



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΑΤΤΙΚΗΣ



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

Περιφέρεια Αττικής
Εθνικό & Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

**ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΜΕΝΗ ΕΡΕΥΝΑ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ
ΤΗΣ ΛΕΚΑΝΗΣ ΤΟΥ ΑΣΩΠΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ - ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΗΣ
ΡΥΠΑΝΣΗΣ/ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΗ & ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ
ΠΡΟΕΛΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΕΥΡΟΥΣ/ΕΠΙΠΕΔΩΝ ΑΥΤΗΣ**



Πηγή: Eurokinissi/Τατιάνα Μπόλαρη

Παραδοτέο Π.Γ.1/Π.Γ.2/Π.Γ.3: «Τελικό αρχείο Excel με το σύνολο των μετρήσεων και χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν, ποιοτική αξιολόγηση των ευρημάτων, συμπεριλαμβανομένων των συντεταμένων των σημείων δειγματοληψίας / Τεχνική Έκθεση με τα αποτελέσματα της ποιοτικής και ποσοτικής εκτίμησης των επιπέδων και της προέλευσης της ρύπανσης/υποβάθμισης των υδάτων της λεκάνης του Ασωπού και γενικότερα της περιοχής. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων / Συγκεντρωτική έκθεση της αποτίμησης των αποτελεσμάτων της έρευνας που να συμπεριλαμβάνει προτεινόμενες δράσεις.»

ΑΘΗΝΑ
2020



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ, ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

Τίτλος Προγράμματος: Εξειδικευμένη έρευνα παρακολούθησης της ποιότητας των υδάτων της λεκάνης του Ασωπού ποταμού - Εκτίμηση της ρύπανσης/υποβάθμισης και ποιοτική & ποσοτική διερεύνηση της προέλευσης και του εύρους/ επιπέδων αυτής

Φορέας Χρηματοδότησης: Περιφέρεια Αττικής

Έναρξη του Προγράμματος: 20/04/2018

Παραδοτέο Π.Γ.2: «Τεχνική Έκθεση με τα αποτελέσματα της ποιοτικής και ποσοτικής εκτίμησης των επιπέδων και της προέλευσης της ρύπανσης/υποβάθμισης των υδάτων της λεκάνης του Ασωπού και γενικότερα της περιοχής. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων»

Ημερομηνία Κατάθεσης: 20/07/2020

Συγγραφείς: Νικολοπούλου Βαρβάρα, Χημικός, Υποψήφια Διδάκτορας
Νίκα Μαρία-Χριστίνα, Χημικός, Μεταδιδακτορική ερευνήτρια
Aalizadeh Reza, Χημικός, Μεταδιδακτορικός ερευνητής
Κωστάκης Μάριος, Χημικός, Μεταδιδακτορικός ερευνητής
Κουλής Γεώργιος, Χημικός, Υποψήφιος Διδάκτορας
Νικόλαος Σ. Θωμαΐδης, Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Ερευνητική Ομάδα: Νικολοπούλου Βαρβάρα, Χημικός, Υποψήφια Διδάκτορας
Νίκα Μαρία-Χριστίνα, Χημικός, Μεταδιδακτορική ερευνήτρια
Aalizadeh Reza, Χημικός, Μεταδιδακτορικός ερευνητής
Κωστάκης Μάριος, Χημικός, Μεταδιδακτορικός ερευνητής
Κουλής Γεώργιος, Χημικός, Υποψήφιος Διδάκτορας
Κανακάκη Χρυσούλα, Χημικός, Μεταδιδακτορική ερευνήτρια
Παναγοπούλου Έλενα, Χημικός, Υποψήφια διδάκτορας
Βρεττού Ανδρονίκη, Χημικός, Μεταπτυχιακή φοιτήτρια
Νικόλαος Σ. Θωμαΐδης, Καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Επιστημονικός Υπεύθυνος: Νικόλαος Σ. Θωμαΐδης, Καθηγητής Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Ε.Κ.Π.Α.

τηλ: 210727-4317, -4756

fax: 210-7274750

e-mail: ntho@chem.uoa.gr

URL: <http://trams.chem.uoa.gr>

Πίνακας Περιεχομένων

1. Εισαγωγή.....	5
2. Δείγματα.....	5
3. Περιεχόμενο Αναλύσεων.....	7
4. Μεθοδολογία.....	8
4.1. Φυσικοχημικές παράμετροι και συμβατικοί ρύποι.....	8
4.2. Μέταλλα	8
4.3. Οργανικοί ρύποι προτεραιότητας και αναδυόμενοι ρύποι	9
4.3.1. Προκατεργασία δειγμάτων για ανάλυση με υγροχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (LC-qToF-MS)	9
4.3.2. Προκατεργασία δειγμάτων για ανάλυση με αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (GC-qToF-MS)	10
4.3.3. Οργανολογία LC-qToF-MS	11
4.3.4. Οργανολογία GC-qToF-MS	13
4.4. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες – Βενζόλιο – Πτητικές αλογονομένες ενώσεις.....	14
4.4.1. Προκατεργασία δειγμάτων	14
4.4.2. Οργανολογία	14
4.5. Επεξεργασία δεδομένων υψηλής διακριτικής ικανότητας	14
4.5.1. Στοχευμένη σάρωση	14
4.5.2. Σάρωση ύποπτων ενώσεων.....	15
4.5.3. Μη-στοχευμένη σάρωση – Ανίχνευση τάσεων και πιθανών ρίψεων	15
5. Αποτελέσματα.....	17
5.1. Μετρήσεις για την ποιότητα των υδάτων στην λεκάνη του ποταμού Ασωπού (σύνορα με Ν. Βοιωτίας - εκβολές)	17
5.2. Μετρήσεις για το νερό 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).....	132
5.3. Μετρήσεις στην έξοδο των πηγών της Μαυροσουβάλας (πόσιμο νερό)	141
6. Σχολιασμός/Αποτίμηση αποτελεσμάτων.....	148
6.1. Σύγκριση αποτελεσμάτων σε όλες τις μήτρες.....	148
6.2. Σχολιασμός αποτελεσμάτων σε όλες τις μήτρες	155
7. Προβολή του έργου παρακολούθησης του Ασωπού ποταμού	160
Ευχαριστίες	161
Πίνακας Ορολογίων.....	162
Βιβλιογραφία	163

1. Εισαγωγή

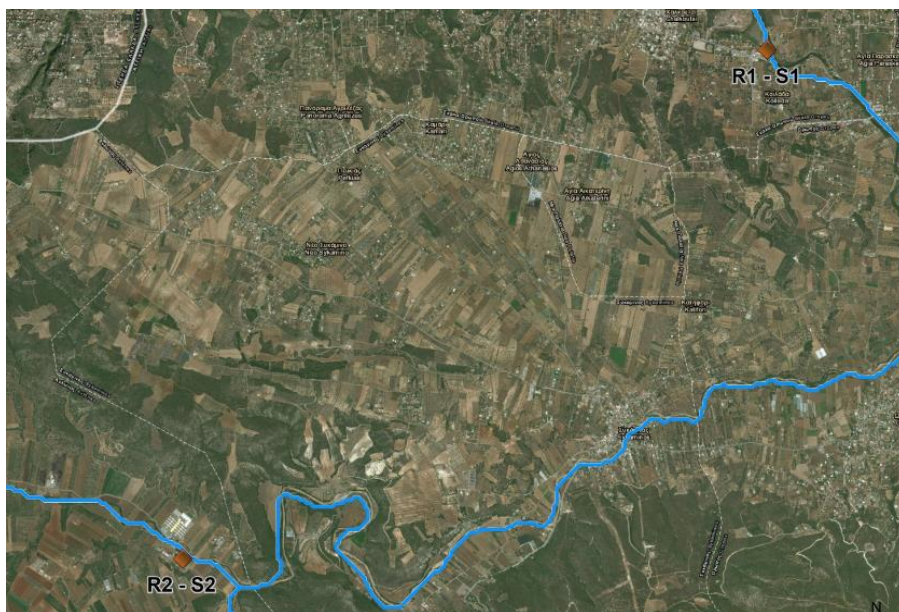
Οι δειγματοληψίες στα επιφανειακά ύδατα, στα ιζήματα του Ασωπού ποταμού καθώς και πόσιμο νερό και νερό γεωτρήσεων της περιοχής, ολοκληρώθηκαν τον Οκτώβριο του 2019, των ιζημάτων τον Ιούλιο 2019, ενώ τον Νοέμβριο 2019 ολοκληρώθηκαν οι δειγματοληψίες πόσιμου νερού και γεωτρήσεων. Οι προκατεργασίες και η ανάλυση των δειγμάτων διήρκησαν από τον Δεκέμβριο του 2018 έως και τον Μάιο 2020.

Το παρόν κείμενο αποτελεί το τελικό παραδοτέο του προγράμματος, περιλαμβάνοντας τα αποτελέσματα της ποιοτικής και ποσοτικής εκτίμησης των επιπέδων και της προέλευσης της ρύπανσης/υποβάθμισης των υδάτων της λεκάνης του Ασωπού και της ευρύτερης περιοχής.

Στο κείμενο και στα επισυναπτόμενα έγγραφα, καταγράφονται αναλυτικά οι μεθοδολογίες και τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις που διενέργησε η ερευνητική ομάδα του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, στα νερά και ιζήματα του Ασωπού ποταμού, σε πόσιμα νερά καθώς και σε δείγματα του υπόγειου υδροφορέα της ευρύτερης περιοχής της λεκάνης του Ασωπού ποταμού, όπως προδιαγράφεται στην Σύμβαση, μεταξύ της Δ/ση Περιβάλλοντος & Κλιματικής Αλλαγής της Περιφέρειας Αττικής και του ΕΚΠΑ (ΑΔΑ:7ΦΨ37Λ7-ΒΚΒ).

2. Δείγματα

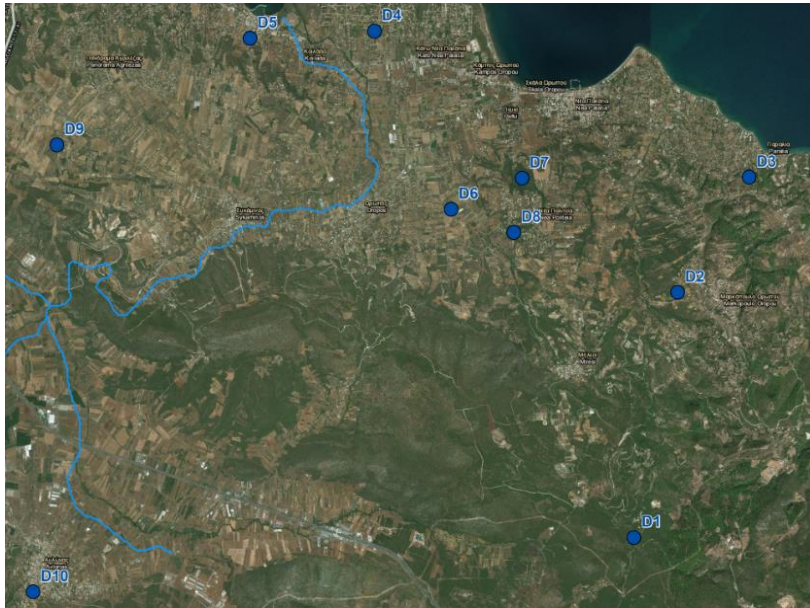
Οι δειγματοληψίες και τα σημεία δειγματοληψίας έχουν περιγραφεί στα παραδοτέα Β3 και Β4. Όπως αναφέρεται στην Σύμβαση του προγράμματος, πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 εποχιακές δειγματοληψίες στα επιφανειακά ύδατα του Ασωπού ποταμού. Η πρώτη δειγματοληψία (δειγματοληψία του χειμώνα) διήρκησε συνολικά 30 ημέρες, ενώ οι ακόλουθες 3 (δειγματοληψίες άνοιξης, καλοκαιριού και φθινοπώρου) διήρκησαν συνολικά 7 ημέρες, σύνολο 102 δείγματα. Πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία ιζημάτων του Ασωπού ποταμού στα σημεία αντίστοιχα με τα σημεία δειγματοληψίας των επιφανειακών νερών Ασωπού ποταμού, σε 2 εποχές του χρόνου (δειγματοληψία χειμώνα και δειγματοληψία καλοκαιριού), σύνολο 4 δείγματα. Οι συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας παραθέτονται στο παραδοτέο Β3&Β4, ενώ οι θέσεις δειγματοληψίας απεικονίζονται στην **εικόνα 1**.



Εικόνα 1 - Θέσεις δειγματοληψίας επιφανειακών νερών και ιζημάτων από τη λεκάνη του Ασωπού ποταμού.

* R=river, S=sediment

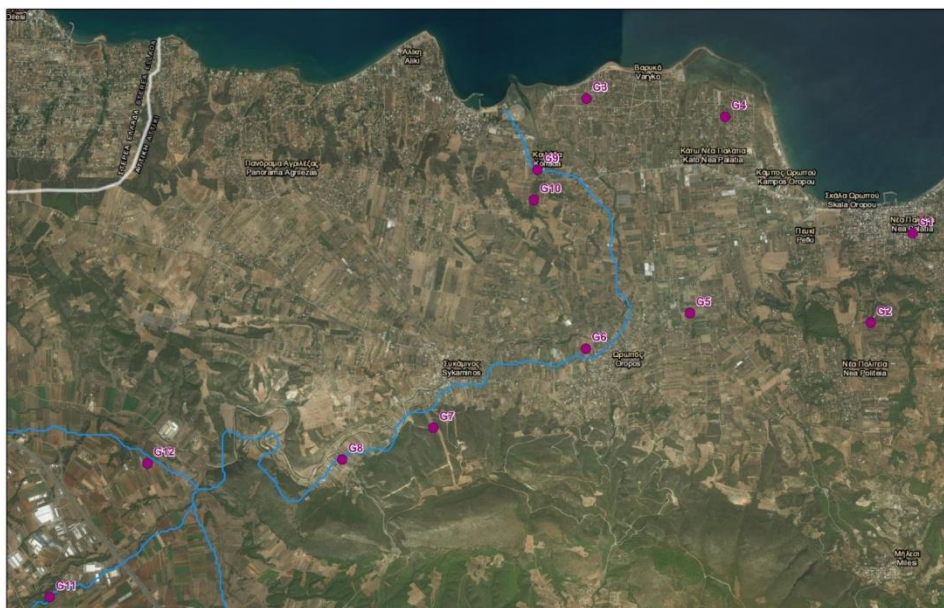
Για την παρακολούθηση της ποιότητας του πόσιμου νερού από την έξοδο των πηγών της Μαυροσουβάλας επιλέχθηκαν συνολικά δέκα σημεία δειγματοληψίας, κατά μήκος του δικτύου. Για να διαπιστωθεί αν η τυχόν ανίχνευση αναδυόμενων ρύπων στο νερό του δικτύου οφείλεται σε υποβάθμιση κατά μήκος του δικτύου ή αν προϋπήρχε από το σημείο των πηγών, επιλέχθηκε και ένα σημείο δειγματοληψίας στις πηγές της Μαυροσουβάλας ως σημείο αναφοράς. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε 3 εποχές του χρόνου, την άνοιξη, το καλοκαίρι και το φθινόπωρο. Σε κάθε δειγματοληψία, τα δείγματα και από τα 10 σημεία συλλέχθηκαν την ίδια ημέρα (σύνολο 30 δείγματα). Οι συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας παραθέτονται στο παραδοτέο B3&B4, ενώ οι θέσεις δειγματοληψίας απεικονίζονται στην **εικόνα 2**.



Εικόνα 2 - Θέσεις δειγματοληψίας πόσιμου νερού από την έξοδο των πηγών της Μαυροσουβάλας, κατά μήκος του δικτύου.

* D=Drinking water

Για την παρακολούθηση της ποιότητας του υπόγειου υδροφορέα στην λεκάνη του Ασωπού ποταμού επιλέχθηκαν συνολικά δώδεκα σημεία δειγματοληψίας, οι οποίες καλύπτουν τη λεκάνη του Ασωπού στα όρια της Αττικής, σύνολο 12 δείγματα. Οι συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας παραθέτονται στο παραδοτέο B3&B4, ενώ οι θέσεις δειγματοληψίας απεικονίζονται στην **εικόνα 3**.



Εικόνα 3 - Θέσεις δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων από τη λεκάνη του Ασωπού ποταμού.

* G=Groundwater

3. Περιεχόμενο Αναλύσεων

Σκοπός της παρούσας μελέτης είναι ο προσδιορισμός ανόργανων και οργανικών ρύπων προτεραιότητας αλλά και αναδυόμενων ρύπων. Ο προσδιορισμός ανόργανων ρύπων περιλαμβάνει την μέτρηση ιόντων και των διαλυτών μετάλλων με ιοντική χρωματογραφία και ICP-MS αντίστοιχα. Ο προσδιορισμός πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, βενζολίου και πτητικών αλογονωμένων ενώσεων πραγματοποιείται με την τεχνική GC-EI-QqQ-MS. Όσον αφορά τον προσδιορισμό πάνω από 3000 ενώσεων με στοχευμένη σάρωση (wide-scope target analysis), πραγματοποιείται με την τεχνική LC/GC-qToF-MS, σε δύο αναλυτικές πορείες (χρησιμοποιώντας χρωματογραφία αντίστροφης φάσης, RP, και χρωματογραφία υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων, HILIC), καλύπτοντας έτσι όλο το εύρος πολικοτήτων των οργανικών ενώσεων των περιβαλλοντικών δειγμάτων. Για την υγροχρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε ως πηγή ιοντισμού ο ηλεκτροψεκασμός, ενώ για την αεριοχρωματογραφία χρησιμοποιήθηκε ο ατμοσφαιρικής πίεσης χημικός ιοντισμός. Για τον προσδιορισμό των φθαλικών εστέρων, φαινολών, υπερφθοριωμένων ενώσεων και φυτοφαρμάκων χρησιμοποιείται η ίδια μεθοδολογία όπως και για τους αναδυόμενους ρύπους (βιομηχανικοί ρύποι, φαρμακευτικές ουσίες, παρανόμως διακινούμενες ουσίες, φυτοπροστατευτικές ουσίες και ενώσεις φυσικής προέλευσης). Μέρος του συνόλου των αναλυτών στοχευμένης σάρωσης είναι διαθέσιμος στις βιβλιοθήκες του δικτύου εργαστηρίων NORMAN, στον ακόλουθο σύνδεσμο: <https://www.norman-network.com/nds/SLE/> και αντιστοιχεί στις λίστες «S21 UATHTARGETS» και «S65 UATHTARGETSGC». Βλ. συνημμένο MS Excel βιβλίο εργασίας με την πλήρη λίστα που χρησιμοποιήθηκαν για την παρούσα μελέτη. Επιπλέον πληροφορίες σχετικά με την ανάπτυξη της μεθόδου στοχευμένης σάρωσης ευρείας εφαρμογής περιγράφονται στην ακόλουθη δημοσίευση του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121712>. Ταυτόχρονα, με τις ίδιες τεχνολογίες και με δύο παράλληλες πορείες εργασίας ύποπτης και μη-στοχευμένης ανάλυσης (suspect & non-target screening), διερευνήθηκε η ανίχνευση πάνω από 10.000 ενώσεων οι οποίες έως τώρα δεν υπάρχουν σε λίστες παρακολούθησης και ο εντοπισμός περιπτώσεων απόρριψης ρύπων στο περιβάλλον που έως τώρα ήταν αδύνατο να ανιχνευθούν. Αντίστοιχα για τους αναλύτες ύποπτης σάρωσης, ο πλήρης πίνακας είναι διαθέσιμος στις βιβλιοθήκες του

δικτύου εργαστήριων NORMAN, στον ακόλουθο σύνδεσμο: <https://www.norman-network.com/nds/SLE/> και αντιστοιχεί στη λίστα «S0 SUSDAT» που αποτελεί συγκεντρωτική λίστα από επιμέρους λίστες ύποπτων ενώσεων που εμπεριέχονται στην λίστα του REACH και περιέχει χαρακτηριστικά μονοσήμαντης αναγνώρισης για κάθε ένωση (που σχετίζονται με την ακριβή δομή).

4. Μεθοδολογία

Στις ακόλουθες παραγράφους περιγράφονται οι πορείες που ακολουθήθηκαν για την προκατεργασία και ανάλυση των δειγμάτων, καθώς και οι μεθοδολογίες επεξεργασίας των δεδομένων υψηλής διακριτικής ικανότητας, σύμφωνα με την κατηγοριοποίηση των αναλύσεων με βάση της Προγραμματικής Σύμβασης.

4.1. Φυσικοχημικές παράμετροι και συμβατικοί ρύποι

Για την μέτρηση pH και αγωγιμότητας, χρησιμοποιήθηκαν πεχάμετρο PCH101 και αγωγιμόμετρο HACH αντίστοιχα καθώς και τα αντίστοιχα πρότυπα διαλύματα βαθμονόμησης.

Ο προσδιορισμός χρώματος, οσμής, γεύσης και θολερότητας πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τα πρότυπα EN 1622:2006 και ISO 7027-1:2016.

Για τον προσδιορισμό υπολειμματικού χλωρίου, χρησιμοποιήθηκε η HACH Μέθοδος 8167.

Για τον προσδιορισμό των iónτων (Αμμώνιο, Νιτρικά, Νιτρώδη, Θειικά, Χλωριούχα, Φθοριούχα, Φωσφορικά) χρησιμοποιήθηκε το σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας Dionex DX100. Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε για το διαχωρισμό των íόντων ήταν η στήλη ιοντοανταλλαγής ανiónτων Dionex IonPac AS11 4-mm. Η κινητή φάση που χρησιμοποιήθηκε ήταν 30 mM καυστικού νατρίου σε νερό. Ο ανιχνευτής ήταν αγωγιμομετρικός. Χρησιμοποιήθηκε το σύστημα καταστολής Dionex AERS 500 Suppressor το οποίο μειώνει με ηλεκτροχημικό τρόπο την αγωγιμότητα υποβάθρου. Ο όγκος της ένεσης ήταν 25 µL. Η ταυτοποίηση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε με σύγκριση του χρόνου ανάσχεσης με αυτό του αντίστοιχου προτύπου και η ποσοτικοποίηση με καμπύλη προτύπων ενώσεων.

4.2. Μέταλλα

Για την ανάλυση των διαλυτών μετάλλων στο ICP-MS, 10 ml των δειγμάτων (επιφανειακά ύδατα ποταμού, πόσιμο νερό και γεωτρήσεις) τοποθετήθηκαν σε φυγοκεντρικούς σωλήνες των 15 ml και πραγματοποιήθηκε οξίνιση με μερικές σταγόνες HNO₃. Για τον προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκε Φασματομέτρο Μάζας με Επαγωγικά Συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) iCAP QC, Thermo Fisher Scientific.

Για τον προσδιορισμό των διαλυτών μετάλλων σε ιζήματα πραγματοποιήθηκε χώνευση των λυοφιλωμένων* δειγμάτων με την επίδραση οξέων και χώνευση σε φούρνο μικροκυμάτων. Αναλυτικότερα, ζυγίστηκαν 0,25 g δείγματος σε ειδικά δοχεία χώνευσης και προστέθηκαν 5 mL πυκνού διαλύματος HNO₃ 65% και 1 mL πυκνού διαλύτος HF 40%. Η χώνευση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε ειδικό σύστημα φούρνου μικροκυμάτων με ρυθμιζόμενες συνθήκες θερμοκρασίας και έντασης της ακτινοβολίας των μικροκυμάτων. Μετά το τέλος της χώνευσης τα δείγματα αραιώθηκαν στα 50 mL με υπερκάθαρο νερό. Τέλος, επιπλέον 50 φορές αραιώση πραγματοποιήθηκε για την μέτρηση των δειγμάτων στο ICP-MS.

* Λυοφιλίωση: τρόπος ξήρανσης υλικών σε συνθήκες ψύξης και χαμηλής πίεσης, για την συντήρησή τους.

Ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου έγινε με συμπλοκοποίηση του εξασθενούς με το συμπλεκτικό αντιδραστήριο 1,5-διφαινυλοκαρβαζίδιο. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε εκχύλιση και προσυγκέντρωση του συμπλόκου-αναλύτη στην οργανική στιβάδα με διαλύτη ισοαμλική αλκοόλη. Τέλος, μετρήθηκε η

συγκέντρωση του χρωμίου στην οργανική στιβάδα με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης με Ηλεκτροθερμαινόμενο φούρνο γραφίτη (ETAAS). Το ολικό χρώμιο προσδιορίστηκε με το ICP-MS.

4.3. Οργανικοί ρύποι προτεραιότητας και αναδυόμενοι ρύποι

Η προκατεργασία των δειγμάτων για τους ρύπους προτεραιότητας και αναδυόμενους ρύπους ξεκίνησε με την άφιξή τους στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας.

Τα ιζήματα υπέστησαν λυοφιλίωση και ομογενοποίηση (και κοσκίνισμα με κόσκινο με διάμετρο πόρων 1 mm) πριν την εκχύλιση. Τα δείγματα υδάτων εκχυλίστηκαν μέσω της τεχνικής εκχύλισης στερεάς φάσης (solid phase extraction, SPE), με δύο μεθόδους οι οποίες έχουν βελτιστοποιηθεί προηγουμένως στο εργαστήριο και είχε ως σκοπό την εκχύλιση και την προσυγκέντρωση των αναλυτών. Αρχικά, τα δείγματα διηθήθηκαν με ειδικά φίλτρα από ίνες υάλου για την κατακράτηση αιωρούμενων σωματιδίων (WHATMAN 934-AH, 47 mm) και 1 L (LC) & 1,25 L (GC) για ύδατα ποταμού, 1,5 L (LC) & 1,25 L (GC) για πόσιμα και υπόγεια ύδατα από κάθε δείγμα μεταφέρθηκαν σε καθαρά μπουκάλια. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στα $6,5 \pm 0,2$ με σταγόνες πυκνού HCl.

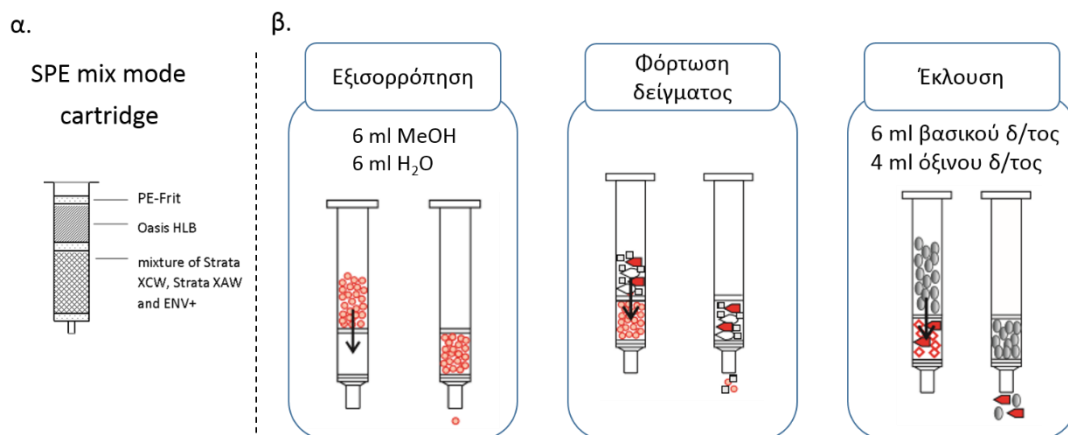
4.3.1. Προκατεργασία δειγμάτων για ανάλυση με υγροχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (LC-qToF-MS)

Η τεχνική της υγροχρωματογραφίας χρησιμοποιείται για πολικές έως μετρίως πολικές, θερμοασταθείς ενώσεις για σκοπούς στοχευμένης αλλά και μη-στοχευμένης ανάλυσης. Για τον προσδιορισμό των φθαλικών εστέρων, φαινολών, υπερφθοριωμένων ενώσεων και φυτοφαρμάκων χρησιμοποιείται η ίδια μεθοδολογία όπως και για τους αναδυόμενους ρύπους (βιομηχανικοί ρύποι, φαρμακευτικές ουσίες, παρανόμως διακινούμενες ουσίες, φυτοπροστατευτικές ουσίες και ενώσεις φυσικής προέλευσης).

Για την ανάλυση των ιζημάτων 0,2 g λυοφιλωμένου δείγματος τοποθετήθηκαν σε ένα πλαστικό σωλήνα φυγοκέντρωσης (15 mL), εμβολιασμένο με μείγμα εσωτερικών προτύπων. Το δείγμα στη συνέχεια εκχυλίστηκε με 2 mL MeOH-υπερκάθαρου H₂O (pH 2,5, 0,5% FA και 0,1% EDTA), 50:50 (v/v), και ανακινήθηκε με σύστημα vortex (1 λεπτό). Ακολούθησε εκχύλιση με υπέρηχους για 15 min στους 50°C. Μετά την εκχύλιση το εκχύλισμα φυγοκεντρήθηκε για 10 λεπτά (4000 rpm) και το υπερκείμενο υγρό συλλέχθηκε σε γυάλινο δοκιμαστικό σωλήνα. Επαναλάβαμε τη διαδικασία δύο ακόμη φορές. Συνολικά, συλλέχθηκαν 6 mL υπερκείμενου υγρού. Στη συνέχεια, το συνολικό εκχύλισμα εξατμίστηκε μέχρι ξηρού υπό ρεύμα N₂ στους 40°C. Η ανασύσταση των αναλυτών επιτεύχθηκε με 0,2 mL MeOH-υπερκάθαρου H₂O, 50:50 (v/v). Τέλος, το εκχύλισμα διηθήθηκε μέσω ενός φίλτρου σύριγγας αναγεννημένης κυτταρίνης (RC Filters, 15 mm διάμετρος, 0,20 μm μέγεθος πόρων) και το τελικό έκλουσμα τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο αυτόματου δειγματολήπτη για ανάλυση στο σύστημα LC-ESI-qToF-MS.

Για την ανάλυση των υδατικών δειγμάτων παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο φυσίγγια (cartridges) των 6 mL, με 4 διαφορετικά πληρωτικά υλικά (mixed-mode) για την κατακράτηση όσο το δυνατόν μεγαλύτερου αριθμού ενώσεων με ποικίλες φυσικοχημικές ιδιότητες. Κάθε φυσίγγιο περιέχει 100 mg Strata-XAW, 100 mg Strata-XCW, 150 mg ENV+ (συνολικά 350 mg μείγμα των 3 πληρωτικών υλικών) και 200 mg Oasis HLB (**εικόνα 4**). Σε κάθε διηθημένο δείγμα (**εικόνα 5**) προστέθηκε μείγμα εσωτερικών προτύπων, με σκοπό τη διόρθωση πειραματικών σφαλμάτων και οργανολογικών ασταθειών. Η εξισορρόπηση του κάθε φυσιγγίου πραγματοποιήθηκε με 6 mL μεθανόλης και 6 mL υπερκάθαρου H₂O και στη συνέχεια 1 L (ύδατα ποταμού) ή 1,5 L (πόσιμα και υπόγεια ύδατα) δείγματος φορτώθηκε σε φυσίγγιο υπό την επίδραση του κενού. Μετά το στάδιο της ξήρανσης για σχεδόν μία ώρα, η έκλυση (**εικόνα 6**) πραγματοποιήθηκε με 6 mL βασικού διαλύματος (οξικός αιθυλεστέρας/ μεθανόλη, 50/50 v/v, 2% αμμωνία) και 4 mL όξινου διαλύματος (οξικός αιθυλεστέρας/ μεθανόλη, 50/50 v/v, 1,7% φορμικό οξύ). Το έκλουσμα (συνολικά 10 mL) εξατμίστηκε μέχρι ξηρού υπό την επίδραση αέριου αζώτου στους 45°C και η ανασύσταση πραγματοποιήθηκε σε τελικό όγκο 250

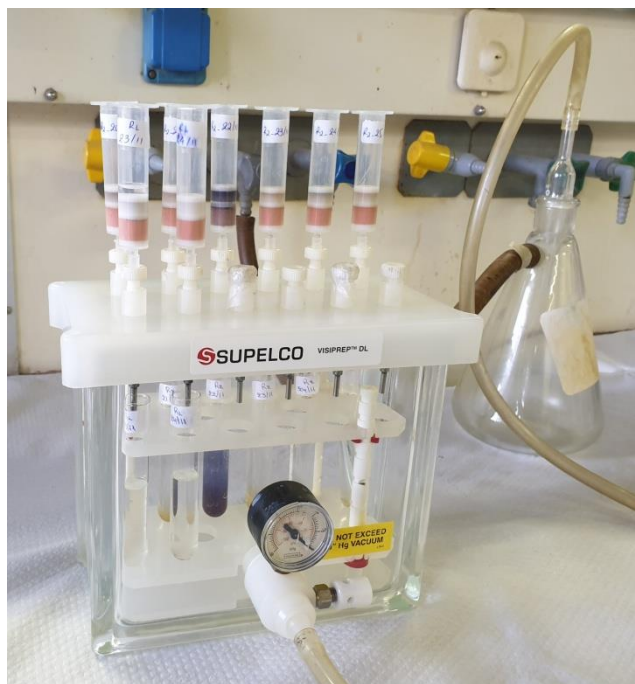
μL (50% μεθανόλη, 50% H₂O). Με την παραπάνω προκατεργασία πραγματοποιήθηκε 4.000 (ύδατα ποταμού) ή 6.000 (πόσιμα και υπόγεια ύδατα) φορές προσυγκέντρωση των αναλυτών από το αρχικό δείγμα, στο τελικό προς ανάλυση έκλουσμα. Για τον τελικό καθαρισμό του εκλούσματος, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα σύριγγας αναγεννημένης κυτταρίνης (RC Filters, 15 mm διάμετρος, 0,20 μm μέγεθος πόρων) και το τελικό έκλουσμα τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο αυτόματου δειγματολήπτη για ανάλυση στο σύστημα LC-ESI-qToF-MS.



Εικόνα 4 - (α) Φυσίγγια mixed-mode SPE και (β) Τα στάδια της εφαρμοζόμενης προκατεργασίας



Εικόνα 5 – Διήθηση δείγματος



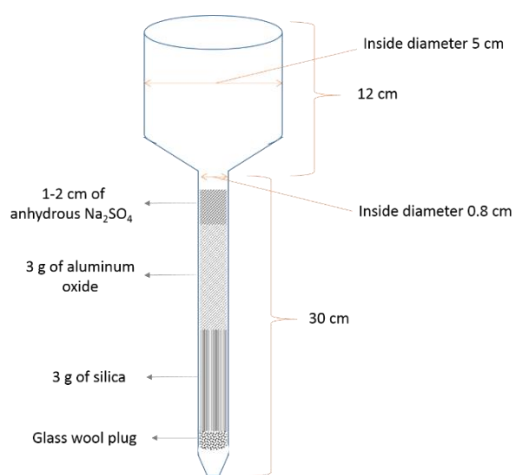
Εικόνα 6 – Έκλουση δειγμάτων

4.3.2. Προκατεργασία δειγμάτων για ανάλυση με αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (GC-qToF-MS)

Η τεχνική της αεριοχρωματογραφίας χρησιμοποιείται για μη πολικές, θερμοσταθερές ενώσεις για σκοπούς στοχευμένης αλλά και μη-στοχευμένης ανάλυσης. Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, βενζολίου, πτητικών αλογονωμένων ενώσεων και οργανοχλωρισμένων φυτοφαρμάκων.

Για την ανάλυση των ιζημάτων, 10 g λυοφιλιωμένου δείγματος τοποθετήθηκαν σε ένα πλαστικό σωλήνα φυγοκέντρωσης (50 mL). Δύο διαφορετικά μείγματα οργανικών διαλυτών χρησιμοποιούνται για την εκχύλιση των διαλυτών. Αρχικά, 40 mL εξάνιο/διχλωρομεθάνιο (50/50) προστέθηκε και ακολούθησε εκχύλιση με

υπέρηχους για 16 min στους 25°C. Μετά την εκχύλιση το εκχύλισμα φυγοκεντρήθηκε για 6 λεπτά (4000 rpm) και το υπερκείμενο υγρό συλλέχθηκε σε γυάλινη σφαιρική φιάλη. Η εκχύλιση επαναλήφθηκε 2 φορές με μείγμα εξάνιου/ακετόνης (50/50). Τα τρία εκχυλίσματα (120 mL) ενώθηκαν και εξατμίστηκαν μέχρι το 1 mL με περιστροφική εξατμωση. Το υπολειπόμενο εκχύλισμα υπόκειται καθαρισμό μέσω υάλινης χρωματογραφικής στήλης, πακεταρισμένης με υάλινα νήματα, 3 g σίλικα και 3 g αλούμινα. Ενεργοποιημένο άνυδρο Na_2SO_4 (1 g) προστέθηκε στην ανώτερη επιφάνεια της στήλης. Η σίλικα ενεργοποιήθηκε προ χρήσης, στους 180 °C για 12 h, ενώ η αλούμινα ενεργοποιήθηκε στους 250 °C για 3 h. Η σχηματική αναπαράσταση της στήλης παρουσιάζεται στην **εικόνα 7**. Η στήλη εξισορροπήθηκε με 30 mL εξάνιο/διχλωρομεθάνιο (50/50) και έπειτα με 30 mL εξάνιο/ακετόνη (50/50). Πραγματοποιήθηκε φόρτωση του εκχυλίσματος και η έκλουση πραγματοποιήθηκε με 30 mL εξάνιο/διχλωρομεθάνιο (50/50) και 30 mL εξάνιο/ακετόνη (50/50). 10 μL ισοοκτανίου προστέθηκε και το έκλουσμα (60 mL) εξατμίστηκε σχεδόν μέχρι ξηρού. Η ανασύσταση πραγματοποιήθηκε σε τελικό όγκο 200 μL εξάνιου. Για τον τελικό καθαρισμό του εκλούσματος, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα σύριγγας αναγεννημένης κυτταρίνης (RC Filters, 15 mm διάμετρος, 0,20 μm μέγεθος πόρων) και το τελικό έκλουσμα τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο αυτόματου δειγματολήπτη για ανάλυση στο σύστημα GC-APCI-qToF-MS.



Εικόνα 7 – Στήλη για καθαρισμό εκχυλίσματος ιζημάτων

Για την ανάλυση των υδατικών δειγμάτων, 1,25 L δείγματος προσυγκεντρώνεται και περνάει από στάδιο καθαρισμού μέσω φυσιγγίων C18 EC (500mg). Η εξισορρόπηση του κάθε φυσιγγίου πραγματοποιήθηκε με 8 ml οξικού αιθυλεστέρα, 8 ml μεθανόλης και 8 ml υπερκάθαρου H_2O . Στη συνέχεια 1,25 L δείγματος φορτώθηκε σε φυσιγγίο υπό την επίδραση του κενού. Μετά το στάδιο της ξήρανσης για σχεδόν μία ώρα, προστέθηκε 20 μL ισοοκτανίου σε κάθε δοκιμαστικό σωλήνα και η έκλουση πραγματοποιήθηκε με 4 ml οξικού αιθυλεστέρα, 3 ml διχλωρομεθάνιο και 6 ml εξάνιο. Το έκλουσμα (συνολικά 13 mL) εξατμίστηκε σχεδόν μέχρι ξηρού υπό την επίδραση αέριου αζώτου στους 40°C και η ανασύσταση πραγματοποιήθηκε σε τελικό όγκο 250 μL σε εξάνιο. Για τον τελικό καθαρισμό του εκλούσματος, χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα σύριγγας αναγεννημένης κυτταρίνης (RC Filters, 15 mm διάμετρος, 0,20 μm μέγεθος πόρων) και το τελικό έκλουσμα τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο αυτόματου δειγματολήπτη για ανάλυση στο σύστημα GC-APCI-qToF-MS.

4.3.3. Οργανολογία LC-qToF-MS

Χρωματογραφικό Σύστημα: Υγροχρωματογράφος υπερυψηλής απόδοσης (UHPLC) με αντλία HPG-3400 (Dionex UltiMate 3000 RSLC, Thermo Fisher Scientific) και Φασματόμετρο μάζας: Υβριδικός αναλυτής μαζών τύπου τετραπόλου χρόνου πτήσης ιόντων (qToF-MS) (Maxis Impact, BrukerDaltonics)

A. Υγροχρωματογραφία Αντίστροφης Φάσης, Reversed Phase Liquid Chromatography (RPLC)

- ✓ Χρωματογραφική Στήλη: Acclaim TM RSLC 120 C18 (100 mm × 2,1 mm, 2,2 μm) (Thermo Scientific)
- ✓ Σύστημα έκλουσης

Θετικός Ιοντισμός: Υδατικός διαλύτης: νερό/μεθανόλη 90/10 (v/v), 5 mM HCOONH₄, 0,01% φορμικό οξύ
 Οργανικός διαλύτης: μεθανόλη, 5 mM HCOONH₄, 0,01% φορμικό οξύ

Αρνητικός Ιοντισμός: Υδατικός διαλύτης: νερό/μεθανόλη 90/10 (v/v), 5 mM CH₃COONH₄
 Οργανικός διαλύτης: μεθανόλη, 5 mM CH₃COONH₄

Πίνακας 1 - Πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης RPLC

Χρόνος (min)	Ροή (mL/min)	% Υδατικού Διαλύτη	% Οργανικού Διαλύτη
0	0,2	99	1
1	0,2	99	1
3	0,2	61,0	39,0
14	0,4	0,1	99,9
16	0,48	0,1	99,9
16,1	0,48	99	1
19,1	0,2	99	1
20	0,2	99	1

- ✓ Θερμοκρασία Στήλης: 30 °C
- ✓ Όγκος Έγχυσης: 5 μL
- ✓ Διαλύτης τελικού εκχυλίσματος: νερό/μεθανόλη 50/50 (v/v)

B. Υγροχρωματογραφία υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων (HILIC)

- ✓ Χρωματογραφική Στήλη: ACQUITY UPLC BEH Amide (2,1 × 100 mm, 1,7 μm), Waters
- ✓ Σύστημα έκλουσης

Θετικός Ιοντισμός: Υδατικός διαλύτης: 1 mM φορμικό αμμώνιο, 0,01% φορμικό οξύ
 Οργανικός διαλύτης: ακετονιτρίλιο/νερό 95/5 (v/v), 1 mM φορμικό αμμώνιο, 0,01% φορμικό οξύ

Αρνητικός Ιοντισμός: Υδατικός διαλύτης: 10 mM φορμικό αμμώνιο
 Οργανικός διαλύτης: ακετονιτρίλιο/νερό 95/5 (v/v), 10 mM φορμικό αμμώνιο

Πίνακας 2 - Πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης HILIC

Χρόνος (min)	Ροή (mL/min)	% Υδατικού Διαλύτη	% Οργανικού Διαλύτη
0	0,2	0	100
2		0	100
12		95	5
17		95	5
17,1		0	100
25		0	100

- ✓ Θερμοκρασία Στήλης: 40 °C
- ✓ Όγκος Έγχυσης: 5 μL

- ✓ Διαλύτης τελικού εκχυλίσματος: ακετονιτρίλιο/νερό 95/5 (v/v)

Πηγή Ιοντισμού

Το σύστημα του qToF-MS είναι εξοπλισμένο με σύστημα ιοντισμού με ηλεκτροψεκάσμο (electrospray ionization interface, ESI) που έχει τη δυνατότητα λειτουργίας σε θετικό και σε αρνητικό ιοντισμό.

Παράμετροι Φασματογράφου Μάζας qToF

- ✓ Λειτουργία σάρωσης:
 1. Σάρωση χωρίς προεπιλογή ιόντων (data independent acquisition) – καταγραφή φάσματος MS και MS/MS πλήρους σάρωσης ιόντων χωρίς προεπιλογή. Λειτουργία σάρωσης broadband 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.
- ✓ Εύρος m/z (mass to charge ratio): 50-1000 Da
- ✓ Συχνότητα σάρωσης: 2 Hz

4.3.4. Οργανολογία GC-qToF-MS

Χρωματογραφικό Σύστημα: Bruker 450 GC, CP-8400 AutoSampler και Φασματόμετρο μάζας: Υβριδικός αναλυτής μαζών τύπου τετραπόλου χρόνου πτήσης ιόντων (qToF-MS) (Maxis Impact, BrukerDaltonics)

Για το GC χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία splitless (Restek Split liner με Glass Frit (4mm x 6,3 x 78,5)) για την ένεση δείγματος και η βαλβίδα ένεσης ενεργοποιείται 1 min μετά την ένεση. Ο όγκος έγχυσης είναι 1 μ L. Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε είναι Restek Rxi-5Sil MS 30 m (0,25 mm i.d. x 0,25 μ m film thickness) και He ως φέρον αέριο με σταθερή ροή 1,5 mL min⁻¹. Παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου του GC: 55°C σταθερά για 3 min, αύξηση κατά 15°C min⁻¹ μέχρι τους 180°C, αύξηση με βήμα 6,5°C min⁻¹ μέχρι τους 280°C και διατηρείται σταθερή θερμοκρασία για 5 min, ακολουθείται από αύξηση 10°C min⁻¹ μέχρι τους 300°C και διατηρείται σταθερή θερμοκρασία για 5 min. Η θερμοκρασία του splitless δειγματολήπτη, η GC-MS transfer line και η πηγή EI (electron impact) του φασματομέτρου μάζας δαιτηρούνται στους 280, 290 and 250°C αντίστοιχα. Η βαθμονόμηση του qToF αναλυτή μαζών πραγματοποιήθηκε με Perfluorotributylamine (FC43) στην αρχή της ανάλυσης και πριν από κάθε ένεση.

Πηγή Ιοντισμού

Το σύστημα του qToF-MS είναι εξοπλισμένο με σύστημα ιοντισμού με χημικό ιοντισμό ατμοσφαιρικής πίεσης (atmospheric pressure chemical ionization, APCI) που έχει τη δυνατότητα λειτουργίας σε θετικό και σε αρνητικό ιοντισμό.

Παράμετροι Φασματογράφου Μάζας qToF

- ✓ Λειτουργία σάρωσης:
 3. Σάρωση χωρίς προεπιλογή ιόντων (data independent acquisition) – καταγραφή φάσματος MS και MS/MS πλήρους σάρωσης ιόντων χωρίς προεπιλογή. Λειτουργία σάρωσης broadband 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).
 4. Σάρωση ιόντων με προεπιλογή (data dependent acquisition) – καταγραφή φάσματος MS πλήρους σάρωσης ιόντων και MS/MS των 5 ιόντων με τη μεγαλύτερη αφθονία.
- ✓ Εύρος m/z (mass to charge ratio): 50-1000 Da
- ✓ Συχνότητα σάρωσης: 8 Hz

4.4. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες – Βενζόλιο – Πτητικές αλογονομένες ενώσεις

4.4.1. Προκατεργασία δειγμάτων

Ακολουθούνται οι ίδιες πορείες όπως στην **ενότητα 4.3.2** για τον προσδιορισμό πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (PAHs). Για τις πτητικές αλογονομένες ενώσεις (VOCs) χρησιμοποιήθηκαν τα αντιδραστήρια NaHSO_4 (400mg/0,1 L) και $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (10mg/0,1 L) ως συντηρητικά κατά την δειγματοληψία και το δοχείο σφραγίστηκε χωρίς υπερκείμενο αέρα.

4.4.2. Οργανολογία

Χρωματογραφικό Σύστημα: Bruker 456-GC (με PTV-type inlet) και Φασματοόμετρο μάζας: τριπλό τετράπολο EVOQ GC-TQ Premium.

Για το GC χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία splitless για την ένεση δείγματος (ανάλυση για PAHs) και head-space/ υπερκείμενου αέρα (ανάλυση για VOCs) και η βαλβίδα ένεσης ενεργοποιείται 1 min μετά την ένεση. Ο όγκος έγχυσης είναι 1 μL . Η στήλη που χρησιμοποιήθηκε είναι Restek Rxi-5Sil MS 30 m (0,25 mm i.d. x 0,25 μm film thickness) και He ως φέρον αέριο με σταθερή ροή 1,5 mL min^{-1} . Παρουσιάζεται το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου του GC: 55°C σταθερά για 3 min, αύξηση κατά 15°C min^{-1} μέχρι τους 180°C, αύξηση με βήμα 6,5°C min^{-1} μέχρι τους 280°C και διατηρείται σταθερή θερμοκρασία για 5 min, ακολουθείται από αύξηση 10°C min^{-1} μέχρι τους 300°C και διατηρείται σταθερή θερμοκρασία για 5 min. Η θερμοκρασία του splitless δειγματολήπτη, η GC-MS transfer line και η πηγή EI (electron impact) του φασματομέτρου μάζας διατηρούνται στους 280, 280 and 250°C αντίστοιχα. Λειτουργία σάρωσης: Single Reaction Monitoring. Το πλεονέκτημα της τεχνικής αυτής αποτελεί η υψηλή ευαισθησία η οποία είναι απαραίτητη για τον προσδιορισμό ρύπων προτεραιότητας που έχουν χαμηλά νομοθετικά όρια.

4.5. Επεξεργασία δεδομένων υψηλής διακριτικής ικανότητας

4.5.1. Στοχευμένη σάρωση

Από το 2013 το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας έχει αναπτύξει μια βάση δεδομένων για τη στοχευμένη σάρωση αναδυόμενων ρύπων (wide-scope target screening database) στο σύστημα LC-qToF-MS και μια βάση δεδομένων για το σύστημα GC-qToF-MS. Η λίστα αυτή διαρκώς ανανεώνεται καθώς προστίθενται νέες ενώσεις. Η κάθε βάση δεδομένων έχει αναπτυχθεί με βάση την ανάλυση προτύπων αναφοράς της κάθε ουσίας στο συγκεκριμένο χρωματογραφικό σύστημα και περιέχει όλα τα απαραίτητα κριτήρια ταυτοποίησης των αναδυόμενων ρύπων όπως ψευδομοριακό ιόν, χρόνος ανάσχεσης, παραγόμενα θραύσματα, ιόντα προσθήκης και θραύσματα παραγόμενα στην πηγή ιοντισμού. Εκτός από τους αναδυόμενους ρύπους, στη λίστα εμπεριέχονται και ισοτοπικά επισημασμένες ενώσεις. Στην **εικόνα 8** παρουσιάζεται ένα τμήμα της βάσης δεδομένων με τα απαραίτητα στοιχεία ταυτοποίησης.

Πρόδρομα ιόντα

Εσωτερικά
πρότυπα

Προϊόντα
Μετασχηματισμού

Ιόντα προσθήκης

Θραύσματα

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	m/z	RT	formula	name	Qual7 formula	Qual8 formula	Qual1	Qual2	Qual3	Qual4
1880	584.2886	1.26	C21H41N7O12	Streptomycin-Dihydro						
1881	335.1754	4.16	C21H22N2O2	Strychnine			184.0757	264.1019	307.1441	222.0918
1882	383.2493	12.21	C24H31FN2O1	STS-135			135.1168	232.1132	206.134	93.0699
1883	249.1022	13.61	C16H12N2O	Sudan I			156.0427	232.0982	128.0481	93.0559
1884	277.1335	14.94	C18H16N2O	Sudan II						
1885	387.2101	7.31	C22H30N2O2S1	Sufentanil			238.126	111.0263	355.1839	140.107
1886	329.0245	5	C14H13ClO5S	Sulcotriene	C14H13ClO5SNH4 ⁺ 1+		139.0389	157.0492	111.0443	293.0478
1887	277.0641	4.72	C13H12N2O3S	Sulfabenzamide		C13H12N2O3SNa ⁺ 1+	92.0495	108.0444	156.0114	
1888	285.0208	4.56	C10H9ClN4O2S	Sulfachloropyridazine			120.0562	156.0118	108.0457	68.049
1889	313.0521	3.96	C12H13ClN4O2S	Sulfacloamide			158.048	108.0444	92.0495	156.0114
1890	285.0208	5.45	C10H9ClN4O2S	Sulfaclozine			156.0118	108.0457	157.015	68.049
1891	251.0597	3.48	C10H10N4O2S	Sulfadiazine		C10H10N4O2SNa ⁺ 1+	92.0495	108.0444	96.0556	156.0114
1892	255.0848	3.38	C10H6D4N4O2S	Sulfadiazine-d4						
1893	293.0703	4.11	C12H12N4O3S	Sulfadiazine-N4-Acetyl			136.0738	198.0203	293.0699	227.0919
1894	315.106	5.46	C12H10D4N4O4S	Sulfadimethoxin-d4		C12H10D4N4O4SNa ⁺ 1	308.176	263.1178	156.0763	
1895	311.0809	5.6	C12H14N4O4S	Sulfadimethoxine			156.0762	218.0235	108.044	245.1032
1896	353.0914	6.23	C14H16N4O5S	Sulfadimethoxine-N4-Acetyl						
1897	279.091	4.31	C12H14N4O2S	Sulfadimidine (Sulfamethazine)			122.0716	124.0872	126.0663	156.0098
1898	283.1161	4.21	C12H10D4N4O2S	Sulfadimidine-d4						
1899	311.0809	4.75	C12H14N4O4S	Sulfadoxine		C12H14N4O4SNa ⁺ 1+	108.0444	92.0495	156.0114	140.0455

Εικόνα 8 - Απεικόνιση βάσης δεδομένων του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας

Ως όριο ανίχνευσης της ευρέως πεδίου εφαρμογής μεθόδου σάρωσης (Screening Detection Limit, SDL) ορίζεται η χαμηλότερη συγκέντρωση στην οποία ανιχνεύεται ένας αναδυόμενος ρύπος σε εμβολιασμένο δείγμα, ικανοποιώντας συγκεκριμένα κριτήρια ταυτοποίησης. Σύμφωνα με την οδηγία 2002/657/EE το SDL μιας ποσοτικής μεθόδου είναι το χαμηλότερο επίπεδο στο οποίο ένας αναλύτης ανιχνεύεται με αποδεκτό λάθος για ψευδώς θετικό αποτέλεσμα $\leq 5\%$. Το SDL έχει καθοριστεί μέσω της επικύρωσης της μεθόδου, και προέκυψε με βάση εμβολιασμένα δείγματα, και αναφέρεται στο επίπεδο συγκέντρωσης όπου ικανοποιούνται τουλάχιστον τα κριτήρια ταυτοποίησης του (i) χρόνου ανάσχεσης ($\leq 0,4$ min) και (ii) ακρίβειας μάζας του πρόδρομου ιόντος (≤ 2 mDa/ ≤ 5 ppm). Το SDL δεν είναι ειδικό για κάθε ένωση αλλά μια καθολική τιμή αναφοράς για όλες τις ενώσεις που προσδιορίζονται, και για τη συγκεκριμένη μέθοδο υδάτων είναι ίσο με 1,25 ng/L και ιζημάτων 5 $\mu\text{g/kg}$ για το LC και 9,85 ng/L και 11 $\mu\text{g/kg}$ για το GC, λαμβάνοντας υπόψη την προσυγκέντρωση των αναλυτών και την ανάκτηση των εσωτερικών προτύπων (ισοτοπικά επισημασμένοι αναλύτες) που εμβολιάστηκαν στα δείγματα. Για τις ενώσεις που ανιχνεύονται με τη μέθοδο σάρωσης, πραγματοποιείται περαιτέρω μελέτη για την ποσοτικοποίηση των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα υπό εξέταση δείγματα. Η ίδια πορεία ανάλυσης ακολουθείται με εμβολιασμένα δείγματα με τις ενώσεις που ανιχνεύθηκαν και με τη χρήση επισημασμένων ενώσεων (εσωτερικά πρότυπα). Ειδικά για την κάθε ένωση που ανιχνεύθηκε, υπολογίζονται τα όρια ανίχνευσης (LOD), όρια ποσοτικοποίησης (LOQ) και ανακτήσεις και προσδιορίζονται ποσοτικά με τη μέθοδο σταθερής προσθήκης και διόρθωσης με εσωτερικά πρότυπα. Για λόγους στατιστικής επεξεργασίας, στις περιπτώσεις ανίχνευσης ενός αναδυόμενου ρύπου κάτω του ορίου ποσοτικοποίησης ($< \text{LOQ}$), πραγματοποιήθηκε αντικατάσταση στην συγκέντρωση με $\text{LOQ}/2$, σύμφωνα με την οδηγία 2009/90/EE.

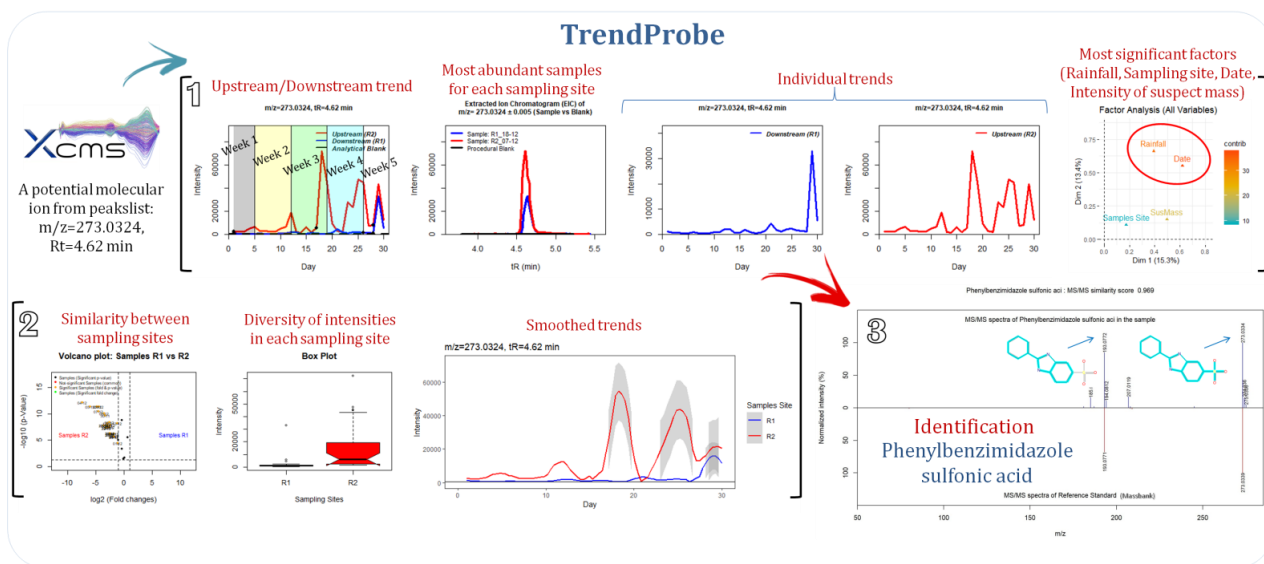
4.5.2. Σάρωση ύποπτων ενώσεων

Η online πλατφόρμα NORMAN Digital Sample Freezing Platform (DSFP, <http://dsfp.chem.uoa.gr/>) χρησιμοποιείται για αποθήκευση, επεξεργασία, ανάλυση, εξαγωγή δεδομένων και ανάκτηση πληροφοριών από μεγάλο όγκο δεδομένων φασματομετρίας από περιβαλλοντικά δείγματα και περιγράφεται στην ακόλουθη δημοσίευση: doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.008. Η πλατφόρμα DSFP ενσωματώνει εργαλεία ευρείας σάρωσης αναδυόμενων ρύπων (η λίστα ανανεώνεται συνεχώς χρησιμοποιώντας την NORMAN S0 SUSDAT) και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την σύγκριση διαφορετικών περιβαλλοντικών διαμερισμάτων (ύδατα, ιζήματα κλπ). Το αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση και χωρική κατανομή των χημικών ενώσεων σε μια γεωγραφική περιοχή ή η προτεραιοποίηση μη ταυτοποιημένων ενώσεων για μελλοντική παρακολούθηση και ταυτοποίηση.

4.5.3. Μη-στοχευμένη σάρωση - Ανίχνευση τάσεων και πιθανών ρίψεων

Στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας αναπτύχθηκε χημειομετρικό υπολογιστικό εργαλείο προτεραιοποίησης και βελτιστοποιήθηκε με σκοπό την ανάδειξη συσχέτισης ημερήσιων και εποχιακών αλλαγών στην ανίχνευση

αναδύμενων ρύπων αλλά και την ανίχνευση πιθανών ρίψεων για τις ανάγκες του συγκεκριμένου έργου. Το χημειομετρικό εργαλείο μπορεί να ανιχνεύσει τάσεις/ρήψεις όχι μόνο μέσω στοχευμένης ανάλυσης, αλλά και μη-στοχευμένης ανάλυσης. Μέσω μη-στοχευμένης ανάλυσης μπορεί να παράξει μια εκτενή λίστα με ζεύγη πιθανού ψευδομοριακού ιόντος (m/z) και χρόνου ανάσχεσης (tR), στην οποία πρέπει να πραγματοποιηθεί προτεραιοποίηση. Η εμφάνιση τάσης ενός m/z σε σχέση με το χρόνο είναι κοινή πρακτική στην σάρωση περιβαλλοντικών δειγμάτων. Η διαφορετική ροή ενός ποταμού, η εξάπλωση της επιμόλυνσης καθώς και άλλοι παράγοντες (όπως βροχόπτωση, ρήψεις βιομηχανικών ή γεωργικών αποβλήτων) περιπλέκει την επεξεργασία. Με σκοπό την ανίχνευση μόνο των τάσεων που παρουσιάζουν ενδιαφέρον, σχεδιάστηκε το εργαλείο TrendProbe. Το εργαλείο αυτό, χρησιμοποιεί ένα Τεχνητό Νευρωνικό Δίκτυο για να ανιχνεύσει και να αποδώσει τιμές πιθανότητας για ένα ζεύγος πιθανού ψευδομοριακού ιόντος (m/z) και χρόνου ανάσχεσης (tR) για τις εξής κατηγορίες: ψευδώς θετικό, περιοδικότητα, σταθερό, αυξανόμενη τάση, μειούμενη τάση. Το εργαλείο χρησιμοποιήθηκε στα δείγματα της 30-ήμερης χειμερινής δειγματοληψίας στα δύο σημεία R1 και R2. Παράλληλα, χρησιμοποιεί ανάλυση παραγόντων για να συσχετίσει απρόσμενες ρίψεις ή διακυμάνσεις στην συγκέντρωση ρύπων λόγω βροχόπτωσης ή άλλων δραστηριοτήτων.



Εικόνα 9 – Παράδειγμα ανίχνευσης Phenylbenzimidazole sulfonic acid χρησιμοποιώντας το TrendProbe

Στην **εικόνα 9** απεικονίζεται για ένα ζεύγος πιθανού ψευδομοριακού ιόντος (m/z) και χρόνου ανάσχεσης (tR), που αντιστοιχεί σε μια ουσία 1) η ημερήσια διακύμανση της ανίχνευσης (εκφρασμένη ως ένταση ιόντος) στο σημείο δειγματοληψίας R1 (μπλε) και R2 (κόκκινο) σε επικάλυψη (λευκό δείγμα εργαστηρίου με μαύρο), το χρωματογράφημα του πιο άφθονου δείγματος ανά σημείο δειγματοληψίας και το λευκό δείγμα εργαστηρίου, η τάση στο σημείο R1 (μπλε), R2 (κόκκινο) και η ανάλυση παραγόντων (βροχόπτωση, σημείο δειγματοληψίας, ημερομηνία δειγματοληψίας, ένταση σήματος), 2) ομοιότητα μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας και εύρος εντάσεων στο κάθε σημείο δειγματοληψίας και οι τελικές τάσεις, 3) απεικονίζεται η ταυτοποίηση της ουσίας (η οποία βασίζεται στην σύγκριση του προφίλ θραυσματοποίησης με πρότυπα φάσματα που είναι διαθέσιμα σε on-line βιβλιοθήκες ή από μοντέλα *in silico* θραυσματοποίησης). Ειδικότερα στην ανάλυση παραγόντων αξίζει να σημειωθεί ότι οι παράγοντες που είναι με πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα, είναι οι πιο σημαντικοί.

5. Αποτελέσματα

Οι τιμές συγκέντρωσης για κάθε ρύπο που ανιχνεύθηκε στα δείγματα, καθώς και τα αντίστοιχα LODs/LOQs, είναι διαθέσιμα στο παραδοτέο ΠΓ1 «Τελικό αρχείο Excel με το σύνολο των μετρήσεων και χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν». Στο παρόν παραδοτέο (ΠΓ2) παρουσιάζονται σχόλια σχετικά με τα επίπεδα συγκέντρωσης των ουσιών, τη μέση συγκέντρωση ή τα όρια ανίχνευσής τους, αποτελέσματα σχετικά με την τάση ανίχνευσης των ενώσεων κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας του χειμώνα καθώς και διαγράμματα για τις κατηγορίες των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν.

5.1. Μετρήσεις για την ποιότητα των υδάτων στην λεκάνη του ποταμού Ασωπού (σύνορα με Ν. Βοιωτίας - εκβολές)

5.1.1. Παρακολούθηση Φυσικοχημικών Παραμέτρων, Συμβατικών Ρύπων (Οδηγία 2006/118/EK)

Όσον αφορά το pH, ο μέσος όρος στο σημείο R1 είναι 7,95 ενώ στο R2 είναι 8,12. Η αγωγιμότητα στο σημείο δειγματοληψίας στις εκβολές R1 είναι κατά μέσο όρο 38,3 mS/cm και στο R2 0,86 mS/cm.

Το Φθόριο, λόγω της υψηλής δραστηριότητάς του, βρίσκεται στην φύση με την μορφή αλάτων ως F^- σε πολλά πετρώματα. Τα ανόργανα άλατα του χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες όπως την παραγωγή αλουμινίου, των φωσφορικών λιπασμάτων καθώς και σε δομικά υλικά όπως είναι τα τούβλα, τα πλακάκια και τα κεραμικά [World health organization]. Η συγκέντρωση του φθορίου εξαρτάται από τα πετρώματα που διαθέτει η περιοχή καθώς και από το είδος της βιομηχανικής δραστηριότητας. Στις δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν στον ποταμό τα αποτελέσματα που εξήχθησαν είναι αρκετά ενδιαφέροντα. Στο πρώτο σημείο δειγματοληψίας κατά τους χειμερινούς μήνες η συγκέντρωση των ιόντων φθορίου ήταν σχεδόν σε όλα τα δείγματα μεγαλύτερη από το 1 mg/L που υποδεικνύει εισδοχή θαλασσινού νερού στον ποταμό εκτός των δύο τελευταίων ημερών δειγματοληψίας όπου η συγκέντρωση ήταν αρκετά χαμηλότερη όπου πιθανόν ο ποταμός αραιώθηκε από βρόχινο νερό όπως μπορεί να φανεί και από την σημαντικά χαμηλότερη αγωγιμότητα. Παρόμοια αποτελέσματα φαίνονται και στην φθινοπωρινή και εαρινή δειγματοληψία όπου οι τιμές ήταν περίπου στην παραπάνω αναφερόμενη τιμή του θαλασσινού νερού (1,3 mg/L). Στην ανοιξιάτικη δειγματοληψία οι τιμές των ιόντων φθορίου ήταν αρκετά χαμηλότερες όπως και οι αγωγιμότητες των δειγμάτων κάτι που αποδεικνύει ότι δεν υπήρχε εισδοχή θαλασσινού νερού. Στο δεύτερο σημείο δειγματοληψίας, οι συγκεντρώσεις ήταν αρκετά χαμηλότερες με μέγιστη συγκέντρωση τα 0,51 mg/L.

Τα χλωριούχα είναι ευρέως διαδεδομένα στην φύση ως άλατα του Νατρίου, του Καλίου και του Ασβεστίου. Τα άλατα του χλωρίου χρησιμοποιούνται σε πλείστες όσες βιομηχανικές εφαρμογές όπως είναι τα λιπάσματα ή στο χιόνι. Τα χλωριούχα μεταφέρονται στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς πηγές και η συγκέντρωσή τους μπορεί να κυμανθεί σε ευρεία όρια [World health organization]. Συγκεκριμένα, στο θαλασσινό νερό βρίσκεται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις σε τιμές που φτάνουν τα 19-22 g/L [Lennotech]. Στο πόσιμο νερό δεν υπάρχει θεσμοθετημένο όριο αλλά υπάρχει η ενδεικτική τιμή των 250 mg/L όπου μεγαλύτερες τιμές μπορεί να δώσουν κάποια γεύση στο νερό και να εντοπιστούν από τον άνθρωπο [World health organization]. Τέλος, στις δειγματοληψίες στον ποταμό φαίνεται ότι στο πρώτο σημείο δειγματοληψίας όπου βρίσκεται κοντά στις εκβολές υπάρχει διείσδυση θαλασσινού νερού εκτός των δύο τελευταίων δειγμάτων όπου πιθανόν ο ποταμός αραιώθηκε από βρόχινο νερό όπως μπορεί να φανεί και από την σημαντικά χαμηλότερη αγωγιμότητα. Στην ανοιξιάτικη δειγματοληψία οι τιμές των ιόντων χλωρίου ήταν αρκετά χαμηλότερες όπως και οι αγωγιμότητες των δειγμάτων κάτι που αποδεικνύει ότι υπήρχε αυξημένη ροή βρόχινου νερού. Στο δεύτερο σημείο δειγματοληψίας, οι συγκεντρώσεις ήταν αρκετά χαμηλότερες και υψηλότερες τιμές εντοπίζονται στην εαρινή δειγματοληψία που μπορεί να οφείλεται στην ανάμιξη με θαλασσινό νερό είτε στην επιβάρυνση από τις παρακείμενες βιομηχανίες.

Τα θειικά είναι ευρέως διαδεδομένα στην φύση καθώς υπάρχουν σε πολλά ορυκτά. Τα θειικά χρησιμοποιούνται στην παραγωγή λιπασμάτων, χημικών, βαφών, γυαλιού, χαρτιού, σαπουνιών, υφασμάτων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων κ.α. Τα επίπεδα συγκεντρώσεων στα θαλασσινό νερό έχει αναφερθεί περίπου στα 2700 mg/L, ενώ στα ποτάμια έχουν αναφερθεί συγκεντρώσεις στο εύρος <LOD μέχρι 630 mg/L και στα υπόγεια ύδατα από

<LOD μέχρι 230 mg/L [World health organization]. Όσον αφορά τα νερά του ποταμού ακολουθεί ακριβώς την διακύμανση που υπάρχει και στα χλωριούχα.

Τα βρωμικά βρίσκονται στην φύση σαν άλατα με το Νάτριο, το Κάλιο και άλλα κατιόντα. Στο θαλασσίνο νερό έχει αναφερθεί στην συγκέντρωση των 65 mg/L έως και περισσότερο από 80 mg/L. Τα βρωμικά εμφανίζονται φυσικά στα επιφανειακά και τα υπόγεια ύδατα και εμφανίζουν εποχιακές διακυμάνσεις στα επίπεδα. Τα επίπεδα των βρωμικών μπορούν να αυξηθούν ως αποτέλεσμα είτε της εισβολής αλμυρού νερού που προκύπτει από συνθήκες ξηρασίας που επικρατούν είτε από ρύπανση.

