ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

Καθορισμός Περιβαλλοντικών Ποιοτικών Προτύπων Μικροοργανικών Ενώσεων σε Επιφανειακά Υδάτινα Σώματα

Βασιλική Η. Πολυχνιάτου

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

Αθήνα, Οκτώβριος 2011

Επιβλέπων: Λέκτορας, Κωνσταντίνος Νουτσόπουλος

Ευχαριστίες

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο, Λέκτορα Ε.Μ.Π. για την επιστημονική και ηθική υποστήριξη καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ 5
Περίληψη 13
Abstract 15
Εισαγωγή 20
Κεφάλαιο 1ο Ευρωπαϊκό και Εθνικό Νομοθετικό Πλαίσιο για την διαχείριση των υδάτων 23
1.1 Η Οδηγία Πλαίσιο περί υδάτων 2000/60/ΕΕ 23
1.1.1 Η Εφαρμογή της Οδηγίας – Πλαίσιο 2000/60 στην Ελλάδα ...24
1.1.2 Λοιπές Οδηγίες σχετικές με την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων 27
1.2 Βασικά σημεία της Οδηγίας Πλαίσιο που σχετίζονται με την οικολογική ποιότητα 35
1.2.1 Υδάτινα σώματα 35
1.2.2 Προγράμματα παρακολούθησης 35
1.3 Εφαρμογές της Οδηγίας Πλαίσιο 2000/60/ΕΕ για την εκτίμηση της οικολογικής κατάστασης 37
1.3.1 Οικολογική κατάσταση με βάση την Οδηγία Πλαίσιο 2000/60/ΕΕ 37
1.3.2 Τυπολογική ταξινόμηση.....38
1.4 Θέσπιση συνθηκών αναφοράς 41
1.4.1 Ποιοτική ταξινόμηση 42
1.4.1.1 Υψηλή οικολογική κατάσταση 42
1.4.1.2 Καλή οικολογική κατάσταση.....44
1.4.1.3 Μέτρια οικολογική κατάσταση 45
1.4.1.4 Φτωχή οικολογική κατάσταση.....46
1.4.1.5 Κακή οικολογική κατάσταση 46
1.5 Κωδικοποίηση ποιοτικών παραμέτρων για κάθε χρήση νερού.....48

Κεφάλαιο 2ο Εκτίμηση Περιβαλλοντικού και Οικολογικού Κινδύνου 51
2.1 Τοξικολογία και Οικοτοξικολογία 51
2.2 Διασπορά και διάχυση ρύπων στο περιβάλλον 52
2.3 Επιδράσεις χημικών ρύπων σε έμβιους οργανισμούς και οικοσυστήματα 53
2.3.1 Μερικά βασικά προβλήματα των οικοτοξικολογικών ερευνών . 54
2.4 Υδρόβια τοξικολογία 55
2.5 Εκτίμηση της τοξικότητας των ρύπων 56
2.5.1 Οικοτοξικολογικοί παράμετροι 57
2.5.2 Εκτίμηση τοξικότητας 58
2.5.3 Οργανισμοί που χρησιμοποιούνται για την κατάταξη των υδάτινων σωμάτων 60
2.5.3.1 Μακροασπόνδυλα 60
2.5.3.2 Διάτομα 61
2.5.3.3 Περίφυτο – Άλγη 63
2.5.3.4 Υδρόβια Φυτά - Μακρόφυτα 63
2.5.3.5 Ψάρια 65
2.6 Βιοσυσσώρευση – Βιομεγένθυνση οργανικών ρύπων σε υδρόβιους οργανισμούς 67
2.7 Βιοσυσσώρευση 69
2.7.1 Συντελεστής Βιοσυγκέντρωσης 70
2.7.2 Βιοσυσσώρευση Οργανικών Ρύπων 72
2.8 Βιοσυγκέντρωση 72
2.8.1 Συντελεστής Βιοσυγκέντρωσης 73
2.8.2 Βιοσυγκέντρωση Οργανικών Ρύπων 74
2.9 Βιομεγένθυση 75
Κεφάλαιο 3ο Πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος 77
3.1 Εισαγωγή 77
3.1.1 Σύντομη περιγραφή των βημάτων που απαιτούνται για την εξαγωγή των ΠΠΠ 78
3.2 Υδάτινα σώματα και δέκτες 79
3.3 Προσδιορίζοντας τις εκτιμήσεις που απαιτούνται (δέκτες σε κίνδυνο) 81
3.3.1 Υδάτινα σώματα 81
3.3.1.1 ΠΠΠ για τα μεταβατικά νερά 82
3.3.1.2 Ιζήματα 82

3.3.2 Βιόκοσμος 82
3.3.3 Προστασία των αρπακτικών ζώων από τη δευτεροβάθμια δηλητηρίαση 83
3.3.4 Προστασία των ανθρώπων από την κατανάλωση των προϊόντων αλιείας 84
3.4 Επιλογή ολικού προτύπου 86
3.4.1 Μετατρέποντας τα βιοτικά πρότυπα σε ισοδύναμη συγκέντρωση στο νερό 86
3.5 Επιλογή και αξιολόγηση των δεδομένων για την εξαγωγή ΠΠ για το νερό και τα ιζήματα 87
3.5.1 Δεδομένα όσον αφορά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες 87
3.5.1.1 Οικοτοξικολογικά δεδομένα 87
3.5.1.2 Δεδομένα τοξικότητας σε θηλαστικά 88
3.5.1.3 Δεδομένα όσον αφορά στη βιοσυσσώρευση 89
3.5.2 Ποιοτική αξιολόγηση των δεδομένων 89
3.5.3 Βασικά και συμπληρωματικά δεδομένα 89
3.5.4 Έλλειψη δεδομένων - μη πειραματικές μέθοδοι 91
3.6 Συμπερασματική εξαγωγή 91
3.6.1 Τρόπος δράσης 92
3.6.2 Δεδομένα μεσοκόσμου και μελέτης στο πεδίο 93
3.7 Έκφραση και εφαρμογή ΠΠΠ 94
3.7.1 Εξαγωγή ΠΠΠ ανάλογα με τη διάρκεια έκθεσης 94
Κεφάλαιο 4ο Πρότυπα για την προστασία της ποιότητας των υδάτων 95
4.1 Γενική προσέγγιση 95
4.2 Ανάπτυξη ΠΠ για την προστασία των πελάγιων ειδών 96
4.2.1 Συσχέτιση μεταξύ της ΕΜΤ-ΠΠΠ και ΜΕΣ-ΠΠΠ υδάτινης μάζας 96
4.3 Εξαγωγή ΕΜΤ-ΠΠΠ 97
4.3.1 Εξαγωγή ενός ΕΜΤ για την βιοποικιλότητα του γλυκού νερού (ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{freshwater,eco}$) 97
4.3.1.1 Εξαγωγή βάση της μεθόδου του συντελεστή ασφαλείας 98
4.3.1.2 Εξαγωγή ΠΠΠ με χρήση SSDs 105
4.3.1.3 Χρήση μελετών στο πεδίο και μεσοκόσμου για την εξαγωγή ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{freshwater, eco}$ 109
4.3.1.4 Μελέτες μεσοκόσμου 109

4.3.1.5 Επιλογή ενός AF για τον προσδιορισμό ενός NOEC μεσοκόσμου 110
4.3.2 Εξαγωγή ενός ΕΜΤ-ΠΠΠ για τη πελάγια βιοκοινότητα αλμυρού νερού (ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$) 111
4.3.2.1 Εξαγωγική μέθοδος όπου χρησιμοποιείται η μέθοδος AF 111
4.3.2.2 Εξαγωγή ενός ΠΠ$_{saltwater,\ eco}$ όπου χρησιμοποιείται η προσέγγιση SSD 113
4.3.2.3 Εξαγωγή ενός ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$ με χρήση των μελετών προσομοίωσης οικοσυστήματος 114
4.4 Εξαγωγή ΜΕΣ-ΠΠΠ 114
4.4.1 Εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{freshwater,\ eco}$ για την πελάγια κοινότητα του γλυκού νερού 115
4.4.1.1 Εξαγωγή με τη μέθοδο AF 115
4.4.1.2 Εξαγωγή που χρησιμοποιεί την προσέγγιση SSD 116
4.4.1.3 Χρήση των μελετών προσομοίωσης οικοσυστήματος για την εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{freshwater,\ eco}$ 117
4.4.1.4 Εφαρμογή ενός συντελεστή ασφαλείας στη συγκέντρωση κατώτατων ορίων από ένα μεσόκοσμο για την εξαγωγή ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{freshwater,\ eco}$ 117
4.4.2 Εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$ πελάγια κοινότητα 118
4.4.2.1 Εξαγωγή με τη μέθοδο AF 118
4.4.2.2 Εξαγωγή που με την προσέγγιση SSD 120
4.4.2.3 Χρήση των μελετών προσομοίωσης οικοσυστήματος για την εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ 120
4.5 Αντιστοίχιση ενός ΠΠ για το νερό σε ισοδύναμο ΠΠ για τη συνολική μάζα νερού ή/και τα αιωρούμενα σωματίδια για οργανικές ενώσεις 121
Κεφάλαιο 5ο Εφαρμογή μεθοδολογίας εξαγωγής ΠΠΠ σε ενδεικτικές μικροοργανικές ουσίες 125
5.1 Εισαγωγή 125
5.2 Triclosan 126
5.2.1 Φυσικοχημικές Παράμετροι 127
5.2.2 Χρήσεις 127
5.2.3 Τύχη στο περιβάλλον 128
5.2.4 Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς 128
Υδάτινα συστήματα πόσιμου νερού 130
5.2.5 Προτεινόμενα ΠΠΠ για την Τριχλωζάνη 131
5.3 Δις-φαινόλη Α - Bisphenol A 132
5.3.1 Φυσικοχημικές Παράμετροι 132
5.3.2 Χρήσεις 132

5.3.3 Τύχη στο περιβάλλον....133
5.3.4 Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς 134
Υδάτινα συστήματα πόσιμου νερού 135
5.3.5 Προτεινόμενα ΠΠΠ για τη Δις-φαινόλη Α....136
5.4 Ναπροξένη - Naproxen....137
5.4.1 Φυσικοχημικές Παράμετροι....137
5.4.2 Χρήσεις 137
5.4.3 Τύχη στο περιβάλλον....138
5.4.4 Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς 138
5.4.5 Προτεινόμενα ΠΠΠ για τη Ναπροξένη 140
5.5 Ιμπουπροφαίνη - Ibuprofen 141
5.5.1 Φυσικοχημικές Παράμετροι....141
5.5.2 Χρήσεις 141
5.5.3 Τύχη στο περιβάλλον....142
5.5.4 Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς 142
5.5.5 Προτεινόμενα ΠΠΠ για τη Ιμπουπροφαίνη 144
5.6 Κετοπροφαίνη - Ketoprofen 145
5.6.1 Χρήσεις 145
5.6.2 Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς 146
Υδάτινα συστήματα πόσιμου νερού 147
5.6.1 Προτεινόμενα ΠΠΠ για τη Κετοπροφαίνη 147
Κεφάλαιο 6ο Συμπεράσματα 149
Βιβλιογραφία 152
Ελληνική Βιβλιογραφία 152
Ξένη Βιβλιογραφία 155

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1.1 Χρονοδιάγραμμα των σπουδαιότερων άρθρων για την εφαρμογή της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ 26

Πίνακας 1.2 *Καθορισμός Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα, σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ΕΚ* 32

Πίνακας 1.3 *Ουσίες υποκείμενες σε επανεξέταση για πιθανό χαρακτηρισμό ως «ουσίες προτεραιότητας» ή ως επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας», σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ ΕΚ* 34

Πίνακας 1.4 *Χαρακτηριστικά του Συστήματος Α που προτείνει η ΟΠΥ για την τυπολογική ταξινόμηση των ποταμών* 39

Πίνακας 1.5 *Χαρακτηριστικά του Συστήματος Β που προτείνει η ΟΠΥ για την τυπολογική ταξινόμηση των ποταμών.* 41

Πίνακας 4.1 Περιληπτική παρουσίαση εξαγωγής ΠΠΠ 96

Πίνακας 4.2 *Συντελεστές ασφαλείας που εφαρμόζονται στα δεδομένα τοξικότητας για την εξαγωγή ενός ΕΜΤ-ΠΠΠfreshwater, eco* 99

Πίνακας 4.3 *Συντελεστές ασφαλείας που εφαρμόζονται στα δεδομένα τοξικότητας κατά την εξαγωγή ΕΜΤ-ΠΠΠ* $_{saltwater,\ eco}$ 112

Πίνακας 4.4 *Συντελεστές ασφαλείας για την εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ*$_{freshwater,\ eco}$ 116

Πίνακας 4.5 *Συντελεστές ασφαλείας την εξαγωγή ΜΕΣ-ΠΠΠ*$_{saltwater,\ eco}$ *αλμυρού νερού* 118

Πίνακας 5.1: *Τιμές τοξικολογικών δεδομένων που οδηγούν σε εξαγωγή ΠΠ της Τριχλωζάνης* 129

Πίνακας 5.2*: Πρότυπα Ποιότητας Τριχλωζάνης* 131

Πίνακας 5.3: *Τιμές τοξικολογικών δεδομένων που οδηγούν σε εξαγωγή ΠΠ της Δις-φαινόλης Α* . 134

Πίνακας 5.4*: Πρότυπα Ποιότητας Δις-φαινόλης Α* 136

Πίνακας 5.5: *Τιμές τοξικολογικών δεδομένων που οδηγούν σε εξαγωγή ΠΠ της Ναπροξένης* 139

Πίνακας 5.6: *Πρότυπα Ποιότητας Ναπροξένης* 140

Πίνακας 5.7: *Τιμές τοξικολογικών δεδομένων που οδηγούν σε εξαγωγή ΠΠ της Ιμπουπροφαίνης* 143

Πίνακας 5.8*: Πρότυπα Ποιότητας Ιμπυπροφαίνης* 144

Πίνακας 5.9: *Τιμές τοξικολογικών δεδομένων που οδηγούν σε εξαγωγή ΠΠ της Κετοπροφαίνης* . 146

Πίνακας 5.10: *Πρότυπα Ποιότητας Κετοπροφαίνης* 147

Πίνακας 5.7*: Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές ΠΠΠ που εξάχθηκαν για το γλυκό και το αλμυρό νερό αντίστοιχα* 148

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1.1 *Ποιοτικά στοιχεία με τα οποία καθορίζεται η κατάσταση (χημική και οικολογική) των επιφανειακών υδάτων (Τροποποίηση από Καθοδηγητικό Έγγραφο Οδηγίας 2000/60/ΕΕ)*.....39

Εικόνα 1.2 *Μεθοδολογία αξιολόγησης της οικολογικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτινων* 43

Εικόνα 1.3 *Παράδειγμα εξαγωγής της οικολογικής κατάστασης από τις 3 ομάδες ποιοτικών στοιχείων που τη συνθέτουν* 46

Εικόνα 1.4 *Καθορισμός οικολογικής κατάστασης και ποιοτικές κατηγορίες* 47

Εικόνα 3.1 *Ο ρόλος των ΠΠΠ στην ταξινόμηση των υδάτινων σωμάτων* 78

Εικόνα 3.2 *Βήματα εξαγωγής ΠΠΠ* 78

Εικόνα 3.3 *Επισκόπηση των αξιολογήσεων που απαιτούνται και επιλογή ενός «ολικού ΠΠΠ»* 80

Εικόνα 3.4 *Μέθοδος εύρεσης βιοσυσσωρευτικού δυναμικού* 83

Εικόνα 5.1 *Χημικός τύπος Τριχλωζάνης* 127

Εικόνα 5.2 *Χημικός τύπος Δις-φαινόλης Α* 132

Εικόνα 5.3 *Χημικός τύπος Ναπροξένης* 137

Εικόνα 5.4 *Χημικός τύπος Ιμπουπροφαίνης*.....141

Εικόνα 5.5 *Χημικός τύπος Κετοπροφαίνης*.....145

Περίληψη

Η Οδηγία Πλαίσιο περί Υδάτων εκδόθηκε τον Οκτώβριο 2000 και θέτει τα θεμέλια για τη διαχείριση και προστασία των υδάτινων οικοσυστημάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Βασικός στόχος της είναι η επίτευξη της «καλής οικολογικής κατάστασης» όλων των Ευρωπαϊκών υδάτων έως το 2015. Είναι γνωστό ότι για την εκτίμηση της οικολογικής κατάστασης των Υδατικών Οικοσυστημάτων, είναι απαραίτητο να μετρηθούν παράμετροι ή δείκτες της δομής και της λειτουργίας των υδάτινων οργανισμών και των βιοικοινοτήτων που αυτοί συγκροτούν.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα βασικά στοιχεία της Οδηγίας Πλαίσιο, το χρονοδιάγραμμα για την εφαρμογή της καθώς και ορισμένες πληροφορίες για το στάδιο εφαρμογής της στην Ελλάδα. Αναφέρεται το νομοθετικό πλαίσιο σε εθνικό και ευρωπαϊκό επίπεδο που καλύπτει το αντικείμενο μελέτης και επισημαίνεται η ανάγκη εξαγωγής Περιβαλλοντικών Προτύπων Ποιότητας προκειμένου να προστατευτούν τα ιδιαίτερα οικοσυστήματα κάθε κράτους – μέλους της ΕΕ.

Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιείται μία θεωρητική προσέγγιση της οικολογικής εκτίμησης. Γίνεται μία εισαγωγή στην οικοτοξικολογία και στις μεθόδους προσδιορισμού της, ενώ παρουσιάζονται οι τύποι των οργανισμών που χρησιμοποιούνται ως βιοτικοί δείκτες οικολογικής κατάστασης.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται η μέθοδος εξαγωγής Προτύπων Ποιότητας (ΠΠ) για τα διάφορα είδη οικοσυστημάτων, η αξιολόγηση τους και η τελική συμπερασματική μέθοδος εξαγωγής ολικού Περιβαλλοντικού Προτύπου Ποιότητας (ΠΠΠ).

Τέλος, γίνεται η ενδεικτική βιβλιογραφική εξαγωγή ΠΠΠ για αλμυρό και γλυκό νερό βάσει της μεθόδου που παρουσιάστηκε στις προηγούμενες ενότητες 5 μικροοργανικών ενώσεων (ενδοκρινικών διαταρακτών και μη στεροειδών αντιφλεγμονωδών φάρμακευτικών ουσιών).

Για την εξαγωγή των ΠΠΠ χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από δημοσιευμένες οικοτοξικολογικές έρευνες. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι δεν υπήρχαν πάντα τα απαραίτητα δεδομένα ενώ τα υπάρχοντα συχνά έρχονταν σε αντιπαράθεση μεταξύ τους. Τα ενδεικτικά ΕΜΤ-ΠΠΠ που προέκυψαν είναι όλα πολύ χαμηλά το οποίο σημαίνει ότι οι συγκεκριμένες ουσίες συνίσταται να διερευνηθούν πιο εμπεριστατωμένα.

Για το γλυκό νερό τα αποτελέσματα ήταν:

Τριχλωζάνη → 0,005 μg/l, Δις-φαινόλη Α → 0,005 μg/l, Ιμπουπροφαίνη → 0,71 μg/l, Ναπροξένη → 3,7 μg/l, Κετοπροφαίνη → 1,53 μg/l.

Για το αλμυρό νερό:

Τριχλωζάνη → 0,06 μg/l, Δις-φαινόλη Α → 0,6 μg/l, Ιμπουπροφαίνη → 320 μg/l, Ναπροξένη → 423 μg/l, Κετοπροφαίνη → 126 μg/l.

Όπως μπορεί κανείς να συμπεράνει, τα όρια της ιμπουπροφαίνης αλλά ιδιαίτερα της τριχλωζάνης και της δις-φαινόλης Α είναι σημαντικά χαμηλά σε σύγκριση με αντίστοιχες ενώσεις που βρίσκονται στη λίστα προτεραιοτήτων της ΕΕ. π.χ. Η εννεϋλοφαινόλη έχει ΕΜΤ-ΠΠΠ= 0,3 μg/l.

ΤΑ ενδεικτικά ΜΕΣ-ΠΠΠ που προέκυψαν ήταν:

Για το γλυκό νερό τα αποτελέσματα ήταν:

Τριχλωζάνη → 0,002 μg/l, Δις-φαινόλη Α → 0,078 μg/l, Ιμπουπροφαίνη → 9,06 μg/l, Ναπροξένη → 62 μg/l.

Για το αλμυρό νερό:

Τριχλωζάνη → 0,096 μg/l, Δις-φαινόλη Α → 4,65 μg/l, Ναπροξένη → 383 μg/l, Κετοπροφαίνη → 124 μg/l.

Οι συγκεκριμένες ενώσεις χρησιμοποιούνται σε ευρεία κατανάλωση οπότε η ύπαρξη τους σε υδάτινους αποδέκτες-οικοσυστήματα είναι αναπόφευκτη. Για το λόγο αυτό κρίνεται απαραίτητο να διενεργηθούν επιπλέον οικοτοξικολογικές μελέτες έτσι ώστε να εκτιμηθούν αρτιότερα οι συνέπειες της διάθεσης τους στο περιβάλλον τόσο όσων αφορά στην ισορροπία των οικοσυστημάτων όσο και στην ανθρώπινη υγεία.

Abstract

The Water Framework Directive (WFD) was published in October 2000 and places the foundations for the management and protection of aquatic ecosystems in the European Union. The fundamental objective is the achievement of “good ecological situation” of all European waters until 2015.

Article 16 of the Water Framework Directive (WFD; 2000/60/EC) sets out the strategy against chemical pollution of surface waterbodies. The chemical status assessment is used alongside the ecological status assessment to determine the overall quality of a waterbody. Environmental Quality Standards (EQSs) are tools used for assessing the chemical status of waterbodies. The EQS Directive 2008/105/EC establishes the maximum acceptable concentration and/or annual average concentration for 33 priority substances and 8 other pollutants which, if met allows the chemical status of the waterbody to be described as ‘good’.

EQSs for the 33 substances identified by the EU as Priority Substances (PSs) and Priority Hazardous Substances (PHSs) are derived at a European level and apply to all Member States.

In addition, the WFD establishes the principles to be applied by the Member States to develop EQSs for Specific Pollutants that are ‘discharged in significant quantities’. These are also known as Annex VIII substances of WFD. Compliance with EQSs for Specific Pollutants forms part of the assessment of ecological status. EQSs are therefore key tools in assessing and classifying chemical status and can therefore affect the overall classification of a waterbody under the WFD. In addition, EQSs will be used to set discharge permits to waterbodies, so that chemical emissions do not lead to EQS exceedance within the receiving water.

In order to develop a scientifically sound and practicable concept and to derive most appropriate quality standards ensuring a good chemical status of the Communities' surface waters, it is necessary to assess and evaluate all three compartments (i.e.

water, sediment,biota) in parallel. The starting point for the development of the concept to derive quality standards were the provisions set out in Annex V, section 1.2.6 (Procedure for the Setting of Chemical Quality Standards by Member States) of the Water Framework Directive.

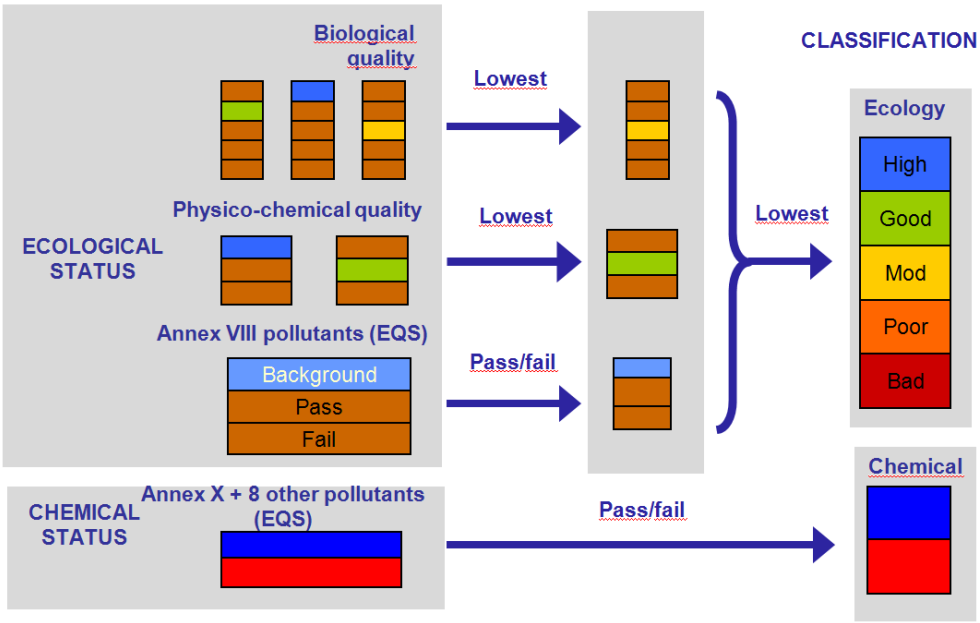


Figure 1 *Role of EQSs in waterbody classification*

However, while the provisions of Annex V may suffice as general scheme to derive quality standards for organic substances in the water body, they do not deal with specific problems arising from the inclusion of sediment quality, protection of top predators from secondary poisoning and human health as objectives of protection, nor do they account for the peculiarities that must be considered if quality standards for metals or for transitional, coastal and territorial marine waters are to be set. Therefore, it was deemed indispensable to take further approaches for effects assessment and quality standard setting into account.

The methodological framework presented of this study for the derivation of quality standards is intended to concomitantly protect freshwater and marine ecosystems from adverse effects as well as human beings from all impacts on health by drinking water uptake or ingestion of food originating from aquatic environments. To this end, for the entire set of objectives of protection, i.e. the pelagic and benthic communities (≈ water and sediment) in freshwater or saltwater ecosystems, the top predators of these ecosystems and human health, it is assessed by means of pre-defined trigger criteria whether a substance may pose a certain objective at risk. For those objectives for which a

possible risk (≈ exceeded trigger-value) is identified, specific quality standards are derived.

In a subsequent step the lowest of the standards derived for the individual protection objectives is selected as the overall quality standard (however, if deemed justified, distinct quality standards are derived for freshwater and saltwater, respectively).

Thus, a quality standard derived by this approach takes all relevant protection objectives into account. Moreover, all direct and indirect exposure routes in aquatic systems like exposure in the water body via water and sediment or via bioaccumulation as well as possible expo sure via drinking water uptake are accounted for. Further, all relevant modes of toxicity are considered, e.g. for ecosystems direct and indirect toxicity (≈ after bioaccumulation) and for man oral toxicity as well as carcinogenicity, mutagenicity and adverse effects on reproduction (CMR). In addition, effects on endocrine regulation in animals or man are accounted for, if relevant.

Therefore, a quality standard derived by the described conceptual framework is not merely a threshold level ensuring the protection of only a particular protection objective (like, for instance, a Predicted No Effect Concentration for the protection of the pelagic community), but is an overall stand alone value that encompasses the consideration of direct ecotoxicological effects in different habitats (water, sediment), indirect ecotoxicological effects occurring after bioaccumulation in biota (secondary poisoning of top predators) and effects on human health by oral uptake of water and food, including long-term toxicity and CMR mechanisms. For the purpose of this study it was deemed pertinent to derive two kinds of quality standards referring to (i) the annual average concentration and (ii) to short-term concentration peaks. To this end, a QS has been calculated which is referring to the annual "average" concentration (AA-QS) and, in addition, the so-called maximum admissible concentration QS (MAC-QS) referring to short-term transient exposure. The MAC-QS must not be exceeded any time. In conjunction, the AA-QS and the MAC-QS are intended to protect the structure and function of the addressed aquatic ecosystems from significant alterations by the impact of chemical substances.

Summary and Conclusions

As a summary, in the present work the basic elements of the WFD are presented. Also certain information is given about the stage of application in Greece and the legislative national and European framework that covers the object of the study.

Secondly, a theoretical approach of ecological assessment is presented and an introduction to ecotoxicology and methods of determination is given along with the types of organisms that are used as biotic indicators of ecological status.

Furthermore, the methods of derivation of Quality Standards (QS) for all the basic types of ecosystems are presented, as well as their evaluation and the final deductive method of derivation of total Environmental Quality Standards (EQS).

Finally an indicative bibliographic derivation of EQS for salt and fresh water took place for 5 microorganic pharmaceutical compounds (endocrine disruptors and non-steroid antiinflammatories), according to the theoretical presentation of the technical guidance for deriving environmental quality standards. The derived EQS values were:

***Table 1**: Derived AA-QS and MAC-QS values*

Chemical Compound	Fresh/Salt water	AA - QS (μg/l)	MAC - QS (μg/l)
Triclosan	F	0,005	0,002
	S	0,06	0,096
Bisphenol A	F	0,005	0,078
	S	0,6	4,65
Naproxen	F	3,7	62
	S	423	383
Ibuprofen	F	0,71	9,06
	S	320	-
Ketoprofen	F	1,53	-
	S	126	124

The derived QS of Ketoprofen Triclosan and Bisphenol A were particularly low compared to relative values of the priority compounds which had been set by the EU. For example AA-QS of enneylophenol is 0,3 [m]g/l.

The particular compounds are used in wide consumption therefore their existence in water recipients-ecosystems is inevitable. For this reason it is judged essential that more ecotoxicological studies should take place so as the path of these compounds in the environment is better understood.

Εισαγωγή

Το νερό αποτελεί προϋπόθεση για την ύπαρξη κάθε μορφής ζωής. Είναι ανανεώσιμος φυσικός πόρος. Η βιώσιμη διαχείριση του συμβάλλει στην αειφορία του Περιβάλλοντος και την προαγωγή της Υγείας. Η διαρκώς αυξανόμενη ζήτηση επαρκών ποσοτήτων νερού, καλής ποιότητας, για κάθε χρήση και ιδίως για πόσιμο, καθιστά αναγκαίες τις συντονισμένες δράσεις σε εθνικό, Ευρωπαϊκό και διεθνές επίπεδο, για την προστασία, τη διατήρηση και την βελτίωσή του.

Το 2000, με την είσοδο στη νέα χιλιετία, η πολιτική για το νερό επεκτάθηκε και αναμορφώθηκε, αξιοποιώντας την εμπειρία του παρελθόντος και αντιμετωπίζοντας τις προκλήσεις του μέλλοντος. Για αυτό το λόγο υιοθετήθηκε η Οδηγία–Πλαίσιο περί Υδάτων, η οποία θέτει ως στόχο, όλα τα υδάτινα συστήματα της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ποτάμια, λιμναία, παράκτια, υπόγεια) να έχουν καλή ποιότητα ως το 2015. Η Οδηγία 2000/60/ΕΚ βασίζεται στη διαχείριση του νερού σε επίπεδο λεκάνης απορροής ποταμών με τη συνεργασία των περιφερειών, τη συμμετοχή των πολιτών, των άμεσα ενδιαφερόμενων παραγόντων και των μη κυβερνητικών οργανώσεων.

Η Οδηγία στοχεύει ιδιαίτερα στη διατήρηση και βελτίωση του υδάτινου περιβάλλοντος, κυρίως σε ότι αφορά στην ποιότητα, η οποία διασφαλίζεται επικουρικά, με τον έλεγχο της ποσότητας. Τελικός στόχος, είναι η εξάλειψη των χημικών ουσιών προτεραιότητας, που προέρχονται από ανθρώπινες δραστηριότητες όπως, απορρίψεις, εκπομπές, διαρροές ή είναι φυσικά απαντώμενες στα εσωτερικά, επιφανειακά, μεταβατικά, παράκτια και υπόγεια νερά. Περαιτέρω η καλή ποιότητα των νερών εξασφαλίζει πόσιμο νερό στους πληθυσμούς. Προς τούτο καθορίζονται περιβαλλοντικοί στόχοι, μεταξύ των οποίων, είναι η επίτευξη του μέγιστου δυνατόν οικολογικού δυναμικού και η καλύτερη δυνατή χημική κατάσταση και περιλαμβάνει:

- εναρμονισμένες, ποιοτικές προδιαγραφές, ελέγχου ορισμένων ουσιών

- καθορισμό καταλόγου χημικών ουσιών προτεραιότητας, μεταξύ εκείνων που παρουσιάζουν σημαντικό κίνδυνο για το υδατικό περιβάλλον ή «μέσω αυτού» και για τις οποίες απαιτείται ανάληψη δράσης.

Μεθοδολογική βάση για τον χαρακτηρισμό της προτεραιότητας των ουσιών αποτελεί η αξιολόγηση κινδύνου (Risk Assessmnet), η οποία επικεντρώνεται στην υδατική οικοτοξικότητα και στην τοξικότητα για τον άνθρωπο, μέσω του υδάτινου περιβάλλοντος. Η διαδικασία αξιολόγησης των ουσιών στηρίζεται σε επιστημονικές αρχές και συνεκτιμώνται ιδιαίτερα:

Η όλη διαδικασία βασίζεται στις βέλτιστες διαθέσιμες γνώσεις, με έμφαση κυρίως, στις διαθέσιμες αξιολογήσεις κινδύνων που διεξάγονται. Σύμφωνα με τα συμπεράσματα του Risk Assessmnet καταρτίζεται κατάλογος ουσιών προτεραιότητας που προκαλούν τις μεγαλύτερες ανησυχίες για τα Ευρωπαϊκά νερά και οι οποίες προσδιορίζονται λαμβάνοντας υπόψη την προαναφερόμενη Κοινοτική νομοθεσία, ή τις σχετικές διεθνείς συμφωνίες. Στη συνέχεια προτείνονται ποιοτικά πρότυπα που αφορούν τις συγκεντρώσεις τους στα νερά, στα ιζήματα και στο βιόκοσμο.

Αντικείμενο της εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η διερεύνηση και η καταγραφή των μεθόδων εξαγωγής των περιβαλλοντικών προτύπων ποιότητας κάτι το οποίο είναι απαραίτητο προκειμένου να καθοριστεί η οικολογική κατάσταση επιφανειακών υδατικών σωμάτων τόσο όσων αφορά στις ενώσεις προτεραιότητας που ορίζει η Οδηγία Πλαίσιο περί Υδάτων 2000/60/ΕΕ καθώς και η τροποποίηση 2455/2001/ΕΕ όσο και σε μικροοργανικές ενώσεις που η επίδραση τους στα υδάτινα συστήματα βρίσκεται υπό μελέτη.

Επίσης παρουσιάζεται ενδεικτικά η μέθοδος εξαγωγής προτύπων ποιότητας για 5 μικροοργανικές ενώσεις βάσει της μεθοδολογίας που παρουσιάζεται στα πλαίσια της παρούσας εργασίας.

Κεφάλαιο 1ο Ευρωπαϊκό και Εθνικό Νομοθετικό Πλαίσιο για την διαχείριση των υδάτων

1.1 Η Οδηγία Πλαίσιο περί υδάτων 2000/60/ΕΕ

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, κατανοώντας τη σημασία της προστασίας και διατήρησης του υδάτινου περιβάλλοντος στην Κοινότητα προχώρησε με την εκπόνηση μιας νέας οδηγίας πλαισίου που θα θεσπίζει τις βασικές αρχές μιας βιώσιμης πολιτικής των υδάτων στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η νέα Οδηγία Πλαίσιο μετά από μια μακρόχρονη περίοδο συζητήσεων και διαπραγματεύσεων μεταξύ των χωρών της Ευρωπαϊκής Ένωσης, τέθηκε σε ισχύ στις 22 Δεκεμβρίου 2000.

Πρόκειται για μια διαχειριστική Οδηγία, η οποία δεν έχει ως αυτοσκοπό την προστασία μεμονωμένων ειδών και οικοσυστημάτων, αλλά εμφανίζει μια ολιστική προσέγγιση για την διαχείριση των υδατικών πόρων. Η Οδηγία, από τη μία πλευρά, θεσπίζει ένα ενιαίο κοινοτικό νομοθετικό και πολιτικό πλαίσιο για την ολοκληρωμένη διαχείριση και την προστασία των εσωτερικών, μεταβατικών, παράκτιων και υπόγειων υδάτων των χωρών με κοινές αρχές και μέσα. Από την άλλη πλευρά, το αντικείμενο της διαχείρισης διευρύνεται ώστε να περιλάβει και τα οικοσυστήματα που συνδέονται με επιφανειακά νερά, η διατήρηση της καλής κατάστασης των οποίων αποτελεί πρωτεύοντα στόχο μίας αναπτυξιακής πολιτικής που δεν συγκρούεται με το περιβάλλον.

Κύριος στόχος της ΟΠΥ, είναι η επέκταση της προστασίας όλων των υδάτων (επιφανειακών, υπόγειων, μεταβατικών και παράκτιων), ώστε να αποκτήσουν "καλή κατάσταση" έως το 2015, όπως επίσης και ότι η οικολογική κατάσταση δεν θα επιδεινωθεί περαιτέρω (Ellis, 2008).

Η Οδηγία καταργεί άμεσα ή σε βάθος χρόνου διάφορες παλαιότερες Οδηγίες και επιβάλλει την εφαρμογή μέτρων συμβαδίζοντας με κάποιες άλλες όπως αυτή για το νερό κολύμβησης (76/160/ΕΟΚ), για τα πτηνά (79/409/ΕΟΚ), το πόσιμο νερό (98/83/ΕΚ), τους οικοτόπους (92/43/ΕΟΚ), τα προϊόντα φυτοπροστασίας (91/414/ΕΟΚ), την ολοκληρωμένη πρόληψη και τον έλεγχο ρύπανσης (96/61. ΕΚ), την εκτίμηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων (85/337/ΕΟΚ) κ.ά. Οι επιμέρους στόχοι της αναφέρονται στο Άρθρο 1, αφορούν δε μεταξύ άλλων στην προστασία και βελτίωση της κατάστασης των υδατικών οικοσυστημάτων και στην αποτροπή της περαιτέρω επιδείνωσής τους (Καραβοκύρης et al.. 2009).

Επιπλέον, εισάγει καινοτόμες προσεγγίσεις με βασικότερη την θέσπιση της διαχείριση των υδάτων σε επίπεδο λεκάνης απορροής. Είναι η πρώτη φορά που σε νομοθετικό κείμενο αναγνωρίζονται τα φυσικά, και όχι τα διοικητικά όρια της κατανομής ενός φυσικού πόρου για την διαχείριση του. Επιπροσθέτως, άλλες βασικές καινοτομίες της Οδηγίας είναι: α) η αναγνώριση του νερού, όχι μόνο για την ικανοποίηση των ανθρώπινων αναγκών αλλά και των αναγκών των οικοσυστημάτων, β) η χρήση οικονομικών μέτρων για την επίτευξη των περιβαλλοντικών στόχων καθώς και γ) η θεσμοθέτηση της συμμετοχής του κοινού στην διαχείριση του νερού

1.1.1 Η Εφαρμογή της Οδηγίας – Πλαίσιο 2000/60 στην Ελλάδα

Μέχρι τα μέσα της δεκαετίας του 1980, η έρευνα, η χρήση και η προστασία των υδατικών πόρων στην Ελλάδα ρυθμιζόταν με σειρά από νόμους, διατάγματα και διοικητικές αποφάσεις (ορισμένα από τα οποία χρονολογούνται από το 1930) που πολλές φορές επικαλύπτονταν ή έρχονταν σε αντίθεση μεταξύ τους. Οι νομοθετικές αυτές ρυθμίσεις υπερβαίνουν τις 300 και χαρακτηρίζονταν μεταξύ άλλων από:

- την τάση προώθησης των θέσεων και αντιλήψεων επί μέρους φορέων

- την αποσπασματική αντιμετώπιση των τομεακών προβλημάτων
- την παραγνώριση νέων προβληματισμών
- την αδυναμία δρομολόγησης συντονισμένων και συστηματικών προγραμμάτων απόκτησης και αξιολόγησης δεδομένων πεδίου
- την αδυναμία συγκρότησης των αναγκαίων οργάνων παρακολούθησης και εξειδίκευσης της εφαρμογής τους
- την απουσία σύνδεσης και εναρμόνισης με τις αναπτυξιακές επιδιώξεις παραγωγικών τομέων και περιοχών της χώρας
- την απουσία μακροπρόθεσμης στρατηγικής
- την ανεπάρκεια ικανοποίησης των υποχρεώσεων που απορρέουν από την εφαρμογή κοινοτικών οδηγιών.

Παρόλα αυτά και η μερική ακόμα εφαρμογή τους απέδωσε μεγάλο όφελος, γιατί δημιούργησε τις δομές και τις εμπειρίες εκείνες, που είναι απαραίτητες για να συνειδητοποιήσουν οι χρήστες και όλοι οι εμπλεκόμενοι φορείς στη διαχείριση του νερού την αναγκαιότητα ορθολογικής και προγραμματισμένης χρήσης του.

Η εναρμόνιση της ΟΠΥ στην Ελλάδα, έγινε με τον νόμο Ν. 3199/2003 «Προστασία και διαχείριση των υδάτων - Εναρμόνιση με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του συμβουλίου της 23ης Οκτώβριου 2000» και με το Προεδρικό Διάταγμα 51/2007 "Καθορισμός μέτρων και διαδικασιών για την ολοκληρωμένη προστασία και διαχείριση των υδάτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ για τη θέσπιση πολιτικής των υδάτων". Ωστόσο και ο νόμος Ν. 3199/2003 παρουσιάζει οργανωτικές, επιχειρησιακές και επιστημονικές αδυναμίες.

Σύμφωνα με τους στόχους που θέτει η Οδηγία – Πλαίσιο και το χρονοδιάγραμμα εφαρμογής της, θα έπρεπε στην Ελλάδα να έχουν πραγματοποιηθεί: α) η θεσμική εναρμόνιση με την Οδηγία (2003), β) ο προσδιορισμός και ο χαρακτηρισμός (πιέσεις, επιδράσεις και οικονομική ανάλυση) των υδατικών διαμερισμάτων και γ) η καθιέρωση του εθνικού δικτύου παρακολούθησης. Η θεσμική εναρμόνιση με την Οδηγία – Πλαίσιο έγινε με τη δημοσίευση του Νόμου (ΦΕΚ 280/Α/9-12-2003, Ν. 3199/2003) για «την προστασία και διαχείριση των υδάτων», που έχει ψηφιστεί στη Βουλή στις 12 Νοεμβρίου 2003, πέντε Υπουργικές Αποφάσεις του 2005 (για τη συγκρότηση και τον τρόπο

λειτουργίας του Εθνικού Συμβουλίου Υδάτων, τις κατηγορίες αδειών χρήσης υδάτων και εκτέλεσης έργων αξιοποίησής τους, τη διάρθρωση της Διεύθυνσης Υδάτων της Περιφέρειας και την οργάνων της Κεντρικής Υπηρεσίας υδάτων του ΥΠΕΧΩΔΕ) και το ΠΔ 51/2007 (ΦΕΚ 54/Α/08-03-2007) για τον καθορισμό μέτρων και διαδικασιών για την ολοκληρωμένη προστασία και διαχείριση των υδάτων σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ «για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων». Όμως, δεν υποβλήθηκαν οι αναφορές εφαρμογής των άρθρων 3 (προσδιορισμός των επιμέρους λεκανών απορροής ποταμού και αρμοδίων αρχών) και 5 (ανάλυση χαρακτηριστικών, πίεση, επιπτώσεις στην περιοχή λεκάνης απορροής ποταμού) της Οδηγίας, πράγμα που έπρεπε να πραγματοποιηθεί το 2004.

Τέλος, η ενσωμάτωση της αρχής της Οδηγίας «ο ρυπαίνων πληρώνει» είναι γενική και χωρίς εξειδικευμένες διευκρινήσεις. Στην Ελλάδα εκκρεμεί ο χαρακτηρισμός των λεκανών απορροής, ο οποίος πρέπει να περιλαμβάνει την υφιστάμενη ποιοτική κατάσταση των επιφανειακών, παράκτιων και υπογείων υδάτων, τις περιβαλλοντικές πιέσεις και τις επιπτώσεις των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, καθώς και την οικονομική ανάλυση Επιπλέον, πρέπει να καθοριστούν τα στοιχεία παρακολούθησης των υδάτινων σωμάτων και να οργανωθεί το δίκτυο παρακολούθησής τους. Η πραγματοποίηση αυτών των δράσεων είναι επείγουσα καθώς στο άμεσο μέλλον πρέπει να παρουσιαστεί το πρόχειρο διαχειριστικό σχέδιο για τις λεκάνες απορροής. Από τα προαναφερθέντα καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η εφαρμογή της Οδηγίας – Πλαίσιο για τα νερά στην Ελλάδα είναι αποσπασματική και δεν ανταποκρίνεται στις απαιτήσεις της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Κρίνεται επιτακτική η ανάγκη ανάληψης των κατάλληλων δράσεων προτού κριθεί πάλι από τα Ευρωπαϊκό Δικαστήριο ελλιπής η εφαρμογή της Οδηγίας στην Ελλάδα.

Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με τις βασικές ημερομηνίες στόχους για την εφαρμογή της ΟΠΥ στην Ελλάδα *(Πίνακας 1.1).*

Πίνακας 1.1 *Χρονοδιάγραμμα των σπουδαιότερων άρθρων για την εφαρμογή της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ*

Έτος	Οροθεσία	Αναφορά
2000	Η Οδηγία τίθεται σε ισχύ	Άρθρο 24
2003	Μεταφορά της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ στο εθνικό δίκαιο	Άρθρο 23
	Προσδιορισμός και όρια των περιοχών λεκάνης απορροής ποταμού	Άρθρο 3
	Προσδιορισμός των αρμοδίων αρχών	

2004	Ανάλυση των χαρακτηριστικών των λεκανών απορροής	Άρθρο 5
	Προσδιορισμός των πιέσεων και αξιολόγηση των επιπτώσεων	
	Οικονομική ανάλυση της χρήσης ύδατος	
	Δημιουργία μητρώου των Προστατευόμενων Περιοχών	Άρθρο 6
	Επανεξέταση του καταλόγου ουσιών προτεραιότητας	Άρθρο 16
	και συμπληρωματικά:	
	Καθορισμός τυποχαρακτηριστικών συνθηκών αναφοράς	
	Άσκηση διαβαθμονόμησης	
2006	Κατάρτιση προγραμμάτων παρακολούθησης	Άρθρο 8
	Πληροφόρηση του κοινού και διαβουλεύσεις	Άρθρο 14
2008	Κατάρτιση προσχεδίων διαχείρισης λεκανών απορροής	Άρθρο 13
2009	Κατάρτιση τελικών σχεδίων διαχείρισης λεκανών απορροής	Άρθρο 13
	Κατάρτιση προγραμμάτων μέτρων	Άρθρο 11
2010	Ανάκτηση κόστους για υπηρεσίες ύδατος	Άρθρο 9
2012	Υλοποίηση των προγραμμάτων μέτρων	Άρθρο 11
2015	Επίτευξη περιβαλλοντικών στόχων	Άρθρο 4

1.1.2 Λοιπές Οδηγίες σχετικές με την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων

Εκτός από τις Οδηγίες και την αντίστοιχη Εθνική Νομοθεσία που προηγουμένως, οι οποίες ορίζουν τα απαιτούμενα ποιοτικά χαρακτηριστικά των υδάτων για χρήσεις όπως πόση, διαβίωση ιχθύων, κολύμβηση κ.α., έχουν εκδοθεί και άλλες Κοινοτικές Οδηγίες σχετικές με την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων. Οι Οδηγίες αυτές στο σύνολό τους καθορίζουν ποιοτικούς στόχους για τον έλεγχο των απορρίψεων επικινδύνων ουσιών στα επιφανειακά νερά. Τέτοιες Οδηγίες είναι οι:

- Οδηγία 76/464/ΕΟΚ περί της προερχόμενης από απορρίψεις επικίνδυνων ουσιών ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος και αντίστοιχη Εθνική Νομοθεσία.

- Οδηγία 82/176/ΕΟΚ περί των οριακών τιμών και των ποιοτικών στόχων για τις απορρίψεις υδραργύρου από το βιομηχανικό τομέα της ηλεκτρολύσεως των χλωριούχων αλάτων των αλκαλίων.
- Οδηγία 83/513/ΕΟΚ, περί οριακών τιμών και ποιοτικών στόχων για τις απορρίψεις καδμίου.
- Οδηγία 84/156/ΕΟΚ, περί οριακών τιμών και ποιοτικών στόχων για τις απορρίψεις υδραργύρου σε τομείς άλλους εκτός του τομέα της ηλεκτρολύσεως των χλωριούχων αλάτων των αλκαλίων.
- Οδηγία 84/491/ΕΟΚ, περί οριακών τιμών και ποιοτικών στόχων για τις απορρίψεις εξαχλωροκυκλοεξανίου.
- Οδηγία 86/280/ΕΟΚ, περί οριακών τιμών και ποιοτικών στόχων για τις απορρίψεις ορισμένων επικινδύνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο Ι του Παραρτήματος της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ.

Η Κοινοτική Οδηγία 76/464 αφορά στη ρύπανση που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον. Η φιλοσοφία στα πλαίσια της οποίας συντάσσεται η εν λόγω οδηγία, γνωστή ως στόχοι ποιότητας περιβάλλοντος (environmental quality objectives), επιδιώκει τον έλεγχο των απορρίψεων ουσιών στα ύδατα σε αντιστοιχία με τις χρήσεις τους. Οι χρήσεις, συμπεριλαμβάνουν παροχή πόσιμου νερού, αγροτική και βιομηχανική χρήση, διαβίωση ψαριών κα άλλων μορφών υδρόβιας ζωής και κολύμβηση, ενώ όπου καμία από τις πιο πάνω χρήσεις δεν είναι εφαρμόσιμη επιδιώκεται η διατήρηση ελάχιστων περιβαλλοντικών κριτηρίων. Τα κριτήρια ποιότητας υδάτων που επιτρέπουν την διατήρηση ή την εδραίωση αυτών των χρήσεων προκύπτουν από τα τοξικολογικά δεδομένα που είναι διαθέσιμα. Στη συνέχεια χορηγείται έγκριση για τη διάθεση έτσι ώστε τα επίπεδα σχετικών παραμέτρων στα συγκεκριμένα ύδατα να μην υπερβαίνουν τα κριτήρια ποιότητας των υδάτων. Με βάση την οδηγία για την εξασφάλιση της αποτελεσματικής προστασίας του υδάτινου περιβάλλοντος έχουν συνταχθεί δύο κατάλογοι (Παράρτημα της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ). Ο Κατάλογος Ι περιέχει ορισμένες μεμονωμένες ουσίες (αλογονούχες οργανικές ενώσεις, οργανοφωσφορικές ενώσεις, οργανοκασσιτερικές ενώσεις, κάδμιο, υδράργυρος και ενώσεις τους, ανθεκτικά ορυκτέλαια και συνθετικές ύλες) επιλεγόμενες κυρίως βάσει της τοξικότητας τους, της ανθεκτικότητας τους στο περιβάλλον και της ικανότητάς τους να βιοσυσσωρεύονται, εκτός εκείνων των ουσιών που είναι βιολογικά αβλαβείς ή που μετατρέπονται γρήγορα σε ουσίες βιολογικά αβλαβείς. Ο Κατάλογος ΙΙ περιέχει ουσίες

που έχουν επιβλαβή αποτελέσματα για το υδάτινο περιβάλλον (μέταλλα βιοκτόνα και παράγωγά τους κλπ.), που ωστόσο μπορούν να περιοριστούν σε μια ορισμένη περιοχή και που εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά και τη θέση των υδάτων στα οποία αυτές αποβάλλονται.

