145	0,036	1,159	15
Εσθονία	0,088	0,437	0,029	0,059	-	0,613	25
Ηνωμένο Βασίλειο	0,362	0,469	0,037	0,159	-	1,027	17
Ιρλανδία	0,141	0,456	0,011	0,056	-	0,664	22
Ισπανία	1,445	0,561	0,286	0,006	-	2,298	8
Ιταλία	2,809	0,576	0,691	0,026	0,002	4,104	5
Κροατία	0,650	0,589	0,102	0,048	-	1,389	13
Κύπρος	6,457	1,415	1,684	0,009	-	9,565	2
Λετονία	0,120	0,453	0,034	0,147	0,004	0,757	20
Λιθουανία	0,205	0,472	0,015	0,170	-	0,862	18
Μάλτα	12,022	0,144	0,030	-	-	12,196	1
Ολλανδία	2,648	1,776	0,162	0,246	-	4,831	4
Ουγγαρία	0,681	0,750	0,173	0,038	0,001	1,642	10
Πολωνία	0,510	0,837	0,102	0,148	0,000	1,596	12
Πορτογαλία	2,227	0,651	0,085	0,000	0,001	2,965	6
Ρουμανία	0,166	0,274	0,046	-	-	0,486	26
Σλοβακία	0,216	0,479	0,044	0,079	0,001	0,819	19
Σλοβενία	1,178	0,388	0,055	0,001	0,000	1,621	11
Σουηδία	0,095	0,494	0,015	0,010	-	0,613	24
Τσεχία	0,333	0,550	0,067	0,157	0,002	1,110	16
Φινλανδία	0,088	0,576	0,006	0,039	-	0,708	21
Μέσος Όρος	0,910	0,673	0,168	0,080	0,002	1,833	

Εικόνα 7: Καταναλώσεις σε τόνους δραστικής ουσίας ανά 1km² αγροτικής γης, βασικών κατηγοριών φυτοφαρμάκων και συνολικώς. (πηγή: <https://laxanokipos.com/2017/03/residues/>)

Πρόσφατη μελέτη της Greenpeace τον Απρίλιο του 2015 εντόπισε μεγάλες ποσότητες υπολειμμάτων διαφόρων φυτοφαρμάκων υψηλής τοξικότητας σε δείγματα νερού και χώματος, αλλά και σε φρούτα και λαχανικά στην Ελλάδα και σε 11 ακόμα Ευρωπαϊκές χώρες. Τα υπολείμματα βρέθηκαν στα 2/3 των συνολικών δειγμάτων και το 70% αυτών των ουσιών θεωρούνται υψηλής τοξικότητας για τον άνθρωπο και το περιβάλλον. Στην Ελλάδα βρέθηκαν ίχνη από πέντε οργανοχλωριομένα φυτοφάρμακα μεταξύ των οποίων το εντομοκτόνο Dieldrin ^[9].

Επίσης, έπειτα από σχετική έρευνα στον Ταμιευτήρα της λίμνης Κάρλας και ανάλυση δείγματα νερού σε φυτοφάρμακα (οργανοχλωριομένα και οργανοφωσφορικά) και κυανοτοξίνες από το Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», βρέθηκαν ποσότητες των, 4.4 – DDT, 4.4 – DDD και 4.4 – DDE, Dieldrin και Aldrin σε συγκέντρωση 0.03 μg/l (Χισκιά, 2017).

Παρόλη την αύξηση στην χρήση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων, υπάρχει και η σχετική νομοθεσία για την προστασία των υδάτων από τα αγροτικά φάρμακα (Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, 2000), αλλά και το Εθνικό σχέδιο διαχείρισης για την ορθολογική χρήση των γεωργικών φαρμάκων (Εφημερίδα της κυβερνήσεως, 2013). Στόχος είναι η ενημέρωση του καταναλωτικού κοινού για τα γεωργικά φάρμακα, η θέσπιση ειδικών μέτρων για την προστασία των υδάτων, η κατάρτιση στην ορθολογική χρήση και η θέσπιση ειδικών μέτρων για την αποθήκευση, χρήση και χρησιμοποίηση του εξοπλισμού εφαρμογής των γεωργικών φαρμάκων.

B1.3.1 Ανώτατα επιτρεπτά όρια

Το 2000 η Ευρωπαϊκή Ένωση θέσπισε την Οδηγία Νο 2000/60/EK (Water Framework Directive) για την προστασία των νερών της Ευρώπης. Μεταξύ άλλων καθιερώνει τους τύπους των υδάτων (επιφανειακά, υπόγεια κ.α.), κατηγοριοποιεί την ποιότητα των υδάτων (καλή, οικολογική, χημική κ.α.) και ορίζει τις ποσότητες των ρύπων και τις οριακές τιμές που ενδείκνυνται για την προστασία του περιβάλλοντος (Θρασυβούλου - Ζαδέλλη, 2014). Σήμερα στην Ευρώπη η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση δραστικών ουσιών φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων στα ύδατα (πόσιμα, επιφανειακά ή υπόγεια) είναι μεταξύ 0.1 µg/l και 0.5 mg/lt συνολικά ^[10].

B1.4 ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΠΟ ΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

B1.4.1 Έδαφος

Το μεγαλύτερο πρόβλημα για την ρύπανση του εδάφους προέρχεται από τα οργανοχλωριομένα φυτοφάρμακα που έχουν μικρή αποικοδομητικότητα και είναι ιδιαιτέρως επικίνδυνα. Οι ουσίες αυτές είτε τοποθετούνται απ' ευθείας στο έδαφος είτε στις καλλιέργειες. Από την στιγμή που το φυτοφάρμακο θα εφαρμοσθεί σε μια καλλιέργεια συμβαίνουν ορισμένες χημικές, φωτοχημικές και μικροβιακές διεργασίες διάσπασης αυτού. Ωστόσο τα περισσότερα φυτοφάρμακα αποικοδομούνται στο έδαφος με πολύ αργούς ρυθμούς και παράγουν προϊόντα περισσότερο τοξικά. Από την διαδικασία της αποικοδόμησης των ουσιών αυτών προκύπτει και η ρύπανση του μέσου στο οποίο λαμβάνει χώρα.

Οι τρόποι με τους οποίους ένα φυτοφάρμακο διεισδύει στο έδαφος είναι οι εξής : με εξάτμιση, με προσρόφηση, με έκπλυση ή με μικροβιακή αποσύνθεση. (Δημόπουλος, 1998). Το DDT συγκεκριμένα όταν βρεθεί στο έδαφος υφίσταται χημικές μεταβολές στο μόριό του με την βοήθεια της ηλιακής ακτινοβολίας και μετατρέπεται στους μεταβολίτες DDD και DDE (Augustijn – Beckers et al., 1994). Μια επίσης σημαντική ιδιότητα της διάσπασης των φυτοφαρμάκων στο έδαφος είναι η υπολειμματική δράση αυτών η οποία διαφέρει από ουσία σε ουσία. Η ιδιότητα αυτή εκφράζει το χρονικό διάστημα μετά την εφαρμογή ενός παρασιτοκτόνου κατά το οποίο συνεχίζεται η παρασιτοκτόνος δράση. Η υπολειμματική δράση ενός παρασιτοκτόνου εξαρτάται από την ευκολία αποδόμησής του, τον τρόπο εφαρμογής του, το είδος του σκευάσματος και τις επικρατούσες εδαφοκλιματικές συνθήκες. Για τα οργανοχλωριομένα φυτοφάρμακα όπως είναι το DDT, η υπολειμματικότητα διαρκεί 3 – 15 χρόνια την ίδια στιγμή που άλλες ουσίες διαρκούν από λίγες μέρες έως λίγες εβδομάδες (Gavrilescu, 2005).

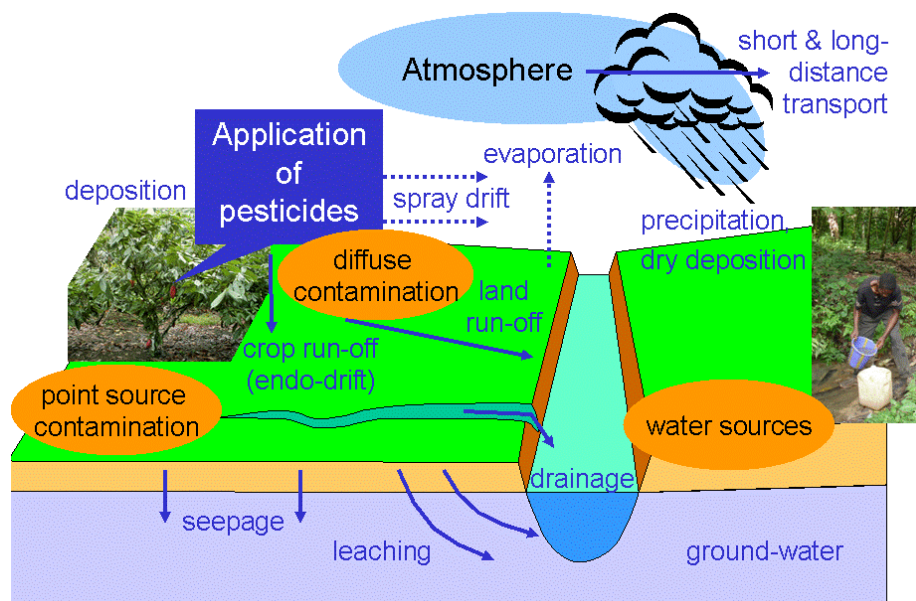
Στο σημείο αυτό, πρέπει να αναφερθεί ότι ο χρόνος ημιζωής, δηλαδή ο χρόνος που χρειάζεται η ουσία για να χάσει την τοξικότητα της κατά το ήμισυ, διαφέρει από

ουσία σε ουσία και εξαρτάται από το είδος της, την ημερομηνία παραγωγής, το είδος της συσκευασίας, τον τρόπο αποθήκευσης και τις συνθήκες συντήρησής της. Το DDT και DDE έχει βρεθεί ότι έχει χρόνο ημιζωής για τον άνθρωπο, από 4.2 έως 5.6 χρόνια (Wassie et al., 2012). Σύμφωνα με τον χρόνο ημιζωής, τα φυτοφάρμακα χωρίζονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες:

- A) τα **εμμέντονα (persistent)**: με χρόνο ημιζωής μεγαλύτερο από 100 ημέρες
- B) τα **μέτρια σε εμμονή (moderately persistent)** : με χρόνο ημιζωής μεταξύ 30 – 100 ημερών και
- Γ) τα **μη εμμέντονα (nonpersistent)** : με χρόνο ημιζωής μικρότερο των 30 ημερών.

B1.4.2 Επιφανειακά και υπόγεια ύδατα

Τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα χρησιμοποιούνται πάνω από 70 χρόνια. Μελέτες δείχνουν πως το 70% των διαθέσιμων αποθεμάτων νερού χρησιμοποιείται στην γεωργική δραστηριότητα (Konstantinou et al., 2006). Λόγω της υπεράντλησης, η φυσική ανανέωση των υπόγειων υδάτων υπερβαίνει τα υπόγεια αποθέματα κατά 160 δις m³ το χρόνο. Για το λόγο αυτό απαιτούνται τεράστιες ποσότητες νερού για την ετήσια παραγωγή (Θεοχάρης, 2013). Σύμφωνα με τον FAO (Παγκόσμιο οργανισμό γεωργίας και τροφίμων), οι μέθοδοι στράγγισης και άρδευσης που ακολουθούνται τα τελευταία χρόνια έχουν οδηγήσει στην αλατοποίηση του 10% των αρδευόμενων εκτάσεων παγκοσμίως. Έτσι, η γεωργία σε μεγάλο βαθμό κατηγορείται για την εξάντληση των υπόγειων νερών αλλά και την μόλυνση τους από την χρήση των ουσιών για την αύξηση της παραγωγής και την φυτοπροστασία των καλλιεργειών. Η πορεία που διαγράφουν τα φυτοφάρμακα στο περιβάλλον μέσω του αέρα, του εδάφους και του νερού περιγράφεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 8: Η πορεία των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον. (πηγή: https://en.wikipedia.org/wiki/Pesticide_drift)

Η ποσότητα των φυτοφαρμάκων που διαφεύγει στον υδροφορέα από τις καλλιέργειες και διοχετεύεται στα υπόγεια ύδατα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως είναι η μορφολογία του εδάφους, τα χαρακτηριστικά του, η τοπογραφία της περιοχής, το κλίμα, η γεωργικές πρακτικές που χρησιμοποιούνται στις καλλιέργειες της περιοχής αλλά και το είδος των φυτοφαρμάκων που διοχετεύεται (Konstantinou et al., 2006).

Οι κυριότεροι τρόποι με τους οποίους τα φυτοφάρμακα εισέρχονται στα **επιφανειακά** υδάτινα συστήματα είναι οι εξής (Agency for Toxic Substances and Diseases Registry, 1994):

- α) με το νερό της επιφανειακής ή ημιυπόγειας απορροής από τους αγρούς.
- β) με την στράγγιση του νερού της άρδευσης και της βροχής.
- γ) με την μεταφορά των σταγονιδίων ψεκασμού και την ανακατανομή στην επιφάνεια μέσω κατακρήμνισης (βροχή, χιόνι, αιωρούμενα σωματίδια)
- δ) με την άμεση εφαρμογή στα επιφανειακά ύδατα.

Ενώ, στα **υπόγεια** ύδατα οι ουσίες αυτές εισέρχονται με τους εξής τρόπους :

- α) με την κατακόρυφη στράγγιση (leaking) του νερού από το έδαφος.
- β) με την απ' ευθείας τροφοδοσία υπογείων νερών από τα επιφανειακά ύδατα.
- γ) μέσω της «προτιμώμενης ροής» (preferential flow) των επιφανειακών νερών προς τα υπόγεια. Αυτό συμβαίνει κυρίως εξαιτίας του γεγονότος πως τα φυτοφάρμακα είναι υδρόφοβες χημικές ενώσεις, οι οποίες εντός υδάτινου περιβάλλοντος προσροφώνται σε στερεά σωματίδια.

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, τα όρια που έχουν θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση για την συγκέντρωση φυτοφαρμάκων στα επιφανειακά και

υπόγεια ύδατα είναι 5 mg/lit. Σε μετρήσεις κοντά σε περιοχές με έντονη γεωργική δραστηριότητα η συγκέντρωση του DDT είναι 0.01 mg/lit. Ωστόσο λόγω της ικανότητας του να βιοσυσσωρεύεται στην τροφική αλυσίδα μπορεί να γίνει εξαιρετικά επικίνδυνο για τον άνθρωπο και το οικοσύστημα (FAO and UNEP, 1991).

Αναφερόμενοι στην ρύπανση του υδροφόρου ορίζοντα, πρέπει να αναφερθεί και ο λανθασμένος χειρισμός από την πλευρά των αγροτών. Η παραβίαση των ορίων, η αλόγιστη χρήση των φυτοπροστατευτικών, οι λανθασμένοι χειρισμοί στην αποθήκευση, εφαρμογή, αλλά και απόρριψη των συσκευασιών των ουσιών αυτών είναι μερικά παραδείγματα που προσθέτουν στην ήδη επιβαρυνμένη κατάσταση της ρύπανσης των υδάτων. Λόγω της επιτακτικής ανάγκης ελαχιστοποίησης της ρύπανσης αυτής, έχουν θεσπιστεί τα ανώτατα όρια περιεκτικότητας σε φυτοφάρμακα με στόχο την σταδιακή μείωση του κινδύνου.

B1.4.3 Μέθοδοι απορρύπανσης υδάτων

Η απορρύπανση των υδάτων αποσκοπεί στην επαναφορά της ποιότητας του εδάφους και των υπόγειων νερών στις συνθήκες που βρίσκονταν πριν την ρύπανσή τους, χωρίς να είναι δυνατή η πλήρης αποκατάσταση τους (Αντωνόπουλος, 2001). Τα υπόγεια ύδατα υπερτερούν ποσοτικά των επιφανειακών και για το λόγο αυτό είναι πολύ δύσκολη η παρακολούθηση και αποκατάσταση τυχόν ρύπανσης. Ένα άλλο χαρακτηριστικό είναι ότι τα υπόγεια ύδατα κινούνται με αργό ρυθμό στο έδαφος. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η ρύπανση που εμφανίστηκε δεκαετίες πριν να εξακολουθεί να είναι επικίνδυνη με σοβαρές και μακροπρόθεσμες επιπτώσεις για την υγεία του ανθρώπου. Η πηγή της ρύπανσης συνήθως προέρχεται από :

- Τις ανεξέλεγκτες χωματερές
- Την διάθεση ή διαρροή των υγρών ρυπαντικών ουσιών στο έδαφος
- Την διάθεση ή διαρροή των υγρών ρυπαντικών ουσιών σε επιφανειακά ύδατα
- Την γεωργία
- Τις διαρροές από υπόγειες δεξαμενές.

Ωστόσο τα μέτρα αντιμετώπισης που λαμβάνονται δεν καταφέρνουν τις περισσότερες φορές να αποκαταστήσουν την ρύπανση συνεπώς είναι περισσότερο ωφέλιμο να περιορίζεται εξ αρχής ο κίνδυνος ρύπανσης (Αντωνόπουλος, 2001). Για το λόγο αυτό τα τελευταία χρόνια γίνεται λόγος για σύγχρονη και αειφόρο γεωργία, που στηρίζεται κυρίως στην ορθή διαχείριση των πόρων και την προστασία της Δημόσιας Υγείας και του περιβάλλοντος.

Υπάρχουν τρία απαραίτητα βήματα εξυγίανσης που ακολουθούνται για την αποκατάσταση των ρυπασμένων υδάτων. Πρώτον η εξουδετέρωση και απενεργοποίηση της πηγής ρύπανσης. Στο βήμα αυτό είναι απαραίτητη η παύση της εισαγωγής ρύπων και η απομόνωση της πηγής με εγκιβωτισμό και υδραυλική

απομόνωση. Δεύτερον, ο προσδιορισμός των θέσεων στις οποίες έχει εμφανιστεί η ρύπανση (γεωτρήσεις, πηγάδια, κλπ.), η διεύθυνση της κίνησης του υπόγειου νερού και ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων του ρύπου. Τέλος, είναι σημαντική η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου απορρύπανσης αναλόγως το μέσο και την έκταση της ρύπανσης (Ζιώγας και Καλέρης, 2006).

Κλείνοντας την ενότητα αυτή πρέπει να αναφερθεί ένας ακόμα πολύ σημαντικός παράγοντας που είναι η ορθή διαχείριση των φυτοφαρμάκων για την προστασία της ποιότητας του νερού, καθώς μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο ρύπανσης των υδάτινων πόρων από τα φυτοφάρμακα, δεδομένου ότι νέες μελέτες πραγματοποιούνται τα τελευταία χρόνια για την ανακάλυψη φυτοφαρμάκων νέας γενιάς φιλικότερα προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Χαρακτηριστικά είναι τα φυτοφάρμακα βραδείας απελευθέρωσης, μέσω της νανοτεχνολογίας, τα οποία μπορούν να αυξήσουν την αποδοτικότητα της καλλιέργειας χρησιμοποιώντας βιολογικά νανομόρια ενθυλάκωσης (encapsulation) βραδείας απελευθέρωσης στο νερό και να μειώσουν την ρύπανση του εδάφους. Είναι σύγχρονες μέθοδοι παρασκευής φυτοφαρμάκων ώστε αυτά να είναι φιλικότερα προς το περιβάλλον (Rai and Ingle, 2012) και [11].

B2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Όπως έχει ήδη αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, η ποσότητα και η χρήση των φυτοφαρμάκων τα τελευταία χρόνια σημειώνει μεγάλη αύξηση, γεγονός που οδηγεί στην όλο και πιο έντονη επιβάρυνση της υγείας του ανθρώπου αλλά και στην υποβάθμιση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων. Ο άνθρωπος προσλαμβάνει τα φυτοφάρμακα καθημερινά με τρεις τρόπους : μέσω την τροφής, του πόσιμου νερού και μέσω του αέρα. Στην πρώτη περίπτωση, ο άνθρωπος καθώς τρέφεται με προϊόντα εμποτισμένα με φυτοφάρμακα λαμβάνει αρκετά μεγάλη ποσότητα από αυτά σε καθημερινή βάση. Το ίδιο συμβαίνει και με το πόσιμο νερό, το οποίο είναι από τα βασικά συστατικά για την επιβίωση του ανθρώπου και η ποιότητα του οποίου έχει υποβαθμιστεί σε μεγάλο βαθμό. Τέλος, τα φυτοφάρμακα ψεκάζονται στις καλλιέργειες (βλ. Εικόνα 9) και μέσω του αέρα, σταγονίδια αυτών μεταφέρονται με συνέπεια να προσροφώνται δια της αναπνευστικής οδού από τον άνθρωπο και τα ζώα.



Εικόνα 9: Ψεκασμός φυτοφαρμάκων σε καλλιέργειες. (πηγή:

<https://www.neakriti.gr/article/eidiseis/1410862/poies-oi-epiptwseis-twn-fytofarmakwn-gia-ti-zwi-/>)

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να αναφερθεί και η ειδική κατηγορία της επαγγελματικής έκθεσης. Εστιάζοντας στους αγρότες, πρέπει να σημειωθεί ότι εκτίθενται σε μεγάλες ποσότητες βλαβερών ουσιών όπως είναι τα φυτοφάρμακα, χωρίς ταυτόχρονα να υπάρχουν τα κατάλληλα προστατευτικά μέτρα και χωρίς την κατάλληλη ενημέρωση χρήσης των ουσιών αυτών.

B2.1 ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ

Με τον όρο «τοξικότητα» αναφέρεται η διαβάθμιση της δυνατότητας μιας ουσίας να προκαλέσει βλάβη σε έναν οργανισμό (Marrs and Ballantyne, 2004). Η έκθεση των ζωντανών οργανισμών σε τοξικές ουσίες πραγματοποιείται είτε με την επαφή μέσω του δέρματος, είτε με την εισπνοή μέσω του αναπνευστικού συστήματος, είτε με απορρόφηση μέσω του πεπτικού συστήματος (Τσιτσιμπίκου, 2013) και στην συνέχεια

αποβάλλεται ή μετατρέπεται σε κάποια άλλη ουσία μέσα στον οργανισμό. Ανάλογα με την διάρκεια της έκθεσης και την συγκέντρωση της κάθε ουσίας μπορεί να προκληθούν βλάβες θέτουν σε κίνδυνο την υγεία των οργανισμών αυτών. Η τοξικότητα των επικίνδυνων ουσιών εξαρτάται από τον χρόνο εμφάνισης των συμπτωμάτων (Αλμπάνης, 1999).

B2.1.1 Οξεία και χρόνια τοξικότητα

Οι δύο βασικές κατηγορίες τοξικότητας είναι η οξεία τοξικότητα (Acute Toxicity) και η χρόνια τοξικότητα (Rand, 1995) και [12].

- Ως οξεία τοξικότητα ορίζονται οι δυσμενείς επιπτώσεις έπειτα από χορήγηση δια στόματος ή μέσω του δέρματος, μιας δόσης ουσίας ή μείγματος ουσιών εντός 24 ωρών ή η έκθεση δια της εισπνοής επί 4 ώρες. Αφορά έκθεση σε φυτοφάρμακα είτε λόγω επαγγελματικής έκθεσης (παρασκευαστές φυτοφαρμάκων, γεωργοί κ.α.) είτε από ατύχημα (Πίνακας 1).
- Ως χρόνια τοξικότητα θεωρείται η χορήγηση του τοξικού παράγοντα σε μικρές δόσεις, που προκαλούν λανθάνουσα δηλητηρίαση του οργανισμού η οποία εκδηλώνεται με αλλοιώσεις στα κύτταρα, τους ιστούς και το μεταβολισμό, γενικότερα. Αφορά το σύνολο του πληθυσμού και έχει άμεση σχέση με την κατανάλωση προϊόντων και την συνεχή έκθεση σε ρυπασμένο αέρα ή νερό ^[13].

Τοξικότητα	Συμπτώματα
Οξεία : Από έκθεση εντός 24 ωρών	• Ερεθισμός δέρματος • Ερεθισμός αναπνευστικού • Αλλεργικές αντιδράσεις/ άσθμα • Γαστρεντερολογικά συμπτώματα • Ειδικά σύνδρομα
Χρόνια : Από επαναλαμβανόμενη έκθεση	• Ανωμαλίες κατά την ανάπτυξη και την εξέλιξη του οργανισμού • Διαταραχές ενδοκρινικού, αναπαραγωγικού και ανοσοποιητικού συστήματος • Καρκίνος • Αυξημένη ευαισθησία σε μολύνσεις
Εκτίμηση τοξικότητας	Acceptable daily Intake (ADI) Acute reference dose (ARfD)

Πίνακας 1: Τοξικότητα των φυτοφαρμάκων και η εκτίμηση της (Ρεκλείτη και Κυλούδης, 2012).

Όσον αναφορά την τοξικότητα του DDT και με βάση την διεθνή ταξινόμηση για την τοξικότητα επικίνδυνων ουσιών από τον WHO και την EPA, αυτό κατατάσσεται ως

μετρίως τοξικό (Class II – moderately hazardous), (Meister, 1992) για την ανθρώπινη υγεία, όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.

