

ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟ ΝΑΝΟΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΝΑΝΟΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

Δρ Αναστασία Χισκιά

Διευθύντρια Ερευνών

Τηλ.: 2106503643, 2106503633 Fax: 2106511766, a.hiskia@inn.demokritos.gr

ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

«ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΑ ΚΑΡΛΑΣ»



ΕΚΘΕΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ ΤΟΥ ΤΑΜΙΕΥΤΗΡΑ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ ΚΑΡΛΑΣ

Αγ. Παρασκευή, 4/12/2017

Η παρούσα τελική έκθεση συντάσσεται στο πλαίσιο της Σύμβασης που αφορά στο Έργο με τίτλο «Πρόγραμμα παρακολούθησης Ταμιευτήρα Κάρλας» με Αρ. Πρωτ. ΕΚΠΑΑ 937.

1. ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΚΟΠΟΣ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ

Το Πρόγραμμα Παρακολούθησης του ταμιευτήρα της Κάρλας περιλαμβάνει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των εξής παραμέτρων:

- Κυανοτοξίνες (12 MCs, NOD, CYN, ANA)– 20 δείγματα νερού, βιομάζας ή ιστού.

Προσδοκώμενο αποτέλεσμα: Ανίχνευση, ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση κυανοτοξινών σε δείγματα νερού και ιστών έτσι ώστε να διερευνηθεί η περίπτωση τοξικότητας και η λήψη κατάλληλων μέτρων. (π.χ. αύξηση της ανανέωσης του νερού, έκδοση αποφάσεων για προστασία δημόσιας υγείας, διερεύνηση δυνατότητας αντιμετώπισης των με χημικές μεθόδους).

- Φυτοφάρμακα (περισσότερες από 200 δραστικές ενώσεις διαφόρων ομάδων) – 8 δείγματα νερού.

Προσδοκώμενο αποτέλεσμα: Με δεδομένη την ιδιαίτερη ένταση της αγροτικής δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή, διερεύνηση υπολειμμάτων στο νερό, τα επίπεδα συγκέντρωσης, διερεύνηση εν δυνάμει τοξικότητας και λήψη μέτρων (θα υποδειχθούν από τις αρμόδιες υπηρεσίες του ΥΠΑΑΤ σε συνεργασία με τις προτάσεις του ΦΔ).

- Άζωτο (N) και φώσφορος (P) – 30 δείγματα νερού.

Προσδοκώμενο αποτέλεσμα: Η διερεύνηση του ευτροφισμού που αποτελεί το κύριο πρόβλημα του ταμιευτήρα.

2. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1 Περιοχή Οικοανάπτυξης Κάρλας-Μαυροβουνίου-Κεφαλόβρυσου-Βελεστίνου

Η Περιοχή Οικοανάπτυξης Κάρλας - Μαυροβουνίου - Κεφαλόβρυσου – Βελεστίνου (Π.Ο.Κα.Μα.ΚεΒε.) καλύπτει μια έκταση περίπου 1217 τετραγωνικών χιλιομέτρων. Η Π.Ο.Κα.Μα.ΚεΒε. είναι μια περιοχή με πολύτιμο φυσικό πλούτο, χλωρίδα και πανίδα και ιδιαίτερη περιβαλλοντική σημασία καθώς περιλαμβάνει τον κατασκευασμένο ταμιευτήρα για την αποκατάσταση της πρώην λίμνης Κάρλας. Η Π.Ο.Κα.Μα.ΚεΒε. περιλαμβάνει τέσσερις ζώνες προστασίας: τη Ζώνη Α «Περιοχή Προστασίας της Φύσης» η οποία καταλαμβάνει το κεντρικό τμήμα του Όρους Μαυροβουνίου, τη Ζώνη Β1 «Περιοχή Διαχείρισης Ορεινού Οικοσυστήματος και θαλάσσιας ζώνης», η οποία περιλαμβάνει το υπόλοιπο τμήμα του Όρους Μαυροβουνίου μαζί με τη θαλάσσια ζώνη και το βόρειο τμήμα του Όρους Πηλίου, τη Ζώνη Β2 «Περιοχή Διαχείρισης Λιμναίου και Περιλίμνιου Οικοσυστήματος» η οποία περιλαμβάνει την περιοχή της τέως Λίμνης Κάρλας με την ευρύτερη περιοχή της και τους υφιστάμενους ταμιευτήρες άρδευσης της Ανατολικής Θεσσαλίας και τη Ζώνη Γ «Περιοχή Ελεγχόμενων Δραστηριοτήτων» η οποία περιλαμβάνει το

υπόλοιπο της λεκάνης απορροής της Λίμνης Κάρλας και το σημαντικότερο τμήμα της ανήκει στον κάμπο της Ανατολικής Θεσσαλίας.

Η Π.Ο.Κα.Μα.ΚεΒε. περιλαμβάνει σχεδόν εξ' ολοκλήρου τρεις περιοχές του δικτύου Natura2000. Συγκεκριμένα, ο ΤΚΣ GR1420004 «Κάρλα – Μαυροβούνι – Κεφαλόβρυσος Βελεστίου – Νεοχώρι», η ΖΕΠ GR1420006 «Όρος Μαυροβούνι» και ο ΤΚΣ GR1430007 «Περιοχή ταμιευτήρων πρώην λίμνης Κάρλας» βρίσκονται εντός της περιοχής αρμοδιότητας του Φ.Δ. Επίσης, στην περιοχή αρμοδιότητας του Φ.Δ. εντοπίζονται και μικρά τμήματα από άλλες πέντε περιοχές Natura2000 (ΤΚΣ GR1420003 «Αισθητικό δάσος Όσσας», ΖΕΠ GR1420007 «Όρος Όσσα», ΖΕΠ GR1420011 «Περιοχή Θεσσαλικού κάμπου», ΤΚΣ GR1430001 «Όρος Πήλιο και θαλάσσια παράκτια ζώνη», ΖΕΠ GR1430008 «Όρος Πήλιο»). Στην Π.Ο.Κα.Μα.ΚεΒε. έχουν καταγραφεί τύποι οικοτόπων που περιλαμβάνονται στο Παράρτημα Ι της Οδηγίας 92/43/ΕΟΚ, εκ των οποίων οι τρεις χαρακτηρίζονται από την Οδηγία ως προτεραιότητας (1120 – Εκτάσεις θαλάσσιας βλάστησης με *Posidonia*, 6110 – Παρόχθιοι ασβεστούχοι ή βασεόφιλοι λειμώνες από *Alysso-Sedion albi*, 6220 – Ψευδοστέπα με αγροστώδη και μονοετή φυτά από *Thero-Brachypodietea*).

2.2 Καθεστώς Διαχείρισης

Ο Φορέας Διαχείρισης της Π.Ο.Κα.Μα.ΚεΒε. είναι Νομικό Πρόσωπο Ιδιωτικού Δικαίου (Ν.Π.Ι.Δ.) και συστάθηκε το 2003 βάση του νόμου 2742/1999 όπως τροποποιήθηκε από τον 3044/2002. Ως βασικός σκοπός του Φορέα Διαχείρισης της Π.Ο.Κα.Μα.ΚεΒε. ορίζεται η προστασία και διατήρηση της βιοποικιλότητας και του συνόλου των οικοσυστημικών διεργασιών στα όρια της ευρύτερης περιοχής. Μεταξύ των κύριων στόχων είναι η ανάδειξη και διαχείριση του υπό σύσταση λιμναίου περιβάλλοντος της Κάρλας και των λοιπών ταμιευτήρων της περιοχής, καθώς και του φυσικού περιβάλλοντος της ευρύτερης περιοχής, η διαχείριση των ενδιαιτημάτων της πανίδας – χλωρίδας, με ιδιαίτερη έμφαση στην ορνιθοπανίδα της περιοχής, η ενίσχυση της βιώσιμης ανάπτυξης δίνοντας έμφαση στην εφαρμογή των αρχών της περιβαλλοντικής κατεύθυνσης στον πρωτογενή και δευτερογενή τομέα αλλά και η εκπαίδευση και ευαισθητοποίηση του κοινού.

2.3 Σύντομη αναφορά στο έργο επαναδημιουργίας Κάρλας

Συνολικά, το έργο επαναδημιουργίας της λίμνης Κάρλας αφορά στη δημιουργία μιας μεγάλης υγροτοπικής έκτασης (λίμνης περιβαλλόμενης από ζώνες ειδικής διαχείρισης) και περιλάμβανε έργα δημιουργίας της λίμνης, συμπληρωματικά έργα, έργα περιβαλλοντικής ανάδειξης και έργα αρδευτικών και υδρευτικών δικτύων. Το έργο σκοπεύει να εξυπηρετήσει πολλαπλούς περιβαλλοντικούς και κοινωνικούς σκοπούς, με σημαντικότερους τον έμμεσο εμπλουτισμό του τοπικού υδροφορέα, την αποκατάσταση του λιμναίου και χερσαίου οικοσυστήματος καθώς και την κάλυψη αρδευτικών και υδρευτικών αναγκών του τοπικού πληθυσμού.

2.4 Δεδομένα προηγούμενων μελετών παρακολούθησης (monitoring) της ποιότητας νερού στο νέο ταμιευτήρα της Κάρλας.

Η λίμνη Κάρλας αποτελεί μια ιδιαίτερη περίπτωση, τόσο σε ότι αφορά την υδρολογία, όσο και την οικολογία και βιολογία της. Με βάση τις τυπολογικές παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για τους

ταμιευτήρες της μεσογειακής οικοπεριοχής κατατάσσεται στον τύπο L-M5/7A, χωρίς βέβαια να πληροί όλα τα χαρακτηριστικά του συγκεκριμένου τύπου. Ωστόσο, αποτελεί ειδική περίπτωση η οποία δεν μπορεί να ομαδοποιηθεί προς το παρόν τουλάχιστον με άλλες λίμνες ή ταμιευτήρες και δεν είναι δυνατόν να βρεθούν συγκριτικές συνθήκες αναφοράς (Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Θεσσαλίας, ΦΕΚ 2561B/25-9-2014). Στο ίδιο σχέδιο διαχείρισης τόσο η οικολογική όσο και η χημική κατάσταση του ταμιευτήρα χαρακτηρίζεται ως «άγνωστη». Επίσης, τα όρια που τίθενται για ορισμένες φυσικοχημικές παραμέτρους προκειμένου να χαρακτηρισθεί ένα λιμναίο υδάτινο σώμα σε καλή ή μέτρια κατάσταση περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων τον ολικό φωσφόρο (0,030 mg/L), ολικό άζωτο (1mg/L), αμμώνιο (0,5 mg/L) και νιτρώδη (0,05 mg/L).

