



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Χημεία Περιβάλλοντος

Ενότητα 2: Ρύπανση Υδάτων

Εμμανουήλ Δασενάκης

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Χημείας

Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος

ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ



Plant Protection Products – PPP

Γεωργικά Φάρμακα

Σαν γεωργικό φάρμακο (**Plant Protection Product – PPP**) θεωρείται κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών που χρησιμοποιείται κατά τη διάρκεια της παραγωγικής επεξεργασίας, αποθήκευσης, μεταφοράς και διανομής τροφίμων, ζωοτροφών ή άλλων γεωργικών προϊόντων και προορίζονται για:

- Την προστασία των φυτών ή των προϊόντων τους από επιβλαβείς οργανισμούς ή την παρεμπόδιση της δράσης αυτών των οργανισμών.
- Επηρεασμό των βιολογικών διεργασιών των φυτών.
- Διατήρηση των φυτικών προϊόντων.
- Καταστροφή των ανεπιθύμητων φυτών ή την παρεμπόδιση της ανάπτυξής τους.
- Βελτίωση της παραγωγής.

- Η χρήση φυτοφαρμάκων αναφέρεται ήδη στα ομηρικά χρόνια (γύρω στο 1000 π.Χ.), ενώ οι πρώτες καταγραφές εντομοκτόνων σχετίζονται με το κάψιμο θειαφιού.
- Ο Πλίνιος ο Δεύτερος (23-79 μ.Χ.) κατέγραψε πολλά από τα πρώτα εντομοκτόνα. Μεταξύ αυτών ήταν π.χ. η χολή από μια πράσινη σαύρα, που προστάτευε τα μήλα από σκώληκες.
- Αργότερα, βρίσκουμε μία ποικιλία υλικών που χρησιμοποιήθηκαν με αμφισβητούμενα αποτελέσματα: εκχυλίσματα από πιπέρι και καπνό, σαπουνόνερο, ασβέστιο, ξύδι, τερεβινθέλαιο, ιχθυέλαιο, αλατόνερο, αλισίβα και πολλά .
- Στις αρχές του 2ου Παγκοσμίου Πολέμου οι εντομοκτόνες ουσίες περιορίζονταν σε διάφορα αρσενικά άλατα, πετρελαϊκά κλάσματα, νικοτίνη, θειάφι, υδροκυάνιο κλπ.
- Ο 2ος Παγκόσμιος Πόλεμος ωστόσο άνοιξε την λεγόμενη <<χημική εποχή>> εισαγοντας μία εντελώς νέα κατηγορία εντομοκτόνων χημικών ουσιών – τα συνθετικά οργανικά εντομοκτόνα, πρώτα από τα οποία ήταν το DDT

Ανάλογα της τοξικής δράσης τους στους φυτικούς εχθρούς, των ιδιοτήτων και της χρήσης τους τα φάρμακα κατατάσσονται στις εξής κατηγορίες:

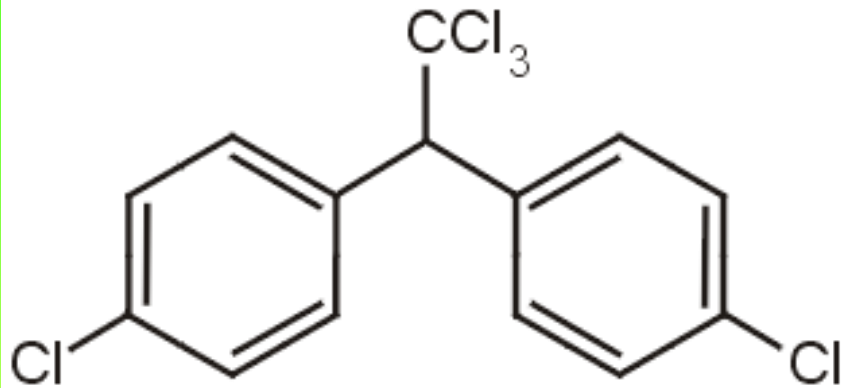
Ακαρεοκτόνο (Acaricide/Miticide)	Ακάρεα	Άκαρι (Ελληνική)
Βακτηριοκτόνο (Bactericide)	Βακτήρια	Bacterium (Λατινική)
Μυκητοκτόνο (Fungicide)	Μύκητες	Fungus (Λατινική)
Ζιζανιοκτόνο (Herbicide)	Ζιζάνια	Herbus (Λατινική)
Εντομοκτόνο (Insecticide)	Έντομα	Insectum (Λατινική)
Προνυμφοκτόνο (Larvicide)	Προνύμφες κουνουπιών	Lar (Λατινική)
Κοχλιολειμακοκτόνο (Molluscicide)	Κοχλίες και Λείμακες	Molluscus (Λατινική)
Νηματοδωκτόνο (Nematicide)	Νηματώδεις	Nema (Ελληνική) Nematoda (Λατινική)
Ωοκτόνο (Ovicide)	Δράση στα ωά	Onum (Λατινική)
Αλγοκτόνο (Algicide)	Φύκη (άλγη)	Alga (Λατινική)
Τρωκτικοκτόνο (Rodenticide)	Τρωκτικά	Rodere (Λατινική)

Ελκυστικά (Attractants)
Αποφυλλωτικά (Defoliants)
Αποξηραντικά (Desiccants)
Ρυθμιστές αύξησης (Growth Regulators)
Φερομόνες (Pheromones)
Απωθητικά (Repellents)
Απολυμαντικά (Disinfectants)
Υποκαπνιστικά (Fumigants)

Προσέλκυση εντόμων
Προκαλεί πτώση των φύλλων
Επιταχύνει την ξήρανση των φύλλων
Επηρεάζουν την ανάπτυξη και εξέλιξη των φυτών ή των εντόμων
Προσελκύουν τα έντομα ή τα σπονδυλωτά (Vertebrates)
Απωθητικά εντόμων, ακάρεων ή σπονδυλωτών (τρωκτικά, πουλιά, γάτες, σκύλοι)
Καταπολέμηση μικροοργανισμών
Πτητικές ενώσεις που καταπολεμούν έντομα, τρωκτικά και μικροοργανισμούς σε αποθήκες, συσκευαστήρια, έδαφος και αποθηκευμένα γεωργικά προϊόντα

Ελκυστικά (Attractants)
Αποφυλλωτικά (Defoliants)
Αποξηραντικά (Desiccants)
Ρυθμιστές αύξησης (Growth Regulators)
Φερομόνες (Pheromones)
Απωθητικά (Repellents)
Απολυμαντικά (Disinfectants)
Υποκαπνιστικά (Fumigants)

Προσέλκυση εντόμων
Προκαλεί πτώση των φύλλων
Επιταχύνει την ξήρανση των φύλλων
Επηρεάζουν την ανάπτυξη και εξέλιξη των φυτών ή των εντόμων
Προσελκύουν τα έντομα ή τα σπονδυλωτά (Vertebrates)
Απωθητικά εντόμων, ακάρεων ή σπονδυλωτών (τρωκτικά, πουλιά, γάτες, σκύλοι)
Καταπολέμηση μικροοργανισμών
Πτητικές ενώσεις που καταπολεμούν έντομα, τρωκτικά και μικροοργανισμούς σε αποθήκες, συσκευαστήρια, έδαφος και αποθηκευμένα γεωργικά προϊόντα



DDT

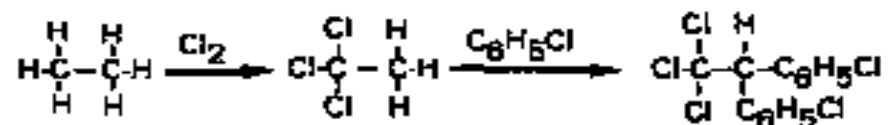
**ρ,ρ'-Δίχλωροδιφαινυλοτριχλωροαιθάνιο,
ρ,ρ'-Dichlorodiphenyltrichloroethane**



Κώνωψ ο ανωφελής (ανορθελής) κατά τη στιγμή "άντλησης αίματος". Υπάρχουν περίπου 430 είδη, από τα οποία τα 30-40 μεταδίδουν την ελονοσία. Το DDT δρα ανοίγοντας τους διαύλους νατρίου των νευρικών κυττάρων των εντόμων. Αυτό προκαλεί στο έντομο σπασμούς και τελικά το θάνατο. Ωστόσο, ορισμένες μεταλλάξεις στο γονίδιο που σχετίζεται με τις διαύλους νατρίου, είχαν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία εντόμων ανθεκτικών στο DDT.

- ❖ Το DDT παρασκευάστηκε το 1874 από τον Othmar Zeidler.
- ❖ Η ανακάλυψη των εντομοκτόνων ιδιοτήτων του DDT και η χρήση του έγινε κατά τη δεκαετία του 1930 από τον Paul Hermann Müller, χημικό της χημικής βιομηχανίας Geigy Pharmaceuticals στην Ελβετία κατά την έρευνά του για την καταπολέμηση των εντόμων της πατάτας και του σκώρου των ρούχων
- ❖ Το DDT αποδείχθηκε εξαιρετικά αποτελεσματικό για την εξολόθρευση των κουνουπιών και άλλων εντόμων και παρασίτων, έτσι γρήγορα δοκιμάσθηκε στην καταπολέμηση της ελονοσίας, του τύφου και άλλων παρασιτικών ασθενειών. Επίσης, δοκιμάσθηκε με επιτυχία στην καταπολέμηση εντόμων που κατέστρεφαν τη γεωργική παραγωγή λόγω του μικρού κόστους και τον εύκολο διασκορπισμό του

- Παρασκευή του DDT από τον O. Zeidler, το 1874



- Χρησιμοποίηση του DDT ως εντομοκτόνο από τον P. Mueller, το 1939

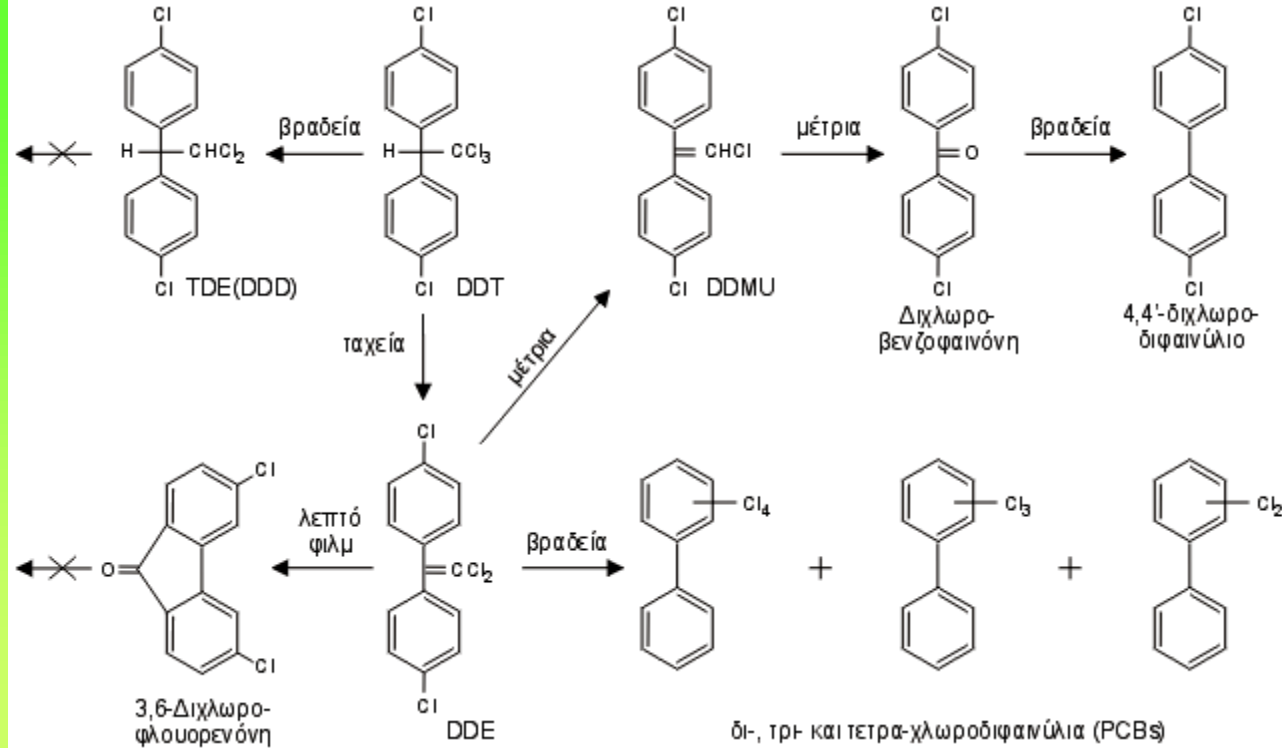
- Βράβευση του P. Mueller με το Nobel Χημείας, το 1948

Παραγωγή DDT στις Η.Π.Α. σε εκατομμύρια τόνους

Έτος	Ποσότης	Έτος	Ποσότης
1944	4.4	1954	44.2
1945	15.1	1955	59.0
1946	20.7	1956	62.6
1948	22.5	1963	81.3

Ανθεκτικότητα εντόμων στο DDT

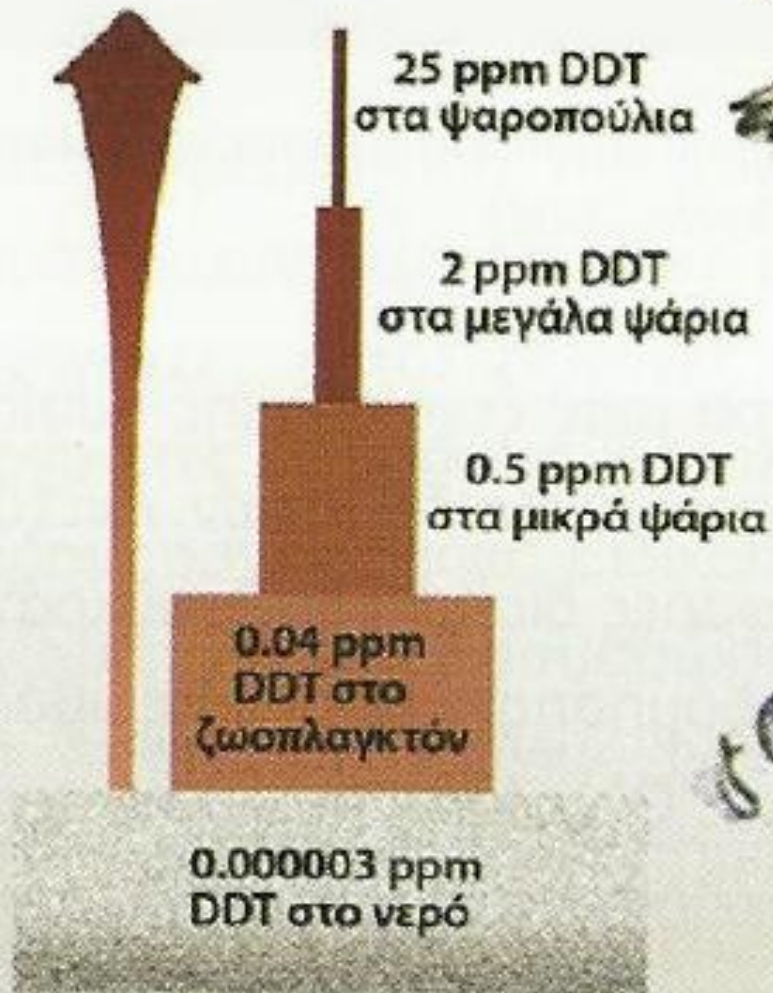
Έτος	Αρ. ειδών εντόμων
1948	12
1954	25
1960	137
1967	165



Προϊόντα διάσπασης του DDT υπό την επίδραση ηλιακού φωτός. Ανάλογοι μηχανισμοί έχουν προταθεί για διάφορους κύκλους βιοδιάσπασης και πλήθος τοξικολογικών δεδομένων για κάθε προϊόν

- ✓ Το DDT έχει εξαιρετικές ιδιότητες για την καταπολέμηση των εντόμων, αλλά ως πολυχλωριωμένη ένωση είναι μη βιοδιασπάσιμη και η τοξικότητά της αυξάνει με τις υψηλές συγκεντρώσεις στους λιπώδεις ιστούς.
- ✓ Η χρήση του DDT ως χρήσιμου εντομοκτόνου στη γεωργία των ανεπτυγμένων χωρών και ιδιαίτερα των ΗΠΑ, αυξήθηκε αλόγιστα και με αλματώδη ρυθμό, ενώ οι επιπτώσεις στη ρύπανση του περιβάλλοντος εμφανίσθηκαν μόνο κατά τις επόμενες δεκαετίες.
- ✓ Τα πρώτα συμπτώματα των επιδράσεων του DDT εμφανίσθηκαν στις δεκαετίες του 1950-60, όπως νεκρά ψάρια σε ποτάμια ή λίμνες μετά από ραντίσματα, μείωση των χρήσιμων εντόμων και αναπόφευκτα των πουλιών (που τρέφονται με αυτά) στις γεωργικές περιοχές. Ανάλογες παρατηρήσεις έκαναν και ορνιθολόγοι, που διεπίστωσαν μείωση αρπακτικών πουλιών (γεράκια, αετοί) σε διάφορες αγροτικές περιοχές