Οι δείκτες με τους οποίους κατηγοριοποιούνται τα φυτοφάρμακα σύμφωνα με την τοξικότητα τους είναι (Μιχαλόπουλος, 1993) :

- **LD50** (Lethal Dose)
- **NOAEL** (No Observed Adverse Effect Levels)
- **ADI** (Acceptable Daily Intake, Αποδεκτή Ημερήσια Δόση)
- **EDI** (Ημερήσια λήψη υπολειμμάτων)
- **MRL** (Maximum Residue Limits)

			Κατηγορίες οξείας τοξικότητας για αρουραίους	
			LD50	LD50
Κατηγορία	Ταξινόμηση από τον WHO	Επισήμανση	Στοματική χορήγηση (mg/kg)	Δερματική επαφή (mg/kg)
Εξαιρετικά τοξικό	Ia	Δηλητήριο	< 5	< 50
Υψηλής επικινδυνότητας	Ib	Κίνδυνος	5 – 50	50 – 200
Μέτριας επικινδυνότητας	II	Προσοχή	50 – 20.000	200 – 2.000
Μικρής επικινδυνότητας	III	Προειδοποίηση	>2.000	
Απίθανο να προκαλέσουν οξύ κίνδυνο	U	Χωρίς επισήμανση	5.000 ή υψηλότερο	

Πίνακας 2: Κατηγορίες οξείας τοξικότητας των φυτοπροστατευτικών ουσιών (WHO, 2009).

Αναλυτικότερα, η συσσώρευση μιας τοξικής ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό θεωρείται επικίνδυνη όταν ξεπερνάει κάποιο συγκεκριμένο όριο συγκέντρωσης πέραν του οποίου προκαλούνται σοβαρές βλάβες στην υγεία ακόμα και θάνατος. Μπορούμε να εκφράσουμε την τοξικότητα μιας ουσίας με βάση τις τιμές της θανατηφόρου δόσης (Lethal Dose Values, LD₅₀ ή 50%). Με τον όρο αυτό εκφράζεται η ποσότητα της τοξικής ουσίας που προκαλεί θάνατο στο 50% του πληθυσμού του πειραματόζωου που εξετάζεται κάθε φορά, αν αυτή χορηγηθεί σε μια μόνο δόση. Η τιμή του δείκτη αυτού διαφέρει στα διάφορα είδη πειραματόζωων, ποικίλει ανάλογα με την οδό χορήγησης και δεν αναφέρεται σε ιδιοσκεύασμα αλλά σε καθαρή ουσία (WHO, 2009). Η μέτρηση της ποσότητας αυτής δίνεται σε ppm ή mg ανά kg βάρους του εκάστοτε οργανισμού όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.

Όσο μικρότερη η τιμή του δείκτη τόσο πιο τοξική είναι η ουσία (Αλμπάνης, 1999) (βλ. Πίνακα 3). Ο δείκτης LD₅₀ για το DDT σύμφωνα με τον WHO, είναι 113 mg/kg για τα τρωκτικά με δόση χορηγούμενη από το στόμα και 2.510 mg/kg για οξεία

έκθεση μέσω του δέρματος (WHO, 2009). Ωστόσο έχει θεωρηθεί ως εξαιρετικά τοξικό για τα ψάρια με τον δείκτη LD₅₀ να είναι 1.5 mg/kg, παρόλο που οι συγκεντρώσεις του στο νερό έχουν καταγραφεί με μέγιστο το 0.3 µg/l (FAO and UNEP, 1991).

Ταξινόμηση Ουσιών με βάση την Δόση LD₅₀	
Εξαιρετικά τοξικές	1mg / kg
Πολύ τοξικές	1 – 50 mg / kg
Μέτριας τοξικότητας	50 – 500 mg/kg
Ελαφρά τοξικές	0.5 – 5 gr / kg
Πρακτικά μη τοξικές	5 – 15 gr / kg
Σχεδόν ακίνδυνες	15 gr/kg

Πίνακας 3: Ταξινόμηση τοξικότητας ουσιών με βάση την δόση LD₅₀ (WHO, 2009).

Εκτός από τον δείκτη τοξικότητας, χρησιμοποιείται και ο όρος ανώτατης μη δραστηκής συγκέντρωσης που εκφράζει την συγκέντρωση με την οποία δεν εμφανίζεται καμία βλάβη στον εξεταζόμενο οργανισμό. Έτσι υπολογίζεται η ανώτατη επιτρεπτή ημερήσια δόση εκφρασμένη σε mg της ουσίας ανά kg ανθρώπινου σωματικού βάρους, η οποία δεν επιφέρει κίνδυνο στον άνθρωπο (Acceptable Daily Intake, ADI). Ο δείκτης αυτός αποτελεί σημαντικό παράγοντα στον καθορισμό των ορίων της ασφαλούς πρόσληψης προσθετικών των τροφίμων και ρυπαντών (παρασιτοκτόνων, υπολειμμάτων, κτηνιατρικών φαρμάκων κτλ).

Τέλος, για την ταξινόμηση της τοξικότητας των ουσιών χρησιμοποιείται η μέγιστη αποδεκτή δόση (Acute reference – ARfD). Ο δείκτης αυτός δείχνει την μέγιστη αποδεκτή δόση που μπορεί να ληφθεί από τον άνθρωπο στην χρονική περίοδο των 24 ωρών εκφρασμένη σε mg της ουσίας ανά kg ανθρώπινου σωματικού βάρους και η οποία δεν επιφέρει κίνδυνο στον άνθρωπο. Για να μπορέσει να υπολογισθεί και να θεσπιστεί ένα ανώτερο αποδεκτό όριο ημερήσιας πρόσληψης του δείκτη ADI, τέτοιων ουσιών, η Ευρωπαϊκή Κομισιόν (European Commission's Scientific Committee) έχει ορίσει τις εξής επιτρεπτές τιμές : 0 – 3.65 mg ανά κιλό βάρους, που ισοδυναμεί με πρόσληψη 219 mg/ ημέρα για έναν άνθρωπο περίπου 60 κιλών (Becking et al., 2007).

Όσον αφορά την χρόνια έκθεση στο DDT, ο IARC συμπεριλαμβάνει το φυτοφάρμακο αυτό στις μη - γονιδιοτοξικές ουσίες που προκαλούν καρκίνο του ήπατος. Η ανώτατη επιτρεπτή ημερήσια δόση ADI στα ποντίκια είναι 2.5 mg/kg/μέρα, ενώ δεν έχει αποδειχθεί καρκινογόνο για τον άνθρωπο και η τιμή της δόσης ADI για τον άνθρωπο είναι 0.02 mg/kg (FAO and UNEP, 1991).

B2.1.2 Σχέση δόσης – αποτέλεσμα

Υπάρχουν τρεις κατηγορίες που ορίζουν το αποτέλεσμα της δόσης μιας επικίνδυνης ουσίας,

- A) το θεραπευτικό αποτέλεσμα (effective dose)
 B) το τοξικό αποτέλεσμα (toxic dose)
 Γ) το θανατηφόρο αποτέλεσμα (lethal dose).

Ο συντελεστής μέσης θανατηφόρας δόσης LD₅₀ (lethal dose 50%) που ήδη αναφέρθηκε προηγουμένως ποικίλει ανάλογα με την οδό χρήσης και τον οργανισμό στον οποίο χορηγείται η δόση ^[14]. Όσον αφορά το DDT παρουσιάζει μικρή οξεία τοξικότητα με συντελεστή LD₅₀ = 250mg/kg δόσης από το στόμα. Επίσης, έπειτα από μελέτες στα θηλαστικά, έχει καταγραφεί ότι ο δείκτης LD₅₀ κυμαίνεται μεταξύ 113 – 800 mg/kg στα ποντίκια, 150 – 300 mg/kg στους αρουραίους, 300mg/kg στους χοίρους, 500 – 750 mg/kg στους σκύλους και μεγαλύτερο από 1.000 mg/kg στα πρόβατα (Royal Society of Chemistry, 1991). Ο δείκτης αυτός, δείχνει την συγκέντρωση της ουσίας που αποθηκεύεται ως επί το πλείστον στον λιπώδη ιστό, στο γάλα των γαλακτοπαραγωγών ζώων και της γυναίκας αλλά και στα υποπροϊόντα αυτού όπως δείχνει ο Πίνακας 4. Για τον άνθρωπο η καθημερινή εισαγωγή δεν υπερβαίνει την τιμή των 0.05 mg/day (Garabrant et al., 1992).

Ιστός	Συγκεντρώσεις (mg/kg)
Λιπώδης ιστός	2.2 – 2.5
Συκώτι	0.2 – 0.889
Εγκέφαλος	0.12
Αίμα	0.01 – 0.336
Μητρικό γάλα	0.04 – 0.86

Πίνακας 4: Συγκεντρώσεις του DDT σε ανθρώπινους ιστούς (Garabrant et al., 1992).

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο τα οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα και συγκεκριμένα το DDT με το οποίο ασχολήθηκε η συγκεκριμένη μελέτη είναι τοξική ουσία που επηρεάζει την υγεία του ανθρώπου σε πολλά επίπεδα. Σύμφωνα με τον WHO καταγράφονται ένα έως τρία εκατομμύρια οξείες δηλητηριάσεις από φυτοφάρμακα παγκοσμίως (Ρεκλείτη και Κυλούδης, 2012). Ναυτία, διάρροια, πονοκέφαλος, παραισθήσεις, αδυναμία, μυϊκές συσπάσεις, σπασμοί, καταστολή αναπνοής κ.α. μπορούν να προκληθούν από οξεία έκθεση σε DDT (Longnecker et al., 1997). Στην ίδια εργασία αναφέρεται ότι το DDT προσβάλλει, επίσης, το νευρικό σύστημα προκαλώντας επιληψία, πολυνευρίτιδα, νευροκυκλοφορικές διαταραχές και είναι αποδεδειγμένα καρκινογόνο για τον άνθρωπο.

B2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Η τοξική δράση των φυτοφαρμάκων έρχεται αντιμέτωπη με την με την υγεία παραγωγών και καταναλωτών. Μελέτες δείχνουν ότι το οξειδωτικό στρες (oxidative stress) που δέχεται ο άνθρωπος από τις ουσίες αυτές μπορεί να υπολογιστεί

(Μιχαλόπουλος, 1993). Ωστόσο, επιδράσεις από τα φυτοφάρμακα δέχονται όλα τα συστήματα του ανθρώπινου οργανισμού.

B2.2.1 Ενδοκρινικό σύστημα

Αναφερόμενοι στο ενδοκρινικό σύστημα και την επίδραση που έχουν σε αυτό τα φυτοφάρμακα δεν μπορούμε να παραλείψουμε τους ενδοκρινικούς διαταράκτες. Πιο συγκεκριμένα, ως ενδοκρινικοί διαταράκτες θεωρούνται οι ουσίες που μιμούνται την δράση των ενδογενών ορμονών του ανθρώπινου σώματος. Ως αποτέλεσμα αυτού είναι η πρόκληση νεοπλασιών, διαταραχή της γονιμότητας, καρκίνοι κ.α. (Νικολοπούλου - Σταμάτη, 2012).

Το πιο κρίσιμο όμως είναι η επίδραση που έχουν κατά την διάρκεια της κύησης και η επίδραση τους στο έμβρυο, δημιουργώντας του «συγγενείς ανωμαλίες» που μπορεί να του προκαλέσουν σοβαρές βλάβες ακόμα και κατά την ενήλικη ζωή του ^[15]. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα το DDT από την στιγμή που εφαρμόζεται στο έδαφος μετατρέπεται στους μεταβολίτες του DDE και DDD. Το DDE έπειτα από πρόσφατες έρευνες έχει κατηγορηθεί για την καρκινογόνο του δράση και χαρακτηρίστηκε ως πιθανός ενδοκρινικός διαταράκτης (Nicolopoulou – Stamati et al., 2016). Υπολείμματα των DDT και DDE έχουν επίσης ενοχοποιηθεί για πρόκληση ορμονικών διαταραχών σε οργανισμούς θηλαστικών κυρίως, καθώς η δομή τους είναι παραπλήσια με αυτή των οιστρογόνων. (Ντέμος, 2014).

Γενικότερα όμως τα οργανοχλωριομένα φυτοφάρμακα έχουν κατηγορηθεί για τις επιπτώσεις που επιφέρουν στην υγεία, αλλά και κυρίως για την σημαντική δράση τους ως ενδοκρινικοί διαταράκτες (Mnif et al., 2011). Σε οξεία έκθεση σε φυτοφάρμακα εκτός των άλλων έχει αναφερθεί και επίδραση στο θυρεοειδή αδένα και στις γονάδες, ενώ η χρόνια έκθεση σε φυτοφάρμακα έχει συσχετιστεί με αύξηση στην εμφάνιση βρογχοκήλης σε παιδιά και σοβαρές βλάβες στην λειτουργία των γονάδων που συνοδεύεται από αύξηση θηλεοποίησης ορμονών (Καφάτος και Μάνεσης, 1989).

Σημαντικός παράγοντας που πρέπει να αναφερθεί στο σημείο αυτό είναι τα «ανοιχτά παράθυρα έκθεσης» των φυτοφαρμάκων, τα οποία για μια δεδομένη χρονική στιγμή ορίζουν την επίδραση της εκάστοτε δραστικής ουσίας στον ανθρώπινο οργανισμό (Νικολοπούλου - Σταμάτη, 2012). Εκτός από αυτή τη δράση τα φυτοφάρμακα μπορεί να επηρεάσουν γενικότερα τα υποσυστήματα του ανθρώπινου οργανισμού όπως είναι η διαταραχή εμφάνισης της εφηβείας, η διαταραχή του κύκλου, η αυξομείωση του βάρους, η εμφάνιση γυναικομαστίας στους άντρες, αυτόματη αποβολή σε εγκύους κ.α. Εάν μια έγκυος γυναίκα κατά την εγκυμοσύνη της εκτεθεί σε μεγάλη δόση φυτοφαρμάκων παρατηρείται ότι οι αρσενικοί απόγονοι παρουσιάζουν ανωμαλίες στο ουροποιητικό και το αναπαραγωγικό σύστημα όπως, κρυψορχία, υποσπαδία ουρήθρας κ.α. (Νικολοπούλου - Σταμάτη, 2012).

B2.2.2 Νευρικό σύστημα

Έχει διαπιστωθεί ότι τα φυτοφάρμακα έχουν νευροτοξική δράση στον οργανισμό του ανθρώπου καθώς αποτελούνται από νευροτοξίνες. Έτσι ο συνδυασμός τέτοιου είδους ουσιών μαζί με άλλους περιβαλλοντικούς παράγοντες οδηγεί στην μείωση της εγκεφαλικής λειτουργίας (Νικολοπούλου - Σταμάτη, 2012). Παραδείγματα δυσλειτουργιών του νευρικού συστήματος λόγω νευροτοξικών ουσιών είναι η διαταραχή μνήμης και συγκέντρωσης, η κεφαλαλγία, οι κινητικές διαταραχές, αλλά και διαταραχές ύπνου (Αγιουτάντης, 1976). Κύριοι εκπρόσωποι των φυτοφαρμάκων που έχουν νευροτοξική δράση είναι τα οργανοχλωριομένα φυτοφάρμακα, όπως είναι το DDT. Η προσβολή μπορεί να είναι ήπια, ξεκινώντας από συμπτώματα υπερέντασης μέχρι και θάνατο από βαριά αναπνευστική παράλυση (Coats, 1990).

Έπειτα από χρόνια έκθεση του ανθρώπου σε φυτοφάρμακα που ενεργοποιούν φλεγμονώδεις αντιδράσεις στο νευρικό ιστό, υψηλή φαίνεται και η συχνότητα εμφάνισης της νόσου Parkinson. Σχετικές μελέτες έχουν δείξει πρόκληση βλαβών σε μιτοχονδιακά συστήματα νευρικών κυττάρων που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του οξειδωτικού στρες (oxidative stress) και την επιτάχυνση των νευροεκφυλιστικών διεργασιών (Ντέμος, 2014).

Σύμφωνα με μελέτες, η συχνότητα της νόσου Parkinson σε αγρότες με χρόνια έκθεση στα φυτοφάρμακα μπορεί να είναι αυξημένη μέχρι και σε διπλάσιο βαθμό σε σχέση με άτομα που δεν έχουν εκτεθεί (Hancock et al., 2008). Σε άλλες μελέτες του νευρικού συστήματος παρατηρήθηκε ότι αγρότες οι οποίοι είχαν πάθει οξεία δηλητηρίαση από φυτοφάρμακα, είχαν πολλαπλάσιο κίνδυνο να εμφανίσουν κατάθλιψη σχετικά με εκείνους που δεν είχαν υποστεί παρόμοιο περιστατικό (Stallones and Beseler, 2002). Μελέτες στη Βρετανία έδειξαν ότι, μετά από χρόνια έκθεση σε φυτοφάρμακα εμφανίζεται υψηλή συχνότητα χρόνιας νευροψυχιατρικής νοσηρότητας σε άτομα που εκτέθηκαν (Coggon, 2002).

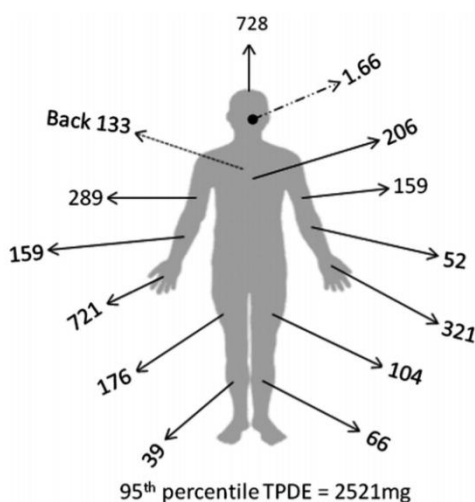
B2.2.3 Αναπνευστικό σύστημα

Στις περισσότερες περιπτώσεις τα φυτοφάρμακα χρησιμοποιούνται σε μορφή αερολυμάτων στις καλλιέργειες, με αποτέλεσμα να εισέρχονται με ευκολία στον οργανισμό δια της εισπνοής και προσκολλώμενες στους κόκκους σκόνης αλλά και στον καπνό του τσιγάρου (Stefanidou et al., 1998). Σε περιπτώσεις οξείας έκθεσης από φυτοπροστατευτικές ουσίες έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία ερεθισμοί βρόγχων και πνευμόνων και σε μεγάλη συχνότητα αναπνευστική δυσλειτουργία στους αγρότες. (Ντέμος, 2014). Πολλά οργανοχλωριομένα φυτοφάρμακα λόγω της σταθερότητας και της βιοσυσσώρευσης τους καθιστούν ευκολότερη την απορρόφηση τους από το αναπνευστικό και γαστρεντερικό σύστημα (Coats, 1990).

B2.2.4. Δέρμα

Έπειτα από μελέτες, διαπιστώθηκε ότι η έκθεση του ανθρώπινου οργανισμού στην ουσία DDT μέσω του δέρματος είναι εντονότερη σε σχέση με αυτή της έκθεσης από την αναπνευστική οδό. (Wassie, et al., 2012). Στην περίπτωση αυτή, τα άτομα που εκτίθενται περισσότερο είναι οι επαγγελματίες σε χώρους θερμοκηπίων και καλλιεργείων. Κατά την έκθεσή τους, το φυτοφάρμακο αυτό μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό από διάφορα σημεία του σώματος. Την απορρόφηση αυτή εντείνει η ξηρότητα του περιβάλλοντα χώρου και η υψηλή θερμοκρασία (Κουτσελίνης, 2000).

Φυτοφάρμακα όπως το DDT, έπειτα από χρόνια έκθεση, οδηγούν στην εμφάνιση τοξικής δερματίτιδας συνοδευόμενη από ερύθημα, οίδημα και υπερκεράτωση. (Ντέμος, 2014). Άλλες παθήσεις στην κατηγορία αυτή είναι η πρωτοπαθής ερεθιστική δερματίτιδα, η αλλεργική δερματίτιδα, η χλωρακμή και η φωτοτοξική δερματίτιδα. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η ποσοστιαία εκτίμηση της πιθανής έκθεσης σε DDT έπειτα από δερματική έκθεση κατόπιν ψεκασμού σε κλειστούς χώρους.



Εικόνα 10: Ποσοστιαία εκτίμηση της πιθανής έκθεσης σε DDT έπειτα από δερματική έκθεση κατόπιν ψεκασμού σε κλειστό χώρο. (Πηγή: Wassie et al., 2012)

B2.2.5 Καρκινογένεση

Το ανοσοποιητικό σύστημα του ανθρώπου είναι ένα πολύ βασικό όπλο ενάντια στους πάσης φύσεως κινδύνους. Παρόλα αυτά έχει παρατηρηθεί ότι έπειτα από έκθεση του ανθρώπου σε φυτοπροστατευτικές ουσίες το ανοσοποιητικό σύστημα καταστέλλεται, με αποτέλεσμα την εμφάνιση όγκων σε όργανα όπως τα νεφρά, το πάγκρεας, τον εγκέφαλο αλλά και πρόκληση σαρκωμάτων και λευχαιμιών (Σιδηρόπουλος, 2014). Αρκετές επιδημιολογικές μελέτες έχουν αποδείξει την συνάφεια μεταξύ καρκίνου και φυτοφαρμάκων, κυρίως μετά από χρόνια έκθεση (Ντέμος, 2014). Περισσότερο ευάλωτα σε έκθεση φυτοπροστατευτικών ουσιών είναι τα παιδιά, σε σχέση με τους

ενήλικες, κινδυνεύοντας να εμφανίσουν παρενέργειες όπως η καρκινογένεση (Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, 2017).

Όσον αφορά τον αγροτικό πληθυσμό, μελέτες έδειξαν συνεργική δράση μεταξύ φυτοπροστατευτικών ουσιών και εμφάνιση πολλαπλού μυελώματος (Fear et al., 1998). Στο σημείο αυτό να αναφερθεί και η μεγάλη συχνότητα εμφάνισης λευχαιμίας σε παιδιά, οι μητέρες των οποίων είχαν εκτεθεί σε φυτοφάρμακα (Mannetje et al., 2005).

Επίσης, αυξημένοι είναι και οι αριθμοί όσον αφορά τις κακοήθειες του αναπνευστικού συστήματος έπειτα από χρόνια έκθεση σε φυτοφάρμακα και σε συνδυασμό με άλλους παράγοντες όπως είναι το κάπνισμα. Άλλες μορφές καρκίνων λόγω χρόνιας έκθεσης σε φυτοφάρμακα είναι ο καρκίνος του μαστού στις γυναίκες από έκθεση και πόση μολυσμένου νερού από γεωργικά απόβλητα, ο καρκίνος του δέρματος κυρίως στους αγρότες σε συνδυασμό με την έκθεση στην υπεριώδη ακτινοβολία αλλά και ο καρκίνος του θυρεοειδούς (Houeto et al., 1995). Τέλος, χαρακτηριστική είναι και η συσχέτιση του DDT με την αύξηση στα επίπεδα καρκίνου του μαστού στις γυναίκες (Wolff S. M. et al., 1993).

B2.2.6 Κύηση και Αναπαραγωγικό σύστημα

Σε πολλές περιπτώσεις επικίνδυνες ουσίες όπως είναι τα φυτοφάρμακα προκαλούν έμμεσα συνέπειες δημιουργώντας προβλήματα στις επόμενες γενιές. Μια από αυτές τις συνέπειες είναι η καθυστέρηση στην ενδομήτρια ανάπτυξη, πράγμα που οδηγεί στην γέννηση ατόμων με παθολογικές καταστάσεις κατά την ενήλικη ζωή τους, όπως είναι η υπέρταση, ο σακχαρώδης διαβήτης, η καρδιακή νόσος κ.α. Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, έκθεση της μητέρας σε φυτοφάρμακα οδηγεί την εμφάνιση λευχαιμίας. Επίσης η έκθεση ατόμων αναπαραγωγικής ηλικίας σε επικίνδυνες ουσίες έχει συσχετιστεί με «συγγενής ανωμαλίες» στους απογόνους τους όπως ελλείμματα άκρων, ανωμαλίες ουροποιητικού, γεννητικού ή νευρικού συστήματος αλλά αυξημένος είναι και ο κίνδυνος αποβολών και βρεφικού θανάτου (Whorton et al., 1977).

Μεγάλη βιολογική σημασία έχουν τα υπολείμματα των φυτοφαρμάκων κυρίως στις τροφές. Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έχουν ανιχνευτεί οργανοχλωριομένα φυτοφάρμακα στο μητρικό γάλα και μικρές ποσότητες σε τροφές παιδιών καθώς και στον λιπώδη ιστό του ανθρώπου (Newman, 1993). Ουσίες όπως το DDT, DDE και PCBs έχουν κατηγορηθεί για ορμονικές διαταραχές σε θηλαστικά καθώς έχουν παραπλήσια χημική δομή με τα οιστρογόνα. Πιο συγκεκριμένα οι ουσίες αυτές συσχετίζονται με αυξημένες επιπτώσεις καρκίνου του μαστού (Wolff, 1993).