Η οδηγία αφορά σε εσωτερικά επιφανειακά ύδατα - στάσιμα ή ρέοντα γλυκά ύδατα επιφανείας που βρίσκονται στο έδαφος ενός ή περισσοτέρων κρατών μελών - και στα εξωτερικά παράκτια ύδατα – που βρίσκονται επί της προς την ξηρά πλευρά της βασικής γραμμής από την οποία μετράται το πλάτος των χωρικών υδάτων και που εκτείνονται στην περίπτωση υδάτινων ροών μέχρι του ορίου των γλυκών υδάτων και στα υπόγεια ύδατα.

Ως προς τις ουσίες του καταλόγου Ι, οποιαδήποτε απόρριψη που μπορεί να περιέχει μια από τις ουσίες αυτές θα πρέπει να υπόκειται σε προηγούμενη άδεια που χορηγείται από την αρμόδια αρχή τους κράτους μέλους και μόνο για περιορισμένη χρονική διάρκεια. Για τη μείωση της ρύπανσης των υδάτων από τις ουσίες του καταλόγου ΙΙ, τα Κράτη μέλη καταρτίζουν προγράμματα, τα οποία περιλαμβάνουν ποιοτικούς στόχους για τα ύδατα, θέτουν χρονικά όρια πραγματοποιήσεώς τους, ενώ τα αποτελέσματα των προγραμμάτων ανακοινώνονται στην Επιτροπή της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία οργανώνει συστηματικούς συγκριτικούς ελέγχους των προγραμμάτων για την εξασφάλιση επαρκούς συντονισμού κατά την πραγματοποίησή τους. Στα πλαίσια της Οδηγίας, τα κράτη μέλη ύστερα από αίτηση της αρμόδιας Επιτροπής της Ευρωπαϊκής Ένωσης, υποβάλουν λεπτομέρειες περί των αδειών απόρριψης των ουσιών των καταλόγων Ι και ΙΙ, την καταγραφή των απορρίψεων που πραγματοποιούνται στα ύδατα, τα αποτελέσματα της επίβλεψη που έγινε από το εθνικό δίκτυο, καθώς και συμπληρωματικές πληροφορίες περί των προγραμμάτων παρακολούθησης.

Τον Μάρτιο του 1988 εκδόθηκε η Υπουργική Απόφαση 18186/271/88, η οποία πρακτικά εναρμονίζει την Ελληνική νομοθεσία με την αντίστοιχη Ευρωπαϊκή που απορρέει από την οδηγία 76/464. Το πεδίο εφαρμογής της παρούσας απόφασης είναι τα εσωτερικά επιφανειακά νερά και τα εσωτερικά παράκτια νερά. Οι οριακές τιμές των επικίνδυνων ουσιών στα υγρά απόβλητα έχουν καθοριστεί με κριτήριο την τοξικότητα, την ανθεκτικότητα στο περιβάλλον και την ιδιότητα βιοσυσσώρευσης λαμβανόμενων υπόψη την καλύτερη διαθέσιμη τεχνολογία, ενώ οι αντίστοιχες των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων καθορίζονται κατά τομέα και κατά τύπο προϊόντος. ΚΥΑ εκτός από τις οριακές τιμές καθορίζει και την ειδική οριακή τιμή - νοείται η οριακή τιμή μιας επικίνδυνης

ουσίας στα υγρά απόβλητα που καθορίζεται με την πράξη έγκρισης των περιβαλλοντικών όρων ενός συγκεκριμένου έργου ή δραστηριότητας. Για κάθε απόρριψη των επικίνδυνων ουσιών του καταλόγου Ι, απαιτείται προηγούμενη έγκριση περιβαλλοντικών όρων του έργου ή της δραστηριότητας από την οποία προέρχονται οι απορρίψεις αυτές. Για ορισμένες ουσίες του καταλόγου Ι της Οδηγίας 76/464 (τετραχλωράνθρακας, DDT και πενταχλωροφαινόλη) και λαμβάνοντας υπόψη ότι η ρύπανση που οφείλεται στις απορρίψεις των ουσιών αυτών προκαλείται από ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανιών η Ευρωπαϊκή Ένωση έχει εκδώσει ξεχωριστή οδηγία (86/280) βάσει της οποίας καθορίζονται οριακές τιμές σε συνάρτηση με τον τύπο της βιομηχανίας και ποιοτικοί στόχοι για το υδάτινο περιβάλλον. Συμπλήρωση της οδηγίας 86/280 αποτελεί η 88/347 βάσει της οποίας καθορίζονται οριακές τιμές και ποιοτικοί στόχοι για τις ακόλουθες ουσίες: αλδρίνη, διελδρίνη, ενδρίνη, ισοδρίνη, εξαχλωροβενζόλιο, εξαχλωροβουταδιένιο και χλωροφόρμιο.

Χωριστές οδηγίες έχουν συνταχθεί και εφαρμόζονται για την απόρριψη δραργύρου (82/176-84/156), καδμίου (83/513) και εξαχλωροκυκλοεξανίου (84/491) στο υδάτινο περιβάλλον. Η αντίστοιχη Ελληνική Νομοθεσία (ΠΥΣ 144/87) έχει συνταχθεί στα πλαίσια των Οδηγιών αυτών. Πρόσφατα, αναφορικά με την ρύπανση από απορρίψεις επικίνδυνων ουσιών το υδάτινο περιβάλλον, η Ελληνική Κυβέρνηση εξέδωσε την υπ' αριθμόν 2/1-2-2001 Πράξη Υπουργικού Συμβουλίου όπου καθορίζονται κατευθυντήριες και οριακές τιμές ποιότητας των εσωτερικών επιφανειακών και παράκτιων νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ και την ΚΥΑ 4859/726/1-3-2001, όπου καθορίζονται μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορίζονται οριακές τιμές ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ. Με την ΚΥΑ αριθμόν 50388/2704/12-12-2003 έγινε τροποποίηση και συμπλήρωση της ΠΥΣ 2/1-2-2001 με στόχο την επίτευξη μίας πιο ολοκληρωμένης και αποτελεσματικής μείωσης της ρύπανσης των υδάτων από τις απορρίψεις επικινδύνων ουσιών οι οποίες έχουν ανευρεθεί στους υδάτινους αποδέκτες της χώρας. Το αναθεωρημένο αυτό Εθνικό πρόγραμμα μείωσης της ρύπανσης καλύπτει όλη την ελληνική επικράτεια και αναφέρεται στις ουσίες προτεραιότητας του Καταλόγου ΙΙ, υποψήφιες για τον Κατάλογο Ι της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ. Στόχος του προγράμματος αυτού είναι ο έλεγχος και η μείωση των συγκεντρώσεων των ουσιών αυτών στα επιφανειακά νερά της Ελλάδας σύμφωνα με το άρθρο 7 της Κοινοτικής Οδηγίας 76/440. Οι δράσεις και οι στόχοι που αναφέρονται καλύπτουν τόσο τις σημειακές όσο και τις μη-σημειακές πηγές ρύπανσης. Το πρόγραμμα

είναι εξειδικευμένο στις ουσίες του Καταλόγου ΙΙ της Οδηγίας 76/440/ΕΟΚ με ιδιαίτερη έμφαση στις ουσίες για τις οποίες υπάρχει ειδικό ενδιαφέρον στην χώρα και αφορούν σε όλες τις πηγές προέλευσης των ουσιών αυτών.

Παρακάτω παρατίθενται οι πιο πρόσφατοι κανονισμοί που αφορούν στον καθορισμό Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ):

- Οδηγία 76/464/ΕΚ «Μέτρα και περιορισμοί για την προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος και ειδικότερα καθορισμός οριακών τιμών των επικινδύνων ουσιών στα υγρά απόβλητα.»
- Οδηγία 2006/11/ΕΚ «Για τη ρύπανση που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον της Κοινότητας.»
- Οδηγία 2006/118/ΕΚ «Σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση.»
- Οδηγία 2008/105/ΕΚ «Σχετικά με πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος στον τομέα της πολιτικής των υδάτων καθώς και σχετικά με την τροποποίηση και τη συνακόλουθη κατάργηση των οδηγιών του Συμβουλίου 82/176/ΕΟΚ, 83/513/ΕΟΚ, 84/156/ΕΟΚ, 84/491/ΕΟΚ και 86/280/ΕΟΚ και την τροποποίηση της οδηγίας 2000/60/ΕΚ.»
- ΦΕΚ 1909 Β 08/12/2010 «Καθορισμός Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα, σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2008 «σχετικά με Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) στον τομέα της πολιτικής των υδάτων και σχετικά με την τροποποίηση και μετέπειτα κατάργηση των οδηγιών του Συμβουλίου 82/176/ΕΟΚ, 83/513/ΕΟΚ, 84/156/ΕΟΚ, 84/491/ ΕΟΚ και 86/280/ΕΟΚ και την τροποποίηση της οδηγίας 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου», καθώς και για τις συγκεντρώσεις ειδικών ρύπων στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και άλλες διατάξεις.»

Οι παρακάτω πίνακες *(Πίνακες 1.2 και 1.3)* περιλαμβάνουν τις ουσίες προτεραιότητας καθώς και αυτές που κρίθηκαν ως υποκείμενες για επανεξέταση σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2008 σχετικά με Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) στον τομέα της πολιτικής των υδάτων.

Πίνακας 1.2 *Καθορισμός Προτύπων Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις συγκεντρώσεις ορισμένων ρύπων και ουσιών προτεραιότητας στα επιφανειακά ύδατα, σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ΕΚ*

Αριθ.	Ονομασία ουσίας	Αριθμός CAS	ΕΜΤ-ΠΠΠ Επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας [μg/l]	ΕΜΤ-ΠΠΠ Λοιπά επιφανειακά ύδατα [μg/l]	ΜΕΣ-ΠΠΠ Επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας [μg/l]	ΜΕΣ-ΠΠΠ Λοιπά επιφανειακά ύδατα [μg/l]
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	2,0	2,0
4	Βενζόλιο	71-43-2	10	8	50	50
5	Βρωμιούχος διφαινυλαιθέρας (5)	32534-81-9	0,0005	0,0002	Δ/Ε	Δ/Ε
6	Κάδμιο και ενώσεις του (Ανάλογα με τις κατηγορίες σκληρότητας ύδα τος) (6)	7440-43-9	≤ 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) 0,6 (Κατηγορία 3) 0,9 (Κατηγορία 4) 1,5 (Κατηγορία 5)	≤ 0,45 (Κατηγορία 1) 0,45 (Κατηγορία 2) 0,6 (Κατηγορία 3) 0,9 (Κατηγορία 4) 1,5 (Κατηγορία 5)
(6α)	Ανθρακο-τετραχλωρίδιο (7)	56-23-5	12	12	Δ/Ε	Δ/Ε
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	Δ/Ε	Δ/Ε
(9β)	DDT ολικό (7) (8)	Δ/Ε	0,025	0,025	Δ/Ε	Δ/Ε
	para-para-DDT (7)	50-29-3	0,01	0,01	Δ/Ε	Δ/Ε
10	1,2-Διχλωροαιθάνιο	107-06-2	10	10	Δ/Ε	Δ/Ε
11	Διχλωρομεθάνιο	75-09-2	20	20	Δ/Ε	Δ/Ε
12	Φθαλικό δι(2-αιθυλεξίλιο)-(ΦΔΕΕ-DEHP)	117-81-7	1,3	1,3	Δ/Ε	Δ/Ε
13	Diuron	330-54-1	0,2	0,2	1,8	1,8
14	Ενδοσουλφάνιο	115-29-7	0,005	0,0005	0,01	0,004
15	Φθορανθένιο	206-44-0	0,1	0,1	1	1
16	Εξαχλωροβενζόλιο	118-74-1	0,01 (9)	0,01 (9)	0,05	0,05
17	Εξαχλωροβουταδιένιο	87-68-3	0,1 (9)	0,1 (9)	0,6	0,6
18	Εξαχλωροκυκλοεξάνιο	608-73-1	0,02	0,002	0,04	0,02
19	Isoproturon	34123-59-6	0,3	0,3	1,0	1,0

20	Μόλυβδος και ενώσεις του	7439-92-1	7,2	7,2	Δ/Ε	Δ/Ε
21	Υδράργυρος και ενώσεις του	7439-97-6	0,05 (9)	0,05 (9)	0,07	0,07
22	Ναφθαλίνιο	91-20-3	2,4	1,2	Δ/Ε	Δ/Ε
23	Νικέλιο και ενώσεις του	7440-02-0	20	20	Δ/Ε	Δ/Ε
24	Εννεϋλοφαινόλη [4-ταρα) εννεϋλοφαινόλη]	104-40-5	0,3	0,3	2,0	2,0
25	Οκτυλοφαινόλη [(4-(1,1',3,3'-τετραμεθυλβουτυ λική)-φαινόλη)]	140-66-9	0,1	0,01	Δ/Ε	Δ/Ε
26	Πενταχλωροβενζόλιο	608-93-5	0,007	0,0007	Δ/Ε	Δ/Ε
27	Πενταχλωροφαινόλη	87-86-5	0,4	0,4	1	1
28	Πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ —PAH) (10)	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε	Δ/Ε
	Βενζο(α)πυρένιο	50-32-8	0,05	0,05	0,1	0,1
	Βενζο(β)φθορανθένιο	205-99-2	Σ = 0,03	Σ = 0,03	Δ/Ε	Δ/Ε
	Βενζο(κ)φθορανθένιο	207-08-9				
	Βενζο(ζ,η,θ)-περιλένιο	191-24-2	Σ = 0,002	Σ = 0,002	Δ/Ε	Δ/Ε
	Ινδενο(1,2,3-γδ)πυρένιο	193-39-5				
29	Σιμαζίνη	122-34-9	1	1	4	4
(29α)	Tetrachloroethylene (7)	127-18-4	10	10	Δ/Ε	Δ/Ε
(29β)	Trichloroethylene (7)	79-01-6	10	10	Δ/Ε	Δ/Ε
30	Ενώσεις τριβουτυλτίνης (Κατιόν τριβουτυλτίνης)	36643-28-4	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015
31	Τριχλωροβενζόλια (όλα ισομερή)	12002-48-1	0,4	0,4	Δ/Ε	Δ/Ε
32	Τριχλωρομεθάνιο	67-66-3	2,5	2,5	Δ/Ε	Δ/Ε
33	Τριφθοραλίνη	1582-09-8	0,03	0,03	Δ/Ε	Δ/Ε

Πίνακας 1.3 *Ουσίες υποκείμενες σε επανεξέταση για πιθανό χαρακτηρισμό ως «ουσίες προτεραιότητας» ή ως επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας», σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2008/105/ ΕΚ*

ΟΥΣΙΕΣ ΥΠΟΚΕΙΜΕΝΕΣ ΣΕ ΕΠΑΝΕΞΕΤΑΣΗ ΓΙΑ ΠΙΘΑΝΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΩΣ «ΟΥΣΙΕΣ ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ» Ή ΩΣ «ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ ΠΡΟΤΕΡΑΙΟΤΗΤΑΣ»		
Αριθμός CAS	**Αριθ. ΕΕ**	**Όνομα ουσίας**
1066-51-9	—	AMPA
25057-89-0	246-585-8	Bentazon
80-05-7		Δισφαινόλη Α
115-32-2	204-082-0	Δικοφόλη
60-00-4	200-449-4	EDTA
57-12-5		Ελεύθερες κυανιούχες ενώσεις
1071-83-6	213-997-4	Glyphosate
7085-19-0	230-386-8	Mecoprop (MCPP)
81-15-2	201-329-4	Μοσχοξυλόλιο
1763-23-1		Υπερφθοριωμένο σουλφονικό οξύ (PFOS)
124495-18-7	—	Κινοξυφαιν,[5,7-διχλωρο-4-(p-φθοροφαινοξυ)κινολίνη] Διοξίνες Πολυχλωροδιφαινύλια (PCB)

1.2 Βασικά σημεία της Οδηγίας Πλαίσιο που σχετίζονται με την οικολογική ποιότητα

1.2.1 Υδάτινα σώματα

Ως υδάτινο σώμα ορίζεται ένα διακριτό και σημαντικό στοιχείο των επιφανειακών υδάτων όπως μια λίμνη, ένας ταμιευτήρας ένας χείμαρρος, ένα ποτάμι, τμήμα ενός ποταμού καθώς τα μεταβατικά και τα παράκτια ύδατα. Το υδάτινο σώμα αποτελεί τη βασική μονάδα της περιοχής της λεκάνης απορροής ποταμού (ή υδατικού διαμερίσματος) και αποτελεί ουσιαστική παράμετρο σε όλα τα στάδια υλοποίησης της Οδηγίας.

Ο καθορισμός των υδάτινων σωμάτων σύμφωνα με το Άρθρο 3 της Οδηγίας βασίζεται, πρωτίστως σε γεωγραφικά και υδρολογικά κριτήρια. Ωστόσο, το βασικό στοιχείο για των προσδιορισμό των επιφανειακών υδάτινων σωμάτων είναι η οικολογική τους κατάσταση. Ως καλή οικολογική κατάσταση ορίζεται η κατάσταση που επικρατεί σε ένα υδάτινο σώμα όταν υπάρχουν οι ελάχιστες ανθρωπογενείς επιδράσεις. Έτσι, ο κύριος σκοπός προσδιορισμού των υδάτινων σωμάτων είναι η διασφάλιση της ακριβούς περιγραφής της κατάστασης των υδάτων και η δυνατότητα σύγκρισης των αποτελεσμάτων που θα προκύψουν από τα προγράμματα παρακολούθησης με τους περιβαλλοντικούς στόχους.

1.2.2 Προγράμματα παρακολούθησης

Σύμφωνα με το Άρθρο 8 της Οδηγίας, τα κράτη μέλη θα πρέπει να διασφαλίσουν το σχεδιασμό προγραμμάτων παρακολούθησης της κατάστασης των υδάτων, ώστε να υπάρχει συνεκτική και συνολική εικόνα σε κάθε περιοχή λεκάνης απορροής ποταμού.

Ο απώτερος σκοπός των προγραμμάτων παρακολούθησης είναι η ταξινόμηση όλων των επιφανειακών υδάτινων σωμάτων σε μια από τις πέντε κλάσεις οικολογικής κατάστασης

(υψηλή, καλή, μέτρια, ελλιπής και κακή). Η αξιολόγηση της κατάστασης γίνεται με σύγκριση με τις συνθήκες αναφοράς, δηλαδή τις βιολογικές, υδρομορφολογικές και φυσικοχημικές συνθήκες που χαρακτηρίζουν αδιατάρακτα σώματα. Αν ένα υδάτινο σώμα βρεθεί σε υψηλή ή καλή οικολογική κατάσταση, τότε δεν απαιτούνται περαιτέρω ενέργειες, παρά μόνο τα απολύτως απαραίτητα για την διαφύλαξη της ποιότητάς του. Αντίθετα, στην περίπτωση που η κατάσταση ενός υδάτινου σώματος είναι κατώτερη της καλής, εφαρμόζονται μέτρα αποκατάστασης της οικολογικής ποιότητας.

1.3 Εφαρμογές της Οδηγίας Πλαίσιο 2000/60/ΕΕ για την εκτίμηση της οικολογικής κατάστασης

1.3.1 Οικολογική κατάσταση με βάση την Οδηγία Πλαίσιο 2000/60/ΕΕ

Σύμφωνα με την ΟΠΥ, ο προσδιορισμός της «κατάστασης» ενός σώματος γίνεται με βάση τα χημικά (χημική κατάσταση) και οικολογικά (οικολογική κατάσταση) χαρακτηριστικά του σώματος *(Εικόνα 1.1).* Ο προσδιορισμός της οικολογικής κατάστασης γίνεται χωριστά για διαφορετικές κατηγορίες σωμάτων (λίμνες, ποτάμια, ταμιευτήρες, μεταβατικά ύδατα κλπ.), με βάση μία ή περισσότερες από τις εξής τέσσερις βιοτικές ομάδες: ψάρια, μακροασπόνδυλα, υδατικά φυτά και φυτοπλαγκτόν, παίρνοντας υπόψη την ευαισθησία και τον βαθμό απόκρισης των ειδών που απαρτίζουν κάθε ομάδα, στις επικρατούσες πιέσεις. Η Οδηγία προσδιορίζει με αρκετή λεπτομέρεια τα βασικά μεθοδολογικά βήματα που πρέπει να ακολουθηθούν για την εκτίμηση της οικολογικής κατάστασης (δημιουργία τυπολογίας, υπολογισμός τυποχαρακτηριστικών συνθηκών αναφοράς, θέσπιση ορίων κλάσεων οικολογικής κατάστασης). Σύμφωνα με την Οδηγία, η οικολογική κατάσταση ενός υδάτινου συστήματος, περιγράφεται από την κατάσταση που παρουσιάζουν τρεις ομάδες ποιοτικών στοιχείων: τα βιολογικά, τα φυσικοχημικά και τα υδρομορφολογικά. Κάθε ομάδα ποιοτικού στοιχείου αποτελείται από επιμέρους στοιχεία *(Εικόνα 1.1).*

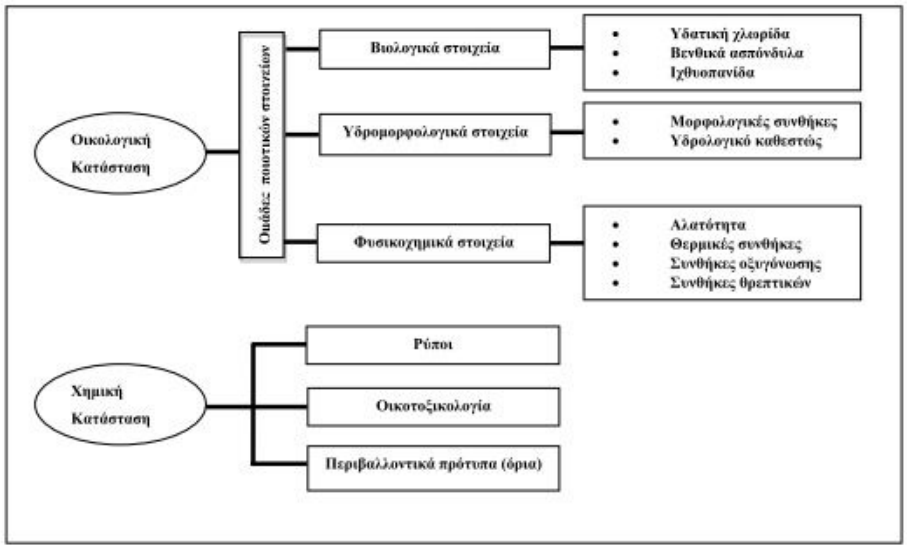
1.3.2 Τυπολογική ταξινόμηση

Για την επίτευξη της υψηλής οικολογικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτων είναι απαραίτητο να οριστούν τα όρια των ποιοτικών στοιχείων κάτω από αδιατάρακτες συνθήκες *(*συνθήκες αναφοράς- reference conditions*).* Ωστόσο, τα όρια αυτά μπορεί να διαφέρουν λόγω της μεγάλης φυσικής βιολογικής, υδρολογικής και υδροχημικής ποικιλότητας. Τα αίτια της ποικιλότητας μπορεί να είναι: γεωγραφικά (π.χ. βιογεωγραφικά) και περιβαλλοντικά (π.χ. γεωμορφολογικά, υδρολογικά κ.α.). Έτσι, για να ξεπεραστεί το εμπόδιο της μεγάλης ποικιλότητας είναι αποδεκτή η ομαδοποίηση των υδάτινων συστημάτων σε διακριτούς τύπους με βάση τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τους.

Η τυπολογική ταξινόμηση των υδάτινων σωμάτων αποτελεί ένα κρίσιμο στάδιο για την εκτίμηση της οικολογικής κατάστασης ενός υδάτινου σώματος, καθώς αστοχίες στην ανάπτυξη της τυπολογίας σημαίνει αλυσιδωτά σφάλματα και τελικά εσφαλμένη ποιοτική κατάταξη.

Σύμφωνα με το Παράρτημα ΙΙ της ΟΠΥ, τα κράτη μέλη αρχικά θα πρέπει να κατατάξουν τα συστήματα των επιφανειακών υδάτων εντός της περιοχής λεκάνης απορροής σε μια από τις κατηγορίες επιφανειακών υδάτων - ποταμοί, λίμνες, μεταβατικά και παράκτια ύδατα- είτε ως τεχνητά υδάτινα σώματα είτε ως ιδιαιτέρως τροποποιημένα υδατικά συστήματα

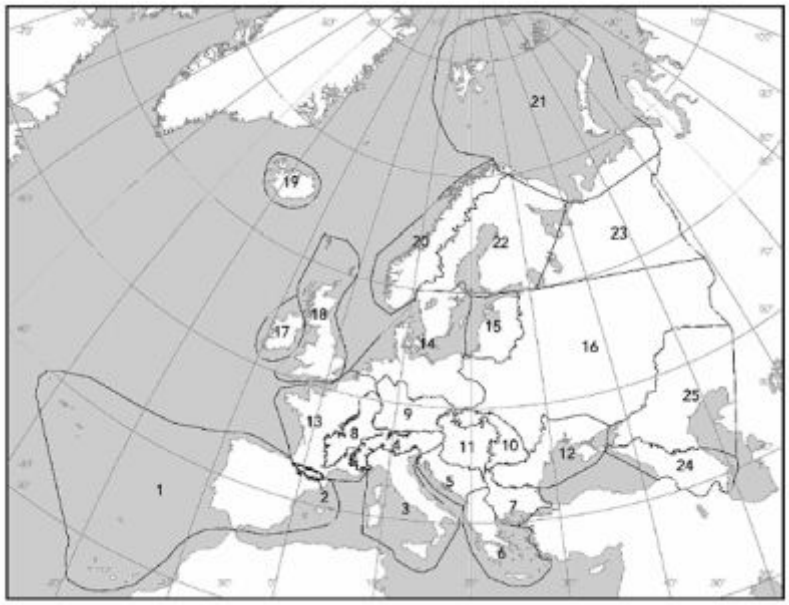
Στην συνέχεια, κάθε κατηγορία υδάτινου συστήματος Θα πρέπει να κατηγοριοποιηθεί σε τύπους. Η Οδηγία έχει προτείνει δύο συστήματα τυπολογικής ταξινόμησης (Σύστημα Α και Β) των επιφανειακών υδάτων *(Πίνακας 1.2 και 1.3).* Στο σύστημα Α αρχικά θα πρέπει τα συστήματα των επιφανειακών υδάτων να διαχωριστούν στις αντίστοιχες οικοπεριφέρειες *(Χάρτης 1.1).* Στην συνέχεια τα υδάτινα συστήματα θα πρέπει να διαφοροποιηθούν με βάση το υψόμετρο, την έκταση και τη γεωλογία της λεκάνης απορροής, ενώ το σύστημα Β συμπεριλαμβάνει και μία σειρά άλλων προαιρετικών παραμέτρων.



Εικόνα 1.1 *Ποιοτικά στοιχεία με τα οποία καθορίζεται η κατάσταση (χημική και οικολογική) των επιφανειακών υδάτων (Τροποποίηση από Καθοδηγητικό Έγγραφο Οδηγίας 2000/60/ΕΕ)*

Πίνακας 1.4 *Χαρακτηριστικά του Συστήματος Α που προτείνει η ΟΠΥ για την τυπολογική ταξινόμηση των ποταμών*

Σύστημα Α	
Σταθερή τυπολογία	Περιγραφείς
Οικοπεριοχή	Οικοπεριοχές του Χάρτη V-1
Τύπος	Τυπολογία υψομέτρου υψηλό >800m μέσου υψομέτρου 200-800m πεδινό <200m Τυπολογία μεγέθους βάση της υδρολογικής λεκάνης Μικρή 100-100 km^2 Μέτρια >100-1000 km^2 Μεγάλη > 1000-10000 km' Πολύ Μεγάλη >10000 km^2 Γεωλογία ασβεστολιθική πυριτική Οργανική



Χάρτης 1.1 *Οι 25 οικοπεριφέρειες σύμφωνα με το χάρτη που βρίσκεται στο Παράρτημα XI της ΟΠΥ.*

Σύστημα Β	
Εναλλακτικός χαρακτηρισμός	Φυσικοί και χημικοί παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν τα χαρακτηριστικά του ποταμού ή τμήματος του ποταμού και κατά συνέπεια τη δομή και τη σύνθεση του βιολογικού πληθυσμού
Υποχρεωτικοί παράγοντες	Υψόμετρο Γεωγραφικό πλάτος Γεωγραφικό μήκος Γεωλογία Μέγεθος
Προαιρετικοί παράγοντες	Απόσταση από την πηγή Ενέργεια ρεύματος (συνάρτηση του ρεύματος και της κλίσης) Μέσο πλάτος νερού Μέσο βάθος του νερού Μέση κλίση του νερού

Προαιρετικοί παράγοντες (συνέχεια)	Μορφή και σχήμα της κύριας κοίτης του ποταμού Κατηγορία παροχής (ροής) του ποταμού Σχήμα κοιλάδας Μεταφορά στερεών Ικανότητα εξουδετέρωσης οξέων Μέση σύνθεση υποστρώματος Χλωριούχες ενώσεις Φάσμα ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας Μέση ατμοσφαιρική θερμοκρασία Βροχόπτωση

Πίνακας 1.5 *Χαρακτηριστικά του Συστήματος Β που προτείνει η ΟΠΥ για την τυπολογική ταξινόμηση των ποταμών.*

1.4 Θέσπιση συνθηκών αναφοράς

Ένα κρίσιμο στάδιο οποιασδήποτε επιστημονικής έρευνας είναι ο καθορισμός των συνθηκών αναφοράς για τη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Το σκεπτικό πίσω από την προσέγγιση των συνθηκών αναφοράς, είναι να καθοριστούν συνθήκες οι οποίες να αντιπροσωπεύουν αδιατάρακτα υδάτινα σώματα με βάση τα οποία θα εκτιμηθεί η επιβάρυνση των διαταραγμένων υδάτινων σωμάτων (Economou, 2002).

Οι συνθήκες αναφοράς σύμφωνα με την ΟΠΥ, ορίζονται ως οι συνθήκες πλήρους απουσίας ή ελάχιστης παρουσίας πιέσεων από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Ο καθορισμός των συνθηκών αναφοράς απαιτείται για τους διαφόρους τύπους συστημάτων επιφανειακών υδάτων (τυποχαρακτηριστικές συνθήκες) καθώς όπως έχει ήδη αναφερθεί (βλέπε τμήμα τυπολογικής ταξινόμησης) κάθε τύπος παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά. Συνεπώς, όμοιοι τύποι παρουσιάζουν ομοιομορφία και επακόλουθα συγκεκριμένες και κοινές για κάθε τύπο συνθήκες αναφοράς.

Οι μέθοδοι οικολογικής εκτίμησης που είναι συμβατές με την ΟΠΥ στηρίζονται στην αρχή των συνθηκών αναφοράς, σύμφωνα με την οποία η εκτίμηση του βαθμού οικολογικής υποβάθμισης των υδάτινων συστημάτων, εκτιμάται με σύγκριση των παρατηρούμενων βιολογικών τιμών με τις αναμενόμενες τιμές, κάτω από πλήρη ή σχεδόν πλήρη απουσία ανθρωπογενών πιέσεων.

1.4.1 Ποιοτική ταξινόμηση

Στο Παράρτημα V της Οδηγίας, περιγράφονται τα ποιοτικά στοιχεία του υδάτινου σώματος που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση της οικολογικής του κατάστασης, τα οποία περιλαμβάνουν βιολογικές, φυσικοχημικές και υδρομορφολογικές παραμέτρους. Σύμφωνα με την Οδηγία όλα τα επιφανειακά υδάτινα σώματα θα πρέπει να αξιολογηθούν και να καταταγούν σε πενταβάθμια κλίμακα ποιότητας (υψηλή, καλή, μέτρια, φτωχή, κακή). Η υψηλή ποιότητα αντιστοιχεί σε ένα πρακτικά αδιατάρακτο οικοσύστημα και οι υπόλοιπες κατηγορίες αντιπροσωπεύουν μικρότερες ή μεγαλύτερες αποκλίσεις από την υψηλή ποιότητα (η οποία αποτελεί ή προσεγγίζει τη συνθήκη αναφοράς). Στην Εικόνα *1.2* παρουσιάζεται η ταξινόμηση της οικολογικής ποιότητας με βάση τα ποιοτικά στοιχεία καθώς και η σχέση μεταξύ των ποιοτικών στοιχείων, σύμφωνα με το Καθοδηγητικό Έγγραφο Νο 13.

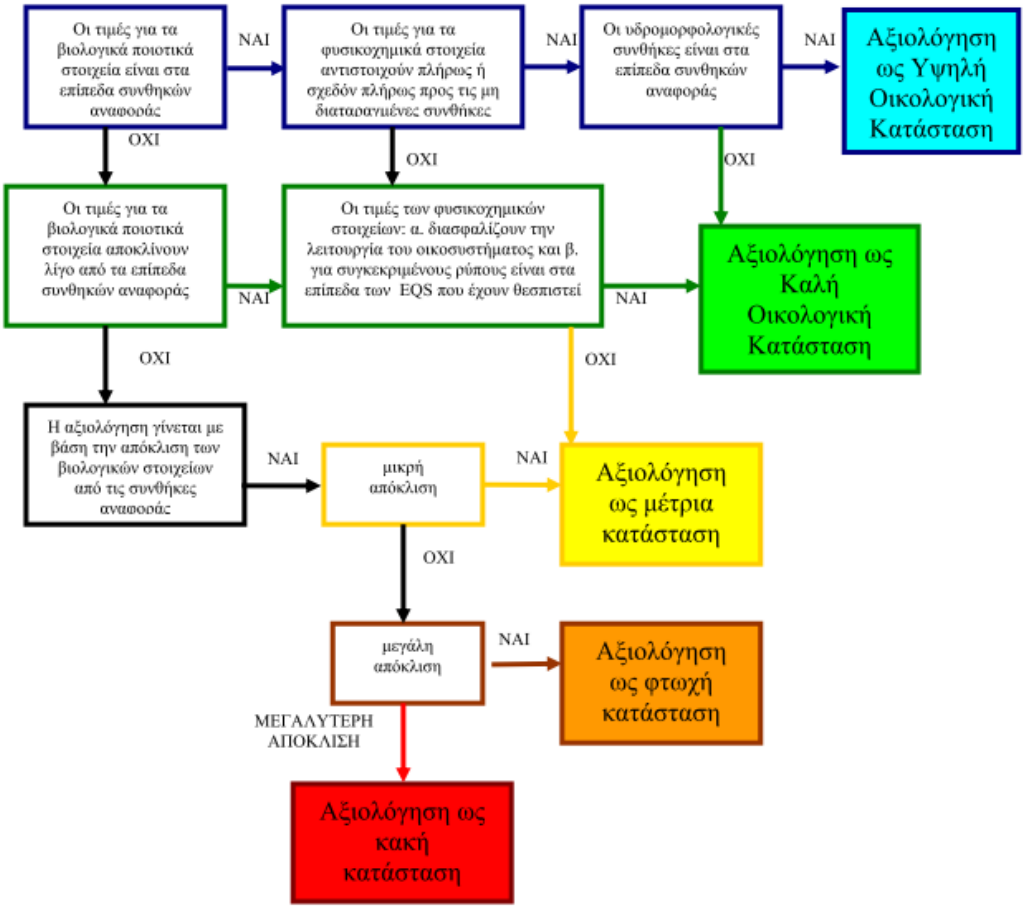
1.4.1.1 <u>Υψηλή οικολογική κατάσταση</u>

Στο Παράρτημα ΙΙ παρ.1.3 της Οδηγίας καταγράφεται η απαίτηση για τον καθορισμό για κάθε τύπο επιφανειακών υδάτινων σωμάτων των τυποχαρακτηριστικών συνθηκών αναφοράς για τα βιολογικά, φυσικοχημικά και υδρομορφολογικά ποιοτικά στοιχεία. Για την κατάταξη ενός επιφανειακού υδάτινου σώματος στην κατηγορία υψηλής οικολογικής ποιότητας θα πρέπει οι τιμές των βιολογικών, φυσικοχημικών και υδρομορφολογικών ποιοτικών στοιχείων να είναι αντιπροσωπευτικές των τυποχαρακτηριστικών συνθηκών. Ειδικότερα οι τιμές των βιολογικών ποιοτικών στοιχείων θα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικές των τιμών που καταγράφονται σε αδιατάρακτες συνθήκες και να επιδεικνύουν μηδενική ή πολύ μικρή απόκλιση από αυτές. Σε ότι αφορά στα φυσικοχημικά ποιοτικά στοιχεία θα πρέπει ι τιμές αυτών να αντιστοιχούν εξολοκλήρου ή να επιδεικνύουν ελάχιστες αποκλίσεις από τις

αναμενόμενες γι' αυτά τιμές σε αδιατάρακτες συνθήκες. Συνεπώς οι τιμές ων φυσικοχημικών ποιοτικών στοιχείων θα πρέπει να είναι εντός των ορίων τα ποία αντιπροσωπεύουν αδιατάρακτες συνθήκες. Επιπλέον για την κατάταξη ενός επιφανειακού υδάτινου σώματος στην κατηγορία υψηλής οικολογικής κατάστασης απαραίτητες προϋποθέσεις είναι και οι ακόλουθες:

- Οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων συνθετικών ρύπων θα πρέπει να είναι σχεδόν μηδενικές και τουλάχιστον χαμηλότερες από τα όρια ανίχνευσής τους και
- Οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων μη συνθετικών ρύπων θα πρέπει να είναι εντός των ορίων τα οποία περιγράφουν τις αδιατάρακτες συνθήκες.

Τέλος για την κατάταξη ενός επιφανειακού υδάτινου σώματος στην κατηγορία της υψηλής οικολογικής κατάστασης θα πρέπει οι τιμές των υδρομορφολογικών ποιοτικών στοιχείων να αντιστοιχούν εξολοκλήρου ή σχεδόν εξολοκλήρου σε αδιατάρακτες συνθήκες.



Εικόνα 1.2 *Μεθοδολογία αξιολόγησης της οικολογικής κατάστασης των επιφανειακών υδάτινων*

1.4.1.2 Καλή οικολογική κατάσταση

Για την κατάταξη ενός επιφανειακού υδάτινου σώματος στην κατηγορία της καλής οικολογικής κατάστασης πρέπει, σύμφωνα με την μεθοδολογία *της Εικόνας 1.2*, οι τιμές των βιολογικών και ων φυσικοχημικών ποιοτικών στοιχείων να είναι αντίστοιχες των ορίων που ορίζονται για την κατηγορία της καλής οικολογικής κατάστασης.

Ειδικότερα οι τιμές των αιτιολογικών ποιοτικών στοιχείων θα πρέπει να επιδεικνύουν μικρές αποκλίσεις ως αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων από αυτές που σχετίζονται με τις αδιατάρακτες συνθήκες (συνθήκες που αντιπροσωπεύουν την υψηλή οικολογική κατάσταση). Παράλληλα για την κατάταξη ενός επιφανειακού υδάτινου σώματος στην κατηγορία της καλής οικολογικής κατάστασης, θα πρέπει τα γενικά φυσικοχημικά ποιοτικά στοιχεία να είναι συμβατά με τα όρια τα οποία θα θεσπισθούν για την εξασφάλιση τόσο της λειτουργίας του συγκεκριμένου τύπου οικοσυστήματος, όσο αι ην επίτευξη των απαιτούμενων τιμών τα οποία θα καθορισθούν για τα βιολογικά ποιοτικά στοιχεία. Για τον καθορισμό των αντίστοιχων με την κατηγορία καλής οικολογικής κατάστασης ορίων για τα φυσικοχημικά ποιοτικά στοιχεία σε συμφωνία με τις απαιτήσεις τις Οδηγίας Πλαίσιο προτείνεται η διαδικασία που περιγράφεται διαγραμματικά στην *Εικόνα 1.3*.

Σε περιπτώσεις υπέρβασης των ορίων που θα καθορισθούν για τα γενικά φυσικοχημικά ποιοτικά στοιχεία θα πρέπει να πραγματοποιείται μία διαδικασία ελέγχου για να προσδιορισθεί το κατά πόσο τα οριζόμενα όρια των φυσικοχημικών ποιοτικών στοιχείων είναι περισσότερο αυστηρά π' όσο χρειάζεται για την εξασφάλιση της λειτουργίας του οικοσυστήματος και την επίτευξη των ορίων των βιολογικών ποιοτικών στοιχείων. Επίσης σε περιπτώσεις που οι τιμές που ορίζονται για τα γενικά φυσικοχημικά ποιοτικά στοιχεία δεν παραβιάζονται αλλά λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων που σχετίζονται με τις γενικές φυσικοχημικές συνθήκες δεν ικανοποιούνται τα όρια που καθορίζονται για τα βιολογικά ποιοτικά στοιχεία για την κατηγορία της καλής οικολογικής ποιότητας ή υπάρχουν ενδείξεις ότι η λειτουργία του οικοσυστήματος έχει επηρεαστεί, μία δεύτερη διαδικασία ελέγχου θα πρέπει να πραγματοποιείται για να προσδιοριστεί το κατά πόσο τα οριζόμενα για τα γενικά φυσικοχημικά ποιοτικά στοιχεία όρια που απαιτούνται από την Οδηγία ικανοποιούνται ή είναι ανεπαρκώς αυστηρά σε σχέση με την εξασφάλιση της λειτουργίας του οικοσυστήματος και της επίτευξης των ορίων των βιολογικών ποιοτικών στοιχείων. Εκτός των ανωτέρω για την κατάταξη ενός επιφανειακού

υδάτινου σώματος στην κατηγορία της καλής οικολογικής κατάστασης θα πρέπει οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων ρύπων να βρίσκονται εντός των ορίων των περιβαλλοντικών ποιοτικών προτύπων που έχουν τεθεί από κάθε Κράτος Μέλος.

Τέλος σε ότι αφορά τα υδρομορφολογικά ποιοτικά στοιχεία, αυτά θα πρέπει να περιγράφουν συνθήκες που να εξασφαλίζουν την επίτευξη των κριτηρίων που θα τεθούν για τα βιολογικά ποιοτικά στοιχεία για την κατηγορία της καλής οικολογικής κατάστασης.

1.4.1.3 Μέτρια οικολογική κατάσταση

Για την κατάταξη ενός επιφανειακού υδάτινου σώματος στην κατηγορία της μέτριας οικολογικής κατάστασης θα πρέπει: α) οι τιμές των βιολογικών ποιοτικών στοιχείων να αποκλίνουν μετρίως από αυτές που αντιστοιχούν σε αδιατάρακτες συνθήκες, β) οι τιμές των βιολογικών ποιοτικών στοιχείων να αποκλίνουν μετρίως από αυτές που αντιστοιχούν σε αδιατάρακτες συνθήκες και οι τιμές των φυσικοχημικών ποιοτικών στοιχείων να ικανοποιούν αυτές που ορίζουν την καλή οικολογική κατάσταση ή γ) ο τιμές των βιολογικών ποιοτικών στοιχείων να είναι καλύτερες από αυτές που αντιστοιχούν στην μέτρια οικολογική κατηγορία αλλά οι τιμές των φυσικοχημικών ποιοτικών στοιχείων να μην ικανοποιούν αυτές που ορίζουν την καλή οικολογική κατάσταση.

Κατά συνέπεια εξ’ ορισμού θα πρέπει εάν οι τιμές των βιολογικών ποιοτικών στοιχείων αντιστοιχούν στην κατηγορία της μέτριας οικολογικής κατάστασης τα φυσικοχημικά και υδρομορφολογικά ποιοτικά στοιχεία να εξασφαλίζουν τις τιμές αυτές. Στην περίπτωση που οι τιμές των βιολογικών ποιοτικών παραμέτρων αντιστοιχούν στην κατηγορία της καλής οικολογικής κατάστασης αλλά οι τιμές των γενικών φυσικοχημικών ποιοτικών στοιχείων δεν εξασφαλίζουν την λειτουργία του οικοσυστήματος ή οι συγκεντρώσεις ενός ή περισσοτέρων συγκεκριμένων ρύπων δεν ικανοποιούν τα περιβαλλοντικά ποιοτικά πρότυπα τότε το επιφανειακό υδάτινο σώμα κατατάσσεται στην κατηγορία της μέτριας οικολογικής κατάστασης.

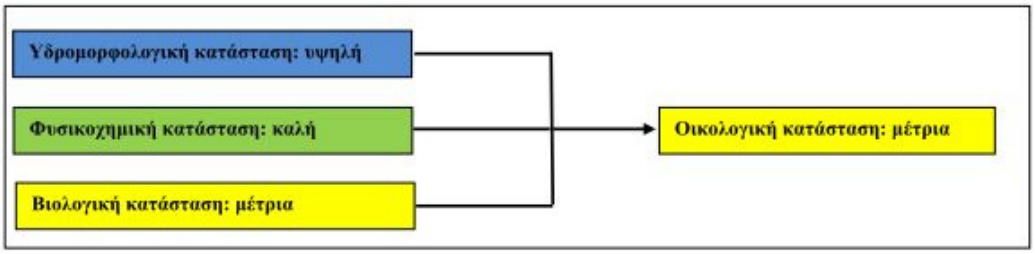
1.4.1.4 Φτωχή οικολογική κατάσταση

Για την κατάταξη ενός επιφανειακού υδάτινου σώματος στην κατηγορία της φτωχής οικολογικής κατάστασης λαμβάνονται υπόψη τα αποτελέσματα των προγραμμάτων παρακολούθησης μόνο σε ότι αφορά τα βιολογικά ποιοτικά στοιχεία. Οι φυσικοχημικές και οι υδρομορφολογικές συνθήκες επηρεάζουν την ταξινόμηση μόνο στον βαθμό που επηρεάζουν τα βιολογικά ποιοτικά στοιχεία. Έτσι ένα επιφανειακό υδάτινο σώμα κατατάσσεται στην κατηγορία της φτωχής οικολογικής κατάστασης εάν οι τιμές των βιολογικών ποιοτικών στοιχείων παρουσιάζουν μεγάλες αποκλίσεις από αυτές που αντιστοιχούν σε αδιατάρακτες συνθήκες.

1.4.1.5 Κακή οικολογική κατάσταση

Σε αντιστοιχία με την κατηγορία φτωχής οικολογικής κατάστασης και η κατάταξη ενός επιφανειακού υδάτινου σώματος στην κατηγορία κακής οικολογικής κατάστασης πραγματοποιείται με βάση μόνο τα βιολογικά ποιοτικά στοιχεία και στον βαθμό που αυτά εμφανίζουν πολύ μεγάλες αποκλίσεις από τις αδιατάρακτες συνθήκες.

Οι τιμές των φυσικοχημικών στοιχείων ποιότητας λαμβάνονται υπόψη όταν το υδάτινο σώμα χαρακτηρίζεται υψηλής και καλής οικολογικής κατάστασης. Στην περίπτωση που τα φυσικοχημικά στοιχεία παρουσιάζουν κατώτερη της καλής κατάστασης, ενώ τα βιολογικά στοιχεία ταξινομούνται σε ανώτερη κλάση, με την προϋπόθεση ότι οι φυσικοχημικές συνθήκες δεν εξασφαλίζουν την λειτουργία του οικοσυστήματος, τότε η οικολογική κατάσταση ταξινομείται ως μέτρια. Όσον αφορά τα χαρακτηρισμένα ως τεχνητά και ιδιαίτερα τροποποιημένα υδατικά σώματα ο περιβαλλοντικός στόχος, σύμφωνα με το Παράρτημα V της Οδηγίας, δεν είναι η καλή οικολογική κατάσταση, αλλά το καλό οικολογικό δυναμικό.

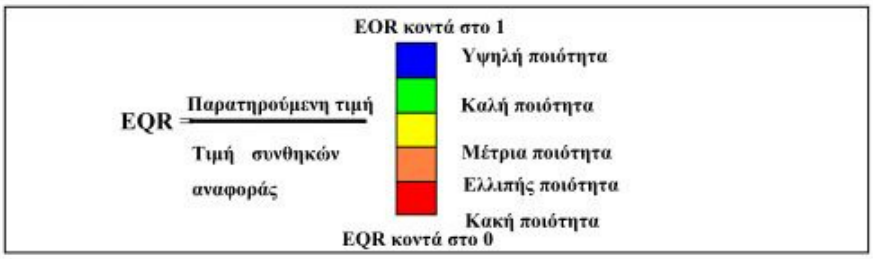


Εικόνα 1.3 *Παράδειγμα εξαγωγής της οικολογικής κατάστασης από τις 3 ομάδες ποιοτικών στοιχείων που τη συνθέτουν*

Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του καθοδηγητικού εγγράφου No13, η κατάταξη των επιμέρους ποιοτικών στοιχείων σε κατηγορίες ποιότητας γίνεται ανάλογα με το μέσο όρο που παρουσιάζουν οι δείκτες του στοιχείου αυτού. Η ποιοτική ταξινόμηση κάθε ομάδας ποιοτικών στοιχείων (υδρομορφολογικών, φυσικοχημικών, βιολογικών), σύμφωνα με την ΟΠΥ, γίνεται συμφώνα με την «αρχή του χειρότερου». Η ποιοτική κατάταξη δηλαδή μιας ομάδας βιολογικών στοιχείων γίνεται σύμφωνα με τη χειρότερη κλάση που εμφανίζεται μεταξύ βενθικών μικροασπόνδυλων, ψαριών και υδατικής χλωρίδας.

Τέλος, η ταξινόμηση ενός υδάτινου συστήματος σε κατηγορίες οικολογικής κατάστασης γίνεται μέσω της σύγκρισης των τιμών των διαφόρων δεικτών των επιμέρους ποιοτικών στοιχείων κάθε ομάδας ποιοτικών στοιχείων (βιολογικών, χημικών - φυσικοχημικών, υδρομορφολογικών) που παρατηρούνται στο σύστημα αυτό με τις τιμές δεικτών αναφοράς που απαντώνται στον ίδιο τύπο υδάτινου συστήματος.