Αύξηση της συγκέντρωσης
του DDT κατά 8×10^6 φορές



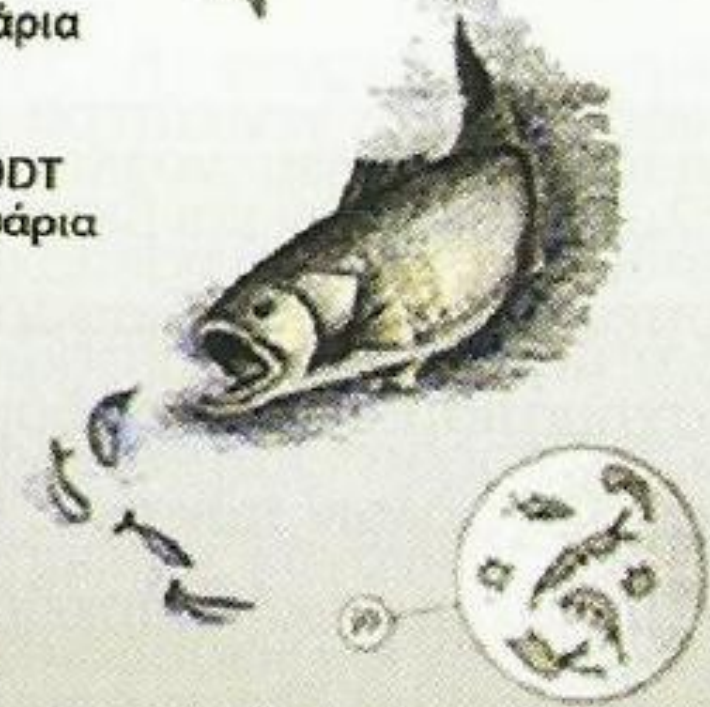
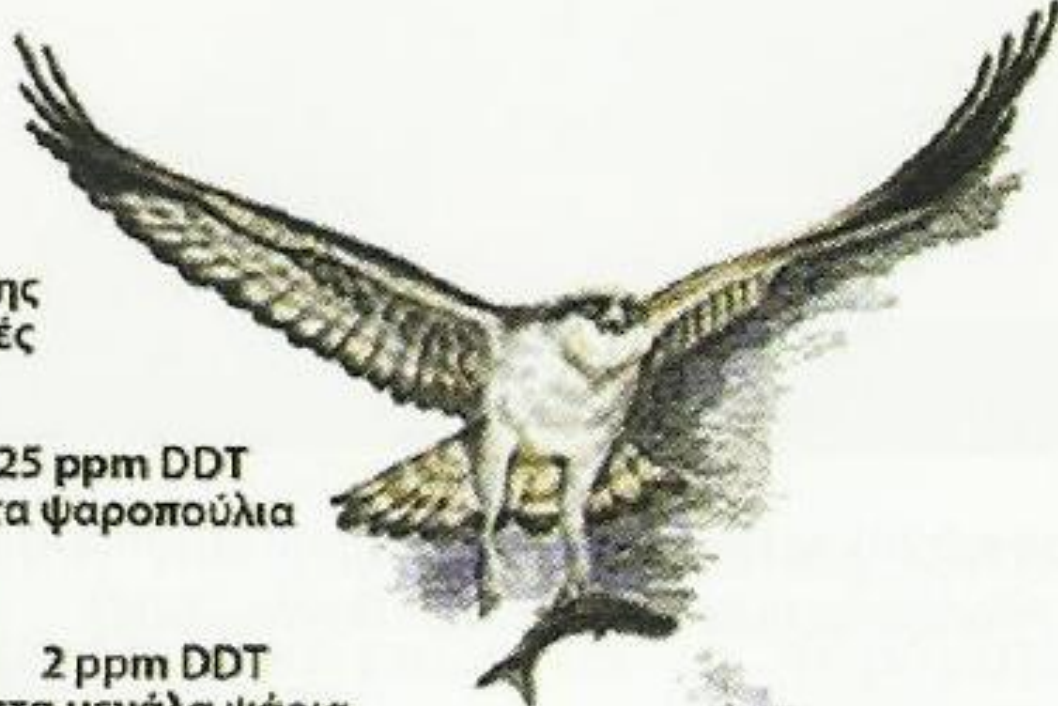
25 ppm DDT
στα ψαροπούλια

2 ppm DDT
στα μεγάλα ψάρια

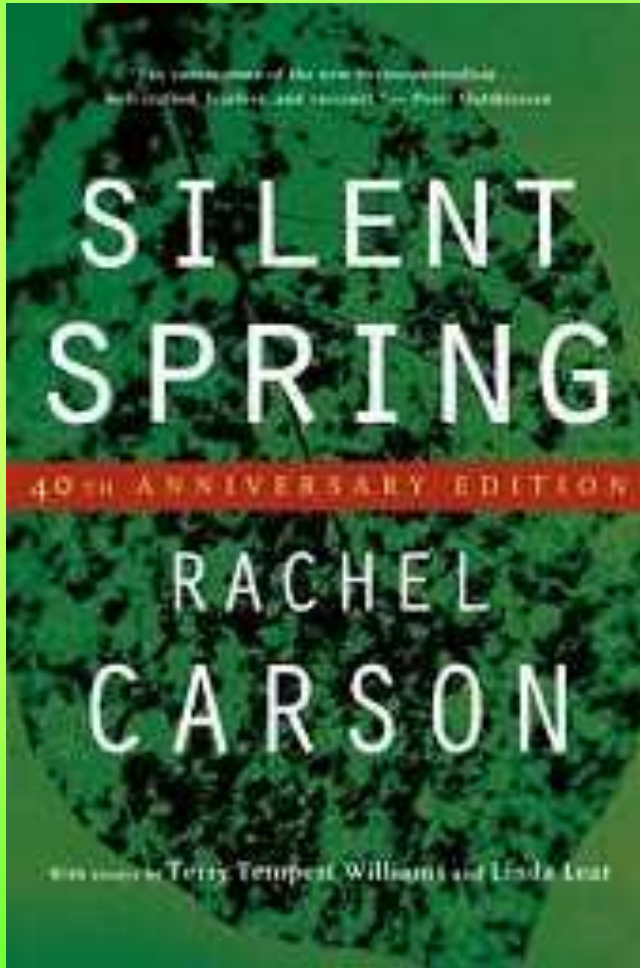
0.5 ppm DDT
στα μικρά ψάρια

0.04 ppm
DDT στο
ζωοπλαγκτόν

0.000003 ppm
DDT στο νερό



Το 1964 η βιολόγος-φυσιολάτρης Rachel Carson, έγραψε το περίφημο βιβλίο "Silent Spring" (Σιωπηλή Άνοιξη), που αποτέλεσε το πρώτο συγκροτημένο περιβαλλοντικό βιβλίο και στη συνέχεια θεωρήθηκε ως η "βίβλος" του περιβαλλοντικού κινήματος

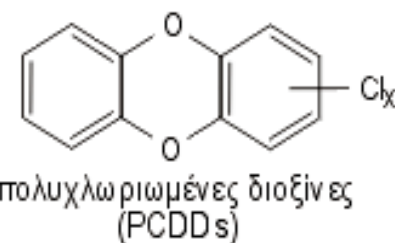
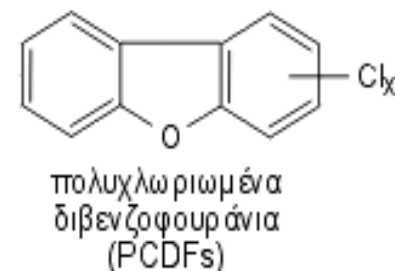
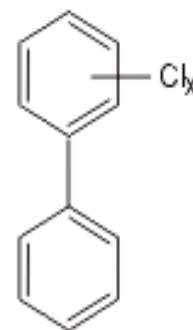
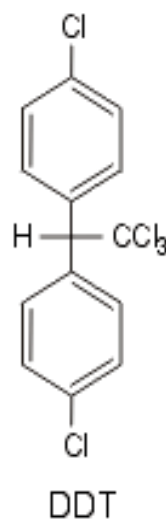
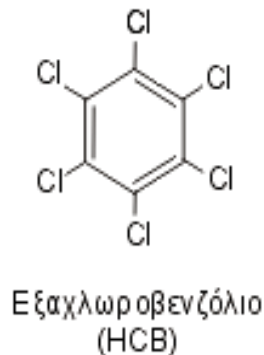
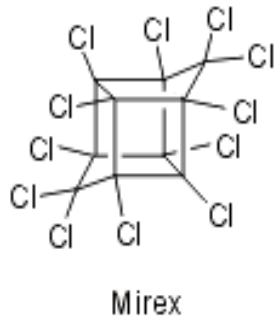
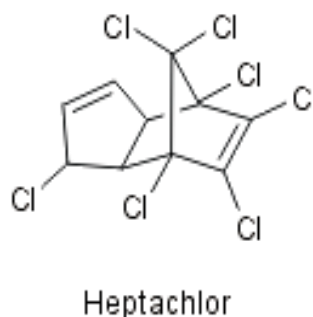
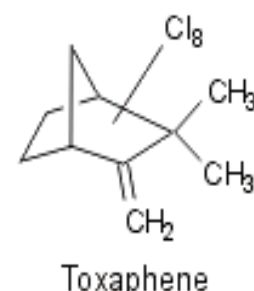
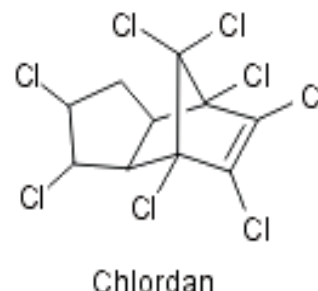
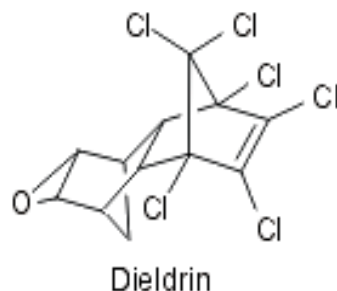
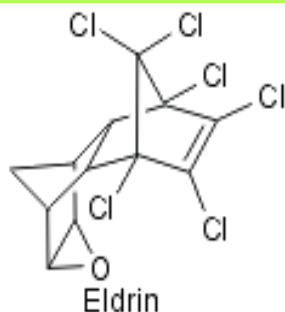
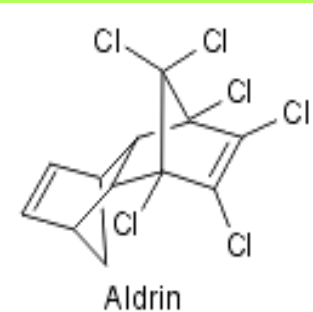


Rachel ("Ray") Carlson (1907-1964): Βιολόγος

Απέδειξε ότι το DDT και άλλες χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνταν για τη βελτίωση της γεωργικής παραγωγής, δηλητηρίαζαν λίμνες, ποταμούς, ωκεανούς και τον ίδιο τον άνθρωπο. Χάρης στην Carlson, η πρόοδος δεν μετρείται αποκλειστικά σε τόνους παραγόμενων δημητριακών και σε εκατομμύρια εξολοθρευμένων εντόμων. Επίσης η καταστροφή της φύσης έπαψε να αναφέρεται ως "πρόοδος"

Πρέπει ωστόσο να τονισθεί ότι το βιβλίο αυτό όσο εξυμνήθηκε άλλο τόσο κατακεραυνώθηκε. Τα αναφερόμενα γεγονότα και συμπεράσματα αμφισβητήθηκαν και θεωρήθηκαν από ελάχιστα τεκμηριωμένα έως και σκοπίμως παραποιημένα και ότι στόχευαν περισσότερο στο συναίσθημα παρά στη λογική.

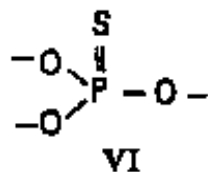
Το 2001 προωθήθηκε η Διεθνής Σύμβαση για την απαγόρευση της χρήσης 12 μη βιοδιασπάσιμων πολυχλωριωμένων ενώσεων (ή επίμονων οργανικών ρύπων, γνωστών ως "Dirty Dozen") (Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, POPs). Ανάμεσά τους και το DDT.



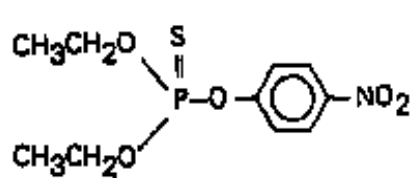
- **Οργανώσεις για την καταπολέμηση παρασιτικών ασθενειών αντιστάθηκαν στην απαγόρευση του DDT και ζήτησαν την εξαίρεση για ψεκασμούς σε περιοχές με υψηλά ποσοστά επιδημίας ελονοσίας.**
- **Πολλές περιβαλλοντικές οργανώσεις (όπως η Greenpeace) αρνήθηκαν τις εξαιρέσεις με τη αιτιολογία ότι και μειωμένη χρήση του θα μπορούσε να αποτελέσει κακό προηγούμενο,**
- **Τη θέση των διεθνών οργανισμών για την εξαίρεση του DDT υποστήριξαν η Malaria Foundation International και η Roll Back Malaria (RBM) που ξεκίνησε η ΠΟΥ το 1998 (υποστηριζόμενη από τις UNICEF, World Bank και United Nations Development Programme). Την εκστρατεία υπεστήριξαν 400 γνωστά ονόματα (συμπεριλαμβανομένων πολλών τιμηθέντων με βραβείο Νόμπελ), και το έγκυρο ιατρικό περιοδικό Lancet με κύρια άρθρα**
- **Τελικά το Σεπτέμβριο του 2006 η ΠΟΥ, κατέληξε στο να επιτρέψει τη χρήση DDT σε ραντίσματα εσωτερικών σπιτιών και κοινόχρηστων χώρων σε χώρες που μαστίζονται από την ελονοσία, όπως και εναντίον σμηνών κουνουπιών που εμφανίζονται ορισμένες εποχές**

ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΑ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ

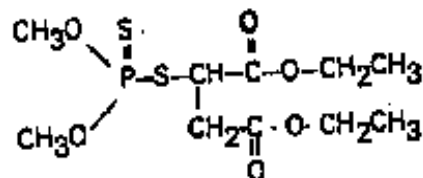
Χαρακτηριστική ομάδα:



Εκπρόσωποι:

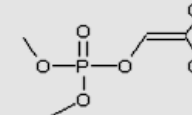
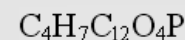


VII (Parathion)

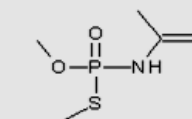
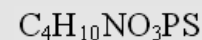


VIII (Malathion)

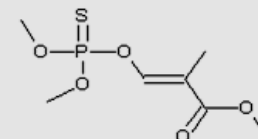
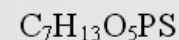
Dichlorvos



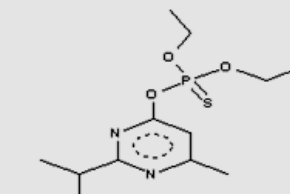
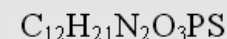
Acephate



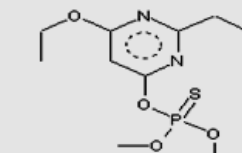
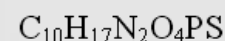
Methacrifos



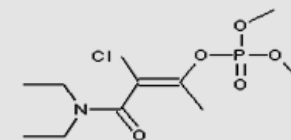
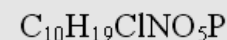
Diazinon



Etrimfos



Phosphamidon



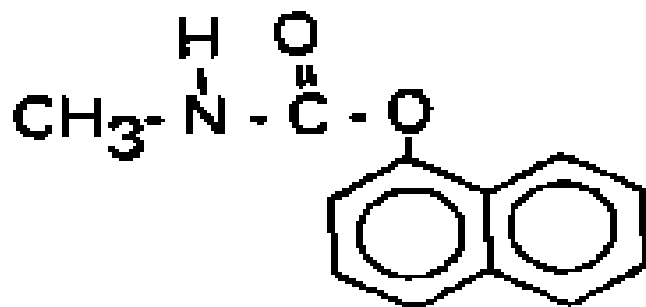
- Είναι η μεγαλύτερη ομάδα εντομοκτόνων.
- Είναι συνήθως εστέρες του φωσφορικού οξέος και παραγώγων του.
- Θεωρούνται ως τα πλέον τοξικά φυτοφάρμακα για τα σπονδυλωτά.
- Η νευροτοξική τους δράση οφείλεται στην παρεμπόδιση του ενζύμου της ακετυλοχολινεστεράσης.