B3 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

B3.1 ΥΔΑΤΙΝΟ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΑ ΗΠΕΙΡΟΥ

Η Ήπειρος βρίσκεται στο Βόρειο Δυτικό τμήμα της Ελλάδας (βλ. Εικόνα 11). Είναι ορεινή περιοχή με υψόμετρα που κυμαίνονται από 600m έως και 1500m από το επίπεδο της θάλασσας. Το κλίμα της χαρακτηρίζεται ως ηπειρωτικό, η γεωλογία της αποτελείται κυρίως από Καρστικά συστήματα, ασβεστόλιθους και δολομίτες και το υδρολογικό της δίκτυο ένα από τα σημαντικότερα της Ελλάδας. (Kotti, et al., 2005). Σύμφωνα με την εφαρμογή της οδηγίας 2007/69/EK στην Ελλάδα, έχουν καθοριστεί 14 περιοχές λεκανών απορροής ποταμών. Το υδατικό διαμέρισμα της Ηπείρου (με κωδική ονομασία GR05) είναι ένα από τα δεκατέσσερα της Ελλάδας και περιλαμβάνει τις λεκάνες απορροής του Αώου (GR11), Καλαμά (GR12), Αχέροντα (GR13), Αράχθου (GR14), Λούρου (GR46) και αυτό των Παξών – Κέρκυρας (GR34).



Εικόνα 11: Το διαμέρισμα της Ηπείρου στα Δυτικά του χάρτη της Ελλάδας (GR05). (Πηγή: https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9D%CE%BF%CE%BC%CF%8C%CF%82_%CE%86%CF%81%CF%84%CE%B1%CF%82#/media/File:Nomos_Artas.png)

Πιο συγκεκριμένα, τα γεωγραφικά του όρια ορίζονται, νότια του Αμβρακικού κόλπου, ανατολικά των ορεινών όγκων Βάλτου, Αθαμανικών, βόρεια της οροσειράς της Πίνδου και δυτικά του Ιονίου Πελάγους. Το διαμέρισμα αυτό έχει έκταση 9.980 km². Και αποτελεί ένα από τα πιο ορεινά διαμερίσματα της χώρας ^[16]. Η γεωγραφική θέση και το ανάγλυφο του διαμερίσματος αυτού παρουσιάζει μια ποικιλία κλιμάτων. Στις παράκτιες περιοχές επικρατεί θαλάσσιο μεσογειακό κλίμα ενώ προς το εσωτερικό του διαμερίσματος το κλίμα γίνεται ηπειρωτικό (Kotti, et al., 2005). Ο πιο θερμός μήνας είναι ο Αύγουστος και οι πιο ψυχροί είναι ο Ιανουάριος και ο Φεβρουάριος. Το ετήσιο ύψος βροχοπτώσεων είναι μεταξύ 1.000mm και 1.200 mm στα παραλιακά και μέχρι 2.000 mm στα ορεινά τμήματα. Οι χρονοσειρές και οι μέσες

τιμές των βροχοπτώσεων ελήφθησαν από την πλατφόρμα βάσης δεδομένων για όλους τους μετεωρολογικούς σταθμούς, http://www.meteo.gr/Monthly_Bulletins.cfm ^[17].

Το διαμέρισμα της Ηπείρου θεωρείται από τα πλέον ορεινά σε μορφολογία αφού το 70% της επιφάνειάς του είναι ορεινό. Περιστοιχίζεται από τα όρη Τζουμέρκα, με υψόμετρο περίπου 2500m, τα όρη του Μετσόβου, της Τύρφης, του Σμόλικα, του Γράμμου καθώς και το όρος Μιτσικέλι. Από γεωλογικής άποψης ένα μεγάλο τμήμα της Ηπείρου ανήκει στην γεωτεκτονική ζώνη της Ιονίου, ενώ το ανατολικό της τμήμα, που ορίζεται γεωγραφικά από τα Τζουμέρκα όρη, την λεκάνη του Αώου και του Σαρανταπόρου, ανήκει στην ζώνη της Πίνδου ^[18].

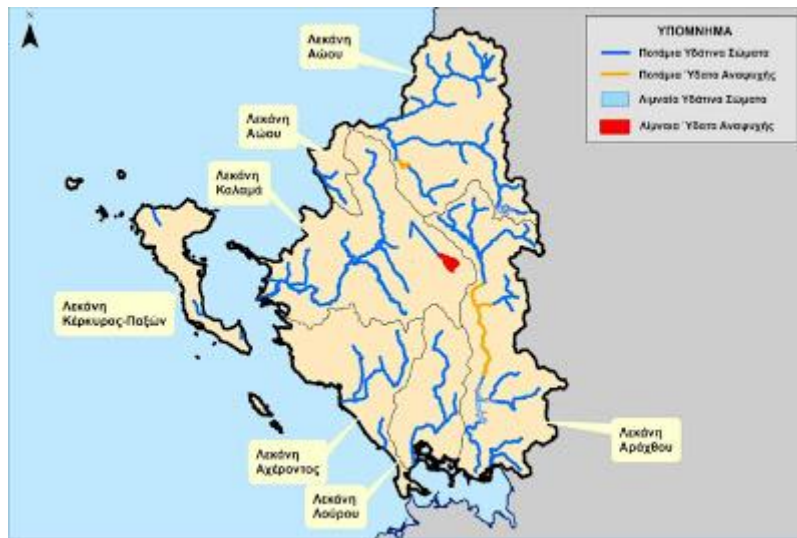
Η υδρολογία της περιοχής της Ηπείρου παρουσιάζει μεγάλη πυκνότητα στο υδρογραφικό της δίκτυο, μαζί με αδιαπέραστους σχηματισμούς και μεγάλο συντελεστή επιφανειακής απορροής.

Στο σημείο αυτό είναι σημαντικό να αναφερθούν και να διαχωριστούν οι ορισμοί του υδροφορέα και του υδροφόρου ορίζοντα. Με τον όρο υδροφορέας αναφέρουμε τον γεωλογικό σχηματισμό που επιτρέπει την διέλευση και την αποθήκευση του νερού μέσα στην μάζα του. Ενώ ως υδροφόρο ορίζοντα το άνω μέρος της κορεσμένης ζώνης όπου τα επιφανειακά νερά εκδηλώνουν τα στοιχεία του υπόγειου υδροφόρου ορίζοντα (Κοσσίδα, 2015).

Με βάση τα απογραφικά του στοιχεία ο πληθυσμός του υδατικού διαμερίσματος το 2001 ήταν 464.093 κάτοικοι, αριθμός αυξημένος κατά 4.1% σε σχέση με την απογραφή του 1991 (Δρόσου, 2015). Τέλος, τα συλλογικά αρδευτικά δίκτυα τα οποία έχουν κατασκευαστεί στο διαμέρισμα αυτό έχουν έκταση περίπου 410.000 στρέμματα ^[19].

B3.2 Η ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΤΟΥ ΑΡΑΧΘΟΥ

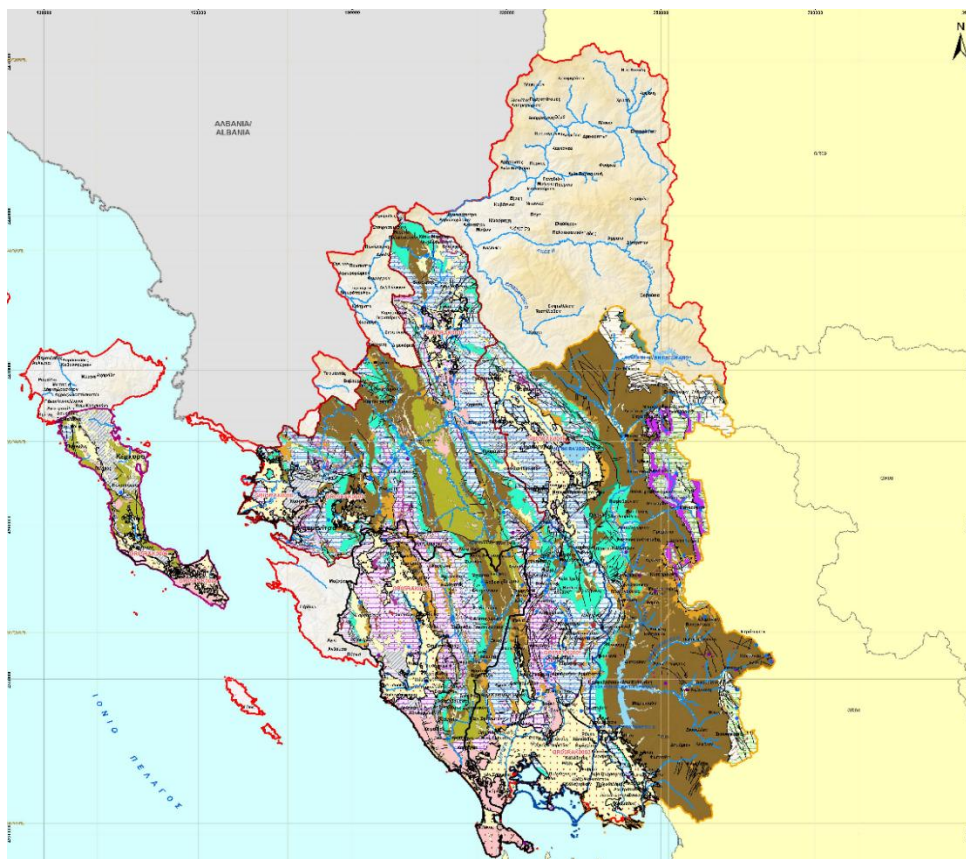
Στο υδάτινο διαμέρισμα της Ηπείρου διαχωρίζονται έξι κύριες λεκάνες απορροής και πολλές μικρότερες όπως φαίνεται στην Εικόνα 12.



Εικόνα 12: Οι λεκάνες απορροής του υδάτινου διαμερίσματος της Ηπείρου. (Πηγή: <http://greekriverfriends.blogspot.com/2012/05/2.html>)

Οι πιο σημαντικές είναι αυτές του Αώου, του Λούρου, του Καλαμά, του Αράχθου, του Αχέροντα και η κλειστή λεκάνη των Ιωαννίνων.

Ο ποταμός Άραχθος είναι ο μακρύτερος ποταμός της Ηπείρου και αποτελεί πολύ σημαντικό κομμάτι του υδάτινου διαμερίσματος της (βλ. Εικόνα 13). Ο ποταμός πηγάζει από την Βόρεια Πίνδο και συγκεκριμένα από το βουνό Λάκμος, νοτιοανατολικά του Μετσόβου, σε υψόμετρο περίπου 1700m και η κοίτη του ποταμού προσανατολίζεται από το Βορρά προς το Νότο εκβάλλοντας στην βόρεια πλευρά του Αμβρακικού κόλπου.



Εικόνα 14: Γεωλογικός χάρτης του διαμερίσματος της Ηπείρου (GR05). (πηγή: http://thyamis.itia.ntua.gr/egyfloids/gr05/gr05_maps.jpg_p01/GR05_P01_S4_geology.jpg)

Ο ποταμός Άραχθος, με τον οποίο ασχολείται εμπεριστατωμένα η συγκεκριμένη μελέτη, είναι ο μακρύτερος ποταμός του διαμερίσματος της Ηπείρου με μήκος 110km. Ρέει από τον βορρά προς τον νότο εκβάλλοντας στον Αμβρακικό κόλπο, όπως και οι περισσότεροι ποταμοί του υδάτινου διαμερίσματος της Ηπείρου. Το σημαντικό στοιχείο με τον ποταμό Άραχθο είναι η πορεία που ακολουθεί και το γεγονός ότι διοχετεύεται στις πεδιάδες της Άρτας (Kotti, et al. 2005). Αυτό τον κάνει να είναι η κυριότερη παροχή νερού για ύδρευση, άρδευση, για χρήση σε καλλιέργειες και πόσιμο νερό στην πόλη της Άρτας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε εφαρμογή και ανάλυση εργαλείων υδρολογικής ανάλυσης που αφορούν την λεκάνη απορροής του Αράχθου και πιο συγκεκριμένα τον εμπλουτισμό της τεχνητής λίμνης του Πουρναρίου και την τροφοδοσία μέσω αυτής της περιοχής της Άρτας και την κατάληξη των υδάτων στον Αμβρακικό κόλπο. Όπως αναφέρθηκε ήδη σε προηγούμενη παράγραφο, ο Άραχθος είναι ο ποταμός που διοχετεύεται στις πεδιάδες της Άρτας. Όταν το νερό ρέει από το φράγμα του Πουρναρίου, υπάρχει αύξηση της ροής λόγω άρδευσης των καλλιεργειών και λόγω του υδροηλεκτρικού σταθμού. Αντιθέτως, όταν διακόπτεται η παροχή παρατηρείται σημαντική απουσία ροής και έτσι το θαλασσινό νερό εισρέει στην κοίτη του ποταμού (Καλογήρου, 2014).

Όσον αναφορά την παράμετρο της απορροής, σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει στην περιοχή της λεκάνης απορροής του Αράχθου αλλά και της γειτονικής λεκάνης απορροής του ποταμού Λούρου, όπου αυτές συνορεύουν βρέθηκε ότι η υπολογισμένη εξατμισοδιαπνοή είναι της τάξης του 36%, η υπολογισμένη απορροή κοντά στο 43%, ενώ η κατείδυση λόγω βροχόπτωσης υπολογίζεται στο 21% (Μαρτζακλής, 2017).

B3.3 ΚΛΙΜΑΤΟΛΟΓΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ

Όσον αναφορά το κλίμα της περιοχής που μελετάται, το νότιο τμήμα που βρίσκεται κοντά στην περιοχή της Άρτας έχει κλίμα μεσογειακό προς τις παράκτιες περιοχές με ήπιους χειμώνες και θερμοκρασίες που δύσκολα πέφτουν υπό το μηδέν. Τα καλοκαίρια παρουσιάζουν υψηλές θερμοκρασίες και σπάνιες βροχοπτώσεις. Ανεβαίνοντας προς το βόρειο τμήμα όπου και το υψόμετρο αυξάνεται το κλίμα γίνεται εύκρατο διατηρώντας τα στοιχεία του μεσογειακού κλίματος των παράκτιων περιοχών. Τέλος, στα σύνορα με τους ορεινούς όγκους στα δυτικά της περιοχής μελέτης το κλίμα γίνεται Ηπειρωτικό με ψυχρό και παρατεταμένο χειμώνα και τοπικές βροχές. Το καλοκαίρι παρουσιάζεται με ελαφρώς πιο χαμηλές θερμοκρασίες από το μεσογειακό κλίμα. Το μέσο ύψος των βροχοπτώσεων είναι έως 1200mm προς τις εκβολές του Αράχθου στον Αμβρακικό κόλπο, ενώ κυμαίνεται μεταξύ 1600 – 2600mm στο βόρειο τμήμα της λεκάνης και στα σύνορα με τα Τζουμέρκα όρη. Οι απόλυτες μέγιστες και ελάχιστες θερμοκρασίες για τους σταθμούς που μελετήθηκαν και παρουσιάζονται στην ενότητα «Βροχοπτώσεις» είναι σε ετήσια βάση από 37 °C έως και 41°C κατά το θέρος και -3.5 °C έως - 7.2°C κατά τον χειμώνα αντίστοιχα.

Για την ανάλυση και εκτίμηση των κλιματικών συνθηκών της περιοχής χρησιμοποιήσαμε μετεωρολογικά στοιχεία, και πιο συγκεκριμένα χρονοσειρές βροχοπτώσεων, από πέντε μετεωρολογικούς σταθμούς της περιοχής της Ηπείρου, την Αγία Κυριακή Ιωαννίνων, την Άρτα, το Βουλγαρέλι Άρτας, τα Θεοδώριανα Άρτας και τον Καταρράκτης Άρτας. Οι χρονοσειρές που χρησιμοποιήσαμε ήταν για μέση βροχόπτωση κάθε μήνα και για τις χρονιές 2013, 2014 και 2015 (Κουτσογιάννης et al., 2010).

B3.4 ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ ΣΤΗΝ ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

Στην λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου η γεωργική δραστηριότητα είναι ιδιαίτερος αυξημένη. Η αυξημένη χρήση φυτοφαρμάκων έχει ως συνέπεια την επιβάρυνση της συγκεκριμένης περιοχής αλλά και του Αμβρακικού κόλπου. Παρόλο που η περιοχή του Αμβρακικού κόλπου είναι προστατευμένη από την Συνθήκη Ramsar, μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί τα τελευταία χρόνια έχουν υπολογίσει ανιχνεύσιμες ποσότητες DDT περίπου 0.05 μg/lit στο νερό και 0.002 mg/kg στο έδαφος. Το μέγιστο των συγκεντρώσεων των φυτοφαρμάκων παρατηρείται μεταξύ των μηνών Μάιου και Αυγούστου όπου αυξάνεται και η γεωργική δραστηριότητα της περιοχής (Albanis et al., 1995).

Επίσης, ποσότητα της ουσίας DDE ανιχνεύεται σε επίπεδα περίπου 0.011 µg/lι μόνο σε δείγματα που ελήφθησαν από τον ποταμό Άραχθο (Albanis et al., 1995). Όπως διαπιστώνεται, η γεωργία είναι ο κύριος παράγοντας της υποβάθμισης του οικοσυστήματος του Κόλπου όπου οι καλλιεργήσιμες εκτάσεις καλύπτουν περίπου 200 km² (Karras et al., 2007). Έπειτα από μελέτη του 2005 στην περιοχή, εκτιμήθηκε ότι η συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στις καλλιεργήσιμες εκτάσεις είναι περίπου 37.100 kg, (Karras et al., 2007) εκ των οποίων οργανοφωσφορικά και οργανοχλωριομένα φυτοφάρμακα.

Συνοψίζοντας, βασικό χαρακτηριστικό της περιοχής μελέτης είναι η επικοινωνία που έχει το έδαφος με τα υπόγεια νερά του ποταμού Αράχθου καθώς και η ποιοτική υποβάθμιση των πρώτων οδηγεί στο να τροφοδοτούνται τα υπόγεια νερά του διαμερίσματος με ρυπογόνες ουσίες και να υποβαθμίζεται η ποιότητα τους, πράγμα που επηρεάζει άμεσα και τον Κόλπο (Γεωργίου, 2005).

B4 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

B4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ

Για το σκοπό της παρούσας διπλωματικής εργασίας, χρησιμοποιήθηκε ένα θεωρητικό σενάριο διάχυσης του οργανοχλωριομένου ρύπου DDT στην λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου, εξετάζοντας την πορεία του ρύπου αυτού μέσω του υδροφορέα στην ευρύτερη περιοχή της Άρτας, με τελικό αποδέκτη τον Αμβρακικό κόλπο με πρόβλεψη διαρροής για δέκα και είκοσι χρόνια. Το σενάριο αυτό αναλύει και εξετάζει μια πιθανή ρύπανση του εδάφους από οργανοχλωριομένα φυτοφάρμακα όπως είναι το DDT και τα παράγωγα του, στην ήδη επιβαρυνόμενη από τα φυτοφάρμακα λεκάνη απορροής (Konstantinou et al., 2006), όπου είναι έντονη η αγροτική δραστηριότητα, και πως το DDT ως συντηρητικός ρύπος (POP, Persistent organic pollutants) με το πέρασ των χρόνων καταλήγει στον υδροφορέα και διαχέεται, ακολουθώντας την ροή του υπόγειου νερού, σε γειτονικές περιοχές όπως είναι στην περίπτωση αυτή οι πεδιάδες και η πόλη της Άρτας.

Τέλος, εξετάζεται πως το ρυπαντικό φορτίο φτάνει στον Αμβρακικό κόλπο μέσω της ροής που ακολουθεί ο ρύπος και τι περιβαλλοντικές συνέπειες έχει αυτή η πορεία για την υγεία των κατοίκων και συγκεκριμένα των ευπαθών ομάδων και των αγροτών της περιοχής, με βάση παρόμοιες έρευνες βασισμένες σε μοντέλα ρύπανσης υδάτων (Papadopoulou et al., 2006). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα δυο μοντέλα, Modflow και MT3DMS, ένα μοντέλο προσομοίωσης του ρύπου και ένα μοντέλο διάχυσης αυτού, αντίστοιχα. Στην ενότητα αυτή αναλύεται το θεωρητικό υπόβαθρο των μοντέλων αυτών.

B4.2 ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Τα δεδομένα που είναι απαραίτητα για την μοντελοποίηση ενός υδροφορέα είναι τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του υδροφορέα, οι αρχικές και οι οριακές συνθήκες, το βάθος του υδροφορέα, οι παροχές των αντλήσεων και οι παροχές εμπλουτισμού, οι υδραυλικές παράμετροι (υδραυλική αγωγιμότητα, ο συντελεστής αποθηκευτικότητας), τα δεδομένα κατείσδυσης, η εξατμισοδιαπνοή και το είδος των γεωλογικών σχηματισμών καθώς και οι πληροφορίες άρδευσης.

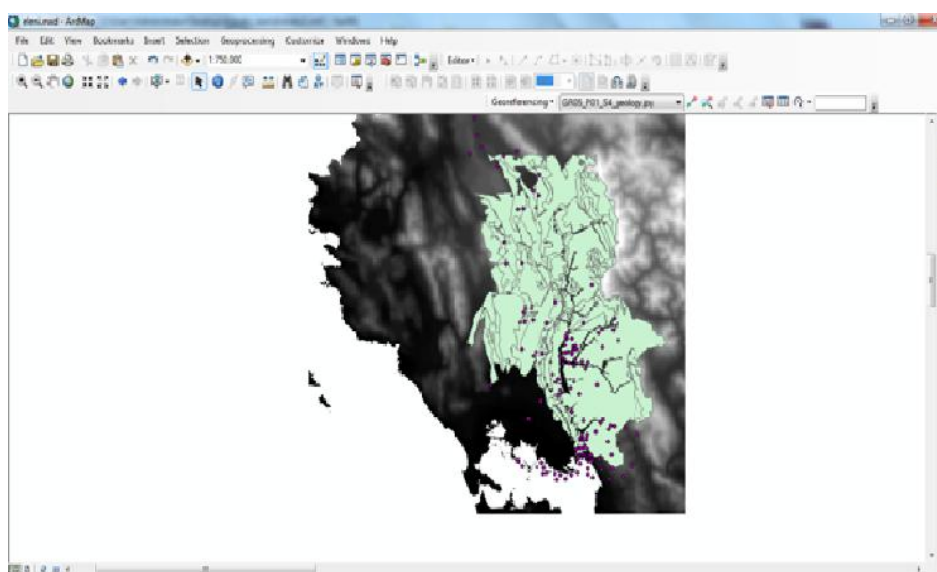
Επίσης, αναφορά θα πρέπει να γίνει, στα δεδομένα εισόδου και στα δεδομένα ελέγχου του μοντέλου με τα πρώτα να αφορούν αντλήσεις νερού στην περιοχή μελέτης, τον εμπλουτισμό του υδροφορέα από επιφανειακές πηγές όπως λίμνες, ποτάμια ή βροχοπτώσεις και τον εμπλουτισμό του υδροφορέα από πλευρικές εισροές κοντά στο όριο της περιοχής μελέτης. Για την εισαγωγή των δεδομένων αυτών είναι απαραίτητες οι ακριβείς θέσεις απολήψεων και εμπλουτισμού, οι αντίστοιχες ποσότητες τους και η μεταβολή τους με το χρόνο. Τέλος, τα δεδομένα ελέγχου αναφέρονται στις μετρήσεις της υπόγειας στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα κυρίως στις θέσεις των γεωτρήσεων παρατήρησης.

B4.2.1 Ψηφιοποίηση χαρτών περιοχής μελέτης

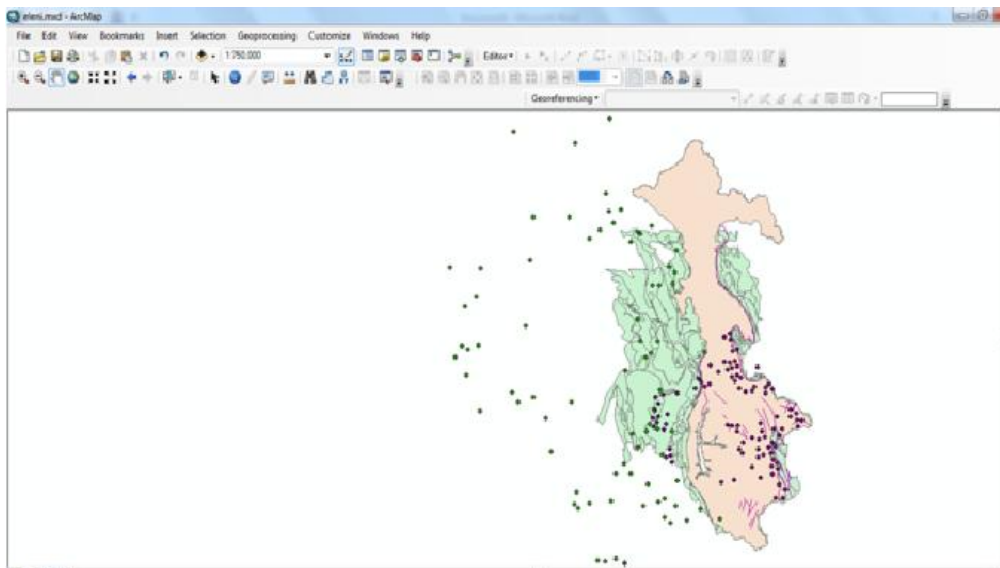
Ένα από τα προπαρασκευαστικά βήματα που χρειάστηκε να πραγματοποιηθεί για την ανάπτυξη του μοντέλου υπόγειας ροής και μεταφοράς του ρύπου, αποτέλεσε η ψηφιοποίηση αναλογικών χαρτών με την χρήση του λογισμικού ArcGIS. Το ArcGIS είναι ένα από τα πιο χρήσιμα λογισμικά για τις επιστήμες της υδρολογίας, χωροταξίας, γεωλογίας κ.α.