Η απόκλιση που παρουσιάζει ένα υδάτινο σύστημα από τις συνθήκες αναφοράς χαρακτηρίζεται από το λόγο που παρουσιάζει ο εκάστοτε δείκτης σε συνθήκες αναφοράς προς τη τιμή που παρουσιάζει ο δείκτης στο υπό εξέταση υδάτινο σύστημα *(Εικόνα 1.4).* Ο λόγος αυτός ονομάζεται Λόγος Οικολογικής Ποιότητας *(Ecological Quality Ratio)* και κυμαίνεται από 0 έως 1, με το μηδέν να αναφέρεται στην κακή ποιότητα και το ένα στην υψηλή οικολογική ποιότητα.



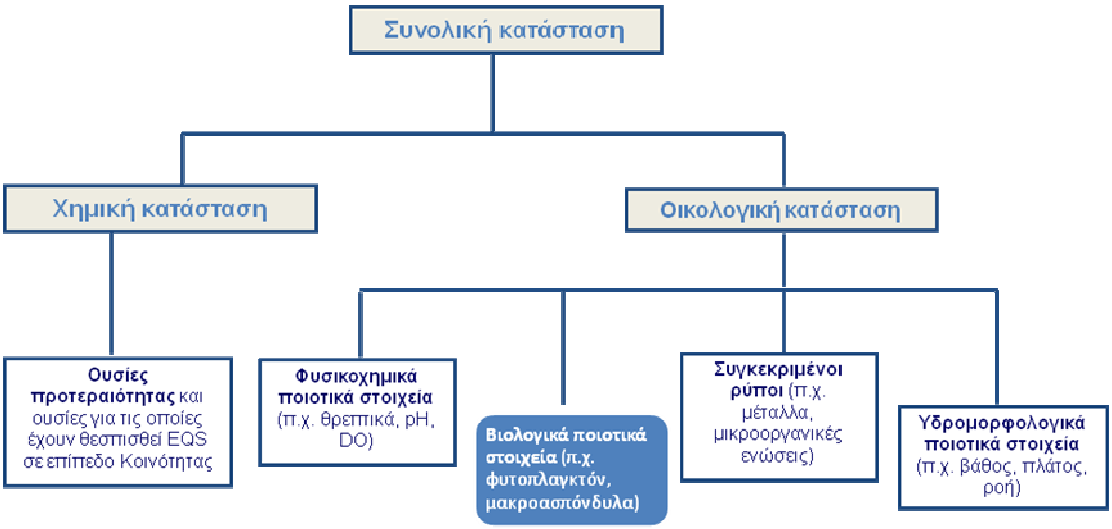
Εικόνα 1.4 *Καθορισμός οικολογικής κατάστασης και ποιοτικές κατηγορίες*

1.5 Κωδικοποίηση ποιοτικών παραμέτρων για κάθε χρήση νερού

Η κωδικοποίηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού κάθε χρήσης πραγματοποιείται με βάση το πνεύμα της Οδηγίας Πλαίσιο για τα νερά 2000/60/ΕΕ και διακρίνεται στις ακόλουθες κατηγορίες ποιοτικών χαρακτηριστικών :

- Γενικές φυσικοχημικές παράμετροι
- Επικίνδυνες χημικές παράμετροι προτεραιότητας
- Λοιπές χημικές παράμετροι προτεραιότητας
- Λοιπές χημικές παράμετροι
- Λοιπές παράμετροι

Στην κατηγορία των γενικών φυσικοχημικών παραμέτρων εντάσσονται όλες εκείνες οι φυσικοχημικές παράμετροι που υποστηρίζουν τα βιολογικά στοιχεία. Τέτοιες παράμετροι είναι: η θερμοκρασία, η αλατότητα, το pH, το διαλυμένο οξυγόνο, οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών, η διαφάνεια, η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα (BOD, TOC, COD). Στην κατηγορία των επικινδύνων χημικών παραμέτρων προτεραιότητας εντάσσονται οι ορισθέντες στον κατάλογο ουσιών προτεραιότητας στον τομέα πολιτικής υδάτων (Παράρτημα ΙΙ) με την Οδηγία 2008/105/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου επικίνδυνες παράμετροι για τις οποίες έχουν ορισθεί συνιστώμενα και/ή επιτακτικά όρια στα πλαίσια κάποιας εκ των Οδηγιών για κάθε χρήση νερού. Στην κατηγορία των λοιπών χημικών παραμέτρων προτεραιότητας εντάσσονται οι ορισθέντες στον κατάλογο ουσιών προτεραιότητας στον τομέα πολιτικής υδάτων (Παράρτημα ΙΙ) με την Οδηγία 2008/105/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου μη-επικίνδυνες παράμετροι για τις οποίες έχουν ορισθεί συνιστώμενα και/ή επιτακτικά όρια στα πλαίσια κάποιας εκ των Οδηγιών για κάθε χρήση νερού. Στην κατηγορία των λοιπών χημικών παραμέτρων ορίζονται οι χημικές παράμετροι που δεν βρίσκονται στην λίστα των ουσιών προτεραιότητας της Οδηγίας 2008/105/ΕΚ για τις οποίες έχουν ορισθεί συνιστώμενα και/ή επιτακτικά όρια στα πλαίσια κάποιας εκ των Οδηγιών για κάθε χρήση νερού. Τέλος ως λοιπές παράμετροι ποιότητας ορίζονται γενικές φυσικοχημικές παράμετροι ποιότητας του νερού και μικροβιολογικές παράμετροι που δεν ανήκουν στις προηγούμενες κατηγορίες και για τις οποίες έχουν ορισθεί συνιστώμενα και/ή επιτακτικά όρια στα πλαίσια κάποιας εκ των Οδηγιών για κάθε χρήση νερού.



Εικόνα 1.5 *Παράγοντες που ορίζουν την χημική και οικολογική κατάσταση των υδάτινων σωμάτων*

Κεφάλαιο 2ο Εκτίμηση Περιβαλλοντικού και Οικολογικού Κινδύνου

2.1 Τοξικολογία και Οικοτοξικολογία

Η περιβαλλοντική ρύπανση και η έκθεση σε τοξικές και επικίνδυνες χημικές ουσίες, φυσικούς παράγοντες, (π.χ. ακτινοβολία) και παθογόνους οργανισμούς είναι γνωστό ότι μπορούν να προκαλέσουν φθορές, νοσηρότητα και θνησιμότητα στα βιολογικά συστήματα. Οι επιστημονικοί τομείς που αναπτύχθηκαν τις τελευταίες δεκαετίες για την έρευνα των ποικίλων τοξικών επιδράσεων, κυρίως χημικών ουσιών, καλύπτονται κάτω από τον όρο της επιστήμης της Τοξικολογίας, με ιδιαίτερη έμφαση στα τοξικολογικά προβλήματα του ανθρώπου.

Ο πατέρας της τοξικολογίας θεωρείται ο Παράκελσος (1493-1541). στον οποίο οφείλεται η βασική αρχή της τοξικολογίας «όλες οι ουσίες είναι δηλητήρια και η δόση διαφοροποιεί την τοξική δράση», θεωρητικά λοιπόν όλες οι ουσίες, φυσικές ή συνθετικές ή παραγόμενες από καύση ή άλλη φυσική ή τεχνολογική διεργασία, μπορούν να παρέμβουν στις φυσιολογικές διεργασίες μεταβολισμού ζωντανών οργανισμών και να προκαλέσουν βλάβες ή το θάνατο, ανάλογα με την έκθεση, τη χρονική διάρκεια και τον τρόπο εισόδου στον οργανισμό.

Ο τρόπος έκθεσης ενός οργανισμού σε μία χημική ουσία και η συγκέντρωση ή η ποσότητα της ουσίας, αποτελούν τις δύο πιο χαρακτηριστικές παραμέτρους που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τη διερεύνηση της τοξικολογικής της δράσης, (Βαλαβανίδης Λ.. 2007).

Οι εφαρμογές των βασικών αρχών της Τοξικολογίας και των πειραματικών μεθοδολογιών που μελετούσαν τις επιβλαβείς επιδράσεις των χημικών ρύπων, αλλά με έμφαση την περιβαλλοντική ρύπανση δημιούργησαν τις επιστήμες της Περιβαλλοντικής Τοξικολογίας και Οικοτοξικολογίας. (Βαλαβανίδης Λ., 1999).

Η οικοτοξικολογία εμφανίσθηκε το 1969 ως μία φυσική προέκταση της τοξικολογίας. Έχει ως αντικείμενο την μελέτη των ρύπων μέσα σε διάφορα οικοσυστήματα συμπεριλαμβανομένων και εκείνων όπου λείπει η ανθρώπινη παρουσία (Αράπης Γ. 1998).

Η οικοτοξικολογία έχει σαν στόχο:

- τη διευκρίνιση των ιδιοτήτων και κατανόηση των μηχανισμών της ρύπανσης των διαφόρων οικοσυστημάτων και της βιόσφαιρας από τις σημαντικότερες κατηγορίες τοξικών ρύπων.
- τη μελέτη της μεταφοράς τους, όπως και της βιογεωργικής μετατροπής τους, μέσα στα οικοσυστήματα.
- την ανάλυση των συνεπειών τους στις βιοκοινωνίες και επίσης, των ανωμαλιών που προκαλούν στις βασικές οικολογικές διαδικασίες, και συγκεκριμένα σ' αυτές που εξασφαλίζουν την βιολογική παραγωγικότητα των οικοσυστημάτων και της βιόσφαιρας γενικότερα (Αράπης Γ, 1998).

2.2 Διασπορά και διάχυση ρύπων στο περιβάλλον

Οι χημικές ουσίες όταν απελευθερωθούν στο φυσικό περιβάλλον υπόκεινται σε διασπορά στην ατμόσφαιρα, τα υδάτινα συστήματα, το έδαφος και στα ιζήματα ανάλογα με τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Οι χημικοί ρύποι μέσω διασκορπισμού, διάχυσης,

διείσδυσης και βιοσυσσώρευσης σε ζωντανούς οργανισμούς δημιουργούν προβλήματα περιβαλλοντικής τοξικολογίας που απαιτούν συστηματική ανάλυση. Συγχρόνως υπάρχουν πορείες βιοαποικοδόμησης, ίζηματοποίησης, οξειδωτικής διάσπασης ή εξαέρωσης που κάνουν πιο σύνθετη την εικόνα της οικοτοξικολογικής δράσης. Εάν ληφθούν υπόψη και οι τοξικολογικές επιπτώσεις σε επίπεδο οργανισμού, κοινοτήτων και οικοσυστημάτων, τότε κατανοούμε την πολυπλοκότητα των οικοτοξικολογικών ερευνών, (Dc Henau H.. 1998).

Η διασπορά των χημικών ρύπων στο φυσικό περιβάλλον είναι μία φάση για την οποία υπάρχουν μεθοδολογικές προσεγγίσεις, τόσο για τους υπολογισμούς των συγκεντρώσεων πέρα από την πηγή ρύπανσης, όσο και τη μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις. Οι δύο διαδικασίες για τις οποίες ενδιαφέρεται η οικοτοξικολογική έρευνα είναι η βιοσυσσώρευση μέσω της τροφικής αλυσίδας ή στους διάφορους ιστούς και όργανα των οργανισμών, καθώς και της βιοαποικοδόμησης ή διάσπασης με την επίδραση του φυσικού περιβάλλοντος. (Mckay D., 1998. Van Slraalen NM. 2003).

2.3 Επιδράσεις χημικών ρύπων σε έμβιους οργανισμούς και οικοσυστήματα

Οι ζωντανοί οργανισμοί σε ένα οικοσύστημα μπορούν να εκδηλώσουν διαφορετικές ευαισθησίες στις τοξικές χημικές ουσίες λόγω των πολυσύνθετων αλληλεπιδράσων μεταξύ έμβιων και αβιογενών παραμέτρων του περιβάλλοντος. Παράδειγμα τέτοιων δράσεων είναι τα ζιζανιοκτόνα, τα οποία έχουν επιλεκτική τοξικότητα στα φυτά και στα ζιζάνια. Εάν τα ζιζανιοκτόνα δεν είναι βιοδιασπάσιμα τότε συγκεντρώνονται επιλεκτικά σε ορισμένα έμβια όντα και υπόκεινται σε βιομεγενθύνση μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Οι μελέτες με χημικούς ρύπους στο περιβάλλον έδειξαν ότι υπάρχουν όρια κάτω από τα οποία συμβαίνουν υποθανατηφόρες δράσεις ή άλλες επιδράσεις στους οργανισμούς. Οι κρίσιμες συγκεντρώσεις για κάθε χημικό ρύπο διαφέρουν από είδος σε είδος οργανισμού και εξαρτώνται άμεσα από τις παραμέτρους του περιβάλλοντος και τον τρόπο έκθεσης.

Η οικοτοξικολογική δράση των χημικών ρύπων μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά όταν υπάρχει μίγμα χημικών ουσιών στο περιβάλλον, λόγω των προσθετικών, συνεργικών και ανταγωνιστικών δράσεων.

2.3.1 Μερικά βασικά προβλήματα των οικοτοξικολογικών ερευνών

- Τα βιολογικά συστήματα χαρακτηρίζονται από μεγάλη βιοποικιλότητα. Η ποικιλότητα δυσκολεύει την συστηματοποίηση των οικοτοξικολογικών αποτελεσμάτων από την χρήση μικρόκοσμων και μεσοκόσμων. Εναλλακτική λύση στο πρόβλημα της ποικιλότητας είναι να περιορισθεί ο αριθμός των ειδών και οι φυσικοχημικές παράμετροι.
- Η ωριμότητα ενός συστήματος και ο εγκλιματισμός των οργανισμών στο τεχνητό περιβάλλον παίζει σημαντικό ρόλο στις οικοτοξικολογικές έρευνες. Τα τροφικά επίπεδα πρέπει να αποκατασταθούν, οι οργανισμοί πρέπει να πετύχουν δυναμική ισορροπία με το περιβάλλον τους, ώστε να αρχίσουν οι δόσεις των χημικών ρύπων και οι μετρήσεις.
- Η χρήση μακροφύτων, μακροφυτικών πολυκυτταρικών φυκών και υδρόβιων φυτών σε τεχνητά οικοσυστήματα παίζει σημαντικό ρόλο. Ο πληθυσμός και η πυκνότητα των φυκών και των υδρόβιων φυτών σε τεχνητά οικοσυστήματα είναι απαραίτητα στοιχεία προσομοίωσης των φυσικών συνθηκών.
- Η χρήση διαφόρων πληθυσμών και ειδών ψαριών σε τεχνητά οικοσυστήματα για έρευνες είναι μια άλλη διάσταση του πειραματισμού.
- Οι κλίμακες πειραματικών συστημάτων έχουν άμεσα επιπτώσεις στα αποτελέσματα οικοτοξικολογικών μεθόδων. Το μέγεθος των τεχνητών υδρόβιων συστημάτων, η ποικιλία των ειδών, η διάρκεια των πειραμάτων και δειγματοληψιών επηρεάζουν τις μετρήσεις στα τελικά σημεία των συστημάτων.

- Η δοσολογία και η μέθοδος εφαρμογής έχουν μεγάλη σημασία στις οικοτοξικολογικές έρευνες. Η κατανομή και τύχη των χημικών ρύπων μετά την εφαρμογή των δόσεων στο σύστημα είναι σημαντικοί παράγοντες.
- Ο τρόπος που οι χημικές ουσίες διαχέονται στο υδάτινο σύστημα και η συσσώρευση, εξουδετέρωση ή διάσπαση κατά την διάρκεια των πειραμάτων έχουν μεγάλη σημασία.
- Ο πειραματικός σχεδιασμός και η στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων πρέπει να προσαρμοσθούν στις ανάγκες και τις παραμέτρους των πειραματικών οικοσυστημάτων και το είδος των χημικών ρύπων.

2.4 Υδρόβια τοξικολογία

Η υδρόβια τοξικολογία ασχολείται με την ποιοτική και ποσοτική μελέτη τοξικών επιπτώσεων ρυπαντών σε υδάτινα οικοσυστήματα και οργανισμούς. (Adams, 1995). Ως ρύπους θεωρούμε διάφορες χημικές ουσίες, όπως τα εντομοκτόνα και τα ζιζανιοκτόνα, (Rand and Petrocelli, 1985; Roux, 1990). Επίσης, μελετώνται οι συγκεντρώσεις ή οι ποσότητες των χημικών, οι οποίες μπορεί να βρεθούν στα υδάτινα οικοσυστήματα και στο ίζημα.

Οι πιο απλές υδροοικοτοξικολογικές μελέτες χρησιμοποιούνται για την ανίχνευση του αν κάποια χημική ουσία μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει αρνητικές συνέπειες στο περιβάλλον. Όμως για τον προσδιορισμό των επιδράσεων αυτών των ουσιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν πειράματα όπου δημιουργούνται πραγματικές περιβαλλοντικές συνθήκες, χρησιμοποιώντας τεχνητές λίμνες ή ποτάμια. Πρόσφατα πολλά εργαστηριακά πειράματα που βρίσκονται ανάμεσα σης απλές μελέτες και τις μελέτες που δημιουργούν τεχνητές συνθήκες, μπορούν να αποδώσουν χρήσιμα συμπεράσματα και να χρησιμοποιηθούν και σε άλλα οικοσυστήματα από αυτά που προήλθαν, (Boxall el at 2002).

Για τις απλές μελέτες πρέπει να ακολουθηθούν ορισμένα κριτήρια ώστε να είναι αποτελεσματικές, όπως

- τα συμπεράσματα των εργαστηριακών δοκιμών σε κάποιο επιλεγμένο μεμονωμένο είδος ή οργανισμό να αφορούν και μεγαλύτερες τάξεις οργανισμών

- τα επιλεγμένα σημεία στα οποία μελετάται ένα είδος να είναι τα πιο ευαίσθητα.

Συνήθως όμως αυτές οι μελέτες δεν καλύπτουν τα κριτήρια αυτά. αφού εμπλέκονται πολλοί απροσδιόριστοι παράγοντες. Αν όμως μέσω αυτών των μελετών παρουσιάζεται κάποια χημική ουσία να αποτελεί περιβαλλοντικό κίνδυνο οι επιπτώσεις της μπορούν να προσδιοριστούν με περισσότερη ακρίβεια χρησιμοποιώντας δοκιμές με πιο ρεαλιστικές συνθήκες όπου χρησιμοποιούνται τεχνητές λίμνες ή ποτάμια.

Οι τελευταίες χρησιμοποιούνται για χημικές ουσίες, όπως τα εντομοκτόνα και τα διάφορα απολυμαντικά και έχουν αρκετά πλεονεκτήματα όπως ότι: α) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για μεγαλύτερο εύρος οργανισμών, β) να προσδιορίσουν τις αλληλεπιδράσεις των διαφόρων ειδών και γ) να προσδιορίσουν έμμεσες επιπτώσεις των ουσιών αυτών.

Όμως και αυτές οι μελέτες έχουν κάποιους περιορισμούς αφού τα αποτελέσματα τους δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν εύκολα σε διαφορετικές συνθήκες από αυτές που έχουν εξαχθεί, αφού οι μελέτες αυτές μπορεί να διαφέρουν στην διάρκεια και το χρόνο πραγματοποίησης τους, ενώ η πολυπλοκότητα τους μειώνει και τα επίπεδα αξιοπιστίας τους.

2.5 Εκτίμηση της τοξικότητας των ρύπων

Η ποσοτική εκτίμηση των επιπτώσεων χημικών ουσιών και παρασκευασμάτων στο περιβάλλον και *τα* οικοσυστήματα καλείται Εκτίμηση Περιβαλλοντικού και Οικολογικού Κινδύνου, (Assessment of environmental and ecological risk). Η εκτίμηση κινδύνου είναι ένα εργαλείο διαχείρισης που χρησιμοποιείται για να λαμβάνονται κρίσιμες αποφάσεις κατά την εμπορία και τη χρήση νέων χημικών υλικών, παρασκευασμάτων, συσκευασιών κ.λπ, για τα οποία υπάρχουν ή δεν υπάρχουν τοξικολογικά και οικοτοξικολογικά δεδομένα περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Η περιβαλλοντική τοξικολογία προσπαθεί να λύσει ειδικά επιστημονικά προβλήματα, ιδιαίτερα για τις επιβλαβείς επιδράσεις χημικών ουσιών-ρύπων σε οργανισμούς και οικοσυστήματα (Βαλαβανίδης 1999).

Ο ρόλος της τοξικολογίας και της οικοτοξικολογίας στην εκτίμηση του περιβαλλοντικού και οικολογικού κινδύνου είναι ακρογωνιαίας σημασίας. Παρά τη μεγάλη ποικιλία χημικών ουσιών, εκθέσεων, φυσικών συνθηκών, έμβιων όντων και οικοσυστημάτων, η

τοξικολογία έχει καταφέρει να προσδιορίσει πρότυπα δοκιμασιών και σταθερές τοξικολογικών αποτελεσμάτων, που να μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε ποσοτικές εκτιμήσεις και με μαθηματικά μοντέλα και να περιγράψουν τις πιθανότητες βλαβών στην υγεία και τις επιπτώσεις στο περιβάλλον. Τα τοξικολογικά δεδομένα ξεκινούν με τη διάγνωση των επιβλαβών επιπτώσεων στα έμβια όντα (hazard identification), επιβεβαιώνουν με πειράματα σε πειραματόζωα ή οικοτοξικολογικές έρευνες την δόση-αποτέλεσμα και εκτιμούν τις διάφορες τοξικολογικές παραμέτρους, όπως LC50, NOAEL εκτιμούν το βαθμό και τη συχνότητα έκθεσης (exposure assessment), και με βάση όλα αυτά χαρακτηρίζουν τον κίνδυνο, (risk characterization).

Οι δοκιμές τοξικότητας έχουν σαν στόχο την εκτίμηση του βαθμού ευαισθησίας ή αντοχής, των διαφόρων ζωικών ή φυτικών ειδών στον έναν ή τον άλλο τοξικό ρύπο Στόχος της διαδικασίας είναι να:

1) καθοριστούν οι διαφορετικές μορφές τοξικότητας δια αναπνοής, κατάποσης η και (επιδερμικής) επαφής.

2) πραγματοποιηθεί μία ποσοτική εκτίμηση των κυριοτέρων συνεπειών (θανατηφόρων ή άλλων) των τοξικών ουσιών. Ο καθορισμός του τοξικού δυναμικού ενός ρύπου είναι η εκτίμηση διάφορων παραμέτρων που χαρακτηρίζουν την χρήση του ρύπου όχι τόσο σε επίπεδο απομονωμένου ατόμου αλλά κυρίως πάνω σε ένα πληθυσμό. Ακόμα και οι καιριότερη συνέπεια που δεν είναι άλλη από τον θάνατο του οργανισμού, εκτιμάται με ένα ποσοστό (ή συντελεστή θνησιμότητας ο οποίος όμως δεν πρέπει να έχει χαρακτήρα ατομικό αλλά αντίθετα να εκφράζει κατά γενικό κανόνα τον πληθυσμό. Είναι λοιπόν ένα κριτήριο καθαρά δημο-οικολογικό.

2.5.1 Οικοτοξικολογικοί παράμετροι

Τρόποι εισόδου τοξινών στους οργανισμούς:

i) Αναπνευστική οδός

ii) Επιδερμική οδός

iii) Τροφική

2.5.2 Εκτίμηση τοξικότητας

Γίνεται με την χρήση τοξικολογικών τεστ σε:

i) υδρόβιους οργανισμούς,

ii) Είδη άγριας πανίδας και χλωρίδας,

iii) Ιζήματα

iv) έδαφος,

v) φύκη και φυτά

vi) έρευνα με δείκτες γεωλογικού τοπίου και

vii) υδρόβιους και χερσαίους οργανισμούς και εφαρμόζονται στα 4 στάδια της βιολογικής οργάνωσης: α) βιοχημικό και κυτταρικό στάδιο των ζωντανών οργανισμών, όπου χρησιμοποιούνται βιοδείκτες για βιοχημικές, φυσιολογικές και ιστολογικές μεταβολές, β) ολόκληρος ο οργανισμός γ) πληθυσμοί βιολογικών ειδών και δ) βιοκοινότητες που περιέχουν μεγάλη ποικιλία οργανισμών.

Πρέπει να πληρούνται οι εξής όροι:

- Ομοιογένεια δειγμάτων
- Χρήση τεχνικών που εξασφαλίζουν ίδιες συνθήκες καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος
- Χρήση των κατάλληλων στατιστικών μεθόδων για την ανάλυση και επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Μέθοδοι καθορισμού τοξικότητας:

- Καθορισμός της επίδρασης που παρατηρείται πάνω σε συγκεκριμένο πειραματικό οργανισμό μετά από συγκεκριμένο χρόνο σε συνάρτηση με αυξανόμενες ποσότητες ή τοξικής ουσίας. Εκφράζεται με τα σύμβολα (LD50. LC50, I.D90. EC50 κλπ)
- Επίδραση που προκαλείται από μια σταθερή ποσότητα ή συγκέντρωση της τοξικής ουσίας σε αυξανόμενη διάρκεια χρόνου. Εκφράζεται με τα σύμβολα (LT_{50},

LT_{90} κλπ). Οι αριθμοί 50. 90. κλπ. στα παραπάνω σύμβολα υποδηλώνουν το % ποσοστό επίδραση των οργανισμών, που παρατηρείται στο τέλος του πειράματος

Πιο αναλυτικά:

LC50: (μέση θανατηφόρος συγκέντρωση) είναι η στατιστικά υπολογισμένη συγκέντρωση μιας ουσίας, η οποία αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο, κατά την έκθεση ή μέσα σε προκαθορισμένο χρόνο μετά την έκθεση, στο 50% των εκτεθέντων σ' αυτή ζώων για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα. Η τιμή της LC50 εκφράζεται με το βάρος της ελεγχόμενης ουσίας ανά σταθερό όγκο αέρα (mg/l).

LD50: (μέση θανατηφόρος δόση) είναι η στατιστικά υπολογισμένη μία και μοναδική δόση μιας ουσίας, η οποία αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο στο 50% των εκτεθέντων ζώων. Η τιμή της LD50 εκφράζεται με το βάρος της ελεγχόμενης ουσίας προς τη μονάδα βάρους του πειραματόζωου (mg/kg).

NOEC: Συγκέντρωση στην οποία δεν παρατηρείται κάποια επίδραση κατόπιν τοξικολογικής δοκιμής.

ΕΜΣ−ΠΠΠ (AA-QS): Για κάθε δεδομένη επιφάνεια υδάτινης μάζας, και για οποιοδήποτε αντιπροσωπευτικό σημείο παρακολούθησης εντός του ποταμού, ο ετήσιος αριθμητικός μέσος των μετρούμεπων συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια του έτους δεν θα υπερβαίνει την αντίστοιχη οριακή τιμή.

ΜΕΣ−ΠΠΠ (MAC-QS): Για κάθε δεδομένη επιφάνεια υδάτινης μάζας, η μετρούμενη συγκέντρωση σε οποιοδήποτε αντιπροσωπευτικό σημείο παρακολούθησης εντός του ποταμού δεν υπερβαίνει την αντίστοιχη οριακή τιμή. Για τον έλεγχο του BOD5, του ολικού αμμωνιακού αζώτου, της ελεύθερης αμμωνίας, των νιτρωδών και των φθοριούχων η εφαρμογή των ΜΕΣ−ΠΠΠ σημαίνει ότι οι μετρούμενες συγκεντρώσεις στο 90% των δειγμάτων που λαμβάνονται σε οποιοδήποτε αντιπροσωπευτικό σημείο παρακολούθησης εντός του ποταμού δεν υπερβαίνουν τις αντίστοιχες οριακές τιμές.

2.5.3 Οργανισμοί που χρησιμοποιούνται για την κατάταξη των υδάτινων σωμάτων

2.5.3.1 Μακροασπόνδυλα

Για την εκτίμηση της ποιότητας των ρεόντων υδάτων με χρήση των βιοτικών δεικτών οι επιστήμονες χρησιμοποιούν διάφορες ομάδες υδρόβιων οργανισμών όπως το πλαγκτόν, τα μακρόφυτα, την ιχθυοπανίδα, το φυτοβένθος (κυρίως τα διάτομα), τα μακροασπόνδυλα κ.α.. Από αυτές τις ομάδες οργανισμών τα βενθικά μακροασπόνδυλα χρησιμοποιούνται ευρέως και σε παγκόσμια κλίμακα ως βιοτικοί δείκτες. Ο όρος «μακροασπόνδυλα» όμως δε αντιστοιχεί σε ταξινομική ομάδα αλλά σε τεχνητή ορολογία ενός τμήματος των ομάδων των ασπόνδυλων ζώων (Alba-Tercedor, 2006). Γενικά, στα ρέοντα ύδατα μακροασπόνδυλοι θεωρούνται εκείνοι οι οργανισμοί που έχουν μέγεθος αρκετά μεγάλο ώστε να πιαστούν σε δίχτυ ή να συγκρατηθούν σε απόχη με μέγεθος διχτυού από 250 μm έως 1000 μm, και επομένως διακρίνονται με γυμνό μάτι. Πρακτικά οι περισσότεροι μακροασπόνδυλοι οργανισμοί είναι μεγαλύτεροι από 1 mm. Η πλειοψηφία των μακροασπόνδυλων είναι βενθικοί οργανισμοί, διαβιούν στο υπόστρωμα (ίζημα, φερτές ύλες, κορμοί, μακρόφυτα, νηματοειδή άλγη κ.α.) και εξαιτίας αυτού στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως βενθικά μακροασπόνδυλα ή μακροζωοβένθος (Rosenberg & Resh, 1993). Όμως ορισμένοι αντιπρόσωποι των μακροασπόνδυλων που χρησιμοποιούνται επίσης ως βιοτικοί δείκτες είναι πελαγικοί και ελεύθεροι κολυμβητές στη στήλη νερού ή πλευστονικοί (pleustonic) και συσχετιζόμενοι με την επιφάνεια του νερού (Tachet et al., 2002, DePauw et al., 2006). Τα πλεονεκτήματα της χρήσης των βενθικών μακροασπόνδυλων για τον προσδιορισμό της κατάστασης ενός οικοσυστήματος συνοψίζονται παρακάτω (Γιαννάκου, 2000):

- Τα βενθικά μακροασπόνδυλα ζουν ακίνητα ή με πολύ μικρή δυνατότητα μετακίνησης σε συγκεκριμένες περιοχές βιοτικού ή αβιοτικού υποστρώματος με συνέπεια την αναγκαστική προσαρμογή ή εξαφάνιση κάτω από την επίδραση συγκεκριμένων επιδράσεων, οι οποίες μπορεί να είναι μόνιμες ή παροδικές (ΕΛΚΕΘΕ, 2003). Επιπλέον η περιορισμένη τους κινητικότητα υποδηλώνει ότι είναι αντιπροσωπευτικοί του μέρους από το οποίο συλλέχθηκαν (σε αντίθεση με τα ψάρια).
- Είναι ευαίσθητα σε πολλά είδη ρύπανσης και η ευαισθησία τους αυτή διαφοροποιείται από είδος σε είδος, από οικογένεια σε οικογένεια κ.ο.κ..

- Είναι άφθονοι και ζουν σε μεγάλη ποικιλία ενδιαιτημάτων, παρουσιάζουν όμως προτίμηση σε συγκεκριμένες ζώνες ανά είδος ή ομάδα ειδών.
- Συλλέγονται εύκολα, έχουν σχετικά μεγάλο μέγεθος και ταξινομούνται πιο εύκολα από τους πλαγκτονικούς οργανισμούς.
- Τα μακροασπόνδυλα αντανακλούν τις βραχυπρόθεσμες περιβαλλοντικές αλλαγές. Τα περισσότερα είδη έχουν περίπλοκους κύκλους ζωής που διαρκούν περίπου ένα ή δύο έτη. Στα ευαίσθητα στάδια των κύκλων ζωής τους αντιδρούν αμέσως στην ύπαρξη στρεσσογόνων παραγόντων, όμως η απόκριση ολόκληρης της κοινωνίας θα γίνει με πιο αργό ρυθμό (Barbour *et al*., 1999).
- Οι κοινωνίες των μακροασπόνδυλων εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία ειδών όπως, νύμφες, προνύμφες εντόμων, ολιγόχαιτοι, μαλάκια, καρκινοειδή κ.α.. Επομένως, η πιθανότητα λοιπόν να αντιδράσουν κάποιες από αυτές τις ομάδες σε μία αλλαγή των περιβαλλοντικών παραμέτρων είναι πολύ μεγάλη, καθώς ο στόχος της έρευνας είναι να ανιχνεύει σημαντικές αλλαγές στα οικοσυστήματα και όχι μικρές αποκλίσεις που εύκολα απορροφώνται από την ομοιοστατική ικανότητα του οικοσυστήματος.
- Η δειγματοληψία είναι σχετικά απλή, απαιτεί λίγους ανθρώπους και φθηνά μέσα. Επιπλέον έχει ελάχιστες επιπτώσεις στη χλωρίδα και πανίδα της περιοχής. περιοριστικό παράγοντα εφαρμογής αποτελεί το γεγονός ότι τα βενθικά μακροασπόνδυλα δεν είναι κατάλληλα για την ανίχνευση παθογόνων ρύπων ενώ διάφοροι παράγοντες των οργανικών ρύπων μπορούν να επηρεάσουν την εκτίμηση της οικολογικής ποιότητας (ΕΛΚΕΘΕ, 2003). Παράλληλα η ποσοτική δειγματοληψία απαιτεί μεγάλο αριθμό δειγμάτων και συνεπώς μεγάλο κόστος, ενώ οι εποχιακές διακυμάνσεις μπορεί να κάνουν αρκετά πολύπλοκη την εκτίμηση.

2.5.3.2 Διάτομα

Τα βενθικά διάτομα είναι μονοκύτταρα φύκη που ζουν προσκολλημένα σε διάφορα υποστρώματα (φυτοβένθος). Αποτελούν τους βασικούς πρωτογενείς παραγωγούς σε πολλά συστήματα επιφανειακών υδάτων (Peres *et al*., 1997) και παρέχουν την κύρια πηγή ενέργειας σε πολλά υδατικά τροφικά πλέγματα. Μεταβολές στην ποιότητα ή την ποσότητα της παραγωγικότητας των διατόμων μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα

υψηλότερα τροφικά επίπεδα (De Noyelles *et al*., 1982). Επίσης λόγω του σύντομου κύκλου ζωής των διατόμων, οι βιοκοινότητές τους αντιδρούν γρήγορα σε χημικές και φυσικές μεταβολές που συμβαίνουν στο περιβάλλον (Round et al., 1990). Τα διάτομα από πολύ νωρίς αποτέλεσαν σημαντικούς οργανισμούς στην προσπάθεια οικολογικής παρακολούθησης των υδάτων με ευρεία χρήση σε ποικίλα οικοσυστήματα. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης των διατόμων ως βιοτικούς δείκτες είναι τα

ακόλουθα (ΕΛΚΕθΕ, 2003):

- Τα διάτομα είναι παρόντα σε όλα τα ποτάμια υδατικά συστήματα (Dell'Uomo, 1996) και προσαρμόζονται σε πολλά διαφορετικά ενδιαιτήματα (Lenoir & Coste, 1996), είναι δηλαδή κοσμοπολίτικοι οργανισμοί και παρόντες σε όλο το μήκος του ποταμού. Επιπλέον η ταξινομική και η αυτοοικολογία τους έχουν μελετηθεί ευρέως.
- Είναι ευαίσθητοι σε βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες αλλαγές
- Δεν υπάρχουν στον κύκλο ζωής τους περίοδοι απουσίας.
- Είναι άφθονοι οργανισμοί και έχουν εύκολες διαδικασίες συλλογής, προετοιμασίας παρασκευασμάτων και δυνατότητα αποθήκευσης για συγκριτικές μελέτες
- Έχουν πυριτικό κέλυφος που δεν καταστρέφεται κατά τη μετακίνηση από το υπόστρωμα, και το οποίο διατηρεί τις λεπτομέρειες στις οποίες στηρίζεται η αναγνώριση.
- Εξαιτίας της αφθονίας τους είναι κατάλληλοι για αναλύσεις ποικιλότητας.
- Ως μειονέκτημα της χρήσης των διατόμων θα μπορούσε να θεωρηθεί το γεγονός ότι ο προσδιορισμός των ταξινομικών ομάδων απαιτεί εξειδίκευση. Επιπλέον μειονέκτημα, είναι το μικρό τους μέγεθος το οποίο υποδηλώνει ότι απαιτείται παρατήρηση στο μικροσκόπιο σε υψηλές μεγεθύνσεις. Οι βιοκοινότητες των διατόμων αντιδρούν γρηγορότερα από αυτές των μακροασπόνδυλων στις μεταβολές των συνθηκών του περιβάλλοντος και παρέχουν πρόσθετη πληροφορία.

2.5.3.3 Περίφυτο – Άλγη

Με τον όρο περίφυτο, εννοούνται κυρίως τα άλγη τα οποία παρόλο που είναι χρήσιμα για τη βιολογική παρακολούθηση δεν χρησιμοποιούνται ευρέως για αυτό τον σκοπό. Αντιπροσωπεύουν κυρίως το πρώτο τροφικό επίπεδο και εμφανίζουν ένα εύρος ως προς διαφορετικούς παράγοντες ευαισθησίας. Συχνά, υποδεικνύουν τις επιπτώσεις που παρατηρούνται στις κοινωνίες μακροασπόνδυλων και ψαριών μόνο έμμεσα. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης του περίφυτου (Barbour et al., 1999) :

- Τα άλγη έχουν γρήγορους αναπαραγωγικούς ρυθμούς και πολύ μικρούς κύκλους ζωής, γεγονός που τα καθιστά δείκτες για βραχυπρόθεσμές επιδράσεις
- Ως πρωτογενείς παραγωγοί, τα άλγη επηρεάζονται άμεσα από φυσικούς και χημικούς παράγοντες.
- Η δειγματοληψία είναι εύκολη, με σχετικά χαμηλό κόστος , απαιτεί λίγους ανθρώπους και επιφέρει ελάχιστες επιπτώσεις στην χλωρίδα και πανίδα της περιοχής απ' όπου συλλέγεται το δείγμα.
- Υπάρχουν σχετικά καθορισμένες μέθοδοι για την εκτίμηση των λειτουργικών και των μη ταξινομικών δομικών (μετρήσεις βιομάζας και χλωροφύλλης) χαρακτηριστικών για τις κοινωνίες των αλγών.
- Τα άλγη είναι ευαίσθητα σε ορισμένους ρυπογόνους παράγοντες, οι οποίοι μπορεί να μην επηρεάζουν εμφανώς άλλους οργανισμούς ή να τους επηρεάζουν μόνο όταν βρίσκονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

2.5.3.4 Υδρόβια Φυτά - Μακρόφυτα

Υδρόβια φυτά χαρακτηρίζει, με την ευρεία έννοια του όρου ο Haslam (1978) όλα τα φυτά που ζουν και αναπτύσσονται μέσα ή κοντά στο νερό. Τα υδρόβια φυτά κατατάσσονται ως προς τη μορφή τους και την ανάπτυξή τους κατά το Hutchinson (1975) στις παρακάτω ομάδες:

1. Τα φυτά που πλέουν ελεύθερα με ρίζες ελεύθερες ή χωρίς ρίζες (Πλευστόφυτα)

1. α. Αυτά που πλέουν στην επιφάνεια

1. β. Αυτά που είναι βυθισμένα

2. Τα φυτά που είναι ριζωμένα στη γη (Ριζόφυτα)

2. α. Αυτά που τμήμα του βλαστού τους αναδύεται πάνω από την επιφάνεια του νερού (Υπερυδατικά)

2. β. Αυτά που τμήμα του βλαστού τους πλέει στο νερό (Εφυδατικά)

2. γ. Αυτά τα φυτά που εκτός από τα άνθη τους είναι τελείως βυθισμένα στο νερό (Υφυδατικά)

Τα παραπάνω όρια δεν είναι αυστηρά. Σημαντικός αριθμός υδρόβιων φυτών είναι δυνατό να δημιουργεί και χερσόβιες μορφές. Επίσης και στις υποδιαιρέσεις του Hutchinson συμβαίνει να υπάρχουν παρεκκλίσεις, όπως το ελόβιο φυτό Myosotis που ενώ συνήθως συναντάται σαν υπερυδατικό συναντάται σπάνια και σαν υφυδατικό. Οι παράγοντες που σχετίζονται με τη ζωνώδη ανάπτυξη της υδρόβιας μακροφυτικής βλάστησης είναι το βάθος του νερού, η διαπερατότητα του φωτός και η δράση των κυμάτων. Κατά τη μελέτη των υδρόβιων φυτών πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη ότι τα υδάτινα οικοσυστήματα υφίστανται συνεχείς μεταβολές λόγω των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων που έχουν σαν κύρια αποτελέσματα τον ευτροφισμό και τη ρύπανση. Τα υδρόβια μακρόφυτα αποτελούν χαρακτηριστικούς δείκτες της ποιοτικής κατάστασης των υδάτων, διότι (ΕΛΚΕΘΕ, 2003):

- Η βλάστηση που αναπτύσσεται σε κάθε υδάτινο οικοσύστημα είναι ενδεικτική των επικρατουσών περιβαλλοντικών συνθηκών και διαφοροποιείται ανάλογα με τις επικρατούσες συνθήκες. Ως εκ τούτου η καταγραφή και η παρακολούθηση της εξέλιξης των φυτοκοινωνιών σε ένα εύλογο χρονικό διάστημα, είναι ενδεικτική για τις ανθρωπογενείς επεμβάσεις στο περιβάλλον.
- Ο ευτροφισμός και η ρύπανση επηρεάζουν καθοριστικά τη σύνθεση των κοινωνιών των μακροφύτων. Πολλές κοινωνίες που περιγράφηκαν παλαιότερα, σήμερα δεν υπάρχουν όπως και πολλά υδρόβια μακρόφυτα έχουν εξαφανιστεί από ένα βιότοπο εξ αιτίας της επικράτησης σε αυτόν του πλαγκτού.

Τα υδρόβια μακρόφυτα σε αρκετές περιπτώσεις χρησιμοποιούνται για τη βελτίωση του περιβάλλοντος αφού έχουν τη δυνατότητα να συλλέγουν από το περιβάλλον βαρέα μέταλλα, τα οποία σε μεγάλες ποσότητες είναι ιδιαίτερα τοξικά. Επίσης έχουν την ιδιότητα να σταθεροποιούν το ίζημα του πυθμένα και να προστατεύουν τις όχθες από τη διάβρωση. Οι ιστοί των φυτών καταναλώνονται από διάφορα ζώα, ενώ τα αποσυντιθέμενα υλικά των μακροφύτων παίζουν σημαντικό ρόλο στη τροφική αλυσίδα

(ΕΛΚΕΘΕ, 2003). Ο τρόπος με τον οποίο αναπτύσσεται η υδρόβια μακροφυτική βλάστηση συμβάλλει στη μεταβολή του περιβάλλοντος.

2.5.3.5 Ψάρια

Διεθνώς, τα ψάρια χρησιμοποιούνται για εκτιμήσεις οικολογικής ποιότητας ποταμών και λιμνών και έχουν πλέον ενσωματωθεί σε αρκετά προγράμματα μακροχρόνιας παρακολούθησης σαν αποκλειστικός τρόπος ή σαν μέρος της διαδικασίας εκτίμησης. Το γενικότερο σκεπτικό είναι ότι τα ψάρια καταλαμβάνουν διάφορους τροφικούς θώκους και παίζουν σημαντικό ρόλο στη διατήρηση της ροής ενέργειας στο οικοσύστημα. Συνεπώς, όπου οι συνθήκες επιτρέπουν τη διαβίωση των ψαριών, τότε και άλλες συστηματικές ομάδες μπορούν να επιβιώσουν, αλλά και άλλες περιβαλλοντικές ή αισθητικές αξίες να διατηρηθούν. Η σημασία των ψαριών στην αξιολόγηση της οικολογικής ποιότητας οφείλεται σε μία σειρά από επί μέρους λόγους όπως (Barbour et al., 1999, ΕΛΚΕΘΕ, 2003):

- Τα ψάρια είναι καλοί δείκτες των μακροπρόθεσμων (μερικών ετών) επιπτώσεων, χωρίς επισκίαση από εποχιακά ή παροδικά φαινόμενα, σε ενδιαιτήματα μεγάλου εύρους διότι έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής και μεγάλη κινητικότητα.
- Οι περιβαλλοντικές απαιτήσεις των περισσότερων ψαριών είναι γνωστές σε ικανοποιητικό βαθμό, διότι τα ψάρια είναι καλύτερα μελετημένα σε σχέση ε άλλους οργανισμούς από πλευράς συστηματικής, βιολογίας, οικολογίας και φυσικής ιστορίας. Επιπλέον, υπάρχουν εκτεταμένες πληροφορίες για τη ζωή αρκετών ειδών καθώς επίσης και αρκετές πληροφορίες για την εξάπλωσή/κατανομή τους.
- Τα ψάρια έχουν την τάση να αντανακλούν συνολικά τις επιπτώσεις από τα χαμηλότερα τροφικά επίπεδα. Αυτός είναι ο λόγος που η δομή της κοινωνίας των ψαριών αντανακλά συνολικά την υγεία του οικοσυστήματος.
- Υπάρχει δυνατότητα εξαγωγής συμπερασμάτων για την οικολογική κατάσταση ενός σώματος με μία μόνο σειρά δειγματοληψιών κάθε ένα έως τρία χρόνια, σε αντίθεση με άλλες μεθοδολογίες που μερικές φορές απαιτούν δειγματοληψίες σε εποχιακή ή σε μηνιαία βάση.
- Η συλλογή και η συστηματική αναγνώριση των ψαριών στο επίπεδο του είδους δεν παρουσιάζει ιδιαίτερες δυσκολίες. Επιπλέον, τα περισσότερα είδη μπορούν

να ταξινομηθούν στο πεδίο από εξειδικευμένους επιστήμονες με αποτέλεσμα να μπορούν να απελευθερωθούν ξανά στο ενδιαίτημα χωρίς επιπτώσεις.

- Τα ψάρια έχουν οικονομική και αισθητική αξία, γεγονός που δημιουργεί ευαισθητοποίηση του κοινού και ενισχύει την αποδοχή προγραμμάτων παρακολούθησης, διατήρησης και αποκατάστασης των υδάτινων συστημάτων.
- Απαιτείται μικρός όγκος εργαστηριακών αναλύσεων σε σχέση με μεθοδολογίες που χρησιμοποιούν άλλες ομάδες οργανισμών.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, όλα τα δεδομένα καταγράφονται στο πεδίο και δεν απαιτείται καμία ανάλυση δειγματοληπτικού υλικού μετά την επιστροφή στο εργαστήριο. Αυτό γενικά ισχύει στην περίπτωση που η βιολογία των σημαντικών από οικολογική άποψη ψαριών που απαντούν στα υπό εξέταση σώματα είναι γνωστή από προηγούμενες έρευνες. Στην αντίθετη περίπτωση υπάρχει ανάγκη για εργαστηριακές αναλύσεις διερεύνησης του οικολογικού θώκου των ψαριών. Ένα μειονέκτημα των ιχθυολογικών μεθόδων είναι ότι αυτές δεν μπορούν να εφαρμοστούν στις περιπτώσεις ρεμάτων με εποχιακά διακεκομμένη ροή, τα οποία κατά κανόνα στερούνται ιχθυοπανίδας. Για παράδειγμα ορισμένα προσωρινά, ως προς τη ροή, ποτάμια που χαρακτηρίζονται από άριστες συνθήκες (τόσο πρόσφατα όσο και παλαιότερα) έχει διαπιστωθεί ότι δε έχουν ιχθυοπανίδα (π.χ. το ανώτερο μέρος του ποταμού Τσουράκι στην Πελοπόννησο, οι ποταμοί Τσιβδόγιαννη και Ασπροπόταμος στη Σαμοθράκη και στην Άνδρο).

Επιπλέον, από ορισμένους τόπους συλλέγεται ιχθυοπανίδα που αποτελείται μόνο από έναν υβριδικό πληθυσμό. Μία πιθανή εξήγηση αυτού του φαινομένου θα μπορούσε να είναι η ύπαρξη ιχθυοτροφικών μονάδων κοντά στους τόπους δειγματοληψίας. Μία επιπλέον δυσκολία προκύπτει στις περιπτώσεις στις οποίες η ιχθυοπανίδα αποτελείται σχεδόν αποκλειστικά από ένα ενδημικό είδος, όπως για παράδειγμα το είδος Ladigesocypris ghgiii που βρίσκεται μόνο σε ορισμένα ποτάμια της Ρόδου (Gianferrari, 1927, Stoumboudi et al., 2002, Γκρίτζαλης, 2006).

Ένα άλλο μειονέκτημα της εκτίμησης της ποιότητας με τη χρήση των ψαριών ως βιοτικούς δείκτες, αποτελεί το γεγονός ότι οι εργασίες πεδίου είναι χρονοβόρες και απαιτούν σημαντική ανθρώπινη προσπάθεια ιδίως κατά τη διενέργεια πρώτης δειγματοληψίας σε έναν επιλεγέντα σταθμό κατά την οποία καταγράφονται τα «μόνιμα» χαρακτηριστικά της θέσης.

Όμως, θα πρέπει να σημειωθεί πως οι ιχθυολογικές μέθοδοι είναι αποτελεσματικές στις περιπτώσεις υδρολογικών και μορφολογικών αλλοιώσεων (ανθρωπογενείς επεμβάσεις στα χαρακτηριστικά ροής και στάθμης ποταμών και λιμνών αντίστοιχα). Στην κατηγορία αυτή αλλοιώσεων περιλαμβάνονται οι ευθυγραμμίσεις, οι εκβαθύνσεις ή άλλες επεμβάσεις στην κοίτη και στα πρανή των ποταμών, καθώς και οι αποξηράνσεις της πλημμυρικής ζώνης ποταμών και των παρόχθιων περιοχών λιμνών. Ειδικότερα στην Ελλάδα, τέτοιες επεμβάσεις αποτελούν αιτίες υποβάθμισης των υδάτινων οικοσυστημάτων.