ΚΑΡΒΑΜΙΔΙΚΑ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΑ

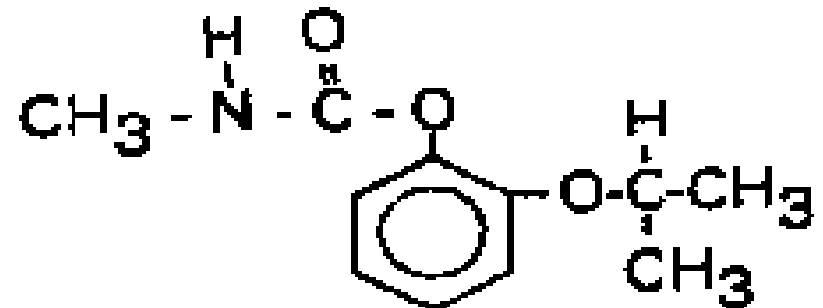
Χαρακτηριστική ομάδα: $\text{>N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$

- Σημαντική ομάδα εντομοκτόνων που περιλαμβάνει ποικιλία ενώσεων παραγώγων του καρβαμιδικού οξέος. Σχεδόν όλες δρουν στο νευρικό σύστημα των εντόμων κατά τρόπο ανάλογο με τα οργανοφωσφορικά.

Εκπρόσωποι:



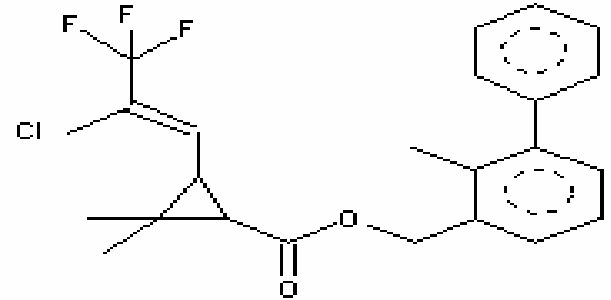
XI (Sevin)



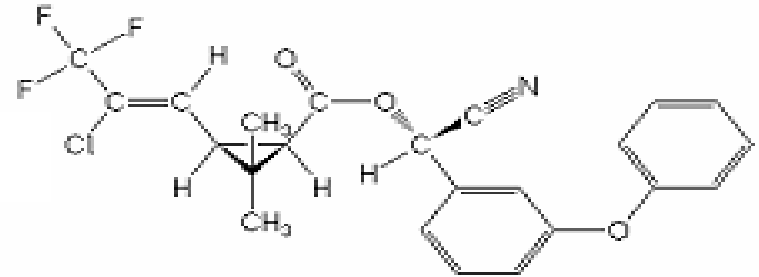
XII (Baygon)

Πυρεθροειδή Εντομοκτόνα

Bifenthrin



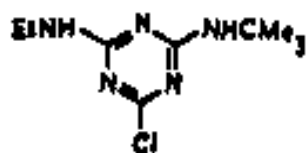
Lambda
cyhalothrin



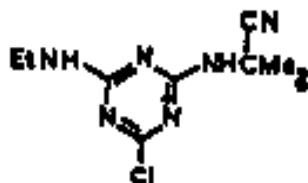
Συνθετικές ενώσεις ανάλογες των φυσικών πυρεθρινών. Δρουν στο κεντρικό νευρικό σύστημα των εντόμων παρόμοια με τα οργανοχλωριωμένα.

ZIZANIOKTONA

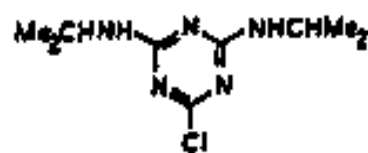
1. Δομές τριαζινών



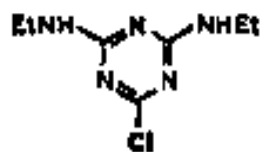
atrazine



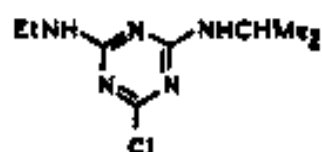
cyanazine



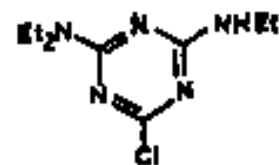
propazine



simazine

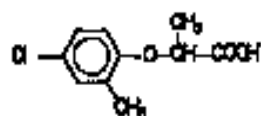


terbutylazine

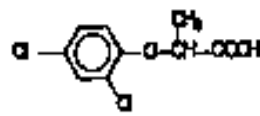


trietazine

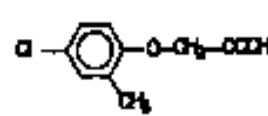
2. Δομές όξινων ζιζανιοκτόνων



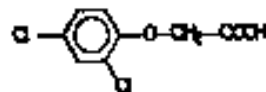
Mecoprop



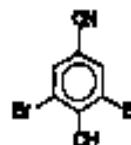
Dichloroprop



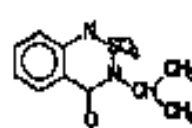
MCPA



2,4-D



Bromoxynil



Banlatezone

Ανθεκτικότητα εντομοκτόνων στα έδαφος

Ομάδα εντομοκτόνου	Ημικαίλιος ζωής, $t_{1/2}$ (σε έτη)
Οργανοχλωριωμένες ενώσεις	2-4 έτη
Οργανοφωσφορικές ενώσεις	0.02-0.2 έτη (1-10 εβδομάδες)
Καρβαμιδικά παράγωγα	0.02 έτη (1 εβδομάδα)

Σχετικές τοξικότητες ορισμένων μεταρρυπαίν φαρμάκων

Ομάδα ενώσεων	Όνομα	Τιμή LD_{50} * (mg/kg ή ppm)
Οργανοχλωριωμένες	DDT	113 ^{***}
	Μεθοξυχλώρο	6.000
	Αλδρίν	39
	Διελδρίν	46
Οργανοφωσφορικές	Γιαραθειόν	4
	Μαλαθειόν	1.000
Καρβαμιδικές	Σεφίν	540
Διάφορες	Αρσενικικός μόλυβδος	825 ^{***}
	Νικωτίνη	50
	Γλυκεθρίνες	820
	Διοξίνη	0.03

* Χορηγούμενο από στόματος στα πειραματόζωα (ποντίκια).

^{**} Η τιμή LD_{50} σε σφάλους είναι 60-75.

^{***} Η τιμή LD_{50} σε πρόβατα είναι 192.

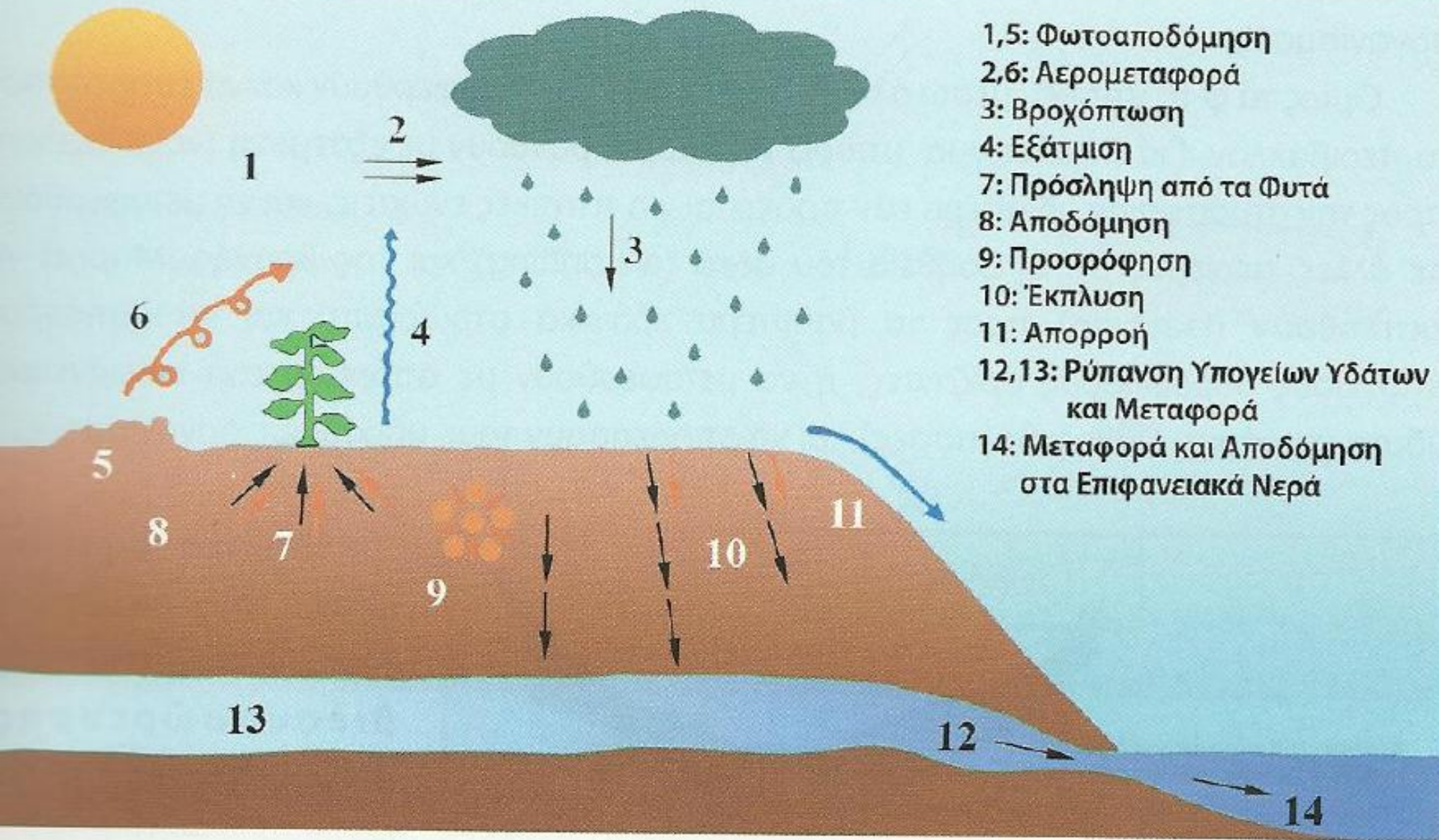
Γεωργικά φάρμακα και περιβάλλον

- ✓ Η χρήση των γεωργικών φαρμάκων επέτρεψε την αύξηση της γεωργικής παραγωγής, αφού την προφύλαξε από τους διάφορους φυτικούς και ζωικούς εχθρούς της
- ✓ Η χρήση των γεωργικών φαρμάκων παρουσίασε μεγάλες μεταβολές. Από την έκρηξη, στην αρχή, φθάσαμε την δεκαετία του '70 όπου τα πρώτα ανησυχητικά προβλήματα, ανάγκασαν πολλές κυβερνήσεις να πάρουν μέτρα περιορισμού της χρήσης αλλά και απαγόρευσης πολλών από αυτά.
- ✓ Τα **προβλήματα** που παρουσιάστηκαν οφείλονται στην **υπερβολική χρήση** τους από τους γεωργούς, ακόμα και σε περιπτώσεις που δεν χρειάζονται, με αποτέλεσμα, επειδή πολλά από αυτά είναι τοξικά να έχουμε άμεσες επιπτώσεις στη χλωρίδα και την πανίδα της περιοχής αλλά και στον άνθρωπο. Τα **φυτοφάρμακα συνδέονται με χρόνιες ασθένειες** καρκίνο και νευρολογικά φαινόμενα.

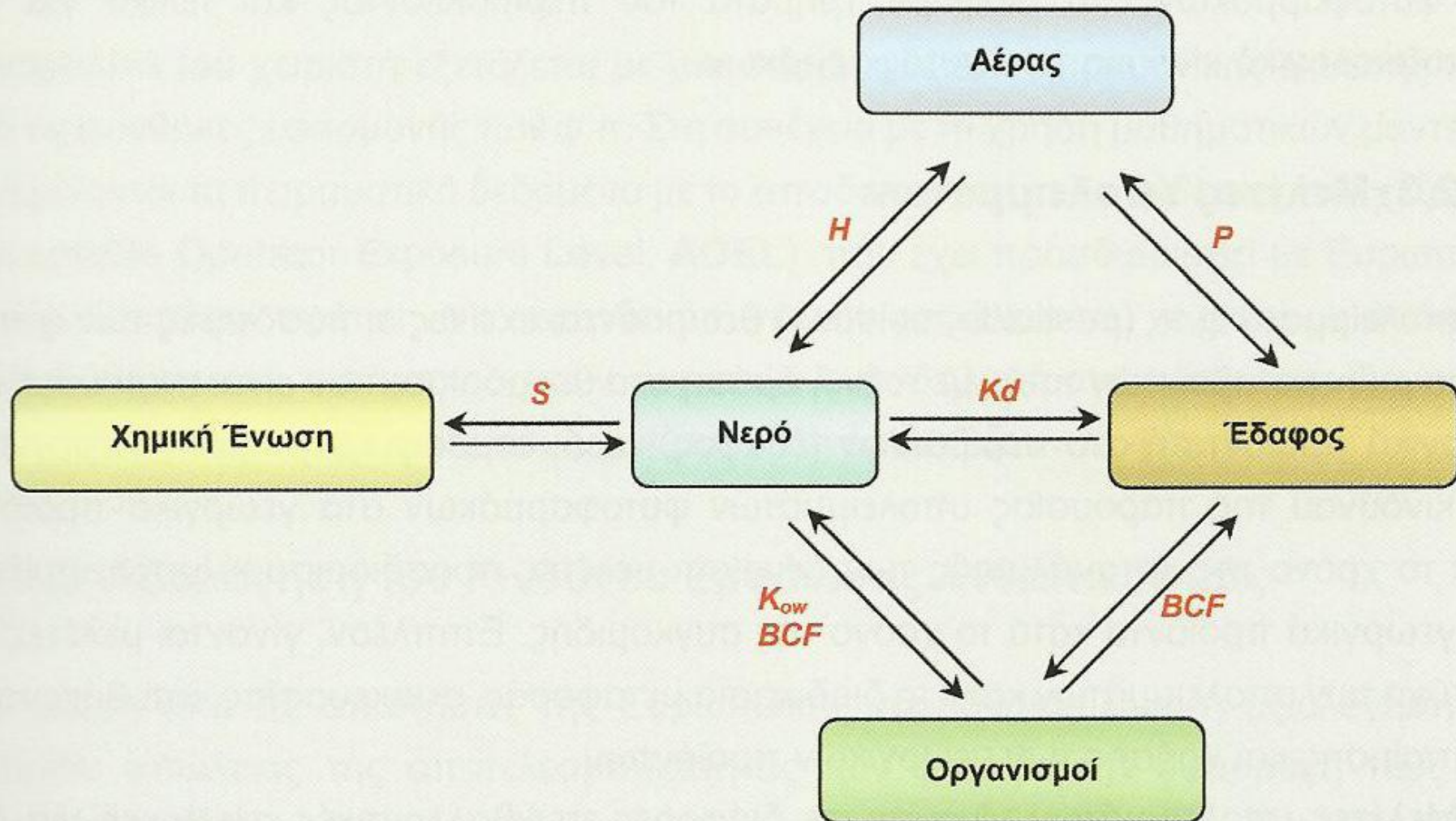
Καλλιέργεια	Εφικτή παραγωγή	Απώλειες οφειλόμενες σε						Πραγματική παραγωγή		Παραγωγή χωρίς Φυτ/ στασία	
		Ασθένειες		Ζωϊκούς εχθρούς		Ζιζάνια					
		ΕΚ. ΤΟΝΝΟΙ	%	ΕΚ. ΤΟΝΝΟΙ	%	ΕΚ. ΤΟΝΝΟΙ	%				
Ρύζι	1.047,1	157,7	15,0	217,1	21,0	163,3	16,0	508,9	49,0	184,0	18,0
Σιτάρι	830,7	103,1	12,4	77,2	9,3	102,5	12,3	547,9	66,0	399,6	48,1
Κριθάρι	243,5	24,5	10,1	21,3	8,8	25,8	10,6	171,9	70,6	128,8	52,9
Αραβόσιτος	728,6	79,1	10,9	105,6	14,5	95,1	13,1	448,8	61,6	294,6	40,4
Πατάτα	464,4	75,9	16,3	74,7	16,1	41,2	8,9	272,6	58,7	122,6	24,4
Σόγια	152,0	13,7	9,0	15,9	10,4	19,7	13,0	102,7	62,9	41,4	10,5
Βαμβάκι	84.095,0	8.789,0	10,5	12.944,0	15,4	9.957,0	11,8	52.405,0	62,3	13.877,0	16,5
Καφές	9.841,0	1.461,0	14,8	1.467,0	14,9	1.011,0	10,3	5.902,0	60,0	3.004,0	30,5

Εκτιμώμενες απώλειες σε οκτώ βασικές καλλιέργειες οφειλόμενες σε ασθένειες, έντομολογικές προσβολές και ζιζάνια, σε διάφορες περιοχές της γής, για την περίοδο 1980-90.