Λιμνολογικά στοιχεία για την τέως λίμνη Κάρλας – πριν την αποξήρανση- συναντώνται στην βιβλιογραφία (Bull. Inst. Océanogr. Monaco, 1083 (1956) 1–19), όπου αρκετά βιολογικά και φυσικοχημικά στοιχεία χαρακτηρίζουν τη λίμνη ως ευτροφική με υψηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών. Πρόσφατα στοιχεία σχετικά με τις συγκεντρώσεις θρεπτικών στη λίμνη (Advances in Oceanography and Limnology, 8(1) (2017) 33-51) δείχνουν ότι οι συγκεντρώσεις νιτρωδών (NO₂-N) ήταν πολύ χαμηλές για το μεγαλύτερο διάστημα της μελέτης (Ιούλιος 2013 – Ιούλιος 2015) προσεγγίζοντας την τιμή των 2.5 mg/L μόνο τον Μάιο του 2015. Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO₃-N) και των αμμωνιακών (NH₄-N) ήταν υψηλές και παρουσίαζαν περιοδική και χωρική διακύμανση. Η συγκέντρωση του ολικού διαλυμένου ανόργανου αζώτου κυμαίνονταν από 0,5 mg/L έως και τιμές >15 mg/L τον Ιούλιο του 2015. Η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου κυμαίνονταν από μη ανιχνεύσιμες τιμές (Νοέμβριος – Μάιος 2014) έως και 3 mg/L (Σεπτέμβριος 2013). Τα στοιχεία αυτά δείχνουν ότι σε πολλές περιπτώσεις οι παράμετροι που επηρεάζουν την τροφική κατάσταση της λίμνης υπερβαίνουν σημαντικά τα όρια που τίθενται στο σχετικό σχέδιο διαχείρισης. Σημειώνεται ότι σύμφωνα με το σχέδιο διαχείρισης των λεκανών απορροής ποταμών του ΥΔ Θεσσαλίας, οι ημερήσιες εισροές θρεπτικών στον ταμιευτήρα της Κάρλας ανέρχονται σε 8200 Kg για το N και σε 870 Kg για το P. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η λίμνη να εμφανίζει συμπτώματα ευτροφισμού, σε συμφωνία με τις υψηλές τιμές αζώτου και φωσφόρου που προσδιορίστηκαν στην ανωτέρω μελέτη.

Σχετικά με την παρουσία φυτοφαρμάκων στον Ταμιευτήρα Κάρλας, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των τοξικολογικών εξετάσεων που κοινοποίησε στο Φορέα Διαχείρισης της λίμνης Κάρλας το 2016, το Τμήμα Τοξικολογίας, Καταλοίπων και Περιβαλλοντικών Ρυπαντών του Κτηνιατρικού Κέντρου Αθηνών του Υπουργείου Αγροτικής Ανάπτυξης και Τροφίμων έχει αναφερθεί η ανίχνευση υπολειμμάτων καρβαμιδικών εστέρων. Όπως αναφέρεται σε ανακοίνωση του Φορέα, «σύμφωνα με τα ευρήματα στο πεπτικό σύστημα διαφορετικών ειδών πτηνών ανιχνεύθηκαν υπολείμματα καρβαμιδικών εστέρων, ουσίες που σχετίζονται με την παρουσία παρασιτοκτόνων φυτοφαρμάκων ενώ δεν ανιχνεύθηκε κανενός είδους άλλη τοξική ουσία». Είναι χαρακτηριστικό ότι οι εν λόγω ουσίες βρέθηκαν σε συγκεκριμένα είδη πτεροπανίδας, που χρησιμοποιούν το ευρύτερο αγρο-οικοσύστημα της περιοχής, για τη διατροφή τους.

Παλιότερες μελέτες επίσης αναφέρουν ότι ανιχνεύτηκαν κυανοτοξίνες της ομάδας των μικροκυστινών σε συγκέντρωση συνολικών ενδοκυττάρων μικροκυστινών από 1.01 - 9.83 µg/L) (Science of the Total Environment (2013) 452–453, 116–124). Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε ήταν βασισμένη σε ELISA και τα αποτελέσματα δεν επιβεβαιώθηκαν με φασματομετρία μάζας.

3. ΑΝΑΓΚΑΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΠΑΡΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ

Τα τελευταία χρόνια, οι εξελίξεις και η πρόοδος στον τομέα της περιβαλλοντικής αναλυτικής Χημείας, επέτρεψαν στην επιστημονική κοινότητα να προσδιορίζει με ακρίβεια και ιδιαίτερη ευαισθησία ένα πλήθος χημικών ουσιών σε περιβαλλοντικά δείγματα. Στις ουσίες αυτές συμπεριλαμβάνονται ανθρωπογενούς ή βιογενούς προέλευσης χημικές ενώσεις, πολλές από τις οποίες δεν συμπεριλαμβάνονται στα ήδη υπάρχοντα προγράμματα παρακολούθησης ρύπανσης και έχουν τη δυνατότητα να εισέρχονται στο περιβάλλον και να επιδρούν αρνητικά στα οικοσυστήματα και στον

ανθρώπινο οργανισμό. Με βάση τα παραπάνω, είναι πλέον σαφές ότι απαιτείται εντατικός έλεγχος σχετικά με την παρουσία παραδοσιακών και νέων ρύπων, καθώς και με την τύχη τους στο περιβάλλον.

3.1 Κυανοτοξίνες

Τα κυανοβακτήρια είναι ευρέως διαδεδομένοι φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί και εμφανίζονται σε επιφανειακά νερά διαφόρων περιοχών του πλανήτη, κάτω από τις κατάλληλες περιβαλλοντικές συνθήκες. Υπό συνθήκες αυξημένης παρουσίας θρεπτικών συστατικών και σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών, οι μικροοργανισμοί αυτοί είναι δυνατό να πολλαπλασιαστούν μαζικά και σε σύντομα χρονικά διαστήματα, σχηματίζοντας μαζικές συναθροίσεις, γνωστές και ως ανθίσεις (blooms). Οι ανθίσεις αυτές συνοδεύονται από την παραγωγή βιοδραστικών ενώσεων με δομική και βιοχημική ποικιλομορφία, που έχουν αποδεδειγμένα τοξικές επιδράσεις σε ανθρώπους και άλλους οργανισμούς, ενώ μπορεί να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στα υδατικά οικοσυστήματα, στη βιοποικιλότητα και στη δημόσια υγεία.

Αναλυτικότερα, οι ενώσεις αυτές περιλαμβάνουν μεταξύ των άλλων πτητικές/ημιπτητικές ουσίες που προσδίδουν γεύση και οσμή στο νερό (water taste and odour compounds) και ισχυρές τοξίνες (κυανοτοξίνες). Οι κυανοτοξίνες περιλαμβάνουν ένα μεγάλο εύρος από χημικές ενώσεις με διάφορες χημικές δομές (κυκλικά πεπτίδια, αλκαλοειδή, λιπο-πολυσακχαρίτες, αμινοξέα κ.α.) και βιοδραστικότητα (ηπατοτοξικότητα, νευροτοξικότητα, κυτταροτοξικότητα κ.α.). Η ποικιλία των χημικών δομών, φυσικοχημικών ιδιοτήτων, βιολογικών δράσεων καθώς και το μεγάλο πλήθος τους αποτελούν μεγάλες προκλήσεις για την αξιόπιστη ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό τους. Οι σημαντικότερες ενώσεις και κατηγορίες ενώσεων που αποτελούν τις κυανοτοξίνες είναι τα κυκλικά πεπτίδια (μικροκυστίνες), τα αλκαλοειδή (ανατοξίνη-α, κυλινδροσπερμοψίνη, σαξιτοξίνες) και τα αμινοξέα (BMAA, DAB).

Οι μικροκυστίνες (microcystins, MCs), αποτελούν τις πιο ευρέως διαδεδομένες κυανοτοξίνες με ηπατοτοξική δράση. Διαθέτουν δομή μονοκυκλικού επταπεπτιδίου και παράγονται από διάφορα είδη κυανοβακτηρίων συμπεριλαμβανομένων των *Microcystis*, *Planktothrix* (*Oscillatoria*), *Anabaena*, και *Nostoc* sp. Για τη μικροκυστίνη MC-LR ο Διεθνής Οργανισμός Υγείας (WHO) έχει θέση ως ανώτατη συγκέντρωση στα πόσιμα νερά το 1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Μια άλλη σημαντική κατηγορία τοξινών είναι οι αλκαλοειδείς κυανοτοξίνες, με αζωτούχο κυκλικό δακτύλιο στη δομή τους, που εμφανίζουν υψηλή νευροτοξικότητα και περιλαμβάνουν κυρίως τις ενώσεις ανατοξίνη-α, (ANA), σαξιτοξίνη (*saxitoxin*, STX) και νεοσαξιτοξίνη, (neo-STX). Η ανατοξίνη-α παράγεται από κυανοβακτήρια ευρέως διαδεδομένα σε επιφανειακά ύδατα όπως *Anabaena*, *Aphanizomenon* και *Planktothrix* sp. ενώ χαρακτηρίζεται και ως “Very Fast Death Factor- VFDF” εξαιτίας της εξαιρετικά υψηλής οξείας τοξικότητάς της. Η υδατοδιαλυτότητα της ουσίας την καθιστά ικανή να μεταφέρεται μέσω των υδάτινων φορέων και να αποτελεί πιθανή πηγή ρύπανσης νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.