Επιπροσθέτως, οι ιχθυολογικές μέθοδοι βιολογικών εκτιμήσεων χρησιμοποιούνται διεθνώς σαν εργαλείο αναγνώρισης και ποσοτικοποίησης των επιπτώσεων της μεταβολής της οξύτητας του νερού, στην οποία πολλά ψάρια είναι εξαιρετικά ευαίσθητα. Στην Ελλάδα, δεν έχει ακόμα διερευνηθεί η εφαρμοστικότητα των ιχθυολογικών μεθόδων στις περιπτώσεις υποβάθμισης εξ αιτίας της ρύπανσης (ΕΛΚΕΘΕ, 2003). Αν και έχουν παρατηρηθεί ή αναφερθεί πολλά περιστατικά μαζικής θνησιμότητας ποτάμιων και λιμναίων ψαριών που έχουν αποδοθεί σε ρύπανση, το σημερινό επίπεδο γνώσης πάνω στις άμεσες και μακροχρόνιες επιδράσεις πολλών μορφών οργανικής και χημικής ρύπανσης στις ιχθυολογικές παραμέτρους δεν επιτρέπει την δημιουργία αξιόπιστων και προβλέψιμων ιχθυοδεικτών γι' αυτό το είδος επιβάρυνσης.

2.6 Βιοσυσσώρευση – Βιομεγένθυνση οργανικών ρύπων σε υδρόβιους οργανισμούς

Στην ιστορία της έρευνας σχετικά με τις επικίνδυνες χημικές ουσίες στο περιβάλλον ήταν αποδείχθηκε ότι κάποιες από αυτές μπορούσαν να προσληφθούν από οργανισμούς, ιδιαιτέρως υδρόβιους οργανισμούς (Schüürmann and Markert, 1998). Έχουν κατανοηθεί πολλοί παράγοντες οι οποίοι μπορούν να επηρεάσουν τη βιοσυσσώρευση και συνεχώς αναπτύσσονται νέες μέθοδοι προκειμένου να προβλεφτεί η διαδικασία αυτή στα υδάτινα συστήματα.

Μια μεγάλη ποικιλία διάφορων χημικών κατηγοριών ουσιών μπορεί να καταλήξει στο υδατικό περιβάλλον από βιομηχανικές εκροές και βοθρολύματα. Όταν αυτές οι ουσίες

εισαχθούν στο υδατικό περιβάλλον κατανέμονται στα διάφορα "διαμερίσματα" με συνέπεια την έκθεση της χλωρίδας και της πανίδας του συστήματος σε αυτές.

Αναπτύσσεται, λοιπόν, ένα σύνολο διαδικασιών από αβιοτικές κατανομές, όπως κατανομή μεταξύ νερού και ιζήματος, κατανομή μεταξύ αέρα και νερού και κατανομή μεταξύ αέρα και εδάφους. Η κατανομή μεταξύ νερού και ιζήματος χαρακτηρίζεται από το συντελεστή κατανομής ρόφησης KD και το συντελεστή κατανομής KOC (KD/FOC), κανονικοποιημένο ως προς το κλάσμα του οργανικού άνθρακα FOC. Η κατανομή μεταξύ αέρα και νερού χαρακτηρίζεται από τη σταθερά του νόμου του Henry (H) που είναι ο συντελεστής κατανομής μεταξύ αυτών των δυο διαμερισμάτων (Schüürmann and Markert, 1998), κανονικοποιημένο ως προς το κλάσμα του οργανικού άνθρακα FOC. Η κατανομή μεταξύ αέρα και νερού χαρακτηρίζεται από τη σταθερά του νόμου του Henry (H) που είναι ο συντελεστής κατανομής μεταξύ αυτών των δυο διαμερισμάτων (Schüürmann and Markert, 1998).

Για την καλύτερη κατανόηση των διαδικασιών που επηρεάζουν τη διάθεση των οργανικών ρύπων στη διεπιφάνεια "περιβάλλοντος – νερού" είναι αναγκαία η παράθεση ορισμών όπως αυτοί περιγράφονται στη βιβλιογραφία:

<u>Βιοσυσσώρευση (bioaccumulation)</u>, είναι ένας γενικός όρος που περιγράφει το καθαρό ποσό πρόσληψης των χημικών ουσιών (συνήθως δευτερευόντων) από το περιβάλλον μέσω μιας ή όλων των δυνατών διαδρομών (π.χ. αναπνοή, τροφή, δέρμα) από οποιαδήποτε πηγή στο υδατικό περιβάλλον όπου οι χημικές ουσίες είναι παρούσες (π.χ. νερό, διαλυμένος, κολλοειδής ή μοριακός οργανικός άνθρακας, ίζημα, άλλοι οργανισμοί).

<u>Βιοσυγκέντρωση (bioconcentration)</u>, είναι ένας πιο ειδικός όρος που αναφέρεται στην περιγραφή της συσσώρευσης μιας ουσίας μόνο από το νερό. Εξ καθαρό ποσό πρόσληψης των χημικών ουσιών (συνήθως δευτερευόντων) από το περιβάλλον μέσω μιας ή όλων των δυνατών διαδρομών (π.χ. αναπνοή, τροφή, δέρμα) από οποιαδήποτε πηγή στο υδατικό περιβάλλον όπου οι χημικές ουσίες είναι παρούσες (π.χ. νερό, διαλυμένος, κολλοειδής ή μοριακός οργανικός άνθρακας, ίζημα, άλλοι οργανισμοί).

<u>Βιομεγέθυνση (biomagnification),</u> ορίζεται ως η αύξηση της συγκέντρωσης των χημικών υπολειμμάτων στον ιστό ενός οργανισμού κυρίως ως αποτέλεσμα της διατροφικής συσσώρευσης. Εάν συμβεί βιομεγέθυνση η πτητικότητα των χημικών ουσιών αυξάνει στα διάφορα τροφικά επίπεδα και είναι υψηλότερη από αυτή των χημικών ουσιών στο νερό.

Βιοδιαθεσιμότητα (bioavailability), καλείται το φαινόμενο κατά το οποίο ένα μέρος μόνο από τη συνολική ποσότητα ή συγκέντρωση της χημικής ουσίας που υπάρχει στο περιβάλλον ή ένα μέρος της χημικής ουσίας είναι διαθέσιμη για βιολογική δράση, όπως πρόσληψη από έναν υδρόβιο οργανισμό. Διάφορα μοντέλα έχουν αναπτυχθεί για τις κύριες τάξεις οργανικών χημικών ουσιών έτσι ώστε να προβλεφθεί η επιμονή τους, η βιοσυσσώρευση και η βιοδιάσπαση τους, οι οποίες είναι χρήσιμες διαδικασίες για τη δημιουργία γενικότερων προβλέψεων σε ότι αφορά το βιοσυσσωρευτικό δυναμικό (RandGary and Petrocelli, 1985).

2.7 Βιοσυσσώρευση

Τα ιζήματα τα οποία σχηματίζονται από την απόθεση μορίων και κολλοειδών στο βυθό μπορούν να ενεργήσουν και ως αποδέκτες και ως πηγή ρύπων. Μακροχρόνια συσσώρευση αιωρούμενων σωματιδίων οδηγεί στη δημιουργία ιζήματος, η συγκέντρωση στο οποίο μπορεί να υπερβαίνει τη συγκέντρωση του νερού εξ αιτίας της πρόσδεσης των χημικών ουσιών στο ίζημα και συγκεκριμένα στις θέσεις πρόσδεσης (binding sites).

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαδικασία της βιοδιαθεσιμότητας των ουσιών από τα ιζήματα περιλαμβάνουν φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις χημικές ουσίες και στα συστατικά των ιζημάτων καθώς και βιολογικές διαδικασίες που καθορίζουν την έκθεση και την πρόσληψη, ενώ στην περίπτωση των μετάλλων οι μηχανισμοί είναι διαφορετικοί. Η πλειοψηφία των πληροφοριών σχετικά με τη βιοσυσσώρευση σε ιζήματα αναφέρεται σε υδρόφοβες οργανικές ουσίες, ενώ για τα μέταλλα ή τα οργανικά ανιόντα ή κατιόντα οι πληροφορίες είναι πιο περιορισμένες. Η βιοσυσσώρευση οργανικών ρύπων συνδεδεμένων με ιζήματα είναι υψηλή σε κάποια είδη εξ αιτίας της ποικιλίας της τροφικής οικολογίας και των συνηθειών διαβίωσης των βενθικών οργανισμών (Hoffman et al., 1995).

Δρόμοι έκθεσης οργανικών ρύπων οι οποίοι είναι συνδεδεμένοι με ιζήματα περιλαμβάνουν έκθεση από το νερό των πόρων του ιζήματος (νερό μέσα σε διάκενο), κατάποση μορίων ιζημάτων και διάλυση οργανικών υλών, απ' ευθείας επαφή του ιζήματος με την επιφάνεια του σώματος και έκθεση από τη διεπιφάνεια μεταξύ νερού και ιζήματος (Knezovich et al., 1987). Συνήθως τα ιζήματα είναι πηγή τροφής των βυθικών οργανισμών. Η μοριακή κατάποση διηθημένου νερού ή απ' ευθείας κατανάλωση μπορεί

να θεωρηθεί ως σημαντικός δρόμος έκθεσης εξ αιτίας του ότι οι βενθικοί οργανισμοί είναι "προνομιούχοι" στην κατανάλωση μέρους των ιζημάτων (Hoffman et al., 1995).

Ο τρόπος διατροφής μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τη βιοσυσσώρευση οργανικών ρύπων στα ιζήματα (Knezovich et al., 1987). Το απόθεμα τροφής των ασπόνδυλων, για παράδειγμα, μπορεί να συσσωρεύσει σε μεγαλύτερο βαθμό οργανικούς ρύπους από ότι αν αυτή ήταν φιλτραρισμένη. Πιθανότατα να απαιτείται η παραμονή του ιζήματος στο πεπτικό σύστημα ενός οργανισμού για την απορρόφηση των οργανικών ρύπων εξ αιτίας της αργής απέκκρισης των δεσμευμένων οργανικών ρύπων που υπάρχουν στο ίζημα (Hoffman et al., 1995).

Η συχνή αναμόχλευση του ιζήματος από τους βενθικούς ασπόνδυλους οργανισμούς μπορεί να δημιουργήσει μη ισορροπημένες καταστάσεις στο ίζημα λόγω μετακίνησης των οργανικών ρύπων που απεκκρίνονται γρήγορα (Lee, 1991). Στο ίζημα υπάρχουν διάφορα είδη τροφής που περιέχουν οργανικό άνθρακα και τα οποία περιλαμβάνουν κόκκους ορυκτών, οργανικά ορυκτά υλικά εδάφους, υπολείμματα φυτών, μικροφύκη και μύκητες. Ένα κλάσμα οργανικού άνθρακα είναι εύπεπτο, αλλά ο οργανικός άνθρακας ο οποίος είναι παρών ως ανθεκτικό χουμικό πολυμερές δεν είναι αρκετά εύπεπτος (Hoffman et al., 1995). Άλλοι παράγοντες που μπορούν να παίζουν ρόλο στη βιοσυσσώρευση οργανικών ρύπων σύμφωνα με τον Lee (1991) είναι οι εξής:

1. οι οργανισμοί που εισέρχονται στο έδαφος (π.χ. αμφίποδα) οι οποίοι μπορούν να οξυγονώνουν το νερό των πόρων και

2. η μορφολογία των πόρων και των φωλιών στο έδαφος που μπορούν να επηρεάσουν την κατανομή των οργανικών ρύπων στο χώρο.

Εν τέλει, η βιοσυσσώρευση οργανικών ρύπων σε βενθικούς οργανισμούς μπορεί να επηρεαστεί από την ετερογενή φύση του ιζήματος (Hoffman et al., 1995).

2.7.1 Συντελεστής Βιοσυγκέντρωσης

Ο όρος που χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση της βιοσυσσώρευσης είναι ο Συντελεστής Βιοσυσσώρευσης (Bioaccumulation Factor, BAF) που εκφράζεται ως ακολούθως:

$$BAF = \frac{C_B}{C_{WT} \acute{\eta} C_{WD}}$$

όπου,

CB: η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στον οργανισμό

CWT: η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο νερό

CWD: η συγκέντρωση της ελεύθερης διαλυμένης χημικής ουσίας στο νερό

Η χρήση της CWD προτιμάται διότι είναι η μόνη που αναφέρεται στο κλάσμα της χημικής ουσίας στο νερό που είναι βιολογικά διαθέσιμο για πρόσληψη (Mackay and Fraser, 2000).

Ο συντελεστής BAF είναι ένας αριθμός χωρίς μονάδες μεταξύ μηδέν και άπειρο. Ο Συντελεστής Συσσώρευσης του Βιοκόσμου στο Ίζημα (Biota to Sediment Accumulation Factor, BSAF) μπορεί επίσης να υπολογιστεί από το λόγο της συγκέντρωσης της χημικής ουσίας κανονικοποιημένη με την ποσότητα των λιπιδίων (ng χημικής ουσίας / g λιπιδίων οργανισμού) προς τη συγκέντρωση της στο ίζημα κανονικοποιημένη με την ποσότητα του οργανικού άνθρακα (ng / g οργανικού άνθρακα ιζήματος). Ο συντελεστής BSAF εξασφαλίζει έναν αριθμό χωρίς μονάδες μεταξύ μηδέν και άπειρο και για βενθικούς ασπόνδυλους οργανισμούς αναφέρονται τυπικές τιμές από 1 έως 10. Οι συντελεστές BAFs και BSAFs χρησιμοποιούνται συχνά για την εκτίμηση του οικολογικού κινδύνου από τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων οργανικών ρύπων σε βενθικούς οργανισμούς (Hoffman et al., 1995). Ο συντελεστής BSAFs για πολυχλωριωμένα διφενίλια (polychlorinated biphenyl, PCB) ποικίλει από 0,1 έως 10 και γενικά αυξάνεται με την αύξηση του $\log K_{OW}$. Ο συντελεστής BSAFs για πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) ποικίλει από 0,04 έως 8 και γενικά μειώνεται με τον $\log K_{OW}$ προκαλώντας βιολογικό μετασχηματισμό των μεγαλύτερων PAHs. Ο μέσος όρος του συντελεστή BAFs για οκτώ μέταλλα σε βενθικούς ασπόνδυλους οργανισμούς ποικίλει από 0,1 έως 3,5 και για PCBs από 9 έως 37 (Hoffman et al., 1995).

2.7.2 Βιοσυσσώρευση Οργανικών Ρύπων

Η πρόσδεση οργανικών ρύπων σε ιζήματα έχει αποδοθεί στην περιεκτικότητα του οργανικού άνθρακα, στο είδος και στην περιεκτικότητα της λάσπης, στην ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, στο pH και στην ειδική επιφάνεια των κόκκων του ιζήματος (Knezovich et al., 1987). Η μεταβλητότητα του συντελεστή BAF υδρόφοβων οργανικών ρύπων μπορεί να ελαττωθεί με κανονικοποίηση οργανισμών που περιέχουν λιπίδια και ιζημάτων που περιέχουν οργανικό άνθρακα. Η πηγή του οργανικού άνθρακα (π.χ. ιλύς, φυτικός ιστός) μπορεί ωστόσο να επηρεάσει τη βιοδιαθεσιμότητα και τη βιοσυσσώρευση αν και οι Hoffman et al., (1995) αναφέρουν ότι μόνο ο φυτικός ιστός έχει σημαντική επίδραση.

Κάποιοι συγγραφείς, όπως ο Lee 1991) και οι Landrum et al. (1992) έχουν αποδώσει τη βιοδιαθεσιμότητα στο μέγεθος του ρυθμού πρόσληψης ή της σταθεράς απομάκρυνσης. Η βιοδιαθεσιμότητα μειώνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος επαφής μεταξύ ιζήματος και οργανικού ρύπου, ένα φαινόμενο γνωστό ως παλαίωση ιζημάτων (sediment aging) (Landrum et al., 1992).

2.8 Βιοσυγκέντρωση

Βιοσυγκέντρωση, είναι η συσσώρευση των μεταδιδόμενων από το νερό χημικών ουσιών σε υδρόβιους οργανισμούς δια μέσου μη διατροφικών διόδων (Vieth et al., 1979). Η βιοσυγκέντρωση μπορεί απλά να θεωρηθεί ως το αποτέλεσμα των ανταγωνιστικών ρυθμών της χημικής πρόσληψης και εξάλειψης. Μια πιο σύνθετη άποψη της βιοσυγκέντρωσης παρουσιάζεται με ένα θεμελιώδη μοντέλο από τον Barron (Barron, 1990).

Τα βήματα στη διαδικασία πρόσληψης περιλαμβάνουν διανομή των μεταδιδόμενων από το νερό οργανικών ρύπων σε ένα απορροφητικό επιθήλιο (π.χ.στο βράγχιο), μετακίνηση των οργανικών ρύπων δια μέσου φραγμάτων διάχυσης π.χ. βλέννα, μεμβράνες) μέσα στο αίμα και εσωτερική διανομή των οργανικών ρύπων από το κυκλοφοριακό υγρό. Γενικά, υδρόφοβες οργανικές χημικές ουσίες διαχέονται δια μέσω των κυττάρων (διείσδυση), ενώ τα μέταλλα μετακινούνται μεσοκυτταρικά ή δια μέσου μεσοκυτταρικών καναλιών

(διήθηση) (Mayer et al., 1980). Η διαπερατότητα των απορροφητικών μεμβρανών (π.χ. βράγχιο, δέρμα) και άλλων ιστών συνθέτουν μια σειρά φραγμών για την απορρόφηση και τη μεταφορά των χημικών ουσιών (Hoffman et al., 1995). Η απορρόφηση μιας χημικής ουσίας που υπάρχει στο νερό από ένα υδρόβιο οργανισμό μπορεί να θεωρηθεί ως μια ακολουθία βημάτων καθένα από τα οποία μπορεί να επηρεάσει το ρυθμό πρόσληψης καθώς και το μέγεθος της συσσώρευσης (Barron, 1990).

2.8.1 Συντελεστής Βιοσυγκέντρωσης

Ο όρος που χρησιμοποιείται για να ποσοτικοποιηθεί το μέγεθος της βιοσυγκέντρωσης είναι ο Συντελεστής Βιοσυγκέντρωσης (Bioconcentration Factor, BCF) και εκφράζεται ως ακολούθως:

$$BCF = \frac{C_B}{C_{WT} \acute{\eta} C_{WD}}$$

όπου,

CB: η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στον οργανισμό

CWT: η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο νερό

CWD: η συγκέντρωση της ελεύθερης διαλυμένης χημικής ουσίας στο νερό (Mackay and Fraser, 2000).

Ο συντελεστής BCF είναι ένας τρόπος εκτίμησης της τάσης της χημικής ουσίας να συσσωρεύεται σε έναν υδρόβιο οργανισμό με τιμές μεταξύ 0 και άπειρο. Ο συντελεστής BCF έχει τις μονάδες του όγκου του νερού ανά μονάδα βάρους ιστού (π.χ. ml/g) και μπορεί να θεωρηθεί ως ο όγκος του νερού που περιέχει την ποσότητα της χημικής ουσίας που συγκεντρώνεται σε 1 g του ιστού του οργανισμού (Hoffman et al., 1995). Ένας συντελεστής BCF μπορεί να μετατραπεί σε έναν αριθμό χωρίς μονάδες με την προϋπόθεση ότι 1 g ιστού είναι ίσο με 1 ml του νερού στο οποίο εκθέτονται οι οργανισμοί.

Για να τον υπολογισμό του συντελεστή BCF εφαρμόζονται μοντέλα οσοτικών Σχέσεων – Δραστηριοτήτων Δομών (Quantitative Structure – Activity Relationships, QSARs) χρησιμοποιώντας τις φυσικές ιδιότητες των χημικών ουσιών τα οποία στην πλειοψηφία

τους είναι μοντέλα γραμμικής παλινδρόμησης (Barron, 1990). Τα μοντέλα αυτά για οργανικές χημικές ουσίες έχουν γενικά αναπτυχθεί από στοιχεία οργανικών ουσιών που επιδρούν με αλογόνο και είναι ανθεκτικά σε κάθε βιολογική μεταβολή (Hoffman et al., 1995).

Τα μοντέλα QSAR έχουν ουσιαστικά βασιστεί σε αποτελέσματα που ελήφθησαν μετά τη διεξαγωγή ελεγχόμενων πειραμάτων στο εργαστήριο. Στο φυσικό περιβάλλον μια ποικιλία παραγόντων μπορεί να οδηγήσει σε αποκλίσεις από την εργαστηριακή κατάσταση. Ένας παράγοντας ιδιαίτερης σημασίας είναι το σχέδιο μετακίνησης των ψαριών. Κάποια ψάρια έχουν εποχιακές μεταναστεύσεις από ποτάμια όπου συμβαίνει έκθεση σε οργανικούς ρύπους προς ανοιχτές θάλασσες που είναι απαλλαγμένες από τις ενώσεις που βιοσυγκεντρώνονται. Τελικά μια μεγάλη ποικιλία βιολογικών και οικολογικών παραγόντων μπορεί να χρειαστεί να ληφθεί υπόψη για την εξασφάλιση αξιόπιστης εκτίμησης της βιοσυγκέντρωσης στο φυσικό περιβάλλον (Schüürmann and Markert, 1998).

2.8.2 Βιοσυγκέντρωση Οργανικών Ρύπων

Οι συντελεστές BCFs των οργανικών ρύπων μπορούν να τροποποιηθούν αρκετές φορές ανάλογα με τα σωματίδια και τις περιβαλλοντικές συνθήκες. Κάποιες από τις αλλαγές στη βιοσυγκέντρωση των σωματιδίων μπορούν να προκύψουν περισσότερο από διαφορές στο μέγεθος παρά από την περιεκτικότητα σε σωματίδια ή λιπίδια του οργανισμού. Το μέγεθος του σώματος που εξαρτάται από την πρόσληψη μπορεί να δικαιολογηθεί από την εξάρτηση του μεγέθους των συστατικών από τη διαδικασία πρόσληψης (Schultz and Hayton, 1994). Οι συνέπειες των περιβαλλοντικών συνθηκών στη βιοσυγκέντρωση είναι γενικά απρόβλεπτες.

Η θερμοκρασία μπορεί να έχει δραματικά αποτελέσματα στη βιοσυγκέντρωση εξ αιτίας των επιδράσεων της στη βιοχημεία και στη φυσιολογία των υδρόβιων οργανισμών (Barron, 1990). Οι Karara and Hayton (1989), για παράδειγμα, ανακάλυψαν ότι ο συντελεστής BCF για ένα φθαλικό εστέρα (phthalate ester) αυξάνεται από 45 στους 10 oC σε 6500 στους 35 oC. Οι επιδράσεις της ιονικής σύστασης του νερού στη βιοσυγκέντρωση δεν έχουν αποδεχτεί πλήρως (Barron, 1990). Το pH του νερού στο οποίο εκθέτονται οι οργανισμοί θα επηρεάσει σημαντικά την πρόσληψη ασθενών ηλεκτρολυτών

επηρεάζοντας τη συγκέντρωση των γρηγορότερα απορροφημένων μη ιονίζοντων κλασμάτων (Lo and Hayton, 1981). Άλλοι περιβαλλοντικοί παράμετροι οι οποίοι μπορούν να επηρεάσουν τη βιοσυγκέντρωση είναι η αλατότητα και το διαλυμένο οξυγόνο (Hoffman et al., 1995).

Η σπουδαιότητα της φυσιολογίας και της βιοχημείας των οργανισμών στον καθορισμό της συσσώρευσης οργανικών χημικών ουσιών αναγνωρίστηκε από προηγούμενους ερευνητές οι οποίοι βασίστηκαν σε κινητικές φαρμάκων σε θηλαστικά είδη (Hunn and Allen, 1974).

2.9 Βιομεγένθυση

Βιομεγέθυνση, είναι η αύξηση της συγκέντρωσης ενός οργανικού ρύπου σε έναν οργανισμό και προκαλείται από τη μεταφορά υπολειμμάτων των οργανικών ρύπων από χαμηλότερα σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα (τροφική μεταφορά).

Η βιοσυγκέντρωση των μεταδιδόμενων από το νερό χημικών ουσιών μπορεί συνήθως να υπολογιστεί από τη συσσώρευση οργανικών ρύπων σε υδρόβιους οργανισμούς, αλλά πολλοί επίμονοι υδρόφοβοι οργανικοί ρύποι παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις σε υδρόβια τροφικά πλέγματα και σε πουλιά που τρέφονται με ψάρια. Επιπλέον, αμφισβητούνται οι συγκεντρώσεις οργανικών ρύπων που είναι μεγαλύτερες από αυτές που υπολογίστηκαν από το συντελεστή BCF εξ'αιτίας της σπουδαιότητας που έχει η βιομεγέθυνση σε χλωριωμένα μικροβιοκτόνα, PCBs, διοξίνες και πολλούς άλλους οργανικούς ρύπους (Hoffman et al., 1995). Ο όρος που χρησιμοποιείται για να ποσοτικοποιηθεί το μέγεθος της βιομεγέθυνσης είναι ο Συντελεστής Βιομεγέθυνσης (Biomagnification Factor, BMF) ο οποίος δίνεται από τη σχέση:

$$BMF = \frac{C_B}{C_A}$$

Όπου

CB: η συγκέντρωση της χημικής ουσίας στον οργανισμό

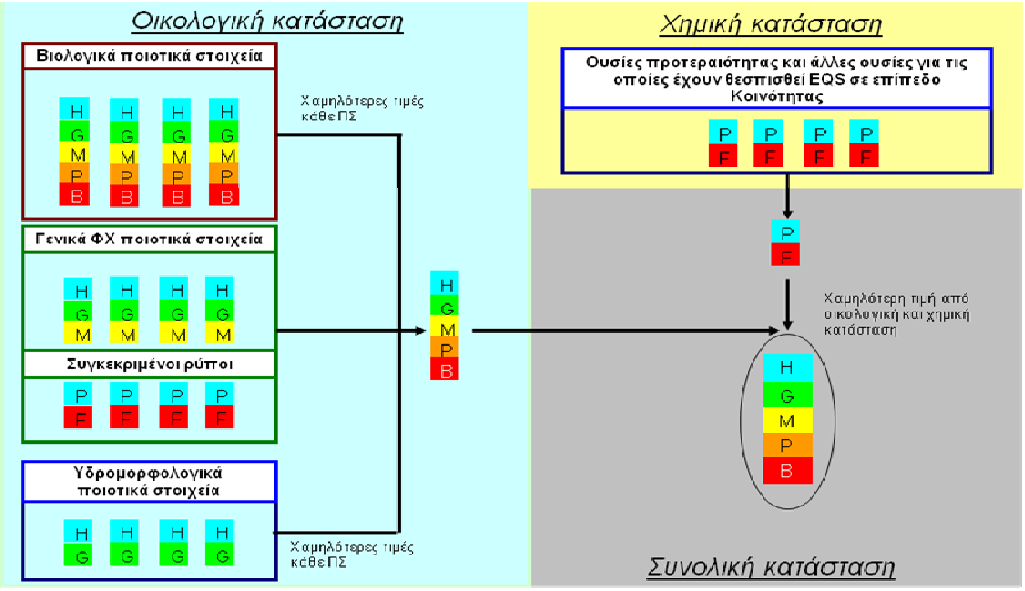
CA: η συγκέντρωση της τροφής στον οργανισμό (Mackay and Fraser, 2000)

Ο συντελεστής BMF μπορεί να υπολογιστεί για να εκτιμηθεί η αύξηση των συγκεντρώσεων στον ιστό των μελετούμενων βιοδεικτών που είναι άνω των συγκεντρώσεων των οργανικών ρύπων που υπάρχουν στα σωματίδια των θηραμάτων.

Κεφάλαιο 3ο Πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος

3.1 Εισαγωγή

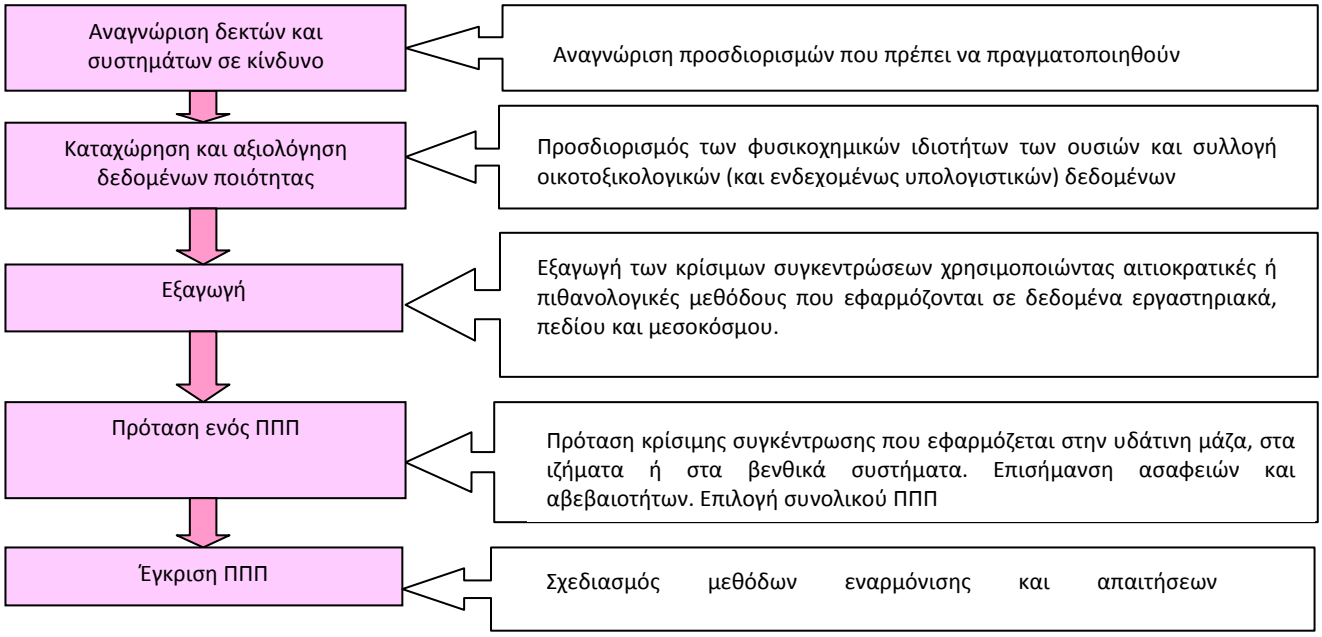
Τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) χρησιμοποιούνται ως εργαλεία για την εκτίμηση της κατάστασης των υδάτινων συστημάτων. Η Κοινοτική πολιτική για τις επικίνδυνες ουσίες είχε αρχικά διαμορφωθεί με την Οδηγία 76/464/ΕΚ, εν συνεχεία κωδικοποιήθηκε με την Οδηγία 2006/11/ΕΚ και σταδιακά ενσωματώνεται στην Οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά. Η πρόσφατη οδηγία 2008/105/ΕΚ περί ουσιών προτεραιότητας θέτει περιβαλλοντικά πρότυπα ποιότητας για συγκεκριμένες ουσίες προτεραιότητας και άλλους ρυπαντές, τα οποία θα πρέπει να επιτευχθούν μέχρι το 2015, με τη βοήθεια κατάλληλων προγραμμάτων μέτρων. Συγκεκριμένα, η οδηγία 2008/105/ΕΚ ορίζει τη μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση και/ή τη μέγιστη αποδεκτή ετήσια συγκέντρωση 33 ενώσεων προτεραιότητας και 8 ακόμη ρυπαντών έτσι ώστε η κατάσταση των υδάτινων συστημάτων να μπορεί να χαρακτηριστεί «καλή». Τα ΠΠΠ είναι επομένως εργαλεία κλειδιά έτσι ώστε να μπορεί να πραγματοποιηθεί η ταξινόμηση των υδάτινων σωμάτων σύμφωνα με την ΟΠΥ. Παρ’ ότι στην ΟΠΥ ορίζονται κάποιες αρχές σχετικά με την εξαγωγή των ΠΠΠ δεν γίνεται εμπεριστατωμένη και λεπτομερής περιγραφή της διαδικασίας που απαιτείται, ούτε υπάρχουν πληροφορίες για τα επιστημονικά ζητήματα που μπορεί να προκύψουν.



Εικόνα 3.1 *Ο ρόλος των ΠΠΠ στην ταξινόμηση των υδάτινων σωμάτων*

3.1.1 Σύντομη περιγραφή των βημάτων που απαιτούνται για την εξαγωγή των ΠΠΠ

Η παρακάτω εικόνα περιγράφει συνοπτικά τα βήματα κλειδιά που απαιτούνται για την εξαγωγή ενός ΠΠΠ ανεξάρτητα από το είδος του υδάτινου σώματος και τον δέκτη.



Εικόνα 3.2 *Βήματα εξαγωγής ΠΠΠ*

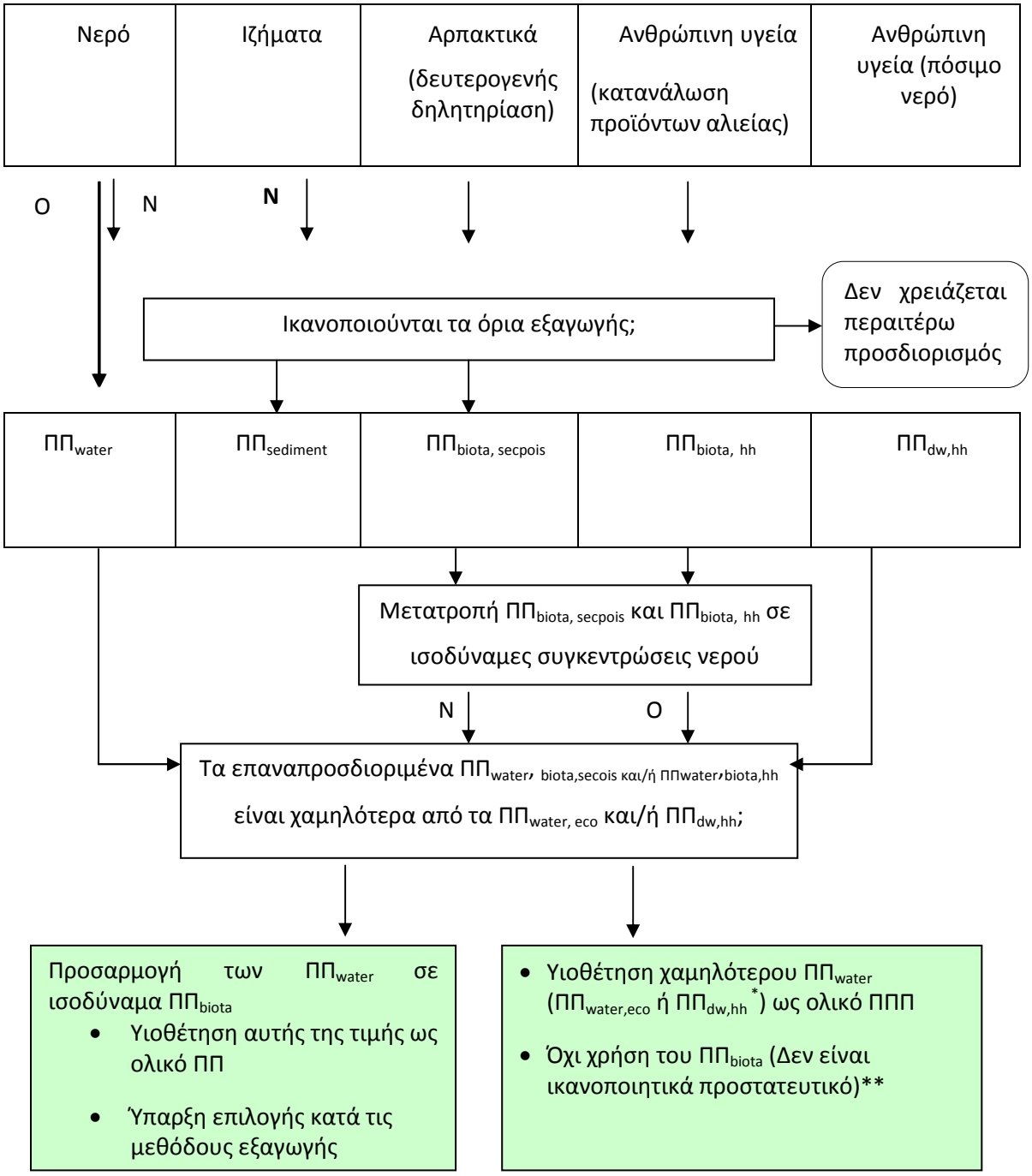
3.2 Υδάτινα σώματα και δέκτες

Τα ΠΠΠ θα πρέπει να προστατεύουν το γλυκό νερό και τα θαλάσσια οικοσυστήματα από τις πιθανές δυσμενείς επιδράσεις των χημικών ουσιών καθώς επίσης και την ανθρώπινη υγεία μέσω της κατανάλωσης του νερού ή την κατάποση των τροφίμων που προέρχονται από τα υδρόβια περιβάλλοντα. Διάφοροι διαφορετικοί τύποι δεκτών επομένως πρέπει να εξεταστούν, δηλ. οι πελάγιες και βενθικές κοινότητες του γλυκού νερού, των υφάλμυρων και των θαλάσσιων οικοσυστημάτων, τα κορυφαία αρπακτικά ζώα αυτών των οικοσυστημάτων και η ανθρώπινη υγεία.

Δεν χρειάζεται να εξεταστούν όλοι οι δέκτες για κάθε ουσία. Αυτό εξαρτάται από την συμπεριφορά της ουσίας στο περιβάλλον δηλ. εάν μια ουσία δεν βιοσυσσωρεύεται ή δεν έχει υψηλή εγγενή τοξικότητα, δεν υπάρχει κανένας κίνδυνος δευτεροβάθμιας δηλητηρίασης. Εντούτοις, όπου εμφανίζεται ένας πιθανός κίνδυνος, θα πρέπει να εξαχθούν ΠΠΠ (*Εικόνα 3.1).* Χρησιμοποιούνται διάφορα κριτήρια για τον προσδιορισμό των ΠΠΠ ανάλογα με την μελετώμενη ουσία. Ωστόσο, στην περίπτωση που υπάρχουν περισσότερες της μίας αξιολόγησης υιοθετείται το κατώτερο ΠΠΠ όπως φαίνεται και στην *Εικόνα 3.3.*

Κατά αυτόν τον τρόπο, όλοι οι σχετικοί στόχοι προστασίας πρέπει να ληφθούν υπόψη. Επιπλέον, όλοι οι άμεσοι και έμμεσοι τρόποι έκθεσης των υδάτινων συστημάτων δηλ. η έκθεση μέσω του νερού και του ιζήματος ή μέσω της βιοσυσσώρευσης, καθώς επίσης και η πιθανή έκθεση μέσω της κατανάλωσης πόσιμου νερού, λαμβάνονται υπόψη.

Κατά πραγματοποίηση μιας αξιολόγησης, όλες οι σχετικές μορφές τοξικότητας πρέπει να εξετάζονται. Κανένας πιθανός τοξικολογικός κίνδυνος δεν πρέπει να αποκλείεται από την εκτίμηση.



** Το ΠΠdw, hh μπορεί μόνο να υιοθετηθεί ως χαμηλότερο ΠΠwater μόνο για τα νερά που προορίζονται για πόσιμο νερό*

*** εκτός αν προτιμούνται οι μελέτες βιοκόσμου. Κάτω από αυτές τις περιστάσεις, συνίσταται ο υπολογισμός ΠΠbiota ισοδύναμο με το χαμηλότερο (δηλ. το προστατευτικότερο) ΠΠwater*

Εικόνα 3.3 *Επισκόπηση των αξιολογήσεων που απαιτούνται και επιλογή ενός «ολικού ΠΠΠ»*

3.3 Προσδιορίζοντας τις εκτιμήσεις που απαιτούνται (δέκτες σε κίνδυνο)

Σύμφωνα με το άρθρο 3 της οδηγίας περί ΠΠΠ, θα ισχύσουν πρότυπα ποιότητας για τις συγκεντρώσεις μολυσματικών παραγόντων στο νερό, στα ιζήματα ή/και στο βιόκοσμο.

Απαιτείται εκτίμηση για τους διάφορους τομείς στους οποίους μπορεί μια ουσία να λειτουργήσει ως κίνδυνος μέσω της οξείας τοξικότητας στην υδάτινη μάζα, στα αρπακτικά ζώα μέσω της τροφικής αλυσίδας, ή στο βενθικό βιόκοσμο. Αφ' ενός, ένα ΠΠΠ δεν απαιτείται εάν μια ουσία δεν μπορεί να λειτουργήσει ως κίνδυνος για ένα ιδιαίτερο τομέα. Για παράδειγμα, δεν απαιτούνται ΠΠΠ για το ίζημα εάν η ουσία είναι απίθανο να εισχωρήσει, ή να συσσωρεύσει στο ίζημα.

Ομοίως, τα ποιοτικά πρότυπα για το βιόκοσμο δεν απαιτούνται εάν μια ουσία δεν βιοσυσσωρεύεται (ή δεν έχει υψηλή εγγενή τοξικότητα), οπότε σ' αυτή την περίπτωση είναι λογικό να συναχθεί το συμπέρασμα ότι δεν υπάρχει κανένας κίνδυνος δευτεροβάθμιας δηλητηρίασης των κορυφαίων αρπακτικών ζώων, ή της ανθρώπινης υγείας από την κατανάλωση προϊόντων αλιείας. Τα κριτήρια για τον καθορισμό ποιων αξιολογήσεων απαιτούνται περιγράφονται κατωτέρω.

3.3.1 Υδάτινα σώματα

Απαιτείται πάντα μία αξιολόγηση για την προστασία των πελάγιων οργανισμών από την οξεία τοξικότητα των χημικών ουσιών. Ένα κατώτατο όριο απαιτείται επίσης για τα νερά που χρησιμοποιούνται για την κατανάλωση πόσιμου νερού. Για αυτά τα νερά, τα υπάρχοντα πρότυπα είτε από την οδηγία 98/83/ΕΚ για το πόσιμο νερό είτε την Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν, εάν είναι διαθέσιμα, ως βάση για την εξαγωγή ΠΠΠ. Εάν κανένα υπάρχον πρότυπο δεν είναι διαθέσιμο, απαιτείται μια αξιολόγηση κινδύνου της ανθρώπινης υγείας από την κατανάλωση του πόσιμου νερού. Εντούτοις, όσων αφορά στην προστασία των υδάτινων συστημάτων, αυτό απαιτείται μόνο στην περίπτωση που ένα ΠΠΠ είναι το κατώτερο που έχει προσδιοριστεί.

3.3.1.1 ΠΠΠ για τα μεταβατικά νερά

Συστήνεται η εξαγωγή διαφορετικών ΠΠΠ για το γλυκό και το αλμυρό νερό. Εντούτοις, τα μεταβατικά νερά έχουν ενδιάμεση αλατότητα που μπορεί να ποικίλει σε έναν ημερήσιο κύκλο. Για τα νερά με χαμηλή αλατότητα, και βιοκοινότητες παρόμοιες του γλυκού νερού η μεθοδολογία για το γλυκό νερό είναι η καταλληλότερη. Για επίπεδα αλατότητας μεταξύ 3 και 5 ‰ υπάρχει ένας ελάχιστος αριθμός ειδών που μπορεί να αναπτυχθεί και αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν κανόνας για τον αν το υδάτινο σώμα κατατάσσεται γλυκά ή ως αλμυρά υδάτινα σύστημα. Για αλατότητες μεγαλύτερες ή ίσες του 5 ‰ το υδάτινο σύστημα αντιμετωπίζεται ως αλμυρό. Για παράδειγμα, η θάλασσα Bothnian (μέρος της Βαλτικής Θάλασσας) που είναι υφάλμυρο υδάτινο σώμα και έχει μια αλατότητα περίπου 5 ‰, έχει, μέχρι τώρα, αντιμετωπιστεί ως θαλάσσιο σύστημα.

3.3.1.2 Ιζήματα

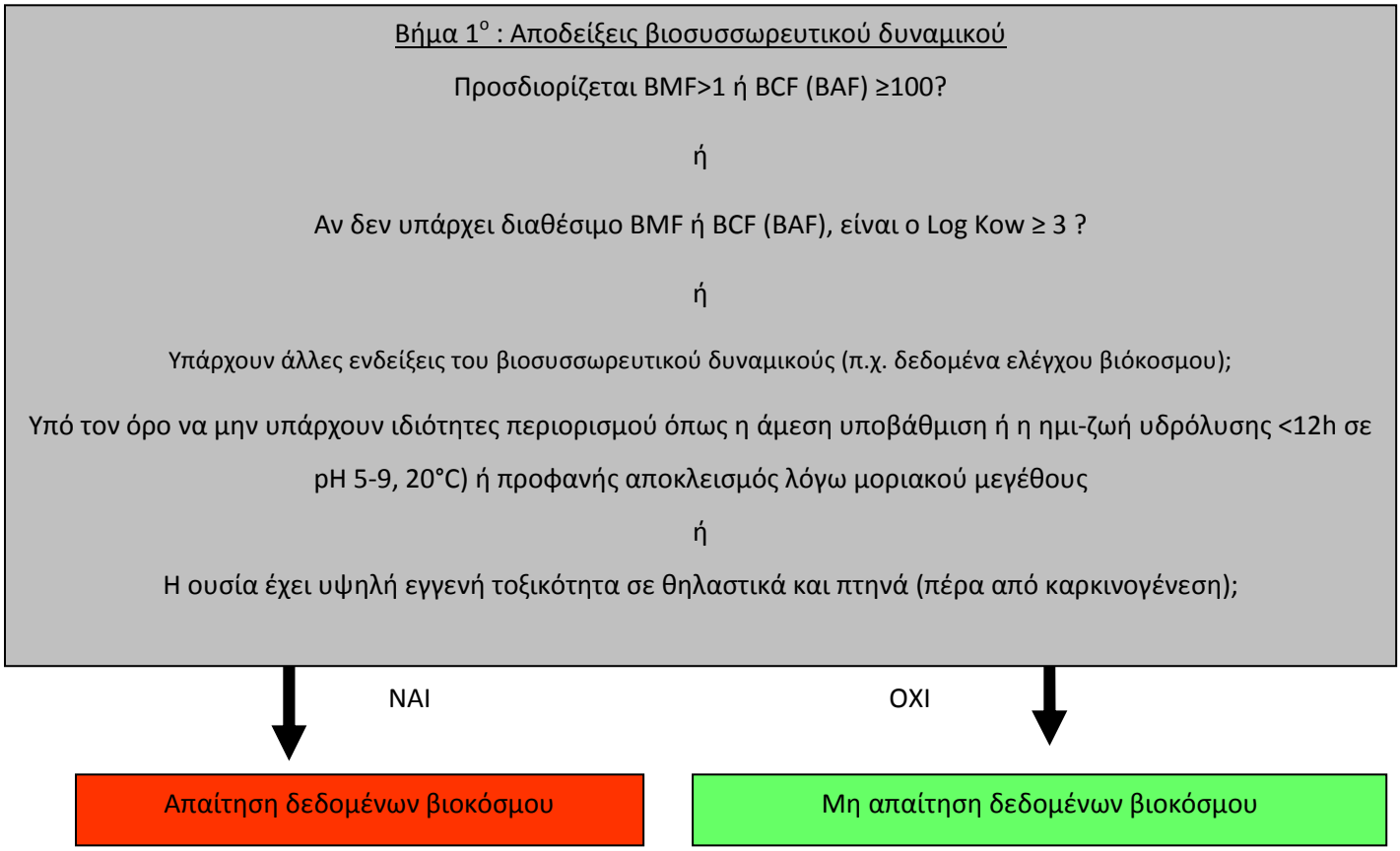
Δεν απαιτείται εκτίμηση ΠΠΠ ιζημάτων για όλες τις χημικές ουσίες. Τα κριτήρια που κινητοποιούν την ανάπτυξη ενός ΠΠΠ συμβαδίζουν με το πλαίσιο του κανονισμού πλαίσιο του κανονισμού REACH (ΕΚ) No 1907/2006 (ECHA, 2008, Κεφάλαιο P.7α). Γενικά, ουσίες με συντελεστή προσρόφησης οργανικού άνθρακα (K_{oc}) of <500–1000 $l \cdot kg^{-1}$ δεν θεωρείται πιθανό να απορροφηθούν από το ίζημα. Συνεπώς, για log K_{oc} ή log K_{ow} ≥3 χρησιμοποιούνται ως κρίσιμες τιμές για την ανάπτυξη ΠΠΠ. Μερικές ουσίες μπορεί να εμφανιστούν στα ιζήματα ακόμα κι αν δεν ικανοποιούν αυτά τα κριτήρια έτσι, χρησιμοποιούνται επιπλέον, δεδομένα τοξικότητας στους οργανισμούς καθώς και δεδομένα βιοσυσσώρευσης αν υπάρχουν για τα οικοσυστήματα των ιζημάτων.

3.3.2 Βιόκοσμος

Τα κριτήρια που καθορίζουν εάν απαιτούνται ΠΠΠ βιόκοσμου ή όχι είναι πιο σύνθετα. Πρότυπα θα απαιτούνταν εάν έχει διαπιστωθεί κίνδυνος δευτεροβάθμιας δηλητηρίασης των αρπακτικών ζώων (π.χ. θηλαστικά ή πουλιά) από την κατανάλωση μολυσμένου θηράματος ($ΠΠ_{water,\ eco}$), ή κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία από την κατανάλωση των προϊόντων αλιείας ($ΠΠ_{biota,\ hh}$).

3.3.3 Προστασία των αρπακτικών ζώων από τη δευτεροβάθμια δηλητηρίαση

(1) Οργανικές ουσίες



Εικόνα 3.4 *Μέθοδος εύρεσης βιοσυσσωρευτικού δυναμικού*

Θα πρέπει να καθοριστεί εάν η ουσία έχει τη δυνατότητα να συσσωρεύεται μέσω της τροφικής αλυσίδας και να εκθέσει έτσι τα κορυφαία αρπακτικά ζώα μέσω της διατροφής τους. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω ο παράγοντας Βιομεγένθυση (BMF) είναι η αναλογία της συγκέντρωσης μιας ουσίας σε έναν οργανισμό έναντι της συγκέντρωσης στην τροφή του οργανισμού. Ο παράγοντας Βιοσυγκέντρωσης (BCF) είναι η αναλογία της συγκέντρωσης μιας ουσίας σε έναν οργανισμό σε σχέση με τη συγκέντρωση της στο νερό. Μία τιμή BMF μεγαλύτερη από 1 ή, ελλείψει αυτών των πληροφοριών, μία τιμή BCF μεγαλύτερη ή ίση με 100 χρησιμοποιείται ως ένδειξη της πιθανότητας για βιοσυσσώρευση. Όταν και οι δύο δείκτες BMF και BCF είναι διαθέσιμοι, ο πιο αξιόπιστος

πρέπει να χρησιμοποιηθεί και όχι απαραιτήτως η πιο αυστηρή τιμή. Συνήθως αυτά θα είναι τα δεδομένα BCF, εκτός από τα μέταλλα, όπου τα δεδομένα BCF μπορούν να επηρεαστούν από τη συγκέντρωση νερού που χρησιμοποιείται στη μελέτη.

