



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΥΠΟΓΕΙΑ ΚΑΙ
ΠΟΣΙΜΑ ΥΔΑΤΑ ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΤΟΥ ΑΣΩΠΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΜΕ
ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΜΑΖΑΣ ΥΨΗΛΗΣ
ΔΙΑΚΡΙΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ**

Βρεπού Ανδρονίκη

ΧΗΜΙΚΟΣ

ΑΘΗΝΑ

Σεπτέμβριος 2020

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΥΠΟΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΟΣΙΜΑ ΥΔΑΤΑ ΤΗΣ
ΛΕΚΑΝΗΣ ΤΟΥ ΑΣΩΠΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΜΕ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑΣ ΜΑΖΑΣ
ΥΨΗΛΗΣ ΔΙΑΚΡΙΤΙΚΗΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑΣ**

ΒΡΕΤΤΟΥ ΑΝΔΡΟΝΙΚΗ

Α.Μ.: 182203

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Νικόλαος Θωμαΐδης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Νικόλαος Θωμαΐδης, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Ευάγγελος Γκίκας, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Χρήστος Κόκκινος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 8/10/2020

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ασχολείται με την ανάλυση των αναδυόμενων ρύπων σε δείγματα πόσιμου και υπόγειου νερού που λήφθησαν στα πλαίσια μιας ευρύτερης έρευνας με τίτλο: «Εξειδικευμένη έρευνα παρακολούθησης της ποιότητας των υδάτων της λεκάνης του Ασωπού ποταμού- εκτίμηση της ρύπανσης/υποβάθμισης και ποιοτική και ποσοτική διερεύνηση της προέλευσης και του εύρους/επιπέδων αυτής», ένα έργο που χρηματοδοτήθηκε από την Περιφέρεια Αττικής.

Αν και η ασφάλεια των σύγχρονων δικτύων επεξεργασμένου νερού συνήθως θεωρείται δεδομένη, περιστατικά μόλυνσης μπορούν να εμφανιστούν στα διάφορα στάδια της παραγωγής του πόσιμου νερού. Οι φυσικές δεξαμενές από τις οποίες το νερό αποσύρεται και αποστέλλεται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας του μπορεί να μολυνθούν με πληθώρα ρύπων. Τέτοια περιστατικά μόλυνσης πρέπει να αντιμετωπίζονται κατάλληλα μέσω των διαδικασιών επεξεργασίας πόσιμου νερού, ώστε να μη μεταφερθεί νερό χαμηλής ποιότητας προς τον καταναλωτή. Μια πλήρης ανάλυση κινδύνου συνεπώς αποτελεί επιτακτική ανάγκη για να εντοπιστούν τα κρίσιμα σημεία της διαδικασίας επεξεργασίας και παραγωγής πόσιμου νερού, ώστε να ελαχιστοποιηθούν οι κίνδυνοι.

Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων είναι συνήθως αποτέλεσμα ακατάλληλης διάθεσης αποβλήτων στην ξηρά και αποσύρονται συχνά για γεωργική, δημοτική και βιομηχανική χρήση κατασκευάζοντας και λειτουργώντας φρέατα εξόρυξης. Γι' αυτό και η ποιότητά τους πρέπει να ελέγχεται και να παρακολουθείται, ιδιαίτερα αν τα σημεία εξόρυξης βρίσκονται πολύ κοντά σε βιομηχανικές περιοχές, όπως είναι αυτή της λεκάνης του Ασωπού ποταμού.

Για την παρακολούθηση λοιπόν της ποιότητας των υδάτων αυτών θα πραγματοποιηθεί ανάλυση σε όργανα υψηλής απόδοσης και διακριτικής ικανότητας (HRMS) και ειδικότερα θα χρησιμοποιηθεί υγροχρωματογραφία συζευγμένη με αναλυτή μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (UHPLC-QTOF-MS), αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με αναλυτή μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (GC-QTOF-MS) .

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Περιβαλλοντική Αναλυτική Χημεία

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αναδυόμενοι ρύποι, πόσιμο νερό, νερό γεωτρήσεων

ABSTRACT

The present thesis focuses on the analysis of emerging pollutants in drinking and groundwater samples taken as part of a larger survey entitled: "Qualitative and quantitative investigation of its origin and scope / levels", a project funded by the Attica Region.

Although the safety of modern treated water networks is usually taken for granted, cases of pollution can occur at various stages of drinking water production. Natural reservoirs from which water is withdrawn and sent to treatment plants can be contaminated with a variety of pollutants. Such cases of infection must be properly addressed through drinking water treatment procedures so that low quality water is not transferred to the consumer. A complete risk analysis is therefore an urgent need to identify critical points in the drinking water treatment and production process in order to minimize the risks.

Infected groundwater is less visible and more difficult to clean from pollution in rivers and lakes. Groundwater pollution is usually the result of improper disposal of waste on land and is often withdrawn for agricultural, municipal and industrial use by constructing and operating mining wells. That is why their quality must be controlled and monitored, especially if the mining sites are very close to industrial areas, such as that of the Asopos river basin.

In order to monitor the quality of these waters, analysis will be performed by high performance and resolution instruments (HRMS) and in particular liquid and gas chromatography will be used in conjunction with a high resolution mass analyzer (UHPLC-QTOF, GC-APCI-QTOF).

SUBJECT AREA: Environmental Analytical Chemistry

KEYWORDS: emerging pollutants, drinking water, groundwater

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας (Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών) υπό την επίβλεψη του Καθηγητή Νικόλαου Σ. Θωμαΐδη. Η παρούσα εργασία εντάσσεται στα πλαίσια μιας ευρύτερης έρευνας με τίτλο: «Εξειδικευμένη έρευνα παρακολούθησης της ποιότητας των υδάτων της λεκάνης του Ασωπού ποταμού- εκτίμηση της ρύπανσης/υποβάθμισης και ποιοτική και ποσοτική διερεύνηση της προέλευσης και του εύρους/επιπέδων αυτής», ένα έργο που χρηματοδοτήθηκε από την Περιφέρεια Αττικής.

Πρώτα απ' όλα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή μου, Δρ. Νικόλαο Θωμαΐδη, για την επιστημονική γνώση που μου μεταλαμπάδευσε στην πορεία αυτής της ερευνητικής εργασίας, τις πολύτιμες συμβουλές του και για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργαστώ και να γίνω μέλος της επιστημονικής του ομάδας.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τα άλλα δύο μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τους κυρίους Γκίκας Ευάγγελος, καθηγητής ΕΚΠΑ και Κόκκινος Χρήστος, επίκουρο καθηγητή ΕΚΠΑ, για τις εύστοχες παρατηρήσεις και επισημάνσεις τους.

Επιπλέον, θέλω από καρδιάς να ευχαριστήσω την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Μαρία-Χριστίνα Νίκα για την εποικοδομητική συνεργασία, τη συνεχή του επίβλεψη και την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε. Καθώς επίσης και την υποψήφια διδάκτορα Βαρβάρα Νικολοπούλου για την καταπληκτική συνεργασία στο εργαστήριο κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και της επεξεργασίας των αποτελεσμάτων. Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Έλενα Παναγοπούλου για την βοήθειά της.

Τέλος, θέλω να εκφράσω τη βαθιά μου ευγνωμοσύνη στη μητέρα μου, στον πατέρα μου, τον αδερφό μου και τους φίλους μου για την τεράστια υποστήριξη στην απόφαση για συνέχιση των σπουδών μου, σε μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης και την ειλικρινή συμπαράστασή τους για όσα περάσαμε αυτά τα δυο χρόνια μέχρι την ολοκλήρωση αυτής της πορείας.

Πίνακας Περιεχομένων

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	6
Θεωρητικό Μέρος.....	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ	20
1.1 Αναδυόμενοι ρύποι.....	20
1.1.1 Ορισμός και γενικές πληροφορίες.....	20
1.1.2 Κατηγορίες αναδυόμενων ρύπων	21
1.2 Νομοθεσία.....	28
1.3 Πόσιμο Νερό.....	29
1.4 Νερό Γεωτρήσεων	30
1.5 Ευρήματα	31
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΩΝ ΡΥΠΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΩΝ ΤΟΥΣ (ΑΠ, ΠΜ)	32
2.1. Υγροχρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC).....	32
2.1.1. Χρωματογραφία Αντίστροφης Φάσης	32
2.1.2. Οργανολογία Υγροχρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης.....	33
2.1.3. Τρόπος παροχής κινητής φάσης (ισοκρατική-βαθμιδωτή έκλυση).....	34
2.2. Αεριοχρωματογραφία	35
2.2.1. Γενικές Αρχές	35
2.2.2 Αρχή Μεθόδου	36
2.1.3. Οργανολογία GC	37
2.3. Φασματομετρία Μαζών	39
2.3.1. Φασματομετρία μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας.....	41
2.3.2. Πηγές ιοντισμού	41
2.3.3. Αναλυτές μαζών.....	45
2.3.4. Διαδοχική Φασματομετρία Μαζών (Tandem Mass Spectrometry, MS/MS)	48
2.3.5 Σύζευξη Υγροχρωματογραφίας με Φασματομετρία Μαζών.....	50
2.4. Στοχευμένη ανάλυση -μη στοχευμένη σάρωση-σάρωση ύποπτων ενώσεων.....	50
2.5. Επίπεδα ταυτοποίησης από μη στοχευμένη ανάλυση με HRMS.....	52
2.6. Προκατεργασία δειγμάτων.....	53
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΣΚΟΠΟΣ.....	54
Πειραματικό Μέρος.....	56
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ	58

4.1	Αντιδραστήρια – Πρότυπα – Διαλύτες.....	58
4.1.1	Αεριοχρωματογραφία.....	58
4.1.2	Υγροχρωματογραφία.....	58
4.2	Δείγματα	59
4.3	Μέθοδος Προκατεργασίας.....	62
4.4	Οργανολογία.....	64
4.4.1	Υγροχρωματογραφικό σύστημα με ανιχνευτή υβριδικό φασματόμετρο μαζών χρόνου πτήσης συζευγμένο με τετράπολο	64
4.4.2	Αεριοχρωματογραφικό σύστημα με ανιχνευτή υβριδικό φασματόμετρο μαζών χρόνου πτήσης συζευγμένο με τετράπολο	69
4.5	Ανάλυση LC-QTOF-MS και GC-QTOF-MS	74
4.6	Επεξεργασία δεδομένων.....	74
4.7	Κριτήρια Ταυτοποίησης.....	75
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....		78
5.1	Γενικές παρατηρήσεις	78
5.2	Εσωτερικά πρότυπα.....	78
5.2.1	Εσωτερικά πρότυπα για GC-QTOFMS.....	79
5.2.2	Εσωτερικά πρότυπα για LC-QTOFMS.....	79
5.3	Αποτελέσματα	79
5.3.1	Αποτελέσματα για GC-APCI-QTOF	80
	(Ως διαχωριστικό δεκαδικών χρησιμοποιείται η τελεία.).....	80
5.3.2	Αποτελέσματα για UPLC -QTOF.....	80
5.4	Σχολιασμός αποτελεσμάτων.....	87
5.4.1	Συζήτηση αποτελεσμάτων GC-APCI-QTOF	87
5.4.2	Συζήτηση αποτελεσμάτων UPLC-QTOF.....	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....		100
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ		102
Βιβλιογραφία :		108

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Προδιαγραφές ποιότητας πόσιμου νερού στην Ελλάδα (ελεγκτική παρακολούθηση σύμφωνα με την ΚΥΑ.Υ2/2600/2001,2001) [11].	28
Πίνακας 2: Σημεία δειγματοληψίας πόσιμου νερού.	59
Πίνακας 3: Σημεία δειγματοληψίας νερών από γεωτρήσεις	60
Πίνακας 4: Σύσταση κινητών φάσεων για την ανάλυση των δειγμάτων σε θετικό και αρνητικό ιοντισμό.	65
Πίνακας 5: Σύστημα βαθμιδωτής έκλουσης της ανάλυσης	66
Πίνακας 6: Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου	72
Πίνακας 7: Οι ενέργειες που εφαρμόζονται στην κυψελίδα συγκρούσεων στη λειτουργία bbCID.	73
Πίνακας 8: Οι ενέργειες που εφαρμόζονται στην κυψελίδα συγκρούσεων στη λειτουργία AutoMS/MS	73
Πίνακας 9: Αποτελέσματα GC-APCI-QTOF για πόσιμο νερό της 2ης δειγματοληψίας.	80
Πίνακας 10: Αποτελέσματα GC-APCI-QTOF για τα νερά γεωτρήσεων	80
Πίνακας 11: Αποτελέσματα για νερά γεωτρήσεων για UPLC-QTOF για θετικό και αρνητικό ηλεκτροψεκασμό.	81
Πίνακας 12: Αποτελέσματα για UPLC-QTOF για τα ποσιμα νερά για θετικό και αρνητικό ηλεκτροψεκασμό.	86

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Σειρά βιοδιάσπασης οιστρογόνων	23
Εικόνα 2: Δομή α)Triclosan και b)Triclocarban	26
Εικόνα 3: Μονάδα επεξεργασίας νερού Ασπροπύργου	30
Εικόνα 4: Μονάδα γεώτρησης	31
Εικόνα 5: Μηχανισμός κατακράτησης της χρωματογραφίας ζεύγους ιόντων μέσω προσρόφησης του αντισταθμιστικού ιόντος στη στατική φάση. Κατακράτηση μιας πρωτονιωμένης βάσης (BH ⁺), το Na ⁺ είναι το κατιόν της κινητής φάσης και το αντισταθμιστικό ιόν είναι το σουλφονικό εξάνιο].	33
Εικόνα 6: Τυπική διάταξη ενός συστήματος HPLC	34
Εικόνα 7: Πορεία δείγματος στη στήλη GC.....	37
Εικόνα 10: Μηχανισμός ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό	43
Εικόνα 11: Απεικόνιση σύγχρονης πηγής ιόντων χημικού ιοντισμού ατμοσφαιρικής πίεσης(APCI II (Bruker Daltonics, Bremen, Germany))	45
Εικόνα 12: Σωλήνας πορείας ή «πτήσης».....	46
Εικόνα 13: Σωλήνας πορείας ή «πτήσης» με αντανάκλαση των ιόντων	46
Εικόνα 14: Τετραπολικός αναλυτής μαζών	48
Εικόνα 15: Πορεία ιόντων στα τμήματα του QTOF	49
Εικόνα 16: Διάγραμμα ροής της διαδικασίας ανάλυσης ΑΠ και ΠΜ.....	51
Εικόνα 17: Προτεινόμενα επίπεδα ταυτοποίησης αναλυτών μέσω φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας	52
Εικόνα 18: Στάδια της SPE.....	53
Εικόνα 19: Χάρτης δειγματοληψίας πόσιμου νερού από έξοδο των πηγών της Μαυροσουβάλας, κατά μήκος του δικτύου.....	61
Εικόνα 20: Στηγμιότυπο από την δειγματοληψία πόσιμου νερού	62

Εικόνα 21: Φυσίγγειο SPE για LC μέθοδο.....	63
Εικόνα 22: Σύστημα υγροχρωματογραφίας ThermoFisherScientific.....	65
Εικόνα 23: Πηγή ηλεκτροψεκασμού (ESI)	67
Εικόνα 24: Αναλυτής μάζας Q-TOF Maxis Impact.....	69
Εικόνα25 : Αεριοχρωματογραφικόσύστημα 456-GC (Bruker Daltonik GmbH) (A), αναλυτήσμαζών Q-TOF maXis impact (Bruker Daltonik GmbH) (B), αυτόματοςδειγματολήπτης CP-8400 (Bruker Daltonik GmbH) (C).....	70
Εικόνα 26: Η συνολική Εικόνα του οργάνου (GC-APCI-QTOF-MS) που χρησιμοποιήθηκε για την εν λόγω μελέτη.....	70
Εικόνα 27: Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου GC.....	71
Εικόνα 28: Χαρακτηριστικά λειτουργίας του αυτόματου δειγματολήπτη (A) και τα παράμετροι λειτουργίας σχετιζόμενοι με τη ροή (B).....	72
Εικόνα 27: Χαρακτηριστικά λειτουργίας του εισαγωγέα	72
Εικόνα 30: Κριτήρια ταυτοποίησης για μια ένωση	76
Εικόνα 31: Atrazine χωρίς χρήση εσωτερικού προτύπου.....	79
Εικόνα 32: Atrazine με χρήση εσωτερικού προτύπου	79
Εικόνα 33: Διάγραμμα του αθροίσματος των συγκεντρώσεων όλων των ουσιών σε όλα τα δείγματα γεωτρήσεων	88
Εικόνα 34: Άθροισμα συγκεντρώσεων των Φαρμακευτικών ουσιών και ΠΠΥ και των μεταβολιτών τους στα νερά γεωτρήσεων.....	89
Εικόνα 35: Άθροισμα συγκεντρώσεων Φυτοπροστατευτικών ουσιών και μεταβολιτών τους στα νερά γεωτρήσεων	89
Εικόνα 36: Άθροισμα συγκεντρώσεων Βιομηχανικών ουσιών και των μεταβολιτών τους στα νερά γεωτρήσεων	90
Εικόνα 37: Άθροισμα συγκεντρώσεων των PFAS στα νερά γεωτρήσεων	90

Εικόνα 38: Άθροισμα συγκεντρώσεων Διεγερτικών ουσιών και μεταβολιτών τους στα νερά γεωτρήσεων	91
Εικόνα 39: Άθροισμα συγκεντρώσεων Τεχνητών γλυκαντικών στα νερά γεωτρήσεων .	91
Εικόνα 40: Ολική συγκέντρωση ουσιών στα δείγματα νερών γεωτρήσεων	92
Εικόνα 41:Άθροισμα συγκεντρώσεων όλων των ουσιών σε όλα τα δείγματα στα πόσιμα νερά.....	93
Εικόνα 42: Άθροισμα συγκεντρώσεων των Βιομηχανικών ουσιών στα πόσιμα νερά	93
Εικόνα 43: Άθροισμα συγκεντρώσεων Φαρμακευτικών ουσιών και ΠΠΥ στα δείγματα πόσιμου νερού.....	94
Εικόνα 44: Άθροισμα συγκεντρώσεων Φυτοπροστατευτικών ουσιών και μεταβολιτών τους στα πόσιμα νερά.....	94
Εικόνα 45: Άθροισμα συγκεντρώσεων Τεχνητών γλυκαντικών στα πόσιμα νερά.....	95
Εικόνα 46: Άθροισμα συγκεντρώσεων Διεγερτικών ουσιών στα πόσιμα νερά	95
Εικόνα 47:Ολική συγκέντρωση ουσιών στα πόσιμα νερά.....	96

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1: Εξισώσεις ποσοτικοποίησης για GC-APCI-QTOF-MS.....	104
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 : Εξισώσεις ποσοτικοποίησης για UPLC-QTOF-MS.....	104

Θεωρητικό Μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αναδυόμενοι ρύποι

1.1.1 Ορισμός και γενικές πληροφορίες

Με τον όρο αναδυόμενοι ρύποι “emerging pollutants” (EPs) ορίζονται χημικές ενώσεις που έχουν ανιχνευτεί στο περιβάλλον σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά δεν περιλαμβάνονται στους υπάρχοντες κοινοτικούς ή εθνικούς κανονισμούς ελέγχου ποιότητας των υδάτων και στα προγράμματα παρακολούθησης της Ευρωπαϊκής Ένωσης και επομένως δεν ελέγχονται από τα κρατικά εργαστήρια. Είναι υποψήφιος για μελλοντική νομική ρύθμιση, με βάση την έρευνα στην οικοτοξικότητά τους, τον πιθανό αντίκτυπο στην ανθρώπινη υγεία και με βάση τον έλεγχο δεδομένων που αφορούν την παρουσία τους σε διάφορα περιβαλλοντικά δείγματα. Τέτοιες ενώσεις δεν είναι απαραίτητα νέα χημικά. Είναι ενώσεις που προϋπήρχαν στο περιβάλλον λόγω απόθεσής τους ίσως και για μεγάλα χρονικά διαστήματα, όμως τα τελευταία χρόνια διευκρινίστηκε η παρουσία τους και η σημαντικότητά τους, καθώς δεν υπήρχαν μέχρι πρόσφατα κατάλληλες μέθοδοι ανίχνευσης. Σε πολλές περιπτώσεις, η σύνθεση νέων χημικών ή οι αλλαγές στη χρήση και στην απόρριψη των υπαρχόντων χημικών μπορεί να δημιουργήσουν νέες πηγές αναδυόμενων ρύπων [1].

Αυτές οι χημικές ουσίες περιλαμβάνουν το ευρύ φάσμα των ανθρωπογενών χημικών ουσιών (αυτές που σκόπιμα συντίθενται και έμμεσα παράγονται από ανθρώπινες δραστηριότητες, π.χ. παραπροϊόντα απολύμανσης του πόσιμου νερού) καθώς και φυσικών προϊόντων (ενώσεις που δημιουργούνται από φυσικές φυσικοχημικές ή βιολογικές διεργασίες ,π.χ. η geosmin αλκοόλη που παράγεται από συγκεκριμένα φύκη και μύκητες). Οι ανθρωπογενείς ρύποι απέκτησαν πρόσβαση στην επιφάνεια και στα υπόγεια ύδατα λόγω των υψηλών ποσοστών εκπομπής τους από βιομηχανίες, των χώρων διάθεσης των αποβλήτων (π.χ χώροι υγειονομικής ταφής), των τυχαίων εκλύσεων (π.χ διαρροές), της σκόπιμης εισαγωγής (π.χ φυτοφάρμακα), της καταναλωτικής δραστηριότητας (π.χ.φαρμακευτικά και προϊόντα προσωπικής υγιεινής) [2].

Μόλις απελευθερωθούν στο περιβάλλον, οι αναδυόμενοι ρύποι (ΑΡ) υπόκεινται σε βιοτικές και αβιοτικές διαδικασίες μετατροπής που είναι

υπεύθυνες για τον μετασχηματισμό ή/ και την εξάλειψή τους. Διάφορες μετατροπές μπορούν να λάμβανουν χώρα, παράγοντας ενώσεις οι οποίες, σε κάποιο βαθμό, διαφέρουν στην περιβαλλοντική τους συμπεριφορά και στο οικοτοξικολογικό τους προφίλ από τη μητρική ένωση. Σχηματισμός προϊόντων μετασχηματισμού (μεταβολιτών) (ΠΜ) πραγματοποιείται κυρίως μέσω οξειδωσης, υδροξυλίωσης, υδρόλυσης, σύζευξης, διάσπασης, αποαλκυλίωσης, μεθυλίωσης και απομεθυλίωσης [3].

1.1.2 Κατηγορίες αναδυσόμενων ρύπων

Ο όρος «αναδυσόμενοι ρύποι» περιλαμβάνει ένα μεγάλο εύρος ενώσεων ώστε να απαιτείται επιμέρους κατηγοριοποίηση. Από μια ευρεία οπτική μπορούν να χωριστούν ως εξής :

- 1. Καινούργιοι αναδυσόμενοι ρύποι**, ενώσεις που δεν ήταν προηγουμένως γνωστές ή πρόσφατα αναφέρθηκαν στη βιβλιογραφία.
- 2. Ρύποι ανερχόμενης σημασίας**, ενώσεις που ήταν γνωστή η ύπαρξή τους, αλλά δεν είχε κατανοηθεί η επιβάρυνση που προκαλούν στα περιβαλλοντικά συστήματα.
- 3. Συμβατικοί ρύποι**, ενώσεις γνωστές ως ρύποι που νέα δεδομένα αλλάζουν την κατανόηση της επικινδυνότητάς τους, όσον αφορά στην ανθρώπινη υγεία ή στην ισορροπία των περιβαλλοντικών συστημάτων [4].

Στην κατηγορία των «συμβατικών ή καινούργιων» αναδυσόμενων ρύπων περιλαμβάνεται πλήθος διαφορετικών τύπων ενώσεων. Οι πιο συνηθισμένοι τύποι ενώσεων που αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως αναδυσόμενοι ρύποι είναι τα προϊόντα καθημερινής χρήσεως, όπως φαρμακευτικά και προϊόντα προσωπικής φροντίδας (Pharmaceuticals and Personal Care Products PPCP), επιφανειοδραστικά, πρόσθετα βενζίνης, επιβραδυντικά φλόγας, νιτροζαμίνες, παράνομα διακινηθείσες ουσίες, ενδοκρινείς διαταράκτες, τασιενεργές ενώσεις, πλαστικοποιητές, φυτοφάρμακα, υπερφθοριωμένες ενώσεις (PFOA, PFOS), χλωριωμένες παραφίνες, τοξίνες αλγών, ζιζανιοκτόνα, παρασιτοκτόνα και οι μεταβολίτες τους, στεροειδή, ηλιοπροστατευτικά, βιομηχανικά πρόσθετα και παραπροϊόντα (βενζοτρίαζόλες και βενζοθειαζόλες που χρησιμοποιούνται ως αντιδιαβρωτικά και αντιψυκτικά υγρά), σιλοξάνια, ιχνοστοιχεία (σπάνιες γαίες, ραδιονουκλίδια) κ.α. [2,3,4].

➤ **Φαρμακευτικές Ενώσεις:**

Παρόλο που υπάρχουν εδώ και δεκαετίες στο νερό, τα επίπεδα τους στο περιβάλλον έχουν αρχίσει μόλις πρόσφατα να ποσοτικοποιούνται και να αναγνωρίζονται ως δυνητικά επικίνδυνα για τα οικοσυστήματα. Η ανάπτυξη νέων αναλυτικών τεχνικών (π.χ., υγροχρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μάζας [LC-MS], διαδοχικά MS/MS, ή (LC-MS/MS) επέτρεψε την ανίχνευση εξαιρετικά χαμηλών συγκεντρώσεων ($\mu\text{g ng L}^{-1}$) αυτών των ενώσεων σε πολύ πολύπλοκες μήτρες σε υγρές και στερεές καταστάσεις στα λύματα, στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα.

Η παρουσία των ουσιών αυτών στο νερό οφείλεται στα προϊόντα προσωπικής υγιεινής, στα απόβλητα της φαρμακευτικής βιομηχανίας, στα νοσοκομειακά απόβλητα και στα θεραπευτικά φάρμακα. Τα φάρμακα που συνήθως ανιχνεύονται στο νερό είναι: **(i) αντιφλεγμονώδη και αναλγητικά** (παρακεταμόλη, ακετυλοσαλικυλικό οξύ) **(ii) αντικαταθλιπτικά** **(iii) αντιεπιληπτικά** **(iv) ρυθμιστές λιπιδίων** **(v) β-αναστολείς** (atenolol, propranolol, metoprolol), **(vi) φάρμακα κατά των ελκών και αντιισταμινικά** **(vii) αντιβιοτικά** (τετρακυκλίνες, μακρολίδια, β-λακτάμες, πενικιλίνες, κινολόνες, σουλφοναμίδες, φθοροκινολόνες, και παράγωγα ιμιδαζολίου), **(viii) άλλες ουσίες** (κοκαΐνη, μεθαδόνη, αμφεταμίνες, οπιούχα, ηρωίνη, και άλλα ναρκωτικά) [5].

➤ **BisphenolA:**

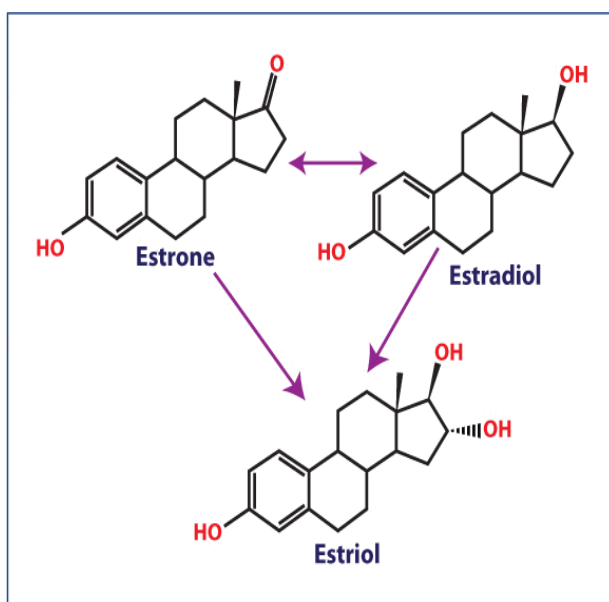
Είναι πλαστικοποιητής που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες και χρησιμοποιείται ως μονομερές για τη παραγωγή πολυανθρακικών και εποξειδικών ρητινών, ακόρεστων ρητινών πολυεστεροστυρενίου και επιβραδυντικά φλόγας. Τα τελικά προϊόντα χρησιμοποιούνται ως επικαλύψεις σε κονσέρβες, ως βαφές, σε οδοντικά γεμίσματα και ως αντιοξειδωτικά στα πλαστικά. Η απελευθέρωση στο περιβάλλον είναι δυνατή κατά τη διάρκεια των διαδικασιών παραγωγής. Η δισφαινόλη Α ανιχνεύεται στα επιφανειακά νερά κυρίως γιατί απελευθερώνεται συνεχώς στο περιβάλλον και όχι επειδή είναι ανθεκτική. Ενώ δεν υπάρχουν άμεσες αποδείξεις για την επιβεβαίωση μιας καταστροφικής επίπτωσης από την έκθεση σε δισφαινόλη Α στον

άνθρωπο ή στο περιβάλλον, η ένωση προκαλεί ανεπιθύμητες αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές επιπτώσεις στην άγρια πανίδα που πιθανώς προκαλούνται μέσω ενδοκρινικών διαταραχών [5].

➤ **Στεροειδή:**

Φυσικά ενδογενή (17β-estradiol - E2, estrone, estriol) και συνθετικά στεροειδή (17α-ethinyloestradiol - EE2, mestranol) ελευθερώνονται από τα απόβλητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Και τα φυσικά και τα συνθετικά στεροειδή εκκρίνονται από τον ανθρώπινο οργανισμό ως αδρανείς συζευγμένες πολικές ενώσεις, αλλά στα λύματα υπάρχουν ως ελεύθερες. Τα φυσικά οιστρογόνα βιοδιασπώνται με την εξής σειρά:

17β-estradiol → estrone → estriol και με γρηγορότερο βαθμό σε σχέση με τα συνθετικά mestranol και 17α-ethinyloestradiol [5].



Εικόνα 1: Σειρά βιοδιάσπασης οιστρογόνων

➤ **Εθιστικές Ουσίες:**

Η χρήση παράνομων ναρκωτικών αυξάνεται παγκοσμίως και εκατομμύρια άνθρωποι αναφέρονται ως χρήστες κοκαΐνης, ηρωΐνης, αμφεταμίνης και άλλων διεγερτικών ουσιών. Τα επίπεδα συγκέντρωσης της κοκαΐνης και του μεταβολίτη της, βενζουλεκγονίνης στα επιφανειακά ύδατα και στα απόβλητα χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό των περιβαλλοντικών φορτίων και την

εκτίμηση της κατανάλωση κοκαΐνης σε διάφορες κοινότητες. Όχι μόνο οι πρωτογενείς ενώσεις, αλλά και οι μεταβολίτες τους πρέπει να προσδιορίζονται τόσο για δικαστικές διαδικασίες, όσο και για περιβαλλοντικές μελέτες [6].