Η κυλινδροσπερμοψίνη (*cylindrospermopsin*, CYN) είναι ένα αλκαλοειδές με ηπατοτοξική δράση και υψηλή υδατοδιαλυτότητα. Παράγεται κυρίως από τα γένη *Cylindrospermopsis raciborskii*, *Aphanizomenon ovalisporum*, *Anabaena planctonica*, και *Oscillatoria* sp.. Τα τελευταία χρόνια εντοπίζεται σε επιφανειακά νερά, σε όλο και περισσότερες χώρες με διαφορετικές κλιματικές συνθήκες. Η αυξανόμενη παρουσία της συνδέεται με την αυξανόμενη παρουσία των κυανοβακτηρίων που την παράγουν, που συνδέεται με την κλιματική αλλαγή και τις αυξημένες ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η παρουσία της κυλινδροσπερμοψίνης έχει επιβεβαιωθεί σε επιφανειακά νερά πολλών χωρών μεταξύ των οποίων της Γαλλίας, Γερμανίας, Πολωνίας, Φινλανδίας, Τουρκίας και Ιταλίας.

Άλλες νευροτοξίνες ανήκουν στην κατηγορία των αμινοξέων, όπως η β-N-methylamino-L-alanine (BMAA) που πρόσφατα συσχετίστηκε με διάφορες νευροεκφυλιστικές παθήσεις, όπως Αμυοτροφική Πλάγια Σκλήρυνση (ALS) και την Νόσο Alzheimer’s. Ο προσδιορισμός της ουσίας εμφανίζει αναλυτικές

προκλήσεις, καθώς πολλές φορές είναι δύσκολος ο διαχωρισμός της από την επίσης τοξική ισομερή ουσία 2,4-diaminobutyric acid (2,4-DAB).

Οι κυανοτοξίνες είναι δυνατό να διεισδύσουν στην τροφική αλυσίδα και να επηρεάσουν εμμέσως ένα μεγάλο μέρος των οργανισμών ενός υδατικού συστήματος, μέσω της βιοσυσώρευσης και βιομεγέθυνσης σε ψάρια και άλλους οργανισμούς.

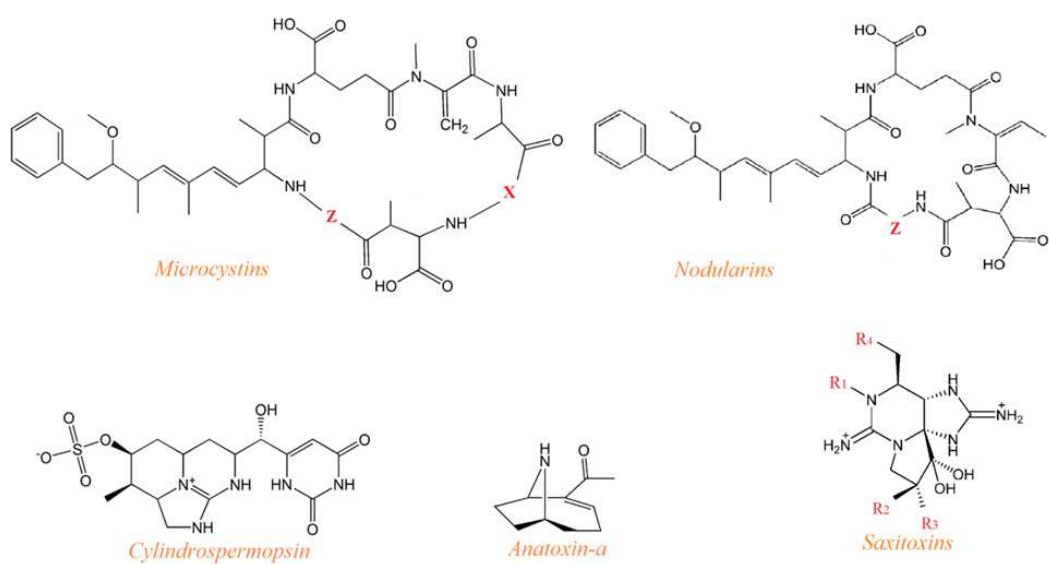
Στην Ελλάδα, η παρουσία και η άνθιση κυανοβακτηρίων έχει παρατηρηθεί σε διάφορους επιφανειακούς ταμιευτήρες, φυσικούς ή τεχνητούς. Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν αναφέρεται η παρουσία κυρίως μικροκυστινών. Επιπλέον, έχει αναφερθεί η παρουσία και βιοσυσώρευση μικροκυστινών σε ιστούς ψαριών προερχόμενους από διαφορετικά υδατικά συστήματα της χώρας.

Η εμφάνιση κυανοβακτηριακών ανθίσεων και τοξικών μεταβολιτών τους, σχετίζεται άμεσα με ανθρωπογενούς προέλευσης δραστηριότητες που ενισχύουν την παρουσία θρεπτικών συστατικών και την εμφάνιση ευτροφικών συνθηκών. Οι μελέτες για την παρουσία ουσιών που σχετίζονται με την παρουσία κυανοβακτηρίων στην Ελλάδα είναι γενικά ελλιπείς και στις περισσότερες περιπτώσεις η μεθοδολογία που έχει ακολουθηθεί έχει βασιστεί σε τεχνικές όπως πχ ανοσοενζυμικές (ELISA) οι οποίες δεν έχουν τη δυνατότητα ταυτοποίησης και ακριβούς ποσοτικού προσδιορισμού των κυανοτοξινών, έχουν μεγάλη αβεβαιότητα και συχνά εμφανίζουν σημαντικά θετικά σφάλματα.

Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχουν ακόμη ολοκληρωμένα αναλυτικά αποτελέσματα που θα αποτελέσουν τη βάση για την εφαρμογή σχεδίων παρακολούθησης και μέτρων προστασίας και αντιμετώπισης.

Μελέτες του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Αναλύσεων του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» σε επιφανειακά ύδατα πολλών περιοχών της Ελλάδας, υποδεικνύουν την παρουσία διαφόρων ειδών κυανοτοξινών. Το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Αναλύσεων του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» έχει ασχοληθεί συστηματικά με την ανάπτυξη και επικύρωση αναλυτικών μεθόδων για τον ασφαλή προσδιορισμό διαφορετικών κατηγοριών κυανοτοξινών (μικροκυστίνες, κυλινδροσπερμοψίνη, ανατοξίνη-α, σαξιτοξίνες, BMAA, DAB) σε περιβαλλοντικά δείγματα νερού, βιομάζας και ζωικών ιστών. Είναι το μοναδικό Εργαστήριο στην Ελλάδα κι ένα από τα ελάχιστα στην Ευρώπη που διαθέτει διαπίστευση (ΕΣΥΔ) σύμφωνα με το πρότυπο ISO 17025 για τον προσδιορισμό κυανοτοξινών. Ο προσδιορισμός των ουσιών αυτών αποτελεί μια περίπλοκη διαδικασία, καθώς συμπεριλαμβάνει χημικές ουσίες με σημαντικές διαφορές στη δομή και τις φυσικοχημικές ιδιότητες, οι οποίες παρουσιάζονται σε ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις στα περιβαλλοντικά δείγματα. Οι μέθοδοι βασίζονται στην τεχνική υγροχρωματογραφίας υψηλής απόδοσης συζευγμένης με φασματομετρία μαζών τεχνολογίας τριπλού τετραπόλου (LC-MS/MS), η οποία παρέχει την δυνατότητα για ταυτόχρονη ταυτοποίηση και ποσοτικό προσδιορισμό των τοξινών. Η τεχνική αυτή παρουσιάζει αυξημένη βεβαιότητα στα αποτελέσματα δεδομένου ότι βασίζεται στα χαρακτηριστικά και μοναδικά φάσματα μαζών της κάθε μιας από τις προσδιοριζόμενες ουσίες.

Επίσης, η σημαντική συνεισφορά του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Αναλύσεων του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» στην ανάπτυξη αναλυτικών μεθόδων προσδιορισμού κυανοτοξινών σε περιβαλλοντικά δείγματα, αποτυπώθηκε σε μια σειρά από τυποποιημένες διαδικασίες λειτουργίας (Standard Operating Procedures-SOPs) που παρουσιάζονται στο Handbook of Cyanobacterial Monitoring and Cyanotoxin Analysis, Edited by J. Meriluoto, L. Spoof and G. A. Codd, 2017, pp. 196-201, John Wiley & Sons. ISBN: 978-1-119-06868-6, (<http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-1119068681.html>).



Σχήμα 1. Δομές κυανοτοξινών.

3.2 Φυτοφάρμακα

Η μεγάλη ανάγκη για αυξημένη παραγωγή αγροτικών προϊόντων, οδήγησε στην αύξηση της χρήσης φυτοφαρμάκων (παρασιτοκτόνων), προκειμένου να προστατευθούν οι καλλιέργειες από ασθένειες, έντομα και ζιζάνια. Η χρήση των φυτοφαρμάκων παγκοσμίως αυξήθηκε δραματικά τις δύο προηγούμενες δεκαετίες επιφέροντας αλλαγές στον τρόπο καλλιέργειας και αύξηση στους ρυθμούς καλλιέργειας (υπερκαλλιέργεια). Αυτή η διαδεδομένη χρήση φυτοφαρμάκων έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία υπολειμμάτων τους σε ποικίλα περιβαλλοντικά δείγματα (επιφανειακά ύδατα, έδαφος, φυτά). Η ρύπανση των επιφανειακών υδάτων με φυτοφάρμακα έχει καταγραφεί παγκοσμίως και αποτελεί θέμα μείζονος σημασίας που προκαλεί ανησυχία τόσο σε τοπική, εθνική όσο και σε παγκόσμια κλίμακα.

Τα υπολείμματα φυτοφαρμάκων μπορεί να βρεθούν στο υδατικό σύστημα μέσω διαφόρων τρόπων. Κυρίως, μεταφέρονται μέσω της απόπλυσης του εδάφους από το νερό της βροχής (run-off). Επίσης, η ρύπανση των υδάτων με φυτοφάρμακα μπορεί να γίνει εξαιτίας της απρόσεκτης απόρριψης των άδειων δοχείων τους καθώς και από τον καθαρισμό του εξοπλισμού που χρησιμοποιήθηκε για την εφαρμογή τους.