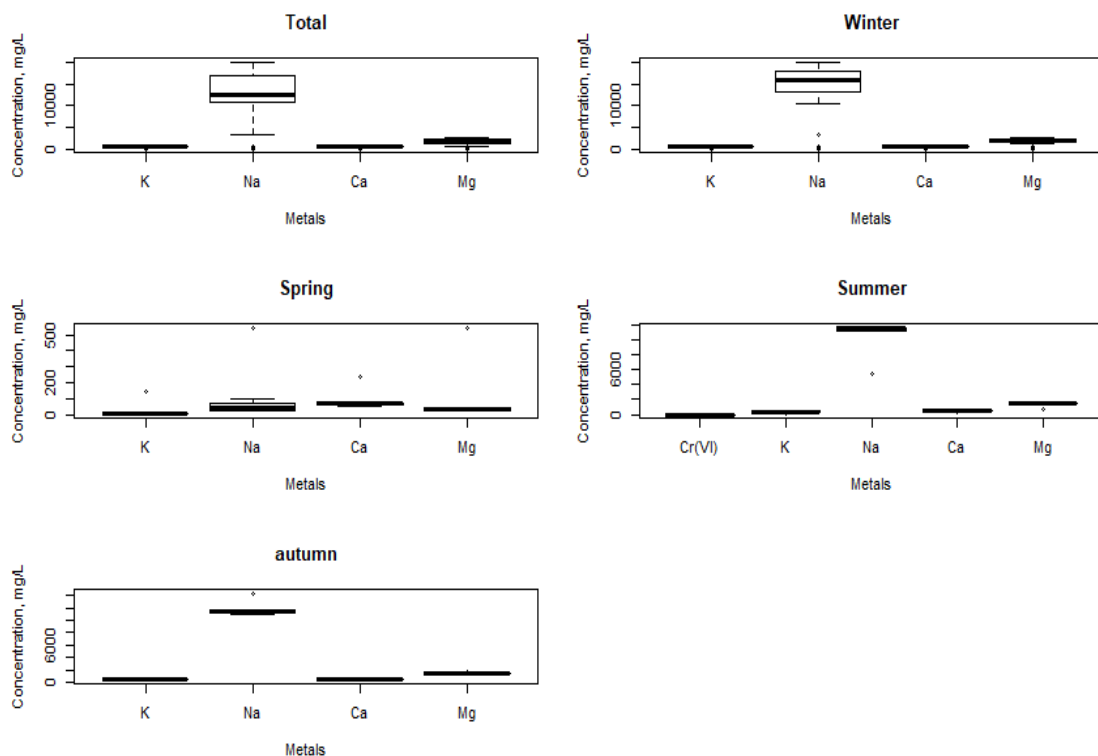
Τα νιτρικά και νιτρώδη ιόντα είναι πανταχού παρόντα στην φύση διότι είναι μέρος του κύκλου του αζώτου που είναι σημαντικός για την ζωή διότι μέσω αυτού παράγονται ενώσεις όπως είναι τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες. Τα νιτρικά και νιτρώδη είναι προϊόντα της οξείδωσης του αζώτου (στοιχείο το οποίο αποτελεί περίπου το 78% της ατμόσφαιρας της Γης) από μικροοργανισμούς σε φυτά, έδαφος και νερό, με τα νιτρικά ιόντα να είναι πιο σταθερά και τα νιτρώδη πιο δραστικά. Εκτός της φυσικής τους προέλευσης, πολλές ανθρωπογενείς δραστηριότητες βασίζονται σε αυτά τα δύο ιόντα. Οι πιο κοινές πηγές τόσο νιτρικών όσο και νιτρώδων ιόντων στο νερό περιλαμβάνουν γεωργικές δραστηριότητες (ανόργανα λιπάσματα και κοπριά), επεξεργασία λυμάτων, αζωτούχα απόβλητα από ανθρώπους και απορρίψεις από βιομηχανικές διεργασίες και κινητήρες οχημάτων. Τα νιτρικά και τα νιτρώδη άλατα χρησιμοποιούνται επίσης ως οξειδωτικοί παράγοντες, στην παραγωγή εκρηκτικών, για την παραγωγή γυαλιού και για τη συντήρηση τροφίμων, ειδικά στα αλλαντικά [World health organization]. Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα επιφανειακά ύδατα είναι συνήθως χαμηλή (<LOD–18 mg/L), αλλά μπορεί να φτάσει σε υψηλά επίπεδα ως αποτέλεσμα της επιφανειακής απορροής με τα νερά της βροχής των γεωργικών καλλιεργειών ή της μόλυνσης με ανθρώπινα ή ζωικά απόβλητα. Η συγκέντρωση κυμαίνεται συχνά με την εποχή και μπορεί να αυξηθεί όταν το ποτάμι τροφοδοτείται από υδροφορείς πλούσιους σε νιτρικά άλατα. Στα νερά του ποταμού δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα από τα δύο σημεία δειγματοληψίας νιτρώδη ιόντα κάτι που έρχεται και σε συμφωνία με τα δεδομένα που υπάρχουν διαθέσιμα για τα επιφανειακά ύδατα. Στις 3 από τις 4 δειγματοληψίες του πρώτου σημείου δεν ανιχνεύθηκαν νιτρικά ιόντα εκτός της δειγματοληψίας της άνοιξης όπου μπορεί να αποδοθεί στην εντατικοποίηση των γεωργικών καλλιεργειών που συμβαίνει την συγκεκριμένη περίοδο. Στο δεύτερο σημείο δειγματοληψίας ανιχνεύθηκαν νιτρικά ιόντα σχεδόν σε όλα τα δείγματα το οποίο μπορεί να αποδοθεί στις γεωργικές δραστηριότητες όπως και στις πιθανές απορρίψεις αποβλήτων από τις βιομηχανικές δραστηριότητες.

Ο φωσφόρος εμφανίζεται σε πετρώματα και άλλα ορυκτά. Κατά τη διάρκεια των φυσικών καιρικών φαινομένων, οι βράχοι απελευθερώνουν σταδιακά τον φωσφόρο ως φωσφορικά ιόντα που είναι διαλυτά στο νερό. Τα φωσφορικά PO_4^{3-} σχηματίζονται από αυτό το στοιχείο. Τα φωσφορικά ιόντα υπάρχουν σε τρεις μορφές: το ορθοφωσφορικό, το μεταφωσφορικό (ή πολυφωσφορικό) καθώς και οργανικά δεσμευμένο φωσφορικό όπου κάθε ένωση περιέχει φωσφόρο σε διαφορετική χημική διάταξη. Αυτές οι μορφές φωσφορικών εμφανίζονται σε ζώντα και αποσυντίθενται φυτικά και ζωικά υπολείμματα, ως ελεύθερα ιόντα ή ασθενώς χημικά συνδεδεμένα σε υδατικά συστήματα, χημικά συνδεδεμένα με ιζήματα και χώματα, ή ως ανόργανες ενώσεις στο έδαφος, τους βράχους και τα ιζήματα [Water research].

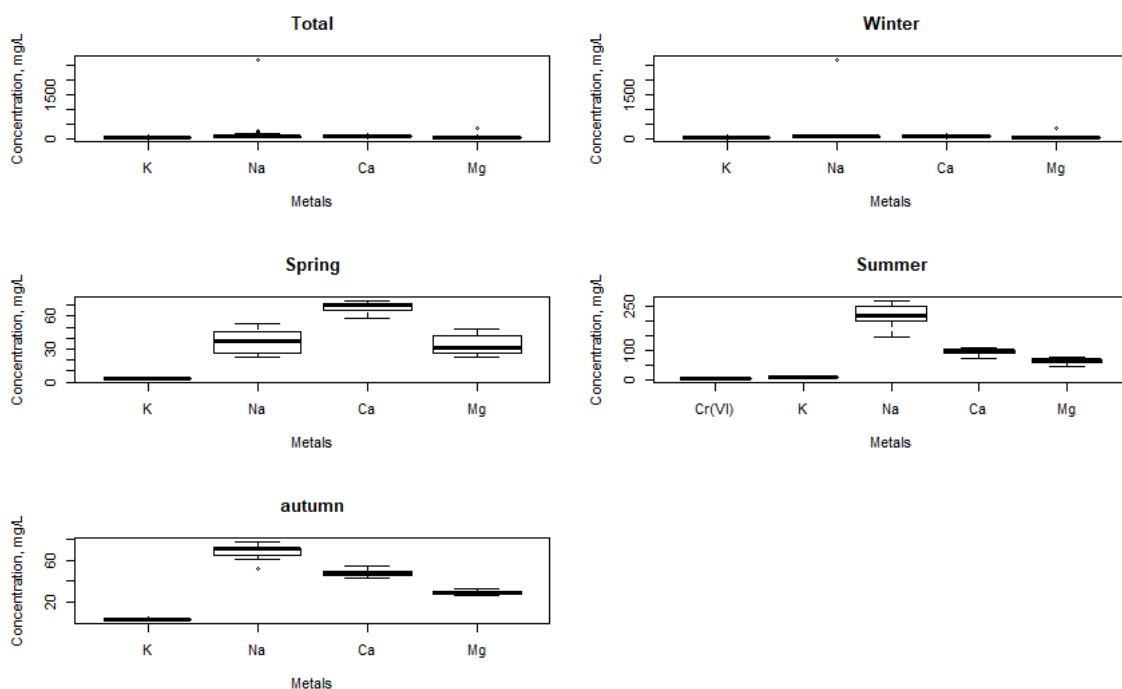
Οι ορθοφωσφορικές μορφές παράγονται με φυσικές διεργασίες, αλλά υπάρχουν και ανθρωπογενείς δραστηριότητες που επηρεάζουν την συγκέντρωση σε ένα υδροφορέα όπως είναι τα μερικώς επεξεργασμένα και ακατέργαστα λύματα καθώς και η απορροή με το νερό την βροχής των γεωργικών καλλιεργειών. Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν δεν ανιχνεύθηκαν Ορθοφωσφορικά ιόντα.

Στα παρακάτω διαγράμματα (γράφημα 1 έως 6) φαίνεται η συνολική διακύμανση των μετάλλων για κάθε σημείο δειγματοληψίας αλλά και η εποχιακή, για την καλύτερη παρουσίαση των αποτελεσμάτων τα μέταλλα χωρίστηκαν σε τρεις κατηγορίες, τα μακροστοιχεία (Na, K, Mg, Ca), Βαρέα Μέταλλα (As, Cd, Pb, Hg, Ni, Cr, Cr(VI)) και σε λοιπά μικροστοιχεία (Al, Sb, Ba, Ag, Zn, Mn, Cu, Fe, Mo, V, B, Sr, Se). Στα παρακάτω διαγράμματα φαίνεται η διακύμανση των στοιχείων για κάθε σημείο δειγματοληψίας:

Μάκρο Στοιχεία (Na, K, Mg, Ca)



Γράφημα 1 - Συνολική και εποχιακή διακύμανση των μακροστοιχείων για το σημείο δειγματοληψίας R1.

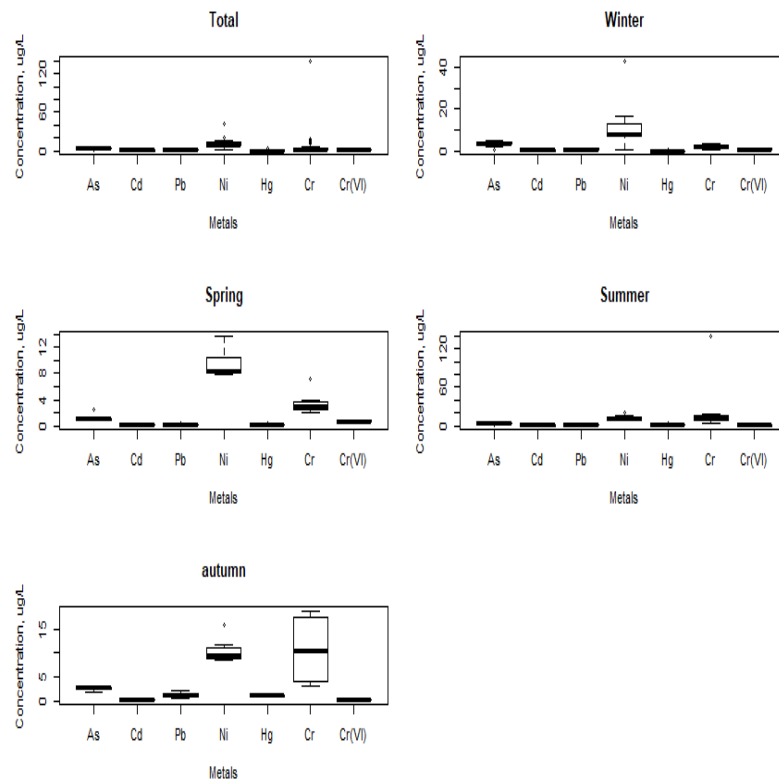


Γράφημα 2 - Συνολική και εποχιακή διακύμανση των μακροστοιχείων για το σημείο δειγματοληψίας R2.

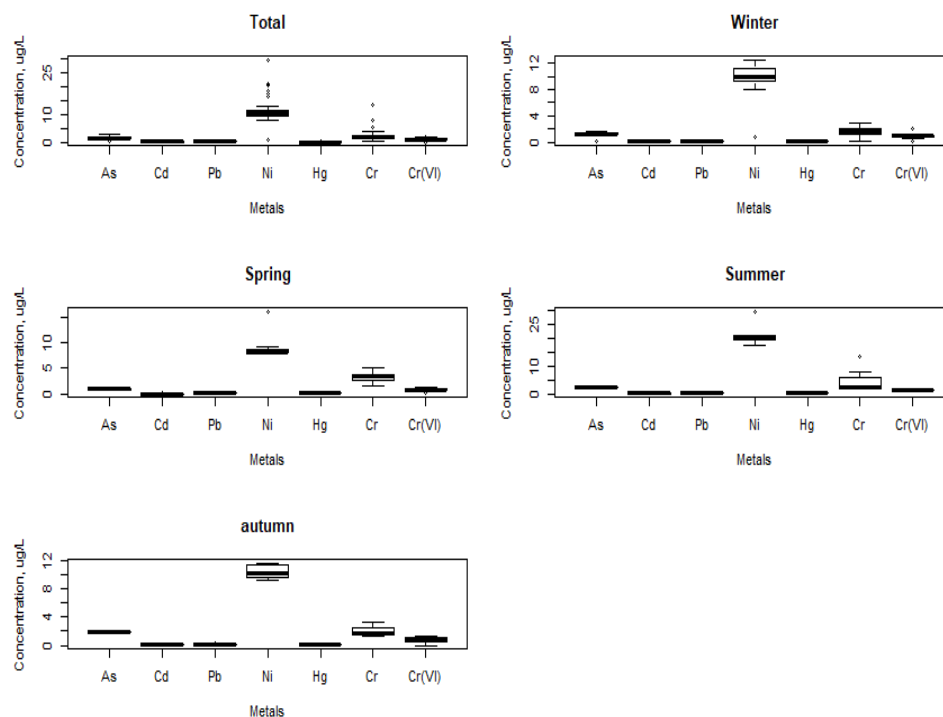
Στο σημείο δειγματοληψία R1 είναι εμφανής η επίδραση της θάλασσα στην παρουσία των μετάλλων, για το λόγο αυτό τα επίπεδα των μακροστοιχείων τροποποιούνται ανάλογα με τη ροή του ποταμού, γεγονός που φαίνεται και από τη διακύμανση της αγωγιμότητας. Επομένως, στις περιπτώσεις που η ροή του ποταμού είναι προς τη θάλασσα τότε η αγωγιμότητα είναι μικρή και η συγκέντρωση των μακροστοιχείων επίσης. Αντίθετα

στα χρονικά σημεία, όπου η ροή της θάλασσα είναι αντίθετα από τη ροή του ποταμού η αγωγιμότητα αυξάνεται και η συγκέντρωση των μακροστοιχείων το ίδιο.

Βαρέα Μέταλλα (As, Cd, Pb, Hg, Ni, Cr, Cr(VI))



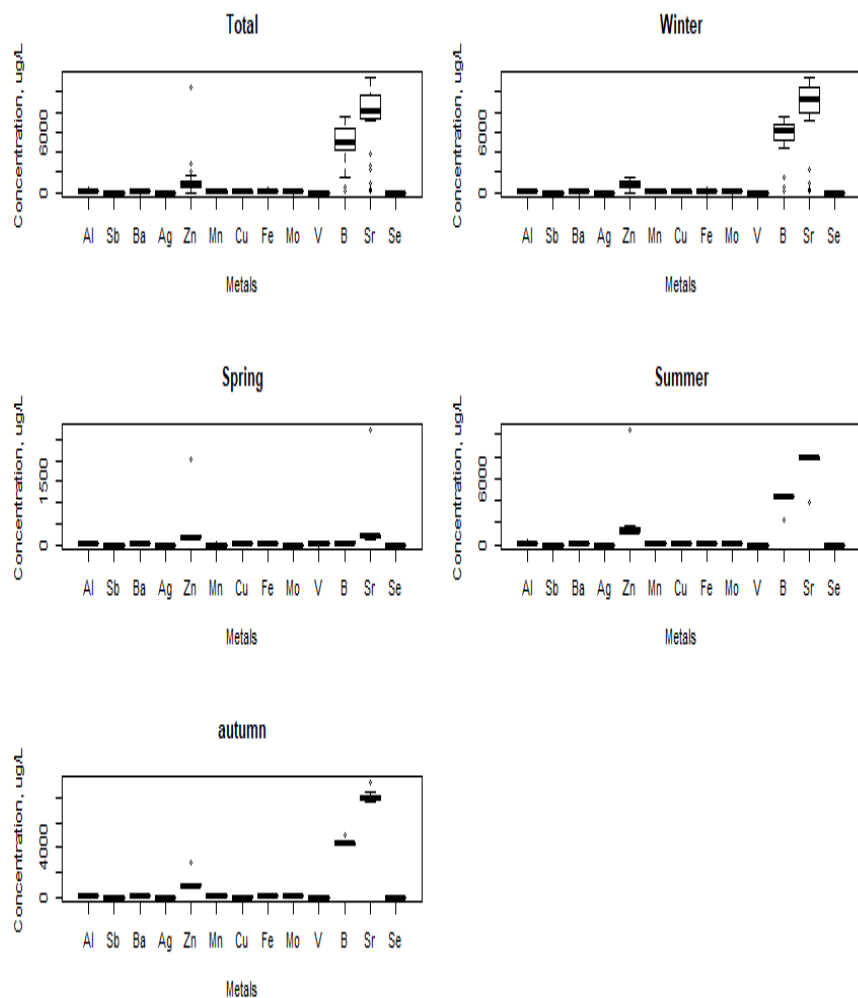
Γράφημα 3 - Συνολική και εποχιακή διακύμανση των βαρέων μετάλλων για το σημείο δειγματοληψίας R1.



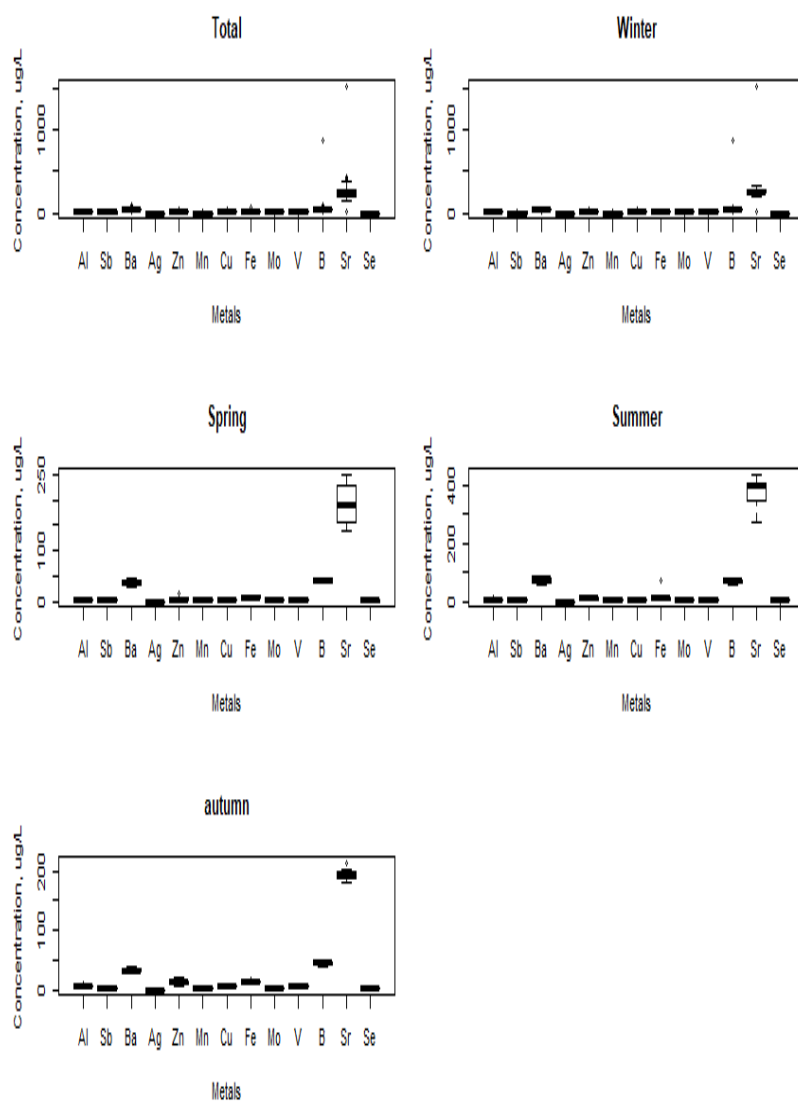
Γράφημα 4 - Συνολική και εποχιακή διακύμανση των βαρέων μετάλλων για το σημείο δειγματοληψίας R2.

Από τα βαρέα μέταλλα οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο Ni και το Cr. Συνολικά για όλα τα βαρέα μέταλλα οι συγκεντρώσεις δεν ξεπερνούν τα όρια των 25 $\mu\text{g/L}$ (Dir 2013/39/EE). Οι συγκεντρώσεις του Cr (VI) βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα που δεν ξεπερνούν τα 10 $\mu\text{g/L}$ συγκριτικά με το ολικό χρώμιο.

Υπόλοιπα ιχνοστοιχεία (Al, Sb, Ba, Ag, Zn, Mn, Cu, Fe, Mo, V, B, Sr, Se)



Γράφημα 5 - Συνολική και εποχιακή διακύμανση των υπόλοιπων ιχνοστοιχείων για το σημείο δειγματοληψίας R1.

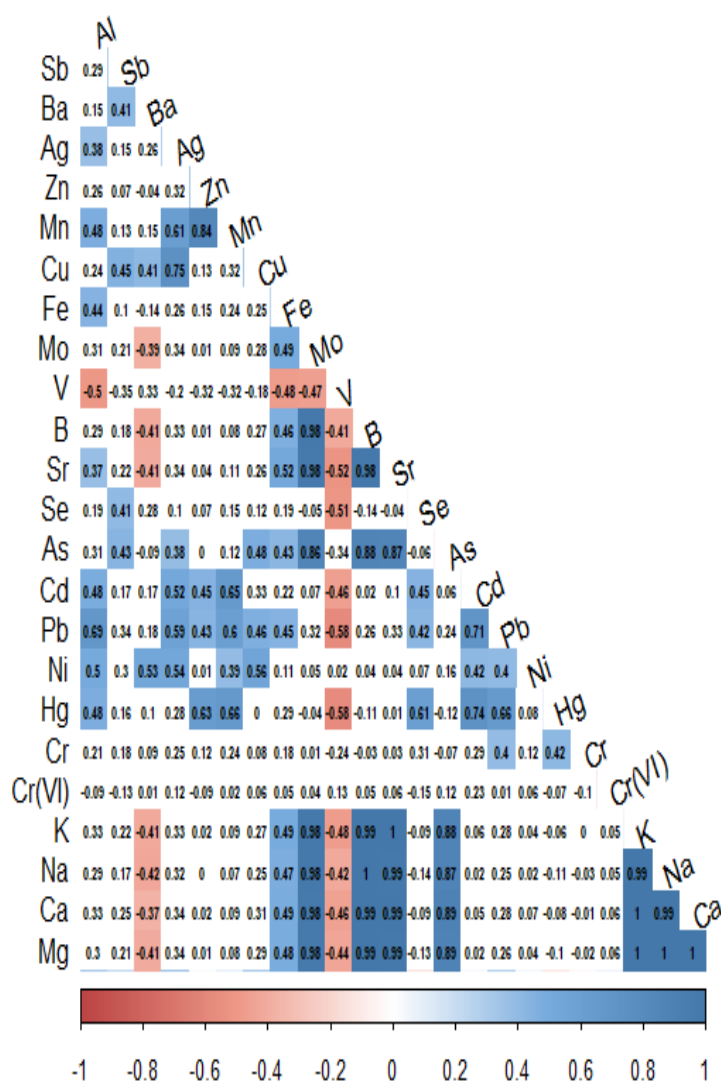


Γράφημα 6 - Συνολική και εποχιακή διακύμανση των υπόλοιπων ιχνοστοιχείων για το σημείο δειγματοληψίας R2.

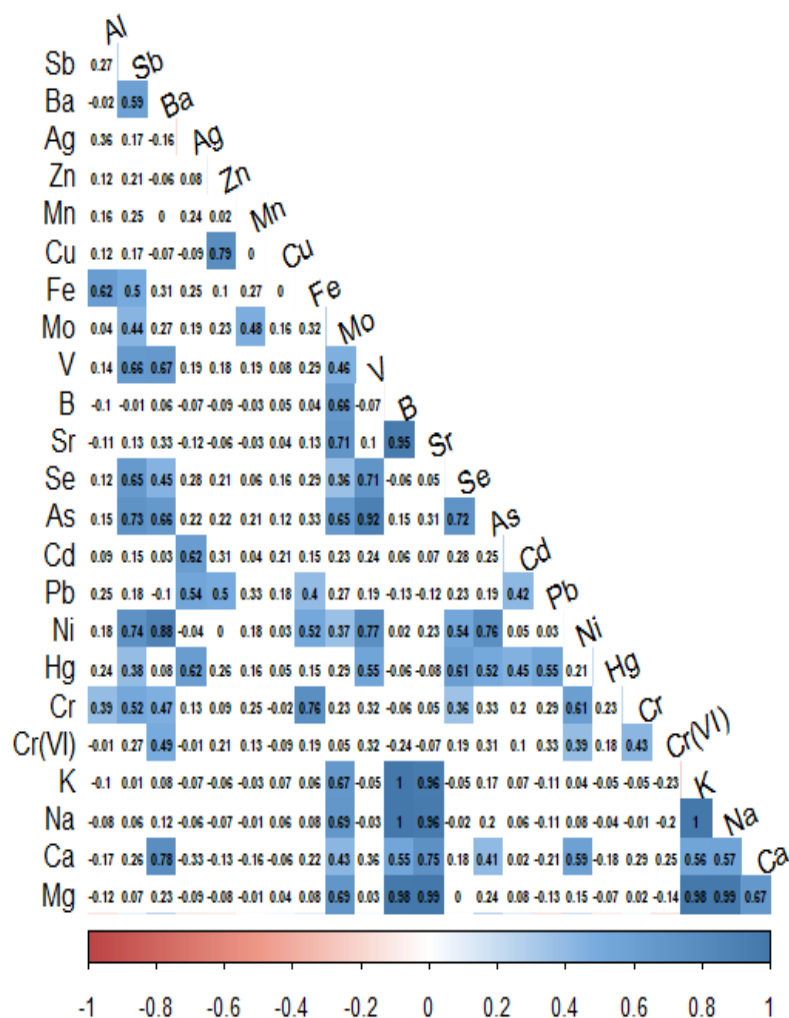
Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις από τα υπόλοιπα ιχνοστοιχεία παρουσιάζουν το B και το Sr και ειδικότερα για το σημείο δειγματοληψίας R1 όπου είναι φυσιολογικό λόγω της παρουσίας της θάλασσα. Στο R2 οι συγκεντρώσεις είναι μικρότερες και πέρα από τα B και Sr παρουσιάζει μια αύξηση το Ba.

Πίνακας Συγκριτικής συσχέτισης

Στο επόμενο στάδιο μελετήθηκε η συσχέτιση που παρουσιάζουν τα μέταλλα μεταξύ τους, δημιουργώντας ένα πίνακα συσχέτισης (Correlation Matrix). Παρακάτω φαίνονται οι πίνακες συσχέτισης για κάθε σημείο δειγματοληψίας:



Γράφημα 7 - Πίνακας συσχέτισης μετάλλων του σημείου δειγματοληψίας R1



Γράφημα 8 - Πίνακας συσχέτισης μετάλλων του σημείου δειγματοληψίας R2.

Ο πίνακας συσχέτισης παρουσιάζει τα εξής:

Κάθε μέταλλο της κάθετης πλευρά συσχετίζεται με ένα μέταλλο της υποτείνουσας του τριγώνου. Ο αριθμός μέσα στο κάθε κουτί είναι ο συντελεστής συσχέτισης για λαμβάνει τιμές από -1 έως 1. Τιμές κοντά στο -1 (κόκκινο χρώμα) δηλώνουν αρνητική συσχέτιση (δηλαδή η τιμή του ενός μετάλλου μειώνεται με την παρουσία του άλλου). Τιμές κοντά στο 1 (μπλε χρώμα) δηλώνουν θετική συσχέτιση (δηλαδή η παρουσία του ενός μετάλλου αυξάνεται με την παρουσία του άλλου) και τιμές κοντά στο μηδέν, δηλώνουν μη συσχετιζόμενα μέταλλα. Τα κουτιά με τιμές που δεν είναι χρωματισμένα δεν παρουσιάζουν συσχέτιση δηλαδή δεν έχουν στατιστικά σημαντική επίδραση ($p < 0,01$).

Από τα **γραφήματα 7, 8** παρατηρούμε τα εξής:

1. Στο σημείο R1 έχουμε θετικές και αρνητικές συσχετίσεις μετάλλων σε αντίθεση με το R2 όπου παρουσιάζεται μόνο θετική.
2. Στο σημείο R1 τα μέταλλα Ba, Fe, Mo, V, B, Sr, As παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική συσχέτιση με τα μέταλλα K, Na, Ca, Mg, γεγονός που οφείλεται στην παρουσία του θαλασσινού νερού.

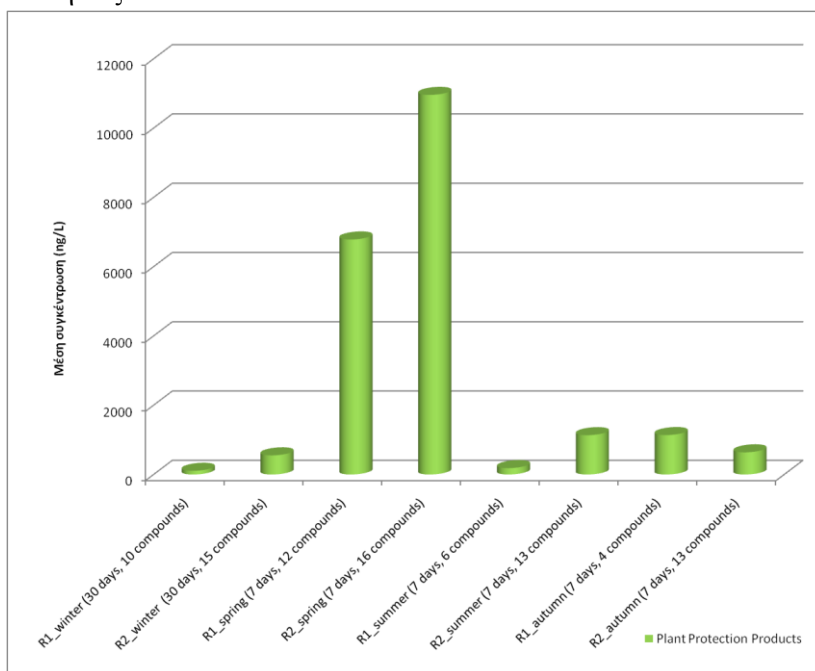
3. Το V στο σημείο δειγματοληψίας R1 παρουσιάζει αρνητική συσχέτιση με όλα τα μέταλλα στα οποία παρουσιάζει στατιστικά σημαντική συσχέτιση, όπως επίσης και το Ba στα περισσότερα πλην μερικών εξαιρέσεων.
4. Στο σημείο δειγματοληψίας R2 το Mo και Sb παρουσιάζουν συσχέτιση με τα περισσότερα μέταλλα.

Αντίθετα με το R2, στο R1 μόνο τα Mo, B, Sr παρουσιάζουν στατιστικά σημαντική συσχέτιση με τα K, Na, Ca, Mg, και αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι δεν υπάρχει παρουσία θαλασσινού νερού. Παρατηρείται η επίδραση της θάλασσας στο R1 που έχει σχέση με την κίνηση του ποταμού στη συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου. Αντίθετα στο R2 που δεν υπάρχει παρουσία θαλασσινού νερού η μορφή του χρωμίου δεν εξαρτάται από τα κατιόντα Na, Mg και K.

Οργανικοί ρύποι – Φυτοφάρμακα

Από την στοχευμένη ανάλυση φυτοφαρμάκων ανιχνεύθηκαν συνολικά 40 ουσίες στα υπό εξέταση δείγματα. Στο **διάγραμμα 1** παρουσιάζεται η μέση συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στα δείγματα. Τα δείγματα με την μεγαλύτερη παρουσία φυτοφαρμάκων στον αριθμό και στην συγκέντρωση ήταν στο σημείο R2 κατά την δειγματοληψία της άνοιξης και ακολουθεί την ίδια εποχή στο σημείο R1. Κατά την δειγματοληψία της άνοιξης παρατηρούνται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων, πιθανώς λόγω της έντονης γεωργικής δραστηριότητας αλλά και λόγω της έλλειψης βροχοπτώσεων που θα προκαλούσαν αραιώση.

Κατά την χειμερινή περίοδο τα φυτοφάρμακα με μεγάλη συχνότητα εμφάνισης είναι Carbendazim, Fluometuron και Metalaxyl. Κατά την ανοιξιάτικη περίοδο τα φυτοφάρμακα με μεγάλη συχνότητα εμφάνισης είναι Azoxystrobin, Chlorantraniliprole, Cyproconazole, Fluometuron, Metalaxyl, Metolachlor, Propiconazole, Terbutryn, Terbutylazine και Boscalid. Την καλοκαιρινή περίοδο τα πιο συχνά απαντούμενα φυτοφάρμακα είναι Azoxystrobin, Carbendazim, Chlorantraniliprole, Cyproconazole, DEET, Fluometuron, Metolachlor, Propiconazole, Boscalid και Uniconazole. Την φθινοπωρινή περίοδο τα πιο συχνά απαντούμενα είναι Dinoterb, Azoxystrobin, Carbendazim, Cyproconazole, DEET, Fluometuron, Metalaxyl, Metolachlor, Propiconazole και Boscalid. Διαφορετικές εποχιακές καλλιέργειες (π.χ. αραβόσιτος, πατάτες, βαμβάκι) ή διαφορετικές φάσεις της καλλιέργειας (π.χ. φιστικιές) οφείλονται για την ανίχνευση ποικίλων φυτοφαρμάκων, με εποχιακές διαφοροποιήσεις.



Διάγραμμα 1 – Μέση συγκέντρωση φυτοφαρμάκων στα επιφανειακά ύδατα ποταμού.

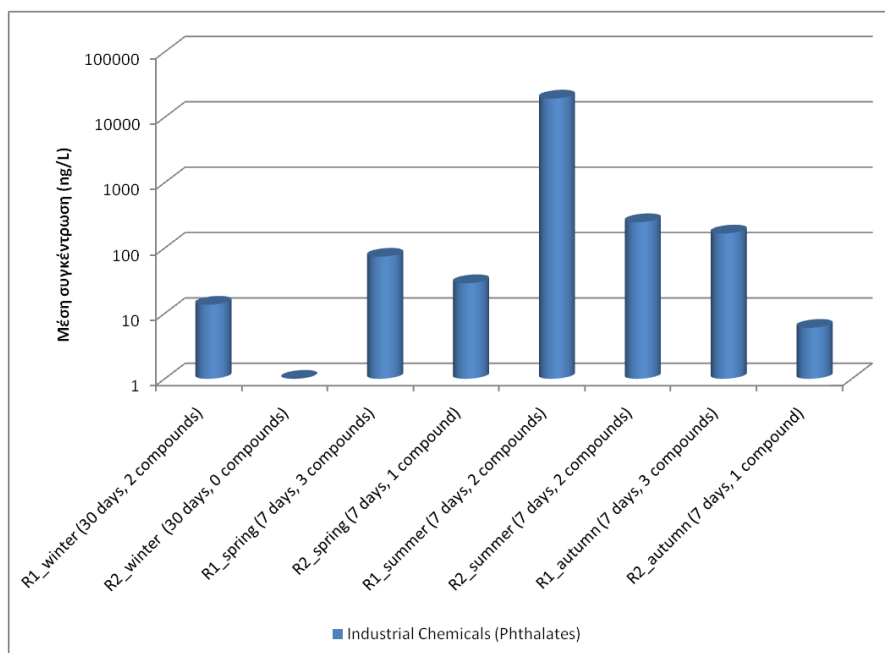
5.1.2. Παρακολούθηση ρύπων προτεραιότητας (Οδηγία 2013/39/ΕΕ)

ι. Για τα ύδατα

Τα δείγματα ποταμού, κυρίως των χειμερινών δειγματοληψιών, ήταν τα πιο επιβαρυνμένα σε PAHs, καθώς θετικά δείγματα (με τιμές > EQS) παρατηρήθηκαν για τα fluoranthene (για 23 δείγματα) και benzo(a)Pyrene 7 δείγματα είχαν τιμές >EQS (για 0,17 ng/L ΕΜΣ-ΠΠΠ επιφανειακών υδάτων ενδοχώρας). Εάν αντί της ΕΜΣ (Ετήσιας Μέσης Τιμής) χρησιμοποιηθεί για το benzo(a)Pyrene η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση (ΜΕΣ) επιφανειακών υδάτων ενδοχώρας (270 ng/L) ή λοιπών επιφανειακών υδάτων (27 ng/L), τότε κανένα δείγμα δεν είναι θετικό ως προς τον συγκεκριμένο αναλύτη. Από τις ενώσεις που δε διαθέτουν EQS, τιμές μεγαλύτερες των αντίστοιχων LOQ παρατηρήθηκαν για τα dibenzo(ah)anthracene (3 δείγματα), phenanthrene (22 δείγματα), pyrene (20 δείγματα), fluorene (44 δείγματα), indno(123cd)pyrene (7 δείγματα), benzo(a)anthracene (5 δείγματα), acenaphthylene (5 δείγματα), chrysene (13 δείγματα).

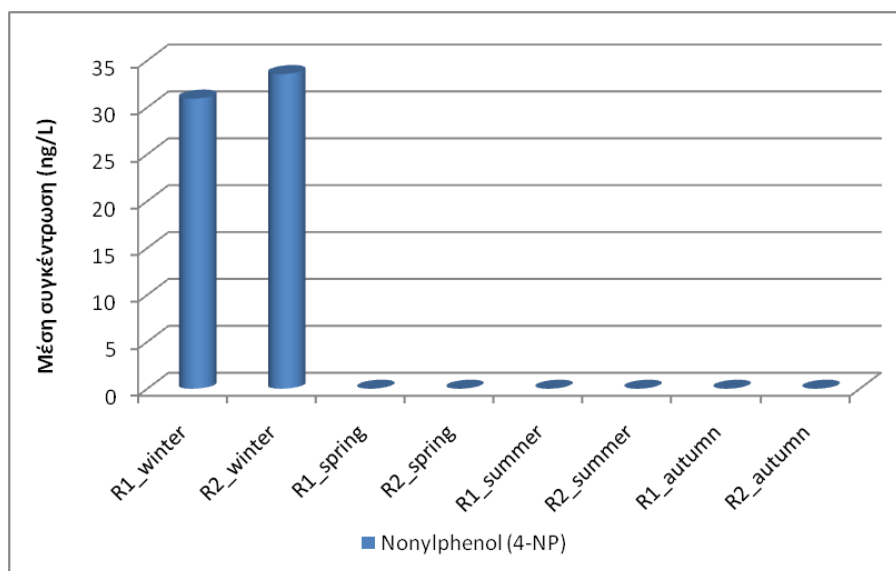
Όσον αφορά τα VOCs, τιμές μεγαλύτερες των LOQ παρατηρήθηκαν για συνολικά 5 δείγματα ποταμού για τις ενώσεις 1,1 Dichloroethene (R2 7-12), 1,2 Dichloroethane (R1 12-12) και Chloroform (R1 3-12, R2 1-12 και R2 2-12, χωρίς να υπερβαίνουν το EQS του Chloroform).

Από την στοχευμένη ανάλυση φθαλικών εστέρων ανιχνεύτηκαν Phthalate-di-n-butyl, Phthalate-Diethyl, Phthalate-Dimethyl, με πιο άφθονα τα δείγματα στο σημείο δειγματοληψίας R1 κατά την καλοκαιρινή δειγματοληψία, όπως παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 2**. Οι φθαλικοί εστέρες είναι βιομηχανικοί ρύποι που έχουν μεγάλο εύρος χρήσεων (συστατικά απορρυπαντικών, λιπαντικά, υλικά οικοδομής, σωληνώσεις) αλλά αποτελούν και συστατικό σε πολλά προϊόντα οικιακής χρήσης και προσωπικής φροντίδας (κυρίως τα Phthalate-di-n-butyl, Phthalate-Dimethyl σε σαπούνια, λοσιόν, πρόσθετα σε αρώματα και σπρέι μαλλιών). Η αυξημένη εμφάνιση φθαλικών εστέρων στο R1 σε σχέση με το R2 δείχνει την σημαντική επίδραση της οικιακής χρήσης φθαλικών εστέρων ή / και τυχαίων απορρίψεων μετά την βιομηχανική περιοχή (οικοδομικά υλικά, σωληνώσεις, μπάζα).



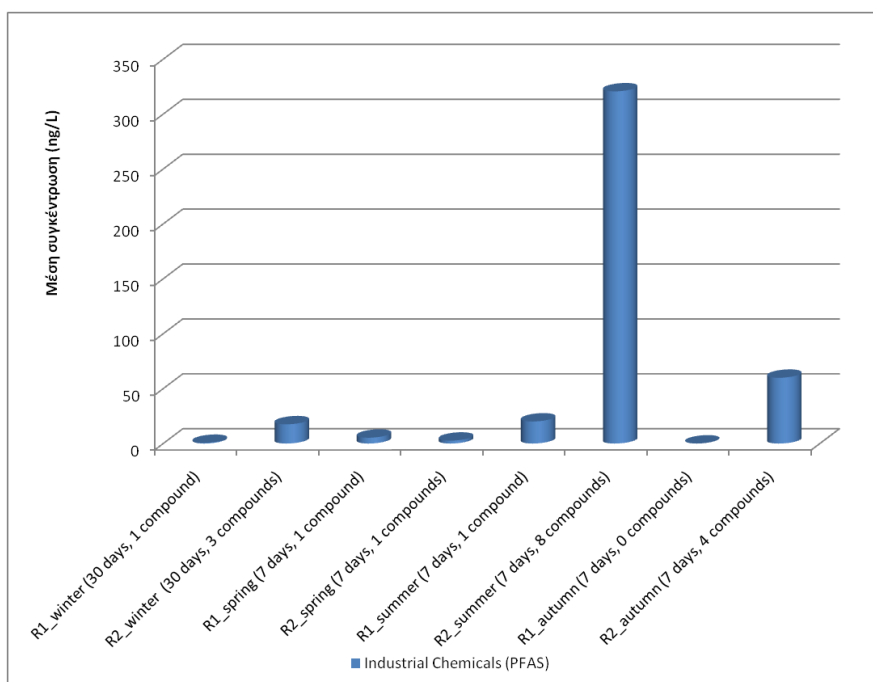
Διάγραμμα 2 – Μέση συγκέντρωση Φθαλικών εστέρων στα επιφανειακά ύδατα ποταμού

Από την στοχευμένη ανάλυση φαινολών ανιχνεύτηκε η 4-Nonylphenol μόνο κατά την χειμερινή δειγματοληψία και στα δύο σημεία. Στο σημείο R2 ανιχνεύτηκε σε μέση συγκέντρωση 34 ng/L, ενώ στο R1 σε συνολική συγκέντρωση 31 ng/L, όπως φαίνεται στο **διάγραμμα 3**. Η 4-Nonylphenol ανήκει στις ουσίες που ρυθμίζονται από την οδηγία 2013/39/ΕΕ και δεν ξεπερνά το όριο των 300 ng/L σε κανένα δείγμα που ανιχνεύεται. Στο σημείο δειγματοληψίας R2 ανιχνεύεται με συχνότητα εμφάνισης 16% και στο σημείο δειγματοληψίας R1 ανιχνεύεται με συχνότητα εμφάνισης 53% κατά την χειμερινή δειγματοληψία.



Διάγραμμα 3 – Μέση συγκέντρωση 4-Nonylphenol στα επιφανειακά ύδατα ποταμού

Από την στοχευμένη ανάλυση υπερφθοριωμένων ενώσεων ανιχνεύτηκαν 12 αναλύτες. Όπως παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 4**, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύτηκαν στο σημείο R2 κατά την καλοκαιρινή δειγματοληψία, 8 υπερφθοριωμένων ενώσεων, με την μέση συγκέντρωση να φτάνει τα 321 ng/L. Παρατηρείται η ίδια εικόνα και στις δειγματοληψίες χειμώνα και καλοκαιριού, με το R2 να εμφανίζει σημαντικά μεγαλύτερη συνολική συγκέντρωση υπερφθοριωμένων ενώσεων από το R1. Κατά την δειγματοληψία του φθινοπώρου δεν ανιχνεύονται υπερφθοριωμένες ενώσεις στο σημείο δειγματοληψίας R1, πιθανώς λόγω της πολύ χαμηλής ροής του ποταμού. Η ευρεία χρήση των υπερφθοριωμένων ενώσεων από οικιακά σκεύη μέχρι βιομηχανικές εφαρμογές και η μεταφορά τους στο περιβάλλον έχουν προκαλέσει πρόσφατα το ερευνητικό αλλά νομοθετικό ενδιαφέρον.



Διάγραμμα 4 - Μέση συγκέντρωση Υπερφθοριωμένων ενώσεων στα επιφανειακά ύδατα ποταμού

ii. Για τα ιζήματα

Για την ανάλυση ιζημάτων χρησιμοποιήθηκε 1 δείγμα ανά σημείο, από δύο δειγματοληψίες (χειμερινή και καλοκαιρινή), για να υποδείξουν ενδεικτικά τα επίπεδα των ρύπων. Για μια πιο ενδελεχή μελέτη, απαιτούνται περισσότερα δείγματα ανά εποχή και περισσότερα σημεία δειγματοληψίας.

Στον παρακάτω **πίνακα 3** φαίνεται σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης με τη διεθνή βιβλιογραφία για τα βαρέα μέταλλα. Όπως φαίνεται στον πίνακα τα αποτελέσματα για το As, Cd, Pb είναι χαμηλότερα από τη μέση συγκέντρωση, ενώ τα επίπεδα του Cr είναι από τα υψηλότερα.

Πίνακας 3 – Σύγκριση των αποτελεσμάτων μετάλλων στα ιζήματα σε σχέση με την διεθνή βιβλιογραφία [24-33]

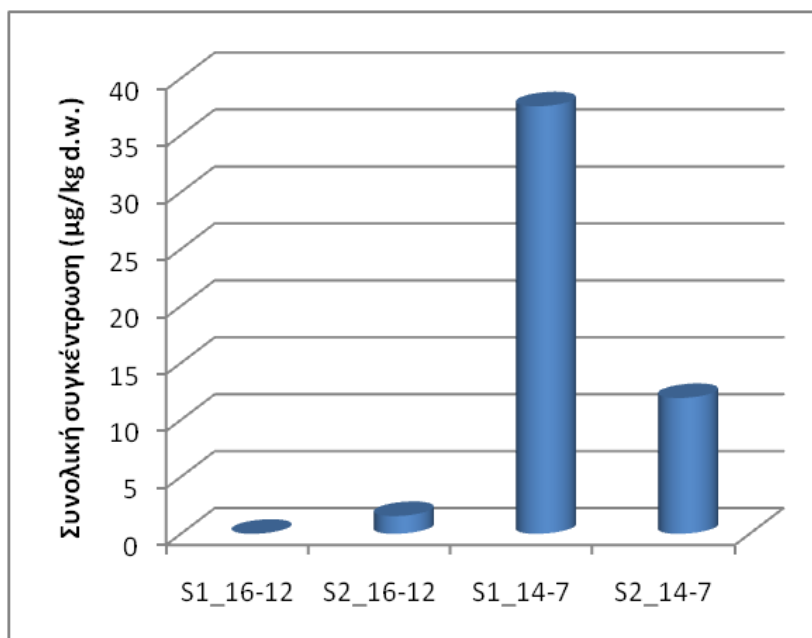
mg/kg d.w.	As	Cr	Cd	Pb
Παρούσα μελέτη	3.73-9.96	108-227	0.19-0.41	5.03-12.2
Μπαγκλαντές	LOD-25	45-110	0.61-3.3	17-70
Ινδία	Δεν ανιχνεύτηκε	1.8-8.15	0.14-2.42	4.3-40.33
Κίνα	14-48	41-128	Δεν ανιχνεύτηκε	26-78
Νιγηρία	Δεν ανιχνεύτηκε	0.87	1.32	0.45
Ιαπωνία	Δεν ανιχνεύτηκε	Δεν ανιχνεύτηκε	0.45-4.91	Δεν ανιχνεύτηκε
Βραζιλία	0.41-2.30	2.25-34.1	LOD-0.25	1.40-142.9
Μαλαισία	0.08-24.71	0.32-4.67	LOD-0.53	LOD-6.99
Ρουμανία	Δεν ανιχνεύτηκε	0.08-6.45	0.02-0.35	0.04-4.73

Τα μέταλλα Sb, Se, Hg, Ag και Mo δεν ανιχνεύτηκαν στα υπό εξέταση δείγματα (χαμηλότερα από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου). Τα στοιχεία Ba, B, Mn, Ni ανιχνεύονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο S1 από ότι στο S2 και στις 2 δειγματοληψίες. Τα K, Na, Ca, Mg, Al, Fe, V και Sr ανιχνεύονται σε συγκρίσιμα επίπεδα και στα δύο σημεία δειγματοληψίας και τις δύο δειγματοληψίες. Τα στοιχεία Cu και Zn έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο R2 στην χειμερινή δειγματοληψία και μεγαλύτερη στο R1 στην καλοκαιρινή δειγματοληψία.

Τα Οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα που ανιχνεύθηκαν στα ιζήματα είναι Eldrin, Hexachlorobutadine, Endosulfan, Dicofol, p-p DDT, DDE και DDD. Οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 0,71 µg/kg d.w. (Dicofol) στο R1 την χειμερινή δειγματοληψία έως και 113 µg/kg d.w. (p-p DDT) στο R2 την χειμερινή δειγματοληψία. Κατά την καλοκαιρινή δειγματοληψία ανιχνεύτηκε μικρότερος αριθμός οργανοχλωριωμένων φυτοφαρμάκων, όπου τα Hexachlorobutadine και Dicofol ανιχνεύτηκαν σε ίδια επίπεδα συγκεντρώσεων και p-p DDT σε μια τάξη μεγέθους μικρότερη από την χειμερινή δειγματοληψία.

Τα PAHs, βρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες, φθαλικοί εστέρες, φαινόλες και οργανοχλωριωμένα φυτοφάρμακα βρέθηκαν κάτω από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε στα δείγματα ιζημάτων.

Από την στοχευμένη ανάλυση υπερφθοριωμένων ενώσεων ανιχνεύτηκε PFHxA κατά την δειγματοληψία του καλοκαιριού και στα δύο σημεία δειγματοληψίας και PFOS κατά την δειγματοληψία του χειμώνα μόνο στο σημείο R2. Η αυξημένη ανίχνευση υπερφθοριωμένων ενώσεων κατά την καλοκαιρινή δειγματοληψία στα ιζήματα παρουσιάζει το ίδιο προφίλ με τον ποταμό, όπου την καλοκαιρινή περίοδο ανιχνεύονται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις. Στο παρακάτω **διάγραμμα 5** παρουσιάζεται συνολική συγκέντρωση των υπερφθοριωμένων ενώσεων στα δείγματα των ιζημάτων.



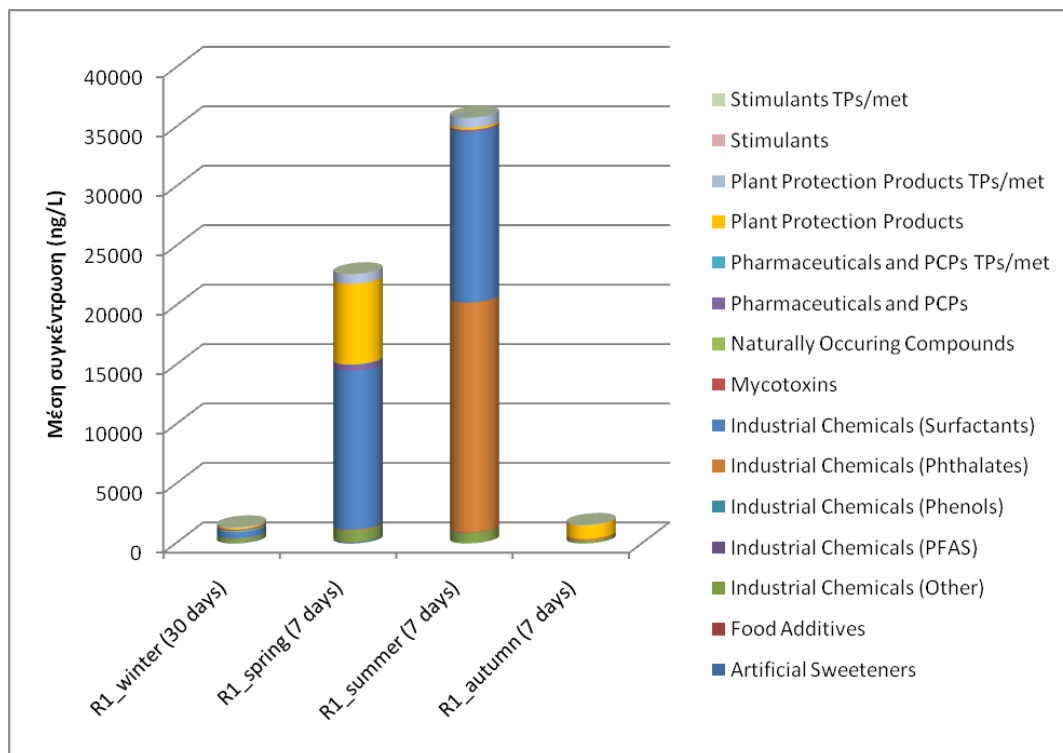
Διάγραμμα 5 - Συνολική συγκέντρωση Υπερφθοριωμένων ενώσεων στα ιζήματα

5.1.3. Παρακολούθηση αναδύομενων ρύπων (emerging pollutants). Στοχευμένη σάρωση >3000 ενώσεων, ύποπτη σάρωση >10.000 ενώσεων και μη στοχευμένη-ανάλυση με LC- και GC-qToF-MS

ι. Για τα ύδατα

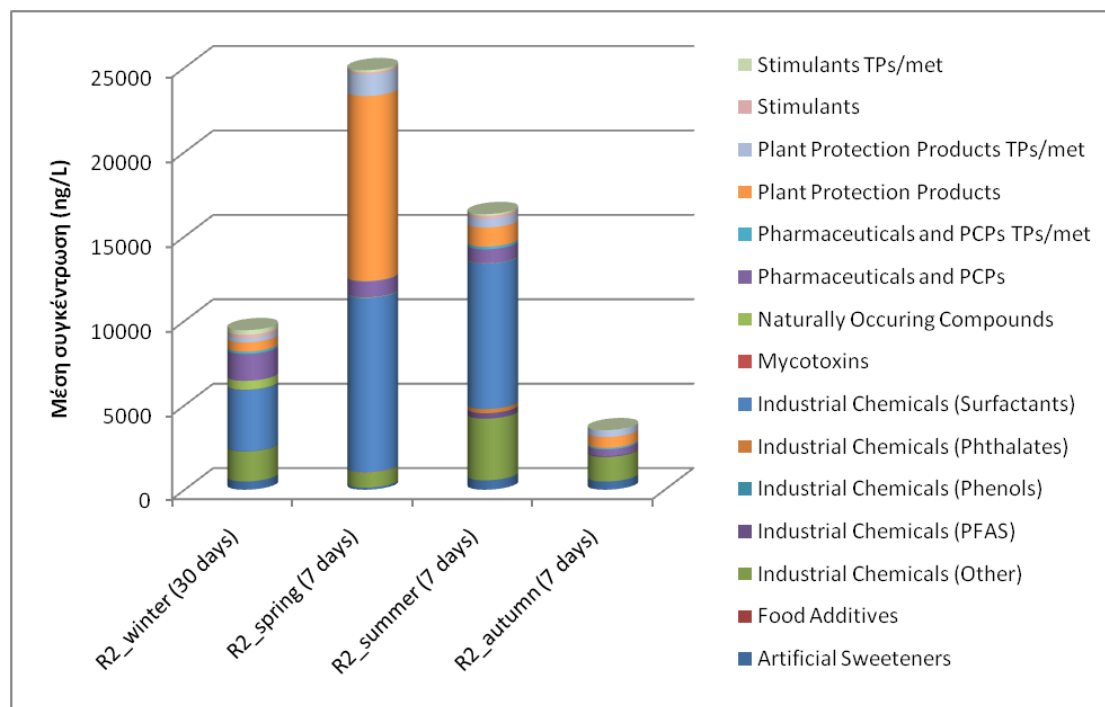
Από την στοχευμένη ανάλυση >3000 με **LC-qToF-MS**, ανιχνεύτηκαν στα υπό εξέταση δείγματα 187 αναδύομενοι ρύποι. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στις κατηγορίες των α) τεχνητών γλυκαντικών και πρόσθετων τροφίμων (6 αναδύομενοι ρύποι), β) βιομηχανικών ρύπων (55 αναδύομενοι ρύποι) στους οποίους περιλαμβάνονται βενζοτρίαζόλες, βενζοθειαζόλες, υπερφθοριωμένες ουσίες, φαινόλες, φθαλικοί εστέρες και επιφανειοδραστικά, γ) μια μυκοτοξίνη, δ) 4 φυσικά απαντώμενες ουσίες, ε) φαρμακευτικές ενώσεις και προϊόντα προσωπικής περιποίησης (50 αναδύομενοι ρύποι) αλλά και στ) προϊόντα μετατροπής ή μεταβολίτες αυτών (11 αναδύομενοι ρύποι), ζ) φυτοπροστατευτικών προϊόντων (40 αναδύομενοι ρύποι) και η) προϊόντα μετατροπής ή μεταβολίτες τους (12 αναδύομενοι ρύποι), θ) διεγερτικές ουσίες (2 αναδύομενοι ρύποι) και ι)

μεταβολίτες αυτών (6 αναδυόμενοι ρύποι). Στα **διάγραμματα 6,7** παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις των ανιχνευθέντων αναδυόμενων ρύπων καταταγμένων στις προαναφερόμενες κατηγορίες.



Διάγραμμα 6 - Μέση συγκέντρωση αναδυόμενων ρύπων στα επιφανειακά ύδατα στο R1

Για το σημείο R1, φυτοπροστατευτικά προϊόντα παρουσιάζονται σε χαμηλά επίπεδα τον χειμώνα, είναι 10 φορές πιο άφθονα κατά την άνοιξη και έπειτα μειώνονται κατά την καλοκαιρινή και φθινοπωρινή περίοδο. Το πιο άφθονο τον χειμώνα αποτελεί το Fluometuron, την άνοιξη τα Azoxystrobin, Cyproconazole, Fluometuron, Metalaxyl και Boscalid, το καλοκαίρι τα DEET, Fluometuron, Metolachlor και το φθινόπωρο το DEET, με συχνότητα εμφάνισης σχεδόν 100% στην αντίστοιχη εποχή. Όσον αφορά τα προϊόντα μετατροπής του, τα πιο άφθονα είναι τα Azoxystrobin acid και Propazine-2-hydroxy το καλοκαίρι και Metolachlor CGA 368208 το καλοκαίρι και το φθινόπωρο. Όσον αφορά τις φαρμακευτικές ουσίες το Difenconazole και το Metformin παρουσιάζουν την μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης το καλοκαίρι. Δεύτερη πιο σημαντική κατηγορία για το σημείο δειγματοληψία R1, είναι τα επιφανειοδραστικά τα οποία είναι σε υψηλές συγκεντρώσεις κατά την άνοιξη και το καλοκαίρι (13,4 $\mu\text{g/L}$ και 14,3 $\mu\text{g/L}$ συνολική συγκέντρωση αντίστοιχα) και τέλος, οι φθαλικοί εστέρες είναι πιο άφθονοι την καλοκαιρινή περίοδο, με μέση συγκέντρωση 19,3 $\mu\text{g/L}$.

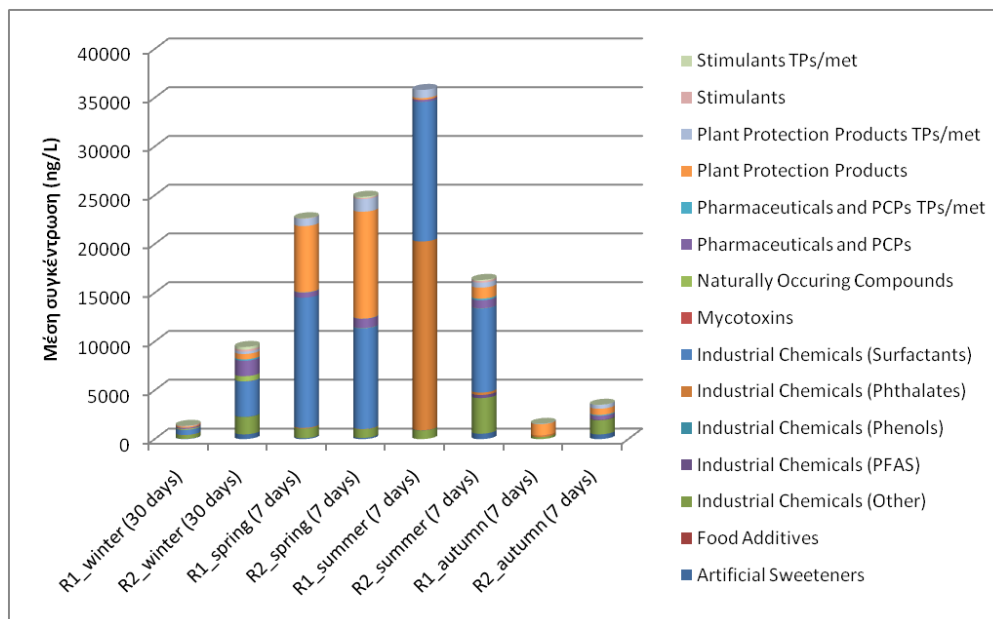


Διάγραμμα 7 - Μέση συγκέντρωση αναδύμενων ρύπων στα επιφανειακά ύδατα στο R2

Για το σημείο R2, κυριαρχεί η παρουσία βιομηχανικών ρύπων. Η μέση συγκέντρωση των επιφανειοδραστικών μειώνεται από τη χειμερινή περίοδο, που είναι και η υψηλότερη (3,6 $\mu\text{g/L}$), κατά την διάρκεια της χρονιάς, στις επόμενες δειγματοληψίες. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις φθαλικών εστέρων παρουσιάστηκε την καλοκαιρινή περίοδο, με πιο άφθονο το Phthalate-Dimethyl, όπως και των υπερφθοριωμένων, με πιο άφθονο το PFOA. Λοιποί βιομηχανικοί ρύποι όπως βενζοτρίαζόλες, βενζοθειαζόλες και το Phosphate-triethyl, παρουσιάζουν μέγιστη μέση συγκέντρωση κατά τον χειμώνα (1,7 $\mu\text{g/L}$), μειώνονται την άνοιξη και επανεμφανίζονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά την καλοκαιρινή περίοδο. Την φθινοπωρινή περίοδο παρατηρείται ξανά μείωσή τους. Οι φυτοπροστατευτικές ουσίες εμφανίζουν μέγιστη μέση συγκέντρωση κατά την άνοιξη (10,9 $\mu\text{g/L}$). Κατά την χειμερινή δειγματοληψία τα πιο άφθονα είναι το Boscalid, Fluometuron, Metalaxyl, Boscalid, την άνοιξη τα Azoxystrobin, Chlorantraniliprole, Cyproconazole, Fluometuron, Metalaxyl, Metolachlor, Propiconazole, Terbutylazine και Terbutryn. Κατά την καλοκαιρινή περίοδο παρατηρούνται τα ίδια πιο άφθονα με την άνοιξη και επιπλέον Carbendazim, DEET και Uniconazole. Τα πιο άφθονα προϊόντα μετατροπής αποτελούν κατά κύριο λόγο σε όλες τις δειγματοληψίες το Azoxystrobin acid και το Propazine-2-hydroxy. Τέλος, μια ακόμα σημαντική κατηγορία που ανιχνεύτηκε σε υψηλά επίπεδα συγκεντρώσεων είναι οι φαρμακευτικές ενώσεις και προϊόντα προσωπικής περιποίησης, με μέγιστη μέση συγκέντρωση κατά την χειμερινή περίοδο (1,6 $\mu\text{g/L}$) και έπειτα μείωση τους στις επόμενες εποχιακές δειγματοληψίες. Τα πιο άφθονα τον χειμώνα αποτελούν Flufenamic acid, Griseofulvin, Metformin και Tramadol. Ο πιο άφθονος μεταβολίτης αποτελεί σε όλες τις δειγματοληψίες το Carbamazepine-10.11-dihydro-10.11 dihydroxy. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η ανίχνευση μυκοτοξίνης Zearalenone (ZON), της οποίας η ανίχνευση πιθανώς οφείλεται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας δημητριακών (σίτος, κριθάρι) ή από τροφές που δεν αποθηκεύονται στις σωστές συνθήκες, προς κατανάλωση από φάρμες.

Στο **διάγραμμα 8** παρουσιάζονται συνολικά και τα για τα δύο σημεία για όλες τις δειγματοληψίες οι μέσες συγκεντρώσεις ανά κατηγορία αναδύμενων ρύπων. Παρατηρείται συστηματικά ότι το σημείο δειγματοληψίας R2 παρουσιάζει μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις από το σημείο δειγματοληψίας R1, πιθανώς λόγω της έντονης γεωργικής και βιομηχανικής δραστηριότητας στην περιοχή των Οινοφύτων. Εξάιρεση αποτελεί η καλοκαιρινή περίοδος όπου το σημείο R1 εμφανίζει μεγαλύτερες μέσες συγκεντρώσεις από το R2, η οποία οφείλεται στην αυξημένη εμφάνιση φθαλικών εστέρων στο R1 σε σχέση με το R2 υποδεικνύοντας την

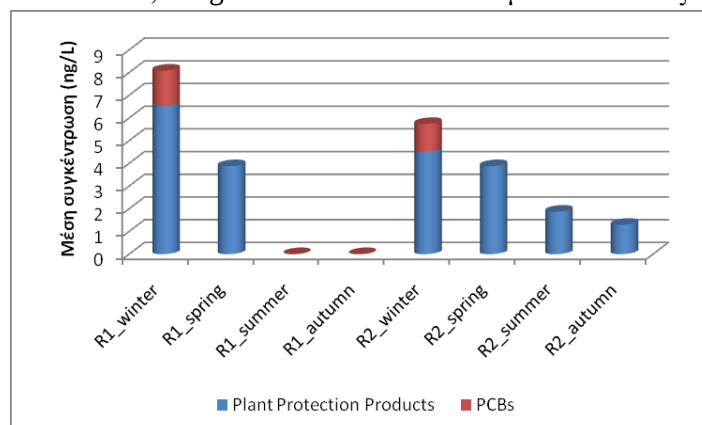
σημαντική επίδραση της οικιακής χρήσης φθαλικών εστέρων ή / και τυχαίων απορρίψεων μετά την βιομηχανική περιοχή (οικοδομικά υλικά, σωληνώσεις, μπάζα).



Διάγραμμα 8 - Μέση συγκέντρωση αναδυόμενων ρύπων στα επιφανειακά ύδατα

Οι τεχνικές LC & GC-qToF-MS είναι συμπληρωματικές και έδωσαν κοινούς αλλά και μοναδικούς αναλύτες ανά τεχνική. Με την ανίχνευση αναλυτών και με τις δύο τεχνικές, ενισχύεται η ταυτοποίησή τους. Στην παρούσα μελέτη οι κοινοί αναλύτες συμπεριλήφθηκαν στην παρουσίαση αποτελεσμάτων με την τεχνική LC-qToF-MS (42 αναλύτες) και παρακάτω παρουσιάζονται οι αναλύτες που ανιχνεύτηκαν αποκλειστικά μόνο από την τεχνική GC-qToF-MS. Να σημειωθεί ότι εξαιρούνται επίσης τα PAHs τα οποία παρουσιάστηκαν στην ενότητα 5.1.2.

Από την στοχευμένη ανάλυση με **GC-qToF-MS**, ανιχνεύτηκαν επιπλέον 16 αναδυόμενοι ρύποι. Ανιχνεύτηκαν 13 φυτοπροστατευτικές ενώσεις κυρίως κατά την χειμερινή και ανοιξιιάτικη δειγματοληψία στο R1, σε όλες τις δειγματοληψίες στο R2 και 3 πολυχλωριωμένα διφαινύλια μόνο κατά την χειμερινή δειγματοληψία με μέση συγκέντρωση 1,54 ng/L στο R1 και 1,22 ng/L στο R2. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στο **διάγραμμα 9**.

