

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΠΑΡΘΥΜΟΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΥ
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΑ**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ ΣΤΗΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΥ
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΑ**

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ

ΠΑΡΘΥΜΟΣ ΔΗΜΗΤΡΗΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Αντώνης Κ. Καλοκαιρινός, Καθηγητής

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Α. Κ. Καλοκαιρινός, Καθηγητής

Ε. Δασενάκης, Καθηγητής

Ε. Μπακέας, Επικ. Καθηγητής

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 11/07/2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το παρόν μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης εκπονήθηκε στην Υπηρεσία Ελέγχου Ποιότητας Ύδατος στο Εργαστήριο Οργανικών Μικρορύπων της ΕΥΔΑΠ στο Πολυδένδρι Αττικής.

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου, στον καθηγητή κ. Α. Καλοκαιρινό για την ανάθεση του θέματος, την καθοδήγηση, το συνεχές και αμείωτο ενδιαφέρον του και τις πολύτιμες συμβουλές του σε όλη την διάρκεια εκπόνησης του παρόντος μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης.

Θέλω επίσης να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου για την βοήθεια του και την αρμονική συνεργασία μας κατά το διάστημα της παρούσας διατριβής.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τους συναδέλφους Χημικούς Κουσουρή Λεωνίδα, Λύτρα Ευθύμιο, Καλούδη Τριαντάφυλλο και Φαρμάκη Ελένη για την συνεργασία τους και την ηθική στήριξη που μου προσέφεραν όλο αυτό το διάστημα.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά το συνάδελφο Θανασούλια Νίκο για την ηθική συμπαράσταση και την βοήθεια που μου προσέφερε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων αεριοχρωματογραφικού προσδιορισμού.

Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου για την πολύπλευρη ηθική και υλική συμπαράσταση σε ολόκληρη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΑΕΡΙΟΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΩΜΕΝΩΝ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΥΔΑΤΑ

Παρθύμος Δημήτριος

Η παρούσα διατριβή ειδίκευσης περιγράφει την ανάπτυξη μεθόδου για τον προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων σε υδατικά δείγματα.

Αναπτύχθηκε αναλυτική μέθοδος εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE)-αεριοχρωματογραφίας με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (GC-ECD). Έγινε έλεγχος των παραμέτρων της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE).

Ελέγχθηκε η καταλληλότητα των διαλυτών η-εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα για την εκχύλιση των παρασιτοκτόνων και από τα πειραματικά δεδομένα προέκυψε ότι καταλληλότερος διαλύτης είναι ο οξικός αιθυλεστέρας.

Μελετήθηκε η ανάκτηση των παρασιτοκτόνων για διάφορες συγκεντρώσεις αυτών και προέκυψε ότι οι ανακτήσεις είναι ανεξάρτητες από τη συγκέντρωση του δείγματος για τα περισσότερα από αυτά. Εξαίρεση αποτελούν το aldrin, το heptachlor και op'-DDE, στα οποία παρατηρήθηκαν μικρές αποκλίσεις στις ανακτήσεις ανάλογα με τη συγκέντρωση του δείγματος. Μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας της ροής κατά το στάδιο της εκχύλισης και παρατηρήθηκε ότι η ανάκτηση των ουσιών ήταν υψηλότερη όταν η ταχύτητα ροής κυμαινόταν από 10 mL/min μέχρι και περίπου 40 mL/min. Σε

πολύ χαμηλές ροές όπως επίσης και σε πολύ υψηλές ταχύτητες ροής των δειγμάτων, οι ανακτήσεις των ουσιών του δείγματος παρουσιάζουν πτώση.

Υπολογίστηκαν οι πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης των παρασιτοκτόνων καθώς επίσης και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου και έγινε αξιολόγηση της μεθόδου.

Επίσης, έγινε σύγκριση της παλαιάς μεθόδου που εφαρμοζόταν με τα δεδομένα της μεθόδου που αναπτύχθηκε στην παρούσα διατριβή ειδίκευσης και αποφασίστηκε η νέα μέθοδος να χρησιμοποιείται από την ΕΥΔΑΠ για τον προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων στα ύδατα.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Αναλυτική Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα, αεριοχρωματογραφία, έλεγχος ποιότητας πόσιμου ύδατος

ABSTRACT

DEVELOPMENT AND VALIDATION OF A GAS CHROMATOGRAPHIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN WATER

Parthymos Dimitris

This thesis describes the development of a method for determining organochlorine pesticides in water samples by using Solid Phase Extraction (SPE) - gas chromatography with electron capture detection.

All experimental parameters were examined and optimized. The suitability of n-hexane and ethyl acetate solvents were investigated for the extraction of pesticides examined in this work.

The method was validated by investigating all parameters which affect the analytical results. The developed method was compared to the method previously used for determination of organochlorine pesticides in water.

SUBJECT AREA: Analytical Chemistry

KEYWORDS: organochlorine pesticides, gas chromatography, quality control of potable water

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Κεφάλαιο 1 - Έλεγχος ποιότητας πόσιμου ύδατος

1.1. Εισαγωγή	1
1.2. Ρύπανση υδάτων	2
1.3. Αίτια ρύπανσης υδάτων	2
1.3.1. Απόβλητα που απαιτούν οξυγόνο	3
1.3.2. Παθογόνοι οργανισμοί	3
1.3.3. Λιπάσματα	4
1.3.4. Συνθετικές οργανικές ενώσεις	4
1.3.5. Ανόργανες ενώσεις	5
1.3.6. Υδρογονάνθρακες	5
1.3.7. Αιωρούμενα σωματίδια	5
1.3.8. Θερμότητα	6
1.4. Διεργασίες καθαρισμού-ελέγχου ποσίου νερού	6
1.4.1. Καθαρισμός στο διυλιστήριο	6
1.4.2. Αναλύσεις ελέγχου ποιότητας	9

Κεφάλαιο 2 - Παρασιτοκτόνα

2.1. Ιστορική αναδρομή	10
2.2. Παρασιτοκτόνα	12
2.3. Μεταφορά φυτοφαρμάκων	14
2.3.1. Γενικά	14
2.3.2. Στο έδαφος	16
2.3.3. Στο νερό	18
2.3.3. Στον αέρα	19
2.4. Τοξικότητα των φυτοφαρμάκων	21

2.5. Αξιολόγηση τοξικότητας και επιπτώσεων των	
φυτοφαρμάκων στον άνθρωπο	21
2.5.1. Εκτίμηση της τοξικότητας της ενεργής	
ουσίας στην υγεία βραχυπρόθεσμα	21
2.5.2. Εκτίμηση της τοξικότητας της ενεργής ουσίας	
στην ανθρώπινη υγεία μακροπρόθεσμα	22
2.6. Τα νομοθετικά όρια ποιότητας του πόσιμου νερού ως	
προς τα φυτοφάρμακα	23

Κεφάλαιο 3—Μέθοδοι προσδιορισμού παρασιτοκτόνων

3.1. Εισαγωγή	24
3.2. Προκατεργασία δείγματος	24
3.2.1. Υγρή-υγρή εκχύλιση	24
3.2.2. Εκχύλιση στερεάς φάσης	25
3.2.3. Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης	30
3.2.4. Εκχύλιση υπερκρίσιμου υγρού	31
3.3. Αναλυτικές τεχνικές	31
3.3.1. Αεριοχρωματογραφία	31
3.3.2. Υγροχρωματογραφία υψηλής απόδοσης	32

Κεφάλαιο 4 – Σκοπός της Εργασίας

Κεφάλαιο 5 – Οργανολογία και Αντιδραστήρια

5.1. Γυάλινα σκεύη και σκεύη γενικής χρήσης	35
5.2. Σύστημα εκχύλισης στερεάς φάσης	35
5.3. Αεριοχρωματογράφος	37
5.4. Διαλύτες – Πρότυπα διαλύματα	38
5.5. Χαρακτηριστικά προσδιοριζόμενων παρασιτοκτόνων	39

Κεφάλαιο 6– Βελτιστοποίηση Αναλυτικών Παραμέτρων

6.1. Εισαγωγή	46
6.2. Αρχή μεθόδου	46
6.3. Προετοιμασία φυσιγγίων SPE	47
6.4. Ανάλυση δειγμάτων	47
6.5. Ανάλυση προτύπων διαλυμάτων	48
6.6. Επιλογή διαλύτη έκλουσης	50
6.7. Έλεγχος ανακτήσεων από εμβολιασμένα δείγματα	78
6.7.1. Εισαγωγή	78
6.7.2. Πειραματικό μέρος	79
6.7.3. Αποτελέσματα	79
6.8. Επίδραση της ταχύτητας ροής της εκχύλισης στην ανάκτηση	86
6.8.1. Εισαγωγή	86
6.8.2. Πειραματικό μέρος	86
6.8.3. Αποτελέσματα	87

Κεφάλαιο 7– Επικύρωση Μεθόδου

7.1. Εισαγωγή	93
7.2. Πειραματικό μέρος	93
7.2.1. Καμπύλες βαθμονόμησης	93
7.2.2. Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης	94
7.3. Αποτελέσματα	95
7.3.1. Καμπύλες βαθμονόμησης	95
7.3.2. Ανακτήσεις, όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης	102
7.3.3. Αναπαραγωγιμότητα	105

7.4. Εφαρμογή της μεθόδου σε ύδατα	114
7.4.1. Εισαγωγή	114
7.4.2. Σύγκριση ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης	116
Βιβλιογραφία	120
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α	124

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

‘ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΠΟΣΙΜΟΥ ΥΔΑΤΟΣ

1.1. Εισαγωγή

Το νερό είναι η βάση της ζωής στον πλανήτη. Περίπου το 70% της επιφάνειας της Γης σκεπάζεται με νερό. Οι ωκεανοί ρυθμίζουν το κλίμα και είναι ο βιότοπος πολλών ζωντανών οργανισμών, οι οποίοι αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από νερό. Το νερό συνιστά το 60% του συνολικού βάρους ενός δένδρου και το 50-65% του βάρους των ζωικών οργανισμών, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου.

Είναι ζωτικός πόρος για τη γεωργία, τη βιοτεχνία, τις μεταφορές και άλλες αμέτρητες ανθρώπινες δραστηριότητες. Από το συνολικό διαθέσιμο νερό στη Γη, το 97,5% βρίσκεται στους ωκεανούς^{1,2}, ενώ από το υπόλοιπο 2,5%, το 2,497% είναι παγιδευμένο σε παγετώνες και παγόβουνα ή βρίσκεται βαθιά στη Γη και είναι πρακτικά απροσπέλαστο. Επομένως, μόνο το 0,003% του συνόλου είναι άμεσα διαθέσιμο υπό μορφή υγρασίας στο έδαφος, εκμεταλλεύσιμου υπόγειου νερού, υδρατμών, λιμνών και ρευμάτων. Το διαθέσιμο νερό συνεχώς συγκεντρώνεται, καθαρίζεται και ανακυκλώνεται κατά τον υδρολογικό κύκλο. Η διαδικασία αυτή παρέχει αρκετές ποσότητες νερού, με τις προϋποθέσεις ότι: α) δεν επιβαρύνεται με μη αποικοδομήσιμες ή με βραδέως αποικοδομήσιμες ενώσεις, οι οποίες βαθμιαία θα συγκεντρωθούν και κάποτε θα φτάσουν σε απαγορευτικά επίπεδα, και β) δεν

αντλείται νερό από τα υπόγεια αποθέματα με ρυθμό μεγαλύτερο από όσο αυτά επαναφορτίζονται. Δυστυχώς, σήμερα συμβαίνουν και τα δύο, με αποτέλεσμα το πόσιμο νερό να μειώνεται συνεχώς και η κατάσταση να έχει γίνει ιδιαίτερα δραματική, αφού όλο και περισσότερος πληθυσμός της Γης δεν έχει πρόσβαση σε πόσιμο νερό. Η κατάσταση των υδάτων στην Ελλάδα σε γενικές γραμμές βρίσκεται σε ικανοποιητικά επίπεδα, αλλά και εδώ απαιτούνται σχέδια για τη σωστή διαχείριση και τον έλεγχο των υδάτινων πόρων.

1.2. Ρύπανση υδάτων

Ρύπανση υδάτων ονομάζεται οποιαδήποτε μεταβολή των φυσικών, χημικών και βιολογικών παραμέτρων του νερού (θαλασσών, ποταμών, λιμνών) εξαιτίας της παρουσίας σε αυτό ουσιών σε ποσότητα που υπερβαίνει τα φυσιολογικά όρια. Η μεταβολή αυτή μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο, σε άλλους ζωικούς ή φυτικούς οργανισμούς και γενικότερα να διαταράξει την ισορροπία των οικοσυστημάτων σε μικρή ή μεγάλη γεωγραφική κλίμακα.

1.3. Αίτια ρύπανσης των υδάτων

Για την καλύτερη κατανόηση των προβλημάτων ρύπανσης των υδάτων θα πρέπει να εξεταστούν πρώτα τα αίτια της ρυπάνσεως τους.

Οι ρυπαντές των υδάτων μπορούν να χωριστούν στις παρακάτω κατηγορίες.

1. Απόβλητα που απαιτούν οξυγόνο
2. Παθογόνοι μικροοργανισμοί
3. Λιπάσματα
4. Συνθετικές οργανικές ενώσεις
5. Ανόργανες ενώσεις
6. Υδρογονάνθρακες
7. Αιωρούμενα στερεά
8. Θερμότητα

1.3.1 Απόβλητα που απαιτούν οξυγόνο

Το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό είναι απολύτως απαραίτητο για τη διατήρηση της υδρόβιας κοινωνίας. Τα ψάρια απαιτούν υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου ενώ τα βακτηρίδια απαιτούν χαμηλές. Σύμφωνα με όσα έχουν αναφερθεί, μια υδατική μάζα χαρακτηρίζεται ως ρυπανθείσα εάν η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου (Dissolved Oxygen, DO) έχει μειωθεί κάτω από το όριο για τη διατήρηση της κανονικής βιοκοινωνίας σ' αυτήν την μάζα. Η κύρια αιτία της ρυπάνσεως είναι η παρουσία ουσιών που ονομάζονται «απόβλητα που απαιτούν οξυγόνο». Οι ουσίες αυτές είναι κυρίως οργανικές ενώσεις, που βιοαποικοδομούνται από τους μικροοργανισμούς, παρουσία οξυγόνου, και μειώνουν το DO.

1.3.2 Παθογόνοι μικροοργανισμοί

Το νερό είναι ένας δυναμικός μεταφορέας παθογόνων μικροοργανισμών και είναι πολύ επικίνδυνο για τη δημόσια υγεία όταν έχει μολυνθεί. Με το νερό μεταδίδονται όλα τα παθογόνα μικρόβια που προκαλούν λοιμώξεις των εντέρων (τύφος,

δυσεντερία, χολέρα κ.ά) καθώς και οι ιοί που προκαλούν τη λοιμώδη ηπατίτιδα και την πολιομυελίτιδα.

Τα κοινώς παραδεκτά όρια για τον αριθμό των κολοβακτηρίδιων είναι:

Πόσιμο ύδωρ: λιγότερο από 1 ανά 100 mL.

Κανονικό μη ρυπασμένο ύδωρ λίμνης: 10-100 ανά 100 mL.

Ύποπτο μολύνσεως ύδωρ: 1000-5000 ανά 100 mL.

Σαφής ένδειξη μολύνσεως από λύματα: 5000-10000 ανά 100 mL.

Βαριά μόλυνση από λύματα: 1000-100000 ανά 100 mL.

Λύματα αυτούσια: μεγαλύτερος αριθμός από 100000 ανά 100 mL.

1.3.3 Λιπάσματα

Για τη βελτίωση της γεωργικής παραγωγής από παλιά ήταν γνωστό ότι το έδαφος θέλει λίπασμα και πριν παραχθούν τα συνθετικά λιπάσματα, χρησιμοποιείτο αποκλειστικά η «κοπριά». Η ανάπτυξη της βιομηχανίας των λιπασμάτων είναι η πραγματική αιτία για τη θεαματική αύξηση της στρεμματικής αποδόσεως των καλλιεργειών με αποτέλεσμα την αύξηση του βιοτικού επιπέδου στις βιομηχανικά ανεπτυγμένες χώρες.

1.3.4 Συνθετικές οργανικές ενώσεις

Με την ανάπτυξη της οργανικής χημείας, ιδίως μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο έχουν παρασκευαστεί πολλές νέες οργανικές ενώσεις με σημαντικές εφαρμογές στην καθημερινή ζωή. Πάλι το δυσάρεστο αποτέλεσμα ήταν ότι όσες δεν ήταν βιοαποικοδομήσιμες άρχισαν να συσσωρεύονται στη Φύση με άγνωστες για το

μέλλον συνέπειες αλλά και με έντονα συμπτώματα χημικής ρυπάνσεως του περιβάλλοντος. Από τις οργανικές αυτές ενώσεις θα εξεταστεί παρακάτω μια από τις κυριότερες κατηγορίες που είναι τα παρασιτοκτόνα.

1.3.5 Ανόργανες ενώσεις

Παρά την ανάπτυξη της οργανικής χημείας και τη σύνθεση πολλών νέων οργανικών ενώσεων χρήσιμων για τη σύγχρονη κοινωνία, πολλές από τις ανόργανες ενώσεις εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται εκτεταμένα. Κάποιες από τις κυριότερες ενώσεις από πλευράς χρησιμότητας και ρυπάνσεως του περιβάλλοντος είναι ο υδράργυρος, ο μόλυβδος και το κάδμιο.

1.3.6 Υδρογονάνθρακες

Τα τελευταία χρόνια, η συνεχώς αυξανόμενη χρήση υγρών καυσίμων, έχει ως αποτέλεσμα τη ρύπανση των θαλασσών και των ακτών. Φωτογραφίες με τεράστιες κηλίδες πετρελαίου στην θάλασσα και νεκρά πτηνά στις μαύρες από το πετρέλαιο ακτές είναι σχεδόν καθημερινές στον ημερήσιο τύπο. Η χρήση εκατομμυρίων τόνων πετρελαίου στη σύγχρονη τεχνολογία έχει ως αποτέλεσμα να ρυπανθεί σοβαρά το περιβάλλον και να προκαλέσει τεράστιες καταστροφές. Υπολογίζεται ότι κάθε χρόνο αποχύνονται στους ωκεανούς και στις θάλασσες 5-10 εκατομμύρια τόνοι πετρελαίου.

1.3.7 Αιωρούμενα σωματίδια

Με τη γενική έννοια της ρυπάνσεως των υδάτων, θεωρούνται ως ρυπαντές και τα αιωρούμενα στερεά (σωματίδια δυσδιάλυτων υλικών). Αυτά προέρχονται κυρίως από τη φυσική αποσάθρωση του εδάφους και των διαφόρων πετρωμάτων καθώς και από τα υγρά απόβλητα. Τα φυσικά αιωρούμενα στερεά που φθάνουν στους υδάτινους

φυσικούς αποδέκτες είναι τουλάχιστον κατά 800 φορές μεγαλύτερες σε συγκεντρώσεις απ' ότι βρίσκονται στα αστικά απόβλητα.

1.3.8 Θερμότητα

Η απελευθέρωση ενέργειας με τη μορφή θερμότητας ή ραδιενέργειας, η οποία προκαλεί αύξηση της θερμοκρασίας του νερού έχει ως αποτέλεσμα την αλλοίωση του φυσικού περιβάλλοντος. Αυτή ρύπανσης ονομάζεται, *«θερμική ρύπανση των υδάτων»*.

1.4. Διεργασίες καθαρισμού-ελέγχου ποσίου νερού

1.4.1. Καθαρισμός στο διυλιστήριο

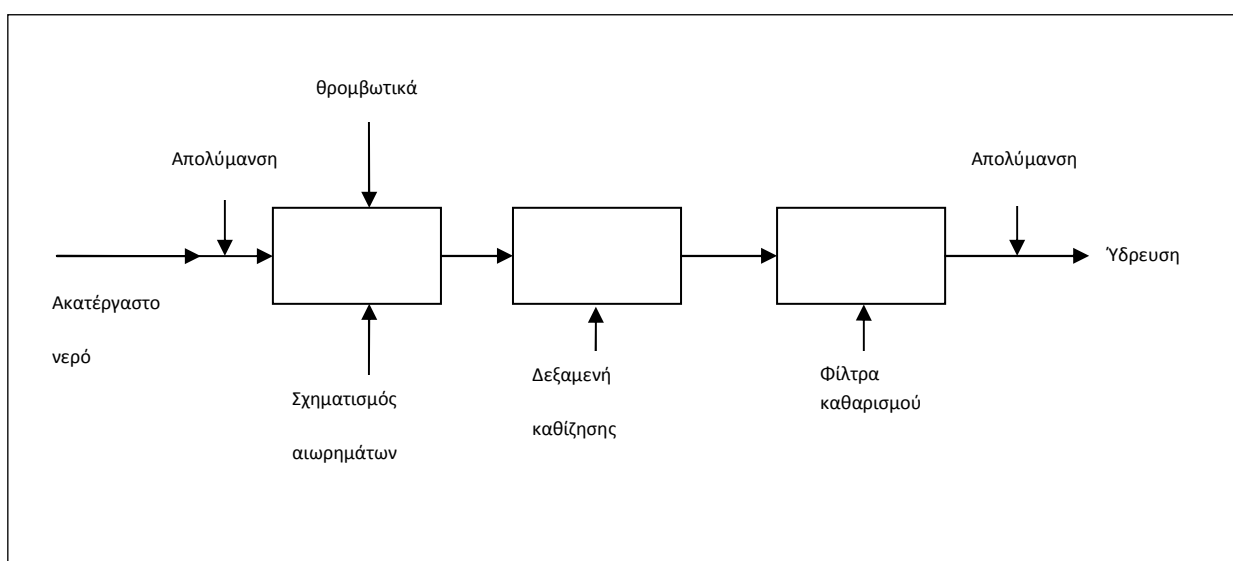
Από τα παραπάνω φαίνεται η αναγκαιότητα να γίνουν ορισμένες διεργασίες καθαρισμού και συστηματικοί έλεγχοι που σκοπό έχουν να διασφαλίσουν την ποιότητα του νερού πριν αυτό καταναλωθεί από τους ανθρώπους.

Τα επιφανειακά κυρίως ύδατα πριν δοθούν στην ύδρευση μιας πόλεως, υφίστανται μια σειρά κατεργασιών. Αυτές οι κατεργασίες έχουν ως στόχο την απομάκρυνση του τυχόν χρώματος, οσμής, θολερότητας, μικροοργανισμών και άλλων χημικών ενώσεων. Η βασική λοιπόν διάταξη κατεργασίας των επιφανειακών υδάτων δίνεται στο Σχήμα 1.1.

Μία απαραίτητη διεργασία επεξεργασίας του νερού είναι και η απολύμανσή του. Με την απολύμανση επιτυγχάνεται η θανάτωση ή η αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών (βακτηριδίων, ιών, πρωτόζωων, σπορίων και κύστεων) εντερικής

προέλευσης στο νερό. Οι παθογόνοι μικροοργανισμοί υφίστανται την αλλοίωση της δομής των ενζύμων που καταλύουν ορισμένες βασικές για τη ζωή αντιδράσεις, με τη μεταβολή της λειτουργίας των έμμορφων συστατικών του κυττάρου (πυρήνας) ή, επίσης, με τη μετουσίωση του πρωτοπλάσματος. Οι πιο γνωστές χημικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται για την απολύμανση είναι οι οξειδωτικές ενώσεις χλώριο, όζον, διοξείδιο του χλωρίου και υπερμαγγανικό κάλιο. Η υπεριώδης ακτινοβολία (UV) χρησιμοποιείται συχνά για την επεξεργασία του πόσιμου νερού και συνοδεύεται, περιοδικά, από τη χρήση χλωρίου, για την απολύμανση των αγωγών.

Η εφαρμογή της χλωρίωσης στις περισσότερες χώρες μείωσε σημαντικά τον αριθμό των επιδημιών τυφοειδούς πυρετού. Ενώ, π.χ., το 1900 στις ΗΠΑ ο αριθμός των θανάτων από την ασθένεια ανήλθε σε 36 ανά 100.000 κατοίκους, στις μέρες μας είναι, πρακτικά, μηδέν. Στην Ελλάδα, η χλωρίωση εφαρμόζεται από τις περισσότερες Δημοτικές Επιχειρήσεις Ύδρευσης, κυρίως στις αστικές περιοχές. Στις μεγαλουπόλεις, όπου η κατανάλωση νερού είναι πολλαπλάσια, η άντληση ακατέργαστου νερού γίνεται κυρίως από επιφανειακά ύδατα ποταμών ή λιμνών και η χλωρίωση αποτελεί μόνο ένα από τα στάδια της επεξεργασίας του.



Σχήμα 1.1 : Διάγραμμα κατεργασίας επιφανειακών υδάτων

Η Εταιρεία Ύδρευσης και Αποχέτευσης Πρωτεύουσας (ΕΥΔΑΠ) συλλέγει ακατέργαστο νερό από τους ταμιευτήρες Ευήνου, Μόρνου και Μαραθώνα, καθώς και από τη λίμνη της Υλίκης. Το νερό αυτό διοχετεύεται στα τέσσερα διυλιστήρια ύδρευσης: Γαλασίου, Αχαρνών, Πολυδενδρίου και Ασπροπύργου, όπου εκεί ολοκληρώνονται μια σειρά διεργασιών παρόμοιες για τα τέσσερα παραπάνω διυλιστήρια: πρώτα προστίθεται χλώριο και κροκιδωτικό (θειικό αργίλιο) και το νερό διοχετεύεται σε δεξαμενές για τη συσσωμάτωση, κροκίδωση και καθίζηση αιωρημάτων.

Κατόπιν, το νερό διοχετεύεται σε φίλτρα άμμου, όπου γίνεται η διύλισή του (διήθηση), και το νερό αποθηκεύεται σε δεξαμενές πριν από τη διοχέτευσή του στο δίκτυο προς κατανάλωση. Μετά τις δεξαμενές αποθήκευσης των διυλιστηρίων, το επεξεργασμένο νερό διοχετεύεται σε αγωγούς και αποθηκεύεται και χλωριώνεται εκ νέου σε δεξαμενές αποθήκευσης που βρίσκονται σε διάφορες τοποθεσίες του λεκανοπεδίου.

Η προσθήκη κροκιδωτικού είναι αναγκαία για τη συσσωμάτωση των αιωρημάτων σε μεγαλύτερα συσσωματώματα, με μέγεθος ικανό ώστε να συγκρατηθούν από την άμμο των φίλτρων.

Το ακατέργαστο νερό περιέχει οργανική ύλη που προέρχεται από ζώντες ή νεκρούς οργανισμούς, λάσπη από τις όχθες και διαλυτά άλατα. Με την κροκίδωση επιτυγχάνεται η μείωση της ποσότητας των δυσδιάλυτων αλάτων και μετάλλων, ενώ με την οξειδωτική δράση του χλωρίου διασπώνται οι οργανικές ύλες σε μικρότερου μεγέθους ενώσεις του άνθρακα, και η αμμωνία οξειδώνεται σε νιτρώδη και νιτρικά.

1.4.2. Αναλύσεις ελέγχου ποιότητας

Η εξασφάλιση συγκεκριμένης ποιότητας ύδατος από τα διυλιστήρια μέχρι τη βρύση του καταναλωτή είναι, αναμφίβολα, δύσκολο έργο. Μέσα στο διυλιστήριο γίνεται συνεχής έλεγχος στις κυριότερες φυσικές, χημικές και μικροβιολογικές αυτές παραμέτρους σε κάθε στάδιο επεξεργασίας, ο οποίος όμως ξεκινά από τακτικές μετρήσεις παραμέτρων των υδάτινων πόρων ακατέργαστου νερού (ταμιευτήρες Ευήνου, Μόρνου, Μαραθώνα και Υλίκης).

Οι έλεγχοι που πρέπει να πραγματοποιούνται στο πόσιμο νερό έχουν σκοπό να διασφαλίσουν τις παραμέτρους που έχουν καθοριστεί από τους επίσημους φορείς, με την οδηγία 98/83.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΑ

2.1. Ιστορική αναδρομή

Κάθε χρόνο, μεγάλες ποσότητες γεωργικής παραγωγής καταστρέφονται από τις ασθένειες και τα παράσιτα^{3,4} και, αν δε γίνει καμία επέμβαση περιορισμού τους, μπορούν να φτάσουν ακόμη και στην καταστροφή της καλλιέργειας. Οι άνθρωποι στην προσπάθεια τους για πρόληψη, ελάττωση ή και μηδενισμό του προβλήματος στη διάρκεια των αιώνων χρησιμοποίησαν διάφορες μεθόδους. Οι μέθοδοι αυτές δεν ήταν πάντοτε αποτελεσματικές και οι συνέπειες ήταν πολύ σοβαρές, για παράδειγμα η πείνα στην Ιρλανδία το 1845 που οφείλεται στην καταστροφή των καλλιεργειών πατάτας από το μύκητα *Phytophthora infestans*, ή η καταστροφή πάλι της πατάτας από το «δορυφόρο» στη Γαλλία στη δεκαετία του 1930.

Γι' αυτό η λήψη των αναγκαίων μέτρων φυτοπροστασίας τα οποία θα εξασφαλίσουν τη γεωργική παραγωγή από τους πολυάριθμους εχθρούς της, είναι πρωταρχικής σημασίας. Για το σκοπό αυτό η πολιτεία και οι αγρότες λαμβάνουν ορισμένα μέτρα ή χρησιμοποιούν διάφορα μέσα. Τα κυριότερα από αυτά είναι: νομοθετικά, οικολογικά, μηχανικά, βιολογικά, καλλιεργητικά και τέλος χημικά.

Η πιο δραστική μέθοδος καταπολέμησης των φυτοφαρμάκων είναι η χημική καταπολέμηση των παρασίτων ή χημική φυτοπροστασία, με τη χρήση παρασιτοκτόνων. Μέχρι το 1940 όμως ο αριθμός των χρησιμοποιούμενων παρασιτοκτόνων στη φυτοπροστασία ήταν πολύ περιορισμένος (Πίνακας 2.1).

Πίνακας 2.1. Σπουδαιότερα παρασιτοκτόνα γεωργίας πριν το 1940⁵

ZIZANIOKTONA	ENTOMOKTONA	ΜΥΚΗΤΟΚΤΟΝΑ
1895 $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1746 Νικοτίνη	1761 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1911 Διάλυμα H_2SO_4	1828 Πύρεθρο	1821 Θείο (Ωίδια)
1924 Κλάσματα πετρελαίου	1848 Ροτενόνη	1852 Πολυθειούχες ενώσεις
	1865 Κλάσματα πετρελαίου	1865 Ορυκτέλαια
	1867 Αρσενικούχες ενώσεις	1885 Βορδιγάλειος πολτός
	1886 Υδροκυάνιο	1915 Quintozene
	1892 Αρσενικός μόλυβδος	1930 Thiram
	1896 Φθοροπυριτικές ενώσεις	1931 Θεϊκή οξυκινολεΐνη
	1936 Θειοκυανικές ενώσεις	1936 Χλωρανίλη

Κατά τη διάρκεια όμως του Β' Παγκοσμίου Πολέμου και μετά, έγιναν τεράστια άλματα στον τομέα της χημικής φυτοπροστασίας. Η εμφάνιση και η χρήση των γεωργικών φαρμάκων αποτέλεσε σημαντική πρόοδο στις τεχνικές καταπολέμησης των παρασίτων και των ασθενειών των καλλιεργειών αλλά και σημαντική βοήθεια για τον περιορισμό της χειρωνακτικής εργασίας και την εξοικονόμηση χρόνου εργασίας.

2.2. Παρασιτοκτόνα

Ο όρος «παρασιτοκτόνα» είναι ένας γενικός όρος ο οποίος αναφέρεται σε ένα ευρύ φάσμα προϊόντων τα οποία χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση των παράσιτων των ζώων και παράσιτων των φυτών. Παρασιτοκτόνο είναι κάθε ουσία ή μίγμα ουσιών τα οποία έχουν ως σκοπό να αποτρέπουν, να καταστρέφουν ή να απενεργοποιήσουν κάθε παράσιτο. Επίσης μερικά παρασιτοκτόνα χρησιμοποιήθηκαν για την εξάλειψη εντόμων ξενιστών που μετέδιδαν σοβαρές αρρώστιες όπως π.χ. ελονοσία, κίτρινος πυρετός, τυφοειδής πυρετός, πανώλη. Τα παρασιτοκτόνα όταν εισάγονται σε ένα οργανισμό σε μεγάλη ποσότητα προκαλούν οξεία δηλητηρίαση με έντονα συμπτώματα που πολλές φορές μπορεί να προκαλέσουν ακόμα και το θάνατο⁶. Τα παρασιτοκτόνα είναι γενικά προϊόντα χημικής σύνθεσης τα οποία αποτελούνται από 2 τύπους ουσιών. Μια ή περισσότερες ενεργές (ή δραστικές) ουσίες, οι οποίες εξασφαλίζουν την επιθυμητή τοξική δράση και ένα ή περισσότερα πρόσθετα, τα οποία ενισχύουν την αποτελεσματικότητα και την ασφάλεια του προϊόντος. Τα πρόσθετα μπορεί να εξυπηρετούν διάφορες λειτουργίες (διαλυτική, απωθητική, εμετική, διογκωτική, αντι-αφρώδη, κλπ.)⁷.

Ανάλογα με το είδος του παρασίτου που σκοτώνουν, τα παρασιτοκτόνα κατατάσσονται σε: βακτηριοκτόνα, μυκητοκτόνα, νηματωδοκτόνα, εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα κ.ο.κ. Από όλες τις παραπάνω κατηγορίες αυτές που χρησιμοποιούνται περισσότερο είναι τα ζιζανιοκτόνα, τα εντομοκτόνα και τα μυκητοκτόνα.

Όμως, η μαζική χρήση τους τις τελευταίες δεκαετίες από την εντατική γεωργία προκάλεσε σοβαρά προβλήματα.

Η πρώτη κατηγορία προβλημάτων είναι αγροτικού χαρακτήρα. Πραγματικά, εξαιτίας της μεγάλης επιλεκτικότητας αυτών των προϊόντων, αλλά και για άλλους λόγους, εκδηλώθηκαν φαινόμενα ανθεκτικότητας των παρασίτων και των ασθενειών σε αυτές τις ουσίες. Αυτή η απώλεια αποτελεσματικότητας απαιτεί αύξηση των χρησιμοποιούμενων δόσεων και επαναλαμβανόμενους χειρισμούς και έχει ως συνέπεια την αύξηση του κόστους παραγωγής για τις γεωργικές εκμεταλλεύσεις ενώ δημιουργεί προβλήματα στην προώθησή τους στις αγορές λόγω παρουσίας υπολειμμάτων στα προϊόντα.

Η δεύτερη κατηγορία προβλημάτων συνδέεται με τους κινδύνους υποβάθμισης της ποιότητας του περιβάλλοντος, και κυρίως του πόσιμου νερού. Ακόμη, ανησυχία προκαλούν οι επιπτώσεις τους στην υγεία των γεωργών-χρηστών αλλά και στην υγεία των καταναλωτών γεωργικών προϊόντων στα οποία υπάρχουν υπολείμματα αυτών των ουσιών.