Για τους τομείς αυτούς είναι πολύ σημαντική η κατανόηση της ροής των υδάτων σε μια συγκεκριμένη επιφάνεια αλλά και πως αυτή μπορεί να επηρεαστεί από φυσικά εμπόδια ή πως μπορεί να μεταφέρει ρύπους μέσω του υδροφορέα. Πιο συγκεκριμένα, το λογισμικό αυτό, είναι ένα γεωγραφικό σύστημα πληροφοριών (geographic information system) με το οποίο ο χρήστης μπορεί να ψηφιοποιήσει και να χρησιμοποιήσει χάρτες, αλλά και τις πληροφορίες αυτών καθώς και να χρησιμοποιήσει δεδομένα τα οποία εισάγονται σε μαθηματικά μοντέλα και λογισμικά, όπως είναι το Modflow (Modular three Dimension Finite difference ground Water flow model), και έτσι να προσομοιώνει την περιοχή μελέτης που έχει επιλέξει ^[20].

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, απαιτήθηκε η ψηφιοποίηση: α) γεωλογικών και υδρογεωλογικών χαρτών (Εικόνα 15), και β) της θέσης των αδειοδοτημένων γεωτρήσεων και πηγών (Εικόνα 16). Με πράσινο χρώμα διακρίνεται η ψηφιοποιημένη περιοχή του υδάτινου διαμερίσματος της Ηπείρου (Εικόνα 15), με μπλε χρώμα συμβολίζεται η λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου (Εικόνα 16) και με μωβ χρώμα οι σημειακές πηγές και τα σημεία άρδευσης που ψηφιοποιήθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν μετέπειτα στο μοντέλο Modflow.



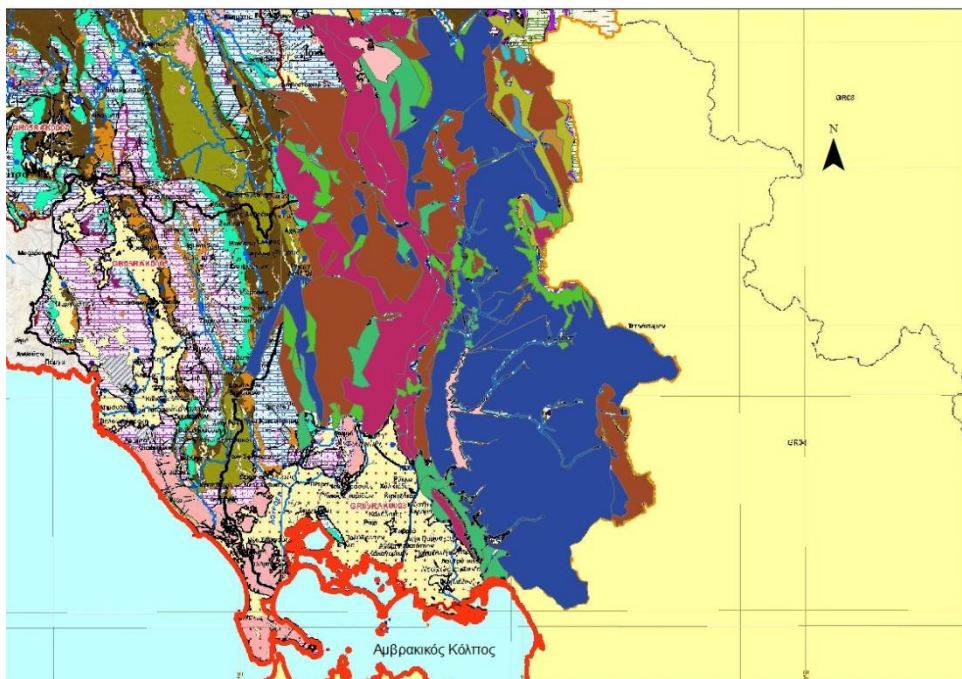
Εικόνα 15: Ψηφιοποίηση χάρτη λεκάνης απορροής ποταμού Αράχθου με τα σημεία να δηλώνουν τα φορτία σταθερής κατάστασης (initial hydraulic heads).



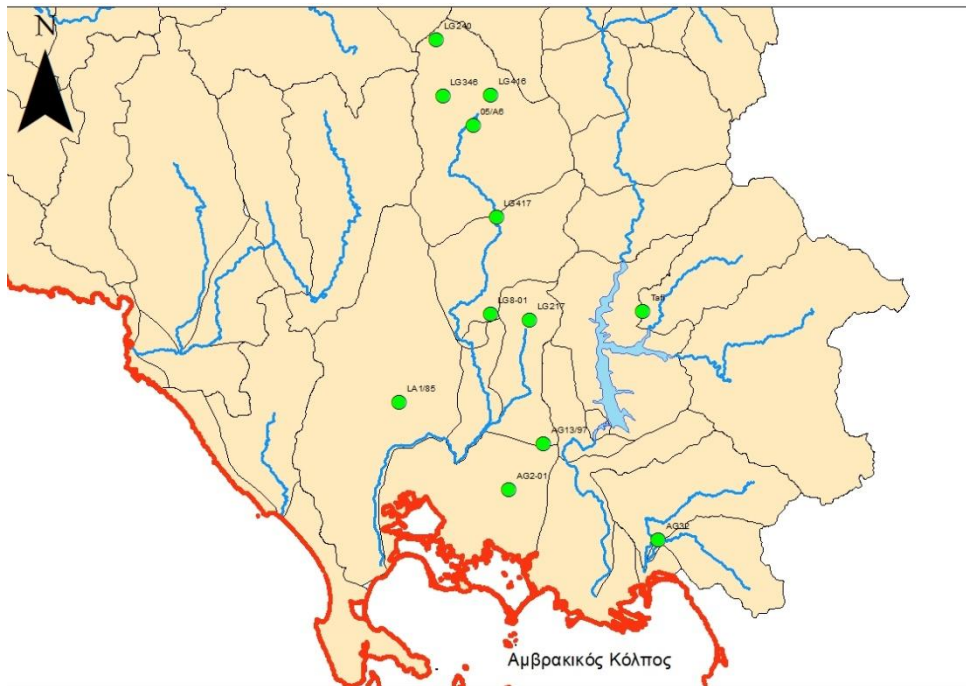
Εικόνα 16: Ψηφιοποίηση θέσεων πηγών και γεωτρήσεων στην περιοχή μελέτης.

Επιπλέον, το λογισμικό ArcGIS, χρησιμοποιήθηκε για την μετατροπή επιπλέον δεδομένων σε μορφή κατάλληλη για την εισαγωγή τους στο λογισμικό Visual Modflow Flex, όπως το DEM, τα αρχικά υδραυλικά ύψη κ.α. Ενδεικτικά, για την επεξεργασία αυτών των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν εργαλείοι όπως το “interpolation” και το “Extraction”.

Στις παρακάτω εικόνες παρατίθενται, ο ψηφιοποιημένος χάρτης με τους γεωλογικούς σχηματισμούς της περιοχής μελέτης (Εικόνα 17) και ο ψηφιοποιημένος χάρτης με τις πηγές αντίστοιχα (Εικόνα 18).



Εικόνα 17: Ψηφιοποίηση γεωλογικών σχηματισμών της περιοχής μελέτης.



Εικόνα 18: Ψηφιοποιημένος χάρτης λεκάνης απορροής Αράχθου, για τις πηγές της περιοχής μελέτης.

B4.3 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΥΠΟΓΕΙΑΣ ΡΟΗΣ

B4.3.1 Θεωρητικό υπόβαθρο του λογισμικού MODFLOW

Το μοντέλο Modflow (Modular three Dimension Finite difference ground Water flow model) είναι ένα υπολογιστικό πρόγραμμα προσομοίωσης της ροής των υπόγειων νερών, το οποίο μέσω ενός μαθηματικού κώδικα επιλύει την κύρια εξίσωση της ροής των υπόγειων υδάτων όπως προκύπτει από την εφαρμογή της διατήρησης της μάζας και του νόμου του Darcy (Harbaugh et al., 2000). Η εξίσωση αυτή περιγράφει την τρισδιάστατη κίνηση των υπόγειων νερών υπό συνθήκες σταθερής ή μη σταθερής ροής διαμέσου ενός ετερογενούς και ανισότροπου μέσου, καθώς ο υδροφορέας μπορεί να είναι περιορισμένος, ελεύθερος ή ένας συνδυασμός αυτών (Anderson and Woessner, 1992). Η διαφορική εξίσωση (1) που χρησιμοποιείται για έναν προσδιορισμένο υδροφορέα είναι η εξής:

$$\partial/\partial x (K_{xx} \partial h/\partial x) + \partial/\partial y (K_{yy} \partial h/\partial y) + \partial/\partial z (K_{zz} \partial h/\partial z) - W = S_s \partial h/\partial t \quad (1)$$

όπου,

K_{xx} , K_{yy} , K_{zz} : οι τιμές της υδραυλικής αγωγιμότητας κατά μήκος των αξόνων x,y,z αντίστοιχα, σε μονάδες $[LT^{-1}]$,

h : το πιεζομετρικό φορτίο σε $[L]$,

W : οι εξωτερικές εισροές ή εκροές νερού ανά μονάδα όγκου [T^{-1}],
S_s : η ειδική αποθηκευτικότητα του πορώδους μέσου [L^{-1}] ή το αποτελεσματικό πορώδες ανά μέτρο βάθους του υδροφορέα,
t : ο χρόνος [T],

Περιγράφει την κίνηση του υπόγειου στρώματος κάτω από συνθήκες μη μόνιμης ροής, με την προϋπόθεση ότι οι κύριοι άξονες της υδραυλικής αγωγιμότητας ταυτίζονται με τους άξονες του καρτεσιανού συστήματος συντεταγμένων.

Το μοντέλο αυτό επίσης χρησιμοποιείται για την προσομοίωση και την μεταφορά του ρυπογόνου φορτίου στον υδροφόρο ορίζοντα. Πρώτη φορά κυκλοφόρησε από τον Nilson Guiguer, Thomas Franz και Bob Cleary το 1994 και ήταν από τα πρώτα προγράμματα που κυκλοφόρησαν και εξυπηρετούσαν την μοντελοποίηση των υπόγειων υδάτων και την μεταφορά των ρύπων σε αυτά. Το πρόγραμμα είναι γραμμένο σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN και αποτελείται από το κεντρικό πρόγραμμα (main menu) και μια σειρά από υποπρογράμματα ή πακέτα (packages) (Καραπιλάφης, 2008).

Σε ένα τρισδιάστατο μοντέλο υπόγειας ροής ο υδροφορέας διακρίνεται χωρικά με ένα σύστημα ορθογώνιων κελιών (cells). Οι θέσεις τους περιγράφονται από σειρές, στήλες και στρώματα. Χρησιμοποιείται ένα σύστημα αναφοράς i, j, k, όπου το i δηλώνει την σειρά, το j την στήλη και το k το επίπεδο [21] και (Chiang, 2005). Σαν στόχο η μέθοδος των πεπερασμένων διαφορών στο μοντέλο αυτό είναι να προσεγγίσουμε τις μερικές παραγώγους της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης, που επιλύεται από αντίστοιχους όρους διαφορών. Έτσι προκύπτει μια εξίσωση διαφορών, για έναν πεπερασμένο αριθμό χαρακτηριστικών σημείων του πεδίου, με αποτέλεσμα να καταλήγουμε σε ένα σύστημα αλγεβρικών εξισώσεων που είναι πιο εύχρηστοι από την διαφορική εξίσωση. Βασική προϋπόθεση των παραπάνω είναι η διακριτικοποίηση του πεδίου ροής. Έτσι χαράζουμε ένα ορθογώνιο σύστημα γραμμών, παράλληλων προς τα x και y που ονομάζεται κάναβος. Ο κάναβος που δημιουργείται δεν είναι απαραίτητο να είναι τετραγωνικός (Λατινόπουλος και Θεοδοσίου, 2007).

Το Modflow χρησιμοποιεί άλλη μια εξίσωση πεπερασμένης διαφοράς με την προϋπόθεση ότι η πυκνότητα του υγρού παραμένει σταθερή :

$$\sum Q_i = S_s (\Delta h / \Delta t) \Delta V \quad (2)$$

όπου,

S_s : η ειδική αποθηκευτικότητα του πορώδους υλικού [m^{-1}],
Q_i : ο συνολικός ρυθμός παροχής σε κάθε κυψελίδα [m^3/s],
ΔV : ο όγκος της κυψελίδας [m^3],
Δh : η μεταβολή του υδραυλικού φορτίου για χρονικό διάστημα Δt [m].

Ένα άλλο σημαντικό βήμα στο πρόγραμμα αυτό είναι η ρύθμιση ρουτίνας ή βαθμονόμηση (calibration) που αφορά την διαδικασία αντίστροφου προγράμματος (inverse modeling). Είναι και αυτή μια διαδικασία που βασίζεται στην μέθοδο πεπερασμένων διαφορών, η οποία διεξάγει στατιστικά τεστ για μια παράμετρο ή ένα σύνολο αυτών, σε ένα εύρος τιμών που ορίζει ο χρήστης του προγράμματος. Βασίζεται στην μέθοδο δοκιμή – σφάλμα – δοκιμή (trial and error method) με στατιστικό έλεγχο αποτελεσμάτων σε κάθε βήμα και μια τελική αποδεκτή τιμή σε διάστημα εμπιστοσύνης και συντελεστή συσχέτισης (Παναγόπουλος et al., 2004).

Τα κυριότερα πακέτα (packages) στο μοντέλο είναι τα εξής:

Basic package, River package, Stream package, Well package, Recharge package, Drain package, General – head package, Output control package, Evapotranspiration package, Conductivity package, Storage package και το Dispersion package.

Για την προσομοίωση του μοντέλου δεν είναι αναγκαία η χρήση όλων των πακέτων και αυτό εξαρτάται από τα δεδομένα που συλλέγει και εισάγει ο κάθε χρήστης καθώς και από τις ανάγκες της εκάστοτε μελέτης. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω πακέτα:

1. Βασικό πακέτο (Basic Package, BAS)

Τα δεδομένα που χρειάζονται για το πακέτο αυτό είναι :

- Ο αριθμός των γραμμών και στηλών
- Ο αριθμός των υδροφόρων στρωμάτων
- Η χρονική περίοδος προσομοίωσης καθώς και το βήμα κάθε περιόδου
- Ο καθορισμός μονάδων μέτρησης
- Οι οριακές συνθήκες σε κάθε κানাβο

2. Block – Centered Flow Package (BCF) – Storage package – Conductivity package

Στο πακέτο αυτό εισήχθησαν πληροφορίες για:

- Τον τύπο του υδροφόρου
- Τις συνθήκες ροής (μόνιμη ή μη μόνιμη ροή)
- Τις διαστάσεις των κυψελίδων στους άξονες x,y
- Τις συνιστώσες της υδραυλικής αγωγιμότητας
- Το συντελεστή αποθηκευτικότητας ή ενεργό πορώδες.

3. Εμπλουτισμός (Recharge, RCH)

Το πακέτο αυτό προσομοιώνει την κατανομή του εμπλουτισμού, επιφανειακά, με κατεύθυνση το υπόγειο υδροφόρο σύστημα. Ο εμπλουτισμός αναφέρεται στην κατείδυση της βροχόπτωσης και μπορεί να εισαχθεί στον ανώτερο στρώμα (top layer).

4. Γεωτρήσεις (well package)

Στο πακέτο αυτό εισάγονται δεδομένα γεωτρήσεων άντλησης ή εμπλουτισμού σε έναν υδροφορέα για δεδομένη περίοδο. Έτσι οι θετικές τιμές της παροχής υποδηλώνουν εμπλουτισμό, ενώ οι αρνητικές άντληση.

5. Υδρορεύματα (rivers, RIV)

Στο πακέτο αυτό προσομοιώνεται η ροή του νερού μεταξύ το υδρορεύματος (ποταμού ή λίμνης) και του υδροφόρου. Σημαντικό ρόλο εδώ παίζει η υδραυλική κλίση της περιοχής μελέτης μεταξύ επιφανειακού υδάτινου σώματος και υδροφόρου καθώς τα υδρορεύματα τροφοδοτούν και τροφοδοτούνται από τον υδροφορέα. Έτσι είναι απαραίτητες πληροφορίες για το υψόμετρο της στάθμης του υδρορεύματος και το υψόμετρο του πυθμένα.

6. General Head Boundary (G.H.B.)

Το πακέτο αυτό χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της υπόγειας επικοινωνίας μεταξύ δυο γειτονικών υδροφορέων. Αυτό είναι σημαντικό γιατί μπορεί να προσομοιωθεί ένας υδροφορέας εκτός περιοχής μελέτης που όμως να συνορεύει και να τροφοδοτεί τον υδροφορέα της περιοχής μελέτης. Όσον αφορά την παροχή της τροφοδοσίας του υδροφορέα, αυτή είναι ανάλογη προς την διαφορά της στάθμης ανάμεσα στην εξωτερική πηγή και το κελί της περιοχής που μελετά ο χρήστης και εξαρτάται από την αγωγιμότητα των υλικών (conductance). Για κάθε κελί είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός του γενικού φορτίου, που είναι το επίπεδο της υδάτινης επιφάνειας στο όριο της γειτνίασης, και της αγωγιμότητας.

7. Constant Head

Το σταθερό φορτίο μένει αμετάβλητο καθώς επίσης στην έναρξη (input) και το τέλος (output) της προσομοίωσης.

B4.3.1.1 Τύποι οριακών συνθηκών

Οι τύποι κελιών (cells) που χρησιμοποιούνται για να αναπαραστήσουν τις συνθήκες στα όρια είναι :

- (a) Κελιά σταθερού φορτίου (constant head). Στα όρια αυτά η στάθμη παραμένει σταθερή σε όλη την διάρκεια της προσομοίωσης του μοντέλου. Εισάγονται με τον κωδικό -1.
- (b) Κελιά μηδενικής ροής (no flow boundary ή inactive). Στα όρια μηδενικής ροής περιλαμβάνονται τα κελιά όπου καμία ροή νερού από και προς αυτά δεν λαμβάνει χώρα, δηλαδή όταν οι εισροές είναι μηδενικές. Εισάγονται με τον κωδικό 0.

- (c) Κελιά μεταβαλλόμενου φορτίου (variable head cells). Τα κελιά αυτά έχουν μεταβαλλόμενο φορτίο με το χρόνο και εισάγονται με κωδικό 1.
- (d) Κελιά σταθερής ροής (constant flux ή GHB – general head boundaries). Στα κελιά αυτά η εισροή παραμένει σταθερή και η στάθμη τους μεταβάλλεται σύμφωνα με αυτή των γειτονικών κελιών.

B4.3.2 Εφαρμογή του λογισμικού MODFLOW

Πριν την εφαρμογή του λογισμικού Visual Modflow Flex, με σκοπό την βαθύτερη κατανόηση της λειτουργίας των διαφόρων πακέτων του λογισμικού, πραγματοποιήθηκε βιβλιογραφική ανασκόπηση εφαρμογών του, όπως το εγχειρίδιο του Modflow βασισμένο σε ένα παράδειγμα προσομοίωσης (Barlow and Harbaugh, 2006), στο οποίο αναλύεται η προσομοίωση ενός σχετικά απλού παραδείγματος ώστε να κατανοήσει ο χρήστης την λειτουργία του προγράμματος, την μορφή των δεδομένων που μπορεί να χρησιμοποιήσει, την διαδικασία μοντελοποίησης και την επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Επίσης για την κατανόηση της διαδικασίας ανάπτυξης και βαθμονόμησης μελετήθηκαν σχετικές εργασίες όπως αυτή των (Charchousi et al., 2017).

Για την κατάσταση του μοντέλου αρχικά χρησιμοποιήθηκαν τα υδρολογικά χαρακτηριστικά της περιοχής μελέτης, όπως είναι οι αντλήσεις, η κατείδυση των υδάτων της επιφανειακής απορροής, η πλευρική είσοδος των υδάτων από γειτονικές λεκάνες και άλλους υδροφορείς, καθώς και μετεωρολογικά στοιχεία όπως η βροχόπτωση. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν υδρογεωλογικά δεδομένα μεταξύ άλλων η υδραυλική αγωγιμότητα, η υδροπερατότητα και η στάθμη του υπόγειου υδροφορέα.

Το αρχικό βήμα για την ανάπτυξη του μοντέλου αποτέλεσε η οριοθέτηση της περιοχής μελέτης η οποία είναι η λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου. Η διακριτοποίηση της περιοχής πραγματοποιήθηκε με τη χρήση τετραγωνικού κανάβου με διαστάσεις κελιού 500m x 500m με αποτέλεσμα να προκύψουν 129 σειρές (rows) και 70 κολόνες (columns). Από άλλες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην περιοχή της λεκάνης απορροής του Αράχθου και από πληροφορίες του Σχεδίου Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδάτινου Διαμερίσματος της Ηπείρου (Σχέδιο Διαχείρισης, 2013), το πάχος του υδροφορέα υπολογίστηκε προσεγγιστικά και κατά μέσω όρο στα 300m.

Όσον αφορά την γεωλογία της περιοχής, καλύπτεται στο μεγαλύτερο μέρος της από σχηματισμούς ψαμμιτικού φλύσχη, οι οποίοι είναι αρκετά αδιαπέρατοι, εντός των οποίων αναπτύσσεται η υπόγεια υδροφορία. Στην υπόλοιπη περιοχή οι σχηματισμοί είναι κυρίως, διάφοροι τύποι ασβεστόλιθων (όπως οι ασβεστόλιθοι Βίγλας και Παντοκράτωρα), πλευρικά κορήματα, ψαμμίτες και παραποτάμιοι αλλουβιανοί σχηματισμοί κυρίως κοντά στους παραπόταμους και τις λίμνες.

B4.3.2.1 Επιλογή οριακών συνθηκών

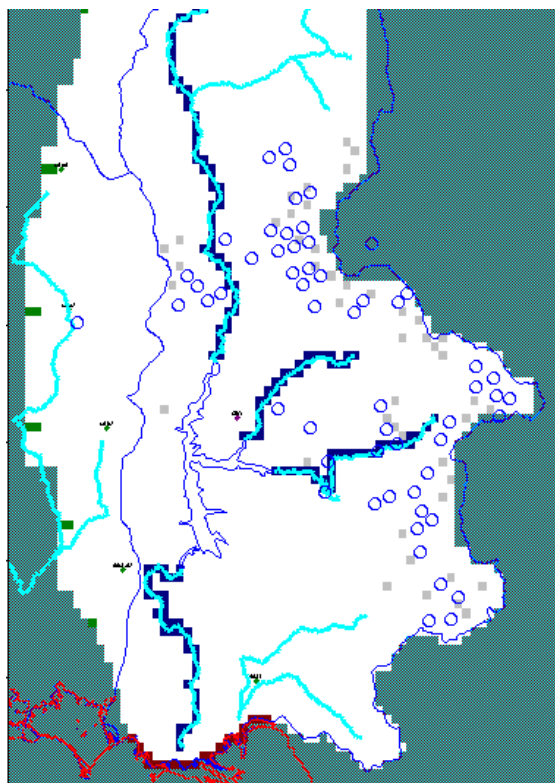
Από την ανάλυση των παραπάνω δεδομένων για την περιοχή μελέτης ως ανατολικό όριο ανάπτυξης του ομοιώματος έχει ληφθεί η περιοχή που συνορεύει με το υδάτινο διαμέρισμα της Δυτικής Στερεάς Ελλάδας με σχηματισμούς φλύσχη που συνεχίζονται και στο γειτονικό διαμέρισμα, ενώ το δυτικό όριο προσεγγίστηκε με βάση τα σημεία μέτρησης του υδραυλικού ύψους και έτσι τέθηκε ως οριακή συνθήκη στο μοντέλο το πακέτο General Head Boundary (G.H.B.)^[22].

Στο νότιο όριο που ο Άραχθος εκβάλλει στον Αμβρακικό κόλπο σαν οριακή συνθήκη έχει ληφθεί η ροή σταθερού φορτίου (Constant Head, $H = 0$), καθώς η στάθμη της θάλασσας θεωρείται ότι έχει μηδενικό υδραυλικό ύψος.

Οι οριακές συνθήκες που εισήχθησαν καθορίζουν και τις επαναφορτίσεις από τις διεισδύσεις των υδάτων. Στην περιοχή μελέτης η ανταλλαγή των υπόγειων με τα επιφανειακά ύδατα είναι μειωμένη λόγω των αδιαπέραστων γεωλογικών σχηματισμών στην περιοχή όπως έχουμε προαναφέρει σε προηγούμενο κεφάλαιο. Ωστόσο, η όποια επικοινωνία μεταξύ επιφανειακών νερών και υδροφορέα λαμβάνει χώρα πρώτον, λόγω των έντονων βροχοπτώσεων και των επαναφορτίσεων που παρουσιάζονται στην περιοχή της Ηπείρου και δεύτερον, μεταξύ της περιοχής της λεκάνης και της θάλασσας.

Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν οι συνοριακές συνθήκες (Flow Boundary Conditions) οι οποίες επιλέχθηκαν σύμφωνα με τις υδρογεωλογικές συνθήκες που επικρατούν στην υδρολογική λεκάνη αλλά και την υδρογεωλογική συμπεριφορά των γεωλογικών σχηματισμών της περιοχής.