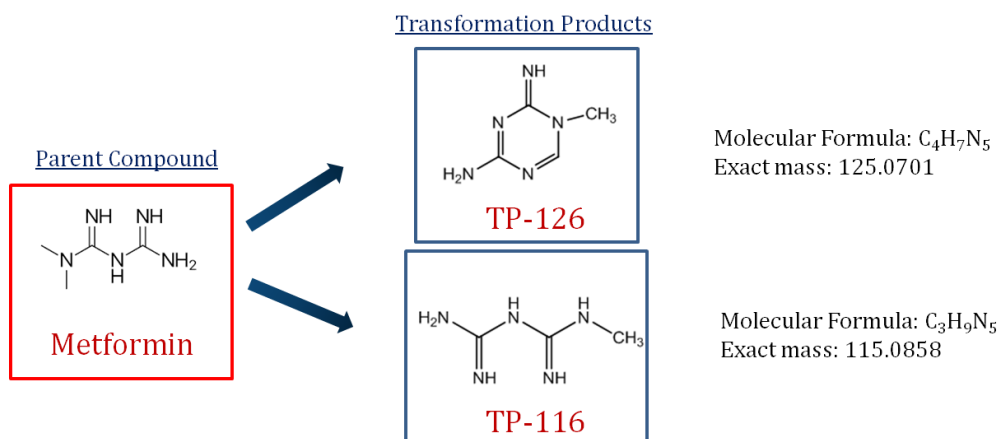


Διάγραμμα 9 - Μέση συγκέντρωση αναδυόμενων ρύπων στα επιφανειακά ύδατα

Μη-στοχευμένη ανάλυση

Συνολικά οι επιπλέον αναδυόμενοι ρύποι που ανιχνεύτηκαν μέσω της εφαρμογής των μεθοδολογιών ύποπτης σάρωσης, ήταν 2 προϊόντα μετατροπής του metformin , 2 με τη χρήση της πλατφόρμας DSFP και 10 από την ανάλυση τάσεων.

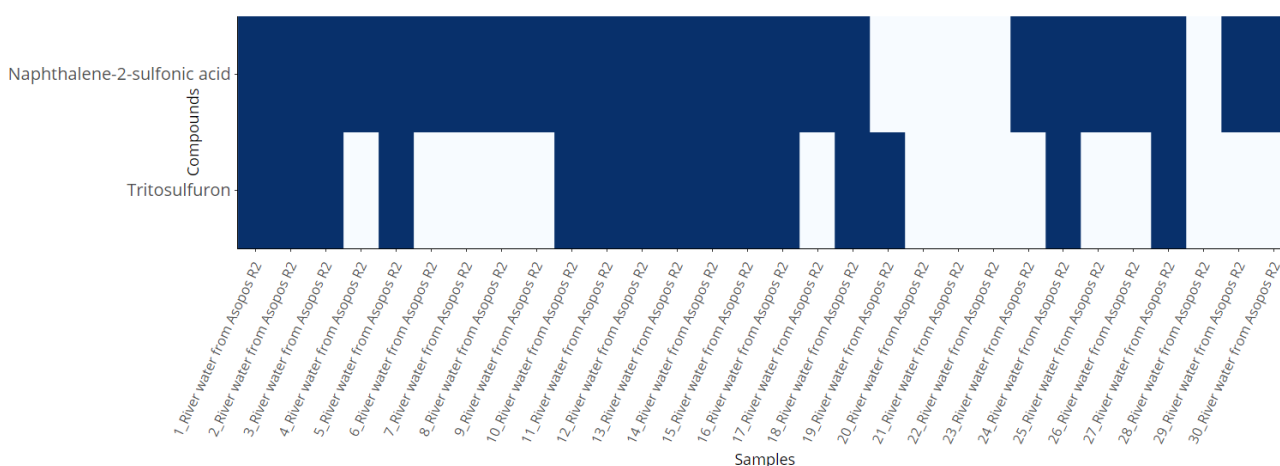
Από την στοχευμένη ανάλυση παρατηρείται ανίχνευση υψηλών επιπέδων metformin. Από την μη-στοχευμένη ανάλυση και συγκεκριμένα από την ανάλυση στη HILIC, ταυτοποιήθηκαν 2 προϊόντα φωτο-μετατροπής του metformin (στο R2 κατά την χειμερινή δειγματοληψία) όπως παρουσιάζονται παρακάτω:



Από την μη-στοχευμένη ανάλυση με **LC-qToF-MS** ανιχνεύτηκαν πάνω από 600 m/z από τα οποία μετά την αφαίρεση του σήματος blank (λευκό δείγμα) και τον υπολογισμό πιθανών μοριακών ιόντων (προτεραιοποίηση m/z που έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι μοριακό ιόν και όχι θραύσμα), κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση 2 αναδυόμενων ρύπων στην χειμερινή δειγματοληψία στο R2 (δεν ανιχνεύτηκαν στο R1), Naphthalene-1/2-sulfonic acid το οποίο ανήκει στην κατηγορία των βιομηχανικών ρύπων (βαφές π.χ. υφασμάτων) και Tritosulfuron το οποίο ανήκει στις φυτοπροστατευτικές ουσίες. Στην **εικόνα 10** παρουσιάζεται απόσπασμα από την καταχώρηση των δειγμάτων στο DSFP και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται **εικόνα 11** με την μορφή αφθονίας (ακολουθούν χρονολογική σειρά). Ο ίδιος τόνος χρωματισμού, υποδεικνύει ίδιο επίπεδο αφθονίας, λευκός χρωματισμός υποδεικνύει μη ανιχνεύσιμα επίπεδα. Δεν περιλαμβάνονται οι ουσίες από την στοχευμένη ανάλυση και φυσικά απαντώμενες ουσίες.

☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_19-12-2018_Athens_Greece_19.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35119.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_18-12-2018_Athens_Greece_18.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35118.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_17-12-2018_Athens_Greece_17.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35117.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_16-12-2018_Athens_Greece_16.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35116.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_15-12-2018_Athens_Greece_15.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35115.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_14-12-2018_Athens_Greece_14.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35114.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_13-12-2018_Athens_Greece_13.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35113.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_12-12-2018_Athens_Greece_12.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35112.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_11-12-2018_Athens_Greece_11.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35111.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_10-12-2018_Athens_Greece_10.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35110.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_09-12-2018_Athens_Greece_09.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35108.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_08-12-2018_Athens_Greece_08.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35107.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_07-12-2018_Athens_Greece_07.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35106.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_06-12-2018_Athens_Greece_06.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35105.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_05-12-2018_Athens_Greece_05.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35104.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_04-12-2018_Athens_Greece_04.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35103.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_03-12-2018_Athens_Greece_03.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35102.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_02-12-2018_Athens_Greece_02.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35101.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_01-12-2018_Athens_Greece_01.12.2018_Asopos River Basin Monitoring_35100.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_30-11-2018_Athens_Greece_30.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35099.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_29-11-2018_Athens_Greece_29.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35097.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_28-11-2018_Athens_Greece_28.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35096.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_27-11-2018_Athens_Greece_27.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35095.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_26-11-2018_Athens_Greece_26.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35094.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_25-11-2018_Athens_Greece_25.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35093.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_24-11-2018_Athens_Greece_24.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35092.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_23-11-2018_Athens_Greece_23.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35091.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_22-11-2018_Athens_Greece_22.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35090.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_21-11-2018_Athens_Greece_21.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35089.xlsx
☒	UoA_LC-ESI-QTOF_River water from Asopos R2_20-11-2018_Athens_Greece_20.11.2018_Asopos River Basin Monitoring_35088.xlsx

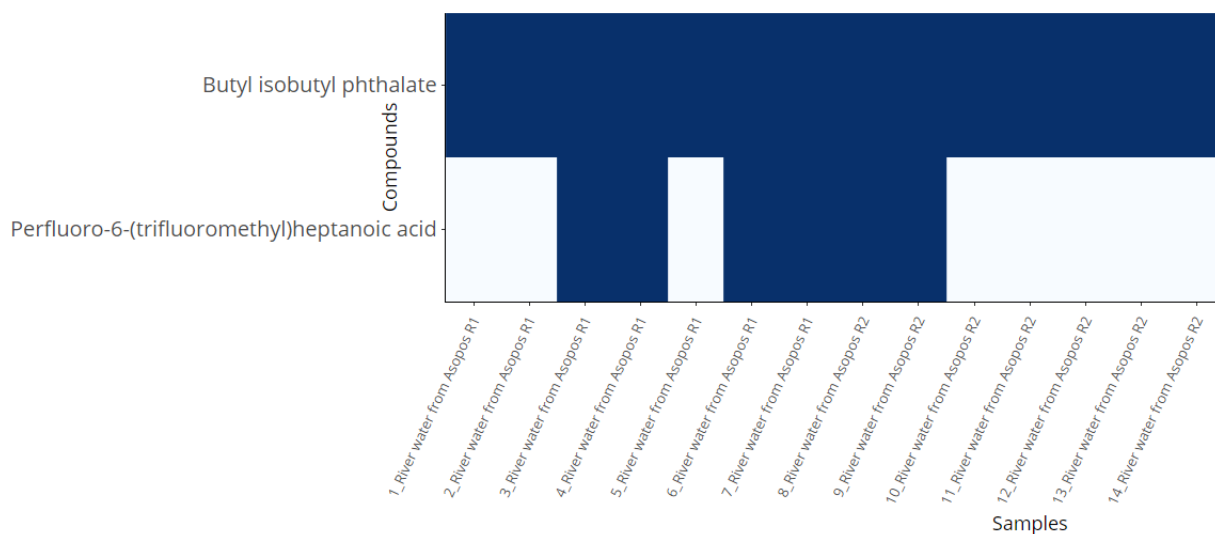
Εικόνα 10 - Αποθήκευση και επεξεργασία των δειγμάτων υδάτων με την πλατφόρμα DSFP (απόσπασμα)



Εικόνα 11 - Αποτελέσματα μη-στοχευμένης ανάλυσης για την χειμερινή δειγματοληψία

Από την καλοκαιρινή δειγματοληψία μέσω μη στοχευμένης ανάλυσης ανιχνεύθηκαν δύο αναδύομενοι ρύποι, ο βιομηχανικός ρύπος Butyl isobutyl phthalate (όλες τις μέρες, και στα δύο σημεία δειγματοληψίας) και η υπερφθοριωμένη ουσία Perfluoro-6-(trifluoromethyl)heptanoic acid η οποία εμφανίζεται στην αρχή της

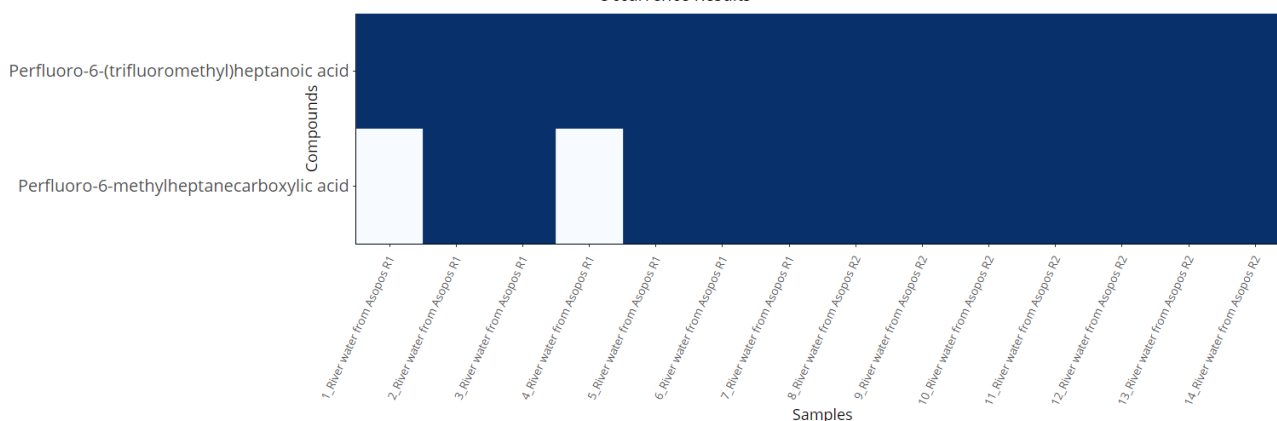
δειγματοληψίας στο R2 και τις επόμενες μέρες εμφανίζεται στο R1. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην **εικόνα 12** με μορφή αφθονίας (ακολουθούν χρονολογική σειρά).



Εικόνα 12 - Αποτελέσματα μη-στοχευμένης ανάλυσης για την καλοκαιρινή δειγματοληψία

Μέσω μη-στοχευμένης ανάλυσης ανιχνεύτηκαν στην δειγματοληψία του φθινοπώρου, δύο βιομηχανικοί ρύποι της κατηγορίας των υπερφθοριωμένων ενώσεων, Perfluoro-6-(trifluoromethyl)heptanoic acid και Perfluoro-6-methylheptanecarboxylic acid. Ανιχνεύονται στην πλειοψηφία των δειγμάτων όπως παρουσιάζεται στην **εικόνα 13** με μορφή αφθονίας (ακολουθούν χρονολογική σειρά).

* Τα αποτελέσματα μη-στοχευμένης σάρωσης (10 αναλύτες) από την εφαρμογή του εργαλείου εύρεσης τάσεων ακολουθούν σε επόμενη ενότητα.

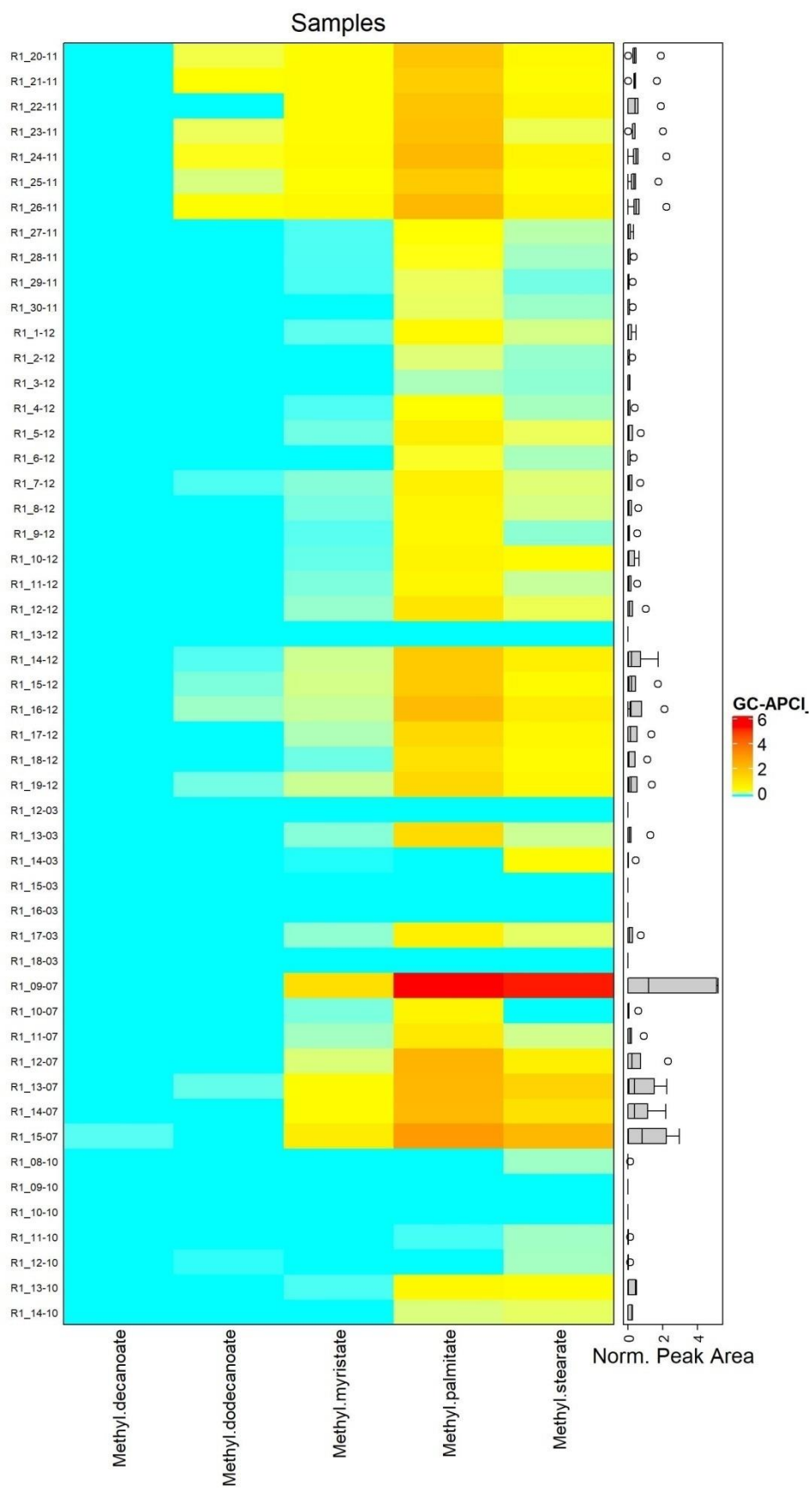


Εικόνα 13 - Αποτελέσματα μη-στοχευμένης ανάλυσης για την φθινοπωρινή δειγματοληψία

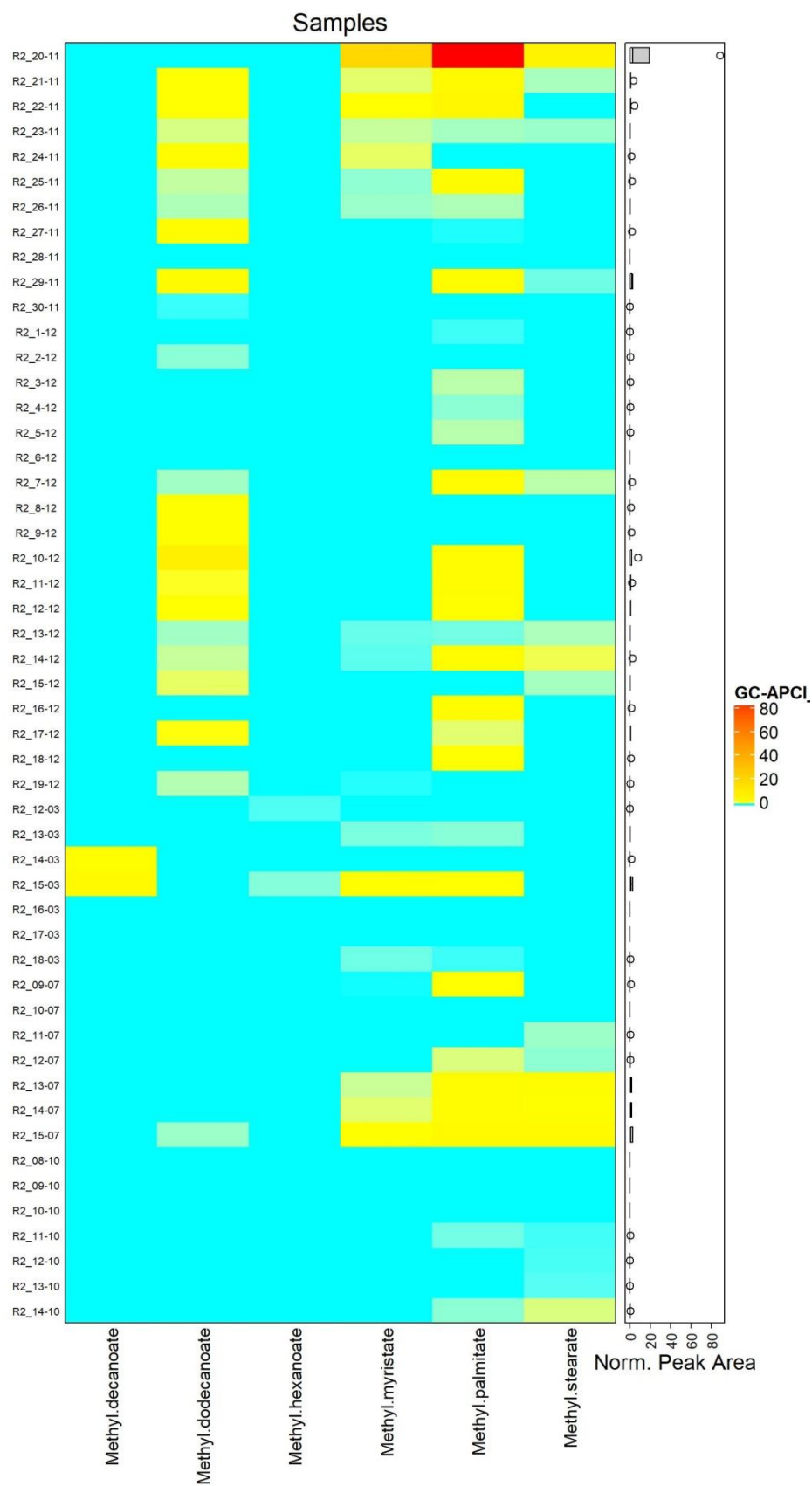
Από την μη-στοχευμένη ανάλυση με **GC-qToF-MS**, ανιχνεύτηκαν πάνω από 200 m/z από τα οποία μετά την αφαίρεση του σήματος blank (λευκό δείγμα) και τον υπολογισμό πιθανών μοριακών ιόντων (προτεραιοποίηση m/z που έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι μοριακό ιόν και όχι θραύσμα), κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση 6 αναδύμενων ρύπων (Methyl decanoate, Methyl dodecanoate, Methyl hexanoate, Methyl myristate, Methyl palmitate, Methyl stearate). Για τους αναλύτες που ανιχνεύτηκαν μέσω μη-στοχευμένης ανάλυσης, δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί ποσοτικοποίηση των ουσιών αυτών, λόγω έλλειψης προτύπων αναφοράς. Για την σύγκριση των ανιχνευθέντων κορυφών, κρίνεται απαραίτητη η στάθμιση όλων των δειγμάτων ως προς το ίδιο

εσωτερικό πρότυπο, το οποίο προστέθηκε σε ίδια συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα, με αποτέλεσμα τον υπολογισμό κανονικοποιημένου εμβαδού. Οι κανονικοποιημένες τιμές (εμβαδόν κορυφής σταθμισμένες ως προς εσωτερικό πρότυπο – Normalized Peak Area) των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα στο σημείο δειγματοληψίας R1 παρουσιάζονται στο **διάγραμμα 10** και στο σημείο δειγματοληψίας R2 παρουσιάζονται στο **διάγραμμα 11**. Με γαλάζιο χρώμα απεικονίζονται τα δείγματα στα οποία δεν ανιχνεύθηκαν οι αναλύτες, ενώ όσο πιο έντονο πορτοκαλί-κόκκινο χρώμα τόσο μεγαλύτερη είναι η αφθονία. Τα Methyl palmitate και Methyl stearate είναι τα πιο άφθονα στο σημείο R1, ενώ το Methyl palmitate στο σημείο R2.

Η συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων (μεθυλικοί εστέρες λιπαρών οξέων) κυρίως απαντάται στην παραγωγή βιοντίζελ καθώς οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες τις καθιστούν κατάλληλες καθώς μειώνουν τον κίνδυνο διαβρώσεων είτε στις εγκαταστάσεις κατά την παραγωγή είτε κατά την χρήση σε μηχανές καύσης. Η συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων χρησιμοποιείται και στην παραγωγή επιφανειοδραστικών.



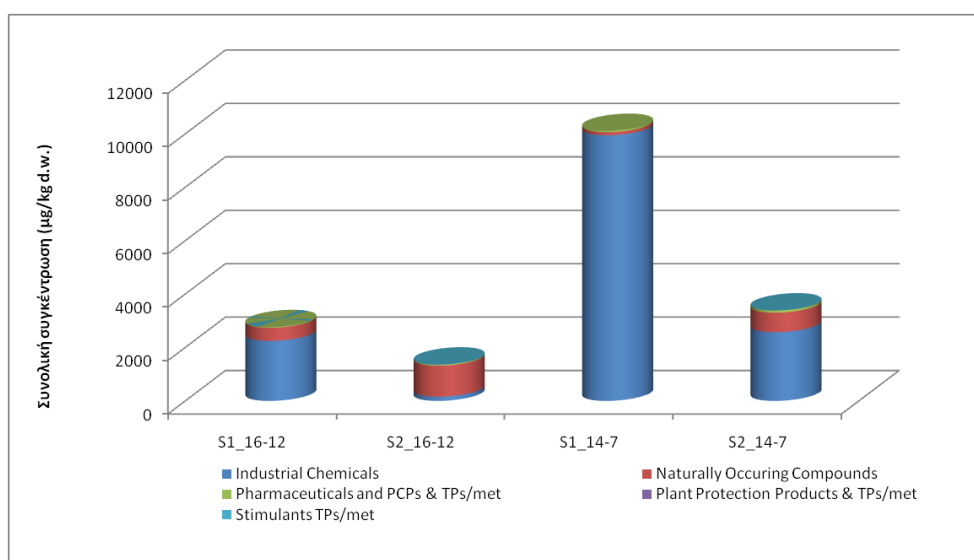
Διάγραμμα 10 - Κανονικοποιημένο εμβαδόν αναδυόμενων ρύπων στο σημείο δειγματοληψίας R1 από μη-στοχευμένη ανάλυση (όλες οι δειγματοληψίες)



Διάγραμμα 11 - Κανονικοποιημένο εμβαδόν αναδυόμενων ρύπων στο σημείο δειγματοληψίας R2 από μη-στοχευμένη ανάλυση (όλες οι δειγματοληψίες)

ii. Για τα ιζήματα

Από την στοχευμένη ανάλυση >3000 με **LC-qToF-MS**, ανιχνεύθηκαν στα υπό εξέταση δείγματα 27 αναδυόμενοι ρύποι. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στις κατηγορίες των α) βιομηχανικών ρύπων (14 αναδυόμενοι ρύποι) στους οποίους περιλαμβάνονται τα επιφανειοδραστικά και οι υπερφθωριομένες ενώσεις, β) φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας (4 αναδυόμενοι ρύποι), γ) φυτοπροστατευτικών προϊόντων και προϊόντα μετατροπής ή μεταβολίτες τους (4 αναδυόμενοι ρύποι), δ) φυσικά απαντώμενες ουσίες (4 ενώσεις) και ε) μεταβολίτης διεγερτικών ουσιών (1 αναδυόμενος ρύπος). Στο **διάγραμμα 12** παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των ανιχνευθέντων αναδυόμενων ρύπων καταταγμένων στις προαναφερόμενες κατηγορίες. Κατά την καλοκαιρινή δειγματοληψία, πιθανώς λόγω χαμηλής ροή του ποταμού και απουσία βροχοπτώσεων, παρατηρείται μεγάλη συκέντρωση των βιομηχανικών ρύπων (κυρίως επιφανειοδραστικών) στο σημείο R1. Αντίστοιχη αύξηση των συγκεντρώσεων επιφανειοδραστικών παρατηρείται και στα επιφανειακά ύδατα στο σημείο R1, όπως παρουσιάστηκε στην **ενότητα 5.1.3 (i)**.

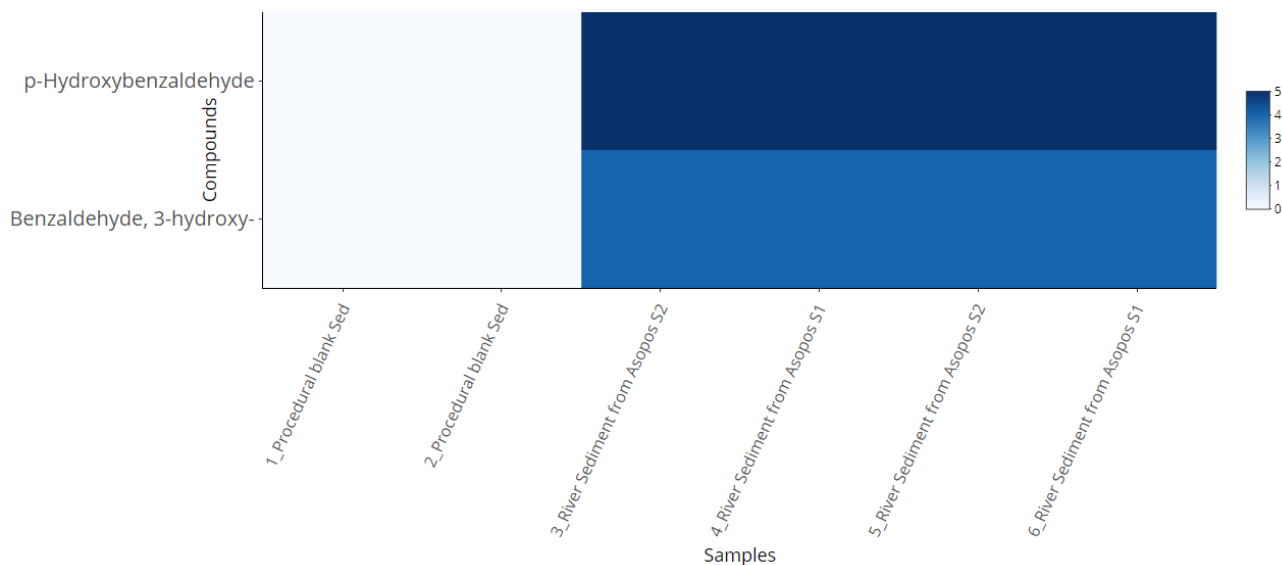


Διάγραμμα 12 - Συνολική συκέντρωση αναδυόμενων ρύπων στα ιζήματα

Από την στοχευμένη ανάλυση με **GC-qToF-MS**, ανιχνεύτηκε ο αναδυόμενος ρύπος Chlorpyrifos ethyl και Pendimethalin από την κατηγορία των φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε επίπεδα χαμηλότερα του LOQ (LOQ = 39,9 και 25,5 mg/kg d.w. αντίστοιχα).

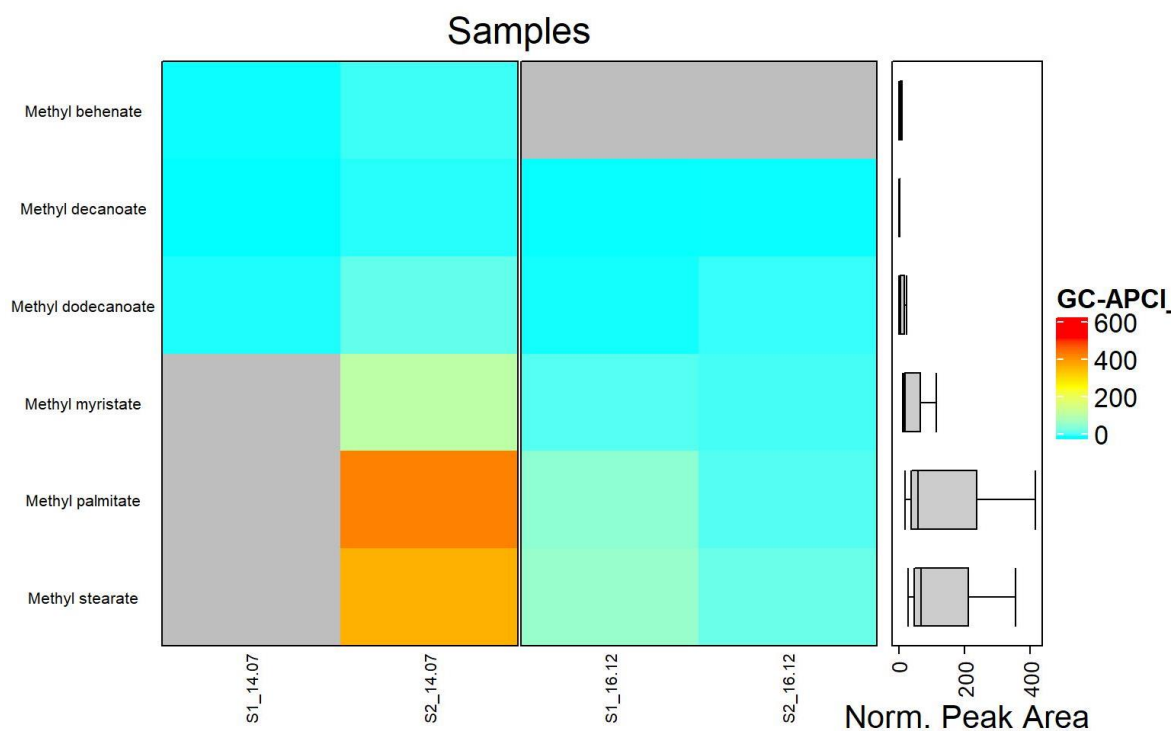
Μη-στοχευμένη ανάλυση

Από την μη-στοχευμένη ανάλυση με **LC-qToF-MS** ανιχνεύθηκαν πάνω από 600 m/z από τα οποία μετά την αφαίρεση του σήματος blank (λευκό δείγμα) και τον υπολογισμό πιθανών μοριακών ιόντων (προτεραιοποίηση m/z που έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι μοριακό ιόν και όχι θραύσμα), κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση 2 αναδύμενων ρύπων της οικογένειας των benzaldehyde (p-hydroxybenzaldehyde, 3-hydroxybenzaldehyde) οι οποίες είναι φυσικά προϊόντα φυτών αλλά έχουν και χρήση στην σύνθεση φαρμακευτικών σκευασμάτων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στην **εικόνα 14** με την μορφή αφθονίας. Ο χρωματισμός υποδεικνύει την αφθονία σε κλίμακα 0-5.



Εικόνα 14 - Αποτελέσματα μη-στοχευμένης ανάλυσης για τα δείγματα ιζημάτων

Από την μη-στοχευμένη ανάλυση με **GC-qToF-MS**, ανιχνεύθηκαν πάνω από 70 m/z από τα οποία μετά την αφαίρεση του σήματος blank (λευκό δείγμα) και τον υπολογισμό πιθανών μοριακών ιόντων (προτεραιοποίηση m/z που έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι μοριακό ιόν και όχι θραύσμα), κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση 6 αναδύμενων ρύπων (Methyl behenate, Methyl decanoate, Methyl dodecanoate, Methyl myristate, Methyl palmitate, Methyl stearate). Για τους αναλύτες που ανιχνεύθηκαν μέσω μη-στοχευμένης ανάλυσης, δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί ποσοτικοποίηση των ουσιών αυτών, λόγω έλλειψης προτύπων αναφοράς. Για την σύγκριση των ανιχνευθέντων κορυφών, κρίνεται απαραίτητη η στάθμιση όλων των δειγμάτων ως προς το ίδιο εσωτερικό πρότυπο, το οποίο προστέθηκε σε ίδια συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα, με αποτέλεσμα τον υπολογισμό κανονικοποιημένου εμβαδού. Οι κανονικοποιημένες τιμές (εμβαδόν κορυφής σταθμισμένες ως προς εσωτερικό πρότυπο – Normalized Peak Area) των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα παρουσιάζονται στο **διάγραμμα 13**. Οι αναλύτες Methyl myristate, Methyl palmitate και Methyl stearate φαίνεται να παρουσιάζουν την μεγαλύτερη διακύμανση στα υπό εξέταση δείγματα και το δείγμα S2 14-07 να παρουσιάζει την μεγαλύτερη αφθονία.

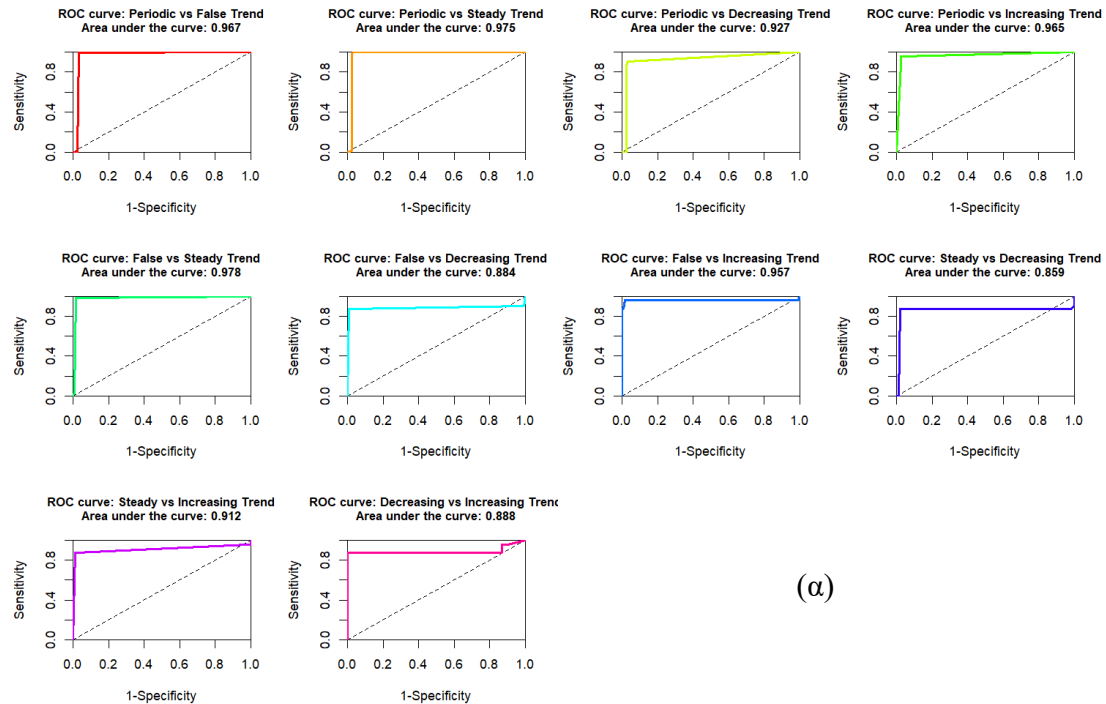


Διάγραμμα 13 – Κανονικοποιημένο εμβαδόν αναδυόμενων ρύπων από μη-στοχευμένη ανάλυση

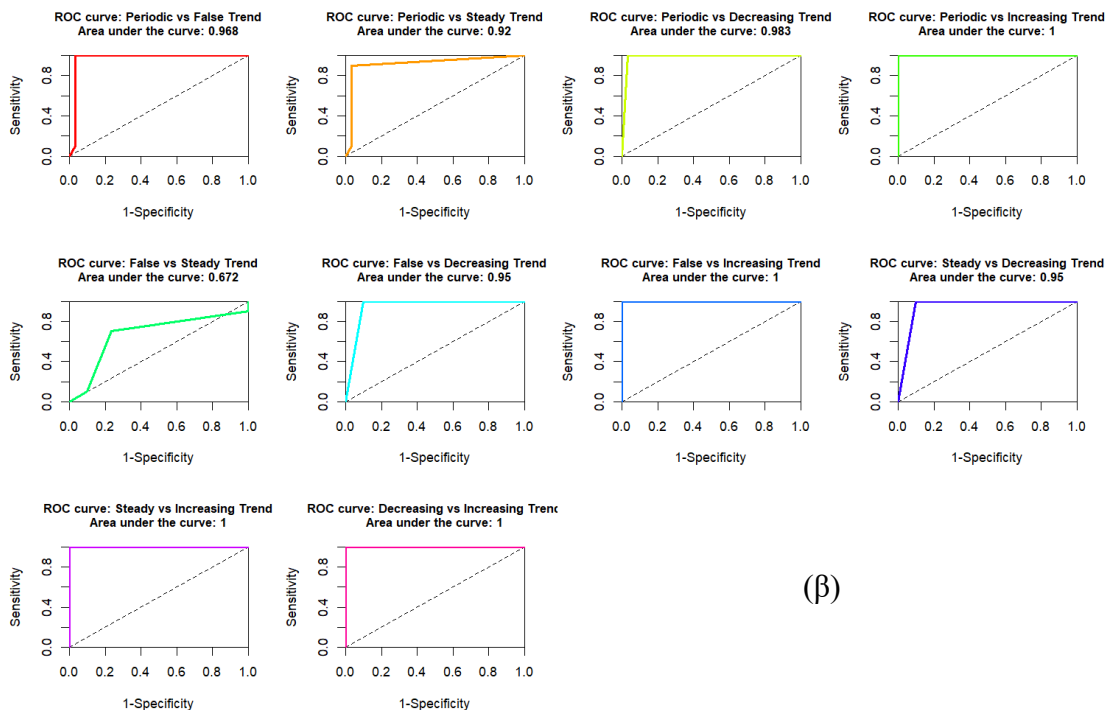
Η συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων (μεθυλικοί εστέρες λιπαρών οξέων) κυρίως απαντάται στην παραγωγή βιοντίζελ καθώς οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες τις καθιστούν κατάλληλες καθώς μειώνουν τον κίνδυνο διαβρώσεων είτε στις εγκαταστάσεις κατά την παραγωγή είτε κατά την χρήση σε μηχανές καύσης. Η συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων χρησιμοποιείται και στην παραγωγή επιφανειοδραστικών.

Εντοπισμός τάσεων και ύποπτων απορρίψεων

Η ανίχνευση τάσεων πραγματοποιείται με το χημειομετρικό εργαλείο TrendProbe, το οποίο χρησιμοποιεί ένα Τεχνητό Νευρωνικό Δίκτυο για την γρήγορη, αυτόματη και αξιόπιστη ανίχνευση τάσεων. Παρακάτω παρατίθενται η επικύρωση του μοντέλου εκπαίδευσης του Τεχνητού Νευρωνικού Δικτύου με την μορφή καμπυλών ROC ως προς την ευαισθησία, ακρίβεια και ειδικότητα, α) για το training set (1000 στοιχεία) και β) για το test set (50 στοιχεία).



(α)



(β)

Στοχευμένη ανάλυση

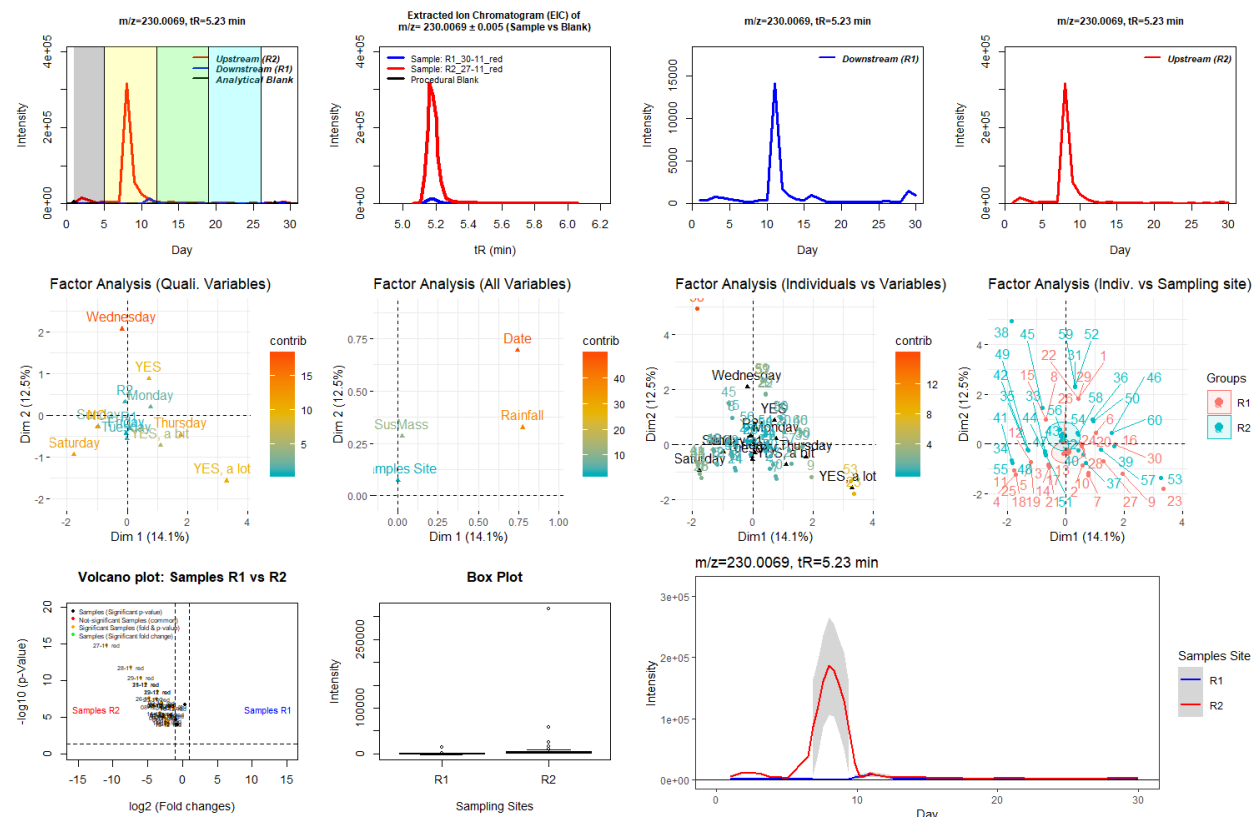
Παρακάτω παρατίθενται δεδομένα με ενδιαφέρουσα τάση από την στοχευμένη ανάλυση αλλά και την μη-στοχευμένη ανάλυση, με σκοπό την σύγκριση των δύο σημείων δειγματοληψίας, την παρακολούθηση περιοδικών ανιχνεύσεων ρύπων στα ύδατα του ποταμού αλλά και τυχαίες ρίψεις.

Σε κάθε εικόνα απεικονίζεται για ένα ζεύγος πιθανού ψευδομοριακού ιόντος (m/z) και χρόνου ανάσχεσης (tR), που αντιστοιχεί σε μια ουσία 1) η ημερήσια διακύμανση της ανίχνευσης (εκφρασμένη ως ένταση ιόντος) στο σημείο δειγματοληψίας R1 (μπλε) και R2 (κόκκινο) σε επικάλυψη (λευκό δείγμα εργαστηρίου με μαύρο). Ανάλογα με την ευαισθησία, το σήμα υποβάθρου και λευκού δείγματος υπολογίζεται ανά ένωση το όριο ανίχνευσης. Για κάθε ένωση τα όρια παρουσιάζονται σε μονάδες συγκέντρωσης στο παραδοτέο ΠΓ1, ενώ στα ακόλουθα διαγράμματα, στις περισσότερες ενώσεις εντάσεις <1000 θεωρούνται ότι ανήκουν σε μη ανιχνεύσιμα επίπεδα.

Σε κάθε διάγραμμα τάσεων, με μαύρη κάθετη γραμμή σημειώνεται η μέρα Κυριακή. Στην παρακάτω ενότητα, η γκρι περιοχή θα ονομάζεται ως 1^η βδομάδα δειγματοληψίας, η κίτρινη περιοχή 2^η βδομάδα δειγματοληψίας, η πράσινη περιοχή 3^η βδομάδα δειγματοληψίας, η γαλανή περιοχή 4^η βδομάδα δειγματοληψίας και η λευκή περιοχή 5^η βδομάδα δειγματοληψίας.

i. Μεμονωμένη ρίψη

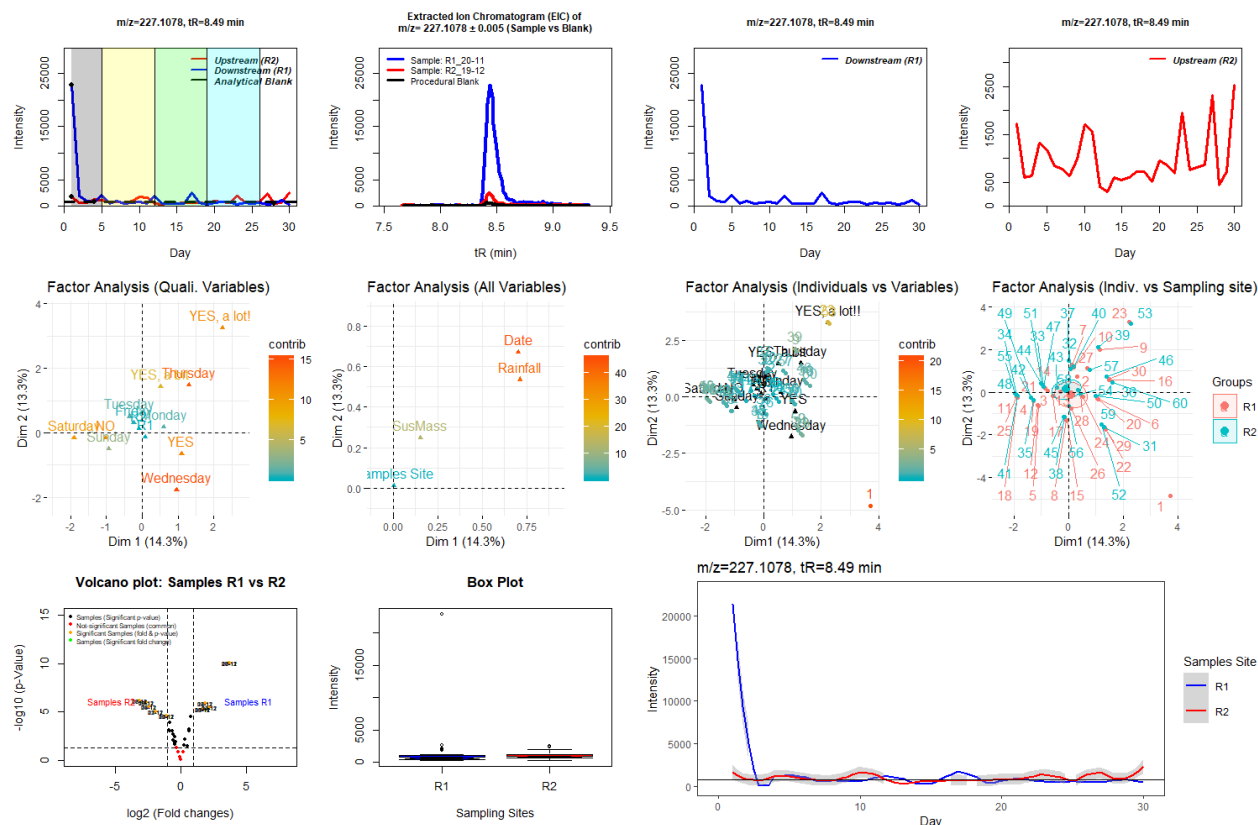
Ανιχνεύθηκε μεμονωμένη εμφάνιση του φυτοπροστατευτικού Dimethoate στην μέση της 2^{ης} εβδομάδας δειγματοληψίας στο σημείο R2 και R1.



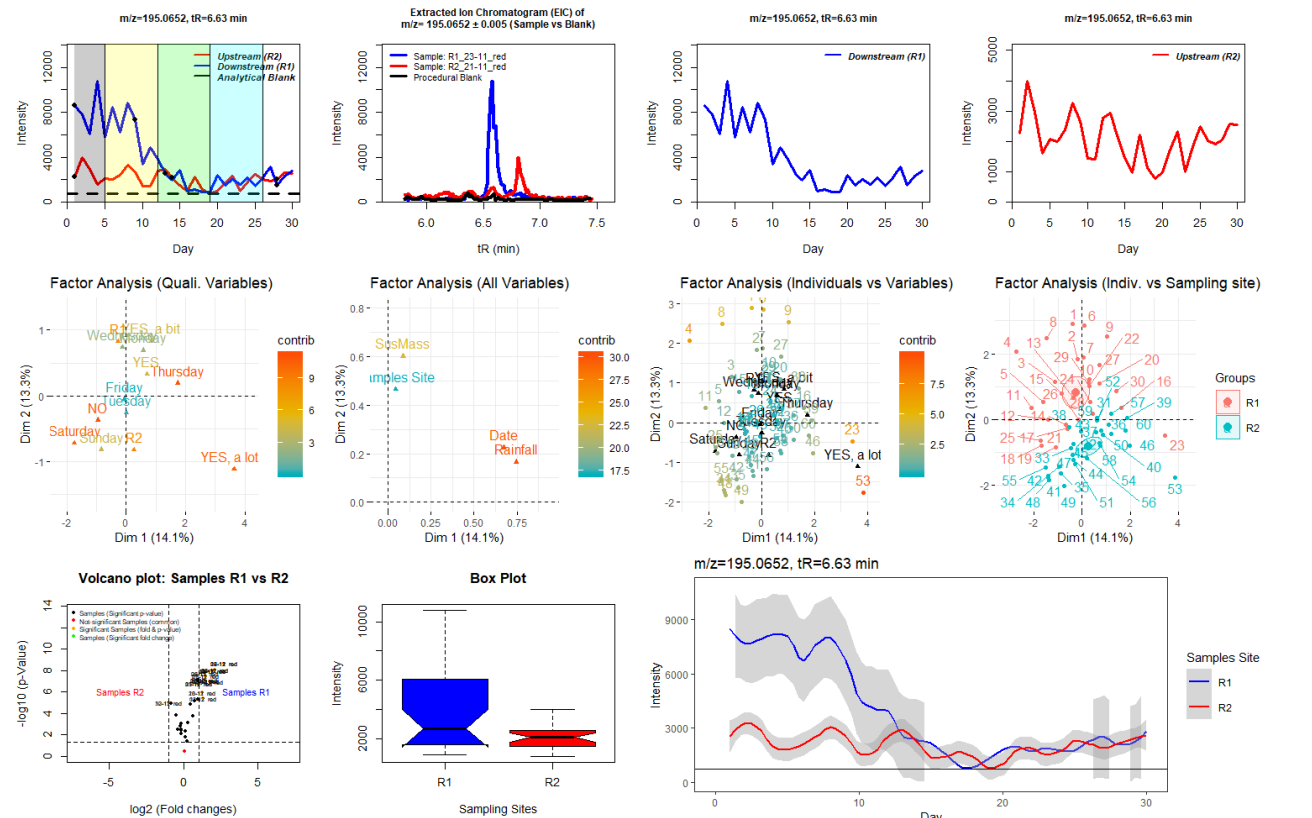
Διάγραμμα 14 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Dimethoate

ii. Μειούμενη τάση

Ανιχνεύτηκε ο βιομηχανικός ρύπος και ενδοκρινικός διαταράκτης Bisphenol A στο σημείο δειγματοληψίας R1 την 1^η μέρα δειγματοληψίας και παρατηρείται μείωση της αφθονίας μέχρι να μην ανιχνεύεται πλέον σε κανένα σημείο δειγματοληψίας καμία άλλη μέρα (<1000 counts). Κύριος παράγοντας για την συγκεκριμένη τάση αποτελεί η υψηλή βροχόπτωση.

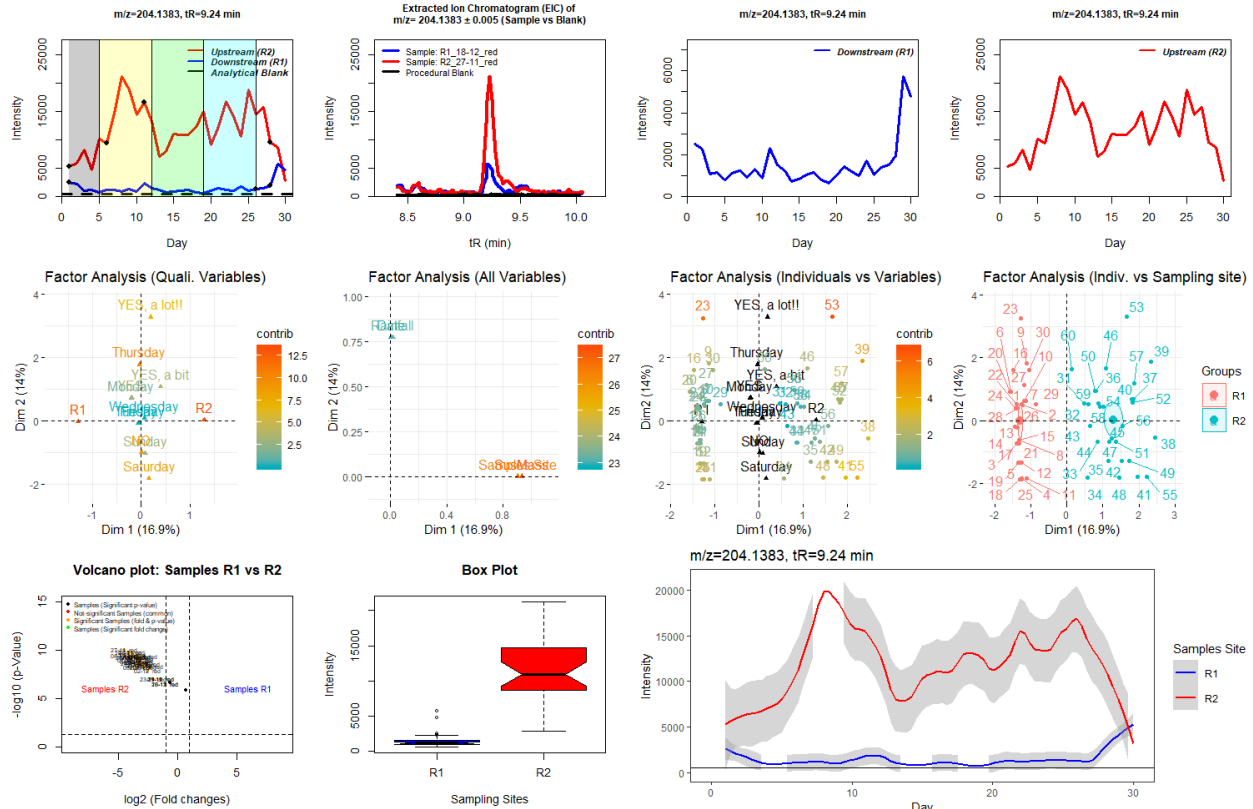


Διάγραμμα 15 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Bisphenol A



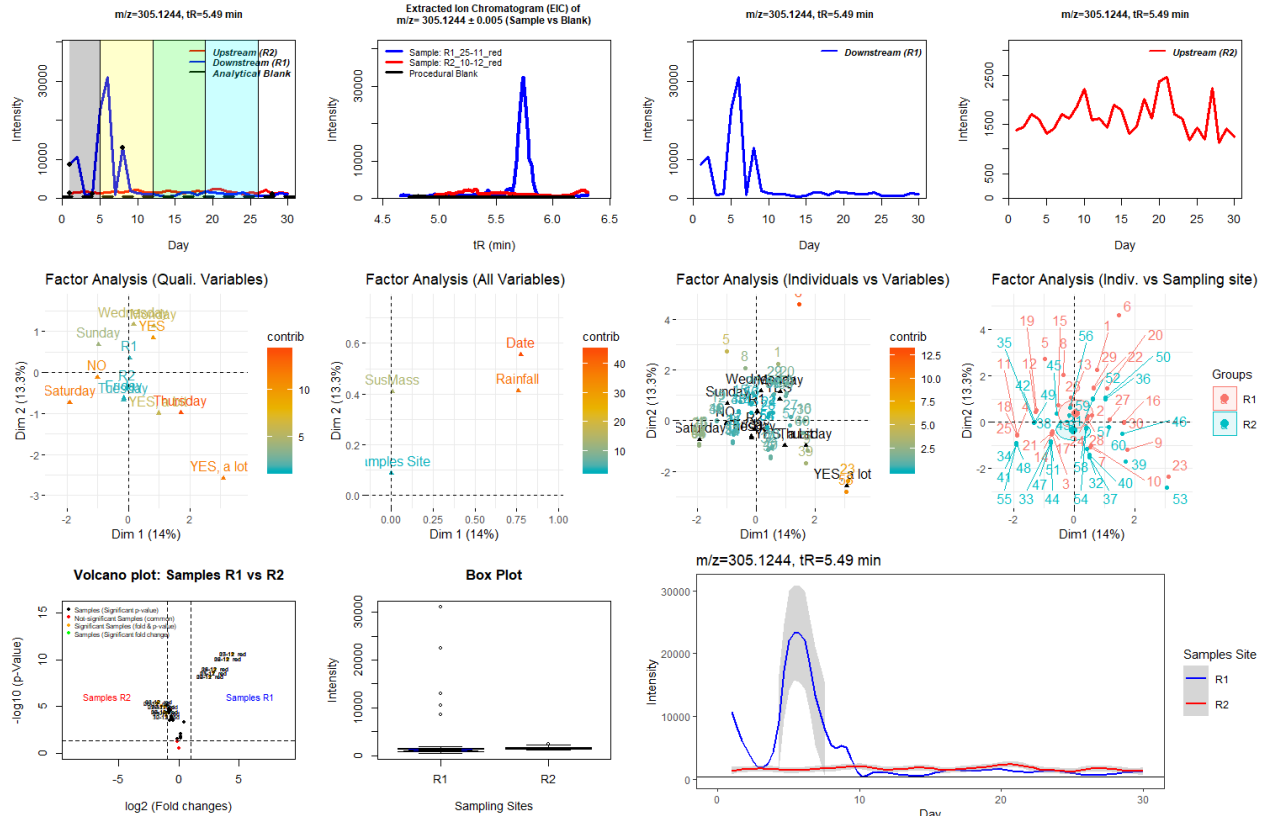
Διάγραμμα 16 - Δεδομένα για την τάση αντίγνωσης της ένωσης Phthalate-Dimethyl

Η φαρμακευτική ένωση Crotamiton ανιχνεύεται σε μεγάλη αφθονία στο σημείο δειγματοληψίας R2 (μεγάλη διακύμανση αφθονίας στο σύνολο της δειγματοληψίας) και παρατηρείται μείωση της αφθονίας κατά την τελευταία βδομάδα δειγματοληψίας όπου και παρατηρείται αύξηση στο σημείο R1 λόγω μεταφοράς από την ροή του ποταμού.



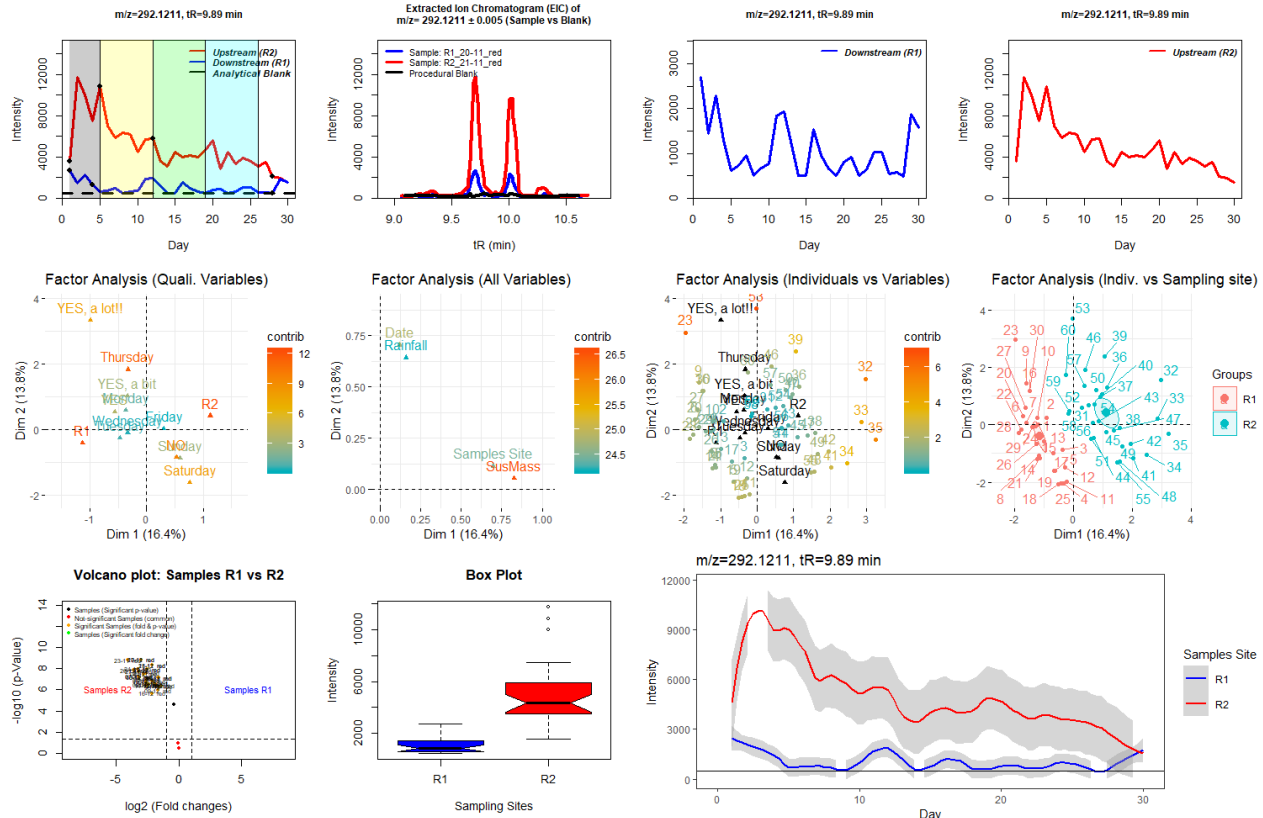
Διάγραμμα 17 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Crotamiton

Ανιχνεύεται η φαρμακευτική πρόσμειξη Trimethoprim (impurity B) στο σημείο δειγματοληψίας R1 κατά την 1^η και 2^η βδομάδα δειγματοληψίας κυρίως τις εργάσιμες μέρες (σημαντικό παράγοντα αποτελεί η ημερομηνία δειγματοληψίας) και έπειτα μειώνεται μέχρι να μην ανιχνεύεται με την παρούσα μέθοδο (σημαντικό παράγοντα αποτελεί η παρουσία βροχοπτώσεων).



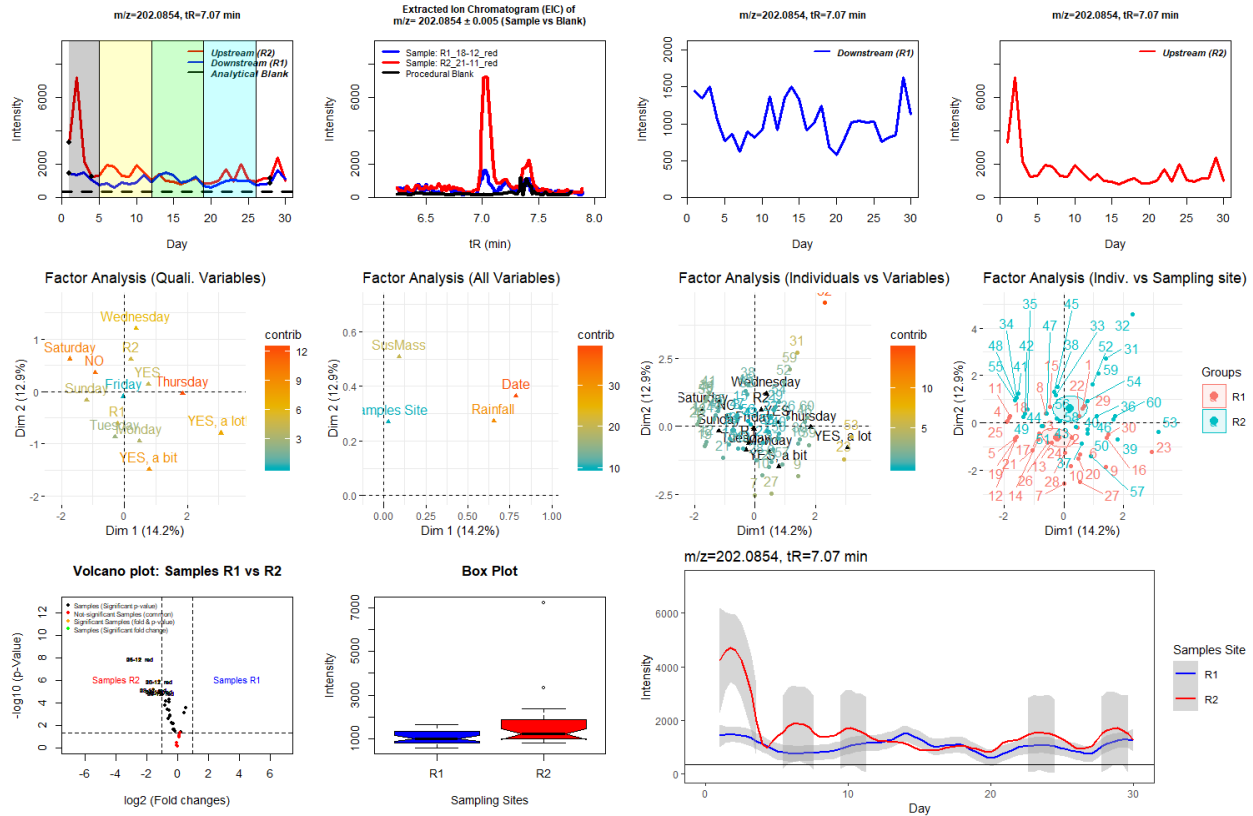
Διάγραμμα 18 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Trimethoprim (impurity B)

Στο σημείο δειγματοληψίας R2 ανιχνεύεται η φυτοπροστατευτική ουσία Cyproconazole (με συχνότητα εμφάνισης >90%) με μεγάλη διακύμανση αφθονίας κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας. Παρατηρείται μειούμενη τάση μέχρι την μη ανίχνευσή της με την παρούσα μέθοδο (<1000 counts). Δεν φαίνεται η τάση να επηρεάζεται από τις βροχοπτώσεις.