Η χρήση των φυτοφαρμάκων πολλαπλασιάστηκε με την ανάπτυξη της εντατικής γεωργίας. Το 1995, οι ποσότητες που χρησιμοποιούνται ετησίως στον κόσμο υπολογίζονται σε 2,5 εκατομμύρια τόνους. Το 50 έως 60% των χρησιμοποιούμενων φυτοφαρμάκων είναι ζιζανιοκτόνα, το 20 έως 30% εντομοκτόνα και το 10 έως 20% μυκητοκτόνα⁸.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των φυτοφαρμάκων χρησιμοποιείται στη γεωργία. Αν και οι ποσότητες ζιζανιοκτόνων που χρησιμοποιούνται για μη γεωργική χρήση είναι πολύ μικρότερες από αυτές που χρησιμοποιούνται στη γεωργία, οι θέσεις εφαρμογής τους (πάρκα, κήποι, υποδομές ελεύθερου χρόνου, πάροδοι, όχθες καναλιών, οικιακή χρήση κλπ.) αποτελούν απειλή για άμεση ρύπανση του περιβάλλοντος και κυρίως των υδάτων.

2.3. Μεταφορά φυτοφαρμάκων

2.3.1. Γενικά

Τα φυτοφάρμακα, που χρησιμοποιούνται για να προστατεύσουν τις καλλιέργειες από τα έντομα (εντομοκτόνα), από τα ζιζάνια (ζιζανιοκτόνα) ή από τους παθογόνους μύκητες (μυκητοκτόνα), έχουν γεωργική αξία μόνο επειδή είναι αποτελεσματικά απέναντι στα παράσιτα ή τις αρρώστιες. Εκτός από αυτά τα επιδιωκόμενα αποτελέσματα, τα φυτοφάρμακα ως δηλητήρια συνιστούν, άμεση ή μακροπρόθεσμη απειλή για τον άνθρωπο, το περιβάλλον (αέρα, έδαφος και νερό) και τους οργανισμούς που δεν είναι ο στόχος τους (υδρόβιους και χερσαίους). Σε αυτή την περίπτωση θεωρούνται δυνητικοί ρυπαντές του περιβάλλοντος και πηγή υγειονομικών προβλημάτων.

Ανεξάρτητα από το χώρο εφαρμογής ενός φυτοφαρμάκου, μόνο μια ποσότητα φτάνει πραγματικά στο στόχο της, τα ζιζάνια και τα βλαβερά για τις καλλιέργειες έντομα και μύκητες. Το υπόλοιπο προϊόν διασπείρεται στα διάφορα διαμερίσματα στο έδαφος, στο νερό και στον αέρα.

Ο υπολογισμός αυτής της απώλειας στο περιβάλλον είναι δύσκολος. Εξαρτάται από πολλές παραμέτρους και πιο συγκεκριμένα από τα ειδικά χαρακτηριστικά της ενεργής ουσίας και από εξωγενείς προς την ενεργή ουσία παραμέτρους, όπως το κλίμα, η θέση εφαρμογής (φύση του εδάφους, κλπ.), ο τρόπος εφαρμογής (αεροψεκασμός, ψεκασμός, κλπ.).

Η διασπορά των φυτοφαρμάκων στο περιβάλλον, μετά από την εφαρμογή τους στις καλλιέργειες, ακολουθεί διαδικασίες που, για πολλά, δεν έχουν προσδιοριστεί με επάρκεια. Σε γενικές γραμμές, τα φυτοφάρμακα μπορούν⁹:

1. Να διασκορπιστούν στην ατμόσφαιρα πριν προλάβουν να φτάσουν στο έδαφος. Αυτό το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο όταν φυσά δυνατά ή στην περίπτωση των αεροψεκασμών (με αεροπλάνο ή με ελικόπτερο).
2. Να φτάσουν στο έδαφος και στη συνέχεια:
 - α. να γίνουν πτητικά με την εξάτμιση του ρυπασμένου εδαφικού νερού ή να μεταφερθούν στην ατμόσφαιρα από τον αέρα μαζί με τα μόρια του εδάφους στα οποία έχουν προσροφηθεί οι ενεργές ουσίες,
 - β. να παρασυρθούν μέσω της επιφανειακής απορροής στα επιφανειακά νερά ή να διηθηθούν στους φρεατικούς ορίζοντες,
 - γ. να παραμείνουν διαλυμένα στο εδαφικό νερό και εκεί να ξεκινήσει η διαδικασία της βιοαποικοδόμησής τους,
 - δ. να προσροφηθούν από ορισμένα συστατικά του εδάφους (ανόργανα ή οργανικά κolloειδή), δηλαδή να αποθηκευτούν και ενδεχομένως ύστερα να απελευθερωθούν στο εδαφικό νερό.
 - ε. Να φτάσουν στα ζώα ή και στα φυτά που δεν είναι ο στόχος τους και να απορροφηθούν από αυτά, να αποθηκευτούν στο ζωικό λίπος ή στους φυτικούς ιστούς και ύστερα ένα μέρος τους να αποβληθεί.

Από τα φυτοφάρμακα που κατά γενικό κανόνα εφαρμόζονται με ψεκασμό, ένα μέρος απορροφάται από τα φυτά, αλλά το μεγαλύτερο μέρος καταλήγει άμεσα ή έμμεσα στο έδαφος. Γενικά, το πρώτο στάδιο που καθορίζει τη διασπορά ενός φυτοφαρμάκου στο έδαφος είναι προσρόφηση, η οποία έχει αποτέλεσμα την

κατανομή του προϊόντος μεταξύ του διαλύματος του εδάφους και της στερεάς φάσης του εδάφους. Οι ποσότητες σε κάθε φάση ρυθμίζονται από τη διαλυτότητα του συγκεκριμένου μορίου στο νερό και κυρίως από τα χαρακτηριστικά της κατακράτησής του από τα συστατικά του εδάφους. Η κατακράτηση του ρύπου στα συσσωματώματα του εδάφους έχει ως αποτέλεσμα να περιορίζεται η βιολογική διαθεσιμότητα του μορίου. Η διαθεσιμότητα στο έδαφος προσδιορίζει, αφενός, την αποτελεσματικότητα του μορίου ως φυτοπροστατευτική ουσία, αλλά και, αφετέρου, την πιθανή αποικοδόμησή της από τους μικροοργανισμούς του εδάφους, ή την πιθανή μεταφορά της στα επιφανειακά και υπόγεια νερά που καταλήγει στη ρύπανση τους. Η προσρόφηση θεωρείται ως διαδικασία σταθεροποίησης της ενεργού ουσίας που συμβάλλει στην εξουδετέρωσή της ως ρύπου. Βέβαια, η προσρόφηση είναι αντιστρέψιμο φαινόμενο και η προκύπτουσα κινητικότητα της σταθεροποιημένης ενεργής ουσίας σταδιακά μειώνεται, προκαλώντας έτσι μια πτώση της διαθεσιμότητας και της βιολογικής δραστηριότητάς του. Παράλληλα, φαίνεται να περιορίζεται και η δυνατότητα βιοαποικοδόμησής της.

2.3.2. Στο έδαφος

Γενικά, το έδαφος αποθηκεύει και μετασχηματίζει τα φυτοφάρμακα μέσω των μικροοργανισμών του σε διάφορα προϊόντα αποικοδόμησης ή μεταβολίτες.

Στη διάρκεια της αποικοδόμησης, το μητρικό μόριο μπορεί να μετατραπεί σε ένα ή περισσότερα θυγατρικά μόρια, τους μεταβολίτες. Έτσι, στη διάρκεια της διαδικασίας αποικοδόμησής του εντομοκτόνου DDT, μετασχηματίζεται σε DDE με απώλεια HCl και το Lindane (γ -BHC) που μετατρέπεται από τους μικροοργανισμούς του εδάφους σε γ -πενταχλωροκυκλοεξένιο και σε άλλα ισομερή¹⁰.

Διακρίνονται δύο διαδικασίες αποικοδόμησης:

- α. τη βιοαποικοδόμηση: οι ενεργές ουσίες αποικοδομούνται με τη δράση των μικροοργανισμών του εδάφους και είναι η πιο σημαντική διαδικασία αποικοδόμησης.
- β. την αβιοτική αποικοδόμηση (στην οποία δεν παρεμβαίνουν ζωντανοί οργανισμοί): οι ενεργές ουσίες αποικοδομούνται με τη δράση της ηλιακής ακτινοβολίας (φωτόλυση) ή στο νερό (υδρόλυση).

Θεωρείται ως βιοαποικοδομήσιμη, κάθε στερεή ή υγρή ουσία η οποία, με επίδραση ζωντανών μικροοργανισμών (βακτήρια, ένζυμα, κ.λ.π.) μετατρέπονται σε βασικά φυσικά στοιχεία, όπως διοξείδιο του άνθρακα, νερό και ανόργανα άλατα.

Αν και όλες οι ενεργές ουσίες μπορούν να βιοαποικοδομηθούν, ο χρόνος που απαιτείται μπορεί να είναι πολύ μακρύς.

Για να υπολογισθεί ο χρόνος αποικοδόμησης (υπολειμματική δράση) μιας ενεργού ουσίας ή ενός μεταβολίτη, υπολογίζεται η ημιζωή αυτού του μορίου (DT50), δηλαδή ο χρόνος που χρειάζονται οι μικροοργανισμοί του εδάφους για να αποικοδομήσουν το ήμισυ της δόσης της ενεργού ουσίας που εφαρμόστηκε. Η ημιζωή υπολογίζεται στο εργαστήριο ή στον αγρό⁹.

Η βιοαποικοδόμηση μιας ενεργής ουσίας ή ενός σκευάσματος είναι συνάρτηση πολλών παραμέτρων όπως:

- α. της φύσης του μορίου: σε παρόμοιες συνθήκες κάθε μόριο έχει διαφορετικό χρόνο βιοαποικοδόμησης. Το μόριο του *glyphosate* αποδομείται ταχύτερα από το μόριο

της ατραζίνης.

- β. της φύσης του εδάφους (αργιλώδεις, αμμώδεις, pH, θερμοκρασία, εδαφικό νερό).
- γ. του ιστορικού των χειρισμών του εδάφους: ένα έδαφος που έχει "συνηθίσει" να δέχεται πάντοτε την ίδια ενεργό ουσία θα την αποδομήσει πιο γρήγορα από ένα άλλο που τη δέχεται για πρώτη φορά.

Η φράση "100% βιοαποικοδομήσιμο" που αναγράφεται συχνά στις συσκευασίες των παρασιτοκτόνων δεν αποτελεί πραγματική επιστημονική πληροφορία, αν συνέβαινε αυτό θα απαιτητό ο προσδιορισμός της διάρκειας αποικοδόμησης. Όμως, είναι πρακτικά αδύνατο να προσδιοριστεί η διάρκεια αποικοδόμησης μιας ενεργού ουσίας και των μεταβολιτών της. Αυτή ποικίλει έντονα ανάλογα με εξωγενή χαρακτηριστικά του μορίου, τον τύπο του εδάφους όπου το μόριο εφαρμόζεται, τη θερμοκρασία του εδάφους, τις βροχοπτώσεις, κλπ.

2.3.3. Στο νερό¹¹

Ένα προϊόν μπορεί να φτάσει στα νερά με διάφορους τρόπους:

- α. Είτε απευθείας επειδή ψεκάζεται το προϊόν πάνω από ένα ρέμα ή ένα ποτάμι ή επειδή ξεπλένονται τα ψεκαστικά μηχανήματα σε αυτά τα νερά.
- β. Είτε παρασύρονται από την επιφάνεια. Οι ενεργές ουσίες παρασύρονται με τις βροχές είτε μόνες τους μέσω της επιφανειακής απορροής είτε συμπαρασύρονται με τα συσσωματώματα του εδάφους μέσω της διαδικασίας της διάβρωσης.
- γ. Είτε με υπο-επιφανειακή απορροή ή με αποστράγγιση.
- δ. Είτε με διήθηση στα υπόγεια νερά (έκπλυση).

Η επιφανειακή απορροή και η διάβρωση εξαρτώνται από δύο συνδεδεμένους μεταξύ τους παράγοντες, από τη μια, με την τοπογραφία (ύπαρξη κλίσεων) και, από την άλλη, με το κλίμα (ο όγκος και η ένταση των κατακρημνισμάτων που εκδηλώνονται σε μια χρονική στιγμή κοντινή με το χειρισμό καθορίζουν τη μεταφορά των ρυπογόνων ουσιών). Βέβαια, και άλλοι παράγοντες έχουν σημασία σε αυτή τη μετακίνηση όπως η δόση, ο τρόπος εφαρμογής, η υπολειμματική δράση της ενεργού ουσίας, ο τύπος της καλλιέργειας και η πυκνότητά της, τα φυσικά χαρακτηριστικά του εδάφους (δομική σταθερότητα, υγρασία κατά τη στιγμή των βροχοπτώσεων), οι καλλιεργητικές τεχνικές, κλπ.

2.3.4. Στον αέρα

Τα φυτοφάρμακα, πριν να βρεθούν στα νερά της βροχής, αιωρούνται στην ατμόσφαιρα. Η παρουσία των φυτοφαρμάκων εκεί οφείλεται σε "διαφυγή" κατά τη διάρκεια της εφαρμογής, καθώς και κατά τις ημέρες που ακολουθούν τη διασπορά τους (μεταφορά από το έδαφος στον αέρα). Στον αέρα βρίσκονται ως αέρια ή ως σωματίδια που είναι δυνατόν να παρασυρθούν από τα νερά της βροχής. Η συγκέντρωσή τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες:

- α. τη φύση του φυτοφαρμάκου: τα οργανοχλωριωμένα, του τύπου του DDT ή του τύπου lindane, μετακινούνται σε μεγάλες αποστάσεις και τα φυτοφάρμακα με σωματιδιακή μορφή παρασύρονται πιο εύκολα από τη βροχή από τα αέρια φυτοφάρμακα.
- β. χαρακτηριστικά των κατακρημνισμάτων: όσο πιο μικρά τα σταγονίδια τόσο πιο εύκολα συναντούν τα φυτοφάρμακα. Οι ομίχλες και η δροσιά εμφανίζουν συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων 30 έως 60 φορές υψηλότερες από τη βροχή.

γ. καιρικές συνθήκες: οι απώλειες κατά τη διάρκεια της εφαρμογής του προϊόντος παραμένουν σταθερές όταν ο καιρός είναι ξηρός. Αντίθετα, οι απώλειες μετά την εφαρμογή εξαρτώνται πολύ από την κατάσταση του εδάφους. Όσο πιο υγρό ή κορεσμένο με νερό είναι το έδαφος τόσο περισσότερα φυτοφάρμακα παραμένουν στο έδαφος, μειώνοντας έτσι τις ποσότητες που θα μπορούσαν να μετακινηθούν στην ατμόσφαιρα.

Η εκτίμηση του κινδύνου πτητικότητας των φυτοφαρμάκων συνδέεται με τη σταθερά Henry. Η σταθερά Henry επιτρέπει τον υπολογισμό τη τάσης ενός προϊόντος, που βρίσκεται σε ένα υγρό περιβάλλον ή στο έδαφος, να περάσει από την κατάσταση της διάλυσής του στο νερό στην αέρια κατάσταση

Μια έκφραση της σταθεράς Henry είναι:

$$e^p = e^{Kc}$$

από την οποία με λογαρίθμηση προκύπτει ότι

$$p = Kc$$

Όπου:

p = μερική πίεση διαλελυμένης ενώσεως

C = συγκέντρωση διαλελυμένης ενώσεως

K = σταθερά Henry

Από τις παραπάνω σχέσεις προκύπτει ότι η μερική πίεση είναι ευθέως ανάλογη της συγκεντρώσεως και αυξάνεται με αύξηση της σταθεράς Henry.

2.4. Τοξικότητα των φυτοφαρμάκων

Η εκτίμηση των κινδύνων που οφείλονται στη δράση των φυτοφαρμάκων απέναντι στους οργανισμούς που δεν είναι στόχοι, όποια κι αν είναι τα συγκεκριμένα είδη, είναι συνάρτηση της τοξικότητας του προϊόντος και της έκθεσης. Η τοξικότητα δεν είναι πάντοτε εμφανής αμέσως και μπορεί να εκδηλωθεί με βραχυπρόθεσμες ή μεσοπρόθεσμες επιπτώσεις.

Τα ζώα μπορούν να δηλητηριαστούν από τα φυτοφάρμακα:

- α. είτε απευθείας: απορροφώντας, αναπνέοντας ή ερχόμενα σε επαφή με τα φυτοφάρμακα,
- β. είτε έμμεσα: καταναλώνοντας ψεκάσμενη βλάστηση, τρώγοντας δηλητηριασμένη λεία ή πίνοντας μολυσμένο νερό.

Τα αποτελέσματα μπορεί να είναι: ξαφνικός θάνατος, πρόωρος θάνατος, βλάβη της γονιμότητας, δυσμορφία ειδών, μείωση της ανοσοποιητικής άμυνας, εμφάνιση καρκίνου κλπ.

2.5. Αξιολόγηση τοξικότητας και επιπτώσεων των φυτοφαρμάκων στον άνθρωπο

2.5.1. Εκτίμηση της τοξικότητας της ενεργής ουσίας στη υγεία βραχυπρόθεσμα

Η εκτίμηση της οξείας τοξικότητας της ενεργής ουσίας έχει στόχο να υπολογίσει τους κινδύνους που συνδέονται με το χειρισμό των προϊόντων. Ο υπολογισμός της

οξείας τοξικότητας μιας ενεργής ουσίας στο άνθρωπο γίνεται με τον υπολογισμό της Θανατηφόρου Δόσης (LD_{50}) για ένα ζώο του εργαστηρίου (ποντίκι, κουνέλι).

Προβλέπεται επίσης εκτίμηση του κινδύνου της έκθεσης στα φυτοφάρμακα του αέρα και τον οποίο αναπνέουν τα άτομα που βρίσκονται άμεσα εκτεθειμένα, δηλαδή ο εφαρμοστής κατά τη χρήση, άτομα παρόντα στον τόπο του ψεκασμού και άτομα που επιστρέφουν στον τόπο του ψεκασμού.

Οι επιπτώσεις στην υγεία βραχυπρόθεσμα αφορούν κυρίως το χρήστη και έχουν αναφερθεί δηλητηριάσεις, ακόμη και θάνατοι¹². Για το λόγο αυτό, απαιτείται να γίνονται σεβαστές με αυστηρότητα οι οδηγίες χρήσης και οι χρήστες όταν ψεκάζουν θα πρέπει να φορούν τις κατάλληλες στολές (μάσκα, γάντια, φόρμα).

2.5.2. Εκτίμηση της τοξικότητας μιας ενεργής ουσίας στην ανθρώπινη υγεία μακροπρόθεσμα

Η Αποδεκτή Ημερήσια Δόση για τον άνθρωπο είναι η ποσότητα μιας ενεργής ουσίας, ανά κιλό σωματικού βάρους, που θα μπορούσε να απορροφηθεί από ένα άτομο, καθημερινά, σε όλη τη διάρκεια της ζωής του, χωρίς να δημιουργηθούν προβλήματα υγείας. Εκφράζεται σε χιλιόγραμμα ανά κιλό σωματικού βάρους του ατόμου και ανά ημέρα.

Η Δόση Χωρίς Επίδραση είναι η πιο υψηλή δόση μιας ενεργής ουσίας που δεν προκαλεί καμία ανιχνεύσιμη επίδραση σε δύο γενεές ποντικών κατά τον πειραματισμό.

Αν και έχουν πραγματοποιηθεί πάρα πολλές μελέτες με στόχο να αναλύσουν τους δεσμούς ανάμεσα στην έκθεση στα φυτοφάρμακα και τις επιδράσεις στην υγεία μακροπρόθεσμα, τα αποτελέσματά τους δείχνουν ότι προσκρούουν σε σημαντικές δυσκολίες που καθιστούν αδύνατη τη διατύπωση σαφών συμπερασμάτων. Μεταξύ

των δυσκολιών μπορούν να αναφερθούν: η πολλαπλή έκθεση σε ένα μεγάλο αριθμό ρύπων, η ύπαρξη ευαίσθητων πληθυσμών, η ύπαρξη σωρευτικών επιδράσεων και επιδράσεων συνεργίας μεταξύ των ρύπων, ο πολυπαραγοντικός χαρακτήρας ορισμένων ασθενειών, ο σημαντικός χρόνος επώασης ανάμεσα στην έκθεση και την εκδήλωση των επιδράσεων, οι πιθανές επιδράσεις πολύ χαμηλών δόσεων στα όρια της ανίχνευσης, οι ατελείς υγειονομικές ή τοξικολογικές γνώσεις, κλπ.

2.6. Τα νομοθετικά όρια ποιότητας του πόσιμου νερού ως προς τα φυτοφάρμακα

Οι κανόνες ποιότητας για τα νερά που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση με την «οδηγία της Ευρωπαϊκής Κοινότητας για το πόσιμο νερό»¹³, έχουν καθορίσει τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση μιας ενεργής ουσίας σε $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ και. τη μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση του συνόλου των ενεργών ουσιών σε $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Ο προσδιορισμός αυτών των ορίων δεν προέκυψε από υπολογισμό του τοξικολογικού κινδύνου, όπως προτείνει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, αλλά από την εφαρμογή της αρχής της προφύλαξης. Η συγκέντρωση $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ εκφράζει τη θέληση της Ευρώπης για αυστηρό έλεγχο της συγκέντρωσης των φαρμάκων στο νερό, θέληση που καταγράφεται στην οδηγία 98/83/EK σχετικά με την ποιότητα των νερών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση.

Δεν υπάρχουν όρια για την ποιότητα των όμβριων υδάτων και συνήθως χρησιμοποιούνται οι τιμές που ισχύουν για το πόσιμο νερό (δηλαδή $0,1 \mu\text{g/L}$).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΩΝ

3.1. Εισαγωγή

Οι περισσότερες αναλυτικές μέθοδοι ελέγχου ποιότητας παρασιτοκτόνων σε υδατικά δείγματα περιλαμβάνουν τα ακόλουθα στάδια:

- α. **Προκατεργασία δείγματος:** Η πιο συνηθισμένη τεχνική είναι η εκχύλιση του δείγματος¹⁴.
- β. **Προσδιορισμός παρασιτοκτόνων:** Οι χρωματογραφικές τεχνικές χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό, ανίχνευση και ποσοτικό προσδιορισμό υπολειμμάτων παρασιτοκτόνων σε διάφορα είδη δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένου και των υδατικών. Η εφαρμογή ενός εκλεκτικού και υψηλής ευαισθησίας ανιχνευτή είναι πολύ σημαντική εξαιτίας των πολύ χαμηλών επιπέδων παραδεκτών συγκεντρώσεων των υπολειμμάτων παρασιτοκτόνων στο νερό.

3.2. Προκατεργασία δείγματος

3.2.1. Υγρή – υγρή εκχύλιση (liquid –liquid extraction, LLE)

Η υγρή – υγρή εκχύλιση (LLE) ή εκχύλιση με κατανομή μεταξύ δύο υγρών, είναι μια κλασική μέθοδος για την εκχύλιση παρασιτοκτόνων από δείγματα νερού¹⁵⁻²⁴.

Πραγματοποιείται με διαδοχικές εκχυλίσσεις του δείγματος με μικρή κάθε φορά ποσότητα οργανικού διαλύτη, ώστε να επιτευχθεί ποσοτική παραλαβή των οργανικών ενώσεων του δείγματος. Το διχλωρομεθάνιο είναι ο πιο συνηθισμένος διαλύτης έκλουσης,¹⁶⁻²², επειδή εκχυλίζει ενώσεις με μεγάλο εύρος πολικότητας. Η ειδικότητα της LLE εξαρτάται από τη φύση του υδατικού υποστρώματος και το είδος του χρησιμοποιούμενου διαλύτη, ενώ άλλοι παράγοντες είναι το pH, η αναλογία νερού-διαλύτη, η ιοντική ισχύς καθώς και ο αριθμός των εκχυλίσεων. Επιπλέον παράλληλα με την εκχύλιση γίνεται και συμπύκνωση, αφού ο όγκος του οργανικού διαλύτη είναι σημαντικά μικρότερος του όγκου του νερού, συνεπώς συμπυκνώνονται και οι προσμίξεις.

Υπάρχουν πολυάριθμα παραδείγματα εφαρμογών της LLE. Έχουν μελετηθεί διαφορετικές πειραματικές διαδικασίες που βασίζονται σε LLE υδατικών δειγμάτων με διχλωρομεθάνιο για παραλαβή ημι-πτητικών ουσιών που περιλαμβάνονται στους καταλόγους ενώσεων προτεραιότητας της EPA (μεταξύ των οποίων και χημικά παρασιτοκτόνα)²⁵. Οι μέθοδοι της EPA 8120²⁶ και 8140²⁷ χρησιμοποιούν LLE για την ανάλυση 15 οργανοχλωριωμένων (OC) και 21 οργανοφωσφορικών (OP) παρασιτοκτόνων, αντίστοιχα σε υδατικά δείγματα.

Η LLE, αν και είναι πολύ απλή στην εφαρμογή της και εκτενώς μελετημένη, δε μπορεί να εφαρμοστεί σε αυτοματοποιημένα αναλυτικά συστήματα, απαιτεί μεγάλους όγκους οργανικών διαλυτών και είναι αρκετά επίπονη και χρονοβόρα διαδικασία^{28,29}.

3.2.2. Εκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Extraction, SPE)

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο η εκχύλιση στερεής φάσης. Στην τεχνική αυτή οι προς ανάλυση ουσίες εκχυλίζονται μαζί με τις

προσμίξεις κατά τη διαβίβαση του υδατικού δείγματος μέσα από φυσίγγιο ή δίσκο που περιέχει διασκορπισμένο προσροφητή με υδρόφοβο χαρακτήρα πάνω σε κατάλληλο υπόστρωμα (Σχήμα 3.1).

Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι:

1. Η εφαρμογή της είναι απλή και ταχεία
2. Υπάρχει ευκολία αυτοματοποίησης
3. Υπάρχει δυνατότητα επιλογής κατάλληλου προσροφητικού υλικού για καλύτερη εκλεκτικότητα.
4. Επιτυγχάνεται, συμπύκνωση του δείγματος και αύξηση των συγκεντρώσεων των αναλυτών.
5. Απαιτεί περιορισμένη χρήση οργανικών διαλυτών, οπότε είναι φιλική προς το χρήστη και το περιβάλλον και μειώνεται ταυτόχρονα το κόστος ανάλυσης.
6. Δεν προκύπτουν προβλήματα από το σχηματισμό γαλακτωμάτων.
7. Επιτρέπεται η ταυτόχρονη εκχύλιση αναλυτών με διάφορες πολικότητες.
8. Εξασφαλίζει γενικά υψηλές τιμές ανάκτησης και υψηλό βαθμό καθαρισμού.

Σε γενικές γραμμές η διαδικασία της SPE περιλαμβάνει τα στάδια:

1. *Προετοιμασία του δείγματος.* Υπάρχουν περιπτώσεις που απαιτείται προσθήκη σταθεροποιητών, ρύθμιση pH, ενώ σε μεγάλους όγκους δείγματος (>100 mL H₂O) απαιτείται προσθήκη 1-2% μεθανόλης, για τη διατήρηση της ενεργότητας της προσροφητικής επιφάνειας.
2. *Ενεργοποίηση στήλης.* Γίνεται με διαβίβαση διαλύτη, ο οποίος σε υδατικά δείγματα είναι μεθανόλη. Προκαλεί την ενεργοποίηση του προσροφητή για να αλληλεπιδράσει με το δείγμα.

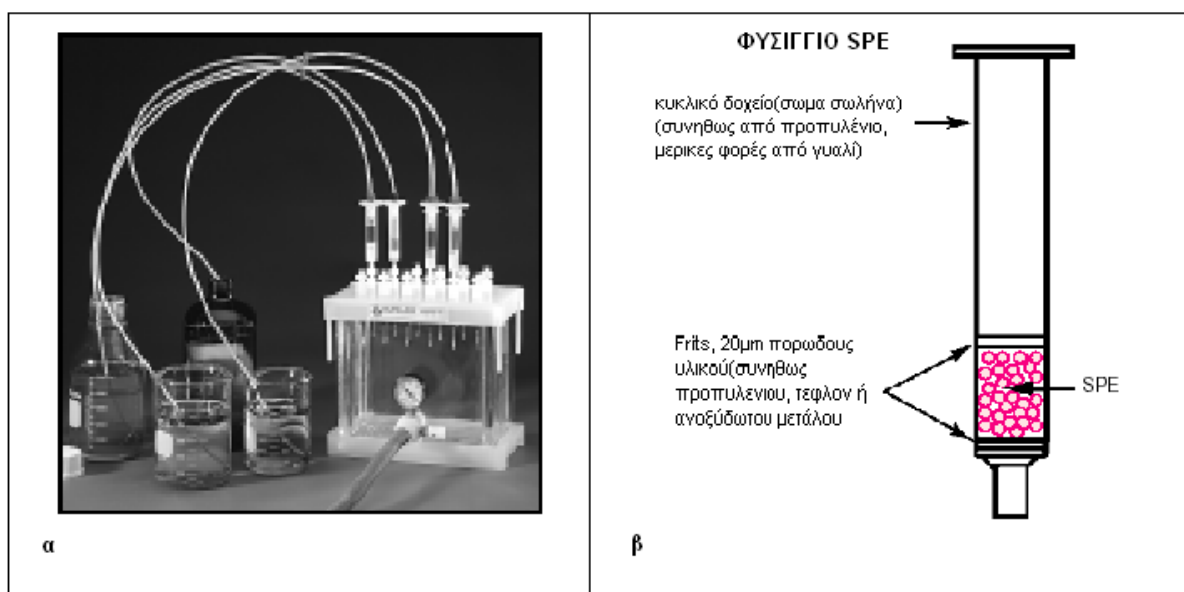
3. *Διαβίβαση δείγματος*. Επιλέγεται κατάλληλη ροή διαβίβασης του δείγματος ώστε α) να υπάρχει επαρκής χρόνος για την αλληλεπίδραση δείγματος-προσροφητή και β) να διαβιβάζεται σύντομα το δείγμα. Ο όγκος του προς διαβίβαση δείγματος μπορεί να είναι μικρός (1 mL) ή μεγάλος (π.χ. 1000 mL), οπότε ανάλογα επιλέγεται η ποσότητα του προσροφητή.
4. *Έκλουση προσμίξεων*. Επιλέγεται διαλύτης αναμίξιμος με το δείγμα με ελάχιστη όμως ικανότητα έκλουσης των αναλυτών.
5. *Ξήρανση φυσιγγίου SPE*. Είναι πιθανόν να χρειαστεί «ξηρανση» του φυσιγγίου λόγω διαβίβασης διαλύτη μη αναμίξιμου με τον προηγούμενο. Η ξήρανση γίνεται με διαβίβαση αέρα με συσκευή κενού ή ρεύματος αζώτου. Ο χρόνος για την ξήρανση ποικίλει από 30 s ως 30 min ανάλογα με το διαλύτη προς απομάκρυνση.
6. *Έκλουση αναλυτών*. Επιλέγεται διαλύτης ή μίγμα διαλυτών αναμίξιμος με τους αναλύτες, όπως επίσης και συμβατός με την τελική αναλυτική τεχνική, π.χ. στην υγρή χρωματογραφία διαλύτης παρόμοιος με την κινητή φάση, ενώ στην αέρια χρωματογραφία διαλύτης πτητικός, συμβατός με τον ανιχνευτή (π.χ. το CH_2Cl_2 δεν είναι συμβατό με ανιχνευτή ECD και το CH_3CN με ανιχνευτή NPD). Άλλη μια ιδιότητα που παρουσιάζει ενδιαφέρον είναι η πτητικότητα του διαλύτη έκλουσης, αφού συνήθως μετά την εκχύλιση ακολουθεί συμπύκνωση για μείωση του όγκου του διαλύματος προκειμένου να αυξηθούν οι πολύ μικρές συγκεντρώσεις των υπολειμμάτων³⁰.

Προτιμάται ο ελάχιστος δυνατός όγκος έκλουσης (~250 μl ανά 100 mg προσροφητή) για μέγιστη συγκέντρωση αναλυτών καθώς και ροή πολύ μικρή (0,5 mL/min) για ιδανική παραλαβή των αναλυτών. Ακολουθεί ανάδευση του εκλούσματος

για ομογενοποίηση αφού η έκλουση γίνεται ανομοιόμορφα (συνικά στις 2 πρώτες σταγόνες έχει ολοκληρωθεί η έκλουση).

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι διαλύτες για την ανάλυση παρασιτοκτόνων είναι το διχλωρομεθάνιο και ο οξικός αιθυλεστέρας.

Η SPE μπορεί να θεωρηθεί ως μια απλή χρωματογραφική διαδικασία όπου το προσροφητικό υλικό αποτελεί τη στατική φάση, ενώ την κινητή φάση αποτελεί το νερό του δείγματος κατά το στάδιο της εκχύλισης ή ο οργανικός διαλύτης κατά το στάδιο της έκλουσης.



Σχήμα 3.1 α) Σχηματική διάταξη συστήματος SPE, β) τυπικό φυσίγγιο SPE

Υπάρχουν πολλοί συνδυασμοί προσροφητή/διαλύτη για εκλεκτικές εκχυλίσεις. Για την επιλογή κατάλληλου συνδυασμού θα πρέπει να μελετηθούν η φύση του αναλύτη

(π.χ. οι χαρακτηριστικές ομάδες), το υπόστρωμα (επιλογή προσροφητή) το οποίο σχετίζεται με το διαλύτη του δείγματος, ο απαιτούμενος βαθμός καθαρότητας, η φύση των προσμίξεων και η αναλυτική μεθοδολογία³¹.

Στις στήλες SPE, γενικώς χρησιμοποιούνται προσροφητές που στηρίζονται σε SiO₂. Το μη πολικό δεκαοκτάνιο (C₁₈) είναι το πιο συνηθισμένο προσροφητικό που χρησιμοποιείται στην ανάλυση παρασιτοκτόνων. Έχει χρησιμοποιηθεί στην εκχύλιση μιγμάτων ενώσεων που ανήκουν σε διάφορες χημικές κατηγορίες και σε ένα μεγάλο εύρος πολικότητων όπως: τριαζίνες^{32,33}, υδροξυ-s-τριαζίνες³⁴, ζιζανιοκτόνα ουρίας³⁵, N-μεθυλοκαρβαμιδικά παρασιτοκτόνα και μεταβολίτες τους^{36,37,38}, οργανοχλωριωμένα παρασιτοκτόνα (OC)^{39,40}, οργανοφωσφορικά παρασιτοκτόνα (OP)^{41,42}, τριαζόλες και πυριδίνες⁴³.

Ο όγκος του υδατικού δείγματος που εκχυλίζεται στα διάφορα προσροφητικά υλικά είναι συνήθως 0,5 – 1 L, αλλά σε μερικές περιπτώσεις η τεχνική αυτή έχει εφαρμοσθεί και σε δείγματα με όγκους μεγαλύτερους των 8 – 10 L^{44,45}. Ο όγκος του δείγματος που πρόκειται να εκχυλιστεί πρέπει να μελετάται προσεκτικά ώστε να μειώνονται τα όρια ανίχνευσης αλλά χωρίς να επηρεάζονται οι ανακτήσεις⁴⁶. Η χρήση των φυσιγγίων SPE ειδικά για μεγάλους όγκους δείγματος είναι χρονοβόρα διαδικασία.