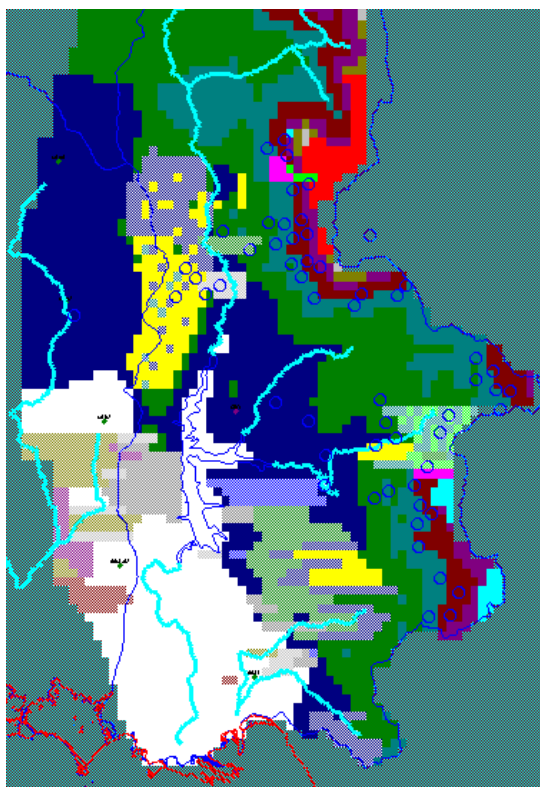
Έτσι, οι οριακές συνθήκες στο δυτικό τμήμα της περιοχής με το σχηματισμό του καρστικοποιημένου συστήματος, προσδιορίστηκαν με την υπορουτίνα γενικού φορτίου (General Head Boundary) ενώ τα όρια με την θάλασσα στο νότιο τμήμα όπου η περιοχή μελέτης συνορεύει με τον Αμβρακικό Κόλπο ορίστηκαν σαν ενεργά κελιά (active cells) με τιμή σταθερού φορτίου μηδέν. Στην Εικόνα 19 παρουσιάζονται με πράσινο χρώμα στο δυτικό όριο της περιοχής μελέτης οι οριακές συνθήκες που εισήχθησαν στο λογισμικό του Modflow.



Εικόνα 19: Συνοριακή συνθήκη General Head Boundary (G.H.B) στο λογισμικό Modflow.

Ο καθορισμός των αρχικών συνθηκών πιεζομετρίας στον υδροφορέα (αρχικά υδραυλικά φορτία – initial heads) γίνεται με τη χρήση της αντίστοιχης υπορουτίνας του λογισμικού. Για τον προσδιορισμό των αρχικών υδραυλικών υψών χρησιμοποιήθηκαν οι διαθέσιμες τιμές υδραυλικών υψών σε σημεία διάσπαρτα στην περιοχή μελέτης οι οποίες αποτέλεσαν την βάση για την χρήση της μεθόδου παρεμβολής Kriging (μέσω του λογισμικού ArcGIS όπως αναφέρθηκε νωρίτερα).

Στην Εικόνα 20, παρουσιάζεται η διαβάθμιση των τιμών των αρχικών υδραυλικών τιμών στην περιοχή μελέτης. Τα διαφορετικά χρώματα δηλώνουν τις διαφορετικές τιμές των υδραυλικών υψών (initial heads). Έτσι, για παράδειγμα το λευκό χρώμα αντιπροσωπεύει μικρότερα υδραυλικά ύψη καθώς συμβολίζει το τμήμα της περιοχής μελέτης που βρίσκεται κοντά στην πόλη της Άρτας, ενώ με κόκκινο και μπλε αναφέρονται μεγαλύτερα υδραυλικά ύψη καθώς εκεί συναντάμε τους ορεινούς όγκους της περιοχής.



Εικόνα 20: Τα αρχικά υδραυλικά ύψη στην περιοχή μελέτης του λογισμικού Modflow.

B4.3.3 Υδρολογικά χαρακτηριστικά και χρονικό βήμα προσομοίωσης

Τα βασικά υδρολογικά χαρακτηριστικά που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο είναι οι βροχοπτώσεις, οι πλευρικές εισροές και οι αντλήσεις που εισάγονται σαν ετήσιες τιμές στο χρονικό βήμα που έχει επιλεγεί. Στην συγκεκριμένη μελέτη το βήμα που επιλέχθηκε είναι ο ένας μήνας (διάρκειας 30 μονάδων) και η περίοδος προσομοίωσης αρχικά ο ένας χρόνος (χωρισμένος σε δυο περιόδους, μια ξηρή και μια υγρή περίοδο) για ανάπτυξη του μοντέλου – calibration και έπειτα το μοντέλο προσομοιώθηκε για δέκα και για είκοσι χρόνια.

B4.3.3.1 Βροχοπτώσεις

Για τον εμπλουτισμό (recharge – RCH) του υδροφορέα από επιφανειακές πηγές (ποτάμια, λίμνες κ.α.) και τη βροχόπτωση χρησιμοποιήθηκε η οριακή συνθήκη του επιφανειακού εμπλουτισμού (recharge boundary condition). Για κάθε εμπλουτισμό χρησιμοποιούμε τιμές σε L/T και το χρονικό διάστημα που διαρκεί ο εμπλουτισμός για κάθε τιμή.

Οι βροχοπτώσεις εισήχθησαν με την μορφή χρονοσειρών σε μηνιαία κλίμακα από παρατηρήσεις έξι μετεωρολογικών σταθμών : α) Βουλγαρέλι Άρτας, β) Καταρράκτης Άρτας, γ) Άρτα, δ) Θεοδώριαννα, ε) Περτούλι Τρικάλων και στ) Αγία Κυριακή

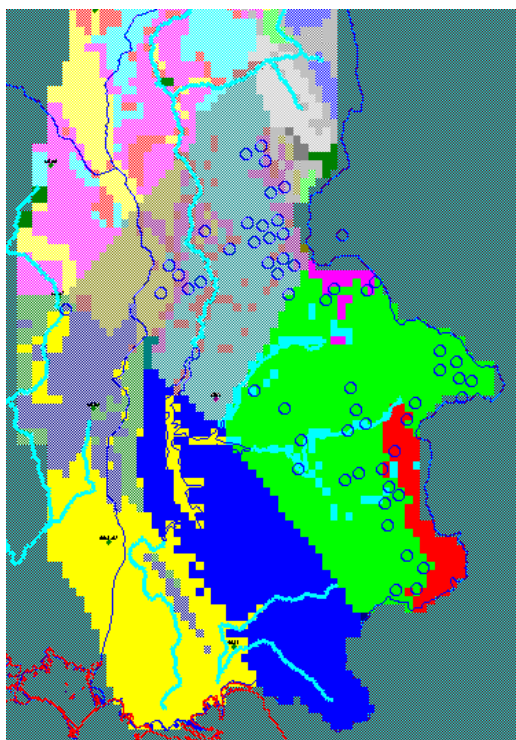
Ιωαννίνων, με βάση τα στοιχεία του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών και του ιστότοπου http://www.meteo.gr/Monthly_Bulletins.cfm.

Το ύψος βροχής δόθηκε σε mm ανά ημέρα (mm/d) και στην συνέχεια υπολογίστηκε η μέση βροχόπτωση για δυο περιόδους, την ξηρή και την υγρή περίοδο, καθώς παρατηρούνται σημαντικές αυξομειώσεις μεταξύ των δυο.

Τέλος, υπολογίσθηκαν και χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο ως αναπλήρωση (recharge), οι μέσες τιμές βροχόπτωσης σε συνάρτηση με την υδροπερατότητα του εδάφους της περιοχής για τρεις συνεχόμενες χρονιές 2013, 2014, 2015, σε μονάδες m ανά ημέρα (m/d).

Για την πρώτη χρονιά 2013 – 2014, η υγρή περίοδος αναφέρεται στους μήνες Οκτώβριο του 2013 με Μάρτιο του 2014 και η ξηρή από τον Απρίλιο του 2014 μέχρι τον Σεπτέμβριο του 2014. Ομοίως για την χρονιά 2014 – 2015, η υγρή περίοδος αναφέρεται στους μήνες Οκτώβριο του 2015 μέχρι Μάρτιο του 2015 και η ξηρή από τον Απρίλιο του 2015 μέχρι και τον Σεπτέμβριο του 2015. Επίσης η υδροπερατότητα της περιοχή μελέτης χωρίστηκε σε τρεις κατηγορίες, την υψηλή, την μεσαία και την χαμηλή υδροπερατότητα.

Για την αναγωγή των σημειακών τιμών των βροχοπτώσεων στην λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος πολυγώνων Thiessen, που παρατίθεται αναλυτικά στην επόμενη ενότητα. Στην Εικόνα 21, παρουσιάζονται οι διάφορες ζώνες (με διαφορετικούς χρωματισμούς) για κάθε μέση τιμή βροχόπτωσης που χρησιμοποιήθηκε στο πακέτο Recharge του Modflow κατασκευασμένες με βάση τα πολύγωνα Thiessen.



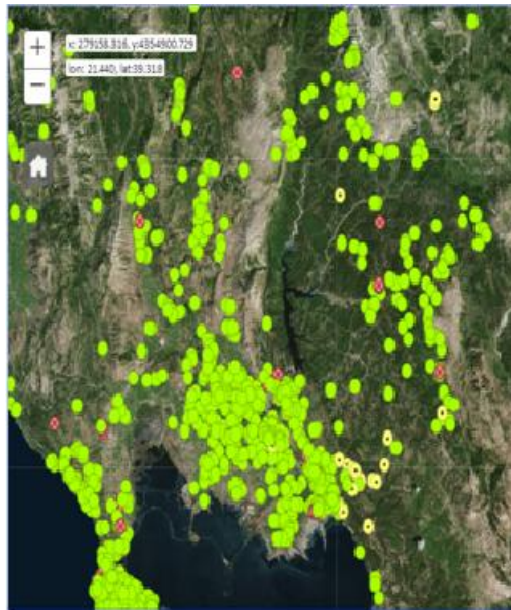
Εικόνα 21: Το πακέτο της βροχόπτωσης (recharge) στο λογισμικό του Modflow.

B4.3.3.2 Αντλήσεις

Η προσομοίωση των αντλήσεων από τα πηγάδια και τις γεωτρήσεις που βρίσκονταν στην περιοχή μελέτης (δημόσια και ιδιωτικά) έγινε με την χρήση του πακέτου wells ως κελιά ορθογώνιας ή τετραγωνικής διατομής, οι συντεταγμένες τους και τα ποσά νερού που αντλούνται από αυτά. Για κάθε περιοχή άντλησης εισάγεται η τιμή σε L^3/T με αρνητικό πρόσημο και η χρονική περίοδος. Έτσι για παράδειγμα εάν υποθέσουμε ότι το πηγάδι – κελί αντλεί νερό ομοιόμορφα από κάθε πλευρά του και διαπερνά το πάχος του υδροφορέα, τότε η παροχή εισροής στο κελί αντιστοιχεί στο $1/4$ της συνολικής εισροής, εξαιτίας μόνο της άντλησης.

Η λειτουργία των πηγών που προσομοιώθηκαν με την χρήση των συνθηκών ροής που προαναφέραμε, έγινε με βάση την συνάρτηση αυτής με το υδραυλικό φορτίο. Αυτό σημαίνει πως η ροή από και προς την εκάστοτε πηγή που προσομοιώθηκε, είναι ανάλογη της υδραυλικής κλίσης μεταξύ δυο σημείων και του συντελεστή αγωγιμότητας (conductance) καθώς και των γεωμετρικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας που μεσολαβεί μεταξύ των σημείων αυτών. (Wang and Anderson, 1982).

Όσον αφορά τον υπολογισμό των αντλήσεων(κυρίως για λόγους άρδευσης), λόγω έλλειψης δεδομένων σχετικά με τις θέσεις τους και την ποσότητα άντλησης της περιοχής, προσδιορίστηκαν προσεγγιστικά από βιβλιογραφικές αναφορές σε συνδυασμό με τις ήδη υπάρχουσες ανάγκες των καλλιεργειών της περιοχής, με ισοκατανομή και με βάση τα στοιχεία των σημεία υδροληψίας του Υπουργείου Περιβάλλοντος (βλ. Εικόνα 22) ^[24].



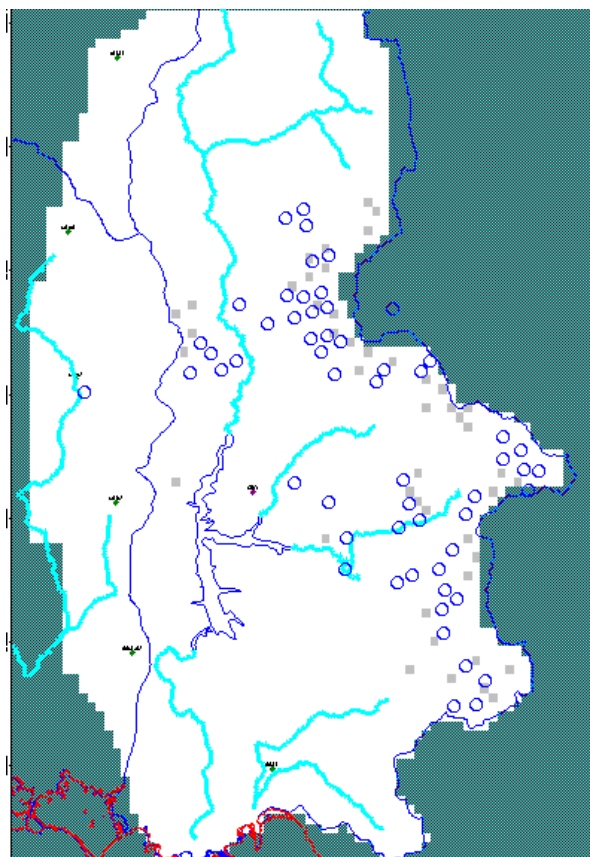
Εικόνα 22: Καταγεγραμμένα σημεία υδροληψίας σύμφωνα με το ΥΠΕΚΑ. (Πηγή: http://lmt.ypeka.gr/public_view.html)

Επίσης λόγω της απουσίας ρευμάτων συνεχούς ροής στην περιοχή μελέτης, τα ανανεώσιμα αποθέματα προέρχονται μόνο από την κατείσδυση και τις πλευρικές εισροές.

Έτσι, το ύψος του υδροφορέα σε μια πηγή υπολογίστηκε προσεγγιστικά λαμβάνοντας υπόψη την εποχική αυξομείωση του. Επίσης συνεκτιμήθηκαν οι αυξημένες ανάγκες άρδευσης των καλλιεργειών της περιοχής από χάρτες του ΥΠΕΚΑ για χρήσεις γης αλλά και από το σχέδιο διαχείρισης των λεκανών απορροής ποταμών του υδάτινου διαμερίσματος της Ηπείρου.

Οι περισσότερες αντλήσεις (πηγάδια, γεωτρήσεις) σημειώνονται είτε στο δυτικό όριο της λεκάνης, στα σύνορα με την λεκάνη του Λούρου και προς την ευρύτερη περιοχή της Άρτας, είτε στο ανατολικό όριο της λεκάνης στα σύνορα με το υδάτινο διαμέρισμα της Δυτικής Στερεάς Ελλάδας.

Στην Εικόνα 23, παρουσιάζεται η προσομοίωση των πηγών που χρησιμοποιήθηκαν στο λογισμικό του Modflow, όπου με γκρι χρώμα φαίνονται οι θέσεις τους στην περιοχή μελέτης.



Εικόνα 23: Θέσεις των πηγών στην περιοχή μελέτης στο λογισμικό Modflow.

Σύμφωνα με στοιχεία του «Σχεδίου Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδάτινου Διαμερίσματος Ηπείρου», η ετήσια ροή στην λεκάνη απορροής του Αράχθου κυμαίνεται στα 1686 m^3 . Επίσης ο ετήσιος όγκος αντλήσεων λόγω ύδρευσης και άρδευσης είναι $38.75 \text{ hm}^3/\text{χρόνο}$ με έμφαση κατά την θερινή περίοδο που αυξάνεται η γεωργική δραστηριότητα και ο όγκος αντλήσεων φτάνει τα $9.85 \text{ hm}^3/\text{μήνα}$. Για την ετήσια ζήτηση νερού στην περιοχή του Αράχθου, εξετάσαμε την ετήσια ζήτηση σε εκατομμύρια κυβικά μέτρα ^[25] και βρέθηκαν τα εξής στοιχεία (βλ. Πίνακα 5):

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

Πίνακας 5: Ετήσια ζήτηση για άρδευση και πόσιμο νερό κατά το έτος 2007 στην λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου (GR14). (Σχέδιο Διαχείρισης, 2013)

Τέλος, η μέση παροχή των πηγών στην περιοχή μελέτης σύμφωνα με την βιβλιογραφία υπολογίζεται στα $75 \text{ m}^3/\text{sec}$ (Καλογήρου, 2014).

B4.3.3.3 Το πορώδες και το ενεργό πορώδες του εδάφους

Το πορώδες και το ενεργό πορώδες ή *Porosity* (*Effective porosity* και *Total Porosity*) είναι δυο παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν στο μοντέλο και καθορίζουν το μέτρο των διακένων (πόρων, κενών, ρωγμών) που μπορεί να υπάρχουν σε ένα τύπο πετρώματος στο έδαφος. Ο συντελεστής του πορώδους εκφράζεται με το λόγο του συνολικού όγκου των διακένων (V_k) προς το συνολικό όγκο του πετρώματος ή του εδάφους ($V_{ολ}$).

$$n = V_k \div V_{ολ} \quad (3)$$

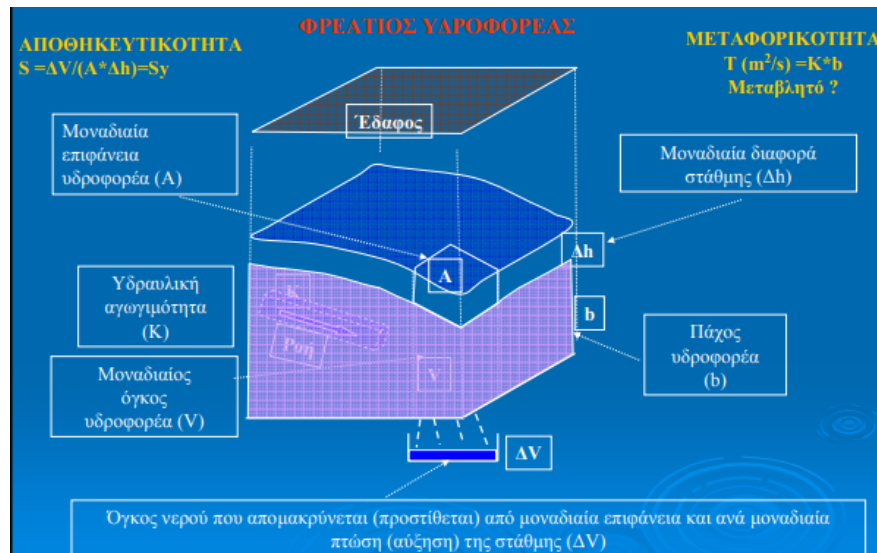
Επίσης, αυτό που είναι αναγκαίο να αναφερθεί είναι το ενεργό πορώδες (*effective porosity*) που εκφράζει το ποσό των διακένων που επικοινωνούν μεταξύ τους και επιτρέπουν την ροή του υπόγειου νερού να διαπεράσει υπό την επίδραση της βαρύτητας ή της υδροστατικής πίεσης. Τα διάκενα που δεν συνεισφέρουν καθόλου στην ροή καταλαμβάνονται από νερό συγκράτησης. Στην μελέτη αυτή οι τιμές του *effective porosity* και *total porosity* εκτιμήθηκαν με βάση τα εύρη τιμών που βρέθηκαν βιβλιογραφικά για κάθε γεωλογικό σχηματισμό ξεχωριστά (βλ. Πίνακα 6):

Τύπος σχηματισμού	Total Porosity	Effective Porosity
Ασβεστόλιθοι	0.00 – 0.50	0.01 – 0.24
Ασβεστόλιθοι Βίγλας	0.05 – 0.30	0.10 – 0.50
Φλύσχης	0.01 – 0.24	0.03 – 0.35
Αλλουβιανές παραποτάμιες αποθέσεις	0.34 – 0.61	0.01 – 0.30
Κορήματα	0.4 – 0.62	0.10 – 0.15
Σχηστόλιθοι	0.00 – 0.10	0.00 – 0.001

Πίνακας 6: Εύρος τιμών του πορώδους και του ενεργού πορώδους στην περιοχή μελέτης

B4.3.3.4 Αποθηκευτικότητα

Ο συντελεστής αποθηκευτικότητας (*storativity* - *S*) είναι ο όγκος νερού που μπορεί να ληφθεί ή να αποθηκευτεί από ένα κατακόρυφο πρίσμα ενός υδροφόρου στρώματος με μοναδιαία επιφάνεια ανά μονάδα μεταβολής φορτίου (βλ. Εικόνα 24) :



Εικόνα 24: Ο Ορισμός της αποθηκευτικότητας σε φρεάτιο υδροφορέα.

Έτσι η αποθηκευτικότητα ορίζεται από την σχέση :

$$S = \Delta V / (A \Delta h) \quad (4)$$

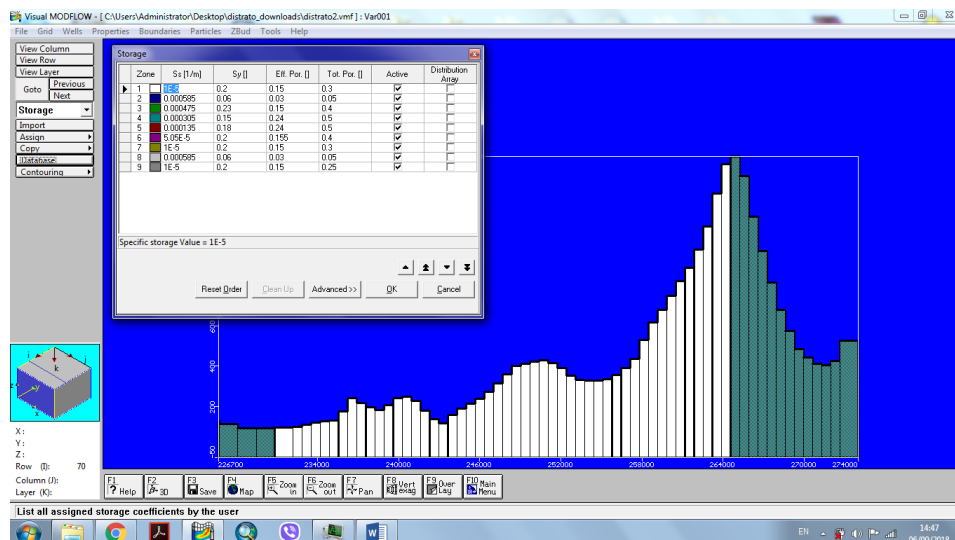
όπου ΔV είναι ο όγκος του νερού που απελευθερώνεται από την μονάδα οριζόντιας επιφάνειας A, εξαιτίας μοναδιαίας αύξησης ή πτώσης του φορτίου Δh .

Οι σχηματισμοί που υπάρχουν στο υπέδαφος της περιοχής και για τους οποίους υπολογίσαμε τον συντελεστή αποθηκευτικότητας (storage) του μοντέλου είναι : ασβεστόλιθοι, ασβεστόλιθοι τύπου Βίγλας, σχιστόλιθοι, φλύσχης, παραποτάμιες αλλουβιανές αποθέσεις και κορήματα, όπως φαίνεται στον παρακάτω Πίνακα 7.

Σχηματισμός	Ss	Sy (%)	Total Porosity	Effective Porosity
Ασβεστόλιθοι	3.05E-4	14	0.00-0.50	0.01-0.24
Σχιστόλιθοι	5.23E-4	26	0.05-0.30	0.10-0.50
Φλύσχης	5.85E-4	27	0.01-0.24	0.03-0.35
Παραποτάμιες αλλουβιανές αποθέσεις	5.05E-5	2	0.34-0.61	0.01-0.30
Κορήματα	4.75E-4	23	0.4-0.62	0.15
Ασβεστόλιθοι Βίγλας	3.35E-4	18	0.00-0.10	0.001

Πίνακας 7: Τιμές του συντελεστή αποθηκευτικότητας (S_s , S_y), το πορώδες (Total porosity) και το ενεργό πορώδες (Effective porosity). (Raja and Maheshwari, 2016).

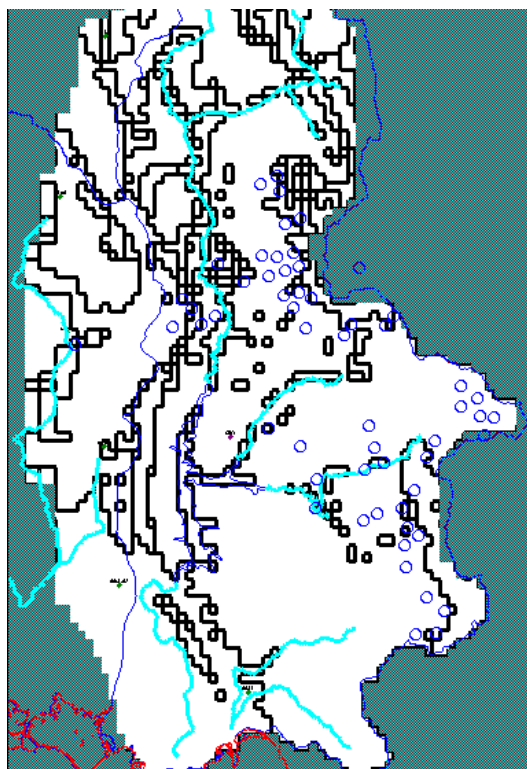
Στην Εικόνα 25 φαίνονται οι τιμές που έλαβαν οι συντελεστές που αναφέραμε στον παραπάνω Πίνακα και πως διαμορφώνονται στο πρόγραμμα του Modflow.