Διάγραμμα 19 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Cyproconazole

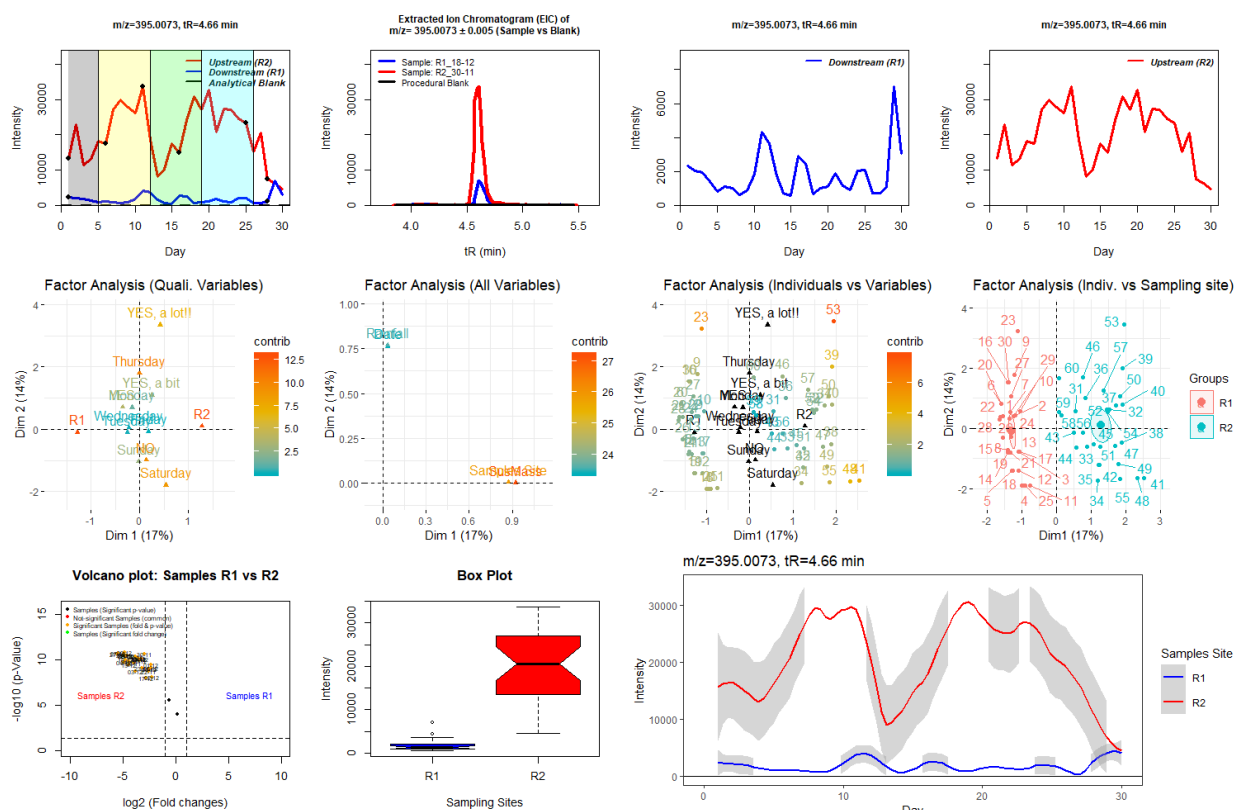
Στο σημείο δειγματοληψίας R2 ανιχνεύεται η φυτοπροστατευτική ουσία Simazine (ρύπος προτεραιότητας Dir 2013/39/EE) με μειούμενη τάση μέχρι την μη ανίχνευσή της με την παρούσα μέθοδο. Σημαντικοί παράγοντες αποτελούν η εμφάνιση κατά τις εργάσιμες μέρες της εβδομάδας αλλά και η βροχόπτωση καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



Διάγραμμα 20 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Simazine

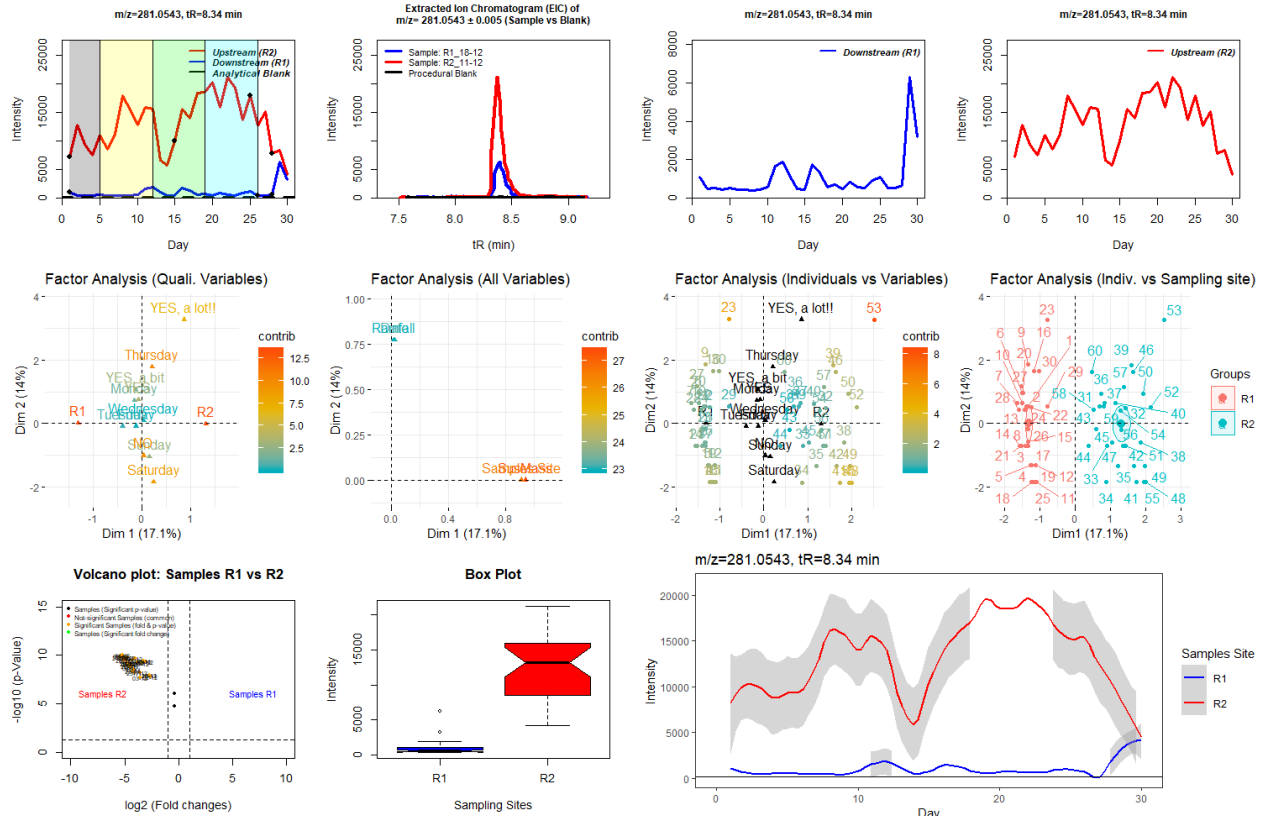
iii. Αυξανόμενη τάση

Το τεχνητό γλυκαντικό Sucralose ανιχνεύεται με μεγάλη διακύμανση αφθονίας καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας στο σημείο R2 (συχνότητα εμφάνισης >70%). Παρατηρούνται δύο σημεία καμψής με αύξηση της αφθονίας (εργάσιμες μέρες 2^{ης} και 3^{ης} εβδομάδας) στο σημείο R2 και αύξηση στο σημείο R1 από την ροή του ποταμού στην τελευταία εβδομάδα δειγματοληψίας.



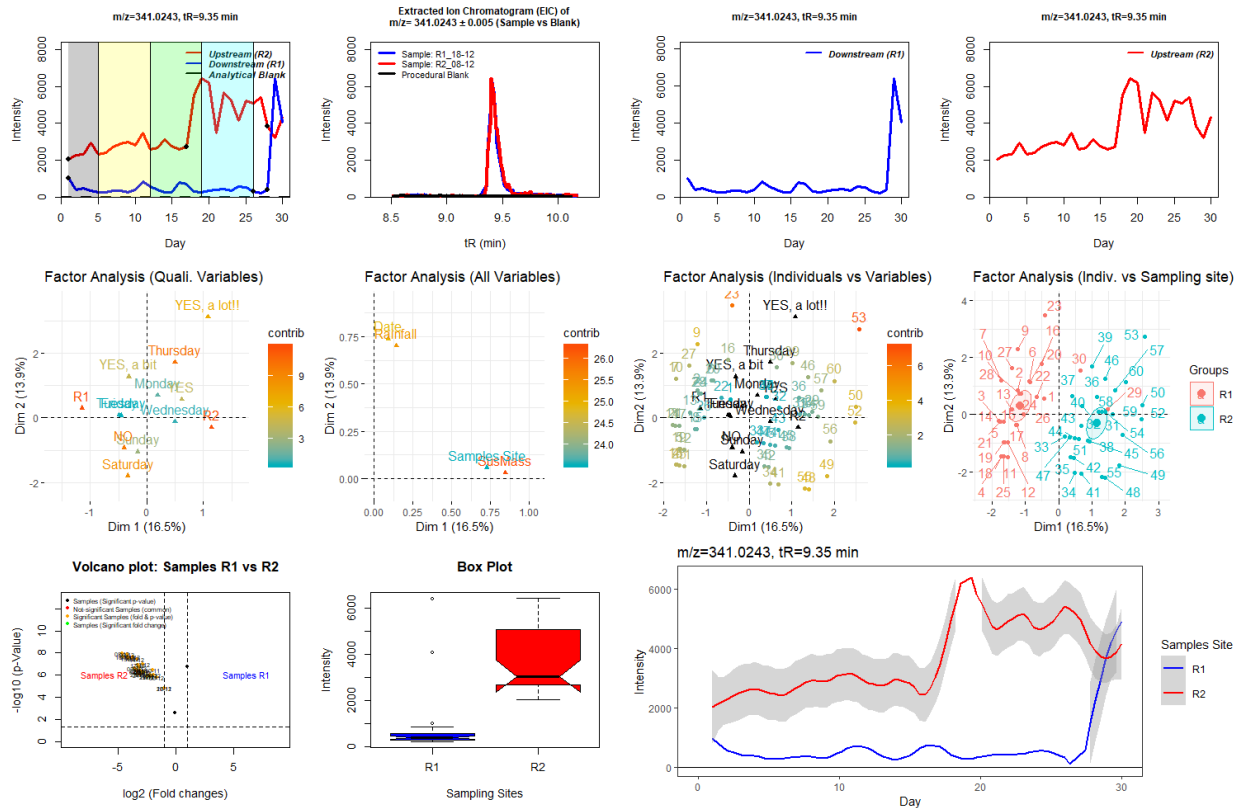
Διάγραμμα 21 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Sucralose

Η φαρμακευτική ουσία Niflumic acid ανιχνεύεται με μεγάλη διακύμανση αφθονίας καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας στο σημείο R2. Παρατηρούνται δύο σημεία καμψής με αύξηση της αφθονίας (εργάσιμες μέρες 1^{ης} και 3^{ης} εβδομάδας) στο σημείο R2 και αύξηση στο σημείο R1 λόγω της ροής του ποταμού στην τελευταία εβδομάδα δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 22 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Niflumic acid

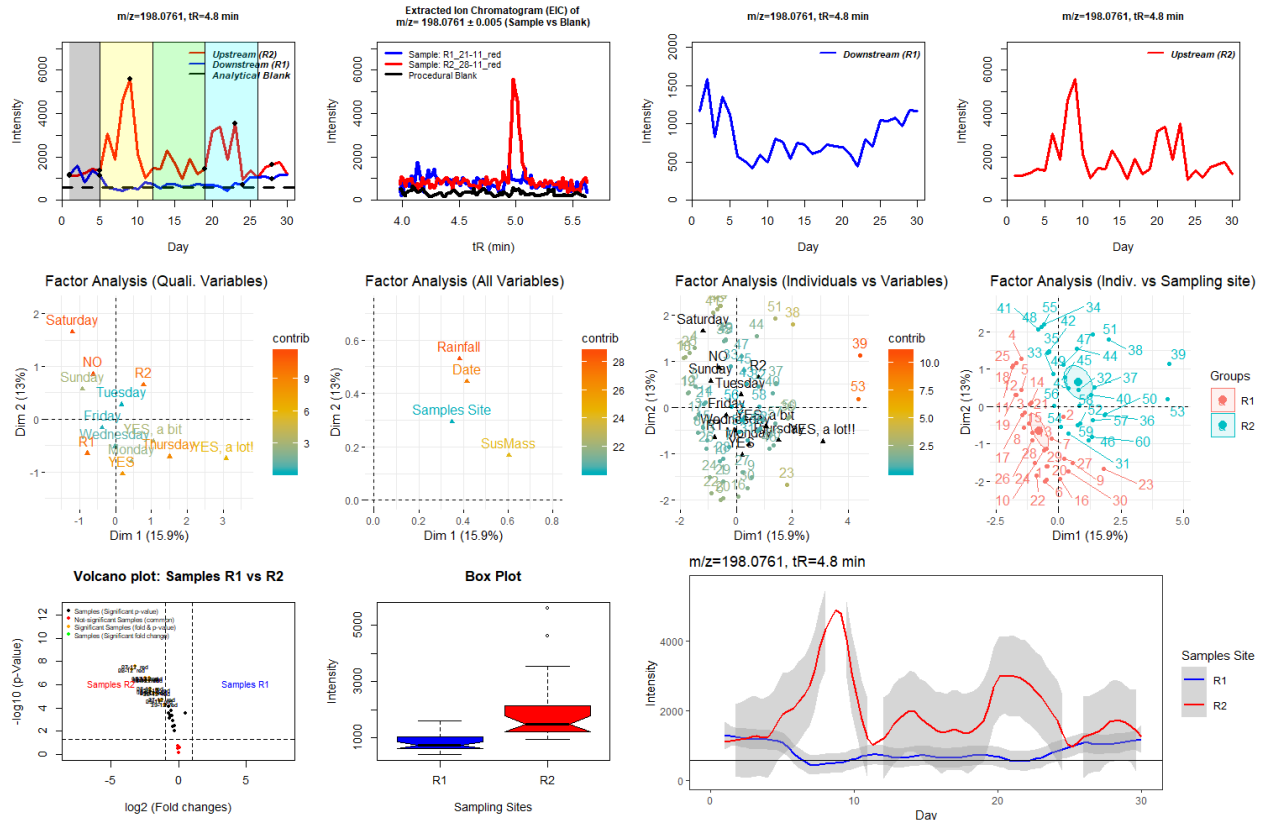
Η φυτοπροστατευτική ουσία Boscalid ανιχνεύεται με μεγάλη διακύμανση αφθονίας καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας στο σημείο R2 και αυξανόμενη τάση (σημείο καμπής κατά την 3^η εβδομάδα δειγματοληψίας). Ειδικότερα στο σημείο R1 παρατηρείται ραγδαία αύξηση της αφθονίας κατά την τελευταία εβδομάδα δειγματοληψίας λόγω της παρουσίας βροχοπτώσεων.



Διάγραμμα 23 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Boscalid

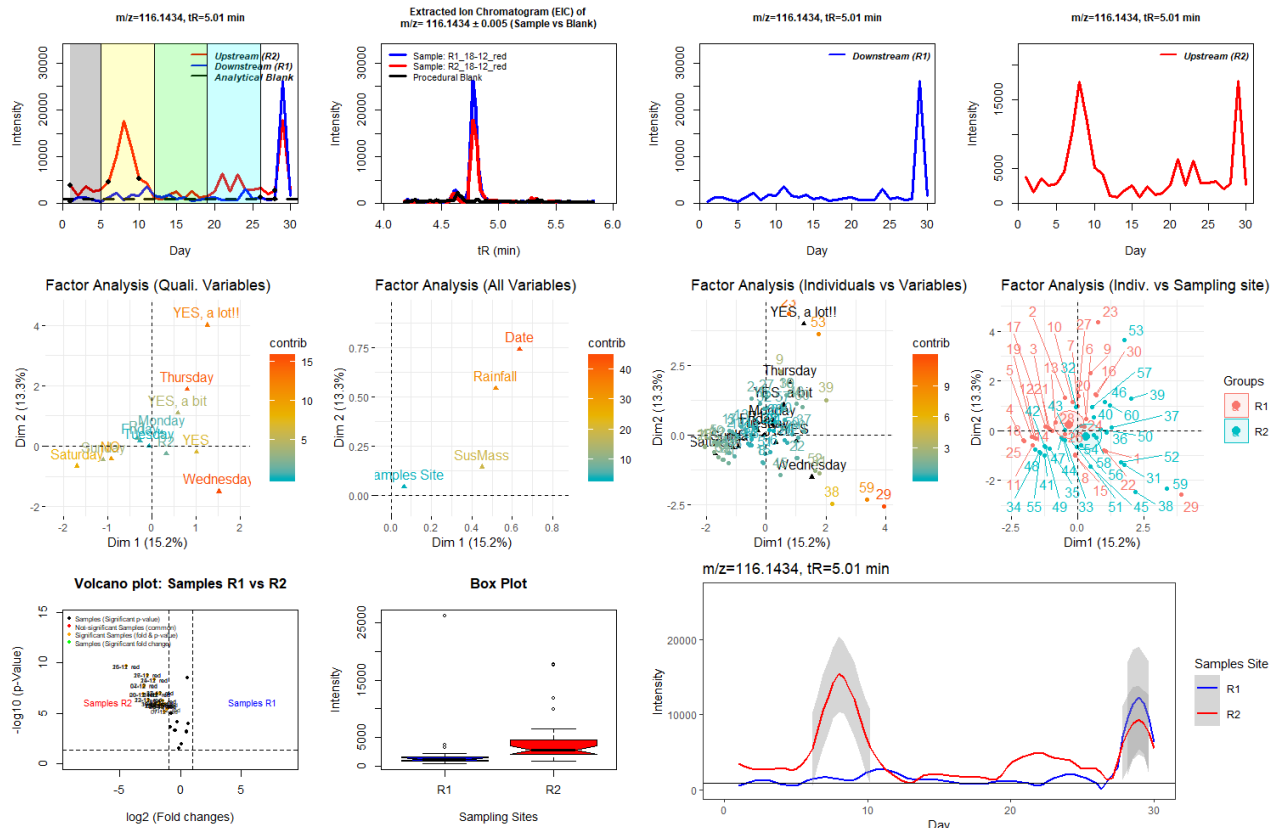
iv. Περιοδική εμφάνιση

Η φαρμακευτική ουσία Acetylsalicylic acid ανιχνεύεται σε μέγιστη αφθονία στην μέση της 2^{ης} και 4^{ης} βδομάδας δειγματοληψίας (εργάσιμες ημέρες) στο σημείο R2. Σημαντικός παράγοντας αποτελεί και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



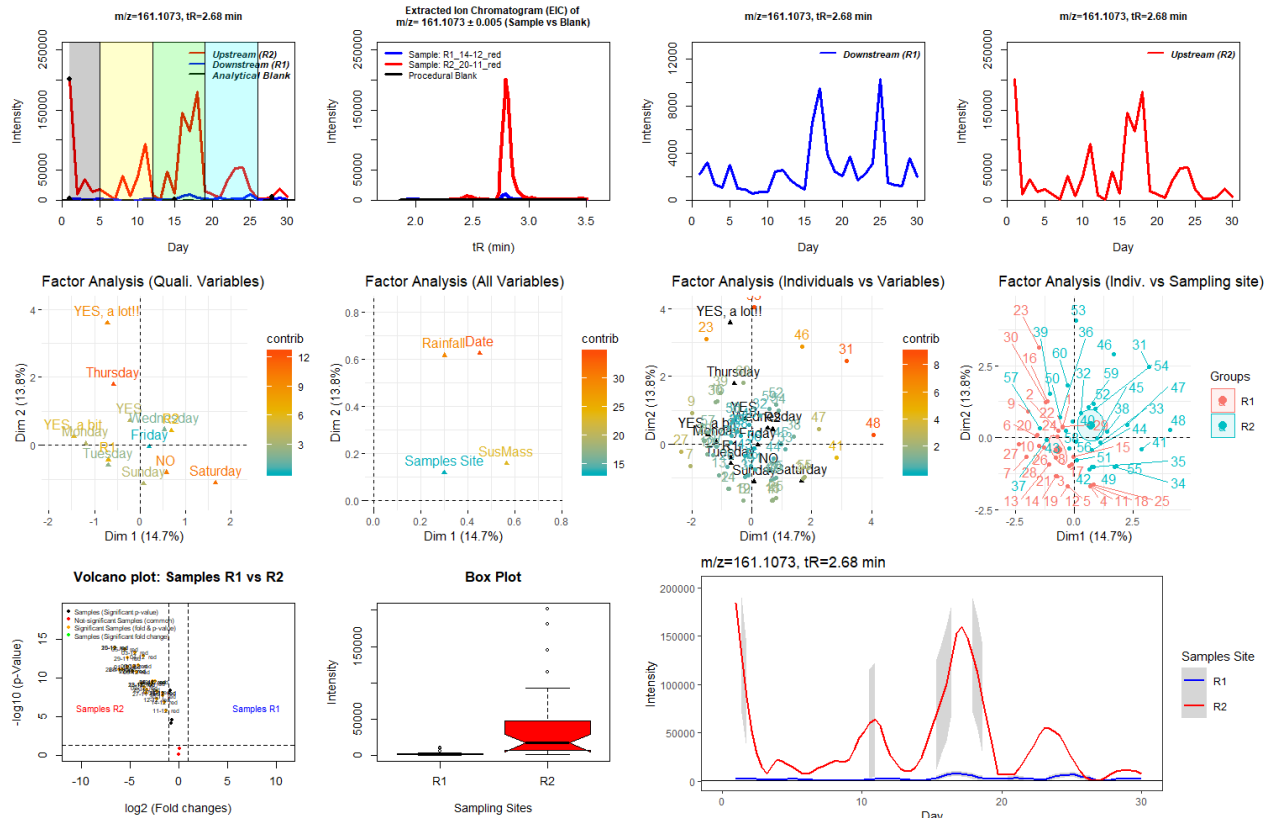
Διάγραμμα 24 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Acetylsalicylic acid

Η φυτοπροστατευτική ουσία Aminoheptan (2-) ανιχνεύεται σε μέγιστη αφθονία στην μέση της 2^{ης} και 5^{ης} βδομάδας δειγματοληψίας (εργάσιμες ημέρες) στο σημείο R2 και την ίδια μέρα στην 5^η εβδομάδα παρατηρείται και η μέγιστη αφθονία στο σημείο R1. Σημαντικός παράγοντας αποτελεί και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



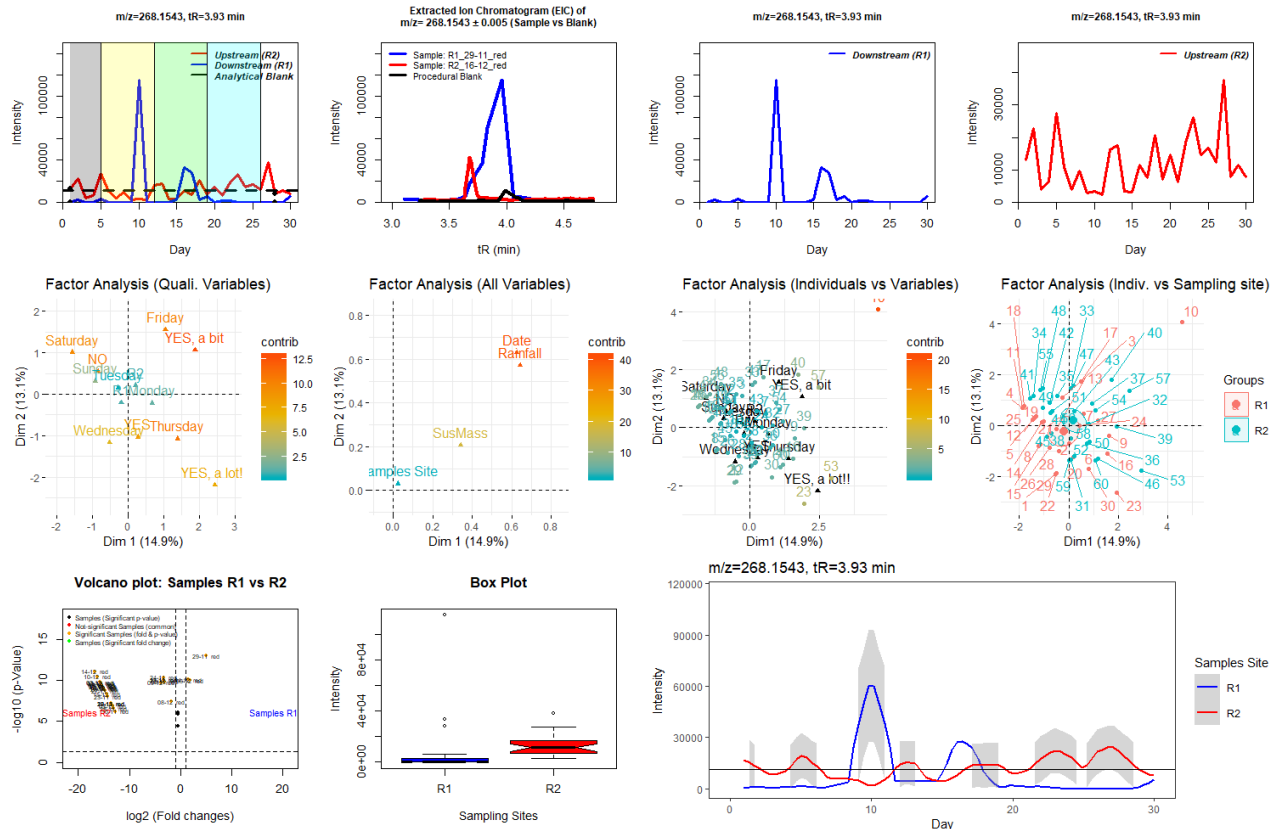
Διάγραμμα 25 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Aminoheptan (2-)

Ο μεταβολίτης της νικοτίνης, Anatabine, ανιχνεύεται σε μέγιστη αφθονία στην πρώτη μέρα δειγματοληψίας καθώς και στην 3^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Σημαντικούς παράγοντες αποτελεί η ημερομηνία δειγματοληψίας αλλά και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



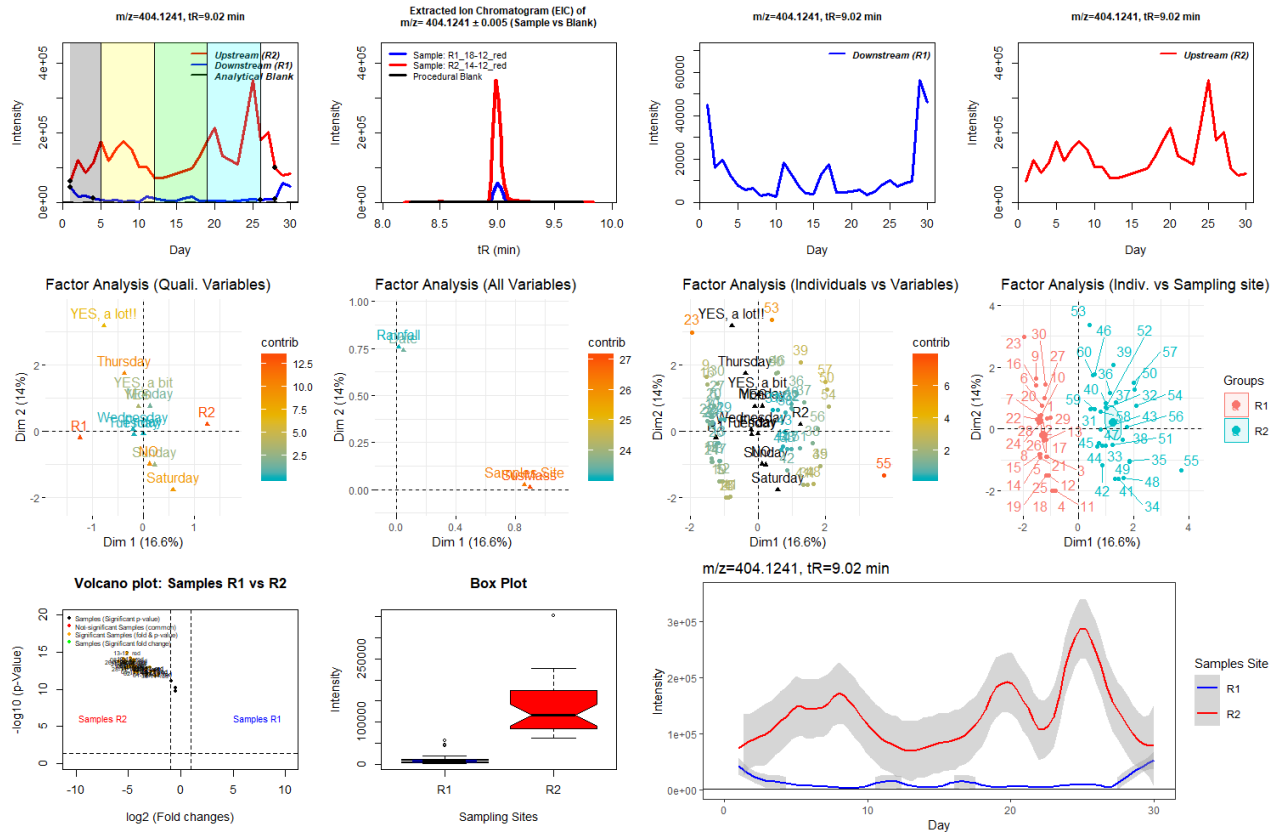
Διάγραμμα 26 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Anatabine

Η φαρμακευτική ουσία Atenolol acid (Metoprolol acid) παρουσιάζει την μέγιστη αφθονία στο σημείο R1 την Παρασκευή της 2^{ης} βδομάδας δειγματοληψίας και την Πέμπτη της 3^{ης} βδομάδας δειγματοληψίας. Πέρα από την παρουσία της ουσίας κυρίως σε εργάσιμες ημέρες, σημαντικός παράγοντας αποτελεί και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



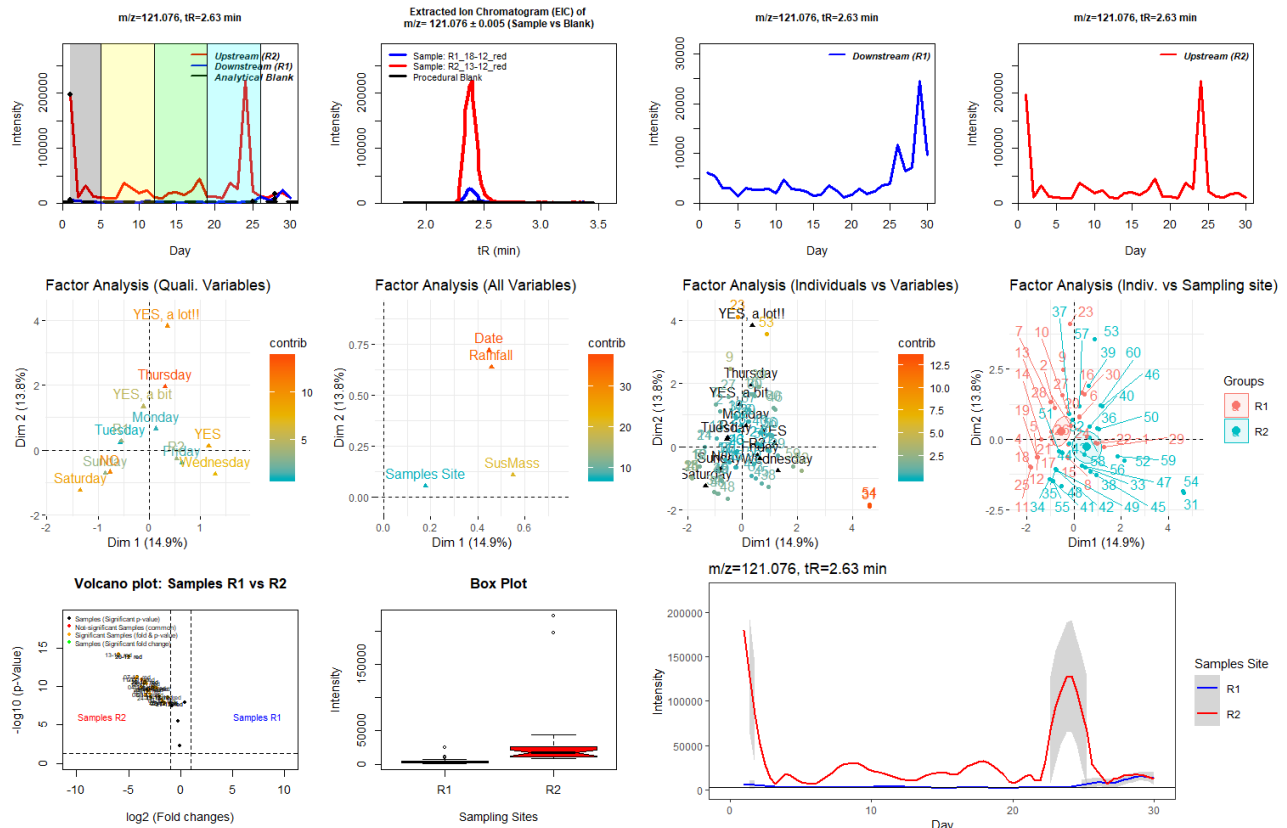
Διάγραμμα 27 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Atenolol acid (Metoprolol acid)

Η φυτοπροστατευτική ουσία Azoxystrobin την μέγιστη αφθονία στο σημείο R2 κατά την 2^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Η μέγιστη αφθονία στο σημείο R1 φαίνεται να οφείλεται από την ροή του ποταμού.



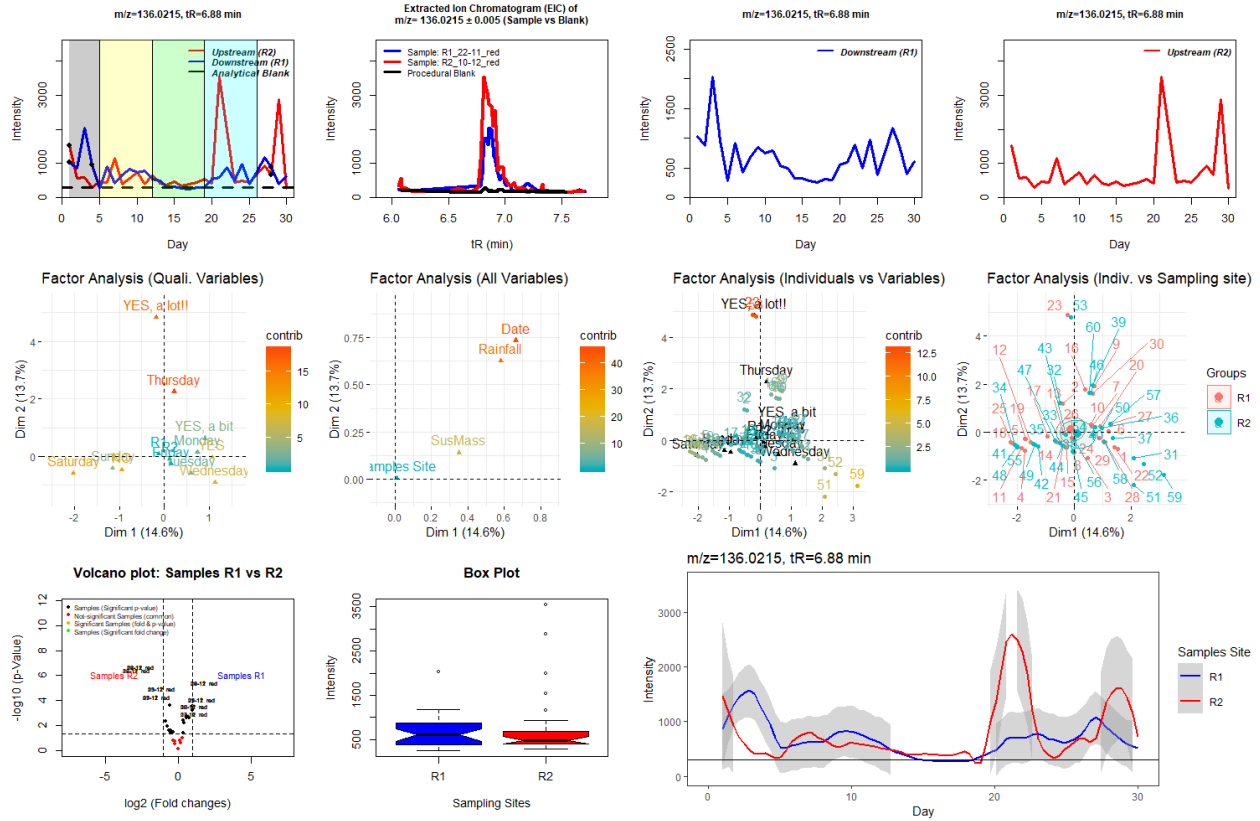
Διάγραμμα 28 - Δεδομένα για την τάση αντίχρεωσης της ένωσης Azoxystrobin

Η φαρμακευτική ουσία Benzamidine παρουσιάζει την μέγιστη αφθονία στο σημείο R2 την πρώτη μέρα δειγματοληψίας και στο τέλος της εργάσιμης εβδομάδας κατά την 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Σημαντικό παράγοντα αποτελεί η ύπαρξη βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά. Στο σημείο R1 ανιχνεύεται σε μέγιστη αφθονία στην τελευταία βδομάδα δειγματοληψίας.



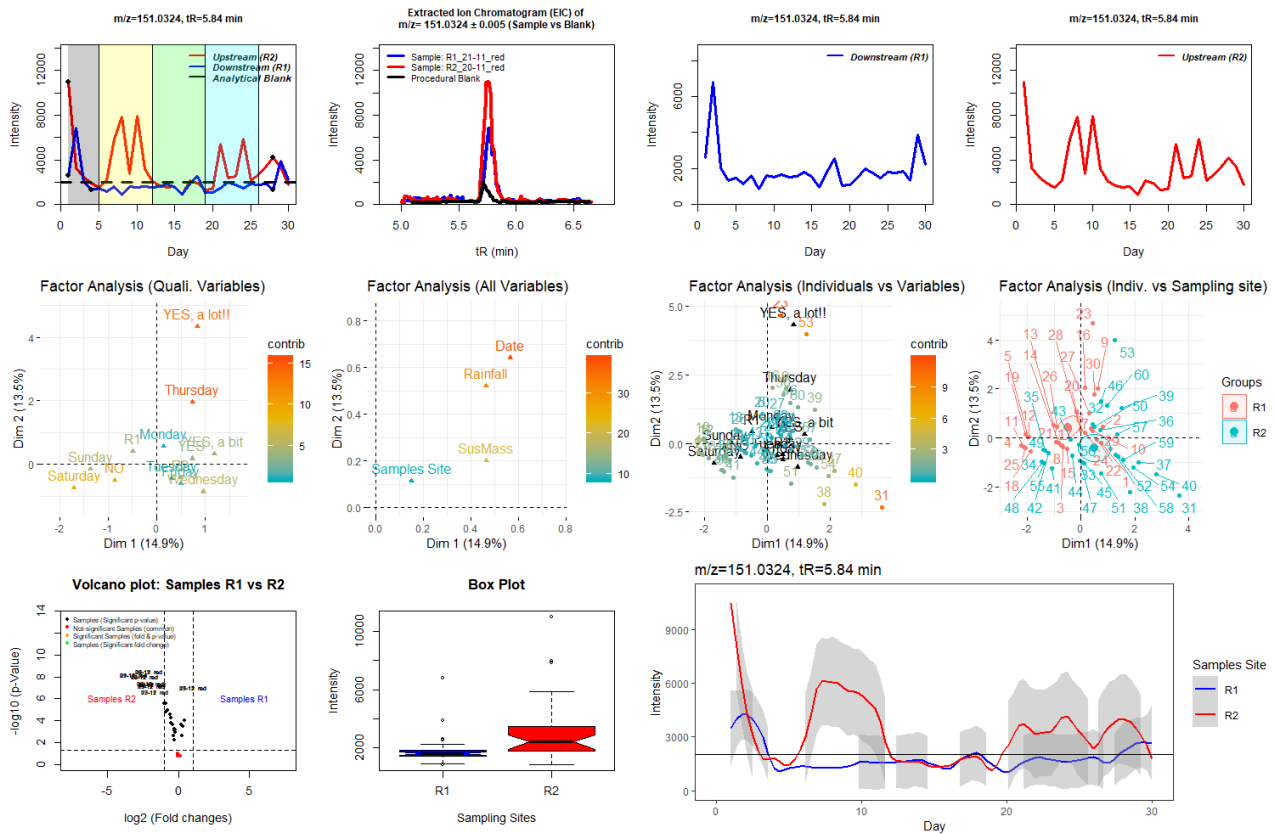
Διάγραμμα 29 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Benzamidine

Ο βιομηχανικός ρύπος Benzothiazole (BTH) εμφανίζεται περιοδικά στο σημείο R2 κατά την 4^η και 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Σημαντικοί παράγοντες αποτελούν η βροχοπτώσεις αλλά και οι ημερομηνία δειγματοληψίας (εργάσιμες ημέρες).



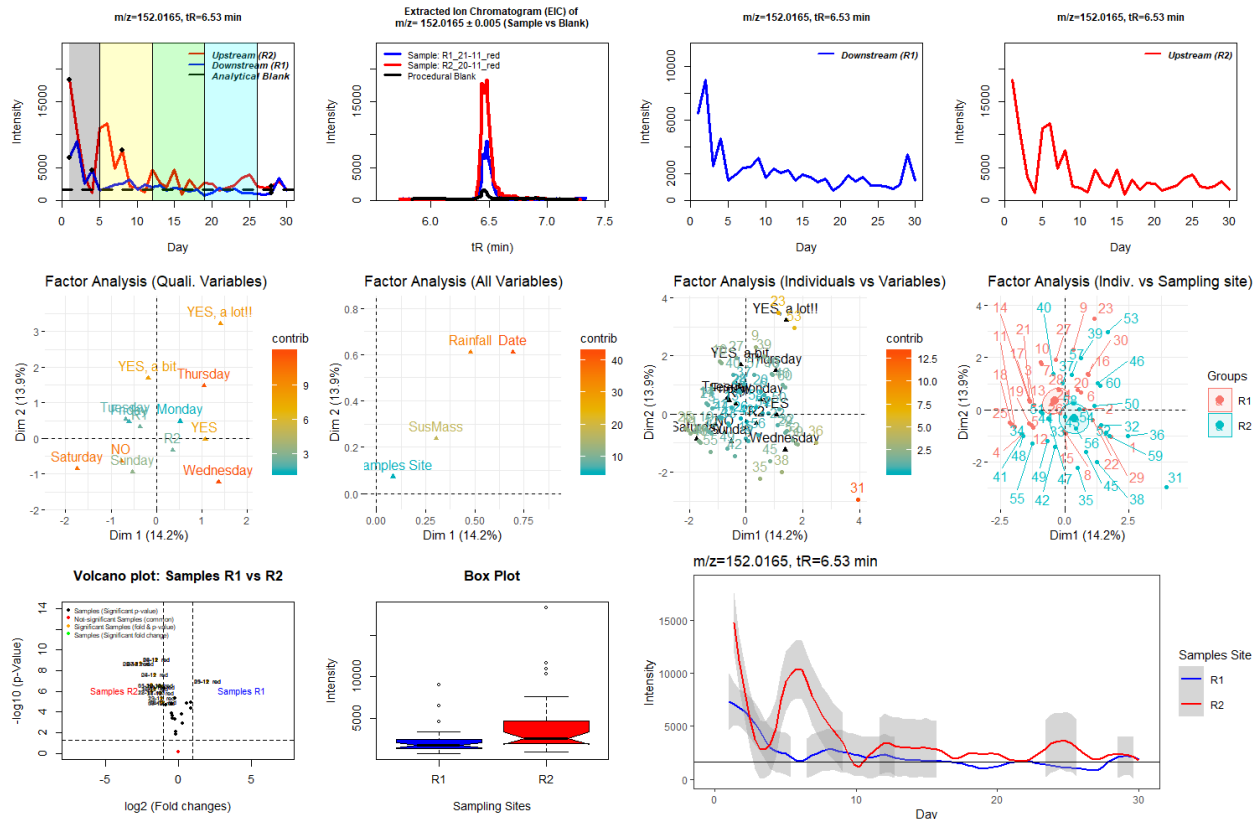
Διάγραμμα 30 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Benzothiazole (BTH)

Ο βιομηχανικός ρύπος Benzothiazole- 2-Amino εμφανίζεται περιοδικά στο σημείο R2 δύο εργάσιμες μέρες την 2^η βδομάδα δειγματοληψίας και δύο εργάσιμες μέρες την 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Η περιοδικότητα ίσως να οφείλεται σε κύκλους βιομηχανικής δραστηριότητας. Η μέγιστη αφθονία παρουσιάζεται κατά την 1^η βδομάδα δειγματοληψίας, την 1^η μέρα (εργάσιμη). Η βροχόπτωση αποτελεί σημαντικό παράγοντα καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



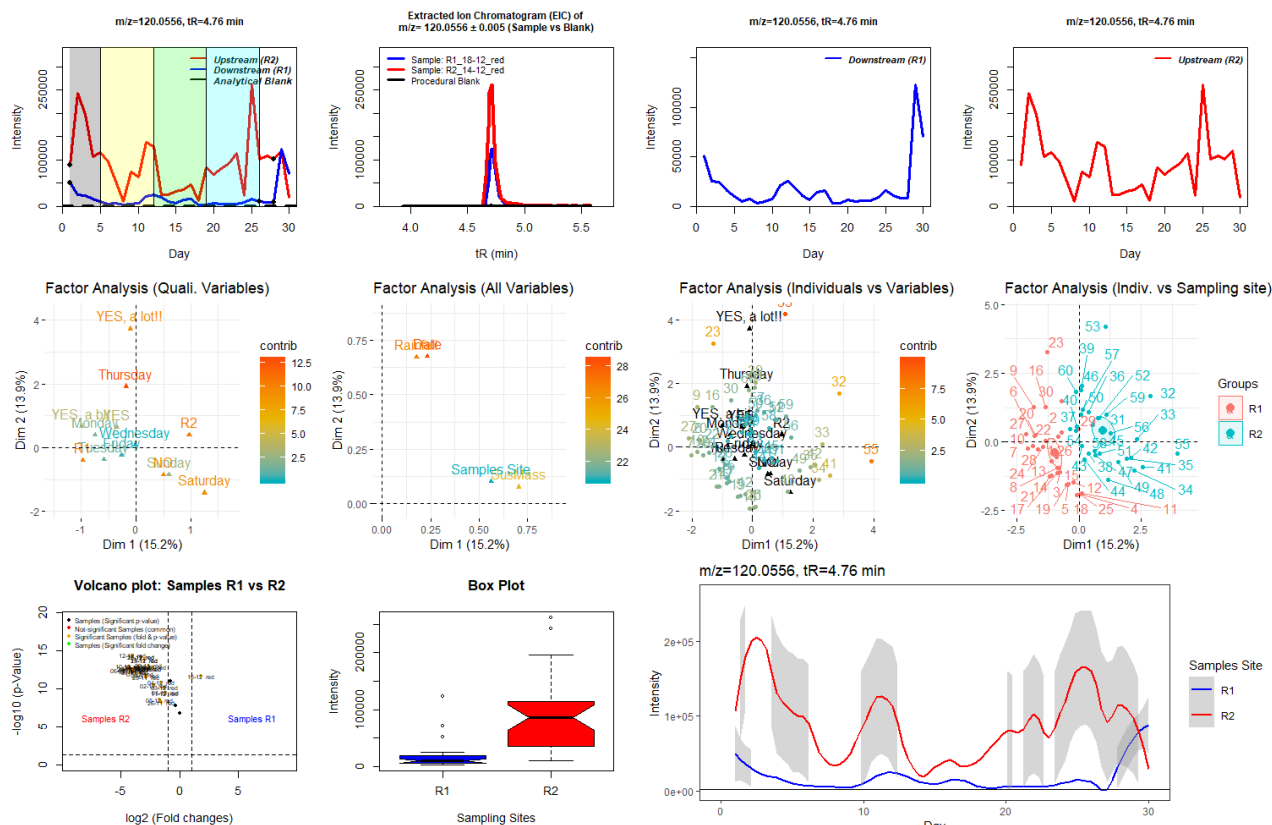
Διάγραμμα 31 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Benzothiazole- 2-Amino

Ο βιομηχανικός ρύπος Benzothiazole -2-OH εμφανίζεται κατά την 1^η μέρα δειγματοληψίας αλλά και την 2^η βδομάδα, στο σημείο R2. Σημαντικοί παράγοντες αποτελούν οι ημέρες δειγματοληψίας (εργάσιμες ημέρες) και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



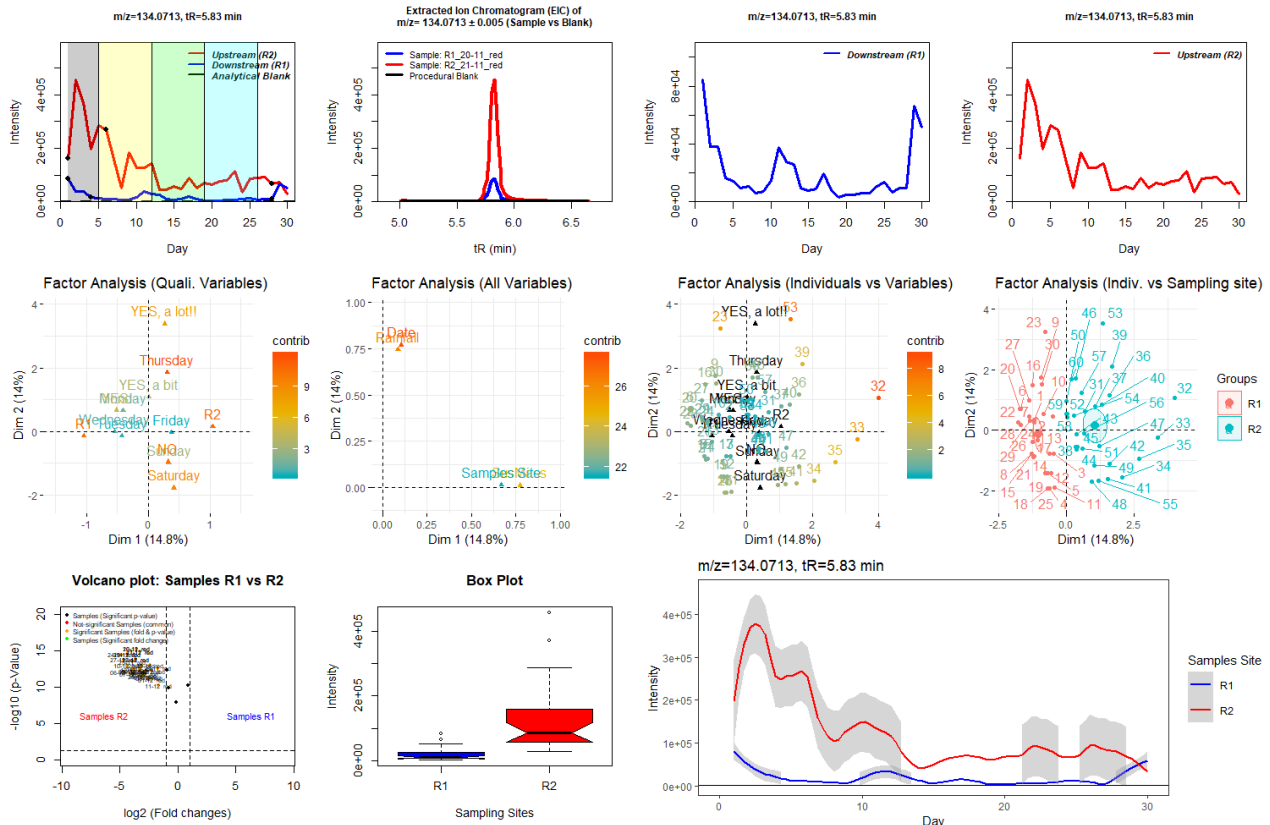
Διάγραμμα 32 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Benzothiazole -2-OH

Ο βιομηχανικός ρύπος Benzotriazole (BTR) εμφανίζεται περιοδικά στο σημείο R2 κατά την 1^η, 2^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας (συχνότητα εμφάνισης 100%). Η περιοδικότητα ίσως να οφείλεται σε κύκλους βιομηχανικής δραστηριότητας. Σημαντικοί παράγοντες αποτελούν οι ημέρες δειγματοληψίας (εργάσιμες ημέρες) και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά. Στο σημείο R1 ανιχνεύεται σε μέγιστη αφθονία κατά την 5^η βδομάδα δειγματοληψίας.



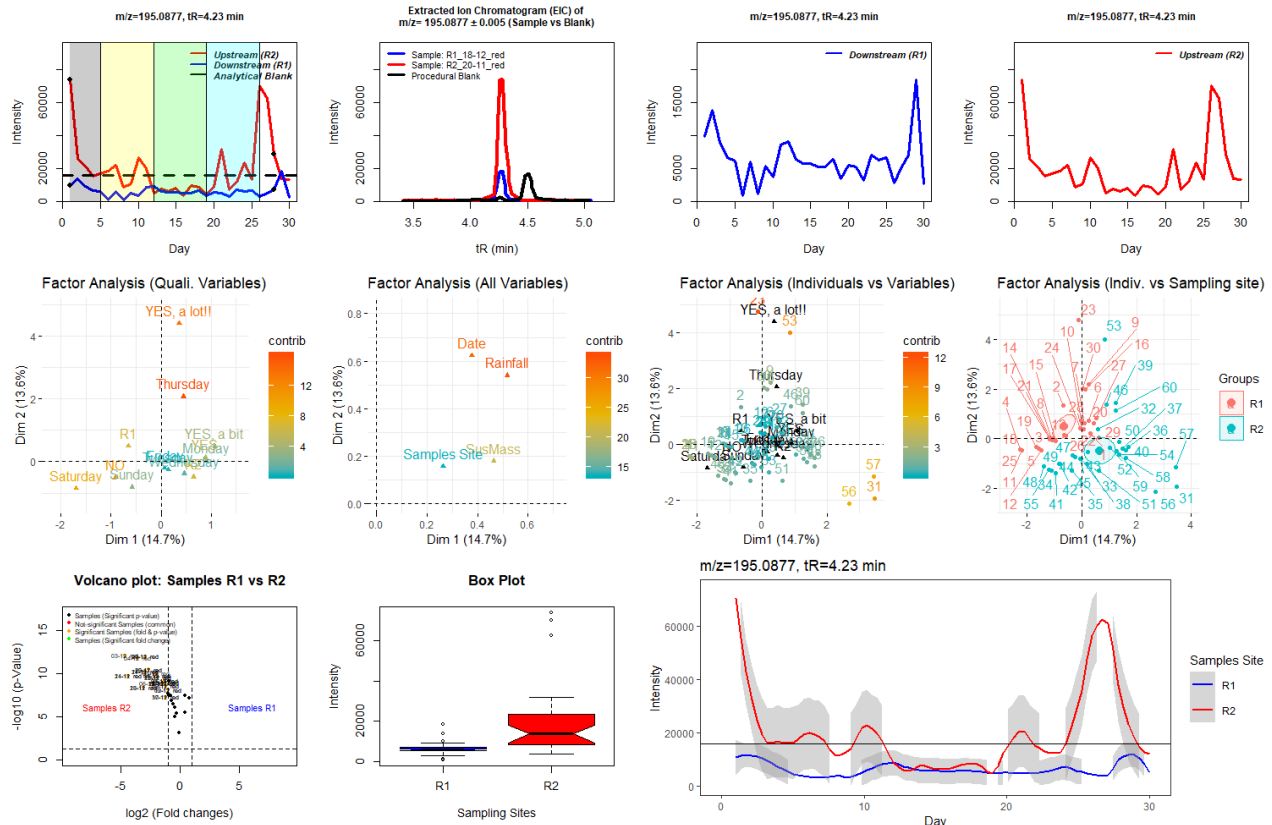
Διάγραμμα 33 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Benzotriazole (BTR)

Ο βιομηχανικός ρύπος Tolytriazole εμφανίζεται περιοδικά στο σημείο R2 κατά την 1^η και 2^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Η περιοδικότητα ίσως να οφείλεται σε κύκλους βιομηχανικής δραστηριότητας. Η μέγιστη αφθονία παρουσιάζεται κατά την 1^η εβδομάδα δειγματοληψίας σε εργάσιμη μέρα. Από την ροή του ποταμού και τις βροχοπτώσεις, εμφανίζεται στο σημείο R1 κατά την 2^η, 3^η και 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας.



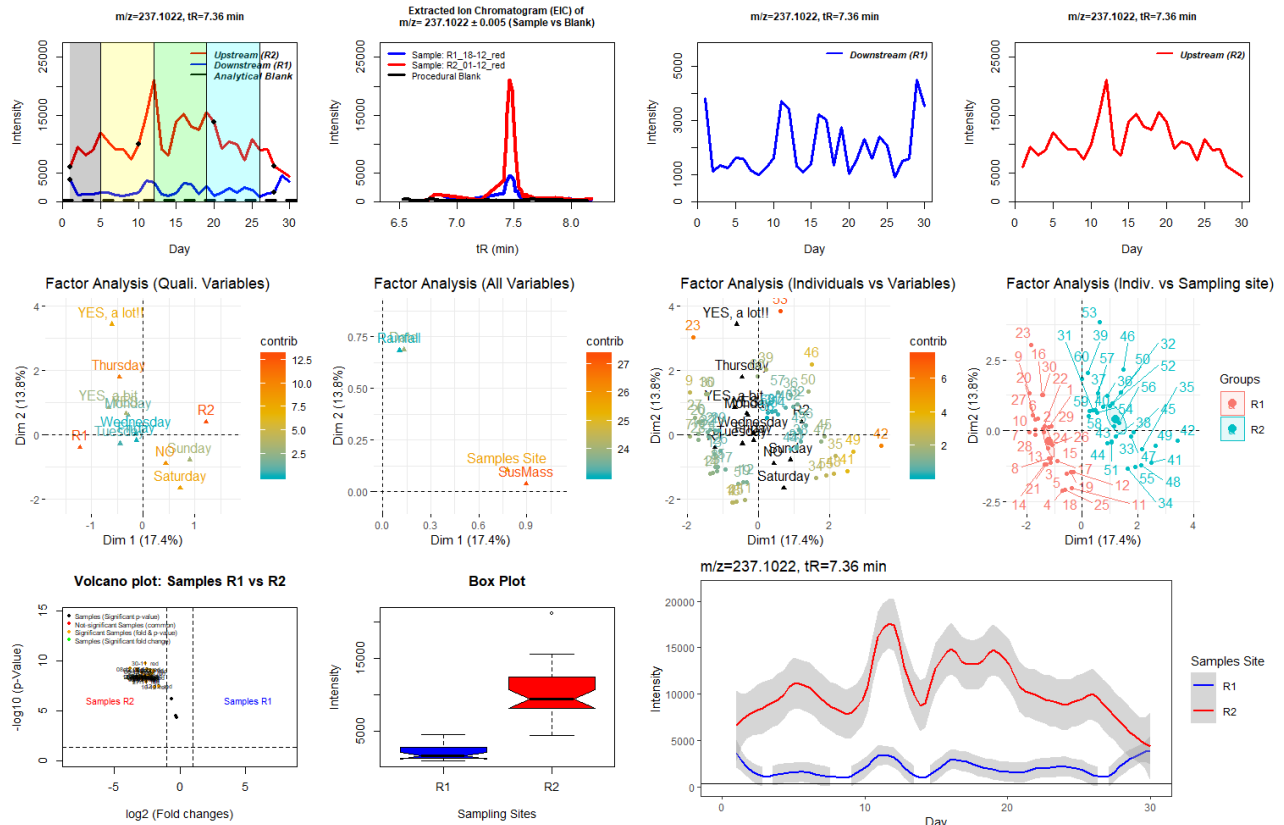
Διάγραμμα 34 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Tolytriazole

Η διεγερτική ουσία, η οποία χρησιμοποιείται και σε φαρμακευτικά σκευάσματα, Caffeine εμφανίζεται στην μέγιστη αφθονία κατά την 1^η και 5^η βδομάδα δειγματοληψίας στο σημείο R2 και σημαντικοί παράγοντες αποτελούν η βροχόπτωση και οι ημέρες δειγματοληψίας.



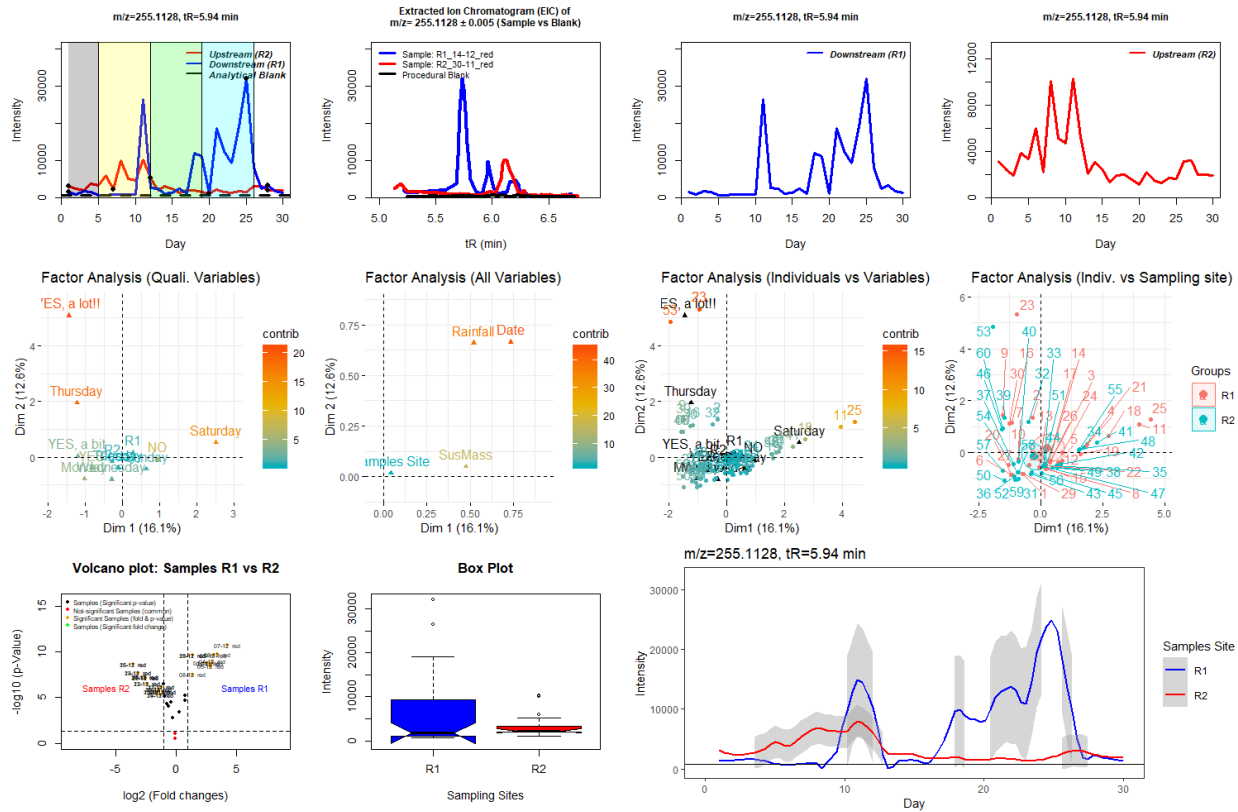
Διάγραμμα 35 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Caffeine

Η φαρμακευτική ουσία Carbamazepine εμφανίζει την μέγιστη αφθονία την Δευτέρα της 3^{ης} εβδομάδας δειγματοληψίας και παρουσιάζει τοπικά μέγιστα μέσα στην ίδια εβδομάδα. Παρόμοια τάση παρουσιάζει και στο R1, με χαμηλότερη αφθονία.



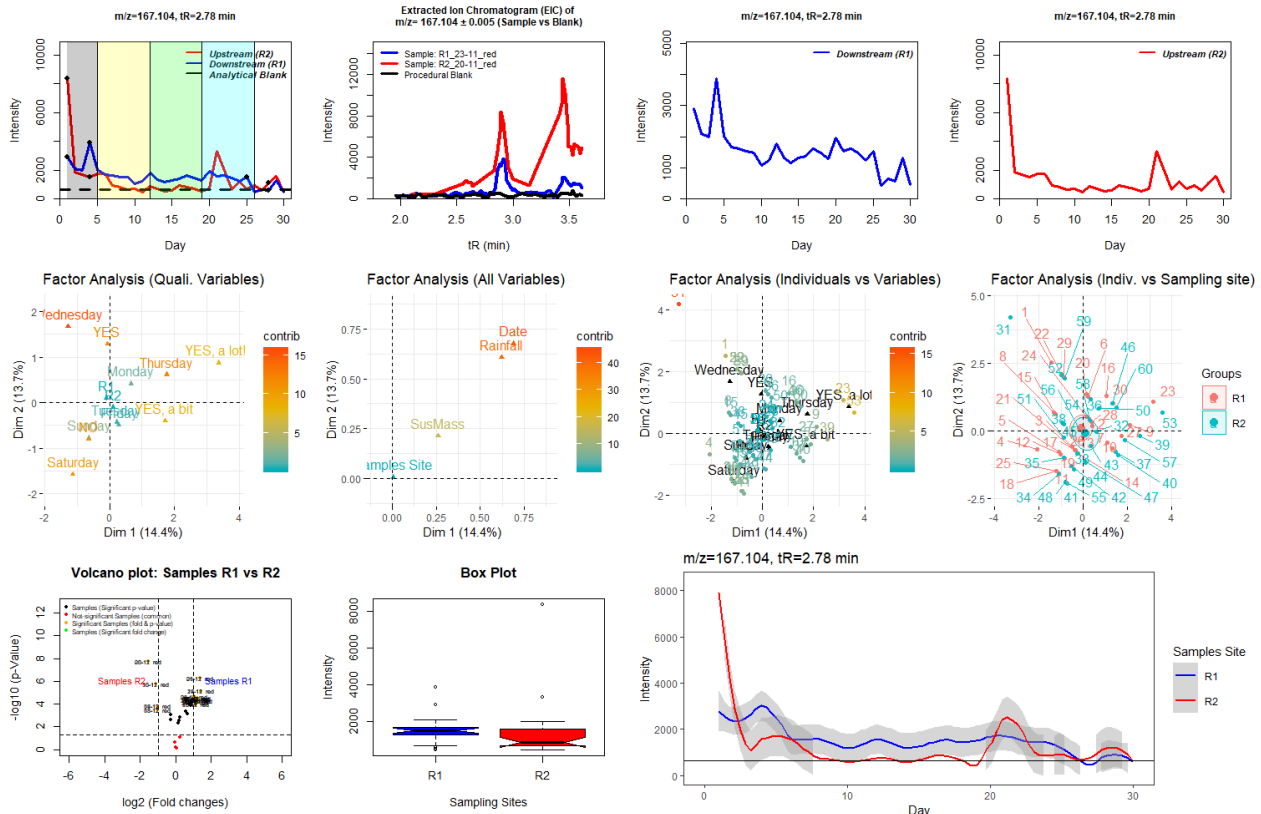
Διάγραμμα 36 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Carbamazepine

Ο μεταβολίτης της Carbamazepine, Carbamazepine -10-Hydroxy, εμφανίζει μεγαλύτερη αφθονία στο R1 από ότι στο R2. Έχει μεγαλύτερη διακύμανση στο R1 και εμφανίζεται κυρίως στο τέλος της 2^{ης}, 3^{ης} και 4^{ης} δειγματοληψίας. Σημαντικοί παράγοντες αποτελούν η βροχόπτωση καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά αλλά και η ημερομηνία δειγματοληψίας.



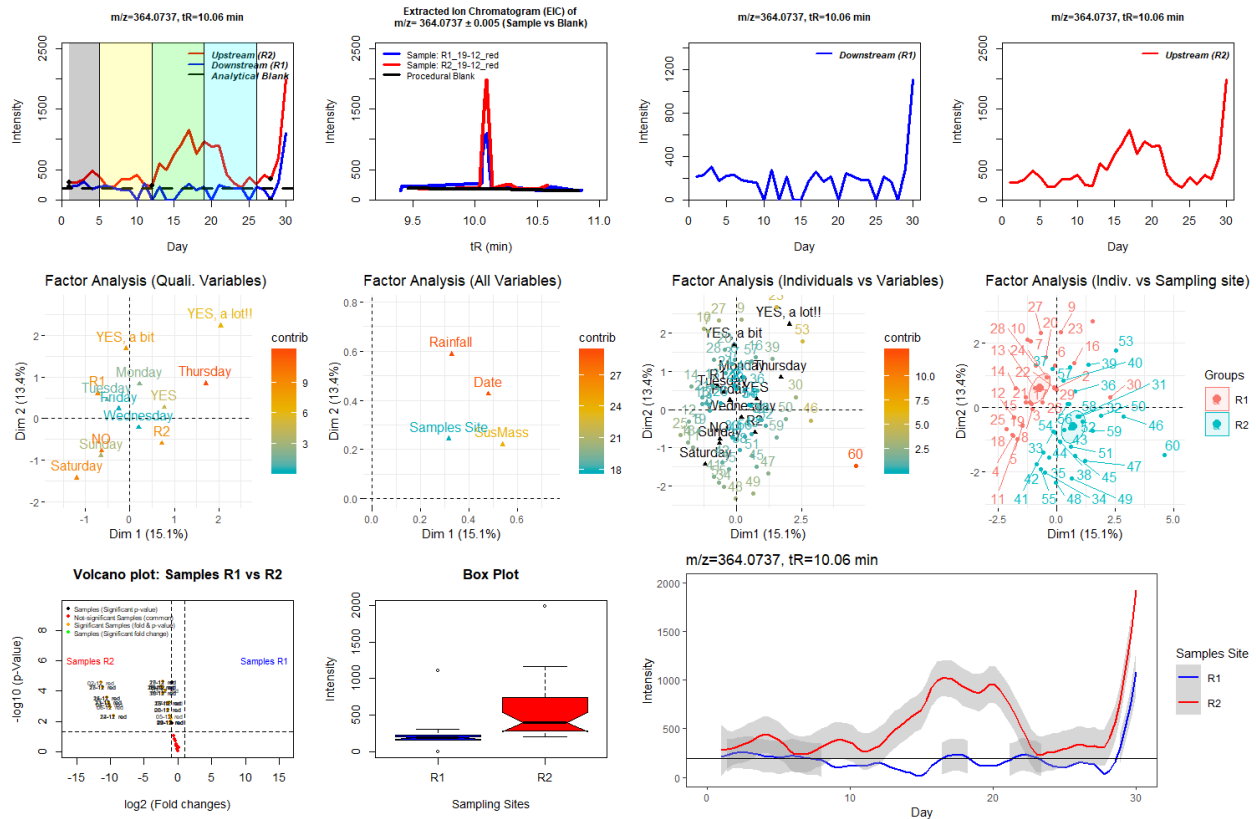
Διάγραμμα 37 - Δεδομένα για την τάση αντίγνωσης της ένωσης Carbamazepine -10-Hydroxy

Η φυτοπροστατευτική ουσία Cyromazine εμφανίζεται κατά την 1^η μέρα δειγματοληψίας και επαναλαμβάνεται κατά την 4^η βδομάδα δειγματοληψίας στο R2 (εργάσιμες μέρες). Μπορεί να παρατηρηθεί επίσης ότι πιθανώς με την ροή του ποταμού και της βροχόπτωσης γίνεται μεταφορά από το R2 στο R1 αλλά εμφανίζεται σε μεγάλη σχετικά αφθονία, αν ληφθεί υπόψη ότι στο R1 πραγματοποιείται ανάμειξη των υδάτων του ποταμού με την θάλασσα.