➤ **Επιβραδυντικά Φλόγας:**

Τα επιβραδυντικά φλόγας είναι οργανικές ή ανόργανες ουσίες που προστίθενται στα βιομηχανικά πολυμερή που χρησιμοποιούνται σε πλαστικά, υφάσματα, ηλεκτρονικά κυκλώματα, μονωτικά υλικά κτιρίων, έπιπλα και άλλα υλικά με σκοπό την επιβράδυνση ή την αποτροπή εξάπλωσης φωτιάς. Γενικά, αυτές οι ενώσεις είναι πρόσθετα, δεν συνδέονται χημικά με τα υλικά, και μπορούν να εκλυθούν στο περιβάλλον εύκολα. Οι πιο συνηθισμένες είναι οι βρωμιωμένες ενώσεις (BFRs), οι οποίες όντας ανθεκτικές, συσσωρεύονται σε ζώντες οργανισμούς, αλλά και οι οργανοφωσφορικές ενώσεις (OPFRs) περιλαμβάνοντας τους οργανοφωσφορικούς εστέρες και τα φωσφονικά οξέα [7].

➤ **Πολυφθοριωμένες Ενώσεις:**

Είναι οικογένεια συνθετικών ενώσεων που έχουν χρησιμοποιηθεί από τα τέλη της δεκαετίας του 1950 για τη βελτίωση της αντοχής προϊόντων στη θερμότητα, σε έλαια και νερό. Κοινές εφαρμογές τους είναι τα αντικολητικά σκεύη μαγειρικής, υφάσματα ανθεκτικά στους λεκέδες, συστατικά του αφρού πυρόσβεσης και επιφανειοδραστικά. Σε βιομηχανικούς τομείς έχουν χρησιμοποιηθεί σε κατασκευή αεροσκαφών, αυτοκινήτων, σε οικοδομικές κατασκευές, σε χημικές διαδικασίες, σε ηλεκτρονικά (ημιαγωγούς) και σε βιομηχανίες υφασμάτων. Οι κυριότερες κατηγορίες τους είναι: πολυφθοριωμένες σουλφονικές ενώσεις (PFASs) και πολυφθοριωμένες καρβοξυλικές ενώσεις (PFACs). Θεωρούνται επίμονοι και διαδεδομένοι ρύποι με τάση βιοσυσσώρευσης και μπορεί να λειτουργούν ως ενδοκρινικοί διαταράκτες [5].

➤ **Βενζοτρίαζόλες :**

Οι 1H-βενζοτρίαζόλες είναι συμπλεκτικοί παράγοντες που χρησιμοποιούνται ως αντιδιαβρωτικά σε ψυκτικά και αντιψυκτικά υγρά μηχανών. Είναι

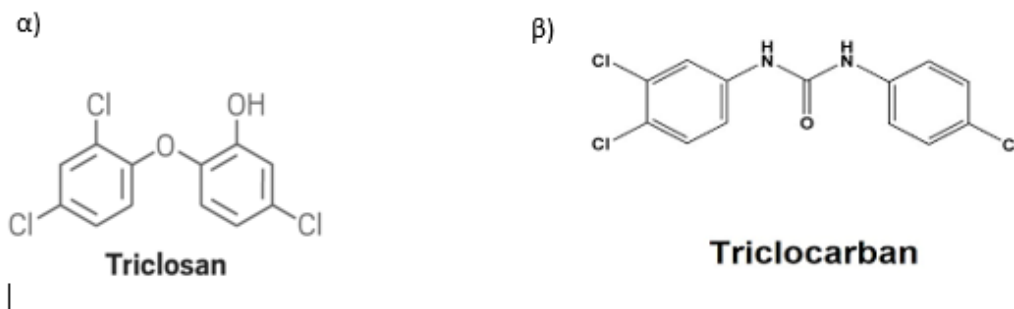
υδατοδιαλυτές με αντοχή στην βιοαποικοδόμηση και απομακρύνονται εν μέρει από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων [6].

➤ **Επιφανειοδραστικά:**

Τα κοινά απορρυπαντικά περιέχουν μη πολικές ανθρακικές αλυσίδες και πολικές ομάδες, όπως η καρβολουξυλική ομάδα και η πρωτονιωμένη αμινική ομάδα. Για την αποτελεσματικότητα των απορρυπαντικών σε χαμηλότερες τιμές pH, ως πολική ομάδα χρησιμοποιείται η σουλφονική ομάδα και για βιοαποικοδομήσιμα απορρυπαντικά χρησιμοποιούνται μόρια με ευθύγραμμη ανθρακική αλυσίδα, παράγωγα του βενζολίου, τα LAS (linear alkylbenzene sulfonate). Μέσω των απορρυπαντικών γίνεται μεταφορά ρύπων και τοξικών ενώσεων σε μεγάλες αποστάσεις, απλώνονται σε μεγάλες εκτάσεις στην επιφάνεια των υδάτων εμποδίζοντας την οξυγόνωσή τους και ευνοούν φαινόμενα ευτροφισμού λόγω των προσθετικών ουσιών που περιέχουν (φωσφορικά άλατα) [8].

➤ **Προϊόντα Προσωπικής Περιποίησης (Personal Care Products (PCPs)) :**

Περιλαμβάνουν πλήθος διαφορετικών ενώσεων και χρησιμοποιούνται σε αρώματα, σαπούνια, λοσιόν, οδοντόκρεμες και αντηλιακά. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι πολλοί από αυτούς είναι περιβαλλοντικά ανθεκτικοί και βιοδραστικοί και έχουν τη δυνατότητα βιοσυσσώρευσης. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα συνθετικά αρώματα, που χρησιμοποιούνται ως φθηνά υποκατάστατα των φυσικών αρωμάτων σε βιομηχανικά προϊόντα, όπως σε απορρυπαντικά, καλλυντικά, αρώματα, τρόφιμα και πρόσθετα στον καπνό. Άλλα παραδείγματα είναι το triclosan (TCS, 5-χλωρο-2- [2,4-δichλωρο-φαινοξυ]-φαινόλη) και το triclocarban (TCC, 3,4,4' τριχλωροκαρβανιλίδιο) που χρησιμοποιούνται ως αντιμικροβιακοί παράγοντες σε σαπούνια, αποσμητικά, σαμπουάν, ενυδατικές κρέμες καλλυντικά και προϊόντα για την υγιεινή της στοματικής κοιλότητας [5,7].



Εικόνα 2: Δομή α)Triclosan και β)Triclocarban

➤ **Φυτοφάρμακα - Παρασιτοκτόνα & Ζιζανιοκτόνα:**

Είναι ουσίες ή μίγμα ουσιών που χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια της παραγωγικής επεξεργασίας, αποθήκευσης, μεταφοράς και διανομής τροφίμων, ζωοτροφών ή άλλων γεωργικών προϊόντων και προορίζονται για την προστασία τους από επιβλαβείς οργανισμούς ή την παρεμπόδιση της δράσης αυτών, την διατήρηση των φυτικών προϊόντων και την βελτίωση της παραγωγής.

Τα φυτοφάρμακα κατατάσσονται με βάση τις χημικές ομάδες που περιέχουν ως εξής:

1. Οργανοχλωριωμένες Ενώσεις (χαρακτηριστική ομάδα -C-Cl)

i. *Χλωροφαινύλια*, π.χ. DDT, Methoxychlor

ii. *Χλωροδιένια*, π.χ. Aldrin, Dieldrin

2. Οργανοφωσφορικές ενώσεις (κεντρικό άτομο φωσφόρου που συνδέεται με μεθοξύ: -OCH₃ ή αιθοξύ: -OCH₂CH₃ ομάδες και με ομάδα R μέσω οξυγόνου ή θείου), π.χ. Παραθείο, Μαλαθείο

3. Καρβαμιδικές ενώσεις (χαρακτηριστική ομάδα >N-C-O), π.χ. Sevin/Carbaryl, Baygon

4. Και άλλες (πυρεθροειδή, ουρίες, νικοτινοειδή, τριαζίνες) [8].

➤ **Νανοσωματίδια:**

Με βάση τη χημική τους σύνθεση μπορούν να χωριστούν σε 3 κατηγορίες:

i) **νανοσωματίδια με βάση τον άνθρακα** (π.χ. νανοσωλήνες άνθρακα, φουλλερένια)

ii) οργανικά νανοσωματίδια (π.χ. πολυμερή και δενδριμερή)

iii) νανοσωματίδια με βάση ορυκτά (μέταλλα, οξειδία και κβαντικές τελείες) [7].

➤ **Πλαστικοποιητές:**

Είναι πρόσθετα που χρησιμοποιούνται για την αύξηση της ελαστικότητας ή της πλαστικότητας, όπως η δισφαινόλη Α και οι φθαλικές ενώσεις οι οποίες αναγνωρίζονται ως ενδοκρινικοί διαταράκτες. Οι ενώσεις αυτές έχουν υποστεί λεπτομερή έλεγχο και ήδη κάποιες από αυτές έχουν απαγορευτεί ή έχουν οριστεί αυστηρά όρια ως προς τη χρήση τους [4].

➤ **Ενδοκρινικοί Διαταράκτες:**

Οι φυλετικές στεροειδείς ορμόνες, οι φαρμακευτικές ενώσεις, τα προϊόντα προσωπικής φροντίδας, οι εθιστικές ουσίες, τα επιβραδυντικά φλόγας και οι πολυφθοριωμένες ενώσεις θεωρούνται αναδυόμενοι περιβαλλοντικοί ρύποι ιδιαίτερης ανησυχίας, καθώς πολλοί από αυτούς παρουσιάζουν ιδιότητες ενδοκρινικών διαταρακτών. Η απελευθέρωση των ρύπων αυτών στο περιβάλλον γίνεται μέσω των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων, όπου εισέρχονται μέσω των οικιακών, νοσοκομειακών και βιομηχανικών αποβλήτων, λόγω της μερικής απομάκρυνσής τους από τις εγκαταστάσεις [9].

➤ **Παραπροϊόντα Επεξεργασίας:**

Δημιουργούνται τόσο στην απολύμανση νερού όσο και στην επεξεργασία λυμάτων. Προκύπτουν από την αντίδραση των συστατικών της μήτρας με τα αντιδραστήρια ή όταν πραγματοποιούνται ατελείς αντιδράσεις μεταξύ στοχευμένων ρύπων και αντιδραστηρίων, παράγοντας παραπροϊόντα υψηλής τοξικότητας. Τέτοιου είδους παραπροϊόντα προέρχονται είτε από απλές βιολογικές διαδικασίες, είτε από πολύπλοκες χημικές διαδικασίες όπως η οξειδωση με χλωρίωση ή με υπερμαγγανικό. Η χρήση όζοντος, λόγω της μεγάλης δραστηριότητάς του, μπορεί να προκαλέσει παραγωγή προϊόντων μετασχηματισμού αντικαταθλιπτικών φαρμάκων ή φυσικών οιστρογόνων, τα οποία πρέπει επίσης να ταυτοποιούνται και να προσδιορίζονται ποσοτικά [4].

1.2 Νομοθεσία

Μέχρι πρόσφατα, εκτός από την ανάλυση των φυσικοχημικών παραμέτρων των υδάτων, ήταν εφικτή η παρακολούθηση μόνο συμβατικών ρύπων και ρύπων προτεραιότητας σύμφωνα με τις Οδηγίες 2006/118/EK και 2013/39/EE, αντίστοιχα. Η ανάπτυξη και εφαρμογή σύγχρονων μεθόδων σε συνδυασμό με τη χρήση εξοπλισμού τεχνολογίας αιχμής καθιστούν πλέον δυνατή την ανίχνευση και παρακολούθηση ρύπων με άγνωστη τοξικολογική δράση, που μέχρι και σήμερα δεν συμπεριλαμβάνονται σε ελέγχους ρουτίνας και επομένως η συνεισφορά τους στην επιβάρυνση της Ποιότητας των Υδάτων δεν έχει μελετηθεί και εκτιμηθεί.

Προδιαγραφές για την ποιότητα του πόσιμου νερού στην Ελλάδα

Το επεξεργασμένο νερό που παράγεται στις μονάδες καθαρισμού πρέπει να είναι εντός των ορίων που ορίζει η ισχύουσα υγειονομική νομοθεσία. Από 25/12/2003 η ποιότητα του πόσιμου νερού διέπεται από την ΚΥΑ Υ2/2600/2001 «Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» (ΦΕΚ 892/Β/11-7-2001) σε συμμόρφωση με την Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου της Ε.Ε της 3/11/1998. Επιπλέον, καθορίζονται ο εξοπλισμός και τα υλικά των δικτύων, που έρχονται σε επαφή με το πόσιμο νερό, οι δειγματοληψίες και οι εργαστηριακοί έλεγχοι του νερού κ.ά . Παρακάτω δίνονται τα όρια ποιότητας πόσιμου νερού (ελεγκτική παρακολούθηση σύμφωνα με την (ΚΥΑ.Υ2/2600/2001, 2001) **[10]**.

*Πίνακας 1: Προδιαγραφές ποιότητας πόσιμου νερού στην Ελλάδα (ελεγκτική παρακολούθηση σύμφωνα με την ΚΥΑ.Υ2/2600/2001,2001) **[11]**.*

Μικροβιολογικές Ποράμετροι

Παράμετρος	παραμετρική τιμή (αριθμός/ 100 ml)
E. Coli	0
Έντερόκοκκοι	0

Χημικές Ποράμετροι

Παράμετρος	παραμετρική τιμή	Μονάδα
Ακρυλαμίδιο	0,10	μg/l
Αντιμόνιο	5,00	μg/l
Αρσενικό	10,00	μg/l
Βενζόλιο	1,00	μg/l
Βενζο-α-πυρένιο	0,01	μg/l
Βόριο	1,00	mg/l

Βρωμικά άλατα	10,00	μg/l
Κάδμιο	5,00	μg/l
Χρόμιο	50,00	μg/l
Χάλκος	2,00	μg/l
Κυανιούχα άλατα	50,00	mg/l
1,2-δγλωροαιθάνιο	3,00	μg/l
Επγλωρυδρίνη	0,10	μg/l
Φθοριούχα άλατα	1,50	mg/l
Μόλυβδος	10,00	μg/l
Υδράρνυρος	1,00	μg/l
Νικέλιο	20,00	mg/l
Νιτρικά άλατα	50,00	mg/l
Νιτρώδη άλατα	0,50	μg/l
Παρασιτοκτόνα	0,10	μg/l
Σύνολο πορασιτικώνων	0,50	μg/l
Πολυκυκλικί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	0,10	μg/l
Σελήνιο	10,00	μg/l
Τετρογλωροαιθίνιο και τριγλυροαιθένιο	10,00	μg/l
Ολικά τριαλογονομεθάνια	100	μg/l
Βινυλογλωρίδιο	0,50	μg/l

1.3 Πόσιμο Νερό

Πόσιμο νερό χαρακτηρίζεται το νερό που είναι καθαρό από φυσική, χημική, βιολογική και μικροβιολογική άποψη και μπορεί να καταναλώνεται χωρίς να κινδυνεύει η υγεία του ανθρώπου. Το πόσιμο νερό πρέπει να είναι άχρωμο, άοσμο, δροσερό και με ευχάριστη γεύση. Δεν πρέπει να έχει μεγάλη σκληρότητα γιατί αυτή προκαλεί δυσκολίες στην καθημερινή αλλά και τη βιομηχανική του χρήση. Δεν πρέπει να περιέχει μεγάλη ποσότητα οργανικών ουσιών, βαρέων μετάλλων ούτε και παθογόνα παράσιτα ή μικρόβια. Η θερμοκρασία του νερού πρέπει να είναι σταθερή στους 10-15 βαθμούς C° (Κελσίου).



Εικόνα 3: Μονάδα επεξεργασίας νερού Ασπροπύργου [16]

1.4 Νερό Γεωτρήσεων

Τα υπόγεια ύδατα είναι το νερό που υπάρχει κάτω από την επιφάνεια της Γης σε χώρους πόρων χώματος και στα κατάγματα των σχηματισμών βράχων. Μια μονάδα βράχου ή μια μη στερεοποιημένη απόθεση ονομάζεται **υδροφόρος ορίζοντας** όταν μπορεί να αποδώσει μια χρησιμοποιήσιμη ποσότητα νερού. Τα υπόγεια ύδατα επαναφορτίζονται από την επιφάνεια και μπορεί να εκκενωθούν από την επιφάνεια φυσικά σε πηγές και βρύσες και μπορεί να σχηματίσουν οάδες ή υγρότοπους. Επίσης, τα υπόγεια ύδατα αποσύρονται συχνά για γεωργική, δημοτική και βιομηχανική χρήση κατασκευάζοντας και λειτουργώντας φρέατα εξόρυξης.

Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων είναι συνήθως αποτέλεσμα ακατάλληλης διάθεσης αποβλήτων στην ξηρά. Σημαντικές πηγές περιλαμβάνουν χημικές βιομηχανίες και οικιακές χημικές ουσίες και χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων, υπερβολικά λιπάσματα και φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στη γεωργία, βιομηχανικές λιμνοθάλασσες, απορρίμματα και επεξεργασμένα απόβλητα από ορυχεία, κλπ. [17].



Εικόνα 4: Μονάδα γεώτρησης [18]

1.5 Ευρήματα

Είναι η πρώτη φορά που πραγματοποιείται μελέτη της ρύπανσης από αναδυόμενους ρύπους στην λεκάνη του Ασωπού ποταμού. Παλαιότερα έχουν γίνει μελέτες για την ολοκληρωμένη διαχείριση υδατικών συστημάτων στην περιοχή του Ασωπού. Συγκεκριμένα η έρευνα εντάσσεται στο Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Υποδομές Μεταφορών, Περιβάλλον και Αειφόρος Ανάπτυξη 2014-2020» του ΕΣΠΑ. Το Κέντρο Ελέγχου και Πρόληψης Νοσημάτων (ΚΕΕΛΠΝΟ) σε έρευνα που πραγματοποίησε ανίχνευσε υψηλές ποσότητες εξασθενούς χρωμίου στα νερά του Ασωπού ποταμού (πρόγραμμα Criteria και Charm LIFE) .

Μελέτες σε πόσιμα νερά και νερά από γεωτρήσεις σε περιοχές της Ευρώπης έδειξαν μεγάλες συγκεντρώσεις φαρμακευτικών ουσιών, φυτοπροστατευτικών ουσιών αλλά και τεχνητά γλυκαντικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΝΑΔΥΟΜΕΝΩΝ ΡΥΠΩΝ ΚΑΙ ΜΕΤΑΒΟΛΙΤΩΝ ΤΟΥΣ (ΑΠ, ΠΜ)

Ο προσδιορισμός των αναδυόμενων ρύπων στην παρούσα εργασία έγινε με την τεχνική της υγροχρωματογραφίας και αεριοχρωματογραφίας συζευγμένης με φασματομετρία μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας (LC/GC-HRMS), όπως αναλύεται παρακάτω.

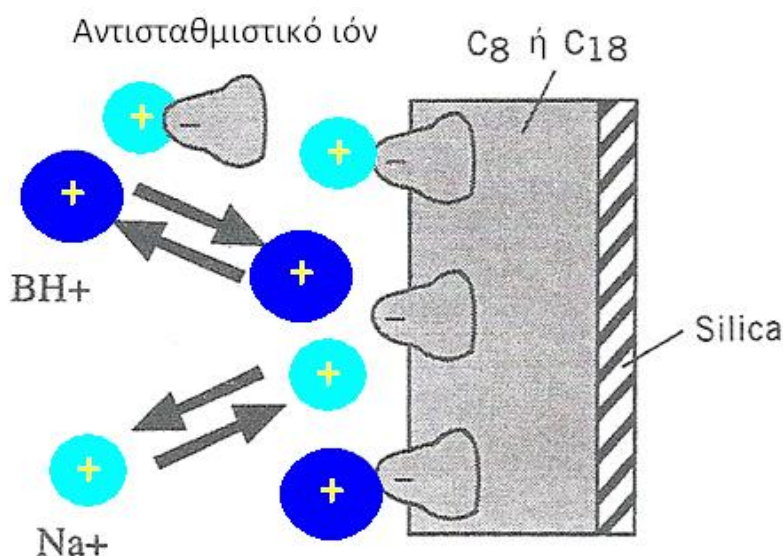
2.1. Υγροχρωματογραφία υψηλής πίεσης (HPLC)

2.1.1. Χρωματογραφία Αντίστροφης Φάσης

Πρόκειται για την πιο διαδεδομένη τεχνική, αφού σ' αυτή βρίσκουν εφαρμογή πάνω από το 80% των αναλύσεων με HPLC. Η στατική φάση είναι λιγότερη πολική της κινητής. Μεταξύ των μορίων του προσδιοριζόμενου συστατικού και της στατικής φάσης αναπτύσσονται κυρίως ασθενείς μη εκλεκτικές αλληλεπιδράσεις van der Waals. Οι προσδιοριζόμενες ενώσεις διαχωρίζονται με βάση το βαθμό της υδρόφοβης αλληλεπίδρασής τους με τη στατική φάση, και έτσι όσο πιο πολικό είναι κάποιο μόριο, τόσο πιο γρήγορα εκλύεται από τη χρωματογραφική στήλη.

- **Στατική φάση**

Τα συνηθέστερα υλικά πλήρωσης στη Χρωματογραφία Αντίστροφης Φάσης (Reversed-Phase, RP) έχουν ως βάση την πηκτή του διοξειδίου του πυριτίου, με ελεύθερες σιλανολικές (-SiOH) και σιλοξανικές ομάδες (-Si-O-Si). Η κατεργασία της πηκτής του διοξειδίου του πυριτίου με οργανοχλωροσιλάνια και οργανο-αλκοξυ-σιλάνια οδηγεί στην εισαγωγή διαφόρων ομάδων, όπως όκτυλο (-C8), δεκαόκτυλο (-C18), φαίνυλο (-Ph), κύανο (-CN) και άλλων αλκυλοάζωτο ομάδων (R-N+(CH₃)). Στη δεσμευμένη πηκτή του SiO₂ επιτυγχάνεται μεγαλύτερη προσρόφηση των ενώσεων και συνήθως καλύτερος διαχωρισμός. Συχνά ακολουθεί επιπλέον αντίδραση (σιλανοποίηση) με χλώροτριμέθυλοσιλάνιο για την κάλυψη των ελεύθερων ομάδων σιλανόλης (endcapping), οι οποίες δεν αντέδρασαν λόγω στερεοχημικής παρεμπόδισης από την ομάδα R, και οι ποίες αποδίδουν ανεπιθύμητη πολικότητα στην επιφάνεια της στατικής φάσης [19,20].



Εικόνα 5: Μηχανισμός κατακράτησης της χρωματογραφίας ζεύγους ιόντων μέσω προσρόφησης του αντισταθμιστικού ιόντος στη στατική φάση. Κατακράτηση μιας πρωτονιωμένης βάσης (BH+), το Na+ είναι το κατιόν της κινητής φάσης και το αντισταθμιστικό ιόν είναι το σουλφονικό εξάνιο [20].

- **Κινητή φάση**

Η κινητή φάση στην RP-HPLC είναι περισσότερο πολική. Πρόκειται για μίγματα νερού ή υδατικών ρυθμιστικών διαλυμάτων με οργανικούς τροποποιητές, συνήθως μεθανόλη, ακετονιτρίλιο, ισοπροπανόλη, τετραϋδροφουράνιο κ.ά. Σημαντική παράμετρος για τη συγκράτηση των ιονικών ενώσεων είναι η τιμή του pH της κινητής φάσης. Γενικότερα, για έναν οποιοδήποτε αναλύτη, οι κρίσιμοι παράγοντες σε ένα διαχωρισμό είναι η χημεία της στατικής φάσης, η σύνθεση και η σύσταση της κινητής φάσης, η θερμοκρασία και το pH.

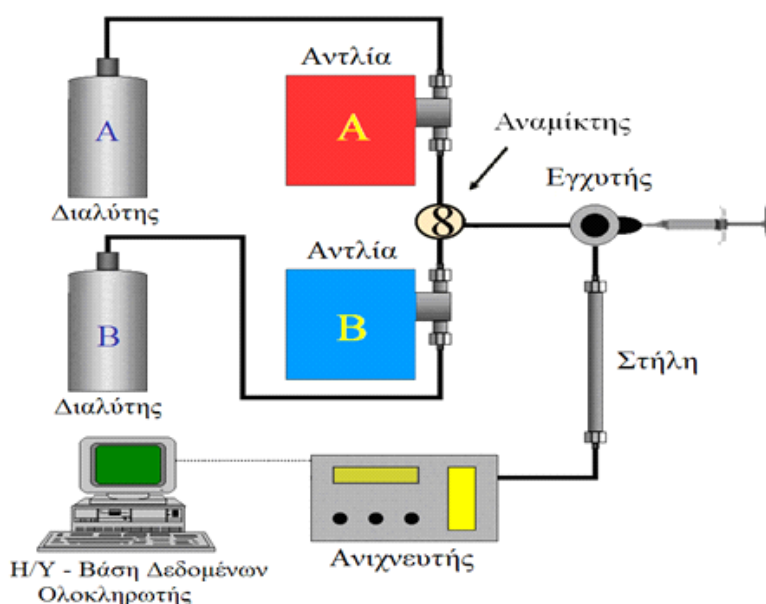
Η πολικότητα της κινητής φάσης καθορίζει τη σειρά έκλουσης των προσδιοριζόμενων ενώσεων. Οι πιο πολικοί αναλύτες αλληλεπιδρούν λιγότερο με τη χαμηλής πολικότητας στατική φάση με αποτέλεσμα λιγότερους μερισμούς και άρα μικρότερη κατακράτηση από τη στήλη, ενώ λιγότερο πολικοί αναλύτες αλληλεπιδρούν περισσότερο με τη στατική φάση με αποτέλεσμα την αυξημένη κατακράτηση [20].

2.1.2. Οργανολογία Υγροχρωματογραφίας Υψηλής Πίεσης

Μία απλή διάταξη ενός συστήματος HPLC αποτελείται από τα εξής μέρη:

- α) τις φιάλες αποθήκευσης των διαλυτών (δοχεία που περιέχουν τους διαλύτες που αποτελούν την κινητή φάση, συχνά είναι εφοδιασμένα με μέσα απομάκρυνσης διαλυμένων αερίων, σκόνης και αιωρούμενων σωματιδίων),
- β) την αντλία υψηλής πίεσης,
- γ) το σύστημα εισαγωγής του δείγματος,
- δ) τη χρωματογραφική στήλη,
- ε) τον ανιχνευτή και
- στ) τη μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής των δεδομένων [20,21].

Στην **Εικόνα 6** δίνεται μια τυπική διάταξη ενός συστήματος HPLC.



Εικόνα 6: Τυπική διάταξη ενός συστήματος HPLC [20]

2.1.3. Τρόπος παροχής κινητής φάσης (ισοκρατική-βαθμιδωτή έκλυση)

Διακρίνουμε δύο κατηγορίες παροχής της κινητής φάσης:

- την ισοκρατική έκλυση (isocratic elution), όπου για το διαχωρισμό χρησιμοποιείται διαλύτης σταθερής σύστασης, και
- τη βαθμιδωτή έκλυση (gradient elution), όπου ο λόγος των διαλυτών μεταβάλλεται κατά το διαχωρισμό με προγραμματισμένο τρόπο (συνεχώς ή με σειρά βημάτων).

Η βαθμιδωτή έκλυση προκαλεί μεταβολή του παράγοντα κατακράτησης,

$k' = (t_R - t_M) / t_M$, όπου t_R = ο χρόνος ανάσχεσης, t_M = ο νεκρός χρόνος [21].

Στη βαθμωτή έκλυση, όπου η σύσταση της κινητής φάσης μεταβάλλεται με το χρόνο, απαιτείται η ανάμιξη των διαλυτών να γίνεται από ειδική διάταξη μίξης. Συστήματα ανάμιξης χρησιμοποιούν είτε μια αντλία, είτε συνδυασμό δύο αντλιών, όπου επιτρέπονται οι δραστικές αλλαγές της σύστασης του διαλύτη. Για την επίτευξή της απαιτείται μια μονάδα προγραμματισμού και ελέγχου του συστήματος παροχής. Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες πρέπει να είναι διαφορετικής πολικότητας (πλήρως αναμίξιμοι), ή διαλύματα διαφορετικού pH, ή διαφορετικής ιονικής ισχύος ή συγκεντρώσεως κάποιου άλατος, ανάλογα με το είδος του επιδιωκόμενου μηχανισμού διαχωρισμού. Οι χρησιμοποιούμενοι διαλύτες πρέπει επίσης να είναι υψηλής καθαρότητας και πριν τη χρήση τους διηθούνται από ειδικά φίλτρα υπό κενό και απαερώνονται.

Η βαθμωτή έκλυση είναι απαραίτητη για το διαχωρισμό ενώσεων με παρόμοια δομή και ιδιότητες και μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την ποιότητα του διαχωρισμού και του χρόνου ανάλυσης [20,21,22].

2.2. Αεριοχρωματογραφία

Η αεριοχρωματογραφία GC (Gas Chromatography) ανήκει στις μεθόδους διαχωρισμού και εφαρμόζεται κυρίως σε αναλυτική κλίμακα (ποσότητες δειγμάτων μικρότερες των 10^{-6} g = 1μg/συστατικό). Οι ενώσεις πρέπει να είναι ή να καθίστανται πτητικές και θα πρέπει να μεταβαίνουν στην αέρια φάση χωρίς ταυτόχρονη διάσπαση. Η αεριοχρωματογραφία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ταυτότητας (ποιοτική ανάλυση) και της ποσότητας (ποσοτική ανάλυση) των ενώσεων. Η συγκεκριμένη τεχνική, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέθοδος απομόνωσης ενός συστατικού ενός μίγματος στην καθαρή μορφή του. Σήμερα, ένα σύστημα GC είναι πλήρως αυτοματοποιημένο και διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη[23].

2.2.1. Γενικές Αρχές

Οι γενικές αρχές της χρωματογραφίας ισχύουν και στην αεριοχρωματογραφία με μικρές τροποποιήσεις λόγω της συμπιεστότητας της αέριας κινητής φάσης.

- Στατική Φάση: Υγρή (L), Στερεά (S)
- Κινητή Φάση: Αέρια (G)

Στην αεριοχρωματογραφία, τα συστατικά ενός εξατμισθέντος δείγματος διαχωρίζονται ως αποτέλεσμα της κατανομής τους μεταξύ μιας κινητής και

μιας υγρής ή στερεάς στατικής φάσης που υπάρχουν σε μια στήλη. Για την πραγματοποίηση ενός χρωματογραφικού προσδιορισμού, το δείγμα εξατμίζεται και εισάγεται στην κεφαλή μιας χρωματογραφικής στήλης. Η έκλυση πραγματοποιείται με ροή αδρανούς αερίου, το οποίο αποτελεί την κινητή φάση. Σε αντίθεση με τους περισσότερους τύπους χρωματογραφίας, η κινητή φάση δεν αλληλεπιδρά με τα μόρια του αναλύτη. Ο μόνος της ρόλος είναι η διακίνηση του αναλύτη κατά μήκος της στήλης.

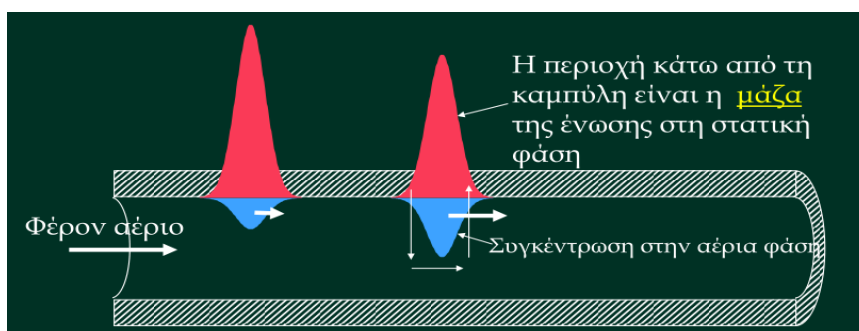
2.2.2 Αρχή Μεθόδου

Η εφαρμογή της αεριοχρωματογραφίας περιορίζεται σε διαδικασίες στηλών των οποίων τα τοιχώματα περιέχουν την κινητή φάση. Αρχικά εισάγεται στην στατική φάση, στην κεφαλή της στήλης, ένα διάλυμα δείγματος σε χρόνο t_0 (νεκρός χρόνος). Εδώ τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται μεταξύ κινητής και στατικής φάσης. Η έκλυση συνίσταται στην παραλαβή των μορίων των ουσιών από τη στήλη με συνεχή προσθήκη αδρανούς αερίου. Στα μοντέρνα χρωματογραφικά συστήματα, στη GC, η συνεχής προσθήκη επιτυγχάνεται με εφαρμογή πίεσης.