Εάν κανένας από τους δύο δείκτες BMF ή BCF δεν είναι διαθέσιμοι, ο συντελεστής κατανομής σε οκτανόλη/νερό, (Kow), μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική ένδειξη για την πιθανότητα βιοσυσσώρευσης. Μία τιμή log K_{ow}≥3 αναμένεται να αντιστοιχεί σε ουσίες με BCF ≥100. Άλλοι δείκτες της δυνατότητας βιοσυσσώρευσης πρέπει επίσης να ληφθούν υπόψη όπου είναι διαθέσιμοι, όπως τα δομικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα του μορίου των ουσιών ή η παρακολούθηση της συμπεριφοράς των κορυφαίων αρπακτικών ζώα. Επιπλέον, οι παράγοντες που περιορίζουν τη δυνατότητα βιοσυσσώρευσης πρέπει να εξεταστούν. Αυτοί περιλαμβάνουν τη γρήγορη αποδόμηση και το μέγεθος του μορίου της ουσίας. Η γρήγορη αποδόμηση μπορεί να οδηγήσει στις σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις μιας ουσίας στο υδρόβιο περιβάλλον και έτσι σε χαμηλές συγκεντρώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς. Οι πληροφορίες για το μέγεθος του μορίου μπορεί να είναι δείκτης της περιορισμένης δυνατότητας βιοσυσσώρευσης μιας ουσίας δεδομένου ότι τα πολύ ογκώδη μόρια θα περάσουν λιγότερο εύκολα μέσω των κυτταρικών μεμβρανών. TGD (2010)

3.3.4 Προστασία των ανθρώπων από την κατανάλωση των προϊόντων αλιείας

Το διαθέσιμα δεδομένα τοξικότητας διαθέσιμων για τα θηλαστικά και τα πουλιά χρησιμοποιούνται για να δώσουν μια ένδειξη των πιθανών κινδύνων για τα κορυφαία αρπακτικά ζώα άγριας φύσης καθώς επίσης και τους ανθρώπους δεδομένου ότι υπάρχει συνήθως διαθέσιμος πιστοποιημένος δείκτης τοξικότητας για τις συνήθεις χημικές ουσίες. Η επίδραση στην αναπαραγωγή, τη γονιμότητα και την ανάπτυξη είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος δεδομένου ότι αυτά είναι μακροπρόθεσμα αποτελέσματα που θα μπορούσαν να επηρεάσουν αρνητικά στους πληθυσμούς των οργανισμών.

- Μπορεί να προκαλέσει καρκίνο. (Cat. I-II, R-phrases R45 or R40)
- Μπορεί να προκαλέσει κληρονομικές γενετικές βλάβες. (Cat. I-II, R-phrases R46 or R40) or

- Μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στη γονιμότητα (Cat. I-III, R-phrases R60, R61, R62, R63 or R64) or
- Πιθανοί κίνδυνοι μονίμων επιδράσεων (R68) or
- Επιβλαβές: κίνδυνος σοβαρής βλάβης της υγείας ύστερα από παρατεταμένη έκθεση όταν εισπνέεται, σε επαφή με το δέρμα και σε περίπτωση καταπόσεως (R22/R25/R28).

Οι προτάσεις-Η θα αντικαταστήσουν σύντομα τις φράσεις-R στη νομοθεσία χημικών ουσιών της ΕΕ μέσω της ταξινόμησης, της τυποποίησης, και συσκευασίας (2008) (ΕΚ, 2008). Η μετατροπή μεταξύ των φράσεων Η και R παρέχεται κατωτέρω:

R22 H302: Επιβλαβής σε περίπτωση κατάποσης

R25 H301: Τοξικό σε περίπτωση κατάποσης, σε επαφή με το δέρμα ή σε περίπτωση κατάποσης

R28 H300: Θανατηφόρο σε περίπτωση κατάποσης, σε επαφή με το δέρμα ή σε περίπτωση εισπνοής

R40 H351: Ύποπτο για πρόκληση καρκίνου

R45 H350: Μπορεί να προκαλέσει καρκίνο

R46 H340: Μπορεί να προκαλέσει γενετικά προβλήματα

R48 H373: Μπορεί να προκαλέσει σοβαρή βλάβη σε όργανα ύστερα από παρατεταμένη έκθεση

R60 H360: Μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στη γονιμότητα ή στο έμβρυο κατά την διάρκεια της γονιμότητας

R61 H360: Μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στη γονιμότητα ή στο έμβρυο κατά την διάρκεια της γονιμότητας

R62 H361: Μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στη γονιμότητα ή στο έμβρυο κατά την διάρκεια της γονιμότητας

R63 H361: Μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στη γονιμότητα ή στο έμβρυο κατά την διάρκεια της γονιμότητας

R64 H362: Μπορεί να βλάψει τα βρέφη που τρέφονται με μητρικό γάλα

R68 H341: Μπορεί να προκαλέσει γενετικά προβλήματα

3.4 Επιλογή ολικού προτύπου

Τα πρότυπα για το νερό, το ίζημα και το βιόκοσμο εξάγονται ανεξάρτητα και θα πρέπει να είναι όλα διαθέσιμα για πιθανή εφαρμογή. Αν διατίθενται περισσότερες από μια εκτιμήσεις για το ίδιο φορέα (π.χ. νερό: προστασία των πελάγιων ειδών, προστασία της ανθρώπινης υγείας από την κατανάλωση του νερού βιόκοσμος: η προστασία του βιόκοσμου από τη δευτεροβάθμια δηλητηρίαση, η προστασία της ανθρώπινης υγείας από την κατανάλωση των προϊόντων αλιείας), θα υιοθετηθούν τα χαμηλότερα ΠΠΠ που έχουν υπολογιστεί. Για να επιλέξουν ένα γενικό ΠΠΠ, τα ποιοτικά πρότυπα θα πρέπει να εκφραστούν στις ίδιες μονάδες (δηλ. λόγος μάζας/όγκου). Αυτό σημαίνει ότι τα βιοτικά πρότυπα πρέπει να είναι ξανα-υπολογίζονται για την αντίστοιχη συγκέντρωση νερού. Τέλος, τα ΠΠ ιζήματος εξετάζονται ανεξάρτητα από τα πρότυπα υδάτων και βιόκοσμου. Για αυτόν τον λόγο δεν συμμετέχουν στην επιλογή ενός γενικού ΠΠΠ.

3.4.1 Μετατρέποντας τα βιοτικά πρότυπα σε ισοδύναμη συγκέντρωση στο νερό

Πρέπει να σημειωθεί ότι η μετατροπή από βιοτικά πρότυπα σε μια ισοδύναμη συγκέντρωση νερού μπορεί να περιλαμβάνει μεγάλη αβεβαιότητα, ειδικά για

- τις ιδιαίτερα λιπόφιλες ουσίες και
- τα μέταλλα.

Όπου είναι απαραίτητο να μετατραπεί ένα βιοτικό ΠΠ σε μια ισοδύναμη συγκέντρωση στο νερό για μια ιδιαίτερα λιπόφιλη ουσία, οι αβεβαιότητες μπορούν να ληφθούν υπόψη με την εκτέλεση της μετατροπής για τις ακραίες τιμές BAF καθώς επίσης και την τυπική τιμή BAF. Εάν το ΠΠ για το νερό βρίσκεται μέσα στο εύρος των πιθανών τιμών του

βιοτικού ΠΠ, δεν είναι δυνατό να καθορίσει με την υψηλή εμπιστοσύνη που η τιμή του κρίσιμου ΠΠ.

Για μια οργανική ουσία, εάν το κριτήριο log K_{OW} ≥3, ικανοποιείται, αλλά κανένας πειραματικός δείκτης δεν είναι διαθέσιμος BCF ή BMF, τότε ο αξιολογητής πρέπει να υπολογίσει BCF ή BMF από το log K_{OW} και να μεταφράσει τα βιοτικά πρότυπα σε συγκέντρωση στο νερό. Εάν το κατ' εκτίμηση βιοτικό ΠΠ είναι η πιο αυστηρή (δηλ. χαμηλότερη) τιμή, τότε θα πρέπει να πραγματοποιηθεί περαιτέρω έρευνα για να βελτιωθούν οι τιμές BCF και BMF. TGD (2010)

3.5 Επιλογή και αξιολόγηση των δεδομένων για την εξαγωγή ΠΠ για το νερό και τα ιζήματα

3.5.1 Δεδομένα όσον αφορά τις φυσικές και χημικές ιδιότητες

Οι συντελεστές κατανομής απαιτούνται για τους υπολογισμούς μετασχηματισμού (π.χ. από το λόγο μάζας/όγκου [mg/L], σε μάζα/μάζα [mg/kg]). Αυτοί οι συντελεστές (k) περιλαμβάνουν, παραδείγματος χάριν: Το k οκτανόλης-νερου (Kow),k αιωρούμενων σωματιδίων-νερού ($K_{susp-water}$), kιζήματος-νερού ($K_{sed-water}$), k οργανικού άνθρακα (K_{oc}).

Άλλες ιδιότητες που μπορούν να είναι πολύ σημαντικές κατά το ερμηνεία της οικοτοξικότητας στο εργαστήριο και στο πεδίο είναι η διαλυτότητα στο νερό, η τάση ατμού, η φωτολυτική και υδρολυτική σταθερότητα, και το μοριακό βάρος (κατά τον αξιολόγηση των κινδύνων βιοσυσσώρευσης).

3.5.1.1 Οικοτοξικολογικά δεδομένα

Σύμφωνα με το παράρτημα Β του ΟΠΥ, το σύνολο των ταξονομικών ομάδων που πρέπει να χρησιμοποιηθούν στον καθορισμό των ποιοτικών προτύπων για το νερό είναι τα άλγη

ή/και μακρόφυτα, δάφνια (ή αντιπροσωπευτικοί ασπόνδυλοι οργανισμοί για τα αλατούχα νερά), και ψάρια σε σχέση με τα υδατικά πρότυπα. Για τα πρότυπα ιζήματος, η ταξινομική ομάδα πρέπει να επεκταθεί για να περιλάβει τα βενθικά είδη (παράγραφος 5). Εντούτοις, με σκοπό τη ρύθμιση της ποιοτικής τυποποίησης, τα δεδομένα δεν πρέπει να περιοριστούν σε αυτό το σύνολο ομάδων. Όλα τα διαθέσιμα δεδομένα για οποιαδήποτε ταξονομική ομάδα ή είδος πρέπει να είναι εμπεριστατωμένα, να καλύπτουν τα επίπεδα ποιότητας και αξιοπιστίας.

Συχνά, τα πολλαπλά δεδομένα είναι διαθέσιμα για τα ίδια είδη (π.χ. διάφορες μελέτες που αξιολογούν την οξεία τοξικότητα στη δάφνια). Εκτός αν υπάρχει ένας σαφής λόγος για τις διαφορές μεταξύ της τοξικότητας (π.χ. διαφορετικοί όροι δοκιμής, διαφορετικές περίοδοι έκθεσης, διαφορετικές στάδια ζωής ή μορφές της ουσίας που εξετάζεται, όπως τα διαφορετικά είδη μετάλλων), οποιαδήποτε παραλλαγή στην τοξικότητα μπορεί απλά να απεικονίσει το τυχαίο λάθος και τα έγκυρα δεδομένα μπορούν να αθροιστούν σε μια ενιαία τιμή για κάθε είδος.

3.5.1.2 Δεδομένα τοξικότητας σε θηλαστικά

Τα ΠΠΠ για την προστασία της ανθρώπινης υγείας χρησιμοποιούν δεδομένα για την επίδραση της έκθεσης από το στόμα, την τοξικότητα επαναλαμβανόμενων δόσεων, την καρκινογένεση, τη μεταλλαξιογένεια, την επίδραση στην αναπαραγωγή, το επίπεδο μη παρατήρησης δυσμενών επιδράσεων (NOAEL), την αποδεκτή ημερήσια λήψη (ADI) και την Επιτρεπόμενη Ημερήσια Δόση (TDI), που προσδιορίζονται στο τμήμα της ανθρώπινης υγείας των αξιολογήσεων του κινδύνου που λειτουργούν κάτω από το καθεστώς REACH. Οι λήψη δόσης αναφοράς μέσω του στόματος (RfD) και οι τιμές ADI και TDI που υιοθετούνται από εθνικούς ή διεθνείς οργανισμούς όπως η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν.

Για να αξιολογήσουν τον κίνδυνο δευτεροβάθμιας δηλητηρίασης των αρπακτικών ζώων, χρησιμοποιούνται τα δεδομένα τοξικότητας πουλιών και θηλαστικών επίσης. Οι περαιτέρω

3.5.1.3 Δεδομένα όσον αφορά στη βιοσυσσώρευση

Τα δεδομένα που αφορούν στη βιοσυσσώρευση, βιοσυγκέντρωση, βιομεγένθυση ή/και ο συντελεστής κατανομής οκτανόλη-νερού (Kow)) απαιτούνται εάν μια ουσία έχει δυνατότητα βιοσυσσώρευσης. Αν υπάρχουν πολλαπλά δεδομένα διαθέσιμα που δίνουν διαφορετικές ενδείξεις βιοσυσσώρευσης, προτεραιότητα πρέπει να δοθεί στις τιμές που έχουν εξαχθεί με παρατήρηση στο πεδίο.(BAFs, BMFs) ή πειραματικά παραγόμενα BCFs και BMFs (και TMFs - τροφικός παράγοντας ενίσχυσης), εάν είναι διαθέσιμος.

3.5.2 Ποιοτική αξιολόγηση των δεδομένων

Μια αυστηρή αξιολόγηση των δεδομένων απαιτείται για να εξασφαλιστεί ότι τα δεδομένα είναι αξιόπιστα και σχετικά. Αυτό συνεπάγεται κανονικά μια αναθεώρηση της αρχικής μελέτης, ειδικά για τα κρίσιμα δεδομένα που είναι πιθανό να ασκήσουν σημαντική επίδραση στο ΠΠ.

Η αξιοπιστία αναφέρεται στην ποιότητα της μεθόδου που χρησιμοποιείται για να πραγματοποιηθεί η δοκιμή. Μια αξιόπιστη μελέτη απαιτεί όλες τις πλήρη περιγραφή της δοκιμής. Η σχετικότητα αντιστοιχεί στον βαθμό στον οποίο μια δοκιμή παρέχει τις απαραίτητες πληροφορίες για τις επικίνδυνες ιδιότητες μιας χημικής ουσίας. Μόνο τα αξιόπιστα, σχετικά δεδομένα πρέπει να θεωρηθούν έγκυρα για τη χρήση στον καθορισμό ποιοτικών προτύπων.

3.5.3 Βασικά και συμπληρωματικά δεδομένα

Δεν έχουν όλα τα δεδομένα ίδια βαρύτητα στην εξαγωγή ΠΠΠ. Τα κρίσιμα δεδομένα είναι δεδομένα οικοτοξικότητας (χαρακτηριστικά NOECs/EC10s ή LC/EC50) για τα ευαίσθητα είδη και τα δεδομένα που χρησιμοποιούνται ως βάση για την συμπερασματική εξαγωγή και ως εκ τούτου καθορίζουν – την τιμή του ΠΠΠ. Όπου:

- NOEC είναι η συγκέντρωση στην οποία δεν παρατηρείται κάποια επίδραση κατόπιν τοξικολογικής δοκιμής.

- LC50 είναι η μέση θανατηφόρος συγκέντρωση και είναι η στατιστικά υπολογισμένη συγκέντρωση μιας ουσίας, η οποία αναμένεται να προκαλέσει το θάνατο, κατά την έκθεση ή μέσα σε προκαθορισμένο χρόνο μετά την έκθεση, στο 50% των εκτεθέντων σ' αυτή ζώων για ένα ορισμένο χρονικό διάστημα. Η τιμή της LC50 εκφράζεται με το βάρος της ελεγχόμενης ουσίας ανά σταθερό όγκο αέρα (mg/l).
- EC50 είναι η μέση αποτελεσματική συγκέντρωση. Δηλαδή η συγκέντρωση μίας ουσίας που μπορεί να προκαλέσει κάποια επίδραση στο 50% του πληθυσμού που μελετάται.
- AF είναι ο συντελεστής ασφαλείας και αποτελεί μια ποσοτική έκφραση του βαθμού αβεβαιότητας κατά την εξαγωγή στο πραγματικό περιβάλλον των δεδομένων από δοκιμές σε περιορισμένο αριθμό ειδών. Σε γενικές γραμμές, όσο πληρέστερα είναι τα δεδομένα και όσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια των δοκιμών, τόσο περιορίζεται ο βαθμός αβεβαιότητας και μειώνεται ο συντελεστής ασφαλείας.

Τα κρίσιμα δεδομένα διαδραματίζουν έναν βασικό ρόλο όπου χρησιμοποιείται μια αιτιοκρατική προσέγγιση για την συμπερασματική εξαγωγή των ΠΠΠ επειδή οι AF εφαρμόζονται στο χαμηλότερο αξιόπιστο NOEC/EC10 ή LC/EC50. Εάν πραγματοποιείται προσδιορισμός της ευαισθησίας κάποιου είδους όλα τα δεδομένα κατατάσσονται ως κρίσιμα δεδομένα. Αυτό συμβαίνει επειδή όλα τα δεδομένα χρησιμοποιούνται στην πρότυπη εξαγωγική μέθοδο και έτσι, όλα τα δεδομένα μπορούν να θεωρηθούν κρίσιμα (εφ' όσον είναι αξιόπιστα και σχετικά).

Τα συμπληρωματικά δεδομένα είναι εκείνα τα δεδομένα που δεν περιγράφονται ως κρίσιμα. Περιλαμβάνουν τα δεδομένα που δεν αφορούν στα πιο ευαίσθητα είδη, είτε είναι από μελέτες που έχουν χρησιμοποιήσει στατιστικές μεθόδους χωρίς την πλήρη διαθεσιμότητα προτύπων π.χ. όπου αναφέρεται ένα LOEC αλλά κανένα NOEC, είτε από πειράματα που είναι δύσκολο να ερμηνευθούν. Τα ενισχυτικά δεδομένα δεν χρησιμοποιούνται άμεσα για την εξαγωγή ΠΠ κατά την αιτιοκρατική προσέγγιση αλλά μπορούν να βοηθήσουν ενδεικτικά.

3.5.4 Έλλειψη δεδομένων - μη πειραματικές μέθοδοι

Η έλλειψη πειραματικών δεδομένων μπορεί να οδηγήσει σε υψηλή αβεβαιότητα στη διαδικασία εξαγωγής, ενδεχομένως με συνέπεια ένα υπερ-αυστηρό ΠΠΠ. Ενώ η εξαγωγή εμπεριστατωμένων πειραματικών δεδομένων μπορεί να είναι κρίσιμη ώστε να μειωθεί η αβεβαιότητα, μπορεί να είναι ακριβή και χρονοβόρα.

Κάτω από αυτές τις συνθήκες υπάρχει η εναλλακτική επιλογή των υπολογιστικών μεθόδων προκειμένου να καλυφθούν τα κενά δεδομένων, συμπεριλαμβανομένων των ποσοτικών σχέσεων δομής-δραστικότητας (QSARs) για την πρόβλεψη της τοξικότητας και των ποσοτικών σχέσεων δομής-ιδιότητας (QSPRs) για τον υπολογισμό των φυσικοχημικών ιδιοτήτων. Η QSAR είναι μέθοδος εκτίμησης της τοξικής δράσης αγνώστων ουσιών με βάση την δομή τους και με την χρήση βάσεων δεδομένων. Μια υποκατηγορία των QSAR είναι οι QSPRs που χρησιμοποιούν αποκλειστικά τη χημική δομή των ενώσεων για να προβλέψουν τις φυσικοχημικες τους ιδιότητες, τη κατανομή τους, τη τύχη τους στο περιβάλλον και την τάση συσσώρευσης τους στους ιστούς των οργανισμών. TGD (2010)

Η χρήση QSARs για την πρόβλεψη της τοξικότητας έχει εξεταστεί στα ακόλουθα ευρωπαϊκά ερευνητικά προγράμματα:

- DEMETRA (Emilio Benfenati: QSAR για ρυθμιστικούς λόγους σχετικά με φυτοφάρμακα Elsevier 2007, ISBN: 978-0-444-52710-3)
- CAESAR http://www.caesar-project.eu/

3.6 Συμπερασματική εξαγωγή

Η εξαγωγή των ΠΠΠ απαιτεί κάποια μορφή συμπερασματικής εξαγωγικής μεθόδου επεξεργασίας των διαθέσιμων δεδομένων, έτσι ώστε να οριστεί μία κατώτατη τιμή καθώς και ο βαθμός αβεβαιότητας που οφείλεται στην ποικιλομορφία των ειδών και στην διαφορά της εργαστηριακής μελέτης σε σχέση με τη μελέτη στο πεδίο.

Δύο κύριες προσεγγίσεις είναι δυνατές, οι αιτιοκρατικές και πιθανολογικές μέθοδοι. Ουσιαστικά η αιτιοκρατική προσέγγιση παίρνει τα αξιόπιστα δεδομένα με τη χαμηλότερη τιμή τοξικότητας και εφαρμόζει τους AF (που μπορούν να είναι τόσο χαμηλοί όσο η τιμή 1 ή τόσο υψηλοί όσο η τιμή 10000) για να εξαχθεί ένα ΠΠΠ. Οι πιθανολογικές μέθοδοι υιοθετούν τη κατανομή ευαισθησίας ειδών (SSD) στην οποία όλα τα αξιόπιστα δεδομένα τοξικότητας (συνήθως NOEC) αξιολογούνται και ταξινομούνται μέχρι να προκύψει ένα μοντελο. Από αυτό, μπορεί να υπολογιστεί η προστασία συγκέντρωσης για ένα ορισμένο ποσοστό των ειδών (χαρακτηριστικά 95%) (HC5).

Για την εξαγωγή ΠΠΠ για τους πελάγιους και βενθικούς οργανισμούς χρησιμοποιούνται εργαστηριακά δεδομένα και όπου αυτά είναι διαθέσιμα δεδομένα μεσοκόσμου.

Όπου υπάρχουν ανεπαρκή δεδομένα για μια πιθανολογική προσέγγιση, μια αιτιοκρατική προσέγγιση υιοθετείται. Τα πρότυπα κατανομής ευαισθησίας ειδών διευκρινίζουν ρητά τις διαφορές στην ευαισθησία μεταξύ των ειδών αλλά, όπως η απαιτούνται περαιτέρω AF προκειμένου να προκύψουν έγκυρες τιμές HC5 που να λαμβάνουν υπόψη τις υπολειμματικές αβεβαιότητες που δεν καλύπτονται από το πρότυπο SSD. Σε μια αιτιοκρατική προσέγγιση, η τιμή του AF είναι χαρακτηριστική, ανάλογα με την ποσότητα και τον τύπο των διαθέσιμων δεδομένων.

Ο σκοπός αυτού του AF είναι να καλύψει την αβεβαιότητα που δεν υπολογίζεται ήδη στα πειραματικά δεδομένα τοξικότητας ή κατά την μοντελοποίηση (στην περίπτωση μιας πιθανολογικής αξιολόγησης). Μια βασική αρχή της συμπερασματικής εξαγωγής είναι ότι, όπου η αβεβαιότητα είναι υψηλή, μεγαλύτερο AF είναι απαραίτητο.

3.6.1 Τρόπος δράσης

Εάν υπάρχουν ενδείξεις των δυσμενών αποτελεσμάτων μέσω της ενδοκρινούς δραστηριότητας (π.χ. βιολογικές αναλύσεις) ή άλλων συγκεκριμένων επιδράσεων που δεν έχουν απεικονιστεί επαρκώς στις μελέτες πτηνών ή θηλαστικών που χρησιμοποιούνται για να παραγάγουν το κατάλληλο NOAEL, ένας πρόσθετος συντελεστής ασφαλείας μπορεί να υιοθετηθεί για να καλύψει τα προσδοκώμενα αποτελέσματα.

Αφ' ενός, η αβεβαιότητα μειώνεται όταν υπάρχουν σχετικά δεδομένα από τις μελέτες οικοτοξικότητας που είναι συσχετίζονται έντονα με τον τρόπο δράσης μιας τοξικής ουσίας. Ένα παράδειγμα θα ήταν μελέτες κύκλων ζωής ψαριών για μια χημική ουσία που είναι γνωστή για τις επιπτώσεις στην αναπαραγωγική φυσιολογία των σπονδυλωτών. Ομοίως, εάν μια ουσία έχει έναν συγκεκριμένο τρόπο τοξικής δράσης, και τα αξιόπιστα δεδομένα ευαισθησίας της ταξινομικής ομάδας που θα αναμένονταν είναι διαθέσιμα (π.χ. δεδομένα για την επίδραση σε ένα είδος εντόμων ενός εντομοκτόνου που ενεργεί με την παρεμπόδιση της ακετυλικής δραστηριότητας χολινεστεράσεων), μια σημαντική πτυχή της αβεβαιότητας μειώνεται. Υπό αυτούς τους όρους, μικρότερες τιμές AF από την προκαθορισμένη τιμή μπορούν να δικαιολογηθούν. TGD (2010)

3.6.2 Δεδομένα μεσοκόσμου και μελέτης στο πεδίο

Τα δεδομένα πεδίου, ενώ σπάνια είναι κατάλληλα ως κρίσιμα δεδομένα για την εξαγωγή ενός ΠΠ, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να καθορίσουν την τιμή του AF. Οι Crane et al.. (2007), περιέγραψαν τις τεχνικές για την εύρεση ενός κατώτατου ορίου στο πεδίο βασισμένο στη χημική έκθεση και τα βιολογικά δεδομένα από τις αντιστοιχημένες θέσεις δειγματοληψίας. Τα δεδομένα πεδίου κατέχουν επίσης έναν βασικό ρόλο στην εξαγωγή των προτύπων ιζημάτων. Σε γενικές γραμμές, όπου υπάρχουν διαφωνίες στα δεδομένα, αυτό παραπέμπει αυτόματα σε διαφορές στον υπολογισμό του ΠΠΠ που οφείλονται στον υπολογισμό με βάση τα εργαστηριακά δεδομένα εν αντίθεση με τα δεδομένα από το πεδίο.

Οι μελέτες μεσοκόσμου χρησιμοποιούν συνήθως μόνο έναν συγκεκριμένο μολυσματικό παράγοντα πίεσης αλλά οι βιολογικές επιδράσεις που εμφανίζονται στο πεδίο μπορούν να αποδοθούν σε διάφορους παράγοντες πίεσης, συμπεριλαμβανομένων των μη-χημικών παραγόντων. Η ανάλυση των δεδομένων μεσοκόσμου ή πεδίου μπορεί να οδηγήσει ότι το εργαστηριακά-βασισμένο ΠΠ είναι υπεραυστηρό. Εντούτοις, εάν τα εργαστηριακά δεδομένα δεν περιλαμβάνουν τα είδη που είναι γνωστά για την ευαισθησία τους στο μολυσματικό παράγοντα, δεν μπορεί να μειωθεί η τιμή του AF.

3.7 Έκφραση και εφαρμογή ΠΠΠ

3.7.1 Εξαγωγή ΠΠΠ ανάλογα με τη διάρκεια έκθεσης

Ανάλογα με τον τρόπο απελευθέρωσης μιας χημικής ουσίας και της συμπεριφοράς της στο περιβάλλον, η χημική έκθεση στην ουσία αυτή μπορεί να εμφανιστεί μέσα σε μεγάλες χρονικές περιόδους - ή ακόμα και καθ΄ όλη τη διάρκεια - στο βιόκοσμο, στα ιζήματα, και ακόμη και στην υδάτινη μάζα. Στην υδάτινη μάζα, η έκθεση μπορεί επίσης να εμφανιστεί περιοδικά για τις σύντομες περιόδους π.χ. που συμπίπτουν με καιρικά φαινόμενα ή τις σύντομες περιόδους της χημικής χρήσης.

Προκειμένου να καλυφθούν και οι μακροχρόνιες και οι βραχυπρόθεσμες επιδράσεις ως αποτέλεσμα της έκθεσης, δύο ΠΠΠ απαιτούνται:

(i) τα μακροπρόθεσμα πρότυπα, που εκφράζονται ως μέση ετήσια συγκέντρωση ΕΜΤ-ΠΠΠ (AA-EQS) και κανονικά βασίζονται σε χρόνια δεδομένα τοξικότητας

και

(ii) τα βραχυπρόθεσμα πρότυπα, καλούμενα ως μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση ΠΠΠ ΜΕΣ-ΠΠΠ (MAC-EQS) που είναι βασισμένη σε δεδομένα οξείας τοξικότητας.

Όποτε εξάγονται ΠΠΠ για το βιόκοσμο και το ίζημα, εκφράζονται πάντα ως μακροπρόθεσμα πρότυπα. Δεν είναι αρμόζον να παραχθούν βραχυπρόθεσμα πρότυπα για αυτούς τους τομείς επειδή η έκθεση δεν θα είναι αντιπροσωπευτική κατά τη διάρκεια μεγάλων χρονικών περιόδων.

Κεφάλαιο 4ο Πρότυπα για την προστασία της ποιότητας των υδάτων

4.1 Γενική προσέγγιση

Απαιτούνται ΠΠΠ για όλες τις ουσίες για την προστασία των πελάγιων κοινοτήτων (οργανισμοί που κατοικούν στην υδάτινη μάζα).

Για την υδάτινη μάζα, τέσσερις διαφορετικές τιμές ΠΠ μπορούν να προσδιοριστούν:

- Ένα ΠΠ βασισμένο στην οξεία οικοτοξικότητα ($ΠΠ_{water, eco}$)
- Ένα ΠΠ βασισμένο στη δευτεροβάθμια δηλητηρίαση των αρπακτικών ζώων ($ΠΠ_{water, eco}$),
- Ένα ΠΠ βασισμένο στην ανθρώπινη κατανάλωση προϊόντων αλιείας ($ΠΠ_{biota, hh}$)
- Ένα ΠΠ για την ανθρώπινη κατανάλωση κατανάλωσης του νερού ($ΠΠ_{hh, dw}$)

Το χαμηλότερο όριο από αυτά τα ΠΠ είναι και αυτό που τελικά υιοθετείται και τίθεται ως γενικό ΠΠΠ.

Προκειμένου να επιλεχτεί ένα γενικό ΠΠΠ, είναι απαραίτητο να μεταφραστούν τα πρότυπα βιόκοσμου και ανθρώπινης υγείας (δηλ. biota, hh) σε μια ισοδύναμη συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας σε νερό, έτσι ώστε να μπορούν να συγκριθούν άμεσα με άλλα ΠΠ υδάτινη μάζας.

4.2 Ανάπτυξη ΠΠ για την προστασία των πελάγιων ειδών

4.2.1 Συσχέτιση μεταξύ της ΕΜΤ-ΠΠΠ και ΜΕΣ-ΠΠΠ υδάτινης μάζας

Όπως προαναφέρθηκε υπάρχουν δύο είδη ΠΠΠ τα ΕΜΤ-ΠΠΠ και τα ΜΕΣ-ΠΠΠ. Ενώ η εξαγωγή του ΕΜΤ-ΠΠΠ χρησιμοποιεί χρόνια δεδομένα τοξικότητας, το ΜΕΣ-ΠΠΠ στηρίζεται πάντα στα δεδομένα οξείας τοξικότητας. Όταν τα δεδομένα είναι λίγα ή η αναλογία μεταξύ των άμεσων και των χρόνιων αποτελεσμάτων είναι στενή, το κατ' εκτίμηση ΜΕΣ-ΠΠΠ μπορεί μερικές φορές να είναι πιο αυστηρό από το ΕΜΤ-ΠΠΠ.

Είναι επίσης δυνατό τα αποτελέσματα που παρατηρούνται στις χρόνιες μελέτες να οφείλονται στην αρχική επαφή με την ουσία δοκιμής, παρά στην παρατεταμένη έκθεση. Σε αυτή την περίπτωση είναι επίσης λογικό ότι τα ΜΕΣ-ΠΠΠ και τα ΕΜΤ-ΠΠΠ να είναι παρόμοια. Όταν το ΜΕΣ-ΠΠΠ είναι χαμηλότερο από το ΕΜΤ-ΠΠΠ, μια περαιτέρω ανάλυση πρέπει να πραγματοποιηθεί στην οποία οι πιθανές αιτίες συζητούνται.

Όταν τα άμεσα και χρόνια κρίσιμα δεδομένα για την εξαγωγή ΠΠ αφορούν τα ίδια είδη, και το άμεσο L/EC50 είναι χαμηλότερο (πιο αυστηρό) από το χρόνιο NOEC, τα δεδομένα πρέπει να επαναξιολογηθούν και να δικαιολογηθούν, θα πρέπει να εξαχθεί ένα EC10 αντί ενός NOEC για να εξαχθεί τελικά το ΠΠΠ. Δεδομένου ότι τα αποτελέσματα της χρόνιας έκθεσης εμφανίζονται κανονικά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις από εκείνες της άμεσης έκθεσης, οι τιμές ΜΕΣ-ΠΠΠ που είναι χαμηλότερες από τις ΕΜΤ-ΠΠΠ έχουν λίγο τοξικολογικό νόημα. Επομένως, όπου η εξαγωγή του ΜΕΣ-ΠΠΠ οδηγεί σε μια χαμηλότερη τιμή από το ΕΜΤ-ΠΠΠ, το ΜΕΣ-ΠΠΠ τίθεται ίσο με το ΕΜΤ-ΠΠΠ. Αυτό συνοψίζεται κατωτέρω στον πίνακα:

Πίνακας 4.1 Περιληπτική παρουσίαση εξαγωγής ΠΠΠ

Σύγκριση μεταξύ ΕΜΤ και ΜΕΣ - ΠΠΠ	Προτάσεις
ΜΕΣ-ΠΠΠ < ΕΜΤ-ΠΠΠwater,eco	ΜΕΣ-ΠΠΠ = ΕΜΤ-ΠΠΠwater,eco
ΜΕΣ-ΠΠΠ > ΕΜΤ-ΠΠΠwater,eco	Εξαγωγή ΜΕΣ-ΠΠΠ.

4.3 Εξαγωγή ΕΜΤ-ΠΠΠ

4.3.1 Εξαγωγή ενός ΕΜΤ για την βιοποικιλότητα του γλυκού νερού (ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{freshwater,eco}$)

Για την εξαγωγή ενός ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{freshwater,\ eco}$ μπορεί να συνδυαστούν ομάδες δεδομένων τοξικότητας (με μια τιμή τοξικότητας ανά είδος) οργανισμών του γλυκού και του αλμυρού νερού. Όπου τα δεδομένα επιτρέπουν, το ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{freshwater,\ eco}$ εξάγεται με τρεις τρόπους:

1. αιτιοκρατική προσέγγιση: ο συντελεστής ασφαλείας εφαρμόζεται για το χαμηλότερο αξιόπιστο δεδομένο ('μέθοδος AF'),

2. πιθανολογική προσέγγιση που χρησιμοποιεί το μοντέλο κατανομής ευαισθησίας ειδών ('μέθοδος SSD'),

3. χρησιμοποίηση των αποτελεσμάτων από τις πρότυπες μελέτες οικοσυστήματος και πεδίου

Η μεθοδολογία είναι σύμφωνη με τις οδηγίες του REACH για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων για τις ουσίες που απελευθερώνονται σε συνεχή βάση. Εάν οι προϋποθέσεις για την χρησιμοποίηση της SSD-μεθόδου για την εξαγωγή των ποιοτικών προτύπων ικανοποιούνται, πρέπει πάντα να εφαρμόζεται. Εντούτοις, ένα ΠΠ πρέπει επίσης να εξαχθεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο AF, και, όπου υπάρχουν έγκυρα δεδομένα, χρησιμοποιώντας επίσης τα πρότυπα οικοσυστήματα. Και στις τρεις μεθόδους, που παραμένουν αβεβαιότητα λαμβάνεται υπόψη με την εφαρμογή ενός συντελεστή ασφαλείας.

Αυτό σημαίνει ότι η εξαγωγή ΠΠ και με τις τρεις δυνατές μεθόδους θεωρείται αξιόπιστη. Είναι δυνατό, εντούτοις, τα αποτελέσματα να διαφέρουν. Αυτό πρέπει να καλύπτεται με την αντίστοιχη αναφορά, όπου θα δικαιολογούνται οι πιθανές αποκλίσεις στα αποτελέσματα και το λόγο για επιλογή της τελικής μεθόδου.

Εάν όλες οι μέθοδοι μπορούν να εκτελεσθούν, το τελικό ΠΠ$_{freshwater,\ eco}$ πρέπει κατά προτίμηση να βασιστεί στα αποτελέσματα από τη μέθοδο SSD ή στα πρότυπα οικοσύστημα, δεδομένου ότι αυτές συνεπάγονται μια καλή προσέγγιση στην αξιολόγηση

των αποτελεσμάτων. Δεν μπορεί να δηλωθεί εκ των προτέρων ποια μέθοδος προτιμάται, η επιλογή του τελικού $ΠΠ_{freshwater, eco}$ παραμένει κάτω από την κρίση των ειδικών.

Το SSD δίνει μια καλή εκτίμηση των ευαισθησιών που αντιμετωπίζονται σε ένα οικοσύστημα, αλλά είναι ακόμα βασισμένη στα δεδομένα ενός είδους τη φορά, οπότε δεν καλύπτονται οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ειδών στο επίπεδο οικοσυστήματος.

Στην περίπτωση των μελετών μεσοκόσμου, δεν είναι συχνά δυνατό να διαλευκανθούν οι ακριβείς σχέσεις αιτία-αποτελέσματος, αλλά μπορεί τα μακροπρόθεσμα αποτελέσματα στο οικοσύστημα να είναι ενδεικτικά κάτι το οποίο δεν συμβαίνει στις εργαστηριακές μελέτες ενός-είδους-τη-φορά (δηλ. έμμεσα αποτελέσματα, αλληλεπιδράσεις ζώο-θηραμάτων). Εν πάση περιπτώσει, και η προσέγγιση SSD και μεσοκόσμου πρέπει να περιλάβουν τα είδη που είναι πιθανό να είναι τα πιο ευαίσθητα. Εάν τα πιο ευαίσθητα είδη δεν συμπεριλαμβάνονται επαρκώς στις μελέτες του SSD, ή στις μελέτες μεσοκόσμου, η αιτιοκρατική προσέγγιση μπορεί να είναι προτιμότερη. TGD (2010)

4.3.1.1 Εξαγωγή βάση της μεθόδου του συντελεστή ασφαλείας

Για τις ουσίες για τις οποίες υπάρχουν λίγα δεδομένα, η αιτιοκρατική προσέγγιση ή η μέθοδος συντελεστή ασφαλείας (μέθοδος AF) είναι η μόνη ρεαλιστική επιλογή επειδή οι απαιτήσεις δεδομένων της μεθόδου SSD είναι πιο απαιτητικές. Η ποσότητα και οι τύποι των διαθέσιμων δεδομένων καθορίζουν τους συντελεστές ασφαλείας που χρησιμοποιούνται. Εάν ένας συντελεστής ασφαλείας ίσος ή μεγαλύτερος του 100 χρησιμοποιείται, αυτό υπονοεί ένα υψηλό επίπεδο αβεβαιότητας.

Όταν μόνο τα βραχυπρόθεσμα δεδομένα τοξικότητας είναι διαθέσιμα ένας συντελεστής ασφαλείας 1000 εφαρμόζεται στο χαμηλότερο L(E)C50 των σχετικών διαθέσιμων δεδομένων τοξικότητας. Ένας χαμηλότερος συντελεστής ασφαλείας εφαρμόζεται στο χαμηλότερο NOEC που παράγεται στις μακροπρόθεσμες δοκιμές για έναν οργανισμό.

Η δοκιμή παρεμπόδισης της ανάπτυξη των φυκών είναι μία δοκιμή πολλαπλών γενεών. Εντούτοις, για τους σκοπούς της εφαρμογής των κατάλληλων συντελεστών ασφαλείας, η τιμή EC50 αντιμετωπίζεται ως βραχυπρόθεσμη τιμή τοξικότητας. Το NOEC από αυτήν την δοκιμή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο NOEC όταν άλλα μακροπρόθεσμα δεδομένα είναι διαθέσιμα. Οι μικροοργανισμοί που αντιπροσωπεύουν ένα περαιτέρω τροφικό επίπεδο μπορούν να χρησιμοποιηθούν μόνο εάν οι μη-προσαρμοσμένοι

πληθυσμοί έχουν ήδη εξεταστεί. Οι έρευνες που αφορούν στα βακτηρίδια (π.χ. δοκιμές αύξησης) θεωρούνται ως βραχυπρόθεσμες δοκιμές. Επιπλέον, τα κυανο-φύκη πρέπει να μετρηθούν μεταξύ των αρχικών μεταβλητών λόγω της αυτότροφικής διατροφής τους.

Οι συντελεστές ασφαλείας που παρουσιάζονται στον πίνακα πρέπει να θεωρηθούν ως γενικοί συντελεστές που υπό ορισμένες συνθήκες μπορούν να αλλάξουν. Γενικά, η αιτιολόγηση για την αλλαγή του συντελεστή ασφαλείας θα μπορούσε να περιλάβει έναν ή περισσότερους από τους παρακάτω λόγους:

- δεδομένα από δομικά παρόμοιες ενώσεις
- πληροφορίες σχετικά με τον τρόπο δράσης συμπεριλαμβανομένων των ενδοκρινικών επιδράσεων
- διαθεσιμότητα των πειραματικών δεδομένων από ένα εύρος πέρα από τις τυπικές ταξονομικές ομάδες
- διαθεσιμότητα πειραματικών δεδομένων από ποικίλα είδη που καλύπτουν τις τυπικές ταξονομικές ομάδες σε τουλάχιστον τρία τροφικά επίπεδα.

Πίνακας 4.2 *Συντελεστές ασφαλείας που εφαρμόζονται στα δεδομένα τοξικότητας για την εξαγωγή ενός ΕΜΤ-ΠΠΠfreshwater, eco*

Διαθέσιμα δεδομένα	**Συντελεστής ασφαλείας**
Τουλάχιστον μία οξεία L(E)C50 για καθένα από τα τροφικά επίπεδα του βασικού συνόλου	1000 [a)]
Μία χρόνια NOEC ή EC10 (είτε ψάρια είτε daphnia ή αντιπροσωπευτικός οργανισμός αλμυρών νερών)	100 [b)]
Δύο χρόνιες NOEC ή EC10 για είδη που αντιπροσωπεύουν δύο τροφικά επίπεδα (ψάρια ή/και daphnia ή αντιπροσωπευτικός οργανισμός αλμυρών νερών ή/και φύκη)	50 [c)]
Χρόνιες NOEC ή EC10 από τρία τουλάχιστον	10 [d)]

είδη (συνήθως ψάρια, daphnia ή αντιπροσωπευτικός οργανισμός αλμυρών νερών και φύκη) που αντιπροσωπεύουν τρία τροφικά επίπεδα	
Μέθοδοι κατανομής ευαισθησίας ειδών (SSD)	5-1 (αξιολόγηση κατά περίπτωση) e)
Δεδομένα πεδίου ή πρότυπα μοντέλα οικοσυστημάτων	Αξιολόγηση κατά περίπτωση f)

α) Η χρήση ενός συντελεστής 1000 στα βραχυπρόθεσμα δεδομένα τοξικότητας είναι ένας συντηρητικός και προστατευτικός συντελεστής και έχει ως σκοπό να εξασφαλίσει ότι αναγνωρίζονται οι ουσίες με τη δυνατότητα να προκαλέσουν δυσμενή αποτελέσματα . Προϋπόθεση είναι ότι οι αβεβαιότητες που προσδιορίζονται ανωτέρω έχουν μια σημαντική συμβολή στη γενική αβεβαιότητα. Για οποιαδήποτε δεδομένη ουσία μπορούν να υπάρξουν δεδομένα ότι αυτό δεν ισχύει ή ότι ένα ιδιαίτερο συστατικό της αβεβαιότητας είναι σημαντικότερο από οποιοδήποτε άλλο. Σε αυτές τις περιστάσεις μπορεί να είναι απαραίτητο να μεταβληθεί αυτός ο συντελεστής. Αυτή η αλλαγή μπορεί να οδηγήσει σε έναν αυξημένο ή μειωμένο συντελεστή ασφαλείας ανάλογα με τα διαθέσιμα δεδομένα. Ένας συντελεστής χαμηλότερος από 100 δεν πρέπει να χρησιμοποιείται στην εξαγωγή ενός ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{freshwater,\ eco}$ από τα βραχυπρόθεσμα δεδομένα τοξικότητας.

Η μεταβολή από έναν συντελεστή 1000 δεν πρέπει να θεωρηθεί κανονική και πρέπει να υποστηρίζεται πλήρως με τη συνοδεία των δεδομένων.

β) Ένας συντελεστής ασφαλείας 100 εφαρμόζεται σε ένα ενιαίο μακροπρόθεσμο αποτέλεσμα (π.χ. EC10 ή NOECs) (ψάρια ή δάφνια) εάν αυτό το αποτέλεσμα προέκυψε για το τροφικό επίπεδο που παρουσιάζει χαμηλότερο L (E) C50 στις βραχυπρόθεσμες δοκιμές.

Εάν το μόνο διαθέσιμο μακροπρόθεσμο αποτέλεσμα (π.χ. EC10 ή NOECs) είναι από ένα είδος (τυποποιημένος ή μεταβλητός οργανισμός) που δεν έχει το χαμηλότερο L(E)C50 από τις βραχυπρόθεσμες δοκιμές, η εφαρμογή ενός συντελεστή ασφαλείας 100 δεν θεωρείται προστατευτική για άλλα πιο ευαίσθητα είδη. Κατά συνέπεια η αξιολόγηση του κινδύνου είναι βασισμένη στα βραχυπρόθεσμα δεδομένα και εφαρμόζονται με έναν συντελεστή ασφαλείας 1000. Εντούτοις, η εξαγωγή ΠΠ

βασισμένη στα βραχυπρόθεσμα δεδομένα μπορεί να μην είναι ελαστικότερη από το ΠΠ βασισμένο στο μακροπρόθεσμο διαθέσιμο αποτέλεσμα.

Ένας συντελεστής ασφαλείας 100 μπορεί επίσης να εφαρμοστεί στην χαμηλότερη τιμή δύο μακροπρόθεσμων δεικτών (π.χ. EC10 ή NOECs) που καλύπτουν δύο τροφικά επίπεδα. Αυτό δεν πρέπει, εντούτοις, να ισχύσει σε περιπτώσεις όπου το πιο ευαίσθητο είδος έχει μια τιμή L(E)C50 χαμηλότερη από τη χαμηλότερη μακροπρόθεσμη τιμή (π.χ. EC10 ή NOECs). Σε τέτοιες περιπτώσεις το ΠΠ εξάγεται με τη χρησιμοποίηση ενός συντελεστή ασφαλείας 100 στο χαμηλότερο L(E)C50 των βραχυπρόθεσμων δοκιμών.

γ) Ένας συντελεστής ασφαλείας 50 ισχύει για το χαμηλότερο από δύο μακροπρόθεσμα αποτελέσματα (π.χ. EC10 ή NOECs) που καλύπτουν δύο τροφικά επίπεδα όταν παραχθούν τέτοια αποτελέσματα καλύπτοντας εκείνο το επίπεδο που παρουσιάζει χαμηλότερο L(E)C50 στις βραχυπρόθεσμες δοκιμές. Ισχύει επίσης για το χαμηλότερο τριών μακροπρόθεσμων αποτελεσμάτων (π.χ. EC10 ή NOECs) που καλύπτουν τρία τροφικά επίπεδα όταν δεν εξάγονται τέτοια αποτελέσματα από εκείνο το τροφικό επίπεδο που παρουσιάζει χαμηλότερο L(E)C50 στις βραχυπρόθεσμες δοκιμές. Αυτό δεν πρέπει εντούτοις να ισχύει σε περιπτώσεις όπου το πιο ευαίσθητο είδος έχει μια τιμή L(E)C50 χαμηλότερη από τη χαμηλότερη μακροπρόθεσμη τιμή άλλου δείκτη(π.χ. EC10 ή NOECs). Σε τέτοιες περιπτώσεις το ΠΠ μπορεί να εξαχθεί με τη χρησιμοποίηση ενός συντελεστή ασφαλείας 100 στο χαμηλότερο L(E)C50 των βραχυπρόθεσμων δοκιμών.

δ) Ένας συντελεστής ασφαλείας 10 κανονικά εφαρμόζεται μόνο όταν οι μακροπρόθεσμοι δείκτες τοξικότητας (π.χ. EC10 ή NOECs) είναι διαθέσιμοι από τουλάχιστον τρία είδη σε τρία τροφικά επίπεδα (π.χ. ψάρια, δάφνια, και άλγη ή ένας μεταβλητός οργανισμός αντί ενός τυποποιημένου οργανισμού).

Όταν εξετάζονται τα αποτελέσματα των μακροπρόθεσμων μελετών τοξικότητας, το ΕΜΤ-$ΠΠΠ_{freshwater,,eco}$ πρέπει να υπολογίζεται από το χαμηλότερο διαθέσιμο μακροπρόθεσμο δείκτη. Η εξαγωγή στο οικοσύστημα μπορεί να γίνει με πολύ μεγαλύτερη εμπιστοσύνη, και έτσι μια μείωση του συντελεστή ασφαλείας σε 10 είναι δυνατή. Αυτό είναι ικανοποιητικό, μόνο εάν τα εξεταζόμενα είδη μπορούν να θεωρηθούν ως αντιπροσωπευτικά για τις πιο ευαίσθητες ομάδες.

Μπορεί μερικές φορές να είναι δυνατό να καθοριστεί με υψηλή πιθανότητα ότι το πιο ευαίσθητο είδος έχει εξεταστεί, δηλ. ότι ένα περαιτέρω μακροπρόθεσμο αποτέλεσμα

(π.χ. EC10 ή NOECs) από μια διαφορετική ταξονομική ομάδα δεν θα ήταν χαμηλότερο από τα δεδομένα που είναι ήδη διαθέσιμα. Σε εκείνες τις περιστάσεις, ένας παράγοντας 10 που εφαρμόζεται στο χαμηλότερο μακροπρόθεσμο δείκτη (π.χ. EC10 ή NOECs) από μόνο δύο είδη θα ήταν επίσης κατάλληλος. Αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό εάν η ουσία δεν έχει μια δυνατότητα να βιοσυσσωρεύται. Εάν δεν είναι δυνατό να γίνει αυτή η κρίση, ένας συντελεστής ασφαλείας 50 πρέπει να εφαρμοστεί για να ληφθεί υπόψη οποιαδήποτε μεταβολή της ευαισθησίας των ειδών. Ένας παράγοντας 10 δεν μπορεί να μειωθεί με εργαστηριακές μελέτες.