Ως εναλλακτική λύση των φυσιγγίων έχουν χρησιμοποιηθεί δίσκοι SPE, που διατίθενται σε διάμετρο 47 και 90 mm και οι οποίοι περιέχουν παρόμοιο προσροφητικό υλικό που συγκρατείται από μεμβράνη. Στους δίσκους μπορούν να εφαρμοσθούν μεγαλύτερες ταχύτητες ροής και ο χρόνος εκχύλισης είναι μικρότερος^{47,48}. Έχουν όμως το μειονέκτημα ότι είναι πιο ακριβοί σε σχέση με τα

φυσίγγία και απαιτούν 4 – 6 φορές μεγαλύτερους όγκους οργανικών διαλυτών κατά την εκχύλιση^{49,50}.

3.2.3. Μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction, SPME)

Οι καθημερινές αναλύσεις ελέγχου της μόλυνσης των υδάτων από παρασιτοκτόνα απαιτούν την ανάπτυξη μιας γρήγορης μεθόδου ανάλυσης. Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid Phase Microextraction, SPME) είναι μια τεχνική εκχύλισης με πολλές εφαρμογές^{51,52}. Πρόκειται για μια εξαιρετικά απλή και γρήγορη τεχνική που θεωρείται αποτελεσματική κυρίως για τις ημιπτητικές και τις πτητικές οργανικές ενώσεις οι οποίες πολλές φορές παρουσιάζουν απώλειες με άλλες τεχνικές. Με την τεχνική αυτή, τα στάδια της εκχύλισης και της έκλουσης έχουν συγκεντρωθεί σε ένα μόνο στάδιο. Οι αναλύτες προσροφώνται στην επιφάνεια λεπτής ίνας που εισέρχεται απ' ευθείας στο δείγμα, ενώ και η εκχύλιση μπορεί να γίνει επί τόπου στο πεδίο της δειγματοληψίας. Στη συνέχεια, τοποθετείται στον εισαγωγέα του χρωματογράφου, όπου λαμβάνει χώρα θερμική εκρόφηση των προσροφημένων αναλυτών (GC) ή έκλουση με διαλύτες (HPLC). Είναι σημαντικό ότι απαιτείται πολύ μικρός όγκος δείγματος, ενώ δεν χρησιμοποιούνται τοξικοί διαλύτες^{53,54,55}.

Η τεχνική της SPME έχει εφαρμοστεί για τον προσδιορισμό διαφόρων ειδών παρασιτοκτόνων όπως: οργανοφωσφορικά (OP), τριαζίνες, δινιτροανιλίνες και έχουν αναφερθεί καλές αποτελέσματα στην ακρίβεια και την επανάληψιμότητα⁵².

3.2.4. Εκχύλιση υπερκρίσιμου υγρού (Supercritical Fluid Extraction)

Σε αυτή τη μέθοδο εκχύλισης χρησιμοποιείται ένα ρευστό όπως το CO₂ σε υπερκρίσιμη κατάσταση (θερμοκρασία και πίεση πάνω από το κρίσιμο σημείο) του οποίου η διαλυτική ικανότητα εξαρτάται άμεσα από την πυκνότητά του επειδή είναι συνάρτηση της πίεσης και της θερμοκρασίας του κα με ρύθμιση των συνθηκών είναι δυνατή η επίτευξη μιας πολύ εξειδικευμένης εκχύλισης.

Οι ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους μπορούν να διαλυτοποιηθούν καθώς αυξάνει η πίεση του ρευστού. Καθώς η πίεση του ρευστού μειώνεται, οι εκχυλιζόμενες ουσίες αποβάλλονται από το διαλύτη.

Η τεχνική αυτή έχει χρησιμοποιηθεί σε αναλύσεις εδαφών, σε ζωικούς και φυτικούς ιστούς για οργανοχλωριωμένα (OC) και παράγωγα ουρίας, πυρεθροειδή, καρβαμιδικά οργανοφωσφορικά (OP) και τριαζίνες.

Ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής αυτής είναι το ότι το ρευστό, που συνήθως είναι το CO₂, δεν προκαλεί μόλυνση του περιβάλλον, δεν είναι τοξικό και είναι φυσικό συστατικό του αέρα.

3.3. Αναλυτικές Τεχνικές

3.3.1. Αεριοχρωματογραφία

Η χρήση της αεριοχρωματογραφίας προτιμάται για την ανάλυση πτητικών και θερμοσταθερών παρασιτοκτόνων. Σε συνδυασμό με εκλεκτικούς ανιχνευτές όπως είναι ο ανιχνευτής αζώτου φωσφόρου (NPD) και ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων

(ECD), μετατρέπεται σε μια τεχνική ρουτίνας για την ανάλυση παρασιτοκτόνων στο νερό^{19,22,42,43,50,56,57}. Τριχοειδείς στήλες και τριχοειδείς μεγάλης διαμέτρου στήλες έχουν αντικαταστήσει τις παραδοσιακές πακεταρισμένες στήλες. Έχουν χρησιμοποιηθεί τριχοειδείς στήλες με συνδεδεμένη φάση διαφορετικών πολικότητων (μη-πολικές: HP-1, Ultra-1, μικρής πολικότητας: SE-5, HP-5, DB-5, Ultra-2, CP Sil 8, μέσης πολικότητας: DB-1701, CP Sil 19, ή πολικές: CP Wax), εσωτερικής διαμέτρου (0,12 – 1 μm), μήκους (15 – 30 m).

3.3.2. Υγροχρωματογραφία υψηλής απόδοσης

Η Υγροχρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC) είναι η επιλεγόμενη μέθοδος για το διαχωρισμό πλειάδας ενώσεων, οι οποίες δε μπορούν να αναλυθούν με τη αεριοχρωματογραφία. Η υγροχρωματογραφία είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για δείγματα με μεγάλα μόρια ή ιοντισμένα σωματίδια με χαμηλές τάσεις ατμών και για θερμικά ασταθείς ενώσεις που δε μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται μέσω της μεταβολής της σύστασης των διαλυτών (βαθμιδωτή έκλυση) και της ρύθμισης του pH.

Κλασικοί ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται στην HPLC είναι ο ανιχνευτής UV, ο φθορισμομετρικός ανιχνευτής και πιο πρόσφατα ο ανιχνευτής φασματοσκοπίας μαζών (MS). Σημαντικά παρασιτοκτόνα όπως καρβαμίδια, ζιζανιοκτόνα ουρίας και φαινοξυοξέων, πολικοί μεταβολίτες της τριαζίνης, βενζιμιδαζόλια και άλλα είναι μέσα σε αυτές τις ενώσεις.

Οι στήλες αντίστροφης φάσης HPLC περιέχουν συνήθως C_{18} ^{17,32,33,58-60} αλλά σε μερικές περιπτώσεις έχουν χρησιμοποιηθεί C_8 ^{36,46} και CN^- ⁶⁰ για το διαχωρισμό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα εκτός από τη χρήση τους στη βιομηχανία και τη γεωργία αποτελούν πηγή υδροδότησης του πληθυσμού σε όλες τις χώρες του κόσμου. Είναι συνεπώς απαραίτητο να ελέγχονται για την ύπαρξη υπολειμμάτων παρασιτοκτόνων. Η Ευρωπαϊκή Ένωση με την οδηγία 98/83/ΕΚ¹⁴ που αφορά την ποιότητα των ποσίων υδάτων ορίζει ως ανώτατο επιτρεπτό όριο (Maximum Permissible Level, MPL) συγκέντρωσης ενός παρασιτοκτόνου στο πόσιμο νερό το 1 µg/L, ενώ το σύνολο της συγκέντρωσης των παρασιτοκτόνων στα πόσιμα ύδατα, σύμφωνα με την οδηγία αυτή δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 0,5 µg/L. Είναι λοιπόν αναγκαία η χρησιμοποίηση αναλυτικών τεχνικών όσο το δυνατόν πιο ευαίσθητων ώστε να καλυφθούν αυτά τα όρια.

Ο σκοπός της εργασίας αυτής είναι:

1. Η βελτιστοποίηση των αναλυτικών παραμέτρων της μεθόδου που χρησιμοποιεί η ΕΥΔΑΠ για τον προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων. Η πορεία που εφαρμόζεται στην ΕΥΔΑΠ και εξετάστηκε στην παρούσα εργασία είναι: εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE) και ανάλυση με αεριοχρωματογραφία με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (GC-ECD). Μελετήθηκε η ανάκτηση των προσδιοριζόμενων ουσιών με τους διαλύτες n-εξάνιο και οξικό αιθυλεστέρα καθώς και η επίδραση της ταχύτητας της ροής του εξεταζόμενου δείγματος στην ανάκτηση των ουσιών.
2. Η επικύρωση της μεθόδου όπου έγινε αξιολόγηση της ανακτήσεως και

υπολογισμός των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.

3. Η σύγκριση της μεθόδου που αναπτύχθηκε με άλλες μεθόδους που εφαρμόζονται στην ΕΥΔΑΠ.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

5.1. Γυάλινα σκεύη και σκεύη γενικής χρήσης

1. Αυτόματες πιπέτες των 200 και 1000 μL με κατάλληλα ρύγχη
2. Φιαλίδια όγκου 14 mL με πώμα TEFLON κατάλληλα για φύλαξη οργανικών διαλυμάτων
3. Φιάλες δειγματοληψίας: Χρησιμοποιήθηκαν γυάλινες φιάλες των 2500 mL (π.χ. φιάλες διαλυτών) οι οποίες καθαρίζονταν προσεκτικά πριν από κάθε χρήση.
4. Συσκευή διήθησης διαλυτών υπό κενό.
5. Αντλίες κενού.
6. Φίλτρα Glass Microfiber 4-7cm (Whatman GF/A ή αντίστοιχα).

5.2. Σύστημα εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE)

Για την εκχύλιση στερεάς φάσης χρησιμοποιήθηκε συσκευή SPE η οποία αποτελείται από τα εξής μέρη:

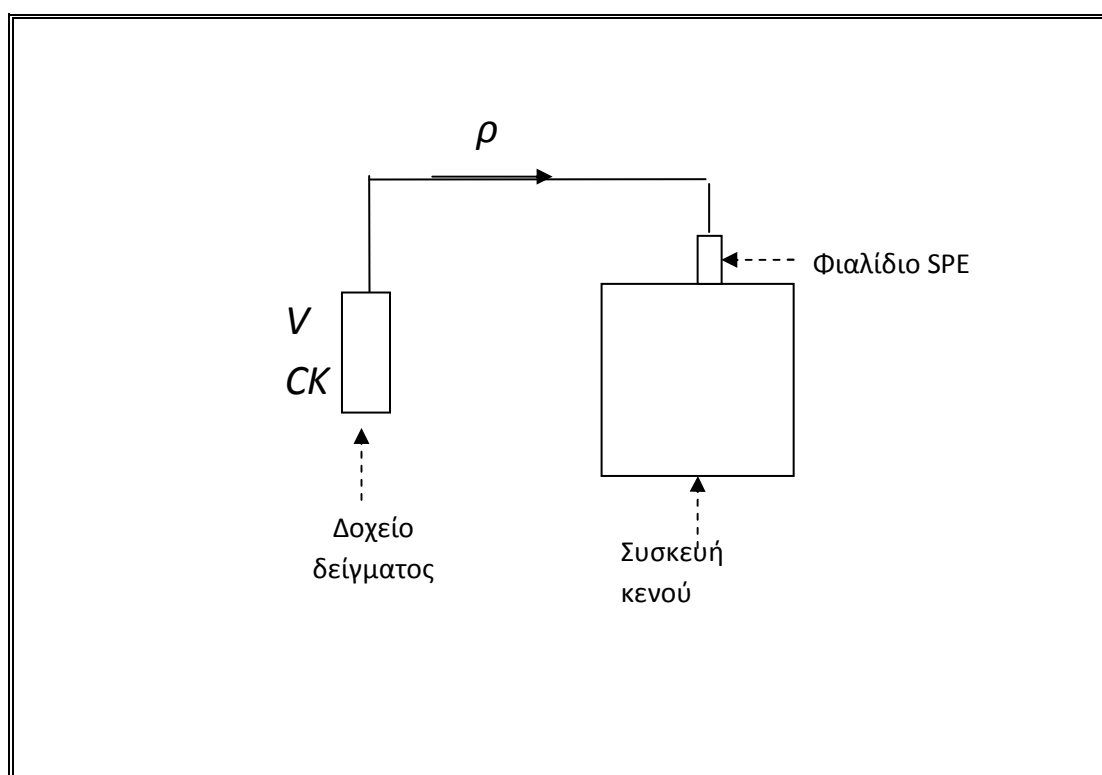
1. Αντλία λαδιού για παραγωγή κενού
2. Διάταξη SPE 12 θέσεων με σωλήνες TEFLON
3. Φιάλη συλλογής αποβλήτων SPE, όγκου 1000 mL

4. Γυάλινες βαθμονομημένες φιάλες δειγμάτων, όγκου 1000 mL

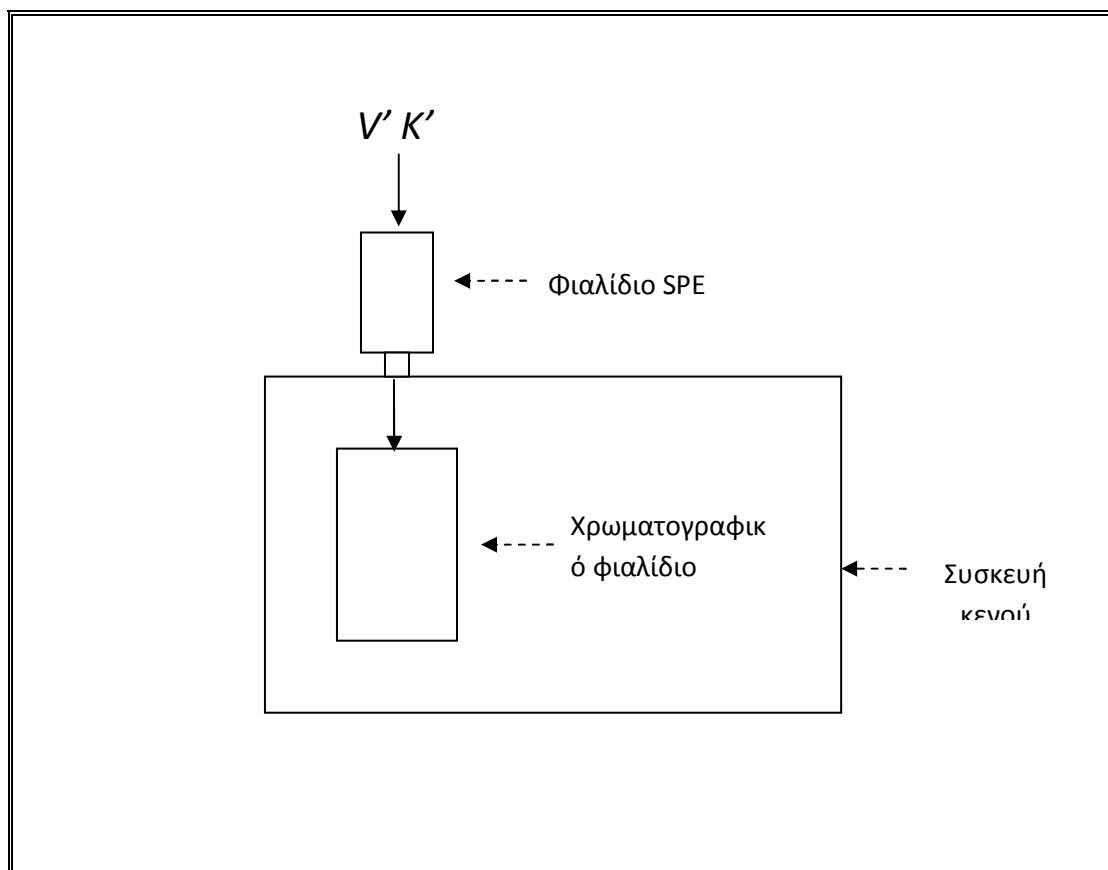
Η εκχύλιση έγινε με φυσίγγια που περιέχουν 500 ng προσροφητικού υλικού RP-Octadecyl bonded silica – C₁₈, και είχαν συνολική χωρητικότητα 6 mL (π.χ. Lichrolute RP της Merck ή αντίστοιχα). Για τη ρύθμιση των τελικών όγκων στα φιαλίδια χρησιμοποιήθηκε αέριο άζωτο χρωματογραφικής καθαρότητας (99.9995 %).

Η συσκευή SPE μαζί με τις σωληνώσεις της εκπλένεται μετά από κάθε χρήση με ακετόνη αναλυτικής καθαρότητας (περίπου 50 mL ανά θέση) και στη συνέχεια με υπερκάθαρο νερό (περίπου 50 mL ανά θέση).

Στα Σχήματα 5.1 και 5.2 παρουσιάζονται σχηματικά τα διαγράμματα εκχύλισης και έκλουσης συστήματος SPE.



Σχήμα 5.1: Σχηματική παράσταση της εκχύλισης με SPE (V = όγκος του υπό εξέταση δείγματος, C = συγκέντρωση αναλύτη, K = διαλύτης του δείγματος και ρ = ροή εκχύλισης δείγματος).



Σχήμα 5.2: Σχηματική παράσταση της έκλουσης με SPE (V = όγκος διαλύτη έκλουσης, C = συγκέντρωση αναλύτη, K = διαλυτής έκλουσης).

5.3. Αεριοχρωματογράφος

Χρησιμοποιήθηκε αεριοχρωματογράφος Hewlett Packard 5890 Series II, εξοπλισμένος με αυτόματο δειγματολήπτη HP 6890 Series Injector Enhanced Parameters και ανιχνευτές A (NPD) και B (ECD). Από τους δύο ανιχνευτές, χρησιμοποιήθηκε ο B (ECD). Στο χρωματογράφο είχε προσαρμοστεί στήλη HP-5 Crosslinked 5% PH ME Silicone, 30 m × 0.32 mm × 1.0 μm film thickness, HP part No 19091J-2B.

Σε κατάσταση αναμονής οι ροές και οι πιέσεις των αερίων είχαν ως εξής:

1. Εισαγωγέας: 7,2 psi στους 80 °C
2. Ολική ροή: 26 mL min⁻¹
3. Septum purge: 3,3 mL min⁻¹
4. N₂ για ECD: 50 mL min⁻¹

Οι θερμοκρασίες σε κατάσταση αναμονής είχαν ως εξής:

1. Φούρνος: 80 °C
2. Εισαγωγέας: 150 °C
3. Ανιχνευτής B (ECD): 150 °C

Όλες οι ρυθμίσεις του ανιχνευτή κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρουσιάζονται στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.

5.4. Διαλύτες - Πρότυπα διαλύματα

1. Πρότυπα διαλύματα οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων (OCPs):

Χρησιμοποιήθηκαν στερεά αντιδραστήρια αναλυτικής καθαρότητας τα οποία φυλάσσονταν καλά πωματισμένα στους – 4 °C.

2. Πρότυπα διαλύματα OCPs σε οξικό αιθυλεστέρα:

2.1. Διάλυμα Α (1000 mg L⁻¹): Παρασκευάστηκε με διάλυση 0,01000 mg της αντίστοιχης ουσίας σε 10,0 mL οξικού αιθυλεστέρα

2.2. Διάλυμα Β ($1000 \mu\text{g L}^{-1}$): Παρασκευάστηκε με αραιώση και ανάμιξη 100 μL των διαλυμάτων Α. Ο τελικός όγκος ρυθμίστηκε με οξικό αιθυλεστέρα στα 100 mL

2.3. Διάλυμα Γ ($0 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$): Παρασκευάστηκε με κατάλληλες αραιώσεις ($0 - 1000 \mu\text{L}$) του διαλύματος Β με οξικό αιθυλεστέρα σε τελικό όγκο 10.0 mL.

- 3. Οξικός αιθυλεστέρας:** Χρησιμοποιήθηκε οξικός αιθυλεστέρας αναλυτικής καθαρότητας, κατάλληλος για ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων.
- 4. Μεθανόλη:** Χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη αναλυτικής καθαρότητας, κατάλληλη για ανάλυση υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων.
- 5. Ακετόνη:** Χρησιμοποιήθηκε ακετόνη αναλυτικής καθαρότητας.
- 6. Απιοντισμένο νερό:** Χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό ποιότητας ASTM I.

5.5. Χαρακτηριστικά προσδιοριζομένων παρασιτοκτόνων

Η παρούσα εργασία επικεντρώθηκε στην ανάλυση των παρακάτω 19 παρασιτοκτόνων: α -BHC (HCH), β -BHC, Lindane (γ -BHC), δ -BHC, Heptachlor, Heptachlor Epoxide, Aldrin, Endrin, Dieldrin, α -Endosulfan, β -Endosulfan, Propyzamide, Alachlor, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDT, p,p'-DDT, o,p'-DDE και Trifluralin*. Τα 16 από τα παρασιτοκτόνα που μελετήθηκαν μπορούν να ομαδοποιηθούν σε 3 κατηγορίες και να εξεταστούν μαζί ορισμένα κοινά χαρακτηριστικά τους για καλύτερη και πιο εύκολη κατανόηση.

* Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιούνται οι αγγλόφωνοι όροι των παρασιτοκτόνων που μελετήθηκαν επειδή:

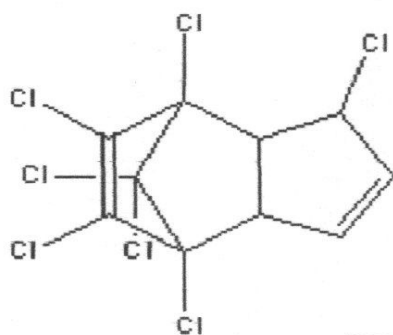
1. Δεν υπάρχουν πλήρως αποδεκτοί ελληνικοί όροι για όλες τις ουσίες
2. Οι ουσίες που μελετήθηκαν είναι ευρύτερα γνωστές με τους αγγλόφωνους όρους

Οι κατηγορίες αυτές είναι:

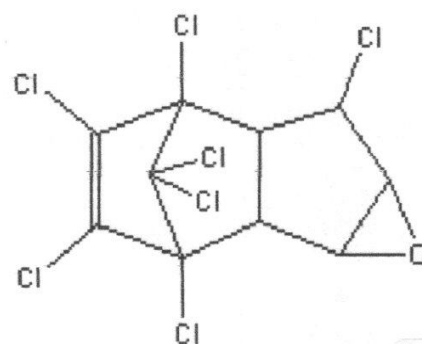
- Κυκλοδιένια (Heptachlor, Heptachlor Epoxide, Aldrin, Endrin, Dieldrin, α-Endosulfan, β-Endosulfan)
- Εξαχλωροκυκλοεξάνια (α-BHC (HCH), β-BHC, Lindane (γ-BHC), δ-BHC)
- DDT και ομόλογα (ο,p'-DDD, p,p'-DDD, ο,p'-DDT, p,p'-DDT, ο,p'-DDE)

Κυκλοδιένια: Η ομάδα των κυκλοδιενίων, που είναι γνωστή και ως οργανοχλωριωμένα διένια, περιλαμβάνει μια σπουδαία σειρά εντομοκτόνων: Heptachlor, Heptachlor Epoxide, Aldrin, Endrin, Dieldrin, α-Endosulfan, β-Endosulfan. Τα εντομοκτόνα αυτά, εκτός από το Endosulfan, είναι πολύ σταθερά μέσα στο έδαφος και έχουν μεγάλη τοξικότητα για τα έντομα εδάφους. Εξαιτίας της μεγάλης χημικής τους σταθερότητας, η χρήση των κυκλοδιενίων εντομοκτόνων (με εξαίρεση το Endosulfan) απαγορεύτηκε στη γεωργία. Τα Aldrin και Dieldrin χρησιμοποιούνται ακόμα για την προστασία της ξυλείας από τους τερμίτες. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζονται οι μοριακοί τύποι των κυκλοδιενίων που μελετήθηκαν.

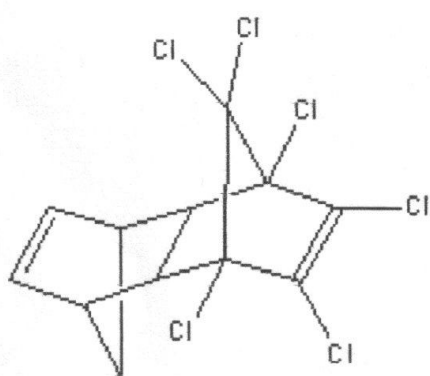
Εξαχλωροκυκλοεξάνια: Τα εξαχλωροκυκλοεξάνια είναι παράγωγα του εξανίου και γιαυτό υπάρχει σύγχυση στο αν θα πρέπει να αναφέρονται ως BHC ή HCH. Στην παρούσα εργασία θα αναφέρονται ως BHC. Στην κατηγορία αυτή το μόριο του εξανίου αποτελεί το σκελετό ενός αριθμού εντομοκτόνων, από τα οποία μελετήθηκαν τα παρακάτω: α-BHC, β-BHC, Lindane (γ-BHC), δ-BHC. Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζονται οι μοριακοί τύποι των εξαχλωροκυκλοεξανίων που μελετήθηκαν.



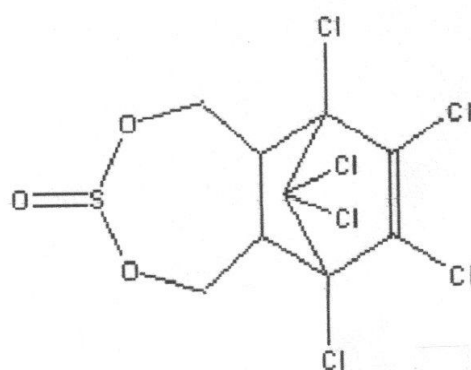
HEPTACHLOR



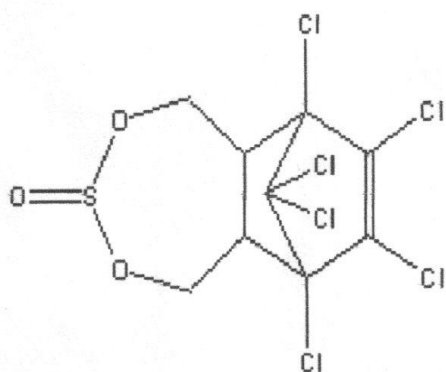
HEPTACHLOR EPOXIDE



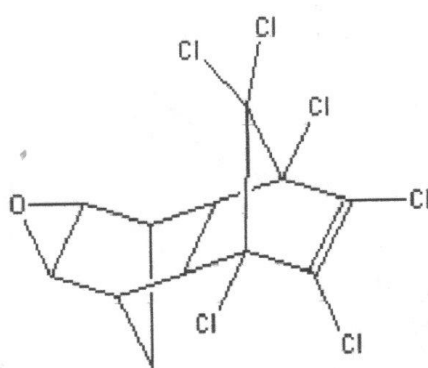
ALDRIN



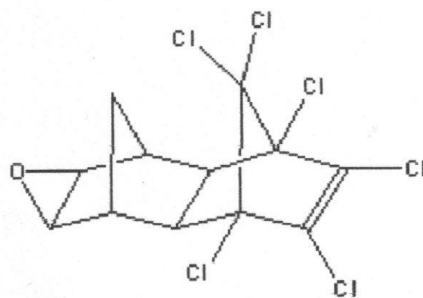
α -ENDOSULFAN



β -ENDOSULFAN

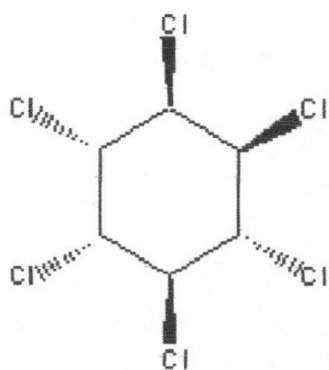


DIELDRIN

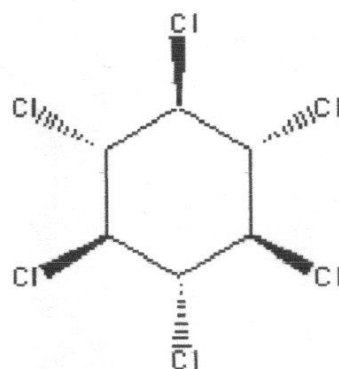


ENDRIN

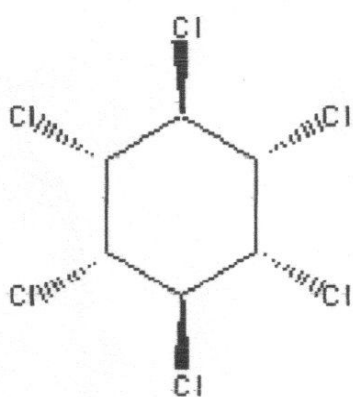
Σχήμα 5.3. Μοριακοί τύποι των κυκλοδιενίων που μελετήθηκαν.



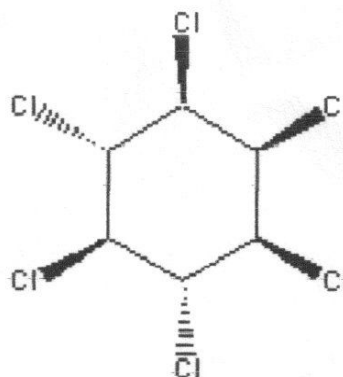
α-BHC



β-BHC



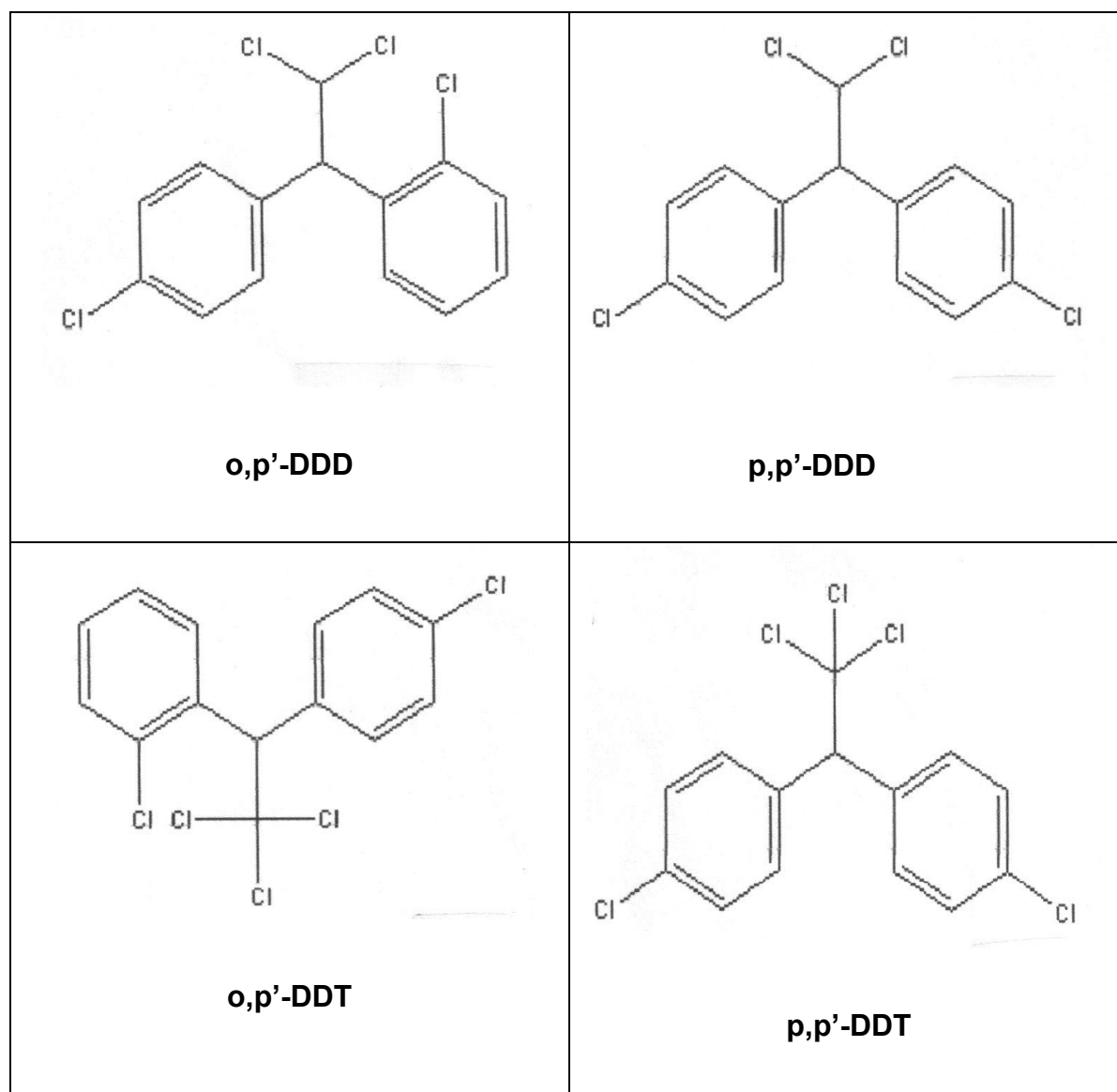
γ-BHC (LINDANE)

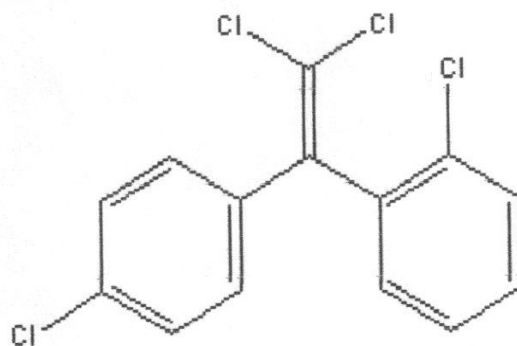


BHC

Σχήμα 5.4. Μοριακοί τύποι των εξαχλωροκυκλοεξανίων που μελετήθηκαν.

DDT και ομόλογα: Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα DDT και DDD. Το DDT και το DDD είναι πολύ σταθερές ενώσεις στο περιβάλλον, δηλαδή παραμένουν για πολύ καιρό αναλλοίωτες στους φυτικούς και ζωικούς ιστούς, στο έδαφος και στο νερό. Το DDT διασπάται σε DDE με απομάκρυνση HCl από το μόριό του. Ακόμα έχουν «κατηγορηθεί» ως υπεύθυνα για την πρόκληση νεοπλασιών. Αυτοί είναι και οι λόγοι για τους οποίους έχει απαγορευτεί, για οποιοδήποτε σκοπό, η χρήση τους τόσο στην Ελλάδα όσο και σε άλλες χώρες. Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν οι ενώσεις: ο,p'-DDD, p,p'-DDD, ο,p'-DDT, pp'-DDT, ο,p'-DDE. Στο Σχήμα 5.5, παρουσιάζονται οι μοριακοί τύποι του DDT και των ομολόγων του που μελετήθηκαν.