Τα περισσότερα φυτοφάρμακα είναι σταθερές ενώσεις, δηλαδή δεν διασπώνται εύκολα στο περιβάλλον. Οι επιπτώσεις τους στην υγεία και στο περιβάλλον δεν είναι ακριβώς γνωστές. Τα φυτοφάρμακα συνδέονται με χρόνιες ασθένειες, καρκίνο και νευρολογικά φαινόμενα. Παρόλα αυτά η πλήρης απαγόρευσή τους θα δημιουργούσε τεράστια προβλήματα στη γεωργική παραγωγή. Για το λόγο αυτό η χρήση τους πρέπει να γίνεται με την ορθή αγροτική πρακτική.

Οι τριαζίνες και τα οργανοφωσφορικά φυτοφάρμακα, μαζί με τα διθειοκαρβαμιδικά αποτελούσαν επί χρόνια τις κύριες κατηγορίες φυτοφαρμάκων που χρησιμοποιούνταν στην Ελλάδα. Επίσης, έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες κατηγορίες όπως οι δινιτροανιλίδες, τα αμιδικά και τα καρβαμιδικά σε μικρότερη κλίμακα. Δεδομένης της μεγάλης ποικιλίας φυτοπροστατευτικών προϊόντων που χρησιμοποιούνται ή έχουν χρησιμοποιηθεί στο παρελθόν στις Ελληνικές καλλιέργειες, είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός ενός μεγάλου εύρους ενώσεων που ανήκουν σε διαφορετικές χημικές ομάδες.

3.3 Θρεπτικά στοιχεία-Ευτροφισμός

Ο ευτροφισμός είναι περιβαλλοντικό πρόβλημα που παρουσιάζεται σε επιφανειακά ύδατα και οφείλεται κυρίως στην υπέρμετρη αύξηση της συγκέντρωσης θρεπτικών στοιχείων, όπως νιτρικών και φωσφορικών ενώσεων πάνω από τα φυσιολογικά επίπεδα. Οι συνθήκες αυτές ευνοούν την απότομη άνθιση (bloom) οργανισμών, όπως τα κυανοβακτήρια και ευκαρυωτικά φύκη (algae) με αποτέλεσμα συχνά να σχηματίζεται ένα έντονο πράσινο επικάλυμμα στην επιφάνεια του νερού το οποίο μειώνει την διαπερατότητα του φωτός και οδηγεί στο θάνατο φωτοσυνθετικούς οργανισμούς που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του νερού. Ταυτόχρονα, με την αποσύνθεση των οργανισμών αυτών προκαλείται μείωση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό επηρεάζοντας τόσο την χλωρίδα όσο και την πανίδα του υδάτινου σώματος και υποβαθμίζοντας την ποιότητα των υδάτων. Η αύξηση των θρεπτικών συστατικών στο νερό μπορεί να προκληθεί τόσο από σημειακές όσο και από διάχυτες πηγές ρύπανσης.

Οι σημειακές πηγές ρύπανσης σχετίζονται με απορροές ρυπαντικών φορτίων, κυρίως από τα αστικά υγρά απόβλητα από οικισμούς που εξυπηρετούνται από τα δίκτυα αποχέτευσης ή/ και κεντρικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων, την εσταυλισμένη κτηνοτροφία, τη βιομηχανία, τις μεταλλευτικές δραστηριότητες καθώς και τους χώρους ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων. Οι μη σημειακές ή διάχυτες πηγές ρύπανσης των επιφανειακών υδάτινων σωμάτων, σχετίζονται με απορροές ρυπαντικών φορτίων, κυρίως

θρεπτικών από την αγροτική δραστηριότητα, την κτηνοτροφία και τα αστικά απόβλητα από οικισμούς που δεν εξυπηρετούνται από τα δίκτυα αποχέτευσης και κεντρικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Ειδικότερα για την λεκάνη απορροής του Πηνειού ποταμού, το φορτίο αζώτου λόγω της κτηνοτροφικής δραστηριότητας είναι πάνω από 60% του συνόλου, ενώ μεγαλύτερη είναι η επίδραση του φορτίου φωσφόρου λόγω της γεωργικής δραστηριότητας (περίπου 70% του συνόλου) (Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Θεσσαλίας, ΦΕΚ 2561Β/25-9-2014). Όπως αναφέρθηκε ήδη, ο ταμιευτήρας της Κάρλας δέχεται υψηλές ροές φορτίων αζώτου και φωσφόρου τόσο από σημειακές όσο και από διάχυτες πηγές ρύπανσης, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις υψηλές τιμές N και P που έχουν καταγραφεί σε προηγούμενες μελέτες. Τα δεδομένα αυτά δείχνουν ότι είναι επιβεβλημένη η παρακολούθηση των παραμέτρων αυτών (N & P) καθώς σχετίζονται άμεσα με την κατάσταση των υδάτων στον ταμιευτήρα και αποτελούν βασικούς δείκτες για την δημιουργία ανθίσεων (blooms) φυτοπλαγκτού κυρίως κατά την θερινή περίοδο του έτους. Επίσης, το χαμηλό επίπεδο της στάθμης του νερού στον ταμιευτήρα, καθώς και η μεγάλη περίοδος παραμονής του νερού οδηγούν σε συσσώρευση θρεπτικών συστατικών. Αυτό έχει ως συνέπεια την ενίσχυση του ευτροφισμού της λίμνης και την πυροδότηση, υπό κατάλληλες συνθήκες, της απότομης ανάπτυξης διαφόρων φυκών και ειδικότερα την κυανοβακτηριακή άνθιση (cyanobacterial bloom), όπως έχει ήδη παρατηρηθεί αρκετές φορές κατά τους θερινούς/φθινοπωρινούς μήνες.

4. ΜΕΘΟΔΟΣ ΥΛΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΟΥ ΕΡΓΟΥ

4.1 Συχνότητα και χωροθέτηση δειγματοληψιών

Τα δείγματα ελήφθησαν από το προσωπικό του Φορέα Διαχείρισης (ΦΔ) της Λίμνης Κάρλα ακολουθώντας το κατάλληλο πρωτόκολλο, ανά 15 ημέρες, για το χρονικό διάστημα των 3 μηνών, από τρεις (3) σταθμούς δειγματοληψίας του Ταμιευτήρα της Κάρλας, οι συντεταγμένες των οποίων σε ΕΓΣΑ '87 είναι οι εξής:

ST1: Πελαγικός σταθμός εντός του Ταμιευτήρα Χ=400512, Ψ=4370422.

ST3: Βόρειο-Ανατολική πλευρά Ταμιευτήρα-Ανάμεσα στις νησίδες της Λίμνης Κάρλας Χ=399408, Ψ=4374086.

ST5: Τεχνητός Υγρότοπος – Κεντρικό Τμήμα Χ=394863, Ψ=4374453.

Επιπλέον, για την καλύτερη εικόνα της κατάστασης του Ταμιευτήρα της Κάρλας ελήφθησαν δείγματα και από δύο ακόμα σταθμούς δειγματοληψίας του Ταμιευτήρα της Κάρλας, οι συντεταγμένες των οποίων σε ΕΓΣΑ '87 είναι οι εξής:

ST2: Είσοδος Τάφρου 2Τ στον Ταμιευτήρα, Χ=398656, Ψ=4367232.

ST4: Αντλιοστάσιο Πέτρας –DP1, Χ=395956, Ψ=4372443.



Σχήμα 2. Χάρτης Ταμιευτήρα Κάρλας

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1. Κυανοτοξίνες

Το Πρόγραμμα Παρακολούθησης του ταμειευτήρα της Κάρλας περιέλαβε τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των εξής παραμέτρων:

Κυανοτοξίνες: 12 Microcystins ([D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, MC-HtyR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, MC-HilR, MC-WR, MC-LA, MC-LY, MC-LW, MC-LF), Nodularin (NOD), Cylindrospermopsin (CYN) και Anatoxin-a (ANA-a).

Αριθμός δειγμάτων: 20 δείγματα νερού, βιομάζας ή ιστού

Αναλύθηκαν 20 δείγματα νερού. Σε κάθε δείγμα προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των διαλυμένων στο νερό κυανοτοξινών (εξωκυττάρια κυανοτοξίνες) και των κυανοτοξινών που βρίσκονται μέσα στα κύτταρα των κυανοβακτηρίων του δείγματος, δηλαδή στην αιωρούμενη βιομάζα (ενδοκυττάρια κυανοτοξίνες). Η ταυτοποίηση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των κυανοτοξινών έγιναν με χρήση υγρής χρωματογραφίας σε συνδυασμό με συζευγμένη φασματομετρία μαζών (LC-MS/MS). Η τεχνική αυτή προσδίδει αυξημένη βεβαιότητα στα αποτελέσματα δεδομένου ότι βασίζεται στις χαρακτηριστικές μεταπτώσεις στα φάσματα μαζών της κάθε μιας από τις προσδιοριζόμενες ουσίες σε αντίθεση με άλλες τεχνικές όπως πχ ανοσοενζυμικές (ELISA) οι οποίες δεν έχουν τη δυνατότητα ταυτοποίησης και ακριβούς ποσοτικού προσδιορισμού των κυανοτοξινών, έχουν μεγάλη αβεβαιότητα και συχνά εμφανίζουν σημαντικά θετικά σφάλματα.

Σε κάθε δείγμα νερού πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των 15 κυανοτοξινών σύμφωνα με απαιτήσεις της σύμβασης.

Τα αναλυτικά αποτελέσματα του προσδιορισμού των εξωκυττάρια κυανοτοξινών παρατίθενται στον Πίνακα 1. Τα αναλυτικά αποτελέσματα του προσδιορισμού των ενδοκυττάρια κυανοτοξινών παρατίθενται στον Πίνακα 2.