ε) Βασικές εκτιμήσεις και ελάχιστες προδιαγραφές.

φ) Ο συντελεστής ασφαλείας που χρησιμοποιείται για τις μελέτες μεσοκόσμου ή τα δεδομένα πεδίου θα πρέπει να αναθεωρηθεί σε κάθε περίπτωση χωριστά

Δεν μπορούν να εξεταστούν όλες οι περιστάσεις σε αυτές τις υποσημειώσεις. Οποιαδήποτε απόκλιση πρέπει να εξηγείται. Επιπλέον:

1. Το σύνολο των δεδομένων (δεδομένα οξείας τοξικότητας για τα ψάρια, δάφνια, άλγη) είναι πλήρες, αλλά τα χρόνια δεδομένα είναι μόνο διαθέσιμα για ένα μόνο τροφικό επίπεδο: αυτό αφορά στις υποσημειώσεις α και β επειδή πρέπει να αποφασιστεί εάν θα χρησιμοποιηθεί ένας AF=100 που εφαρμόζεται σε χρόνια δεδομένα ή ένας AF=1000 που εφαρμόζεται σε δεδομένα οξείας τοξικότητας. Οι AF 100 εφαρμόζονται στο χαμηλότερο χρόνιο NOEC ή EC10 αλλά (α) αυτό πρέπει να είναι είτε δάφνια είτε ψάρι και (β) το NOEC ή EC10 πρέπει να είναι από το ίδιο τροφικό επίπεδο με αυτό του χαμηλότερου άμεσου L(E)C50. Εάν τα (α) και (β) δεν ισχύουν, οι AF 1000 εφαρμόζονται στο χαμηλότερο L(E)C50 και τα δύο αποτελέσματα συγκρίνονται: χαμηλότερο L(E)C50/1000 έναντι NOEC (ή EC10) /100 . Η χαμηλότερη τιμή επιλέγεται ως ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{freshwater, eco}$.

2. Το σύνολο δεδομένων είναι πλήρες, αλλά τα χρόνια δεδομένα είναι μόνο διαθέσιμα για δύο τροφικά επίπεδα: αυτό αφορά στις υποσημειώσεις β και γ. Ένας συντελεστής ασφαλείας 50 εφαρμόζεται στο το χαμηλότερο χρόνιο NOEC ή EC10, εάν τέτοια χρόνια δεδομένα είναι διαθέσιμα από δύο τροφικά επίπεδα. Τα τροφικά επίπεδα του NOECs ή/και του EC10s πρέπει να περιλάβουν το τροφικό επίπεδο του χαμηλότερου άμεσου

L(E)C50. Εάν το τροφικό επίπεδο για το χαμηλότερο άμεσο L(E)C50 δεν συμπεριλαμβάνεται στα χρόνια δεδομένα (NOECs ή/και EC10s) τότε:

- ένας συντελεστής ασφαλείας 100 εφαρμόζεται στο χαμηλότερο NOEC ή EC10 εάν το χαμηλότερο L(E)C50 είναι υψηλότερο από το χαμηλότερο NOEC ή EC10
- ένας συντελεστής ασφαλείας 100 εφαρμόζεται στο χαμηλότερο L(E)C50 εάν το χαμηλότερο L(E)C50 είναι χαμηλότερο από το χαμηλότερο NOEC ή EC10.

3. Το σύνολο των δεδομένων είναι πλήρες και τα χρόνια δεδομένα για κάθε ένα από τα τροφικά επίπεδα του συνόλου βάσεων είναι διαθέσιμα: Αυτό αφορά την υποσημείωση γ και Δ. Ένας συντελεστής ασφαλείας 10 εφαρμόζεται στο χαμηλότερο χρόνιο NOEC ή EC10 εάν τα χρόνια δεδομένα είναι διαθέσιμα και από τα τρία τροφικά επίπεδα του συνόλου βάσεων. Τα τροφικά επίπεδα NOECs ή/και του EC10s πρέπει να περιλάβουν το τροφικό επίπεδο του χαμηλότερου άμεσου L(E)C50. Εάν τα δεδομένα οξείας τοξικότητας είναι διαθέσιμα για τα τροφικά επίπεδα που δεν καλύπτονται στα χρόνια δεδομένα τοξικότητας, και το τροφικό επίπεδο του χαμηλότερου L(E)C50 δεν συμπεριλαμβάνεται σε αυτό του NOECs ή/και του EC10s τότε:

- ένας συντελεστής ασφαλείας 50 εφαρμόζεται στο χαμηλότερο NOEC ή EC10 εάν το χαμηλότερο L(E)C50 είναι υψηλότερο από το χαμηλότερο NOEC ή EC10
- ένας συντελεστής ασφαλείας 100 εφαρμόζεται στο χαμηλότερο L(E)C50 εάν το χαμηλότερο L(E)C50 είναι χαμηλότερο από το χαμηλότερο NOEC ή EC10.

4. Το σύνολο των δεδομένων δεν είναι πλήρες, Αν και ο πίνακας αναφέρεται συγκεκριμένα στη δάφνια, οποιαδήποτε αξιόπιστα δεδομένα για τα μικρά οστρακόδερμα θα ήταν αποδεκτά. Στην πράξη, τα δεδομένα δαφνιών θα είναι τα ευκολότερα - διαθέσιμα, αλλά άλλα είδη όπως τα Ceriodaphnia, Gammarus, ή Acartia, για την περίπτωση του θαλάσσιου περιβάλλοντος, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να καλύψουν το κενό όταν λείπουν τα δεδομένα για τη δάφνια. Μια παρόμοια προσέγγιση μπορεί να ακολουθηθεί όταν λείπουν τα δεδομένα για τα άλγη ή τα κυανοφύκη, αλλά τα δεδομένα μακροφύτων είναι παρόντα. Εάν υπάρχουν δεδομένα ότι το απών τροφικό επίπεδο δεν θα ήταν ενδεχομένως από τα πιο ευαίσθητα είδη

(π.χ. δάφνια σε περίπτωση ζιζανιοκτόνου), το σχέδιο αξιολόγησης μπορεί να ακολουθηθεί σαν το σύνολο βάσεων ήταν πλήρες.

5. Εντομοκτόνα

Για αυτόν τον συγκεκριμένο τύπο φυτοφαρμάκων, η δάφνια μπορεί να μην είναι το πιο ευαίσθητο είδος. Μέσα στο πλαίσιο της έγκρισης φυτοφαρμάκων, είναι σκόπιμο τα έντομα να εξετάζονται όταν για ένα εντομοκτόνο η τοξικότητα στη δάφνια είναι χαμηλή (δηλ. 48 χ EC50 > 1 mg/L, 21 δ NOEC > 0.1 mg/L ΕΚ, 2002). Αυτό σημαίνει ότι όπου υπάρχει παρουσία δεδομένων χρόνιας και οξείας τοξικότητας για τα άλγη, τη δάφνια και τα ψάρια που δικαιολογούν έναν συντελεστή AF 10, πρόσθετες πληροφορίες από τα έντομα θεωρούνται απαραίτητες.

Σύμφωνα με την καθοδήγηση REACH (ECHA, 2008), τα δεδομένα για τα βακτηρίδια που αντιπροσωπεύουν μια περαιτέρω ταξονομική ομάδα μπορούν μόνο να χρησιμοποιηθούν εάν οι μη-προσαρμοσμένοι καθαροί πλυθυσμοί έχουν ήδη εξεταστεί. Οι μελέτες με τα βακτηρίδια (π.χ. δοκιμές αύξησης) θεωρούνται ως βραχυπρόθεσμες δοκιμές. Συνεπώς, οι NOECs ή EC10 τιμές που προσδιορίζονται από τις βακτηριακές μελέτες δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εξαγωγή του ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{freshwater,eco}$ χρησιμοποιώντας τους συντελεστές ασφαλείας. Οι τιμές EC50 από τις βακτηριακές δοκιμές μπορούν να χρησιμοποιηθούν αλλά δεν μπορούν να αντικαταστήσουν οποιοδήποτε από τα άλλα τροφικά επίπεδα (δεδομένα οξείας τοξικότητας όσον αφορά τα άλγη, δάφνια, ψάρια) για την ολοκλήρωση της βάσης δεδομένων. Η ίδια αρχή ισχύει για τα δεδομένα τοξικότητας χρησιμοποιώντας πρωτόζωα. Εντούτοις, οι τιμές NOECs ή EC10 από τις βακτηριακές μελέτες είναι πολύτιμες και πρέπει να ταξινομηθούν σε πίνακες μεταξύ των δεδομένων τοξικότητας επειδή είναι σχετικοί ως με τους παράγοντες των SSD.

Τα κυανοφύκη πρέπει να μετρώνται μεταξύ των αρχικών παραγόντων λόγω της αυτότροφικής διατροφής τους (ECHA, 2008). Κατά συνέπεια, τα κυανοφύκη ανήκουν στο τροφικό επίπεδο αρχικών παραγόντων. Αυτό σημαίνει ότι τα δεδομένα (και χρόνια και άμεσα) από τις δοκιμές με τα κυανοβακτήρια θεωρούνται ως πρόσθετα δεδομένα και αντιμετωπίζονται με τον ίδιο τρόπο (δηλ. εάν αντιπροσωπεύσουν το χαμηλότερο όριο, τα AF θα βασιστούν στο κυανοβακτήρια, ακόμα και όταν τα δεδομένα για τα πράσινα άλγη είναι παρόντα). TGD (2010)

4.3.1.1.1 Χρήση της μη-εργαστηριακών των μεθόδων για την μείωση της αβεβαιότητας

Έμφαση δίνεται στα πειραματικά δεδομένα τοξικότητας για την εξαγωγή ενός ΠΠΠ. Εντούτοις, οι μη-εργαστηριακές μέθοδοι (π.χ. QSARs) είναι επίσης διαθέσιμες και μπορεί να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της τοξικότητας ορισμένων οργανικών χημικών ουσιών. Δεν πρέπει να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή ΠΠΠ, αλλά τα προσληφθέντα δεδομένα μπορούν να διαδραματίσουν ένα σημαντικό ρόλο στη μείωση της αβεβαιότητας και με αυτόν τον τρόπο να επηρεάσουν το μέγεθος των AF που επιλέγονται για την εξαγωγή.

4.3.1.2 Εξαγωγή ΠΠΠ με χρήση SSDs

Η στατιστική εξαγωγή σύμφωνα με τις οδηγίες του REACH (ECHA,2008), δηλαδή η μέθοδος κατανομής ευαισθησίας ειδών (SSD), μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή ΠΠΠ για το νερό. Εκτενείς πληροφορίες για τη φιλοσοφία και τη χρήση SSDs δίνονται από τους Posthuma *et al.*, (2002).

Για να κατασκευαστεί ένα SSD, τα δεδομένα τοξικότητας μετασχηματίζονται σε λογαριθμική κλίμακα και εγκαθίστανται σε μια μορφή κατανομής από την οποία ένα ποσοστό επί τις εκατό (κανονικά το 5% συχνά αναφερόμενο και ως HC5) εκείνης της κατανομής χρησιμοποιείται ως βάση για ένα ΠΠΠ. Διάφορες μορφές κατανομής έχουν προταθεί. Οι αμερικανική EPA (1985) εφαρμόζει μία λογαριθμική τριγωνική κατανομή, οι Kooijman (1987), Van Straalen και Denneman (1989) μια λογαριθμική κανονική λογιστική κατανομή, και οι Wagner και Løkke (1991) μια λογαριθμική κανονική κατανομή. Οι Aldenberg και Slob (1993) και οι Aldenbeg και Jaworska (2000) βελτιστοποίησαν περαιτέρω τον τρόπο υπολογισμού της αβεβαιότητας για το 95% με την εισαγωγή των επιπέδων εμπιστοσύνης.

4.3.1.2.1 Απαιτήσεις δεδομένων

Για τον υπολογισμό ενός ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{freshwater,\ eco}$ τα δεδομένα εισόδου στο SSD πρέπει να είναι εμπεριστατωμένα χρόνια δεδομένα NOEC ή EC10 σύμφωνα με τα κριτήρια που

απαιτούνται. Όσον αφορά στην αιτιοκρατική εξαγωγική μέθοδο, τα δεδομένα πρέπει πρώτα να συγχωνευτούν σε μια τιμή τοξικότητας ανά είδος. Στην πράξη, το ίδιο σύνολο δεδομένων χρησιμοποιείται και για τις αιτιοκρατικές και πιθανολογικές μεθόδους εξαγωγής.

Ιδανικά το σύνολο δεδομένων για ένα SSD πρέπει να είναι στατιστικά και οικολογικά αντιπροσωπευτικό της βιοκοινότητας που εξετάζεται (Posthuma και *et al.*, 2002). Ένα ΠΠΠ πρέπει να λαμβάνει υπόψη ένα ευρύ φάσμα των επιφανειακών νερών και βιοκοινοτήτων που μπορεί να εμφανιστούν στο χώρο της Ευρώπης. Η εξαγωγή ενός ΠΠΠ βασισμένο σε SSD θεωρείται αξιόπιστηh εάν η βάση δεδομένων περιέχει κατά προτίμηση περισσότερα από 15, αλλά τουλάχιστον 10 NOECs/EC10s, από τα διαφορετικά είδη καλύπτοντας τουλάχιστον 8 ταξονομικές ομάδες. Για τον υπολογισμό ενός ΕΜΤ-$ΠΠΠ_{freshwater, eco}$ οι ακόλουθες ταξονομικές ομάδες θα πρέπει αντιπροσωπεύονται:

- Ψάρια (δοκιμασμένα είδη που συχνά περιλαμβάνουν salmonids, τους φοξίνους, bluegill sunfish, γατόψαρο καναλιών, κ.λπ.)
- Μια οικογένεια phylum Chordata (π.χ. ψάρια, αμφίβιο, κ.λπ.)
- Ένας οστρακόδερμο (π.χ. cladoceran, copepod, isopod, amphipod, αστακοί κ.λπ.)
- Ένα έντομο (π.χ. mayfly, λιβελλούλα, damselfly, stonefly, caddisfly, κουνούπι, σκνίπα, κ.λπ.)
- Μια οικογένεια ειδών εκτός από Arthropoda ή Chordata (π.χ. Rotifera, Annelida, μαλάκια, κ.λπ.)
- Μια οικογένεια κατά εντόμου ή άλλου είδους που δεν έχει μελετηθεί
- Άλγη
- Ανώτερα φυτά

4.3.1.2.2 Έλεγχος της κατανομής

Μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφορες παραμετρικές κατανομές π.χ. λογαριθμικές, λογιστικές, κανονικές και άλλες. Παραδείγματος χάριν, η δοκιμή καταλληλότητας Άντερσον-Darling της κατανομής μπορεί να χρησιμοποιηθεί εκτός από τη δοκιμή Kolmogorov-Smirnov, για να επιλεχθεί μια παραμετρική κατανομή για τα σύνολα δεδομένων, επειδή δίνει περισσότερο βάρος στα άκρα της κατανομής. Περαιτέρω

λεπτομέρειες δίνονται στην οδηγία REACH (ECHA, 2008). Η καθοδήγηση παρατίθεται συνοπτικά:

• Για οποιοδήποτε πρότυπο χρησιμοποιήθηκε για μια κατανομή, τα αποτελέσματα θα πρέπει να συζητηθούν σε σχέση με τη γραφική αναπαράσταση της κατανομής ειδών και των διαφορετικών p-values με κάθε δοκιμή. ($P < 0.05$ αντιστοιχεί σε πιθανότητα < 5%).

• Η επιλογή μιας λειτουργίας κατανομής εκτός από τη κανονικός-λογαριθμική ή λογιστική-λογαριθμική κατανομή πρέπει να εξηγηθεί σαφώς.

• Εάν τα δεδομένα δεν μπορούν να εφαρμοστούν σε καμία κατανομή, το αριστερό άκρο της κατανομής (οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις) θα πρέπει να αναλυθεί προσεκτικότερα. Εάν μια υποομάδα ειδών είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη και, εάν υπάρχουν ικανοποιητικά δεδομένα, ένα SSD μπορεί να κατασκευαστεί χρησιμοποιώντας μόνο αυτήν την υποομάδα. Εντούτοις, αυτό πρέπει να βασιστεί αν είναι δυνατόν σε κάποια μηχανιστική μέθοδο υψηλής ευαισθησίας. Η μέθοδος SSD δεν πρέπει να χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου εμφανίζεται μικρό ποσοστό προσαρμογής των δεδομένων στις διάφορες μορφές κατανομής.

4.3.1.2.3 Υπολογισμός HC5

Η μέθοδος Aldenberg και Jaworska (2000) θεωρείται πιο κατάλληλη επειδή επιτρέπει τον υπολογισμό ενός διαστήματος εμπιστοσύνης (κανονικά 90%) για HC5. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται στο λογισμικό ETX (Van Vlaardingen *et al.*, 2004).

Η τιμή HC5 σύμφωνα με Aldenberg και Jaworska υπολογίζεται ως εξής:

Log HC5 = Xm-k*s

Όπου:

Xm = μέσος όρος των λογαριθμισμένων NOEC και EC10 δεδομένων

K = σταθερά εξαγωγής – εξαρτάται από το επίπεδο προστασίας και το μέγεθος δειγμάτων (σύμφωνα με Aldenberg και Jaworska, 2000)

s = τυπική απόκλιση των λογαριθμισμένων δεδομένων

Η σταθερά εξαγωγής K λαμβάνεται από τους Aldenberg και Jaworska (2000). Τρεις τιμές δίνονται για το K. Η τιμή 5% cu-off (HC5) υπολογίζεται για τις ενδιάμεσες τιμές του K ενώ τα όρια εμπιστοσύνης υπολογίζονται χρησιμοποιώντας τις ανώτερες και χαμηλότερες

τιμές του K.

Η ενδιάμεση εκτίμηση HC5 (που συναντάται μερικές φορές και ως HC5-50) χρησιμοποιείται ως βάση του ΠΠ. Η μοντελοποίηση SSD ασχολείται κατεξοχήν με τις διαφορές στην ευαισθησία μεταξύ των ειδών. Σύμφωνα με τις απαιτήσεις που καθορίζονται ανωτέρω, ένα SSD μπορεί μόνο να κατασκευαστεί όταν τα δεδομένα είναι αρκετά αλλά μπορεί ακόμα να υπάρξει κάποια υπολειμματική αβεβαιότητα που θα πρέπει να συνυπολογιστεί στο τελικό ΠΠ. Για αυτόν τον λόγο, η τιμή HC5 διαιρείται με ένα πρόσθετο συντελεστή ασφαλείας AF:

ΠΠ = HC5/AF

4.3.1.2.4 Επιλογή των AF που εφαρμόζονται στον υπολογισμό του HC5

Μια τιμή AF= 5 χρησιμοποιούνται εξ ορισμού αλλά μπορεί να γίνει μικρότερη στη περίπτωση που το είδος των δεδομένων μειώνουν το επίπεδο αβεβαιότητας. Η ακριβής τιμή των AF εξαρτάται από μια αξιολόγηση της αβεβαιότητας κατά την εξαγωγή του HC5. Τα ακόλουθα τη σημεία πρέπει υποχρεωτικά να εξεταστούν κατά τον καθορισμό της τιμής του συντελεστή ασφαλείας (ECHA, 2008):

- η ποιότητα της βάσης δεδομένων που χρησιμοποιούντα, π.χ., εάν όλα τα δεδομένα προέρχονται από εμπεριστατωμένες χρόνιες μελέτες (π.χ., που καλύπτουν όλα τα ευαίσθητα στάδια ζωής)
- η ποικιλομορφία και η αντιπροσωπευτικότητα των ταξονομικών ομάδων που καλύπτονται από τη βάση δεδομένων, και ο βαθμός στην οποία οι διαφορές μορφές ζωής, οι τροφικές αλυσίδες και τα τροφικά επίπεδα των οργανισμών αντιπροσωπεύονται
- επαρκής γνώση σχετικά με το θεωρητικό τρόπο δράσης της χημικής ουσίας (που καλύπτει επίσης τη μακροπρόθεσμη έκθεση).
- στατιστικές αβεβαιότητες γύρω από την εκτίμηση του HC5, π.χ., που απεικονίζεται στον βαθμό προσαρμογής της κατανομής ή το μέγεθος του διαστήματος εμπιστοσύνης του 5%, και την εκτίμηση των διαφορετικών επιπέδων εμπιστοσύνης (π.χ. από μια σύγκριση μεταξύ της ενδιάμεσης τιμής HC5 με τη χαμηλότερη τιμή (διάστημα εμπιστοσύνης 90%) HC5)
- συγκρίσεις μεταξύ του μελέτης στο πεδίο και μελέτης μεσοκόσμου, όπου αυτές είναι διαθέσιμες.

4.3.1.3 Χρήση μελετών στο πεδίο και μεσοκόσμου για την εξαγωγή ΕΜΤ-ΠΠ$_{freshwater, eco}$

Οι μελέτες στο πεδίο και οι μελέτες εξομοίωσης οικοσυστήματος όπως αυτές του μικρόκοσμου και μεσοκόσμου (π.χ. λίμνες και ρεύματα) χρησιμοποιούνται συχνά για να αξιολογήσουν τους περιβαλλοντικούς κινδύνους που τίθενται από τα φυτοφάρμακα. Μπορούν να είναι ένα πολύτιμο εργαλείο για να αξιολογήσουν τον αντίκτυπο μιας χημικής ουσίας στους πληθυσμούς ή τις κοινότητες των υδρόβιων οικοσυστημάτων υπό πολύ πιο ρεαλιστικά σε σχέση με τις τυπικές εργαστηριακές μελέτες ενός-είδους-τη φορά. Εάν τέτοιες μελέτες είναι διαθέσιμες, και εκπληρώνουν τα κριτήρια σχετικά με την αξιοπιστία όπως καθορίζονται κατωτέρω, μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως βάση για την εξαγωγή ΕΜΤ-ΠΠ$_{freshwater,\ eco}$ είτε, όταν χρησιμοποιείται ένα SSD, για την σωστή επιλογή AF.

4.3.1.4 Μελέτες μεσοκόσμου

Οι Hill *et al.*, (1994), Giddings *et al.*, (2002) και de Jong *et al.*, (2008), έχουν δώσει λεπτομερή καθοδήγηση σχετικά με την ερμηνεία και την αξιολόγηση των μελετών μικρο- και μεσο-κόσμου. Τα ακόλουθα κριτήρια πρέπει να εξεταστούν κατά την αξιολόγηση δεδομένων μεσοκόσμου:

- Επαρκής και σαφής πειραματική οργάνωση
- Αντιπροσωπευτική βιοκοινότητα
- Επαρκής περιγραφή των μορφών έκθεσης, ειδικά στο τομέα της υδάτινης μάζας
- Καλή στατιστική αξιολόγηση
- Σημεία ευαισθησίας που είναι σύμφωνα με τον τρόπο δράσης της χημικής ουσίας

Ανεξάρτητα από τα πλαίσια στα οποία οι μελέτες πραγματοποιήθηκαν αρχικά, αυτές οι βασικές αρχές θα πρέπει να ισχύουν για όλες τις μελέτες εξομοίωσης οικοσυστήματος. Εντούτοις, μπορούν να υπάρξουν μερικά χαρακτηριστικά γνωρίσματα που είναι ιδιαίτερα σημαντικά για την εξαγωγή ΠΠ δεδομένου ότι οι στόχοι της αξιολόγησης κινδύνου στα πλαίσια της οδηγίας του Συμβουλίου 91/414/ΕΚ και της ΟΠΥ δεν είναι εξ ολοκλήρου συμβατοί. Τα ακόλουθα σημεία είναι ιδιαίτερα σημαντικά:

4.3.1.5 Επιλογή ενός AF για τον προσδιορισμό ενός NOEC μεσοκόσμου

Σύμφωνα με την οδηγία REACH, οι AF που εφαρμόζονται στις μελέτες μεσοκόσμου ή δεδομένα πεδίου θα πρέπει να αναθεωρηθούν σε κάθε περίπτωση χωριστά, αλλά καμία οδηγία δεν παρέχεται όσον αφορά το εύρος του AF που πρέπει να εφαρμοστεί. Οι Brock *et al*., (2008) συνέκριναν πειράματα μικρο- και μεσο-κόσμου για διάφορες χημικές ουσίες στις οποίες η εξομοιώθηκε μακροπρόθεσμη έκθεση. Υπολόγισαν έναν γεωγραφικό παράγοντα εξαγωγής βασισμένο στην αναλογία του ανώτερου και χαμηλότερα του ορίου του διαστήματος εμπιστοσύνης 95% των NOECs για τα αποτελέσματα τοξικότητας. Αυτοί οι παράγοντες κυμάνθηκαν μεταξύ 1,4 και 5,4. Αυτό σημαίνει ότι, όπου υπάρχει

(α) μόνο μια πρότυπη μελέτη οικοσυστήματος, και

(β) ευαίσθητες ταξονομικές ομάδες που συμπεριλαμβάνονται στη μελέτη μιας ένωσης με έναν συγκεκριμένο τρόπο δράσης,

ένας συντελεστής ασφαλείας 5 θα έπρεπε να εφαρμοστεί στον υπολογισμό του NOEC. Όταν οι πρόσθετες, επικυρωτικές μελέτες μεσοκόσμου είναι διαθέσιμες, οι AF μπορούν να μειωθούν.

Στον καθορισμό του μεγέθους των AF που εφαρμόζονται, πρέπει να εξεταστούν τα εξής:

- Ποια είναι η ποιότητα της/των μελέτης/μελετών μικρο- και μεσο-κόσμου από τις οποίες έχει προέλθει το NOEC;
- Ποια είναι η σχέση μεταξύ του τρόπου δράσης της μελετώμενης ουσίας και των ειδών που αντιπροσωπεύονται στις διαθέσιμες μελέτες μικρο- και μεσο-κόσμου; Τα ευαίσθητα είδη αντιπροσωπεύονται;
- Οι μελέτες μικρο- και μεσο-κόσμου καλύπτουν τα πολύ ευαίσθητα είδη; Οι μελετώμενες ταξονομικές ομάδες ευαίσθητων ειδών που είναι μέρος των υδρόβιων οικοσυστημάτων που προστατεύονται;
- Ο διαθέσιμες μελέτες μικρο- και μεσο-κόσμου αντιπροσωπεύουν τη μορφές αλληλεπίδρασης που προστατεύονται από τα ΠΠΠ;
- Ο διαθέσιμες μελέτες μικρο- και μεσο-κόσμου είναι αντιπροσωπευτικές της τροφικής ισορροπίας στα υδάτινα σώματα που μελετώνται;

4.3.2 Εξαγωγή ενός ΕΜΤ-ΠΠΠ για τη πελάγια βιοκοινότητα αλμυρού νερού (ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$)

Το ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$ προστατεύουν τα θαλάσσια οικοσυστήματα από πιθανά χρόνια τοξικά αποτελέσματα. Για την εξαγωγή του ΕΜΤ-ΠΠΠs$_{altwater,\ eco}$ μπορεί να συνδυαστούν δεδομένα τοξικότητας (με μια τιμή τοξικότητας ανά είδος) οργανισμών αλμυρού και γλυκού νερού όταν καλύπτονται τα απαραίτητα κριτήρια. Όπως με την εκτίμηση του ΠΠ$_{freshwater,\ eco}$, το ΠΠ$_{saltwater,\ eco}$, μπορεί να εξαχθεί με διαφορετικές προσεγγίσεις:

- με αιτιοκρατική προσέγγιση που χρησιμοποιεί τους συντελεστές ασφαλείας για ένα κρίσιμο στοιχείο,
- μια πιθανολογική προσέγγιση που χρησιμοποιεί τη διαμόρφωση SSD, και
- χρησιμοποίηση δεδομένων μεσοκόσμου (παρ' ότι σπάνια υπάρχουν διαθέσιμες μελέτες πεδίου και μεσοκόσμου για το αλμυρό νερό.

4.3.2.1 Εξαγωγική μέθοδος όπου χρησιμοποιείται η μέθοδος AF

Για την εξαγωγή ενός ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$ οι τιμές του AF είναι υψηλότερες από εκείνες που χρησιμοποιούνται για το γλυκό νερού. Αυτό δικαιολογείται από την ανάγκη να συνυπολογιστούν οι πρόσθετες αβεβαιότητες που συνδέονται με το θαλάσσιο οικοσύστημα, καθώς εμφανίζεται μεγαλύτερη ποικιλομορφία ταξονομικών ομάδων. Κατά συνέπεια, το ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$ είναι συχνά πιο αυστηρό από τα αντίστοιχα πρότυπα που εξάγονται για το γλυκό νερό.

Τα είδη θαλάσσιων οργανισμών εκτός από τα άλγη, τα οστρακοειδή και τα ψάρια μπορούν να γίνουν αποδεκτά ως πρόσθετες θαλάσσιες ταξονομικές ομάδες κάτι που μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της τιμής AF που εφαρμόζονται (υπό τον όρο ότι τα δεδομένα τοξικότητας είναι αξιόπιστα). Τα θαλάσσια είδη που μελετώνται εκτός από τα άλγη, τα οστρακόδερμα και τα ψάρια περιλαμβάνουν:

- Μακρόφυτα. π.χ. χλόη θάλασσας (Zosteraceae)
- Μαλάκια. π.χ. Mytilus edulis, galloprovincialis Mytulis.
- Rotifers. π.χ. plicatilis Brachyonus.
- Hydroids (π.χ. hydroids: Caspia Cordylophora, viridula Eirene)

- Annelida. π.χ. arenaceodentata Neanthes.
- Εχινόδερμα (π.χ. αχινοί: Punctulata Arbacia, purpuratus Strongylocentrotus, droebachiensis Strongylocentrotus, cordatum Echinocardium, lividus Paracentrotus, miliaris Psammechinus, ή asteroids: Asterias rubens).

Επιπλέον, οι θαλάσσιοι οργανισμοί που ανήκουν στην ταξονομική ομάδα των αλγών, των οστρακόδερμων ή των ψαριών αλλά έχουν μια διαφορετική μορφή ζωής ή τροφής από τους αντίστοιχους του γλυκού νερού μπορούν να θεωρηθούν πρόσθετες θαλάσσιες ταξονομικές ομάδες και μπορούν επίσης να επιτρέψουν μια μείωση της τιμής των AF. Τέτοιοι οργανισμοί είναι:

- Μακρο-άλγη. π.χ. Enteromorpha SP., Fucus SP και Champia SP.
- Τα οστρακόδερμα (συμπεριλαμβανομένων των καβουριών) βρίσκονται και στο γλυκό και στο αλμυρό νερό. Τα καβούρια, π.χ., έχουν μια μορφή ζωής και τροφής πάρα πολύ διαφορετική από τη δάφνια SP., η οποία είναι συνήθως ο οργανισμός αναφοράς για τις μελέτες τοξικότητας στο γλυκό νερό. Κατά συνέπεια, τέτοια είδη μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να μειώσουν τους AF. Τα παραδείγματα των καβουριών που χρησιμοποιούνται στις δοκιμές τοξικότητας περιλαμβάνουν τα είδη magister, το pagurus, τα maenas Carcinus και το anthonyi. TGD (2010)
-

Πίνακας 4.3 *Συντελεστές ασφαλείας που εφαρμόζονται στα δεδομένα τοξικότητας κατά την εξαγωγή ΕΜΤ-ΠΠΠ* $_{saltwater,\ eco}$

Δεδομένα	**Συντελεστής ασφαλείας**
Χαμηλότερο βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από τις αντιπροσωπευτικές ταξονομικές ομάδες του γλυκού και αλμυρού νερού (άλγη, οστρακόδερμα και ψάρια) τριών τροφικών επιπέδων	10,000
Χαμηλότερο βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από τις αντιπροσωπευτικές ταξονομικές ομάδες του γλυκού και αλμυρού νερού (άλγη, οστρακόδερμα και ψάρια) τριών τροφικών επιπέδων, συν δύο πρόσθετες θαλάσσιες ταξονομικές ομάδες (π.χ. εχινοδέρμα, μαλάκια)	1000
Ένα μακροπρόθεσμο EC10 ή NOEC (από τις μελέτες αναπαραγωγής οστρακόρμων γλυκού και αλμυρού νερού καθώς και από της μελέτες ανάπτυξης ψαριών)	1000

Δύο μακροπρόθεσμα EC10 ή NOEC από αντιπροσωπευτικά είδη του γλυκού ή αλμυρού νερού που αντιπροσωπεύουν δύο τροφικά επίπεδα (άλγη ή/και οστρακόδερμα ή/και ψάρια)	500
Τα χαμηλότερο μακροπρόθεσμο (π.χ. EC10 ή NOEC) που προκύπτουν από τρία είδη του γλυκού ή αλμυρού νερού (άλγη ή/και οστρακόδερμα ή/και ψάρια) που αντιπροσωπεύουν τρία τροφικά επίπεδα	100
Δύο μακροπρόθεσμα EC10 ή NOEC από είδη του γλυκού ή αλμυρού νερού που αντιπροσωπεύουν δύο τροφικά επίπεδα (άλγη ή/και οστρακόδερμα ή/και ψάρια) συν ένα μακροπρόθεσμο αποτέλεσμα από μια πρόσθετη θαλάσσια ταξονομική ομάδα (π.χ. εχινοδέρματα, μαλάκια)	50
Χαμηλότερα μακροπρόθεσμα EC10 ή NOEC από τρία είδη του γλυκού ή αλμυρού νερού (άλγη ή/και οστρακόδερμα ή/και ψάρια) που αντιπροσωπεύουν τρία τροφικά επίπεδα + δύο μακροπρόθεσμα αποτελέσματα από τις πρόσθετες θαλάσσιες ταξονομικές ομάδες (π.χ. εχινοδέρματα, μαλάκια)	10

4.3.2.2 Εξαγωγή ενός $ΠΠ_{saltwater, eco}$ όπου χρησιμοποιείται η προσέγγιση SSD

Σε γενικές γραμμές, για τα ποιοτικά πρότυπα του αλμυρού νερού, χρησιμοποιείται η ίδια προσέγγιση όπως περιγράφεται παραπάνω για το γλυκό νερό. Τα δεδομένα τοξικότητας για το γλυκό και το αλμυρό νερό ταυτίζονται , εκτός αν η αξιολόγηση των δεδομένων τοξικότητας του γλυκού και του αλμυρού νερού δείχνει ότι τα δεδομένα δεν μπορούν να παραλληλιστούν. Σε αυτή την περίπτωση, το συνδυασμένο σύνολο δεδομένων μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να καθιερώσει ένα κοινό SSD που είναι συμβατό με την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων και του γλυκού και αλμυρού νερού.

Εάν ένα συνδυασμένο σύνολο δεδομένων χρησιμοποιείται, εφαρμόζονται τιμές AF από 1 έως 5 κατά τον υπολογισμό του HC5 με SSD μόνο για παράκτια και τα χωρικά υδάτινα σώματα εάν το σύνολο δεδομένων που χρησιμοποιείται για να γίνει η SSD περιλαμβάνει μακροπρόθεσμο NOECs ή EC10s για τουλάχιστον 2 πρόσθετες τυπικές θαλάσσιες ταξονομικές ομάδες, εκτός από τα ψάρια, τα οστρακόδερμα και τα άλγη. Όταν δεν υπάρχει καμία πρόσθετη θαλάσσια ταξονομική ομάδα στο σύνολο δεδομένων,

εφαρμόζεται ένας συντελεστής ασφαλείας 10 εκτός από τα AF 1-5 για να συνυπολογιστεί η πρόσθετη αβεβαιότητα. Αυτό είναι ανάλογο με τους πρόσθετους AF 10 για την εξαγωγή $ΠΠ_{saltwater,\ eco}$ κατά την αιτιοκρατική μέθοδο. Όταν μόνο μια πρόσθετη θαλάσσια ταξονομική ομάδα (όπως καθορίζεται ανωτέρω) είναι παρούσα στο σύνολο δεδομένων, χρησιμοποιούνται AF 5 εκτός από τα AF 1-5. Αυτό είναι σύμφωνο με τις οδηγίες REACH για τη θαλάσσια αξιολόγηση των αποτελεσμάτων όπου τα συστήνονται μεγαλύτεροι AF για να καλύψουν την αυξανόμενη αβεβαιότητα ως αποτέλεσμα της μεγαλύτερης ποικιλομορφίας των θαλασσίων οικοσυστημάτων και της περιορισμένης διαθεσιμότητας των δεδομένων για τις θαλάσσιες μορφές ζωής.

4.3.2.3 Εξαγωγή ενός ΕΜΤ-$ΠΠΠ_{saltwater,\ eco}$ με χρήση των μελετών προσομοίωσης οικοσυστήματος

Οι μελέτες πεδίου ή μεσοκόσμου αλμυρού νερού μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εξαγωγή $ΠΠ_{saltwater,\ η\ eco}$. Τα θαλάσσια δεδομένα μεσοκόσμου ισχύουν συχνά μόνο για τους μικρούς πελάγιους οργανισμούς όπως το calanoid copepods, οπότε τέτοιες μελέτες δεν αντιπροσωπεύσουν επαρκώς πολλές ταξονομικές ομάδες π.χ. το βενθικό epifauna. Κατά συνέπεια, πρέπει να ληφθεί υπόψη ο βαθμός αντιπροσωπευτικότητας της μελέτης μεσοκόσμου, κατά καθορισμό του συντελεστή ασφαλείας που εφαρμόζεται και κατά την επιλογή του προτύπου που θα επιλεχτεί ως τελικό ΕΜΤ-ΠΠΠsaltwater, eco (δηλ. μέθοδος AF, μέθοδος SSD ή μεσοκόσμου).

Οι μελέτες οικοσυστήματος του γλυκού νερού θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για τη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Εντούτοις, σε αυτή την περίπτωση ένας πρόσθετος συντελεστής ασφαλείας 10 πρέπει να εφαρμοστεί για να εξαχθεί το ΕΜΤ-$ΠΠΠ_{saltwater,\ eco}$ εκτός από τον παράγοντα που εφαρμόζεται για την εξαγωγή του ΕΜΤ-$ΠΠΠ_{freshwater,\ eco}$.

4.4 Εξαγωγή ΜΕΣ-ΠΠΠ

Για την εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ, υιοθετείται η οδηγία REACH για την αξιολόγηση των επιδράσεων ουσιών με τη διαλείπουσα απελευθέρωση. Εάν υπάρχουν διαθέσιμα αρκετά βραχυπρόθεσμα δεδομένα EC50/LC50 για να κατασκευαστεί ένα SSD προτείνεται να χρησιμοποιηθεί ως προσέγγιση εξαγωγής ή εναλλακτικά να χρησιμοποιηθεί η

αιτιοκρατική προσέγγιση. Οι σχετικές μελέτες μεσοκόσμου δύναται να είναι διαθέσιμες (ειδικά για τα φυτοφάρμακα) και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξάγουν το τελικό ΜΕΣ-ΠΠΠ, επειδή περιγράφουν χαρακτηριστικά τις αλλαγές στη βιολογία των οργανισμών που προκύπτουν από τη μακροπρόθεσμη έκθεση. Οποιεσδήποτε αποκλίσεις στα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις διαφορετικές προσεγγίσεις εξαγωγής πρέπει να συζητηθούν και η απόφαση για την προτιμημένη εξαγωγή ΜΕΣ-ΠΠΠ να δικαιολογείται. Τα δεδομένα που προκύπτουν από τα QSAR ή άλλες προσεγγίσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενισχυτικές πρόσθετα δεδομένα αλλά όχι σαν βάση για την εξαγωγή ενός ΠΠ.

Κάτω από ορισμένες περιστάσεις, ένα ΜΕΣ-ΠΠΠ δεν μπορεί να αιτιολογηθεί, π.χ. για τις ουσίες που δεν εμφανίζουν επίδραση άμεσης θνησιμότητας, μετά από παρατεταμένη έκθεση, όπως π.χ. τα στεροειδή οιστρογόνα. TGD (2010)

4.4.1 Εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{freshwater,\ eco}$ για την πελάγια κοινότητα του γλυκού νερού

4.4.1.1 Εξαγωγή με τη μέθοδο AF

Όπου υπάρχουν τουλάχιστον 3 βραχυπρόθεσμες δοκιμές που χρησιμοποιούν είδη από τρία τροφικά επίπεδα, χρησιμοποιούνται συνήθως AF = 100 για το χαμηλότερο L(E)C50 προκειμένου να εξαχθεί ένα ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{freshwater,\ eco}$. Κάτω από μερικές περιστάσεις μικρότερα AF από 100 μπορούν να δικαιολογηθούν, π.χ.

- Για ουσίες που δεν έχουν έναν συγκεκριμένο τρόπο δράσης, εάν τα διαθέσιμα δεδομένα δείξουν ότι οι διαφορές μεταξύ ειδών είναι χαμηλές (τυπική απόκλιση του log L(E)C50 είναι < 0.5) ένας AF<100 μπορεί να είναι καταλληλότερος.
- Για ουσίες με συγκεκριμένο τρόπο δράσης, οι πιο ευαίσθητα ταξονομικές ομάδες μπορούν να καθοριστούν με την εμπιστοσύνη
- Όπου υπάρχει καλή κατανόηση της σχέσης μεταξύ της οξείας και χρόνιας τοξικότητας.
- Σε καμία περίπτωση δεν πρέπει να χρησιμοποιείται ένας AF χαμηλότερος του 10 για ένα βραχυπρόθεσμο L(E)C50.

Πίνακας 4.4 *Συντελεστές ασφαλείας για την εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{freshwater,\ eco}$*

Δεδομένα τοξικότητας	Πρόσθετες πληροφορίες	Συντελεστής ασφαλείας
Τουλάχιστον ένα βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από κάθε ένα από τρία τροφικά επίπεδα του συνόλου βάσεων (ψάρια, οστρακόδερμα και άλγη)		100
Τουλάχιστον ένα βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από κάθε ένα από τρία τροφικά επίπεδα του συνόλου βάσεων (ψάρια, οστρακόδερμα και άλγη)	Τα δεδομένα οξείας τοξικότητας για τα διαφορετικά είδη δεν πρέπει να έχουν τυπική απόκλιση μεγαλύτερη από τον παράγοντα 3 σε κάθε κατεύθυνση ή γνωστό τρόπο τοξικής δράσης στα αντιπροσωπευτικά είδη για την πιο ευαίσθητη ταξονομική ομάδα που περιλαμβάνεται στο σύνολο των δεδομένων 10c)	10

4.4.1.2 <u>Εξαγωγή που χρησιμοποιεί την προσέγγιση SSD</u>

Εφαρμόζεται η ίδια προσέγγιση όπως περιγράφεται παραπάνω. Εντούτοις, αντί μακροπρόθεσμου NOECs, τα δεδομένα οξείας τοξικότητας L(E)C50 είναι τα καταλληλότερα δεδομένα προς επεξεργασία. Τα συνδυασμένα δεδομένα οξείας τοξικότητας τοξικότητας για τα είδη του γλυκού και του αλμυρού νερού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν, κατόπιν αξιολόγησης

4.4.1.3 Χρήση των μελετών προσομοίωσης οικοσυστήματος για την εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{freshwater, eco}$

Για τις ουσίες που δεν διαχέονται γρήγορα, οι τιμές ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{freshwater, eco}$ πρέπει να βασιστούν στις υπολογισμένες TWA, και στα βιολογικά δεδομένα που προσδιορίζεται πέρα από μια χρονική έκταση που είναι αντιπροσωπευτική για τις περισσότερες μελέτες οξείας τοξικότητας (δηλ. 48-96 χ). Στην περίπτωση μιας μη-εμμένουσας ένωσης, η μέτρηση των συγκεντρώσεων έκθεσης πρέπει να λάβει υπόψη και τις χωρικές και χρονικές αλλαγές μέσα στο μεσόκοσμο. Εάν η μέγιστη συγκέντρωση προκαλεί την επίδραση, η πραγματική αρχική συγκέντρωση είναι σχετική, καθώς επίσης και η συγκέντρωση σε διάφορα χρονικά διαστήματα. Μια κατανόηση της φάσης έκθεσης που είναι η πιο κρίσιμη (η οικολογικά σχετική συγκέντρωση, ERC) είναι σημαντική επειδή (α) επηρεάζει πώς τον τρόπο που ο αξιολογητής ερμηνεύει τα δεδομένα (β)και τον τρόπο έκφρασης του ΠΠΠ (π.χ. ανά μέρα ή ανά μήνα).

4.4.1.4 Εφαρμογή ενός συντελεστή ασφαλείας στη συγκέντρωση κατώτατων ορίων από ένα μεσόκοσμο για την εξαγωγή ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{freshwater, eco}$

Για τις ουσίες για τις οποίες ο τρόπος δράσης ή/και οι πιο ευαίσθητες ταξονομικές ομάδες είναι άγνωστες, ένας συντελεστής ασφαλείας που κυμαίνεται από 1-5 εφαρμόζεται στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις κατώτατων ορίων από τα διαθέσιμα δεδομένα μεσοκόσμου, με τις ίδιες εκτιμήσεις όπως δίνεται για την εξαγωγή του ΕΜΤ-ΠΠΠ$_{freshwater, eco}$

Οι Brock *et al.*, (2006, 2008) σύγκριναν την έκβαση 6 μελετών μεσοκόσμου με τα εντομοκτόνα chlorpyrifos και λ-cyhalothrin που εξομοίωσαν βραχυπρόθεσμη έκθεση. Εξέτασαν τη διασπορά (= αναλογία του ανώτερου και χαμηλότερου ορίου του διαστήματος εμπιστοσύνης 95%) των συγκεντρώσεων κατώτατων ορίων για τα τοξικά αποτελέσματα. Οι διασπορές ήταν 2.9 για chlorpyrifos και 2.6 για το λ-cyhalothrin. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι για μια ουσία με έναν συγκεκριμένο τρόπο τοξικής δράσης, AF 3 μπορούν να εφαρμοστούν, υπό τον όρο ότι η μελέτη εκτελείται καλά. Αυτό μπορεί να χαμηλώσουν ανάλογα με τον αριθμό διαθέσιμων μεσοκόσμων.

4.4.2 Εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$ πελάγια κοινότητα

Το ΜΕΣ-ΠΠΠ για παράκτια και χωρικά ύδατα προορίζεται για την προστασία των οικοσυστημάτων αλμυρού νερού από τα πιθανά άμεσα τοξικά αποτελέσματα που ασκούνται από την παροδική έκθεση στις τοξικές χημικές ουσίες. Αυτές οι μέγιστες συγκεντρώσεις μπορούν, για παράδειγμα, να εμφανιστούν στις ιχθυοκαλλιέργειες.
Για την εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ για αλμυρό νερό, χρησιμοποιείται η ίδια προσέγγιση όπως περιγράφεται για το ΕΜΤ-ΠΠΠ σε γενικές γραμμές. Εντούτοις, αντί της χρησιμοποίησης μακροπρόθεσμου NOECs, τα δεδομένα οξείας τοξικότητας L(E)C50 θα χρησιμεύσουν ως δεδομένα εισόδου. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνδυασμένα δεδομένα οξείας τοξικότητας για τους οργανισμούς του γλυκού ή αλμυρού νερού.

4.4.2.1 Εξαγωγή με τη μέθοδο AF

Όπως στην εξαγωγή του ΕΜΤ-ΠΠΠ, όταν υπάρχουν διαθέσιμες πρόσθετες πληροφορίες για την ευαισθησία συγκεκριμένων ταξονομικών ομάδων αλμυρού νερού, ο πρόσθετος συντελεστής ασφαλείας 10 μπορεί να μειωθεί σε 5.

Πίνακας 4.5 *Συντελεστές ασφαλείας την εξαγωγή ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$ αλμυρού νερού*

Δεδομένα Τοξικότητας	Πρόσθετες Πληροφορίες	Συντελεστής Ασφαλείας
Τουλάχιστον ένα βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από κάθε ένα από τρία τροφικά επίπεδα του συνόλου βάσεων (ψάρια, οστρακόδερμα και άλγη)		1000
Τουλάχιστον ένα βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από κάθε ένα από τρία τροφικά επίπεδα του συνόλου βάσεων (ψάρια, οστρακόδερμα και άλγη)	Τα δεδομένα οξείας τοξικότητας για τα διαφορετικά είδη δεν πρέπει να έχουν υψηλότερη τυπική απόκλιση από έναν 3 σε κάθε κατεύθυνση b) ή γνωστό τρόπο τοξικής δράσης στα	100

	αντιπροσωπευτικά είδη για την πιο ευαίσθητη ταξονομική ομάδα που περιλαμβάνεται στο σύνολο δεδομένων	
Τουλάχιστον ένα βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από κάθε ένα από τρία τροφικά επίπεδα (ψάρια, οστρακόδερμα και άλγη) + ένα βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από μια πρόσθετη συγκεκριμένη ταξονομική ομάδα αλμυρού νερού		500
Τουλάχιστον ένα βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από κάθε ένα από τρία τροφικά επίπεδα (ψάρια, οστρακόδερμα και άλγη) + ένα βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από μια πρόσθετη συγκεκριμένη ταξονομική ομάδα αλμυρού νερού	Τα δεδομένα οξείας τοξικότητας για τα διαφορετικά είδη δεν πρέπει να έχουν υψηλότερη τυπική απόκλιση από 3 σε κάθε κατεύθυνση b) ή γνωστό τρόπο τοξικής δράσης στα αντιπροσωπευτικά είδη για την πιο ευαίσθητη ταξονομική ομάδα που περιλαμβάνεται στο σύνολο δεδομένων	50
Τουλάχιστον ένα βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από κάθε ένα από τρία τροφικά επίπεδα (ψάρια, οστρακόδερμα και άλγη) + δύο ή περισσότερο βραχυπρόθεσμο L(E)C50s από τις πρόσθετες τυπικές ταξονομικές ομάδες αλμυρού νερού		100
Τουλάχιστον ένα	Τα δεδομένα οξείας τοξικότητας	10[c)]

βραχυπρόθεσμο L(E)C50 από κάθε ένα από τρία τροφικά επίπεδα (ψάρια, οστρακόδερμα και άλγη) + δύο ή περισσότερο βραχυπρόθεσμο Λ (E) C50s από τις πρόσθετες συγκεκριμένες saltwater ταξονομικές ομάδες	για τα διαφορετικά είδη δεν πρέπει να έχουν υψηλότερη τυπική απόκλιση από 3 σε κάθε κατεύθυνσηb) η στο γνωστό τρόπο τοξικής δράσης στα αντιπροσωπευτικά είδη για την πιο ευαίσθητη ταξονομική ομάδα που περιλαμβάνεται στο σύνολο δεδομένων 10c)	

4.4.2.2 Εξαγωγή που με την προσέγγιση SSD

Μπορεί να εφαρμοστεί η ίδια προσέγγιση όπως περιγράφεται στο τμήμα …. Εντούτοις, αντί μακροπρόθεσμων NOECs και EC10s, τα δεδομένα οξείας τοξικότητας L(E)C50 είναι τα καταλληλότερα δεδομένα εισόδου. Τα συνδυασμένα δεδομένα οξείας τοξικότητας για τα είδη του γλυκού και του αλμυρού νερού, μπορούν να χρησιμοποιηθούν, κατόπιν αξιολόγησης. Αυτό θα οδηγούσε σε ίδιο HC5 για το γλυκό και το αλμυρό νερό αλλά, λαμβάνοντας υπόψη τις μεγαλύτερες αβεβαιότητες κατά την εξαγωγή για το θαλάσσιο περιβάλλον, απαιτούνται μεγαλύτεροι AF από αυτούς που χρησιμοποιούνται για το γλυκό νερό. TGD (2010)

4.4.2.3 Χρήση των μελετών προσομοίωσης οικοσυστήματος για την εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ

Για την εξαγωγή του ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$ χρησιμοποιείται η υψηλότερη αρχική συγκέντρωση σε μια μελέτη προσομοίωσης οικοσυστήματος που δεν προκάλεσε κανένα οικολογικά σχετικό αποτέλεσμα. Δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται δεδομένα μεσοκόσμου γλυκού νερού για την εξαγωγή ενός ΜΕΣ-ΠΠΠ$_{saltwater,\ eco}$.