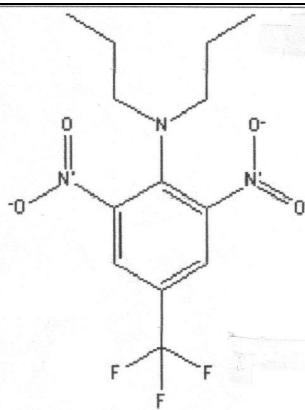




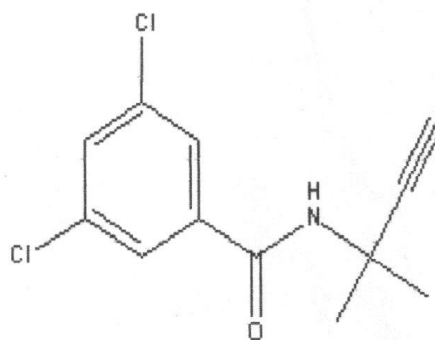
o,p'-DDE

Σχήμα 5.5. Μοριακοί τύποι του DDT και των ομολόγων του που μελετήθηκαν.

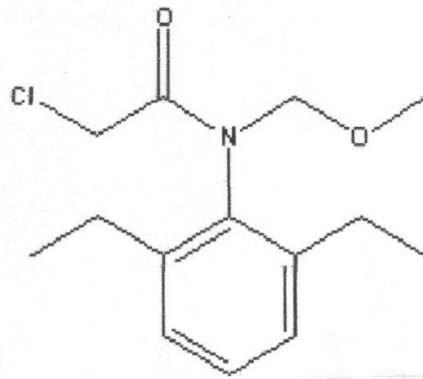
Επίσης, εξετάστηκαν και τα παρασιτοκτόνα: Trifluralin, Propizamide και Alachlor των οποίων οι δομές μοριακοί τύποι τους παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.6.



TRIFLURALIN



PROPYZAMIDE



ALACHLOR

Σχήμα 5.6. Μοριακοί τύποι των παρασιτοκτόνων Trifluralin, Propizamide και Alachlor.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ

6.1. Εισαγωγή

Η αναλυτική μέθοδος που αναπτύχθηκε και μελετήθηκε περιλαμβάνει την εκχύλιση και τον προσδιορισμό οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων (OCPs) σε δείγματα επιφανειακών, υπογείων και ποσίων νερών. Τα παρασιτοκτόνα που μελετήθηκαν είναι τα: alachlor, aldrin, α -BHC, β -BHC, γ -BHC (lindane), δ -BHC, o,p'-DDD, p,p'-DDD, o,p'-DDE, o,p'-DDT, p,p'-DDT, dieldrin, α -endosulfan, β -endosulfan, endrin, heptachlor, heptachlor epoxide, propyzamide, trifluralin.

6.2. Αρχή μεθόδου

Δείγμα νερού (1000 mL) διαβιβάζεται σε φυσίγγιο SPE με κατάλληλο προσροφητικό υλικό C-18 για την κατακράτηση των OCPs, τα οποία εκκλύονται στη συνέχεια με οξικό αιθυλεστέρα (1 mL) ώστε να επιτευχθεί συμπύκνωση 1:1000. Το διάλυμα που προκύπτει εισάγεται σε αεριοχρωματογράφο με τριχοειδή στήλη και ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων. Οι χρόνοι κατακράτησης θεωρούνται χαρακτηριστικοί για κάθε συστατικό και το εμβαδόν των κορυφών συσχετίζεται με τη συγκέντρωση των ουσιών στο δείγμα.

6.3. Προετοιμασία φυσιγγίων SPE

Διαβιβάζονται διαδοχικά 10 mL μεθανόλης και 10 mL απιοντισμένου νερού σε κάθε φυσίγγιο. Στη συνέχεια το φυσίγγιο πληρώνεται με απιοντισμένο νερό και προσαρμόζεται στη διάταξη αναρρόφησης του δείγματος. Σε κάθε στάδιο λαμβάνεται μέριμνα να μην εισέλθει αέρας στη στερεή φάση. Σε περίπτωση που συμβεί κάτι τέτοιο, το φυσίγγιο απορρίπτεται.

6.4. Ανάλυση δειγμάτων

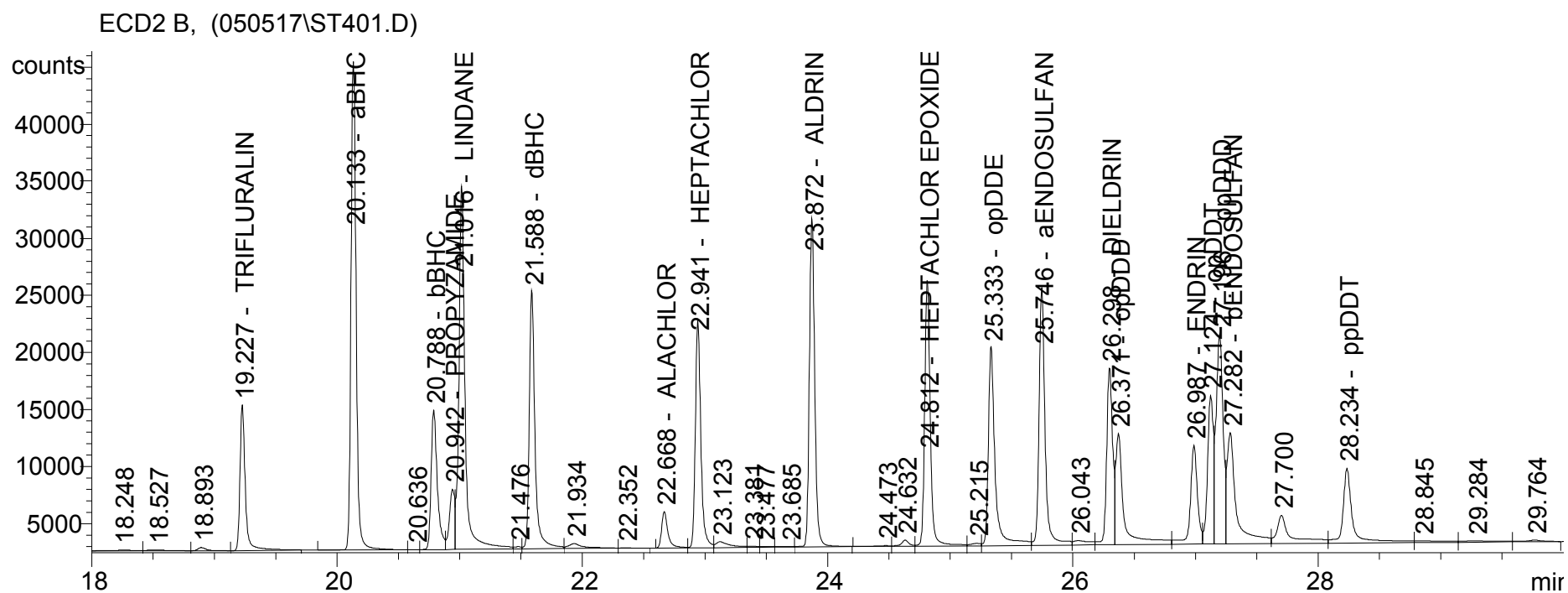
Σε 1000 mL διηθημένου δείγματος προστίθενται 10 mL μεθανόλης, το μείγμα αναδεύεται καλά και διαβιβάζεται σε φυσίγγιο C18 με ταχύτητα ροής $\sim 15 \text{ mL min}^{-1}$. Μετά το πέρας της διαβίβασης του δείγματος, το φυσίγγιο αφήνεται να ξηραθεί για 30 min με διαβίβαση αέρα. Προστίθενται στο φυσίγγιο 1,3 mL οξικού αιθυλεστέρα και το φυσίγγιο αφήνεται να διαποτιστεί επί 10 min. Κατόπιν, ο διαλύτης έκλουσης συλλέγεται σε χρωματογραφικό φιαλίδιο και ρυθμίζεται ο όγκος σε 1,0 mL είτε με προσθήκη οξικού αιθυλεστέρα, είτε με εξάτμιση σε ρεύμα αζώτου. Το εκχύλισμα ενίεται στο χρωματογράφο σύμφωνα με το ακόλουθο θερμοκρασιακό πρόγραμμα:

- Εισαγωγέας: 250 °C
- Ανιχνευτής B (ECD): 310 °C

Ταχύτητα μεταβολής θερμοκρασίας	Τελική θερμοκρασία	Χρόνος παραμονής
$^{\circ}\text{C min}^{-1}$	$^{\circ}\text{C}$	min
-	80,0	1,00
8,00	280,0	4,00
Συνολικός χρόνος προγράμματος		30,0

6.5. Ανάλυση προτύπων διαλυμάτων

1. **Λευκό διάλυμα:** 1000 mL απιοντισμένου νερού υποβάλλονται στην κατεργασία που περιγράφεται στο εδάφιο 6.4.
2. **Πρότυπα διαλύματα OCP:** Σε ογκομετρική φιάλη των 10,00 mL παρασκευάζεται διάλυμα το οποίο περιέχει μείγμα όλων των OCP που μελετώνται σε συγκέντρωση γνωστή για κάθε μία ένωση σε οξικό αιθυλεστέρα. Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα προτύπου διαλύματος OCP παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.1.
3. **Εμβολιασμένο δείγμα $20,0 \text{ ng L}^{-1}$ σε OCPs :** Σε 1000 mL απιοντισμένου νερού προστίθενται 200 μL προτύπου διαλύματος OCPs συγκέντρωσης $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Το διάλυμα που προκύπτει έχει συγκέντρωση $20,0 \text{ ng L}^{-1}$ σε OCPs. Για την περαιτέρω κατεργασία του διαλύματος ακολουθούνται τα βήματα που περιγράφονται στο εδάφιο 6.4.



Σχήμα 6.1: Τυπικό αεριοχρωματογράφημα προτύπου διαλύματος που περιέχει OCP συγκεντρώσεως 20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

6.6. Επιλογή διαλύτη έκλουσης

Έγινε μελέτη της καταλληλότητας εξανίου ή οξικού αιθυλεστέρα ή μείγματός τους ως διαλύτη έκλουσης των OCP από φυσίγγιο SPE με σκοπό την ποσοτική ανάκτηση των ουσιών ($\geq 90\%$) χωρίς παρεμπόδιση ή αλληλεπικάλυψη κορυφών στο χρωματογράφημα που προκύπτει.

Αρχικά, διερευνήθηκε η πιθανότητα εμφάνισης κορυφών από το διαλύτη με αποτέλεσμα τη παρεμπόδιση των κορυφών από τα εξεταζόμενα OCP. 50 mL κάθε διαλύτη εξατμίστηκαν σε βαθμονομημένους σωλήνες φυγοκέντρου μέχρι όγκου 5 mL. Ο συμπυκνωμένος διαλύτης διαβιβάστηκε από ενεργοποιημένα φυσίγγια SPE, ο όγκος του διαλύματος μετά τη συλλογή του μειώθηκε σε 1,0 mL με διαβίβαση αέρα και εισήχθη στον αεριοχρωματογράφο. Από τα χρωματογραφήματα που προέκυψαν παρατηρήθηκε ότι και οι δύο διαλύτες δεν εμφανίζουν κορυφές στους χρόνους έκλουσης των παρασιτοκτόνων.

Η διερεύνηση της καταλληλότητας των διαλυτών n-εξάνιο ή οξικός αιθυλεστέρας ή μείγμα τους για την ποσοτική έκλουση των παρασιτοκτόνων έγινε με πειράματα ανάκτησης σύμφωνα με την παρακάτω πορεία:

- 1) Χρησιμοποιήθηκαν φυσίγγια SPE (SUPELCO, SUPELLEAN ENVI-18, 6 ml).
- 2) Τα φυσίγγια ενεργοποιήθηκαν με 10 mL μεθανόλης (LAB-SCAN, HPLC, 99,9%) και 10 mL του διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε για την έκλουση.

- 3) Σε κάθε φυσίγγιο, η στάθμη του διαλύτη ρυθμίστηκε στο κατώτατο δυνατό σημείο χωρίς να μπορεί να εισέλθει αέρας στο SPE και κάθε φυσίγγιο προσαρμόστηκε σε βαθμονομημένο γυάλινο σωλήνα φυγοκέντρου χωρητικότητας 12,5 mL.
- 4) Σε κάθε φυσίγγιο φέρονται 0,500 mL διαλύματος οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων συγκέντρωσης 100 $\mu\text{g/L}$ σε διαλύτη n-εξάνιο ή οξικό αιθυλεστέρα και αφήνονται να διέλθουν βραδέως. Το διήθημα συλλέγεται σε σωλήνα χωρητικότητας 12,5 mL, εξατμίζεται με ρεύμα αέρα μέχρις όγκου 0,5 mL, φέρεται σε φιαλίδιο χρωματογραφίας και τοποθετείται στον αυτόματο δειγματολήπτη του αεριοχρωματογράφου.
- 5) Σε κάθε φυσίγγιο προστίθενται V mL διαλύτη n-εξάνιο ή οξικός αιθυλεστέρας ή μείγμα τους, ρυθμίζεται η στάθμη στο κατώτατο δυνατό επίπεδο και αφήνονται να εμποτιστούν τα φυσίγγια με τον διαλύτη για 10 min. Στη συνέχεια ο διαλύτης συλλέγεται σε σωλήνες χωρητικότητας 12,5 mL, ρυθμίζεται ο όγκος σε 1,0 mL με εξάτμιση σε ρεύμα αέρα ή προσθήκη διαλύτη, φέρεται σε φιαλίδιο χρωματογραφίας και τοποθετείται στον αυτόματο δειγματολήπτη του αεριοχρωματογράφου.

Στον Πίνακα 6.1. συνοψίζονται οι διαλύτες και αναλογίες τους που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ανακτήσεως.

Πίνακας 6.1. Διαλύτες και αναλογίες που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα ανακτήσεων

Στάδιο		
Εκχύλισης	Έκλουσης	
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο (1:1)
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο (1:5)
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο (5:1)
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανακτήσεως προέκυψαν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Ομάδα εξαχλωροκυκλοεξανίων (Σχήματα 6.2-6.3, Πίνακες 6.2-6.5): Για τις ενώσεις της ομάδας που μελετήθηκαν (α-BHC, β-BHC, Lindane και δ-BHC), η υψηλότερη ανάκτηση (96-107%) παρουσιάζεται όταν χρησιμοποιείται 100% n-εξάνιο 95,0 mL) ως διαλύτης έκλουσης ενώ η χρήση 100% οξικού αιθυλεστέρα (1,5 mL) παρουσιάζει πολύ μικρή διαφορά στις ανακτήσεις (80-95%).

Πίνακας 6.2. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το α-BHC

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	86
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	96
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	80
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	66
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	45
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	66
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	73
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	62

Πίνακας 6.3. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το β-BHC

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	89
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	106
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	95
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	77
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	70
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	77
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	84

Πίνακας 6.4. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το Lindane

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	77
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	94
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	84
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	69
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	51
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	70
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	76
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	71

Πίνακας 6.5. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το δ-BHC

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	64
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	107
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	95
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	75
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	69
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	78
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	86
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	88

Ομάδα κυκλοδιενίων (Σχήμα 6.4, Πίνακες 6.6-6.12): Για τις ενώσεις της ομάδας που μελετήθηκαν (Heptachlor, Heptachlor Epoxide, Aldrin, Endrin, Dieldrin, α-Endosulfan, β-Endosulfan) προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα.

Η ανάκτηση της ενώσεως α-Endosulfan εμφανίζεται περίπου ανεξάρτητη από το διαλύτη που χρησιμοποιείται. Οι ανακτήσεις των β-Endosulfan και Heptachlor μειώνονται όταν μειώνεται ο όγκος εξανίου ή χρησιμοποιείται μείγμα διαλυτών και η ανάκτηση του Heptachlor Epoxide μειώνεται όταν χρησιμοποιείται μείγμα διαλυτών.

Στην ίδια ομάδα των κυκλοδιενίων, οι ανακτήσεις των Aldrin, Endrin και Dieldrin παρουσιάζουν αύξηση με αύξηση του όγκου του n-εξανίου αλλά για όγκο διαλύτη > 3 ml, η ανάκτηση του Dieldrin μειώνεται. Η ίδια ένωση παρουσιάζει ανάκτηση > 120% όταν χρησιμοποιείται διαλύτης εξάνιο-οξικός αιθυλεστέρας (1:1).

Πίνακας 6.6. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το heptachlor

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
η-εξάνιο	1,5	η-εξάνιο	82
η-εξάνιο	5 ,0	η-εξάνιο	90
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	88
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	75
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + η-εξάνιο, (1:1)	65
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + η-εξάνιο, (1:5)	80
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + η-εξάνιο, (1:1)	93
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	81

Πίνακας 6.7. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το heptachlor epoxide

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	82
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	94
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	92
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	76
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	61
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	75
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	81
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	83

Πίνακας 6.8. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το α-endosulfan

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	83
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	95
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	92
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	77
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	65
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	76
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	83
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	83

Πίνακας 6.9. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το β-endosulfan

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	44
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	84
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	95
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	80
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	80
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	88
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	90
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	88

Πίνακας 6.10. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το aldrin

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	85
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	93
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	85
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	68
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	46
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	66
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	72
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	64

Πίνακας 6.11. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το endrin

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	53
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	70
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	95
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	82
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	100
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	103
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	119
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	108

Πίνακας 6.12. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το dieldrin

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	70
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	91
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	90
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	75
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	69
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	79
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	84
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	85

Ομάδα DDT και ομολόγων (op'-DDD, pp'-DDD, op'-DDT, pp'-DDT, op'-DDE
(Σχήμα 6.5, Πίνακες 6.13-6.17): Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι όταν χρησιμοποιείται οξικός αιθυλεστέρας ως διαλύτης εκχύλισης και μικρός όγκος ως διαλύτης έκλουσης, οι ανακτήσεις είναι $\geq 93\%$ και κρίνονται ικανοποιητικές για την ομάδα των ενώσεων.

Πίνακας 6.13. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το op-DDD

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	100
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	107
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	101
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	86
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	84
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	89
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	94
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	92

Πίνακας 6.14. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το pp-DDD

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	118
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	127
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	111
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	95
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	89
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	91
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	98
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	93

Πίνακας 6.15. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το *op*-DDT

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	79
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	86
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	93
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	77
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	84
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	91
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	99
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	97

Πίνακας 6.16. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το pp-DDT

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	84
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	94
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	99
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	81
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	97
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	102
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	111
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	109

Πίνακας 6.17. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το *op*-DDE

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	95
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	103
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	97
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	82
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	72
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	79
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	88
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	86

Ομάδα Heptachlor Alachlor, Propyzamide και Trifluralin (Σχήμα 6.6, Πίνακες 6.18-6.20): Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι όταν χρησιμοποιείται οξικός αιθυλεστέρας ως διαλύτης εκχύλισης και μικρός όγκος ως διαλύτης έκλουσης, οι ανακτήσεις είναι ικανοποιητικές για την ομάδα των ενώσεων.

Πίνακας 6.18. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το alachlor

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	42
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	86
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	101
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	88
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	86
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	92
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	99
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	94

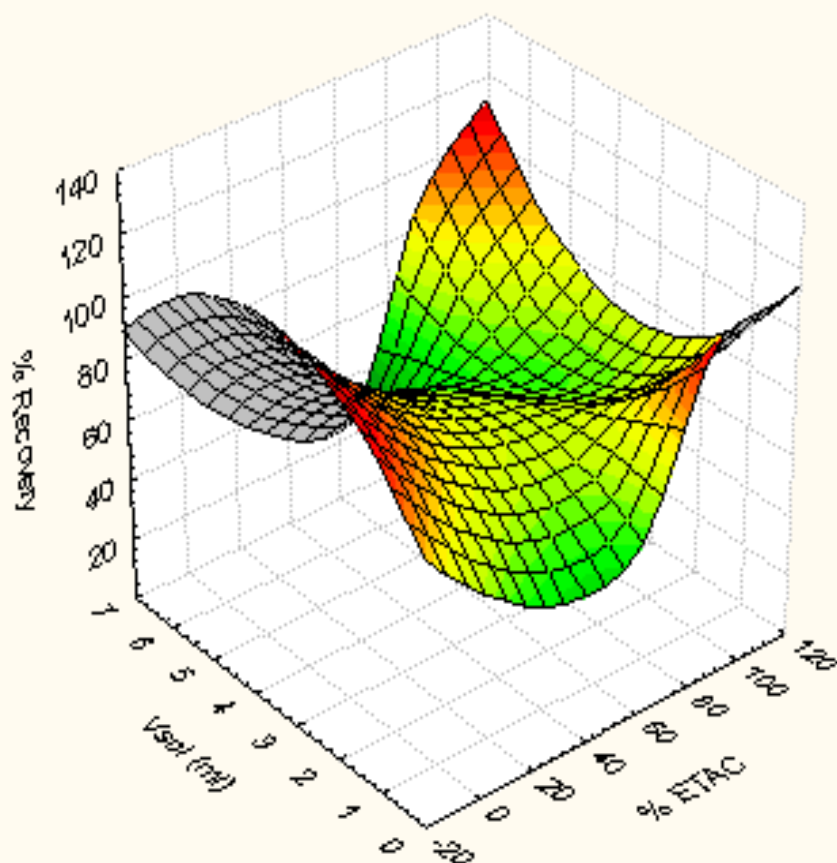
Πίνακας 6.19. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το propyzamide

Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	56
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	115
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	106
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	92
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	91
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	101
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	103
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	115

Πίνακας 6.20. Αποτελέσματα πειραμάτων ανακτήσεως για το trifluralin

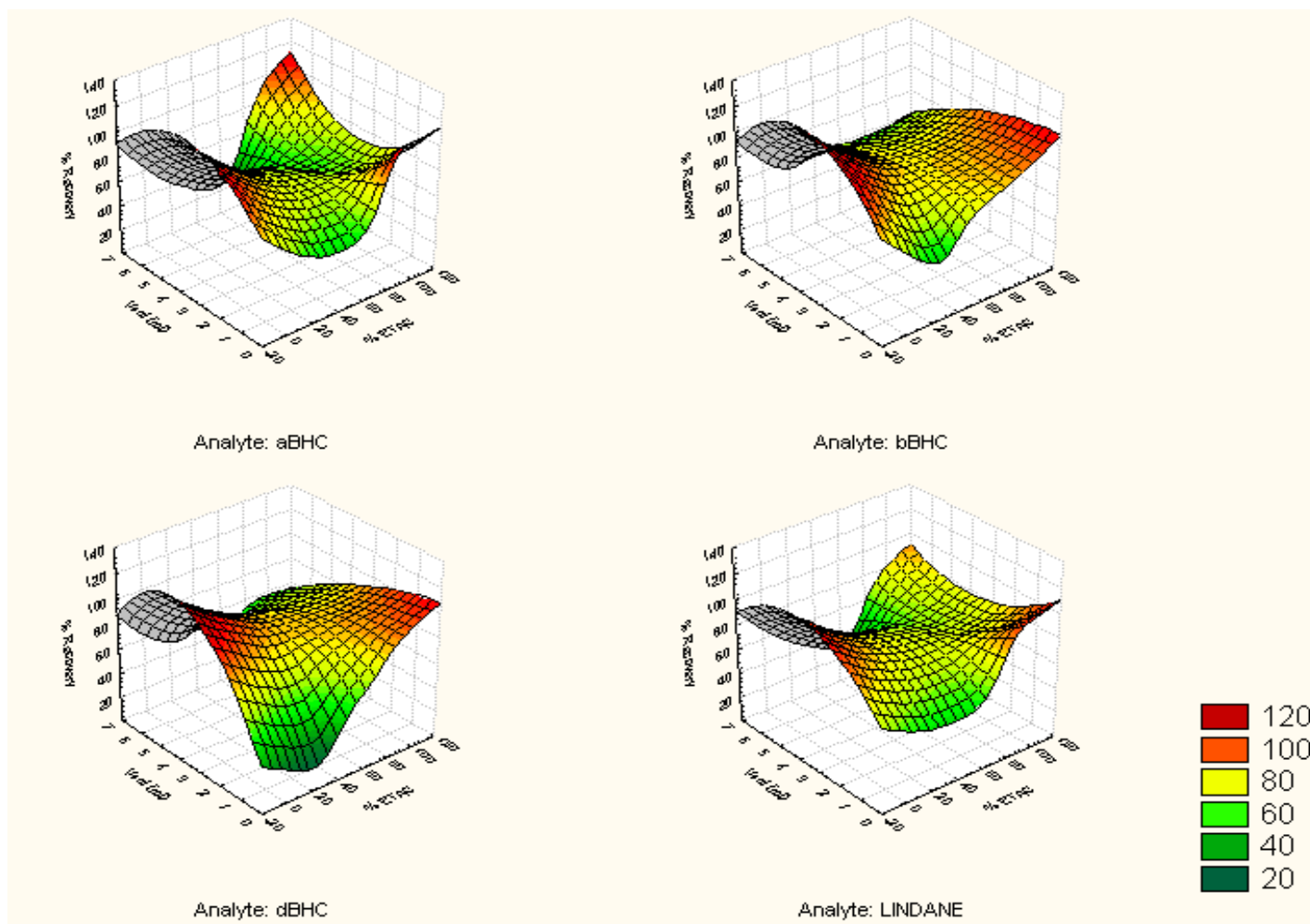
Στάδιο			% ανάκτηση
Εκχύλισης	Έκλουσης		
	Όγκος διαλύτη, (mL)	Διαλύτης(ες) (αναλογία όγκων)	
n-εξάνιο	1,5	n-εξάνιο	88
n-εξάνιο	5 ,0	n-εξάνιο	95
οξικός αιθυλεστέρας	1,5	οξικός αιθυλεστέρας	87
οξικός αιθυλεστέρας	5,0	οξικός αιθυλεστέρας	74
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	59
οξικός αιθυλεστέρας	6,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:5)	76
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας + n-εξάνιο, (1:1)	79
οξικός αιθυλεστέρας	3,0	οξικός αιθυλεστέρας	83

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων ανακτήσεως προκύπτει ότι η χρήση οξικού αιθυλεστέρα ως διαλύτη εκχύλισης και 1,5 mL του ιδίου διαλύτη για έκλουση αποτελεί πολύ καλή επιλογή για την απομόνωση των 19 οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων τα οποία μελετώνται. Επιπλέον, η χρήση ενός μόνο διαλύτη εξοικονομεί χρόνο, αντιδραστήρια και απασχόληση προσωπικού.

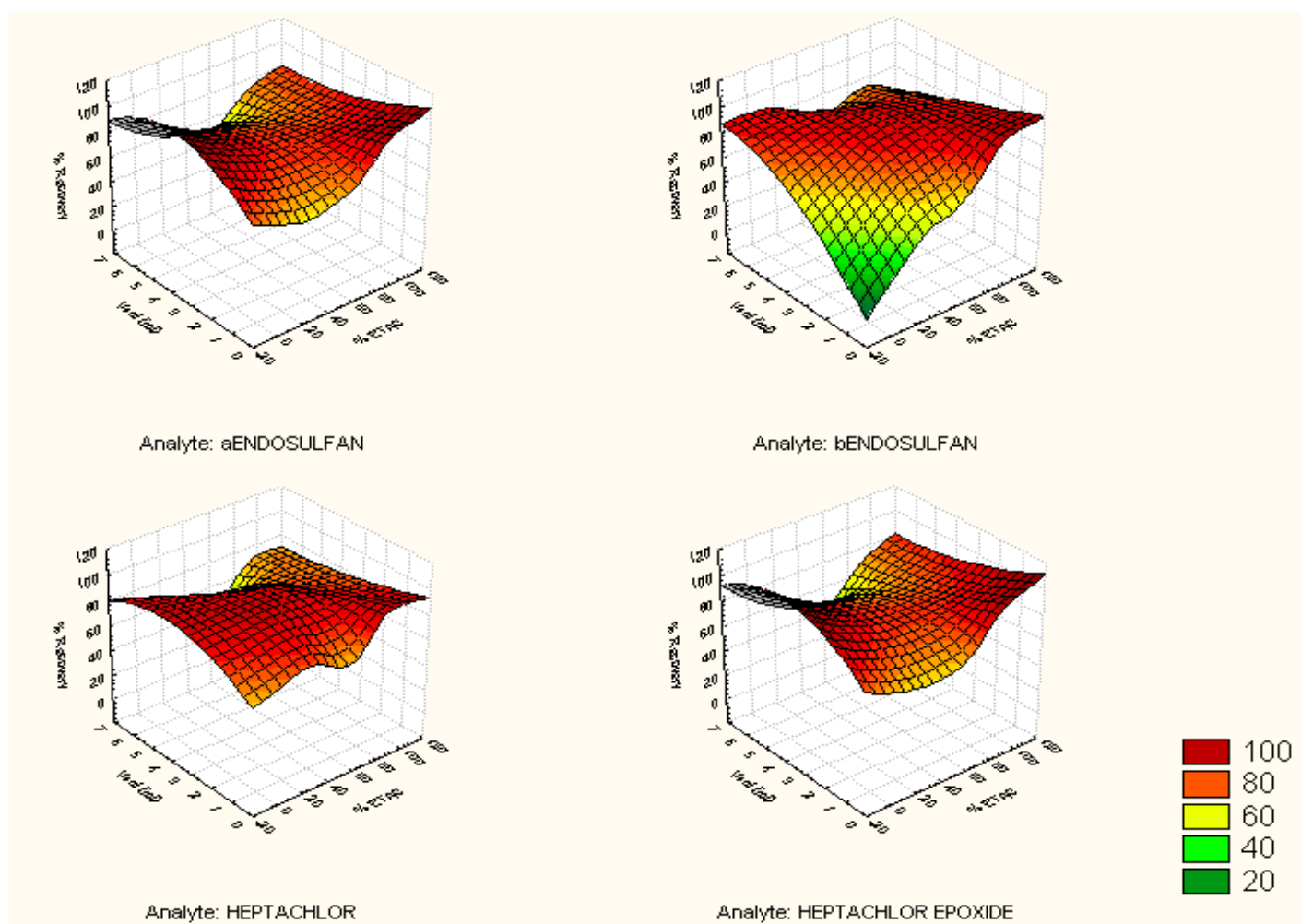


Analyte: aBHC

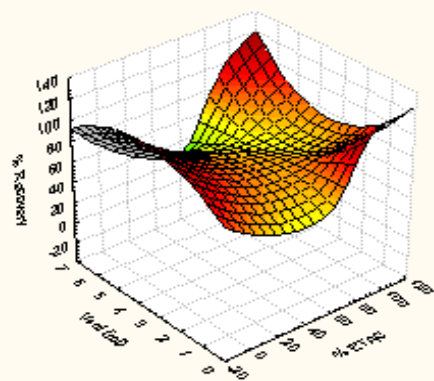
Σχήμα 6.2: Ανακτήσεις α-BHC για μείγματα διαλυτών η-εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα.



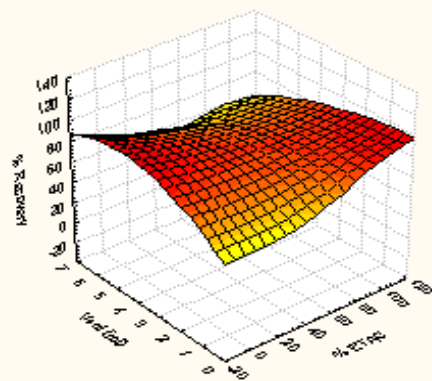
ΣΧΗΜΑ 6.3 : Ανακτήσεις εξάχλωροκυκλοεξανίων για μείγματα διαλυτών n-εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα.



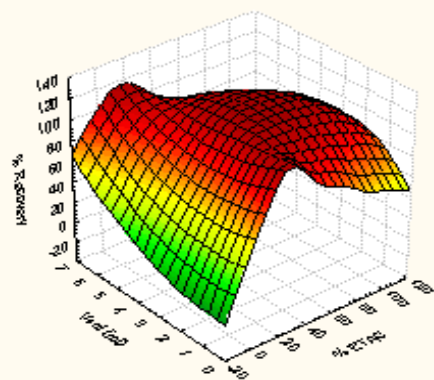
ΣΧΗΜΑ 6.4α : Ανακτήσεις κυκλοδιενίων για μείγματα διαλυτών η-εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα.