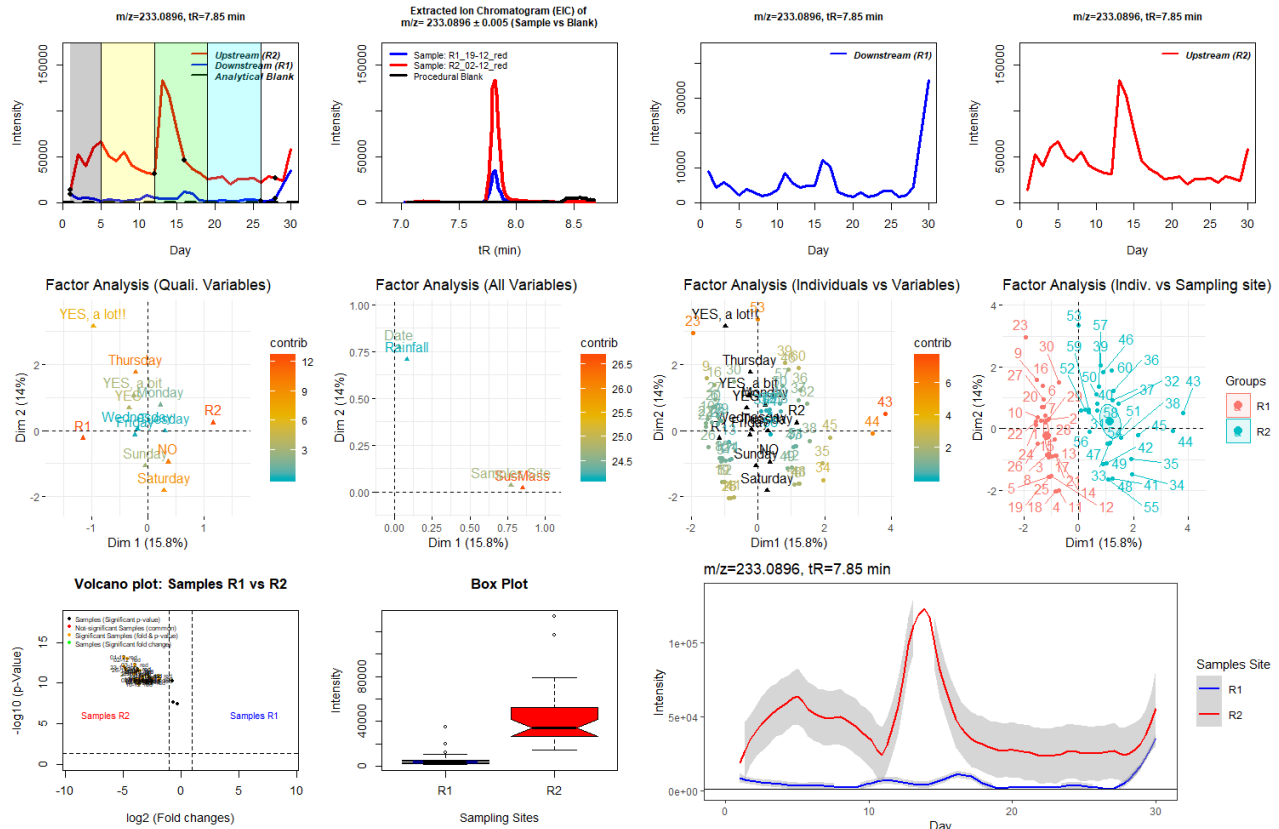
Διάγραμμα 38 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Cyromazine

Η φυτοπροστατευτική ουσία Flufenacet ανιχνεύεται κατά την 3^η-4^η εβδομάδα συνεχόμενα στο R2 και επαναλαμβάνεται η εμφάνισή του κατά την 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας (εργάσιμη) και στο R2 και στο R1. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Μεγαλύτερη επίδραση στην τάση φαίνεται να έχει η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



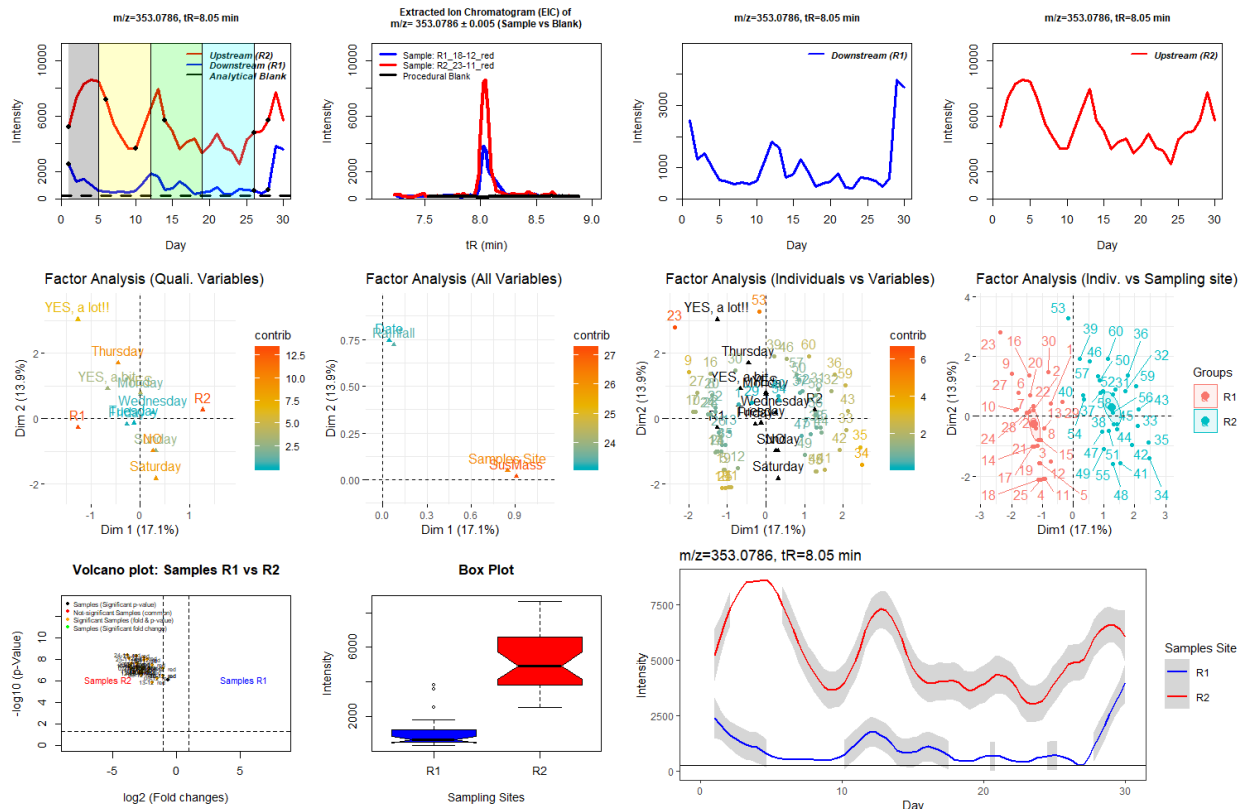
Διάγραμμα 39 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Flufenacet

Η φυτοπροστατευτική ουσία Fluometuron παρουσιάζει μέγιστη αφθονία στην αρχή της 3^{ης} εβδομάδας στο R2 και επανεμφανίζεται στην 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας και στο R2 και στο R1. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2.



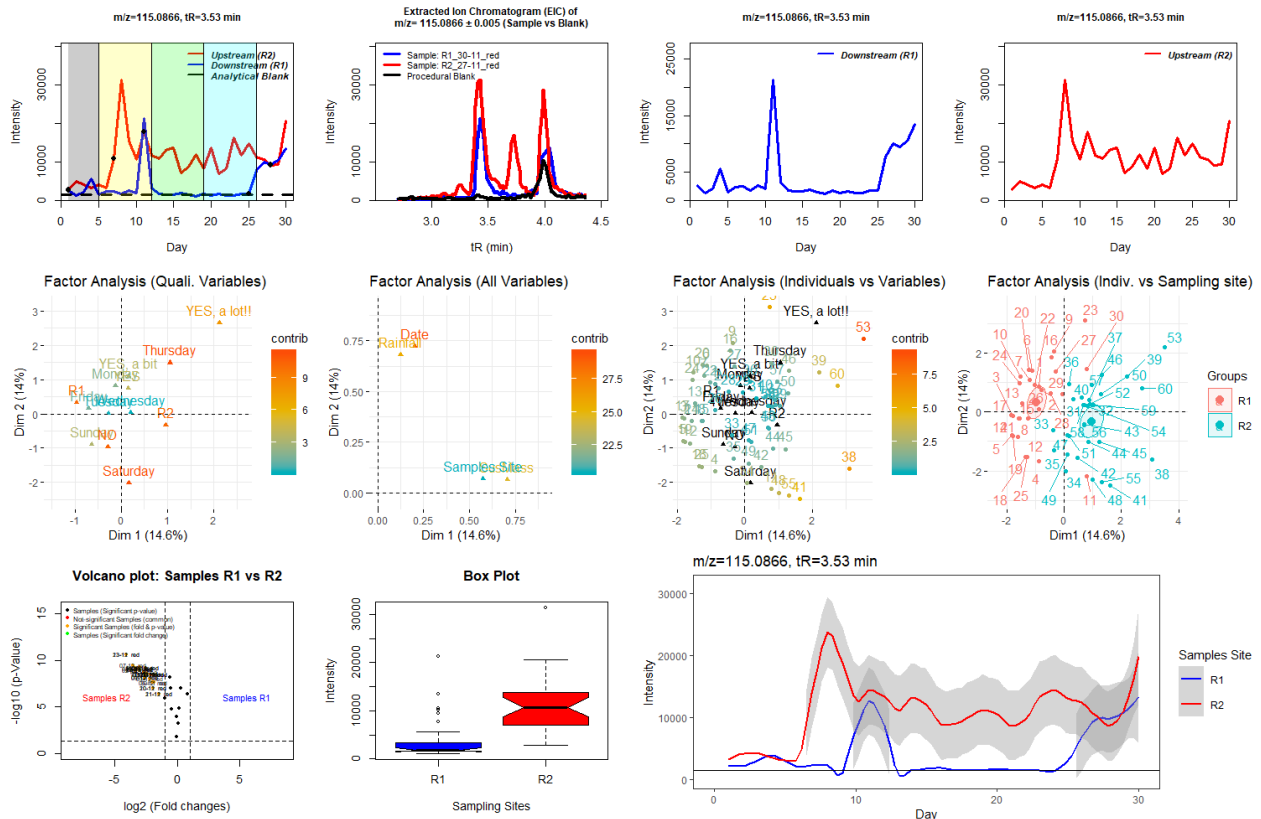
Διάγραμμα 40 - Δεδομένα για την τάση αντίληψης της ένωσης Fluometuron

Η φαρμακευτική ουσία Griseofulvin παρουσιάζει μέγιστα αφθονίας στο τέλος της 1^{ης} εβδομάδας, στην αρχή της 3^{ης} εβδομάδας και στο μέσο της 5^{ης} εβδομάδας δειγματοληψίας (εργάσιμες) στο R2 (συχνότητα εμφάνισης 100%). Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Στο R1 παρουσιάζει μέγιστη αφθονία κατά το μέσο της 5^{ης} εβδομάδας δειγματοληψίας (3 φορές χαμηλότερη συγκέντρωση από το R2).



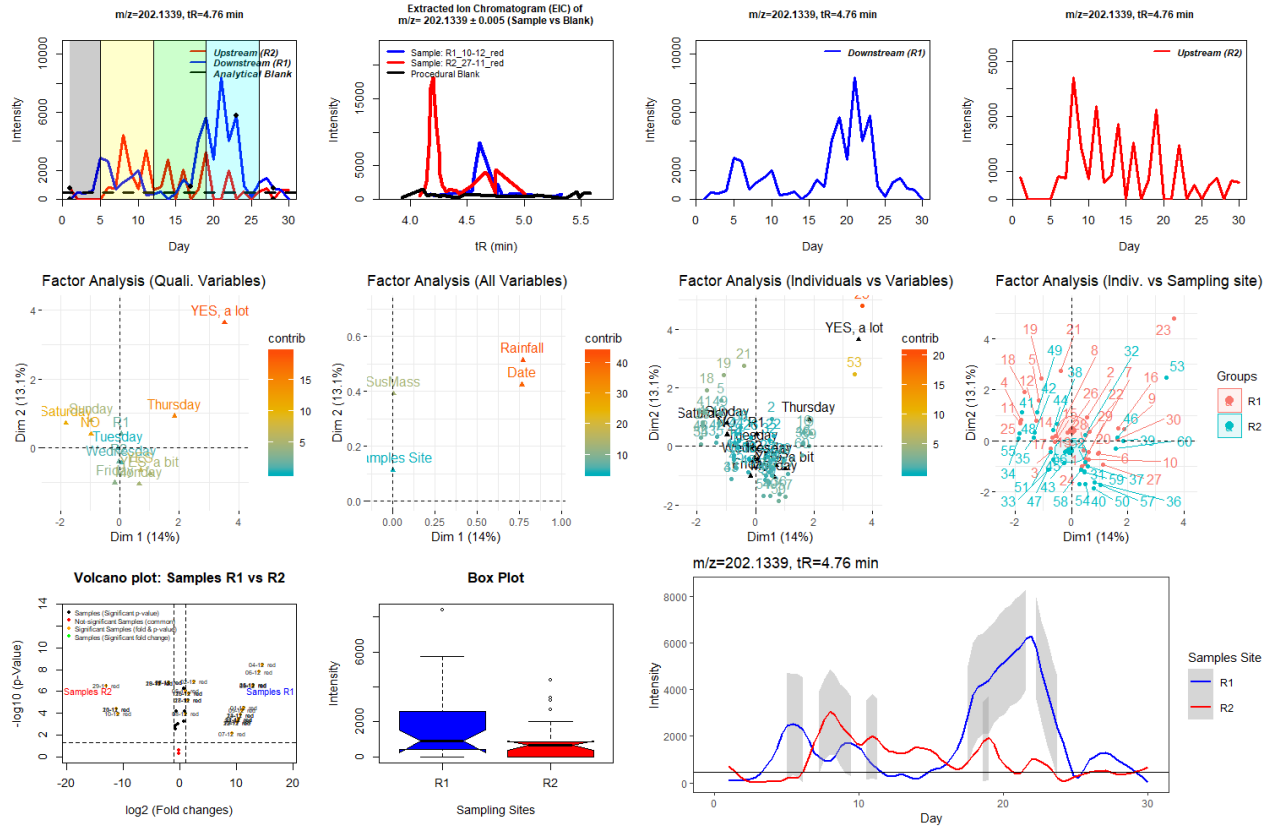
Διάγραμμα 41 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Griseofulvin

Ο βιομηχανικός ρύπος Imidazolidinon- 1-3-Dimethyl-2- εμφανίζει ολική μέγιστη αφθονία στο μέσο της 2^{ης} εβδομάδας δειγματοληψίας στο R2 και 3 μέρες μετά εμφανίζει ολική μέγιστη αφθονία στο R1 (λόγω ροής και βροχόπτωσης). Στο R2 παραμένει σταθερή η αφθονία, ενώ στο R1 επανεμφανίζεται στην αρχή της 5^{ης} εβδομάδας. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2.



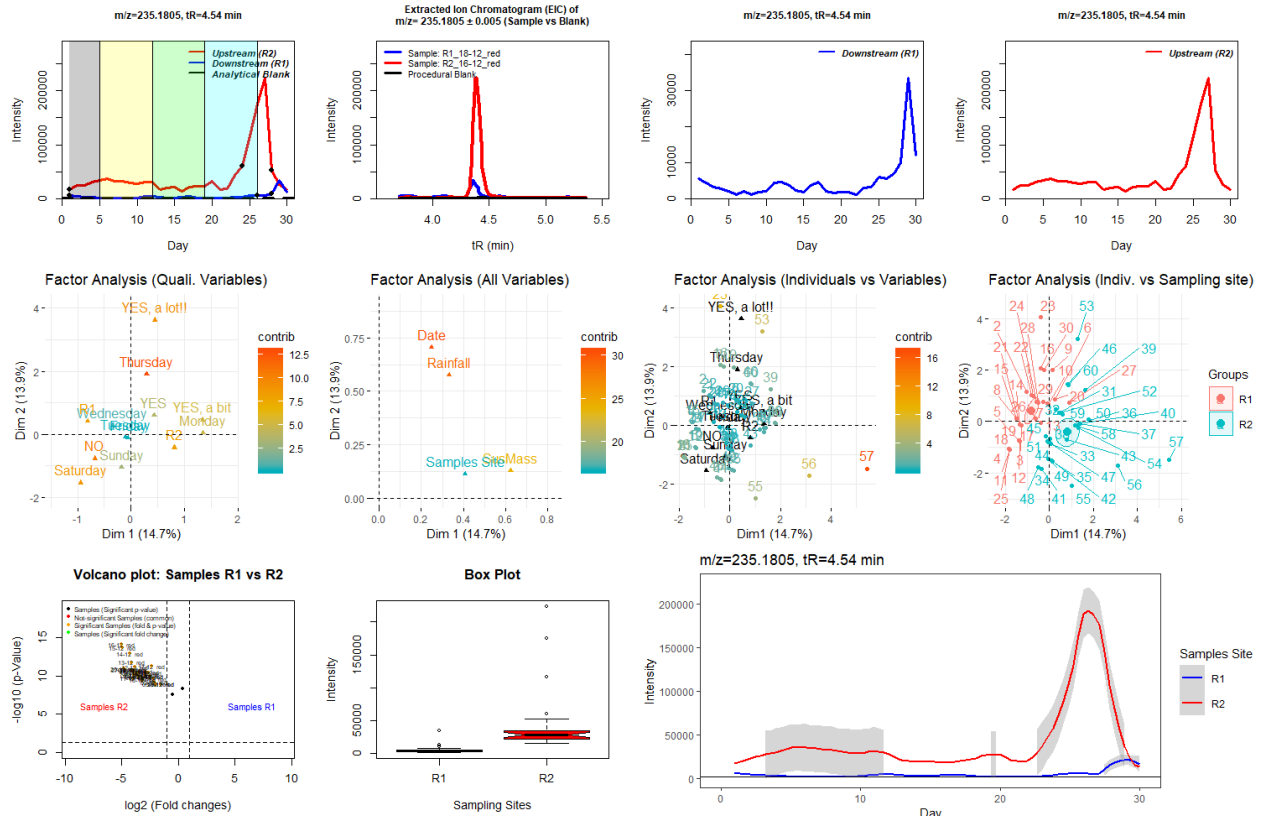
Διάγραμμα 42 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Imidazolidinon- 1-3-Dimethyl-2-

Η φαρμακευτική ουσία Indanazoline εμφανίζεται σε χαμηλή αφθονία επαναλαμβανόμενα στο R2, ενώ στο R1 εμφανίζεται κατά την 2^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R1.



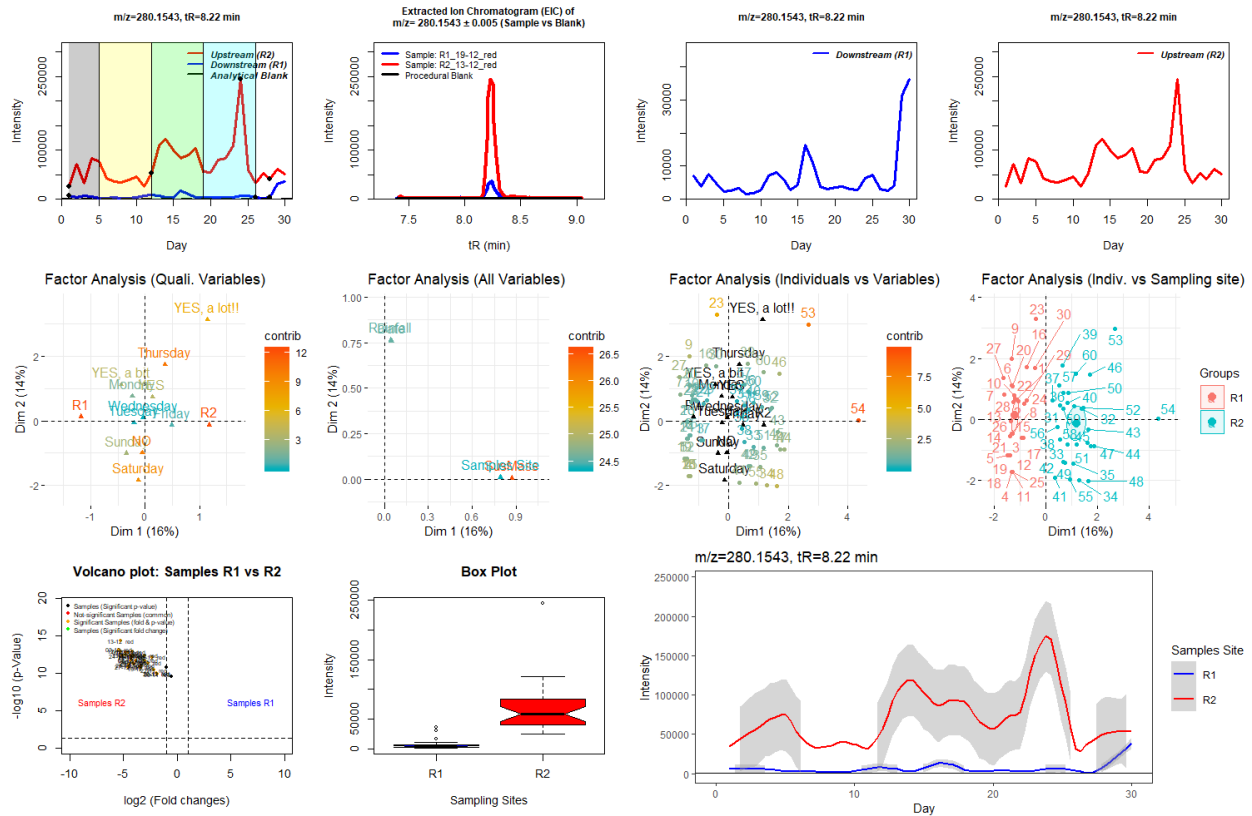
Διάγραμμα 43 – Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Indanazoline

Η φαρμακευτική ουσία Lidocaine εμφανίζεται σε χαμηλή αφθονία επαναλαμβανόμενα στο R2 μέχρι την 5^η εβδομάδα όπου και παρουσιάζει ολικό μέγιστο. Αντίστοιχα στο R1 εμφανίζεται μέγιστο μετά από μία μέρα από το μέγιστο του R2. Σημαντικό παράγοντα αποτελεί η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



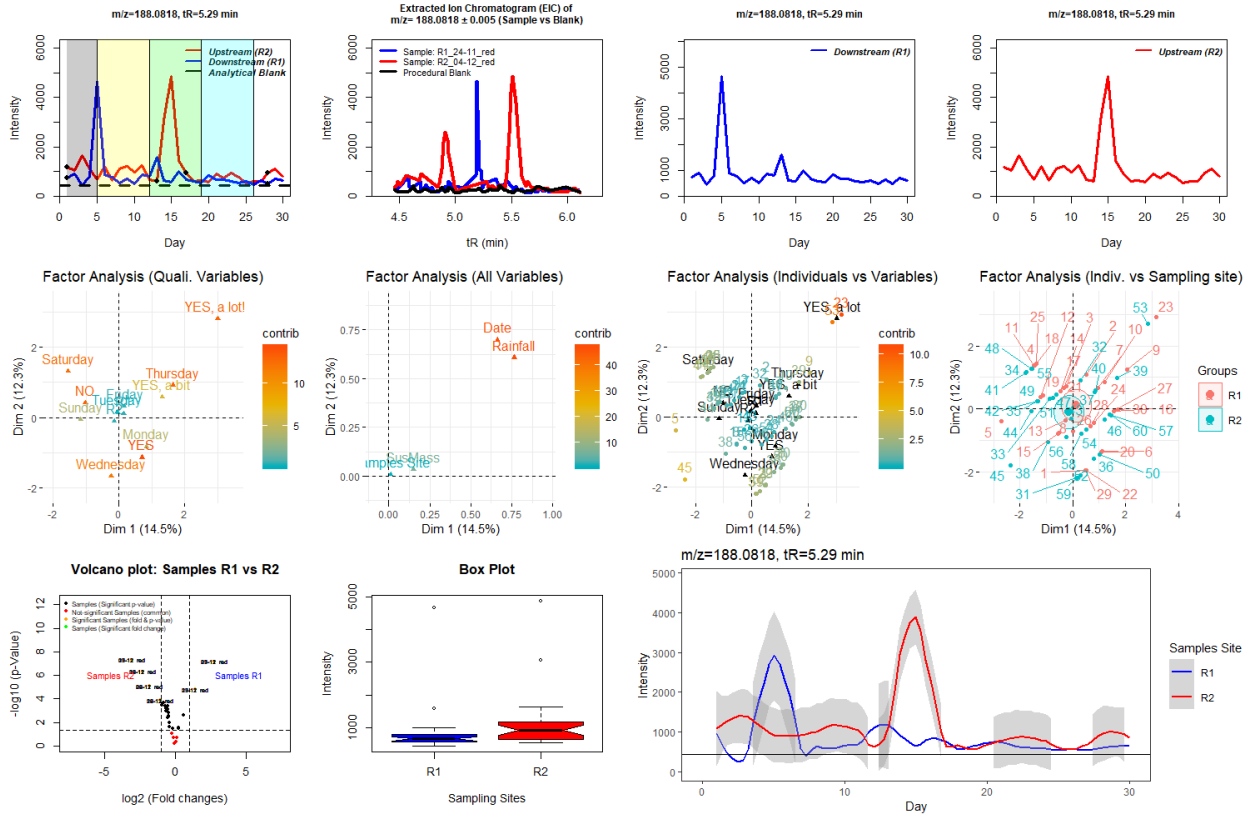
Διάγραμμα 44 - Δεδομένα για την τάση αντίχενσης της ένωσης Lidocaine

Η φυτοπροστατευτική ουσία Metalaxyl επαναλαμβάνεται στην 3^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R2 και λόγω της ροής του ποταμού εμφανίζεται στο R1 στο μέσο της 5^{ης} βδομάδας δειγματοληψίας. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας και υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στο R2.



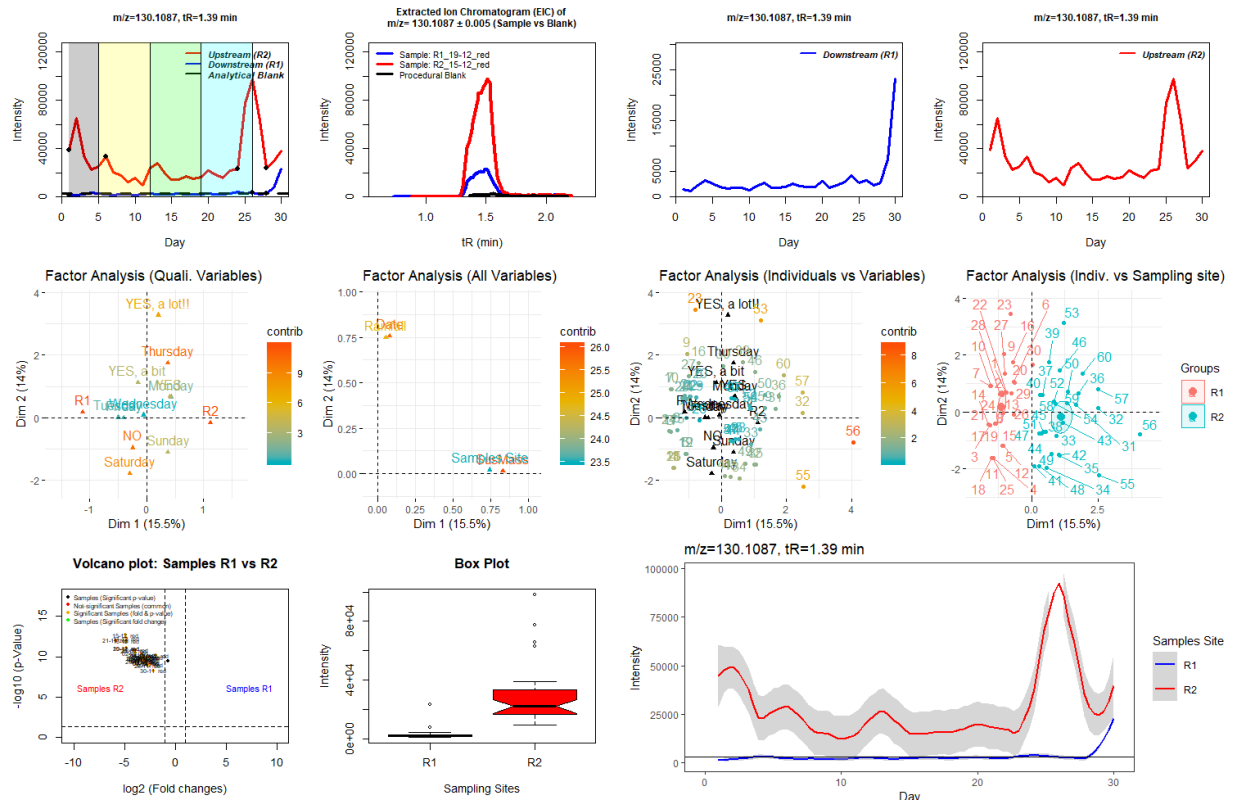
Διάγραμμα 45 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Metalaxyl

Ο μεταβολίτης φυτοπροστατευτικής ουσίας Metamitron-desamino εμφανίζεται την πρώτη μέρα της 2^{ης} βδομάδας δειγματοληψίας στο R1 και στο μέσο της 3^{ης} βδομάδας στο R2. Σημαντικό παράγοντα αποτελεί η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



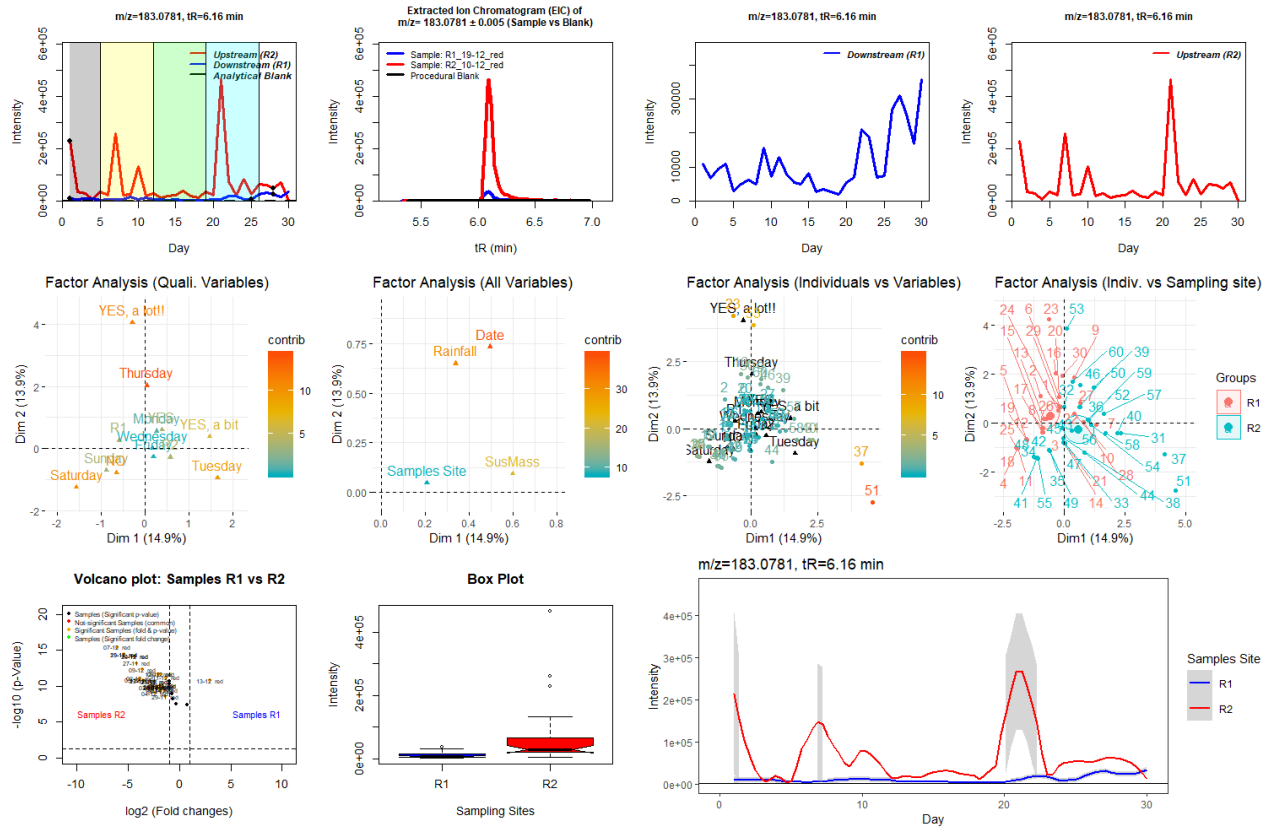
Διάγραμμα 46 - Δεδομένα για την τάση αντίχησης της ένωσης Metamitron-desamino

Η φαρμακευτική ουσία Metformin εμφανίζει μέγιστα αφθονίας κατά την 1^η και 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R2 με μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας. Μετά την εμφάνιση στο R2 κατά την 5^η εβδομάδα, ακολουθεί η εμφάνισή του στο R1. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



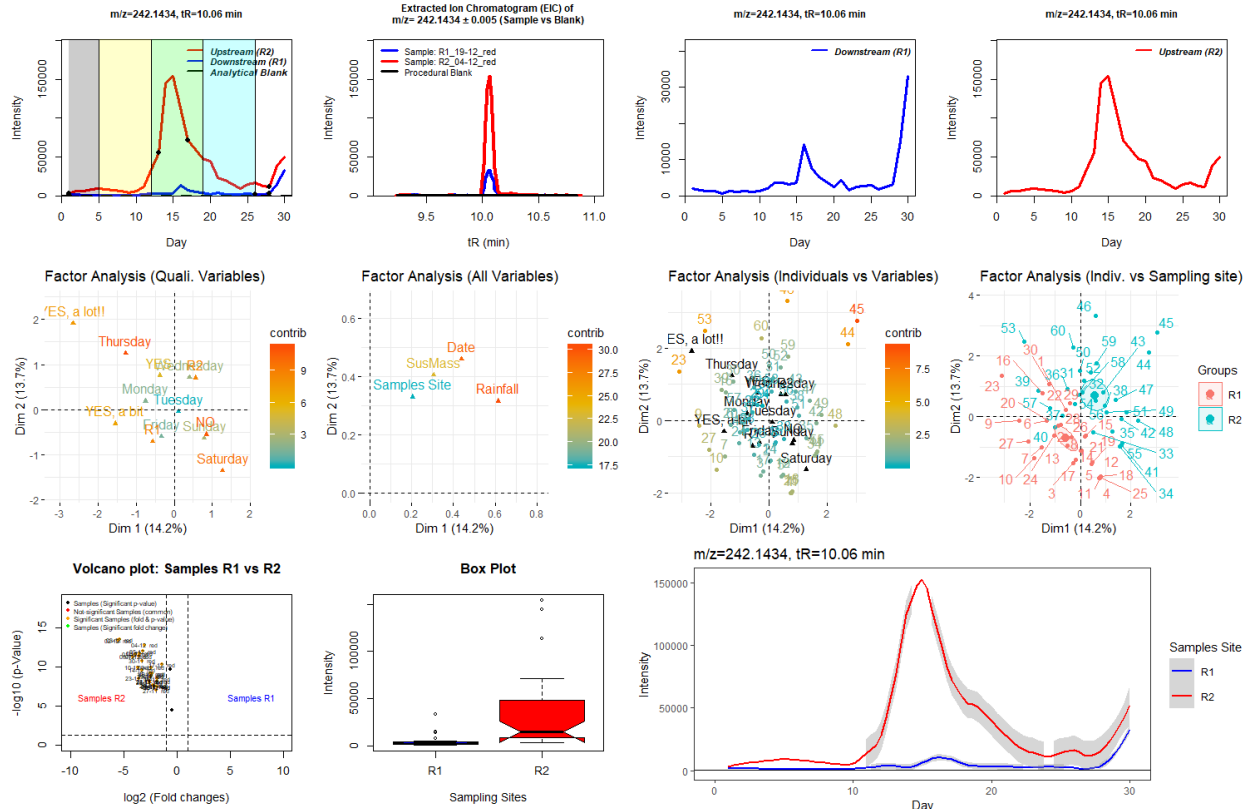
Διάγραμμα 47 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Metformin

Ο βιομηχανικός ρύπος Phosphate-triethyl ανιχνεύεται κατά την 1^η, 2^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R2 σημείο δειγματοληψίας. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



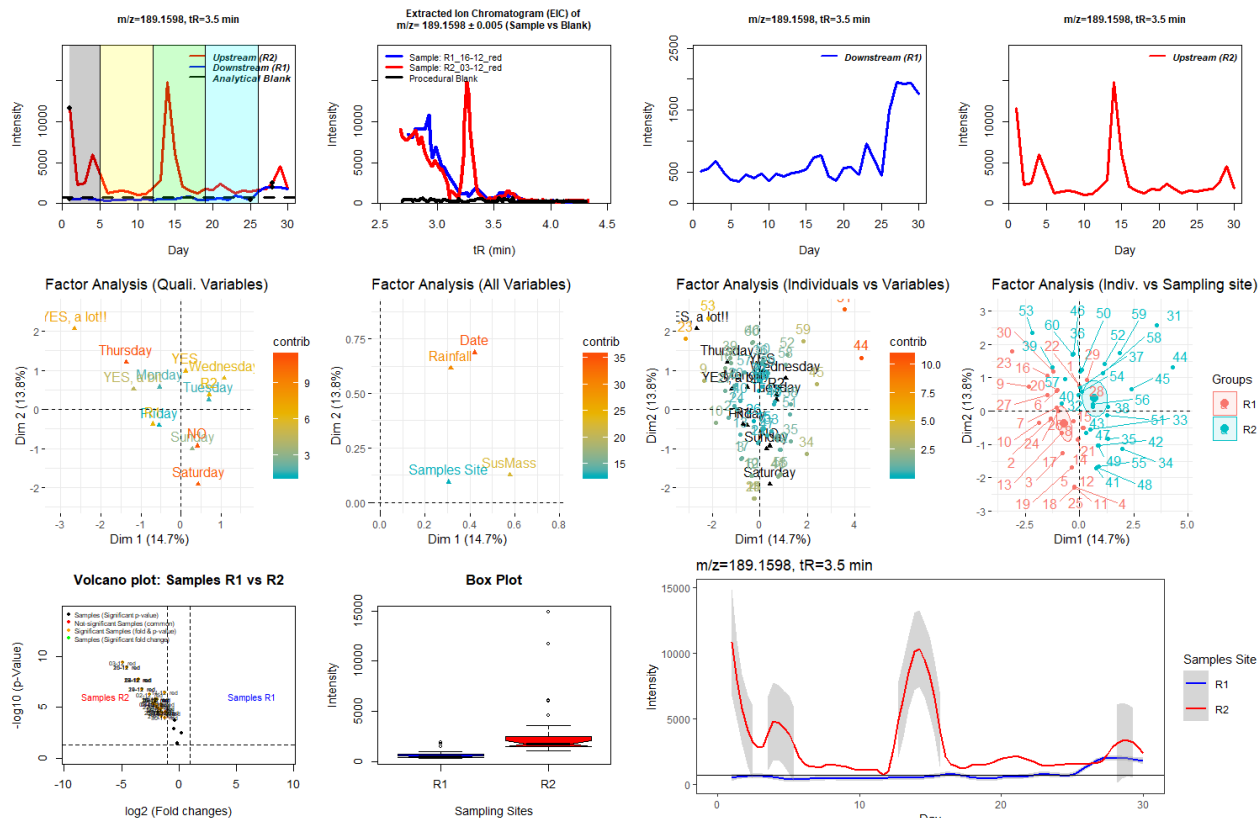
Διάγραμμα 48 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Phosphate-triethyl

Η φυτοπροστατευτική ουσία Prometryn εμφανίζει μέγιστη αφθονία κατά την 3^η εβδομάδα και επανεμφανίζεται στην 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας, το σημείο δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



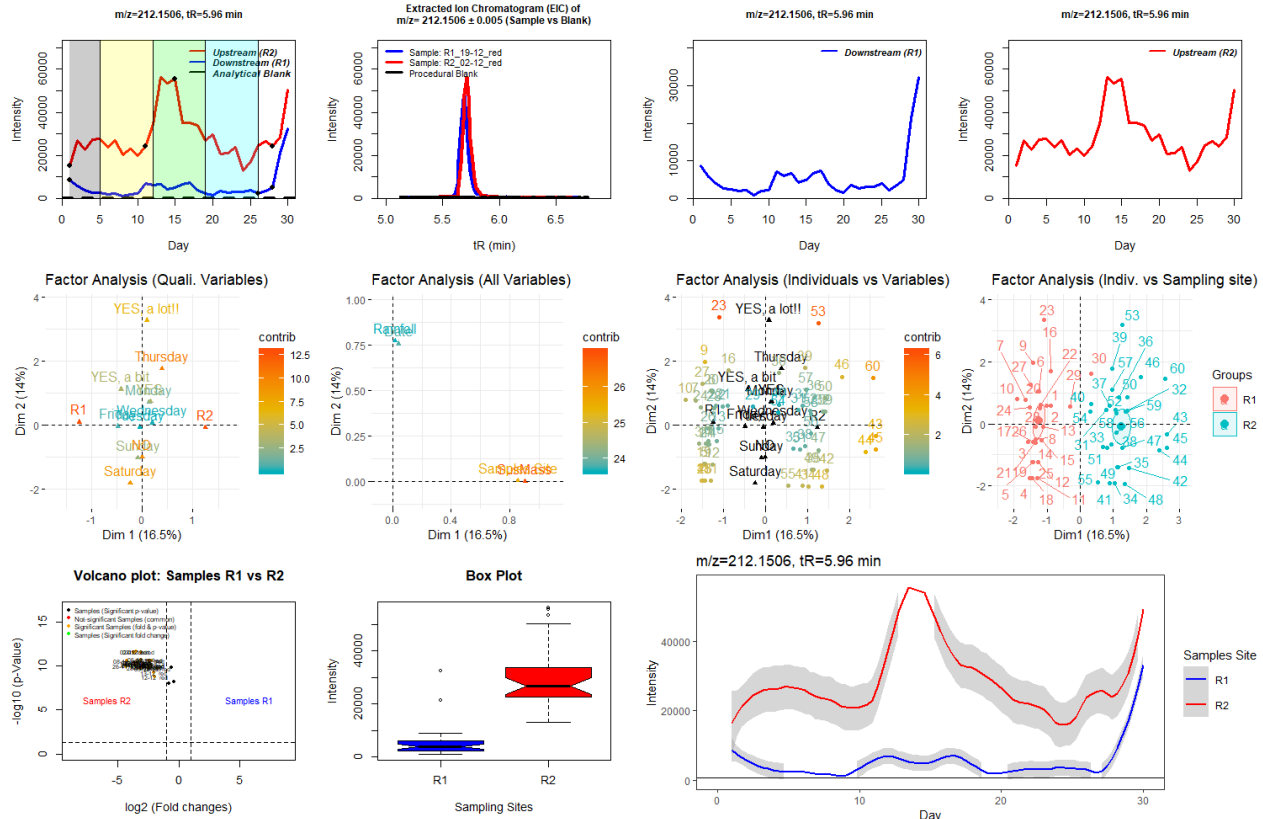
Διάγραμμα 49 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Prometryn

Η φυτοπροστατευτική ουσία Propamocarb εμφανίζει μέγιστη αφθονία κατά την 3^η εβδομάδα, ενώ ανιχνεύεται και στην 1^η και 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



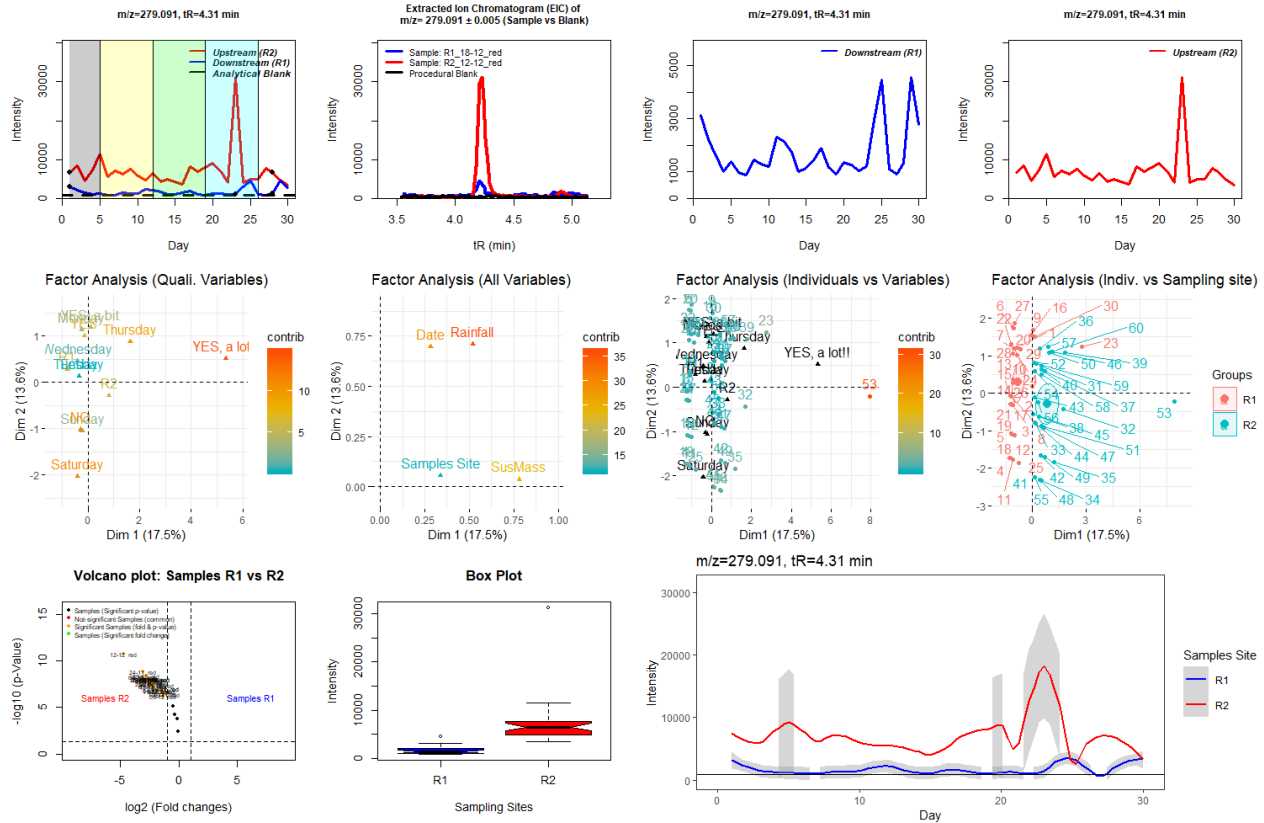
Διάγραμμα 50 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Propamocarb

Το προϊόν μετατροπής της Propazine, Propazine-2-hydroxy (Prometon-Hydroxy), εμφανίζει μέγιστη αφθονία κατά την 3^η και 5^η εβδομάδα, όπου εμφανίζεται και στο R1. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2 καθώς και υψηλότερα επίπεδα.



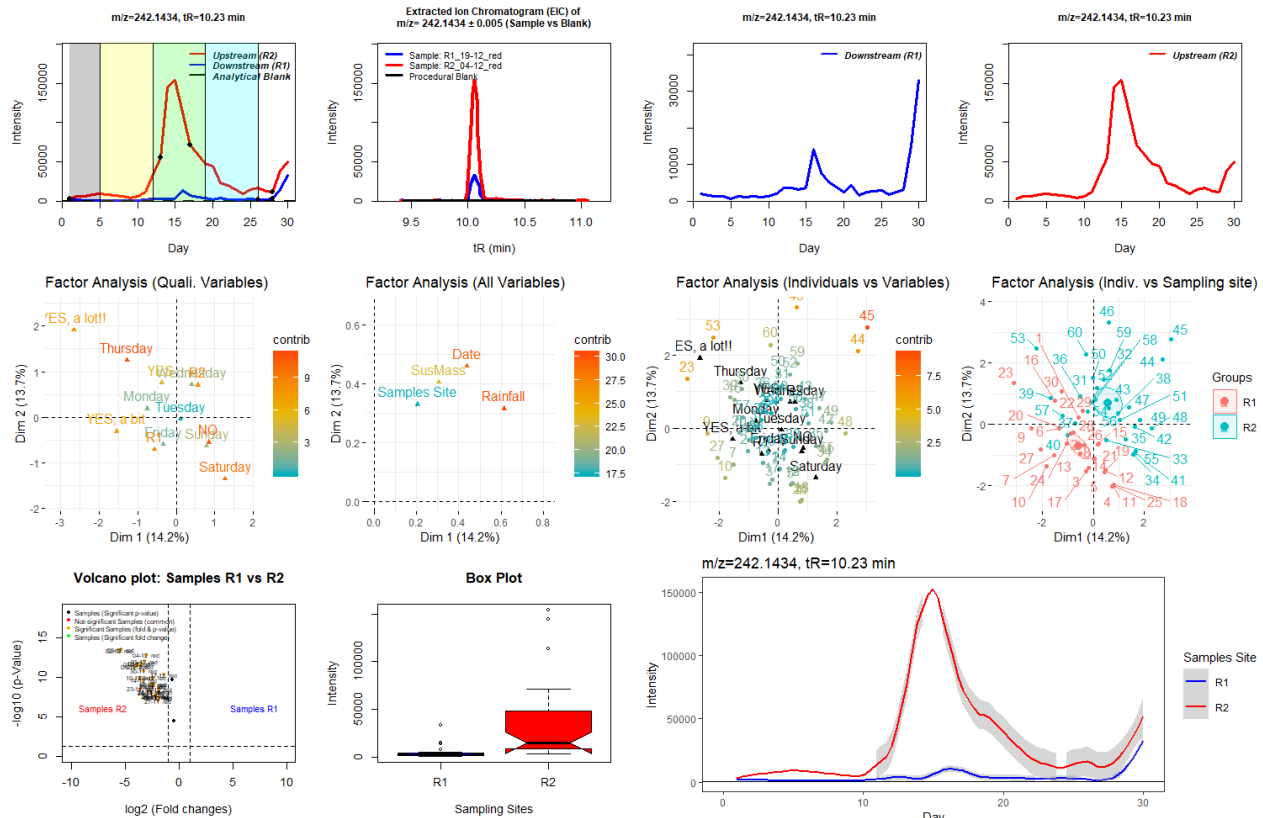
Λιάγραμμα 51 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Propazine-2-hydroxy (Prometon-Hydroxy)

Η φαρμακευτική ουσία Sulfadimidine (Sulfamethazine) είναι παρούσα όλες τις μέρες στο R2 και παρουσιάζει μέγιστο στο μέσο της 4^{ης} βδομάδας δειγματοληψίας. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2.



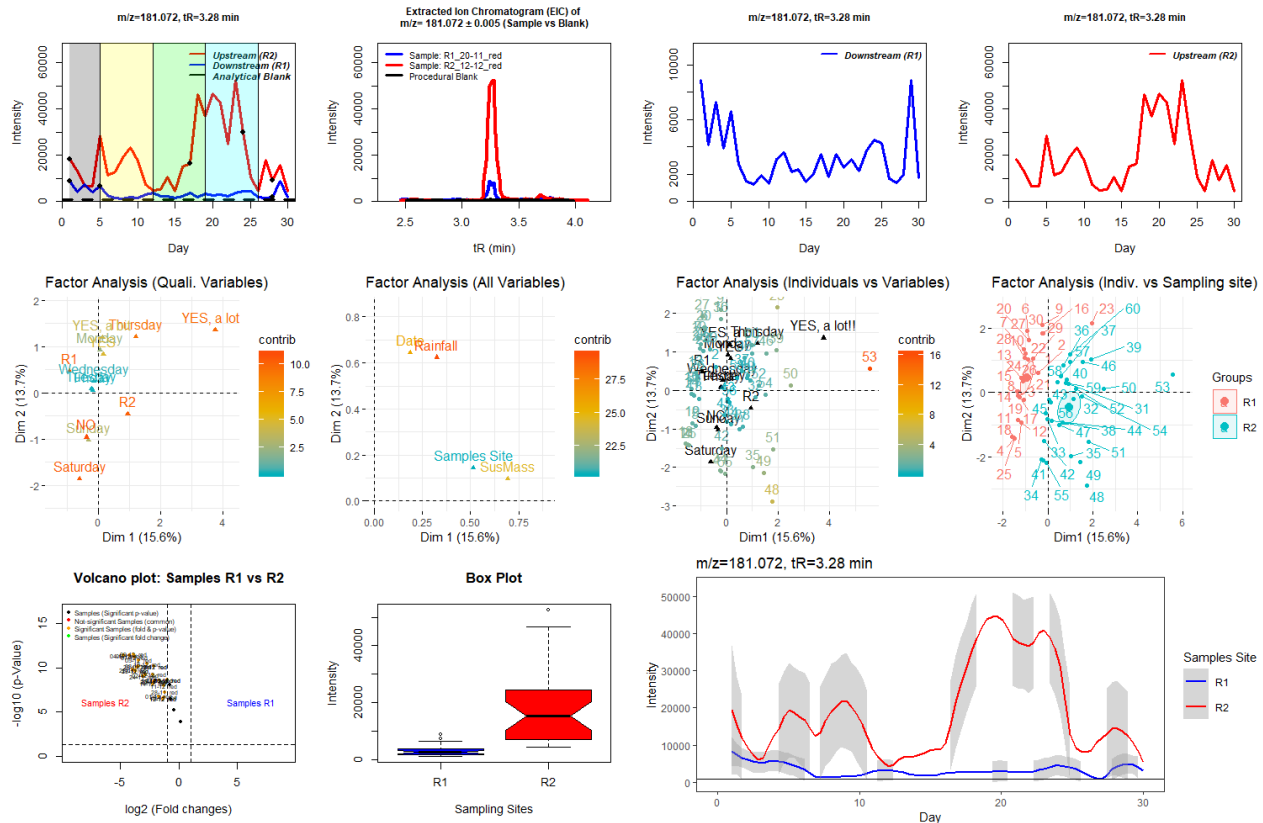
Διάγραμμα 52 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Sulfadimidine (Sulfamethazine)

Η φυτοπροστατευτική ουσία Terbutryn (ρυθμίζεται από την Dir 2013/39/EE) εμφανίζει μέγιστη αφθονία κατά την 3^η εβδομάδα και επανεμφανίζεται στην 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας, το σημείο δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



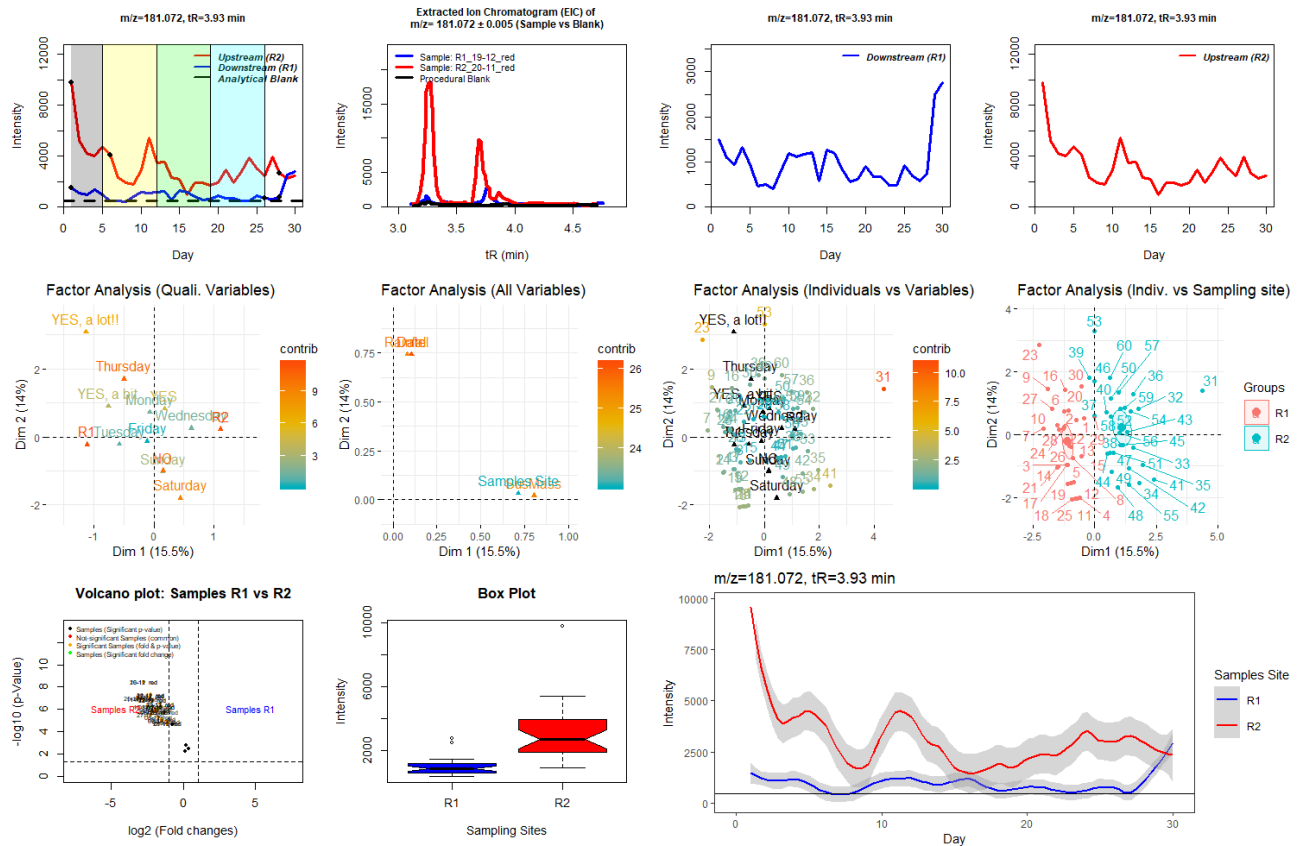
Διάγραμμα 53 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Terbutryn

Ο μεταβολίτης της καφεΐνης, Theobromine, εμφανίζεται περιοδικά κατά την 2^η, 3^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2 (μέση συγκέντρωση 233 ng/L). Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



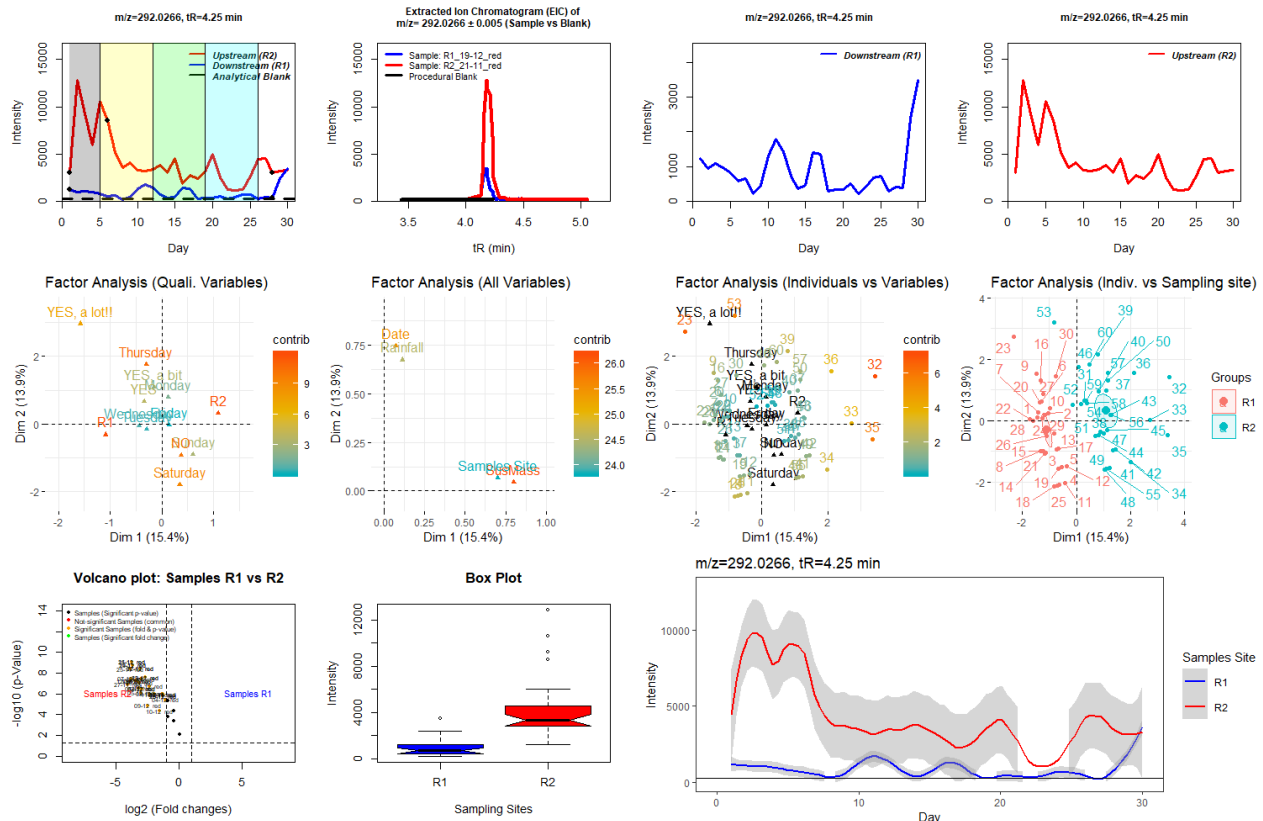
Διάγραμμα 54 - Δεδομένα για την τάση αντίχεισης της ένωσης Theobromine

Ο μεταβολίτης της καφεΐνης, Theophylline, εμφανίζεται περιοδικά κατά την 1^η και 2^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



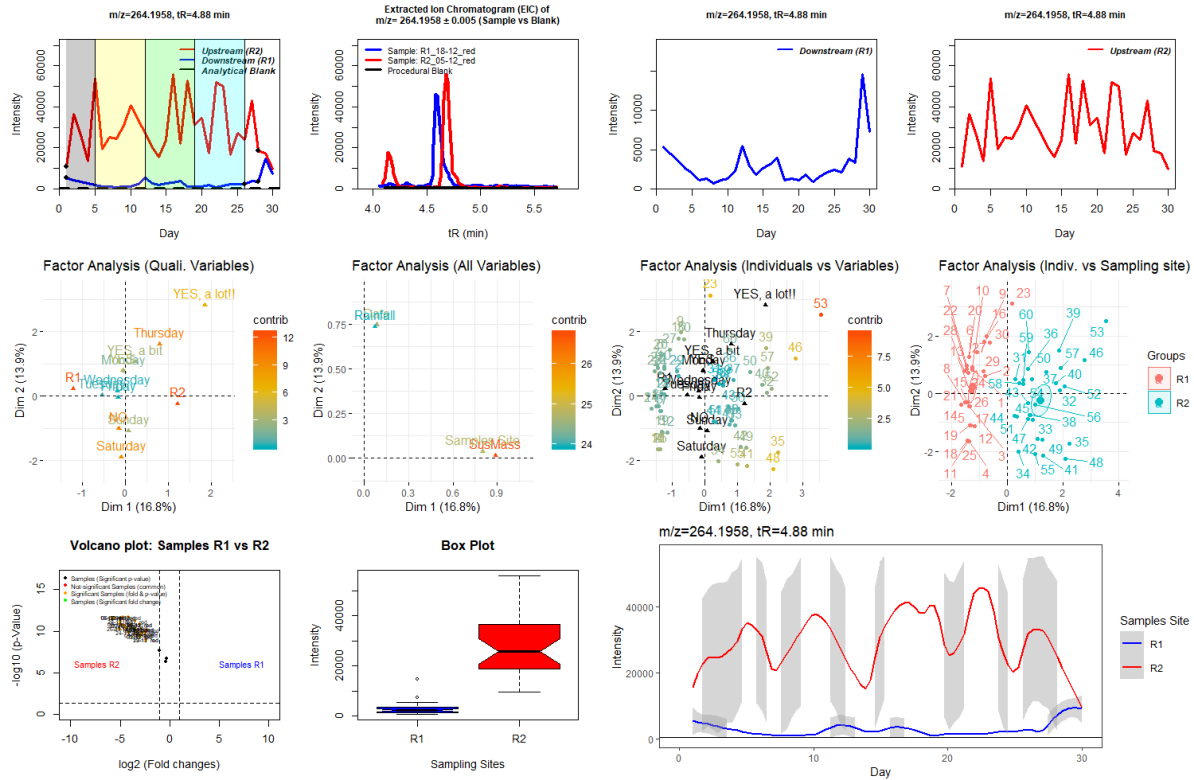
Διάγραμμα 55 - Δεδομένα για την τάση αντίχρεωσης της ένωσης Theophylline

Η φυτοπροστατευτική ουσία Thiamethoxam εμφανίζεται περιοδικά κατά την 1^η και 2^η εβδομάδα δειγματοληψίας. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



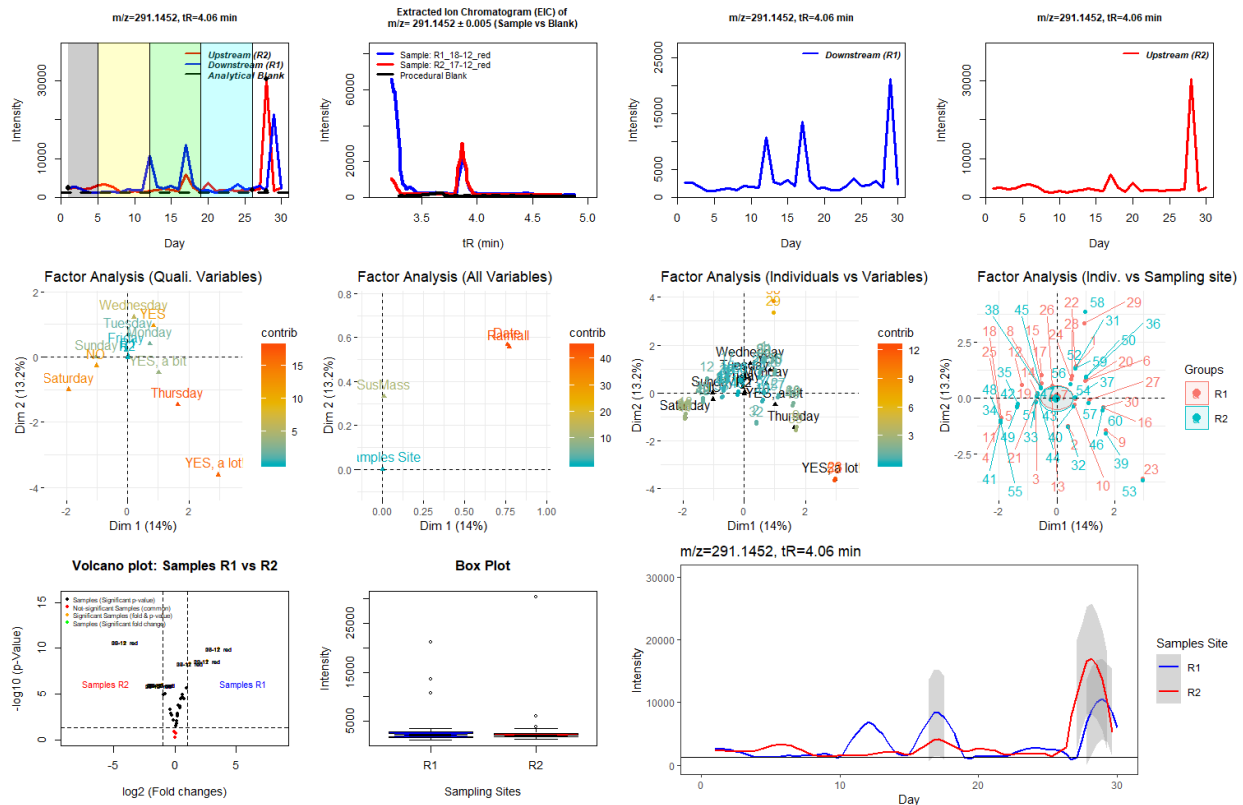
Διάγραμμα 56 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Thiamethoxam

Η φαρμακευτική ουσία Tramadol εμφανίζεται κάθε εβδομάδα της δειγματοληψίας στο R2 (συχνότητα εμφάνισης 100%) με μεγάλη διακύμανση μεταξύ των ημερών, με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με το R1 και στο μέσο της 5^{ης} εβδομάδας στο R1.