Περιοχή	Απώλειες της παραγωγής (%) οφειλόμενες σε			
	<i>Παθογόνα</i>	<i>Ζωικούς εχθρούς</i>	<i>Ζιζάνια</i>	<i>Σύνολο</i>
Αφρική	15,6	16,7	16,6	48,9
Ασία	14,2	18,7	14,2	47,1
Ν. Αμερική	13,5	14,4	13,4	41,3
π. Σοβιετική Ένωση	15,1	12,9	12,9	40,9
Ωκεανία	15,2	10,7	10,3	36,2
Β. Αμερική	9,6	10,2	11,4	31,2
Ευρώπη	9,8	10,2	8,3	28,3



Διαγραμματική απεικόνιση της τύχης και συμπεριφοράς των φυτοπροστατευτικών προϊόντων



Κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν τη μεταφορά των χημικών ενώσεων στο περιβάλλον.

S =διαλυτότητα στο νερό, P =πηκτικότητα, K_{ow} =συντελεστής κατανομής στο σύστημα οκτανόλη-νερό, H =σταθερά Henry ($H=P/S$), K_d =συντελεστής προσρόφησης (mg/kg εδάφους/ mg/kg εδαφικού διαλύματος), BCF =συντελεστής βιοσυσσώρευσης.

Φυτοφάρμακα στο περιβάλλον

Δύο διαδικασίες καθορίζουν την συμπεριφορά τους.

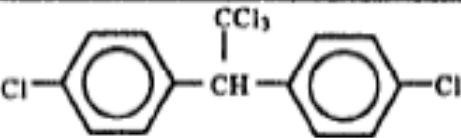
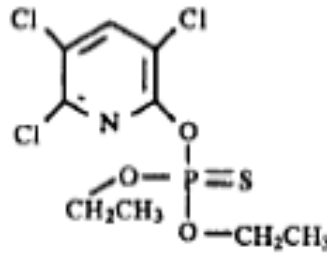
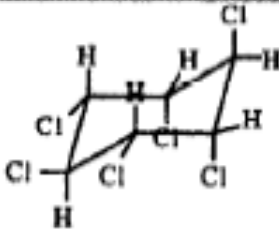
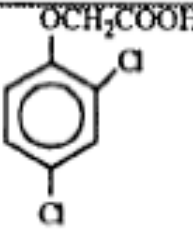
- Η κατανομή στα διάφορα περιβαλλοντικά διαμερίσματα
- Η αποικοδόμηση.

- η θερμική αποικοδόμηση, απαιτεί υψηλές γενικά θερμοκρασίες.
- Η υδρόλυση συνεισφέρει στην αποικοδόμηση και η ταχύτητα της εξαρτάται κυρίως από την θερμοκρασία το pH, αλλά και την παρουσία διαλυμένης οργανικής ύλης, μετάλλων κλπ.
- Οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις με διαλυμένες στο νερό ουσίες συμβαίνουν κυρίως σε καλά οξυγονωμένα νερά που περιέχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση οξειδωτικών μορίων, ιόντων και ριζών.
- Η ακτινοβολία του ήλιου μπορεί να οδηγήσει στη φωτόλυση ενός ρύπου. Η άμεση φωτόλυση περιλαμβάνει απευθείας απορρόφηση φωτός από τον ρύπο. Η έμμεση φωτόλυση και ξεκινάει με την απορρόφηση φωτός από κάποιο άλλο συστατικό του διαλύματος, το οποίο στην πορεία αντιδρά με τα μόρια του ρύπου.
- Η βιοαποικοδόμηση των ρύπων από μικροοργανισμούς είναι ιδιαίτερης σημασίας για την ανθεκτικότητά τους στο περιβάλλον και έχει να κάνει με το είδος των οργανισμών του εκάστοτε τόπου

Chemical	Structure	Solubility (ppm)
DDT		0.003
Lindane		10
Atrazine		33
Carbaryl		110
DBCP		1000
Aldicarb		6000
Dicamba		6100
Methyl Bromide	CH_3Br	9200

(Seiber 1991)

Η υδατοδιαλυτότητα καθορίζει την τάση του φυτοπροστατευτικού προϊόντος να μετακινείται από το χώμα με τις βροχοπτώσεις ή το αρδευτικό νερό και να φθάνει στο επιφανειακό ή υπόγειο νερό.

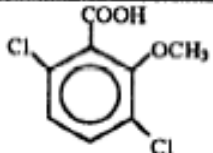
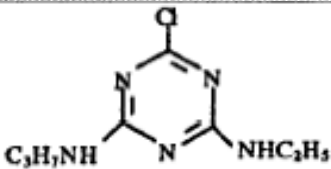
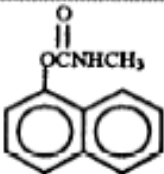
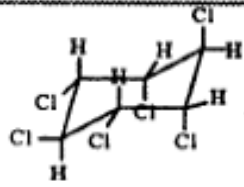
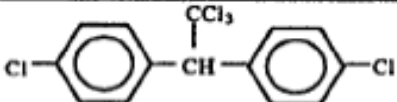
Chemical	Structure	Solubility ppm	Distribution in environment(%)		
			% in Soil Sediment	% in Water	% in Biota
DDT		.003	98.6	1.31	0.081
Chlorpyrifos		0.3	75.3	24.7	0.020
Lindane		10	39.4	60.6	0.011
2,4 D		900	3.16	96.8	0.0003

(Crosby 1993)

K_{ow} (octanol/water partition coefficient) is defined as the ratio of a chemical's concentration in octanol divided by its concentration in water.

$$K_{ow} = \frac{\text{Concentration in Octanol Phase}}{\text{Concentration in Water Phase}}$$

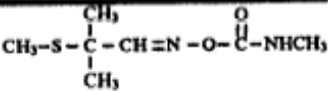
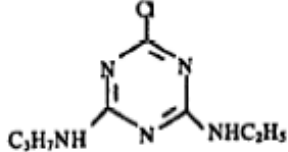
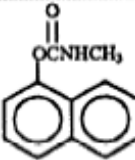
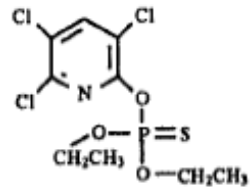
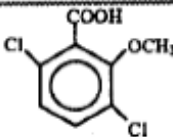
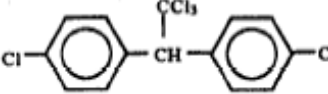
- Είναι δείκτης λιποφιλικότητας του μορίου και της τάσης του να συσσωρεύεται στις βιολογικές μεμβράνες και τους ζωντανούς οργανισμούς. ενώσεων.
- Γενικά θεωρείται ότι $\log K_{ow} > 3$ υποδεικνύει συσσώρευση.
- Η πολικότητα του μορίου συνδέεται ισχυρά με την K_{ow} . Μη πολικές ουσίες χαρακτηρίζονται από $\log K_{ow} > 4-5$, ενώ πολικοί από $\log K_{ow} < 1$.

Chemical	Structure	log K _{ow}	Water Solubility (ppm)	BCF
Methyl Bromide	CH ₃ Br	-	9200	-
Dicamba		.48	6100	-
Aldicarb	$\text{CH}_3-\text{S}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{N}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHCH}_3$.7	6000	2
Atrazine		2.30	33	110
Carbaryl		2.50	110	46
Lindane		3.7	10	169
DDT		6.11	0.003	29700

(Seiber 1991)


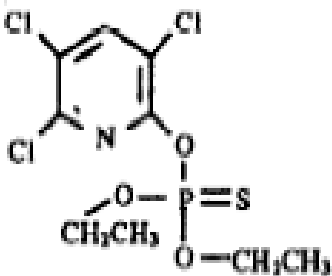
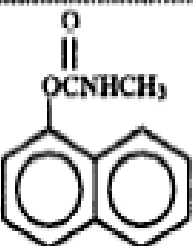
Hydrolysis is an important reaction that takes place in water for pesticide degradation. A pesticide reacts with water to form degradation products that can be distributed in the environment.

Each chemical is assigned a range of values for its half life because of variability in hydrolysis rates under different environmental conditions.

Chemical	Structure	$t_{1/2}$ (days)
Aldicarb		42 - 180
Atrazine		42 - 180
Carbaryl		<14
Chlorpyrifos		<14
Dicamba		14 - 45
DDT		>180

(McEwen 1979)

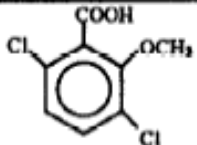
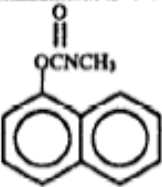
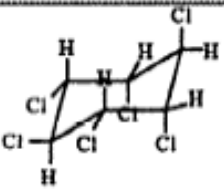
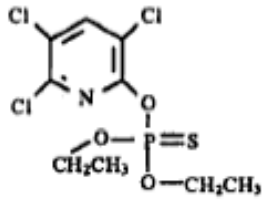
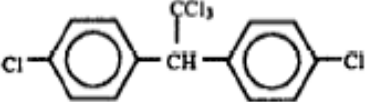
The following table shows how a difference in pH can affect hydrolysis half life ($t_{1/2}$).

Chemical	Structure	pH	$t_{1/2}$ (days) (at 25°C)
Parathion		5	133
		7	247
		9	102
Chlorpyrifos		5	72.8
		7	72.1
		9	29.4
Carbaryl		5	1230
		7	11.6
		9	0.134

(Crosby 1993)

$$K_d = \frac{\text{Concentration of chemical in soil}}{\text{Concentration of chemical in water}}$$

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\% \text{ organic carbon}}$$

Chemical	Chemical Structure	K_{oc}	Water Solubility (ppm)
Dicamba		0.4	4500
Carbaryl		230	40
Lindane		911	0.150
Chlorpyrifos		13600	0.3
DDT		238000	0.0017

Συντελεστής προσρόφησης στο έδαφος (K_{oc})

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες για την εκτίμηση της ευκινησίας φυτοπροστατευτικών προϊόντων στο έδαφος.

Οι τιμές K_{oc} αναφέρονται ως συντελεστές προσρόφησης οργανικού άνθρακα στο έδαφος.

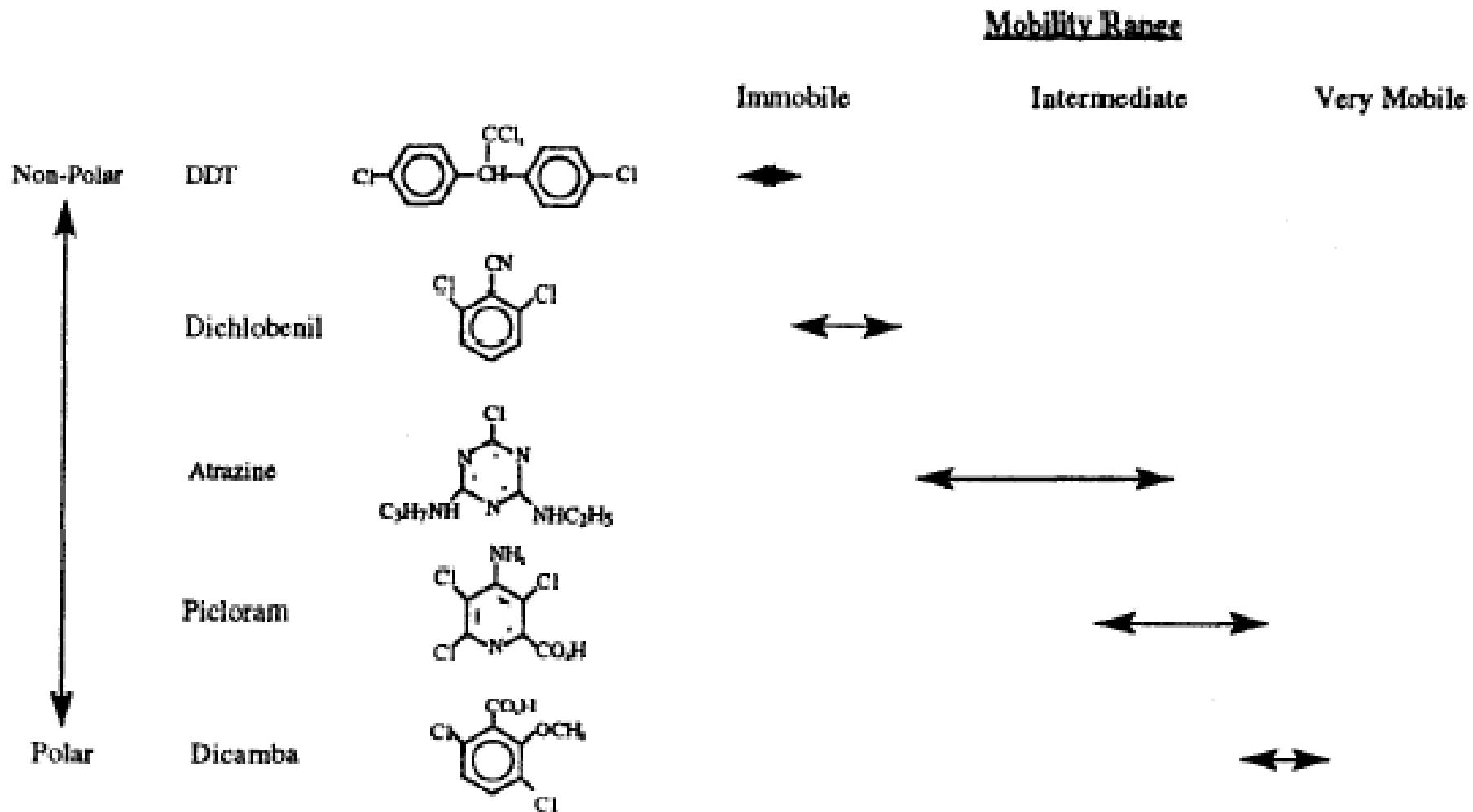
Ως κριτήρια για να θεωρείται ότι μια ουσία εύκολα εκπλένεται από το έδαφος, δηλαδή ότι προκαλεί πιθανή ρύπανση στα επιφανειακά και υπόγεια νερά με βάση τις φυσικοχημικές της ιδιότητες είναι τα εξής:

❖ Υδατοδιαλυτότητα $>30\text{ppm}$

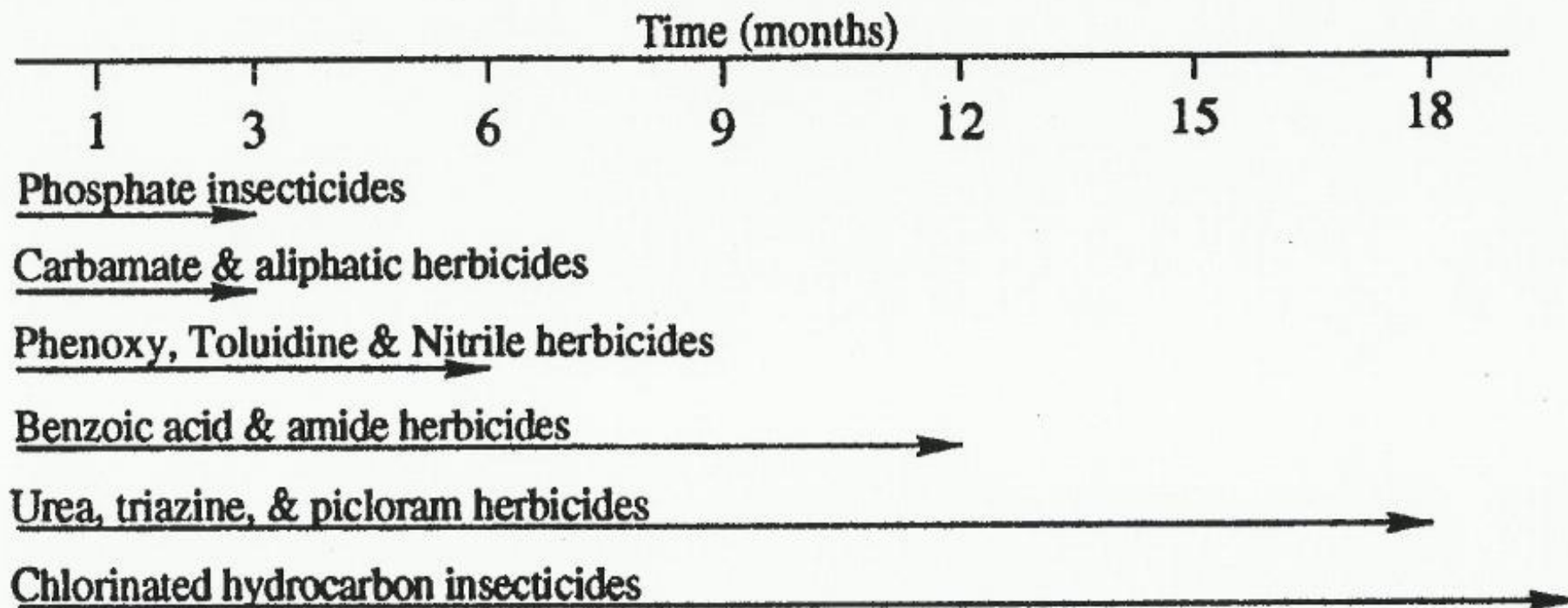
❖ Συντελεστής προσρόφησης $K_d < 1-2$

❖ Συντελεστής προσρόφησης στο έδαφος $K_{oc} < 300-500$

❖ Χρόνος ημίσειας ζωής $t_{1/2} > 2-3$ εβδομάδες



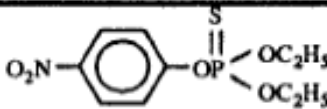
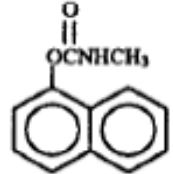
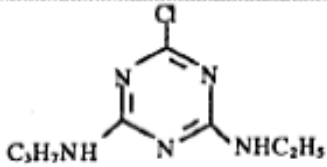
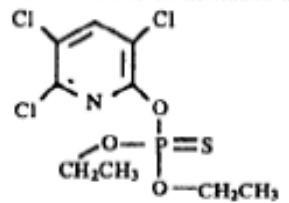
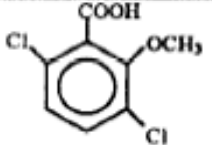
Persistence in soils of several classes of insecticides and herbicides



Determination of the Rate of Photochemical reactions

The rate of photochemical reactions in water and air is very difficult to determine because it is strongly influenced by environmental factors. These rates can be determined by combining the reaction rates of direct photodegradation, free radical reactions, and environmental conditions. Rates are measured under ideal conditions in the laboratory. The rate of degradation is usually expressed $t_{1/2}$ (half life).