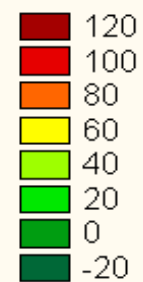
Analyte: ALDRIN



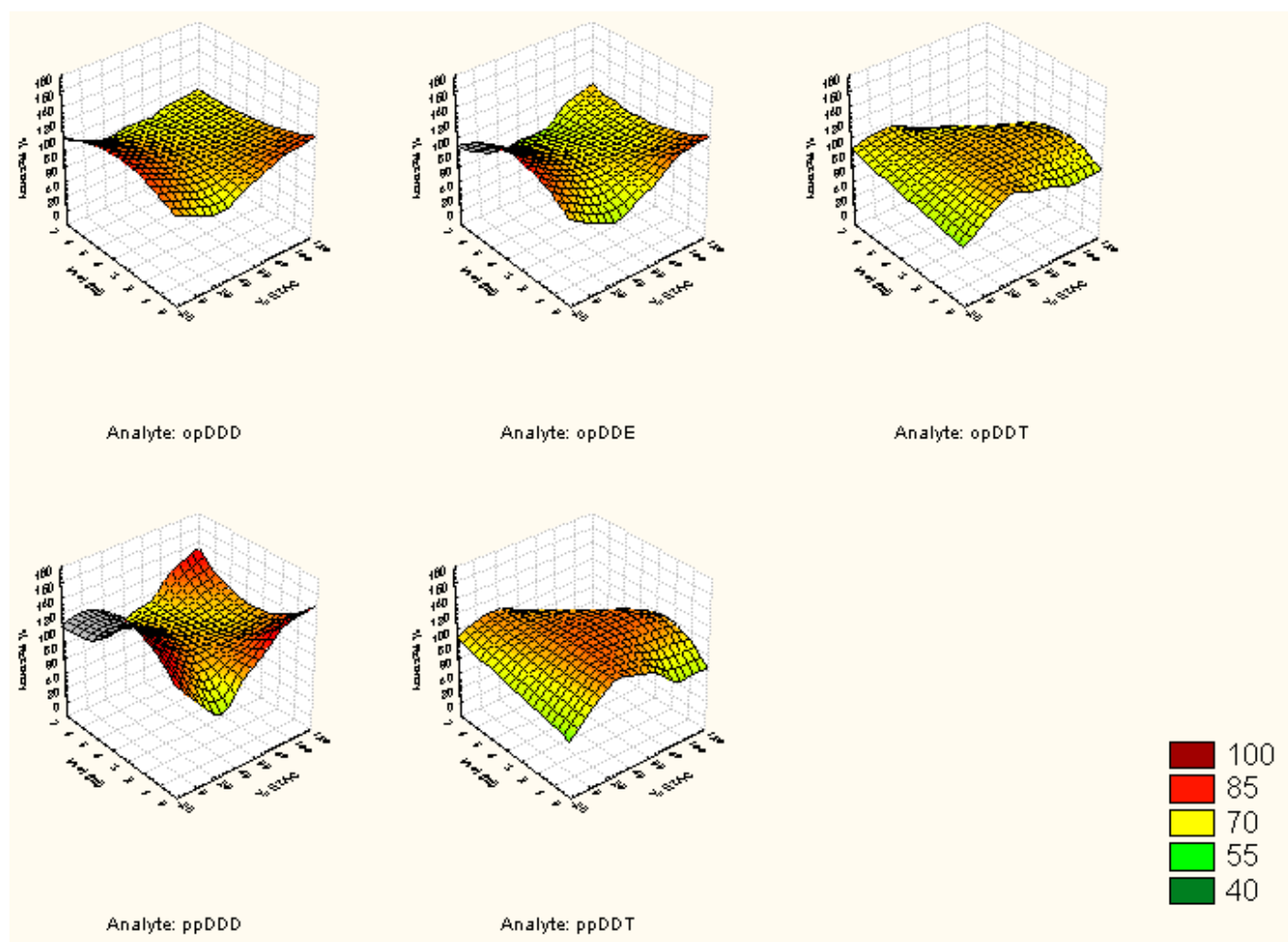
Analyte: DIELDRIN



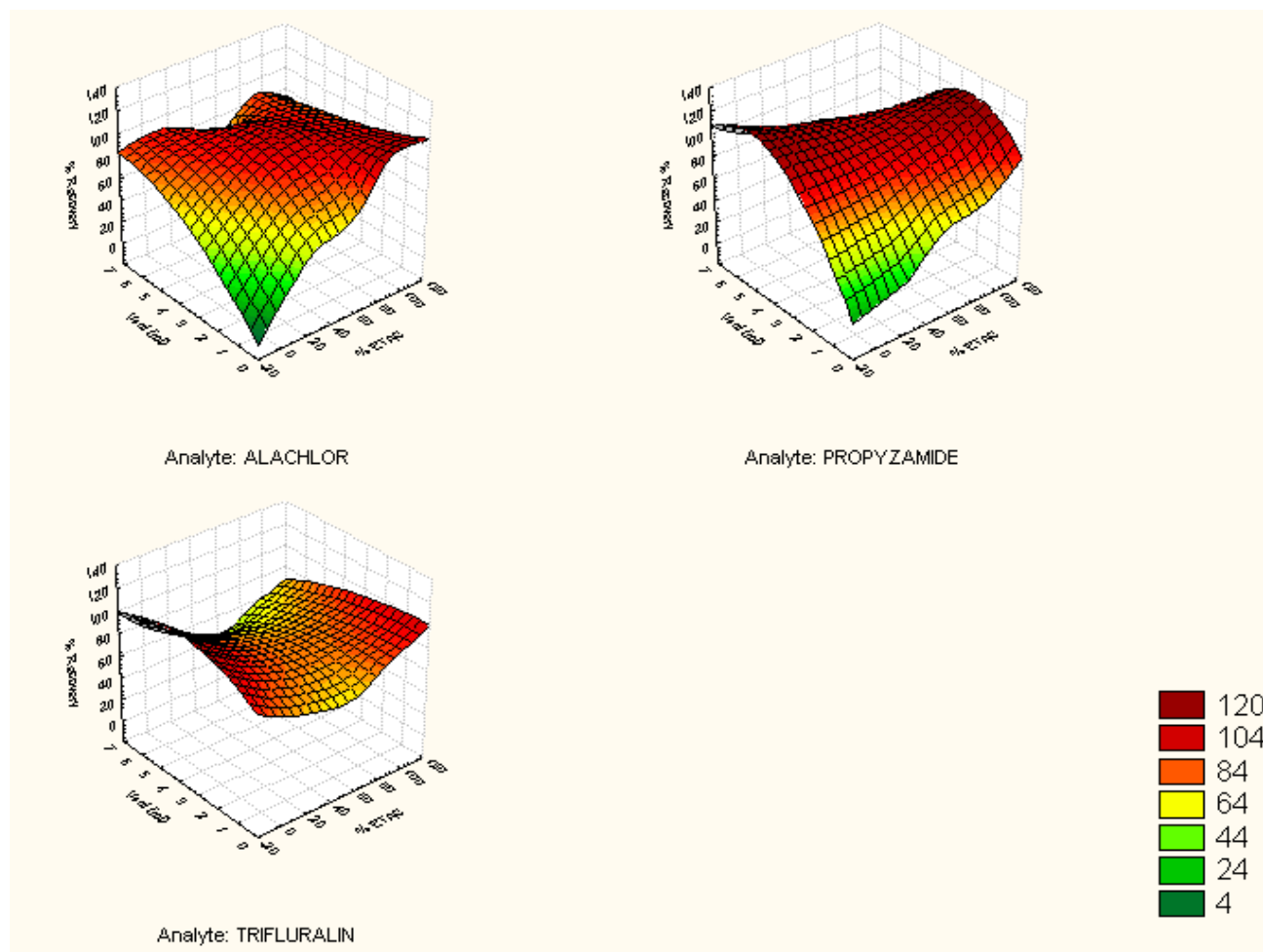
Analyte: ENDRIN



ΣΧΗΜΑ 6.4β : Ανακτήσεις κυκλοδιενίων για μείγματα διαλυτών n-εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα.



ΣΧΗΜΑ 6.5 : Ανακτήσεις DDT και ομολόγων του για μείγματα διαλυτών η-εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα.



ΣΧΗΜΑ 6.6 : Ανακτήσεις alachlor, propyzamide και trifluralin για μείγματα διαλυτών n-εξανίου και οξικού αιθυλεστέρα.

6.7. Έλεγχος ανακτήσεων από εμβολιασμένα δείγματα

6.7.1. Εισαγωγή

Σκοπός των πειραμάτων σε αυτό το στάδιο είναι ο έλεγχος της καταλληλότητας του οξικού αιθυλεστέρα για την εκχύλιση των παρασιτοκτόνων από υδατικά δείγματα. Το μείγμα οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων διαλύθηκε σε υπερκάθαρο νερό και ακολουθήθηκε η πορεία που περιγράφεται παρακάτω.

6.7.2. Πειραματικό μέρος

- 1) Υδατικά διαλύματα παρασιτοκτόνων συγκεντρώσεων 20 - 100 $\mu\text{g/L}$ φέρονται σε βαθμονομημένες γυάλινες φιάλες χωρητικότητας 1000 mL.
- 2) Σε κάθε διάλυμα προστίθενται 10 mL μεθανόλη και ακολουθεί εκχύλιση υπό κενό σε συσκευή SPE.
- 3) Οι φύσιγγες SPE (SUPELCO, SUPELLEAN ENVI-18, 6 mL) ενεργοποιούνται με 10 mL μεθανόλης (LAB-SCAN, HPLC, 99,9%) και 10 mL υπερκάθαρο νερό.
- 4) Η στάθμη του διαλύτη στις φύσιγγες ρυθμίζεται μέχρι το επίπεδο ώστε να μην εισέρχεται αέρας και κάτω από κάθε φύσιγγα τοποθετείται βαθμονομημένος γυάλινος κωνικός δοκιμαστικός σωλήνας φυγοκέντρου χωρητικότητας 12,5 mL.
- 5) Σε κάθε φύσιγγα εκχυλίζονται 1000 mL διαλύματος οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων συγκεντρώσεων 20 - 100 $\mu\text{g/L}$ με ροή 15 mL /min.
- 6) Μετά το πέρας της εκχύλισης, τα φυσίγγια αφήνονται να ξηραθούν, με ροή αέρα υπό κενό για περίπου 30 λεπτά.
- 7) Σε κάθε φύσιγγα προστίθενται 1,3 mL οξικού αιθυλεστέρα, ρυθμίζεται η στάθμη του διαλύτη και αφήνονται να εμποτιστούν με τον διαλύτη για 10 min. Στη συνέχεια ο διαλύτης συλλέγεται σε χρωματογραφικά φιαλίδια.

- 8) Μετά τη συλλογή του διηθήματος, ο όγκος του διαλύματος ρυθμίζεται σε 1,0 mL με διαβίβαση αέρα ή προσθήκη διαλύτη.
- 9) Τα φιαλίδια πωματίζονται και τοποθετούνται στον αυτόματο δειγματολήπτη του αεριοχρωματογράφου.
- 10) Χρησιμοποιείται επίσης τυφλό δείγμα, εμβολιασμένο δείγμα συγκέντρωσης αντίστοιχης με τη συγκέντρωση των διαλυμάτων των παρασιτοκτόνων καθώς και πρότυπο δείγμα $20 \mu\text{g L}^{-1}$ σε OCPs, παρασκευασμένα όπως περιγράφονται σε προηγούμενο υποκεφάλαιο.

6.7.3. Αποτελέσματα

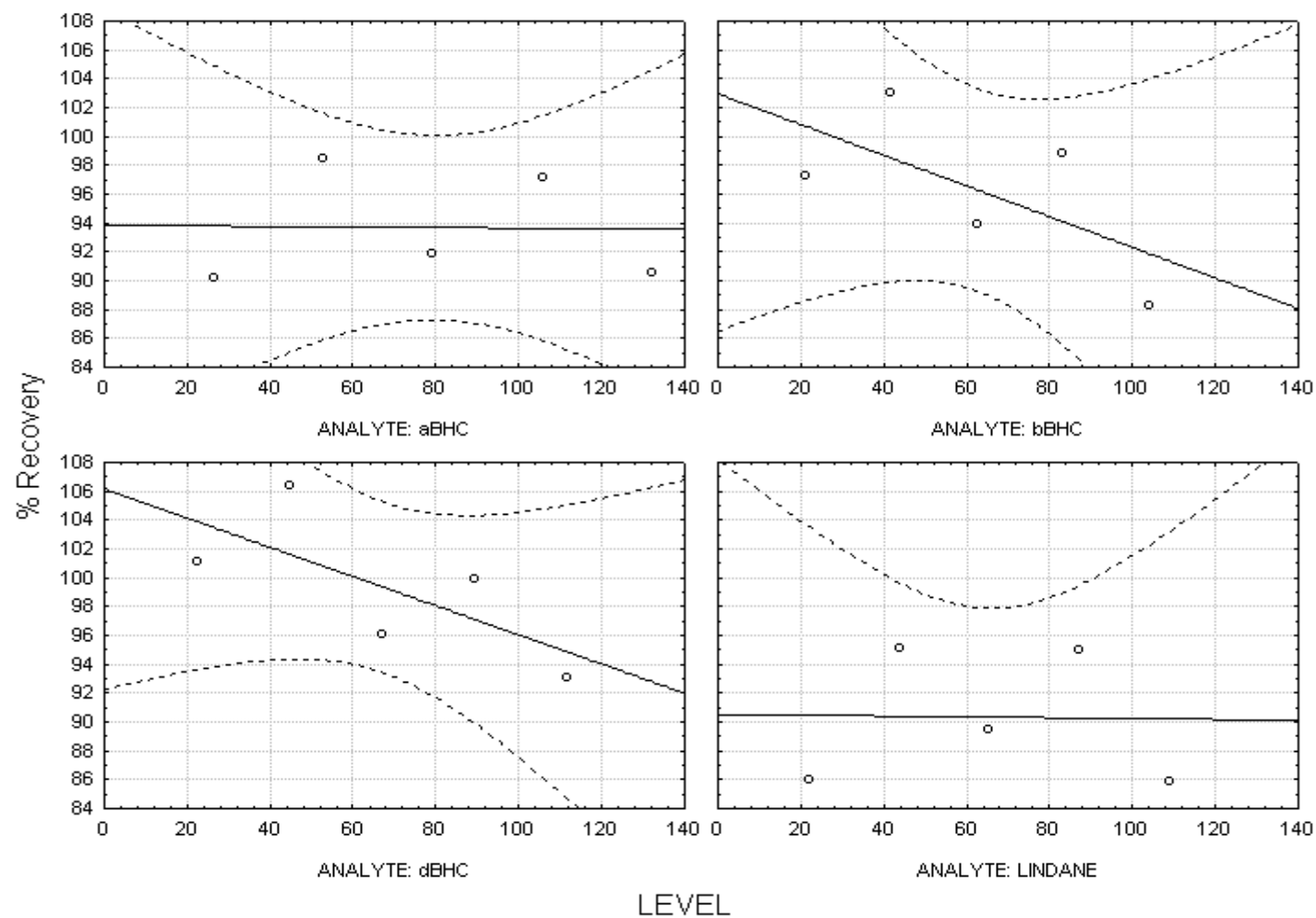
Από τη μελέτη της επιδράσεως της συγκεντρώσεως κάθε παρασιτοκτόνου στη % ανάκτηση (Σχήματα 6.7 – 6.10) προκύπτει ότι:

1. Για τις ενώσεις α -BHC, lindane, α -endosulfan, dieldrin και op-DDT, η ανάκτηση είναι ανεξάρτητη της συγκεντρώσεως
2. Για τις ενώσεις β -endosulfan, heptachlor epoxide, endrin, alachlor και trifluralin παρατηρούνται μικρές μεταβολές των ανακτήσεων με μεταβολή της συγκεντρώσεως
3. Για τις ενώσεις β -BHC, δ -BHC, pp-DDT και propyzamide παρατηρείται μείωση της ανακτήσεως με αύξηση της συγκεντρώσεως
4. Για τις ενώσεις heptachlor, aldrin, op-DDD, op-DDE και pp-DDD παρατηρείται αύξηση της ανακτήσεως με αύξηση της συγκεντρώσεως

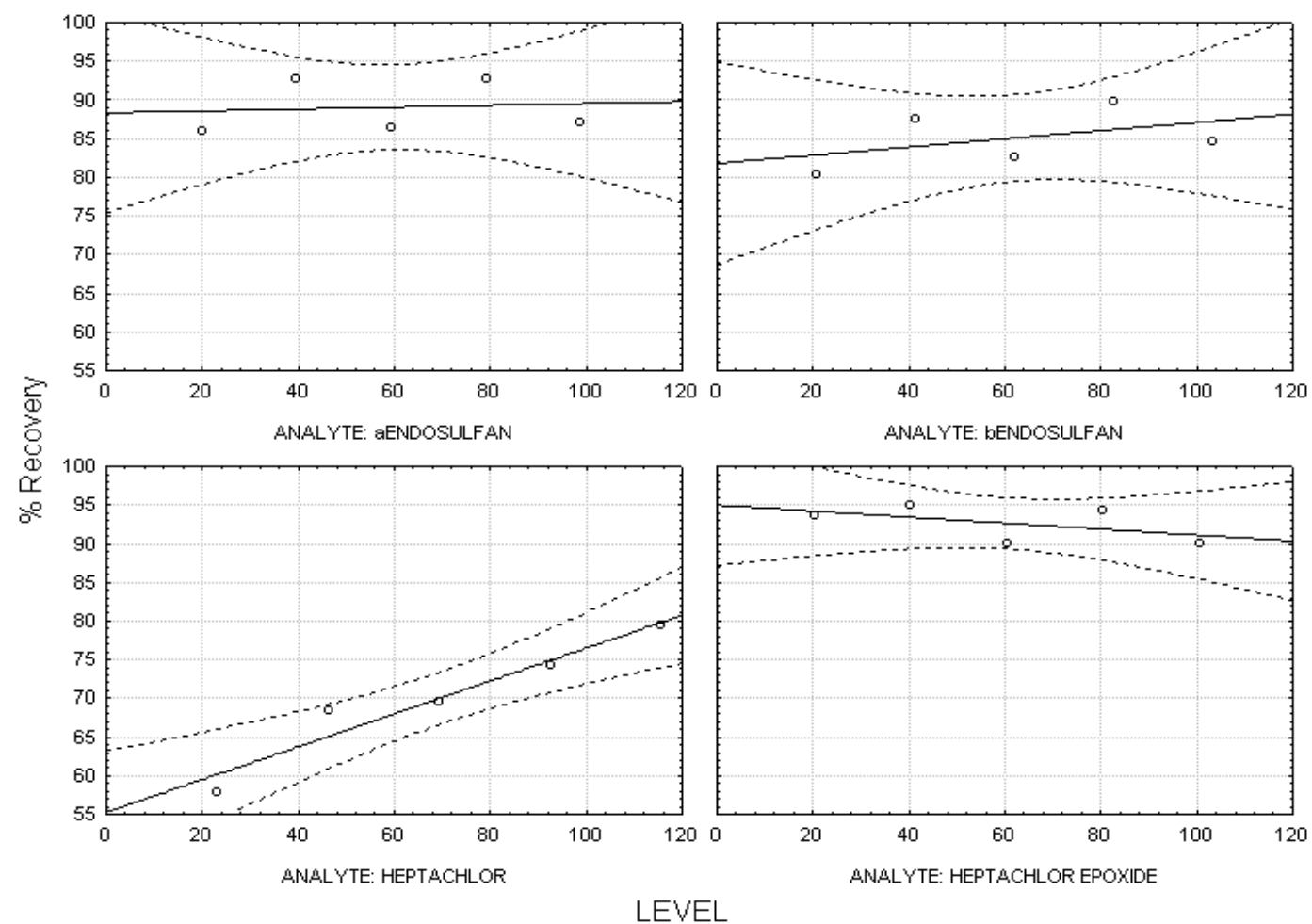
Οι κλίσεις των αντιστοίχων εξισώσεων παλινδρόμησης και οι τιμές t και p για 95% στάθμη εμπιστοσύνης συνοψίζονται στον Πίνακα 6.21.

Πίνακας 6.21: Κλίση (b), διακύμανση της κλίσης (s_b) και τιμές t και p των εξισώσεων ανάκτησης ως συνάρτηση της συγκέντρωσης του δείγματος.

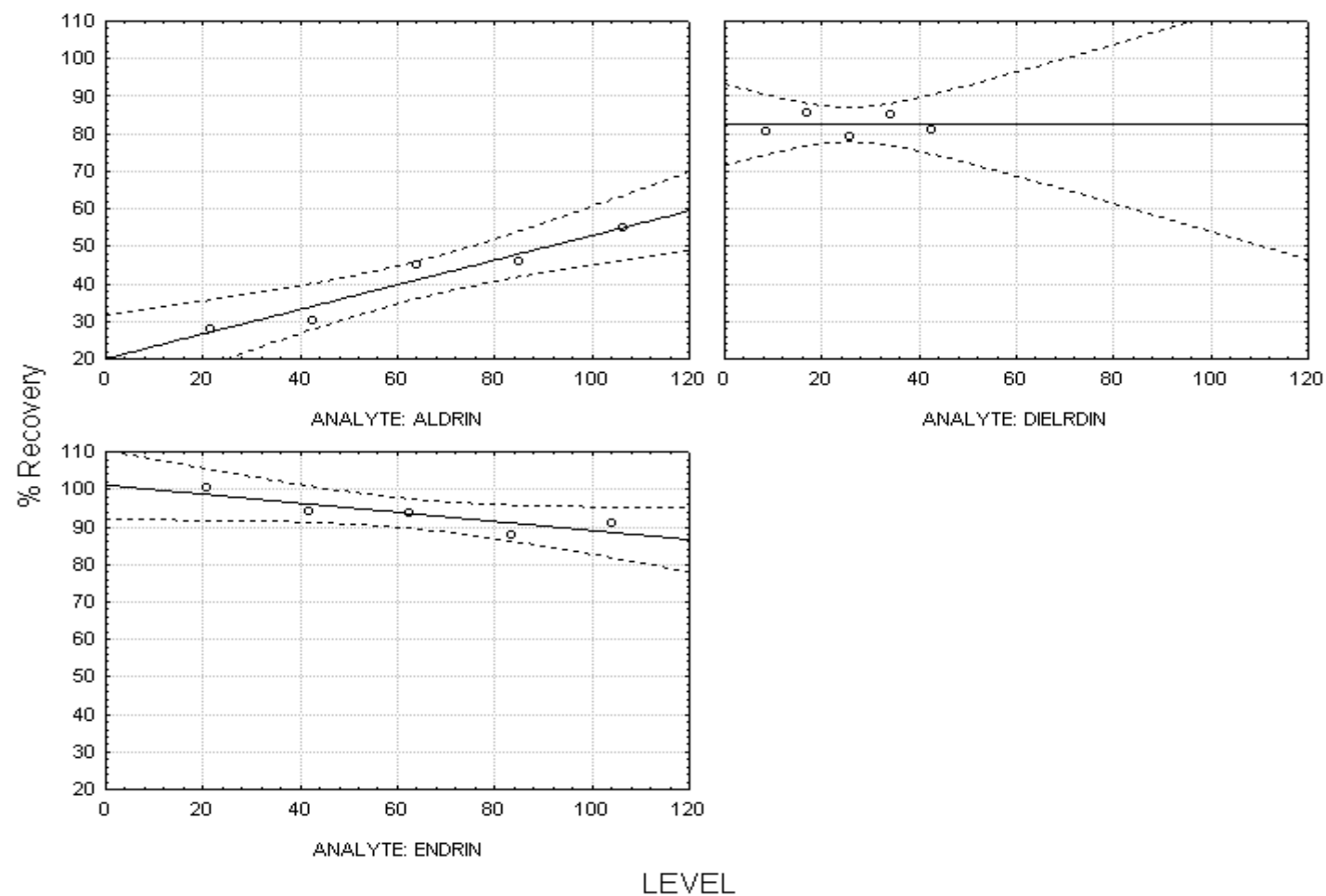
Παρασιτοκτόνο	b	$\hat{s}_b$ (n=5)	Τιμή-t	Τιμή-p
α -BHC	0.00	$\hat{0}0.05$	-0.0364	0.9733
α -endosulfan	0.01	$\hat{0}0.06$	0.1935	0.8590
alachlor	-0.05	$\hat{0}0.06$	-0.8252	0.4698
aldrin	0.33	$\hat{0}0.05$	6.2737	0.0082
γ -BHC	-0.11	$\hat{0}0.08$	-1.4157	0.2518
β -endosulfan	0.05	$\hat{0}0.06$	0.8780	0.4446
δ -BHC	-0.10	$\hat{0}0.06$	-1.7154	0.1848
dielrdrin	0.00	$\hat{0}0.12$	0.0203	0.9851
endrin	-0.12	$\hat{0}0.04$	-2.8690	0.0641
heptachlor	0.21	$\hat{0}0.03$	6.5314	0.0073
heptachlor epoxide	-0.04	$\hat{0}0.04$	-1.0514	0.3703
lindane	0.00	$\hat{0}0.08$	-0.0386	0.9716
o,p'-DDD	0.09	$\hat{0}0.05$	1.9295	0.1492
o,p'-DDE	0.19	$\hat{0}0.05$	4.0656	0.0268
o,p'-DDT	0.01	$\hat{0}0.11$	0.0710	0.9479
p,p'-DDD	0.10	$\hat{0}0.06$	1.8166	0.1669
p,p'-DDT	-0.11	$\hat{0}0.17$	-0.6623	0.5551
propyzamide	-0.21	$\hat{0}0.08$	-2.7982	0.0680
trifluralin	0.13	$\hat{0}0.09$	1.3206	0.2784



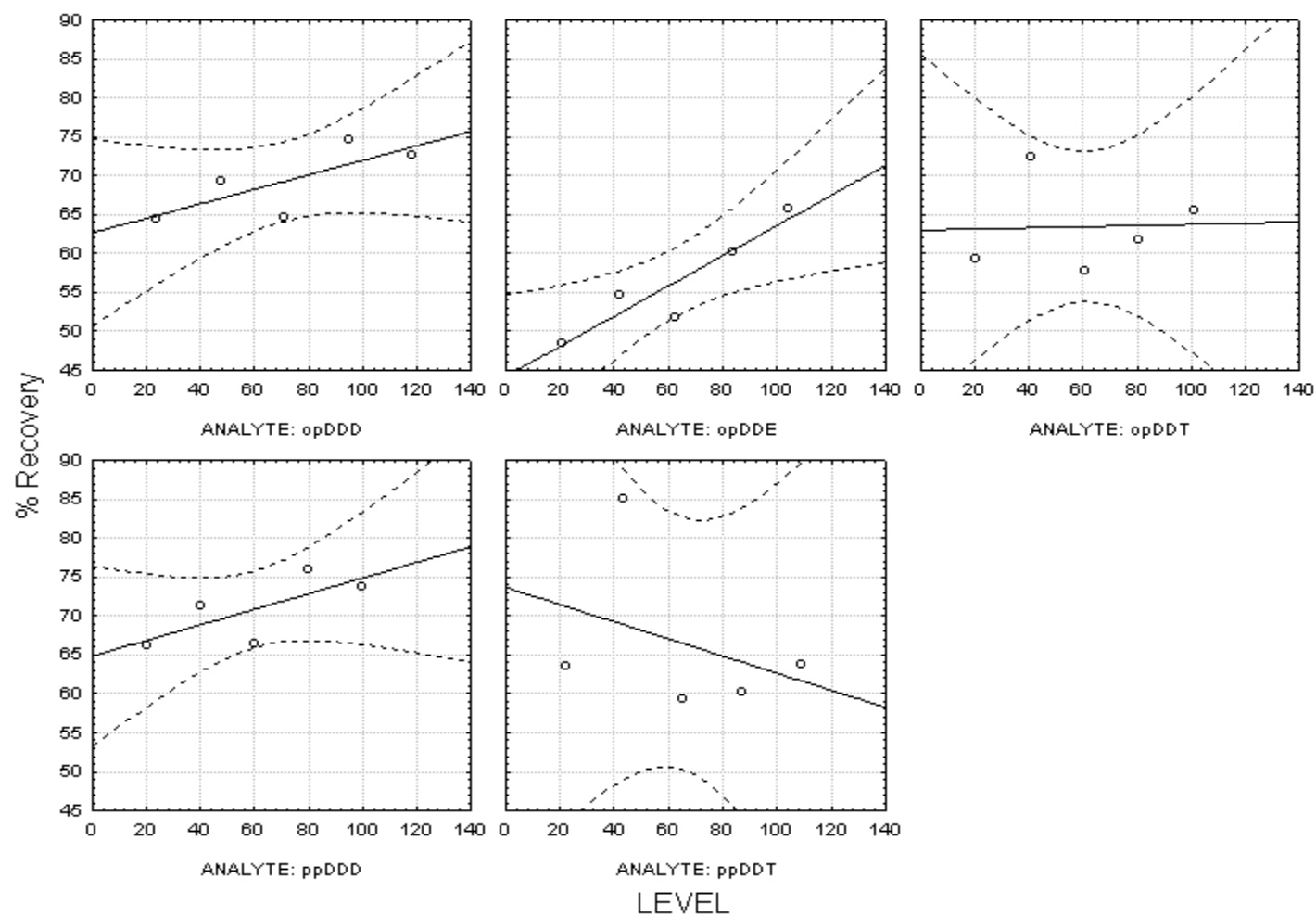
ΣΧΗΜΑ 6.7 : Γραφικές παραστάσεις % ανακτήσεων ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως εξαχλωροκυκλοεξανίων.



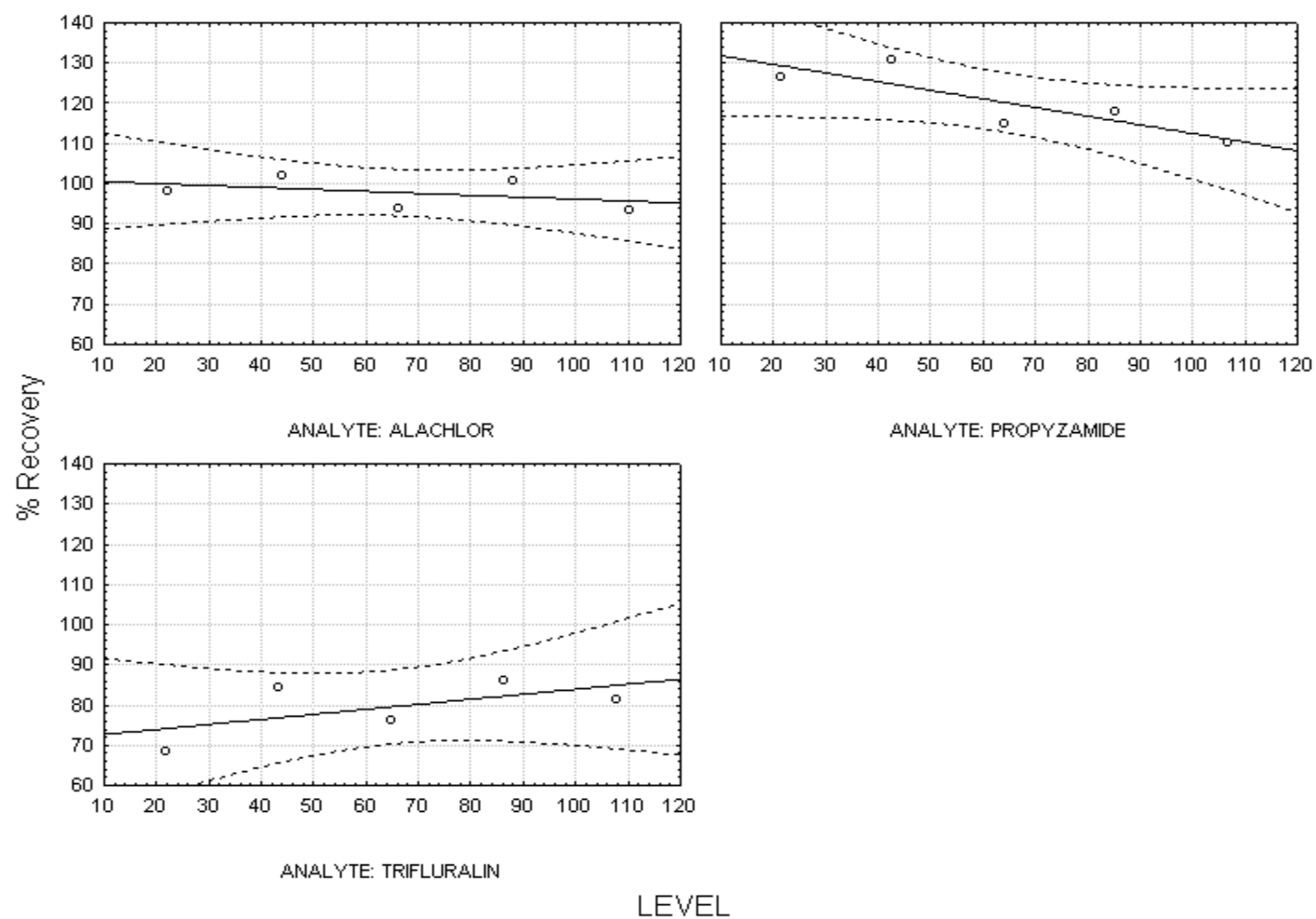
ΣΧΗΜΑ 6.8α : Γραφικές παραστάσεις % ανακτήσεων ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως κυκλοδιενίων.



ΣΧΗΜΑ 6.8β : Γραφικές παραστάσεις % ανακτήσεων ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως DDT και ομολόγων.



ΣΧΗΜΑ 6.9 : Γραφικές παραστάσεις % ανακτήσεων ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως εξαχλωροκυκλοεξανίων.



ΣΧΗΜΑ 6.10 : Γραφικές παραστάσεις % ανακτήσεων ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως alachlor, propyzamide και trifluralin.

6.8. Επίδραση της ταχύτητας ροής της εκχύλισης στην ανάκτηση

6.8.1. Εισαγωγή

Διερευνήθηκε η επίδραση της ταχύτητας της ροής του υδατικού δείγματος των οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων μέσα από τις φύσιγγες SPE στην % ανάκτηση των παρασιτοκτόνων.

6.8.2. Πειραματικό μέρος

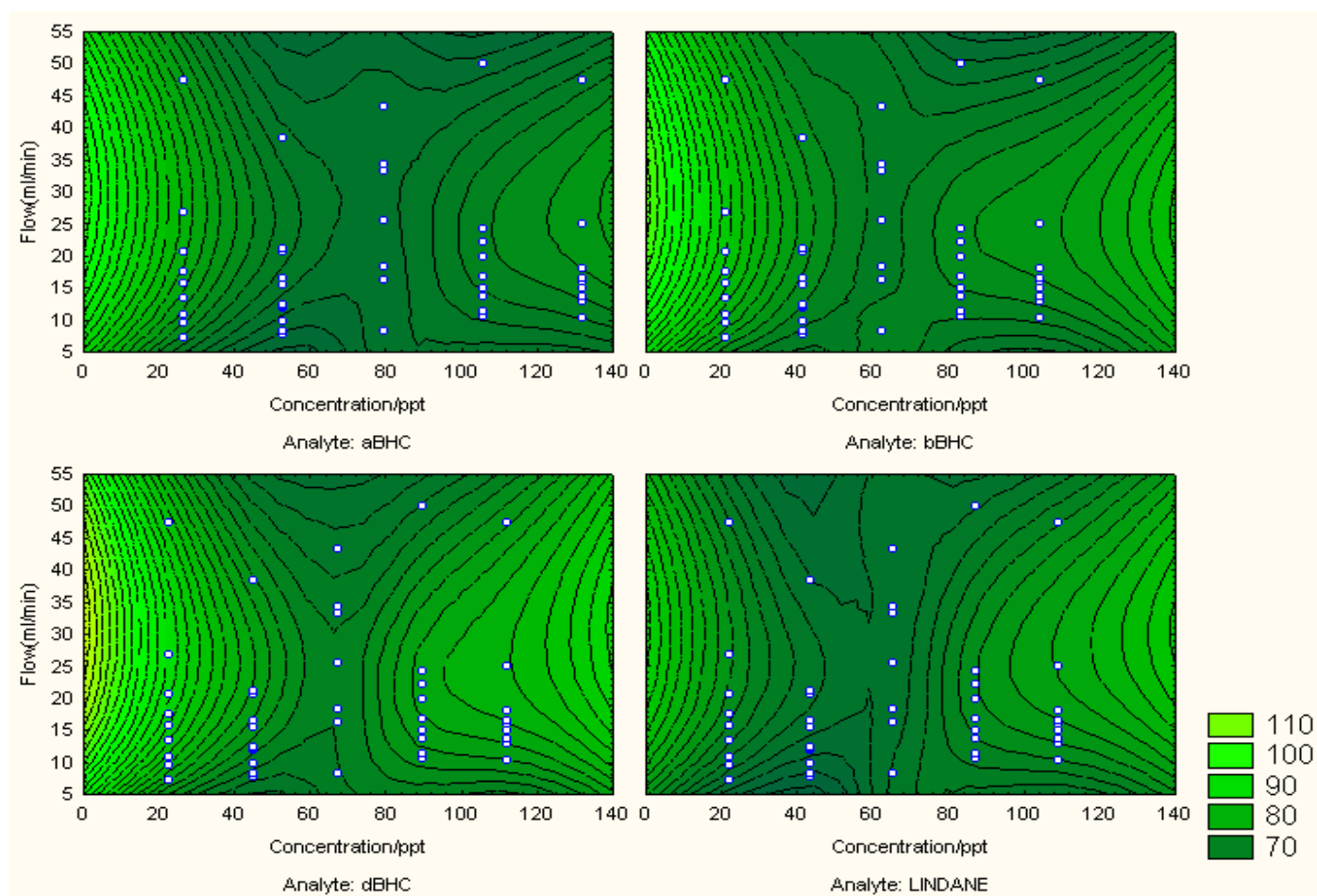
- 1) Φέρονται υδατικά διαλύματα μείγματος παρασιτοκτόνων συγκεντρώσεων 20 ng/L σε βαθμονομημένες γυάλινες φιάλες χωρητικότητας 1000 mL.
- 2) Σε κάθε διάλυμα προστίθενται 10 mL μεθανόλη και φέρονται για εκχύλιση στη συσκευή SPE.
- 3) Οι φύσιγγες SPE (SUPELCO, SUPELLEAN ENVI-18, 6 mL) ενεργοποιούνται με 10 mL μεθανόλης (LAB-SCAN, HPLC, 99,9%) και 10 mL υπερκάθαρο νερό.
- 4) Η στάθμη του διαλύτη στις φύσιγγες ρυθμίζεται ώστε να μην εισέρχεται αέρας και κάτω από κάθε φύσιγγα τοποθετείται βαθμονομημένος γυάλινος κωνικός δοκιμαστικός σωλήνας φυγοκέντρου χωρητικότητας 12,5 mL.
- 5) Σε κάθε φύσιγγα εκχυλίζονται 1000 mL διαλύματος οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων συγκέντρωσης 20 ng/L σε υπερκάθαρο νερό και αφήνονται να διέλθουν αργά από τη φύσιγγα με ροή $\rho = 10\text{-}150 \text{ mL min}^{-1}$.
- 6) Μετά το πέρας της εκχύλισης, τα φυσιγγία αφήνονται για ξήρανση σε ροή αέρα υπό κενό για περίπου 30 λεπτά.