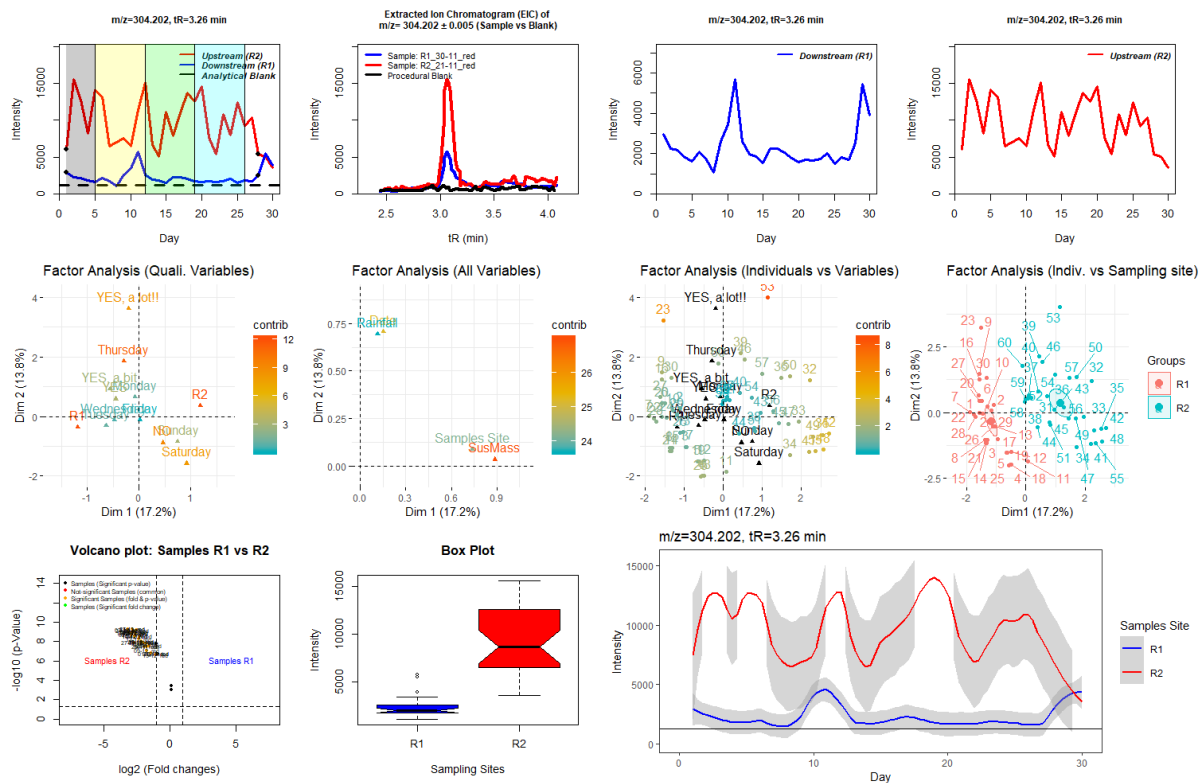
Διάγραμμα 57 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Tramadol

Η φαρμακευτική ουσία Trimethoprim εμφανίζεται περιοδικά την 3^η και 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R1 και την 5^η εβδομάδα στο R2. Ας σημειωθεί ότι το Trimethoprim impurity B, έχει ανιχνευτεί με ενδιαφέρουσα τάση κυρίως κατά την 1^η και 2^η βδομάδα δειγματοληψίας. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



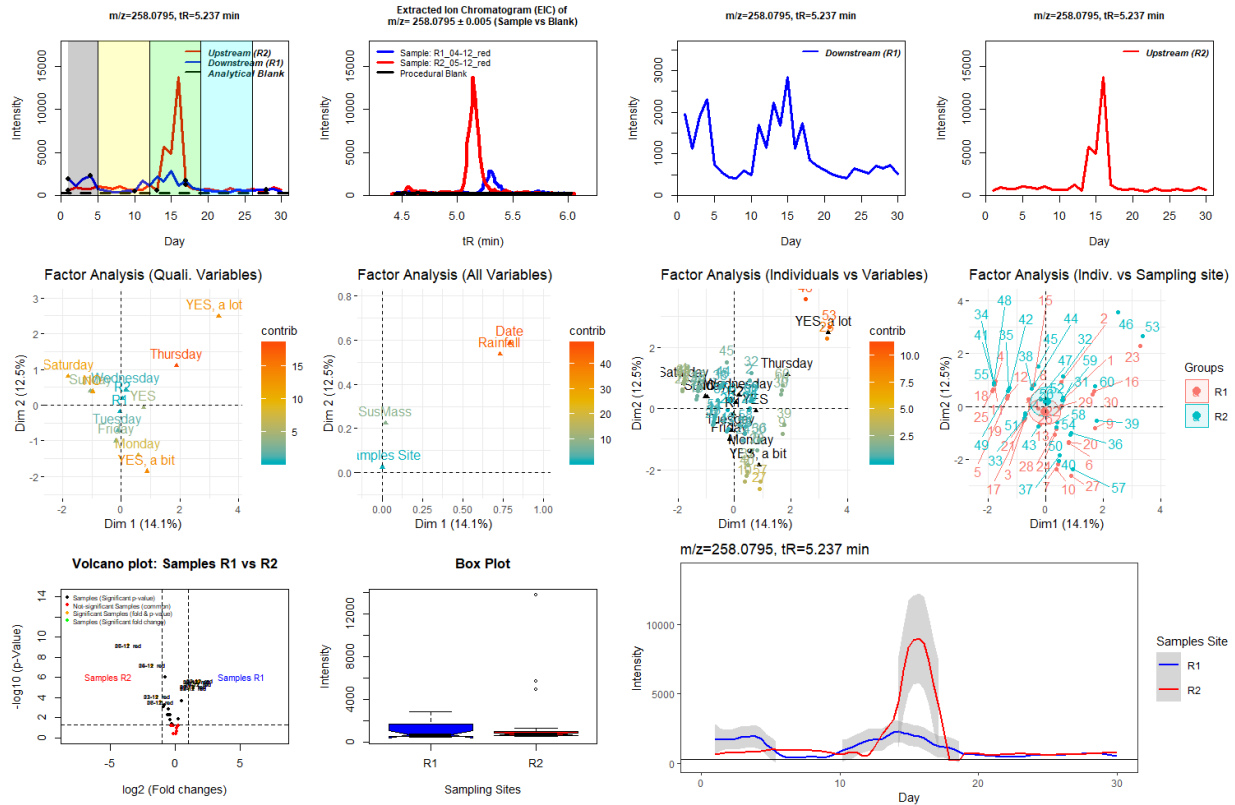
Διάγραμμα 58 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Trimethoprim

Η φαρμακευτική ουσία Vildagliptin εμφανίζεται κάθε εβδομάδα της δειγματοληψίας στο R2 με μεγάλη διακύμανση μεταξύ των ημερών και εμφανίζεται περιοδικά στο R1 την 2^η και 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας.



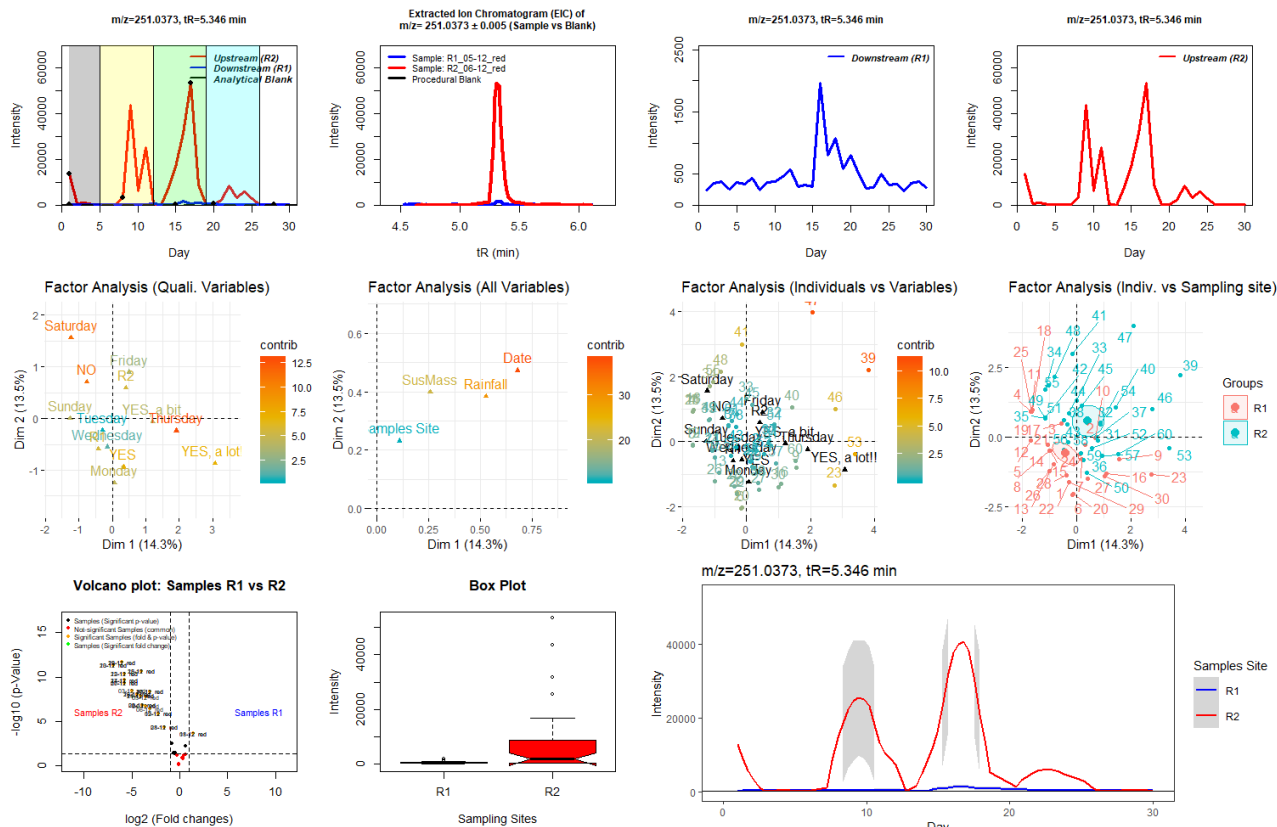
Διάγραμμα 59 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Vildagliptin

Ο μεταβολίτης του Metolachlor, Metolachlor CGA 368208, εμφανίζεται περιοδικά κατά την διάρκεια της 3^{ης} βδομάδας δειγματοληψίας στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά. Η μητρική ένωση Metolachlor ανιχνεύεται μέχρι και την 2^η βδομάδα δειγματοληψίας και την 3^η βδομάδα ακολουθεί ο μεταβολίτης.



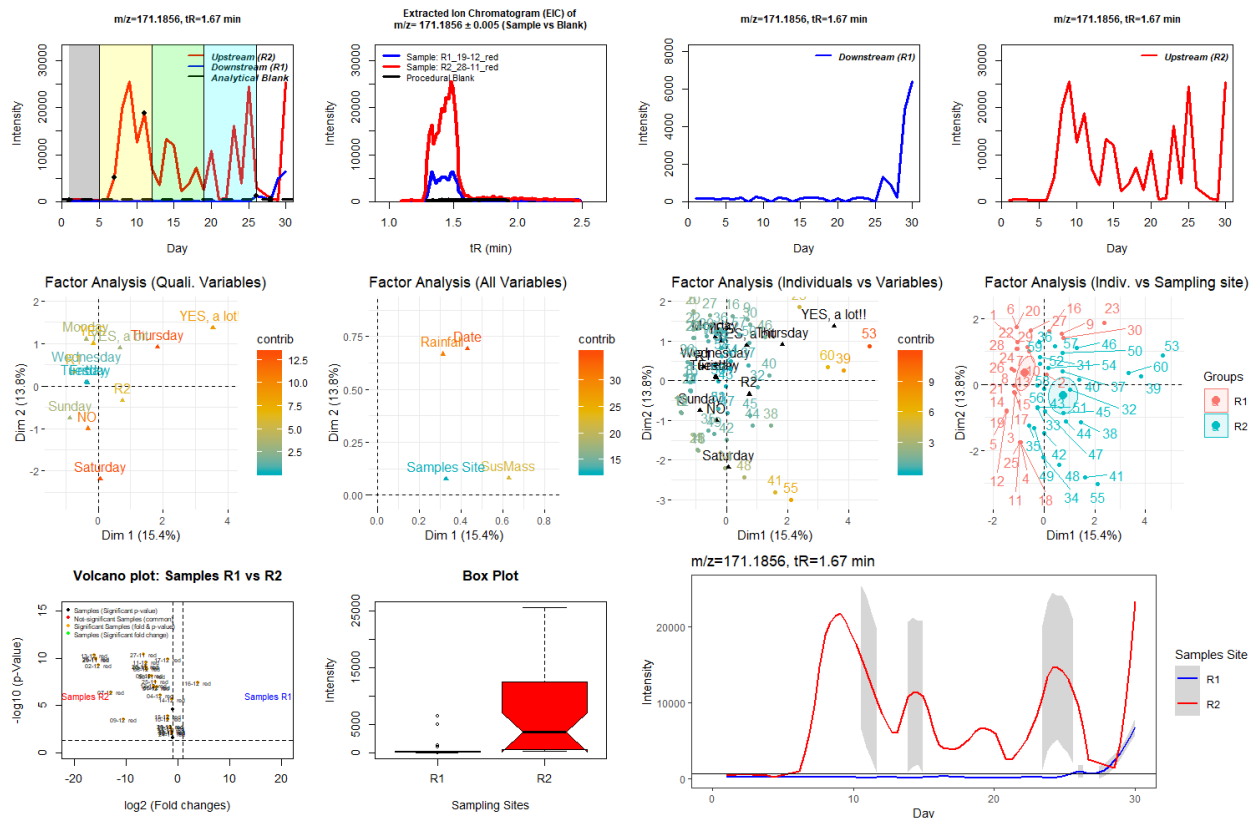
Διάγραμμα 60 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Metolachlor CGA 368208

Ο βιομηχανικός ρύπος Bisphenol S εμφανίζεται περιοδικά κατά την 2^η και 3^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R2, όπου έχει και την μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



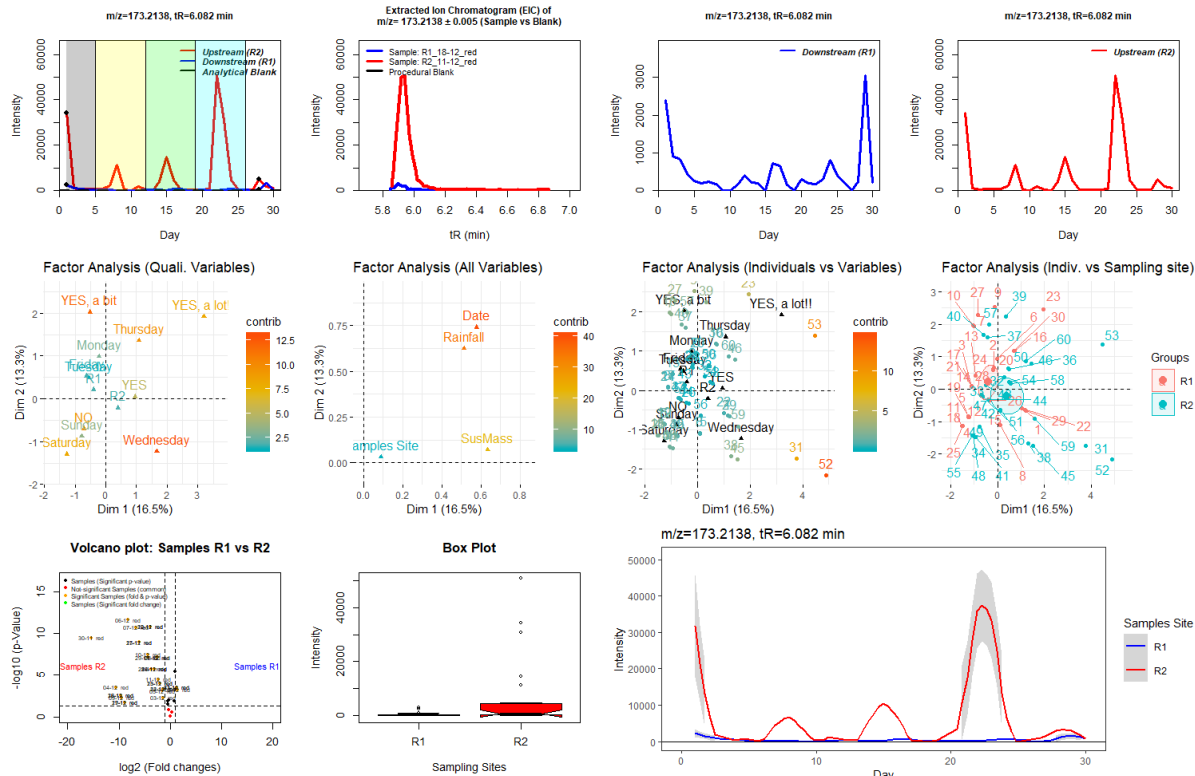
Διάγραμμα 61 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Bisphenol S

Ο βιομηχανικός ρύπος Isophorone diamine εμφανίζεται περιοδικά από την 2^η βδομάδα μέχρι το τέλος της δειγματοληψίας στο R2, όπου έχει και την μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



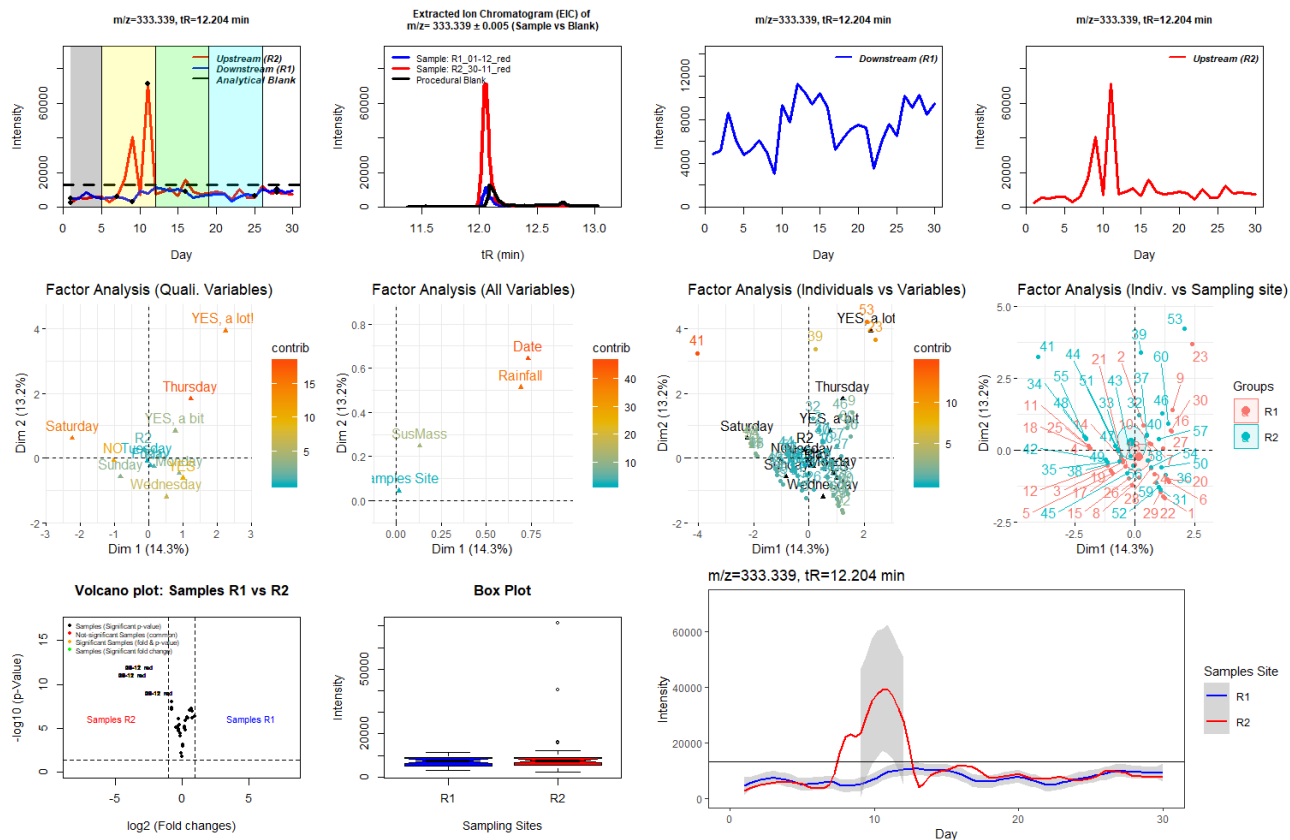
Διάγραμμα 62 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Isophorone diamine

Ο βιομηχανικός ρύπος Trimethyloctylammonium (χρησιμοποιείται στην κατασκευή πλαστικών προϊόντων) εμφανίζεται περιοδικά στο μέσο κάθε εβδομάδας δειγματοληψίας στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



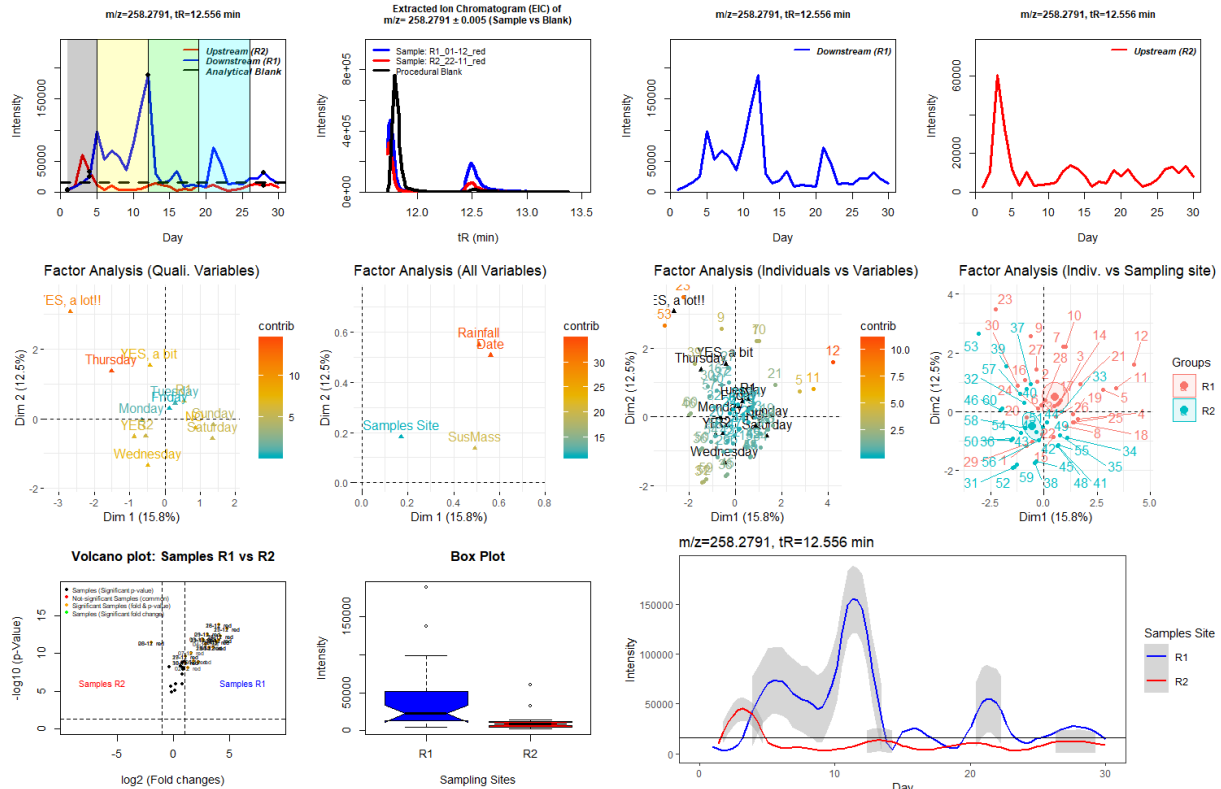
Διάγραμμα 63 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Trimethyloctylammonium

Ο βιομηχανικός ρύπος Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium εμφανίζεται περιοδικά κατά την 2^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R2, με 2 μέγιστα αφθονίας. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



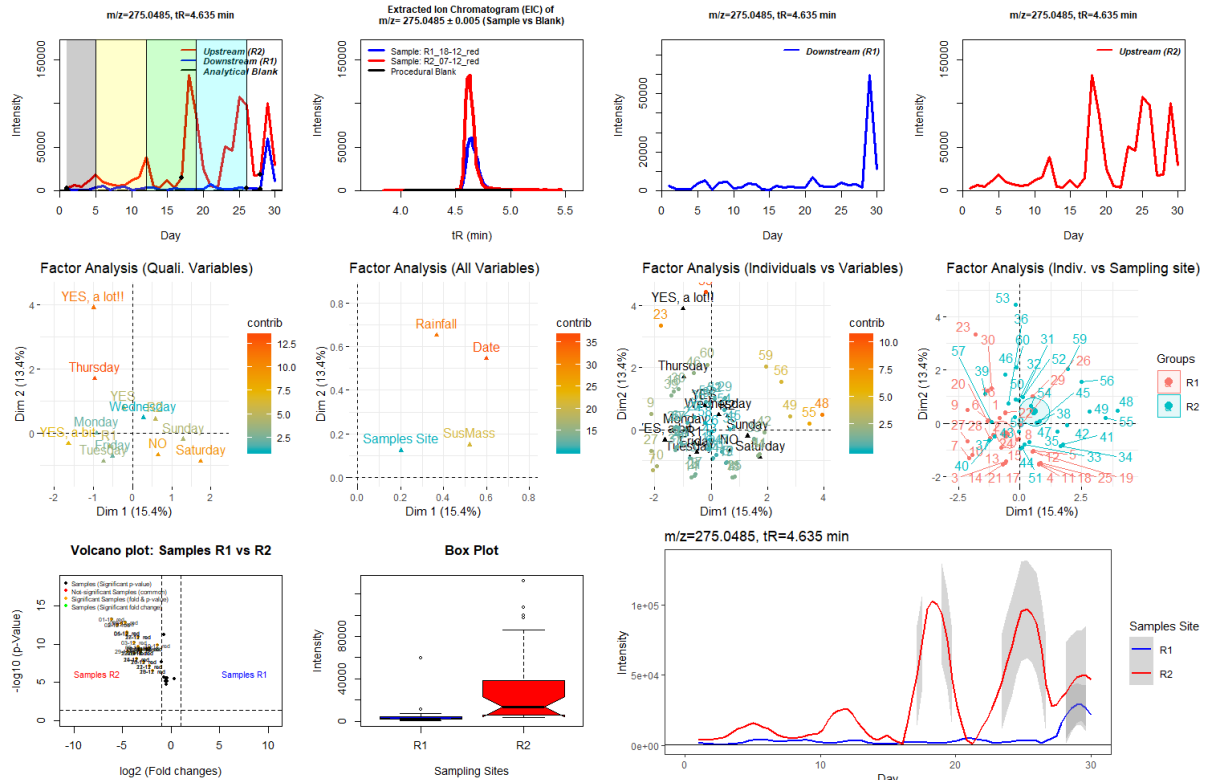
Διάγραμμα 64 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Benzyl dimethyl tetradecyl ammonium

Ο βιομηχανικός ρύπος N,N-Dimethyltetradecylamine-N-oxide εμφανίζεται περιοδικά κατά την 2^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R1 όπου παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας (αρχή εβδομάδας) και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



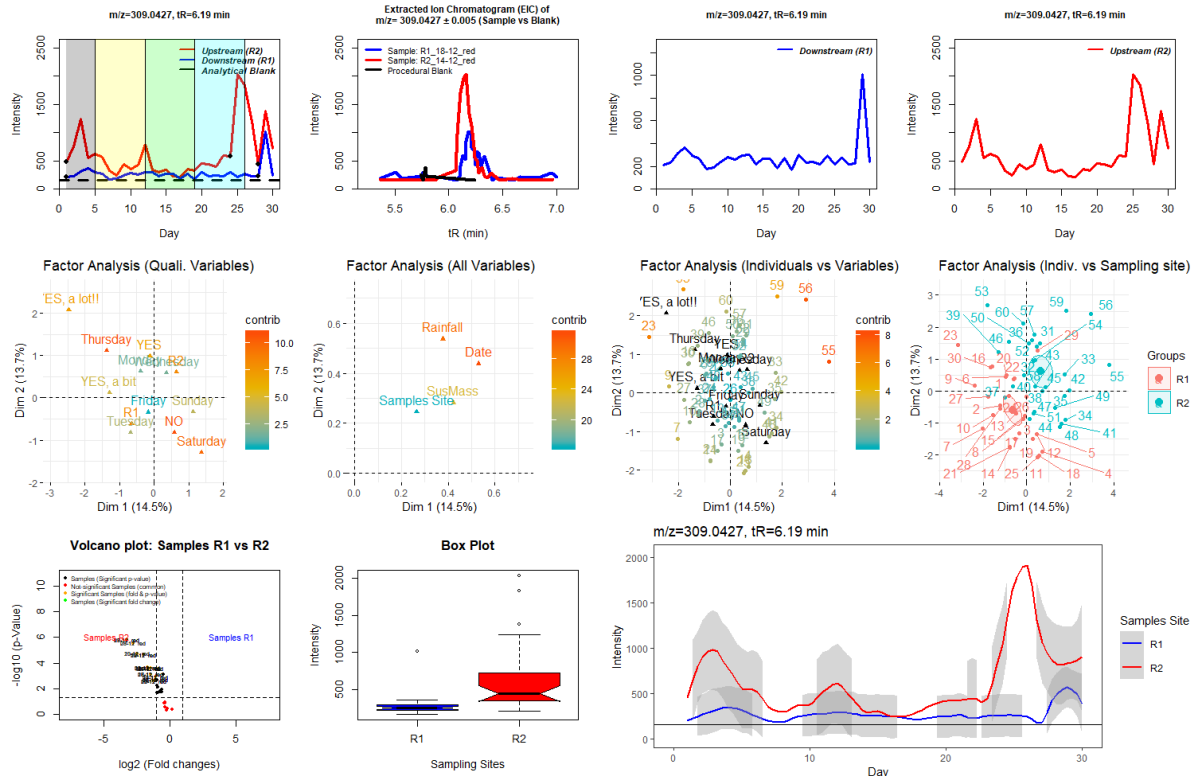
Διάγραμμα 65 - Δεδομένα για την τάση αντίληψης της ένωσης N,N-Dimethyltetradecylamine-N-oxide

Ο βιομηχανικός ρύπος Phenylbenzimidazole sulfonic acid εμφανίζεται περιοδικά από την 2^η βδομάδα μέχρι το τέλος της δειγματοληψίας στο R2 και εμφανίζεται την τελευταία βδομάδα στο R1. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



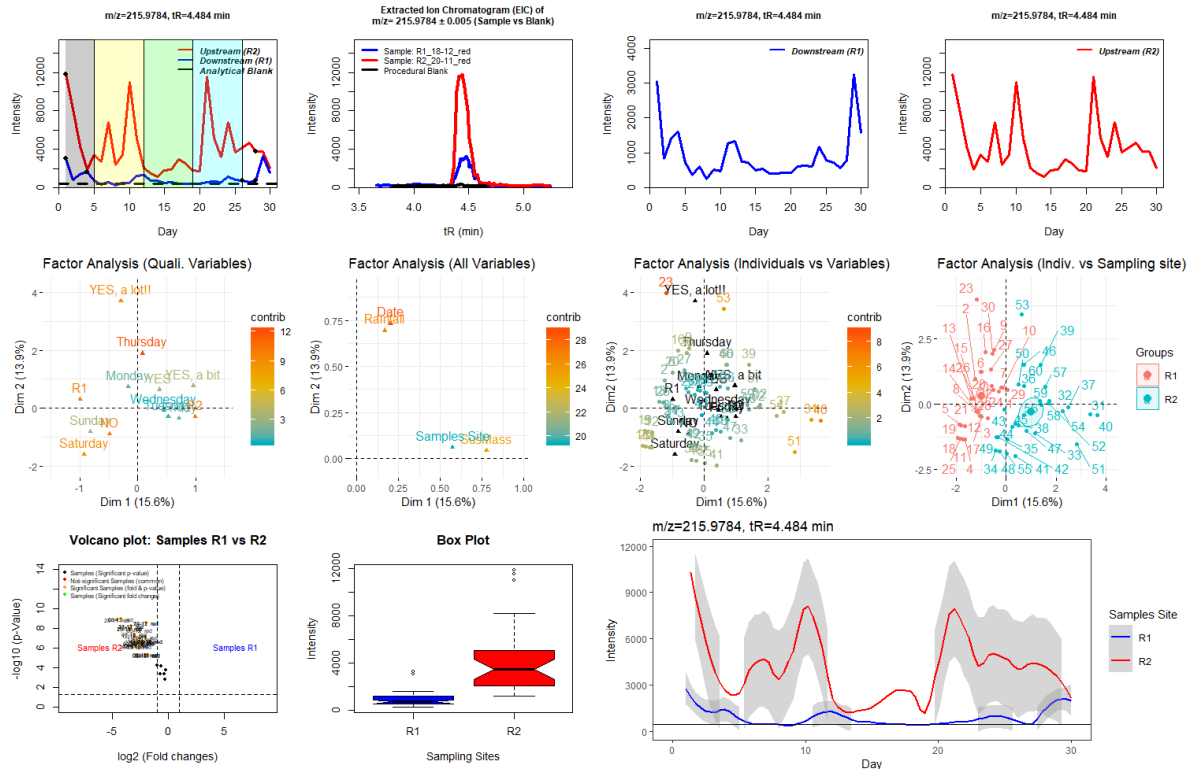
Διάγραμμα 66 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Phenylbenzimidazole sulfonic acid

Το φίλτρο UV, Benzophenone-4, που χρησιμοποιείται κυρίως σε καλλυντικά και αντηλιακά, εμφανίζεται κατά την 1^η, 4^η και 5^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R2, όπου παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



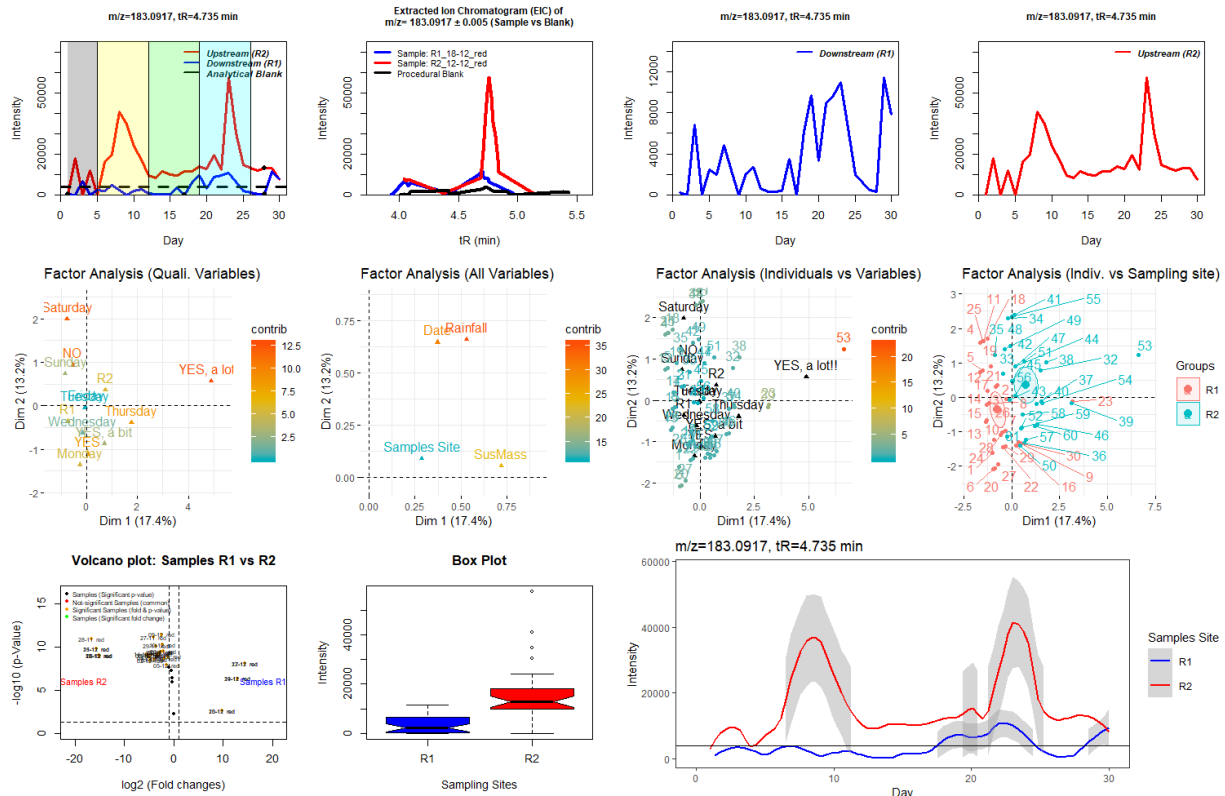
Διάγραμμα 67 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Benzophenone-4

Ο βιομηχανικός ρύπος 2-Benzothiazolesulfonic acid εμφανίζεται περιοδικά την 1^η, 2^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R2, όπου παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



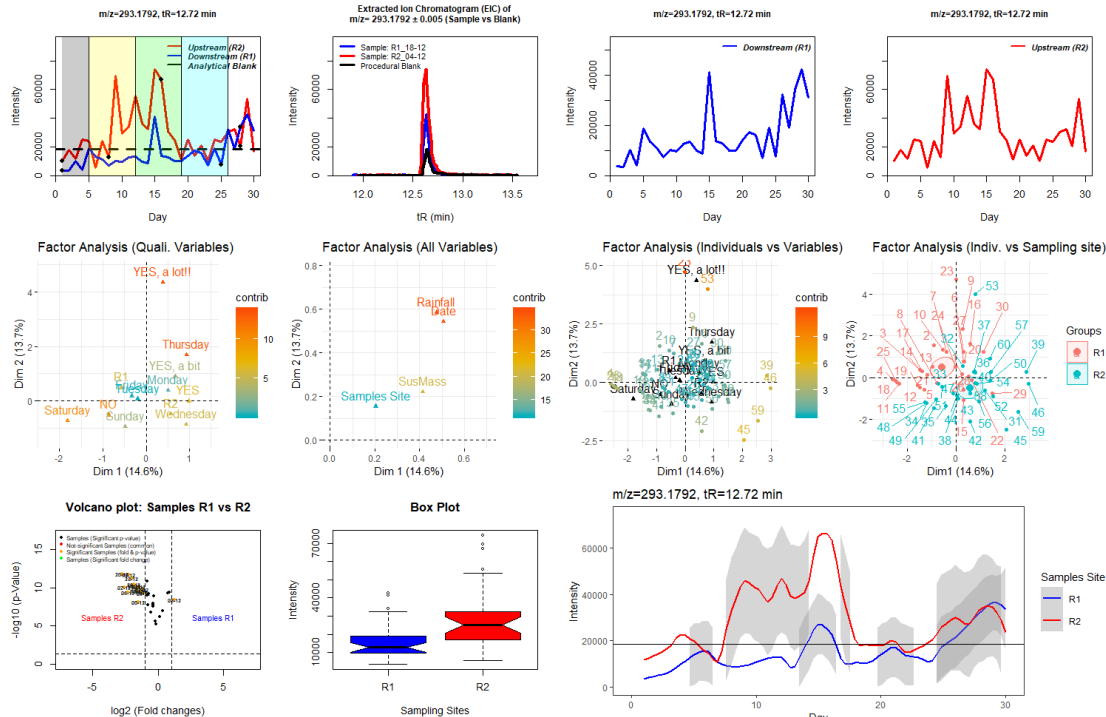
Διάγραμμα 68 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης 2-Benzothiazolesulfonic acid

Η ουσία Harman, που βρίσκεται σε προϊόντα καπνού, ανιχνεύεται κατά την 2^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R2, όπου παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.

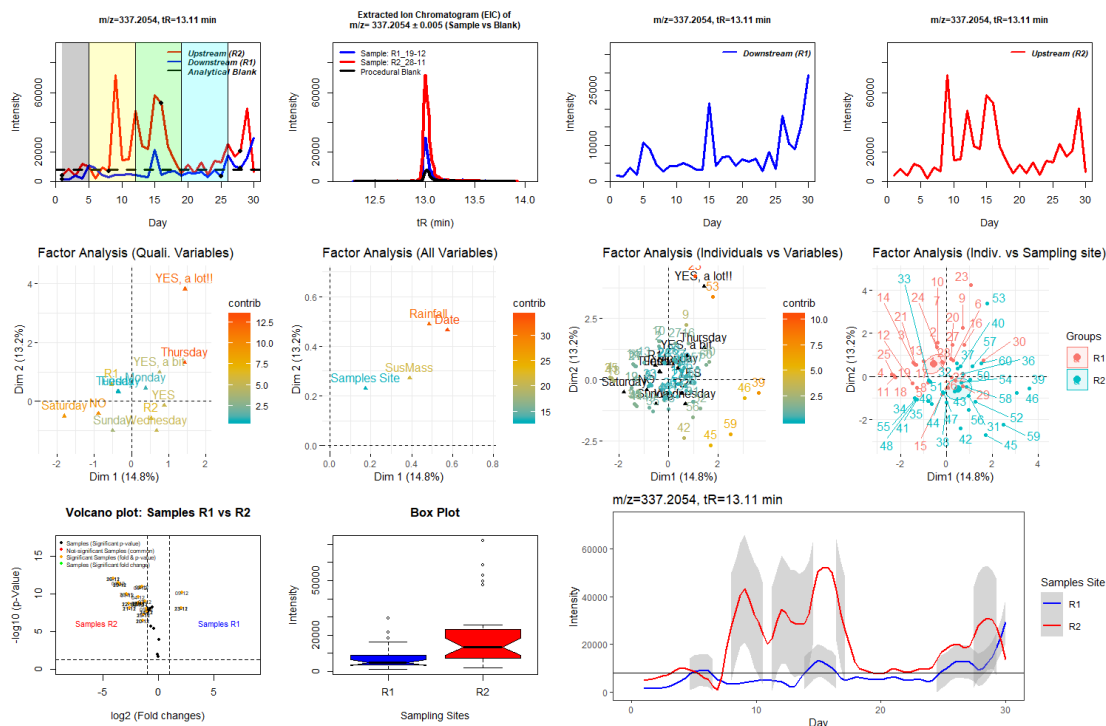


Διάγραμμα 69 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Harman

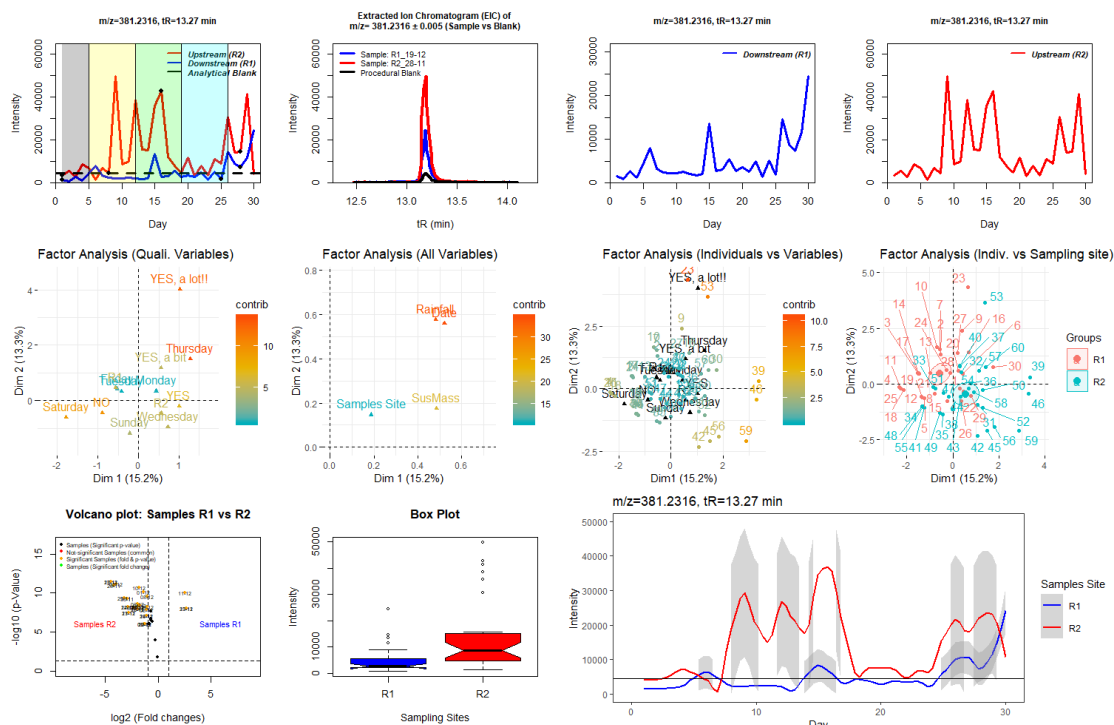
Τα επιφανειοδραστικά της κατηγορίας AES (σύνολο ανιχνεύονται 11 ενώσεις της κατηγορίας αυτής, 5 εκ των οποίων παρουσιάζουν τάση), ανιχνεύονται από την 2^η βδομάδα μέχρι το τέλος της δειγματοληψία στο R2 όπου παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



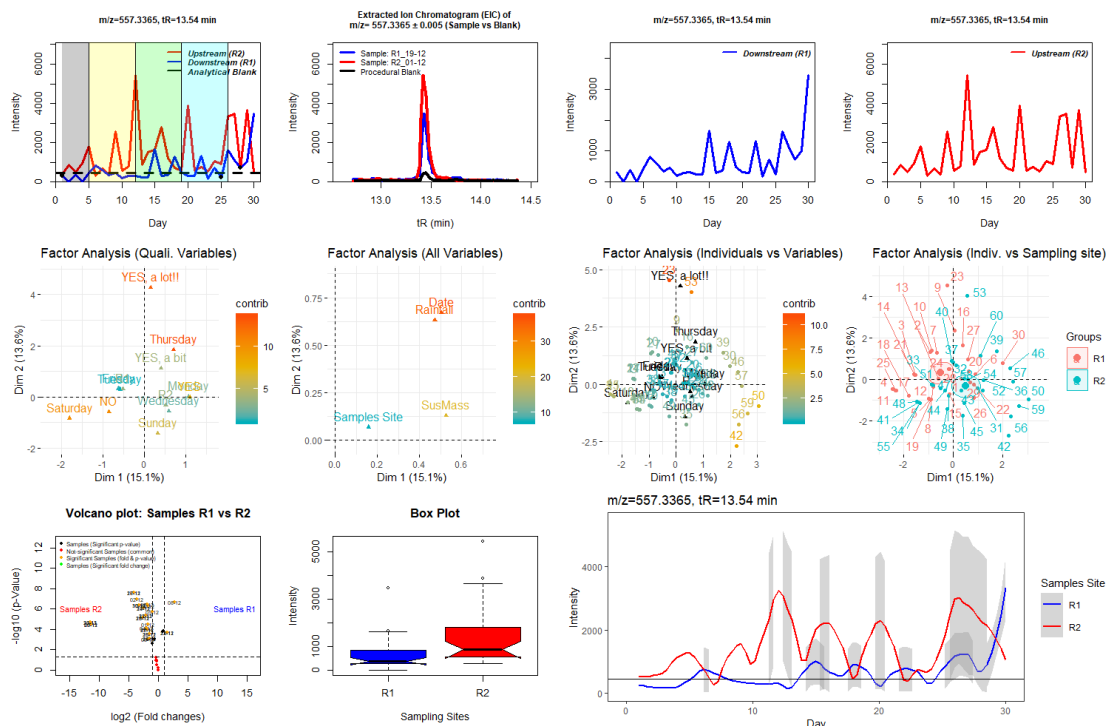
Διάγραμμα 70 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης AES-C14, n=0



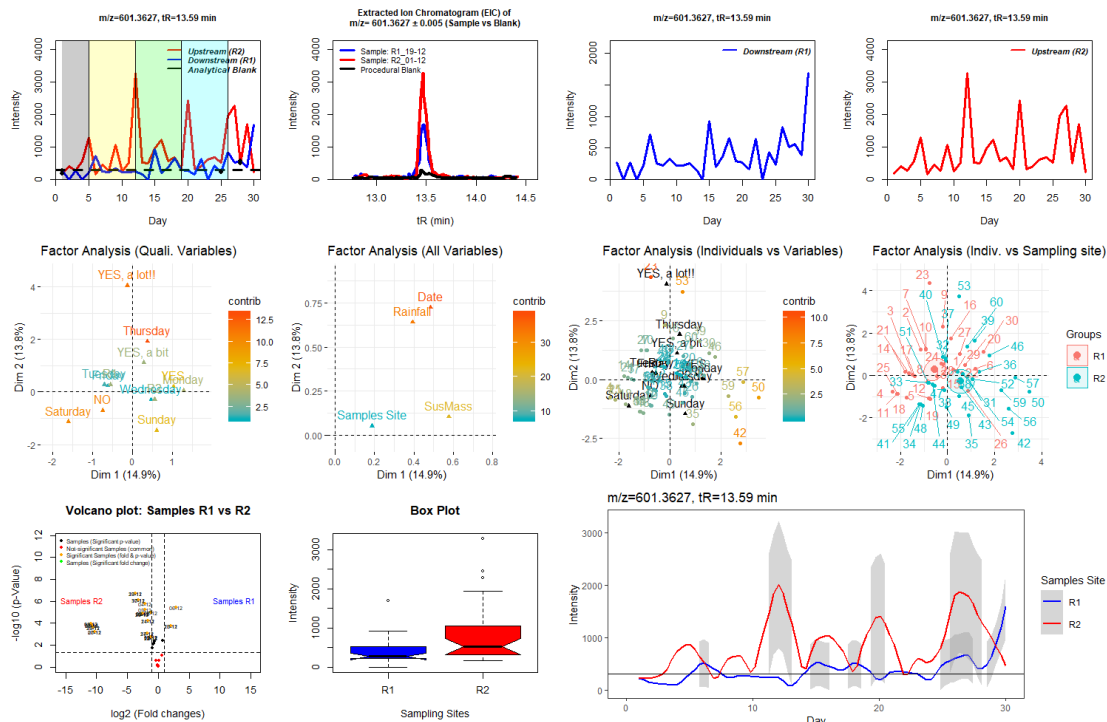
Διάγραμμα 71 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης AES-C14, n=1



Διάγραμμα 72 - Δεδομένα για την τάση αντίδρασης της ένωσης AES-C14, n=2

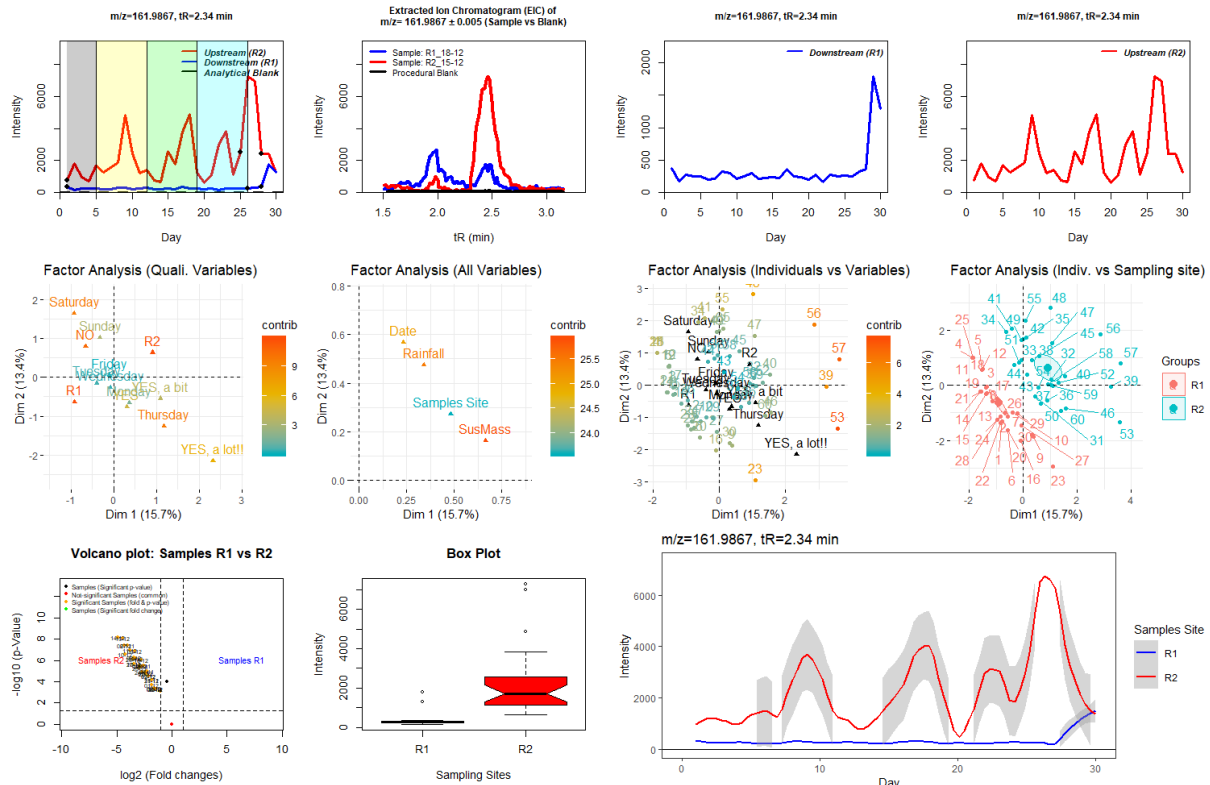


Διάγραμμα 73 - Δεδομένα για την τάση αντίδρασης της ένωσης AES-C14, n=3



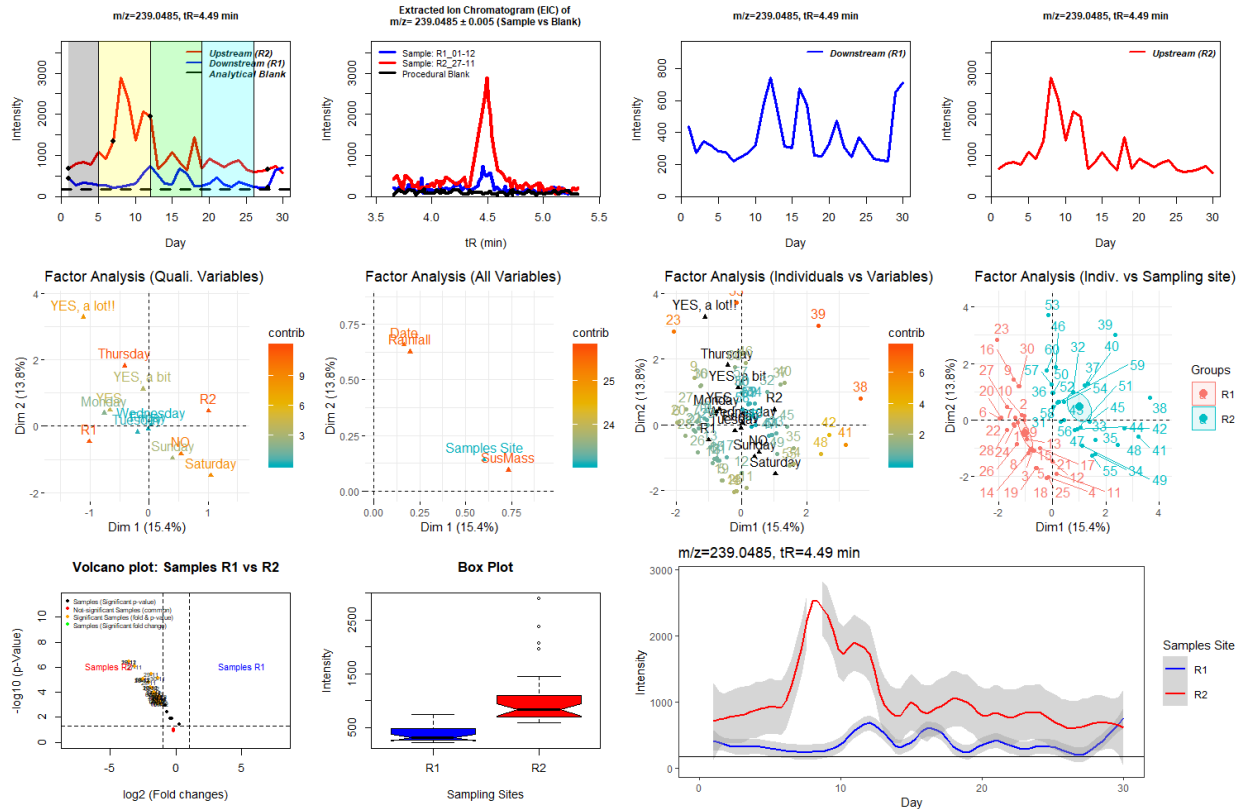
Διάγραμμα 74 - Δεδομένα για την τάση αντίγνωσης της ένωσης AES-C14, n=4

Το τεχνητό γλυκαντικό Acesulfame ανιχνεύεται περιοδικά από την 2^η βδομάδα μέχρι το τέλος της δειγματοληψίας στο R2 και εμφανίζεται την τελευταία βδομάδα στο R1. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



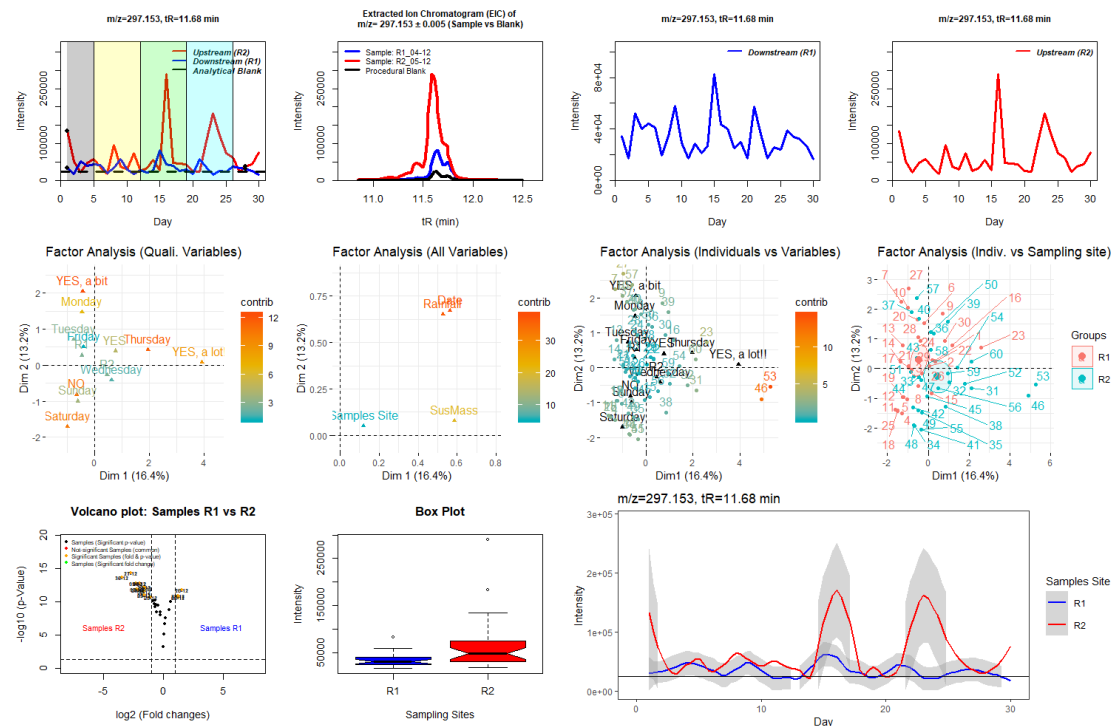
Διάγραμμα 75 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Acesulfame

Η φυτοπροστατευτική ουσία Bentazone εμφανίζεται περιοδικά κατά την 2^η βδομάδα δειγματοληψίας στο R2 και την 3^η εβδομάδα στο R1 (λόγω βροχοπτώσεων και ροής ποταμού). Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.

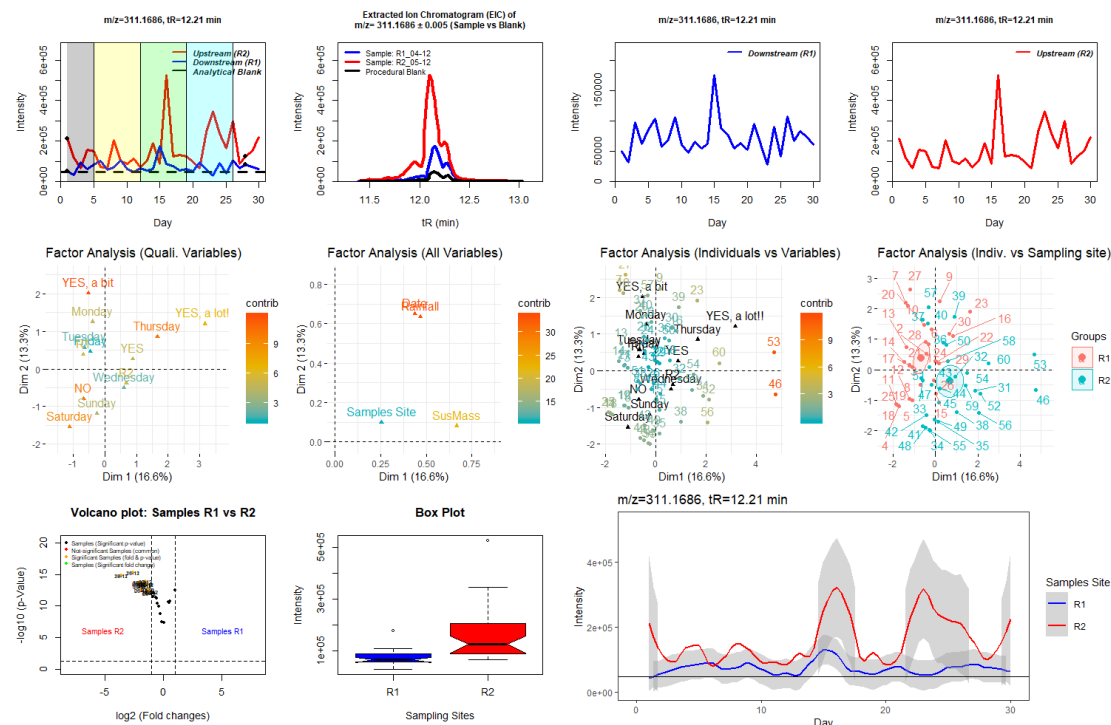


Διάγραμμα 76 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Bentazone

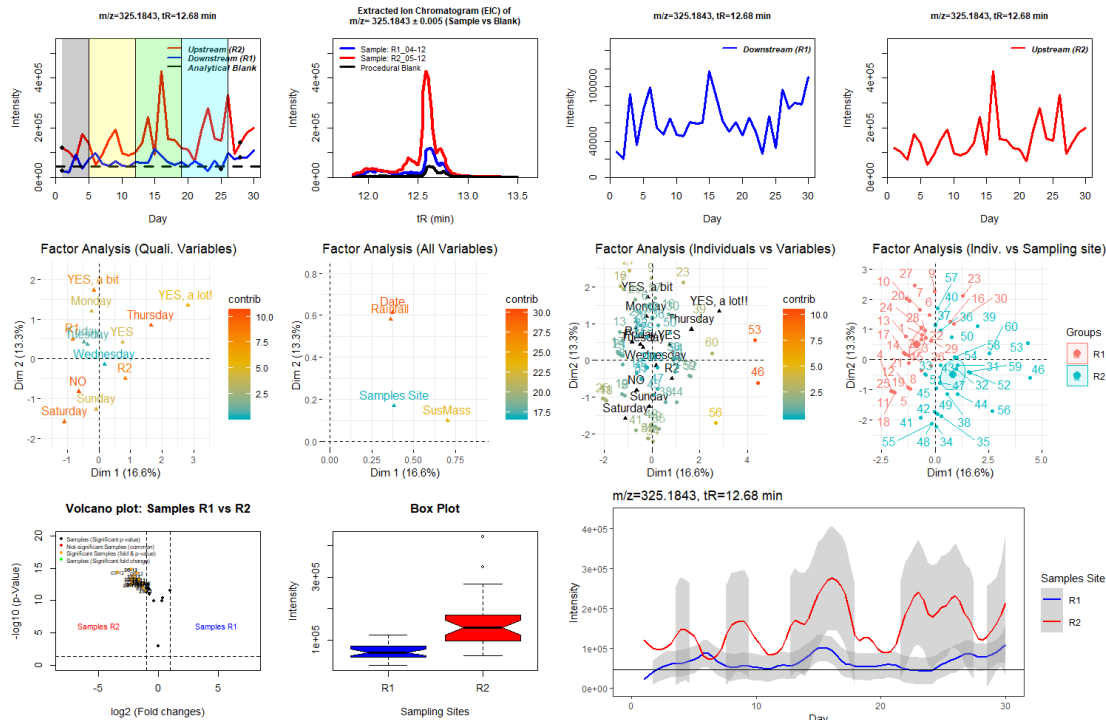
Τα επιφανειοδραστικά της κατηγορίας LAS (σύνολο ανιχνεύονται 4 της κατηγορίας), ανιχνεύονται από την 3^η βδομάδα μέχρι το τέλος της δειγματοληψίας στο R2, όπου παρουσιάζει μεγάλη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



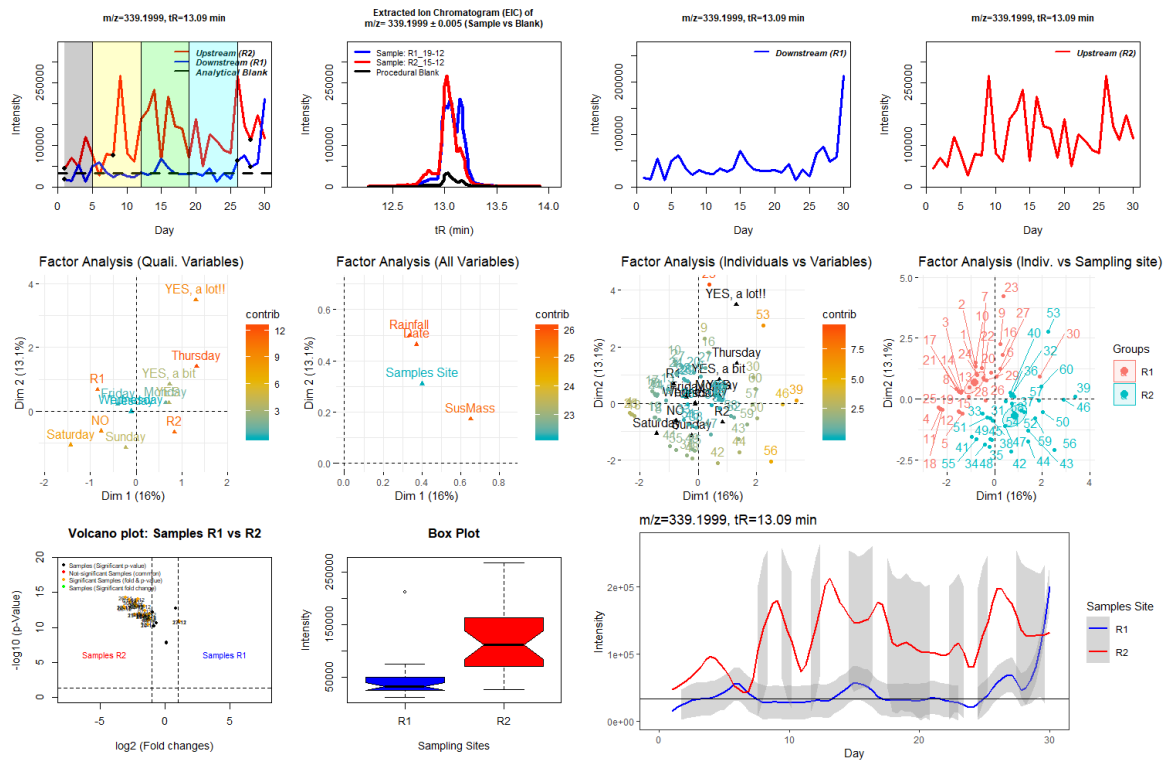
Διάγραμμα 77 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης C10-LAS



Διάγραμμα 78 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης C11-LAS

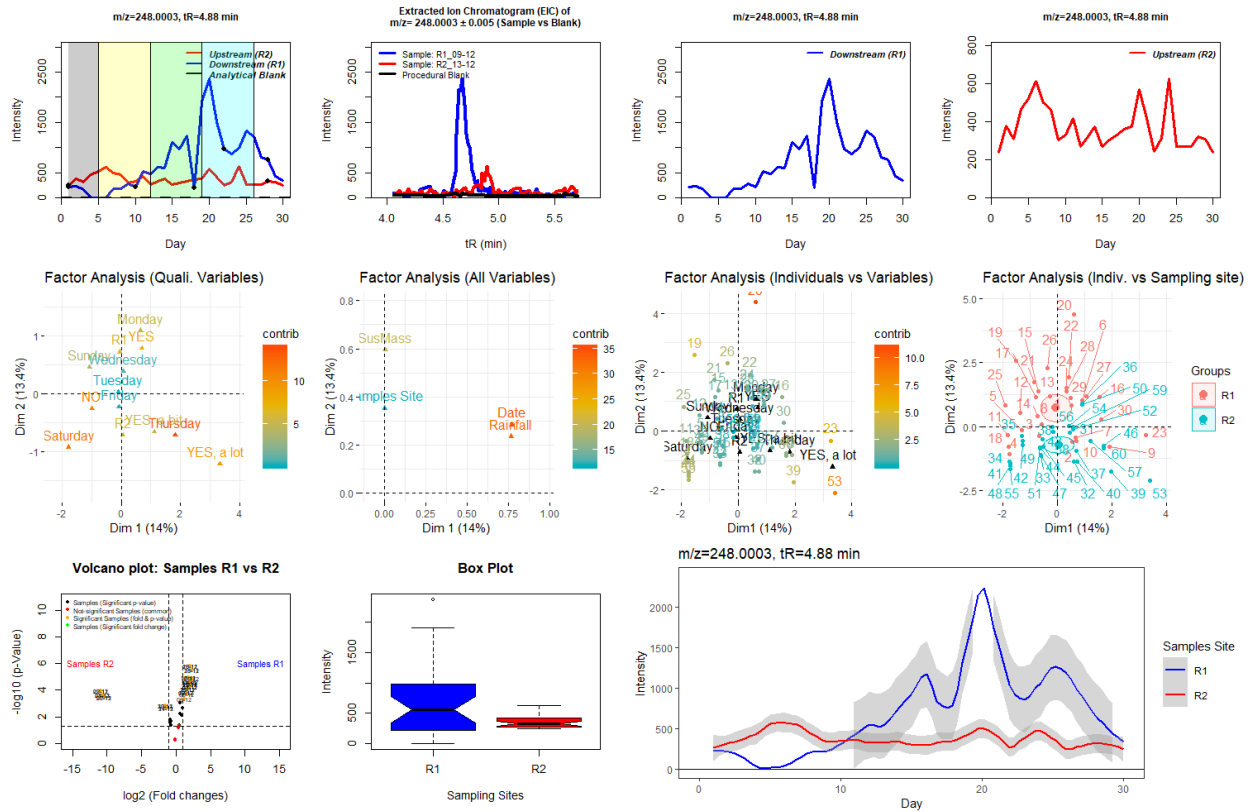


Διάγραμμα 79 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης C12-LAS



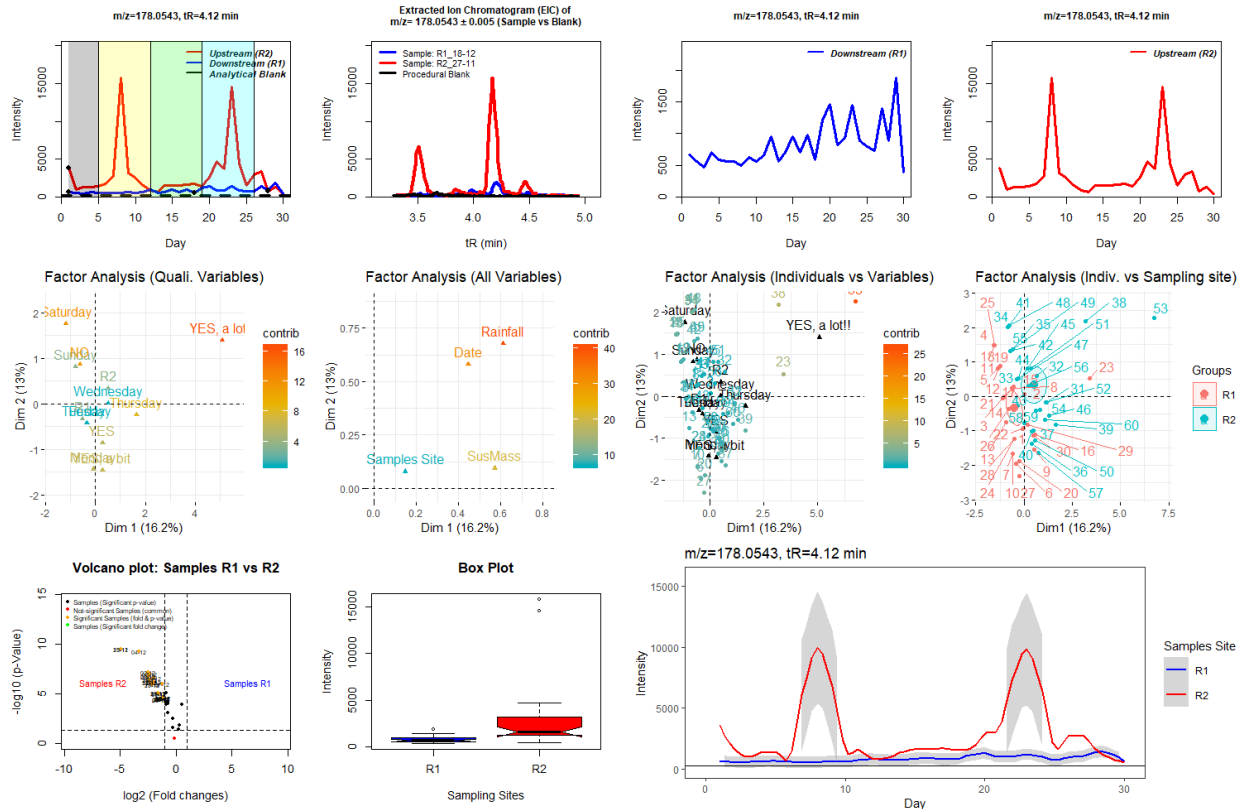
Διάγραμμα 80 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης C13-LAS