Εισαγωγή επιπλέον κινητής φάσης εξαναγκάζει το διαλύτη, ο οποίος πλέον περιέχει κλάσμα του δείγματος, να κινηθεί προς το κάτω μέρος της στήλης, όπου κατανέμεται μεταξύ της κινητής φάσης και νέου τμήματος της στατικής φάσης (χρόνος t_1). Σε αυτό το χρόνο η θερμοκρασία της στήλης θα πρέπει να είναι αρκετά χαμηλή για να παραμείνει συμπυκνωμένος ο διαλύτης. Ταυτόχρονα, πραγματοποιείται κατανομή μεταξύ του καθαρού διαλύτη και της στατικής φάσης, στη θέση στην οποία βρισκόταν το αρχικό δείγμα.

Συνεχιζόμενες προσθήκες κινητής φάσης μετακινούν μόρια των εκλυόμενων ουσιών προς το κάτω μέρος (έξοδο) της στήλης με μια σειρά συνεχών μεταφορών μεταξύ κινητής και στατικής φάσης. Επειδή η κίνηση των ουσιών του δείγματος πραγματοποιείται μόνο στην κινητή φάση, η μέση ταχύτητα μετανάστευσης της αντίστοιχης ζώνης προς την έξοδο εξαρτάται από το χρονικό κλάσμα παραμονής της ουσίας στη φάση αυτή. Το κλάσμα αυτό είναι μικρό για τις ουσίες που κατακρατούνται ισχυρότερα από τη στατική φάση και είναι μεγάλο όταν η κατακράτηση στην κινητή φάση είναι περισσότερο πιθανή. Επομένως, η ταχύτητα της ένωσης μέσα στη στήλη εξαρτάται από τη

“συγγενεία” της προς τη στατική φάση. Στην ιδανική περίπτωση οι διαφορές ταχύτητας διαχωρίζουν τα συστατικά σε ταινίες ή ζώνες κατά μήκος της στήλης. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνει ο διαλύτης ο οποίος έχει παραμείνει και το δείγμα ατμοποιούνται ταχέως με αποτέλεσμα να παρατηρείται αυξημένη ικανότητα της στήλης και οξείες χρωματογραφικές κορυφές. Η απομόνωση των διαχωριζόμενων ουσιών επιτυγχάνεται με το πέρασμα αρκετής ποσότητας κινητής φάσης μέσω της στήλης, ώστε να βγει η κάθε ζώνη από την έξοδο της στήλης (να εκλουσθεί), όπου μπορεί να ανιχνευθεί και να συλλεχθεί [21,22].



Εικόνα 7: Πορεία δείγματος στη στήλη GC [22].

2.1.3. Οργανολογία GC

Από τότε που εμφανίστηκαν τα όργανα αεριοχρωματογραφίας στην αγορά, έγιναν πολλές βελτιώσεις και τροποποιήσεις τους. Κατά τη δεκαετία του 1970 εισάγεται η χρήση των ηλεκτρονικών ολοκληρωτών και συσκευών επεξεργασίας των δεδομένων, που βασίζονται σε υπολογιστές. Κατά τη δεκαετία του 1980 οι υπολογιστές άρχισαν να χρησιμοποιούνται για τον αυτόματο έλεγχο των περισσότερων οργανολογικών παραμέτρων, όπως η θερμοκρασία στήλης, οι ταχύτητες ροής και τα συστήματα εισαγωγής δείγματος. Κατά την ίδια δεκαετία αναπτύχθηκαν όργανα πολύ υψηλής απόδοσης και μέτρου κόστους. Ίσως η σπουδαιότερη βελτίωση ήταν η ανάπτυξη τριχοειδών στηλών, με τις οποίες κατέστη δυνατός ο διαχωρισμός πλήθους αναλυτών σε σχετικά μικρούς χρόνους μέτρησης [21].

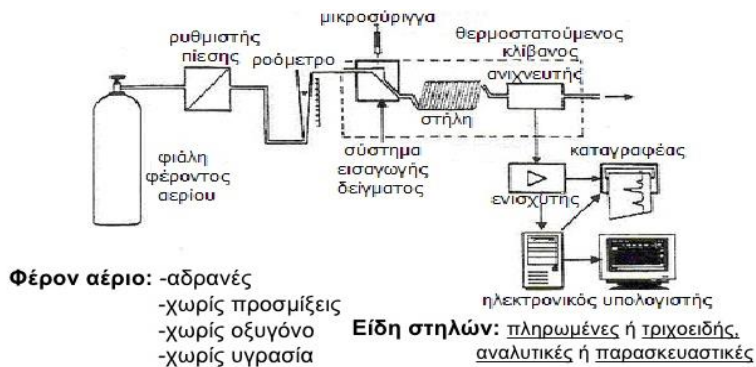
Το αέριο κινητής φάσης στη GC λέγεται φέρον αέριο και πρέπει να είναι χημικώς αδρανές (π.χ. He, Ar, N₂, O₂). Τα αέρια διατίθενται πεπιεσμένα σε οβίδες. Για τη ρύθμιση της ταχύτητας ροής απαιτούνται ρυθμιστές και μετρητές πίεσης. Τα συστήματα του φέροντος αερίου πολλές φορές περιλαμβάνουν και μοριακά φίλτρα για την απομάκρυνση ακαθαρσιών και

υγρασίας. Οι ταχύτητες ροής μπορούν να μετρηθούν με ροόμετρο στην κεφαλή της στήλης. Κατά τη διαδικασία έγχυσης του δείγματος, βραδεία εισαγωγή του ή υπερβολική ποσότητα αυτού οδηγεί σε διεύρυνση ζωνών και σε κακό διαχωρισμό. Για την εισαγωγή υγρών δειγμάτων χρησιμοποιούνται βαθμονομημένες μικροσύριγγες που βρίσκονται στην κεφαλή της στήλης.

Στην αεριοχρωματογραφία χρησιμοποιούνται δύο γενικοί τύποι στηλών: οι πληρωμένες (ή «πακεταρισμένες») και οι στήλες ανοικτού σωλήνα ή τριχοειδείς. Για να είναι δυνατή η τοποθέτησή τους στο φούρνο για θερμοστάτηση, συνήθως έχουν τη μορφή σπειράματος διαμέτρου 10-30 cm. Η θερμοκρασία της στήλης είναι μια σημαντική παράμετρος και πρέπει να ελέγχεται με ακρίβεια μερικών δεκάτων του βαθμού, για να λαμβάνονται επιθυμητά αποτελέσματα. Για το λόγο αυτό, η στήλη βρίσκεται σε θερμοστατούμενο φούρνο. Γενικά, μια θερμοκρασία ίση, ή λίγο μεγαλύτερη από το μέσο σημείο βρασμού του δείγματος οδηγεί σε λογικούς χρόνους έκλουσης. Για δείγματα με συστατικά των οποίων τα σημεία βρασμού καλύπτουν ευρεία περιοχή τιμών, συχνά απαιτείται προγραμματισμός θερμοκρασίας κατά τον οποίο η θερμοκρασία της στήλης αυξάνει συνεχώς ή σε βήματα κατά τη διάρκεια του διαχωρισμού.

Σε μια διαδικασία ανίχνευσης, κατά την ανάπτυξη της GC έχουν εξεταστεί και χρησιμοποιηθεί δεκάδες ανιχνευτές. Ορισμένες φορές, οι αεριοχρωματογράφοι συνδέονται με φασματομέτρα μαζών. Τα φασματομετρικά αυτά συστήματα, όχι μόνο ανιχνεύουν την εμφάνιση των αναλυτών κατά την έκλουσή τους από τη στήλη, αλλά βοηθούν και στην ταυτοποίησή τους.

Μετά την ανίχνευση των ενώσεων, ο καταγραφέας τις αποτυπώνει μέσω χρωματογραφήματος (χρωματογραφικές κορυφές) στο υπολογιστικό σύστημα (H/Y). Έτσι, παρατίθεται ένα διάγραμμα με τα βασικά τμήματα ενός τυπικού αεριοχρωματογράφου (Εικόνα 8):

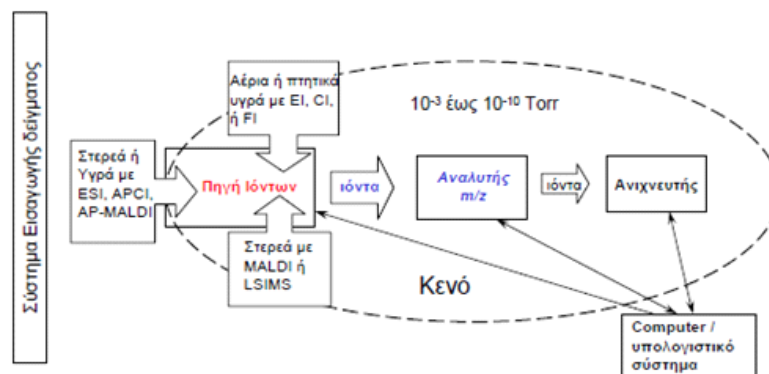


Εικόνα 8: Συνοπτικό διάγραμμα της οργανολογίας ενός αεριοχρωματογραφικού συστήματος [24].

Ο διαχωρισμός γίνεται λόγω διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλουσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης, και της ροής του φέροντος αερίου [24].

2.3. Φασματομετρία Μαζών

Η φασματομετρία μαζών αποτελεί μια οικογένεια προσδιορισμού δομής και ποσοτικού προσδιορισμού ενώσεων και στοιχείων, οι οποίες βασίζονται στον ιοντισμό ατόμων ή μορίων ή την παραγωγή ιοντικών θραυσμάτων μορίων και την καταγραφή της σχετικής έντασης του ιοντικού ρεύματος που αντιστοιχεί σε κάθε λόγο μάζας προς φορτίο. Για τις φασματομετρικές μετρήσεις μοριακών μαζών χρησιμοποιούνται διάφοροι τύποι οργάνων, που αποτελούνται από τα εξής τμήματα: σύστημα εισαγωγής δείγματος, πηγή ιόντων, αναλυτή μαζών, ανιχνευτή, υπολογιστικό σύστημα [21].



Εικόνα 9: Βασικά τμήματα οργανολογίας φασματομετρίας μαζών [21].

Με βάση τη διακριτική ικανότητα των φασματομέτρων μαζών τα διαχωρίζουμε σε:

- Όργανα **χαμηλής διακριτικής ικανότητας** (Low Resolution, LR) - Τετραπολικός αναλυτής μαζών ή τετράπολο (quadrupole, Q) - Τετραπολική παγίδα ιόντων (ion trap, IT)
- Όργανα **υψηλής διακριτικής ικανότητας** (High Resolution, HR) - Αναλυτής μαγνητικού τομέα (magnetic sector) - Αναλυτής μαζών χρόνου πτήσης (time of flight, TOF)
- Όργανα **υπέρ-υψηλής διακριτικής ικανότητας** (Ultra-High Resolution, UHR) - Αναλυτής κυκλοτρονικού συντονισμού ιόντων με μετασχηματισμό Fourier (Fourier-transform Ion Cyclotron Resonance, FT-ICR) - Orbitrap **[20,21]**.

Συνοπτικά, όργανα όπως το τριπλό τετράπολο και η τετραπολική παγίδα ιόντων είναι οι τεχνολογίες που επιστρατεύονται για ποσοτικές αναλύσεις ρουτίνας. Αυτοί οι αναλυτές προσφέρουν υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα αλλά λειτουργούν με χαμηλή διακριτική ικανότητα ($FWHM=0,7$ Da) και στην περίπτωση του τριπλού τετραπόλου υπάρχει και χαμηλή ευαισθησία σε λειτουργία πλήρους σάρωσης γεγονός που καθιστά τον αναλυτή μαζών μη ικανοποιητικό για ανάλυση αγνώστων ουσιών. Οι σύγχρονοι αναλυτές μαζών χρόνου πτήσης έχουν υψηλή ταχύτητα και είναι ικανοί να έχουν διακριτική ικανότητα έως 40,000 αλλά όμως έχουν χαμηλή ευαισθησία και περιορισμένη γραμμική δυναμική περιοχή, μειονεκτήματα που ωστόσο τείνουν να απαλειφθούν. Ο αναλυτής μαζών orbitrap εισήχθει στην αγορά το 2005 σε προσιτή τιμή σε αντίθεση με τα ακριβότερα FT-ICR όργανα, και συνδυάζει υψηλή διακριτική ικανότητα και υψηλή ακρίβεια μάζας, αρκετά υψηλή ευαισθησία με αρκετά όμως χαμηλότερη ταχύτητα σε σχέση με τους αναλυτές TOF.

Συνδυασμός δυο ή περισσότερων αναλυτών μαζών δημιουργούν τα λεγόμενα υβριδικά όργανα όπως το τετράπολο-αναλυτής μαζών χρόνου πτήσης (QTOF) ή γραμμική ιοντική παγίδα (orbitrap) που αναδεικνύουν υψηλές ικανότητες ανίχνευσης και ταυτοποίησης ουσιών με χαμηλά μοριακά βάρη σε διαφορετικές μήτρες **[20]**. Στη σύγχρονη περιβαλλοντική ανάλυση αλλά και σε

άλλα ερευνητικά πεδία όπως η μεταβολομική επιστρατεύονται κυρίως αναλυτές QTOF ή Orbitrap εξαιτίας της χρήσης της λειτουργίας συνεχούς καταγραφής φασμάτων πλήρης σάρωσης. Έτσι είναι εφικτό να ανευρεθούν αναμενόμενα συστατικά αλλά και εντελώς άγνωστα συστατικά σε ένα πολύπλοκο δείγμα. Δηλαδή καθίσταται εφικτή η λεγόμενη μετά τις μετρήσεις διερεύνηση των δεδομένων (post-run data acquisition) [21]. Η χρήση φασματομέτρων μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας με αναλυτές μαζών Orbitrap και TOF παρέχουν τόσο υψηλή ακρίβεια μάζας όσο και υψηλή διακριτική ικανότητα σε λειτουργία πλήρης σάρωσης και έτσι καθιστά εφικτή την ανίχνευση θεωρητικά απεριόριστου αριθμού οργανικών ρύπων [25].

2.3.1. Φασματομετρία μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας

- Διακριτική ικανότητα (Resolving Power, R): Η ικανότητα του φασματομέτρου μαζών να διακρίνει δύο μόλις διαχωριζόμενες κορυφές, m και m+Δm.

$$R = m / \Delta m$$

- Διακρισιμότητα (Resolution): Η διαφορά δύο γειτονικών τιμών m/z (m₂-m₁). Εκφράζεται σε ppm.

$$\Delta m/m_1$$

- Ακρίβεια μάζας (Mass Accuracy): Η διαφορά ανάμεσα στην πειραματική και τη θεωρητική τιμή.

2.3.2. Πηγές ιοντισμού

Ο φασματογράφος μαζών αποτελείται από τα ακόλουθα βασικά τμήματα:

1. Σύστημα εισαγωγής δείγματος
2. Πηγή ιόντων
3. Αναλυτής μαζών
4. Σύστημα ανίχνευσης των ιόντων
5. Σύστημα συλλογής και επεξεργασίας δεδομένων

Επιπλέον, η πηγή ιοντισμού, ο αναλυτής μαζών και ο ανιχνευτής των ιόντων βρίσκονται υπό συνθήκες κενού που δημιουργείται από διαφραγματικές (10⁻³-10⁻⁴ Torr) και στροβιλομοριακές (έως 10⁻⁹ Torr) αντλίες κενού [21].

Οι πηγές ιόντων χωρίζονται σε δύο πολύ μεγάλες κατηγορίες:

α.τις πηγές **αέριας φάσης** (gas-phase sources) όπου το δείγμα πρώτα εξαερώνεται και μετά ιοντίζεται και

β.τις πηγές **εκρόφησης** (desorption sources) όπου το δείγμα από στερεή ή υγρή κατάσταση μετατρέπεται απευθείας σε αεριώδη ιόντα.

Βασικό πλεονέκτημα των πηγών εκρόφησης είναι το ότι μπορούν να εφαρμοσθούν σε μη πτητικά ή θερμικώς ασταθή δείγματα.

Αναλυτικότερα οι πηγές ιόντων είναι οι εξής:

Πηγές Αέριας Φάσης

- Χημικός Ιοντισμός (Chemical Ionization, CI)
- Πρόσκρουσης Ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI)
- Ιοντισμός Πεδίου (Field Ionization, FI)

Πηγές Εκρόφησης

- Ιοντισμός σε ατμοσφαιρική πίεση (Atmospheric Pressure Ionization, API) με ηλεκτροψεκασμό (ElectroSpray Ionization, ESI)
- Ιοντισμός σε ατμοσφαιρική πίεση (Atmospheric Pressure Ionization, API) με θερμοψεκασμό (ThermoSpray ionization, TS)
- Χημικός ιοντισμός υπό ατμοσφαιρική πίεση (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI)
- Φωτοϊοντισμός (Photolonization, PI) ή APPI (Atmospheric Pressure Photolonization)
- Ιοντισμός πεδίου εκρόφησης (Field Desorption, FD)
- Ιοντισμός εκρόφησης λέιζερ με τη βοήθεια υλικού μήτρας (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization, MALDI)
- Βομβαρδισμός με άτομα μεγάλης ταχύτητας (Fast Atom Bombardment, FAB) [21,26].

2.3.2.1 Ηλεκτροψεκασμός (ElectroSpray Ionization, ESI)

Ο ηλεκτροψεκασμός ανήκει στις πηγές ιοντισμού εκρόφησης. Ο ιοντισμός πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία. Το υγρό διάλυμα του δείγματος ψεκάζεται μέσω τριχοειδούς σωλήνα, στον οποίο εφαρμόζεται υψηλή τάση 3-4 kV και δημιουργούνται μικρές σταγόνες, στις οποίες εξατμίζεται ο διαλύτης και φορτίζονται τα μόρια του αναλύτη. Καθώς οι σταγόνες μικραίνουν λόγω της εξαέρωσης του διαλύτη, η πυκνότητα φορτίου αυξάνει, τα ιόντα κινούνται στην επιφάνεια της σταγόνας και όταν οι απωστικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των ιόντων μέσα στη σταγόνα ξεπεράσουν την επιφανειακή τάση, η σταγόνα σπάει και ελευθερώνονται ιόντα. Ανάλογα με τον ιοντισμό τα ιόντα έχουν θετικό ή αρνητικό φορτίο. Στο θετικό ιοντισμό η σύγκρουση ιόντων και μορίων μεταφέρει ένα άτομο H στο ιόν και σχηματίζεται το πρωτονιωμένο ψευδομοριακό ιόν $[M+H]^+$, αλλά και κάποια ιόντα προσθήκης μετά από προσκόλληση κατιόντων, όπως τα $[M+NH_4]^+$, $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$, ενώ στον αρνητικό ιοντισμό αποσπάται ένα άτομο H από το ιόν και σχηματίζεται το αποπρωτονιωμένο ψευδομοριακό ιόν $[M-H]^-$.



Εικόνα 8: Μηχανισμός ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό [26].

Ο ηλεκτροψεκασμός κατατάσσεται στις μαλακές πηγές ιοντισμού, άρα η θραυσματοποίηση των μορίων είναι μικρή. Χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό μορίων μεγάλου εύρους μαζών, κυρίως πολικών, ενώ οι χαμηλές θερμοκρασίες ιοντισμού επιτρέπουν τη μελέτη θερμικά ασταθών μορίων. Αφού ο αναλύτης ιοντιστεί στις συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης της πηγής, τα ιόντα εισέρχονται στον αναλυτή μαζών, όπου επικρατούν συνθήκες κενού [20,21,26].

2.3.2.2 Χημικός Ιοντισμός σε ατμοσφαιρική πίεση (Atmospheric Pressure CI, APCI)

Ιστορική αναδρομή

Ο χημικός ιοντισμός ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure CI, APCI) έχει χρησιμοποιηθεί πρωτίστως για τη διασύνδεση φασματομέτρων μάζας με LC. Ωστόσο, αυτή η διασύνδεση (πηγή ιοντισμού) μπορεί επίσης να εφαρμοστεί και στο GC. Ο μηχανισμός ιοντισμού που χρησιμοποιείται από την πηγή APCI είναι χαμηλής ενέργειας (μαλακός) και παράγει φάσματα για μοριακά ιόντα που είναι ιδανικά για την ταυτοποίηση ένωσης. Οι πρώτες αναφορές που αφορούν το APCI διεξήχθησαν από τον Horning και τους συναδέλφους του στη δεκαετία του '70, οι οποίοι ήταν επίσης οι πρώτοι που διασύνδεσαν ένα όργανο GC με μία πηγή ιόντων APCI. Έπειτα από αυτές τις αρχικές δημοσιεύσεις, στα τέλη της δεκαετίας του 1980 δημοσιεύτηκε μια σειρά εργασιών από τον Korfmacher και τους συναδέλφους του στις οποίες αναφέρεται ότι το έκλουσμα του αεριοχρωματογράφου ιονίζεται σε ατμοσφαιρική πίεση. Ωστόσο, το GC-APCI δεν ήταν ποτέ πλήρως εμπορικό, πιθανώς λόγω του υψηλού κόστους των εξειδικευμένων οργάνων που απαιτούνταν για αυτές τις αναλύσεις εκείνη την εποχή. Σήμερα, οι νέες πηγές APCI είναι εμπορικά διαθέσιμες και μπορούν να συνδεθούν με όργανα GC. Το γεγονός αυτό επεκτείνει τις αναλυτικές δυνατότητες παρέχοντας ευελιξία στον προσδιορισμό πτητικών και ημι-πτητικών ενώσεων χαμηλής και ενδιάμεσης πολικότητας, που παραδοσιακά αναλύθηκε με ειδικά όργανα GC-MS υπό κενό. Πολύ πρόσφατα, το GC-APCI σε συνδυασμό με τον αναλύτη μαζών χρόνου πτήσης (Time of Flight, TOF) MS έχει χρησιμοποιηθεί για την εφαρμογή της στο μεταβολικό προφίλ [27].

Πλεονεκτήματα GC-APCI

- Σχηματισμός μοριακού ιόντος (πληροφορία για το MB)
- Εύκολη στη χρήση, με πολύ καλή επαναληψιμότητα
- Καλή ευαισθησία

Μειονεκτήματα GC-APCI

- Ακατάλληλη για ενώσεις με MB>2000.

- Οι σχετικά υψηλές θερμοκρασίες δεν επιτρέπουν τη μελέτη θερμικά ασταθών μορίων (θερμοδιάσπαση ευπαθών μορίων)
- Απαραίτητη η χρήση πτητικών ρυθμιστικών διαλυμάτων

Πρόκειται μια «μαλακή» πηγή ιοντισμού (Εικόνα 9) που πραγματοποιείται στην αέρια φάση. Όσον αφορά τους αναλύτες που εφαρμόζονται είναι μέτριας πολικότητας ($MB < 1000$). Το δυναμικό εφαρμόζεται στην ακίδα παράγοντας μονοφορισμένα ιόντα. Χρησιμοποιείται με όργανα GC/MS για τον προσδιορισμό μετρίως πολικών μορίων μικρών μοριακών μαζών [26,28].

Από το 2009, αναφέρονται εργασίες με τη συγκεκριμένη τεχνική, συμπεριλαμβανομένης της φαρμακευτικής ανάπτυξης των φαινολικών ενώσεων στο πετρέλαιο, του μεταβολικού προφίλ και των παρασιτοκτόνων, τα περισσότερα από τα οποία χρησιμοποιούν GC- (APCI) TOF MS. Πρόσφατα, ερευνήθηκαν οι δυνατότητες του APCI σε GC-τριπλό τετράπολο MS για φυτοφάρμακα σε ευρείας εμβέλειας ανάλυση [29].



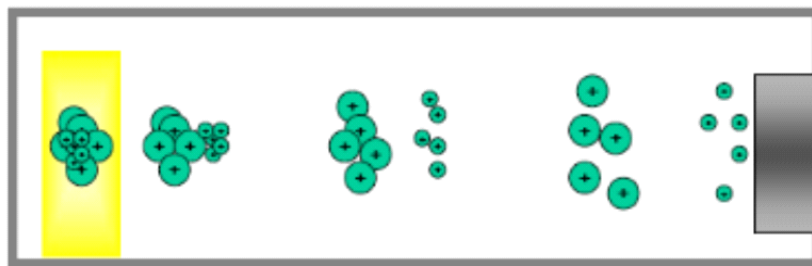
Εικόνα 9: Απεικόνιση σύγχρονης πηγής ιόντων χημικού ιοντισμού ατμοσφαιρικής πίεσης (APCI II (Bruker Daltonics, Bremen, Germany)) [30].

2.3.3. Αναλυτές μαζών

2.3.3.1 Αναλυτής μαζών «χρόνου πτήσης» (TimeofFlight-TOF)

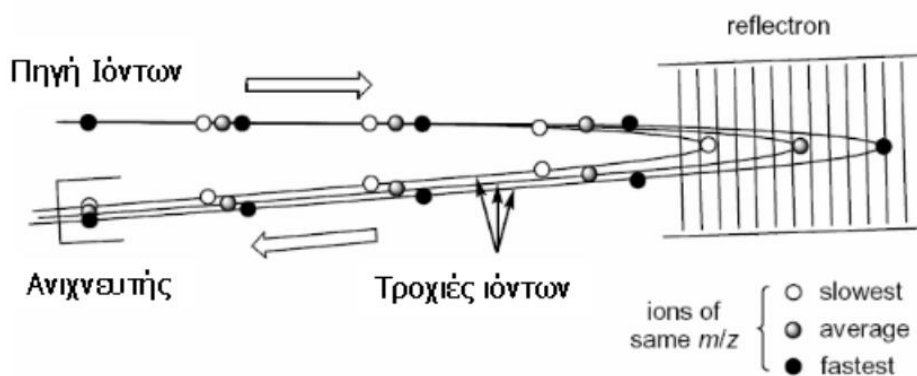
Ο αναλυτής μαζών «χρόνου πτήσης» αποτελείται από έναν σωλήνα πορείας ή «πτήσης». Τα ιόντα που παράγονται στην πηγή ιοντισμού επιταχύνονται σε παλμικό ηλεκτρικό πεδίο 103-104 V ίδιας συχνότητας με τον παλμό που προκαλεί τον ιοντισμό. Τα επιταχυνόμενα σωματίδια διέρχονται μέσω ενός σωλήνα πορείας, ο οποίος είναι απαλλαγμένος από πεδία και έχει μήκος περίπου ένα μέτρο. Επειδή όλα τα ιόντα έχουν την ίδια κινητική ενέργεια τη στιγμή που εισέρχονται στο σωλήνα, οι ταχύτητές τους στο σωλήνα θα είναι αντιστρόφως ανάλογες με τις μάζες τους ($K=1/2mu^2$). Τα ελαφρύτερα

σωματίδια φθάνουν στον ανιχνευτή νωρίτερα σε σχέση με τα βαρύτερα. Οι τυπικοί χρόνοι πτήσης είναι 1-30 μs [21,26].



Εικόνα 10: Σωλήνας πορείας ή «πτήσης» [26].

Τα πιο σύγχρονα όργανα TOF στηρίζονται στην αντανάκλαση (Reflectron TOF-MS). Σε αυτά εφαρμόζεται ηλεκτρικός παλμός υψηλής τάσης, ώστε τα ιόντα να επιταχύνονται ορθογωνικά μέσα στον σωλήνα «πτήσης». Συνεπώς, χάρη στη λειτουργία της αντανάκλασης επιτυγχάνεται υψηλότερη διακριτική ικανότητα, αλλά και βαθύτερη διεξόδυση των ιόντων που έχουν μεγαλύτερη κινητική ενέργεια, με αποτέλεσμα μεγαλύτερες διαδρομές των ιόντων. Ο ανιχνευτής που βρίσκεται στο τέλος της πορείας πτήσης καταγράφει το χρόνο άφιξης και τον αριθμό των εισερχόμενων ιόντων. Το τετράγωνο του χρόνου πτήσης είναι ανάλογο με το m/z του ιόντος που ανιχνεύεται, άρα τα m/z μπορούν να υπολογιστούν μετά από μια διαδικασία βαθμονόμησης του οργάνου [31].



Εικόνα 11: Σωλήνας πορείας ή «πτήσης» με αντανάκλαση των ιόντων [26].

Πλεονεκτήματα TOF-MS:

- Απλότητα λειτουργίας αναλυτή μαζών
- Θεωρητικά απεριόριστο εύρος μαζών (Reflectron TOF: 30000 u)
- Τη μεγαλύτερη ταχύτητα σάρωσης ($10^6 m/zs^{-1}$)

- Υψηλή διακριτική ικανότητα (R 50 000)
- Δυνατότητα MS/MS
- Βιομόρια, μελέτες δομής πρωτεϊνών

Μειονεκτήματα TOF-MS:

- Απαιτούνται ακριβά και ταχύτατα ηλεκτρονικά
- Περιορισμένη ευαισθησία
- Παλμική πηγή ιοντισμού (MALDI)
- Υψηλή απαίτηση κενού (10^{-7} Torr) [26].

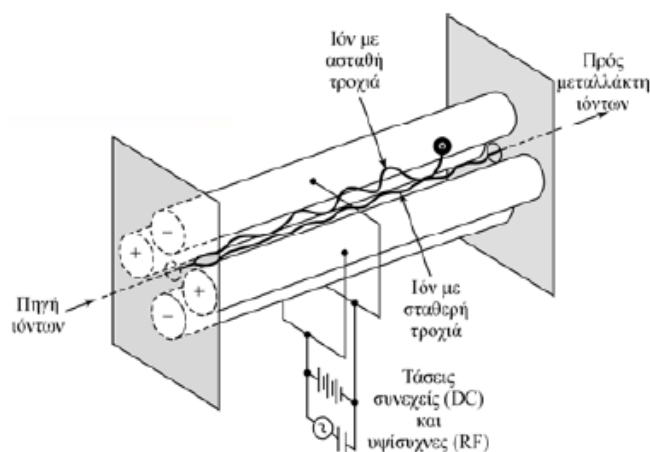
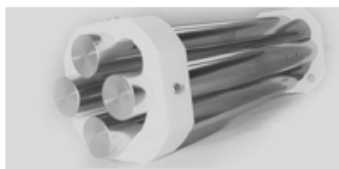
2.3.3.2 Τετραπολικός αναλυτής μαζών

Τα τετράπολα είναι συνήθως φθηνότερα και ανθεκτικά. Προσφέρουν το πλεονέκτημα των μικρών χρόνων σάρωσης, το οποίο είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για σαρώσεις χρωματογραφικών κορυφών σε πραγματικό χρόνο. Σήμερα τα τετράπολα είναι οι περισσότερο χρησιμοποιούμενοι αναλυτές μαζών.

Οι διαφορικές εξισώσεις που περιγράφουν την συμπεριφορά των ιόντων διαφόρων μαζών σε ένα τετράπολο είναι πολύπλοκες. Ωστόσο αυτές οι εξισώσεις αποκαλύπτουν ότι οι ταλαντώσεις εμπίπτουν σε δύο κατηγορίες:

- 1) Αυτές στις οποίες το ύψος των ταλαντώσεων είναι πεπερασμένο και
- 2) Αυτές οι οποίες οι ταλαντώσεις αυξάνουν εκθετικά.