- 7) Σε κάθε φύσιγγα προστίθενται 1,3 mL οξικού αιθυλεστέρα και αφήνονται οι φύσιγγες να εμποτιστούν με το διαλύτη για 10 min. Στη συνέχεια ο διαλύτης συλλέγεται σε χρωματογραφικά φιαλίδια.
- 8) Μετά τη συλλογή του διηθήματος στους δοκιμαστικούς σωλήνες, ο όγκος του διαλύματος ρυθμίζεται στο 1,0 mL με διαβίβαση αέρα ή προσθήκη διαλύτη και μεταφέρεται σε φιαλίδια χρωματογραφίας.
- 9) Τα φιαλίδια πωματίζονται και τοποθετούνται στον αυτόματο δειγματολήπτη του αεριοχρωματογράφου.
- 10) Χρησιμοποιείται επίσης τυφλό δείγμα, εμβολιασμένο δείγμα συγκέντρωσης C, καθώς και πρότυπο δείγμα $20 \mu\text{g L}^{-1}$ σε OCPs.

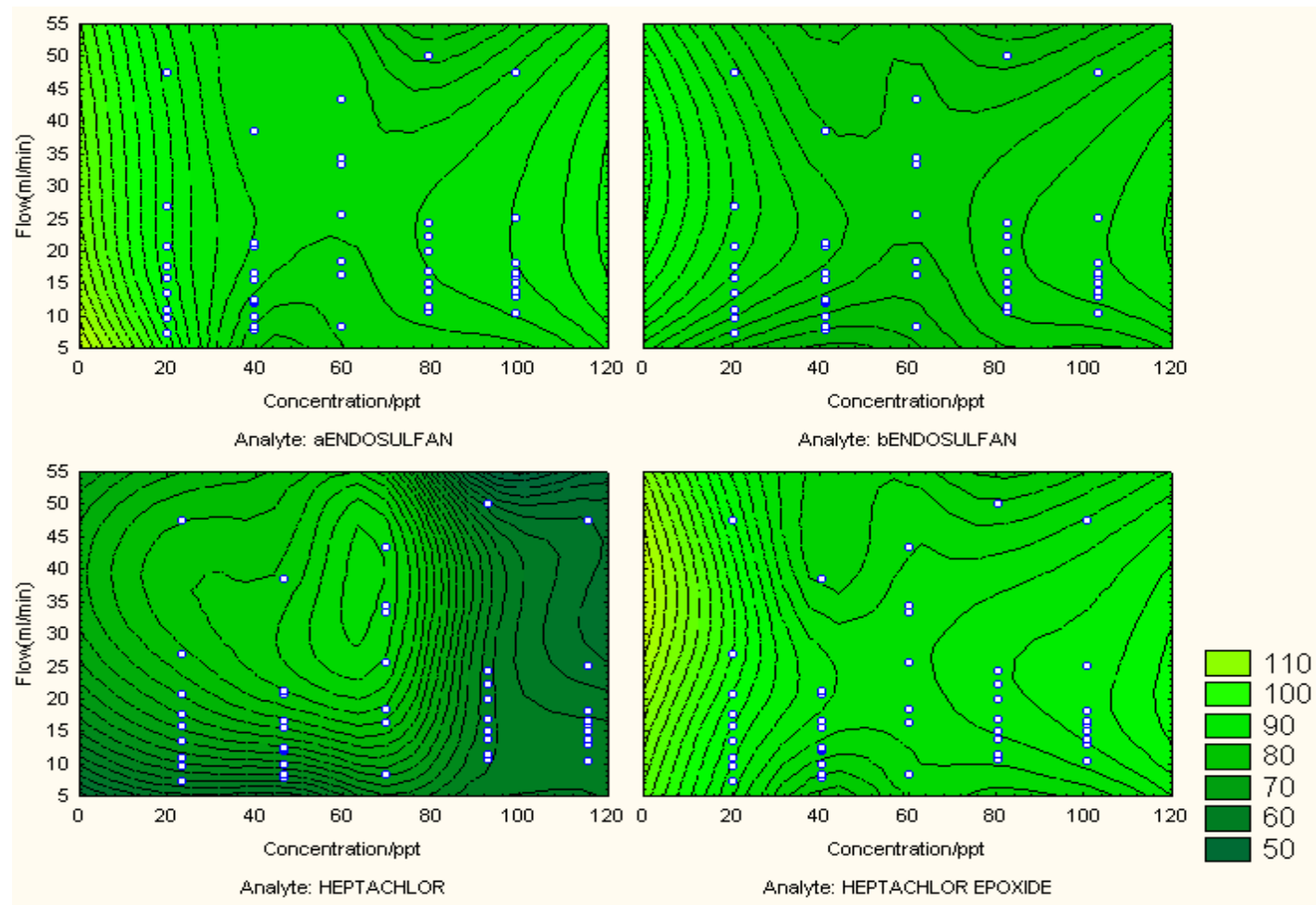
6.8.3. Αποτελέσματα

Από τα αποτελέσματα (Σχήματα 6.11 – 6.14) προκύπτει ότι η % ανάκτηση βελτιώνεται όταν αυξάνεται η ταχύτητα ροής κατά το στάδιο της εκχύλισης από 10 mL min^{-1} μέχρι και περίπου 40 mL min^{-1} . Σε πολύ χαμηλές ροές όπως επίσης και σε πολύ υψηλές ταχύτητες ροής των δειγμάτων, οι ανακτήσεις των ουσιών παρουσιάζουν σημαντική μείωση.

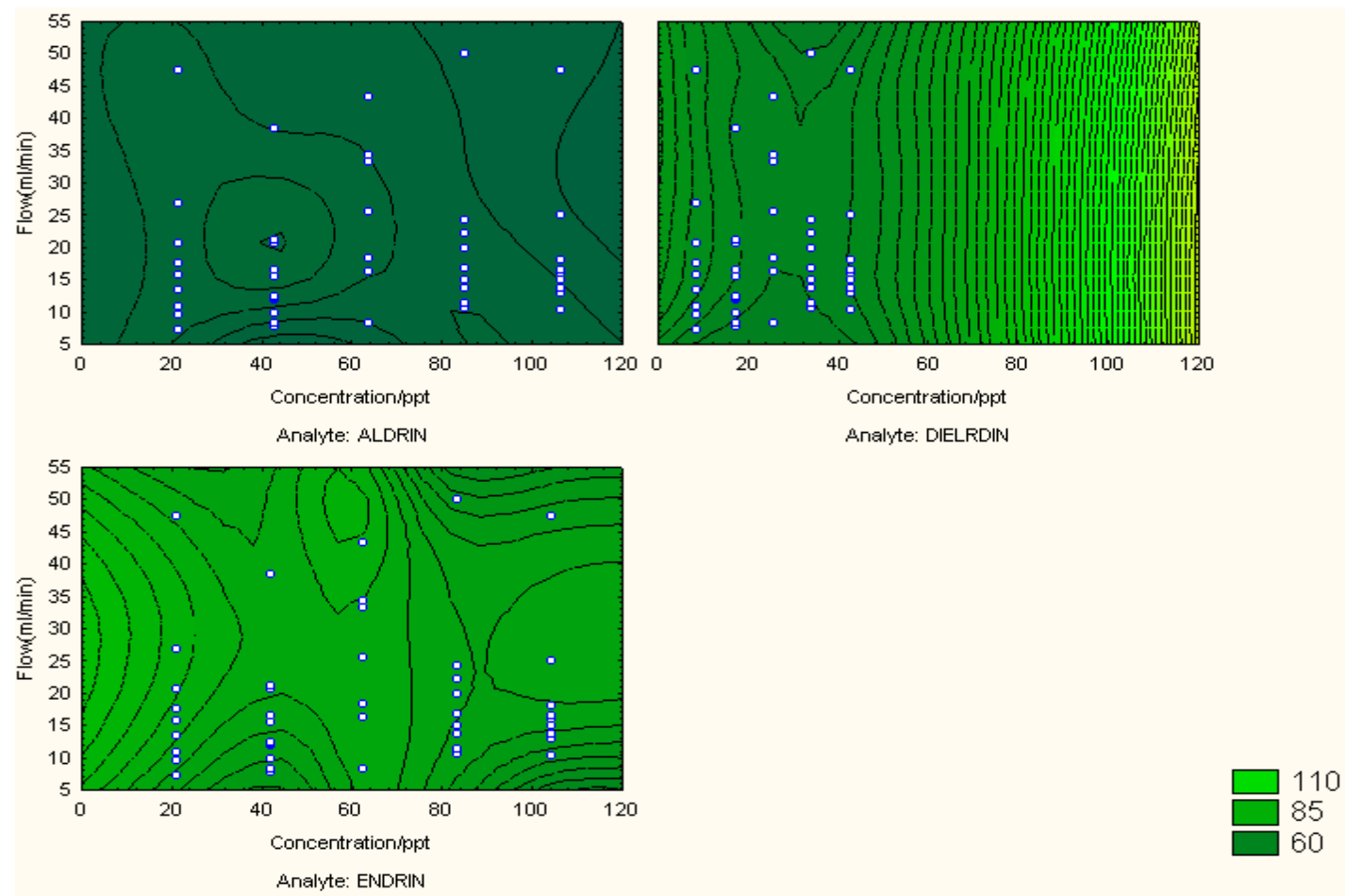
Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι ο χρόνος ανάλυσης μπορεί να μειωθεί σημαντικά με αύξηση της ροής στο στάδιο της εκχύλισης που είναι αρκετά χρονοβόρο. Επίσης είναι σημαντική παρατήρηση ότι οι ανακτήσεις παραμένουν σταθερές για μεγάλο εύρος ταχυτήτων ροών με αποτέλεσμα τον περιορισμό του σφάλματος που οφείλεται στον ανθρώπινο παράγοντα όταν δεν υπάρχει αυτοματοποιημένο σύστημα εκχύλισης.



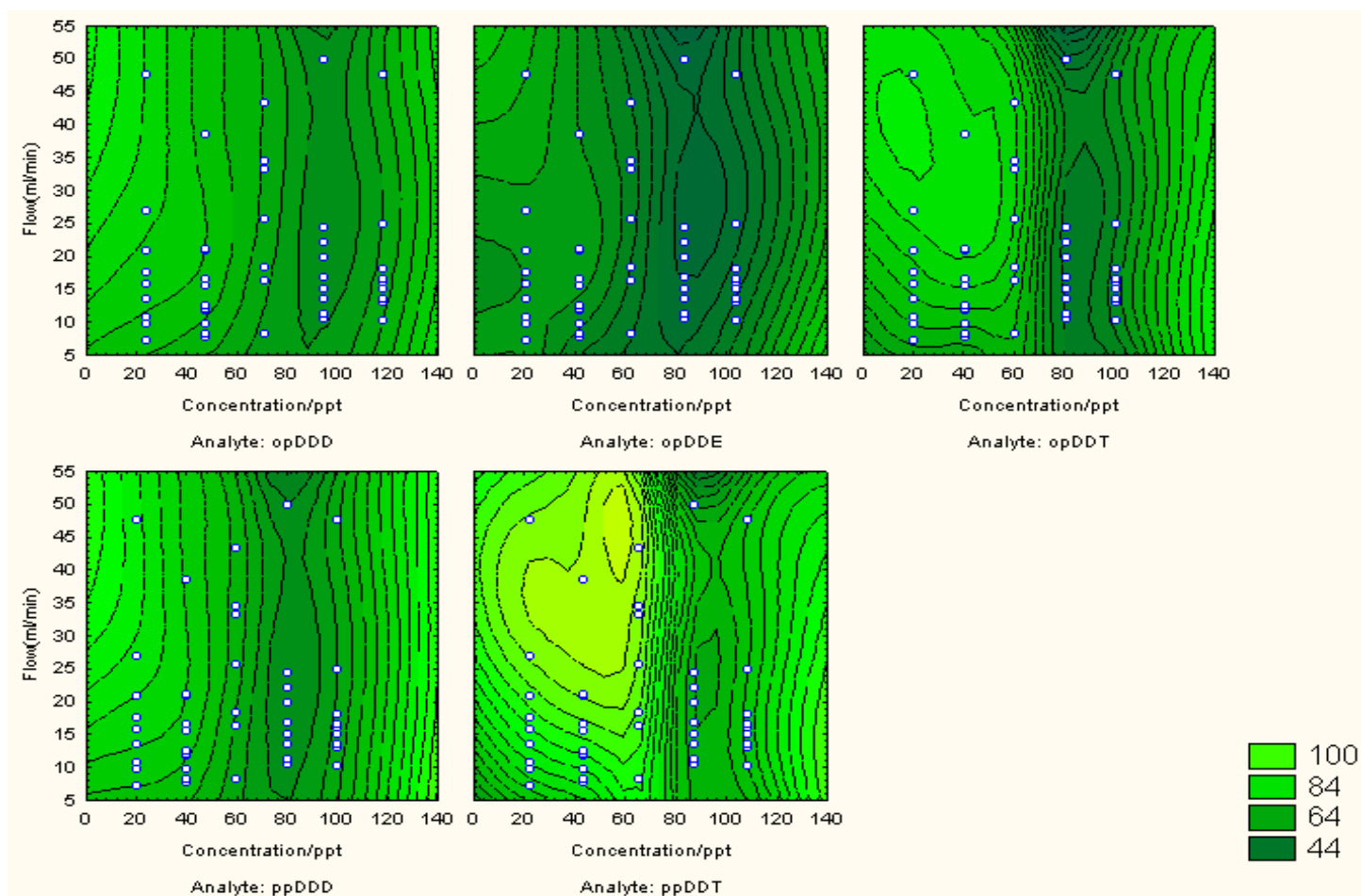
ΣΧΗΜΑ 6.11: Μεταβολή της % ανάκτησης ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως του δείγματος και της ταχύτητας ροής κατά το στάδιο της εκχύλισης για τα εξαχλωροκυκλοεξάνια.



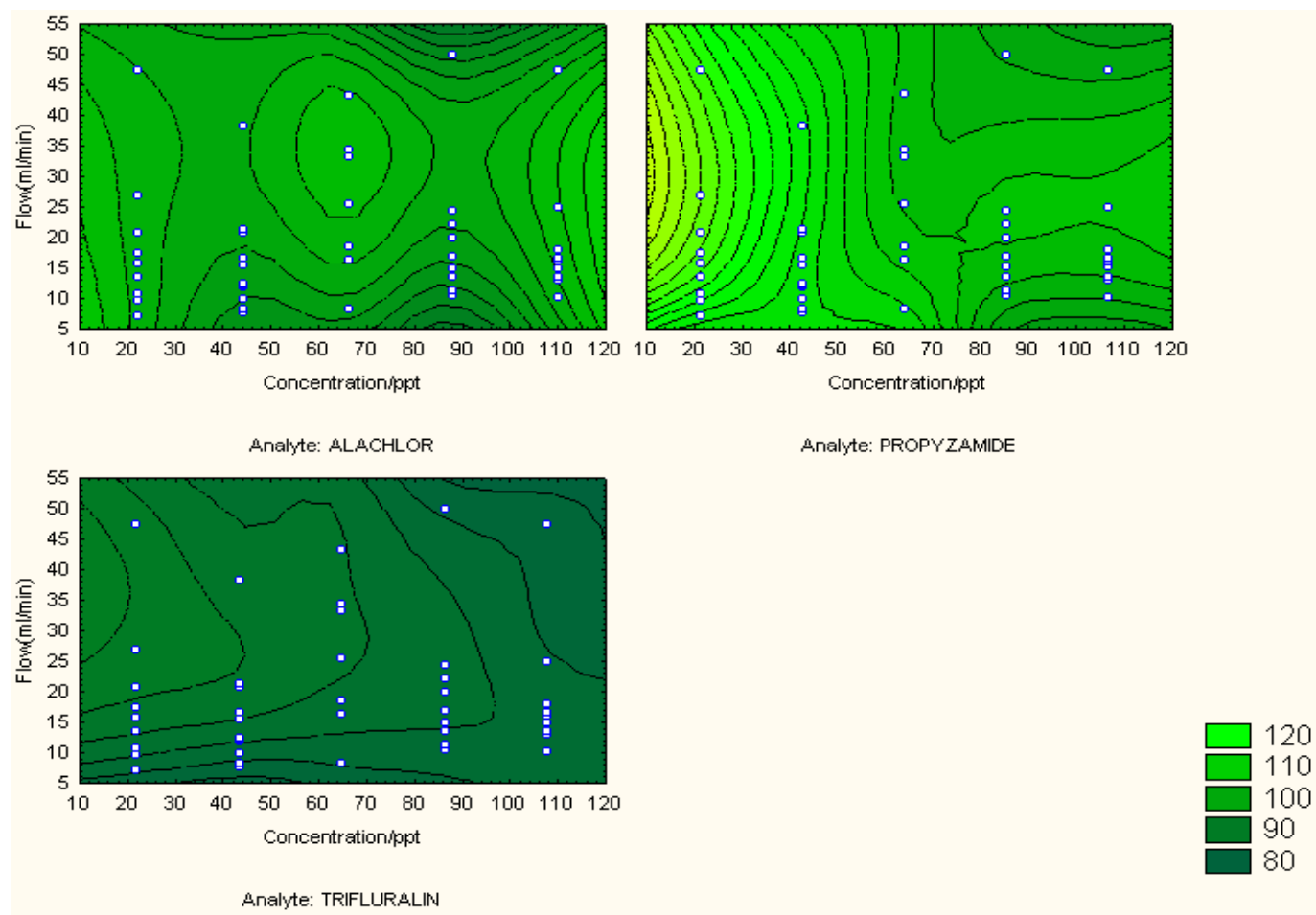
ΣΧΗΜΑ 6.12α : Μεταβολή της % ανάκτησης ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως του δείγματος και της ταχύτητας ροής κατά το στάδιο της εκχύλισης για τα κυκλοδιένια.



ΣΧΗΜΑ 6.12β: Μεταβολή της % ανάκτησης ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως του δείγματος και της ταχύτητας ροής κατά το στάδιο της εκχύλισης για τα κυκλοδιένια.



ΣΧΗΜΑ 6.13 : Μεταβολή της % ανάκτησης ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως του δείγματος και της ταχύτητας ροής κατά το στάδιο της εκχύλισης για τις ενώσεις του DDT και των ομολόγων του.



ΣΧΗΜΑ 6.14 : Μεταβολή της % ανάκτησης ως συνάρτηση της συγκεντρώσεως του δείγματος και της ταχύτητας ροής κατά το στάδιο της εκχύλισης Alachlor, Propyzamide και Trifluralin

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

7.1. Εισαγωγή

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζεται η επικύρωση της αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό παρασιτοκτόνων σε υδατικά δείγματα με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε.

7.2. Πειραματικό μέρος

7.2.1. Καμπύλες βαθμονόμησης

Η πορεία που ακολουθήθηκε για τις καμπύλες βαθμονόμησης περιγράφεται παρακάτω:

1. Σε ογκομετρικές φιάλες των 10 mL παρασκευάστηκαν διαλύματα παρασιτοκτόνων συγκεντρώσεων 20, 40, 60, 80 και 100 ng L⁻¹ σε διαλύτη οξικό αιθυλεστέρα.
2. Έξι φιαλίδια από κάθε συγκέντρωση φέρονται στον αυτόματο δειγματολήπτη του αεριοχρωματογράφου.

7.2.2. Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

Η πορεία που ακολουθήθηκε για τον υπολογισμό των ορίων ανιχνεύσεως και ποσοτικοποίησης περιγράφεται παρακάτω:

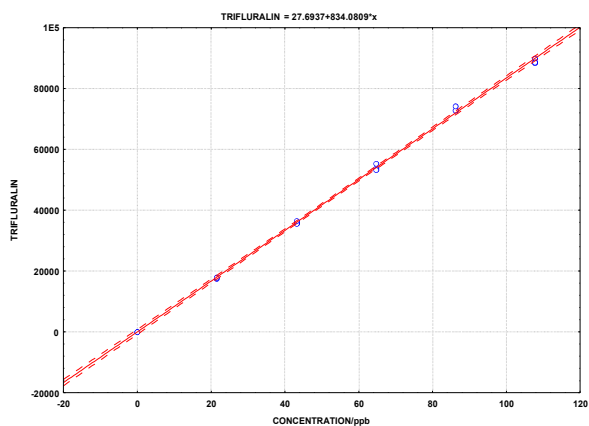
1. Παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα μείγματος παρασιτοκτόνων συγκεντρώσεων $20,0 \text{ ng L}^{-1}$ σε βαθμονομημένες γυάλινες φιάλες χωρητικότητας 1000 mL
2. Σε κάθε διάλυμα προστίθενται 10 ml μεθανόλης και το διάλυμα εκχυλίζεται υπό κενό στη συσκευή SPE.
3. Οι φύσιγγες SPE (SUPELCO, SUPELLEAN ENVI-18, 6 mL) ενεργοποιούνται με 10 mL μεθανόλης (LAB-SCAN, HPLC, 99,9%) και 10 mL υπερκάρθο νερό
4. Η στάθμη του διαλύτη στις φύσιγγες ρυθμίζεται ώστε να μην εισέρχεται αέρας και κάτω από κάθε φύσιγγα τοποθετείται βαθμονομημένος γυάλινος κωνικός δοκιμαστικός σωλήνας φυγοκέντρου χωρητικότητας 12,5 mL.
5. Σε κάθε φύσιγγα εκχυλίζονται 1000 mL διαλύματος οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων συγκέντρωσης $20,0 \text{ ng L}^{-1}$ και τα διαλύματα αφήνονται να διέλθουν από τη φύσιγγα με ροή 15 mL min^{-1} .
6. Αφού ολοκληρωθεί η εκχύλιση, τα φυσιγγία αφήνονται να ξηραθούν με ροή αέρα υπό κενό για περίπου 30 λεπτά.
7. Σε κάθε φύσιγγα προστίθενται 1,3 ml οξικού αιθυλεστέρα και αφήνονται να εμποτιστούν με τον διαλύτη για 10 min.
8. Το διήθημα συλλέγεται σε δοκιμαστικούς σωλήνες χωρητικότητας 12,5 mL.

9. Μετά τη συλλογή του διηθήματος στους δοκιμαστικούς σωλήνες, ο όγκος ρυθμίζεται σε 1,0 mL με διαβίβαση αέρα ή προσθήκη διαλύτη και μεταφέρεται σε φιαλίδια χρωματογραφίας.
10. Τα φιαλίδια πωματίζονται και τοποθετούνται στον αυτόματο δειγματολήπτη του αεριοχρωματογράφου.
11. Χρησιμοποιείται επίσης τυφλό δείγμα, εμβολιασμένο δείγμα συγκέντρωσης C, καθώς και πρότυπο δείγμα 20 $\mu\text{g l}^{-1}$.

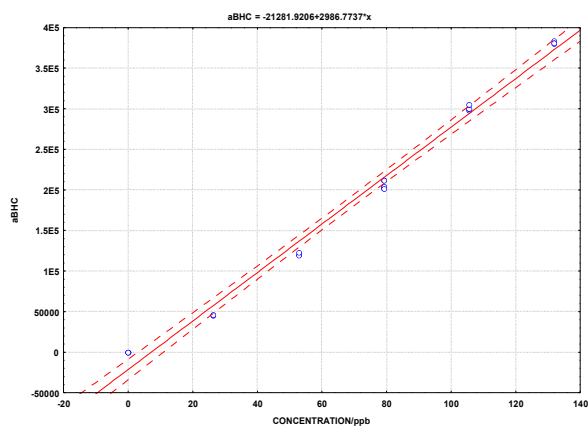
7.3. Αποτελέσματα

7.3.1. Καμπύλες βαθμονόμησης

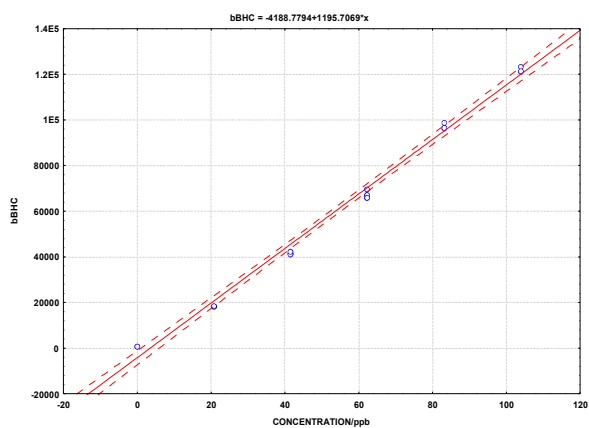
Οι πρότυπες καμπύλες βαθμονόμησης υπολογίστηκαν με απ' ευθείας εισαγωγή προτύπων διαλυμάτων OCPs συγκεντρώσεων 0-100 $\mu\text{g l}^{-1}$ σε οξικό αιθυλεστέρα στον αεριοχρωματογράφο. Οι καμπύλες βαθμονόμησης με τα αντίστοιχα όρια εμπιστοσύνης σε επίπεδο αξιοπιστίας $P=0.05$ φαίνονται στο Σχήμα 7.1. και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 7.1.



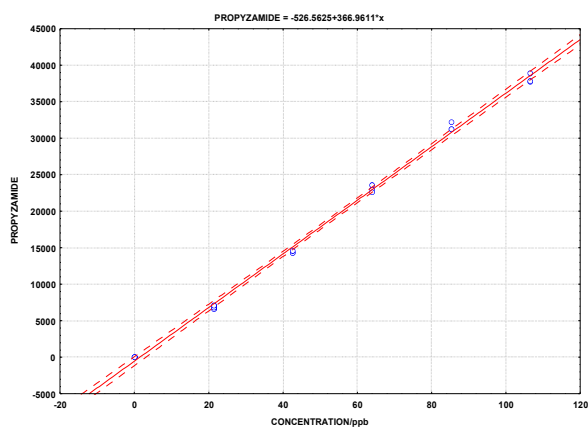
TRIFLURALIN



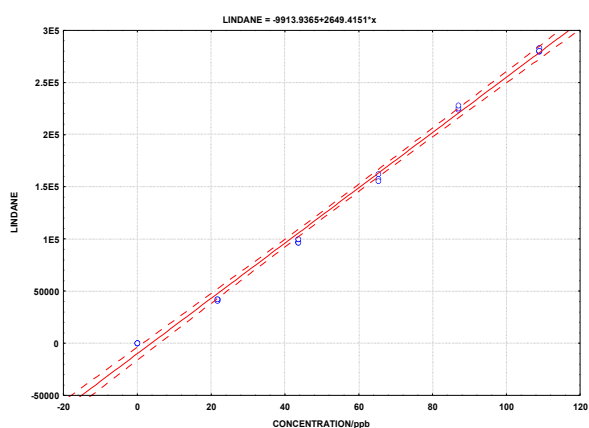
α -BHC



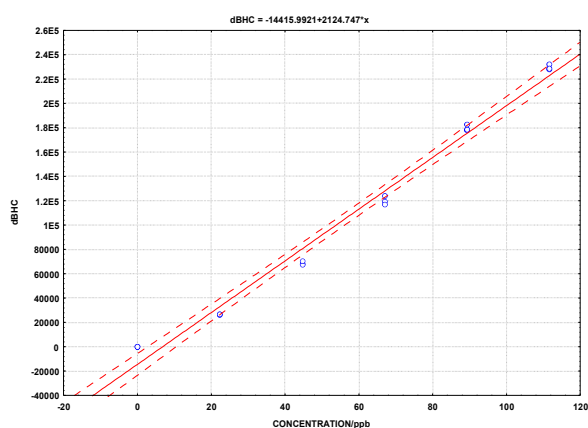
β -BHC



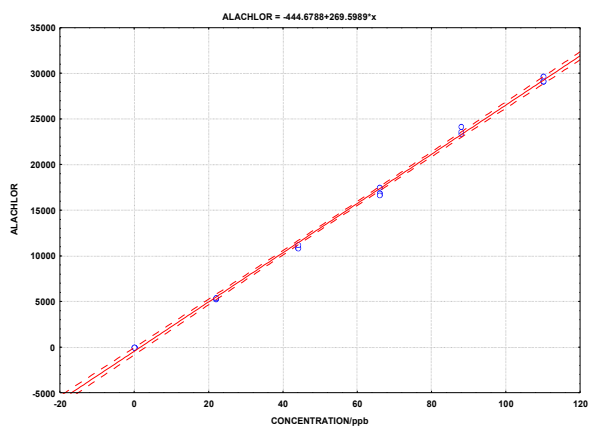
PROPYZAMIDE



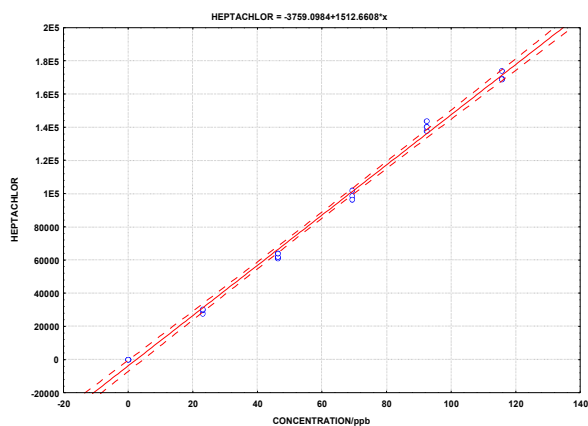
LINDANE



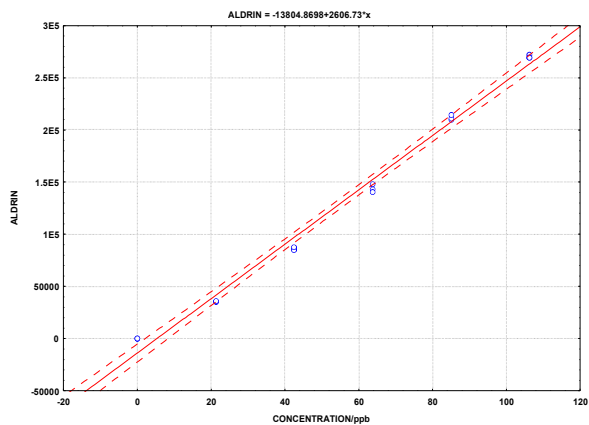
δ -BHC



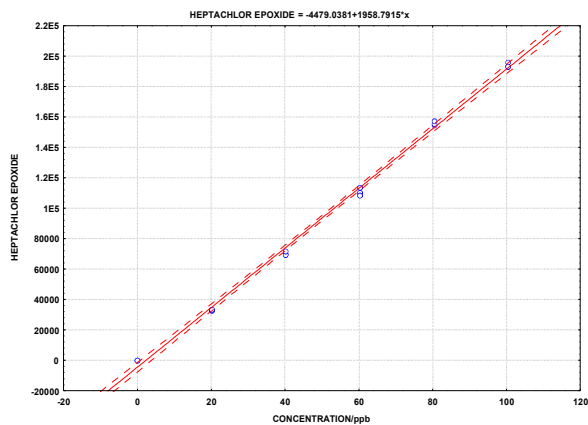
ALACHLOR



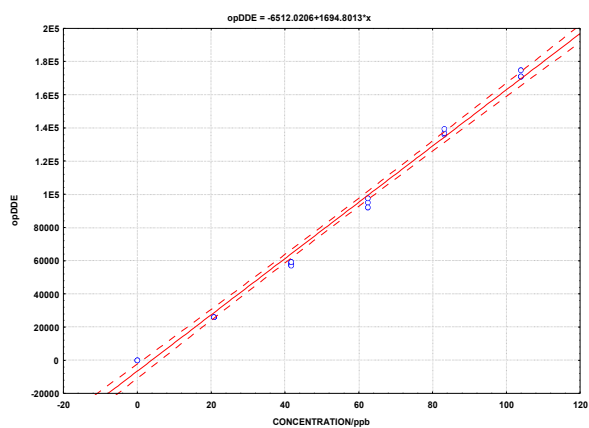
HEPTACHLOR



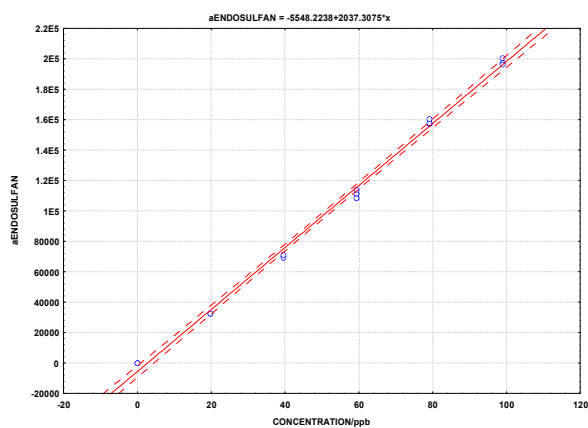
ALDRIN



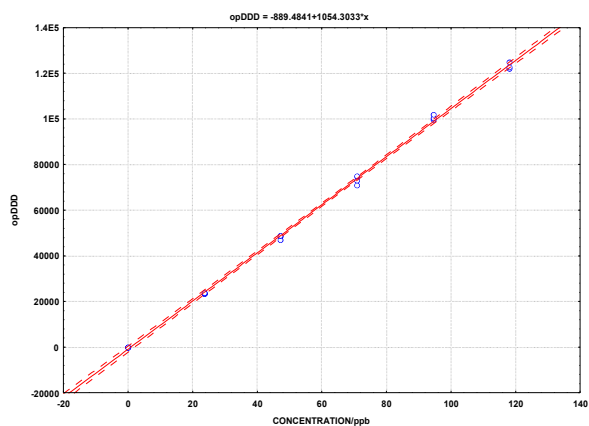
HEPTACHLOR EPOXIDE



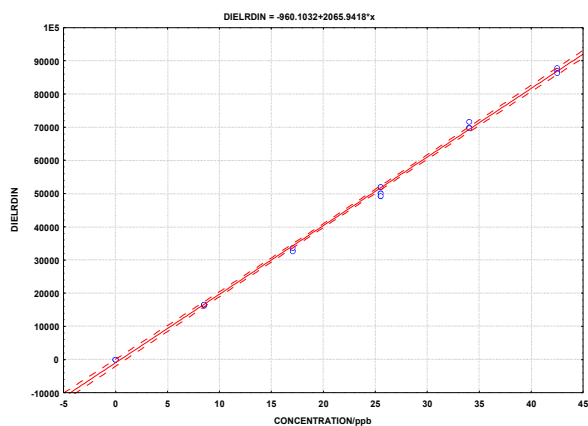
o,p'-DDE



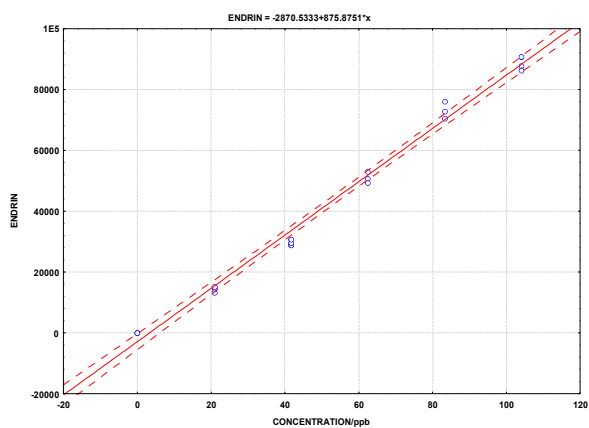
α-ENDOSULFAN



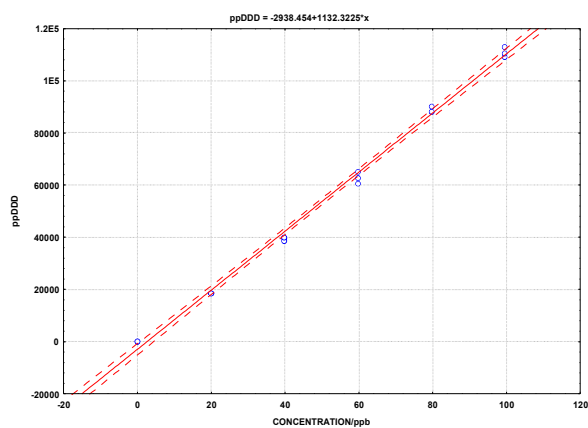
o,p'-DDD



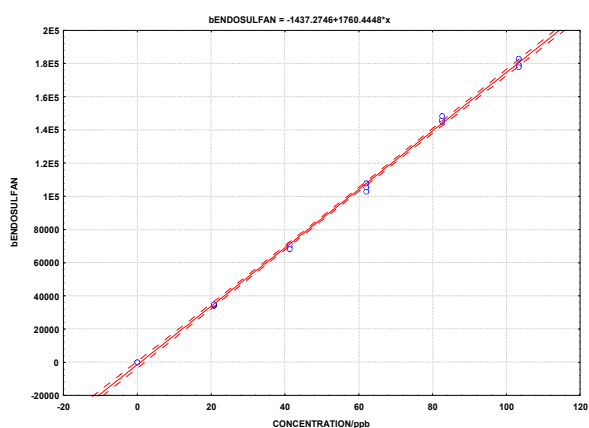
DIELDRIN



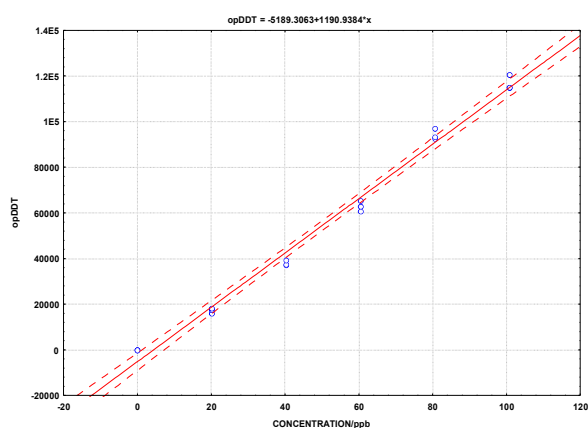
ENDRIN



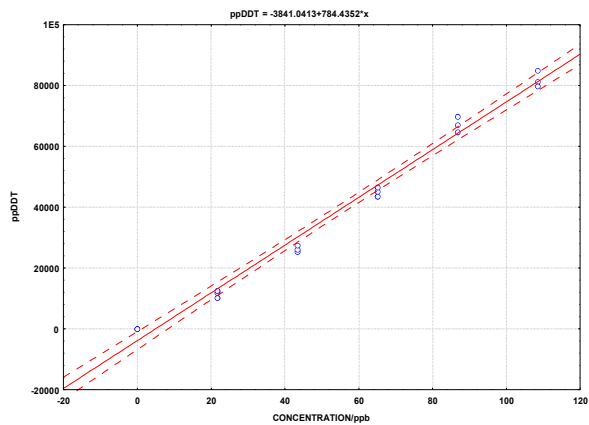
p,p'-DDD



β-ENDOSULFAN



o,p'-DDT



p,p'-DDT

Σχήμα 7.1. Καμπύλες βαθμονόμησης και όρια εμπιστοσύνης σε επίπεδο αξιοπιστίας $P=0.05$ για τα παρασιτοκτόνα που μελετήθηκαν.