ΠΙΝΑΚΑΣ 1. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΞΩΚΥΤΤΑΡΙΩΝ ΚΥΑΝΟΤΟΞΙΝΩΝ (µg/L)

A/A	Σταθμός δειγμ.	Ημερομηνία δειγμ.	CYN	ANA-a	[D-Asp3] MC-RR	MC-RR	NOD	MC-YR	MC- HtyR	[D-Asp3] MC-LR	MC-LR	MC- HilR	MC-WR	MC-LA	MC-LY	MC-LW	MC-LF
1	ST1	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
2	ST2	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
3	ST3	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
4	ST5	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
5	ST1	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
6	ST2	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
7	ST3	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
8	ST4	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
9	ST5	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
10	ST1	31/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
11	ST3	31/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
12	ST1	4/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
13	ST3	4/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
14	ST5	4/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
15	ST1	24/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
16	ST3	24/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
17	ST5	24/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
18	ST1	6/11/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
19	ST3	6/11/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
20	ST5	6/11/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.

Όταν το αποτέλεσμα είναι κατώτερο του ορίου ανίχνευσης (LOD), αναφέρεται ως “M.A.” (Μη Ανιχνεύσιμο).

ΥΠΟΜΝΗΜΑ : Όρια ανίχνευσης εξωκυττάρων κυανοτοξινών															
	CYN	ANA-a	[D-Asp3] MC-RR	MC-RR	NOD	MC-YR	MC- HtyR	[D-Asp3] MC-LR	MC-LR	MC-HilR	MC-WR	MC-LA	MC-LY	MC-LW	MC-LF
LOD (µg/L)	0,001	0,001	0,002	0,001	0,002	0,004	0,007	0,004	0,004	0,006	0,006	0,003	0,006	0,004	0,005

ΠΙΝΑΚΑΣ 2. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΝΔΟΚΥΤΤΑΡΙΩΝ ΚΥΑΝΟΤΟΞΙΝΩΝ (μg/L)

A/A	Σταθμός δειγμ.	Ημερομηνία δειγμ.	CYN	ANA-a	[D-Asp3] MC-RR	MC-RR	NOD	MC-YR	MC- HtyR	[D-Asp3] MC-LR	MC-LR	MC- HilR	MC-WR	MC-LA	MC-LY	MC-LW	MC-LF
1	ST1	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
2	ST2	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
3	ST3	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
4	ST5	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
5	ST1	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
6	ST2	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
7	ST3	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
8	ST4	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
9	ST5	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
10	ST1	31/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
11	ST3	31/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
12	ST1	4/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
13	ST3	4/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
14	ST5	4/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	0,016	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
15	ST1	24/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
16	ST3	24/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
17	ST5	24/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.	0,014	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
18	ST1	6/11/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
19	ST3	6/11/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
20	ST5	6/11/2017	M.A.	M.A.	M.A.	0,007	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.

“M.A.” (Μη Ανιχνεύσιμο).

Τα όρια ανίχνευσης των ενδοκυττάρων κυανοτοξινών ανά μονάδα όγκου δείγματος νερού εξαρτώνται από την ποσότητα των κυττάρων που βρίσκονται στο δείγμα.

Συνοπτικά τα αποτελέσματα μαζί με το σύνολο των κυανοτοξινών στα δείγματα νερού, παρατίθενται στον Πίνακα 3.

Πίνακας 3. Κυανοτοξίνες στα δείγματα νερού					
A/A	Σταθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Εξωκυττάριας (μg/L)	Ενδοκυττάριας (μg/L)	Σύνολο κυανοτοξινών στο δείγμα νερού (μg/L)
1	ST1	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
2	ST2	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
3	ST3	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
4	ST5	3/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
5	ST1	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
6	ST2	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
7	ST3	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
8	ST4	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
9	ST5	18/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
10	ST1	31/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
11	ST3	31/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.
12	ST1	4/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.
13	ST3	4/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.
14	ST5	4/10/2017	M.A.	MC-RR: 0,016	MC-RR: 0,016
15	ST1	24/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.
16	ST3	24/10/2017	M.A.	M.A.	M.A.
17	ST5	24/10/2017	M.A.	MC-RR: 0,014	MC-RR: 0,014
18	ST1	6/11/2017	M.A.	M.A.	M.A.
19	ST3	6/11/2017	M.A.	M.A.	M.A.
20	ST5	6/11/2017	M.A.	MC-RR: 0,007	MC-RR: 0,007

M.A.: Μη ανιχνεύσιμες

Ανιχνεύτηκε η κυανοτοξίνη microcystin-RR (MC-RR) σε 3 δείγματα, στο ενδοκυττάριο κλάσμα. Τα 3 δείγματα είχαν ληφθεί από το σημείο ST5. Στα υπόλοιπα δείγματα δεν ανιχνεύτηκαν κυανοτοξίνες.

Ο Διεθνής Οργανισμός Υγείας (World Health Organization - WHO) έχει θεσπίσει προτεινόμενα όρια για την παρουσία μικροκυστινών σε επιφανειακά νερά που χρησιμοποιούνται για λόγους αναψυχής. Σύμφωνα με αυτά, η παρουσία μικροκυστινών με συνολική συγκέντρωση (σύνολο ενδοκυττάριας και εξωκυττάριας συγκέντρωσης) μικρότερης των 10 μg/L αντιστοιχεί σε μικρή πιθανότητα αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Συνολική συγκέντρωση μεταξύ 10-20 μg/L, αντιστοιχεί σε μέση πιθανότητα αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία. Τέλος, συνολική συγκέντρωση μεγαλύτερη των 20 μg/L, συνδέεται με υψηλή πιθανότητα αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία.

Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε αντιστοιχία με παλαιότερες αναλύσεις στο νερό της λίμνης Κάρλας, που πραγματοποίησε το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Αναλύσεων του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» κατά τη διάρκεια των ετών 2013-2014, οπότε και είχαν προσδιοριστεί ίχνη

των μικροκυστινών [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR και MC-LR. Επιπλέον, είχαν προσδιοριστεί CYN, ANA καθώς και ίχνη σαξιτοξινών κυρίως το μήνα Ιούλιο (Advances in Oceanography and Limnology, 2017; 8(1): DOI: 10.4081/aiol.2017.6350).

Δεν υπάρχει συμφωνία με αποτελέσματα αναλύσεων από παλιότερες μελέτες, όπου βρέθηκε υψηλότερη συγκέντρωση συνολικών ενδοκυττάρων μικροκυστινών (1.01 - 9.83 µg/L) (Science of the Total Environment (2013) 452–453, 116–124). Επισημαίνεται ότι οι δειγματοληψίες στην παραπάνω αναφερόμενη εργασία πραγματοποιήθηκαν σε άλλη χρονική περίοδο (Απρίλιος-Οκτώβριος 2010), ενώ χρησιμοποιήθηκε ανοσοενζυμική μέθοδος (ELISA) η οποία παρουσιάζει υψηλή πιθανότητα θετικών σφαλμάτων και αδυναμία ταυτοποίησης και επαλήθευσης της δομής των μικροκυστινών.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των 15 κυανοτοξινών σε τρία δείγματα ψαριών (σάρκα και συκώτι) και 2 δείγματα πτηνών (συκώτι), σύμφωνα με απαιτήσεις της σύμβασης.

Συγκεκριμένα, στο εργαστήριο προσκομίστηκαν δείγματα ψαριών *Cyprinus Caprio* (Γριβάδι) στα οποία αναλύθηκαν 15 κυανοτοξίνες στη σάρκα και το συκώτι τους. Το ψάρι Α (21/7/2017), ήταν ηλικίας 2 ετών και μήκους 30cm. Το ψάρι Β (21/7/2017) ήταν ηλικίας 1.5 έτους και μήκους 25cm, ενώ το Ψάρι Γ (11/8/2017) ήταν ηλικίας ενός έτους και μήκους 20cm.

Επιπλέον, προσκομίστηκε ένα δείγμα πτηνού *Egretta Garzetta* (Λευκοτσικνιάς) καθώς και ένα δείγμα *Pelecanus Onocrotalus* (Πελεκάνος). Στα δείγματα αυτά προσδιορίστηκε η παρουσία 15 κυανοτοξινών στη σάρκα και το συκώτι τους.

Τα αναλυτικά αποτελέσματα του προσδιορισμού των κυανοτοξινών στα δείγματα ψαριών παρατίθενται στον Πίνακα 4. Τα αναλυτικά αποτελέσματα του προσδιορισμού των κυανοτοξινών στα δείγματα πτηνών παρατίθενται στον Πίνακα 5.

ΠΙΝΑΚΑΣ 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΥΑΝΟΤΟΞΙΝΩΝ ΣΕ ΨΑΡΙΑ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ (ng/g)

A/A	Δείγμα	Ημερομηνία δειγμ.	CYN	ANA-a	[D-Asp3] MC-RR	MC-RR	NOD	MC-YR	MC-HtyR	[D-Asp3] MC-LR	MC-LR	MC-HiLR	MC-WR	MC-LA	MC-LY	MC-LW	MC-LF
1	A σάρκα	21/7/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
2	A συκώτι	21/7/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
3	B σάρκα	21/7/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
4	B συκώτι	21/7/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
5	Γ σάρκα	11/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
6	Γ συκώτι	11/8/2017	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.

A, B, Γ : Τρία διαφορετικά ψάρια του είδους *Cyprinus Caprio*

Όταν το αποτέλεσμα είναι κατώτερο του ορίου ανίχνευσης (LOD), αναφέρεται ως “M.A.” (Μη Ανιχνεύσιμο).

ΠΙΝΑΚΑΣ 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΥΑΝΟΤΟΞΙΝΩΝ ΣΕ ΠΤΗΝΑ (ng/g)

A/A	Δείγμα	CYN	ANA-a	[D-Asp3] MC-RR	MC-RR	NOD	MC-YR	MC-HtyR	[D-Asp3] MC-LR	MC-LR	MC-HiLR	MC-WR	MC-LA	MC-LY	MC-LW	MC-LF
1	Πελεκάνος (συκώτι)	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.
2	Λευκοτσικνιάς (συκώτι)	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.	M.A.

Όταν το αποτέλεσμα είναι κατώτερο του ορίου ανίχνευσης (LOD), αναφέρεται ως “M.A.” (Μη Ανιχνεύσιμο).