Η διακριτική ικανότητα ενός τετραπόλου προσδιορίζεται από το λόγο των δυναμικών AC και DC και λειτουργούν με σταθερό λόγο των δυναμικών AC/DC. Για να σαρωθεί ένα φάσμα μαζών τα δυναμικά AC και DC αυξάνουν συγχρόνως και μόνο ιόντα με συγκεκριμένο m/z φτάνουν στον ανιχνευτή [21, 32].



Εικόνα 12: Τετραπολικός αναλυτής μαζών [32].

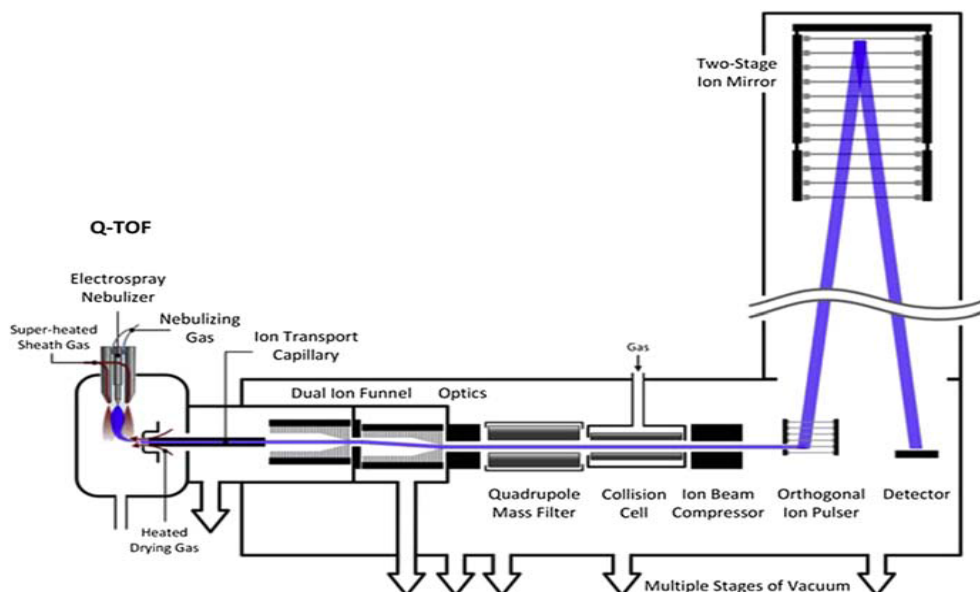
2.3.4. Διαδοχική Φασματομετρία Μαζών (Tandem Mass Spectrometry, MS/MS)

Παλαιότερα, οι αναλυτές μαζών που χρησιμοποιούνταν στις καθημερινές εφαρμογές των εργαστηρίων (τετράπολο, η τετραπολική παγίδα ιόντων) ήταν χαμηλής διακριτικής ικανότητας, ενώ τα υψηλότερης διακριτικής ικανότητας όργανα, όπως ο αναλυτής μαγνητικού τομέα ή το FT-ICR, είχαν και έχουν υψηλό κόστος αγοράς και συντήρησης καθώς και πολύπλοκη λειτουργία. Έτσι, προέκυψε η ανάγκη ανάπτυξης μιας νέας τεχνικής, της διαδοχικής φασματομετρίας μαζών (MS/MS) [31].

2.3.4.1 QTOF

Το QTOF (quadrupole–time-of-flight) είναι ένα υβριδικό όργανο που χρησιμοποιείται για διαδοχική φασματομετρία μαζών και έχει εξαιρετικές δυνατότητες ανίχνευσης και ταυτοποίησης για ενώσεις μεγάλου εύρους μαζών σε διάφορες μήτρες, εξαιτίας της υψηλής διακριτικής ικανότητας στη μέτρηση της ακριβούς μάζας του πρόδρομου και των παραγόμενων ιόντων. Αποτελείται από τρία τμήματα σε σειρά: ένα τετράπολο (quadrupole, Q), την κυψελίδα συγκρούσεων (collision cell) και έναν αναλυτή μαζών χρόνου πτήσης (time of flight, TOF). Στην κυψελίδα συγκρούσεων υπάρχει περίσσεια ενός αδρανούς αερίου (Ar, He, N₂), όπου τα πρόδρομα ιόντα συγκρούονται με

τα αέρια μόρια και παράγονται ιοντικά θραύσματα. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται Collision Induced Dissociation(CID)[31].



Εικόνα 13: Πορεία ιόντων στα τμήματα του QTOF [33].

Μπορούμε να εφαρμόσουμε διάφορες λειτουργίες για τη λήψη φασμάτων MS και MS/MS. Μια από αυτές είναι η λειτουργία bbCID (broadband Collision Induced Dissociation). Στη λειτουργία αυτή το σύστημα του QTOF εφαρμόζει δύο διαφορετικές ενέργειες σύγκρουσης στην κυψελίδα συγκρούσεων και έτσι δημιουργούνται ταυτόχρονα δύο φάσματα μαζών.

- Για τη δημιουργία του φάσματος MS χρησιμοποιείται χαμηλή ενέργεια (περίπου 5 eV), η οποία χρησιμοποιείται κυρίως για την επιτάχυνση των ιόντων. Έτσι, δεν έχουμε ιδιαίτερη θραυσματοποίηση και παρέχονται πληροφορίες για τα πρόδρομα ιόντα, καθώς τα ιόντα διέρχονται από το τετράπολο και την κυψελίδα συγκρούσεων και διαχωρίζονται στο TOF. Η μικρή θραυσματοποίηση που ενδέχεται να συμβεί στο φάσμα MS προέρχεται από συγκρούσεις στην πηγή, διαδικασία που περιγράφεται ως in-source Collision Induced Dissociation (in-source CID).
- Για τη δημιουργία του φάσματος MS/MS εφαρμόζεται υψηλή ενέργεια στην κυψελίδα συγκρούσεων (για παράδειγμα 25 eV), οπότε έχουμε θραυσματοποίηση του πρόδρομου ιόντος. Όλα τα πρόδρομα ιόντα θραυσματοποιούνται ταυτόχρονα, χωρίς να έχει προηγηθεί

απομόνωση, μέσω συγκρούσεων με τα ουδέτερα αέρια μόρια της κυπελίδας συγκρούσεων (N₂) (Collision Induced Dissociation, CID). Τα παραγόμενα ιόντα διαχωρίζονται στο TOF. Έτσι, με το φάσμα MS/MS μας δίνεται η δυνατότητα να ταυτοποιήσουμε ενώσεις που δεν δίνουν θραύσματα ή δίνουν χαμηλής έντασης θραύσματα όταν γίνεται θραυσματοποίηση στην πηγή [31].

2.3.5 Σύζευξη Υγροχρωματογραφίας με Φασματομετρία Μαζών

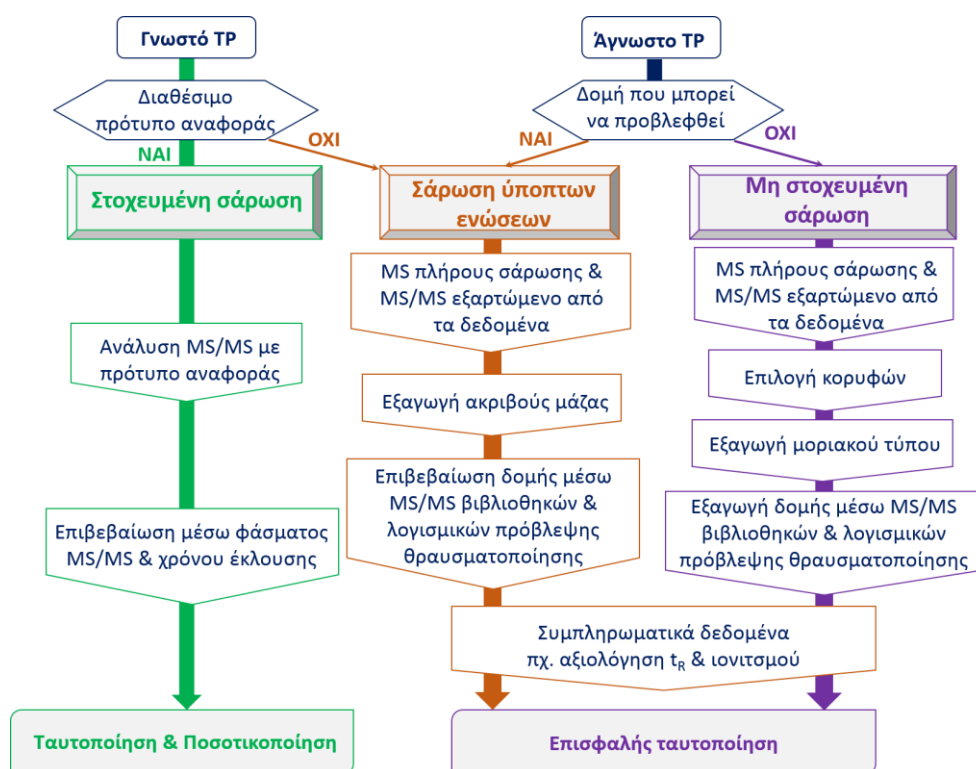
Συζευγμένη τεχνική ονομάζεται η τεχνική που προκύπτει όταν δύο ή περισσότερες τεχνικές ή όργανα διαχωρισμού συνδέονται για τη δημιουργία ενός νέου και αποτελεσματικότερου οργάνου [21].

Η σύζευξη υγροχρωματογραφίας με φασματομετρία μαζών συνδυάζει την ικανότητα της υγροχρωματογραφίας να διαχωρίζει τα συστατικά ενός μίγματος και της φασματομετρίας μαζών να τα ταυτοποιεί. Στην υγροχρωματογραφία γίνεται ταυτοποίηση των κορυφών ενός δείγματος συγκρίνοντας τους χρόνους ανάλυσής τους με αυτούς από ανάλυση προτύπων. Όμως, πολλές ουσίες έχουν παρόμοιους χρόνους ανάλυσης και δεν μπορούν να ταυτοποιηθούν ή δε διαχωρίζονται πλήρως και έτσι δεν μπορούν να προσδιοριστούν ποσοτικά. Με τη φασματομετρία μαζών ταυτοποιούνται ουσίες, καθώς διαθέτουν μοναδικά φάσματα μαζών. Όμως, αν οι ουσίες αυτές είναι συστατικά ενός μίγματος, τότε το φάσμα μαζών θα είναι πολύπλοκο, καθώς θα περιέχει ιόντα από όλα τα συστατικά και δε θα μπορεί να γίνει αξιόπιστη ταυτοποίηση, ιδιαίτερα αν η προσδιοριζόμενη ουσία βρίσκεται σε χαμηλή συγκέντρωση. Έτσι, με τη σύζευξη των δύο τεχνικών στο φασματόμετρο μαζών εισάγονται διαχωρισμένες ουσίες και η ταυτοποίηση είναι αξιόπιστη, ακόμα και αν ο διαχωρισμός δεν είναι ικανοποιητικός, διότι ενώσεις με κοντινούς χρόνους ανάλυσης θα παρουσιάζουν διαφοροποίηση στο φάσμα μαζών [35].

2.4. Στοχευμένη ανάλυση -μη στοχευμένη σάρωση-σάρωση ύποπτων ενώσεων

Υπάρχουν διάφορες ροές εργασίας στη βιβλιογραφία για την ταυτοποίηση των ΑΠ, εξαρτώμενη αναπόφευκτα από τα όργανα και το διαθέσιμο λογισμικό. Ο κύριος σκελετός όμως συνοψίζεται παρακάτω και παρουσιάζεται στην **Εικόνα 14**.

- Η Στοχευμένη Ανάλυση (**target analysis**), η οποία βασίζεται στον προσδιορισμό των ήδη γνωστών ΑΠ και μεταβολιτών τους. Η ταυτοποίηση πραγματοποιείται με πρότυπα διαλύματα.
- ΗΣάρωση ύποπτων ενώσεων (**suspect screening**), όπου ένας κατάλογος πιθανών ΑΠ συναρμολογείται από τη βιβλιογραφία ή από πρότυπα πρόβλεψης και τα δείγματα εξετάζονται για αυτές τις υποψήφιες ενώσεις.
- Η μη στοχευμένη σάρωση (**non-target screening**), όπου η ταυτοποίηση νέων ΑΠ πραγματοποιείται με εξελιγμένα εργαλεία επεξεργασίας δεδομένων και συμπληρωματικές αναλυτικές τεχνικές [26].



Εικόνα 14: Διάγραμμα ροής της διαδικασίας ανάλυσης ΑΠ και ΠΜ [36].

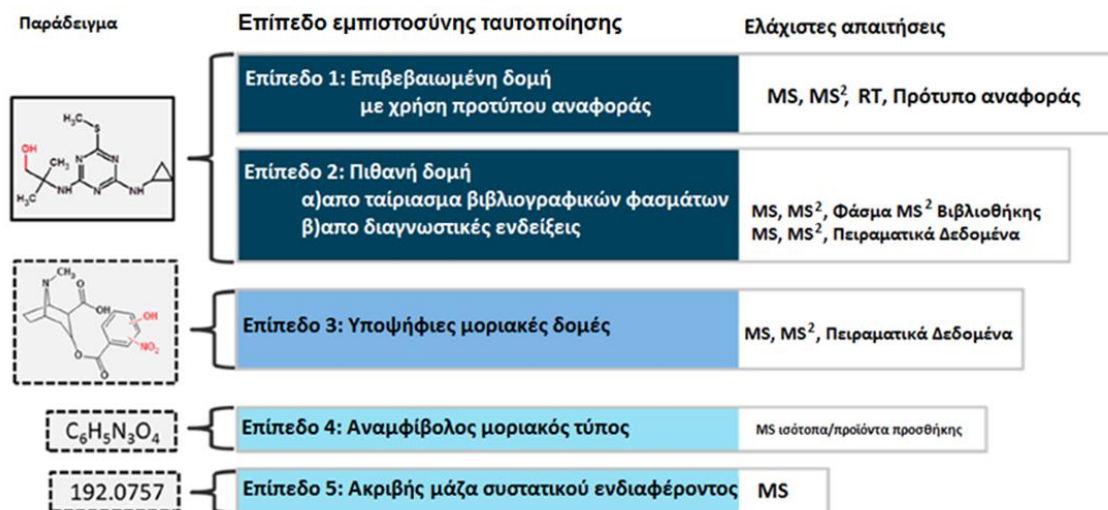
Σήμερα, η υγροχρωματογραφία (LC) συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (MS) χρησιμοποιώντας μια ποικιλία αναλυτών μάζας είναι η τεχνική επιλογής για τη ανάλυση ΑΠ και ΠΜ σε περιβαλλοντικά δείγματα.

Η ανάπτυξη και χρήση φασματόμετρων μάζας υψηλής ανάλυσης (HR-MS) είναι η κινητήρια δύναμη για την ανάπτυξη καινοτόμων αναλυτικών μεθοδολογιών για την αναγνώριση των ΑΠ. Λόγω της ευαισθησίας τους σε πλήρη σάρωση και της υψηλής ακρίβειας της μάζας, τα HR-MS είναι

κατάλληλα τόσο για στοχευμένη ανάλυση, όσο και για μη στοχευμένη, αναδρομική ανάλυση και ανακάλυψη ΑΠ και ΠΜ [36].

2.5. Επίπεδα ταυτοποίησης από μη στοχευμένη ανάλυση με HRMS

Έχουν προταθεί τα ακόλουθα πέντε επίπεδα ταυτοποίησης για τη μη στοχευμένη και ύποπτη ανάλυση:



Εικόνα 15: Προτεινόμενα επίπεδα ταυτοποίησης αναλυτών μέσω φασματομετρίας μαζών υψηλής διακριτικής ικανότητας [37].

Το επίπεδο 5 οδηγεί στην ανίχνευση της ακριβούς μάζας ενός συστατικού, μπορεί να μετρηθεί σε ένα δείγμα και να είναι ιδιαίτερου ενδιαφέροντος σε μια έρευνα, αλλά υπάρχει ελλιπής πληροφορία για να ανατεθεί ένας μοριακός τύπος. Το επίπεδο 4 υποδηλώνει ότι υπάρχει κατηγορηματικός μοριακός τύπος. Το επίπεδο 3 υποδηλώνει ότι υπάρχουν υποψήφιες δομές και περιγράφει μια γκριζα ζώνη όπου υπάρχουν αποδείξεις για πιθανές δομές αλλά μη επαρκής πειραματική πληροφορία, έτσι ώστε να οδηγηθούμε σε μία μόνο επακριβή δομή. Το επίπεδο 2 υποδηλώνει ότι υπάρχει μόνο μία πιθανή δομή που μπορεί να προταθεί και έχει προκύψει από διαφορετικές ενδείξεις. Το επίπεδο δυο διαχωρίζεται σε δυο υποεπίπεδα, το 2A και το 2B. Για το επίπεδο 2A πρέπει να περιλαμβάνεται αναμφίβολη σύμπτωση του πειραματικού φάσματος MS/MS με φάσματα από βιβλιογραφία ή από βιβλιοθήκες φασμάτων. Το επίπεδο 2B που καλείται και διαγνωστικό επίπεδο, διότι υπάρχουν διαγνωστικά θραύσματα στο φάσμα MS/MS αναπαριστά την περίπτωση στην οποία δεν υπάρχουν άλλες ισομερείς δομές που να ταιριάζουν με το πειραματικό φάσμα, αλλά όμως δεν υπάρχει πρότυπο ή

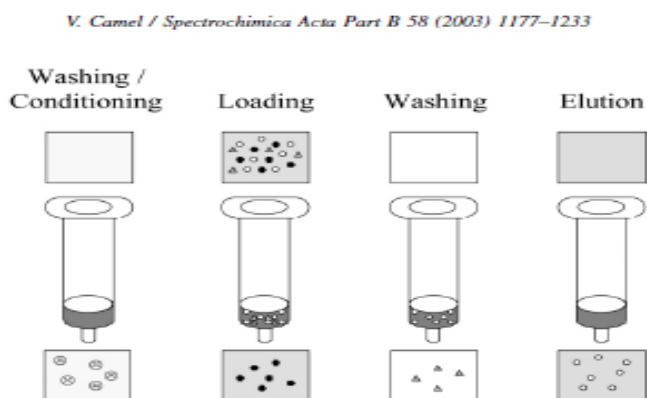
βιβλιογραφικό φάσμα για επιβεβαίωση. Τέλος, το επίπεδο 1 απεικονίζει την ιδανική κατάσταση, στην οποία υπάρχει επιβεβαιωμένη δομή και η επιβεβαίωση έχει πραγματοποιηθεί με τη χρήση προτύπου αναφοράς και σύγκριση των φασμάτων MS, MS/MS και ταύτιση μέσω χρόνου ανάλυσης [37].

2.6. Προκατεργασία δειγμάτων

Πριν την ανάλυση τα δείγματα πρέπει να υπόκεινται σε μια προκατεργασία με σκοπό τον καθαρισμό τους καθώς και την προσυγκέντρωση των αναλυτών ούτως ώστε να επιτευχθεί η κατάλληλη ευαισθησία στα αναλυτικά όργανα. Για το σκοπό αυτό υπάρχουν διάφορες τεχνικές προκατεργασίας, οι οποίες αναλύονται παρακάτω.

- **Εκχύλιση στερεάς φάσης-SPE (Solid phase extraction)**

Η εκχύλιση σε στερεά φάση (SPE) είναι μία από τις συνηθέστερες μεθόδους προεπεξεργασίας και έχει εφαρμοστεί στην ανάλυση πληθώρας μίτρων. Γενικά, τα φυσίγγια SPE ενεργοποιούνται πριν από την κατακράτηση, στη συνέχεια τα δείγματα φορτώνονται και στο τέλος εκκλύονται και ανασυστώνται με κατάλληλους διαλύτες (Εικόνα 16).



Εικόνα 16: Στάδια της SPE [39].

Εκτός από την silica, έχουν χρησιμοποιηθεί ως πληρωτικά υλικά και multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) και Μοριακά αποτυπωμένα πολυμερή (MIPs) (MISPE) για μεγαλύτερη εκλεκτικότητα στην εκχύλιση [38].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΣΚΟΠΟΣ

Η παρούσα εργασία εντάσσεται στα πλαίσια μιας ευρύτερης έρευνας με τίτλο: «Εξειδικευμένη έρευνα παρακολούθησης της ποιότητας των υδάτων της λεκάνης του Ασωπού ποταμού- εκτίμηση της ρύπανσης/υποβάθμισης και ποιοτική και ποσοτική διερεύνηση της προέλευσης και του εύρους/επιπέδων αυτής», ένα έργο που χρηματοδοτήθηκε από την Περιφέρεια Αττικής.

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι ο προσδιορισμός αναδυόμενων ρύπων σε δείγματα πόσιμου νερού και νερά γεωτρήσεων της λεκάνης του Ασωπού ποταμού με τεχνικές φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας. Σκοπός της έρευνας είναι η αναλυτική διερεύνηση της ποιότητας των υδάτων: (1) στην λεκάνη του ποταμού Ασωπού (σύνορα με Ν. Βοιωτίας - εκβολές), (2) του υπόγειου υδροφορέα στην λεκάνη του Ασωπού που είναι στα όρια της Αττικής (πρώην Δήμο Ωρωπού και πρώην Δήμο Αυλώνα - Ν. Παλάτια, Σκάλα, Ωρωπός, Μαρκόπουλο, Συκάμινο) και (3) στην έξοδο των πηγών της Μαυροσουβάλας (πόσιμο νερό).

Για το σκοπό αυτό το Πανεπιστήμιο Αθηνών, και ειδικότερα η ομάδα TrAMS του εργαστηρίου του καθηγητή Νικόλαου Θωμαΐδη, σε συνεργασία με τη Περιφέρεια Αττικής, πραγματοποίησε 3 (τρεις) δειγματοληψίες σε 10 (δέκα) διαφορετικά σημεία της λεκάνης του Ασωπού ποταμού για λήψη πόσιμου νερού και 12 (δώδεκα) δείγματα νερών από γεωτρήσεις (σύνολο 42 δείγματα) με σκοπό εφαρμογής μιας σειράς αναλύσεων για προσδιορισμό συμβατικών ρύπων (ιόντων και φυσικοχημικών χαρακτηριστικών) αλλά και αναδυόμενων ρύπων.

Για τον προσδιορισμό των αναδυόμενων ρύπων στα δείγματα πραγματοποιήθηκε εκχύλιση στερεάς φάσης για την προκατεργασία τους και δύο πορείες ανάλυσης που είναι η υγροχρωματογραφία και η αεριοχρωματογραφία. Το Πανεπιστήμιο Αθηνών θα προσδιορίσει πάνω από 2500 αναδυόμενους ρύπους που εμφανίζονται συχνά σε περιβαλλοντικές μήτρες (στοχευμένη ανάλυση) σύμφωνα με βάση δεδομένων που έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο αναλυτικής χημείας του ΕΚΠΑ με GC-HRMS με πηγή ιοντισμού ατμοσφαιρικής πίεσης και LC-HRMS με ηλεκτροψεκάσμο, σε θετική και αρνητική πολικότητα.

Πειραματικό Μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ-ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ

4.1 Αντιδραστήρια – Πρότυπα – Διαλύτες

4.1.1 Αεριοχρωματογραφία

- Για το σύστημα GC-APCI-QTOF
 - Εξάνιο (Hexane), for Pesticide residue analysis, της εταιρείας Honeywell
 - Ακετόνη (Acetone), PESTIPUR, for Pesticide residue analysis, της εταιρείας Carlo Erba

- Για την πειραματική πορεία:

Για τον προσδιορισμό των PAHs:

Διάλυμα εσωτερικών προτύπων, των αναλυτών: Naphthalene-d8, Acenaphthylene-d8, Acenaphthene-d10, Fluorene-d10, Phenanthrene-d10, anthracene-d10, Fluoranthene-d10, Pyrene-d10, Benzo (a) anthracene-d12, Chrysene-d12, Benzo (b) fluoranthene-d12, Benzo (k) fluoranthene-d12, Benzo (a) pyrene-d12, Indeno (1,2,3-c,d) pyrene-d12, Dibenzo (a,h) anthracene-d14, Benzo (g,h,i) perylene-d12, σε εξάνιο, συγκέντρωσης $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ($\pm 1.5\%$), πιστοποιημένο ως CRM, από την εταιρεία CPAChem καθώς και tetrachloro-m-xylene και Triphenyl phosphate.

Πρότυπο διάλυμα των αναλυτών: naphthalene, acenaphthylene, acenaphthene, fluorene, phenanthrene, anthracene, fluoranthene, pyrene, benzo (a) anthracene, chrysene, benzo (b) fluoranthene, benzo (k) fluoranthene, benzo (a) Pyrene, indeno (1,2,3-c,d) pyrene, dibenzo (a,h) anthracene, benzo (g,h,i) perylene, συγκέντρωσης $10 \text{ ng}\cdot\mu\text{L}^{-1}$ ($\pm 5\%$) από την εταιρεία CPAChem.

4.1.2 Υγροχρωματογραφία

- Για το σύστημα UPLC-QTOF
 - Methanol LC-MS από Merck (Darmstadt, Germany), τα εκλουστικά πρόσθετα ammonium formate, ammonium acetate και formic acid 99% προμηθεύτηκαν από Fluka (Buchs, Switzerland). Το sodium hydroxide monohydrate (NaOH) για εξωτερική βαθμονόμηση $\geq 99.9995\%$ προμηθεύτηκε από Fluka (Buchs, Switzerland). Το υπερέκθαρονερό παρέχθηκε από Milli-

Qσυσκευήκαθαρισμού(MilliporeDirect-QUV, Bedford, MA, USA). Regeneratedcellulosesyringeφιλτράκια (RC) διαμέτρου15 mmκαιμέγεθοςπόρων 0.2 μmπρομηθεύτηκαναπόPhenomenex (Torrance, CA, USA).

- Για την πειραματική πορεία
 - Για εσωτερικά πρότυπα χρησιμοποιήθηκαν Sulfadiazine-D4, Sulfadimethoxin-D4, Diuron-D6 απόToronto Research Chemicals (Toronto, Canada), BisphenolA-D16 από την Sigma-Aldrich (Sheboygan Falls, WI, U.S.),Flunixin-D3 απότο Εργαστήριο Κτηνιατρικών Υπολειμμάτων Φαρμάκων του Κρατικού Γενικού Εργαστηρίου Κύπρου, οι Amphetamine-D6, Cetirizine-D8, Ranitidine-D6 προσφέρθηκαν από την Eawag (Ινστιτούτο υδρόβιας έρευνας, Ζυρίχη, Ελβετία).

4.2 Δείγματα

Για την πραγματοποίηση της έρευνας που περιγράφηκε στον σκοπό την εργασίας αυτής διεκπεραιώθηκαν τρεις δειγματοληψίες από 10 σημεία για το πόσιμο νερό (Πίνακας 2) και μία δειγματοληψία από 12 γεωτρήσεις (Πίνακας 3). Το γεωγραφικό πλάτος και ύψος που παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες 3 και 4, αναφέρονται ως συντεταγμένες ΕΓΣΑ'87.

Πίνακας 2: Σημεία δειγματοληψίας πόσιμου νερού

Κωδικός Δείγματος	Γεωγραφικό Πλάτος	Γεωγραφικό Μήκος	Περιγραφή Σημείου
D1	483063.511	4234203.947	Πηγές Μαυροσουβάλας
D2	483786.354	4238207.1	Πηγάδι Μαρκόπουλου
D3	484974.335	4240089.35	Παραλία Μαρκόπουλου
D4	478753.836	4242475.896	Βαρυκό Σκάλας Ωρωπού
D5	476689.355	4242359.413	Πλατεία Χαλκουσίου
D6	480027.411	4239566.135	Σαραντάρι, Γραφεία Συλλόγου Αθανασίου Διάκου
D7	481205.206	4240073.078	Πευκί, Κατοικία Προέδρου Συλλόγου

D8	481066.564	4239186.987	N Πολιτεία, Εκκλησία
D9	473484.12	4240617.327	Νέο Συκάμινο
D10	473090.75	4233314.814	Εκκλησία Αυλώνα

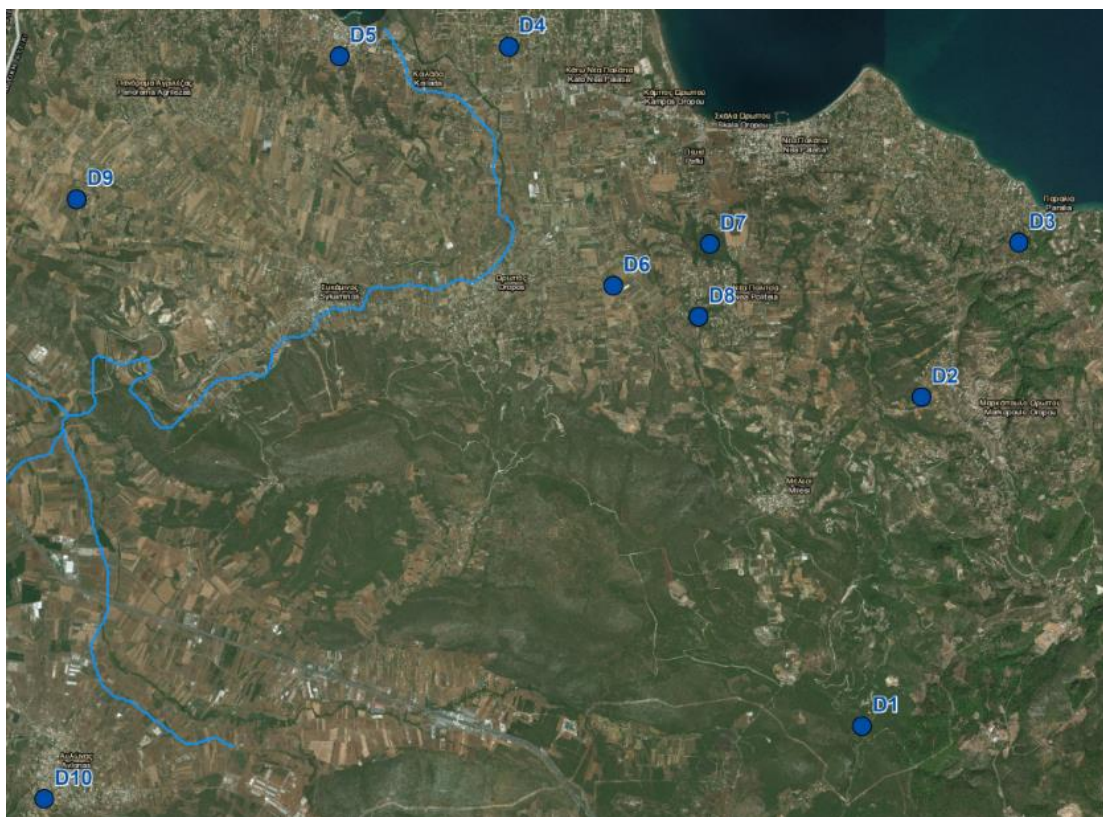
Πίνακας 3: Σημεία δειγματοληψίας νερών από γεωτρήσεις

Κωδικός Δείγματος	Γεωγραφικό Πλάτος	Γεωγραφικό Μήκος	Περιγραφή Σημείου
G1	484072.601	4240455.068	Μαρκόπουλο Ωρωπού
G2	484060.457	4240548.186	Μαρκόπουλο Ωρωπού,
G3	477545.100	4242179.012	Νέα Παλάτια
G4	477990.581	4241979.398	Νέα Παλάτια
G5	479148.669	4239986.173	Ωρωπός
G6	478323.470	4239701.056	Ωρωπός
G7	475366.600	4238297.400	Συκάμινο
G8	476582.770	4239563.630	Συκάμινο
G9	477964.919	4241670.000	Πλατανιά Ωρωπού
G10	477354.627	4241732.483	Πλατανιά Ωρωπού
G11	472951.766	4238215.529	Αυλώνα
G12	472536.935	4237392.377	Αυλώνα

Για την παρακολούθηση της ποιότητας του πόσιμου νερού από την έξοδο των πηγών της Μαυροσουβάλας επιλέχθηκαν συνολικά δέκα σημεία δειγματοληψίας (D1 – D10), κατά μήκος του δικτύου (Μάιος-Ιούλιος-Οκτώβιος 2019). Η ποιότητα του πόσιμου νερού στην περιοχή θα αναμενόταν να είναι ίδια εφόσον προέρχεται από την ίδια πηγή. Παρόλα αυτά, επιλέχθηκαν διάσπαρτα σημεία στο δίκτυο, ώστε να καλυφθεί το εύρος του δικτύου πόσιμου νερού στην υπό εξέταση περιοχή και να ελεγχθεί η επίδραση χρήσης παλαιού δικτύου και η επίδραση του χαμηλού υψομέτρου, σε παροχές όπου το δίκτυο λόγω βλαβών, λειτουργεί με υποπίεση. Πιο συγκεκριμένα επιλέχθηκε πηγή της Μαυροσουβάλας ως σημείο «μηδέν», για να

διαπιστωθεί αν η τυχόν ανίχνευση αναδυόμενων ρύπων στο νερό του δικτύου οφείλεται σε υποβάθμιση κατά μήκος του δικτύου ή αν προϋπήρχε από το σημείο των πηγών (D1), δύο σημεία στο Μαρκόπουλο (D2 και D3), ένα σημείο στη Σκάλα Ωρωπού (D4), ένα στο Χαλκούτσι (D5), ένα στον Ωρωπό (D6), ένα στο Πευκί (D7), ένα στην Ν. Πολιτεία (D8), ένα στο Νέο Συκάμινο (D9) και ένα στον Αυλώνα (D10).