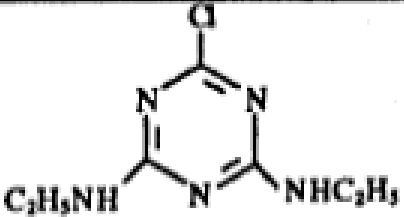
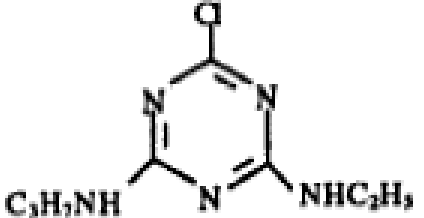
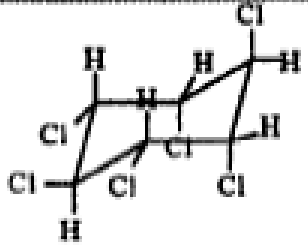
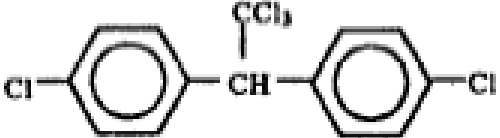
Value Comparison

Chemical	Structure	$t_{1/2}$ Air	$t_{1/2}$ Water
Parathion		5 minutes in air	10 days
Carbaryl		12.60 minutes with $\cdot\text{OH}$ radical	6.6 days
Atrazine		2.6 hours with $\cdot\text{OH}$ radical	25 hours
Chlorpyrifos		6.34 hours with $\cdot\text{OH}$ radical <i>won't react with ozone</i>	22 days
Dicamba		2.42 days with $\cdot\text{OH}$ radical	6 days

(Howard 1991)

BCF is the accumulation of a chemical in living organisms (biota) compared to the concentration in water.

$$\text{BCF} = \frac{\text{Concentration in Biota}}{\text{Concentration in Water}}$$

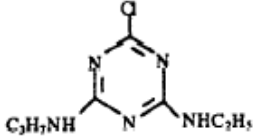
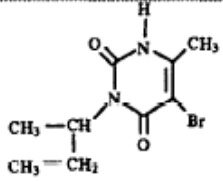
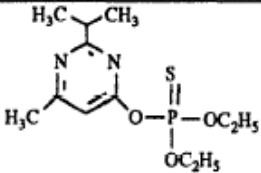
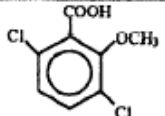
Chemical	Structure	BCF
Simazine		100
Atrazine		110
Lindane		169
DDT		29700

(Seiber 1991)

Determination of Microbial Metabolism

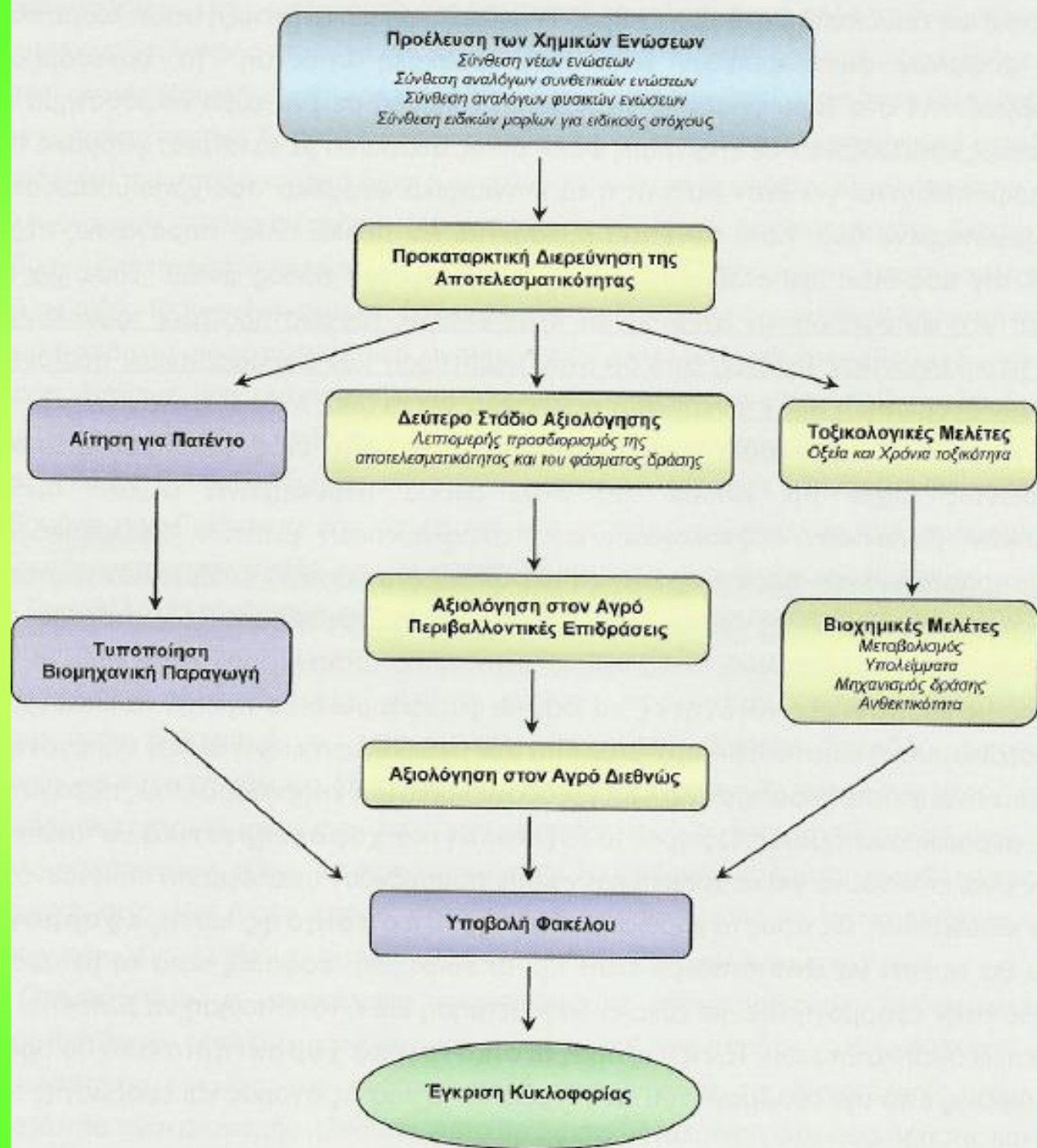
The rates of metabolism are impossible to determine accurately because of all the variables in the environment. Experiments are performed under controlled conditions where one takes a sample of soil or water, adds the chemical and then measures the rate of disappearance of the parent chemical.

Value Comparison

Chemical	Structure	Reaction Type	Soil	Organic Matter %	pH	t1/2 days
Atrazine		aerobic	loam	1.4	7.6	146
		anaerobic	loam	1.4	7.6	159
Bromacil		aerobic	silty loam	2.8	6.4	458
		anaerobic	sandy loam	2.0	7.1	198
Diazinon		aerobic	sandy loam	1.3	7.8	39.7
		anaerobic	sandy loam	1.3	7.8	15.6
Methyl Bromide	CH ₃ Br	aerobic	sandy clay loam	0.26	7.3	1.46
		anaerobic	sandy loam	0.34	7.0	1.63
Dicamba		aerobic	loam	3.8	6.1	15.3
		anaerobic	loam	3.8	6.1	88

(EPA Sun Database)

The preceding values in the tables are not constant since half lives vary from soil to soil because of differences in organic content, pH, soil moisture, oxygen present, etc.



Pesticides use in Europe in 2001 (in tons of active material)

	Fungicides		Herbicides		Insecticides		Miscellaneous		Total	% (a)	Surface/Surface in Europe (b)	Ratio (a/b)
	Tons	%	Tons	%	Tons	%	Tons	%				
France	54130	54,3	32122	32,2	2487	2,5	10896	10,9	99635	34,3	21	1,6
Italy	23288	51,8	8191	18,2	9747	21,7	3741	8,3	44967	15,5	11	1,4
Spain	13790	33,7	10374	25,4	11631	28,4	5099	12,5	40894	14,1	21,1	0,7
Germany	8418	32,1	13337	50,9	868	3,3	3601	13,7	26224	9	12,1	0,7
Portugal	13915	56	6399	25,7	2616	10,5	1926	7,7	24856	8,5	2,9	2,9
United Kingdom	3628	18	11817	58,6	857	4,2	3874	19,2	20176	6,9	12	0,6
Greece	4860	43,7	2650	23,9	2638	23,7	963	8,7	11111	3,8	6	0,6
Netherlands	3628	46,1	2172	27,6	227	2,9	1840	23,4	7867	2,7	1,4	1,9
Belgium/Lux	1595	31,5	2345	46,3	560	11,1	566	11,2	5066	1,7	1,1	1,5
Austria	1088	38,6	1317	46,7	94	3,3	322	11,4	2821	1	2,4	0,4
Denmark	511	19,5	1925	73,5	66	2,5	116	4,4	2618	0,9	1,9	0,5
Sweden	339	18,2	1462	78,4	24	1,3	40	2,1	1865	0,6	2,2	0,3
Finland	192	13,4	1120	78,2	42	2,9	78	5,4	1432	0,5	1,6	0,3
Ireland	410	30,7	795	59,6	84	6,3	45	3,4	1334	0,5	3,1	0,2
	129792	44,6	96026	33,0	31941	11,0	33107	11,4	290866	100	100	

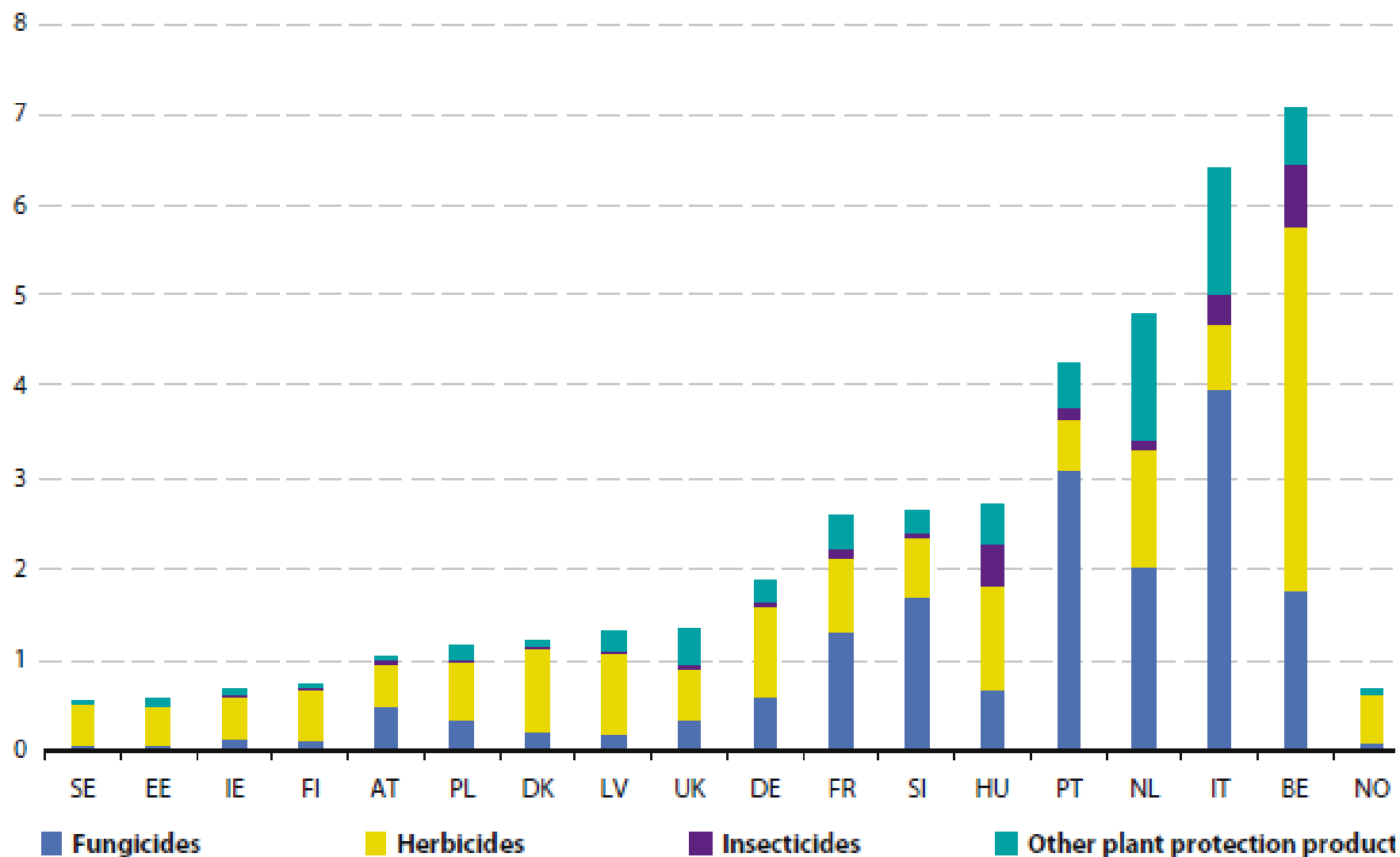
	Total sold quantity									Change 2000-2005
	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	
BE	9 953	8 845	9 204	8 822	9 186	9 776	:	:	:	-2%
DK	2 889	3 127	2 912	2 991	2 941	3 299	3 254	3 354	4 051	14%
DE	30 331	27 885	29 531	30 164	28 753	29 512	31 819	32 683	34 664	-3%
EE	306	329	329	322	357	393	467	459	:	28%
IE	2 133	2 486	2 796	2 913	3 104	2 776	2 874	:	:	30%
EL	11 131	11 111	:	:	:	:	:	:	:	:
ES	34 597	35 700	:	:	:	:	:	:	:	:
FR	94 694	99 635	82 448	74 524	76 099	78 265	71 612	77 255	:	-17%
IT	79 831	76 346	94 711	86 705	84 292	85 073	81 450	:	:	7%
LV	284	369	339	418	597	733	2 239	1 052	:	158%
LU	:	:	:	:	:	:	:	:	:	:
HU	5 473	6 431	8 232	8 726	9 941	9 676	11 523	11 178	12 084	77%
MT	184	217	222	243	:	:	:	:	:	:
NL	9 655	7 987	8 073	7 868	9 071	9 309	9 410	10 740	:	-4%
AT	3 563	3 133	3 080	3 386	3 302	3 404	:	:	:	-4%
PL	8 848	8 855	10 358	7 184	8 726	16 039	17 102	15 303	:	81%
PT	15 469	15 491	17 435	17 046	16 938	16 346	15 703	16 689	17 060	6%
SI	1 469	1 399	1 164	1 361	1 560	1 384	1 281	:	:	-6%
FI	1 146	1 424	1 620	1 667	1 489	1 431	1 645	:	:	25%
SE	1 652	1 738	1 711	2 049	942	1 527	1 707	:	:	-8%
UK	23 601	23 526	23 526	22 564	23 463	23 601	21 151	:	:	0%
NO	378	518	818	658	824	511	690	720	:	35%