ΥΠΟΜΝΗΜΑ ΟΡΙΩΝ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΨΑΡΙΩΝ-ΠΤΗΝΩΝ (LOD)

	CYN	ANA-a	[D-Asp3] MC-RR	MC-RR	NOD	MC-YR	MC-HtyR	[D-Asp3] MC-LR	MC-LR	MC-HiLR	MC-WR	MC-LA	MC-LY	MC-LW	MC-LF
LOD (ng/g)	0,2	0,2	0,4	0,2	0,4	0,8	1,4	0,8	0,8	1,2	1,2	0,6	1,2	0,8	1,0

Στα δείγματα ψαριών και πτηνών που προσκομίστηκαν, δεν ανιχνεύτηκε η παρουσία καμίας από τις 15 υπό μελέτη κυανοτοξίνες. Τα αποτελέσματα δε συμφωνούν με αποτελέσματα αναλύσεων από παλιότερες μελέτες, όπου βρέθηκε μετρήσιμη συγκέντρωση ολικών μικροκυστινών στη σάρκα και το συκώτι ψαριών της λίμνης. Πιο συγκεκριμένα έχει αναφερθεί συνολική συγκέντρωση μικροκυστινών σε ψάρια *cyprinus carpio* (Μάιος και Ιούνιος 2011) που κυμάνθηκαν 108-732 ng/g (International Aquatic Research 2013, 5:8). Σε άλλη μελέτη, κατά της διάρκεια της περιόδου Απριλίου – Οκτωβρίου 2010, αναλύθηκαν ψάρια *Carassius gibelio* και βρέθηκε ολική συγκέντρωση μικροκυστινών 29.8-181.9 ng/g (Science of the Total Environment 452–453 (2013) 116–124). Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι δειγματοληψίες στις παλιότερες μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε άλλες χρονικές περιόδους από την παρούσα μελέτη, ενώ για τον προσδιορισμό των ολικών μικροκυστινών, χρησιμοποιήθηκε ανοσοενζυμική μέθοδος (ELISA) η οποία παρουσιάζει υψηλή πιθανότητα θετικού σφάλματος, ιδιαίτερα σε πολύπλοκα περιβαλλοντικά υποστρώματα όπως είναι οι λιπαροί ιστοί ψαριών και πτηνών.

Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, υποδεικνύουν την ανάγκη για περαιτέρω μακροχρόνια μελέτη της παρουσίας κυανοτοξινών σε ψάρια και πτηνά της περιοχής, χρησιμοποιώντας αξιόπιστες μεθόδους βασισμένες στη φασματομετρία μαζών όπως οι μέθοδοι του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Αναλύσεων του ΕΚΕΦΕ Δημόκριτος, το οποίο είναι Διαπιστευμένο για προσδιορισμούς κυανοτοξινών (ISO 17027) από το ΕΣΥΔ..

5.2 Φυτοφάρμακα

Το Πρόγραμμα Παρακολούθησης του ταμιευτήρα της Κάρλας περιέλαβε επίσης τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των εξής παραμέτρων:

Φυτοφάρμακα: περισσότερες από διακόσιες δραστικές ενώσεις διαφόρων ομάδων

Αριθμός δειγμάτων: 8 δείγματα νερού

Στο πλαίσιο του προγράμματος παρακολούθησης του ταμιευτήρα της Κάρλας, διερευνήθηκε η παρουσία μεγάλου πλήθους φυτοφαρμάκων σε δείγματα νερών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε αναλυτική μέθοδος που περιλαμβάνει προκατεργασία του δείγματος με εκχύλιση στερεάς φάσης (solid phase extraction, SPE) καθώς και τεχνικών υγρής χρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μαζών τεχνολογίας τριπλού τετραπόλου (LC-MS/MS). Με την παραπάνω μέθοδο προσδιορίστηκαν 226 φυτοπροστατευτικές ενώσεις και το όριο αναφοράς της (reporting limit) για όλες της ενώσεις ήταν 0.1 µg/L (ppb). Οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν με την ανωτέρω μέθοδο είναι οι ακόλουθες:

2.3.5-trimethacarb, abamectin, acetamiprid, acetochlor, acibenzolar-S-methyl, ametryn, amitraz metabolite BTS 27271, atrazine, azimsulfuron, azinphos ethyl, azinphos-methyl, azoxystrobin, beflubutamid, benalaxyl, benalaxyl-M, benfuracarb, benthiavalicarb-isopropyl, bifenazate, bispyribac-sodium, bitertanol, boscalid, bupirimate, cadusaphos, carbaryl, carbendazim, carbofuran, carbofuran-3-hydroxy, carbofuran-3-keto, carfentrazone-ethyl, chlorantraniliprole, chlormequat chloride, chlorpropham, chlorpyrifos, chlorpyrifosmethyl, chloresulfuron, clodinafop, clodinafop propargyl, clofentezine, clomazone, cloquintocet mexyl, cloransulam methyl, clothianidin, coumaphos, cyazofamid, cyflufenamid, cyhalofop-butyl, cymoxanil, cyproconazole, cyprodinil, DEET, desmedipham, diazinon, dichlofluanid, diclofop-methyl, diethofencarb, difenacoum, difenoconazole, diflubenazuron, dimethenamid, dimethoate, dimethomorph, dimoxystrobin, diuron, DMSA (degr. dichlofluanid), DMST (degr. tolylfluanid), dodemorph, dodine, emamectin benzoate, epoxiconazole, ethiofencarb, ethiofencarb sulfone, ethiofencarb sulfoxide, ethion, ethirimol, ethoprophos, etofenprox, etoxazole, famoxadone, fenamidone, fenazaquin, fenbuconazole, fenchlorazol-ethyl, fenhexamid, fenoxycarb, fenoxypop-P-ethyl, fenciclonil, fenpropidin, fenpropimorph, fenpyroximate, fipronil, flonicamid, florasulam, fluazifop-P-butyl, fluazipop-P, flubendiamide, fludioxonil, flufenacet, flufenoxuron, fluometuron, fluopicolide, fluopyram, fluquinconazole, fluroxypyr meptyl, flusilazole, flutolanil, flutriafol, forchlorfenuron, formetanate hydrochloride, fosthiazate, fuberidazole, haloxyfop-methyl, hexaconazole, hexythiazox, imazalil, imidacloprid, indoxacarb, iodosulfuron methyl, iprovalicarb, isofenphos methyl, isopyrazam, kresoxim-methyl, lenacil, linuron, lufenuron, malathion, mandipropamid, mecarbam, mepanipyrim, mepiquate chloride, mesosulfuron methyl, metaflumizone, metalaxyl, metalaxyl-M, methamidophos, methidathion, methiocarb, methiocarb sulfone, methiocarb sulfoxide, methomyl, methoxyfenozide, metolachlor, metrafenone,

metribuzin, metsulfuron methyl, myclobutanil, napropamide, nicosulfuron, nitenpyram, novaluron, omethoate, oxadiazon, oxadixyl, oxamyl, oxamyl-oxime, paclobutrazol, penconazole, pencycuron, pendimethalin, penoxulam, phenmedipham, phentoat, phosalon, phosmet, pinoxaden, piperonyl butoxide, pirimicarb, pirimicarb formadito, pirimicarb desmethyl, pirimiphos ethyl, pirimiphos-methyl, prochloraz, prometryn, propamocarb, propanil, propaquizafop, propargite, propiconazole, propyzamide, proquinazid, prosulfacarb, pymetrozine, pyraclostrobin, pyraflufen ethyl, pyridaben, pyrimethanil, pyriproxyfen, pyroxsulam, quinoxifen, quizalofop-P-ethyl, quizalofop-P-tefuryl, rimsulfuron, simazin, spinosad A, spinosad D, spiroadiclofen, spiromesifen, spirotetramat, spirotetramat cis-enol, spirotetramat cis-ketohydroxy, spirotetramat enol-glucoside, spirotetramat mono-hydroxy, spiroxamine, sulfentrazone, tebuconazole, tebufenozide, tebufenpyrad, tebuthiuron, teflubenzuron, terbuthylazine, tetraconazole, thiabendazole, thiacloprid, thiamethoxam, thifensulfuron methyl, thiodicarb, thiophanate-methyl, tolylfluanid, triadimefon, triadimenol, triasulfuron, tricyclazole, trifloxystrobin, triflumuron, triflusulfuron methyl, trinexapac ethyl, zoxamide.

Επίσης, δεκαέξι (16) φυτοπροστατευτικές ενώσεις προσδιορίστηκαν με την χρήση μεθόδου αέριας χρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομερία μάζας (GC-MS). Για όλες τις ενώσεις το όριο αναφοράς (reporting limit) ήταν 0.1 µg/L (ppb), εξαιρουμένων αυτών σε παρενθέσεις. Οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν είναι οι ακόλουθες:

Lindane, heptachlor (0.030), heptachlor epoxide exo (0.030), heptachlor epoxide endo (0.030), a HCH, b HCH, d HCH, endosulfan a, endosulfan b, endosulfan sulfate, dieldrin (0.030), aldrin (0.030), endrin, 4.4-DDE, 4.4-DDD, 4.4-DDT.

Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός όλων των ανωτέρω υπολειμάτων φυτοφαρμάκων. Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν ανιχνεύθηκε και προσδιορίστηκε ποσοτικά η ουσία Fluometuron, ενώ σε ένα δείγμα προσδιορίστηκε και η ουσία Myclobutanil (R). Καμία άλλη από τις προσδιοριζόμενες ουσίες δεν βρέθηκε στα δείγματα. Αναλυτικά τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.