Για την παρακολούθηση της ποιότητας του υπόγειου υδροφορέα στην λεκάνη του Ασωπού ποταμού επιλέχθηκαν συνολικά δώδεκα σημεία δειγματοληψίας (G1 – G12) (Οκτώβριος 2019) από τις ακόλουθες περιοχές, πρώην Δήμος Ωρωπού και πρώην Δήμος Αυλώνα – Ν. Παλάτια, Σκάλα, Ωρωπός, Μαρκόπουλο και Συκάμινο, οι οποίες καλύπτουν τη λεκάνη του Ασωπού στα όρια της Αττικής.



Εικόνα 17: Χάρτης δειγματοληψίας πόσιμου νερού από έξοδο των πηγών της Μαυροσουβάλας, κατά μήκος του δικτύου



Εικόνα 18: Σηγημιότυπο από την δειγματοληψία πόσιμου νερού

4.3 Μέθοδος Προκατεργασίας

Η προκατεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με εκχύλιση στερεάς φάσης (solid phase extraction- SPE) στο εργαστήριο αναλυτικής χημείας του ΕΚΠΑ και ειδικότερα στο εργαστήριο του καθηγητή Νικόλαου Θωμαΐδη και σε συνεργασία με την ομάδα του TrAMS Group. Στον ίδιο χώρο πραγματοποιήθηκαν και οι αναλύσεις. Ειδικότερα, έχουν αναπτυχθεί από το εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας διαφορετικές μέθοδοι για πολικές και άπολες ενώσεις αμφότερα, οι οποίες περιγράφονται παρακάτω.

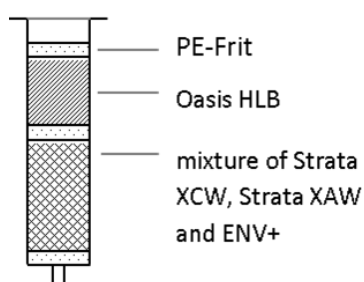
1. SPE για πολικές ενώσεις, μετρίως πολικές και θερμοευαίσθητες ενώσεις

Οι πολικές ενώσεις αναλύθηκαν με LC-HRMS και γι' αυτό έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο η εξής μέθοδος προκατεργασίας:

- 1.5 L από κάθε δείγμα διηθούνται σε συσκευή Buchner και με φίλτρο από υαλοβάμβακα (Whatman™, μέγεθος πόρων 47 mm).
- Το pH των δειγμάτων ρυθμίζεται στους 6.5 (± 0.2) με σταγόνες HCl 0.1 M

- Στα δείγματα προστίθεται μίγμα εσωτερικών προτύπων των 1 mg/L, 50 μ L (για διόρθωση πειραματικών σφαλμάτων και οργανολογικών ασταθειών).
- Καθαρισμός και προσυγκέντρωση με SPE. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η περιεκτικότητα των φυσιγγίων SPE.

Η εξισορρόπηση πραγματοποιείται με **6 ml** μεθανόλη και **6 ml** νερό. Στη συνέχεια τα δείγματα φορτώνονται στα φυσιγγία. Η έκλουση πραγματοποιείται με 6 ml βασικό διάλυμα (οξικό αιθύλιο/μεθανόλη (50/50 v/v) και στη συνέχεια με 4 ml όξινο διάλυμα (οξικό αιθύλιο/μεθανόλη (50/50, v/v) με 1,7% φορμικό οξύ (v/v)).



Εικόνα 19: Φυσιγγείο SPE για LC μέθοδο

- Τα εκχυλίσματα εξατμίζονται με άζωτο μέχρι ξηρού και ανασυστώνται με **250 μ L** μεθανόλη/ Milli-Q νερό, 50/50 v/v , διηθούνται απ' ευθείας σε vialτων 2 ml με φίλτρο με μεμβράνη 0,22 μ mRC και αποθηκεύονται σε υπερκαταψύκτη.

2. SPE για άπολες ενώσεις και θερμοανθεκτικές ενώσεις

Οι άπολες και θερμοανθεκτικές ενώσεις αναλύθηκαν με GC-HRMS και η διαδικασία της προκατεργασίας έχει ως εξής:

- Το pH των δειγμάτων ρυθμίζεται στους 6.5 (\pm 0.2) με σταγόνες HCl 0.1 M
- Διηθούνται 1250 ml από το κάθε δείγμα σε μηχάνημα Buchner και με φίλτρο από υαλοβάμβακα (WhatmanTM, μέγεθος πόρων 47 mm).
- Στο κάθε διηθημένο δείγμα προστίθεται 12,5 μ L συγκέντρωσης 1 mg/L από μίγμα εσωτερικών προτύπων ($C_{\text{TEΛΙΚΗ}}=50$ ppb).
- Ακολουθεί καθαρισμός και προσυγκέντρωση δειγμάτων με SPE ως εξής:

Τα φυσίγγια από C18 (500 mg) εξισορροπούνται με **8 ml** οξικό αιθύλιο, **8ml** μεθανόλη και **8 ml** νερό. Στη συνέχεια τα δείγματα φορτώνονται και τα φυσίγγια αφήνονται να ξηραθούν υπό κενό για μισή με μία ώρα. Τέλος, η έκλουση πραγματοποιείται σε δοκιμαστικούς σωλήνες με **4 ml** οξικό αιθύλιο, **3 ml** διχλωρομεθάνιο και **6 ml** εξάνιο, αφού πρώτα προστεθεί στον κάθε σωλήνα 20 μL ισοοκτανιο. Τα εκλούσματα εξατμίζονται σχεδόν μέχρι ξηρού (στους 35°C) με ρεύμα αζώτου και ανασυστώνται με 250 μL εξάνιο που μεταφέρονται με vial των 2 ml με απ'ευθείας διήθηση με φίλτρα μεμβράνης 0,22 μm. Τα δείγματα είναι έτοιμα για ανάλυση

4.4 Οργανολογία

4.4.1 Υγροχρωματογραφικό σύστημα με ανιχνευτή υβριδικό φασματόμετρο μαζών χρόνου πτήσης συζευγμένο με τετράπολο

Για τη διεκπεραίωση της συγκεκριμένης ανάλυσης χρησιμοποιήθηκε ένα σύστημα UHPLC-QTOF-MS, εξοπλισμένο με συσκευή UHPLC (*Dionex UltiMate 3000 RSLC*, Thermo Fisher Scientific, Dreieich, Germany), αποτελούμενη από :

- **Φιάλες αποθήκευσης διαλυτών** (δοχεία που περιέχουν τους διαλύτες που αποτελούν την κινητή φάση, συχνά είναι εφοδιασμένα με μέσα απομάκρυνσης διαλυμένων αερίων, σκόνης και αιωρούμενων σωματιδίων)
- **Απαερωτήρα**
- **Αντλία HPG-3400** (*Dionex UltiMate 3000 RSLC*, Thermo Fisher Scientific, Germany)
- **Αυτόματο δειγματολήπτη UltiMate 3000**
- **Θάλαμο** που περιέχει τη στήλη χρωματογραφίας
- **Προστήλη** (προστατευτική στήλη)
- **Βαλβίδα επιλογής διαλύτη**
- **Προσωπικό υπολογιστή** με εγκατεστημένο λογισμικό chromatleon, για την online λειτουργία της υγροχρωματογραφίας, σε περιβάλλον windows 7.

- **Φούρνο στήλης** συζευγμένο με τον αναλυτή μάζας QTOF-MS (τετράπολο-αναλυτής χρόνου πτήσης) (*Maxis Impact, Bruker Daltonics, Bremen, Germany*). Η συσκευή QTOF-MS αποτελείται από πηγή ηλεκτροψεκασμού(**ESI**) που λειτουργεί σε θετικό και αρνητικό ιοντισμό.



Εικόνα 20: Σύστημα υγροχρωματογραφίας ThermoFisherScientific

Για το χρωματογραφικό διαχωρισμό των ενώσεων χρησιμοποιήθηκε υγροχρωματογραφία αντίστροφης φάσης (**Reversed Phase Liquid Chromatography**). Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός διεξήχθη σε μία στήλη Thermo Scientific Acclaim RSLCC18 (100 mm χ 2.1 mm, 2.2 μ m), με τη χρήση προστήλης ACQUITYUPLCBEHC18 1.7 μ m, VanGuardPre-Column, Waters, Δουβλίνο, Ιρλανδία) και θερμοστάτη στους 30 °C. Για τον διαχωρισμό των ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν 2 διαλύτες, ένας υδατικός (A) και ένας οργανικός (B). Η σύσταση των διαλυτών της κινητής φάσης για τον θετικό και τον αρνητικό ιοντισμό παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4**.

Πίνακας 4: Σύσταση κινητών φάσεων για την ανάλυση των δειγμάτων σε θετικό και αρνητικό ιοντισμό

Θετικός Ιοντισμός (PositiveESI)	A: 90%H ₂ O,10% MeOH ,5
	mMφορμικόαμμώνιο (HCOONH ₄), 0.01%
	φορμικόξύ(HCOOH)

	B: MeOH ,5 mM φορμικό αμμώνιο, 0.01% φορμικό οξύ
Αρνητικός Ιοντισμός (NegativeESI)	A: 90% H ₂ O, 10% MeOH ,5 mΜοξικόαμμώνιο
	B: MeOH ,5 mM οξικό αμμώνιο

Για τον διαχωρισμό των αναλυτών χρησιμοποιήθηκε πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης (κοινό και για τις δύο πολικότητες ιοντισμού, με τους εκάστοτε διαλύτες) . Το πρόγραμμα ξεκίνησε με 1,0% οργανικής φάσης (ρυθμός ροής 0,200 mL/min) για 1 λεπτό, αυξήθηκε σε 39,0% μετά από 3 λεπτά (ρυθμός ροής 0.200 mL/min) και στη συνέχεια σε 99.9% (ρυθμός ροής 0.400 mL/min) για τα επόμενα 11 λεπτά. Αυτές οι οργανικές συνθήκες διατηρήθηκαν σταθερές για 2 λεπτά (ρυθμός ροής 0.480 mL / min) και στη συνέχεια οι αρχικές συνθήκες αποκαταστάθηκαν εντός 0,1 λεπτού, διατηρήθηκαν επί 3 λεπτά και έπειτα ο ρυθμός ροής μειώθηκε σε 0.200 mL / min έως την ολοκλήρωση της ένεσης, με σκοπό την επανεξισορρόπηση του συστήματος για την επόμενη ένεση. Το σύστημα βαθμιδωτής έκλουσης που χρησιμοποιήθηκε, παρουσιάζεται στον **Πίνακα 5**.

Πίνακας 5: Σύστημα βαθμιδωτής έκλουσης της ανάλυσης

Χρόνος (λεπτά)	Ροή (mL min⁻¹)	Διαλύτης A %	Διαλύτης B %
0	0,2	99,0	1,0
1	0,2	99,0	1,0
3	0,2	61,0	39,0
14	0,4	0,1	99,0
16	0,48	0,1	99,0

16,1	0,48	99,0	1,0
19,1	0,2	99,0	1,0
20,0	0,2	99,0	1,0

Ο όγκος της ένεσης ρυθμίστηκε στα 5 μL

Ως πηγή ιοντισμού χρησιμοποιήθηκε πηγή ηλεκτροψεκασμού (ESI) που λειτουργεί σε θετικό και αρνητικό ιοντισμό .



Εικόνα 21: Πηγή ηλεκτροψεκασμού (ESI)

Λειτουργικά το εσωτερικό της πηγής ιοντισμού αποτελείται από τα εξής μέρη:

- τον θάλαμο ψεκασμού
- το αέριο εκνέφωσης
- την θωράκιση του θαλάμου
- το “καπάκι” τριχοειδούς
- το αέριο ξήρανσης

Στο φασματομέτρο μαζών QTOF γίνεται ιοντισμός των ενώσεων με ηλεκτροψεκασμό (ESI) σύμφωνα με τις παρακάτω παραμέτρους:

Θετικός ιοντισμός		Αρνητικός ιοντισμός	
Δυναμικό στην άκρη του τριχοειδούς	500 V	Δυναμικό στην άκρη του τριχοειδούς	500 V
Δυναμικό	2500 V	Δυναμικό	3000 V
Αέριο εκνέφωσης (N2)	2,0 bar	Αέριο εκνέφωσης (N2)	2,0 bar
Αέριο ξήρανσης (N2)	8,0 L/min	Αέριο ξήρανσης (N2)	8,0 L/min
Θερμοκρασία ξήρανσης	200 °C	Θερμοκρασία ξήρανσης	200 °C

Για την ανάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες δύο λειτουργίες σάρωσης:

1. Σάρωση χωρίς προεπιλογή ιόντων (data independent acquisition) – καταγραφή φάσματος MS και MS/MS πλήρους σάρωσης ιόντων χωρίς προεπιλογή. Λειτουργία σάρωσης broad band Collision Induced Dissociation (bbCID) (απόκτηση φάσματος πλήρους σάρωσης MS με ενέργεια θραυσματοποίησης: 4 eV και MS/MS φάσματος με ενέργεια θραυσματοποίησης: 25 eV, σε μία μόνο ένεση)
2. Σάρωση ιόντων με προεπιλογή (data dependent acquisition) – καταγραφή φάσματος MS πλήρους σάρωσης ιόντων και MS/MS των 5 ιόντων με τη μεγαλύτερη αφθονία (5-most abundant ions)
 - Εύρος m/z (mass to charge ratio): 50-1000 Da
 - Συχνότητα σάρωσης: 2 Hz



Εικόνα 22: Αναλυτής μάζας Q-TOF Maxis Impact

Βαθμονόμηση:

Πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του φασματομέτρου μαζών QTOF με διάλυμα βαθμονόμησης (calibrant) φορμικού νατρίου (NaCOOH), συγκέντρωσης 10 mM σε μίγμα νερού:ισοπροπανόλης (1:1). Η βαθμονόμηση πραγματοποιήθηκε σε δύο επίπεδα:

- Εξωτερική βαθμονόμηση (external calibration)**, η οποία πραγματοποιείται καθημερινά πριν την έναρξη της ανάλυσης στην επιθυμητή πολικότητα και το επιθυμητό εύρος μαζών και
- Εσωτερική βαθμονόμηση (internal calibration)**, η οποία πραγματοποιείται στην αρχή κάθε χρωματογραφήματος.

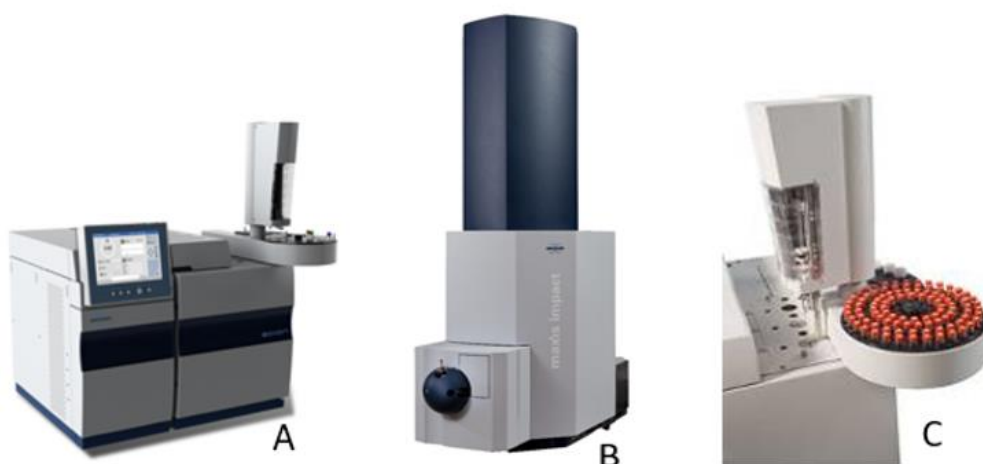
Προγράμματα λογισμικού:

Τα λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν είναι το DataAnalysis 4.4(συμπεριλαμβανομένου του εργαλείου Isotope Pattern) και το TASQClient2.1, της Bruker Daltonics.

4.4.2 Αεριοχρωματογραφικό σύστημα με ανιχνευτή υβριδικό φασματόμετρο μαζών χρόνου πτήσης συζευγμένο με τετράπολο

Η ανάλυση διαλυμάτων έγινε με σύστημααεριοχρωματογραφίας (456-GC, BrukerDaltonik, Bremen, Germany) συζευγμένο, μέσω πηγής χημικού

ιοντισμού ατμοσφαιρικής πίεσης (Atmospheric Pressure Chemical Ionization, APCI) με υβριδικό αναλυτή μαζών τύπου τετραπόλου χρόνου πτήσης ιόντων (QTOF) (maXis impact, Bruker Daltonik, Bremen, Germany). Το αεριοχρωματογραφικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε διέθετε αυτόματο δειγματολήπτη 100 θέσεων (CP-8400) για την έγχυση των δειγμάτων (Εικόνα 23). Στην Εικόνα 24 φαίνεται το όργανο (GC-APCI-QTOF-MS) που χρησιμοποιήθηκε για την εν λόγω μελέτη.



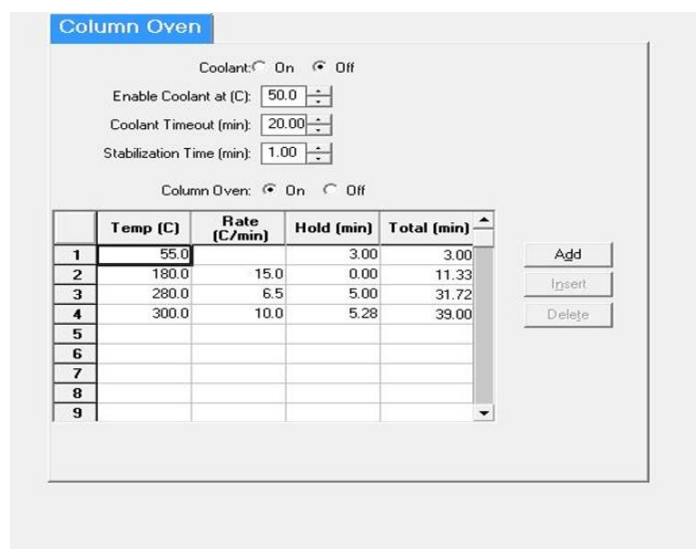
Εικόνα 23 : Αεριοχρωματογραφικό σύστημα 456-GC (Bruker Daltonik GmbH) (A), αναλυτή μαζών Q-TOF maXis impact (Bruker Daltonik GmbH) (B), αυτόματος δειγματολήπτης CP-8400 (Bruker Daltonik GmbH) (C)



Εικόνα 24: Η συνολική Εικόνα του οργάνου (GC-APCI-QTOF-MS) που χρησιμοποιήθηκε για την εν λόγω μελέτη.

Για το χρωματογραφικό διαχωρισμό των ενώσεων εφαρμόστηκαν η παρακάτω πειραματικές παράμετροι:

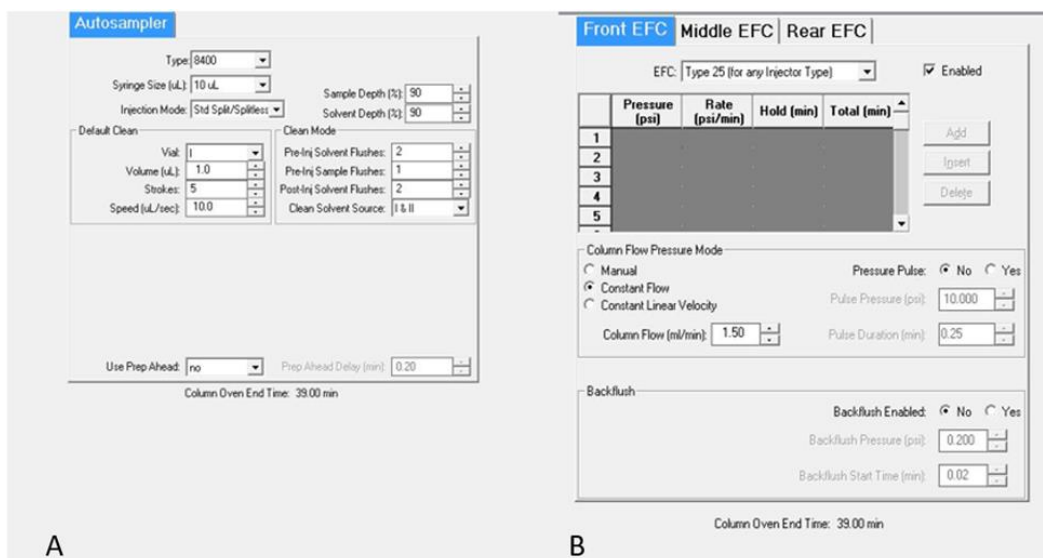
- Ο εισαγωγέας του αεριοχρωματογράφου λειτουργούσε σε λειτουργία splitless.
- Ο όγκος έγχυσης ήταν 1 μL .
- Αναλυτική στήλη: RestekRxi-5SilMS 30 m (πάχος μεμβράνης 0.25 mm i.d. \times 0.25 μm).
- Ο φούρνος GC προγραμματίστηκε ως εξής: αρχική συγκράτηση στους 55 ° C για 3 λεπτά, αύξηση με ρυθμό 15°Cmin⁻¹ έως τους 180°C, στη συνέχεια αύξηση με ένα βήμα 6.5°Cmin⁻¹ έως τους 280°C και συγκράτηση για 5 λεπτά, ακολουθούμενη από αύξηση 10°Cmin⁻¹ έως τους 300°C και συγκράτηση για 5.28 λεπτά (Εικόνα 30).
- Ως φέρον αέριο χρησιμοποιήθηκε το He σε σταθερή ροή 1.5 mLmin⁻¹.
- Η θερμοκρασία του εισαγωγέα, της γραμμής μεταφοράς ιόντων (transferline) που «συνδέει» το GC με το MS και της πηγής ιοντισμού του MS διατηρήθηκε στους 280, 290 και 250°C, αντίστοιχα .



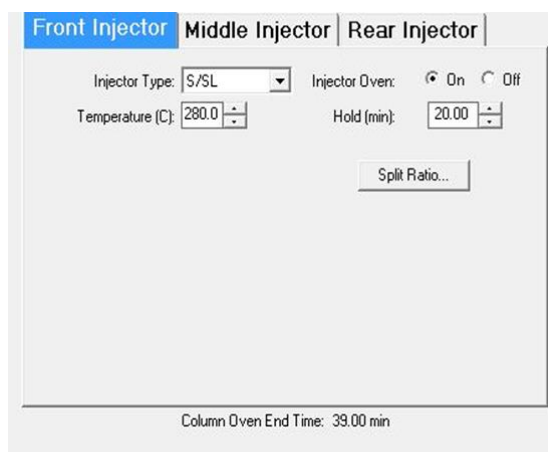
The screenshot shows the 'Column Oven' control interface. It includes settings for coolant (On/Off), enable temperature (50.0°C), timeout (20.00 min), and stabilization time (1.00 min). Below these is a table with 9 rows and 4 columns: Temp (C), Rate (C/min), Hold (min), and Total (min). The first four rows contain the programmed steps, and the last five rows are empty. To the right of the table are 'Add', 'Insert', and 'Delete' buttons.

	Temp (C)	Rate (C/min)	Hold (min)	Total (min)
1	55.0		3.00	3.00
2	180.0	15.0	0.00	11.33
3	280.0	6.5	5.00	31.72
4	300.0	10.0	5.28	39.00
5				
6				
7				
8				
9				

Εικόνα 25: Το πρόγραμμα θερμοκρασίας του φούρνου GC



Εικόνα 26: Χαρακτηριστικά λειτουργίας του αυτόματου δειγματολήπτη (A) και τα παράμετροι λειτουργίας σχετιζόμενοι με τη ροή (B).



Εικόνα 27: Χαρακτηριστικά λειτουργίας του εισαγωγέα

Στην πηγή ιοντισμού του αναλυτή μαζών QTOF, γίνεται ιοντισμός των αναλυτών με χημικό ιοντισμό (CI) σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης (AP), σύμφωνα με τις παρακάτω παραμέτρους:

Πίνακας 6: Οι παράμετροι λειτουργίας του οργάνου

Δυναμικό 2000 V

Δυναμικό στην άκρη του 500 V
τριχοειδούς

Δυναμικό κορώνας 3500 V

Πίεση αερίου εκνέφωσης (N₂) 4.0 bar

Ροή αερίου εκνέφωσης (N₂) 2.5 L min⁻¹

Θερμοκρασία ξήρανσης 250° C

Αρχικά, ρυθμίζουμε το QTOF σε λειτουργία bbCID (broadband collision-induced dissociation), που καταγράφει φάσμα με εύρος μαζών 50 - 1000 m / z με ρυθμό σάρωσης 8 Hz και σε λειτουργία πλήρους σάρωσης, εναλλάσσοντας συνεχώς μεταξύ χαμηλής (MS) και υψηλής (MS/MS) ενέργειας στην κυψελίδα συγκρούσεων. Οι ενέργειες που εφαρμόζονται στην κυψελίδα συγκρούσεων παρατίθενται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 7: Οι ενέργειες που εφαρμόζονται στην κυψελίδα συγκρούσεων στη λειτουργία bbCID.

	MS	MS/MS
Ενέργεια συγκρούσεων	4.0 eV	25.0 eV

Έπειτα, ρυθμίζουμε το QTOF σε λειτουργία AutoMS/MS, που καταγράφει το φάσμα MS σε λειτουργία πλήρους σάρωσης καθώς και το MS/MS των 5 πιο άφθονων ιόντων από το MS (με εύρος μαζών ± 5 mDa). Οι ενέργειες που εφαρμόζονται στην κυψελίδα συγκρούσεων παρατίθενται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 8: Οι ενέργειες που εφαρμόζονται στην κυψελίδα συγκρούσεων στη λειτουργία AutoMS/MS

Mass (m/z)	Width (mDa)	Collision (eV)	Energy
100.0000	4.00	18.00	
300.0000	5.00	27.00	
500.0000	6.00	32.00	

1000.0000

8.00

45.00

Για τη βαθμονόμηση του αναλυτή μαζών QTOF χρησιμοποιήθηκε διάλυμα βαθμονόμησης (calibrant) Heptacosafuorotributylamine (Sigma-Aldrich).

Γίνεται βαθμονόμηση σε δύο επίπεδα:

- Εξωτερική βαθμονόμηση (externalcalibration), η οποία πραγματοποιείται καθημερινά πριν από κάθε ανάλυση
- Εσωτερική βαθμονόμηση (internalcalibration), η οποία γίνεται στην αρχή κάθε χρωματογραφήματος.

Τέλος, τα λογισμικά που χρησιμοποιήθηκαν για την επεξεργασία των δεδομένων είναι:

- IsotopePattern(Bruker Daltonik GmbH)
- DataAnalysis 4.4 (Bruker Daltonik GmbH)
- TASQ 2.1 (Bruker Daltonik GmbH)

4.5 Ανάλυση στο LC-QTOF-MS και GC-QTOF-MS

Κάθε δείγμα αναλύθηκε με την υγροχρωματογραφική μέθοδο αντίστροφης φάσης σε θετικό και αρνητικό ηλεκτροψεκασμό και για την αεριοχρωματογραφία. Από κάθε δείγμα αποκτήθηκαν δεδομένα τόσο σε φάσμα πλήρους σάρωσης MS, όσο και δεδομένα για το προφίλ θραυσματοποίησης των ενώσεων, τόσο με την απόκτηση πλήρους φάσματος σάρωσης MS/MS (bbCID) αλλά και MS/MS φάσματος εξαρτώμενο από τα δεδομένα (5-most abundant ions per scan).

4.6 Επεξεργασία δεδομένων

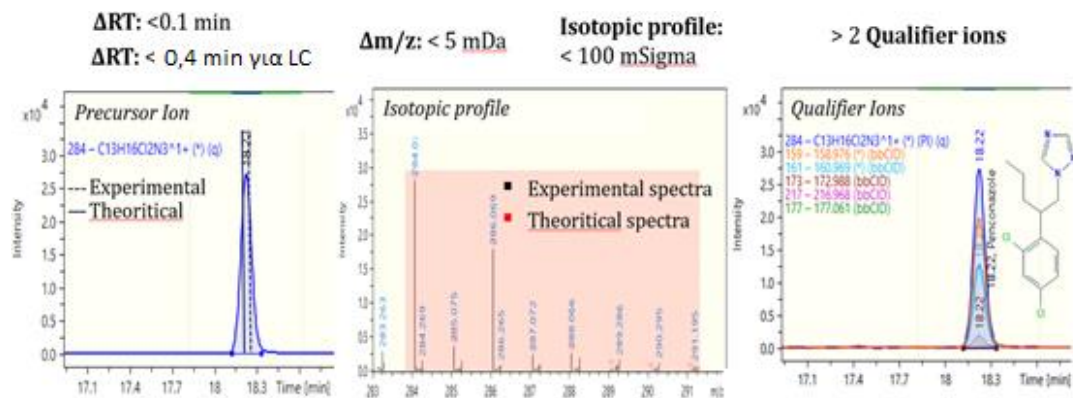
Τα δεδομένα των μεθόδων bbCID χρησιμοποιήθηκαν για τη στοχευμένη ανάλυση των δειγμάτων (σάρωση της βάσης δεδομένων με πάνω από 2,500 αναδυόμενους ρύπους για το LC-QTOF και 300 για την GC-APCI-QTOF), ενώ τα δεδομένα των μεθόδων 5-most abundant ions, χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο προφίλ θραυσματοποίησης.