Special values:

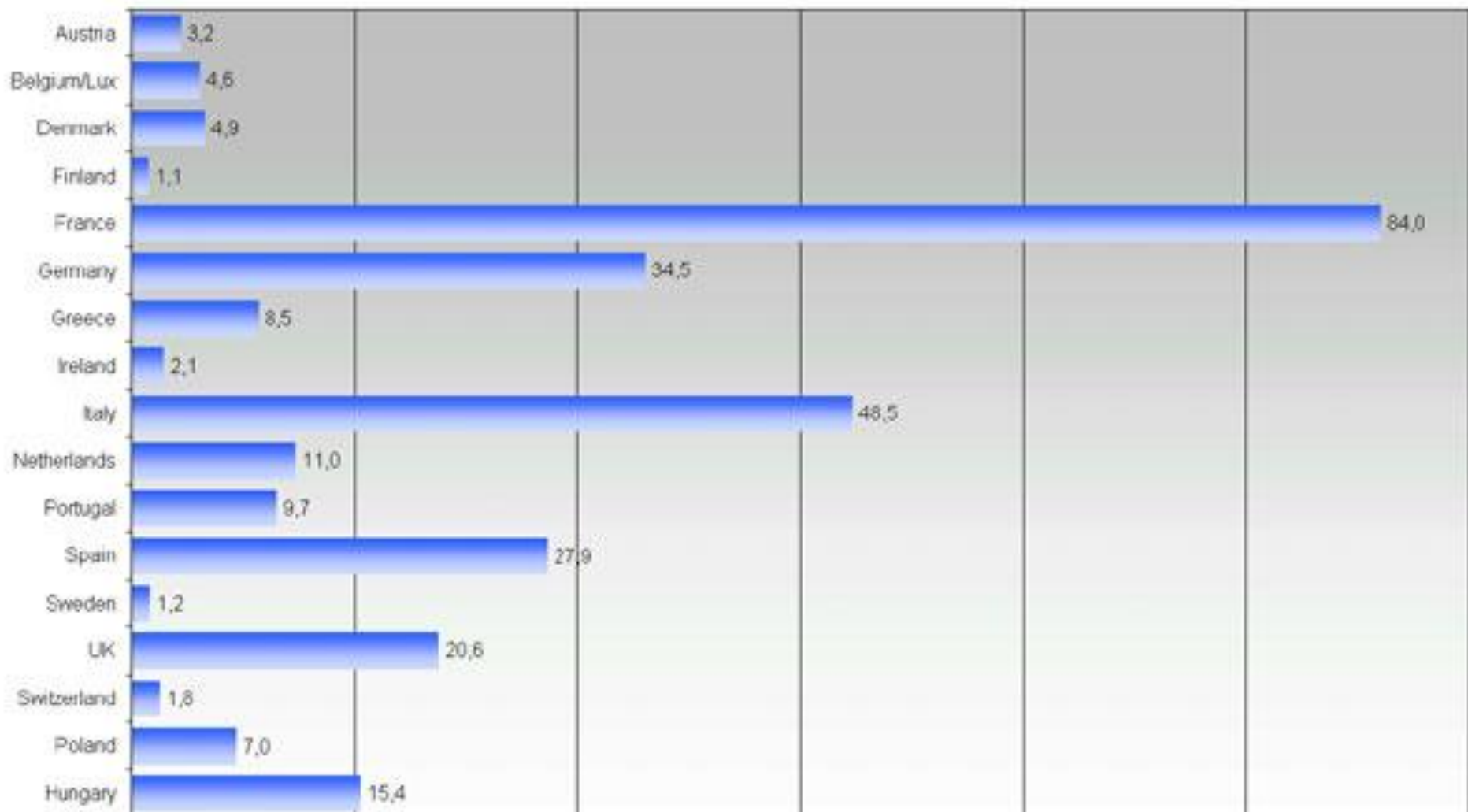
: not available

0 less than half the final digit shown and greater than real zero

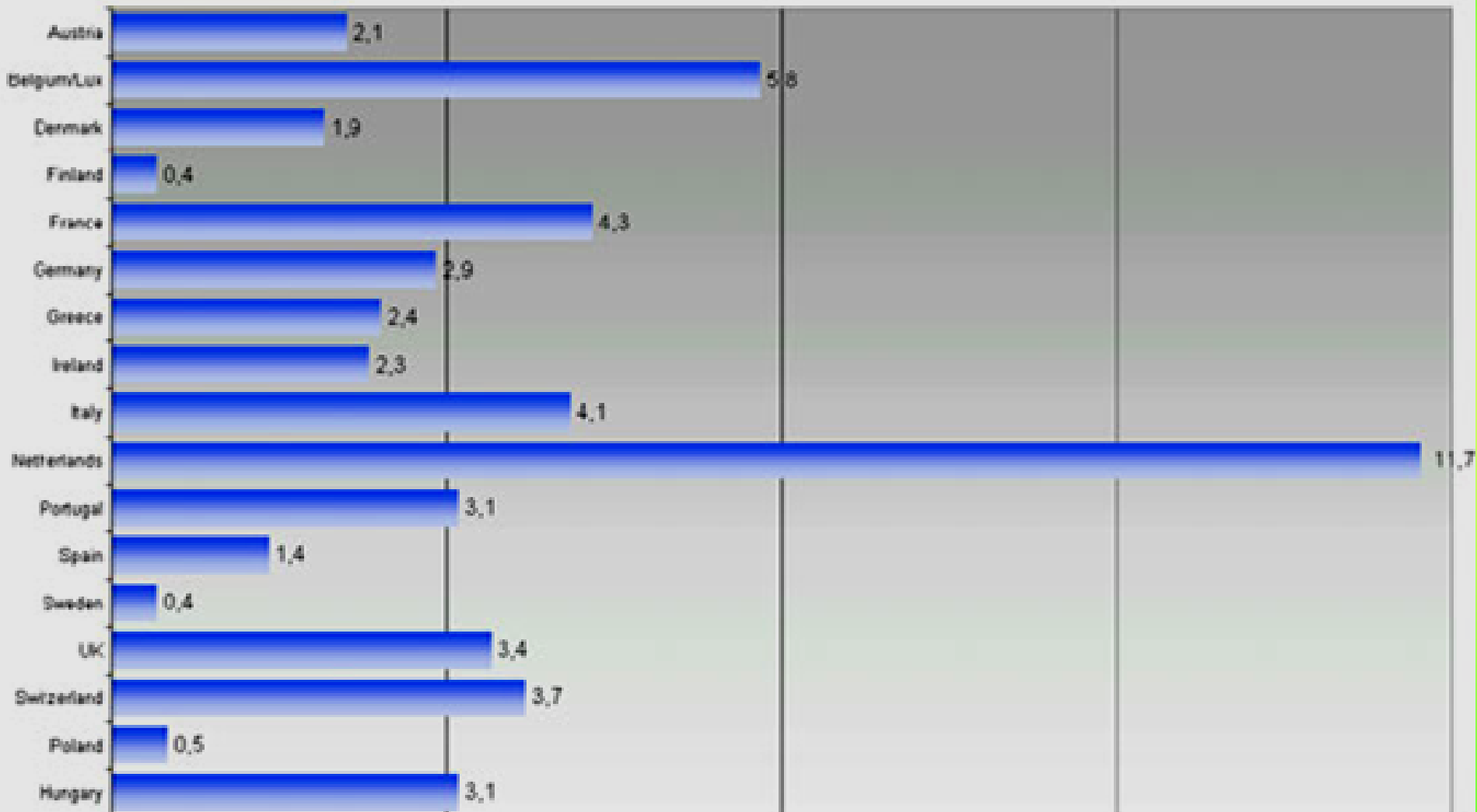
Quantities of active ingredients of fungicides, herbicides, insecticides and other plant protection products sold, 2006 (kg/ha of UAA)

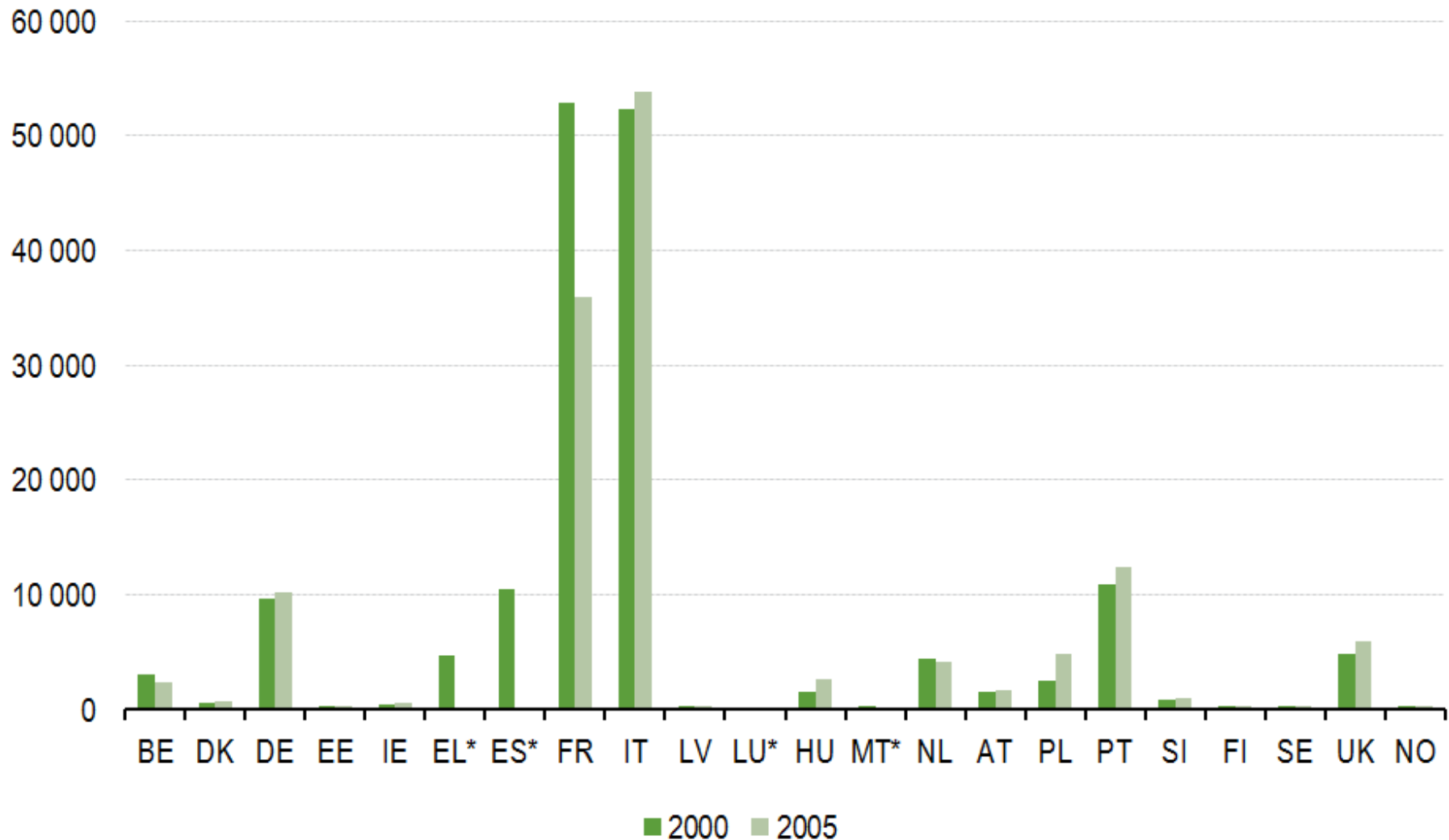


Consumption Total of Pesticides (million kg of pesticides)

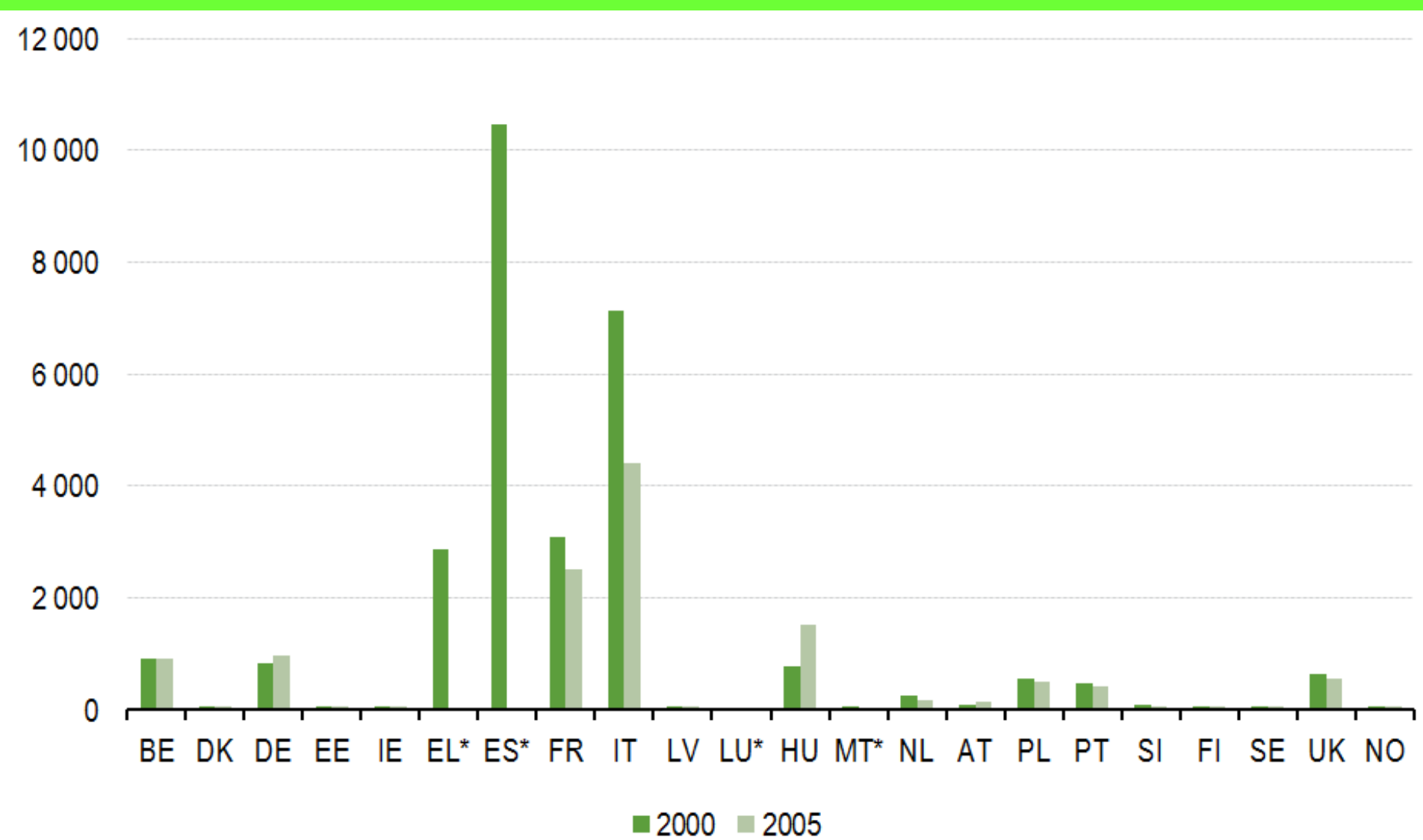


Consumption of Pesticides per Hectare [kg pesticide (active ingredient)/ha arable land and permanent grass]