4.5 Αντιστοίχιση ενός ΠΠ για το νερό σε ισοδύναμο ΠΠ για τη συνολική μάζα νερού ή/και τα αιωρούμενα σωματίδια για οργανικές ενώσεις

Οι τυποποιημένες εργαστηριακές δοκιμές τοξικότητας και βιοσυγκέντρωσης περιλαμβάνουν χαμηλά επίπεδα συνολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στο σύστημα δοκιμής. Κατά συνέπεια, το προκύπτον ΠΠ αναφέρεται συνήθως στις συγκεντρώσεις διαλυμένων ουσιών. Επομένως η αντιστοίχιση με τη συνολική μάζα νερού θα πρέπει να βασίζεται σε αντιπροσωπευτική δειγματοληψία και αναγωγή στο κλάσμα διαλυμένης ουσίας.

Οι αποκλίσεις μεταξύ των συνολικών και διαλυμένων συγκεντρώσεων μπορούν μόνο να γίνουν εμφανείς για τις πολύ υδροφοβικές ουσίες, δηλ. για τιμές K_P μεγαλύτερες από 10000 $l.kg^{-1}$. Αυτό συναντάται γενικά μόνο στις ενώσεις με logKow πάνω από 6. Κατά συνέπεια, για τις ενώσεις με logKp<4 (ή, εάν αυτή η τιμή δεν είναι διαθέσιμη, log Kow <6), το ΠΠ συνολικής μάζας νερού ($ΠΠ_{water, total}$)είναι ισοδύναμο με ΠΠ διαλυμένης ουσίας ($ΠΠ_{water,dissolved}$).

Βήμα 1 - εκτίμηση $ΠΠ_{water,dissolved}$

Εάν δεν ανιχνεύεται περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα, η ολική ποσότητα θεωρείται πλήρως διαλυμένη οπότε αυτό το βήμα μπορεί να παραλειφθεί. Τα εξαγόμενα ΠΠ πρέπει τότε να αναφέρονται ως $ΠΠ_{water,dissolved}$. Στις κρίσιμες μελέτες τοξικότητας αν μπορεί να ανιχνευτεί οργανικός άνθρακας, τότε η μπορεί να προσδιοριστεί η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας ($C_{water,dissolved}$) από την ολική συγκέντρωση των κρίσιμων πειραμάτων οικοτοξικότητας ($C_{test\ water,\ total}$) καθώς και η συγκέντρωση συνολικού οργανικού άνθρακα ($TOC_{test\ water}$)όπως φαίνεται παρακάτω:

$$ΠΠ_{water,dissolved} = ΠΠ_{water} \cdot \frac{1}{1 + K_{oc} \cdot TOC_{test\ result} \cdot 10^{-6}}$$

Στην περίπτωση αυτή η τιμή των συγκεντρώσεων διορθώνεται όσων αφορά στον οργανικό άνθρακα, συμπεριλαμβανομένου και του DOC.

Αυτή η εξίσωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για εργαστηριακή τοξικότητα ή για τα δεδομένα βιοσυγκέντρωσης, αλλά θα μπορούσε επίσης να χρησιμοποιηθεί για την μετατροπή των δεδομένων από μια μελέτη μεσοκόσμου ή μιας μελέτης βιοσυσσώρευσης πεδίου. Όπου έχει εξαχθεί ένα ΠΠ χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση SSD, είναι χρήσιμο να εξεταστούν όλες οι μελέτες που βρίσκονται πάνω ή κάτω από τη τιμή του HC.

Βήμα 2 - εκτίμηση $ΠΠ_{water, total}$

Για τις ιδιαίτερα υδροφοβικές ενώσεις το $ΠΠ_{water, dissolved}$ θα πρέπει να διορθωθεί χρησιμοποιώντας τη συγκέντρωση αναφοράς των αιωρούμενων σωματιδίων (C_{SPM}) τον συντελεστή κατανομής των αιωρούμενων στερεών (Kp,susp).

$$ΠΠ_{water,total} = ΠΠΠ_{water} \cdot \frac{1 + K_{p,susp} \cdot C_{SPM} \cdot 10^{-6}}{1 + K_{oc} \cdot TOC_{test\ result} \cdot 10^{-6}}$$

όπου:

- $ΠΠ_{water,total}$ = Πρότυπα ποιότητας για την συνολική μάζα νερού,
- $ΠΠ_{water,dissolved}$ = Πρότυπο ποιότητας για τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο νερό, προέρχεται κυρίως από δοκιμές τοξικότητας ή βιοσυσσώρευσης
- $K_{p,susp}$ = συντελεστής κατανομής αιωρούμενων στερεών ($l \cdot kg^{-1}$), που υπολογίζεται ως η τιμή K_{oc} της ουσίας ($l \cdot kg^{-1}$) και του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα (f_{oc}) των αιωρούμενων συστατικών TGD (EU 2003)
- C_{SPM} = συγκέντρωση αιωρούμενων συστατικών ($mg \cdot l^{-1}$). Για διάφορους τύπους υδάτινων σωμάτων όπως οι μεγάλοι ποταμοί, έχουν προταθεί συγκεκριμένες τιμές SPM. Οι τιμές που προτείνει η ΕΕ είναι 15 $mg \cdot l^{-1}$ για γλυκό νερό, και 3 $mg \cdot l^{-1}$/L για το αλμυρό νερό. Το ετήσιο μέσο TOC περιεχόμενο για παράδειγμα, του Ρήνου στις Κάτω Χώρες είναι περίπου 4mg/l^{-1}.
- 10^{-6} is = ένας παράγοντας μετατροπής για την μετατροπή του mg σε kg.

Ένας περαιτέρω τρόπος διόρθωσης είναι να βασιστεί ο έλεγχος στην ανάλυση των SPM αντί των μη διηθημένων δειγμάτων νερού. Αυτό συμβαίνει επειδή οι υδρόφοβες ουσίες είναι πιθανότερο να απορροφηθούν από τα SPM σε σχέση με το να διαλυθούν ελεύθερα

στην υδάτινη μάζα. Παρακάτω παρέχονται οι απαραίτητες πληροφορίες για την μετατροπή ενός ΠΠ υδάτινης μάζας σε ένα $ΠΠ_{SPM}$.

Όταν το ΠΠ για μια οργανική χημική ουσία εκφράζεται ως διαλυμένη συγκέντρωση στο νερό ($ΠΠ_{water,dissolved}$), μια αντίστοιχη συγκέντρωση σε SPM μπορεί να υπολογιστεί και να χρησιμοποιηθεί ως συμπληρωματικό πρότυπο. Αυτό πρέπει να γίνει για τις υδρόφοβες οργανικές ουσίες οι συντελεστές κατανομής των οποίων ξεπερνούν τις τιμές που έχουν αναφερθεί παραπάνω. TGD (2010)

Η εξίσωση για την μετατροπή σε συγκέντρωση SPM από τη συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας στο νερό και είναι αντίστροφα είναι η ακόλουθη:

$$ΠΠ_{SPM} = ΠΠwater,dissolved \ . \ Kp,susp$$

όπου:

- $ΠΠ_{SPM}$ = πρότυπα ποιότητας για το νερό που αναφέρεται στη συγκέντρωση ουσιών σταε SPM, TGD (EE 2003), διαθέτει περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα 10%
- $ΠΠ_{water,tdissolved}$ = Πρότυπο ποιότητας για τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο νερό, προέρχεται κυρίως από δοκιμές τοξικότητας ή βιοσυσσώρευσης
- $K_{p,susp}$ = συντελεστής κατανομής αιωρούμενων στερεών ($l \cdot kg^{-1}$), που υπολογίζεται ως η τιμή K_{oc} της ουσίας ($l \cdot kg^{-1}$) και του περιεχόμενου οργανικού άνθρακα (f_{oc}) των αιωρούμενων συστατικών TGD (EU 2003)

Κεφάλαιο 5ο Εφαρμογή μεθοδολογίας εξαγωγής ΠΠΠ σε ενδεικτικές μικροοργανικές ουσίες

5.1 Εισαγωγή

Οι ανθρώπινες και κτηνιατρικές φαρμακευτικές ενώσεις είναι μια πηγή αυξανόμενης περιβαλλοντικής ανησυχίας καθώς χρησιμοποιούνται σε μεγάλες ποσότητες και οι φυσικές και χημικές ιδιότητές τους, δύναται να μεταφερθούν στα υδάτινα συστήματα, όπου τα αποτελέσματά τους στην ανθρώπινη υγεία και τα υδρόβια οικοσυστήματα είναι συνήθως άγνωστα.

Τα φαρμακευτικά είδη υποβάλλονται γενικά, μετά από την εισαγωγή και την απορρόφηση στον ανθρώπινο οργανισμό ή στο σύστημα ζωικού αίματος, σε μια μεταβολική διαδικασία υποβάθμισης. Εντούτοις, σημαντικές συγκεντρώσεις των αρχικών ουσιών εκκρίνονται με μη μεταβολισμένη μορφή ή ως ενεργοί μεταβολίτες μέσω των ούρων ή των περιττωμάτων στα ακατέργαστα λύματα. Ακόμα, μερικά φαρμακευτικά είδη δεν αποσυντίθενται στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων και εισάγονται στο περιβάλλον με την αρχική τους μορφή. Εκτός από τη μεταβολική έκκριση, διατίθενται στο περιβάλλον μέσω της απόρριψης ληγμένων φαρμάκων ή από τις εργοστασιακές μονάδες παρασκευής τους. Ακόμη οι φαρμακευτικές αυτές ουσίες περνούν στα υδάτινα οικοσυστήματα μέσω των νεκρών οργανισμών.

Οι χημικές ουσίες ειδικότερα με οιστρογόνο δράση έχουν προκαλέσει τα τελευταία χρόνια την προσοχή των επιστημόνων, εξαιτίας της παρουσίας τους στο υδάτινο

περιβάλλον. Η ανησυχία αυξάνεται από έρευνες που απέδειξαν ότι οι αυτές οι ορμονικά ενεργές ενώσεις μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα στην αναπαραγωγή των υδρόβιων οργανισμών. Είναι γνωστές και ως ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupters, EDCs). Ως ενδοκρινικός διαταράκτης χαρακτηρίζεται μία εξωγενής ουσία ή ένα μίγμα, που μεταβάλλει τη λειτουργία του ενδοκρινικού συστήματος και κατά συνέπεια προκαλεί αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του οργανισμού ή των απογόνων του. Ο εν δυνάμει ενδοκρινικός διαταράκτης είναι μία εξωγενής ουσία ή ένα μίγμα, η οποία έχει ιδιότητες που αναμένεται να προκαλέσουν ενδοκρινική διαταραχή στον οργανισμό ή στους απογόνους του (WHO 2002. EC 1997).

Επιπλέον τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (Μ.Σ.Α.Φ) αποτελούν μια ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα κατηγορία φαρμακευτικών σκευασμάτων, τόσο για την επιστημονική κοινότητα όσο και για το καταναλωτικό κοινό. Η δυνατότητα χορήγησής τους χωρίς ιατρική συνταγή «διευκολύνει» την ευρεία κατανάλωσή τους σε ενδεδειγμένες και μη καταστάσεις, ενώ παράλληλα το διευρυμένο πεδίο δράσης τους τροφοδοτεί διαρκώς ποικίλες επιστημονικές έρευνες, είτε για νέες εφαρμογές είτε για διερεύνηση ανεπιθύμητων ενεργειών που προκαλούν κατά την διάθεση τους στο περιβάλλον. . Πράγματι έχει αποδειχθεί ότι η απόρριψη τους στο περιβάλλον με μη μεταβολισμένη μορφή λειτουργεί τοξικά για τα υδάτινα οικοσυστήματα.

5.2 Triclosan

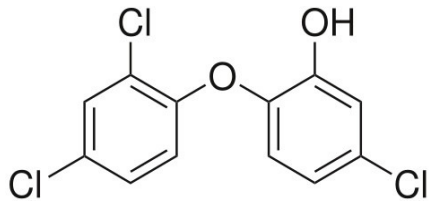
Ονομασία: Triclosan

IUPAC ονομασία: 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol

Άλλες ονομασίες: 2,4,4'-trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether, 5-chloro-(2,4-dichlorophenoxy)phenol, trichloro-2'-hydroxydiphenyl ether, CH-3565, Lexol 300, IrgasanDP 300

5.2.1 Φυσικοχημικές Παράμετροι

Μοριακός Τύπος: $C_{12}H_7Cl_3O_2$
Αριθ. CAS : 3380-34-5
Μοριακό Βάρος: 289.54 g/mol
Σημείο βρασμού: 344.6 °C
Χρώμα και φυσική κατάσταση: λευκή κρυσταλλική σκόνη
Πυκνότητα: 1.49 g/cm3 (στους 20°C):
Διαλυτότητα στο νερό: 4,621 mg/L (στους 25 oC)
Συντελεστής κατανομής (Log Kow): 4,76
Τάση ατμών: 124 mm Hg (στους 25 °C)
Σταθερά του Νόμου Henry: $1,5 \times 10^{-7}$ atm m3/mol (στους 25 °C)



Εικόνα 5.1 *Χημικός τύπος Τριχλωζάνης*

5.2.2 Χρήσεις

Η τριχλωζάνη είναι μία λευκή στερεή οργανική ένωση με ελαφριά φαινολική οσμή. Πρόκειται για μία αρωματική χλωριωμένη ένωση, η οποία στο μόριο της περιέχει τη λειτουργική ομάδα τόσο των αιθέρων όσο και των φαινολών. Είναι ελαφρώς διαλυτή στο νερό, ενώ διαλύεται με μεγάλη ευκολία στην αιθανόλη, στο διαιθυλαιθέρα και σε ισχυρά βασικά διαλύματα (όπως NaOH 1M). Η τριχλωζάνη χρησιμοποιείται ως συντηρητικό ή αντισηπτικό μέσο σε διάφορα φαρμακευτικά προϊόντα όπως αντιμικροβιακά σαπούνια, κρέμες προσώπου, στοματικά διαλύματα και οδοντόπαστες. Η συνεχώς αυξανόμενη επιθυμία της αγοράς για προϊόντα υγιεινής έχει επεκτείνει τη χρήση της τριχλωζάνης στη βιομηχανία υφασμάτων για την παρασκευή αθλητικών ειδών, χαλιών, παπουτσιών και στρωμάτων. Η παρουσία της TCS σε ένα τόσο ευρύ φάσμα προϊόντων έχει ως αποτέλεσμα σημαντική ποσότητα από αυτήν να καταλήγει στις μονάδες βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων και κατά συνέπεια, εφόσον δεν βιοαποικοδομείται, στο φυσικό περιβάλλον (Φουντουλάκης 2005).

Η TCS στις συγκεντρώσεις που χρησιμοποιείται δρα ως βιοκτόνο απολυμαντικό, ενώ σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις εμφανίζει βακτηριοστατική δράση αναστέλλοντας κυρίως τη σύνθεση των λιπαρών οξέων. Τα λιπαρά οξέα είναι απαραίτητα για το σχηματισμό και την αντικατάσταση των μεμβρανικών κυττάρων.

5.2.3 Τύχη στο περιβάλλον

Μετά την απελευθέρωση της TCS στο περιβάλλον, η ένωση μπορεί να υποστεί φωτο-αποικοδόμηση ή βιοαποικοδόμηση. Έρευνες έχουν αποδείξει ότι η τριχλωζάνη μπορεί να μετατραπεί σε άλλες πιθανώς τοξικές ενώσεις, όπως μεθυλο-τριχλωζάνη, διοξίνες και χλωροφόρμιο (Environmental Emergence of Triclosan 2006). Η τριχλωζάνη μπορεί να αντιδράσει με το χλώριο του πόσιμου νερού σχηματίζοντας αέριο χλωροφόρμιο, το οποίο η USEPA κατατάσσει στις πιθανές καρκινογόνες ενώσεις. Επίσης, η αντίδραση της με το ελεύθερο χλώριο του νερού έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό σε μικρότερες ποσότητες ενώσεων που μπορούν με την επίδραση της υπεριώδους ακτινοβολίας να μετατραπούν σε διοξίνες. Αν και παράγονται μικρές ποσότητες διοξινών, η ανησυχία είναι μεγάλη καθώς πρόκειται για εξαιρετικά τοξικές ενώσεις που μπορούν να δράσουν και ως ενδοκρινικοί διαταράκτες. Επίσης, οι διοξίνες είναι χημικά πολύ σταθερές γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα να αποβάλλονται με πολύ αργούς ρυθμούς από τον ανθρώπινο οργανισμό και να παραμένουν για πολύ μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον.

5.2.4 Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα διαθέσιμα τοξικολογικά δεδομένα που προέκυψαν μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση οικοτοξικολογικών ερευνών:

Πίνακας 5.1: *Τιμές τοξικολογικών δεδομένων που οδηγούν σε εξαγωγή ΠΠ της Τριχλωζάνης*

Τριχλωζάνη							
Είδος υδρόβιου μικρ/σμού	**Γλυκό / αλμυρό νερό**	**AF**	**ΕΜΤ -NOEC, EC50, LC50, PNEC (mg/l)**	**ΕΜΤ-ΠΠΠ (μg/l)**	**ΜΕΣ -NOEC, EC50, LC50, PNEC (mg/l)**	**ΜΕΣ-ΠΠΠ (μg/l)**	**Πηγή**
Dapnia Magna	Γ	100	0,34 NOEC	3,4			Orvos *et al.*, (2002)
΄΄	Γ	100			0,18 NOEC (48h)	1,8	Bätscher (2006)
΄΄	Γ	100			0,55 NOEC (48)	5,5	Capdeville *et al.*, (2008)
΄΄	Γ	100	0,04 NOEC	0,4			Capdeville *et al.*, (2008)
΄΄	Γ	1000			0,18 LC50 (24h)	0,18	Ciniglia C. *et al.*, 2005
Pseudokirchneriella subcapitata	Γ	100	0,046 EC50	0,46			RCC (1995)
΄΄	Γ	100			0,00069 NOEC (96h)	0,0069	RCC (1995)
΄΄	Γ	100	0,044 NOEC	0,44			Farre *et al.*, (2008)
΄΄	Γ	100	0,0026 NOEC	0,026			Ferrari *et al.*, (2002)
Selenastrum capricornutum	Γ	100	0,47 LC50	0,47			Tatarazako *et al.*, 2004)
΄΄	Γ	100	0,020 NOEC	0,4			Yang *et al.*, (2008)
Fathead Minnow	Γ	50	0,036 LC50	0,072			ABS Ins. (1990)
΄΄	Γ	1000	0,018 LC50	0,018			Mauer (19986)
΄΄	Γ	50	0,026 NOEC	0,52			Wammer *et al.*, (2006)
Bluegill	Γ	1000			0,096 LC50 (96 h)	0,096	ECB (2004)
΄΄	Γ	1000			0,032 LC50 (96 h)	0,032	Orvos *et al.*, (2002)
΄΄	Γ	1000			0,002 LC50 (48 h)	**0,002**	Farre *et al.*, (2000)
΄΄	Γ	1000	0,006 LC50	0,006			Ishibashiet *et al.*, (2004)
Zebrafish	Γ	1000	0,006 LC50	0,006			Tatarazako *et al.*, (2004)
΄΄	Γ	50	0,002 NOEC	0,04			Ferrari *et al.*, (2002)
Rainbow Trout	Γ	50			0,0036 NOEC (96 h)	0,072	Xie Z *et al.*, (2008)
΄΄	Γ	50			0,0039 NOEC (96 h)	0,078	Ferrari *et al.*, (2002)
PNEC (freshwater)	Γ	10	0,00005	**0,005**			Aranami *et al.*, (2007)
Scenedesmu	Α	100	0,0005 NOEC				Price *et al.*, (2010)

s Suspicatus							
Paleomonetes Pugio	A	1000			0,096 LC50 (96 h)	**0,096**	Carolina Ec. (1997)
Dunaliela Tertiolecta	A	1000	0,15 LC50				Carolina Ec. (1997)
PNEC (saltwater)	A	10	0,0006	**0,06**			Padolfsson - Erici (2002)

Οι τιμές των ΕΜΤ- ΠΠΠ και ΜΕΣ-ΠΠΠ υπολογίστηκαν κατά το δυνατόν όπως περιγράφηκε στα κεφάλαια 3 και 4. Οι υδρόβιες χρόνιες βιβλιογραφικές τιμές NOEC, EC50, LC50, και PNEC για την τριχλωζάνη χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογιστούν τα ζητούμενα ΠΠ, σύμφωνα με το τεχνικό έγγραφο καθοδήγησης της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Τα ΠΠ υπολογίζονται με τη διαίρεση της χαμηλότερης χρόνιας μεταβλητής τοξικότητας από το πιο ευαίσθητο είδος με τον κατάλληλο συντελεστή ασφαλείας. Σύμφωνα με το TGD, όταν οι τιμές NOEC από τη μακροπρόθεσμη έκθεση για ένα, δύο, ή τρία τροφικά επίπεδα ήταν διαθέσιμες, χρησιμοποιείται ένας συντελεστής ασφαλείας 1000, 100, ή 50 ανάλογα με την αξιοπιστία των δεδομένων. Στην προκειμένη περίπτωση λήφθηκαν ως τελικά ΕΜΤ-ΠΠΠ τα ΠΠ που προέκυψαν από τις τιμές PNEC. Η επιλογή αυτή έγινε εξαιτίας της αξιοπιστίας της έρευνας, η οποία κάλυπτε ολοκληρωμένα τα μελετώμενα οικοσυστήματα σε όλα τα τροφικά επίπεδα. Δεν υπήρχαν δεδομένα PNEC για την οξεία τοξικότητα οπότε λήφθηκαν ως ΜΕΣ-ΠΠΠ αυτά που αντιστοιχούν στη πιο ευαίσθητη ταξονομική ομάδα.

<u>Υδάτινα συστήματα πόσιμου νερού</u>

Από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας το ενδεικτικό όριο για το πόσιμο νερό είναι 2 mg/l ενώ η EPA (USA) έχει θεσπίσει ως όριο τα 0,098 mg/l. Εάν θεωρήσουμε το όριο της EPA (USA) και την πλέον συντηρητική εκτίμηση (AF=1) για το ποσοστό που δεν απομακρύνεται με την επεξεργασία, το $ΠΠΠ_{water\text{-}drw}$ ισούται με την αντίστοιχη τιμή για το πόσιμο νερό.

$$EQS_{\text{water, drw}} = \frac{drinking\ water\ \text{standard}}{F_{\text{not removable by treatment}}}$$

Επομένως $ΠΠΠ_{water\text{-}drw}$ = 0,098 mg/l = 98 μg/l

5.2.5 Προτεινόμενα ΠΠΠ για την Τριχλωζάνη

Δεδομένου ότι το $ΠΠΠ_{water-drw}$ έχει υψηλότερη τιμή από τα ΠΠ που προέκυψαν για το γλυκό νερό τα προτεινόμενα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος είναι:

Πίνακας 5.2: *Πρότυπα Ποιότητας Τριχλωζάνης*

ΠΠΠ Τριχλωζάνης		
	ΕΜΤ – ΠΠΠ (μg/l)	**ΜΕΣ – ΠΠΠ (mg/l)**
Γλυκό νερό	0,05	0,002
Αλμυρό νερό	0,06	0.096

5.3 Δις-φαινόλη Α - Bisphenol A

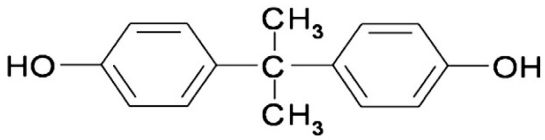
Ονομασία: Bisphenol A

IUPAC ονομασία: 4,4'-(propane-2,2-diyl)diphenol

Άλλες ονομασίες: BPA, *p,p'*-isopropylidenebisphenol, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane.

5.3.1 Φυσικοχημικές Παράμετροι

Αριθ. CAS : 80-05-7
Μοριακός Τύπος: $C_{15}H_{16}O_2$
Μοριακό Βάρος: 228.29 g/mol
Σημείο βρασμού: 220 °C
Χρώμα και φυσική κατάσταση: λευκό ή φαιό φυλλώδες στερεό
Πυκνότητα: 1.20 g/cm3 (στους 20°C):
Διαλυτότητα στο νερό: 172,7 mg/L (στους 25 oC)
Συντελεστής κατανομής (Log Kow): 3,32
Τάση ατμών: 0 mm Hg (στους 25 °C)
Σταθερά του Νόμου Henry: 9.16 x 10^{-12} atm m3/mol (στους 25 °C)



Εικόνα 5.2 *Χημικός τύπος Δις-φαινόλης Α*

5.3.2 Χρήσεις

Η ουσία δις-φαινόλη Α (bpa) είναι μια οργανική ένωση η οποία χρησιμοποιείται για την σύνθεση ορισμένων τύπων πλαστικών, αλλά λόγω της δομής της που μοιάζει με τα οιστρογόνα μπορεί να τα μιμηθεί στον ανθρώπινο οργανισμό και να δημιουργήσει ορμονικές αντιδράσεις. Αποτελεί μία χημική ουσία η οποία χρησιμοποιείται ευρέως για την κατασκευή πλαστικών και ρητινών. Είναι χαρακτηριστικό ότι παράγονται περισσότεροι από 2,2 εκατομμύρια τόνοι της ουσίας ετησίως. Είναι γνωστή η χρήση της

BPA στα πολυκαρβονικά πλαστικά (είδος σκληρού, διαφανούς πλαστικού με μεγάλη αντοχή) τα οποία χρησιμοποιούνται σε πλήθος αντικειμένων καθημερινής χρήσης: CD, DVD, ηλεκτρονικός εξοπλισμός, όπως ξυπνητήρια και ηλεκτρονικοί υπολογιστές, αθλητικός εξοπλισμός, όπως παπούτσια και ακόντια, εξοπλισμός αυτοκινήτων, όπως φώτα και προφυλακτήρες, πλαστικά δοχεία και πλαστικά μπουκάλια ποτών, μπιμπερό, πιάτα, κούπες, ποτήρια, πλαστικά κουτάλια και κονσέρβες. Πλήθος μεγάλων εταιρειών χρησιμοποιούν την ουσία στα προϊόντα τους. Χωρίς αυτό το προστατευτικό περίβλημα (τις ρητίνες που «ντύνουν» το εσωτερικό των κονσερβών και περιέχουν BPA) τα τρόφιμα θα χαλούσαν πολύ πιο εύκολα, ενώ οι κονσέρβες θα «εκρήγνυντο» στα ράφια των σουπερμάρκετ ως αποτέλεσμα της μακρόχρονης επαφής του περιεχομένου τους με το μέταλλο.

Σύμφωνα με σειρά ερευνών, η εν λόγω ουσία προκαλεί βλάβες στο συκώτι, στον θυρεοειδή αδένα και στο αναπαραγωγικό σύστημα, ενώ παράλληλα ενοχοποιείται για νευρολογικές ασθένειες και για την εμφάνιση καρκίνου του θυρεοειδούς αδένα, του προστάτη και των όρχεων

5.3.3 Τύχη στο περιβάλλον

Η δις–φαινόλη Α όταν υπάρχει στην εσωτερική επένδυση των κονσερβών φαγητού έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να περάσει στο προϊόν. Κονσέρβες που περιέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε δις – φαινόλη Α έχουν ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση στο περιεχόμενο της κονσέρβας να ανέρχεται σε 80 μg/kg (Birkett and Lester, 2003). Οι πειραματικές αυτές τιμές είναι σαφώς κάτω από το όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης για τις συγκεντρώσεις της δις – φαινόλης Α σε κονσέρβες φαγητού που είναι 3 mg/kg. Αποτελέσματα άλλων ερευνών δείχνουν ότι υπάρχει διαρροή της δις – φαινόλης Α από την κονσέρβα σε λαχανικά (Birkett and Lester, 2003). Εξ αιτίας του γεγονότος ότι η δις – φαινόλη Α χρησιμοποιείται ευρέως στα νοικοκυριά και στη βιομηχανία αναμένεται να είναι παρούσα στα ανεπεξέργαστα απόβλητα, στα επεξεργασμένα απόβλητα και στην επεξεργασμένη ιλύ (Birkett and Lester, 2003). Οι Fromme et al. (2002) αναφέρουν χαμηλές τιμές συγκεντρώσεων δις – φαινόλης Α σε επιφανειακά νερά (0,0005 – 0,41 μg/l) και σε ιζήματα (0,01 – 0,19 mg/kg). Η απελευθέρωση της BPA στο περιβάλλον μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια της κατασκευαστικής διαδικασίας και από τη διαρροή

της από τα τελικά προϊόντα. Τα στραγγίδια των χωματερών μπορούν να θεωρηθούν ως σημαντική πηγή της BPA που υπάρχει στο περιβάλλον μιας και οι μέσες συγκεντρώσεις που παρουσιάζουν είναι της τάξης των 269 μg/l (Yamamoto et al., 2001). Οι βιομηχανικές πηγές, παρ' όλ' αυτά, θεωρείται πως είναι η κύρια πηγή αυτού του χημικού προϊόντος (Birkett and Lester, 2003).

5.3.4 Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα διαθέσιμα τοξικολογικά δεδομένα που προέκυψαν μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση οικοτοξικολογικών ερευνών:

Πίνακας 5.3: *Τιμές τοξικολογικών δεδομένων που οδηγούν σε εξαγωγή ΠΠ της Δις-φαινόλης Α*

Δις-φαινόλη Α							
Είδος υδρόβιου μικρ/σμού	**Γλυκό/ αλμυρο νερό**	**AF**	**ΕΜΤ -NOEC, EC50, LC50, PNEC (mg/l)**	**ΕΜΤ-ΠΠΠ (μg/l)**	**ΜΕΣ -NOEC, EC50, LC50, PNEC (mg/l)**	**ΜΕΣ-ΠΠ (μg/l)**	**Πηγή**
Dapnia Magna	Γ	100	2,3 NOEC	23			Alexander *et al*., (1998)
,,	Γ	100			3,16 NOEC (48h)	31,6	Caspers *et al*., (1998)
,,	Γ	100			3,16 EC50 (48 h)	31,6	Fromme *et al*., (2002)
,,	Γ	1000			0,17 LC50 (48 h)	0,17	Park & Choi (2007)
Larva Chironomus	Γ	100	3,3 EC50	33			Park & Choi (2007)
Oryzias Latipes	Γ	100			0,12 NOEC (72 d)	0,12	Metcalfe *et al*., (2001)
H. Vulgaris	Γ	100	4,6 NOEC	46			Watts *et al*., (2003)
Rainbow Trout	Γ	50	3,64 NOEC	728			Bayer *et al*. (1999)
Hydra Olgactis	Γ	100	0,170 NOEC	1,7			Fukuhori (2005)
Medaka	Γ	1000	0,448 LC50	0,448			Ishibashiet *et al*., (2004)
Fathead Minnow	Γ	50	1,28 NOEC	25,6			Brower *et al*., (1998)
Zebrafish	Γ	1000	1,5 LC50	1,5			Seyner *et al*., (2003)
Cyprinus Carpio	Γ	50			0,74 NOEC (96 h)	14,8	Brower *et al*., (1999)

,,	Γ	50			0,0039 NOEC (96 h)	**0,078**	Ferrari *et al.* (2002)
PNEC (freshwater)	Γ	10	0,00005	**0,005**			Aranami *et al.*, (2007)
Pimephates Promelas	Α	1000	0,64 LC50	0,64			Sohoni *et al.*, (2001)
Xenopus Laevis	Α	1000			4,65 LC50 (96 h)	**4,65**	Oka *et al.*, (2003)
Poecilia Reticulata	Α	100			0,549 NOEC (96 h)	5,49	Kinnberg *et al.*, (2003)
PNEC (saltwater)	Α	**10**	**0,006**	**0,6**			Wright-Walters *et al.*, (2011)

Οι τιμές των ΕΜΤ- ΠΠΠ και ΜΕΣ-ΠΠΠ υπολογίστηκαν κατά το δυνατόν όπως περιγράφηκε στα κεφάλαια 3 και 4. Οι υδρόβιες χρόνιες βιβλιογραφικές τιμές NOEC, EC50, LC50, και PNEC για την τριχλωζάνη χρησιμοποιήθηκαν για να υπολογιστούν τα ζητούμενα ΠΠ, σύμφωνα με το τεχνικό έγγραφο καθοδήγησης της Ευρωπαϊκής Επιτροπής. Τα ΠΠ υπολογίζονται με τη διαίρεση της χαμηλότερης χρόνιας μεταβλητής τοξικότητας από το πιο ευαίσθητο είδος με τον κατάλληλο συντελεστή ασφαλείας. Σύμφωνα με το TGD, όταν οι τιμές NOEC από τη μακροπρόθεσμη έκθεση για ένα, δύο, ή τρία τροφικά επίπεδα ήταν διαθέσιμες, χρησιμοποιείται ένας συντελεστής ασφαλείας 1000, 100, ή 50 ανάλογα με την αξιοπιστία των δεδομένων. Όπως και στην προηγούμενη περίπτωση λήφθηκαν ως τελικά ΕΜΤ-ΠΠΠ τα ΠΠ που προέκυψαν από τις τιμές PNEC. Η επιλογή αυτή έγινε εξαιτίας της αξιοπιστίας της έρευνας, η οποία κάλυπτε ολοκληρωμένα τα μελετώμενα οικοσυστήματα σε όλα τα τροφικά επίπεδα, σύμφωνα με τη λογική ότι λαμβάνεται υπόψη η αυστηρότερη τιμή για το πιο ευαίσθητο μελετώμενο είδος. Δεν υπήρχαν δεδομένα PNEC για την οξεία τοξικότητα οπότε λήφθηκαν ως ΜΕΣ-ΠΠΠ αυτά που αντιστοιχούν στη πιο ευαίσθητη ταξονομική ομάδα.

<u>Υδάτινα συστήματα πόσιμου νερού</u>

Από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας το ενδεικτικό όριο για το πόσιμο νερό είναι 0.01mg/L ενώ η EPA (USA) έχει θεσπίσει ως όριο τα 0.2 mg/L. Εάν θεωρήσουμε το όριο της WHO και την πλέον συντηρητική εκτίμηση (F=1) για το ποσοστό που δεν απομακρύνεται με την επεξεργασία, το $ΠΠΠ_{water-drw}$ ισούται με την αντίστοιχη τιμή για το πόσιμο νερό.

$$EQS_{\text{water, drw}} = \frac{drinking\ water\ \text{standard}}{F_{\text{not removable by treatment}}}$$

Επομένως $ΠΠΠ_{water\text{-}drw}$ = 0,01mg/L = 10 μg/L

5.3.5 Προτεινόμενα ΠΠΠ για τη Δις-φαινόλη Α

Δεδομένου ότι το $ΠΠΠ_{water\text{-}drw}$ έχει υψηλότερη τιμή από τα ΠΠ που προέκυψαν για το γλυκό νερό τα προτεινόμενα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος είναι:

Πίνακας 5.4: *Πρότυπα Ποιότητας Δις-φαινόλης Α*

ΠΠΠ Δις-φαινόλης Α		
	ΕΜΤ – ΠΠΠ (μg/l)	**ΜΕΣ – ΠΠΠ (mg/l)**
Γλυκό νερό	0,005	0,078
Αλμυρό νερό	0,6	4,65

5.4 Ναπροξένη - Naproxen

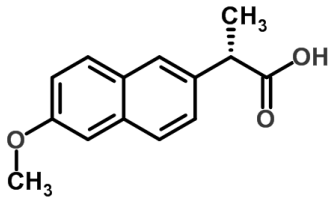
Ονομασία: Naproxen

IUPAC ονομασία: (+)-(*S*)-2-(6-methoxynaphthalen-2-yl) propanoic acid

Άλλες ονομασίες: (αS)-6-Methoxy-α-methyl-2-naphthaleneacetic acid, (2S)-2-(6-Methoxy-2-naphthyl)propanoic acid, (2S)-2-(6-methoxynaphthalen-2-yl)propanoic acid

5.4.1 Φυσικοχημικές Παράμετροι

Αριθ. CAS : 22204-53-1
Μοριακός Τύπος: $C_{14}H_{14}O_3$
Μοριακό Βάρος: 230.259 g/mol
Σημείο βρασμού: 403.888 °C
Χρώμα και φυσική κατάσταση: λευκό ή φαιό φυλλώδες στερεό
Πυκνότητα: 1.198 g/cm3 (στους 20°C):
Διαλυτότητα στο νερό: 15.9 mg/L (στους 25 oC)
Συντελεστής κατανομής (Log Kow): 3,18
Τάση ατμών: 0 mm Hg (στους 25 °C)
Σταθερά του Νόμου Henry: 3,39 x 10^{-10} atm m3/mol (στους 25 °C)



Εικόνα 5.3 *Χημικός τύπος Ναπροξένης*

5.4.2 Χρήσεις

Η ναπροξένη είναι μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο, μέλος της ομάδας του αρυλοξεικού ή προπιονικού οξέος. Χημικά είναι το ενεργό D (+) ισομερές του 6-μεθοξυ-α-μεθυλο-2 ναφθαλενο-οξεικού οξέος. Δομικά και φαρμακολογικά σχετίζεται με την φαινοπροφαίνη και την ιμπουπροφαίνη. Η αναλγητική και αντιφλεγμονώδη δράση της

είναι ισοδύναμη με πολλών άλλων ΜΣΑΦ. Χορηγείται σε ηλικιωμένα άτομα ή σε ασθενείς με ήπια νεφρική ή ηπατική ανεπάρκεια. Η αποτελεσματικότητα και ασφάλειά της έχει εδραιωθεί εδώ και πολλά χρόνια κλινικής χρήσης, γι' αυτό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ΜΣΑΦ πρώτης εκλογής σε ασθενείς με ρευματικά νοσήματα ή επώδυνες καταστάσεις.

5.4.3 Τύχη στο περιβάλλον

Οι φαρμακευτικές ενώσεις όπως η ναπροξένη γενικά μετατρέπονται πλήρως σε υδροδιαλυτούς μεταβολίτες στο ανθρώπινο οργανισμό. Παρ' ολ' αυτά βρίσκονται συχνά ίχνη της ουσίας σε ανθρώπινα απόβλητα. Αυτό συμβαίνει γιατί δεν έχει λάβει χώρα πλήρης μεταβολισμός της ναπροξένης. Μέσω του αποχετευτικού συστήματος μεταφέρεται στους υδάτινους αποδέκτες. Στην βιβλιογραφία υπάρχουν πολλές μελέτες που αποδεικνύουν την ύπαρξη ναπροξένης σε υδάτινους αποδέκτες (Ternes, 1998), (Buser et al., 1998). Ακόμη είναι αποδεδειγμένο ότι η ναπροξένη είναι φωτοευαίσθητη ουσία. Κατά την παραμονή της στο περιβάλλον φωτο-οξειδώνεται και παράγει ελεύθερες ρίζες, υδροξυλία και υπεροξειδία. Αυτό μεταφράζεται στη μείωση της συγκέντρωσης της στους αποδέκτες. Παράλληλα όμως έχει παρατηρηθεί ότι τα παράγωγα της φωτο-οξείδωσης μπορεί να έχουν τοξική δράση στα οικοσυστήματα. (Moore and Chappuis, 1988; Condorelli et al.,1993).

5.4.4 Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα διαθέσιμα τοξικολογικά δεδομένα που προέκυψαν μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση οικοτοξικολογικών ερευνών:

Πίνακας 5.5: *Τιμές τοξικολογικών δεδομένων που οδηγούν σε εξαγωγή ΠΠ της Ναπροξένης*

Ναπροξένη							
Είδος υδρόβιου μικρ/σμού	**Γλυκό/ αλμυρό νερό**	**AF**	**ΕΜΤ -NOEC, EC50, LC50, PNEC (mg/l)**	**ΕΜΤ-ΠΠΠ (μg/l)**	**ΜΕΣ -NOEC, EC50, LC50, PNEC (mg/l)**	**ΜΕΣ-ΠΠ (μg/l)**	**Πηγή**
Dapnia Magna	Γ	100	166 EC50	1660			Cleuvers (2004)
‘’	Γ	100	174 EC50	1740			Cleuvers (2003)
‘’	Γ	100	140 EC50	1400			Rodriguez *et al*., (2005)
‘’	Γ	100	59,44 EC50	594,4			DellaGreca *et al*., (2004)
Pseudokirchneriella subcapitata	Γ	100	31,80 EC50	318			Zuccato *et al*., (2001)
Scenedesmus subspicatus	Γ	100	39 EC50	390			Isidori *et al*., (2005)
Anabaena flosaquae	Γ	100	27 EC50	270			Straub *et al*., (2006)
Lumbriculus variegatus	Γ	1000			68 LC50 (96 h)	68	Straub *et al*., (2006)
Brachionus calyciflorus	Γ	1000			62 LC50 (24 h)	**62**	Isidori *et al*., (2005)
PNEC (freshwater)	Γ	10	0,037	**3,7**			Straub *et al*., (2005)
Lepomis macrochirus	Α	1000			560 LC50 (24 h)	560	Rodriguez *et al*.,. (2005)
Sinorhizobium meliloti	Α	100	296 EC50	2960			DellaGreca *et al*., (2004)
Vibrio fischeri	Α	100	42,3 EC50	**423**			Botsford (2002)
Hyalella azteca	Α	1000			383 LC50 (96 h)	**383**	Rodriguez *et al*., (2005)

Στην προκειμένη περίπτωση λήφθηκε ως τελικό ΕΜΤ-ΠΠΠ για το γλυκό νερό το ΠΠ που προέκυψε από τη διαθέσιμη τιμή PNEC. Όσων αφορά στο αλμυρό νερό, λήφθηκε η τιμή που αντιστοιχεί στα άλγη καθώς ήταν η χαμηλότερη από τα διαθέσιμα δεδομένα. Η επιλογή αυτή έγινε εξαιτίας της αξιοπιστίας της έρευνας και σύμφωνα με την οδηγία ότι λαμβάνεται υπόψη η αυστηρότερη τιμή για το πιο ευαίσθητο μελετώμενο είδος. Όσων αφορά στην οξεία τοξικότητα λήφθηκαν ως τελικά ΜΕΣ-ΠΠΠ αυτά που αντιστοιχούσαν στις πιο ευαίσθητες ταξονομικές ομάδες και είχαν την χαμηλότερη τιμή.

5.4.5 Προτεινόμενα ΠΠΠ για τη Ναπροξένη

Δεδομένου ότι δεν υπάρχει όριο για το πόσιμο νερό οπότε και δεν υπάρχει $ΠΠΠ_{water-drw}$ τα προτεινόμενα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος είναι:

Πίνακας 5.6: *Πρότυπα Ποιότητας Ναπροξένης*

ΠΠΠ Ναπροξένης		
	ΕΜΤ – ΠΠΠ (μg/l)	**ΜΕΣ – ΠΠΠ (mg/l)**
Γλυκό νερό	3,7	62
Αλμυρό νερό	423	383

5.5 Ιμπουπροφαίνη - Ibuprofen

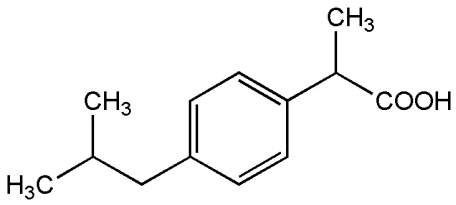
Ονομασία: Ibuprofen

IUPAC ονομασία: (*RS*)-2-(4-(2-methylpropyl)phenyl)propanoic acid

Άλλες ονομασίες: 2-(4-isobutylphenyl)propanoic acid**,** 2-(4-Isobutylphenyl)-ropionic acid**,** 2-(4-Isobutylphenyl)propionic Acid

5.5.1 Φυσικοχημικές Παράμετροι

Αριθ. CAS : 15687-27-1
Μοριακός Τύπος: $C_{13}H_{18}O_2$
Μοριακό Βάρος: 206.29 g/mol
Σημείο βρασμού: 403.888 °C
Χρώμα και φυσική κατάσταση: λευκό κρυσταλλικό στερεό
Πυκνότητα: 1.03g/cm3 (στους 20°C):
Διαλυτότητα στο νερό: 57.974mg/L (στους 25 oC)
Συντελεστής κατανομής (Log Kow): 3,79
Τάση ατμών: 0 mm Hg (στους 25 °C)
Σταθερά του Νόμου Henry: 1,57 x 10^{-7} atm m3/mol (στους 25 °C)



Εικόνα 5.4 *Χημικός τύπος Ιμπουπροφαίνης*

5.5.2 Χρήσεις

Η ιμπουπροφαίνη είναι υπόλευκη έως λευκή σκόνη ή κρυσταλλική και συμπαγής ουσία με ελαφρά οσμή και γεύση. Είναι πρακτικά αδιάλυτη στο ύδωρ, αλλά πολύ διαλυτή στο οινόπνευμα και το χλωροφόρμιο, ελεύθερα έως πολύ διαλυτή στην ακετόνη και την μεθυλική αλκοόλη, ελεύθερα διαλυτή στον αιθέρα και το διχλωρομεθάνιο και ελαφρά διαλυτή στο οξικό αιθύλιο. Είναι το πρώτο παράγωγο του προπιονικού οξέος που

χρησιμοποιήθηκε στις περισσότερες χώρες του κόσμου. Πρόκειται για ένα ισχυρό μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (ΜΣΑΦ), με πολύ καλή γαστρεντερική και γενικότερη ανοχή σε μακροχρόνια χορήγηση. Η αποτελεσματικότητα και ασφάλειά της έχουν καθιερωθεί μετά από μακροχρόνια κλινική εμπειρία και παρακολούθηση.

5.5.3 Τύχη στο περιβάλλον

Η Ιμπουπροφαίνη απελευθερώνεται στα υδάτινα σώματα κατά κύριο λόγο μέσω του αποχετευτικού συστήματος και έχει ανιχνευθεί στις συγκεντρώσεις 4 μg/L μέχρι και 24.6 μg/L στα επεξεργασμένα απόβλητα (Metcalfe et.al., 2003). Σε μια έρευνα για 139 ποταμούς σε 30 κράτη η ιμπουπροφαίνη ανιχνεύθηκε στους 84 σε μια μεση συγκέντρωση 0.20 μg/L και με μέγιστη τιμή1.0 μg/L (Kolpin et.al., 2002). Σε άλλες μελέτες, η ιμπουπροφαίνη ανιχνεύθηκε σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις της τάξης των ng/L. Το περιστατικό ibuprofen στα νερά επιφάνειας ελέγχθηκε στη λίμνη Greifensee. Οι συγκεντρώσεις ibuprofen ανιχνεύθηκαν στη σειρά 2-8 ng/L (Buser και λοιποί 1999). Ο βαθμός με τον οποίο απελευθερώνεται η ένωση εξαρτάται άμεσα από την μορφή επεξεργασίας των αποβλήτων. Έχει βρεθεί ότι στα δευτεροταγή συστήματα επεξεργασίας απελευθερώνεται μεγαλύτερη συγκέντρωση ιμπουπροφαίνης σε σχέση με τα τριτοταγή συστήματα.

5.5.4 Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα διαθέσιμα τοξικολογικά δεδομένα που προέκυψαν μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση οικοτοξικολογικών ερευνών:

Πίνακας 5.7: *Τιμές τοξικολογικών δεδομένων που οδηγούν σε εξαγωγή ΠΠ της Ιμπουπροφαίνης*

Ιμπουπροφαίνη						
Είδος υδρόβιου μικρ/σμού	**Γλυκό/ αλμυρο νερό**	**ΕΜΤ-NOEC, EC50, LC50, PNEC (mg/l)**	**ΕΜΤ-ΠΠΠ (μg/l)**	**ΜΕΣ-NOEC, EC50, LC50, PNEC (mg/l)**	**ΜΕΣ-ΠΠ (μg/l)**	**Πηγή**
Dapnia Magna	Γ			9,06 LC50 (24 h)	**9,06**	Cleuvers (2004)
"	Γ	5,2 NOEC	52			Pal *et al*., (2010)
Skeletonema costatum	Γ	7,1 NOEC	71			Buser *et al*., (1999)
Chlamydomonas	Γ	12,4 EC50	124			Santos *et al*., (2009)
Anabaena flos-aquae	Γ	27 EC50	270			Kagle *et al*., (2009)
Lumbriculus variegatus	Γ			68 LC50 (96 h)	68	Straub *et al*., (2006)
Brachionus calyciflorus	Γ			62 LC50 (24 h)	62	Isidori *et al*., (2005)
PNEC (freshwater)	Γ	0,0071	**0,71**			Pal *et al*., (2010)
Scenedesmus subspicatus	Α	32 NOEC	320			Kagle *et al*., (2009)
Vibrio fischeri	Α	35 EC50	350			Santos *et. al.* (2009)

Στην προκειμένη περίπτωση λήφθηκε ως τελικό ΕΜΤ-ΠΠΠ για το γλυκό νερό το ΠΠ που προέκυψε από τη διαθέσιμη τιμή PNEC. Όσων αφορά στο αλμυρό νερό, λήφθηκε η τιμή που αντιστοιχεί στα άλγη καθώς ήταν η χαμηλότερη από τα διαθέσιμα δεδομένα. Η επιλογή αυτή έγινε εξαιτίας της αξιοπιστίας της έρευνας και σύμφωνα με την οδηγία ότι λαμβάνεται υπόψη η αυστηρότερη τιμή για το πιο ευαίσθητο μελετώμενο είδος. Όσων αφορά στην οξεία τοξικότητα λήφθηκε ως τελικό ΜΕΣ-ΠΠΠ για το γλυκό νερό αυτό που αντιστοιχούσε στην πιο ευαίσθητη ταξονομική ομάδα και είχε τη χαμηλότερη τιμή. Για το αλμυρό νερό δεν βρέθηκαν δεδομένα οξείας τοξικότητας.