4.7 Κριτήρια Ταυτοποίησης

Σε πρώτο επίπεδο δημιουργήσαμε την μέθοδο ανάλυσης, την οποία εισαγάγαμε στο λογισμικό TASQ. Βάσει της συγκεκριμένης μεθόδου έγινε η διαλογή των ενώσεων στα δείγματα. Με την μέθοδο αυτή, η ολοκλήρωση των χρωματογραφικών κορυφών έγινε σύμφωνα με τον κοντινότερο χρόνο κατακράτησης και για την παράμετρος S/N τέθηκε ως κατώτερο όριο το 4. Ύστερα από τον έλεγχο ορθής ολοκλήρωσης των χρωματογραφικών κορυφών, η ταυτοποίηση των ενώσεων βασίστηκε στα κριτήρια αξιολόγησης που περιλάμβαναν την ακρίβεια της μάζας, το ισοτοπικό προφίλ, τον χρόνο έκλουσης και την ερμηνεία του φάσματος MS/MS (εικόνα 32).

Τα κριτήρια περιελάμβαναν:

- Την απομάκρυνση των ενώσεων που εντοπίζονται στα δείγματα και δεν παρουσιάζουν χρωματογραφική κορυφή γκαουσιανής μορφής, ούτε έχουν ικανοποιητικό εμβαδόν κορυφής (οφειλόμενη σε χρωματογραφικό θόρυβο).
- Την εφαρμογή ενός ορίου ακρίβειας μάζας 5mDa (απόλυτο σφάλμα, $\Delta m/z$) ή/και 5 ppm (σχετικό σφάλμα) στα πρόδρομα ιόντα.
- Την εφαρμογή ενός ορίου ≤ 1000 mSigma (mSigma είναι το μέτρο της προσαρμογής του πειραματικού στο θεωρητικό ισοτοπικό προφίλ με αναλογίες μάζας και ιόντων, όσο μικρότερη η τιμή, τόσο καλύτερη η αντιστοίχιση, isotopic profile).
- Μέγιστο σφάλμα μεταξύ θεωρητικού και πειραματικού χρόνου κατακράτησης στα $\pm 0,4$ min για LC-QTOF και $< 0,1$ min για GC-QTOF (ΔRT).
- Την παρουσία χαρακτηριστικών ιόντων προσθήκης: $[M+Na]^+$, $[M+K]^+$ και $[M+NH_4]^+$ σε λειτουργία θετικού ηλεκτροψεκασμού, για τις ενώσεις που σχηματίζουν τέτοια ιόντα προσθήκης στο συγκεκριμένο υγροχρωματογραφικό σύστημα.
- Ανίχνευση χαρακτηριστικών θραυσμάτων (όσο περισσότερα θραύσματα ανιχνεύονται τόσο καλύτερη η ταυτοποίηση, άρα και μεγαλύτερη η εμπιστοσύνη) όσο για το GC-QTOF όσο και για το LC-QTOF (qualifier ions).



Εικόνα 28: Κριτήρια ταυτοποίησης για μια ένωση με GC-APCI-QTOF

Κατά την έναρξη της πειραματικής πορείας προστέθηκε στα δείγματα μια σειρά πρότυπων διαλυμάτων (εσωτερικά πρότυπα), για τον έλεγχο σφαλμάτων που οφείλονται είτε στην πειραματική πορεία, είτε σε οργανολογική αστάθεια. Η χρήση τους θα είναι βοηθητική για το κομμάτι της ποσοτικοποίησης των ενώσεων που ανιχνεύονται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 Γενικές παρατηρήσεις

Στα δείγματα πόσιμο νερού και νερών γεωτρήσεων εφαρμόστηκε μία γενική μέθοδος προσδιορισμού αναδυόμενων ρυπών που έχει αναπτυχθεί στο εργαστήριο αναλυτικής χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Η μέθοδος αυτή περιλαμβάνει προκατεργασία με SPE με φυσίγγια με πληρωτικό υλικό C18 για την ανάλυση στο GC-QTOFMS και φυσίγγια με τέσσερα διαφορετικά πληρωτικά υλικά για την προκατεργασία με LC-QTOF-MS. Όσο αφορά την προσυγκέντρωση των δειγμάτων, επιλέχθηκε αρχικός όγκος 1,25L για GC-QTOF-MS (5000 φορές προσυγκέντρωση) και 1,5L (6000) για LC-QTOFMS. Τέλος, τα δείγματα αναλύθηκαν με GC-QTOF-MS και LC-QTOF-MS.

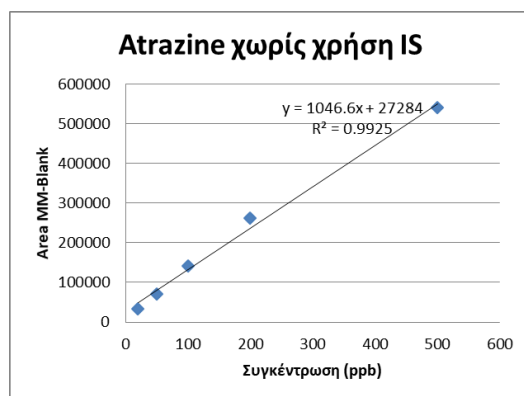
5.2 Εσωτερικά πρότυπα

Η μέθοδος εσωτερικού προτύπου χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της ακρίβειας ενός ποσοτικού προσδιορισμού.

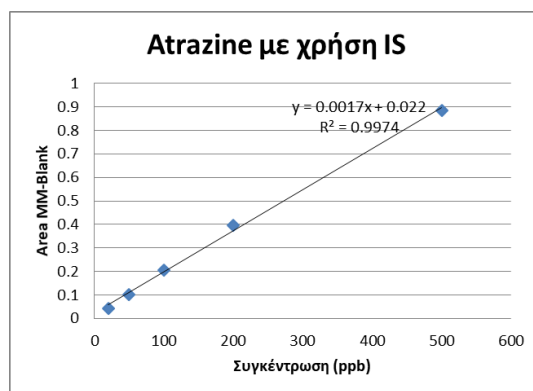
Ένας από τους δείκτες για την κατάλληλη επιλογή εσωτερικού προτύπου, ήταν ο συντελεστής συσχέτισης, των καμπυλών βαθμονόμησης για τα δείγματα προσαρμογής στη μήτρα (matrix matched), με τη χρήση του λόγου:

$$RelativeArea = \frac{Analyte\ Area}{I.S.\ Area}$$

Παρατηρήθηκε ότι ο συντελεστής συσχέτισης των καμπυλών βαθμονόμησης βελτιώθηκε με τη χρήση εσωτερικού προτύπου. Στις παρακάτω εικόνες δίνεται η διαφορά στους συντελεστές συσχέτισης στη χρήση και μη εσωτερικού προτύπου (εικόνες 29 και 30).



Εικόνα 29: Atrazine χωρίς χρήση εσωτερικού προτύπου



Εικόνα 30: Atrazine με χρήση εσωτερικού προτύπου

5.2.1 Εσωτερικά πρότυπα για GC-QTOFMS

Για το GC-QTOFMS χρησιμοποιήθηκαν δευτεριωμένα ανάλογα PAHs, TriphenylPhosphate (TPP) και 2,4,5,6-Tetrachloro-m-xylene. Στην ποσοτικοποίηση χρησιμοποιήθηκε το TriphenylPhosphate.

5.2.2 Εσωτερικά πρότυπα για LC-QTOFMS

Για το LC-QTOFMS χρησιμοποιήθηκαν Sulfadiazine-D4, Sulfadimethoxin-D4, Sulfadimidine-D4, Diuron-D6, BisphenolA-D16, Flunixin-D3, Amphetamine-D6, Cetirizine-D8, Ranitidine-D6, Fenbendazole-D3, Mefenamicacid-D3 και DiethylPhthalate-D4. Κατά την ποσοτικοποίηση συγκρίθηκε η δομή και το logP των ουσιών με εκείνα των εσωτερικών προτύπων.

5.3 Αποτελέσματα

Για την εξαγωγή των τελικών συγκεντρώσεων στα δείγματα, ακολουθήθηκε το πρωτόκολλο που περιγράφεται παρακάτω:

Αρχικά έγινε αξιολόγηση και επιλογή του κατάλληλου εσωτερικού προτύπου για κάθε αναλύτη που δεν υπήρχε διαθέσιμο το αντίστοιχο ισοτοπικά επισημασμένο εσωτερικό πρότυπο. Κατόπιν, ακολούθησε η ποσοτικοποίηση τυχόν επιμολύνσεων που ανιχνεύθηκαν στα τρία λευκά δείγματα γεωτρήσεων και πόσιμου νερού (ProceduralBlank).

Με τη βοήθεια των καμπυλών και εξισώσεων γραμμικής παλινδρόμησης για τα δείγματα προσαρμογής στη μήτρα, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις των αναλυτών σε όλα δείγματα. Από τις τιμές αυτές, αφαιρέθηκαν αντίστοιχα οι επιμολύνσεις. Στους παρακάτω πίνακες δίνονται οι τελικές συγκεντρώσεις των αναλυτών.

Λόγω του πολικού κλάσματος αναμένουμε υδατοδιαλυτές πολικές με μετρίως πολικές ουσίες. Για πιο πολικές ουσίες μπορεί να εφαρμοστεί HILIC.

5.3.1 Αποτελέσματα για GC-APCI-QTOF

Στους παρακάτω πίνακες 10 και 11 δίνονται τα αποτελέσματα για πόσιμο νερό (2^η δειγματοληψία μονο) και νερό γεωτρήσεων για το GC-APCI-QTOF.

Πίνακας 9: Αποτελέσματα GC-APCI-QTOF για πόσιμο νερό της 2ης δειγματοληψίας

Category	Analyte	D1_2nd	D2_2nd	D3_2nd	D4_2nd	D5_2nd	D6_2nd	D7_2nd	D8_2nd	D9_2nd	D10_2nd	LOD	LOQ
		ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L
Pesticides	Methoxychlor (DMTD)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	142	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	14.6	43.8

Πίνακας 10: Αποτελέσματα GC-APCI-QTOF για τα νερά γεωτρήσεων

Category	Analyte	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	LOD	LOQ
		ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L		
Pesticides	Chlorpyrifos Ethyl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4.00	12.0
Pesticides	Pendimethalin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6.00	18.0

(Ως διαχωριστικό δεκαδικών χρησιμοποιείται η τελεία.)

5.3.2 Αποτελέσματα για UPLC -QTOF

Στους πίνακες 11 και 12 δίνονται τα αποτελέσματα για UPLC -QTOF

Πίνακας 11: Αποτελέσματα για νερά γεωτρήσεων για UPLC-QTOF για θετικό και αρνητικό ηλεκτροψεκάσμο

Category	Analyte	G1	G2	G3	G4	G5	G6	G7	G8	G9	G10	G11	G12	LOD	LOQ
		ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L		
Industrial Chemicals	2-Benzothiazolesulfonic acid	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	10.6	<LOD	<LOD	<LOD	4.37	<LOD	<LOD	<LOD	0.542	1.63
Industrial Chemicals	Benzotriazole (BTR)	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	85.6	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	25.1	75.4
Industrial Chemicals	Benzyltrimethylhexadecylammonium	<LOD	4.73	<LOD	<LOD	5.40	<LOD	<LOD	<LOD	2.77	0.33	4.71	<LOD	1.34	4.03
Industrial Chemicals	Benzyltrimethyltetradecylammonium	<LOD	4.98	<LOD	<LOD	<LOD	5.39	<LOD	<LOD	2.92	<LOD	17.9	<LOQ	0.532	1.60
Industrial Chemicals	Diglyme	123	198	150	8.85	27.4	126	7.82	113	56.9	84.0	422	22.2	0.554	1.66
Industrial Chemicals	Ethyl Sulphate (NH4)	<LOD	18.8	43.7	18.0	76.2	16.8	7.2	21.0	35.1	24.5	76.1	<LOD	0.227	0.682
Industrial Chemicals	Hexadecyltrimethylammonium	<LOQ	<LOD	1.71	<LOD	2.14	6.41	1.64	3.62	6.86	<LOD	11.7	16.5	0.430	1.29
Industrial Chemicals	N,N-Dimethyldecylamine	2.85	20.3	27.6	37.2	2.36	<LOD	30.9	8.04	18.3	<LOD	32.3	<LOD	0.980	2.94
Industrial Chemicals	N,N-Dimethyltetradecylamine	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.77	5.32
Industrial Chemicals	N-Methyl-2-pyrrolidone	7.29	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4.86	<LOD	0.512	1.54
Industrial Chemicals	Phosphate-Triphenyl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6.86	226	<LOD	<LOD	0.606	1.82
Industrial Chemicals	Phthalate-Di-n-butyl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	13.0	39.1
Industrial Chemicals	Phthalate-Diethyl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	117	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	9.98	29.9
Industrial Chemicals	Phthalate-Dimethyl	<LOD	56.7	50.8	<LOQ	70.7	63.8	<LOQ	82.4	<LOQ	60.0	111	<LOQ	15.0	44.9
Industrial Chemicals	Tributylamine	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.965	2.90
Industrial Chemicals	Triethylcitrate	3.52	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5.82	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.965	2.90
Industrial Chemicals TPs	N,N-Dimethyldodecylamine N-oxide	<LOD	4.72	3.39	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.949	0.651	1.30	13.1	6.50	0.403	1.21
Industrial Chemicals TPs	N,N-Dimethyltetradecylamine N-oxide	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	1.02	3.07
Natural Occuring Compounds	Adenine	1276	57.7	39.6	1276	<LOD	36.8	1276	64.5	4.24	1276	8.18	22.5	0.579	1.74
Natural Occuring Compounds	Adenosine	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	980	<LOD	<LOD	263	<LOD	83.2	249
Pharmaceuticals and PCPs	3,3-pentamethylene-4-butylolactam	1386	9.78	1276	1276	1276	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.61	4.84
Pharmaceuticals and PCPs	Ajmaline	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	2.81	<LOD	<LOD	<LOD	9.31	<LOQ	0.895	2.68
Pharmaceuticals and PCPs	Atenolol acid (Metoprolol acid)	45.1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.936	2.81
Pharmaceuticals and PCPs	Carbamazepine	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2166	17.9	<LOD	<LOD	23.3	<LOD	<LOD	<LOD	0.893	2.68
Pharmaceuticals and PCPs	DEET (Diethyltoluamide)	9.50	146	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	10.8	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	2.29	6.88
Pharmaceuticals and PCPs	Denatonium	5.37	0.412	0.433	2.98	2.16	1.23	4.40	1.57	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.0508	0.153
Pharmaceuticals and PCPs	Dichlorobenzamide	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.14	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.569	1.71
Pharmaceuticals and PCPs	Esmolol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	0.286	0.858
Pharmaceuticals and PCPs	Fluconazole	27.7	<LOD	<LOD	<LOD	15.1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	2.64	7.91
Pharmaceuticals and PCPs	Irbesartan	110	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	25.7	77.2
Pharmaceuticals and PCPs	Lopinavir	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	23.7	2.21	6.63
Pharmaceuticals and PCPs	Methylephedrine	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	16.6	49.9
Pharmaceuticals and PCPs	Metoclopramide	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	126	<LOD	0.830	2.49
Pharmaceuticals and PCPs	N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-amine	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.557	1.67
Pharmaceuticals and PCPs	Orphenadrine	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3.08	2.91	<LOD	5.32	<LOD	0.374	1.12
Pharmaceuticals and PCPs	Paracetamol	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	11.2	<LOD	14.5	8.21	<LOD	3.47	10.4
Pharmaceuticals and PCPs	Phenylbenzimidazole sulfonic acid	<LOD	4.81	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	11.3	<LOD	<LOD	0.272	0.815
Pharmaceuticals and PCPs	Pindolol	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.29	3.88
Pharmaceuticals and PCPs	Risperidone	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9.83	<LOD	0.300	0.900

Pharmaceuticals and PCPs	Sulfamethoxazole	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	21.9	<LOD	<LOD	<LOD	2.69	8.07
Pharmaceuticals and PCPs	Sulfamethoxazole (Impurity F)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	54.2	<LOQ	<LOD	<LOQ	1.81	5.44
Pharmaceuticals and PCPs	Thiopropazine	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2191	<LOD	<LOD	<LOD	41.2	124
Pharmaceuticals and PCPs	Valsartan	475	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	17.7	53.0
Pharmaceuticals and PCPs	Vigabatrin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	494	15.2	45.6
Pharmaceuticals and PCPs TPs/met	2-Hydroxycarbamazepine	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.90	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.107	0.320
Pharmaceuticals and PCPs TPs/met	Carbamazepine-10.11-dihydro-10.11 dihydroxy	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	16.3	49.0
Pharmaceuticals and PCPs TPs/met	Carbamazepine-10.11-epoxide	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3.51	10.5
Plant Protection Products	1,2-Benzisothiazolinone	6.24	<LOD	<LOD	<LOD	2.97	<LOD	<LOD	<LOD	4.12	<LOD	<LOD	<LOD	0.806	2.42
Plant Protection Products	Asulam	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5.62	16.9
Plant Protection Products	Atrazine	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9.92	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.895	2.68
Plant Protection Products	Azoxystrobin acid	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	32.4	97.2
Plant Protection Products	Boscalid	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	31.1	93.4
Plant Protection Products	Carbendazim	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	229	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	69.5	208
Plant Protection Products	Chlorpyrifos	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.59	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.437	1.31
Plant Protection Products	Clothianidin	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	27.4	82.1
Plant Protection Products	Dimethachlor	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.80	8.41
Plant Protection Products	Diuron	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6.13	18.4
Plant Protection Products	Imidacloprid	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	20.8	62.4
Plant Protection Products	Lenacil	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	274	<LOQ	65.3	281	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.781	2.34
Plant Protection Products	Linuron	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	3.03	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6.13	18.4
Plant Protection Products	Metalaxyl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6.67	<LOD	<LOD	7.77	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.680	2.04
Plant Protection Products	Metamitron	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9.87	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.263	0.788
Plant Protection Products	Methomyl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	210	12.20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.494	1.48
Plant Protection Products	Metolachlor	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	191	<LOD	26.9	109	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.82	8.46
Plant Protection Products	Monuron	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6.13	18.4
Plant Protection Products	Myclobutanil	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5.13	<LOD	3.77	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.654	1.963
Plant Protection Products	Nicosulfuron	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	4.67	6.61	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.445	1.33
Plant Protection Products	Penconazole	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.05	3.15
Plant Protection Products	Picolinafen	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	13.4	1.76	0.416	0.441	1.32
Plant Protection Products	Piperonyl butoxide	1451	435	343	690	487	512	997	1399	1422	1077	<LOD	1629		
Plant Protection Products	Propanil	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.38	7.14
Plant Protection Products	Quinalofop	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.799	2.40
Plant Protection Products	Rimsulfuron	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	6.89	20.7
Plant Protection Products	Sethoxydim Peak 2	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.12	3.35
Plant Protection Products	Simazine	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	21.9	17.2	14.9	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.45	7.34
Plant Protection Products	Sulcotrione	<LOD	1.99	1.73	<LOD	<LOD	<LOD	2.14	8.60	7.80	<LOQ	<LOD	4.33	0.432	1.30
Plant Protection Products	Tebutame	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.24	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.680	2.04
Plant Protection Products	Thiacloprid	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	0.942	2.82
Plant Protection Products TPs/met	Atrazine-desethyl	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	24.0	71.9
Plant Protection Products TPs/met	Benzotriazole -4-Me	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	15.4	46.3
Plant Protection Products TPs/met	Dimethachlor-ESA	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	19.3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.80	8.41
Plant Protection Products TPs/met	Metamitron-desamino	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	50.9	9.02	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.263	0.788
Plant Protection Products TPs/met	Metolachlor-ESA	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	161	46.2	66.2	25.0	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3.67	11.0

Plant Protection Products TP/met	Metribuzin-Desamino (DA)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	30.9	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3.90	11.7
Plant Protection Products TP/met	Propazine-2-hydroxy (Prometon-Hydroxy)	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	40.3	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.82	8.47
Stimulants	Nicotine	98.8	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	150	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	21.8	65.3
Stimulants TP/met	Theobromine	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	43.1	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.38	4.14
Stimulants TP/met	Theophylline	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	25.0	75.0
Artificial sweeteners	Acesulfame	<LOD	<LOQ	<LOD	11.4	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	13.21	<LOQ	<LOD	<LOD	2.90	8.69
Artificial sweeteners	Sucralose	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	69.7	209
Industrial Chemicals	AES-C12, n=0	86,0	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5.56	16.7
Industrial Chemicals	AES-C12, n=1	30,0	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5.56	16.7
Industrial Chemicals	AES-C12, n=2	24,0	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5.56	16.7
Industrial Chemicals	AES-C12, n=3	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5.56	16.7
Industrial Chemicals	AES-C12, n=4	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5.56	16.7
Industrial Chemicals	Bisphenol S	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	10.4	9.49	<LOD	1.32	3.97
Industrial Chemicals	C10-LAS	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	377	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	37.5	112
Industrial Chemicals	C11-LAS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	267	<LOD	<LOD	152	<LOQ	211	37.5	112
Industrial Chemicals	C12-LAS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	214	37.5	112
Industrial Chemicals	N-Butylbenzenesulfonamide	9.49	9.97	28.9	26.9	29.6	41.3	34.2	18.0	20.8	36.4	75.7	77.8	0.710	2.13
Industrial Chemicals	Nonylphenol (4-NP)	383	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOQ	<LOD	<LOQ	53.9	<LOD	<LOD	11.3	33.8
Industrial Chemicals	PFHxA	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	31.9	<LOD	<LOD	110	<LOD	180	10.5	31.6
Industrial Chemicals	PFHxS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	10.5	31.6
Industrial Chemicals	PFOA	<LOD	<LOD	<LOD	52.6	<LOD	72.0	73.4	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	7.67	23.0
Industrial Chemicals	PFOS	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	32.0	30.4	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	9.21	27.6
Pharmaceuticals and PCPs	Benzenesulfonate-4-hydroxy	<LOD	14.7	<LOQ	<LOQ	14.8	13.5	11.6	15.0	17.6	28.6	64.9	<LOD	3.58	10.7
Pharmaceuticals and PCPs	Diphenylphosphate	24.7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	10.3	24.4	<LOQ	<LOD	0.962	2.88
Pharmaceuticals and PCPs	Gemfibrozil	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOQ	<LOD	2.28	6.84
Pharmaceuticals and PCPs	Methylparaben	<LOQ	<LOQ	<LOD	2.99	3.06	4.55	4.88	3.42	<LOQ	5.73	37.7	4.81	0.720	2.16
Pharmaceuticals and PCPs	Propylparaben	<LOQ	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	5.23	<LOD	<LOD	7.25	<LOD	0.883	2.65
Plant Protection Products	Bentazone	<LOD	<LOD	<LOD	7.48	62.6	<LOD	<LOQ	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.40	7.21
Plant Protection Products	Lenacil	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	43.7	<LOD	8.42	52.7	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.0828	0.248
Plant Protection Products	Linuron	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	3.11	0.165	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	1.79	5.36
Plant Protection Products	Propanil	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	2.20	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.249	0.746
Plant Protection Products TP/met	Metolachlor CGA 368208	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	6.00	4.24	2.26	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	0.255	0.765

Category	Analyte	1st D1	1st D2	1st D3	1st D4	1st D5	1st D6	1st D7	1st D8	1st D9	1st D10	2nd D1	2nd D2	2nd D3	2nd D4	2nd D5	2nd D6	2nd D7	2nd D8	2nd D9	2nd D10	3rd D1	3rd D2	3rd D3	3rd D4	3rd D5	3rd D6	3rd D7	3rd D8	3rd D9	3rd D10	LOD	LOQ		
		ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L	ng/L				
Industrial Chemicals	Benzophenon 3 (=2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon)	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	9.26	27.8	
Industrial Chemicals	Benzotriazole (BTR)	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	11.2	33.6	
Industrial Chemicals	Dimethylanilin (N,N-)	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	3.9	<LO D	0.9	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	0.96	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	0.185	0.554	
Industrial Chemicals	Ethoxyquin	0.69	0.4	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	0.5	<LO D	<LO D	<LO D	0.41	0.37	0.58	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	0.926	2.78		
Industrial Chemicals	Ethyl Sulphate (NH4)	55.2	91.5	91.8	89.5	15.4	<LO D	<LO D	20.3	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	47.8	<LO D	<LO D	30.6	32.0	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	110	76.0	106	99.1	110	105	<LO D	93.4	132	0.227	0.682	
Industrial Chemicals	Phosphate-triethyl	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	15.1	45.3	
Industrial Chemicals	Bisphenol S	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	4.4	<LO D	1.9	3.7	<LO D	6.6	6	10	<LO D	<LO D	<LO D	0.556	1.67	
Industrial Chemicals	N-Methyl-2-pyrrolidone	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	12.5	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	6.6	<LO D	<LO D	3.2	<LO D	<LO D	0.613	1.84		
Industrial Chemicals	Methacrylamide	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	139	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	91.1	<LO D	8.1	12.9	0.557	1.67	
Industrial Chemicals	Benzylidimethyltetradecylam monium	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	5.7	2.0	<LO D	6.6	<LO D	8.1	9	12.9	0.0386	0.116	
Industrial Chemicals	Octylphenol monoethoxylates (OP1EO)_NH4 adduct	1.45	1.9	1.9	0.8	2.1	1.4	1.9	1.7	0.2	0.94	1.28	<LO D	1.44	1.82	1.91	1.49	0.86	0.14	9.78	1.23	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	0.250	0.750	
Industrial Chemicals	Triethylcitrate	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	1.94	5.81	
Pharmaceuticals and PCPs	Caffeine	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	39.8	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	10.1	30.4	
Pharmaceuticals and PCPs	Clobenzepam	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	14.5	43.5	
Pharmaceuticals and PCPs	DEET (Diethyltoluamide)	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	106	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	12.7	161	14.7	13.8	<LO D	19.1	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	4.19	12.6	
Pharmaceuticals and PCPs	DMST (N,N-Dimethyl-N'-p-tolylsulphamide)	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	8.95	26.9	
Pharmaceuticals and PCPs	Levetiracetam	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	196	235	223	<LO D	<LO D	<LO D	95.8	122	89.8	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	14.5	43.5		
Pharmaceuticals and PCPs	Metformin	106	160	154	96.1	123	116	122	82.2	109	62.3	<LO D	64.3	68.3	64.4	117	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	18.5	55.5	
Pharmaceuticals and PCPs	Methoxyphenamine	4.87	7.7	7.6	5.3	5.9	5.8	4.9	7.2	8.8	4.10	4.49	4.01	3.92	4.51	9.24	0.26	0.13	0.16	0.34	0.27	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	0.716	2.15	
Pharmaceuticals and PCPs	Paclotrazole	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	1.05	3.15	
Pharmaceuticals and PCPs	Pyrimidinol	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	71.8	17.5	52.6
Pharmaceuticals and PCPs	Tributylamine	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	4.42	<LO D	8.72	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	3.9	9	<LO D	1.05	3.14
Pharmaceuticals and PCPs	Finasteride	<LO D	<LO D	8.2	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	0.856	2.57	
Pharmaceuticals and PCPs	Lauryl diethanolamide	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	521	71.3	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	698	<LO D	487	953	<LO D	634	178	132	191	255	144	183	109	553	<LO D	<LO D	<LO D	0.371	1.11		
Pharmaceuticals and PCPs	N-Methylododecylamine	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	25.5	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	23.8	0.670	2.01	
Pharmaceuticals and PCPs	N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-amine	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	1.00	3.01	
Plant Protection Products	Methoprotryne	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	4.49	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	0.742	2.23	
Plant Protection Products	Myclobutanil	4.65	1.0	<LO D	1.0	1.2	1.6	1.3	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	1.77	1.06	<LO D	1.34	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	0.320	0.959		
Plant Protection Products	Propham	40.8	49.2	67.6	65.4	42.9	51.2	45.8	<LO D	<LO D	20.9	17.1	18.3	14.5	14.8	29.2	13.0	<LO D	13.3	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	0.171	0.514		

Industrial Chemicals	C10-LAS	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	331	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	203	<LO D	402	1.10	3.30			
Industrial Chemicals	C11-LAS	<LO D	<LO D	690 0	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	608	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	689	<LO D	774	1.10	3.30			
Industrial Chemicals	C12-LAS	<LO D	973	<LO D	620	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	22. 2	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	351	<LO D	356	1.10	3.30			
Industrial Chemicals	C13-LAS	<LO D	308 4	<LO D	195 9	315	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	135	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	164	<LO D	<LO D	1.10	3.30			
Industrial Chemicals	C14-LAS	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO Q	7.5 3	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	1.10	3.30		
Industrial Chemicals	N-Butylbenzenesulfonamide	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	13.9	22.0	<LO D	6.6 7	<LO D	<LO D	18. 7	3.8 4	7.9 8	6.6 6	50. 8	6.8 3	20.1	0.710	2.13			
Industrial Chemicals	PFHxA	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO Q	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	21.4	64.1		
Pharmaceuticals and PCPs	Benzenesulfonate-4-hydroxy	510	534	473	350	486	579	257	245	272	184	138	154	232	134	251	10.9	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	25. 2	22. 8	16. 6	13. 2	14. 2	15. 9	<LO D	20. 1	18.3	3.58	10.7		
Pharmaceuticals and PCPs	Ethylparaben	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	1.4 5	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	1.4 3	<LO D	<LO Q	0.428	1.28		
Pharmaceuticals and PCPs	Methylparaben	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	4.2	<LO Q	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	3.1 5	<LO Q	2.41	0.720	2.16	
Pharmaceuticals and PCPs	Propylparaben	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	3.7 4	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	6.69	<LO D	4.3 4	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO Q	3.0 4	<LO Q	0.883	2.65
Pharmaceuticals and PCPs	Propylthiouracil	2.10	<LO D	8.0 4	<LO D	6.0 2	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO Q	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	1.29	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	0.320	0.960	
Pharmaceuticals and PCPs	Salicylamide	<LO D	<LO Q	<LO Q	<LO Q	<LO Q	<LO Q	<LO Q	<LO Q	<LO Q	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	32.0	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	8.71	26.1	
Plant Protection Products	Tetradecylsulfate	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	538	117 6	110 8	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	156 2	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	<LO D	988	188	793	6.61	19.8		

Πίνακας 12: Αποτελέσματα για UPLC-QTOF για τα ποσιμα νερά για θετικό και αρνητικό ηλεκτροψεκασμό

5.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

5.4.1 Συζήτηση αποτελεσμάτων GC-APCI-QTOF

Στα δείγματα νερών από γεωτρήσεις ανιχνεύτηκαν 2 φυτοπροστατευτικές ουσίες, και οι δύο κάτω από το όριο ποσοτικοποίησης. Το δείγμα G5 είναι επιβαρυνμένο περισσότερο από τα άλλα δείγματα με φυτοπροστατευτικές ουσίες (pesticides).

Στα δείγματα πόσιμων νερών μόνο ένα σημείο δειγματοληψίας είναι επιβαρυνμένο με φυτοπροστατευτική ουσία (Methoxychlor-DMTD)

Στον παρακάτω πίνακα δίνεται το όριο νομοθεσίας Οδηγία 2013/39/ΕΕ [51] για μια ένωση που ανιχνεύτηκε σε χαμηλότερη τιμή από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία.

Category	Νομοθεσία µg/L	Μέγιστη Συγκέντρωση σε Δείγμα
Chlorpyrifos Ethyl	0.03	<LOQ=12,0 ng.L

5.4.2 Συζήτηση αποτελεσμάτων UPLC-QTOF

5.4.2.1 Όρια Νομοθεσίας

Παρακάτω δίνεται πίνακας με τα όρια νομοθεσίας για ουσίες που ανιχνεύτηκαν στα νερά γεωτρήσεων.

Αναλύτης	Νομοθεσία ng/L	Μέγιστη Συγκέντρωση σε Δείγμα (ng/L)
Atrazine	600	9.92
Chlorpyrifos	30.0	2.59
Diuron	200	<LOQ (=18.4)
Simazine	1,00	21.9
Nonylphenol (4-NP)	300	383
PFOS	0.65	30.4

Παρατηρούμε ότι μόνο δύο ουσίες PFOS και Nonylphenol ξεπερνούν τα όρια της Νομοθεσίας (κατά 50 και 0,1 φορές αντιστοίχα).