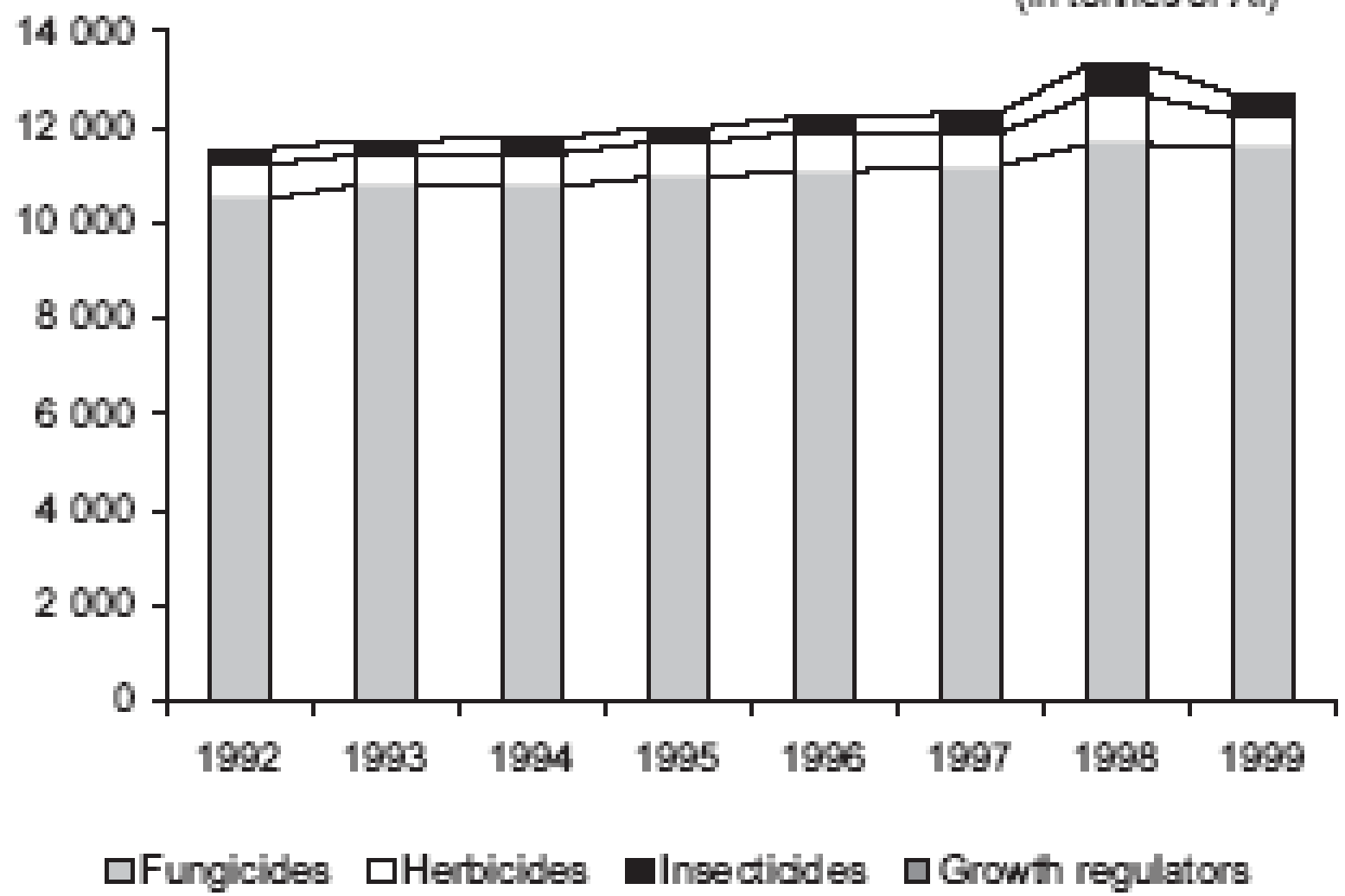
Consumption of pesticides - Sales of fungicides (tonnes of active ingredient) in selected countries, 2000-2005



Consumption of pesticides - Sales of insecticides (tonnes of active ingredient) in selected countries, 2000-2005

Fig 3.4.1: Use and composition of PPP - total

(in tonnes of AI)



GREECE

Fig 3.4.2: Volume of PPP used by crop

(in tonnes of AI)

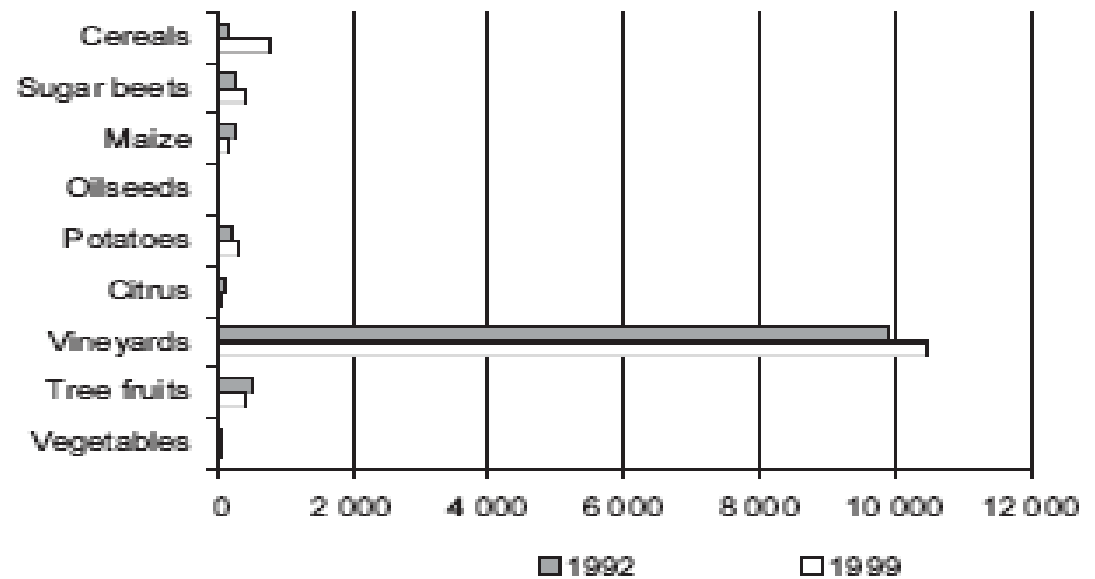
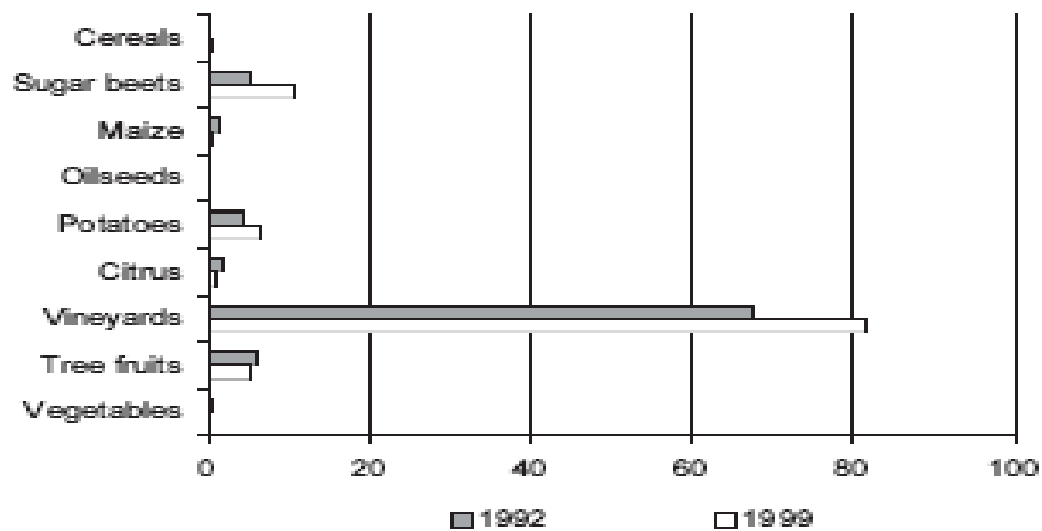
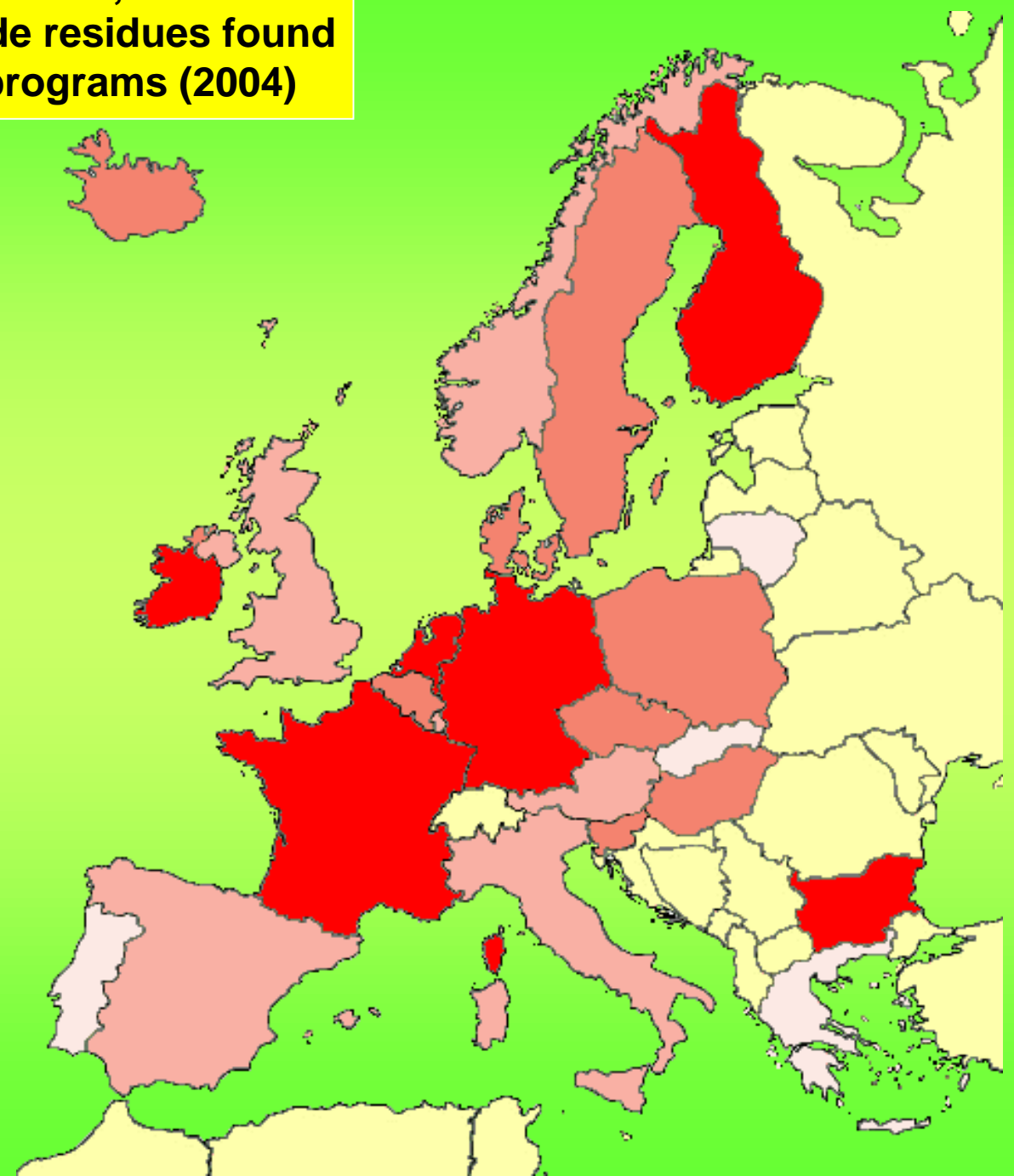
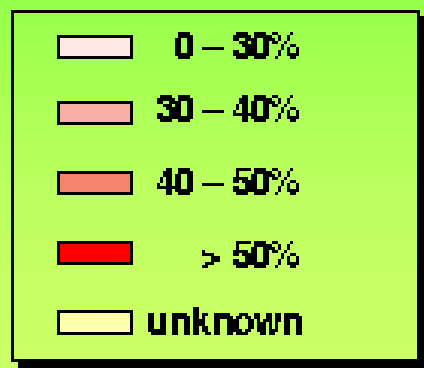


Fig 3.4.3: Dosage of PPP used by crop

(kg AI / ha)



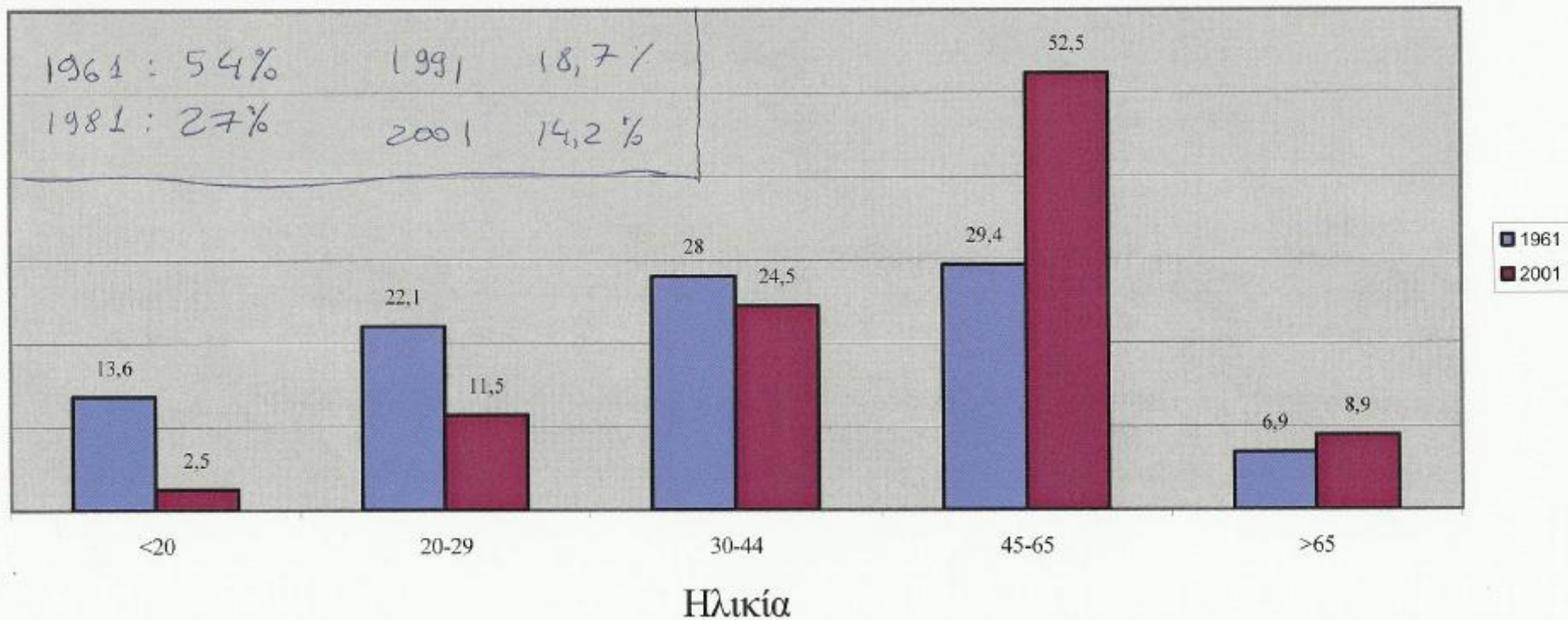
Percentage of samples of vegetables, fruit and cereals with detectable pesticide residues found in official national monitoring programs (2004)



Alternatives

- Alternatives to pesticides include methods of cultivation, use of biological pest controls (such as pheromones and microbial pesticides), genetic engineering, and methods of interfering with insect breeding.
- Application of composted yard waste has also been used as a way of controlling pests. These methods are becoming increasingly popular and often are safer than traditional chemical pesticides.
- Cultivation practices include polyculture (growing multiple types of plants), crop rotation, planting crops in areas where the pests that damage them do not live, timing planting according to when pests will be least problematic, and use of trap crops that attract pests away from the real crop.
- Release of other organisms that fight the pest is another example of an alternative to pesticide use. These organisms can include natural predators or parasites of the pests.
- Biological pesticides based on entomopathogenic fungi, bacteria and viruses cause disease in the pest species can also be used
- Another alternative to pesticides is the thermal treatment of soil through steam. Soil steaming kills pest and increases soil health.

ΗΛΙΚΙΑΚΗ ΣΥΝΘΕΣΗ ΤΟΥ ΕΝΕΡΓΟΥ ΣΤΗ ΓΕΩΡΓΙΑ ΠΛΗΘΥΣΜΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ ΜΕΤΑΞΥ 1961 ΚΑΙ 2001 (%)



**Πρότυπα ποιότητας γλυκών επιφανειακών νερών για υδροληψία πόσιμου νερού.
Οδηγίες ΕΟΚ 75/440, 76/160, 78/869, 79/923.**

Κατηγορία νερού	Σύνολο γεωργικών φαρμάκων (mg/kg)
A1	0,001
A2	0,0025
A3	0,005

Επίσης ένα πλήθος από οδηγίες της Ε.Ε. έχουν εκδοθεί και αφορούν τόσο την διαχείριση και προστασία των υδάτινων πόρων όσο και την χρήση, διακίνηση και τους περιορισμούς της εφαρμογής των γεωργικών φαρμάκων.