Η φυτοπροστατευτική ουσία Clothiandin εμφανίζεται περιοδικά από την 3^η βδομάδα μέχρι το τέλος της δειγματοληψίας στο R1. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R1. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



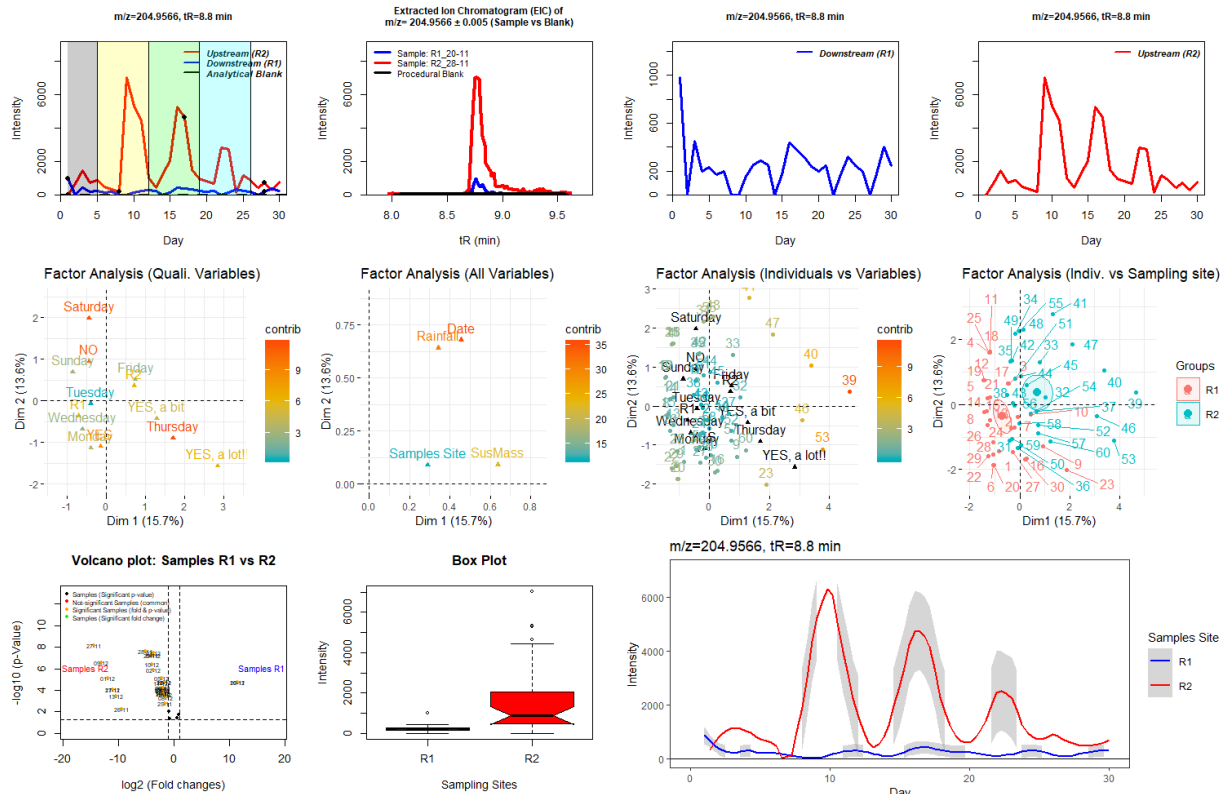
Διάγραμμα 81 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Clothiandin

Το τεχνητό γλυκαντικό Cyclamic acid παρουσιάζεται περιοδικά κατά την 2^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο σημείο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



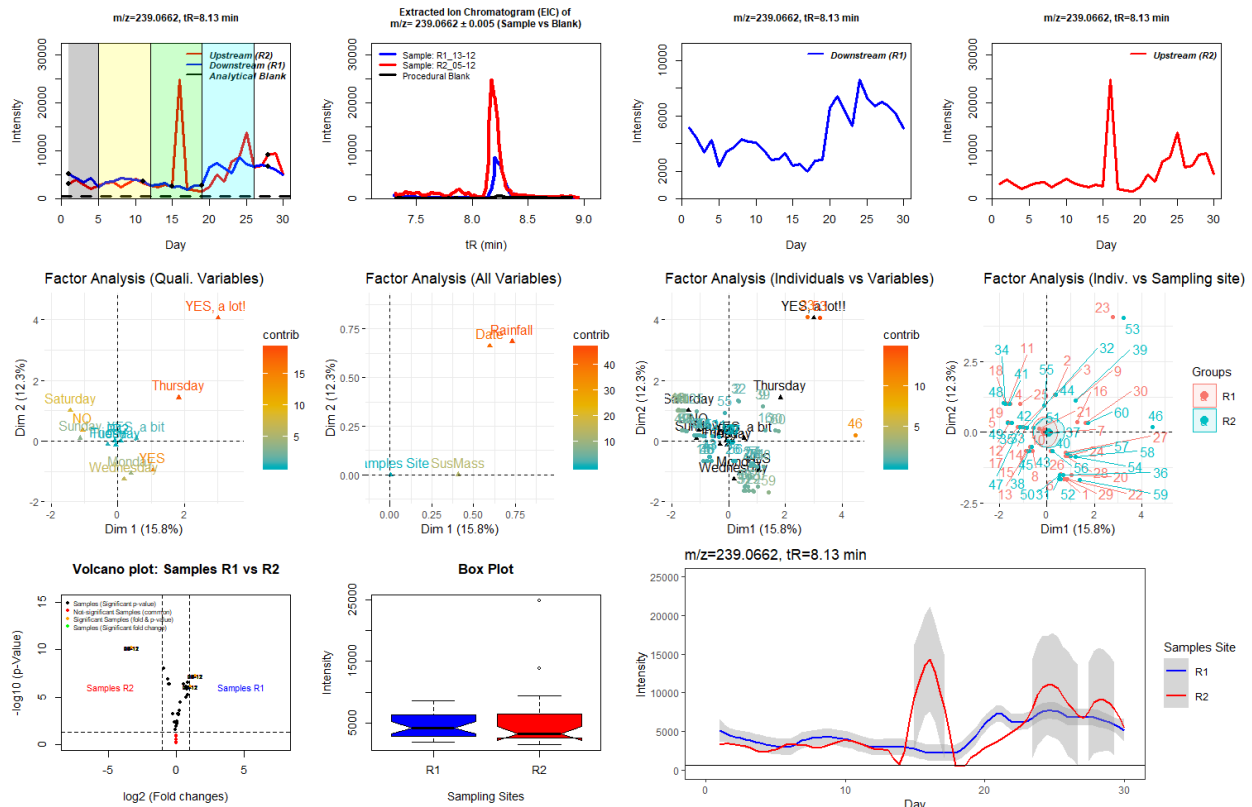
Διάγραμμα 82 - Δεδομένα για την τάση αντίδρασης της ένωσης Cyclamic acid

Η φαρμακευτική ουσία Dicloran εμφανίζεται περιοδικά στο R2 από την 2^η έως 4^η βδομάδα δειγματοληψίας. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



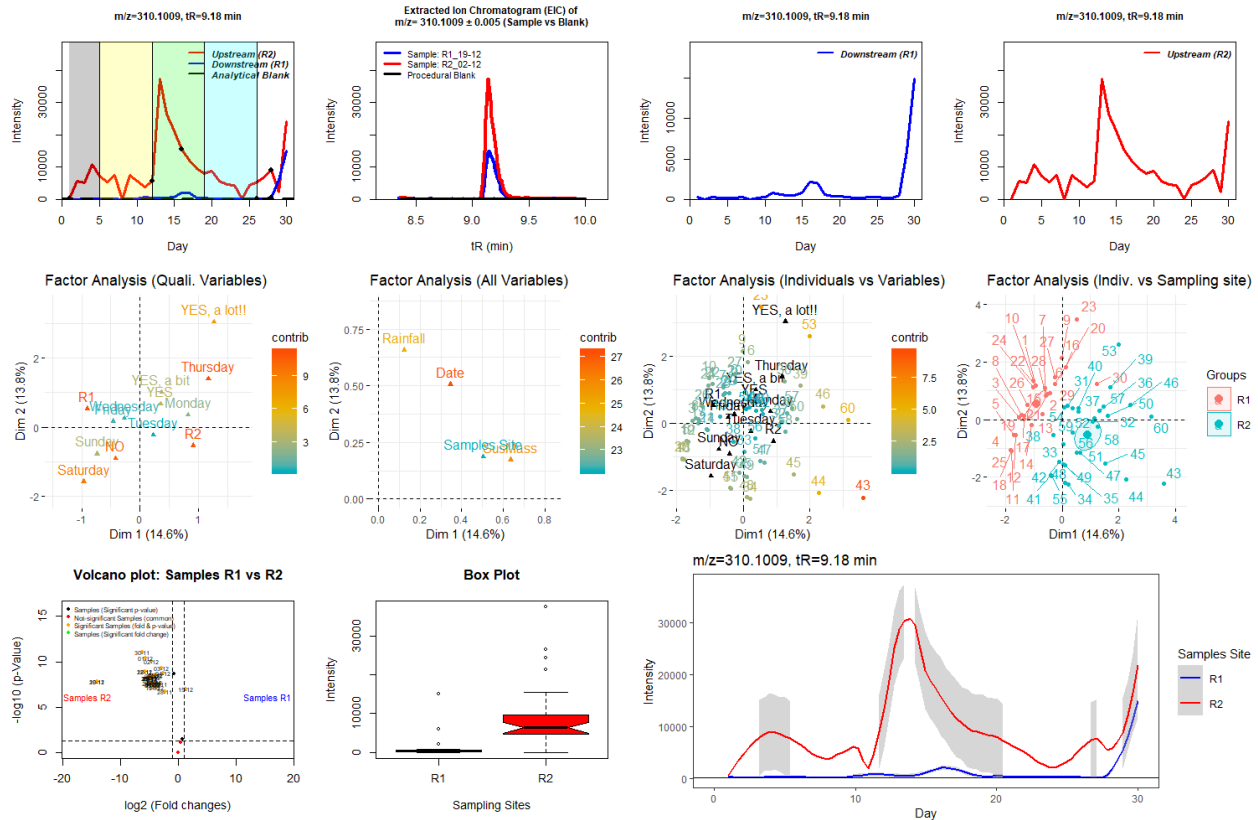
Διάγραμμα 83 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Dicloran

Η φυτοπροστατευτική ουσία Dinoterb ανιχνεύεται περιοδικά από την 3^η έως 5^η βδομάδα δειγματοληψίας. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



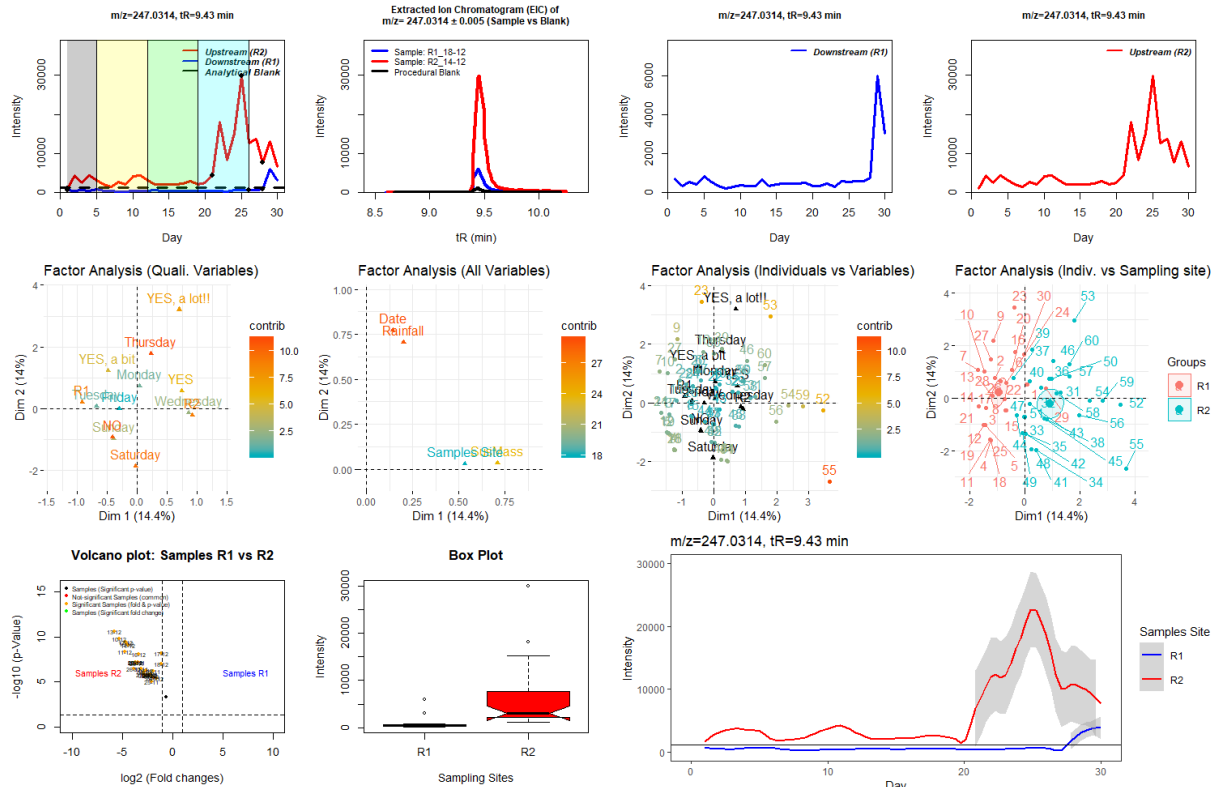
Διάγραμμα 84 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Dinoterb

Η φαρμακευτική ουσία Fenamidone εμφανίζεται περιοδικά στο R2 την 3^η και 5^η βδομάδα δειγματοληψίας (εργάσιμες μέρες). Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Κατά την 5^η βδομάδα ανιχνεύεται και στο R1.



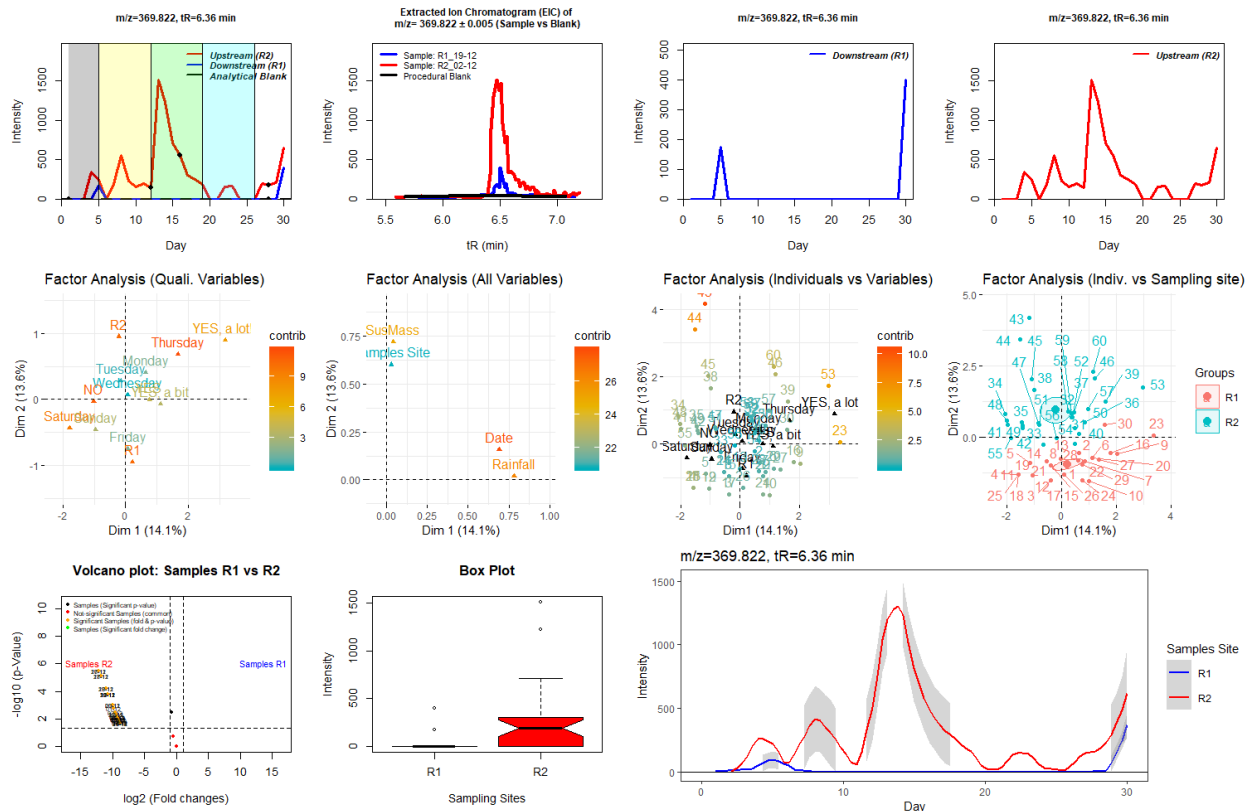
Διάγραμμα 85 – Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Fenamidone

Η φυτοπροστατευτική ουσία Fludioxonil ανιχνεύεται περιοδικά την 4^η βδομάδα δειγματοληψίας στο R2 και λόγω βροχοπτώσεων και ροή ποταμού εμφανίζεται την 5^η βδομάδα στο R1. Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



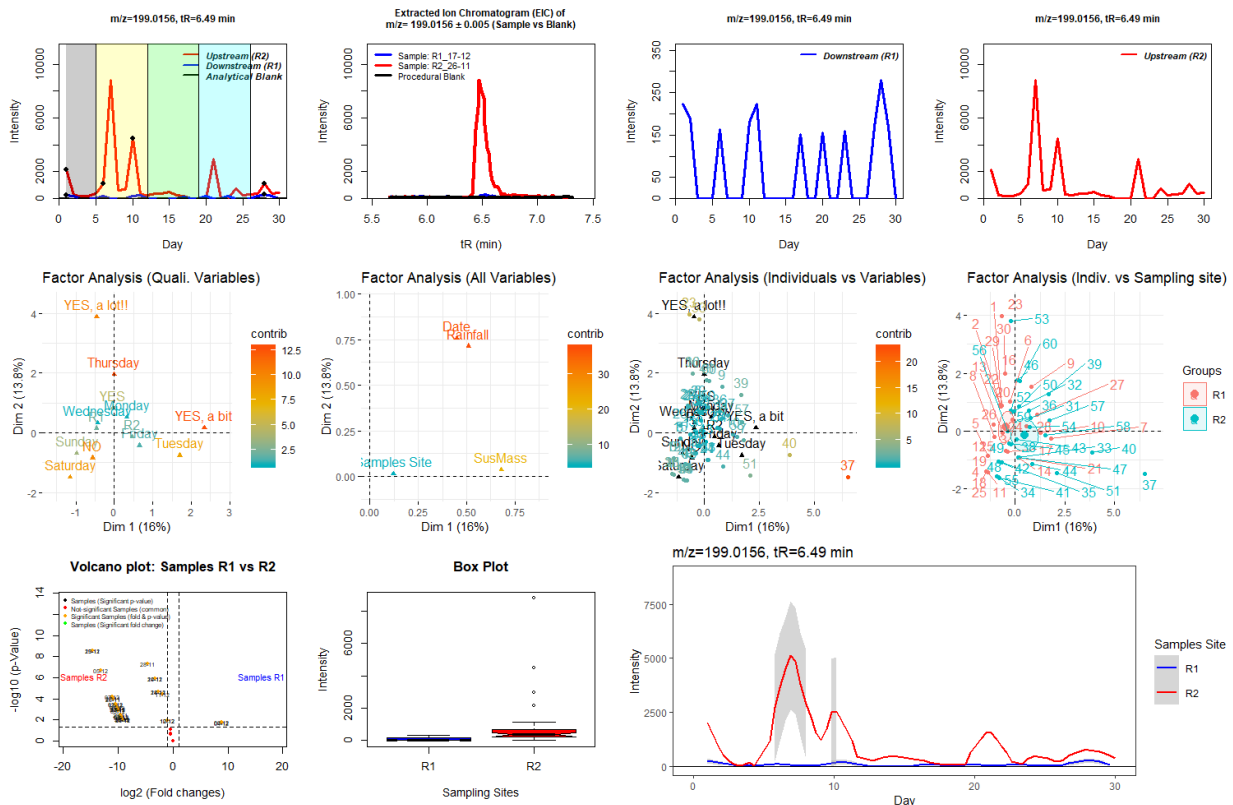
Διάγραμμα 86 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Fludioxonil

Η φυτοπροστατευτική ουσία Ioxynil εμφανίζεται περιοδικά στο R2 την 3^η και 5^η βδομάδα δειγματοληψίας (εργάσιμες μέρες). Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2.



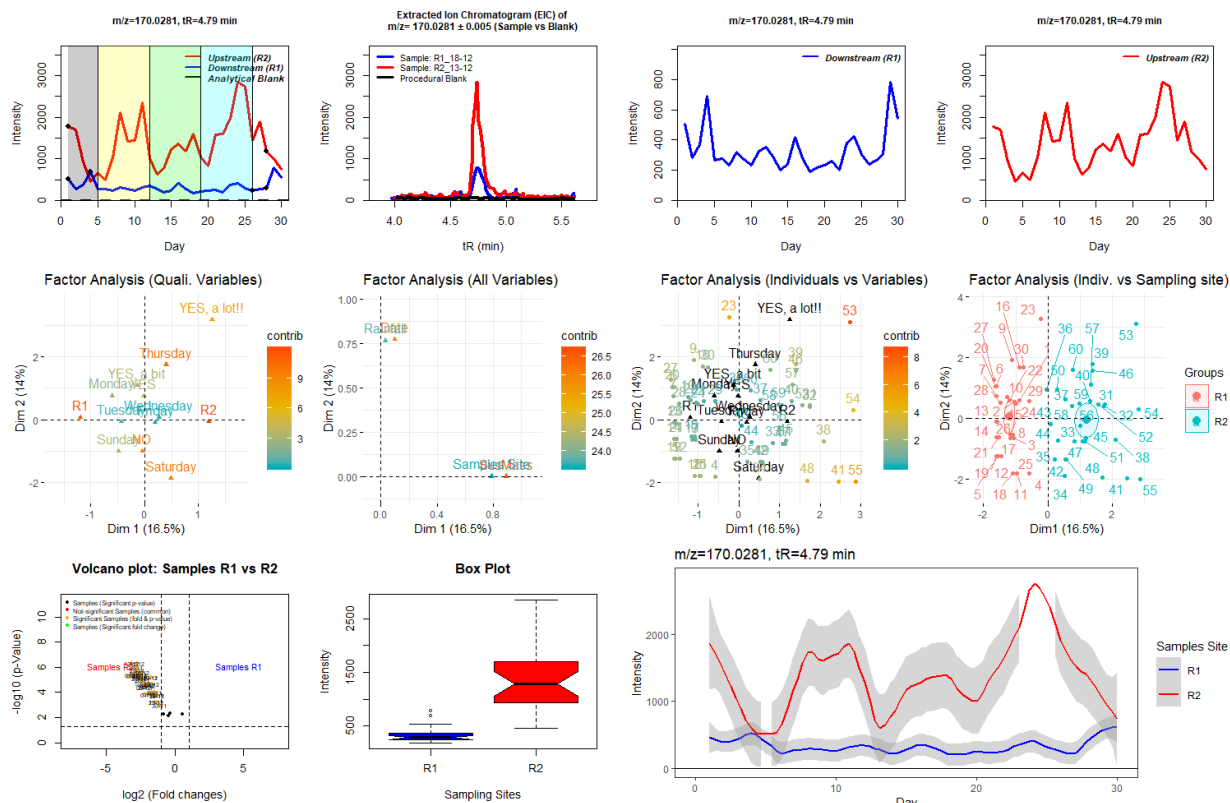
Διάγραμμα 87 - Δεδομένα για την τάση αντίχρεσης της ένωσης Ioxynil

Η φυτοπροστατευτική ουσία MCPA εμφανίζεται περιοδικά στο R2 την 3^η και 4^η βδομάδα δειγματοληψίας (εργάσιμες μέρες). Μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας παρουσιάζεται στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



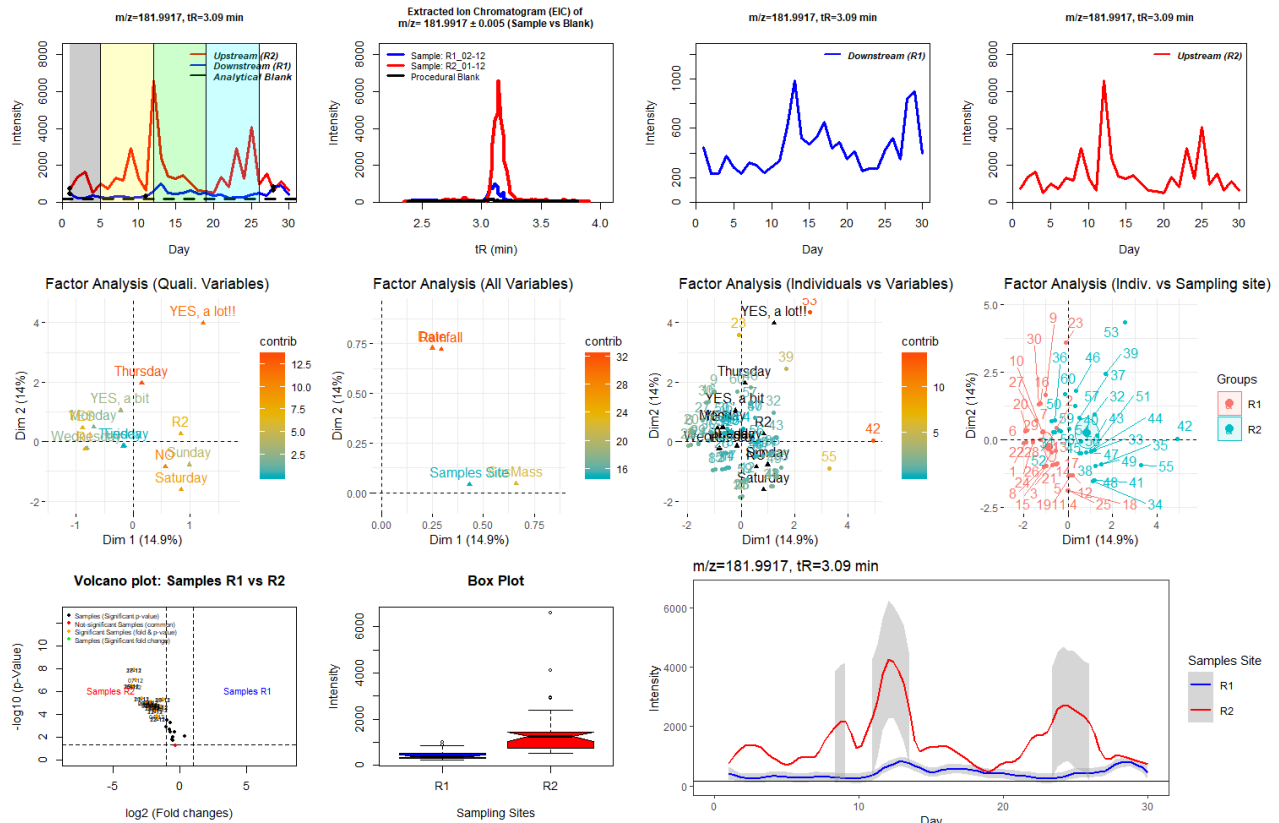
Διάγραμμα 88 - Δεδομένα για την τάση αντίχενσης της ένωσης MCPA

Ο βιομηχανικός ρύπος Toluenesulfonamide ανιχνεύεται περιοδικά καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας στο R2, όπου παρουσιάζει και την μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων.



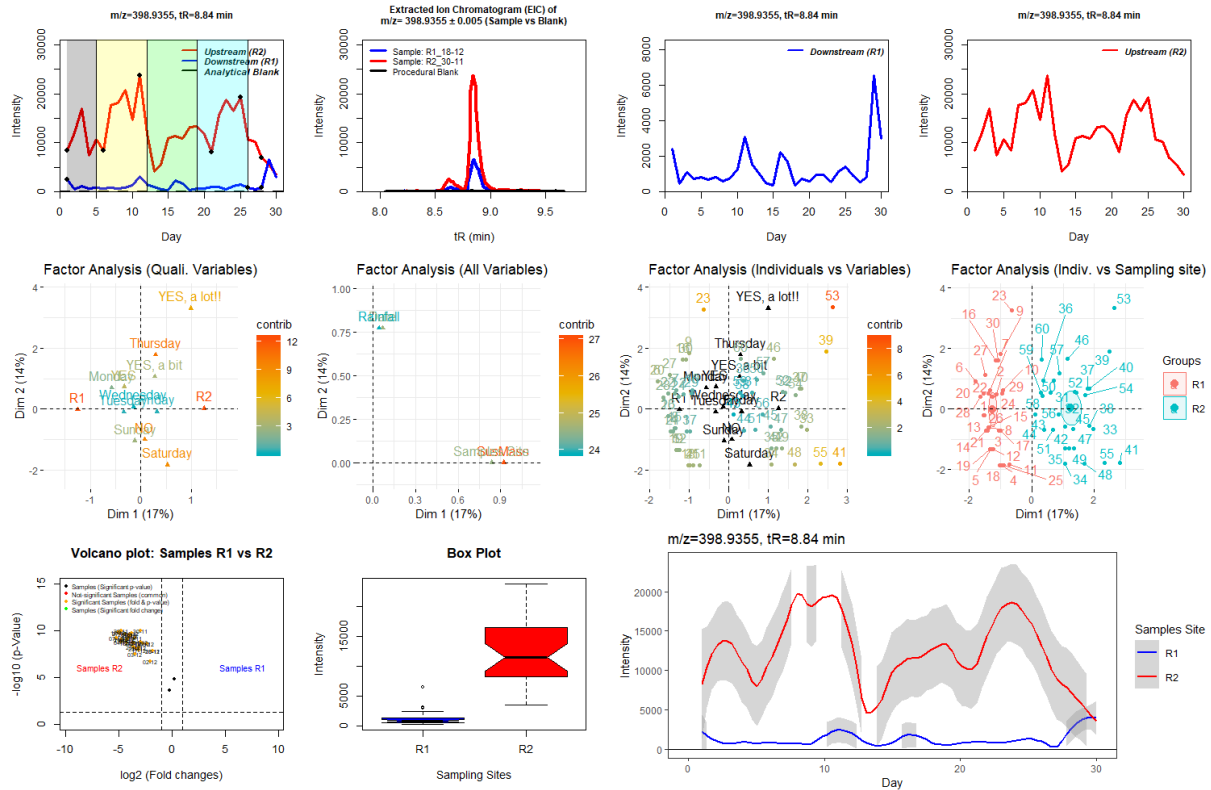
Διάγραμμα 89 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Toluenesulfonamide

Το τεχνητό γλυκαντικό Saccharine ανιχνεύεται την 3^η και 4^η εβδομάδα δειγματοληψίας στο R2, όπου παρουσιάζει και την μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



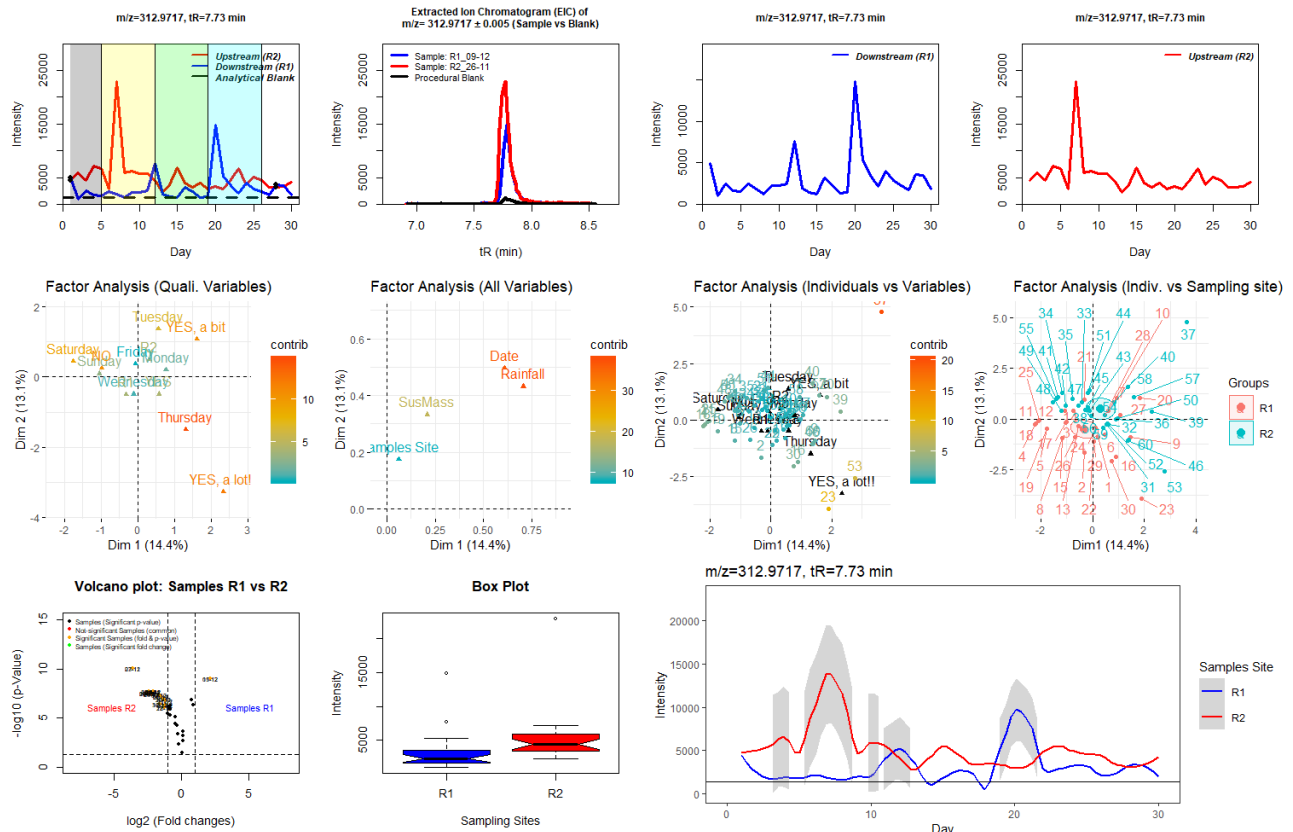
Διάγραμμα 90 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Saccharine

Ο βιομηχανικός ρύπος PFHxS ανιχνεύεται περιοδικικά καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας στο R2, όπου παρουσιάζει και την μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων. Κατά την 5^η βδομάδα ανιχνεύεται και στο R1.



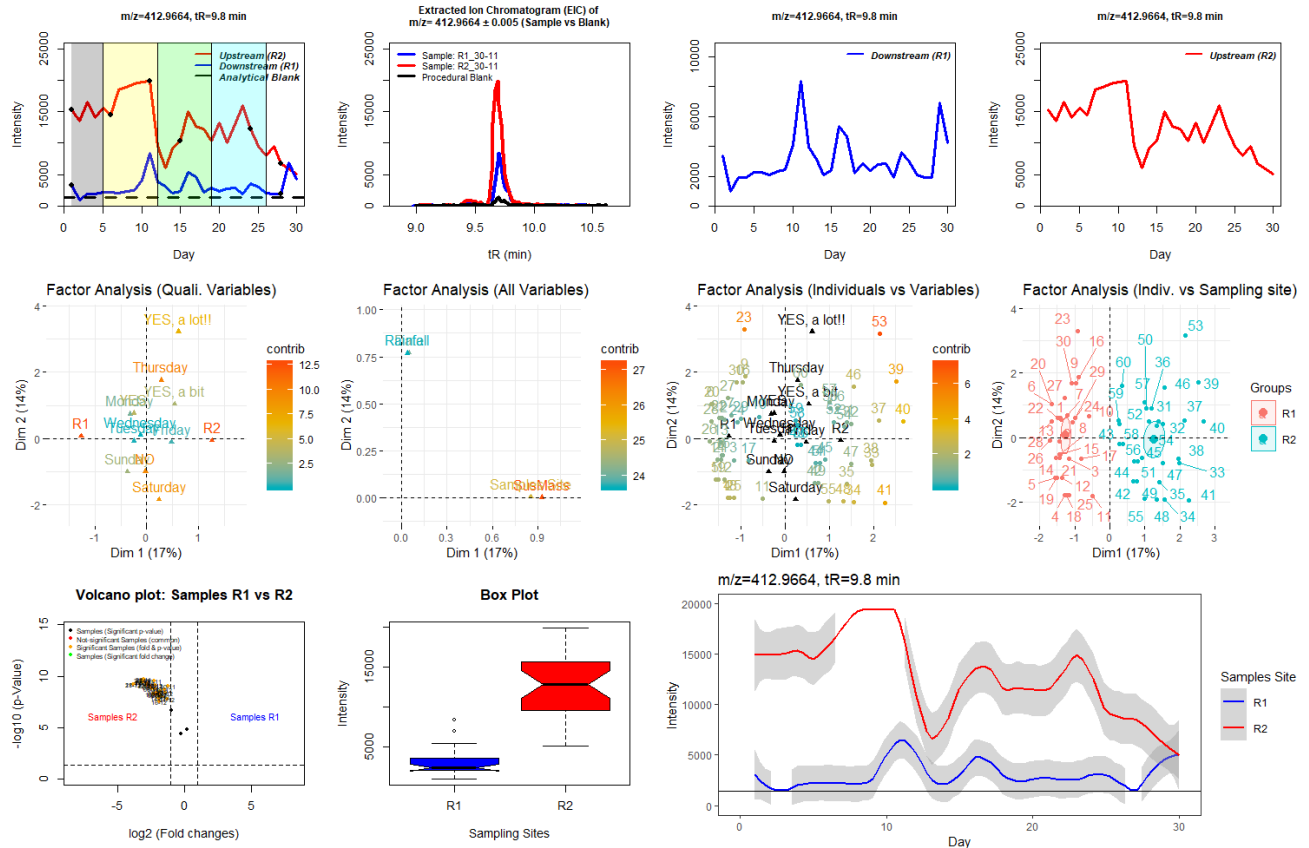
Διάγραμμα 91 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης PFHxS

Ο βιομηχανικός ρύπος PFHxA ανιχνεύεται κατά την 2^η βδομάδα δειγματοληψίας στο R2 και λόγω των βροχοπτώσεων και της ροής του ποταμού εμφανίζεται την 2^η και 4^η βδομάδα στο R1 (εργάσιμες μέρες). Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



Διάγραμμα 92 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης PFHxA

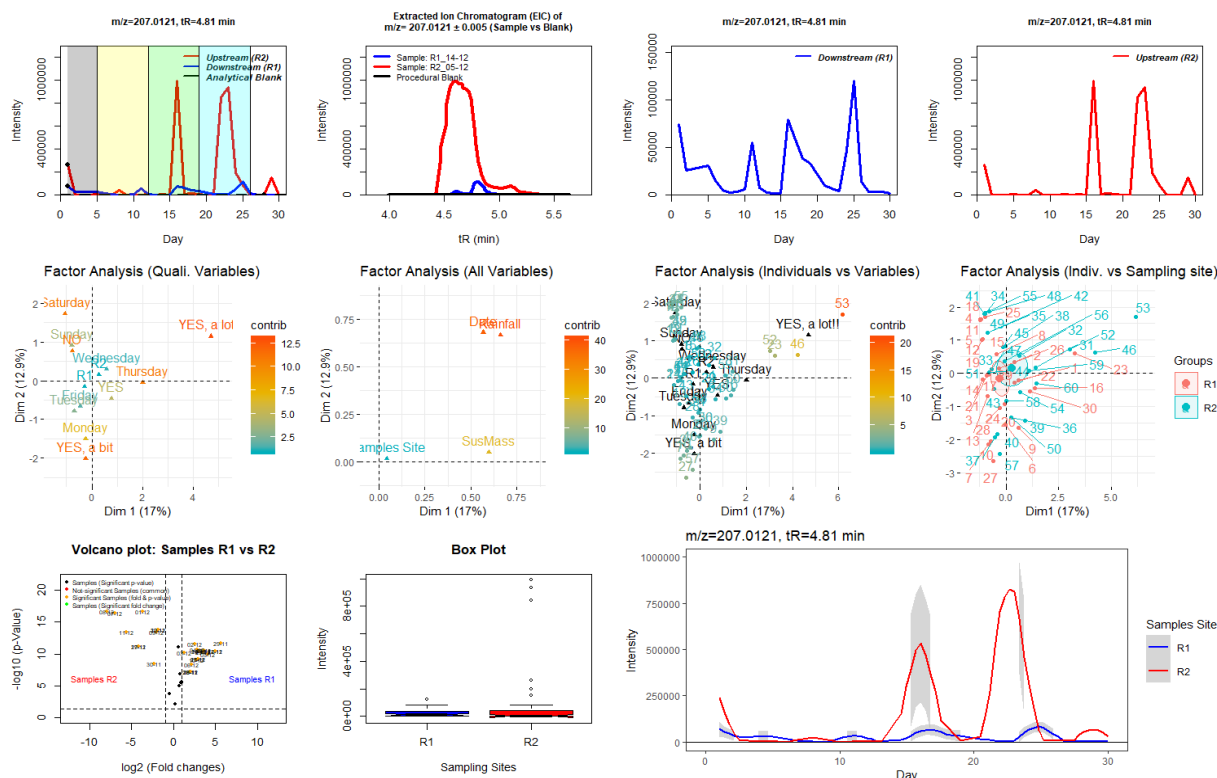
Η υπερφθοριωμένη ουσία PFOA (κορυφή 9,4 min=iso-PFOA, κορυφή 9,8 min=linear PFOA) ανιχνεύεται καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας στο R2 περιοδικά - όπου παρουσιάζει και την μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας - μέγιστα στη μέση της 2ης, 3ης και 4ης βδομάδας. Στο R1 εμφανίζεται περιοδικά την 2η και 3η βδομάδα δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 93 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης PFOA

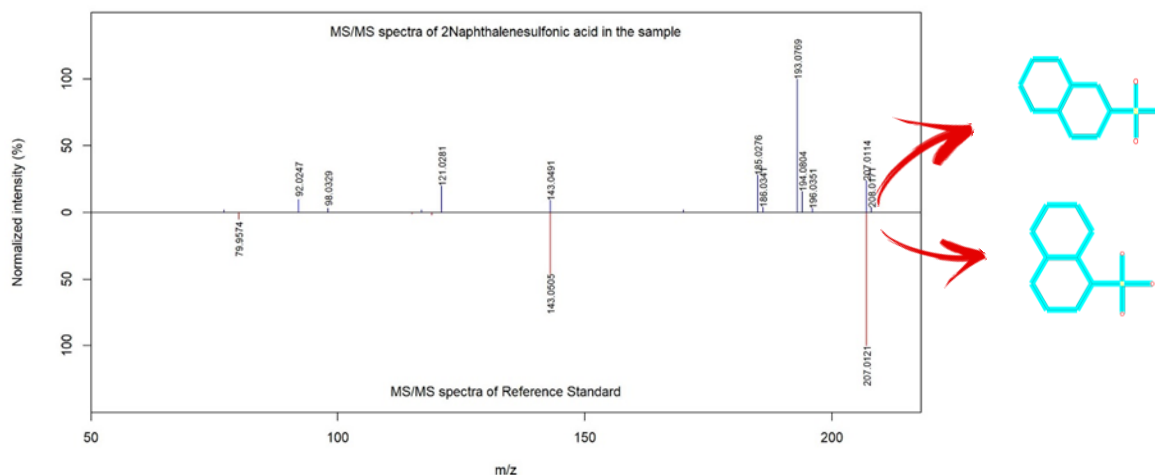
Μη-στοχευμένη ανάλυση

Η ουσία Naphthalene- 1 ή 2 -sulfonic acid (επίπεδο ταυτοποίησης 3, πιθανά ισομερή, ταύτιση μοριακού ιόντος και ενός θραύσματος) που αποτελεί βαφή (π.χ. υφασμάτων), ανιχνεύτηκε την 3^η και 4^η βδομάδα δειγματοληψίας στο R2. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας (ίδια μέρα κάθε βδομάδα που εμφανίζεται) και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.

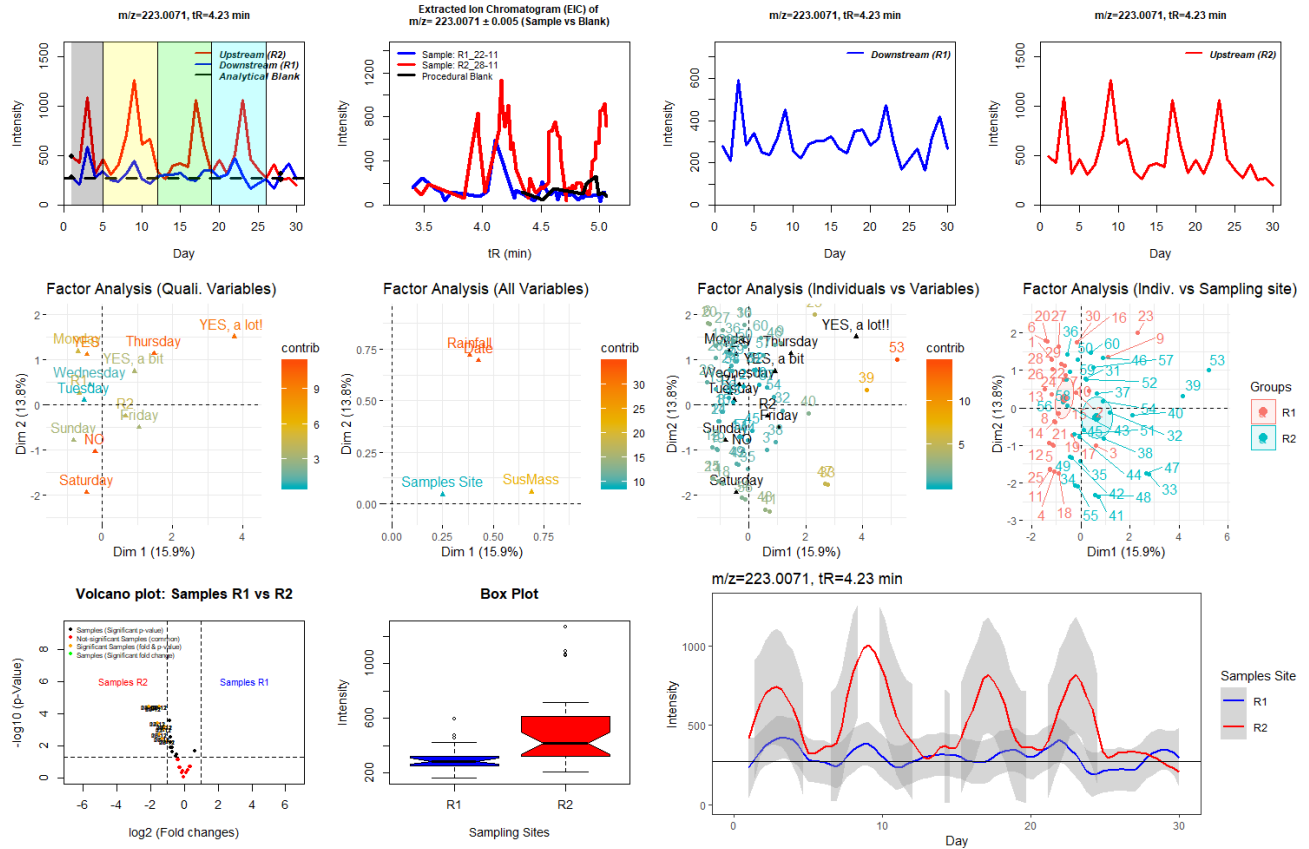


Διάγραμμα 94 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Naphthalene-1 ή 2-sulfonic acid

Στοιχεία ταυτοποίησης

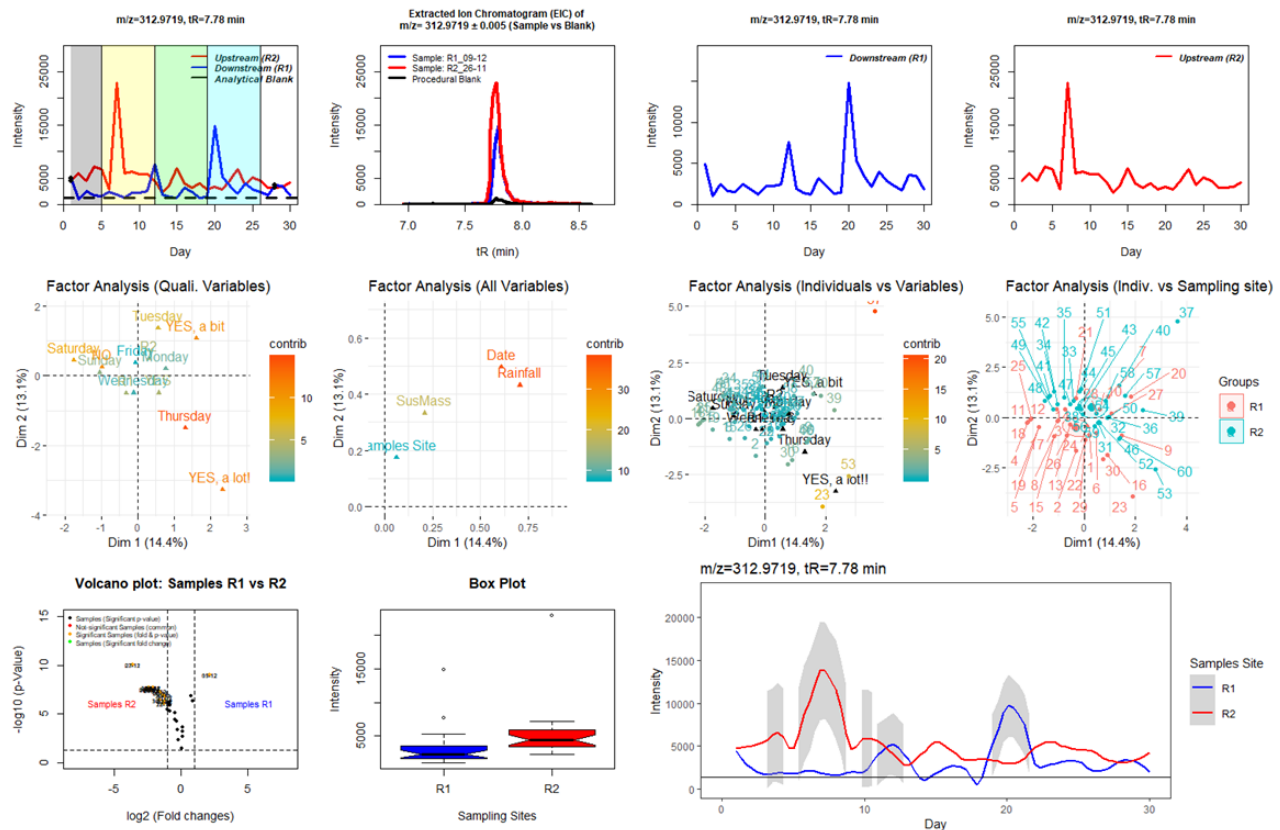


Η ουσία 5-Hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid (επίπεδο ταυτοποίησης 3, λόγω χαμηλής έντασης δεν υπάρχει φάσμα MS/MS) που αποτελεί βαφή (π.χ. υφασμάτων), ανιχνεύτηκε περιοδικά πάντα στο τέλος της εργάσιμης εβδομάδας καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας στο R2 και στο R1, με το R2 να παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



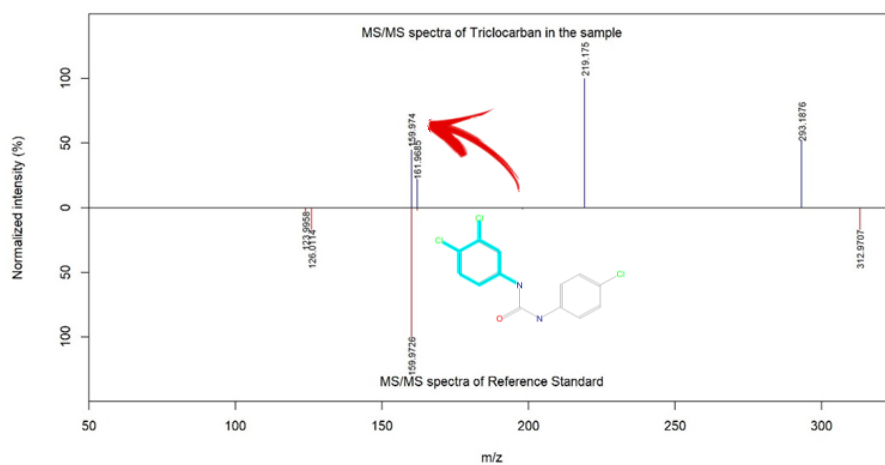
Διάγραμμα 95 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης 5-Hydroxynaphthalene-1-sulfonic acid

Η ουσία Triclocarban (επίπεδο ταυτοποίησης 2α, ανίχνευση χαρακτηριστικού θραύσματος) χρησιμοποιείται ως συντηρητικό σε προϊόντα προσωπικής περιποίησης και ανιχνεύεται την 2^η βδομάδα δειγματοληψίας στο R2 και την 4^η βδομάδα στο R1. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.

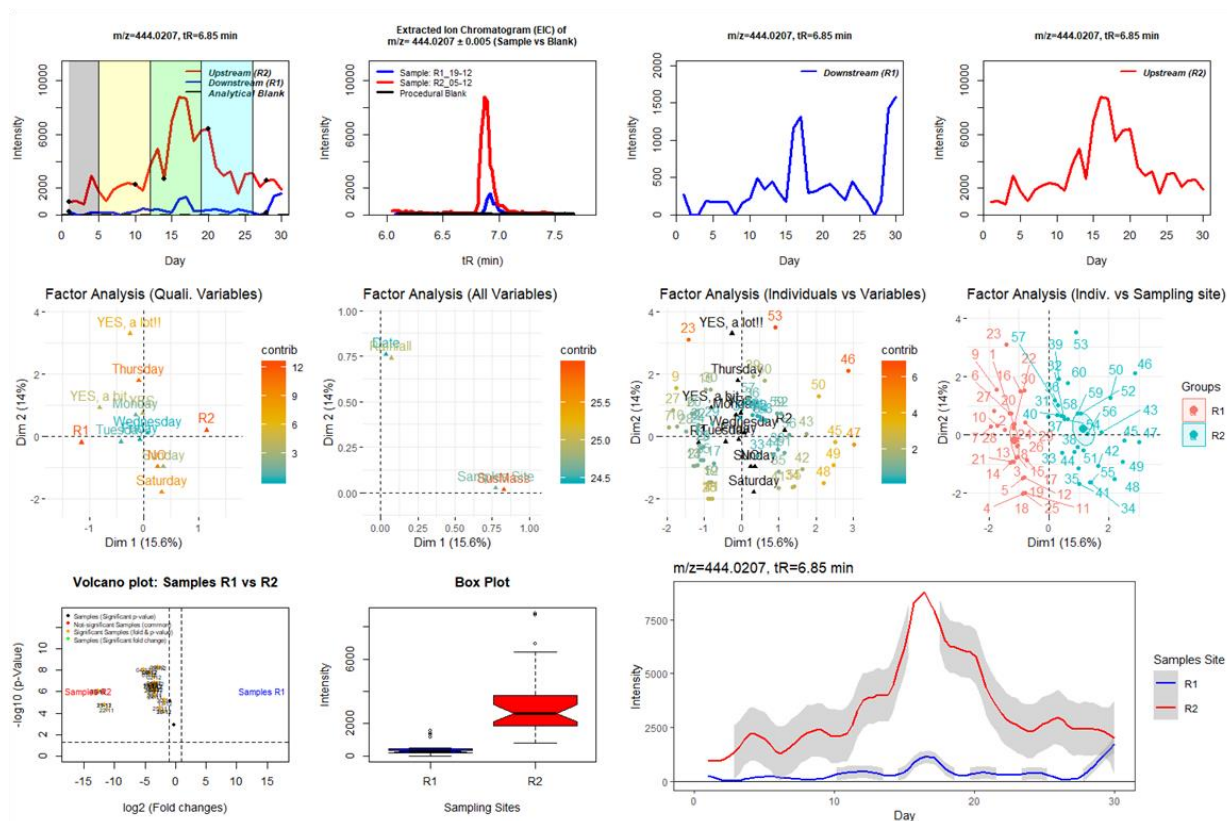


Διάγραμμα 96 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Triclocarban

Στοιχεία ταυτοποίησης

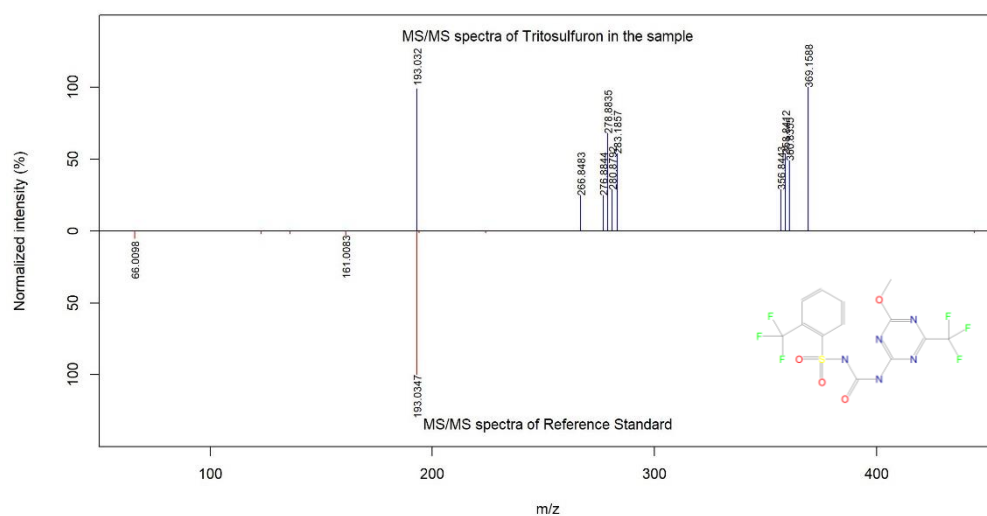


Η φυτοπροστατευτική ουσία Tritosulfuron (επίπεδο ταυτοποίησης 2α, ανίχνευση χαρακτηριστικού θραύσματος) ανιχνεύεται στην 3^η βδομάδα και στα δύο σημεία δειγματοληψίας και την 4^η μόνο στο R2, με το R2 να παρουσιάζει μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων.

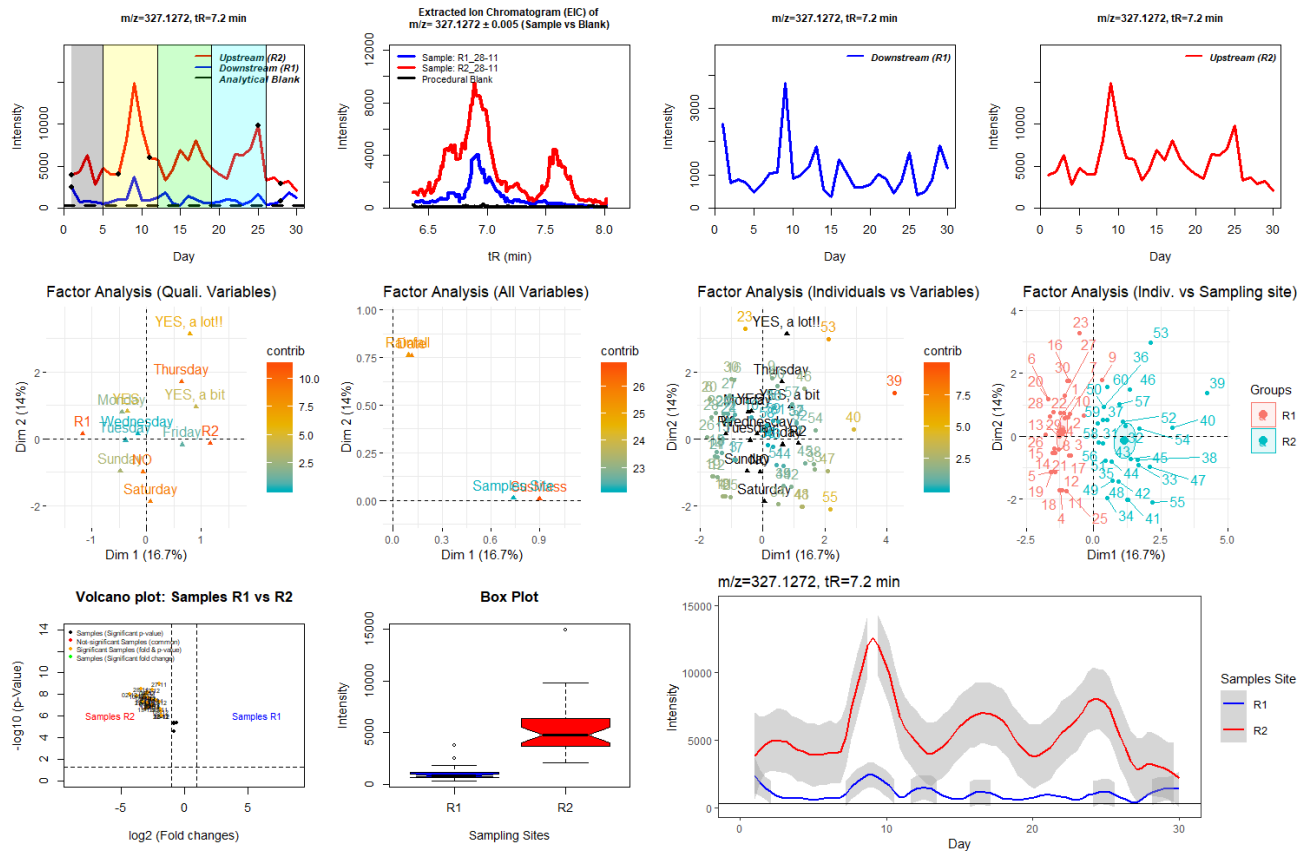


Διάγραμμα 97 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Tritosulfuron

Στοιχεία ταυτοποίησης

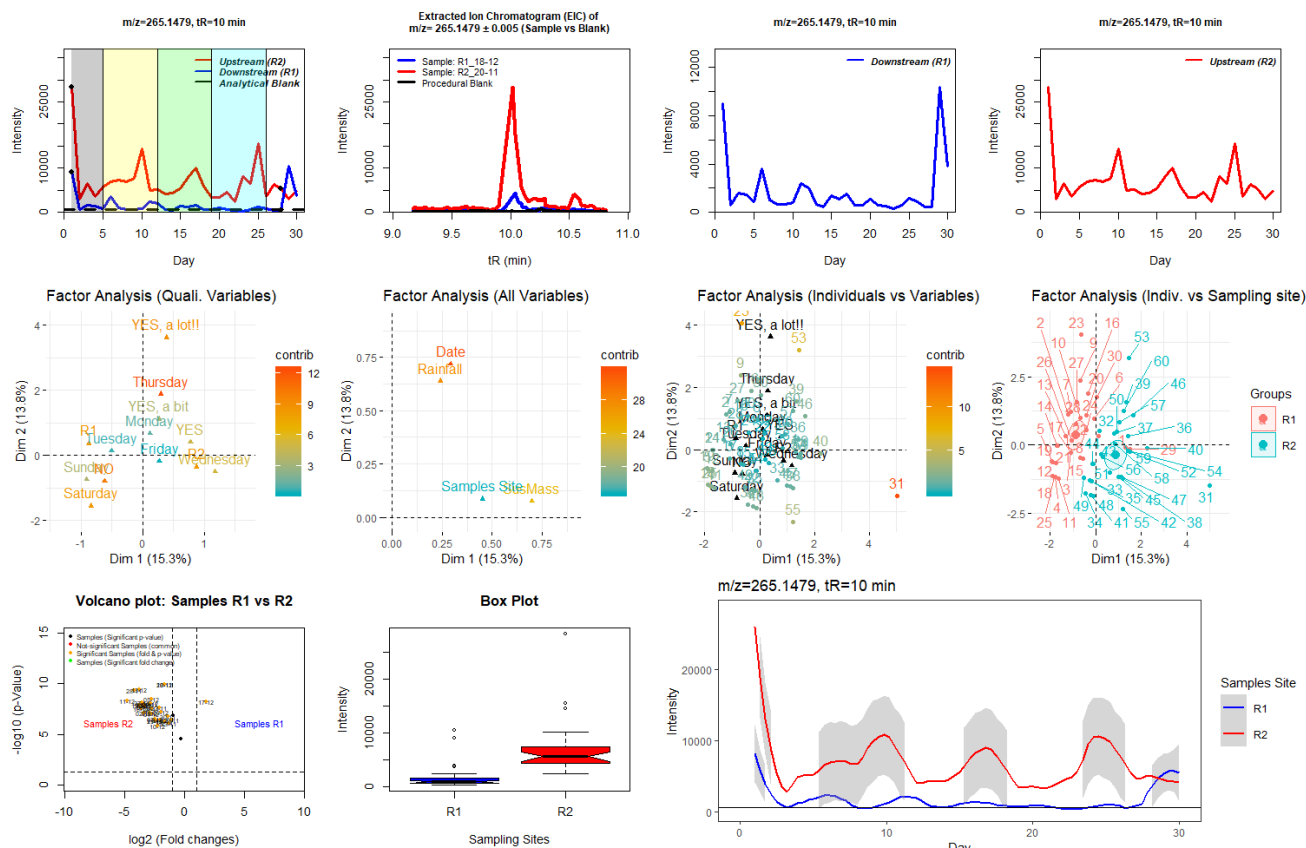


Το προϊόν μετατροπής της οικογένεια των LAS (επιφανειοδραστικά), 10phiC10 (επίπεδο ταυτοποίησης 3, λόγω χαμηλής έντασης δεν ήταν εφικτή η απόκτηση φάσματος MS/MS) ανιχνεύεται περιοδικά πάντα εργάσιμες μέρες (μέγιστα) την 2η, 3η και 4η βδομάδα δειγματοληψίας στο R2 (μεγάλη διακύμανση αφθονίας μεταξύ των δειγμάτων) και την 2η εβδομάδα στο R1. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.



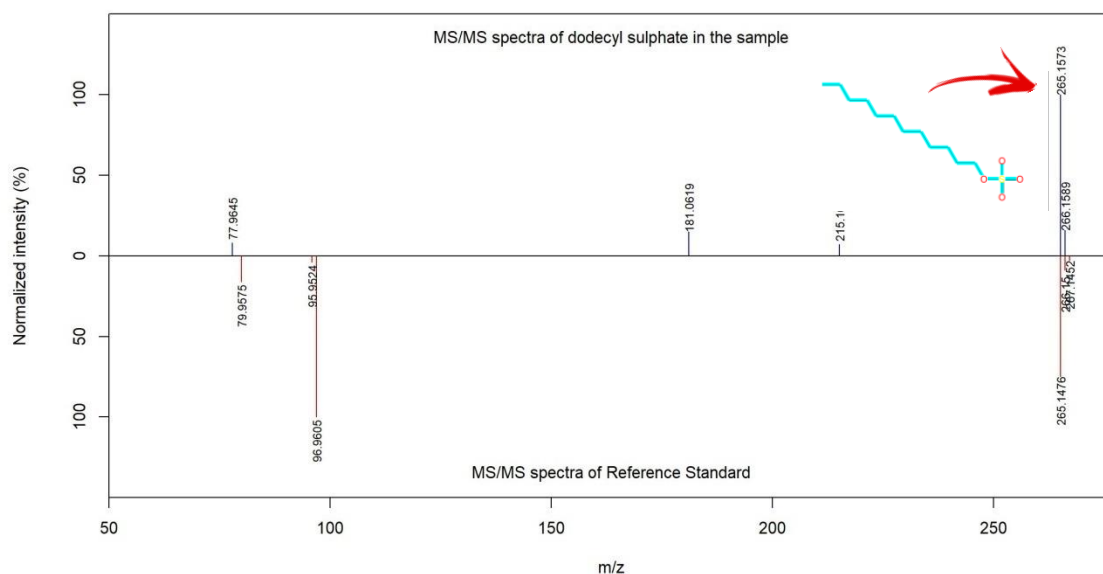
Διάγραμμα 98 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης 10phiC10

Το επιφανειοδραστικό Dodecyl sulphate (επίπεδο ταυτοποίησης 3, ανιχνεύεται μόνο το μοριακό ιόν, πιθανά ισομερή) ανιχνεύεται περιοδικά πάντα στο τέλος της εργάσιμης εβδομάδας καθ' όλη την διάρκεια της δειγματοληψίας στο R2. Στο R1 εμφανίζει μέγιστα την 1η και 5η βδομάδα δειγματοληψίας. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων καθώς τα δείγματα με βροχή ξεχωρίζουν σημαντικά.