Πίνακας 6. Αποτελέσματα αναλύσεων προσδιορισμού φυτοφαρμάκων σε δείγματα νερών του ταμιευτήρα της Κάρλας

A/A	Σταθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Fluometuron (μg/L)	Myclobutanil (R) (μg/L)
1	ST5	3-8-2017	0,672	--
2	ST1	18-8-2017	0,318	0,101
3	ST3	31-8-2017	0,355	--
4	ST5	15-9-2017	0,174	--
5	ST1	4-10-2017	0,359	--
6	ST1	6-11-2017	0,311	--
7	ST3	24-10-2017	0,311	--
8	ST5	6-11-2017	0,105	--

Σημειώνεται ότι οι ουσίες Fluometuron και Myclobutanil (R) που βρέθηκαν στα δείγματα δεν συμπεριλαμβάνονται στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος Ι της ΚΥΑ 170766 / ΦΕΚ 69Β/2016, [*«Τροποποίηση της υπ' αριθ. 51354/2641/Ε103/2010 κοινής υπουργικής απόφασης (Β' 1909), σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2013/39/ΕΕ «για την τροποποίηση των οδηγιών 2000/60/ΕΚ και 2008/105/ΕΚ όσον αφορά τις ουσίες προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων» του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 12ης Αυγούστου 2013 και άλλες συναφείς διατάξεις»*], που παρουσιάζει τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για ουσίες προτεραιότητας και ορισμένες άλλες ρυπογόνες ουσίες (Μέρος Α, Πίνακας 1).

Η ουσία Fluometuron (1,1-Dimethyl-3-[3-(trifluoromethyl)phenyl]urea) ανήκει στην ομάδα των φαινυλουριών και χρησιμοποιείται κυρίως ως ζιζανιοκτόνο στην καλλιέργεια του βαμβακιού με συνιστώμενη δόση σύμφωνα με το Υπουργείο Γεωργίας τα 125 – 200 γραμμάρια δραστικής ουσίας ανά στρέμμα [ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ & ΤΡΟΦΙΜΩΝ, «ΒΑΣΙΚΕΣ ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΑ ΤΟΥ ΒΑΜΒΑΚΙΟΥ»]. Η χρήση της ουσίας αυτής έχει ενταθεί την τελευταία δεκαετία και ειδικότερα από την απαγόρευση της χρήσης στην καλλιέργεια βαμβακιού της ουσίας prometryn [Οδηγία 2011/57/ΕΕ της Επιτροπής της 27ης Απριλίου 2011 για τροποποίηση της οδηγίας 91/414/ΕΟΚ του Συμβουλίου ώστε να καταχωριστεί η ουσία fluometuron ως δραστική ουσία και για την τροποποίηση της απόφασης 2008/934/ΕΚ της Επιτροπής].

Η ουσία Myclobutanil (R) (α-butyl-α-(4-chlorophenyl)-1H-1,2,4-triazole-1-propanenitrile) είναι διασυστηματικό μυκητοκτόνο που ανήκει στην ομάδα των τριαζολών. Δρα ως αναστολέας της βιοσύνθεσης των στερολών στους μύκητες. Έχει προστατευτική και θεραπευτική δράση. Χρησιμοποιείται ως μυκητοκτόνο για την προστασία του αμπελιού, καλλωπιστικών φυτών θερμοκηπίου και φυτωρίου, οπωροφόρων δέντρων (π.χ. αχλαδιά, μηλιά, δαμασκηλιά, ροδακινιά), λαχανικών (π.χ. ντομάτα, μελιτζάνα, καρπούζι) και σόγιας

[ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ & ΤΡΟΦΙΜΩΝ, «Εγκεκριμένα Μυκητοκτόνα-Βακτηριοκτόνα (Σκευάσματα) για το οινοποιήσιμο Αμπέλι έτους 2017»]. Και οι δύο δραστικές ουσίες συμπεριλαμβάνονται στους σχετικούς καταλόγους των εγκεκριμένων φυτοπροστατευτικών προϊόντων και βιοκτόνων του Υπουργείου Γεωργίας [ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΓΡΟΤΙΚΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ & ΤΡΟΦΙΜΩΝ, «ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΦΥΤΟΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΚΤΟΝΩΝ ΚΑΤΑ ΚΑΤΗΓΟΡΙΑ ή ΔΡΑΣΤΙΚΗ ΟΥΣΙΑ»].

Η εκτεταμένη παρουσία του Fluometuron σε επιφανειακά νερά της λεκάνης απορροής του Πηνειού ποταμού επιβεβαιώνεται και από δεδομένα πρόσφατης επιστημονικής μελέτης [Environment International, 91 (2016) 78-93], όπου το Fluometuron ανιχνεύθηκε στο 90% των σημείων δειγματοληψίας, στο 16,4% των δειγμάτων που αναλύθηκαν, ενώ η μέση συγκέντρωσή του ήταν 0,357 µg/L και η μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 70,184 µg/L. Στους σταθμούς δειγματοληψίας της συγκεκριμένης μελέτης περιλαμβάνονταν και σημεία δειγματοληψίας από τον ταμιευτήρα της λίμνης Κάρλας. Αντίθετα η ουσία Myclobutanil ανιχνεύθηκε στο 4,9% των σταθμών δειγματοληψίας, στο 0,1 % των δειγμάτων, ενώ η μέση συγκέντρωσή της ήταν 0,016 µg/L και η μέγιστη συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 0,030 µg/L.

Λαμβάνοντας υπόψη τα ανωτέρω δεδομένα και το είδος των καλλιεργειών στην ευρύτερη περιοχή (κυρίως βαμβάκι, δημητριακά, οπωροφόρα), οι ουσίες που προσδιορίστηκαν είναι αναμενόμενες. Επίσης, στην περίπτωση του Fluometuron, η συχνότητα ανίχνευσής του συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, ενώ οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη είναι 0,105-0,672 µg/L και συμφωνούν με τη μέση συγκέντρωση που προσδιορίστηκε στην προαναφερθείσα μελέτη (0,357 µg/L).

Το Myclobutanil ανιχνεύτηκε σε ένα δείγμα από τα οκτώ, σε συγκέντρωση 0,101 µg/L, σχεδόν τριπλάσια από την μέγιστη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε στην προηγούμενη έρευνα. Δεδομένου του μικρού αριθμού δειγμάτων που αναλύθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, είναι απαραίτητη περαιτέρω έρευνα μέσω κατάλληλα σχεδιασμένων προγραμμάτων δειγματοληψιών με κατάλληλες χρονοσειρές, ώστε να καλύπτεται την ευρύτερη περιοχή της λίμνης. Με αυτό τον τρόπο αναμένονται σημαντικά αποτελέσματα για την παρουσία παρασιτοκτόνων στη λίμνη, αλλά και για τις πιθανές πηγές προέλευσής τους (σημειακές ή/και διάχυτες).

5.3 Άζωτο και φωσφόρος

Το Πρόγραμμα Παρακολούθησης του ταμιευτήρα της Κάρλας περιέλαβε επίσης τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των εξής παραμέτρων:

Άζωτο (N) και φώσφορος (P)

Αριθμός δειγμάτων: 30 δείγματα νερού

Το ολικό άζωτο προσδιορίστηκε υπολογιστικά με άθροιση του αζώτου των νιτρικών, των νιτρωδών και του αζώτου κατά Kjeldahl. Ο προσδιορισμός του αζώτου των νιτρικών ($\text{NO}_3\text{-N}$) έγινε με χρήση μεθόδου η οποία βασίζεται στον έμμεσο προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων μέσω της αντίδρασής τους με την 2,6-διμεθυλοφαινόλη παρουσία πυκνού θεικού και φωσφορικού οξέος προς σχηματισμό της 4-νιτρο-2,6-διμεθυλοφαινόλης, η οποία προσδιορίζεται φωτομετρικά στα 340 nm. Για επιφανειακό νερό τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου είναι 0,2 mg/l και 0,7 mg/l, αντίστοιχα.

Ο προσδιορισμός του αζώτου των νιτρωδών ($\text{NO}_2\text{-N}$) έγινε σύμφωνα με την μέθοδο ISO 6777:1984 «Water quality -- Determination of nitrite -- Molecular absorption spectrometric method». Για επιφανειακό νερό τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου είναι 0,01 mg/l 0,03 mg/l, αντίστοιχα.

Ο προσδιορισμός του αζώτου κατά Kjeldahl (οργανικό άζωτο και αμμωνία) έγινε σύμφωνα με την μέθοδο ISO 5663: 1984 «Water quality - Determination of Kjeldahl nitrogen -Method after mineralization with selenium». Για επιφανειακό νερό τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου είναι 0,7 mg/l και 2 mg/l, αντίστοιχα.

Ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου βασίστηκε στο ISO 6878:2004 «Water quality - Determination of phosphorus – Ammonium molybdate spectrometric method». Για επιφανειακό νερό τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου είναι 0,005 mg/l και 0,015 mg/l, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αζώτου και φωσφόρου παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7. Αποτελέσματα αναλύσεων προσδιορισμού αζώτου και ολικού φωσφόρου σε δείγματα νερών του ταμιευτήρα της Κάρλας

A/A	Σταθμός δειγματοληψίας	Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Άζωτο Νιτρικών (NO ₃ - N) (mg/L)	Άζωτο Νιτρωδών NO ₂ - N) (mg/L)	Άζωτο κατά Kjeldahl (mg/L)	Άζωτο Ολικό (N) (mg/L)	Ολικά Φωσφορικά (P) (mg/L)
1	ST1	3-8-2017	<0.7	0.06	<2	<2	0.04
2	ST3	3-8-2017	<0.7	0.07	<2	<2	0.04
3	ST5	3-8-2017	<0.7	0.16	<2	<2	0.06
4	ST1	18-8-2017	<0.7	0.08	<2	<2	0.03
5	ST2	18-8-2017	<0.7	0.16	<2	<2	0.07
6	ST3	18-8-2017	<0.7	0.16	<2	<2	0.02
7	ST4	18-8-2017	<0.7	0.06	<2	<2	0.02
8	ST5	18-8-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.03
9	ST1	31-8-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.05
10	ST3	31-8-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.05
11	ST5	31-8-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.03
12	ST1	15-9-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.06
13	ST2	15-9-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.04
14	ST3	15-9-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.04
15	ST4	15-9-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.11
16	ST5	15-9-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.04
17	ST1	4-10-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.04
18	ST2	4-10-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.05
19	ST3	4-10-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.06
20	ST4	4-10-2017	<0.7	0.09	<2	<2	0.11
21	ST5	4-10-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.04
22	ST1	24-10-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.05
23	ST2	24-10-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.05
24	ST3	24-10-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.05