5.5.5 Προτεινόμενα ΠΠΠ για τη Ιμπουπροφαίνη

Δεδομένου ότι δεν υπάρχει όριο για το πόσιμο νερό οπότε και δεν υπάρχει $ΠΠΠ_{water-drw}$ τα προτεινόμενα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος είναι:

Πίνακας 5.8: *Πρότυπα Ποιότητας Ιμπυπροφαίνης*

ΠΠΠ Ιμπουπροφαίνη		
	ΕΜΤ – ΠΠΠ (μg/l)	**ΜΕΣ – ΠΠΠ (mg/l)**
Γλυκό νερό	0,71	9,06
Αλμυρό νερό	320	-

5.6 Κετοπροφαίνη - Ketoprofen

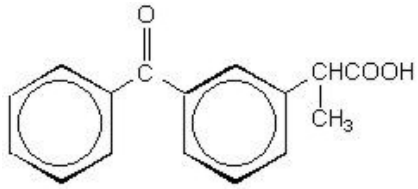
Ονομασία: Ketoprofen

IUPAC ονομασία: (*RS*)-2-(3-benzoylphenyl)propanoic acid

Άλλες ονομασίες: 2-(4-isobutylphenyl)propanoic acid, 2-(4-Isobutylphenyl)-ropionic acid, 2-(4-Isobutylphenyl)propionic Acid

Φυσικοχημικές Παράμετροι

Αριθ. CAS : Αριθ. CAS: 22071-15-4
Μοριακός Τύπος: $C_{16}H_{14}O_3$
Μοριακό Βάρος: 254.281 g/mol
Σημείο βρασμού: 403.888 °C
Χρώμα και φυσική κατάσταση: λευκή σκόνη
Πυκνότητα: 1.198 g/cm3 (στους 20°C):
Διαλυτότητα στο νερό: 256.06 mg/L (στους 25 oC)
Συντελεστής κατανομής (Log Kow): 3,00
Τάση ατμών: 0 mm Hg (στους 25 °C)
Σταθερά του Νόμου Henry: 2,12 x 10^{-11} atm m3/mol (στους 25 °C)



Εικόνα 5.5 *Χημικός τύπος Κετοπροφαίνης*

5.6.1 Χρήσεις

Η κετοπροφαίνη είναι υπόλευκη έως λευκή, άοσμη, μη υγροσκοπική, λεπτή έως κοκκώδης, σκόνη. Η κετοπροφαίνη είναι ένα αποτελεσματικό μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο, με ισχυρή αναλγητική δράση. Έχει χρησιμοποιηθεί από πολλών ετών στη θεραπεία των ρευματικών και άλλων νοσημάτων και η ασφάλειά της έχει διακριβωθεί μετά από μακροχρόνια κλινική χρήση, γι΄αυτό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν ΜΣΑΦ πρώτης εκλογής. Έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να

χορηγηθεί σε μία δόση ημερησίως, ενδομυϊκά ή per os. Οι ανεπιθύμητες ενέργειές της είναι τυπικές των περισσότερων ΜΣΑΦ και προέρχονται κυρίως από το γαστρεντερικό. Η κετοπροφαίνη είναι μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο με αναλγητικές και αντιπυρετικές ιδιότητες. Οι αντιφλεγμονώδεις, αναλγητικές και αντιπυρετικές ιδιότητές της έχουν δειχθεί σε ζωικά και in vitro πειραματικά συστήματα. Σε μοντέλα φλεγμονής, έχει ανασταλτικές ιδιότητες στη σύνθεση των προσταγλανδινών και των λευκοτριενών, δραστηριότητα αντιβραδυκινίνης και σταθεροποιεί τα λυσοσώματα των μεμβρανών. Πάντως, ο μηχανισμός δράσης της, όπως των άλλων ΜΣΑΦ, δεν είναι πλήρως γνωστός.

5.6.2 Τοξικότητα σε υδρόβιους οργανισμούς

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα διαθέσιμα τοξικολογικά δεδομένα που προέκυψαν μετά από βιβλιογραφική αναζήτηση οικοτοξικολογικών ερευνών:

Πίνακας 5.9: *Τιμές τοξικολογικών δεδομένων που οδηγούν σε εξαγωγή ΠΠ της Κετοπροφαίνης*

Κετοπροφαίνη						
Είδος υδρόβιου μικρ/σμού	**Γλυκό/ αλμυρό νερό**	**ΕΜΤ-NOEC, EC50, LC50, PNEC (mg/l)**	**ΕΜΤ-ΠΠΠ (μg/l)**	**ΜΕΣ-NOEC, EC50, LC50, PNEC (mg/l)**	**ΜΕΣ-ΠΠ (μg/l)**	**Πηγή**
Dapnia Magna	Γ	0,52 NOEC	5,2			Barcelo (2003)
	Γ	0,101 NOEC	1,01			Robin (1999)
Pseudokirchneriella subcapitata	Γ	32 EC50	320			Ying (2009)
PNEC (freshwater)	Γ	0,0153	**1,53**			Wuersch (2005)
Vibrio Fisheri	Α	12,6 EC50	**126**			Farre *et al*., (2003)
Guppy (Poecilia Reticulata)	Α			124 LC50 (96 h)	**124**	Buser *et al*., (2003)

Στην προκειμένη περίπτωση λήφθηκε ως τελικό ΕΜΤ-ΠΠΠ για το γλυκό νερό το ΠΠ που προέκυψε από τη διαθέσιμη τιμή PNEC. Όσων αφορά στο αλμυρό νερό, λήφθηκε η τιμή EC50 που αντιστοιχεί στα ψάρια καθώς ήταν η χαμηλότερη από τα διαθέσιμα δεδομένα.

Η επιλογή αυτή έγινε εξαιτίας της αξιοπιστίας της έρευνας και σύμφωνα με την οδηγία ότι λαμβάνεται υπόψη η αυστηρότερη τιμή για το πιο ευαίσθητο μελετώμενο είδος. Όσων αφορά στην οξεία τοξικότητα λήφθηκε ως τελικό ΜΕΣ-ΠΠΠ για το αλμυρό νερό αυτό που αντιστοιχούσε στην πιο ευαίσθητη ταξονομική ομάδα και είχε τη χαμηλότερη τιμή. Για το γλυκό νερό δεν βρέθηκαν δεδομένα οξείας τοξικότητας

Υδάτινα συστήματα πόσιμου νερού

Από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας το ενδεικτικό όριο για το πόσιμο νερό είναι 0,6mg/l. Εάν θεωρήσουμε μια συντηρητική εκτίμηση (F=1) για το ποσοστό που δεν απομακρύνεται με την επεξεργασία, το $ΠΠΠ_{water\text{-}drw}$ ισούται με την αντίστοιχη τιμή για το πόσιμο νερό.

$$EQS_{\text{water, drw}} = \frac{drinking\ water\ \text{standard}}{F_{\text{not removable by treatment}}}$$

Επομένως $ΠΠΠ_{water\text{-}drw}$ = 0,06 mg/L = 60 μg/L

5.6.1 Προτεινόμενα ΠΠΠ για τη Κετοπροφαίνη

Δεδομένου ότι το $ΠΠΠ_{water\text{-}drw}$ έχει υψηλότερη τιμή από τα ΠΠ που προέκυψαν για το γλυκό νερό τα προτεινόμενα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος είναι:

Πίνακας 5.10: *Πρότυπα Ποιότητας Κετοπροφαίνης*

ΠΠΠ Κετοπροφαίνης		
	ΕΜΤ – ΠΠΠ (μg/l)	**ΜΕΣ – ΠΠΠ (mg/l)**
Γλυκό νερό	1,53	-
Αλμυρό νερό	126	124

Πίνακας 5.11: *Συγκεντρωτικός πίνακας με τις τιμές ΠΠΠ που εξάχθηκαν για το γλυκό και το αλμυρό νερό αντίστοιχα*

Χημική Ουσία	**Γλυκό/ Αλμυρό νερό**	**Προτεινόμενο ΕΜΤ-ΠΠΠ (μg/l)**	**Προτεινόμενο ΜΕΣ-ΠΠΠ (μg/l)**
Τριχλωζάνη	Γ	0,005	0,002
	Α	0,06	0,096
Δις-φαινόλη Α	Γ	0,005	0,078
	Α	0,6	4,65
Ναπροξένη	Γ	3,7	62
	Α	423	383
Ιμπουπροφαίνη	Γ	0,71	9,06
	Α	320	-
Κετοπροφαίνη	Γ	1,53	-
	Α	126	124

Οι μελετώμενες ενώσεις εντοπίζονται πολύ συχνά στους υδάτινους αποδέκτες και σε μεγάλες συγκεντρώσεις λόγω της ευρείας χρήσης τους. Η έρευνα για την αξιολόγηση της τοξικολογικής επικινδυνότητας τους οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η εξαγωγή ενός ΠΠΠ είναι πολύπλοκη διαδικασία καθώς δεν είναι πάντα διαθέσιμα όλα τα απαραίτητα τοξικολογικά δεδομένα ή επειδή αυτά μπορεί να διαφέρουν μεταξύ τους. Πράγματι όπως φαίνεται στους πίνακες 5.1, 5.3, 5.5, 5.7, και 5.9 σε μερικές περιπτώσεις υπήρχαν περισσότερες από μία διαθέσιμες τιμές τοξικολογικών δεδομένων. Στην περίπτωση αυτή έπρεπε να γίνει αξιολόγηση βάσει της αξιοπιστία της έρευνας, της χρονικής της έκτασης και της ημερομηνίας εξαγωγής της.

Όπως μπορεί κανείς να συμπεράνει, τα όρια της ιμπουπροφαίνης αλλά ιδιαίτερα της τριχλωζάνης και της δις-φαινόλης Α είναι σημαντικά χαμηλά σε σύγκριση με αντίστοιχες ενώσεις που βρίσκονται στη λίστα προτεραιοτήτων της ΕΕ. π.χ. Η εννεϋλοφαινόλη έχει ΕΜΤ-ΠΠΠ= 0,3 μg/l. Επομένως προτείνεται να πραγματοποιηθεί εκτενέστερη έρευνα σχετικά με τις εξεταζόμενες ουσίες έτσι ώστε τα δεδομένα να εξάγονται εμπεριστατωμένα και αν είναι δυνατόν από υδάτινους αποδέκτες όσο το δυνατόν πλησιέστερα στο κλίμα και στις συνθήκες που χαρακτηρίζουν τους υδάτινους αποδέκτες προς προστασία κάθε κράτους μέλους.

Κεφάλαιο 6ο Συμπεράσματα

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας αναφέρθηκαν οι εντολές της Οδηγίας-Πλαίσιο περί Υδάτων όσων αφορά στην εξαγωγή Προτύπων Περιβαλλοντικής Ποιότητας. Στη συνέχεια αναπτύχθηκε το γενικό μεθοδολογικό πλαίσιο που ακολουθείται προκειμένου να διαμορφωθούν οι τιμές των ΠΠΠ. Τέλος πραγματοποιήθηκε η ενδεικτική εξαγωγή ΠΠΠ κάποιων μικροοργανικών φαρμακευτικών ενώσεων με οικοτοξικολογικό ενδιαφέρον.

Από τη μελέτη αυτή μπορούμε να συμπεράνουμε ότι :

- Σε εθνικό επίπεδο, το κάθε κράτος μέλος έχει την δυνατότητα να ορίσει δικά του ΠΠΠ, τα οποία υπόκεινται την ίδια διαδικασία όπως οι ουσίες προτεραιότητας που έχουν προταθεί από την ΕΕ, προκειμένου να διασφαλιστεί η οικολογική ποιότητα των υδάτινων σωμάτων της χώρας
- Για τον λόγο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό να αποσαφηνιστεί η διαδικασία εξαγωγής των ΠΠΠ έτσι ώστε να αποφευχθούν οικολογικοί κίνδυνοι αλλά και υπερ-αυστηρές περιβαλλοντικές πολιτικές.
- Τα ΠΠΠ συνήθως αφορούν σε μικροοργανικές ενώσεις και μέταλλα.
- Η εξαγωγή των ΠΠΠ βασίζεται σε τοξικολογικά δεδομένα που αποτελούν μέσο εκτίμησης της επικινδυνότητας των διαφόρων ουσιών ανάλογα με το μελετούμενο περιβάλλον.
- Μελετώνται υδρόβιοι οργανισμοί (είδη άγριας πανίδας και χλωρίδας, ιζήματα, έδαφος, φύκη και φυτά)
- Τα δεδομένα που προκύπτουν στηρίζονται σε μελέτες όπου προσδιορίζεται η επίδραση μίας ουσίας πάνω σε συγκεκριμένο πειραματικό οργανισμό μετά από

συγκεκριμένο χρόνο σε συνάρτηση με αυξανόμενες ποσότητες ή τοξικής ουσίας. Εκφράζεται με τα σύμβολα (LD50. LC50, I.D90. EC50 κλπ)

- Η έρευνα σχετικά με τα ΠΠΠ συνεχίζεται και οι λίστες επικίνδυνων ουσιών εμπλουτίζονται καθώς αυξάνονται οι βάσεις τοξικολογικών δεδομένων.
- Η εξαγωγή των ΠΠΠ μπορεί να παρουσιαστεί περιληπτικά με τα εξής βήματα: 1) Αναγνώριση δεκτών και συστημάτων σε κίνδυνο, 2) Καταχώρηση και αξιολόγηση ποιοτικών δεδομένων, 3)Εξαγωγή ΠΠΠ, 4) Έγκριση-παρακολούθηση
- Υπάρχουν δύο βασικά είδη ΠΠΠ, τα μακροπρόθεσμα πρότυπα, ΕΜΤ-ΠΠΠ (AA-EQS) και τα βραχυπρόθεσμα πρότυπα, ΜΕΣ-ΠΠΠ (MAC-EQS)
- Οι μέθοδοι εξαγωγής ΠΠΠ που χρησιμοποιούνται είναι: 1) η αιτιοκρατική, 2) και η πιθανολογική προσέγγιση.
- Πιο συγκεκριμένα για την εξαγωγή χρησιμοποιούνται τοξικολογικά δεδομένα (LC50, EC50, NOEC) και γίνεται η εφαρμογή κατάλληλου AF ανά περίπτωση
- Στην συνέχεια προσδιορίζονται ΠΠ για την οξεία οικοτοξικότητα ($ΠΠ_{water, eco}$) στο νερό, για τη δευτεροβάθμια δηλητηρίαση των σαρκοβόρων ζώων ($ΠΠ_{biota, secpois}$), για την ανθρώπινη κατανάλωση προϊόντων αλιείας ($ΠΠ_{biota,hh}$) και για την ανθρώπινη κατανάλωση πόσιμου νερού ($ΠΠ_{hh, dw}$)
- Γίνεται η μετατροπή σε ισοδύναμες συγκεντρώσεις νερού και τέλος πραγματοποιείται η εξαγωγή του ολικού ΠΠΠ

Κατά την εξαγωγή ΠΠΠ για τις μελετώμενες ενώσεις διαπιστώθηκε ότι:

- Οι διαθέσιμες έρευνες είναι συχνά αμφισβητήσιμες και έρχονται σε αντιπαράθεση καθώς τα μελετώμενα συστήματα είναι έμβια οικοσυστήματα και διάφοροι εξωγενείς παράγοντες επιδρούν σε αυτά.
- Η εξαγωγή ενός ΠΠΠ είναι πολύπλοκη διαδικασία καθώς δεν είναι πάντα διαθέσιμα όλα τα απαραίτητα τοξικολογικά δεδομένα ή επειδή αυτά μπορεί να διαφέρουν μεταξύ τους.
- Τα ΠΠΠ που προέκυψαν είναι όλα πολύ χαμηλά το οποίο σημαίνει ότι χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής.
- Για το γλυκό νερό τα ενδεικτικά ΕΜΤ-ΠΠΠ που προέκυψαν ήταν:
    - Τριχλωζάνη → 0,005 μg/l, Δις-φαινόλη Α → 0,005 μg/l, Ιμπουπροφαίνη → 0,71 μg/l, Ναπροξένη → 3,7 μg/l, Κετοπροφαίνη → 1,53 μg/l.
    - Για το αλμυρό νερό:

- Τριχλωζάνη → 0,06 μg/l, Δις-φαινόλη Α → 0,6 μg/l, Ιμπουπροφαίνη → 320 μg/l, Ναπροξένη → 423 μg/l, Κετοπροφαίνη → 126 μg/l.

- Όπως μπορεί κανείς να συμπεράνει, τα όρια της ιμπουπροφαίνης αλλά ιδιαίτερα της τριχλωζάνης και της δις-φαινόλης Α είναι σημαντικά χαμηλά σε σύγκριση με αντίστοιχες ενώσεις που βρίσκονται στη λίστα προτεραιοτήτων της ΕΕ. π.χ. Η εννεϋλοφαινόλη έχει ΕΜΤ-ΠΠΠ= 0,3 μg/l.
- Τα ενδεικτικά ΜΕΣ-ΠΠΠ που προέκυψαν ήταν:
  - Για το γλυκό νερό τα αποτελέσματα ήταν:
  - Τριχλωζάνη → 0,002 μg/l, Δις-φαινόλη Α → 0,078 μg/l, Ιμπουπροφαίνη → 9,06 μg/l, Ναπροξένη → 62 μg/l.
  - Για το αλμυρό νερό:
  - Τριχλωζάνη → 0,096 μg/l, Δις-φαινόλη Α → 4,65 μg/l, Ναπροξένη → 383 μg/l, Κετοπροφαίνη → 124 μg/l.
- Τα όρια της κετοπροφαίνης αλλά ιδιαίτερα της τριχλωζάνης και της δις-φαινόλης Α είναι σημαντικά χαμηλά σε σύγκριση με αντίστοιχες ενώσεις που βρίσκονται στη λίστα προτεραιοτήτων της ΕΕ.
- Επίσης δεδομένης της συχνότητας χρήσης των παραπάνω ουσιών κρίνεται απαραίτητο να διενεργηθούν παραπάνω οικοτοξικολογικές μελέτες έτσι ώστε να εκτιμηθούν αρτιότερα οι συνέπειες της διάθεσης τους στο περιβάλλον

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Αράπης Γ., 1998. Σημειώσεις γεωργικής οικοτοξικολογίας. Γ.Π.Α.
2. Βαλαβανίδης Αθ., 2007. Οικοτοξικολογία και Περιβαλλοντική Τοξικολογία: Ερευνητική Μεθοδολογία και Εκτίμηση Οικολογικού Κινδύνου από Επικίνδυνες Χημικές Ουσίες. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
3. Βαλαβανίδης Αθ. 1999. Βασικές Αρχές Περιβαλλοντικής Χημείας, Οικοτοξικολογίας και Εκτίμησης Οικολογικού Κινδύνου. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
4. Γιαννάκου Ουρ., (2000): ‘’Εκτίμηση της επίδρασης της οργανικής ρύπανσης στην ποιότητα των ρεόντων υδάτων με τη χρήση βενθικών μακροασπόνδυλων οργανισμών’’, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Κτηνιατρικής, Εργαστήριο Οικολογίας και Προστασίας Περιβάλλοντος. Θεσσαλονίκη 2000.
5. ΕΛΚΕΘΕ, 2003. ‘’Συλλογή και Αξιολόγηση Οικολογικών Δεδομένων Ποταμών και Λιμνών για την εφαρμογή της Οδηγίας 2000/60. Τελική Έκθεση’’. Επιμέλεια: Διαπούλης Α., Εθνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών. Ινστιτούτο Εσωτερικών Υδάτων.
6. ΕΛΚΕΘΕ, 2006. ‘’Εφαρμογή στην Ελλάδα της Οδηγίας Πλαίσιο για τα ύδατα 2000/60/ΕΕ.

7. Καραβοκύρης και συν. (2009). Παροχή Συμβουλευτικών Υπηρεσιών για Αξιολόγηση των Αποτελεσμάτων των Προγραμμάτων Παρακολούθησης για τα Επιφανειακά Ύδατα στα Πλαίσια του Αρθρου 8 της Οδηγίας. Σύμβαση ΤΑΥ 54/2009. Τεχνική Έκθεση.

8. ΚΥΑ 15784/1864/2001, Ειδικό πρόγραμμα μείωσης της ρύπανσης των νερών του Παγασητικού κόλπου από απορρίψεις επικίνδυνων ουσιών του καταλόγου ΙΙ, της

9. ΚΥΑ 46399/1352/1986, Απαιτούμενη ποιότητα των επιφανειακών νερών που προορίζονται για: "πόσιμα", "κολύμβηση", "διαβίωση ψαριών σε γλυκά νερά" και "καλλιέργεια και αλιεία οστρακοειδών", μέθοδοι μέτρησης, συχνότητα δειγματοληψίας και ανάλυση των επιφανειακών νερών που προορίζονται για πόσιμα, σε συμμόρφωση με τις Οδηγίες του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων 75/440/ΕΟΚ, 76/160/ΕΟΚ, 78/659/ΕΟΚ, 79/293/ΕΟΚ και 79/ 869/ΕΟΚ.

10. ΚΥΑ 50388/2704/2003, Τροποποίηση και συμπλήρωση της ΠΥΣ 2/2001.

11. ΚΥΑ 15782/1849/2001, Ειδικό πρόγραμμα μείωσης της ρύπανσης για τα επιφανειακά ύδατα των λιμνών Βεγορίτιδας, Πετρών και του ποταμού Σουλού, από απορρίψεις επικίνδυνων ουσιών του καταλόγου ΙΙ, της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ.

12. Νόμος 3199/2003/Α΄280. Προστασία και διαχείριση των υδάτων – Εναρμόνιση με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000.

13. Οδηγία 91/692/ΕΟΚ της 23 Δεκεμβρίου 1991 για την τυποποίηση και το εξορθολογισμό των εκθέσεων που αφορούν την εφαρμογή ορισμένων οδηγιών για το περιβάλλον.

14. Οδηγία 76/464/ΕΟΚ. ΚΥΑ 16190/1335/1997, Μέτρα και όροι για την προστασία των νερών από την νιτρορρύπανση γεωργικής προέλευσης.

15. Οικονόμου Α. και Σκουλικίδης Ν. (2002). Συνθήκες αναφοράς, οικολογική ποιότητα και ταξινόμηση των εσωτερικών νερών της χώρας με την Οδηγία 2000/60. Πρακτικά Ημερίδας ‘Οδηγία Πλαίσιο 2000/60 – Εναρμόνιση με την ελληνική πραγματικότητα’.

16. Σκουλικίδης Ν. (επιμέλεια έκδοσης), Α. Οικονόμου, Ι. Καραοΰζας, Λ. Βαρδάκας, Κ. Gκρίτζαλης, Σ. Ζόγκαρης, Η. Δημητρίου και Βασίλειος Τάχος (2008). Υδρολογική και Βιογεωχημική ή παρακολούθηση στη λεκάνη απορροής του Ευρώτα. Τελική Τεχνική Έκθεση 1, ΕΛ.Κ.Θ.Ε. LIFE-ENVIRONMENT: LIFE0 5 ENV/GR/000245,

"ENVIRONMENTAL FRIENDLY TECHNOLOGIES FOR RURAL DEVELOPMENT".

17. ΥΠ ΑΝ (2003). Σχέδιο προγράμματος διαχείρισης των υδατικών πόρων της χώρας. Υπουργείο Ανάπτυξης, Διεύθυνση Υδατικού Δυναμικού και Φυσικών Πόρων. Αθήνα, Ιανουάριος 2003

18. Φουντουλάκης Μ.Σ., 2005, Τύχη και επιδραση ξενοβιοτικών ουσιών στην αναερόβια χώνευση υγρών αποβλήτων και ιλύος. Διδακτορική διατριβή.

Ξένη Βιβλιογραφία

19. ABC Laboratories Inc. (1997c) Acute toxicity of triclosan to Scenedesmus subspicatus. Analytical Bio-Chemistry Laboratories, Inc. Unpublished Report No. 43118, Ciba-Geigy Corporation. S.Y. Park, J. Choi, Environ. Int. 33 (2007) 817–822.

20. Adams W.J, (1995). Aquatic toxicology testing methods, Handbook of Ecotoxicology. Eds. Hoffman, D.J., Rattncr, B.A., Burton, G.A. Jr. and Cairns, J. Jr. Lewis Publishers. London, pp 25-46.

21. Adolfsson-Ericia Margaretha, Maria Pettersson, Jari Parkkonen, Joachim Sturve, "Triclosan, a commonly used bactericide found in humanmilk and in the aquatic environment in Sweden", Chemosphere 46 (2002) 1485–1489

22. Alexander H, Dill DC, Smith LW, Guiney PD, Dorn PB. Bisphenol A: acute aquatic toxicity. Environ Toxicol Chem 1998;7:19–26.

23. Alba-Tercedor J., 2006. ''Aquatic Macroinvertebrates'', Biological Monitoring of Rivers: Application & Perspectives, Edited by G. Ziglio, M. Siligardi & G. Flaim, John Wiley & Sons Ltd.

24. Aldenberg, T., Slob, W., Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data, Ecotoxicology and Environmental Safety, 1993. 25, 48-63.

25. Aldenberg, T., Jaworska, J. S., Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions, Ecotoxicology and Environmental Safety, 2000, 46, 1-18.

26. Altenburger R and Greco WR (2009). Extrapolation concepts for dealing with multiple contamination in environmental contamination in environmental risk assessment. Integrated Environmental Assessment and Management. 5 (1), 62-68.

27. Amorim Mónica J.B. A, Eva Oliveira , Amadeu M.V.M. Soares , Janeck J. Scott-Fordsmand, "Predicted No Effect Concentration (PNEC) for triclosan to terrestrial species (invertebrates and plants)", Environment International 36 (2010) 338–343

28. Amrita Pal a, Karina Yew-Hoong Gin a, Angela Yu-Chen Lin b,1, Martin Reinhard, Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, Science of the Total Environment 408 (2010) 6062–6069

29. Aranami Kazushi , James W. Readman, "Photolytic degradation of triclosan in freshwater and seawater", Chemosphere 66 (2007) 1052–1056

30. Barbour, M.T., Gerritsen J., Snyder B.D., Stribling J.B., 1999. ''Rapid Bioassessment Protocols for Use in Streams and Wadeable Rivers: Periphyton, Benthic Macroinvertebrates and Fish'', Second Edition. EPA 841-B-99-002. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Water, Washington, D.C

31. Barron, M.G., Bioconcentration, Environ. Sci. Technol., 24, 1612, 1990

32. Bayer A. Fish prolonged toxicity test (Brachydanio rerio) 14 day study of Bisphenol-A, Study Number 707 A/98 Fl, Leverkusen, Germany; 1999a.

33. Birkett, W.J., Lester, J.N., Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process, CRC Press LLC, London, U.K., 2003.

34. Boesten, JJTI, Köpp, H, Adriaanse, PI, Brock, TCM, Forbes, VE. Conceptual model for improving the link between exposure and effects in the aquatic risk assessment of pesticides. Ecotoxicology and Environmental Safety, (2007), 66 (3): 291 - 308.

35. Botsford J. 2002. A comparison of ecotoxicological tests. ATLA 30:539–550.

36. Boxall A., Brown C. and Barrett K., 2002. Higher-tier laboratory methods for assessing the aquatic toxicity of pesticides, Pest Management Science 58:637-648.

37. Bowmer T, Borst B. Environmental risk assessment of endocrine active substances – a reality? International Symposium on Environmental Endocrine Disruptors 1999, Kobe, Japan; 1999. p. 85–8.

38. Buser, H.-R., Poiger, T., Muller, M.D., 1999. Occurrence and experimental behavior of the pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater. Environ. Sci. Technol. 33,2529–2535.

39. Carolina Ecotox Inc. (1997) Effects of triclosan on the growth and reproduction of aquatic plants. Unpublished study report No. 21-02-1, Ciba Specialty Chemicals, NC, USA.

40. Capdevielle M, van Egmond R, Whelan M, Versteeg D, Hofmann-Kamensky M, Inauen J, Cunningham V, Woltering D (2008) Consideration of exposure and species sensitivity of triclosan in the freshwater environment. Integr Environ. Assess Manag 4, 15-23.

41. Carson R.L., 1962. Silent Spring, Riverside Press, Cambridge. MA. USA.

42. Caspers N. No estrogenic effects of bisphenol A in Daphnia magna Straus. Bull Environ Contam Toxicol 1998;61:143–8.

43. Cleuvers M. 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. Toxicol Lett 142:185–194.

44. Cleuvers M. 2004. Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid, Ecotoxicol Environ Saf 59:309–315.

45. Coogan Melinda A., Regina E. Edziyie, Thomas W. La Point, Barney J. Venables, "Algal bioaccumulation of triclocarban, triclosan,nd methyl-triclosan in a North Texas wastewatertreatment plant receiving stream", Chemosphere 67 (2007) 1911–1918

46. Coogan MA and La Point TW (2008) Snail bioaccumulation of triclocarban, triclosan, and methyltriclosan in a north Texas, USA, stream affected by wastewater treatment plant runoff. Environmental Toxicology and Chemistry, 27(8), pp. 1788–1793

47. Cope O.B., 1965. Agricultural chemicals and freshwater ecological systems, Research in Pesticides (C Chincester Ed), Academic Press, New York, pp.115-128.

48. De Henau H., 1998. Biodegradation, Calow P. ed. Handbook of Ecotoxicology, Blackwell Science, Oxford: 355-377.Mckay D., 1998. Fate models, Catow P. ed, Handbook of Ecotoxicology, Blackwcll Science, Oxford: 812-831.

49. DellaGreca M, Brigante M, Isidori M, Nardelli A, Previtera L, Rubino M, Temussi F. 2004. Phototransformation and ecotoxicity of the drug naproxen-Na. Environ Chem Lett 1:237–241.

50. Dell'Uomo O. A. (1996) Assessment of water quality of an Apennine river as a pilot study. In: Whitton BA and Rott. Use of Algae for Monitoring Rivers II. Institut für Botanik,Universität Innsbruck. pp 65-73.

51. De Noyelles, F.D., Kettle, W., Sinn, D.E., 1982. The responses of plankton

communities in experimental ponds to atrazine, the most heavily used pesticide in the United States. Ecology 63, pp 1285–1293.

52. DePauw N. & Heylen S., 2001.''Biotic Index for sediment quality assessment of watercourses in Belgium''. Aquat. Ecol. 35, pp 121 – 133

53. De Pauw N. & Vanhooren G., 1983. ''Method for biological quality assessment of watercourses in Belgium''. Hydrobiologia, 100, 1, pp 153 – 168

54. De Pauw N., Wim G. & Goethals L. M. P., 2006, ''River Monitoring and Assessment Methods Based on Macroinvertebrates'', Biological Monitoring of Rivers: Application & Perspectives, Edited by G. Ziglio, M. Siligardi & G. Flaim, John Wiley & Sons, Ltd.

55. Dussault EB, Balakrishnan VK, Sverko, E, Solomon KR, and Sibley PK (2008) Toxicity of human pharmaceuticals and personal care products to benthic invertebrates. Environmental Toxicology and Chemistry, 27(2) 425–432.

56. Dyer, L. Posthuma, S.M. Richards, H. Sanderson, P.K. Sibley & P.J. Van den Brink (Eds), Extrapolation Practice for Ecotoxicological Effect Characterization of Chemicals, SETAC Press & CRC Press, Boca Raton, USA, pp 223 - 256

57. EC (2000), Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy, L 327/1 Official Journal of the European Communities.

58. EC (2001), Common Strategy on the Implementation of the Water Framework Directive, Strategic Document, September 2001.

59. EC (2002), Working Documents discussed during the Strategic Co-ordination Group meeting of April 2002.

60. EC (2003), Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC). Guidance document No.10 'River and lakes – Typology, reference conditions and classification systems'.

61. EC (2003), Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive

62. (2000/60/EC). Guidance document No.3 'Analysis of pressures and impacts'.

63. EC (2003), Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive

64. (2000/60/EC). Guidance document No.2 'Identification of water bodies'.

65. EC (2003), Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive

66. (2000/60/EC). Guidance document No.6 'Towards a guidance on establishment of the intercalibration network and the process of the intercalibration exercise'.

67. EC (2003), Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive

68. (2000/60/EC). Guidance document No.7 'Monitoring under the Water Framework Directive'.

69. EC (2003), Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive

70. (2000/60/EC). Working group 2A (ECOSTAT) 'Overall approach to the classification of ecological status and ecological potential'.

71. EC (2004), Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive

72. (2000/60/EC). Working group 2A (ECOSTAT) 'Draft principles of ecological status classification in relation to eutrophication'.

73. EC (1975), Directive 75/440/EEC of 16 June 1975 concerning the quality required of surface water intended for the abstraction of drinking water in the Member States.

74. EC (1976), Directive 76/160/EEC of 8 December 1975 concerning the quality of bathing waters.

75. EC (1976), Directive 76/464/EEC of 4 May 1976 on pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment of the Community.

76. EC (1978), Directive 78/659/EEC of 18 July 1978 on the quality of fresh waters needing protection or improvement in order to support fish life.

77. EC (1979), Directive 79/869/EEC of 9 October 1979 concerning the methods of measurement and frequencies of sampling and analysis of surface water intended for the abstraction of drinking water in the Member States.

78. EC (1980), Directive 80/778/EEC of 15 July 1980 relating to the quality of water intended for human consumption.

79. EC (1980), Directive 82/176/EEC of 22 March 1982 on limit values and quality objectives for mercury discharges by the chlor-alkali electrolysis industry.

80. EC (1983), Directive 83/513/EEC of 26 September 1983 on limit values and quality objectives for cadmium discharges.

81. EC (1984), Directive 84/156/EEC of 8 March 1984 on limit values and quality objectives for mercury discharges by sectors other than the chlor-alkali electrolysis industry.

82. EC (1984), Directive 84/491/EEC of 9 October 1984 on limit values and quality objectives for discharges of hexachlorocyclohexane.

83. EC (1986), Directive 86/280/EEC of 12 June 1986 on limit values and quality objectives for discharges of certain dangerous substances included in List I of the Annex to Directive 76/464/EEC.

84. EC (1991), Directive 91/271/EEC of 21 May 1991 concerning urban waste water treatment.

85. EC (1991), Directive 91/676/EEC of 12 December 1991 concerning the protection of waters against pollution caused by nitrates from agricultural sources.

86. EC (1998), Directive 98/83/EC of 3 November 1998 relating to the quality of water intended for human consumption.

87. EC (2003). Technical Guidance Document (TGD) in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) No 1488/94 on Risk Assessment for existing substances and Directive 98/8/EC of the European Parliament and the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Edition 2. EUR 20418 EN/2. European Commission Joint Research Centre, Ispra, Italy.

88. EC (2006). Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy and amending Directive 2000/60/EC. COM(2006) Final. pp77.

89. EC (2010): Guidance on Chemical Monitoring of Sediment and Biota under the Water Framework Directive (to be published in 2010)

90. ECB (2002) Spanish comments on classification of triclosan. Accessed at http://ecb.jrc.it/classlab/1802a3_E_15-7-02_triclosan.doc in May 2006.

91. ECHA (2008). The Guidance on Information Requirements and Chemical Safety Assessment. Guidance for the implementation of REACH, Helsinki, May 2008

92. ECHA (2009). Introductory Guidance on the CLP Regulation. European Chemicals

Agency, Helsinki, Finland.
http://guidance.echa.europa.eu/docs/guidance_document/clp_introductory_en.pdfdf

93. Economou A., (2002). Defining reference conditions. In: Development, evaluation and implementation of a standardized fish-based assessment method for the ecological status of European rivers- A contribution to the water Framework Directive (FAME). Work Package 3 (http//:fame.boku.ac.at/)

94. EFSA (2007). Guidance document of the Scientific Panel on Plant Protection Products and their Residues for the Risk Assessment for Birds and Mammals under Council Directive 91/414/EEC. The EFSA journal (2007) Nov, 1-120.

95. EFSA (2008). Scientific Opinion of the Panel of Plant Protection Products and their Residues on a request from the EFSA PRAPeR Unit on Risk Assessment for birds and mammals. The EFSA Journal 734: 1-181.

96. EFSA (2008). Findings of the EFSA data collection on polycyclic aromatic hydrocarbons in food; revised 31 July 2008). European Food Standards Agency

97. Farré Marinella, Daniela Asperger, Lina Kantiani, Susana González, Mira Petrovic, Damià Barceló, "Assessment of the acute toxicity of triclosan and methyl triclosan in wastewater based on the bioluminescence inhibition of Vibrio fischeri", Anal Bioanal Chem (2008) 390:1999–2007

98. Ferrari B, Paxeus N, Pollio A, Andreozzi R, Marotta R, Vogna D, Lyberatos G, Garric J (2002): Fate and effect of triclosan in the aquatic ecosystems: data for a risk assessment [poster]. In: Society of Environmental Toxicology and Chemistry Annual Meeting in Europe; 2002 May 12 – 16; Vienna, Austria. Brussels (BE): SETAC Europe. Poster 73-04.

99. Ferrer I, Mezcua M, Jose Gomez M, Thurman ME, Aguera A., Hernando MD, Fernandez Alba AR (2004) Liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometric analyses for the elucidation of the photodegradation products of triclosan in wastewater samples. Rapid Communications in Mass Spectrometry 18: 443-450.

100. Gianferrari L, 1927 ''Diagnosi preliminare di due nuove specie ittiche di Rodi'', Atti. Soc. Ital. Sci. Nat. Mus. Civ. Stor. Nat. Milano, LXVI, pp 123 – 125

101. Giddings, J, Heger, W, Brock, TCM, Heimbach, F, Maund, SJ, Norman, S, Ratte, HT,

Schäfers, C and Streloke, M Community-Level Aquatic System Studies - Interpretation Criteria (CLASSIC). Fraunhofer Institute, Schmallenberg, Germany. SETAC, Pensacola, FL, (2002), USA.

102. Gritzalis K. (2006), ''Biological Monitoring of Mediterranean Rivers with special reference to Greece'', Biological Monitoring of Rivers: Application & Perspectives, Edited by G. Ziglio, M. Siligardi & G. Flaim, John Wiley & Sons, Ltd.

103. Haslam S. M., 1978. ''River Plants: The Macrophytic Vegetation of Watercourses''. Cambridge University Press.

104. Hill IR, Heimbach F, Leeuwangh P and Matthiessen P (Eds.). Freshwater field tests for hazard assessment of chemicals. Lewis Publishers, Ann Arbor, (1994),USA.

105. Hoffman, D.J., Rattner, B.A., Burton, G.A., Cairns, J., Handbook of ecotoxicology, 2nd edition, CRC Press Company, New York, Washington, 1995.

106. Hunn B., Allen L., Renal excretion in channel catfish following injection of quinaldine sulphate or 3-trifluoromethyl-4-nitrophenol, J. Fish Biol. (1977), 10, 473-479

107. Ishibashi H, Matsumura N, Hirano M, Matsuoka M, Shiratsuchi H, Ishibashi Y, Takao Y and Arizono K (2004) Effects of triclosan on the early life stages and reproduction of medaka Oryzias latipes and induction of hepatic vitellogenin. Aquatic Toxicology, 67(2):167-179.

108. Isidori M, Lavorgna M, Nardelli A, Parelly A, Previtera L, Rubino, M. 2005. Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products. Sci Total Environ 348:91–101.

109. Joint Research Centre – European Commission (2001), Criteria for the identification of freshwater subjected to Eutrofication, Luxemburg, 2001

110. Kagle J, Porter AW, Murdoch RW, Rivera-Cancel G, Hay AG. Chapter 3 biodegradation of pharmaceutical and personal care products. Adv Appl Microbiol 2009;67:65-108.

111. Karara, A.H., Hayton, W.L., A pharmacokinetic analysis of the effect of temperature on the accumulation of di-2-ethylhexyl phthalate (DEHP) in sheepshead minnow, Aquat. Toxicol., 15, 27, 1989 Kinnberg K, Toft G. Effects of

estrogenic and antiandrogenic compounds on the test is structure of the adult guppy (Poecilia reticulata). Ecotoxicol Environ Safety 2003;54:16–24.

112. Knezovich, J.P., Harrison, F.L., Wilhelm, R.G., The bioavailability of sediment-sorbed organic chemicals: A review, Water Air Soil Pollut., 32, 233, 1987

113. Landrum, P.F., Eadie, B.J., Faust, W.R., Variation in the bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons to the amphipod Diporeia (spp.) with sediment aging, Environ. Toxicol. Chem., 11, 1197, 1992

114. Lee, H., A clam's eye view of the bioavailability of sediment-associated contaminants, in Organic Substances and Sediments in Water, Volume III: Biological, Baker, R., Ed., Lewis Publishers, Chelsea, MI, 73, 1991

115. Lo, I-H., Hayton, W.L., Effects of pH on the accumulation of sulfonamides by fish, J. Pharmacol. Biopharm., 9, 443, 1981

116. Lenoir A. and Coste M., Development of a practical diatom index of overall water quality applicable to the French National Water Board network. Use of Algae for Monitoring Rivers II. Whitton BA and Rott E,. Institut für Botanik, Universität Innsbruck,1996, pp 29-43.

117. Mackay, D., Fraser, A., Bioaccumulation of persistent organic chemicals: mechanisms and models, Env. Pol., 110, 375-391, 2000.

118. Maurer T, Thomann P, Weirich EG and Hess R (1979) Predictive evaluation in animals of the contact allergenic potential of medically important substances: II. Comparison of different methods of cutaneous sensitisation with ‘weak’ allergens. Contact Dermatitis, 5:1–10.

119. Mayer, S.E., Melmon, K.L., Gilman, A.G., Introduction; the dynamics of drug absorption, distribution, and elimination, The Pharmacological Basis of Therapeutics, 6th ed., Goodman, L.S. and Gilman, A., Eds., MacMillan, New York, Chap. 1, 1980

120. Metcalfe C, Metcalfe TL, Kiparissis Y, Koenig BG, Khan C, Hughes RJ, Croley TR, March RE, Potter T. Estrogenic potency of chemicals detected in sewage treatment plant effluents as determined by in vivo assays with Japanese medaka (Oryzias latipes). Environ Toxicol Chem 2001;20:297–308.

121. Nakada N, Kiri K, Shinohara H, Harada A, Kuroda K, Takizawa S, et al. Evaluation of pharmaceuticals and personal care products as water-soluble molecular markers

of sewage. Environ Sci Technol 2008;42:6347–53.

122. Oliver R. Price a, Richard J. Williams b, Roger van Egmond a, Mark J. Wilkinson c, Michael J. Whelan d,Predicting accurate and ecologically relevant regional scale concentrations of triclosan in rivers for use in higher-tier aquatic risk assessment, Environment International 36 (2010) 521–526.

123. Oka T, Adati N, Shinkai T, Sakuma K, Nishimura T, Kurose K. Bisphenol A induces apoptosis in central neural cells during early development of Xenopus laevis. Biochem Biophys Res Commun 2003;312:877–82

124. Orvos DR, Versteeg DJ, Inauen J, Capdevielle M, Rothenstein A. and Cunningham V (2002) Aquatic Toxicity of Triclosan. Environmental Toxicology and Chemistry, 21(7):1338-1349.

125. Peres F., Coste M., Ribeyre F., Ricard M. & Boudou A., 1997. ''Effects of methylmercury and inorganic mercury on periphytic diatom communities in freshwater indoor microcosm''. Journal of Applied Phycology, 9 (3), pp 215-227.

126. Posthuma, L,, Suter G.W. II, Traas T.P. (2002). Species Sensitivity Distributions in Ecotoxicology. Boca Raton, FL, U.S.A.: CRC Press, 2003: 587 pp. (Michael C. Newman Series Editor; CRC-Series on Environmental and Ecological Risk Assessment).

127. Rand G.M. and Petrocelli S.R. 1985, Fundamentals of Aquatic Toxicology: Methods and Applications, Eds, Rand, G.M. and Petrocelli. S.R. Hemisphere Publishing Corporation, Washington: 1 -28.

128. Rodriguez C, Chellman K, Gomez S, Marple L., Environmental assessment report pursuant to 21 CFR 25.31(a) submitted to the US FDA in support of the new drug application (NDA) for naproxen for over-the-counter use. A data-based perspective on the environmental risk assessment of human pharmaceuticals, Collation of available ecotoxicity data. In Kummerer K, Pharmaceuticals in the Environment; Sources, Fate, Effects and Risks, 1st ed. Springer, Berlin, Germany, 1992, pp 175–201.

129. Rosenberg, D.M. and V.H. Resh, Introduction to freshwater biomonitoring and benthic macroinvertebrates, Chapman and Hall, New York, 1993

130. Round F. E., Crawford R. M. & Mann D. G., The diatoms. Biology and morphology

of the genera, Cambridge University Press, Cambridge, 1990.

131. Roux D.J., 1990, National water quality monitoring, The feasibility of implementing aquatic toxicity monitoring as part of surveillance monitoring in South Africa: A literature survey. Project Number N3/0601/4: Hydrological Research Institute, DWAF.

132. Santos JL, Aparicio I, Callejon M, Alonso E. Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain). J Hazard Mater 2009;164:1509–16.

133. Sayers L. Bisphenol A (BPA) - Acute toxicity to midges (Chironomus tentans) under flow-through conditions, American Plastics Council; 2005.

134. Schüürmann G., Markert B., Ecotoxicology, Ecological Fundamentals, Chemical Exposure, and Biological Effects, 1998.

135. Segner H, Caroll K, Fenske M, Janssen CR, Maack CG, Pascoe A, et al., Identification of endocrine disrupting effects in aquatic vertebrates and invertebrates: report from the European IDEA project. Ecotoxicol Environ Safety 2003;54:302–14.

136. Sohoni P, Tyler CR, Hurd K, et al., Reproductive effects of long-term exposure to bisphenol A in the fathead minnow (Pimephales promelas). Environ Sci Technol 2001;35:2917–25.

137. Springborn Laboratories (1993) Chronic toxicity evaluation of D1063.02R using Ceriodaphnia dubia under Static-renewal Conditions. Jop, K. M (ed). Unpublished Report No. 92-01-4080, Proctor & Gamble Company. RCC (1990a) Influence of FAT 80’023/Q on the reproduction of Daphnia magna. RCC Umweltchemie AG, CH-4452 Itingen, Switzerland. Unpublished report, Ciba-Geigy Corporation.

138. Stoumboudi M., Barbieri R., Mamuris Z., Corsini – Foka M. J., & Economou A., 2002.

139. Tachet H., Richoux Ph., Bournaud, M. & Usseglio-Polatera, Ph. 2002. Invertébrés d'eau douce. Systématique, biologie, ecologie. CNRS Editions.

140. Tatarazako N, Ishibashi H, Teshima K, Kishi K, Arizono K (2004) Effects of triclosan on various aquatic organisms. Environ Sciences 11, 130-133.

141. TGD. Technical Guidance for Deriving Environmental Quality Standards, Common Implementation Strategy for the Water Framework Directive (2000/60/EC), February 2010

142. US EPA (1997). The incidence and severity of sediment contamination in surface waters of the united states - Volume 1: national sediment quality survey. Washington DC, United States Environmental Protection Agency. 304 p

143. US EPA (2007) Framework for metals risk assessment, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. (2007).

144. Van Straalen NM., 2003. Ecotoxicology becomes stress ecology. Environ Sci Technol.. 37: 325A-330A.

145. Van Straalen and Denneman, 1989 N.M. Van Straalen and C.A.J. Denneman, Ecotoxicological evaluation of soil quality crieteria. Ecotoxicol. Environ. Saf., 18 (1989), pp. 241–251

146. Van Vlaardingen PLA and Verbruggen EMJ), Guidance for the derivation of environmental risk limits within the framework of the project 'International and national environmental quality standards for substances in the Netherlands (INS). National Institute of Public Health and the Environment RIVM, (2007), Report No. 601782001. 134pp.

147. Vieth, G.D., DeFoe, D.L., Bergstedt, B.V., Measuring and estimating the bioconcentration factor of chemicals in fish, J. Fish. Res. Bd. Can., 36, 1040, 1979

148. Wagner, C. and Løkke, H. 1991 . Estimation of ecotoxicological protection levels for NOEC toxicity data. Water Res. 25,1237, 42.

149. Watts M, Pascoe D, Carroll K. Chronic exposure to 17α-ethinylestradiol and bisphenol A-Effects on development and reproduction in the freshwater invertebrateChironomus riparius (Diptera: Chironomidae). Aquat Toxicol 2001a:113–24.

150. WHO (2006) Guidelines for drinking-water quality: incorporating first addendum. Vol. 1, Recommendations. 3rd ed. World Health Organization. Electronic version for the web, accessed at February 2006

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3/en/index.html in

151. Wright-Walters Maxine, Conrad Volz, Evelyn Talbott, Devra Davis, An updated weight of evidence approach to the aquatic hazard assessment of Bisphenol A and

the derivation a new predicted no effect concentration (Pnec) using a non-parametric methodology, Science of the Total Environment 409 (2011) 676–685

152. Wuersch-Tauxe A., Alencastro L.F. De, Grandjean D., Tarradellas J., Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment, Water Research 39 (2005) 1761–1772

153. Xie Zhiyong, Ralf Ebinghaus, Gotz Flo, Armando Caba, Wolfgang Ruck, "Occurrence and distribution of triclosan in the German Bight (North Sea)", Environmental Pollution 156 (2008) 1190–1195

154. Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H., Nakasugi, O., Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates, Chemosphere, 42, 415, 2001 (Αναφερόμενος στους Birkett, W.J., Lester, J.N., Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process, CRC Press LLC, London, U.K., 2003).

155. Yamamoto H, Nakamura Y, Moriguchi S, Nakamura Y, Honda Y, Tamura I, et al. Persistence and partitioning of eight selected pharmaceuticals in the aquatic environment: laboratory photolysis, biodegradation, and sorption experiments. Water Res 2009;43:351–62.

156. Ying Guang-Guo, Kookana Rai S. and Kolpin Dana W., Occurrence and removal of pharmaceutically active compounds in sewage treatment plants with different technologies, J. Environ. Monit., 2009, 11, 1498–1505.

157. Zuccato E, Bagnati R, Fioretti F, Natangelo M, Calamari D, Fanelli R. 2001. Environmental loads and detection of pharmaceuticals in Italy. In Kummerer K, ed, Pharmaceuticals in the Environment; Sources, Fate, Effects, and Risks, 1st ed. Springer, Berlin, Germany, pp 19–27.