Με την Οδηγία 2001/42/ΕΕ η επιτροπή συνιστά στα Κράτη – Μέλη την δειγματοληψία και την ανάλυση ως προς τα υπολείμματα εντομοκτόνων.

Για το ελαιόλαδο τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια (MRL) σύμφωνα με τον Codex Alimentarius 2000 είναι: 0.05 mg/Kg για το Dimethoate και 2 mg/Kg για το Parathion-Et και το Methidathion ενώ το MRL για το άθροισμα του Fenthion και των μεταβολιτών του (Fenthion-sulfoxide και Fenthion-sulfone) ορίζεται στο 1 mg/Kg.

ΕΜΣ: ετήσια μέση συγκέντρωση.
 ΜΕΣ: μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση.
 Μονάδα: [µg/l]

A/A	Ονομασία ουσίας	Αριθμός CAS ⁽¹⁾	ΕΜΣ-ΠΠΠ ⁽²⁾ Εσωτερικά επιφανειακά ύδατα ⁽³⁾	ΕΜΣ-ΠΠΠ ⁽²⁾ Λοιπά επιφανειακά ύδατα	ΜΕΣ-ΠΠΠ ⁽⁴⁾ Εσωτερικά επιφανειακά ύδατα ⁽³⁾	ΜΕΣ-ΠΠΠ ⁽⁴⁾ Λοιπά επιφανειακά ύδατα
(1)	Alachlor	15972-60-8	0,3	0,3	0,7	0,7
(2)	Ανθρακένιο	120-12-7	0,1	0,1	0,4	0,4
(3)	Ατραζίνη	1912-24-9	0,6	0,6	2	2
(4)	Βενζόλιο	71-43-2	10	8	50	50
(5)	Βρωμιούχος διφαινυλαιθέρας ⁽⁵⁾	32534-81-9	0,0005	0,0002	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
(6)	Κάδμιο και ενώσεις του (Ανάλογα με τις κατηγορίες σκληρότητας ύδατος) ⁽⁶⁾	7440-43-0	≤0,08 (Κατηγορία 1) 0,08 (Κατηγορία 2) 0,09 (Κατηγορία 3) 0,15 (Κατηγορία 4) 0,25 (Κατηγορία 5)	0,2	≤0,45 (Κατηγορία 1) 0,45 (Κατηγορία 2) 0,60 (Κατηγορία 3) 0,90 (Κατηγορία 4) 1,50 (Κατηγορία 5)	≤0,45 (Κατηγορία 1) 0,45 (Κατηγορία 2) 0,60 (Κατηγορία 3) 0,90 (Κατηγορία 4) 1,50 (Κατηγορία 5)
(6α)	Ανθρακο-τετραχλωρίδιο ⁷	56-23-5	12	12	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
(7)	C10-13 Χλωροαλκάνια	85535-84-8	0,4	0,4	1,4	1,4
(8)	Chlorfenvinphos	470-90-6	0,1	0,1	0,3	0,3
(9)	Chlorpyrifos (Chlorpyrifos-ethyl)	2921-88-2	0,03	0,03	0,1	0,1
(9α)	Φυτοφάρμακα κυκλοδιενίου: Aldrin ⁽⁷⁾ Dieldrin ⁽⁷⁾ Endrin ⁽⁷⁾ Isodrin ⁽⁷⁾	309-00-2 60-57-1 72-20-8 465-73-6	Σ = 0,01	Σ = 0,005	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
(9β)	DDT ολικό ⁽⁸⁾	Δεν εφαρμόζεται	0,025	0,025	Δεν εφαρμόζεται	Δεν εφαρμόζεται
	para-para-DDT ⁽⁷⁾	50-29-3	0,01	0,01	Δεν εφαρμόζεται	Δεν

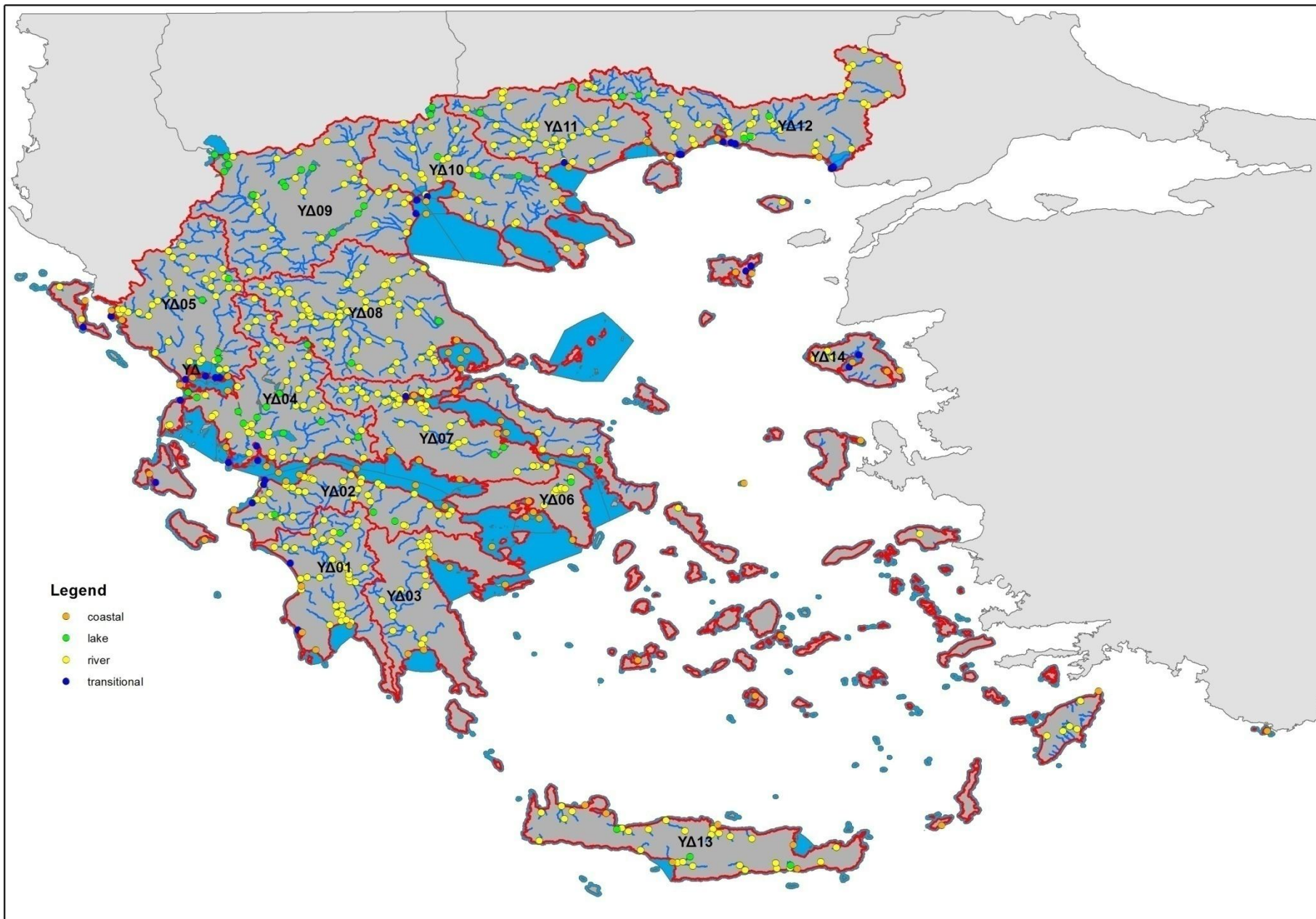
ΜΕΡΟΣ Β: ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΠΡΟΤΥΠΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ (ΠΠΠ) ΕΙΔΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΥΠΟΒΟΗΘΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΗΣ ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΗΣ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΣΩΤΕΡΙΚΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

ΕΜΣ: ετήσια μέση συγκέντρωση.

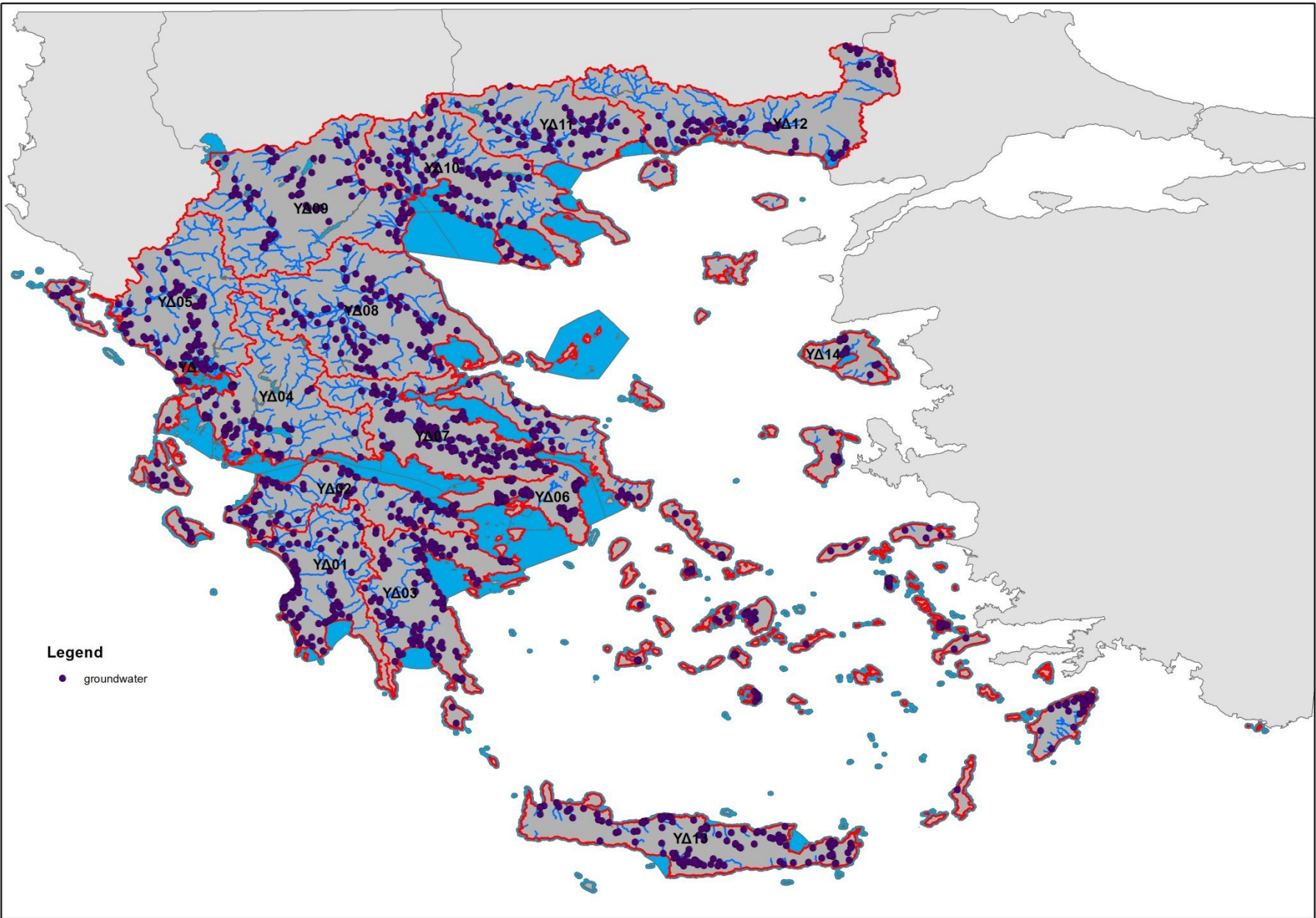
Μονάδα: [µg/l]

A/A	Χημική Παράμετρος	Αριθμός CAS ⁽¹⁾	ΠΠΠ - ΕΜΣ ^{(2),(3)}
1	1,1,1-Τριχλωροαιθάνιο	71-55-6	10
2	1,1,2- Τριχλωροαιθάνιο	79-00-5	10
3	1,1-Διχλωροαιθυλένιο	75-35-4	10
4	1,2- Διχλωροαιθυλένιο	540-59-0	10
5	1,2-Διχλωροβενζόλιο	95-50-1	10
6	1,3- Διχλωροβενζόλιο	541-73-1	10
7	1,4- Διχλωροβενζόλιο	106-46-7	10
8	2,4,5-T (τριχλωροφαινοξυοξικό οξύ) και εστέρες	93-76-5	0,1
9	2,4-D (2,4-διχλωροφαινοξυοξικό οξύ) και εστέρες	94-75-7	0,1
10	2-χλωροτολουόλιο	95-49-8	1
11	3,4-διχλωροανιλίνη	95-76-1	0,5
12	4- χλωροτολουόλιο	106-43-4	1,0
13	4-χλωροανιλίνη	106-47-8	0,05
14	AzinphosenthyI	2642-71-79	0,005
15	Azinphosmethyl	86-50-0	0,005
16	Bentazone	25057-89-0	0,1
17	Coumaphos	56-72-4	0,07
18	Demeton (O+S)	8065-48-3	0,05
19	Demeton-S-Methyl	919-86-8	0,1
20	Dichlorprop	120-36-5	0,1
21	Dimethoate	60-51-5	0,5
22	Disulfoton	298-04-4	0,004
23	Fenitrothion	122-14-5	0,003
24	Fenthion	55-38-9	0,001
25	Heptaclor	76-44-8	0,05
26	Heptaclor hepoxide	102-45-73	0,05
27	Linuron	330-55-2	0,5
28	Malathion	121-75-5	0,01
29	MCPA	94-74-6	0,1
30	Mecoprop	7085-19-0	0,1
31	Methamidofhos	10265-92-6	0,1
32	Mevinphos	7786-34-7	0,01
33	Monolinuron	1746-81-2	0,1

Σημεία παρακολούθησης ποιότητας επιφανειακών νερών



Σημεία παρακολούθησης ποιότητας υπόγειων νερών





Τέλος Ενότητας

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



ΣΗΜΕΙΩΜΑΤΑ

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Εμμανουήλ Δασενάκης 2015. Εμμανουήλ Δασενάκης. «Χημεία Περιβάλλοντος. Φυτοφάρμακα». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<http://opencourses.uoa.gr/courses/CHEM3>.

Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.

Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: [διαφάνεια 2 άνω αριστερά] Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.scientificfertiliser.com/>. Πηγή: www.scientificfertiliser.com

Εικόνα 2: [διαφάνεια 2 άνω δεξιά] Copyrighted. Σύνδεσμος: <https://www.pinterest.com/pin/115475177920334095/>. Πηγή: www.pinterest.com.

Εικόνα 3: [διαφάνεια 2 κάτω] Copyrighted.

Εικόνα 4: [διαφάνεια 8 κάτω αριστερά] Κώνωψ ο ανωφελής. Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.cdc.gov/malaria/about/biology/mosquitoes/>. Πηγή: www.cdc.gov.

Εικόνα 5: [διαφάνεια 11] Copyrighted. Σύνδεσμος: <http://www.fws.gov/contaminants/Info/DDT.html>. Πηγή: <http://www.fws.gov>.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/3)

Εικόνα 6: [διαφάνεια 12] Book cover of Rachel Carson's Silent Spring, first published in 1962. Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://www.britannica.com/biography/Rachel-Carson>. Πηγή:
www.britannica.com

Εικόνα 7: [διαφάνεια 23] Διαγραμματική απεικόνιση της τύχης και συμπεριφοράς των φυτοπροστατευτικών προϊόντων. Copyrighted.

Εικόνα 8: [διαφάνεια 26] Copyrighted. Πηγή: Seiber 1991.

Εικόνα 9: [διαφάνεια 27] Copyrighted. Πηγή: Crosby 1993.

Εικόνα 10: [διαφάνεια 29] Copyrighted. Πηγή: Seiber 1991.

Εικόνα 11: [διαφάνεια 30] Copyrighted. Πηγή: McEwen 1979.

Εικόνα 12: [διαφάνεια 31] Copyrighted. Πηγή: Crosby 1993.

Εικόνα 13: [διαφάνεια 36] Copyrighted. Πηγή: Howard 1991.

Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/3)

Εικόνα 14: [διαφάνεια 37] Copyrighted. Πηγή: Seiber 1991.

Εικόνα 15: [διαφάνεια 38] Determination of Microbial Metabolism. Copyrighted. Πηγή: EPA Sun Database.

Εικόνα 16: [διαφάνεια 55] Δίκτυο επιφανειακών υδάτων. Copyrighted.
Σύνδεσμος:

<http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=hgp1EfmS32k%3d&tabid=249&language=el-GR>. Πηγή: www.ypeka.gr.

Εικόνα 17: [διαφάνεια 56] Δίκτυο επιφανειακών υδάτων. Copyrighted.
Σύνδεσμος:

<http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=67Patn%2fdMdk%3d&tabid=249&language=el-GR>. Πηγή: www.ypeka.gr.

Εικόνα 18: [διαφάνεια 57] Copyrighted.