25	ST4	24-10-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.09
26	ST5	24-10-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.02
27	ST1	6-11-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.04
28	ST2	6-11-2017	2.8	0.03	<2	2.83	0.02
29	ST3	6-11-2017	<0.7	M.A.	12.4	12.4	0.04
30	ST5	6-11-2017	<0.7	M.A.	<2	<2	0.02

M.A.: Μη ανιχνεύσιμο

Άζωτο Νιτρικών ($\text{NO}_3 - \text{N}$): LOD=0,2 mg/L & LOQ=0,7 mg/L

Άζωτο Νιτρωδών ($\text{NO}_2 - \text{N}$): LOD=0,01 mg/L & LOQ=0,03 mg/L

Άζωτο κατά Kjeldahl: LOD=0,7 mg/L & LOQ=2 mg/L

Ολικά Φωσφορικά (P): LOD=0,005 mg/L & LOQ=0,015 mg/L

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων αζώτου και φωσφόρου δείχνουν ότι σε αρκετές περιπτώσεις οι τιμές που προσδιορίστηκαν υπερβαίνουν τα επίπεδα που τίθενται στο σχέδιο διαχείρισης των λεκανών απορροής ποταμών στο ΥΔ Θεσσαλίας για τον χαρακτηρισμό της κατάστασης του υδάτινου σώματος ως «καλή» όπως, ολικό φωσφόρο (0,030 mg/L), ολικό άζωτο (1mg/L), αμμώνιο (0,5 mg/L) και νιτρώδη (0,05 mg/L). Ειδικότερα, δεν ανιχνεύθηκαν νιτρώδη σε 21 δείγματα (δηλ. συγκέντρωση < 0,01 mg/L), σε ένα δείγμα προσδιορίστηκε συγκέντρωση 0,03 mg/L και σε 8 δείγματα η συγκέντρωση ήταν μεγαλύτερη από το επίπεδο των 0,05 mg/L. Επίσης, η συγκέντρωση αζώτου κατά Kjeldahl (οργανικό άζωτο και αμμωνία) σε όλα τα δείγματα ήταν μικρότερη από 2 mg/L (LOQ της μεθόδου), αλλά μεγαλύτερη από 0,7 mg/L (LOD της μεθόδου) και επομένως μεγαλύτερη από το επίπεδο που δίνεται για το αμμωνιακό άζωτο (0,5 mg/L). Σε ένα δείγμα η τιμή που προσδιορίστηκε ήταν πολύ υψηλή και ίση με 12,4 mg/L. Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ήταν για όλα τα δείγματα μεταξύ 0,2 και 0,7 mg/L εκτός από ένα δείγμα (2,8 mg/L). Επομένως, για 25 δείγματα το ολικό άζωτο είναι μεταξύ 0,90 και 2 mg/L, για 3 δείγματα υπερβαίνει το όριο του 1 mg/L και για δύο δείγματα υπερβαίνει τα 2 mg/L. Τα αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι σε αρκετές περιπτώσεις προσδιορίστηκαν τιμές μεγαλύτερες από τα επίπεδα που τίθενται για τον χαρακτηρισμό της κατάστασης του υδάτινου σώματος ως «καλή». Σε σχέση με προηγούμενες μελέτες στην λίμνη Κάρλα, οι προσδιοριζόμενες τιμές της παρούσας μελέτης ήταν πολύ χαμηλότερες (Advances in Oceanography and Limnology, 8(1) (2017) 33-51; Ecohydrology & Hydrobiology, 17 (2017) 177-189). Στην περίπτωση του ολικού φωσφόρου οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν ήταν μεγαλύτερες από το επίπεδο των 0,030 mg/L σε 25 δείγματα και με μέγιστη τιμή τα 0,160 mg/L, ενώ σε πέντε δείγματα ήταν 0,020 mg/L. Οι τιμές αυτές χαρακτηρίζουν την κατάσταση του υδάτινου σώματος ως «μέτρια» είναι όμως τουλάχιστον δέκα φορές χαμηλότερες από αυτές που προσδιορίστηκαν σε προηγούμενη μελέτη (Advances in Oceanography and Limnology, 8(1) (2017) 33-51; Ecohydrology & Hydrobiology, 17 (2017) 177-189). Οι τιμές ολικού αζώτου και φωσφόρου είναι μειωμένες σε σχέση με την

προηγούμενη μελέτη, συνεχίζουν όμως να παραμένουν πάνω από τα επίπεδα χαρακτηρισμού της κατάστασης της λίμνης ως «καλή».

6. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Για την διατύπωση πιθανών μέτρων βελτίωσης της κατάστασης της λίμνης είναι απαραίτητος ο αξιόπιστος χαρακτηρισμός των παραμέτρων της λίμνης, όχι αποσπασματικά αλλά σε βάθος, συστηματικά και για μεγάλο χρονικό διάστημα. Μετά την συλλογή αυτών των αποτελεσμάτων και την αξιολόγηση των δεδομένων που θα συλλεχθούν θα είναι ασφαλής η κατάθεση κατάλληλων προτάσεων για τη αποτελεσματική διαχείριση και αποκατάσταση των υδάτων.

Ως προκαταρκτική διατύπωση πιθανών μέτρων αντιμετώπισης, βασιζόμενοι στα περιορισμένης κλίμακας αποτελέσματα της παρούσης μελέτης καθώς και προηγούμενων μελετών, μπορούν να αναφερθούν τα παρακάτω:

Οι βιογενείς ρύποι που σχετίζονται με την παρουσία κυανοβακτηρίων σε επιφανειακά ύδατα, αποτελούν ένα ιδιαίτερο περιβαλλοντικό πρόβλημα που σχετίζεται άμεσα με την χημική και οικολογική ποιότητα των υδάτινων σωμάτων. Η μελέτη της παρουσίας τους σε διάφορα περιβαλλοντικά υποστρώματα (νερό, κυανοβακτηριακή μάζα, ιστοί ψαριών/πτηνών) είναι επιτακτική, καθώς αποτελούν ιδιαίτερη απειλή για την ποιότητα των οικοσυστημάτων, αλλά και πιθανή απειλή για τη δημόσια υγεία καθώς μέρος των επιφανειακών υδάτων της χώρας, χρησιμοποιείται για την υδροδότηση μεγάλων πολεοδομικών συστημάτων ή την άρδευση μεγάλων αγροτικών εκτάσεων. Οι ενώσεις αυτές και οι μεταβολίτες τους είναι δυνατό να μεταφερθούν στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης ή σε νερό που προορίζεται για άρδευση αγροτικών περιοχών.

Για τους λόγους αυτούς, προτείνεται η μελέτη της παρουσίας κυανοτοξινών στον Ταμιευτήρα Κάρλας, ο οποίος σε αυτήν αλλά και σε προηγούμενες μελέτες, έχει αποδειχθεί πως παρουσιάζει εμφάνιση κυανοβακτηρίων ικανών να παράγουν κυανοτοξίνες. Στις υπό μελέτη ουσίες θα συμπεριληφθούν γνωστές για την γενικότερη παρουσία τους κυανοτοξίνες αλλά και τοξίνες που δεν έχουν μελετηθεί στο παρελθόν αλλά υπάρχει υποψία για την παρουσία τους, όπως σαξιτοξίνη και νεοσαξιτοξίνη. Η παρούσα μελέτη αν και προσέφερε σημαντικές πληροφορίες, ήταν αποσπασματική και περιορισμένη χρονικά. Για το λόγο αυτό και επειδή οι κυανοβακτηριακές ανθήσεις είναι περιοδικά εμφανιζόμενα φαινόμενα, προτείνεται συστηματική παρακολούθηση της λίμνης για διάστημα μιας διετίας, με μηνιαίες δειγματοληψίες, ώστε να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα.

Επιπλέον, προτείνεται να μελετηθεί συστηματικά η παρουσία ρύπων ανθρωπογενούς προέλευσης (φυτοφάρμακα), που περιλαμβάνονται στην οδηγία πλαίσιο 2000/60 αλλά και ρύπων που σχετίζονται με αυτή και επεκτείνουν το πεδίο εφαρμογής της. Ταυτόχρονα, προτείνεται διαρκής έλεγχος των φυτοφαρμάκων που αναφέρεται ότι έχουν ήδη ανιχνευθεί στον Ταμιευτήρα. Όσον αφορά στα φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στη λίμνη, είναι σημαντικό, μέσω κατάλληλα προγραμματισμένων χωρικών και χρονικών δειγματοληψιών να εντοπιστούν οι πιθανές σημειακές και διάχυτες πηγές τους καθώς και η περιοδική διακύμανση των επιπέδων τους, ώστε να προταθούν μέτρα μείωσης των εισροών τους.

Οι συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών παραμένουν στις περισσότερες περιπτώσεις πάνω από τα επίπεδα χαρακτηρισμού της κατάστασης της λίμνης ως «καλή», γεγονός που δηλώνει ότι ο ταμιευτήρας συνεχίζει να δέχεται σημαντικές πιέσεις. Επομένως, ο έλεγχος των εισροών θρεπτικών στον ταμιευτήρα, μέσω του περιορισμού της χρήσης λιπασμάτων αλλά και της ρύπανσης από σημειακές πηγές, όπως κτηνοτροφία, λύματα κ.α. αποτελούν τα ενδεδειγμένα εφικτά μέτρα. Επιπλέον, η συνεχόμενη μείωση της στάθμης του νερού οδηγεί σε συσσώρευση θρεπτικών συστατικών ενισχύοντας με αυτόν τον τρόπο τον ευτροφισμό της λίμνης. Ενδείκνυται επομένως η κατάλληλη ρύθμιση των ρευμάτων εισόδου και εξόδου στο ταμιευτήρα ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή στάθμη του νερού, να μειωθεί ο χρόνος παραμονής του στη λίμνη και να βελτιωθεί σημαντικά η ποιότητα των υδάτων.