Εικόνα 25: Τιμές του πορώδους, του ενεργού πορώδους και του συντελεστή αποθηκευτικότητας (S_s , S_y) στο πακέτο storage στο λογισμικό του Modflow.

Από τα εύρη του total and effective porosity υπολογίστηκε και χρησιμοποιήθηκε στο μοντέλο η μέση τιμή τους.

Τέλος παρουσιάζεται στην Εικόνα 26, το πακέτο της αποθηκευτικότητας (storage) που χρησιμοποιήθηκε στο Modflow. Με μαύρες γραμμές φαίνονται οι συντελεστές αποθηκευτικότητας στο λογισμικό.



Εικόνα 26: Το πακέτο αποθηκευτικότητας (storage) στο λογισμικό Modflow.

B4.3.3.5 Διαπερατότητα

Η διαπερατότητα (conductivity – K) είναι η ικανότητα των γεωλογικών σχηματισμών (έδαφος και πετρώματα) να επιτρέπουν την διέλευση και κυκλοφορία του νερού μέσα από αυτά. Η διαπερατότητα κυρίως εξαρτάται από το πορώδες και ονομάζεται υδροπερατότητα. Την μεταβλητή αυτή περιγράφει ο συντελεστής διαπερατότητας (K) που αριθμητικά ισούται με την ταχύτητα ροής όταν η υδραυλική κλίση ισούται με την μονάδα.

Ο συντελεστής K ποικίλει ανάλογα με το είδος των πετρωμάτων. Έτσι, πετρώματα τα οποία δεν επιτρέπουν το νερό να διαπεράσει λέγονται αδιαπέρατα ή υδροστεγανά. Μια ενδεικτική ταξινόμηση του συντελεστή διαπερατότητας δίνεται στον παρακάτω Πίνακα 8:

Κατηγορία	K (cm/sec)	Τύπος εδάφους
Υψηλή	$>10^{-1}$	Καθαρά χαλίκια, αμμώδη χαλίκια
Μέση	$10^{-1} - 10^{-3}$	Καθαρές άμμοι, αμμοχάλικα
Χαμηλή	$10^{-3} - 10^{-5}$	Λεπτόκοκκες άμμοι, αμμόδεις ιλύες, ιλύες
Πολύ χαμηλή	$10^{-5} - 10^{-7}$	Ιλυώδεις άργιλοι, αργιλιούδες
Πρακτικά αδιαπέρατο	$<10^{-7}$	Άργιλοι

Πίνακας 8: Ενδεικτικές τιμές του συντελεστή διαπερατότητας (K) σε (cm/sec), (Raja and Maheshwari, 2016).

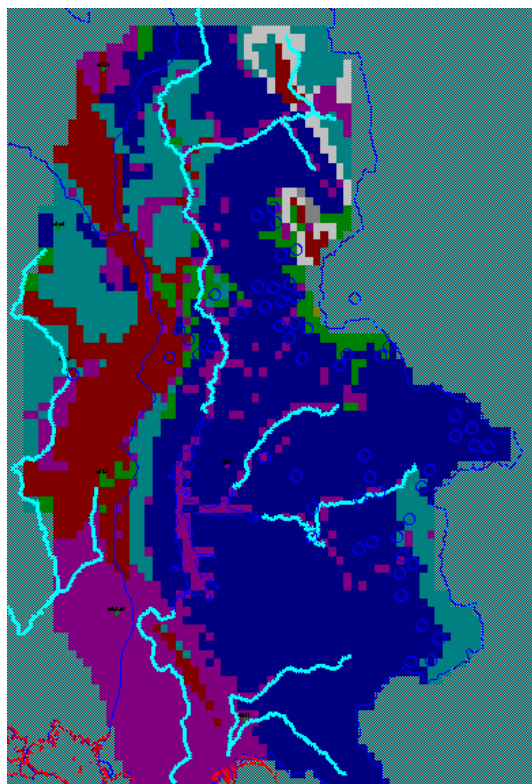
Με στόχο την εισαγωγή των τιμών υδραυλικής αγωγιμότητας των διαφόρων σχηματισμών της περιοχής μελέτης, δημιουργήθηκαν εννέα ξεχωριστές ζώνες στην περιοχή μελέτης, μια για κάθε γεωλογικό σχηματισμό. Λόγω έλλειψης μετρήσεων της υδραυλικής αγωγιμότητας στην συγκεκριμένη περιοχή μελέτης, αρχικά οι τιμές για κάθε σχηματισμό επιλέχθηκαν από την βιβλιογραφική έρευνα που πραγματοποιήθηκε (Πίνακας 9) για τους σχηματισμούς αυτούς και στη συνέχεια προσεγγίστηκαν με μεγάλη ακρίβεια κατά τη διάρκεια της βαθμονόμησης του μοντέλου με την μέθοδο trial and error ^[23].

Zones	Σχηματισμοί (Τύπος)	Διαπερατότητα (K) (m/d)
1	φλύσχης	0.03
2	κορήματα	2.81
3	ασβεστόλιθοι	5
4	ασβεστόλιθοι βίγλας	5
5	παραποτάμιες αλλουβιανές αποθέσεις	1.5
6	ψαμμίτες	0.03

7	σχιστόλιθοι	0.2
8	Τύπος ασβεστόλιθων	10

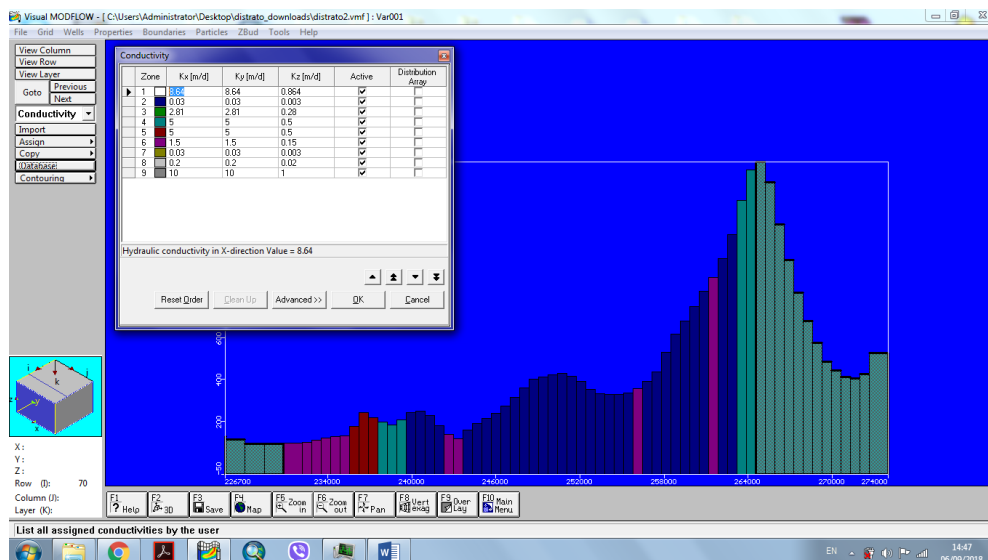
Πίνακας 9: Προσεγγιστικές τιμές του συντελεστή διαπερατότητας (K) στην περιοχή μελέτης.
(Onweremadu E. U., 2007)

Η προσομοίωση αυτή στο συγκεκριμένο μοντέλο γίνεται είτε επιλέγοντας πολύγωνα και καλύπτοντας μια μεγάλη ομοιογενή περιοχή με το ίδιο πέτρωμα είτε, σε περιπτώσεις εναλλαγής πετρωμάτων στο υπέδαφος, εισάγοντας τις τιμές σε κάθε κελί ξεχωριστά, το οποίο και έγινε στην συγκεκριμένη εργασία (Winter, 2001). Στις Εικόνες 27, 28, φαίνεται το πακέτο της διαπερατότητας στο μοντέλο του Modflow όπου κάθε χρωματισμός υποδηλώνει την διαφορετική τιμή του συντελεστή (K).



Εικόνα 27: Πακέτο διαπερατότητας (conductivity) στην περιοχή μελέτης στο λογισμικό του Modflow.

Στην Εικόνα 28 παρατηρείται η διαβάθμιση των τιμών του συντελεστή (K) και πως αυτές εμφανίζονται για μια συγκεκριμένη στήλη στο λογισμικό του Modflow.



Εικόνα 28: Τιμές του συντελεστή διαπερατότητας (K) στο πακέτο conductivity του μοντέλου Modflow, για μια συγκεκριμένη στήλη.

B4.3.3.6 Διασπορά

Ο συντελεστής διασποράς (dispersivity – D) δίνει την διασπορά του ρύπου σε πορώδες έδαφος και σε μονάδες μέτρησης [L]. Το εύρος του συντελεστή αυτού βρέθηκε ότι κυμαίνεται από 0.52×10^{-6} έως 3.23×10^{-6} cm²/sec. Πιο συγκεκριμένα για τον ρύπο DDT, που μελετάται στην παρούσα εργασία, στο νερό η τιμή αυτή είναι $4.95E-006$ cm²/sec. Στο συγκεκριμένο μοντέλο ο συντελεστής αυτός υπολογίστηκε και χρησιμοποιήθηκε σε συνάρτηση με τον δείκτη διαπερατότητας (K) καθώς είναι ανάλογος αυτού καθώς και των γεωλογικών σχηματισμών. Οι τιμές που έλαβε έχουν μετατραπεί σε μονάδες μέτρα ανά ημέρα, (m/d).

B4.4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΡΥΠΟΥ

B4.4.1 Μοντέλο MT3DMS

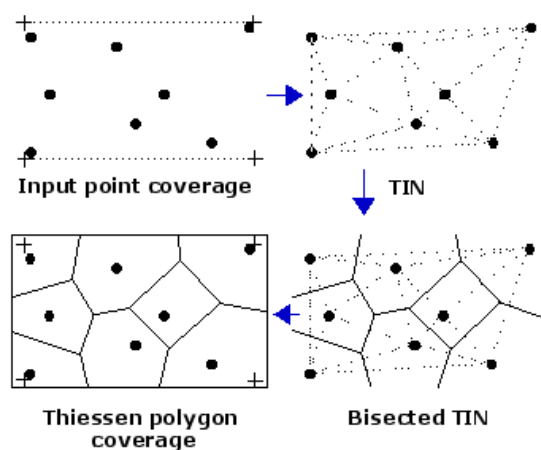
Το μοντέλο MT3DMS είναι ένα μοντέλο μεταφοράς τριών διαστάσεων (three – dimensional transport model) το οποίο λειτουργεί έτσι ώστε να προσομοιώνει την μεταφορά και την διάχυση ρύπων αλλά και τις χημικές αντιδράσεις στοιχείων διαλυμένων στα υπόγεια ύδατα ^[26]. Το μοντέλο αυτό χρησιμοποιεί παρόμοια δομή με το Modflow και συνδέεται με αυτό στην προσομοίωση της ροής και της μεταφοράς του ρύπου που εξετάζει ο χρήστης. Τα φορτία και οι ροές που χρειάζεται για να λειτουργήσει το μοντέλο αυτό, εισάγονται από το Modflow και αποθηκεύονται με συγκεκριμένη μορφή αρχείων, τέτοια που να τα αναγνωρίζει το λογισμικό (Zheng and Wang, 1999).

Στην παρούσα μελέτη ενώ προσομοιώθηκε και λειτούργησε το μοντέλο του Modflow στην συνέχεια με δεδομένα πεδίου ροής και ρυπογόνου φορτίου, προσομοιώθηκε η ροή του ρύπου δια μέσου του υδροφορέα και εξετάστηκε η επιδεκτικότητα ορισμένων περιοχών εντός της περιοχής μελέτης για τις τιμές της συγκέντρωσης του ρύπου που μελετάμε στον υδροφόρο. Για την τιμή της συγκέντρωσης του ρύπου που χρησιμοποιήθηκε για την βαθμονόμηση του μοντέλου αυτού, δημιουργήθηκε μια σχετική κλίμακα στην οποία η τιμή 1 θεωρήθηκε το όριο των 0.02μg/l.

B4.4.2 Πολύγωνα Thiessen

Τα πολύγωνα Thiessen είναι πολύγωνα δημιουργούμενα από την εφαρμογή της Ευκλείδειας γεωμετρίας από σύνολα σημείων με σχέση ένα προς ένα. Η ιδιότητα που τα χαρακτηρίζει είναι ότι το κάθε πολύγωνο περιέχει ένα αρχικό σημείο και η θέση του κάθε πολυγώνου στο μοντέλο είναι πλησιέστερα ενός μόνο σημείου, του αρχικού. Την ονομασία του πήρε από τον μετεωρολόγο Alfred H. Thiessen.

Η διαδικασία με την οποία δημιουργούνται τα πολύγωνα αυτά είναι η εξής, αρχικά γίνεται τριγωνισμός της περιοχής μελέτης με το κριτήριο Delaunay, βάση του οποίου ο περιγεγραμμένος κύκλος στις κορυφές του πολυγώνου πρέπει να περιέχει ένα μόνο σημείο. Έτσι, όλα τα σημεία μπορούν να συνδεθούν μόνο με τα δυο πλησιέστερα τους. Το κριτήριο αυτό εξασφαλίζει στον χρήστη και την μονοσήμαντη δημιουργία του τριγωνικού αυτού δικτύου. Τέλος, δημιουργούνται οι μεσοκάθετες για κάθε πλευρά του τριγώνου οι οποίες αποτελούν και τις πλευρές των πολυγώνων Thiessen, ενώ τα σημεία τομής των μεσοκαθέτων αποτελούν τις κορυφές των πολυγώνων (Χαλκιάς, 2006) (βλ. Εικόνα 29).



Εικόνα 29: Τα πολύγωνα Thiessen (πηγή:

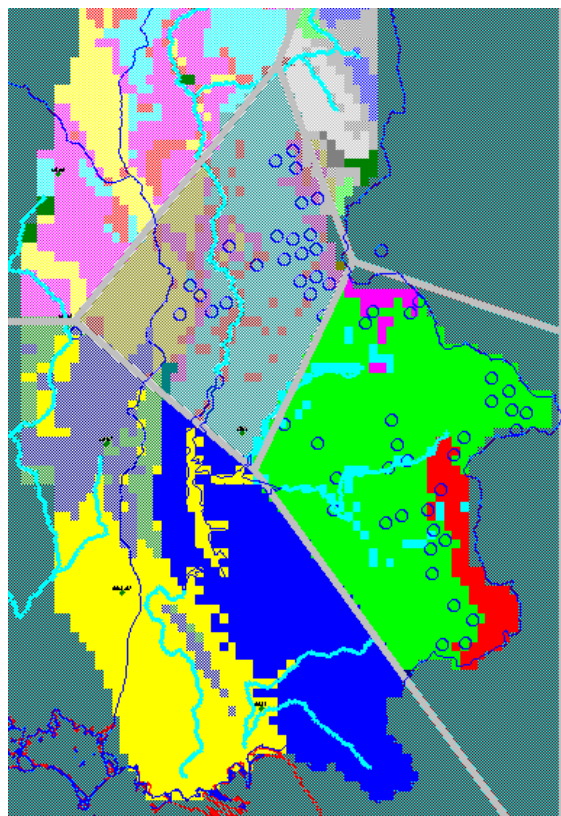
http://resources.esri.com/help/9.3/arcgisdesktop/com/gp_toolref/coverage_toolbox/creating_thiessen_polygons.htm)

Στο λογισμικό που προσομοιώσαμε την υπόγεια ροή του νερού χρησιμοποιήθηκαν τα πολύγωνα Thiessen όσον αφορά τους μετεωρολογικούς σταθμούς. Όπως προαναφέρθηκε χρησιμοποιήθηκαν πέντε μετεωρολογικοί σταθμοί και με βάση τις συντεταγμένες αυτών (input points coverage) δημιουργήθηκαν τα πολύγωνα ώστε να

μπορεί με βάση αυτή την μέθοδο να υπολογίζεται σε κάθε κελί του λογισμικού ποια είναι η τιμή της μέσης βροχοπτώσης (recharge) και από ποιόν σταθμό θα λάβει την μέτρηση για να είναι πιο έγκυρο το αποτέλεσμα. Οι σταθμοί και οι συντεταγμένες τους εμφανίζονται στον Πίνακα 10. Στην Εικόνα 30, παρουσιάζονται με γκρι γραμμές τα πολύγωνα Thiessen που χρησιμοποιήθηκαν στο συγκεκριμένο μοντέλο.

Μετεωρολογικοί Σταθμοί	Συντεταγμένες	
Αγία Κυριακή Ιωαννίνων	Log	Lat
Άρτα	20° 52' 55" E	39° 31' 27" N
Βουλγαρέλι Άρτας	20° 54' 00" E	39° 12' 00" N
Θεοδώριανα Άρτας	21° 11' 04" E	39° 22' 17" N
Καταρράκτης Άρτας	21° 12' 35" E	39° 26' 09" N
Αγία Κυριακή Ιωαννίνων	21° 06' 00" E	39° 24' 00" N

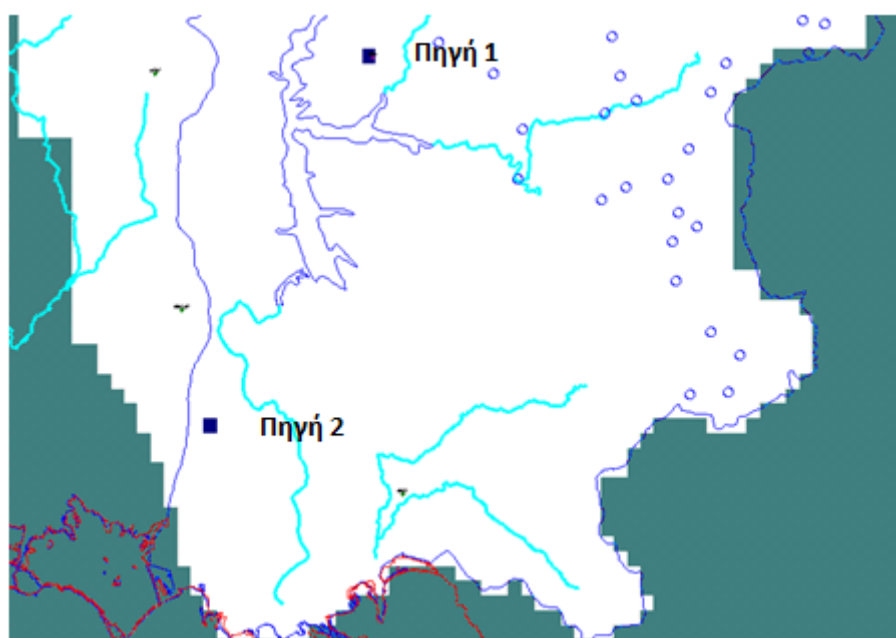
Πίνακας 10: Μετεωρολογικοί σταθμοί και οι συντεταγμένες τους που χρησιμοποιήθηκαν για την δημιουργία των πολυγώνων Thiessen.



Εικόνα 30: Τα πολύγωνα Thiessen στο πακέτο βροχοπτώσεων στο λογισμικό Modflow.

B4.5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΤΩΝ ΣΕΝΑΡΙΩΝ ΜΟΝΤΕΛΟΠΟΙΗΣΗΣ

Έπειτα από την διαδικασία που ακολουθήθηκε στο κεφάλαιο αυτό και την ανάπτυξη, βαθμονόμηση και επιβεβαίωση των δυο μοντέλων, Modflow και MT3DMS, μελετήθηκαν δυο σενάρια για την πορεία του ρύπου στον υδροφόρο ορίζοντα της περιοχής μελέτης. Το πρώτο σενάριο αφορά την πηγή (1), θεωρούμενη ως σημείο ταφής μεγάλης ποσότητας DDT και αναλύοντας την διάχυση που υφίσταται ο ρύπος στο σημείο αυτό βγάνουν τα αντίστοιχα συμπεράσματα. Στο δεύτερο σενάριο το μοντέλο προσομοιώθηκε για την πηγή (2) σε άλλη τοποθεσία από την πρώτη, στην λεκάνη απορροής του Αράχθου, και εγγύτερα της πόλης της Άρτας όπου η γεωργική δραστηριότητα είναι μεγάλη. Στην Εικόνα 31, φαίνεται η τοποθεσία των δύο πηγών στο λογισμικό του Modflow με μπλε χρώμα.



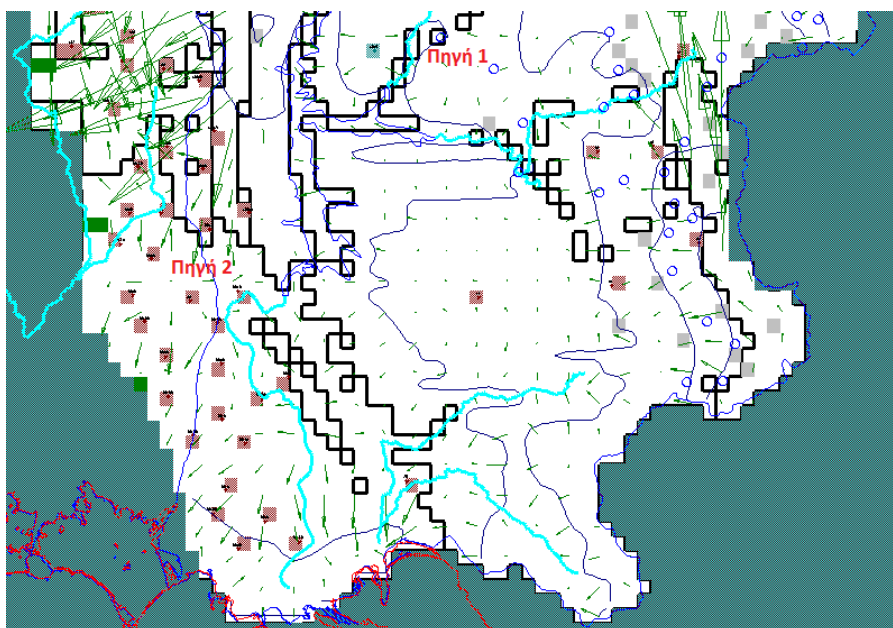
Εικόνα 31: Οι δυο πηγές στις οποίες μελετήθηκε η διάχυση του ρύπου στο λογισμικό του MT3DMS.

Επίσης, μελετήθηκε η διάχυση του ρύπου από την πηγή αυτή. Τα δυο μοντέλα, αυτό της προσομοίωσης της υπόγειας ροής του νερού και αυτό της διάχυσης ρύπου, προσομοιώθηκαν για δέκα και είκοσι χρόνια έκαστο.

Σενάριο 1

Στο πρώτο σενάριο προσομοιώθηκε το μοντέλο για αρχικές συνθήκες των μεγεθών ενός χρόνου και στη συνέχεια για δέκα και για είκοσι χρόνια. Η πηγή (1) επιλέχθηκε έπειτα από μελέτη στους γεωλογικούς σχηματισμούς της περιοχής, με βάση την υπόγεια ροή του νερού, τις τοποθεσίες των γεωτρήσεων της περιοχής αλλά και έπειτα

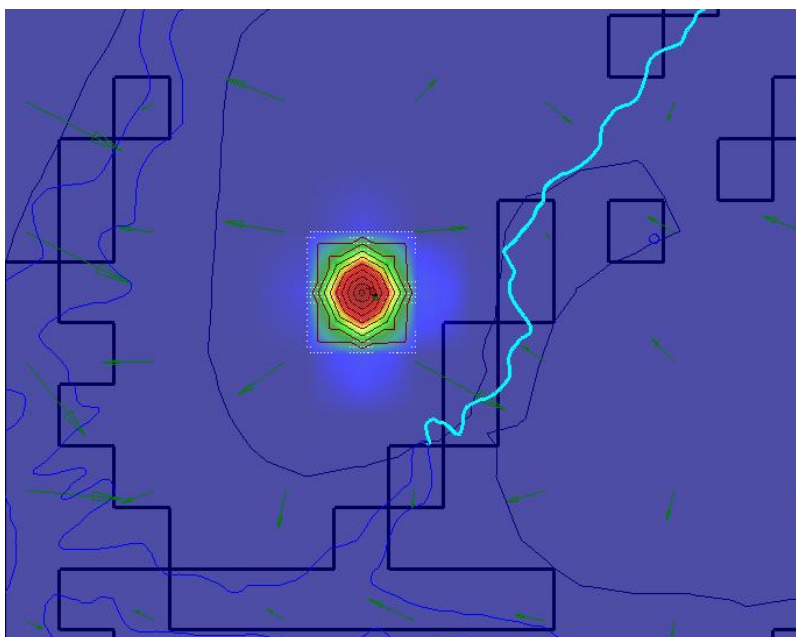
από μαρτυρίες κατοίκων για εναπόθεση και ταφή μεγάλων ποσοτήτων DDT στο υπέδαφος και σε σχετικά μικρό ύψος, αυτό των 10m. Υποθετικά λήφθηκε υπόψη, ότι οι ποσότητες αυτές απορρίφθηκαν περίπου την δεκαετία του 1970 όπου η χρήση φυτοφαρμάκων στην Ελλάδα έκανε τα πρώτα της βήματα και δεν πληρούνταν τα Ευρωπαϊκά όρια από τους γεωργούς. (Αλμπάνης, 1999) Σύμφωνα με την προσομοίωση για την ροή του ρύπου παρατηρήθηκε ότι λόγω των αδιαπέρατων σχηματισμών γύρω από την πηγή (1) που είναι κυρίως σχηματισμοί φλύσχης, ο ρύπος διαχέεται αργά, με διασπορά σχετικά μικρή καθώς ο συντελεστής διαπερατότητας (K) εκεί είναι αρκετά μικρός. Η ροή του υδροφορέα κινείται με κατεύθυνση το νότιο τμήμα της λεκάνης και τον Αμβρακικό κόλπο όπου και καταλήγει. Η Εικόνα 32 δείχνει με βέλη την ταχύτητα και την κατεύθυνση των υπόγειων υδάτων, όπου τα μεγαλύτερα βέλη δηλώνουν μεγαλύτερη ροή.