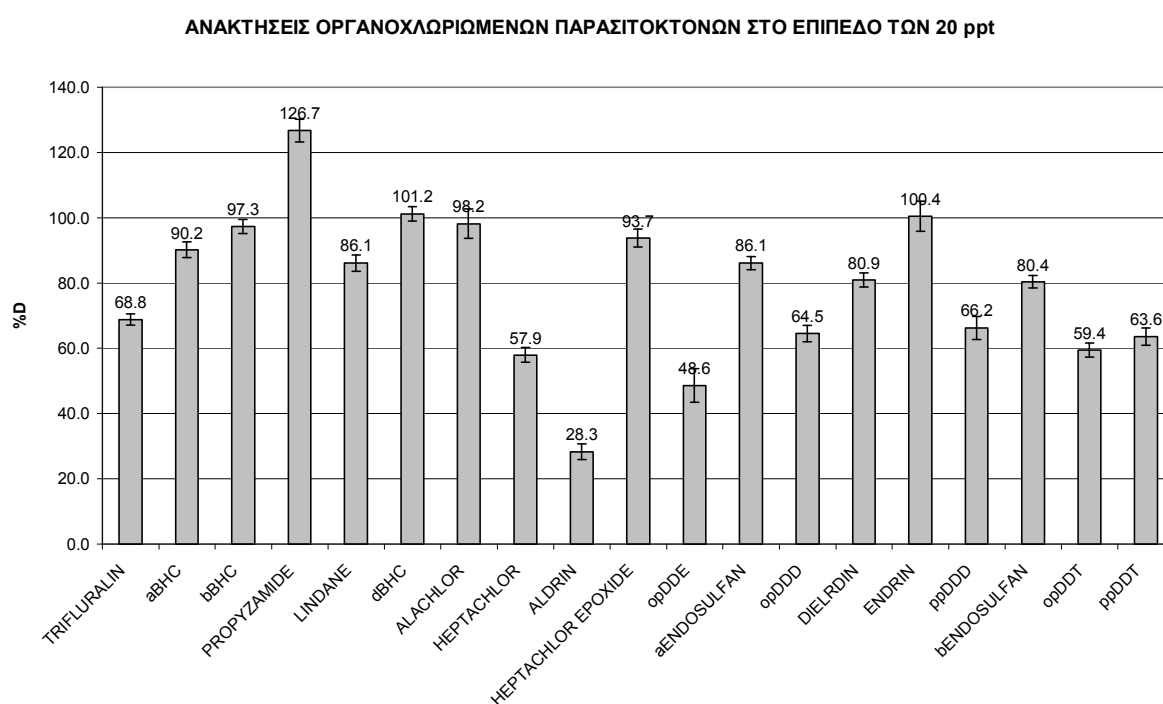
Πίνακας 7.1. Τιμές κλίσεως και τομής της εξισώσεως συσχέτισεως $y = a + bx$ για τα παρασιτοκτόνα που μελετήθηκαν

Παρασιτοκτόνο	a	b	s _a	s _{y/x}	R (n = 6)
Trifluralin	27.69	834.08	388.17	928.95	0.9996
α-BHC	-21281.92	2986.77	5952.81	14246.09	0.995
β-BHC	-4188.78	1195.71	1458.29	3489.93	0.997
Propyzamide	-526.56	366.96	282.25	675.48	0.998
Lindane	-9913.94	2649.42	2914.06	6973.85	0.998
δ-BHC	-14415.99	2124.75	4189.45	10026.08	0.993
Alachlor	-444.68	269.60	187.44	448.58	0.9991
Heptachlor	-3759.10	1512.66	1582.54	3787.30	0.998
Aldrin	-13804.87	2606.73	4048.82	9689.51	0.995
Heptachlor epoxide	-4479.04	1958.79	1477.68	3536.33	0.998
o,p'-DDE	-6512.02	1694.80	2032.18	4863.35	0.997
α-Endosulfan	-5548.22	2037.31	1806.92	4324.27	0.998
o,p'-DDD	-889.48	1054.30	619.29	1482.08	0.9995
Dieldrin	-960.10	2065.94	497.68	1191.03	0.9993
Endrin	-2870.53	875.88	1234.04	2953.26	0.996

p,p'-DDD	-2938.45	1132.32	1022.72	2447.54	0.998
β-Endosulfan	-1437.27	1760.44	956.39	2288.81	0.9994
o,p'-DDT	-5189.31	1190.94	1802.53	4313.77	0.995
p,p'-DDT	-3841.04	784.44	1383.33	3310.55	0.994

7.3.2. Ανακτήσεις, όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

Οι ανακτήσεις των OCPs υπολογίστηκαν από την ανάλυση εις εξαπλούν εμβολιασμένων δειγμάτων συγκεντρώσεως 20 ng L⁻¹ και τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 7.2.



Σχήμα 7.2. Ανακτήσεις οργανοχλωριωμένων παρασιτοκτόνων συγκεντρώσεως 20 ng L⁻¹

Το όριο ανίχνευσης για κάθε παρασιτοκτόνο υπολογίστηκε από τη σχέση

$$LoD = \frac{3 \times s_{bl}}{b}$$

Όπου

S_{bl} = η τυπική απόκλιση της απόκρισης ενός αραιού εμβολιασμένου δείγματος (20 ng L^{-1}) που αναλύθηκε εις εξαπλούν

b = η κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης

Το όριο ποσοτικοποίησης για κάθε παρασιτοκτόνο υπολογίστηκε από τη σχέση $LoQ = 3.3 \times LoD$. Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 7.2.

Πίνακας 7.3 Όρια ανίχνευσης (LoD) και ποσοτικοποίησης (LoQ) των παρασιτοκτόνων που μελετήθηκαν.

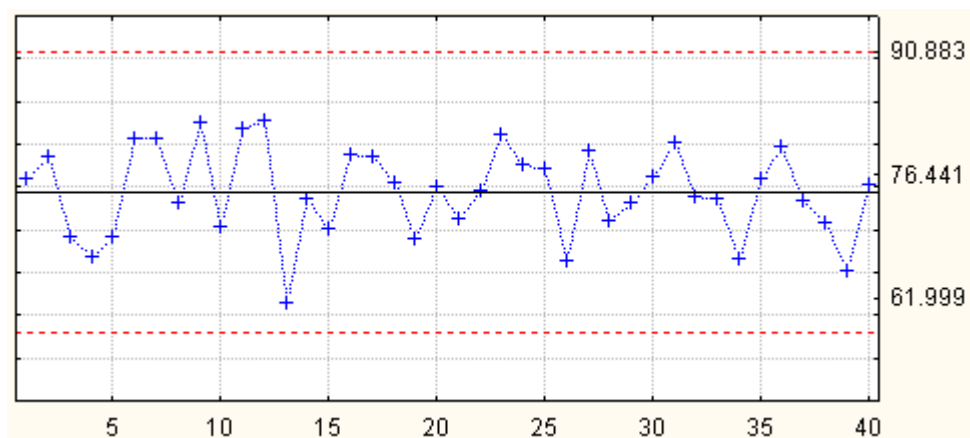
OCP	LoD	LoQ
	ng L ⁻¹	
Trifluralin	2.00	6.60
α-BHC	1.00	3.30
β-BHC	1.00	3.30
δ-BHC	1.00	3.30
Propyzamide	2.00	6.60
Lindane	2.00	6.60
Alachlor	3.00	9.90
Heptachlor	3.00	9.90
Aldrin	4.00	13.2
Heptachlor epoxide	2.00	6.60
o,p'-DDE	5.00	16.5
α-Endosulfan	1.00	3.30
β-Endosulfan	1.00	3.30
Dieldrin	1.00	3.30

Endrin	3.00	9.90
o,p'-DDD	3.00	9.90
p,p'-DDD	3.00	9.90
o,p'-DDT	2.00	6.60
p,p'-DDT	2.00	6.60

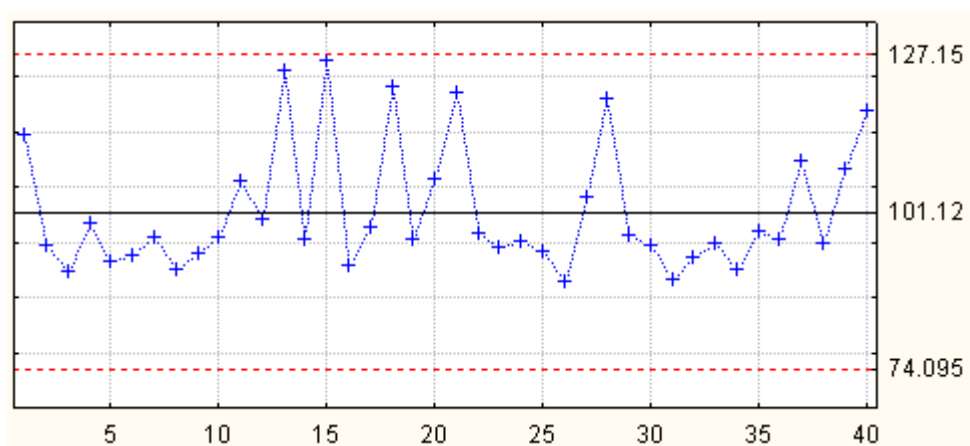
7.3.3. Αναπαραγωγικότητα

Η αναπαραγωγικότητα ελέγχθηκε με επανάληψη της πειραματικής διαδικασίας σε τακτά χρονικά διαστήματα σε διάλυμα συγκεντρώσεως $20 \mu\text{g L}^{-1}$ σε διάρκεια περίπου δύο μηνών και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 7.3.

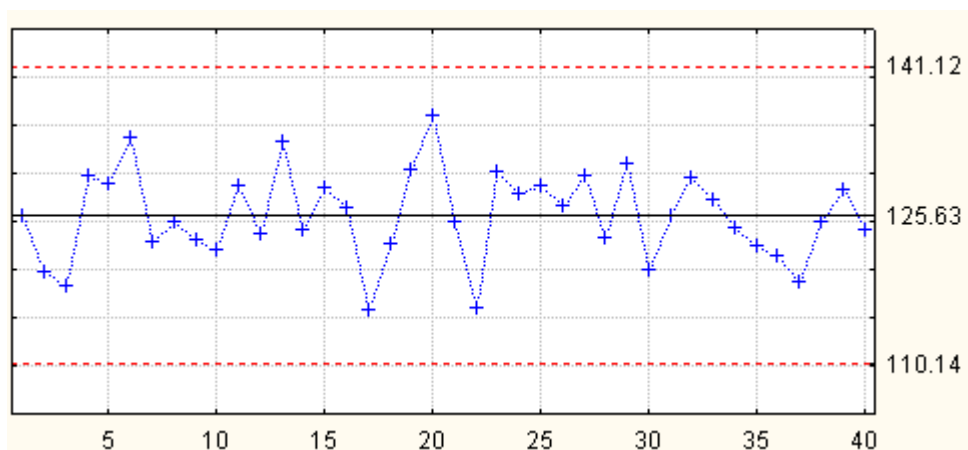
Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι για τις 40 μετρήσεις που έγιναν σε διαφορετικές ημέρες, η πιθανότητα εμφάνισης σφάλματος είναι $< 5\%$.



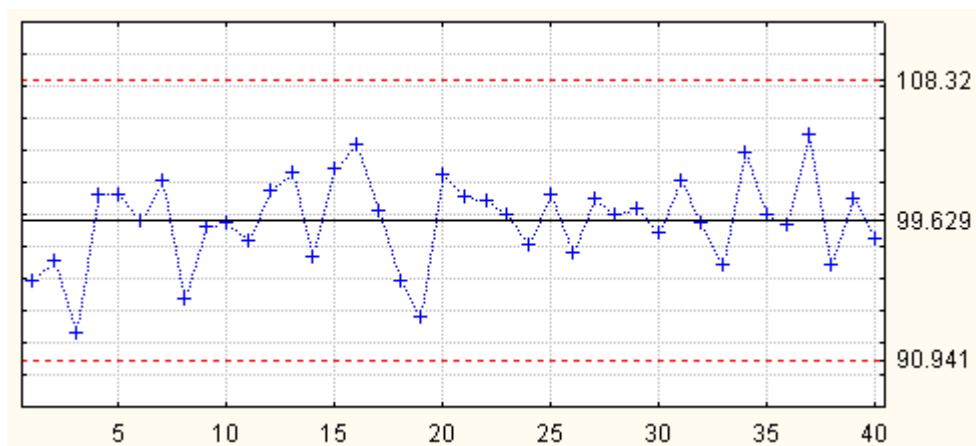
Trifluralin



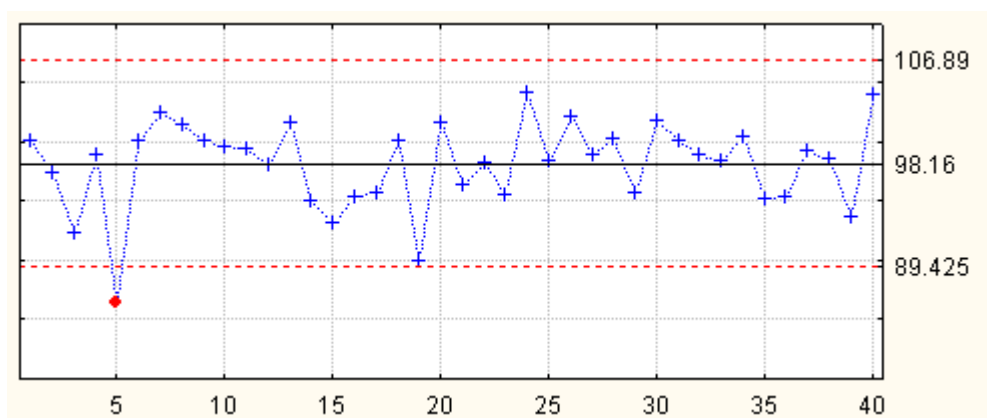
Alachlor



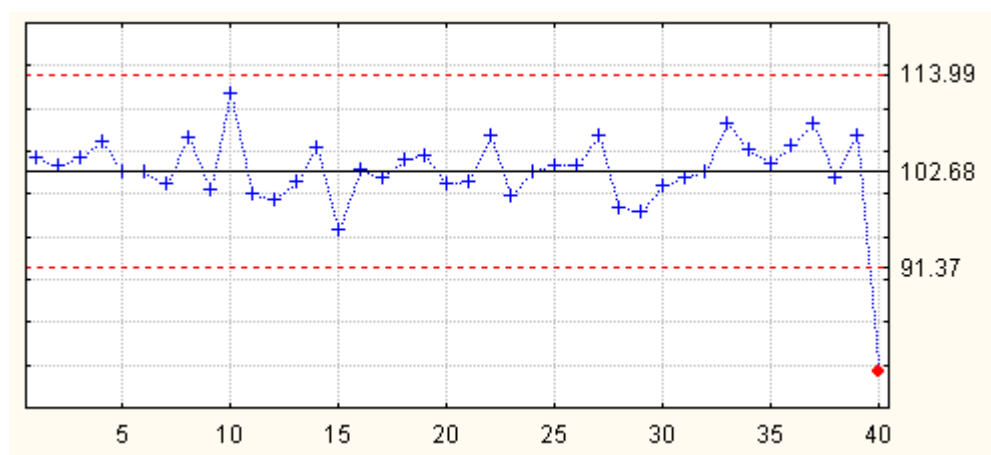
Propyzamide



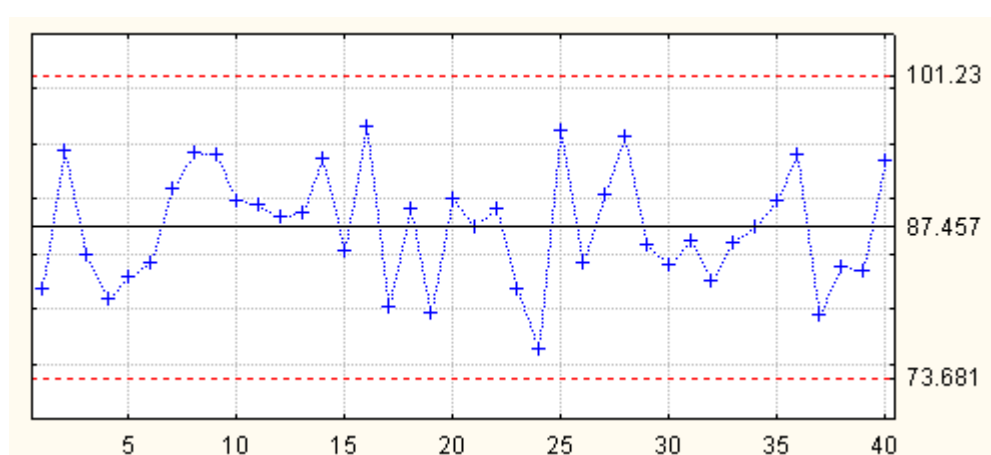
α -BHC



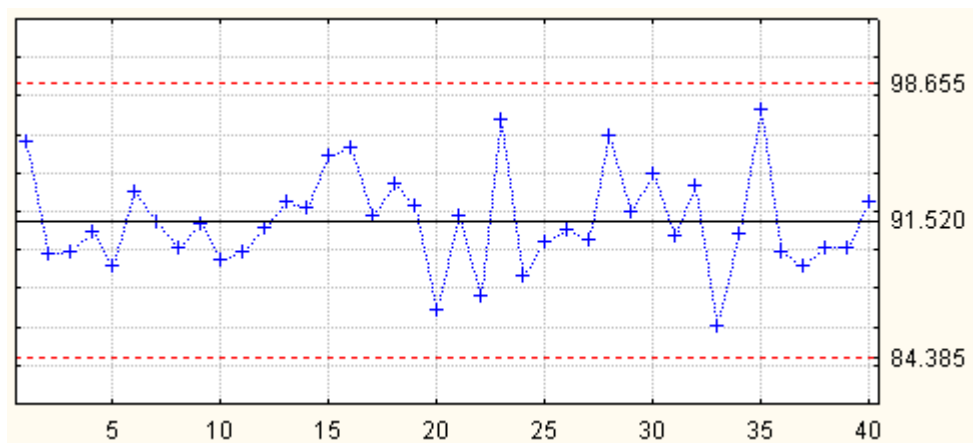
β -BHC



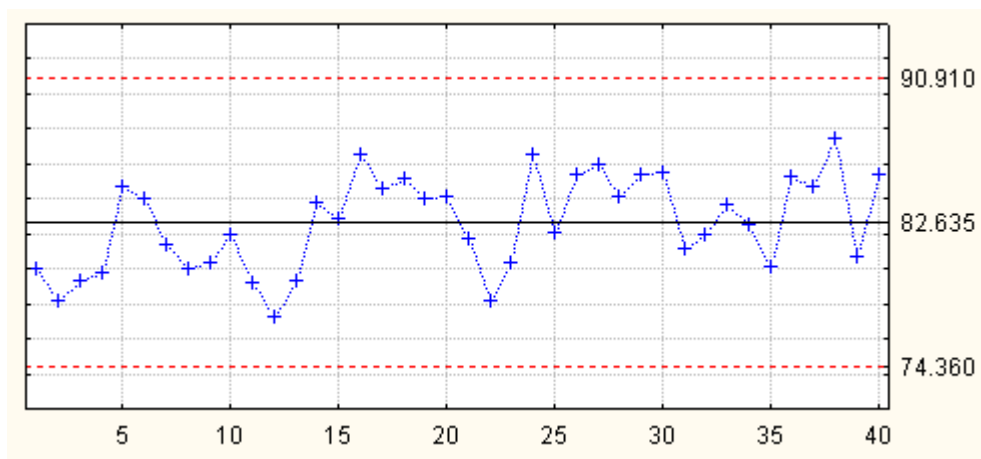
δ -BHC



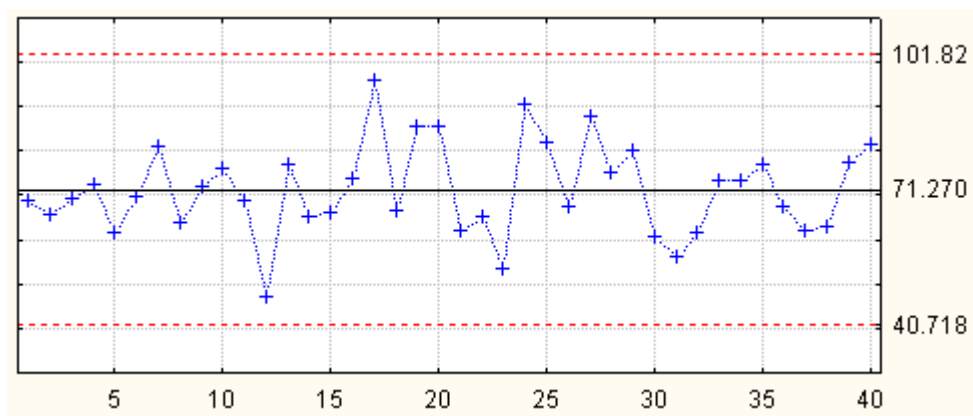
Lindane



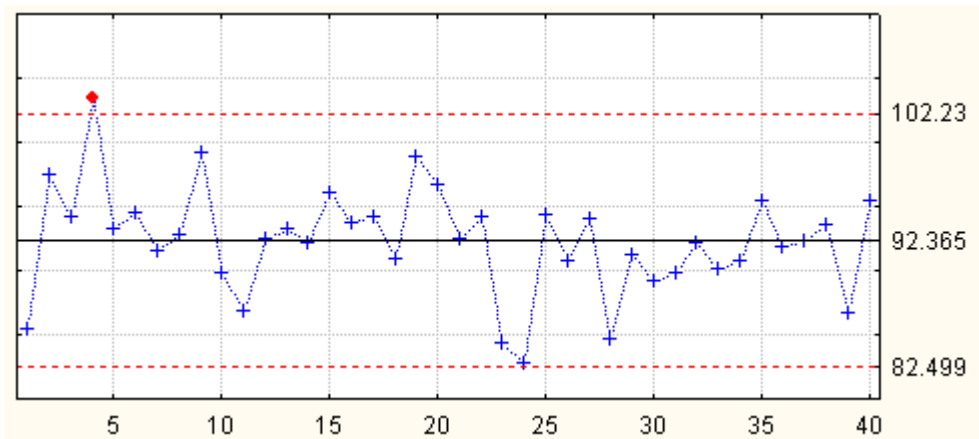
α -Endosulfan



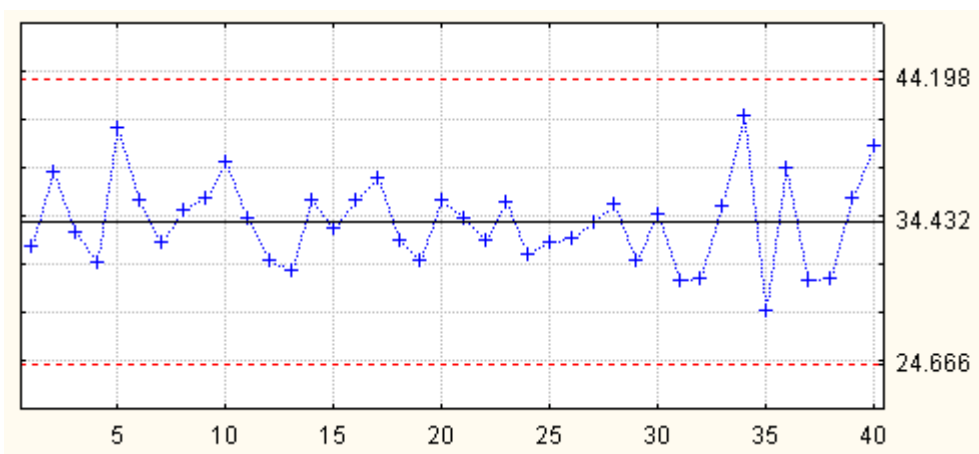
β -Endosulfan



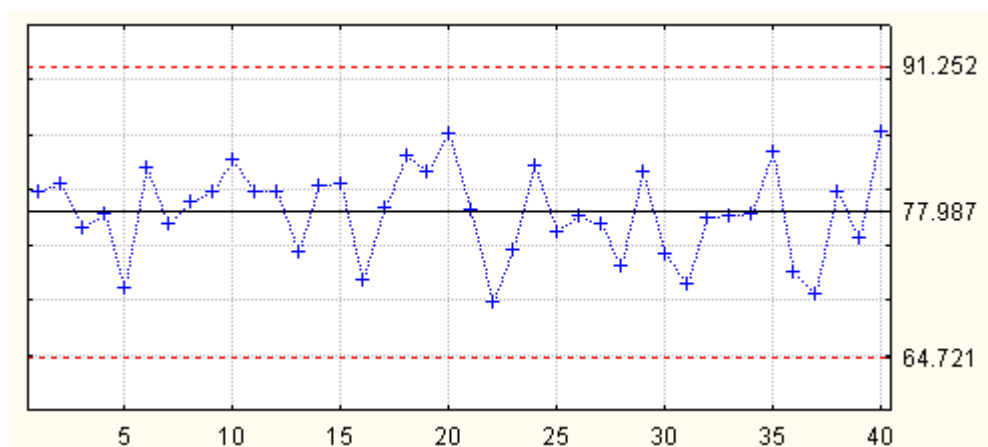
Heptachlor



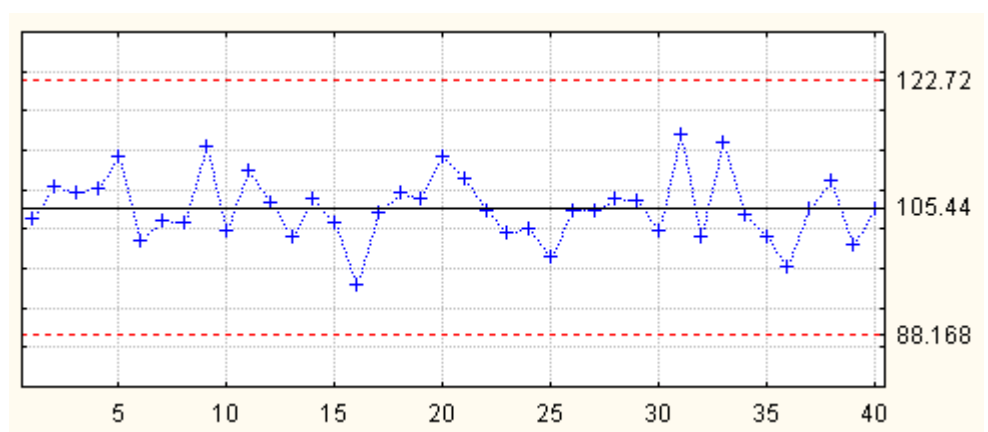
Heptachlor Epoxide



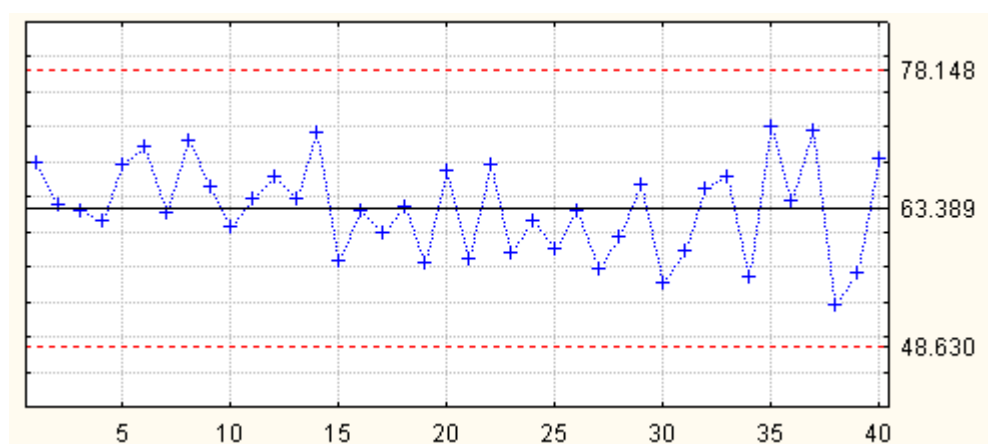
Aldrin



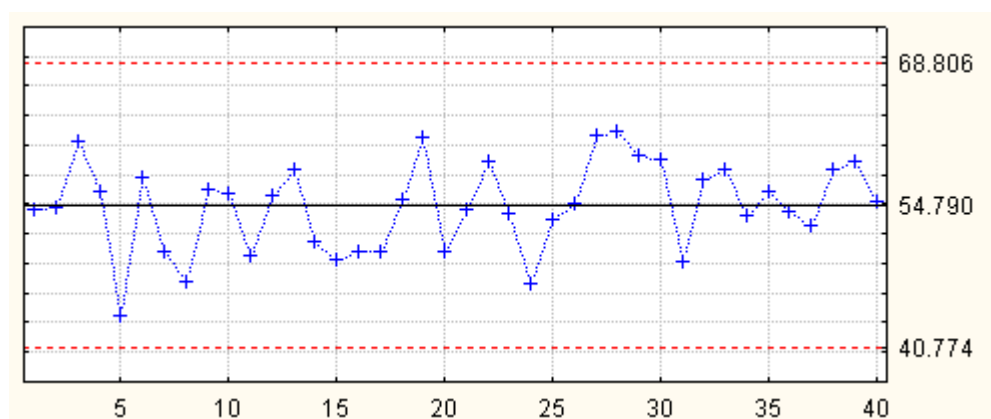
Dieldrin



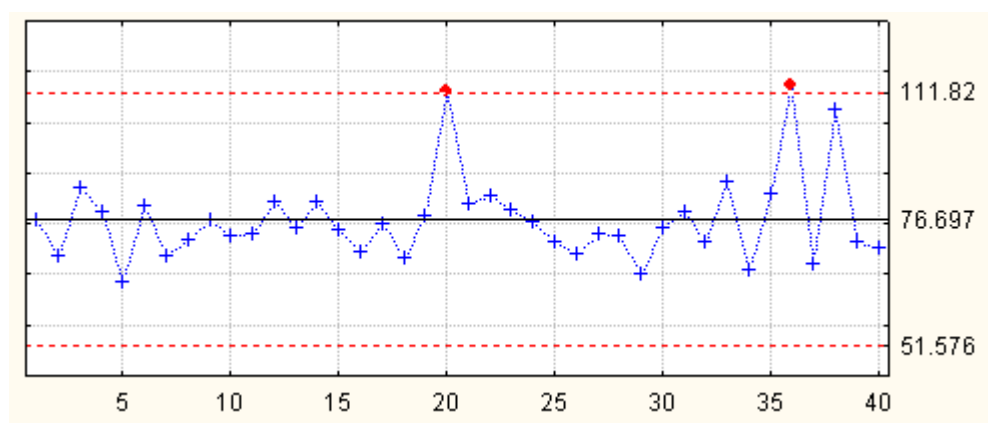
Endrin



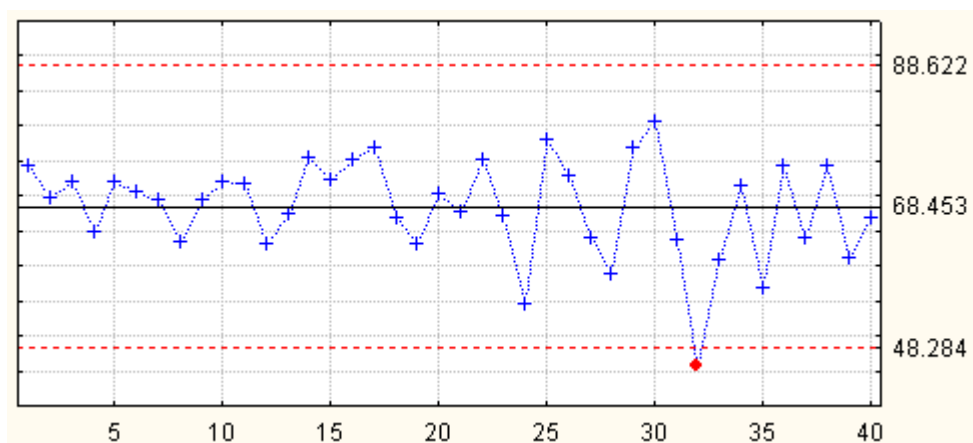
o,p'-DDD



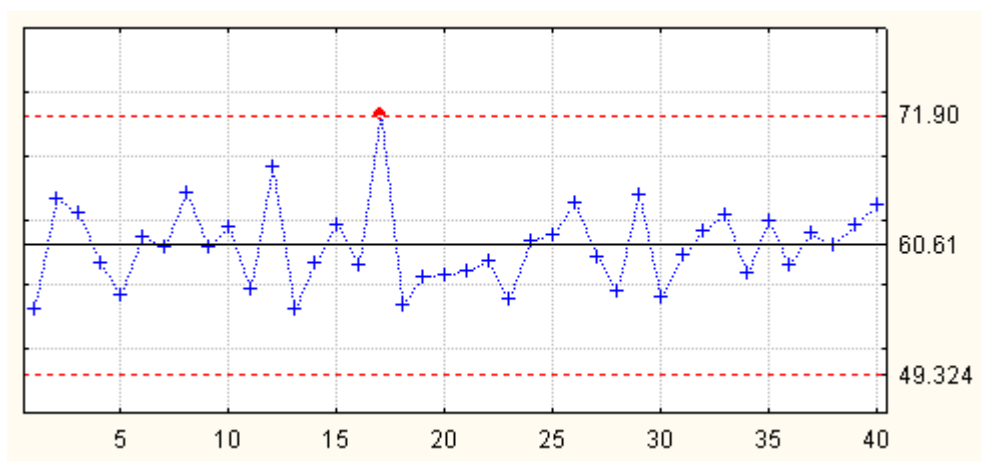
o,p'-DDE



o,p'-DDT



p,p'-DDD



p,p'-DDT

Σχήμα 7.3. Μεταβολή της % ανακτήσεως κάθε παρασιτοκτόνου σε διάλυμα συγκεντρώσεως $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ως συνάρτηση των μετρήσεων σε διάστημα 60 ημερών