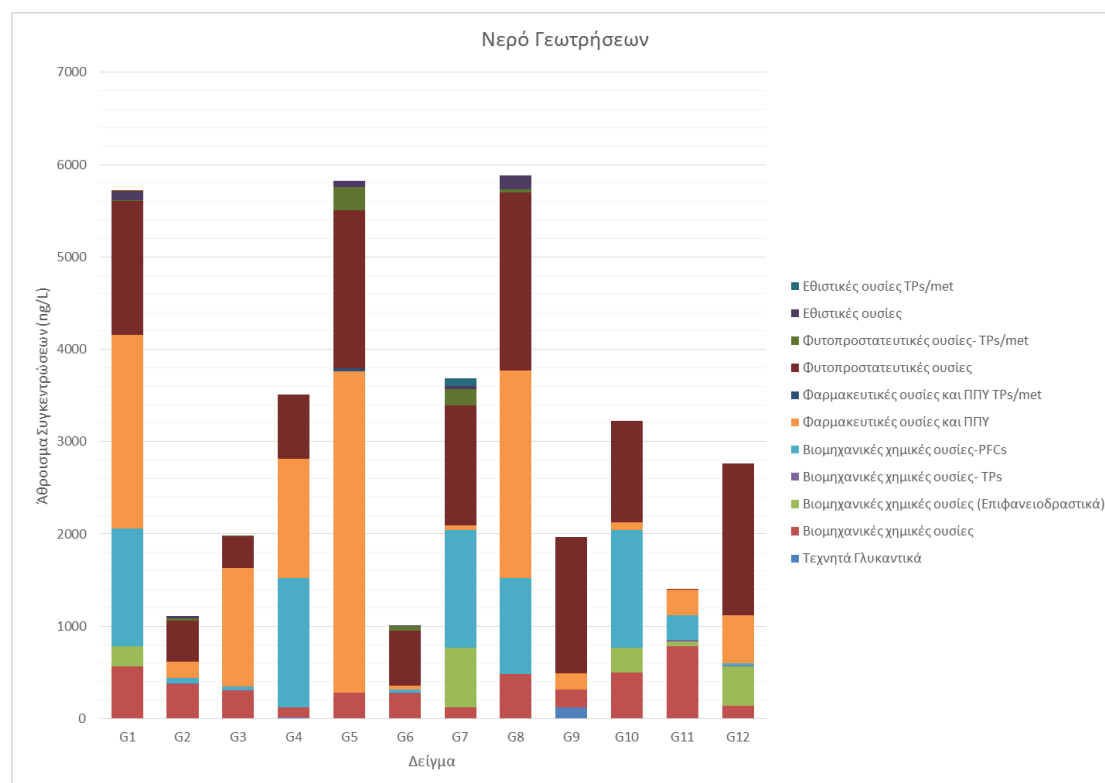
Επίσης, ανιχνεύτηκαν 7 κοινές ενώσεις : Linuron, Metolachlor, Metribuzin, Penconazole, Propanil, Pyrimethanil, Simazine. Οι ενώσεις αυτές ανιχνεύτηκαν τόσο με GC-APCI-QTOF-MS όσο και με UPLC-QTOF-MS καθώς είναι συμπληρωματικές τεχνικές.

Στις παρακάτω εικόνες δίνονται διαγράμματα των αποτελεσμάτων.

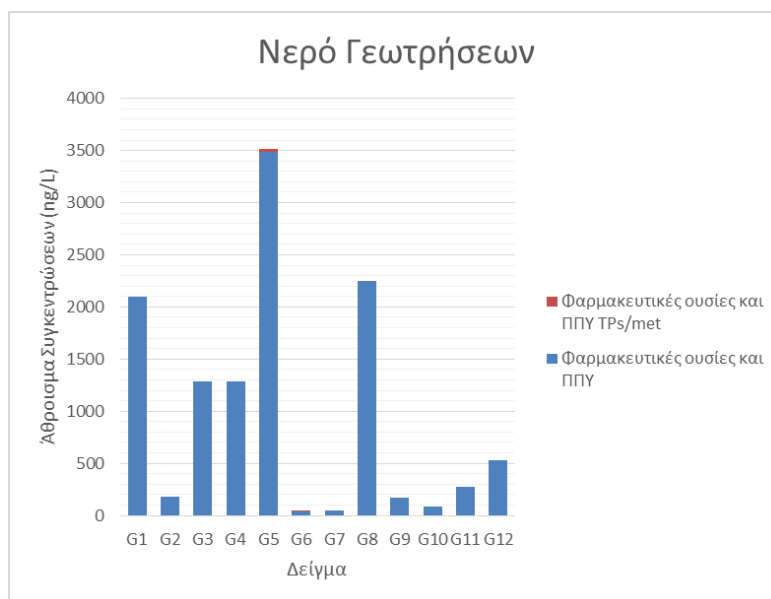
5.4.2.2 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ΑΠ στα νερά γεωτρήσεων

Συνολικά ανιχνεύτηκαν 115 ΑΠ . Από αυτά τα 35 είναι Βιομηχανικά χημικά, τα 2 είναι φυσικά συστατικά, τα 31 είναι φαρμακευτικές ουσίες και ΠΠΥ, τα 2 είναι τεχνητά γλυκαντικά, τα 43 είναι Φυτοπροστατευτικά προϊόντα και τα 3 είναι διεγερτικά.

Στην εικόνα 31 παρατηρούμε ότι η κατηγορία με την μεγαλύτερη συγκέντρωση στα νερά γεωτρήσεων είναι οι φαρμακευτικές ουσίες και τα προϊόντα προσωπικής υγιεινής. Ακολουθούν οι φυτοπροστατευτικές ουσίες και οι βιομηχανικές ουσίες. Σε μικρότερη συγκέντρωση από όλες βρίσκονται τα τεχνητά γλυκαντικά.

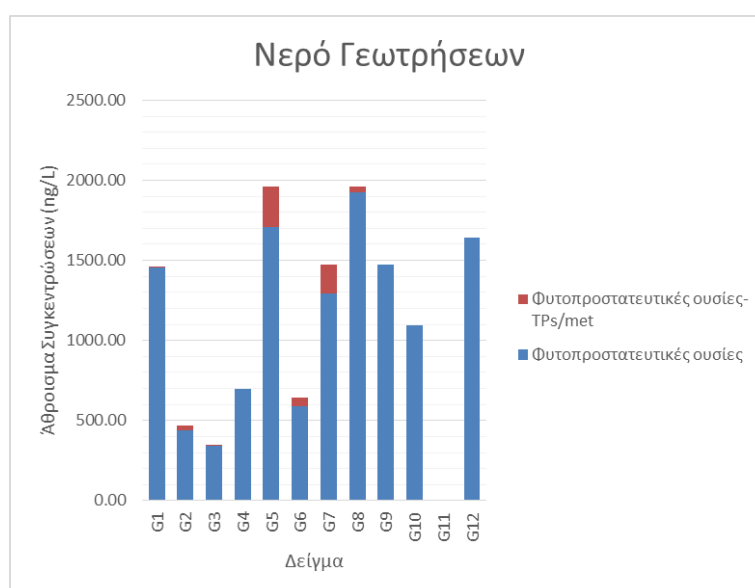


Εικόνα 31: Διάγραμμα του αθροίσματος των συγκεντρώσεων όλων των ουσιών σε όλα τα δείγματα γεωτρήσεων



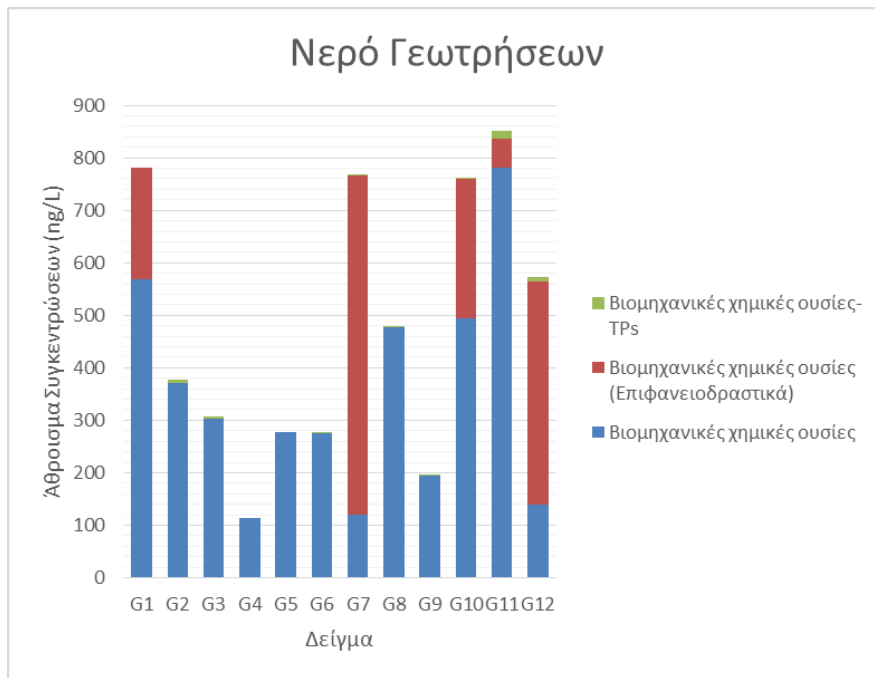
Εικόνα 32: Άθροισμα συγκεντρώσεων των Φαρμακευτικών ουσιών και ΠΠΥ και των μεταβολιτών τους στα νερά γεωτρήσεων

Παρατηρούμε ότι οι φαρμακευτικές ουσίες και τα ΠΠΥ εμφανίζονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο δείγμα G5.



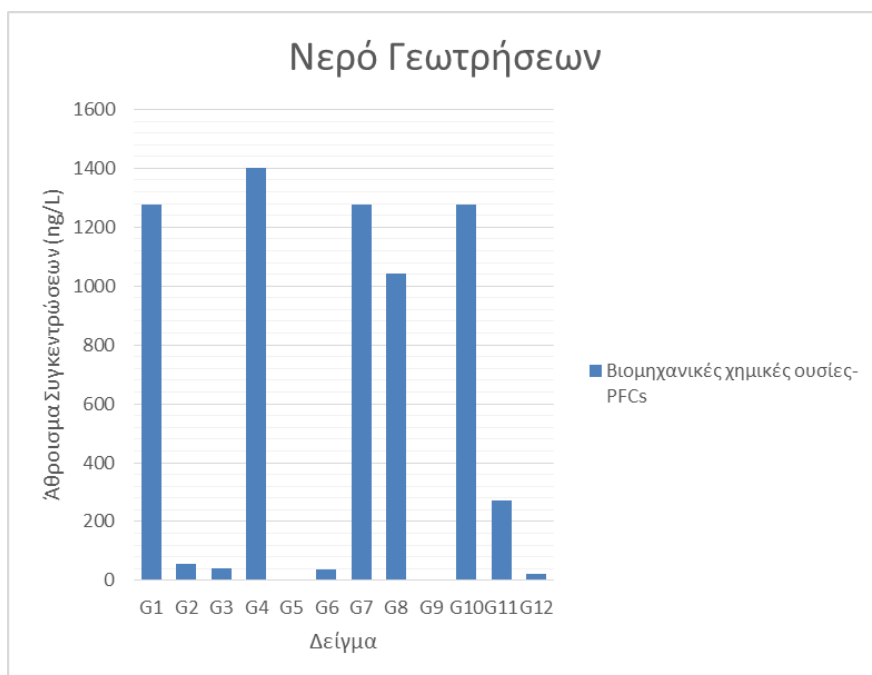
Εικόνα 33: Άθροισμα συγκεντρώσεων Φυτοπροστατευτικών ουσιών και μεταβολιτών τους στα νερά γεωτρήσεων

Παρατηρούμε ότι οι φυτοπροστατευτικές ουσίες εμφανίζονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο δείγμα G8.



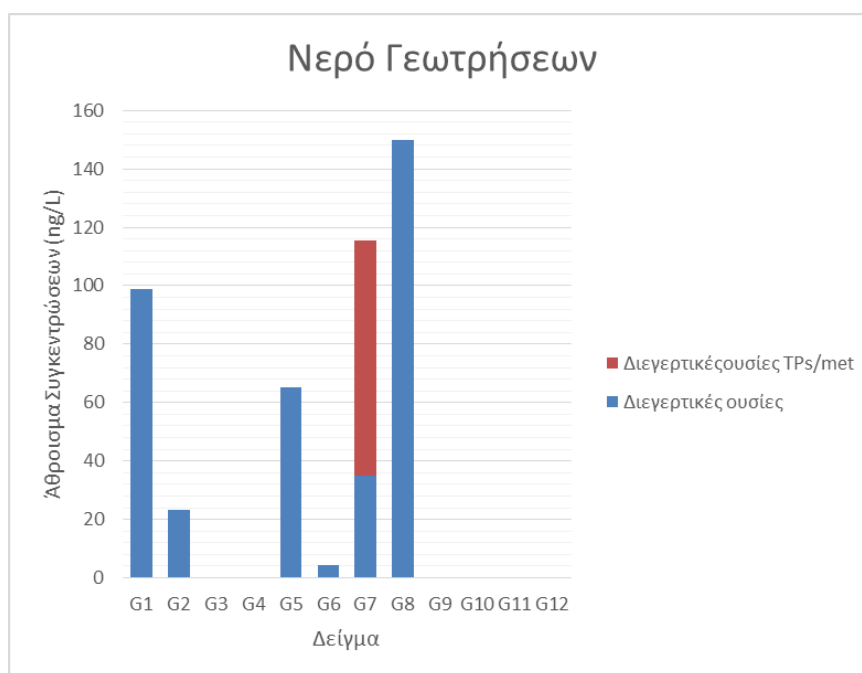
Εικόνα 34: Άθροισμα συγκεντρώσεων Βιομηχανικών ουσιών και των μεταβολιτών τους στα νερά γεωτρήσεων

Παρατηρούμε ότι οι βιομηχανικές ουσίες εμφανίζονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο δείγμα G11 ενώ τα επιφανειοδραστικά στο δείγμα G7.



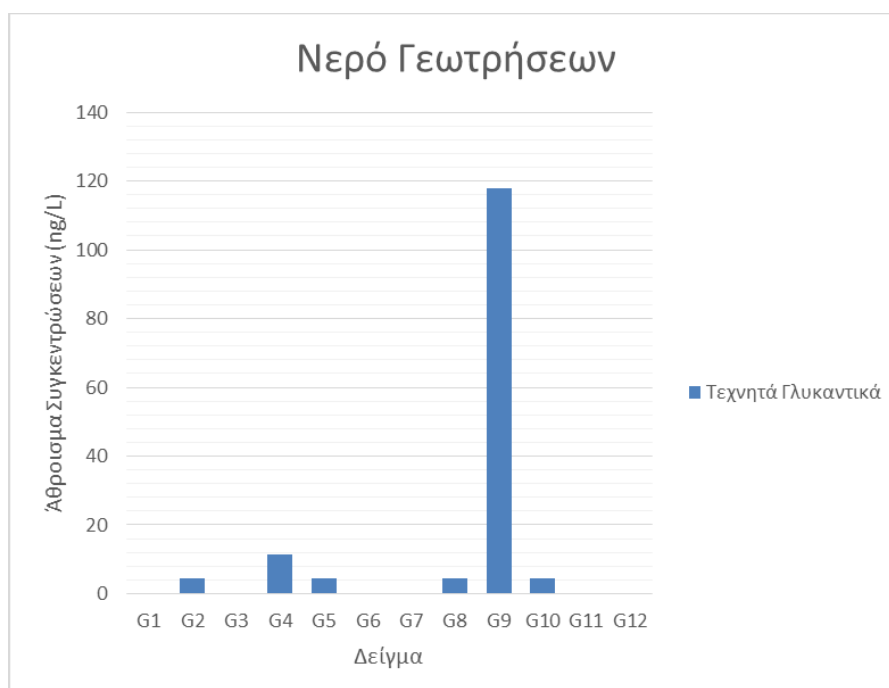
Εικόνα 35: Άθροισμα συγκεντρώσεων των PFAS στα νερά γεωτρήσεων

Η μεγαλύτερη συγκέντρωση PFCs παρατηρείται στο δείγμα G4 και ακολουθούν τα δείγματα G1, G7 και G10.



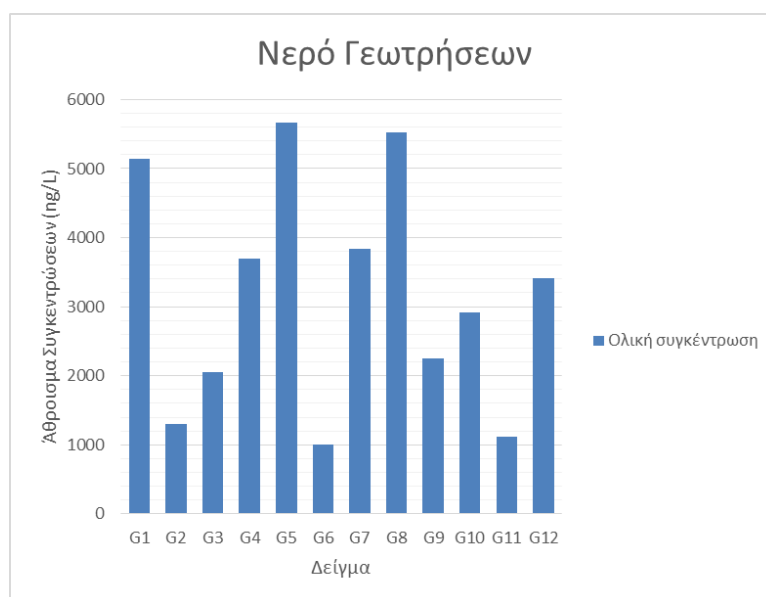
Εικόνα 36: Άθροισμα συγκεντρώσεων Διεγερτικών ουσιών και μεταβολιτών τους στα νερά γεωτρήσεων

Οι διεγερτικές ουσίες εμφανίζονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο δείγμα G8.



Εικόνα 37: Άθροισμα συγκεντρώσεων Τεχνητών γλυκαντικών στα νερά γεωτρήσεων

Παρατηρούμε ότι τα τεχνητά γλυκαντικά εμφανίζονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο δείγμα G9.



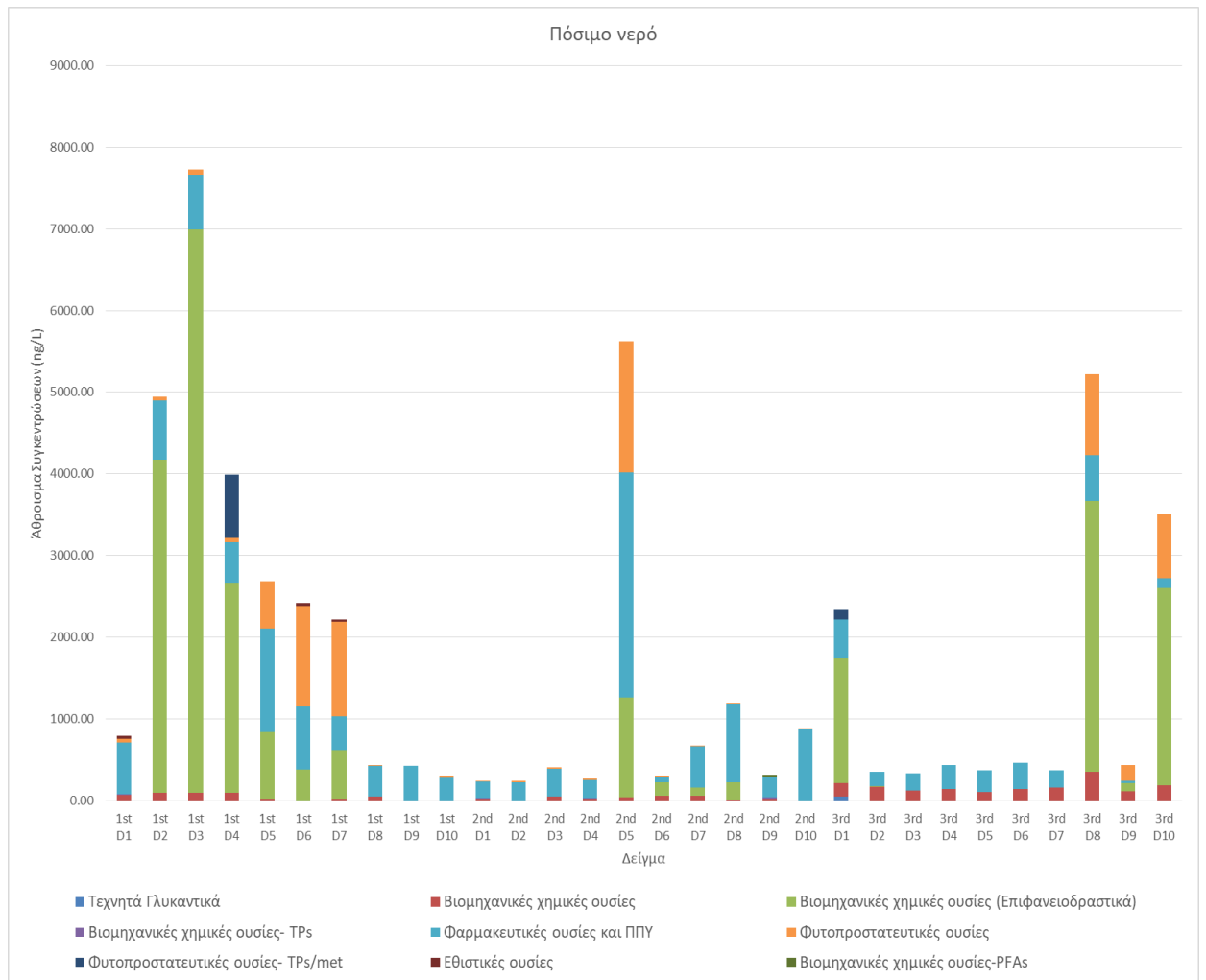
Εικόνα 38: Ολική συγκέντρωση ουσιών στα δείγματα νερών γεωτρήσεων

Στην εικόνα 40 παρατηρούμε ότι το δείγμα με την μεγαλύτερη επιβάρυνση με ουσίες είναι το G5 και ακοθουθεί το G8 και το G1. Τα λιγότερο επιβαρυσμένο δείγμα είναι το G6.

5.4.2.3 Παρουσίαση αποτελεσμάτων ΑΠ στα πόσιμα νερά

Ανιχνεύτηκαν συνολικά 68 ΑΠ. Από αυτά τα 37 είναι Βιομηχανικά χημικά, τα 20 είναι Φαρμακευτικά προϊόντα και ΠΠΥ, τα 9 είναι Φυτοπροστατευτικά προϊόντα, το 1 είναι Διεγερτικό και το 1 Τεχνητό γλυκαντικό.

Στην εικόνα 39 παρατηρούμε ότι η κατηγορία με την μεγαλύτερη συγκέντρωση είναι τα Επιγανειοφραστικά (Βιομηχανικές ουσίες). Ακολουθούν οι Φαρμακευτικές ουσίες και οι Φυτοπροστατευτικές ουσίες. Σε μικρότερη συγκέντρωση και εδώ βρίσκονται τα τεχνητά γλυκαντικά.



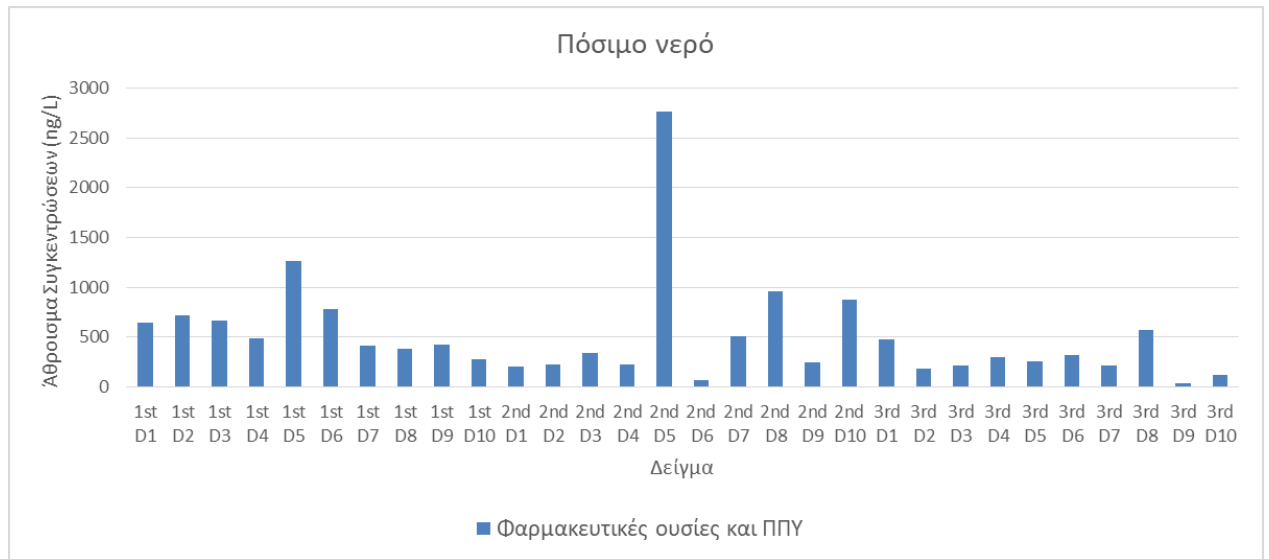
Εικόνα 39: Αθροισμα συγκεντρώσεων όλων των ουσιών σε όλα τα δείγματα στα πόσιμα νερά



Εικόνα 40: Αθροισμα συγκεντρώσεων των Βιομηχανικών ουσιών στα πόσιμα νερά

Παρατηρούμε ότι οι Βιομηχανικές ουσίες εμφανίζονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο δείγμα D8 της 3ης δειγματοληψίας. Τα Επιφανειοδραστικά

εμφανίζονται κυρίως στην 1η δειγματοληψία.



Εικόνα 41: Αθροισμα συγκεντρώσεων Φαρμακευτικών ουσιών και ΠΠΥ στα δείγματα πόσιμου νερού

Οι Φαρμακευτικές ουσίες και τα ΠΠΥ εμφανίζονται κυρίως στο δείγμα D5 της 2ης δειγματοληψίας.



Εικόνα 42: Αθροισμα συγκεντρώσεων Φυτοπροστατευτικών ουσιών και μεταβολιτών τους στα πόσιμα νερά

Οι Φυτοπροστατευτικές ουσίες εμφανίζονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στο δείγμα G5 της 2ης δειγματοληψίας.



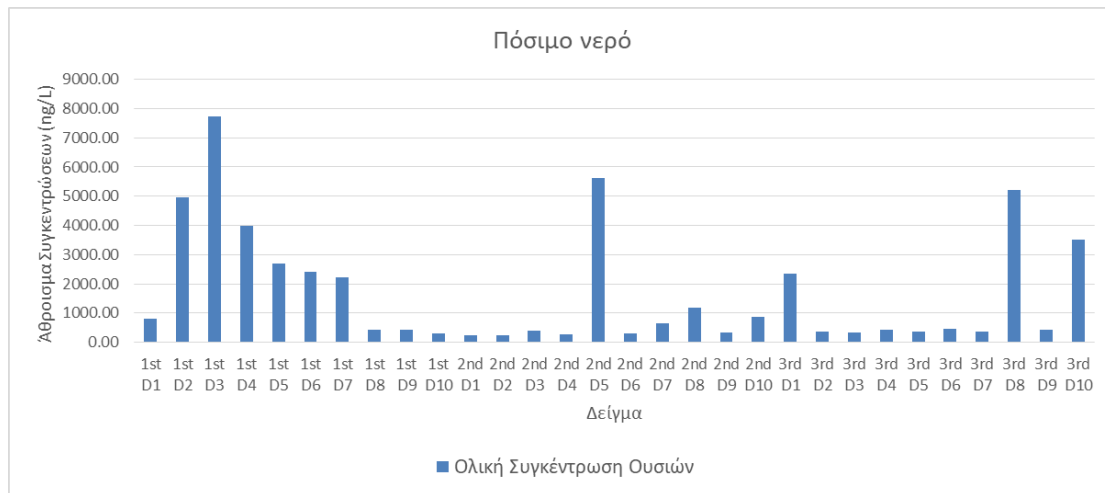
Εικόνα 43: Αθροισμα συγκεντρώσεων Τεχνητών γλυκαντικών στα πόσιμα νερά

Τα τεχνητά γλυκαντικά εμφανίστηκαν μόνο σε ένα δείγμα (D1 3ης δειγματοληψίας).



Εικόνα 44: Αθροισμα συγκεντρώσεων Διεγερτικών ουσιών στα πόσιμα νερά

Οι εθιστικές ουσίες εμφανίστηκαν μόνο στη 1^η δειγματοληψία.



Εικόνα 45:Ολική συγκέντρωση ουσιών στα πόσιμα νερά

Στην εικόνα 48 παρατηρούμε ότι το δείγμα με την μεγαλύτερη επιβάρυνση σε ουσίες είναι το D1 της 1^{ης} δειγματοληψίας και ακολουθεί του D5 της 2^{ης} δειγματοληψίας. Γενικά η περισσότερο επιβαρυμένη είναι η 1^η δειγματοληψία και η λιγότερο επιβαρυμένη η 2^η.

5.4.2.3 Σύγκριση των αποτελεσμάτων της μελέτης με την διεθνή βιβλιογραφία

Ας μελετήσουμε τώρα και ας συγκρίνουμε τα αποτελέσματά μας με εκείνα άλλων επιστημόνων σε άρθρα τους. Συμπεραίνουμε λοιπόν τα εξής:

Ανα κατηγορία ενώσεων παρατηρούμε ότι για:

Benzotriazoles

- Νερά Γεωτρήσεων: Ανιχνεύτηκαν εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις σε αεροδρόμιο της Βόρειας Αμερικής[52] των Benzotriazole and 5-Tolytriazole (126 mg/L and 17 mg/L αντίστοιχα) ενώ στην παρούσα έρευνα βρέθηκαν σε 85,6 και 15,3 ng/L (<LOQ=43,3 ng/L) . Σε αεροδρόμιο της Νορβηγίας η Benzotriazole βρέθηκε 1.1 mg/L. Οι Loos et al. (2010) σε 164 δείγματα νερών γεωτρήσεων σε 23 Ευρωπαϊκές χώρες βρήκαν μέγιστες συγκεντρώσεις των Benzotriazole και 5-Tolytriazole 1032 ng/L και 516 ng/L
- Πόσιμο νερό: Στην Ολλανδία βρέθηκαν συγκεντρώσεις της Benzotriazole από 10 ng/L έως 200 ng/L και 0.6 to 79.4 ng/L στο Ηνωμένο Βασίλειο[52]. Στην παρούσα έρευνα βρέθηκαν έως 16.3 (<LOQ=3.60 ng/L) ng/L.

Φαρμακευτικά προϊόντα

- Νερά Γεωτρήσεων: Έρευνα στην Πορτογαλία βρέθηκαν Carbamazepine 20.0 έως 23.8 ng/L (εδώ 2166 ng/L η υψηλότερη συνκέντρωση, 23.3 η χαμηλότερη). Στην Κορέα βρέθηκε Sulfamethoxazole με συγκέντρωση έως 4.23 ng/L (εδώ έως 21.9 ng/L)[53].
- Πόσιμο νερό: Στην Νιγηρία ανιχνεύτηκε Metformin με συγκεντρώσεις 0.5–1760 ng/L (εδώ 123 ng/L)[54].