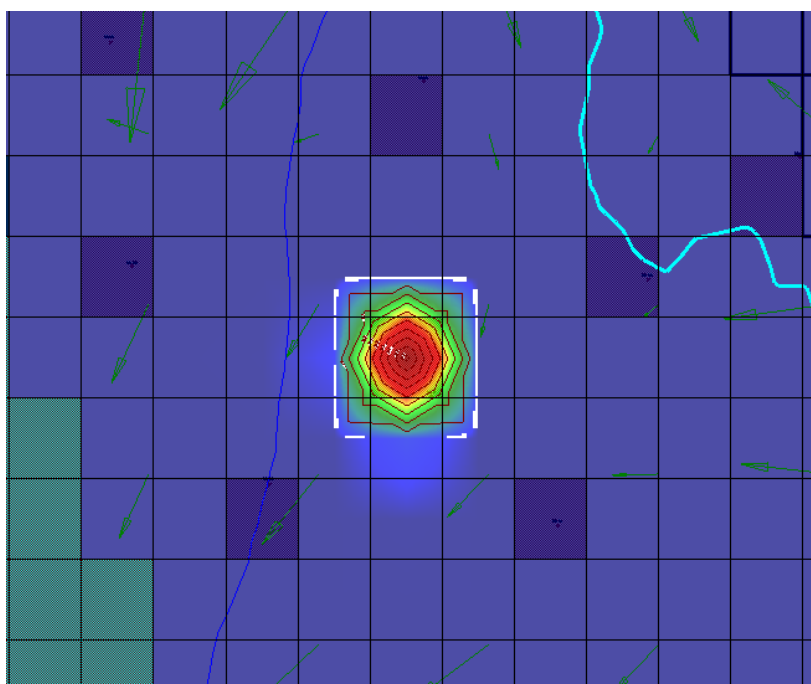
Εικόνα 32: προσομοίωση της διασποράς του ρύπου και της ταχύτητας κατεύθυνσής του για τα 10 πρώτα χρόνια στο λογισμικό MT3DMS.

Ένας άλλος παράγοντας της μικρής διάχυσης είναι το πιθανό σφάλμα στις τιμές των παραμέτρων του ρύπου DDT καθώς δεν έχει γίνει παρόμοια μελέτη του συγκεκριμένου ρύπου στην περιοχή με αποτέλεσμα τα στοιχεία να είναι ελλιπή και η βιβλιογραφία σπάνια.

Τέλος, παρατηρείται ότι στην προσομοίωση των είκοσι ετών η διασπορά αυξάνεται σε σχέση με αυτή των δέκα ετών με αργό ωστόσο ρυθμό. Αυτό μας οδηγεί στην σκέψη ότι ο ρύπος όντας ένας συντηρητικός ρύπος με μεγάλη παραμονή στο μέσο που αποθηκεύεται, σε βάθος χρόνου θα καταλήξει μαζί με τον υδροφορέα στον Αμβρακικό κόλπο και τις γύρω περιοχές. Παρακάτω παρατίθενται οι Εικόνες 33, 34 που παρουσιάζουν την διάχυση του ρύπου για την πηγή 1 για τα δέκα και είκοσι χρόνια, αντίστοιχα.



Εικόνα 33: Πηγή 1, διάχυση ρύπου για προσομοίωση 10 ετών στο λογισμικό MT3DMS.



Εικόνα 34: Πηγή 2, διάχυση ρύπου για προσομοίωση 10 ετών στο λογισμικό MT3DMS.

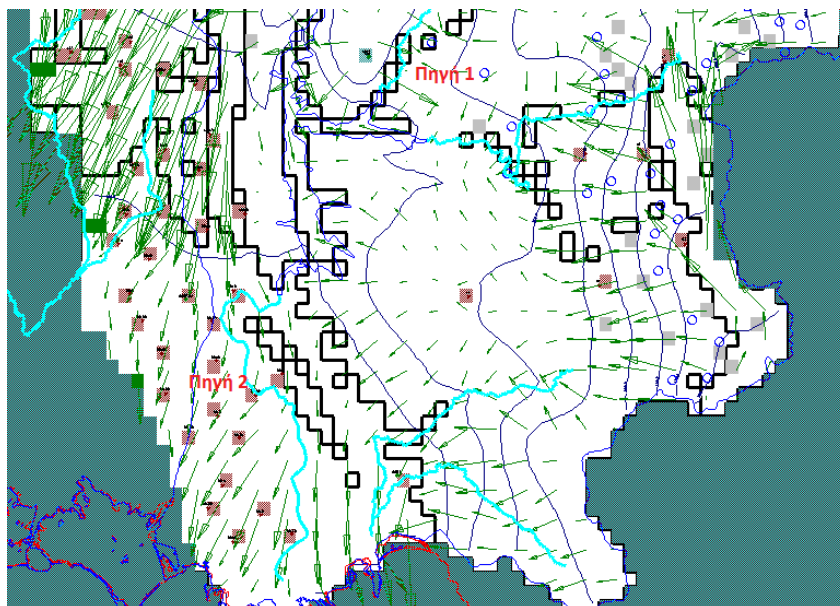
Σενάριο 2

Η επιλογή της δεύτερης πηγής (2) έγινε λαμβάνοντας υπόψη δυο παράγοντες: α) την γεωργική δραστηριότητα της περιοχής και β) τους διαφορετικούς γεωλογικούς σχηματισμούς. Έτσι, το μοντέλο προσομοιώθηκε και για την δεύτερη πηγή σε σημείο όπου η γεωργική δραστηριότητα είναι έντονη κοντά στις πεδιάδες της Άρτας όπου και διοχετεύονται τα νερά του ποταμού Αράχθου, όπως έχουμε ήδη αναφέρει σε

προηγούμενη ενότητα. Η έντονη γεωργική δραστηριότητα σημαίνει αυτομάτως και αυξημένη χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην περιοχή μελέτης. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί στο σημείο που επιλέχθηκε η δεύτερη πηγή είναι λιγότερο αδιαπέρατοι, κυρίως καρστικοποιημένοι ασβεστόλιθοι και αλλουβιανές παραποτάμιες αποθέσεις πράγμα που σημαίνει ότι εδώ ο συντελεστής διαπερατότητας (K) είναι μεγάλος. Σύμφωνα με την προσομοίωση, η ροή των υπογείων υδάτων κινείται προς το νότιο τμήμα της λεκάνης απορροής του Αράχθου και προς την πόλη της Άρτας με τελικό αποδέκτη τον Αμβρακικό κόλπο.

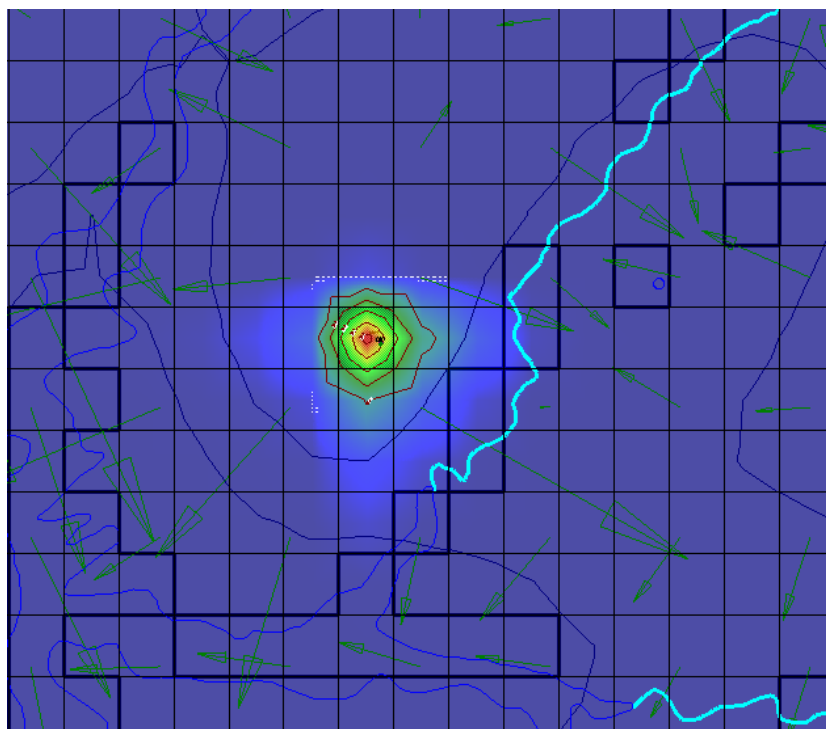
Στην περίπτωση αυτή ο ρύπος φαίνεται να κινείται με πιο γρήγορο ρυθμό από ότι στο προηγούμενο σενάριο και η διασπορά του είναι πιο έντονη κυρίως με κατεύθυνση το νότιο τμήμα. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι λόγω τις έντονης χρήσης φυτοφαρμάκων σε συνδυασμό με τους γεωλογικούς σχηματισμούς το DDT διαχέεται ευκολότερα με αποτέλεσμα να ρυπαίνει τα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα που χρησιμοποιούνται στην ύδρευση και άρδευση της πόλης της Άρτας σε μεγαλύτερο βαθμό.

Στην Εικόνα 35, παρουσιάζονται με βέλη η ταχύτητα και η κατεύθυνση της ροής του ρύπου, όπου τα μεγαλύτερα βέλη δηλώνουν μεγαλύτερη ροή, όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο σενάριο.

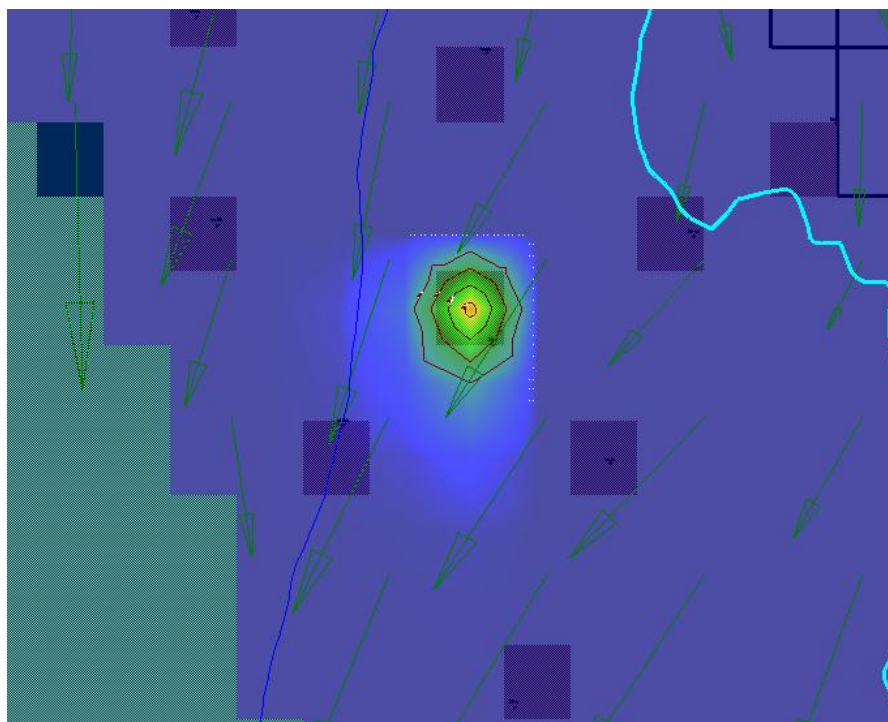


Εικόνα 35: προσομοίωση της διασποράς του ρύπου και της ταχύτητας κατεύθυνσής του για τα 20 χρόνια στο λογισμικό MT3DMS.

Τέλος, όπως και στο προηγούμενο σενάριο η προσομοίωση που έγινε για τα είκοσι χρόνια δείχνει την διασπορά σαφώς εντονότερη, πράγμα που ήταν αναμενόμενο όπως ήδη εξηγήσαμε. Έτσι, παρατίθενται οι Εικόνες 36, 37 που παρουσιάζουν την διάχυση του ρύπου για την πηγή 2 για τα δέκα και είκοσι χρόνια, αντίστοιχα.



Εικόνα 36: Πηγή 1, διάχυση ρύπου για προσομοίωση 20 ετών στο λογισμικό MT3DMS.



Εικόνα 37: Πηγή 2, διάχυση του ρύπου για προσομοίωση 20 ετών στο λογισμικό MT3DMS.

Γ. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Στην παρούσα μελέτη επιχειρήθηκε η συλλογή δεδομένων και βιβλιογραφικών στοιχείων που αφορούν την περιγραφή των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των φυτοφαρμάκων, αλλά και της παρούσας κατάστασης εφαρμογής τους στις καλλιέργειες. Τα βασικά χαρακτηριστικά των φυτοφαρμάκων που αναλύθηκαν περισσότερο είναι η τοξικότητα τους, η εμμόνη τους στο έδαφος και το νερό, η βιοσυσσώρευση τους στους οργανισμούς ανώτερων τροφικών επιπέδων αλλά και τρόποι απορρύπανσης του εδάφους και του υδροφόρου ορίζοντα από αυτά.

Πιο συγκεκριμένα έγινε λόγος για το παρασιτοκτόνο DDT και το μεταβολίτη του DDE και τις επιδράσεις αυτών στην υγεία του ανθρώπου και όλων των ζωντανών οργανισμών. Παρόλο που είναι ένα από τα «παλιά» φυτοφάρμακα, ανιχνεύεται ακόμα στο έδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα περιοχών με αυξημένες καλλιέργειες, οι χρόνιες επιπτώσεις στην υγεία από την έκθεση σε αυτό ακόμα και σήμερα είναι παρούσες και ταυτόχρονα υπάρχει έλλειψη ερευνητικών μελετών κυρίως στην Ελλάδα.

Στον τομέα της υγείας, αναλύθηκαν λεπτομερώς οι επιπτώσεις των φυτοπροστατευτικών προϊόντων έπειτα από έκθεση σε αυτά. Τα κυριότερα συμπεράσματα είναι : α) Η δράση των φυτοφαρμάκων ως ενδοκρινικοί διαταρράκτες στον ανθρώπινο οργανισμό (Nikolopoulou – Stamati et al., 2016) και β) Η επίδραση που έχουν στις ευπαθείς ομάδες (παιδιά και εγκύους) καθώς και στους επαγγελματίες σε βιομηχανίες παρασκευής φυτοφαρμάκων και τους αγρότες (Ντέμος, 2014).

Η μελέτη εστίασε επίσης, στην περιοχή της Ηπείρου, και πιο συγκεκριμένα στην λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου. Είναι μια ιδιαίτερα πλούσια περιοχή από άποψη υδάτινων πόρων, γεωλογίας και εδαφικού πλούτου και ταυτόχρονα μια περιοχή με αυξημένη γεωργική δραστηριότητα. Αυτός ήταν και ο λόγος που μας κίνησε το ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς και μαρτυρίες κατοίκων της περιοχής για αλόγιστη χρήση και παράνομη εναπόθεση της ουσίας του DDT στο έδαφος.

Στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ένα θεωρητικό σενάριο διάχυσης του οργανοχλωριομένου ρύπου DDT στην λεκάνη απορροής του ποταμού Αράχθου. Το σενάριο αυτό αναλύει και εξετάζει μια πιθανή ρύπανση του εδάφους από το φυτοφάρμακο αυτό και τα παράγωγα του στην λεκάνη απορροής, όπου είναι έντονη η αγροτική δραστηριότητα. Τέλος, εξετάζεται πως το ρυπαντό φορτίο φτάνει στον Αμβρακικό κόλπο μέσω της υπόγειας ροής που ακολουθεί ο ρύπος και τι περιβαλλοντικές συνέπειες έχει αυτή η πορεία για την υγεία των κατοίκων και συγκεκριμένα των ευπαθών ομάδων και των αγροτών της περιοχής.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν τα δυο μοντέλα, Modflow και MT3DMS, το ένα περιγράφει την προσομοίωση της περιοχής και το άλλο την εκτίμηση της ροής του ρύπου, αντίστοιχα.

Η μοντελοποίηση των υδρογεωλογικών (αντλήσεις, πηγάδια, υδραυλικά ύψη, συντελεστές αποθηκευτικότητας, συντελεστές διαπερατότητας, παροχές και εκφορτίσεις) και κλιματικών δεδομένων (βροχοπτώσεις) για την περίοδο προσομοίωσης των δέκα και είκοσι ετών σε βάθος χρόνου της κίνησης του ρύπου, μας οδήγησε σε δυο βασικά σενάρια παραδοχών. Συγκρίνοντας τα συμπεραίνουμε ότι, η χρήση και εναπόθεση φυτοπροστατευτικών ουσιών όπως το DDT στο έδαφος και τον υδροφόρο, περιοχών με έντονη γεωργική δραστηριότητα και γεωλογικούς σχηματισμούς περισσότερο υδροπερατούς, αυξάνει την διάχυση του υπόγειου ρύπου και την ταχύτητα με την οποία αυτός κινείται.

Λόγω έλλειψης στοιχείων δεν ήταν εφικτό να εισάγουμε ασφαλή συμπεράσματα για την ακριβή διεύθυνση του ρύπου και το μέγεθος της ρύπανσης, ωστόσο προσεγγιστικά καταφέραμε να προσδιορίσουμε την κατεύθυνση αυτής. Έτσι η σημαντικότητα των αποτελεσμάτων έγκειται στο γεγονός ότι η διάχυση του ρύπου αυτού λαμβάνει χώρα σε εκτάσεις κοντά στην πόλη της Άρτας με αποτέλεσμα οι κάτοικοι να έρχονται σε επαφή με τον ρύπο είτε μέσω της ατμόσφαιρας είτε του νερού.

Ομαδοποιώντας τα συμπεράσματα και τα δεδομένα που εξήχθησαν από την μελέτη αυτή, μπορούμε να πούμε τα εξής :

A) Το DDT αν και βρίσκεται για περισσότερο από 30 χρόνια στην βιομηχανία των φυτοφαρμάκων, ανιχνεύεται και χρησιμοποιείται ακόμα στις καλλιέργειες στην Ελλάδα, πολλές φορές παράνομα ή σε μείγμα μαζί με άλλα φυτοπροστατευτικά προϊόντα.

B) Σε περιοχές με έντονη γεωργική δραστηριότητα (όπως η περιοχή μελέτης), η συγκέντρωση του DDT στο υπέδαφος και τον υδροφόρο ορίζοντα δείχνει να είναι μεγαλύτερη (Wassie, 2012), κυρίως όταν συνδυάζεται με γεωλογικούς σχηματισμούς υψηλής διαπερατότητας, όπου μπορεί με ευκολία να μεταφερθεί υπογείως κοντά σε κατοικημένες περιοχές.

Γ) Όσον αφορά την μελετώμενη περιοχή, τα υπόγεια νερά, διοχετεύονται στον Αμβρακικό κόλπο μεταφέροντας έτσι το ρυπογόνο φορτίο. Ο ήδη επιβαρυνμένος και από άλλα φυτοφάρμακα Κόλπος (Albanis et al., 1995) και (Konstantinou et al., 2006) καταλήγει να υποβαθμίζεται ποιοτικά και να επηρεάζεται έτσι την έμβια ζωή σε αυτόν.

Δ) Το σημαντικότερο συμπέρασμα ωστόσο, η χρόνια έκθεση των κατοίκων της μελετώμενης περιοχής, που έρχονται σε επαφή, μέσω της ατμόσφαιρας, του εδάφους και των υδάτων με τον ρύπο πράγμα που δημιουργεί σοβαρά προβλήματα υγείας.

Επιπλέον, θεωρούμε ότι είναι εξαιρετικά σημαντικό να μελετηθεί η επαγγελματική έκθεση των αγροτών στην Ελληνική επικράτεια, σημειώνοντας ότι θα πρέπει να λαμβάνονται τα απαραίτητα μέτρα προστασίας κατά την χρήση των φυτοπροστατευτικών ουσιών.

Η γενικότερη μελέτη όσον αναφορά την χρήση των φυτοφαρμάκων, τις ποσότητες αυτών και τα επιτρεπτά όρια δεν σταματά εδώ, καθώς νέες ουσίες κατασκευάζονται από την βιομηχανία φυτοφαρμάκων, πιο ελκυστικές προς τους αγρότες και την αύξηση των καλλιεργειών και ταυτόχρονα συνεχώς αναθεωρούνται τα επιτρεπτά όρια έκθεσης αλλά και οι κατηγορίες καρκινογόνων ουσιών. Ο WHO σε συνεργασία με τον FAO, στο συνέδριο του τον Σεπτέμβρη του 2018, έχουν θέσει την ατζέντα των θεμάτων που επείγουν να συζητηθούν και να βρεθούν λύσεις όσον αναφορά τα αγροχημικά προϊόντα.

Τα κυριότερα θέματα από αυτά είναι : α) τα φυτοφάρμακα ως ενδοκρινικοί διαταράκτες, β) τα «πράσινα» φυτοφάρμακα και φυτοφάρμακα νέας τεχνολογίας, γ) ο περιορισμός στην επανένταξη παλαιών φυτοφαρμάκων όπως το DDT, δ) η αναθεώρηση των μέγιστων τοξικών ορίων για συγκεκριμένες ουσίες κ.α. (WHO and FAO, 2018).

Όπως αποδεικνύεται οι αυξημένες ανάγκες του πληθυσμού παγκοσμίως κάνουν την χρήση των φυτοφαρμάκων να αυξάνεται συνεχώς και, επομένως η έκθεση των ανθρώπων σε αυτά να γίνεται εντονότερη. Μια περαιτέρω συζήτηση είναι αναγκαία έπειτα από την είσοδο νέων ουσιών στην αγορά για την μελέτη και ενημέρωση τόσο των αγροτών όσο και των καταναλωτών. Το θέμα χρήζει περαιτέρω μελέτης και συνεχής εγρήγορσης από την πλευρά της επιστημονικής κοινότητας και κυρίως των πολιτών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

Αγιουτάντης Γ., (1976), *Τοξικολογία*, σελ. 123 – 144, Αθήνα.

Αλμπάνης Τ., (1999), *Ρύπανση και Τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος*, Ιδρυματικό αποθετήριο Ολυμπίας, εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

Αντωνόπουλος Β., (2001), *Ποιότητα και Ρύπανση των Υπόγειων Νερών*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, σελ. 355.

Γεωρίου Α. Γ., (2005), *Υδρολογική Διερεύνηση και Ανάλυση της λεκάνης του ποταμού Αράχθου*, ΕΜΠ, Αθήνα.

Γύφτουλας Α., (2014), *Διερεύνηση των υπόγειων ροών και διάχυσης ρύπων στο φρεάτιο υδροφορέα της λεκάνης των Ψαχνών (Κεντρική Εύβοια) με εφαρμογή του μοντέλου MODFLOW*, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών.

Δημόπουλος Β., (1998), *Φυτοπροστατευτικά προϊόντα*, Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα, σελ. 53.

Δρόσου Π. Α., (2015), *Κατάρτιση Πλημμυρικών Χαρτών στον Άραχθο Ποταμό*, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος, Ε.Μ.Π., Αθήνα.

Ζιώγας Α. Η. και Καλέρης Β. Κ. (2006), *Ζώνες τροφοδοσίας υδρογεωτρήσεων κοντά σε εφήμερα υδατορεύματα : Η περίπτωση του υδροφορέα του Γλαύκου*, Πρακτικά 10^ο Πανελλήνιο Επιστημονικό Συνέδριο Ε.Υ.Ε : «Διαχείριση Υδάτινων Πόρων και Προστασία Περιβάλλοντος – Σύγχρονες Θεωρήσεις», Προβλήματα και προοπτικές, Ξάνθη.

Θεοχάρης Μ., (2013), *Ρύπανση υδάτινων πόρων*, ΤΕΙ Ηπείρου, Τμήμα Φυτικής Παραγωγής, Άρτα.

Θρασυβούλου Ζαδέλλη Ε., (2014), *Χρήση φυτοπροστατευτικών ουσιών και προστασία της υγείας του ανθρώπου : χθες, σήμερα και αύριο*, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Ιατρικής, Λάρισα.

Καλογήρου Μ., (2014), *Εκτίμηση της Στερεοπαροχής Κατά Μήκος του Ποταμού Αράχθου και των Επιπτώσεων στην Παράκτια Ζώνη*, ΕΜΠ, Αθήνα.

Καραπιλάφης Δ., (2008), *Προσομοίωση της υπόγειας ροής με τον κώδικα Modflow. Εφαρμογή σε υδροφορείς του Ελληνικού χώρου. (Προσχωματική λεκάνη Ελασσόνας –*

Τσαρίτσανης Νομού Λάρισας), Α.Π.Θ., Τμήμα Γεωλογίας, Εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας και Υδρογεωλογίας, Θεσσαλονίκη.