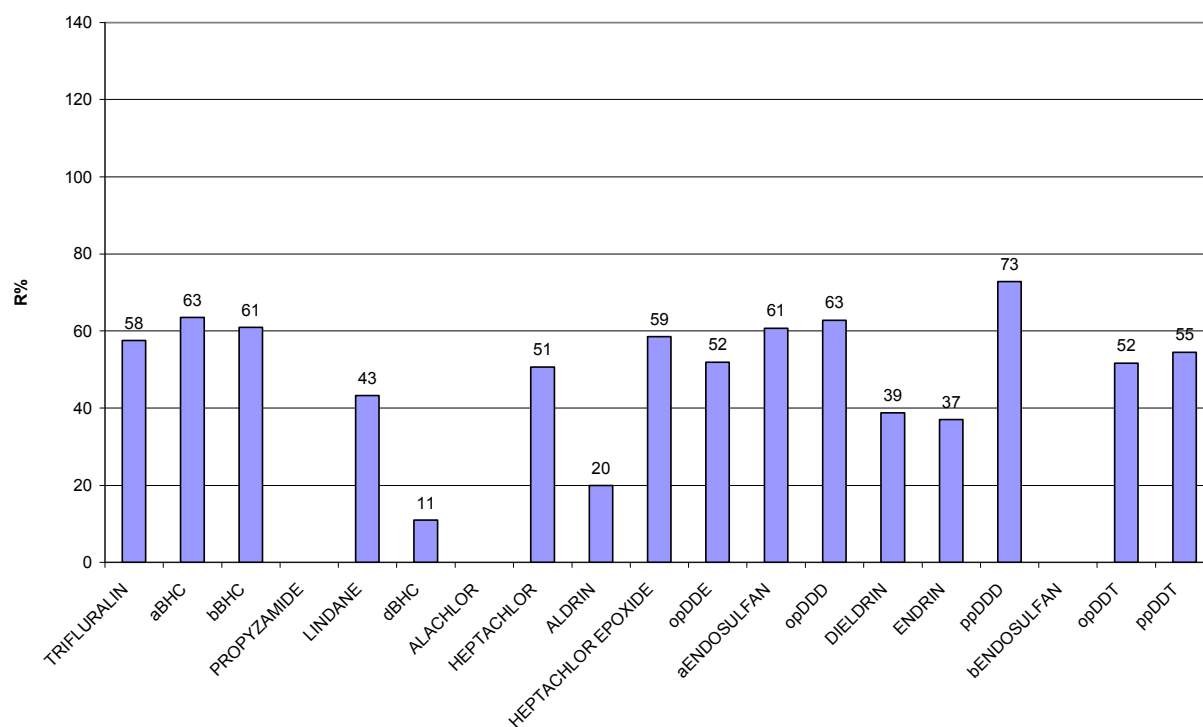
7.4. Εφαρμογή της μεθόδου σε ύδατα

7.4.1. Εισαγωγή

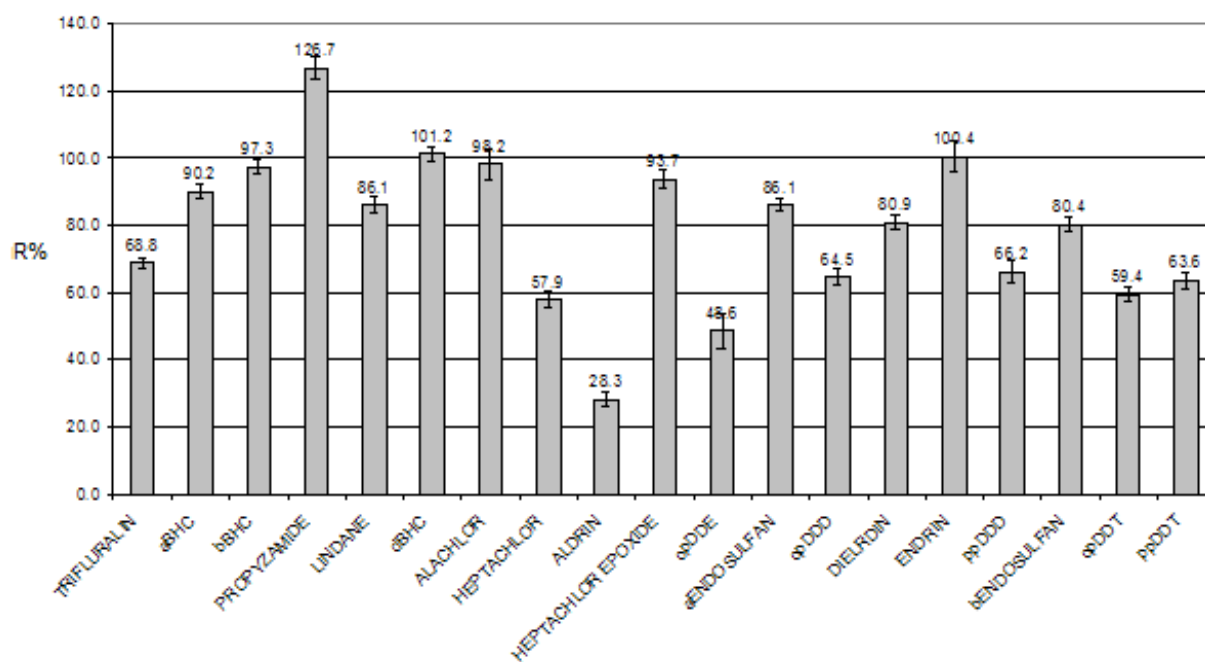
Η μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα εργασία παρουσιάζει τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

- Οι % ανακτήσεις σε όλα τα παρασιτοκτόνα είναι αυξημένες
- Ο προσδιορισμός των alachlor, propyzamide και β-endosulfan είναι δυνατός μόνο με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε
- Οι ενώσεις α-BHC και β-BHC παρουσιάζουν αύξηση της % ανακτήσεως από περίπου 60% σε 90 και 97%, αντίστοιχα, με την μέθοδο που αναπτύχθηκε
- Οι ενώσεις γ-BHC και δ-BHC παρουσιάζουν αύξηση των ανακτήσεων από 40 και 10% σε 85 και 100%, αντίστοιχα.
- Η % ανάκτηση της ένωσης aldrin από 20% αυξήθηκε στο 28% και ο προσδιορισμός της συγκεκριμένης ενώσεως δεν επιτυγχάνεται με τις δύο μεθόδους
- Η ανάκτηση της β-Endosulfan ήταν αδύνατη με την παλαιά μέθοδο ενώ με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε, η % ανάκτηση είναι ίση με 80%.

Οι ανακτήσεις των παρασιτοκτόνων με την παλαιά μέθοδο και τη μέθοδο που αναπτύχθηκε φαίνονται στα Σχήματα 7.4 και 7.5, αντίστοιχα.



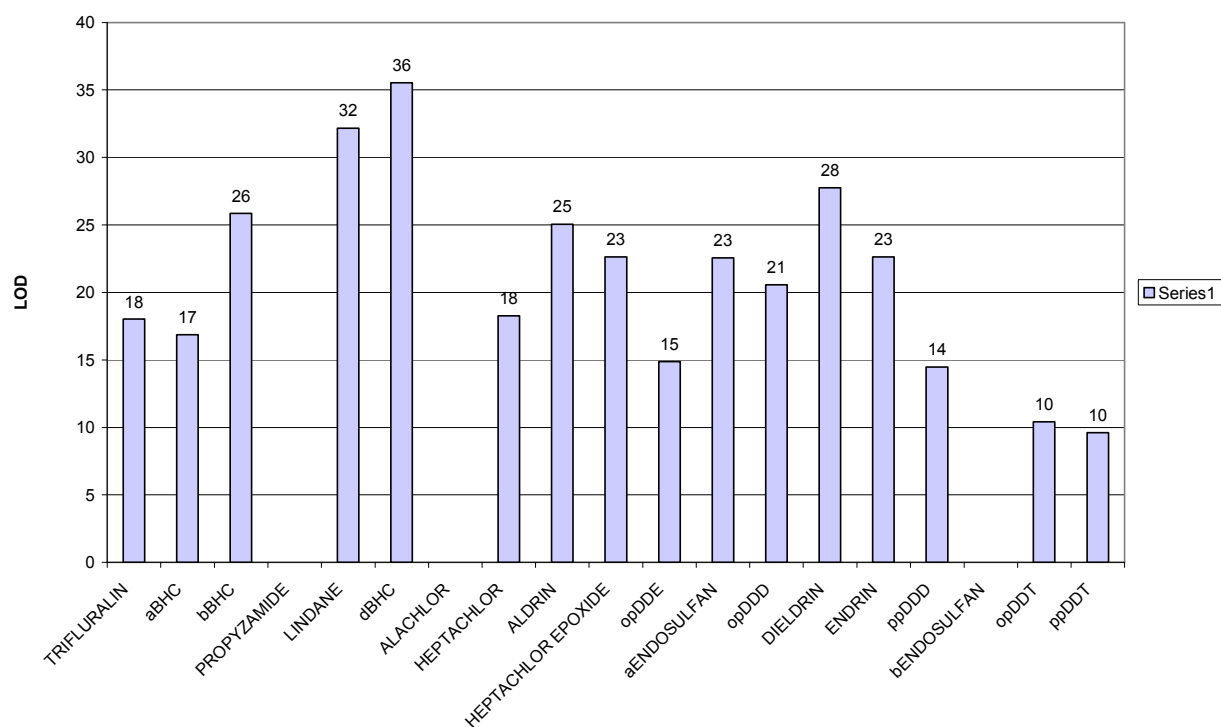
Σχήμα 7.4. Ανακτήσεις παρασιτοκτόνων με την παλαιά μέθοδο αναλύσεως



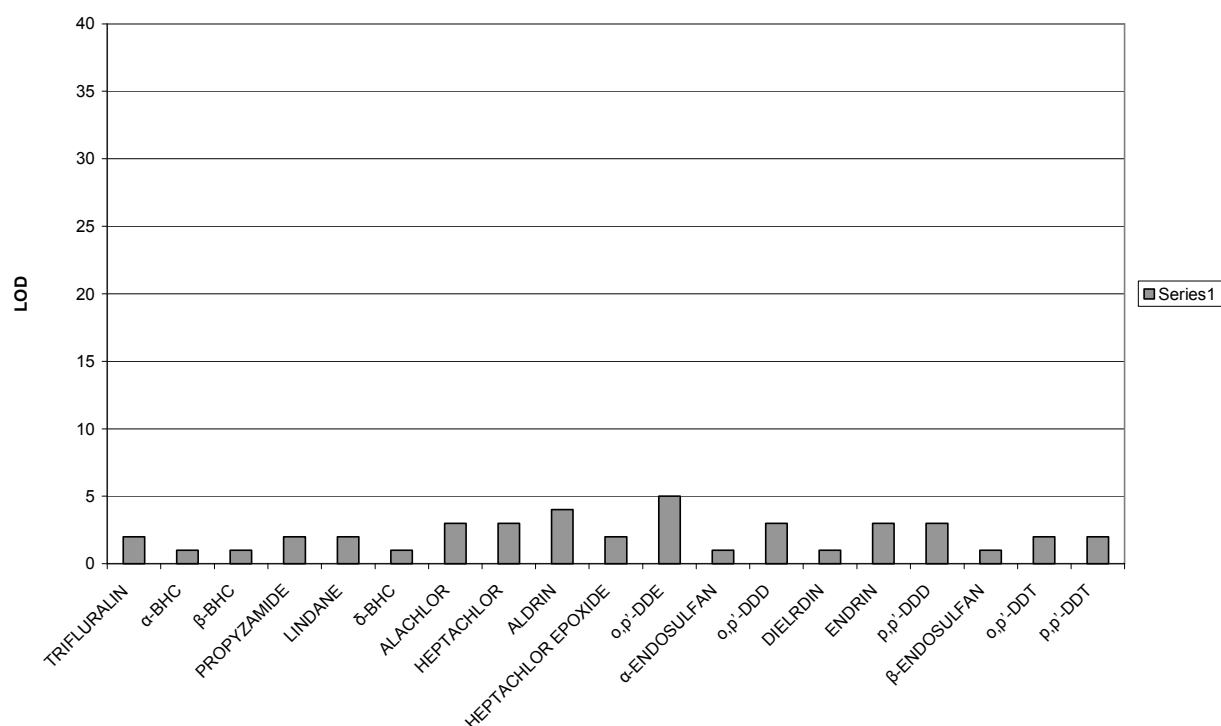
Σχήμα 7.5. Ανακτήσεις παρασιτοκτόνων με τη μέθοδο που αναπτύχθηκε.

7.4.2. Σύγκριση ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε υπερτερεί της παλαιάς μεθόδου προσδιορισμού παρασιτοκτόνων επειδή παρέχει χαμηλότερα όρια ανιχνεύσεως, όπως αυτά παρουσιάζονται στα Σχήματα 7.6 και 7.7. και συνοψίζονται στον Πίνακα 7.4.



Σχήμα 7.6. Όρια ανίχνευσης (ng L^{-1}) παρασιτοκτόνων με την παλαιά μέθοδο.



Σχήμα 7.7. Όρια ανίχνευσης (ng L^{-1}) παρασιτοκτόνων με την μέθοδο που αναπτύχθηκε

Πίνακας 7.4. Σύγκριση ορίων ανίχνευσης (LoD) και ποσοτικοποίησης (LoQ) παλαιάς μεθόδου και μεθόδου που αναπτύχθηκε

OCP	Παλαιά μέθοδος		Μέθοδος που αναπτύχθηκε	
	LoD	LoQ	LoD	LoQ
	ng L ⁻¹			
Trifluralin	18.0	59.4	2.00	6.60
α-BHC	17.0	56.1	1.00	3.30
β-BHC	26.0	85.8	1.00	3.30
Propyzamide			2.00	6.60
Lindane	32.0	106	2.00	6.60
δ-BHC	36.0	119	1.00	3.30
Alachlor			3.00	9.90
Heptachlor	18.0	59.4	3.00	9.90
Aldrin	25.0	82.5	4.00	13.2
Endrin	23.0	75.9	3.00	9.90
Dieldrin	28.0	92.4	1.00	3.30

Heptachlor epoxide	23.0	75.9	2.00	6.60
o,p'-DDE	15.0	49.5	5.00	16.5
α -Endosulfan	23.0	75.9	1.00	3.30
β -Endosulfan			1.00	3.30
o,p'-DDD	21.0	69.3	3.00	9.90
p,p'-DDD	14.0	46.2	3.00	9.90
o,p'-DDT	10.0	33.0	2.00	6.60
p,p'-DDT	10.0	33.0	2.00	6.60

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Nikolay Voutchkov, Filtration & Separation, Volume 42, Issue 2 , March 2005, Pages 14-25
2. Soteris A. Kalogirou, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 31, Issue 3 , 2005, Pages 242-281
3. Σ.Γ. Γεωργόπουλος, Β.Ν.Ζιώγας, «Αρχές και Μέθοδοι Καταπολέμησης των Ασθενιών των Φυτών», Αθήνα 1992
4. N. Bhushan Mandava, CRC Handbook of Natural Pesticides Methods Volume I Theory, Practice, and Determination, CRC Press, Boston 1990
5. Π.Γ. Μπαλαγιάννη, «Φυτοπροστασία», Ευγενίδιο Ίδρυμα, Αθήνα 1984 σελ 131
6. Π.Γ. Μπαλαγιάννης, Εγχειρίδιο Γεωργικών Φαρμάκων, εκδόσεις Α.Σταμούλης, Αθήνα-Πειραιάς 1994, σελ
7. Βασίλης Δημόπουλος, Φυτοπροστατευτικά Προϊόντα, Εκδόσεις Έμβρυο, Αθήνα 1998, σελ 13-22
8. Ν. Μπεόπουλος, «Περιβαλλοντική Διαχείριση Αγροτικών Συστημάτων», Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 2005, σελ 38-39
9. Willis B. Wheeler, Pesticides in Agriculture and the Environment, Marcel Dekker Inc, New York-Basel 2002, σελ 127-162
10. Γ.Α. Μουρκίδης, «Γεωργική Χημεία Έ Γεωργική Φαρμακολογία» Θεσσαλονίκη 1974, Ανατύπωσις 1985, σελ 180-188 και σελ 201
11. P.D. Abel, Water Pollution Biology, Ellis Horwood Limited, England 1989< sel 34-63
12. Π.Γ. Μπαλαγιάννης, Εγχειρίδιο Γεωργικών Φαρμάκων, εκδόσεις Α.Σταμούλης, Αθήνα-Πειραιάς 1994, σελ
13. EEC Drinking Water Guidelines, 98/83/EC, EEC No. L330/32 Brussels 1998
14. L.F. Hamilton, ST.G.simpson, D.W.Ellis, Calculations of Analytical Chemistry, McGraw-hill, 7th Edition, pages 388-392
- 15 . M. Dressler, J. Chromatogr, 165 (1979) 167.

-
- 16 . A. T. Lemley and W. Z. Zhong, J. Agric. Food Chem., 32 (1984) 714.
 - 17 . R. Reupert and E. Ploger, Fresenius J. Anal.Chem., 331 (1988) 503 CO₂
 18. J. Kjolholt, Inter. J. Environ. Anal. Chem., 20 (1985) 161
 19. V. Lopez-Avila, R. Wesselan and K. Edgell. J. Assoc. Off.. Anal. Chem., 73 (1990) 276.
 20. L. H. Wright, M.D. Jackson and R.G. Llewellyn, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 28(1982) 740 - 747
 21. W.P. Cochrane, M. Lanouette and S. Trudeau, J. Chromatogr., 243 (1982) 307
 22. F. Hernandez, I. Morell, J. Beltran, and F.J. Lopez, Chromatographia, 37 (1993) 303
 23. J. Brodesser and H.F. Scholer, Vom. Wasser, 69 (1987) 61
 24. N.C. Jimenez, Y.H. Atallah and T.R. Bade, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 72 (1989) 840
 25. C.A. Valkenburg, W.D. Munslow and L.C. Butler. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 72 (1989) 602
 26. Test methods for evaluating solid waste, Method 8120, US Environmental Protection Agency, Washington D.C., Physical/Chemical Methods, SW-846, IB, 1986
 27. Test methods for evaluating solid waste, Method 8140, US Environmental Protection Agency, Washington D.C., Physical/Chemical Methods, SW-846, IB, 1986
 - 28.Θ.Π Χατζηιωαννου, Εργαστηριακές Ασκήσεις Ποσοτικής Αναλυτικής Χημείας, 7^η Έκδοση, Αθήνα 1996. σελ. 238-250
 29. R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, Analytical Chemistry, WILEY-VCH, New York 1998, pages 149-152
 30. Γ.Ε. ΜΗΛΙΑΔΗΣ: Αναλύσεις Τροφίμων και Νερών για Υπολείμματα Φυτοπροστατευτικών Προϊόντων.
 - 31.James S. Fritz, Philip J. Dumont and Luther W. Schmidt, Journal of Chromatography A, Volume 691, Issues 1-2, 3 February 1995, Pages 133-140.
 32. Rreuter and E. Ploger, Vom Wasser, 72 (1989) 212.
 33. C. Schlett, Acta Hydrochim. Hydrobiol. 21 (1993) 102.

-
34. H. Farber, K. Nick, and H.F. Scholer. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350 (1994) 145.
 35. R. Heyer, A. Zapf and H.J. Stan, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351 (1995) 218
 36. A. de Kok, M. Hemstra and U.A. Th. Brinkman, *J. Chromatogr.*, 623 (1992) 266
 37. C.H. Marvin, I.D. Brindle, C.D. Hall and M. Chiba, *Anal. Chem.*, 62 (1990) 1495
 38. K.W. Beauchamp, D.W. Liu and E.J. Kikta, *L. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 72 (1989) 845
 39. J.J. Saady and A. Poklis, *J. Anal. Toxicol.*, 14 (1990) 301
 40. J. Sherma, *J. Liq. Chromatogr.*, 11(1988) 2121
 41. P.R. Lokonto and A.K. Gaiind, *J. Chromatogr. Sci.*, 27 (1989) 569
 42. F. Hernandez, J. Beltran and J.V. Sancho *Sci. Total Environ.*, 132 (1993) 297
 43. E. Boligo and N.C. Atreya, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 339 (1991) 423
 44. E. Benfenati, P. Tremolada, L. Chiappetta, R. Frassanito, G. Bassi, N. Di Torro, R. Fanelli and G. Stella, *Chemosphere*, 21 (1990) 1411
 45. H.F. Schroder, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 322 (1985) 419
 46. S. Sennert, D. Volmer, K. Levsen and G. Wunsch, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351 (1995) 642
 47. D. Barcelo, G. Durand, V. Bouvot and M.W.F. Nielen, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 995
 48. D.A. Hinkley and T.F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.*, 23 (1989) 995
 49. E. M. Thurman and Kirk Snavely, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19 (2000) 18-26
 50. J. Beltran, F.J. Lopez and F. Hernandez, *Anal. Chim. Acta*, 283 (1993) 297
 51. C.L. Arthur, L.M. Killam, K.D. Buchholz and J. Pawliczyn, *Anal. Chem.*, 64 (1992) 1960
 52. R. Eisert and K. Levsen, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 351 (1995) 555
 53. M. C. López-Blanco, S. Blanco-Cid, B. Cancho-Grande and J. Simal-Gándara, *Journal of Chromatography A*, 984 (2003) 245-252
 54. C. Gonçalves and M. F. Alpendurada, *Journal of Chromatography A*, 968 (2002) 177-190
 55. Ralf Eisert and Karsten Levsen, *Journal of Chromatography A*, 733 (1996) 143-157

-
56. H. Steinwandter, Fresenius J. Anal. Chem., 336 (1990) 8.
 57. Deutsche Forschungsgemeinschaft, Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln, Verlag Chemie, Weinheim, 1991.
 58. P. Parilla, J.L. Martinez, Vidal, M. Martinez Galera and A.G. Frenich, Fresenius J. Anal. Chem., 350 (1994) 633
 59. M. Wotschokowsky, GIT Fachz. Lab., 37 (1993) 404
 60. A. Balinova, J. Chromatogr., 643 (1993) 203

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

Run Time Checklist

Pre-Run Cmd/Macro: off

Data Acquisition: on

Standard Data Analysis: on

Customized Data Analysis: off

Save GLP Data: off

Post-Run Cmd/Macro: off

Save Method with Data: off

Injection Source and Location

Injection Source: HP GC Injector

Injection Location: Back

7673 Injector

Front Injector:
No parameters specified

Back Injector:

Sample Washes	5
Sample Pumps	5
Injection Volume	1.0 microliters
Syringe Size	10.0 microliters
On Column	Off
Nanoliter Adapter	Off
PostInj Solvent A Washes	5
PostInj Solvent B Washes	5
Viscosity Delay	0 seconds
Plunger Speed	Fast
PreInjection Dwell	0.00 minutes
PostInjection Dwell	0.00 minutes

OVEN\DET

Runtime (min): 30.0

Zone Temperatures:

	State	Setpoint
Inl. A	OFF	50 C.
Inl. B	ON	250 C.
Det. A	OFF	50 C.
Det. B	ON	310 C.
Aux.	OFF	50 C.

Oven Zone:

Oven max	300 C.
Equib Time	3.00 Min.
Oven State	ON
Cryo State	OFF
Ambient	25 C.
Cryo Blast	OFF

Oven Program:

	Setpoint		
Initial Temp.:	80 C.		
Initial Time:	1.00 Min.		
Level	Rate (C/min.)	Final Temp.(C)	Final Time (min)
1	8.00	280	4.00

Inlet A Temperature Program Information

Oven Track: OFF

Temperature Program:

	Setpoint		
Initial Temp.:	50 C		
Initial Time:	650.00 min.		
Level	Rate (C/min.)	Final Temp.(C)	Final Time (min)
1	0	50	0.00
Total Program Time:	650.00 min.		

Inlet A Pressure Program Information

Constant Flow: Off
Pressure: 0.0 psi
Temperature: 50 C

Pressure Program:

	Setpoint		
Initial Pres.:	0.0 psi		
Initial Time:	650.00 min.		
Level	Rate (psi/min.)	Final Pres.(psi)	Final Time (min)
1	0.00	0.0	0.00
2 (A)	0.00	0.0	0.00
3 (B)	0.00	0.0	0.00
Total Program Time:	650.00		

GC Pressure Units: psi

Entered Values:

Column Length: 30.00 m.

Column Diameter: 0.530 mm.
Gas: He
Vacuum Comp: Off

Inlet B Pressure Program Information

Constant Flow: On
Pressure: 5.9 psi
Temperature: 35 C.
Pressure Program:
Setpoint
Initial Pres.: 0.0 psi
Initial Time: 650.00 min.

Level	Rate (psi/min.)	Final Pres. (psi)	Final Time (min)
1	0.00	0.0	0.00
2 (A)	0.00	0.0	0.00
3 (B)	0.00	0.0	0.00
Total Program Time:		650.00	

GC Pressure Units: psi

Entered Values:
Column Length: 30.00 m.
Column Diameter: 0.320 mm.
Gas: He
Vacuum Comp: Off

Inlet A Packed Column Information

Equation: ---

Pressure-Flow Relationship:

	Pres.	Flow (psi)	(mL/min)
1	---	---	
2	---	---	
3	---	---	

Last pressure calibration: ---

Packed Column Flow Setting (mL/min): 0.0

Inlet B Packed Column Information

Equation: ---

Pressure-Flow Relationship:

	Pres.	Flow (psi)	(mL/min)
1	---	---	
2	---	---	
3	---	---	

Last pressure calibration: ---

Packed Column Flow Setting (mL/min): 0.0

Auxiliary Channel C

Comment:

Pressure Program:

	Setpoint
Initial Pres.:	0.0 psi
Initial Time:	650.00 min.

Level	Rate (psi/min.)	Final Pres. (psi)	Final Time (min)
1	0.00	0.0	0.00
Total Program Time:		650.00	

Pressure-Flow Relationship:

	Pres. (psi)	Flow (mL/min)
1	---	---
2	---	---

Last Aux. pressure calibration: ---

Make-up Gas Compensation:

Non-compensated
Initial Flow0.0

Auxiliary Channel D

Comment:

Pressure Program:

	Setpoint
Initial Pres.:	0.0 psi
Initial Time:	650.00 min.

Level	Rate (psi/min.)	Final Pres. (psi)	Final Time (min)
1	0.00	0.0	0.00
Total Program Time:		650.00	

Pressure-Flow Relationship:

	Pres. (psi)	Flow (mL/min)
1	---	---
2	---	---

Last Aux. pressure calibration: ---

Make-up Gas Compensation:

Non-compensated
Initial Flow0.0

Auxiliary Channel E

Comment:

Pressure Program:

	Setpoint
Initial Pres.:	40.0 psi
Initial Time:	650.00 min.

Level	Rate (psi/min.)	Final Pres. (psi)	Final Time (min)
1	0.00	0.0	0.00
Total Program Time:		650.00	

Pressure-Flow Relationship:

	Pres. (psi)	Flow (mL/min)
1	---	---
2	---	---

Last Aux. pressure calibration: ---

Make-up Gas Compensation:

Non-compensated
Initial Flow 0.0

Auxiliary Channel C Split Flow Settings

Split Ratio: 0.0:1
Split Flow (mL/min): 0.0
Gas Saver (On/Off): Off
Start Time (min): 1.00
Equation: Flow = (k) (Pressure^m)

Pressure-Flow Relationship:

	Pres. (psi)	Flow (mL/min)
1	---	---
2	---	---
3	---	---

Last pressure calibration: ---

At initial column flow setting (mL/min): 0.0

Split Flow Plumbing Environment:

Carrier Gas Supply: C
Split Vent: None

Auxiliary Channel D Split Flow Settings

Split Ratio: 0.0:1
Split Flow (mL/min): 0.0
Gas Saver (On/Off): Off
Start Time (min): 1.00
Equation: Flow = (k) (Pressure^m)

Pressure-Flow Relationship:

Pres.	Flow
-------	------

	(psi)	(mL/min)
1	---	---
2	---	---
3	---	---

Last pressure calibration: ---
 At initial column flow setting (mL/min): 0.0

Split Flow Plumbing Environment:

Carrier Gas Supply: D
 Split Vent: None

Auxiliary Channel E Split Flow Settings

Split Ratio: 0.0:1
 Split Flow (mL/min): 0.0
 Gas Saver (On/Off): Off
 Start Time (min): 1.00
 Equation: Flow = (k) (Pressure^m)

Pressure-Flow Relationship:

	Pres. (psi)	Flow (mL/min)
1	---	---
2	---	---
3	---	---

Last pressure calibration: ---
 At initial column flow setting (mL/min): 0.0

Split Flow Plumbing Environment:

Carrier Gas Supply: E
 Split Vent: None

Purge Valve Settings

Purge A/B

	Init Value	On Time (Min.)	Off Time (Min.)
A (Valve 3)	On	0.00	0.00
B (Valve 4)	Off	1.00	0.00

A - Splitless Injection: No
 B - Splitless Injection: Yes

Valves/Relays Information

Initial Setpoints:

5890 Valves:

Valve 1:	Off
Valve 2:	Off
Valve 3 (Purge A):	On
Valve 4 (Purge B):	Off

Detector Information

Detector A:

Type	NPD
State	OFF

Detector B:

Type	ECD
State	ON

Save Data: Signal Information
 Signal 2

Signal 1:

Signal	Testplot
Data rate	5.000 Hz.
Peakwidth	0.053 min.
Start Time	0.00 min.
Stop Time	650.00 min.

Signal 2:

Signal	Det. B
Data rate	5.000 Hz.
Peakwidth	0.053 min.
Start Time	0.00 min.
Stop Time	650.00 min.

=====
 Integration Events
=====

Results will be produced with the enhanced integrator.

 Default Integration Event Table "Event"

Event	Value	Time
----- ----- -----		
Initial Slope Sensitivity	1.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.700	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

 Detector Default Integration Event Table "Event_TCD"

Event	Value	Time
----- ----- -----		
Initial Slope Sensitivity	100.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

 Detector Default Integration Event Table "Event_ADC"

Event	Value	Time
----- ----- -----		
Initial Slope Sensitivity	20.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial

Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

 Detector Default Integration Event Table "Event_FID"

Event	Value	Time
----- ----- -----		
Initial Slope Sensitivity	50.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

 Detector Default Integration Event Table "Event_ECD"

Event	Value	Time
----- ----- -----		
Initial Slope Sensitivity	100.000	Initial
Initial Peak Width	0.080	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

 Detector Default Integration Event Table "Event_NPD"

Event	Value	Time
----- ----- -----		
Initial Slope Sensitivity	500.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

 Detector Default Integration Event Table "Event_FPD"

Event	Value	Time
----- ----- -----		
Initial Slope Sensitivity	50.000	Initial
Initial Peak Width	0.040	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

 Detector Default Integration Event Table "Event_uECD"

Event	Value	Time
----- ----- -----		
Initial Slope Sensitivity	500.000	Initial

Initial Peak Width	0.080	Initial
Initial Area Reject	1.000	Initial
Initial Height Reject	1.000	Initial
Initial Shoulders	OFF	Initial

Signal Specific Integration Event Table "Event_ECD2B"

Event	Value	Time
----- ----- -----		
Initial Slope Sensitivity	341.509	Initial
Initial Peak Width	0.067	Initial
Initial Area Reject	374.241	Initial
Initial Height Reject	46.423	Initial
Initial Shoulders	DROP	Initial
Integration OFF		0.466
Integration ON		19.145
Integration OFF		19.434
Integration ON		20.048
Integration OFF		20.307
Integration ON		20.690
Integration OFF		21.240
Integration ON		21.497
Integration OFF		21.848
Integration ON		22.560
Integration OFF		23.274
Integration ON		23.583
Integration OFF		24.128
Integration ON		24.559
Integration OFF		25.020
Integration ON		25.194
Integration OFF		26.032
Integration ON		26.109
Integration OFF		26.620
Integration ON		26.873
Integration OFF		27.532
Integration ON		28.085
Integration OFF		28.507

Apply Manual Integration Events: Yes