Γλυκαντικά

- Νερά Γεωτρήσεων: Στην Κορέα βρέθηκε Acesulfame με συγκέντρωση έως 110 ng/L (εδώ έως 13.2 ng/L) ενώ δεν ανιχνεύτηκε Sucralose (εδώ ανιχνεύτηκε με συγκέντρωση έως 104 ng/L < LOQ=209 ng/L)[55].

Φυτοπροστατευτικά

- Νερά Γεωτρήσεων: Στην Ιταλία (Tidone Valley) βρέθηκε Penconazole σε συγκέντρωση 100 ng/L (εδώ έως 1.57 ng/L LOQ=3.15 ng/L), Metolachlor σε συγκέντρωση 10,0 ng/L (εδώ έως 191 ng/L)[56]. Οι B. Mohan Sharma et al. σε έρευνα που πραγματοποίησαν σε νερά γεωτρήσεων στην Ινδία ανίχνευσαν μεταξύ άλλων DEET, carbamazepine (< LOD 27.2 ng/L), Sulfamethoxazole (σε ποτάμι) ενώ στην έρευνά μας ανιχνεύτηκαν σε συγκεντρώσεις από έως 5.37, 2166 και 21.9 ng/L αντίστοιχα[46]. Aliasha L. Krall et al. ανίχνευσαν σε νερά γεωτρήσεων carbamazepine σε συγκέντρωση 0.11 µg/L [47]. Οι M. Clara et al. ανίχνευσαν carbamazepine σε νερά γεωτρήσεων έως 1000 ng/L [48]. Οι K. Kiefer et al. ανίχνευσαν σε νερά γεωτρήσεων στην Τσεχία φυτοπροστατευτικά Atrazine και Atrazine-desethyl σε συγκεντρώσεις έως 100 ng/L, όπως ανιχνεύτηκαν και στη δική μας έρευνα με συγκεντρώσεις έως 9.92 και 36,0 (< LOQ=71,9 ng/L) αντίστοιχα. Επίσης ανίχνευσαν Dimethachlor TPCGA 369873 σε μέγιστη συγκέντρωση 95 ng/L ενώ εδώ ανιχνεύσαμε Dimethachlor (μέγιστη συγκέντρωση 4,21 < LOQ=8,41 ng/L) και Dimethachlor-ESA (μέγιστη συγκέντρωση 4,21 < LOQ=8,41 ng/L). Ακόμη, ανίχνευσαν Metolachlor TPCGA 368208 με μέγιστη συγκέντρωση 150 ng/L, ενώ στην έρευνά μας βρέθηκε Metolachlor και Metolachlor-ESA με μέγιστες συγκεντρώσεις 191 και 161 ng/L. Τέλος ανίχνευσαν Nicosulfuron TO-AUSN (47 ng/L) και Metalaxyl-M TP

CGA 108906 (8,8 ng/L) ενώ στην έρευνά μας ανιχνεύτηκαν Nicosulfuron (6.61 ng/L) και Metalaxyl (7.77 ng/L) [49].

- Πόσιμο νερό: Στην Ολλανδία βρέθηκε Alachlor σε συγκέντρωση μεταξύ 75-100 ng/L ενώ στην παρούσα έρευνα ανιχνεύτηκε Alachlor-ESA σε συγκέντρωση 752 ng/L σε ένα δείγμα[57].

Επιφανειοδραστικά

- Νερά Γεωτρήσεων: Στην Αμερική ανιχνεύτηκαν LAS (alkylbenzene sulfonate) (εδώ ανιχνεύτηκαν έως 377 ng/L)[58].
- Πόσιμο νερό: Στον Νείλο βρέθηκε σε πόσιμο νερό LAS σε συγκεντρώσεις 0.005–0.007 mg/L (εδώ ανιχνεύτηκαν από 22.2 έως 6900 ng/L)[59].

Διεγερτικά

- Πόσιμο νερό: Στην Σουηδία βρέθηκε Caffeine σε συγκέντρωση 5,50 ng/L (εδώ έως 39,8 ng/L)[60].

Βιομηχανικά

- Νερά Γεωτρήσεων: Στο Puerto Rico ανιχνεύτηκαν Phthalates σε συγκεντρώσεις 0.093 έως 58.4 μg/L (εδώ έως 111 ng/L)[61]. Οι G. Sammut et al. σε έρευνά τους ανίχνευσαν σε νερά γεωτρήσεων στην Ινδία ανίχνευσαν PFOS (2.63 ng/L), PFHxA (2.73 ng/L), PFHxS (6.05 ng/L) και PFOA (8.03 ng/L) (Perfluoroalkyl ουσίες) ενώ εδώ βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις αντιστοιχά έως 30.4, 110, 15,8 (<LOQ=31,6 ng/L) και 73.4 ng/L.
- Πόσιμο νερό: Στο Πακιστάν ανιχνεύτηκαν Phosphates (flame retardants- επιβραδυντικά φλόγας) σε συγκεντρώσεις έως 70,0 pg/L (εδώ έως 22.1 ng/L < LOQ=45.3 ng/L στα πόσιμα και έως 226 ng/L στις γεωτρήσεις)[62]. Οι Y. Lia et al. ανίχνευσαν Perfluoroalkyl acids (PFAAs) σε πόσιμο νερό με συγκεντρώσεις PFOA, 0.740 ng/L, PFNA, 0.400 ng/L, PFOS 0.250 ng/L και PFHxA 0,500 ng/L ενώ στην παρούσα έρευνα ανιχνεύτηκε PFHxA στα πόσιμα νερά σε συγκεντρώσεις έως 32.1 ng/L (<LOQ=64.1 ng/L) [43]. Οι Haifeng Zhang et al. ανίχνευσαν BPA 1.60 ng/L) και BPS (0.100 ng/L), σε πόσιμο νερό της Κίνας ενώ εδώ βρέθηκαν 204 και 17,9 ng/L

αντίστοιχα.Επίσης ανιχνεύτηκαν και BPB, BPE και BPF που δεν ανιχνεύτηκαν στην έρευνά μας [44]. Ahmad Moid AlAmmari et al. ανίχνευσαν BPA σε πόσιμο νερό με συγκεντρώσεις από 0.290 µg/L έως 24.9 µg/L [45].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ανάλυση πόσιμων δειγμάτων νερού και νερών από γεωτρήσεις της λεκάνης του Ασωπού ποταμού στα πλαίσια μιας ευρύτερης έρευνας στην οποία υπόκειται η τελευταία. Τα δείγματα αναλύθηκαν με GC-APCI-QTOF και με UPLC-QTOF.

Στα πόσιμα νερά ανιχνεύτηκαν συνολικά 35 ουσίες σε θετικό ιοντισμό και 33 ουσίες σε αρνητικό με UPLC-QTOF και μία ένωση με GC-APCI-QTOF. Στα νερά γεωτρήσεων ανιχνεύτηκαν 88 ουσίες σε θετικό ιοντισμό και 27 ουσίες σε αρνητικό ιοντισμό με UPLC-QTOF καθώς και δύο ενώσεις με GC-APCI-QTOF. Επίσης ανιχνεύτηκαν 7 κοινές ενώσεις.

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι τα νερά από γεωτρήσεις είναι πιο επιβαρυνμένες με ουσίες- ρύπους από τα πόσιμα νερά. Οι κατηγορία με την μεγαλύτερη συγκέντρωση που ανιχνεύτηκε στις γεωτρήσεις είναι τα φαρμακευτικά προϊόντα και προϊόντα προσωπικής υγιεινής και ακολουθούν τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα και τα προϊόντα φυσικής προέλευσης. Όσο αφορά τα πόσιμα νερά η κατηγορία με τη μεγαλύτερη συγκέντρωση που ανιχνεύτηκε είναι οι επιφανειοδραστικές ουσίες (βιομηχανικά προϊόντα) και ακολουθούν τα φαρμακευτικά προϊόντα και τα προϊόντα προσωπικής υγιεινής. Από τις κατηγορίες με τις μικρότερες συγκεντώσεις αποτελούν οι διεγερτικές ουσίες και τα τεχνητά γλυκαντικά. Τα δείγματα με την μεγαλύτερη επιβάρυνση σε ουσίες είναι το G5 από τις γεωτρήσεις και το D3 της 1^{ης} δειγματοληψίας.

Τα αποτελέσματα αυτά θα συγκριθούν με τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις του Ασωπού ποταμού για να διεξαχθούν συμπεράσματα για την επιβάρυνσή του με ρυπογόνες ουσίες.

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

ΑΠ	Αναδύόμενοι ρύποι
ΠΜ	Προϊόντα μεταβολισμού
EPs	Emerging Pollutants
PCPs	Personal Care Products
PFCs	Perfluoro chemicals
LC-HRMS	Liquid chromatography tandem with high resolution mass spectrometry
GC	Gas Chromatography
GC-APCI-QTOF	Gas Chromatography tandem with atmospheric pressure chemical ionization-Quadrupole time of flight mass spectrometer
UPLC-QTOF	Ultra high performance liquid chromatography tandem with quadrupole-time of flight mass spectrometry
RP-HPLC	Riversed phase high performance liquid chromatography
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
LRMS	Low Resolution Mass Spectrometry
EI	Electron Impact Ionization
CI	Chemical Ionization
FI	Field Ionization
PI	Photoionization
FD	Field Diserption
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionization
FAB	Fast atom Bombardment
ESI	Electrospray Ionization
APCI	Atmospheric Pressure Chemical Ionization
MS	Mass Spectrometry
QqQ	Triple Quadrupole
TOF	Time of Flight
FT-ICR	Furier transform Ion Cyclotror Resonance
bbCID	Broadband Collision Induced Dissociation
SRM	Single Reaction Monitoring
MRM	Multiple Reaction Monitoring
FWHM	Full wildth at Half Maximum
PAHs	Polycyclic aromatic hydrocarbons
LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quantitation
GC	Gas Chromatography
LC	Liquid Chromatography
SPE	Solid phase extraction
MIPs	Molecular Imprinted Polymer
MeOH	Methanol

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 : Εξισώσεις ποσοτικοποίησης για GC-APCI-QTOF-MS

Analyte	Calibration curve / concentration
Chlorpyrifos Ethyl	$y=0.0206x$
Methoxychlor (DMTD)	$y=0.00029x+0.007$
Pendimethalin	$y=0.0153x$

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 : Εξισώσεις ποσοτικοποίησης για UPLC-QTOF-MS

Analyte	Calibration curve / concentration
1,2-Benzisothiazolinone	150
2-Benzothiazolesulfonic acid	150
2-Hydroxycarbamazepine	300
2-Octyl-4-isothiazolin-3-one	150
3,3-pentamethylene-4-butyrolactam	150
Adenine	150
Adenosine	$y= 0.00159x-0.33245$
Ajmaline	$y=0.00392x$
Alachlor-ESA	$y=0.00045x$
Asulam	$y= 0.00187x$
Atenolol acid (Metoprolol acid)	$y=0,00783x$
Atrazine	$y=0.00392x$
Atrazine-desethyl	$y= 0.00124x$
Azoxystrobin acid	$y= 0.00293x$
Benzophenon 3 (=2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon)	$y=0.00309x$
Benzotriazole (BTR)	$y= 0.00087x$
Benzotriazole -4-Me	$y= 0.00606x$
Benzyl dimethylhexadecylammonium	150
Benzyl dimethyltetradecylammonium	150
Boscalid	$y= 0.00396x$
Caffeine	$y=0.00048x$
Carbamazepine	300
Carbamazepine-10.11-dihydro-10.11 dihydroxy	$y= 0.00071x$
Carbamazepine-10.11-epoxide	$y= 0.00420x$
Carbendazim	$y=00011x + 0.01627$
Clobenzepam	$y=0.00030x + 0.0229$
Chlorpyrifos	$y=0.02122x$
Clothiandin	$y=0.0014x$
DEET (Diethyltoluamide)	$y= 0.00278x$
Denatonium	150
Dichlorobenzamide	150

Diglyme	150
Dimethachlor	$y = 0.00076x$
Dimethachlor-ESA	$y = 0.00076x$
Dimethylanilin (N.N-)	150
Diuron	
DMST (N.N-Dimethyl-N'-p-tolylsulphamide)	$y = 0.00801x$
Esmolol	150
Ethoxyquin	150
Ethyl Sulphate (NH ₄)	150
Finasteride	150
Fluconazole	$y = 0.00137x$
Hexadecyltrimethylammonium	150
Imidacloprid	$y = 0.00197x$
Irbesartan	$y = 0.00590x$
Lauryl diethanolamide	150
Lenacil	150
Levetiracetam	$y = 0.0003 + 0.0229$
Linuron	
Lopinavir	$y = 0.01583x$
Metalaxyl	$y = 0.01241x$
Metamitron	150
Metamitron-desamino	150
Metformin	$y = 0.00046$
Methacrylamide	150
Methomyl	$y = 0.00023x$
Methoprotrotryne	150
Methoxyphenamine	150
Methylephedrine	$y = 0.04665$
Metoclopramide	$y = 0.03487x + 1.32121$
Metolachlor	$y = 0.00333x + 0.10907$
Metolachlor-ESA	$y = 0.00043x + 0.02278$
Metribuzin-Desamino (DA)	$y = 0.00287x$
Monuron	
Myclobutanil	150
N,N-Dimethyldecylamine	150
N,N-Dimethyldodecylamine N-oxide	150
N,N-Dimethyltetradecylamine	150
N,N-Dimethyltetradecylamine-N-oxide	150
N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-amine	150
N-Methyl-2-pyrrolidone	150
N-Methyldodecylamine	150
Nicosulfuron	150
Nicotine	$y = 0.00113x$
Octylphenol monoethoxylates (OP1EO)_NH ₄ adduct	200

Orphenadrine	300
Paclobutrazole	$y=0.01226x$
Paracetamol	$y=0.00408x$
Penconazole	$y=0.01226x$
Phenylbenzimidazole sulfonic acid	150
Phosphate-triethyl	$y=0.0006x$
Phosphate-Triphenyl	$y=0.03747x$
Phthalate-Di-n-butyl	$y=0.11521x$
Phthalate-Diethyl	$y=0.00094x + 0.29651$
Phthalate-Dimethyl	$y=0.00011x$
Picolinafen	150
Pindolol	$y=0.01233x$
Piperonyl butoxide	300
Propachlor-OXA	$y=0.00013x$
Propanil	150
Propazine-2-hydroxy (Prometon-Hydroxy)	$y=0.00270x$
Propham	150
Pyrimethanil	$y= 0.01409x$
Pyrimidinol	$y=0.00037x$
Terbutylazine	$y=0.00219x$
Tributylamine	150
Triethylcitrate	150
Quizalofop	$y=0.00437x$
Rimsulfuron	$y=0.00143x$
Risperidone	150
Rizatriptan	$y=0.0059x$
Sethoxydim Peak 2	$y= 0.01409x$
Simazine	$y=0.00108x$
Sulcotrione	$y=0.00061x + 0.01506$
Sulfamethoxazole	$y=0.00260x$
Sulfamethoxazole (Impurity F)	$y=0.00061x$
Tebutame	$y= 0.01241x$
Theobromine	$y=0.00241x + 0.08579$
Theophylline	$y=0.00100x$
Thiacloprid	$y=0.00497x$
Thiopropazine	$y=0.00007x$
Tributylamine	150
Triethylcitrate	150
Valsartan	$y= 0.00093x$
Vigabatrin	$y= 0.00005x$
AES-C12, n=0	$y=0.00137 + 0.30170$
AES-C12, n=1	$y=0.00137 + 0.30170$
AES-C12, n=2	$y=0.00137 + 0.30170$
AES-C12, n=3	$y=0.00137 + 0.30170$

AES-C12, n=4	$y=0.00137 + 0.30170$
AES-C12, n=5	$y= 0.00137x + 0.30170$
AES-C12, n=6	$y= 0.00137x + 0.30170$
AES-C12, n=7	$y= 0.00137x + 0.30170$
AES-C12, n=9	$y= 0.00137x + 0.30170$
AES-C14, n=0	$y= 0.00137x + 0.30170$
AES-C14, n=1	$y= 0.00137x + 0.30170$
AES-C14, n=2	$y= 0.00137x + 0.30170$
AES-C14, n=3	$y= 0.00137x + 0.30170$
AES-C14, n=4	$y= 0.00137x + 0.30170$
AES-C14, n=5	$y= 0.00137x + 0.30170$
AES-C14, n=6	$y= 0.00137x + 0.30170$
Acesulfame	$y= 0.00031x$
Bentazone	150
Benzenesulfonate-4-hydroxy	$y=0.000181x+0.00612$
Bisphenol A	$y=0.00035x + 0.27366$
Bisphenol S	$y=0.00035x+0.27366$
C10-LAS	$y=0.00203x+ 3.64489$
C11-LAS	$y=0.00203x+ 3.64489$
C12-LAS	$y=0.00203x+ 3.64489$
C13-LAS	$y=0.00203x + 3.64489$
C14-LAS	$y=0.00203x + 3.64489$
Diphenylphosphate	150
Ethylparaben	150
Gemfibrozil	$y=0.00131x$
Lenacil	150
Linuron	150
Methylparaben	150
Metolachlor CGA 368208	150
N-Butylbenzenesulfonamide	150
Nonylphenol (4-NP)	$y= 0.00008x$
PFHxA	$y=0.00741x$
PFHxS	$y=0.00741x$
PFOA	$y=0.00637x$
PFOS	$y=0.01098x$
Propanil	150
Propylparaben	150
Propylthiouracil	150
Sucralose	$y= 0.00017 - 0.02069$
Saccharine	$y=0.00044x$
Salicylamide	$y=0.00118x$
Tetradecylsulfate	$y=0.00029x$

Βιβλιογραφία :

- [1] <https://www.norman-network.net/?q=node/19>, Τελευταία επίσκεψη Σεπτέμβριος 2018.
- [2] Christian G. Daughton, Non-regulated water contaminants: emerging research, *Environmental Impact Assessment Review* 24 (2004) 711 – 732.
- [3] Anna A. Bletsou, JunhoJeonb, Juliane Hollender, Eleni Archontaki, Nikolaos S. Thomaidis, Targeted and non-targeted liquid chromatography-mass spectrometric workflows for identification of transformation products of emerging pollutants in the aquatic environment, *Trends in Analytical Chemistry* 66 (2015) 32–44.
- [4] Sébastien Sauvé and Mélanie Desrosiers, A review of what is an emerging contaminant, *Chemistry Central Journal* (2014) 8:15.
- [5] Bradley O. Clarke, Stephen R. Smith ,Review of ‘emerging’ organic contaminants in biosolids and assessment of international research priorities for the agricultural use of biosolids, *Environment International* 37 (2011) 226–247.
- [6] A.C. Hogenboom, J.A. van Leerdam, P. de Voogt, Accurate mass screening and identification of emerging contaminants in environmental samples by liquid chromatography–hybrid linear ion trap Orbitrap mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1216 (2009) 510–519
- [7] Beatriz Albero, Consuelo Sánchez-Brunete, Ana I. GarcíaValcárcel, Rosa A. Pérez, José L. Tadeo, Ultrasound-assisted extraction of emerging contaminants from environmental samples, *Trends in Analytical Chemistry* 71 (2015) 110–118.
- [8] Σκούλλος Μ., Σίσκος Π., Χημεία Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2010.
- [9] Diaz-Cruz, M.J. Garcia-Gala, P. Guerra, A. Jelic, C. Postigo, E. Eljarrat, M. Farre, M.J. Lopez de Alda, M. Petrovic, D. Barcelo, Analysis of selected emerging contaminants in sewage sludge, *Trends in Analytical Chemistry*, (2009) Vol. 28, No. 11.

[10] Βασιλική Στρατηγάκη, Σχεδιασμός και Λειτουργία Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Πόσιμου Νερού, Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Νοέμβριος, 2007.

[11] (Κοινή Υπουργική Απόφαση Υ2/2600/2001 - ΦΕΚ-892 Β'/11-7-01) (Διορθ. σφαλμ. στο ΦΕΚ 1082 Β'/14-8-01) : Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης”, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998.

[12] D. Koutsoyiannis, G. Karavokiros, A. Efstratiadis, N. Mamassis, A. Koukouvinos, A. Christofides, A decision support system for the management of the water resource system of Athens, *Physics and Chemistry of the Earth* 28 (2003) 599–609.

[13] <https://www.eydap.gr/> , Τελευταία επίσκεψη Σεπτέμβριος 2018.

[14] <https://www.cnn.gr/news/perivallon/story/121867/to-taxidi-toy-neroy-apo-toys-tamieytires-mexri-ti-vrysi-mas>, Τελευταία επίσκεψη Σεπτέμβριος 2018.

[15] G. Kallis & H. Coccossis, Managing Water for Athens: From the Hydraulic to the Rational Growth Paradigm, *European Planning Studies* (2003)11:3, 245-261.

[16] <http://5lyk-koryd.att.sch.gr/OldSite/Water.htm>, Τελευταία επίσκεψη Σεπτέμβριος 2018.

[17]<https://en.wikipedia.org/wiki/Groundwater>, Τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2020.

[18] http://pyrgostrifylias.blogspot.com/2011/10/blog-post_4767.html, Τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2020.

[19] Μαρκάτης Αλέξανδρος, Ανάπτυξη και επικύρωση επιβεβαιωτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό πολικών ενώσεων σε υγρά λύματα με υγροχρωματογραφία υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων συζευγμένη με φασματομέτρο μάζας χρόνου πτήσης (HILIC-QTOF/MS), Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Οκτώβριος 2015.

[20] Δανέζης Π. Γεώργιος, “Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου για τον ταυτόχρονο προσδιορισμό τυτοπροστατευτικών προϊόντων, αντιβιοτικών και

μυκοτοξίνων με τη χρήση Υγροχρωματογραφίας Υδρόφιλων Αλληλεπιδράσεων (Hilic) συζευγμένης με Φασματομετρία Μαζών σε τρόφιμα φυτικής και ζωικής προέλευσης, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα, Νοέμβριος 2012.

[21] D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman, «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα, 2005.

[22] Αεριοχρωματογραφία (GasChromatography), Ε. Μπακέας, 2013

[23] Comprehensive monitoring of organic micro-pollutants in surface and groundwater in the surrounding of a solid-waste treatment plant of Castellón, Spain, E. Pitarch, M. Inés Cervera, T. Portolés, M. Ibáñez, M. Barreda, A. Renau-Pruñonosa, I. Morell, F. López, F. Albarrán, F. Hernández, *Science of the Total Environment* 548–549 (2016) 211–220.

[24] <http://chimikoergastirio.blogspot.com>, Τελευταία επίσκεψη Σεπτέμβριος 2018.

[25] C. Moschet, A. Piazzoli, H. Singer, J. Hollender, Alleviating the reference standard dilemma using a systematic exact mass suspect screening approach with liquid chromatography-high resolution mass spectrometry, *Analytical Chemistry* (2013) 85, 10312-10320.

[26]

http://www.chem.uoa.gr/courses/analtechn/SAT_02_Mass_Spectrometry_pt1.pdf (Τελευταία επίσκεψη 2018).

[27] Portolés, J. V. Sancho, F. Hernández, A. Newton and P. Hancock, Potential of atmospheric pressure chemical ionization source in GC-QTOF MS for pesticide residue analysis, *Journal of MASS SPECTROMETRY*, (2010), 45, 926–936

[28] https://eclass.uoa.gr/modules/document/CHEM213/15h_SPECTR-3.pdf

[29] Laura Cherta, Tania Portolés, Joaquim Beltran, Elena Pitarch, Johannes G.J. Mol, Félix Hernández, Application of gas chromatography- (triple quadrupole) mass spectrometry with atmospheric pressure chemical

ionization for the determination of multiclass pesticides in fruits and vegetables, *Journal of Chromatography A*, (2013), 1314 224-240

[30] <https://www.bruker.com/products/mass-spectrometry-and-separations/lc-ms/ion-sources/gc-apci-source/learn-more.html> (τελευταία επίσκεψη Οκτώβριος 2018).

[31] Gomez M. J., Gomez-Ramos M. M., Malato O., Mezcua M., Fernandez-Alba A. R., Rapid automated screening, identification and quantification of organic microcontaminants and their main transformation products in wastewater and river waters using liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight mass spectrometry with an accurate-mass database, *Journal of Chromatography A* (2010), 1217, 7038–7054.

[32] https://eclass.uoa.gr/modules/document/file.php/CHEM165/07-SAT_02_Mass_Spectrometry_pt1.pdf, (Τελευταία επίσκεψη Μάρτιος 2020).

[33] R. Romero-Gonzalez, A. Garrido Frenich, Applications in High Resolution Mass Spectrometry, Food Safety and Pesticide Residue Analysis, Elsevier June 2018.

[34] A.L. Rockwood, M.M. Kushnir, N.J. Clarke, K. Crockett, U. Eigner, S.A. Hofstadler, A.N. Hoof-, Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry, Elsevier Inc., 2018,.

[35] Σπύρος Δριβέλος, “Προσδιορισμός ισοασκορβικού οξέος σε ιστό ιχθύος με υγροχρωματογραφία υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων και ανιχνευτές ορατού υπεριώδους (HILIC-UV) και φασματομετρίας μαζών σε σειρά (HILICMS/MS)”, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα 2009.

[36] Νίκα Μαρία-Χριστίνα, Ταυτοποίηση προϊόντων μετασχηματισμού αναδύομενων ρύπων κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία λυμάτων και τη διάθεσή τους στο περιβάλλον με τεχνικές φασματομετρίας μάζας, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας, Αθήνα, 2017.

[37] E.L. Schymanski, J. Jeon, R. Gulde, K. Fenner, M. Ruff, H.P. Singer, J. Hollender, Identifying small molecules via high resolution mass spectrometry:

communicating confidence, *Environmental Science and Technology* (2014) 48, 2097-2098.

[38] Chunying Piao, Ligang Chen, Yu Wang, A review of the extraction and chromatographic determination methods for the analysis of parabens, *Journal of Chromatography B*, 969 (2014) 139–148.

[39] V. Camel, Solid phase extraction of trace elements, *Spectrochimica Acta Part B*, vol. 58, 2003, pp. 1177–1233

[40]Fast and simultaneous monitoring of organic pollutants in a drinking water treatment plant by a multi-analyte biosensor followed by LC–MS validation, S. Rodriguez-Mozaz, M. J. Lopez de Alda, D. Barcelo, *Talanta* 69 (2006), 377–384.

[41] The detection of drugs of abuse and pharmaceuticals in drinking water using solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry, Y. Peng, L. Gautam, S. W. Hall, *Chemosphere* ,223 (2019) 438-447.

[42] Aquatic environmental monitoring and removal efficiency of detergents, H. S., A. El-Gawad, *Water Science* Volume 28, Issue 1, October 2014, Pages 51-64.

[43]Perfluoroalkyl acids in drinking water of China in 2017: Distribution characteristics, influencing factors and potential risks, Y. Lia, J.fu Lib, L. Zhang, Z. Huang, Y. Liu, N. Wu, J. He, Z. Zhang, Y. Zhang, Z. Niu, *Environment International*, 123 (2019) 87–95.

[44]Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in sourcewater and drinking water in China, H.g Zhang, Y. Zhang, J. Li, M. Yang, *Science of the Total Environment*, 655 (2019) 607–613.

[45]Trace identification of endocrine-disrupting bisphenol A in drinking water by solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, A. M. AlAmmari, M. R. Khan, A. Aqel, *Journal of King Saud University – Science*, Volume 32, Issue 2, March 2020, Pages 1634-1640.

[46] Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface

and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India, B. Mohan Sharma, J. Bečanová, M. Scheringer, A. Sharma, G.K. Bharat, P. G. Whitehead, J. Klánová, L. Nizzetto, *Science of the Total Environment*, 646 (2019) 1459–1467.

[47] Detecting sulfamethoxazole and carbamazepine in groundwater: Is ELISA a reliable screening tool?, A. L. Krall , S. M. Elliott , M. L. Erickson , B. A. Adams, *Environmental Pollution*, Volume 234, March 2018, Pages 420-428.

[48] Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration, M. Clara, B. Strenn, N. Kreuzinger, *Water Research*, Volume 38, Issue 4, February 2004, Pages 947-954.

[49] New relevant pesticide transformation products in groundwater detected using target and suspect screening for agricultural and urban micropollutants with LC-HRMS, K. Kiefer, A. Müller, H. Singer, J. Hollender, *Water Research* 165 (2019) 114972.

[50] Contamination of groundwater with per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) from legacy landfills in an urban re-development precinct, E. Hepburn, C. Madden, D. Szabo, T. L. Coggan, B. Clarke, M. Currell, *Environmental Pollution*, Volume 248, May 2019, Pages 101-113.

[51] DIRECTIVE 2013/39/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.

[52] Occurrence, toxicity and transformation of six typical benzotriazoles in the environment: A review, Zhou-Qi Shi, You-Sheng Liu, Qian Xiong, Wen-Wen Cai, Guang-Guo Ying, *Science of The Total Environment*, Volume 661, 15 April 2019, Pages 407-421.

[53] Determination of pharmaceuticals in groundwater collected in five cemeteries' areas (Portugal), P. Paíga, C. Delerue-Matos, *Science of The Total Environment*, Volumes 569–570, 1 November 2016, Pages 16-22.

[54] Occurrence, seasonal variation and human exposure to pharmaceuticals and personal care products in surface water, groundwater and drinking water in Lagos State, Nigeria, Anekwe Jennifer Ebele, Temilola Oluseyi , Daniel S. Drage , Stuart Harrad ,Mohamed Abou-Elwafa Abdallah, *Emerging Contaminants*, Volume 6, 2020, Pages 124-132.

[55] Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea, Heon-Jun Lee, Ki Yong Kim, Se-Yeong Hamm, MoonSu Kim, Hyun Koo Kim, Jeong-Eun Oh, *Science of The Total Environment*, Volume 659, 1 April 2019, Pages 168-176.

[56] First evaluation of pesticides occurrence in groundwater of Tidone Valley, an area with intensive viticulture Roberta Zambito Marsala, Ettore Capri, Elisabetta Russo, Miriam Bisagni, Ruggero Colla, Luigi Lucini, Antonio Gallo, Nicoleta Alina Suci, *Science of The Total Environment*, Volume 736, 20 September 2020, 139730.

[57] Measures to reduce pesticides leaching into groundwater-based drinking water resources: An appeal to national and local governments, water boards and farmers, Frank A. Swartjes, Monique Van der Aa, *Science of The Total Environment*, Volume 699, 10 January 2020, 134186.

[58] Movement and fate of detergents in groundwater:

A field study, E.M. Thurman , L.B. Barber Jr. and D. LeBlanc, *Journal of Contaminant Hydrology*, 1 (1986) 143—161.

[59] Aquatic environmental monitoring and removal efficiency of detergents, Hanan S. Abd El-Gawad, *Water Science*, Volume 28, 2014 - Issue 1.

[60] Occurrence of caffeine in the freshwater environment: Implications for ecopharmacovigilance, Shulan Li, Jing Wen, Bingshu He, Jun Wang, Xianmin Hu, Juan Liu, *Environmental Pollution*, Volume 263, Part B, August 2020, 114371.

[61] The influence of hydrogeological and anthropogenic variables on

phthalate contamination in eogenetic karst groundwater systems, N. I. Torres., Xue Yu, I. Y. Padilla, R. E. Macchiavelli, R. Ghasemizadeh, D. Kaeli, J. F. Cordero, J. D. Meeker, A. N. Alshawabkeh, *Environmental Pollution*, Volume 237, June 2018, Pages 298-307.

[62] First insight into the levels and distribution of flame retardants in potable water in Pakistan: An underestimated problem with an associated health risk diagnosis, M. U. Khan, J. Li, G. Zhang, R. N. Malik, *Science of The Total Environment*, Volume 565, 15 September 2016, Pages 346-359.