Καφάτος Α. και Μάνεσης Μ., (1989), *Επίδραση των φυτοπροστατευτικών προϊόντων στην υγεία, Επιδημιολογική έρευνα σε αγροτικό πληθυσμό της Κρήτης*, 56(6), Αθήνα.

Κοσσίδα Μ., (2015), *Προχωρημένη Υδρολογία*, Εργαστήριο Υδρολογίας και Αξιοποίησης Υδάτινων Πόρων, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα.

Κουτσελίνης Α., (2000), *Τοξικολογία*, Τόμος Δεύτερος, σελ. 466 – 469. Επιστημονικές εκδόσεις Μαρία Γ. Παρισιάνου, Αθήνα.

Κουτσογιάννης Δ., Μαρκόνης Ι., Κουκουβίνο Α. και Μαμάση Ν., (2010), *Υδρολογική Μελέτη Πλημμυρών Αράχθου*, Γραφείο ΥΔΡΟΤΕΚ ΥΔΡΑΥΛΙΚΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ Α.Ε., ΕΜΠ, Αθήνα.

Λατινόπουλος Π. και Θεοδοσίου Ν., (2007), *Εκμετάλλευση και προστασία των υπόγειων υδατικών πόρων*, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη.

Μανταλόβας Α., (2013), *Εκτίμηση επιπτώσεων στα υδάτινα οικοσυστήματα της Ηπείρου από την χρήση φυτοφαρμάκων*, Πανεπιστημιακή βιβλιοθήκη Ιωαννίνων, Ιωάννινα.

Μαρτζακλής Α., (2017), *Εκτίμηση της πραγματικής εξατμισοδιαπνοής στην λεκάνη του Αράχθου με χρήση μετεωρολογικών δεδομένων και προγραμμαμάτων προσομοίωσης*, Τμήμα Γεωλογίας, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

Μιχαλόπουλος Γ., (1993), *Εξηγήσεις για τις παρεξηγήσεις γύρω από τα γεωργικά φάρμακα*, Γεωργική Τεχνολογία, σελ. 5,6, Αθήνα.

Μουρκίδου Παπαδοπούλου Ε., (2008), *Γεωργικά Φάρμακα*, εκδόσεις Μέθεξις.

Νικολάου Ε., (2005), *Ποσοτικά και Ποιοτικά Χαρακτηριστικά του Υπόγειου Υδατικού Δυναμικού της Ηπείρου – Διαχειριστικές Προτάσεις*, ΙΓΜΕ Περιφερειακή Μονάδα Ηπείρου.

Νικολοπούλου Σταμάτη Π., «Περιβάλλον και Υγεία (2012). Διαχείριση περιβαλλοντικών θεμάτων με επιπτώσεις στην υγεία» Άρθρο στο ΚΕΕΛΠΝΟ, 6 Νοεμβρίου 2012.

Ντέμος Σπ. Κ., (2014), *Επιπτώσεις της χρόνιας χρήσης φυτοφαρμάκων επί της υγείας αγροτικού πληθυσμού στο νομό Αιτωλοακαρνανίας*, Σχολή Επιστημών Υγείας, Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα.

Παναγόπουλος Α., Δρακοπούλου Ε. και Περγλέρος Β., (2004), *Εφαρμογή του Μαθηματικού ομοιώματος MODFLOW σε καρστικό υδροφορέα : Η περίπτωση της λεκάνης του Βοιωτικού Κηφισού*, Εθνικό Ίδρυμα Αγροτικής Έρευνας, Ινστιτούτο Διαχείρισης Υδάτινων Πόρων και Περιβάλλοντος, Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη.

Ρεκλείτη Μ. και Κυλούδης Π., «Οι επιπτώσεις στην Υγεία και η Αντιμετώπιση Δηλητηρίασης στην Πρωτοβάθμια Φροντίδα», *Hellenic Journal of Nursing* 51(4), (2012), 364 – 374.

Σιδηρόπουλος Σ., (2014), *Επιβάρυνση της Υγείας από τα φυτοφάρμακα στις καλλιέργειες θερμοκηπίων*, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Α' Εργαστήριο Παθολογικής Ανατομικής, Αθήνα.

Τσιτσιμπίκου Χ., (2013), *Κριτήρια ταξινόμησης : Κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον*, Διεύθυνση Περιβάλλοντος ΓΧΚ, Αθήνα.

Χατζηανέστης Ι. και Γεωργακοπούλου Ε., «Υπολείμματα ζιζανιοκτόνων και οργανοχλωριομένων ενώσεων στα ιζήματα του Θερμαϊκού Κόλπου», Πρακτικά 5^{ου} Πανελλήνιου Συμποσίου Ωκεανογραφίας και Αλιείας, (1997), Τόμος Ι, Εθνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών, Αθήνα.

Χαλκιάς Ν. Χ., (2006), *Όροι και έννοιες επιστήμης γεωγραφικών πληροφοριών*, Εκδόσεις Ίων, Αθήνα.

Χισκιά Α., (2017), *Έκθεση Αποτελεσμάτων: «Πρόγραμμα Παρακολούθησης Ταμειντήρα Κάρλας»*, Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Αναλύσεων, Εθνικό Κέντρο Έρευνας Φυσικών Επιστημών «Δημόκριτος», Αθήνα.

Οδηγία 2000/60/ΕΚ, Επίσημη Εφημερίδα των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, Οδηγία για την θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων, 23 Οκτωβρίου 2000, σελ. 11.

Υπουργική απόφαση, Εφημερίδα της κυβερνήσεως, Θέσπιση εθνικού σχεδίου δράσης με στόχο την εφαρμογή της οδηγίας 2009/128/ΕΚ και την προστασία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, 1 Αυγούστου 2013, Τεύχος Δεύτερο Αρ. Φύλλου 1883.

Υπουργική απόφαση, αριθ. 9497/104760/20-8-2014, «Ερωτήσεις – Απαντήσεις σχετικά με τη συνταγή χρήσης γεωργικών φαρμάκων», Υπουργείο Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων, Τμήμα Φυτοπρ/κων & Βιοκτόνων προϊόντων, (2017).

1^η αναθεώρηση σχεδίου διαχείρισης λεκανών απορροής ποταμών υδατικού διαμερίσματος Δυτικής Μακεδονίας (EL09), Ειδική Γραμματεία Υδάτων, Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, Προσχέδιο Σχεδίου Διαχείρισης Λεκανών Απορροής Ποταμών, (2017), Αθήνα.

Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδάτινου Διαμερίσματος Ηπείρου, Ειδική Γραμματεία Υδάτων, Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας, (2017), Αθήνα.

Ξενόγλωσση

Agency for Toxic Substances and Diseases Registry (ATSDR/US Public Health Service, Toxicological Profile for 4,4' – DDT, 4,4' – DDE, 4,4' – DDD (Update), (1994), ATSDR, Atlanta, GA.

Albanis A. T., Danis G. T. and Hela G. D., «Transportation of pesticides in estuaries of Louros and Arachthos rivers (Amvrakikos Gulf, N. W. Greece)», *The Science of the Total Environment*, vol. 171, (1995), 85 – 93.

Anderson P. M. and Woessner W. W., (1992), *Applied Groundwater Modeling : Simulation on Flow and Advective Transport*, Academic Press, Nature.

Augustijn – Beckers P.W.M, Hornsby A.G., and Wauchope R.D., «SCS/ARS/CES Pesticide Properties Database for Environmental Decision – Making. II. Additional Compounds», *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 137, (1994), 1 – 82.

Barlow M. Paul and Harbaugh W. Arlen, «USGS directions in MODFLOW development», *Ground Water*, 44(6), (2006), 771 – 4.

Becking C.G., Nordberg M., Nordberg F.G., (2007), *Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition)*, Academic Press, 163 – 176.

Carson Rachel, (1962), *Silent Spring*, London, Penguin Books.

Charchousi D., Papadopoulou P. M., Spanoudaki K., Alexakis D., Giannakopoulos C. and Karali A., «Assessing the vulnerability of water for agricultural use to climate change : The case of Cyprus», *European Water*, (2017), vol. 59, 351 – 356.

Chiang Wen – Hsing, 2005, *3D – Groundwater Modeling with PMWIN*, Berlin, Heidelberg, Springer.

Coats J. R., «Mechanisms of Toxic Action and Structure – Activity Relationships for Organochlorine and Synthetic Pyrethroid Insecticides», *Environmental Health Perspectives*, vol. 87, 1990, 255 – 262.

Coggon D., «Work with pesticides and organophosphate sheep dips», *Occupational Medicine*, vol. 52, (2002), 467 – 470.

Dunlap Thomas, (2014), *DDT : Scientists, Citizens, and Public Policy*, Princeton University Press.

Food and Agriculture Organization of United Nations (FAO) and United Nations Environment Programme (UNEP), (1991), «Decision Guidance Documents – DDT», Operation of the prior informed consent procedure for banned or severely restricted chemicals in international trade, Rome, Geneva, page 7.

Food and Agriculture Organization of United Nations (FAO) and World Health Organization (WHO), (2014), «The International Code of Conduct on Pesticide Management», Rome, page 6.

Fear N.T., Roman E., Reeves G. and Pannett B., «Childhood cancer and paternal employment in agriculture : the role of pesticides», *British Journal of Cancer* vol.77, (1998), 825 – 829.

Gavrilescu M. «Fate of Pesticides in the Environment and its Bioremediation», *Engineering in Life Sciences*, vol. 5, (2005), Issue 6.

Garabrant DH, Held J, Langholz B, Peters JM, Mack TM, «DDT and related compounds and risk of pancreatic cancer», *J Natl Cancer Inst.*, 20;84(10), (1992), 764 – 71.

Gladen C. B., Klebanoff A. M., Hediger L. M., Katz H. S., Barr B. D., Davis D. M. and Longnecker P. M., «Prenatal DDT Exposure in Relation to Anthropometric and Pubertal Measures in Adolescent Males», *Environ Health Perspect*, vol. 112, (2004), 1761 – 1767.

Grube A., Donaldson D., Kiely T., Wu L., (2011), *Pesticides Industry Sales and Usage 2006 and 2007 Market Estimates*, EPA's Biological and Economic Analysis Division, Office of Pesticides Programs, and Office of Chemical Safety and Pollution Prevention, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC 20460.

Hancock DB, Martin ER, Mayhew GM, Stajich JM, Jewett R, Stacy MA, Scott BL, Vance JM and Scott WK, «Pesticides exposure and risk of Parkinson's disease : a family – based case – control study», *BMC Neurol*, 28;8:6, (2008), 1186/1471 – 2377 – 8 – 6.

Harbaugh A. W., Banta E. R., Hill M. C. and McDonald M. C., «Modflow – 2000, the U.S. geological survey modular ground – water model – User guide to modularization concepts and the ground – water flow process», U.S. Geological Survey Open – File Report 00 – 92, p. 121.

Harrison Garrison, (1880), *Mosquitoes, malaria and man : a history of the hostilities since 1880*, London, UK, John Murray (ed.).

Henk van den Berg, «Global Status of DDT and Its Alternatives for Use in Vector Control to Prevent Disease», *Environ Health Perspect*, vol. 117, (2009), 1656 – 1663.

Hohmann H., (1994), *Precautionary Legal Duties and Principles of Modern International Environmental Law : The Precautionary Principle : International Environmental Law Between Exploitation and Protection*, Springer, UK.

Houeto P, Bindoula G, Hoffman J.R, «Ethylenebisdithiocarbamates and ethylenethiourea : possible human health hazards», *Environ Health Perspect*, 103(6), (1995), 568 – 573.

Ibrahim A. Y., «Hypothetical adjustment of the acceptance daily intake and correction of the underrated risk : A case study of glyphosate – based herbicides», *Academic Journals*, vol. 8, (2016), 57 – 67.

International Agency for Research on Cancer, (1991), *Occupational exposures in insecticides application, and some pesticides*, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 5, Lyon.

Julien Rhona, Gary Adamkiewicz, Jonathan I Levy, Deborah Bennett, Marcia Nishioka and John D Spengler, «Pesticides loadings of select organophosphate and pyrethroid pesticides in urban public housing», *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* vol.18, (2008), 167 – 174.

Karras G., Barelos D., Karra A., Patakioutas G., Gizas G., and Albanis T., (2007), *Occurrence of Pesticide Persistent in Amvrakikos Gulf – N.W. Greece*, *Proceeding of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology*, Kos Island, Greece.

Kelland K., «In glyphosate review, WHO cancer agency edited out “non – carcinogenic” findings», *Reuters Investigates*, (2017), page 1.

Konstantinou K. I., Hela G. D. and Albanis A. T., «The status of pesticide pollution in surface waters (river and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels», vol. 141, (2006), 555 – 570.

Kotti E. M., Vlessidis G. A., Thanasoulas C. N. and Evmiridis P. T., «Assessment of River Water Quality in Northwestern Greece», *Water Resources Management*, vol. 19, (2005), 77 – 94.

Kramer L., (2016), *EU Environmental Law*, Sweet & Maxwell, 8th Edition, University Edition.

Lammel G., Klanova J., Eric L., Ilic P., Kohoutek J and Kovacic I., «Source of organochlorine pesticides in air in an urban Mediterranean environment : volatilization from soil», *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 13, (2011), 3358 – 64.

Lear L., (2009), *Rachel Carson : Witness for Nature*, Mariner Books, Houghton Mifflin Harcourt, Boston, New York.

Livadas Gregory, «Do anophelines acquire resistance to DDT? », *World Health Organization*, vol.1 (1951), 1 – 3.

Longnecker M.P., Rogan W.J. and Lucier G., «The human health effects of DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) and PCBs (polychlorinated biphenyls) and an overview of organochlorines in public health», *Annu Rev Public Health*, vol.18, (1997), 211 – 44.

Marrs C. T. and Ballantyne B. (ed.), (2004), *Pesticide Toxicology and International Regulation*, John Wiley & Sons Ltd, USA.

Mannetje A't, McLean D, Cheng S, Boffetta P, Colin D and Pearce N, «Mortality in New Zealand workers exposed to phenoxy herbicides and dioxins», *Occupational and Environmental Medicine* vol.62, (2005), 34 – 40.

Meister R.T. (ed.), (1992), *Farm Chemicals Handbook '92*, Meister Publishing Co., Willoughby, OH.

Mnif W., Hassine AIH, Bouaziz A., Bartegi A., Thomas O. and Roig B., «Effect of endocrine disruptor pesticides : a review», *Int J Environ Res Public Health*, vol.8, (2011), 2265 – 2203.

Nabarro D., «Roll Back Malaria», *Parassitologia*, vol. 41, (1999), 501 – 4.

Newman A., «Raising the risk of pesticides», *Envir Sci Technology*, vol. 27, (1993), 1742 – 1744.

Nicolopoulou – Stamati P., Maipas S., Kotampasi C., Stamatis P., and Hens L., «Chemical Pesticides and Human Health : The Urgent Need for a New Concept in Agriculture», *Frontiers in Public Health*, vol. 4, (2016), 148.

Nobel Lectures, (1964), *Paul Hermann Muller - Biographical*, NobelPrize.org, Physiology or Medicine 1942 – 1962, Elsevier Publishing Company, Amsterdam.
Onweremadu E. U., «Relative Suitabilities of Soil Group in Relation to Waste Disposal», *Research Journal of Environmental Science*, vol. 1, (2007), 258 – 263.

Papadopoulou P. M., Karatzas P. G., and Bougioukou G. G., «Numerical modeling of the environmental impact of landfill leachate leakage on groundwater quality – a field application», *Environ Model Assess*, vol. 12, (2006), 43 – 54.

Raja Mohammad Asif and Maheshwari Bal Krishna., «Behaviour of Earth Dam under Swismic Load Considering Nonlinearity of the Soil», *Open Journal of Civil Engineering*, vol.6, (2016).

Rand G. M. (ed.), (1995), *Fundamentals Of Aquatic Toxicology : Effects, Environmental Fate And Risk Assessment*, Ecological Services Inc., North Palm Beach, Florida.

Rai M. and Ingle A., «Role of nanotechnology in agriculture with special reference to management of insect pests», *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 94, (2012), 287 – 293.

Ritter L., Solomon R. K. and Forget J., «Persistent organic pollutants. An Assessment Report on : DDT – Aldrin – Dieldrin – Endrin – Chlordane – Helorobenzene – Mirex – Toxaphene, Polychlorinated Biphenyls, Dioxins and Furans», Canadian Network of Toxicology Centres and Deloitte and Touche Consulting Group, Canada.

Royal Society of Chemistry, (1991), *The Agrochemicals Handbook*, Royal Society of Chemistry Information Services, Cambridge, UK.

Shobha Sadasivaiah, Yesim Tozan and Joe; G. Breman,
«Dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) for Indoor Residual Spraying in Africa : How Can It Be Used for Malaria Control? », *The American Jouranl of Tropical Medicine and Hygiene*, vol. 77, (2007), 249 – 263.

Stallones L and Beseler C., «Pesticides poisoning and depressive symptoms among farm residents», *Ann Epidemiol.*, 12(6), (2002), 389 – 94.

Stefanidou M., Pappas F., Methenitou G., Dona A., Alevisopoulos G., and Koutselinis A., «Bee pseudocholinesterase as an indicator of exposure to anticholinesterase insecticides», *Vaterinary and Human Toxicology*, (1998), 326 – 327.

Stockholm Convention (2008), *The 12 initial POPs under the Stockholm Convention*, Secretariat of the Stockholm Convention, Switzerland.

Sungvornyothin Sungsit, Theeraphap Chareonviriyaphap, Atchariya Prabaripai, Vacarobon Thirakhupt, Supaporn Ratanatham and Michael J. Bangs, «Effects of nutritional and physiological status on behavioral avoidance of *Anopheles minimus* (Diptera: Culicidae) to DDT, deltamethrin and lambda-cyhalothrin», *Journal of Vector Ecology* 26 (2), (2001), 202 – 215.

Tanabe S., «PCB problems in the future : foresight from current knowledge.», *Environ Pollut.*, vol. 50, (1988), 5 – 28.

U.S. Department of Health and Human services, (2002), *Toxicological profile for DDT, DDE, and DDE*, Public Health Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2 – 4.

Veggeland F., (2016), *TTIP – Regulatory cooperation on food and health issues*, Norwegian Institute of International Affairs, NUPI Working Paper 872, Oslo, Norway.

Wang H.F. and Anderson M.P., «Groundwater modeling with finite difference and finite element methods», Elsevier Publishing, Amsterdam, (1982), 1 – 137.

Wassie F., Spanoghe P., Tessema A. D. and Steurbaut W., «Exposure and health risk assessment of applicators to DDT during indoor residual spraying in malaria vector control program», *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, vol. 22, (2012), 549 – 558.

Whorton D., Krauss R.M., Marshall S., Milby T. H., «Infertility in male pesticides workers», vol. 310, (1977), 1259 – 1261.

Winter J. D., (2001), *Igneous and Metamorphic Petrology. An Introduction*, New Jersey : Prentice – Hall.

Wolff S. M., Toniolo G. P., Lee W. E., Rivera M. and Dubin N., «Blood Levels of Organochlorine Residues and Risk of Breast Cancer», *Journal of the National Cancer Institute*, vol. 85, (1993), 648 – 652.

World Health Organization (WHO), *Public Health Impact of pesticides used in agriculture*, WHO Library Cataloguing in Publication Data, (1990), Geneva, 21.

World Health Organization (WHO), *Health Risks of Persistent organic pollutants from long – range transboundary air pollution*, WHO Regional Office for Europe, (2003), 19.

World Health Organization (WHO), *Recommended Classification of Pesticides by Hazard*, WHO Library Cataloguing – in – Publication Data, (2009), 36.

World Health Organization (WHO) and Food and Agriculture Organization of the United States (FAO), (2018), *2018 Joint FAO/WHO Meeting on Pesticides Residues*, Tentative Agenda, Berlin.

Zadoks J.C., (1993), *Cultural methods*, Modern crop protection : developments and perspectives/ Zadoks J.C., Wageningen : Wageningen Pers, 161 – 170.

Zheng Chunmiao and Wang P. Patrick, «MT3DMS, A modular three – dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems», Documentation and User's Guide, Department of Geological Science, U.S. Army Corps of Engineers, Washington, (1999).

Ιστοσελίδες

[1] WHO Pesticides definitions and types, η αναζήτηση έγινε στις 20/8/2018, <http://www.who.int/topics/pesticides/en/>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.

[2] Κατηγορίες φυτοφαρμάκων, η αναζήτηση έγινε στις 1/9/2018, http://www.ish.gr/content/attachments2/11_2015/ygeia_fytofarmaka.pdf, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.

[3] DDT History, η αναζήτηση έγινε στις 18/6/2018, <https://el.wikipedia.org/wiki/DDT>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.

[4] Stockholm Convention, η αναζήτηση έγινε στις 9/9/2018, https://en.wikipedia.org/wiki/Stockholm_Convention_on_Persistent_Organic_Pollutants, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.

[5] Χημική σύνθεση και ιδιότητες του DDT, η αναζήτηση έγινε στις 8/9/2018, <http://www.inchem.org/documents/pims/chemical/pim127.htm#SubSectionTitle:1.4.1%20%20CAS>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.

[6] Φυσικοχημικές ιδιότητες DDT, η αναζήτηση έγινε στις 12/8/2018, http://195.134.76.37/chemicals/chem_ddt.htm, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.

- [7] DDT use today, η αναζήτηση έγινε στις 12/9/2018, <https://askentomologists.com/2017/04/25/ddt-the-situation-today/>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [8] TTIP Regulation, Pesticides in TTIP, η αναζήτηση έγινε στις 14/9/2018, http://trade.ec.europa.eu/doclib/docs/2015/february/tradoc_153136.4.6%20Pesticides.pdf, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [9] Greenpeace και φυτοφάρμακα, η αναζήτηση έγινε στις 18/6/2018, <http://www.topontiki.gr/article/133035/greenpeace-epikindyna-kai-apagoreymena-fytofarmaka-exakoloythoyn-na-hrisimopoiountai>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [10] Ανώτερα επιτρεπτά όρια φυτοφαρμάκων, η αναζήτηση έγινε στις 23/8/2018, https://ec.europa.eu/agriculture/organic/eu-policy/eu-legislation_el, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [11] Φυτοφάρμακα νέας γενιάς, η αναζήτηση έγινε στις 28/7/2018, <http://www.amna.gr/anaxinhua/article/232965/Ereunites-dimiourgoun-exeligmena-futofarmaka-gia-na-elachistopoiisoun-ti-rupansi>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [12] Τοξικότητα φυτοφαρμάκων, η αναζήτηση έγινε στις 8/9/2018, <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A4%CE%BF%CE%BE%CE%B9%CE%BA%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [13] Χρόνια τοξικότητα φυτοφαρμάκων, η αναζήτηση έγινε στις 13/9/2018, http://www.lib.teiher.gr/webnotes/steg/Methodoi_Antimetopisis_Fytoparasiton/kef3.pdf, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [14] Επικίνδυνες ουσίες στο χώρο εργασίας, η αναζήτηση έγινε στις 22/7/2018, <http://www.eng.ucy.ac.cy/EFM/Safety/2.pdf>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [15] Ενδοκρινικοί διαταρράκτες, η αναζήτηση έγινε στις 8/9/2018, <http://www2.keelpno.gr/blog/?p=2853>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [16] Benefits of pesticides, η αναζήτηση έγινε στις 12/9/2018, <https://croplife.org/crop-protection/benefits/>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.

- [17] Μετεωρολογικοί σταθμοί, δεδομένα βροχοπτώσεων, η αναζήτηση έγινε στις 25/7/2018, <http://meteosearch.meteo.gr/stationInfo.asp>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [18] Γεωλογία Ηπείρου, η αναζήτηση έγινε στις 9/9/2018, http://mirc.ntua.gr/db/epirus_db/GEOLOGIA_HPEIROY/Geologia_Hpeirou.htm, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [19] Υδάτινο διαμέρισμα Ηπείρου, η αναζήτηση έγινε στις 19/5/2018, <http://floods.ypeka.gr/index.php/22-ydatika-diamerismata/gr05/239-gr05>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [20] ArcGIS, η αναζήτηση έγινε στις 1/9/2018, <https://en.wikipedia.org/wiki/ArcGIS>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [21] Modflow Guide, Waterloo Hydrogeologic, η αναζήτηση έγινε στις 25/5/2018, http://waterloohydrogeologic.com/help/vmod/VMOD-2011.1_Demo_Tutorial.pdf, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [22] Γεωμορφολογία Αράχθου, η αναζήτηση έγινε στις 10/7/2018, https://www.preveza.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=497&Itemid=311, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [23] Οριακές Συνθήκες στο μοντέλο του Modflow, η αναζήτηση έγινε στις 9/9/2018, https://water.usgs.gov/ogw/modflow-nwt/MODFLOW-NWT-Guide/index.html?boundary_condition_packages.htm, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [24] Σημεία υδροληψίας, η αναζήτηση έγινε στις 10/5/2018, http://lmt.ypeka.gr/public_view.html, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [25] Σχέδιο διαχείρισης των λεκανών απορροής, η αναζήτηση έγινε στις 10/5/2018, http://wfdver.ypeka.gr/wp-content/uploads/2017/04/files/GR05/GR05_SDLAP.pdf, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.
- [26] MT3DMS μοντέλο, η αναζήτηση έγινε στις 9/9/2018, <https://www.aquaveo.com/software/gms-mt3dms>, στον δικτυακό τόπο <http://www.google.com>.