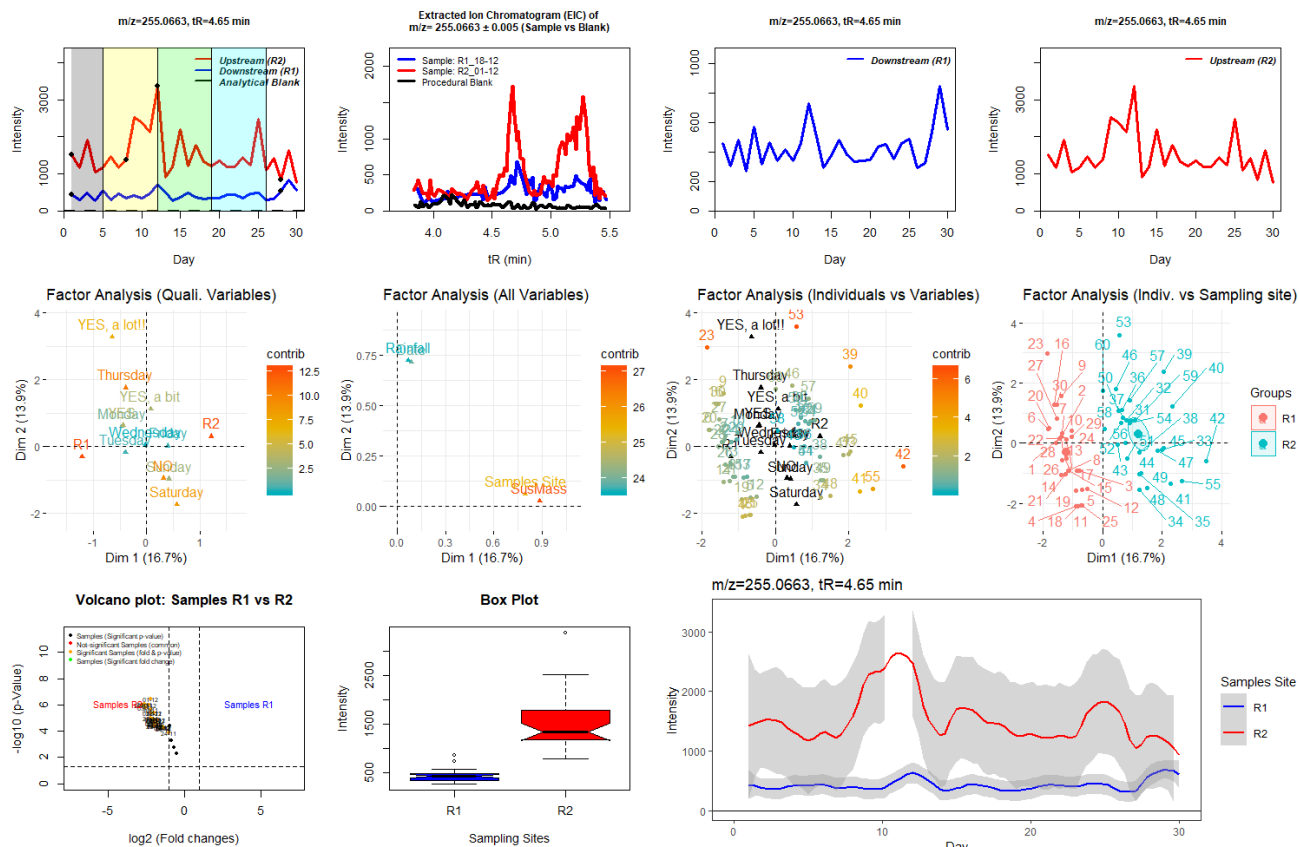


Διάγραμμα 99 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Dodecyl sulphate

Στοιχεία ταυτοποίησης

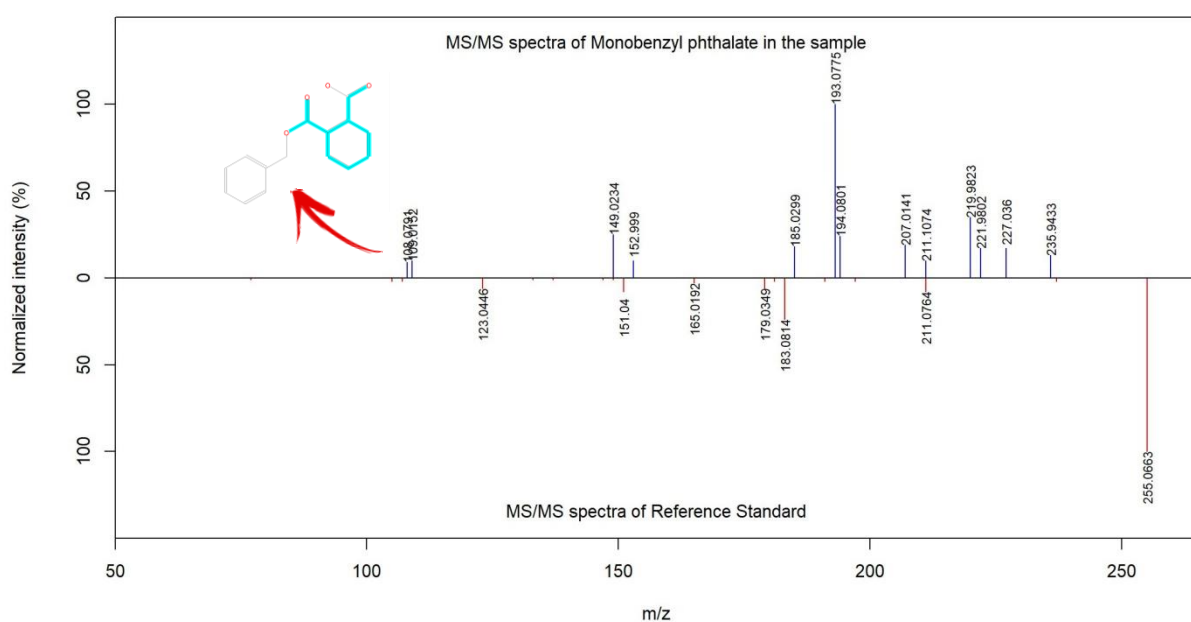


Ο φθαλικός εστέρες Monobenzyl phthalate (επίπεδα ταυτοποίησης 3, ανιχνεύεται μόνο ένα θραύσμα in silico) ανιχνεύεται με μέγιστη αφθονία στο τέλος της 2ης και 4ης βδομάδας δειγματοληψίας στο R2, όπου παρουσιάζει και την μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας.

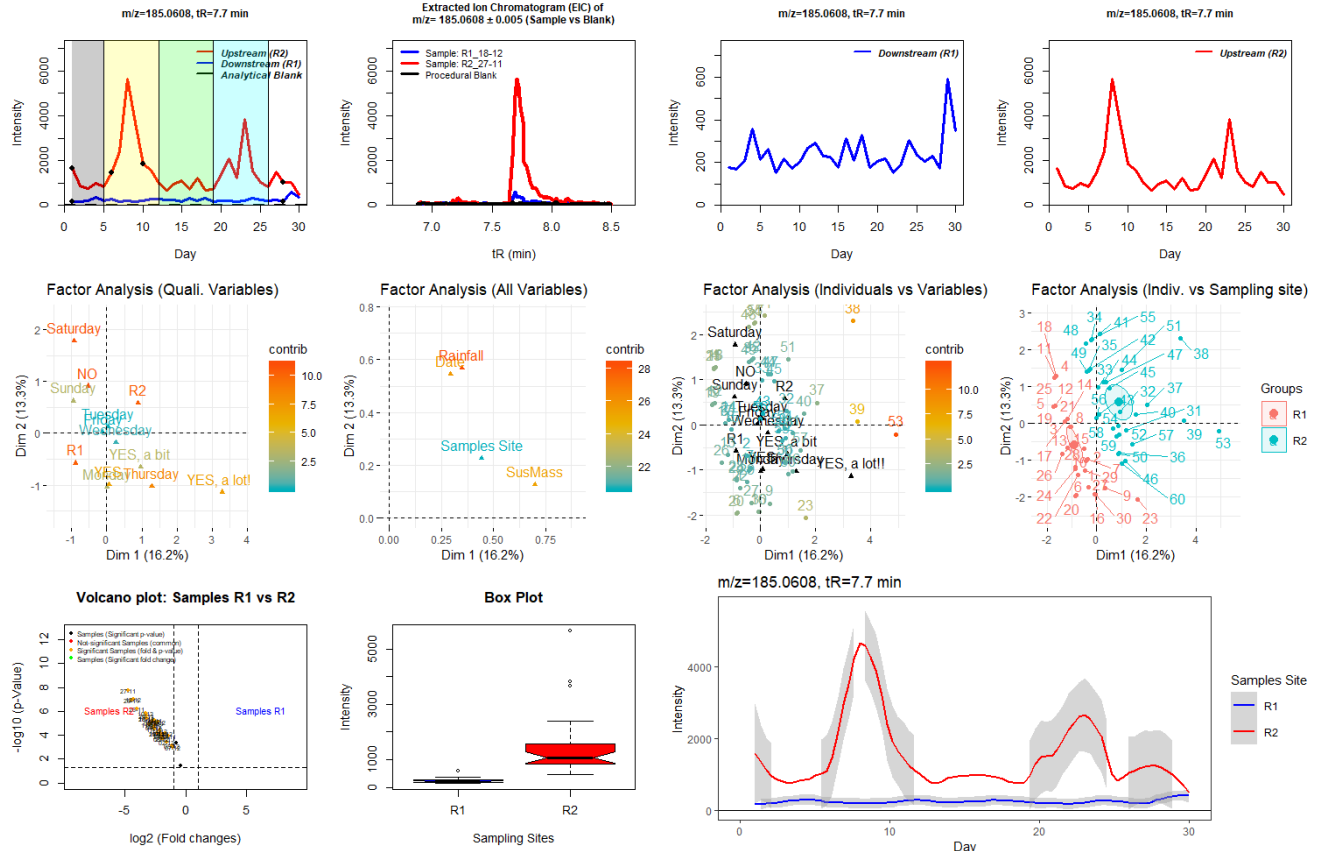


Διάγραμμα 100 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Monobenzyl phthalate

Στοιχεία ταυτοποίησης

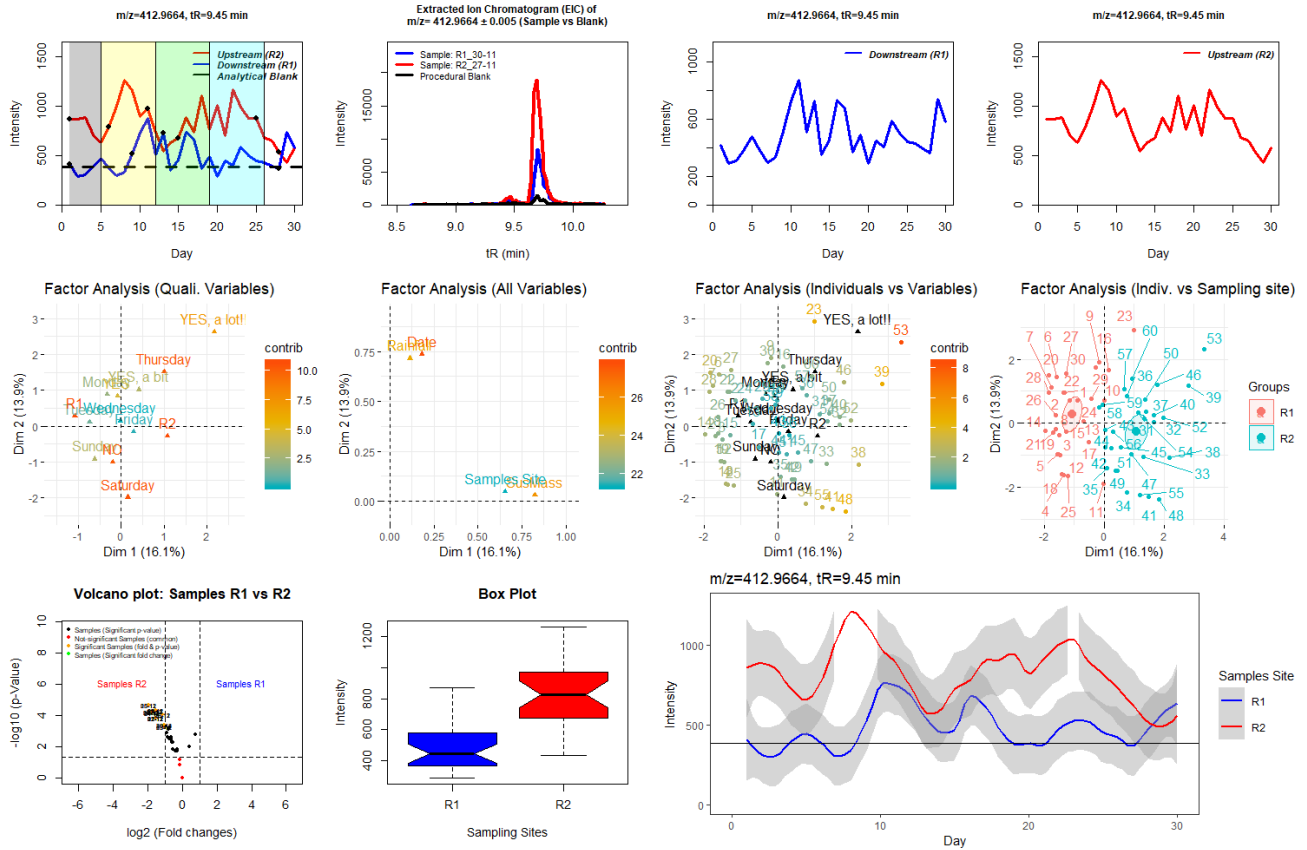


Ο βιομηχανικός ρύπος m,m'-Biphenol (επίπεδο ταυτοποίησης 3, χαμηλής έντασης δεν ήταν εφικτή η απόκτηση φάσματος MS/MS) ανιχνεύεται με μέγιστη αφθονία στο τέλος της 2ης και 4ης βδομάδας δειγματοληψίας στο R2, όπου παρουσιάζει και την μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας. Σημαντικοί παράγοντες που επηρεάζουν την τάση είναι η μέρα δειγματοληψίας και η παρουσία βροχοπτώσεων.



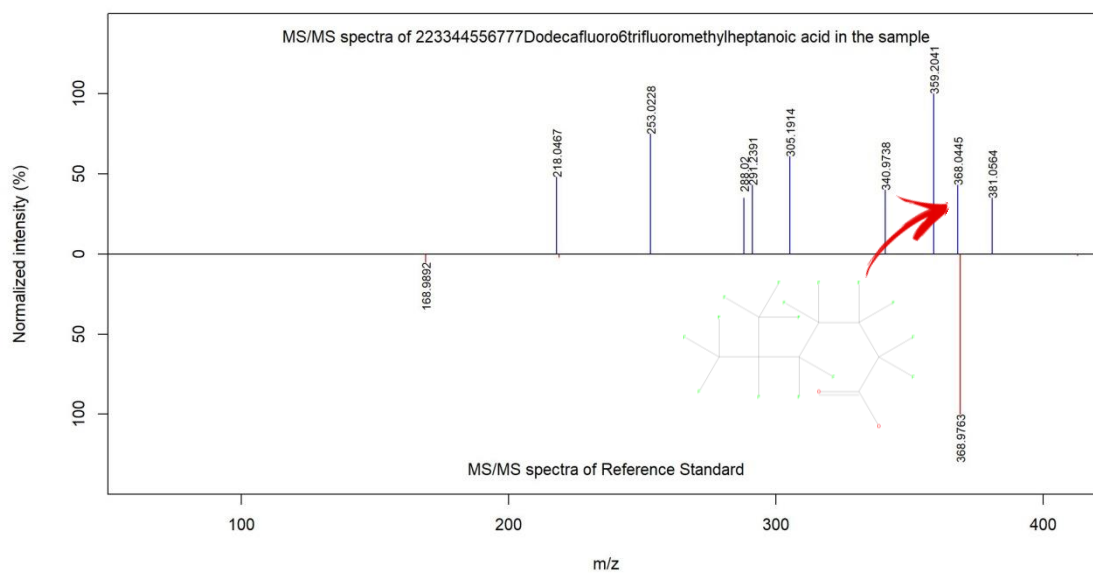
Διάγραμμα 101 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης m,m'-Biphenol

Η υπερφθοριωμένη ουσία iso-PFOA (επίπεδο ταυτοποίησης 3, ανιχνεύεται το χαρακτηριστικό ιόν, κορυφή 9,4 min=iso-PFOA, κορυφή 9,8 min=linear PFOA) ανιχνεύεται καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας στο R2 περιοδικά - όπου παρουσιάζει και την μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας - μέγιστα στη μέση της 2ης, 3ης και 4ης βδομάδας. Στο R1 εμφανίζεται περιοδικά την 2η και 3η βδομάδα δειγματοληψίας.

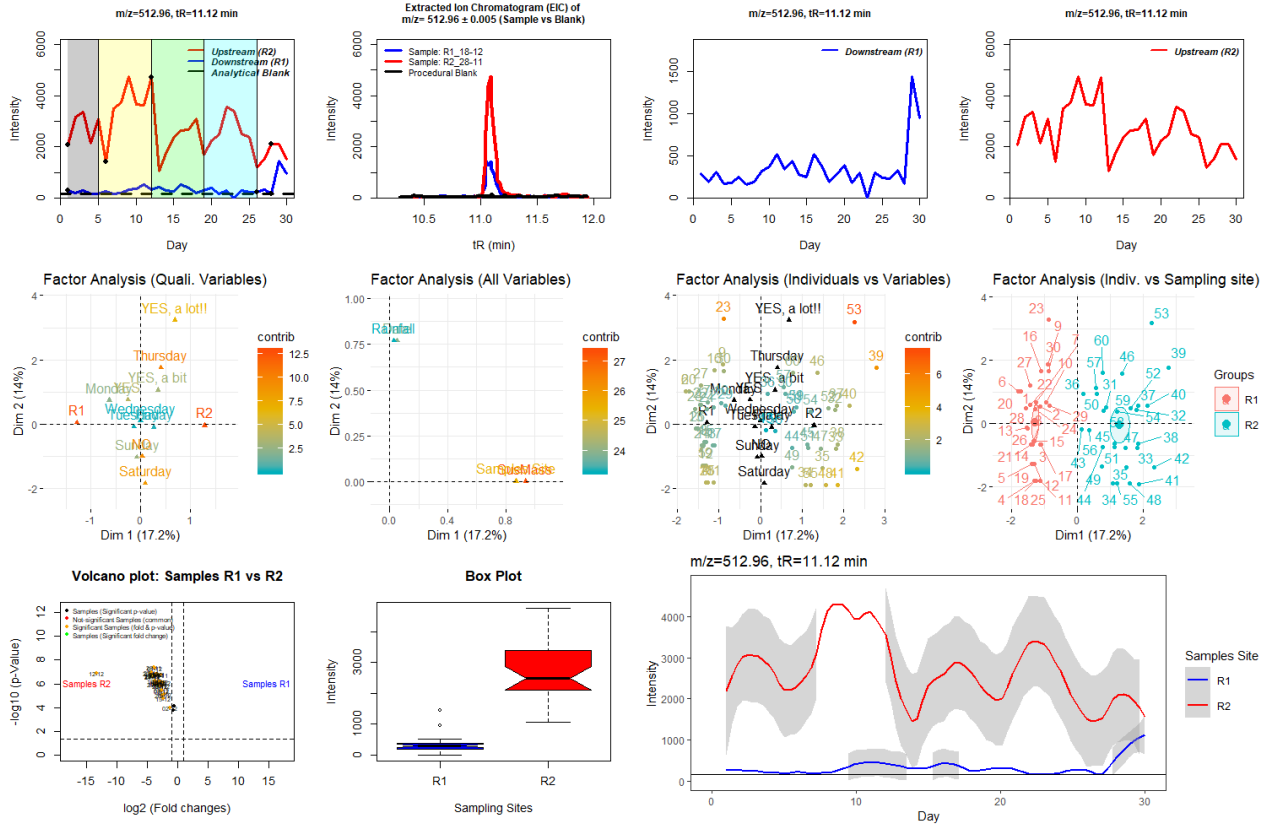


Διάγραμμα 102 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης iso-PFOA

Στοιχεία ταυτοποίησης

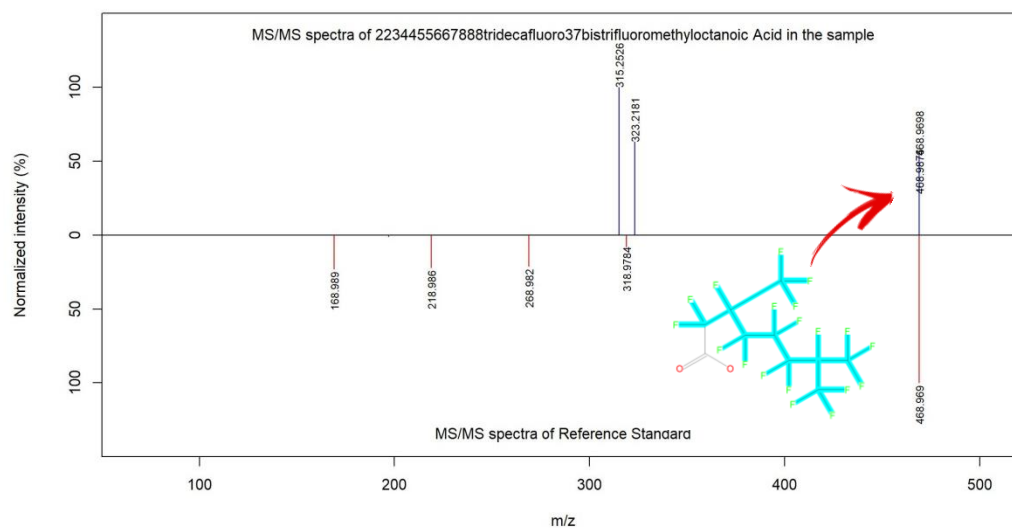


Η υπερφθοριωμένη ουσία Perfluoro-3,7-dimethyloctanoic acid (επίπεδο ταυτοποίησης 3, πιθανά ισομερή, ανιχνεύεται το μοριακό ιόν) ανιχνεύεται καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας στο R2 περιοδικά - όπου παρουσιάζει και την μεγαλύτερη διακύμανση αφθονίας - μέγιστα στη μέση της 2ης, 3ης, 4ης και 5ης βδομάδας. Στο R1 εμφανίζεται στις τελευταίες μέρες της δειγματοληψίας. Να σημειωθεί ότι παρουσιάζει παρόμοια τάση με την προηγούμενη ένωση, iso-PFOA, υποδεικνύοντας παρόμοια πηγή βιομηχανικών δραστηριοτήτων.



Διάγραμμα 103 - Δεδομένα για την τάση ανίχνευσης της ένωσης Perfluoro-3,7-dimethyloctanoic acid

Στοιχεία ταυτοποίησης



5.2. Μετρήσεις για το νερό 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)

5.2.1. Παρακολούθηση Φυσικοχημικών Παραμέτρων, Συμβατικών Ρύπων (Οδηγία 2006/118/EK)

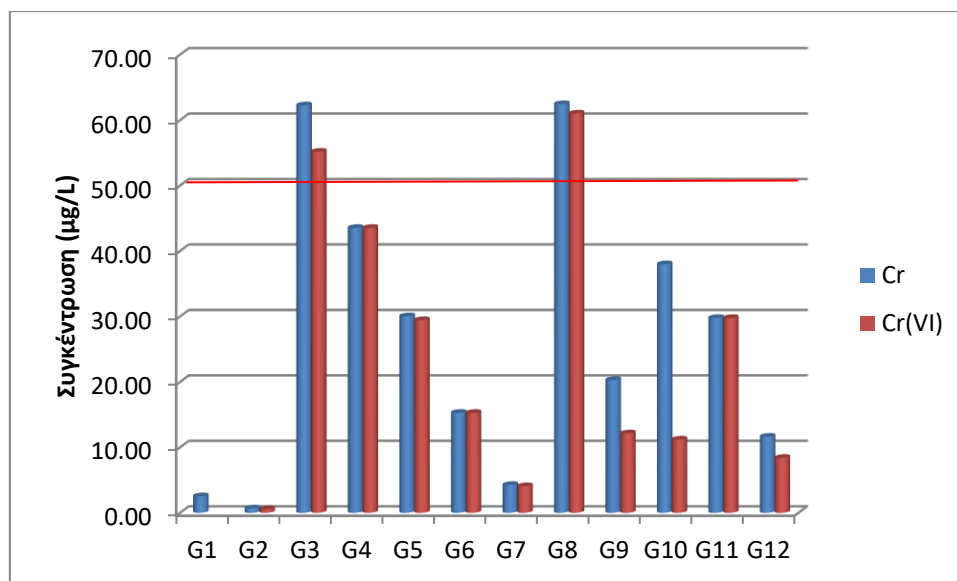
Φυσικοχημικές παράμετροι

Όσον αφορά το pH, κυμαίνεται από 7,11 έως 7,54 (G2, G10 αντίστοιχα). Η αγωγιμότητα κυμαίνεται από 0,999 mS/cm έως 3,08 mS/cm (G11, G1 αντίστοιχα).

Όσον αφορά την δειγματοληψία των γεωτρήσεων όλα τα δείγματα κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα ιόντων φθορίου με μέγιστη συγκέντρωση τα 0,84 mg/L στην γεώτρηση 9 το εύρος. Τα χλωριούχα είναι ευρέως διαδεδομένα στην φύση ως άλατα του Νατρίου, του Καλίου και του Ασβεστίου. Τα άλατα του χλωρίου χρησιμοποιούνται σε πλείστες όσες βιομηχανικές εφαρμογές όπως είναι τα λιπάσματα ή στο χιόνι. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χλωριούχων στα υπόγεια νερά υποδεικνύουν διείσδυση θαλασσινού νερού. Τα θειικά είναι ευρέως διαδεδομένα στην φύση καθώς υπάρχουν σε πολλά ορυκτά. Όσον αφορά τις γεωτρήσεις και τα νερά του ποταμού ακολουθεί ακριβώς την διακύμανση που υπάρχει και στα χλωριούχα. Τα βρωμικά βρίσκονται στην φύση σαν άλατα με το Νάτριο, το Κάλιο και άλλα κατιόντα. Στις γεωτρήσεις ανιχνεύθηκαν βρωμικά σε 4 δείγματα που πιθανόν οφείλονται σε είσοδο θαλασσινού νερού είτε από την επαφή με τα φυσικά πετρώματα. Τα νιτρικά και νιτρώδη ιόντα είναι πανταχού παρόντα στην φύση διότι είναι μέρος του κύκλου του αζώτου που είναι σημαντικός για την ζωή διότι μέσω αυτού παράγονται ενώσεις όπως είναι τα ένζυμα και οι πρωτεΐνες. Οι συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων στο νερό των γεωτρήσεων είναι υψηλότερες από αυτές των επιφανειακών υδάτων [Liebscher, Hii &McNaughton, 1992]. Η Συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα υπό αερόβιες συνθήκες είναι μερικά mg/L και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του εδάφους και από τη γεωλογική κατάσταση. Η αυξανόμενη χρήση των λιπασμάτων, η απόρριψη αποβλήτων (ιδίως από την κτηνοτροφία) και οι αλλαγές στη χρήση γης είναι οι κύριοι παράγοντες που ευθύνονται για την προοδευτική αύξηση των επιπέδων νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα τα τελευταία χρόνια. Ως αποτέλεσμα αυτών των δραστηριοτήτων, η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων έχει βρεθεί σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1000 mg/L αν και στις περισσότερες των περιπτώσεων είναι χαμηλότερες από 50 mg/L. Οι συγκεντρώσεις των νιτρώδων ιόντων συνήθως είναι μη ανιχνεύσιμες ή χαμηλότερες από 0,1 mg/L [Water Research]. Στην δειγματοληψία των γεωτρήσεων ανιχνεύθηκαν νιτρώδη ιόντα μόνο σε 2 από τις 12 γεωτρήσεις, οι οποίες όμως είχαν και υψηλή συγκέντρωση σε νιτρικά ιόντα, που υπερβαίνουν τα όρια των 50mg/L. Αυτό, μπορεί να υποδείξει ότι στις συγκεκριμένες γεωτρήσεις υπάρχει επιβάρυνση από χρήση γεωργικών λιπασμάτων ή άλλες πηγές. Στις υπόλοιπες γεωτρήσεις δεν ανιχνεύθηκαν νιτρώδη ιόντα και τα νιτρικά ιόντα υπέδειξαν μία μέση συγκέντρωση 16 mg/L το οποίο είναι χαμηλότερο από 50 mg/L όπου αναφέρεται σε πολλές περιπτώσεις στην βιβλιογραφία. Ο φωσφόρος εμφανίζεται σε πετρώματα και άλλα ορυκτά. Οι ορθοφωσφορικές μορφές παράγονται με φυσικές διεργασίες, αλλά υπάρχουν και ανθρωπογενείς δραστηριότητες που επηρεάζουν την συγκέντρωση σε ένα υδροφορέα όπως είναι τα μερικώς επεξεργασμένα και ακατέργαστα λύματα καθώς και η απορροή με το νερό την βροχής των γεωργικών καλλιεργειών. Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν από υπόγεια ύδατα δεν ανιχνεύθηκαν Ορθοφωσφορικά ιόντα.

Μέταλλα

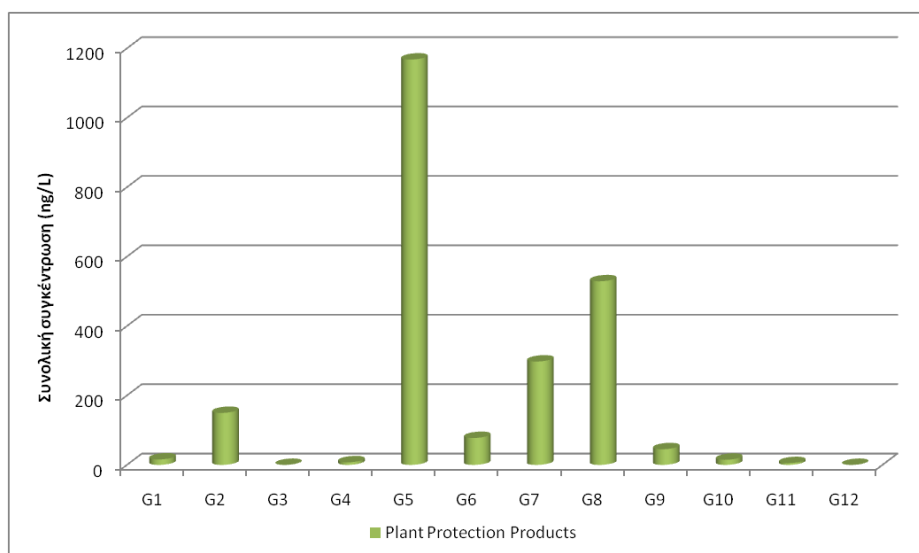
Τα δείγματα γεωτρήσεων παρουσιάζουν αυξημένες συγκεντρώσεις ως προς τα πόσιμα. Σε σύγκριση με την ΚΥΑ για την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης τα επίπεδα των μετάλλων δεν ξεπερνούν τα όρια, με εξαίρεση το Cr και το Cr(VI). Η περιεκτικότητα του Cr (&αντίστοιχα Cr(VI)) στα νερά της γεώτρησης είναι αυξημένη και στην πλειονότητα των δειγμάτων βρίσκεται στα όρια της νομοθεσίας (50 µg/L) ή τα υπερβαίνει (G3 & G8) όπως παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 103**.



Διάγραμμα 104 – Συγκέντρωση Cr, Cr(VI) στα δείγματα γεωτρήσεων

Οργανικοί ρύποι – Φυτοφάρμακα

Από την στοχευμένη ανάλυση φυτοφαρμάκων ανιχνεύθηκαν συνολικά 26 ουσίες στα υπό εξέταση δείγματα. Στο **διάγραμμα 104** παρουσιάζεται η συνολική συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στα δείγματα. Το δείγμα με την μεγαλύτερη συνολική συγκέντρωση φυτοφαρμάκων είναι το G5, με συνολική συγκέντρωση φυτοφαρμάκων στο δείγμα 1,12 µg/L. Η μεγαλύτερη συγκέντρωση DEET ανιχνεύεται στο δείγμα G2, ενώ το G5 παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για Bentazone, Carbendazim, Methomyl, Metolachlor και Simazine.



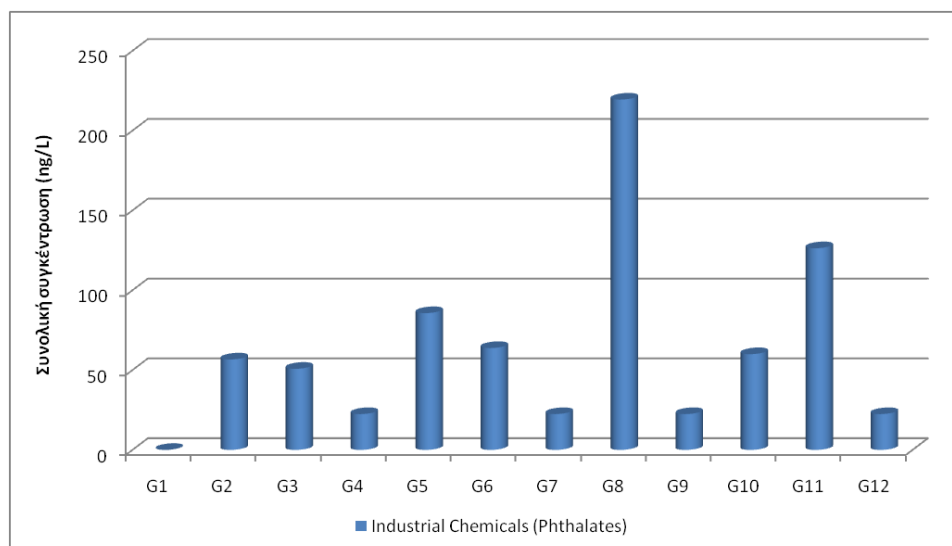
Διάγραμμα 105 - Συνολική συγκέντρωση Φυτοφαρμάκων στα δείγματα γεωτρήσεων

5.2.2. Παρακολούθηση ρύπων προτεραιότητας (Οδηγία 2013/39/EE)

Όσον αφορά τα PAHs ανιχνεύτηκε Acenaphthene από 2,1 ng/L έως 21 ng/L στο G3. Ανιχνεύτηκε Acenaphthylene από επίπεδα <LOQ (LOQ=0,36 ng/L έως 4,0 ng/L στην πλειοψηφία των σημείων δειγματοληψίας και Chrysene στο G10 στα 15 ng/L. Δεν παρατηρήθηκε υπέρβαση των ορίων όπου αυτά υπάρχουν.

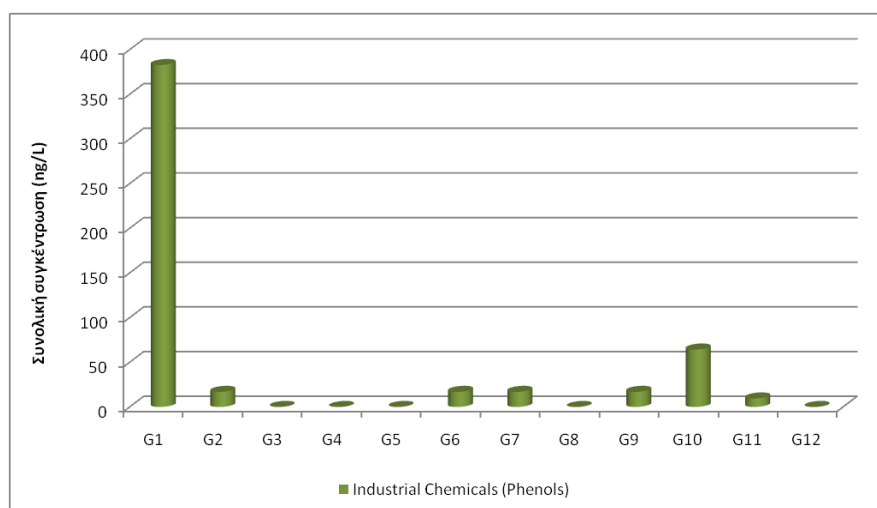
Το Βενζόλιο και τα VOCs δεν ανιχνεύτηκαν καθώς ήταν χαμηλότερα από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε, σε όλα από τα υπό εξέταση δείγματα.

Από την στοχευμένη ανάλυση φθαλικών εστέρων ανιχνεύτηκαν Phthalate-di-n-butyl, Phthalate-Diethyl, Phthalate-Dimethyl, στα 11 από τα 12 σημεία δειγματοληψίας, με πιο άφθονα τα δείγματα G8 και G11, όπως παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 105**.



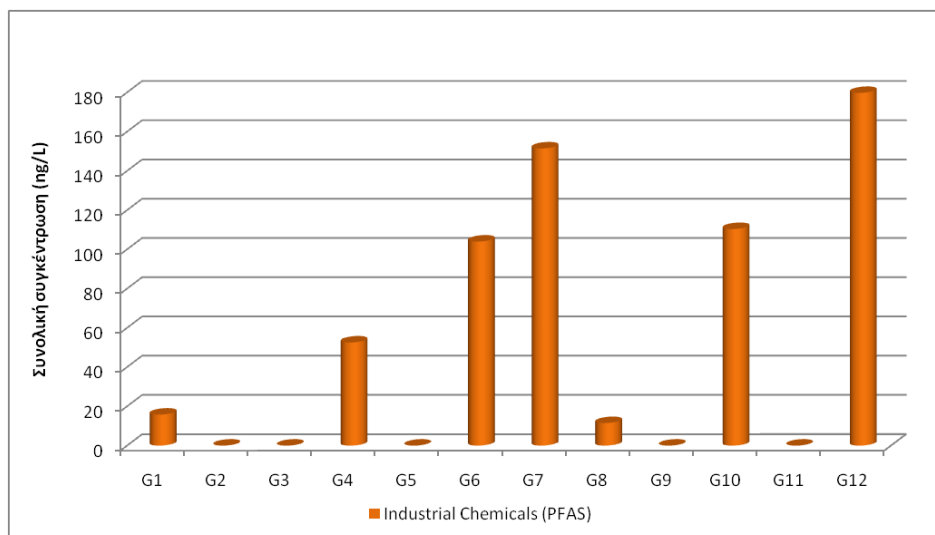
Διάγραμμα 106 - Συνολική συγκέντρωση Φθαλικών εστέρων στα δείγματα γεωτρήσεων

Από την στοχευμένη ανάλυση φαινολών ανιχνεύτηκαν 2 ενώσεις (4-Nonylphenol, Bisphenol S) στα υπό εξέταση δείγματα. Στο **διάγραμμα 106** παρουσιάζεται η συνολική συγκέντρωση των φαινολών στα δείγματα. Το δείγμα στο σημείο δειγματοληψίας G1 φαίνεται να είναι το πιο επιβαρυνμένο λόγω της παρουσίας 4-Nonylphenol (383 ng/L).



Διάγραμμα 107 - Συνολική συγκέντρωση Φαινολών στα δείγματα γεωτρήσεων

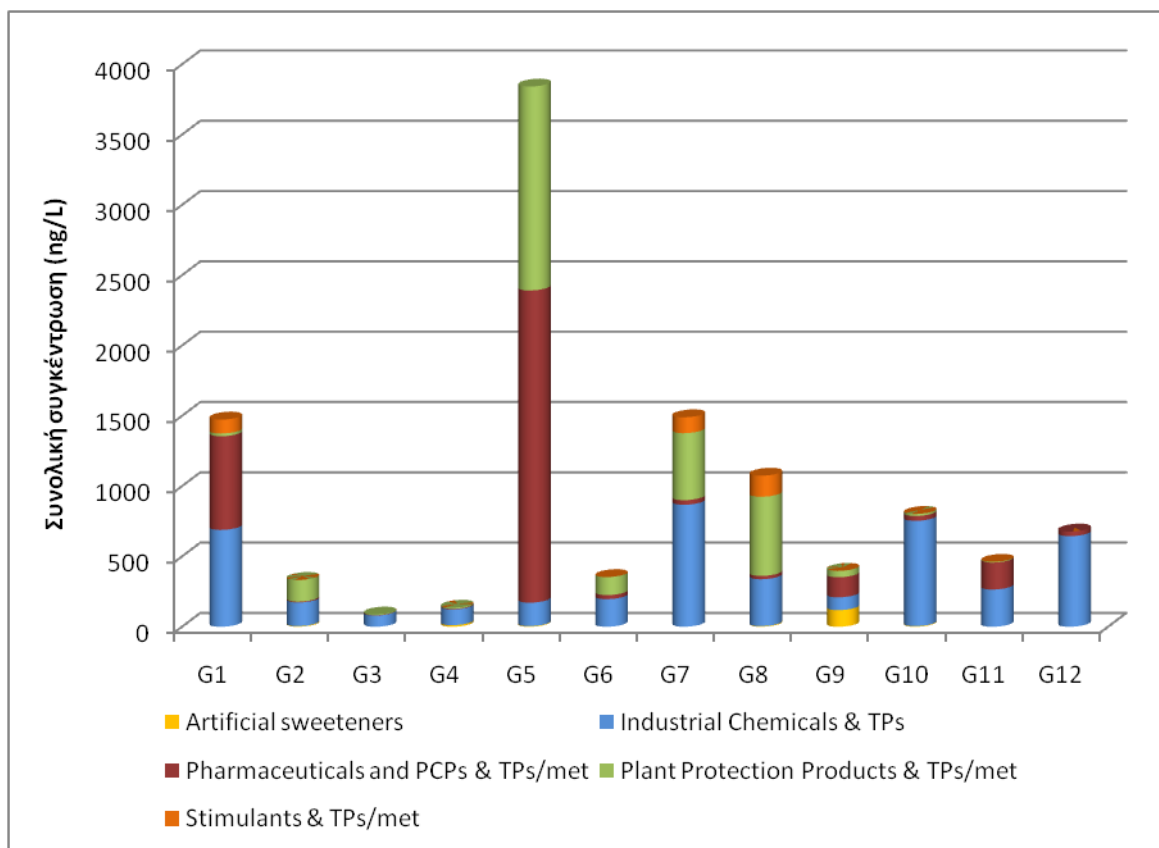
Από την στοχευμένη ανάλυση υπερφθοριωμένων ενώσεων ανιχνεύονται 4 ουσίες (PFHxA, PFHxS, PFOA, PFOS) στα υπό εξέταση δείγματα. Το δείγμα με την μεγαλύτερη συγκέντρωση υπερφθοριωμένων ενώσεων είναι το G12, με συνολική συγκέντρωση 180 ng/L.



Διάγραμμα 108 - Συνολική συγκέντρωση Υπερφθοριωμένων ενώσεων στα δείγματα γεωτρήσεων

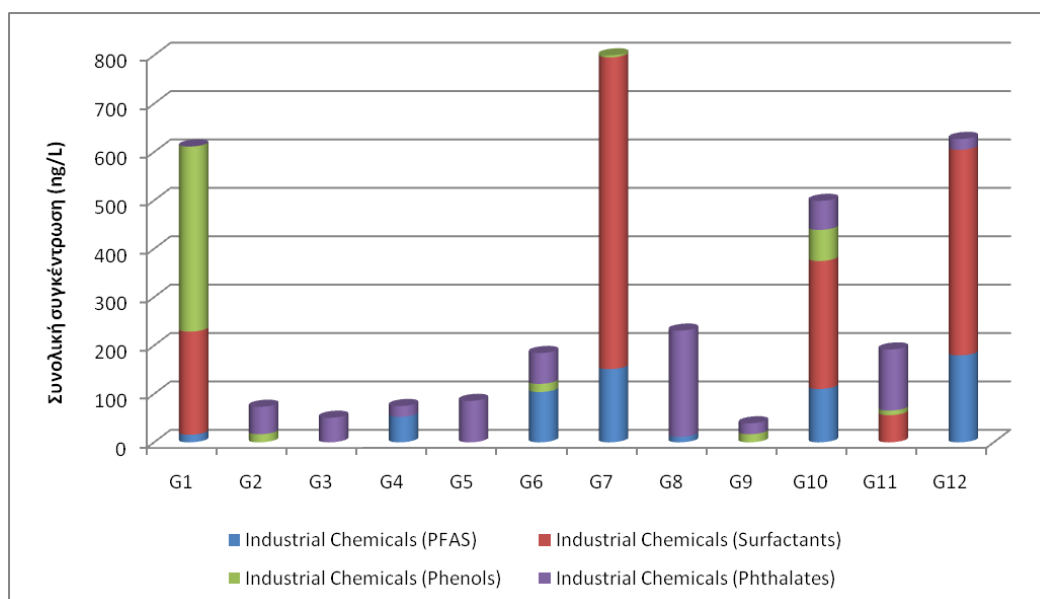
5.2.3. Παρακολούθηση αναδυόμενων ρύπων (emerging pollutants). Στοχευμένη σάρωση >3000 ενώσεων, ύποπτη σάρωση >10.000 και μη στοχευμένη-ανάλυση με LC- και GC-qToF-MS

Από την στοχευμένη ανάλυση >3000 με **LC-qToF-MS**, ανιχνεύτηκαν στα υπό εξέταση δείγματα 91 αναδυόμενοι ρύποι. Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στις κατηγορίες των α) τεχνητών γλυκαντικών (2 αναδυόμενοι ρύποι), β) βιομηχανικών ρύπων (31 αναδυόμενοι ρύποι) στους οποίους περιλαμβάνονται τα επιφανειοδραστικά, οι φαινόλες, οι βενζοτριαζόλες, οι υπερφθοριωμένες ενώσεις, τα επιβραδυντικά φλόγας και άλλοι βιομηχανικοί ρύποι καθώς και τα προϊόντα μετατροπής τους, γ) φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας (20 αναδυόμενοι ρύποι), δ) φυτοπροστατευτικών προϊόντων και προϊόντα μετατροπής ή μεταβολίτες τους (33 αναδυόμενοι ρύποι), ε) διεγερτικών ουσιών και μεταβολιτών τους (3 αναδυόμενοι ρύποι) και στ) 2 φυσικά απαντώμενων ουσιών. Στο **διάγραμμα 107** παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των ανιχνευθέντων αναδυόμενων ρύπων καταταγμένων στις προαναφερόμενες κατηγορίες.



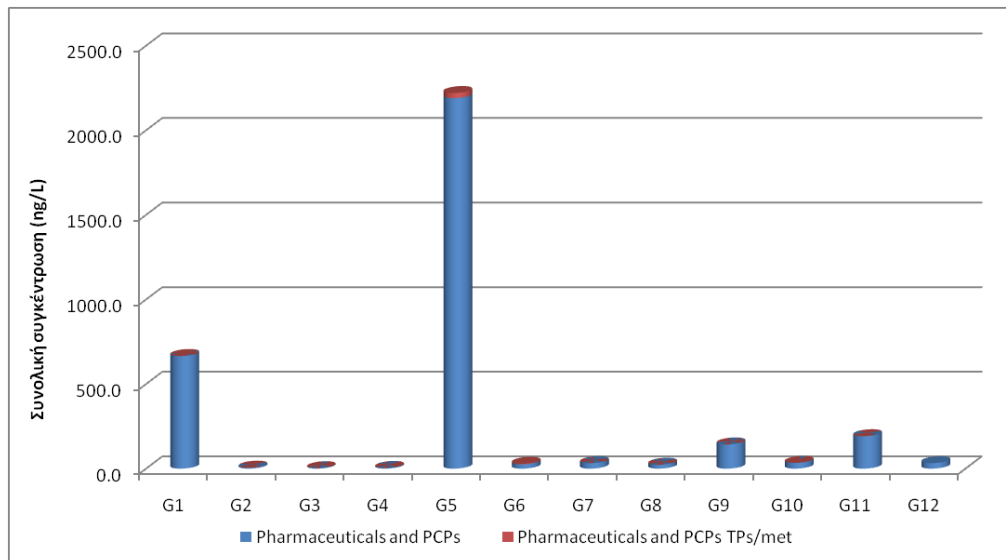
Διάγραμμα 109 - Συνολική συγκέντρωση αναδυόμενων ρύπων στα δείγματα γεωτρήσεων

Όπως απεικονίζεται στο **διάγραμμα 108**, στο δείγμα G9 ανιχνεύτηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση τεχνητών γλυκαντικών. Βιομηχανικοί ρύποι ανιχνεύθηκαν σε όλα τα υπό εξέταση δείγματα, με τα πιο επιβαρυνμένα σημεία δειγματοληψίας να είναι τα G1, στο οποίο ανιχνεύτηκε η υψηλότερη συγκέντρωση 4-nonylphenol, G7, στο οποίο ανιχνεύτηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών, G10 και G12, στο οποίο ανιχνεύτηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις υπερφθοριωμένων ενώσεων, όπως παρουσιάζεται και στο **διάγραμμα 109**.



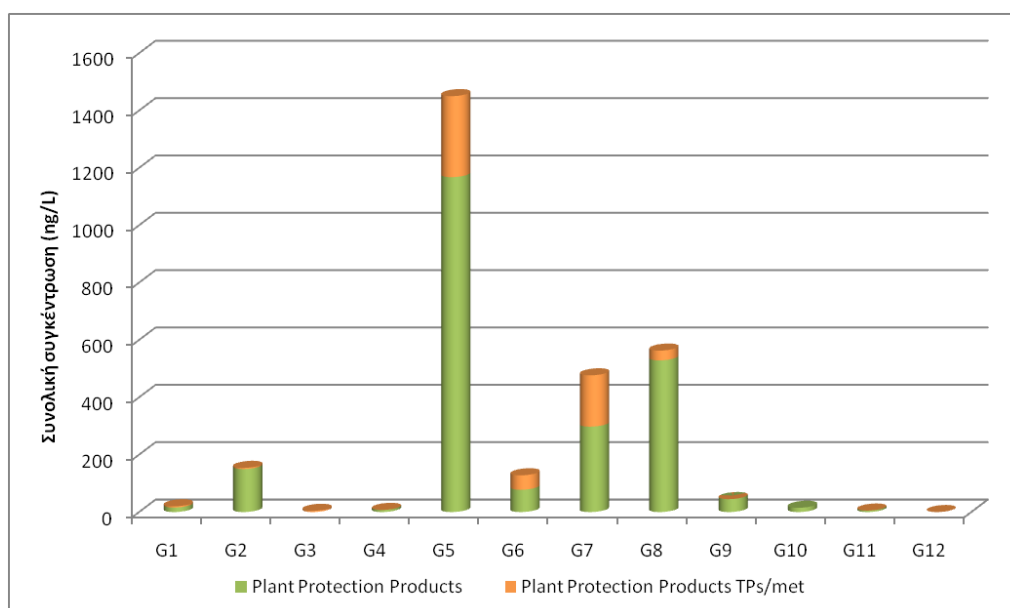
Διάγραμμα 110 - Συνολική συγκέντρωση Βιομηχανικών ρύπων στα δείγματα γεωτρήσεων

Όσον αφορά την κατηγορία φαρμακευτικών ενώσεων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας ανιχνεύτηκαν σε μεγαλύτερη αφθονία στο σημείο δειγματοληψίας G5, με συνολική συγκέντρωση 2,22 µg/L. Υψηλή συνολική συγκέντρωση σε φαρμακευτικά προϊόντα παρουσίασε και το σημείο δειγματοληψίας G1, στα 666 ng/L. Η επιβάρυνση του σημείου G5 οφείλεται στην παρουσία Carbamazepine (2,2 µg/L), ενώ του σημείου G1 οφείλεται στην παρουσία Valsartan (475 ng/L) και Irbesartan (110 ng/L), όπως παρουσιάζονται στο **διάγραμμα 110**.



Διάγραμμα 111 - Συνολική συγκέντρωση Φαρμακευτικών ενώσεων στα δείγματα γεωτρήσεων

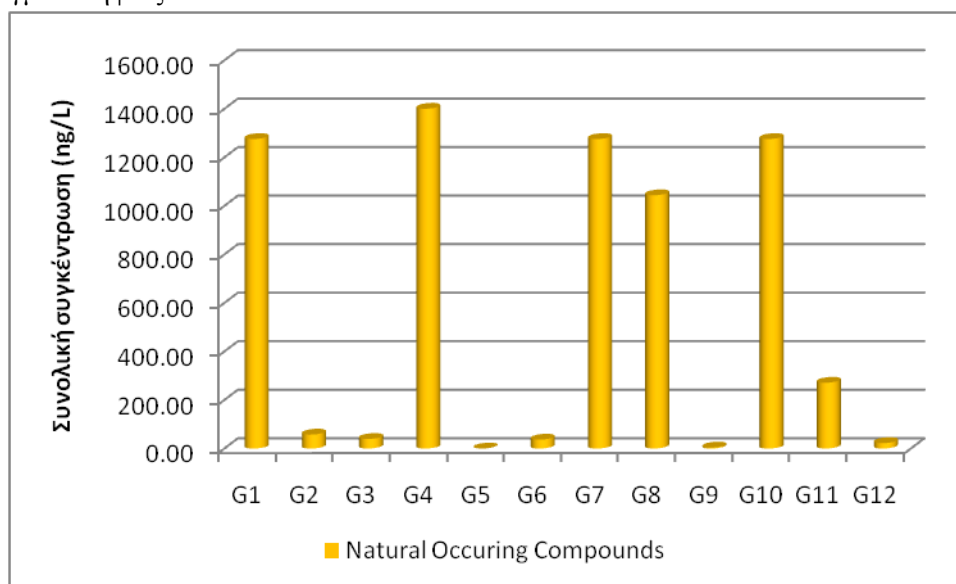
Πέρα από φυτοπροστατευτικές ενώσεις, ανιχνεύτηκαν και προϊόντα μετατροπής ή μεταβολίτες τους. Στο **διάγραμμα 111** παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων αλλά και των προϊόντων μετατροπής ή μεταβολιτών τους. Η μεγαλύτερη αφθονία σε μεταβολίτες φυτοπροστατευτικών προϊόντων που παρουσιάζεται στο δείγμα G5 (161 ng/L) και έπειτα στο G7 (66 ng/L), οφείλεται κυρίως στην παρουσία του Metolachlor-ESA.



Διάγραμμα 112 - Συνολική συγκέντρωση Φυτοπροστατευτικών ενώσεων στα δείγματα γεωτρήσεων

Στα σημεία δειγματοληψίας G1, G7 και G8 ανιχνεύεται Nicotine, από την κατηγορία των διεγερτικών ενώσεων και στο G7 ανιχνεύονται οι μεταβολίτες της Caffeine, δηλ. Theophylline και Theobromine. Όσον αφορά την

κατηγορία των φυσικά απαντώμενων ουσιών, ανιχνεύονται Adenine και Adenosine σε επίπεδα έως 1,4 µg/L στο σημείο δειγματοληψίας G4.



Διάγραμμα 113 - Συνολική συγκέντρωση Φυσικά απαντώμενων ουσιών στα δείγματα γεωτρήσεων

Οι φυσικά απαντώμενες ουσίες παρουσιάζονται ξεχωριστά στο **διάγραμμα 112**. Όπως παρουσιάζεται, το G4 παρουσίασε την μεγαλύτερη αφθονία φυσικά απαντώμενων ουσιών.

Από την στοχευμένη ανάλυση με **GC-qToF-MS**, ανιχνεύτηκε ο αναδυόμενος ρύπος Chlorpyrifos ethyl και Pendimethalin από την κατηγορία των φυτοπροστατευτικών προϊόντων σε επίπεδα χαμηλότερα του LOQ (LOQ = 12 ng/L, 18 ng/L αντίστοιχα).

Μη-στοχευμένη ανάλυση

Στην εικόνα 16 παρουσιάζεται απόσπασμα από την καταχώρηση των δειγμάτων στο DSFP.

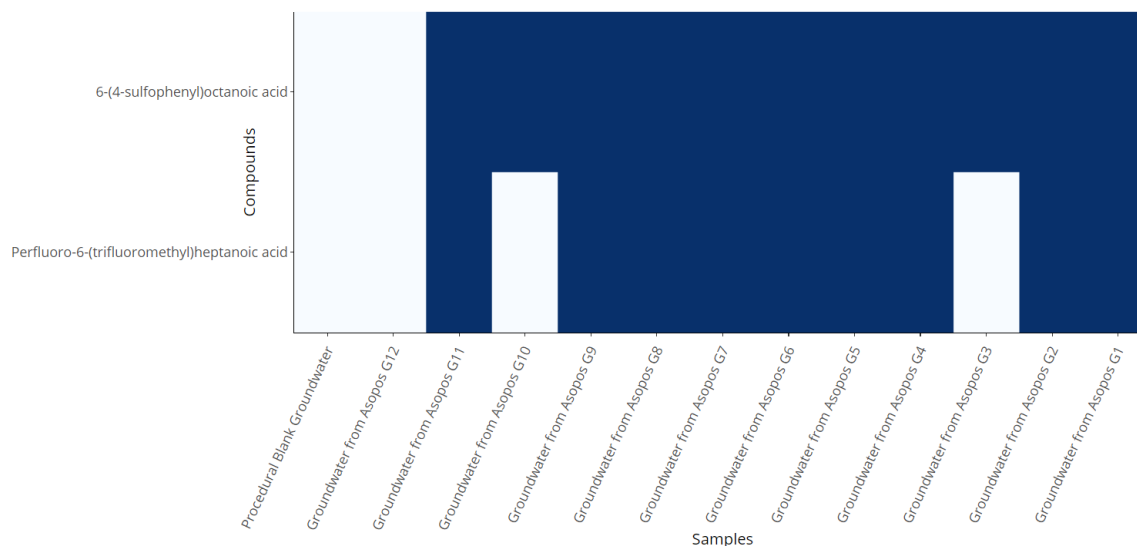
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Procedural Blank Groundwater_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44284.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G12_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44319.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G11_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44318.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G10_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44317.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G9_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44316.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G8_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44315.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G7_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44314.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G6_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44313.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G5_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44312.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G4_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44311.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G3_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44310.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G2_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44309.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UaA_LC-ESI-QTOF_Groundwater from Asopos G1_Athens_Greece_19.11.2019_Asopos River Basin Monitoring_44308.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring

Εικόνα 15 – Αποθήκευση και επεξεργασία των δειγμάτων υπόγειων υδάτων με την πλατφόρμα DSFP

Από την μη-στοχευμένη ανάλυση με **LC-qToF-MS** ανιχνεύτηκαν πάνω από 400 m/z από τα οποία μετά την αφαίρεση του σήματος blank (λευκό δείγμα) και τον υπολογισμό πιθανών μοριακών ιόντων (προτεραιοποίηση m/z που έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι μοριακό ιόν και όχι θραύσμα), κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση 2 αναδυόμενων ρύπων, 6-(4-sulphophenyl)octanoic acid το οποίο ανήκει στην κατηγορία των επιφανειοδραστικών και Perfluoro-6-(trifluoromethyl)heptanoic acid το οποίο είναι βιομηχανικός ρύπος και ανήκει στην κατηγορία των υπερφθοριωμένων ενώσεων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο **διάγραμμα 113** με την μορφή αφθονίας (ακολουθούν χρονολογική σειρά). Ο ίδιος τόνος χρωματισμού, υποδεικνύει ίδιο

επίπεδο αφθονίας, λευκός χρωματισμός υποδεικνύει μη ανίχνευση. Δεν περιλαμβάνονται οι ουσίες από την στοχευμένη ανάλυση και φυσικά απαντώμενες ουσίες.

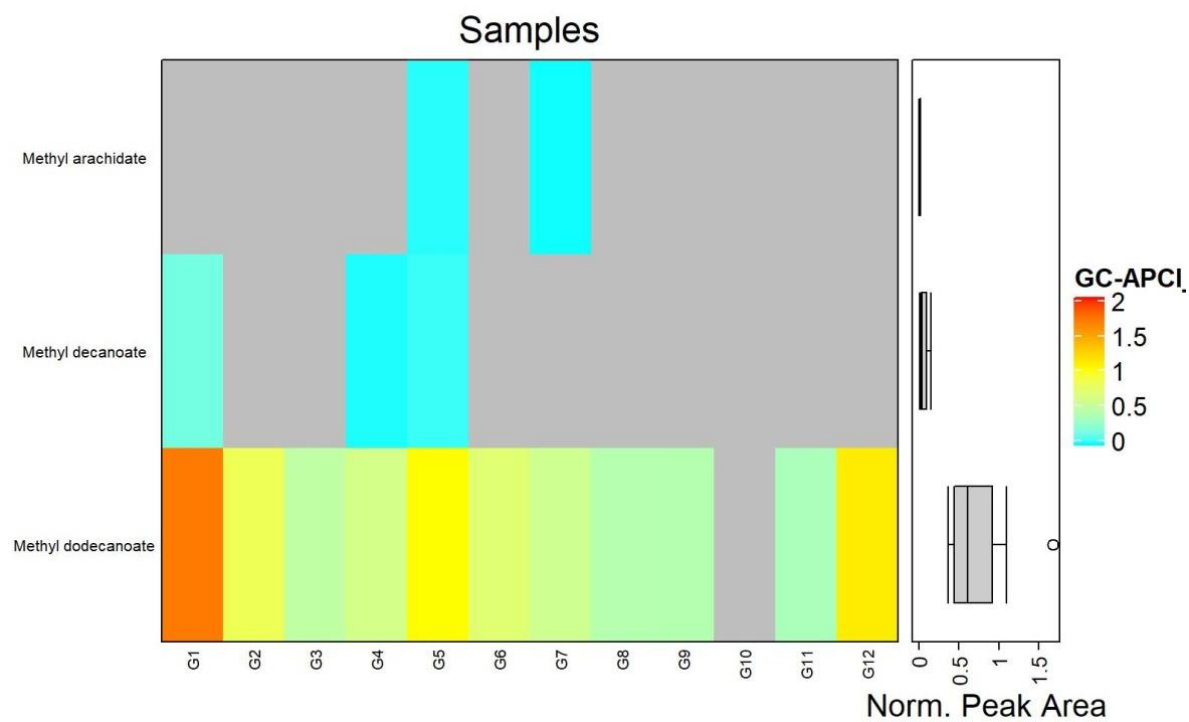
Παρατηρείται η παρουσία της επιφανειοδραστικής ουσίας σε όλα τα δείγματα εκτός του G12 και η παρουσία της υπερφθοριωμένης ουσίας σε όλα τα δείγματα εκτός G12, G10 και G3. Τα αποτελέσματα φαίνεται να είναι συμπληρωματικά της στοχευμένης ανάλυσης, καθώς οι αναλύτες από την μη-στοχευμένη σάρωση ανήκουν στην κατηγορία των βιομηχανικών ρύπων, ουσίες της κατηγορίας αυτής έχουν ανιχνευτεί σε όλα τα υπό εξέταση δείγματα γεωτρήσεων.



Διάγραμμα 114 – Αφθονία ενώσεων που ανιχνεύτηκαν μέσω μη-στοχευμένης ανάλυσης

Από την μη-στοχευμένη ανάλυση με **GC-qToF-MS**, ανιχνεύτηκαν πάνω από 250 m/z από τα οποία μετά την αφαίρεση του σήματος blank (λευκό δείγμα) και τον υπολογισμό πιθανών μοριακών ιόντων (προτεραιοποίηση m/z που έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι μοριακό ιόν και όχι θραύσμα), κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση 3 αναδύομενων ρύπων (Methyl arachidate, Methyl decanoate, Methyl dodecanoate). Για τους αναλύτες που ανιχνεύτηκαν μέσω μη-στοχευμένης ανάλυσης, δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί ποσοτικοποίηση των ουσιών αυτών, λόγω έλλειψης προτύπων αναφοράς. Για την σύγκριση των ανιχνευθέντων κορυφών, κρίνεται απαραίτητη η στάθμιση όλων των δειγμάτων ως προς το ίδιο εσωτερικό πρότυπο, το οποίο προστέθηκε σε ίδια συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα, με αποτέλεσμα τον υπολογισμό κανονικοποιημένου εμβαδού. Οι κανονικοποιημένες τιμές (εμβαδόν κορυφής σταθμισμένες ως προς εσωτερικό πρότυπο – Normalized Peak Area) των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα παρουσιάζονται στο **διάγραμμα 114**. Ο αναλύτης Methyl dodecanoate φαίνεται να παρουσιάζει την μεγαλύτερη διακύμανση στα υπό εξέταση δείγματα και το δείγμα G1 παρουσιάζει την μεγαλύτερη αφθονία.

Η συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων (μεθυλικοί εστέρες λιπαρών οξέων) κυρίως απαντάται στην παραγωγή βιοντίζελ καθώς οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες τις καθιστούν κατάλληλες καθώς μειώνουν τον κίνδυνο διαβρώσεων είτε στις εγκαταστάσεις κατά την παραγωγή είτε κατά την χρήση σε μηχανές καύσης. Η συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων χρησιμοποιείται και στην παραγωγή επιφανειοδραστικών.



Διάγραμμα 115 – Κανονικοποιημένο εμβαδόν αποτελεσμάτων μη-στοχευμένης ανάλυσης

5.3. Μετρήσεις στην έξοδο των πηγών της Μαυροσουβάλας (πόσιμο νερό)

5.3.1. Παρακολούθηση πόσιμου ύδατος (ΚΥΑ Υ2/2600/2001, συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/EK)

Φυσικοχημικές παράμετροι

Σύμφωνα με τα πρότυπα EN 1622:2006 και ISO 7027-1:2016, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της γεύσης, οσμής, χρώματος και θολερότητας. Για όλα τα δείγματα πόσιμου, όλων των δειγματοληψιών η γεύση και η οσμή ήταν αποδεκτές και το χρώμα <10 σε μονάδες χρώματος (άχρωμο). Η θολερότητα/θολότητα σε όλα τα δείγματα, όλων των δειγματοληψιών μετρήθηκε σε επίπεδα (0,33-0,64 NTU) πολύ μικρότερα από το όριο των 10 NTU (Nephelometric Turbidity Units), πάνω από το οποίο το νερό είναι ακατάλληλο για κατανάλωση.

Όσον αφορά το pH, κυμαίνεται από 6,86 έως 7,54 (D2 πρώτης δειγματοληψίας, D5 τρίτης δειγματοληψίας αντίστοιχα). Η αγωγιμότητα κυμαίνεται από 0,436 mS/cm έως 0,500 mS/cm (D10 τρίτης δειγματοληψίας, D9 πρώτης δειγματοληψίας αντίστοιχα).

Το ολικό υπολειμματικό χλώριο κυμαίνεται από 0,20 έως 0,45 mg/, και είναι εντός των αποδεκτών ορίων. Το εξασθενές χρώμιο κυμαίνεται από 0,084 έως 3,42 µg/L (D6 πρώτης δειγματοληψίας, D10 δεύτερης δειγματοληψίας, αντίστοιχα). Τα βρωμιούχα και κυανιούχα ανιχνεύτηκαν σε επίπεδα κάτω από τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου που χρησιμοποιήθηκε για όλα τα δείγματα πόσιμου, σε όλες τις τρεις δειγματοληψίες. Ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) κυμαίνεται από 0,35 έως 0,84 mg/L (D7 τρίτης δειγματοληψίας, D5 δεύτερης δειγματοληψίας, αντίστοιχα).

Η ανάλυση των ανιόντων σε πόσιμα ύδατα είναι ιδιαίτερως σημαντική και μπορεί να καταδείξει αν το νερό είναι εντός των φυσιολογικών ορίων και κατά συνέπεια κατάλληλο για την χρήση που προορίζεται ή υπάρχουν πηγές μόλυνσης από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η συγκέντρωση στο πόσιμο νερό φαίνεται να κυμαίνεται σε μεγάλα εύρη. Από τις τρεις δειγματοληψίες πόσιμου νερού που πραγματοποιήθηκαν το εύρος των ιόντων φθορίου κυμάνθηκε από <0.05–0.29 mg/L το οποίο βρίσκεται εντός της Ελληνικής νομοθεσίας για την ποιότητα του πόσιμου νερού όπου τα ανώτερο όριο για τα φθοριούχα είναι 1,5 mg/L (ΚΥΑ Υ2/2600/2001 – ΦΕΚ-892 Β'/11-7-01 και την τελευταία τροποποίηση της, το 2007). Στο πόσιμο νερό δεν υπάρχει θεσμοθετημένο όριο αλλά υπάρχει η ενδεικτική τιμή των 250 mg/ L όπου μεγαλύτερες τιμές μπορεί να δώσουν κάποια γεύση στο νερό και να εντοπιστούν από τον άνθρωπο [World health organization]. Στην δειγματοληψία των πόσιμων νερών η συγκέντρωση χλωριούχων κυμάνθηκε από 4-13 mg/L όπου είναι αρκετά χαμηλότερη από την ενδεικτική τιμή των 250 mg/L όπως αυτή ορίζεται στην Ελληνική νομοθεσία και βρίσκεται πολύ κοντά στον μέσο όρο που δίνετε στα δεδομένα ελέγχου ποιότητας πόσιμου νερού από το δίκτυο ύδρευσης για το έτος 2019. Στις 3 δειγματοληψίες πόσιμων υδάτων ο μέσος όρος των θεικών ιόντων ήταν 9,0 mg/L το οποίο είναι εντός της προδιαγραφής της νομοθεσίας (250 mg/L) καθώς επίσης και χαμηλότερη από τον μέσο όρο που δίνετε στα δεδομένα ελέγχου ποιότητας πόσιμου νερού από το δίκτυο ύδρευσης για το έτος 2019. Στο πόσιμο νερό το νομοθετικό όριο για τα βρωμικά είναι στα 10 µg/L και δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα. Τέλος, οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων στο πόσιμο νερό που προέρχονται από επιφανειακά ύδατα δεν υπερβαίνουν τα 10 mg/L. Σε ορισμένες περιοχές, ωστόσο, οι συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες ως αποτέλεσμα της απορροής και της απόρριψης λυμάτων και ορισμένων βιομηχανικών αποβλήτων. Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν από πόσιμα ύδατα δεν ανιχνεύθηκαν Ορθοφωσφορικά ιόντα.

Μέταλλα

Σύμφωνα με τον πίνακα αποτελεσμάτων των μετάλλων (Αργίλιο, Αντιμόνιο, Αρσενικό, Βάριο, Βόριο, Κάδμιο, Μόλυβδος, Μαγγάνιο, Νικέλιο, Σελήνιο, Σίδηρος, Υδράργυρος, Χαλκός, Χρώμιο, Άργυρος, Ψευδάργυρος, Μολυβδαίνιο, Βανάδιο, Στρόντιο, Κάλιο, Νάτριο, Ασβέστιο, Μαγνήσιο) για τα πόσιμα νερά, όλα τα δείγματα των πόσιμων νερών είναι εντός των ορίων που ορίζει η ΚΥΑ για την Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.

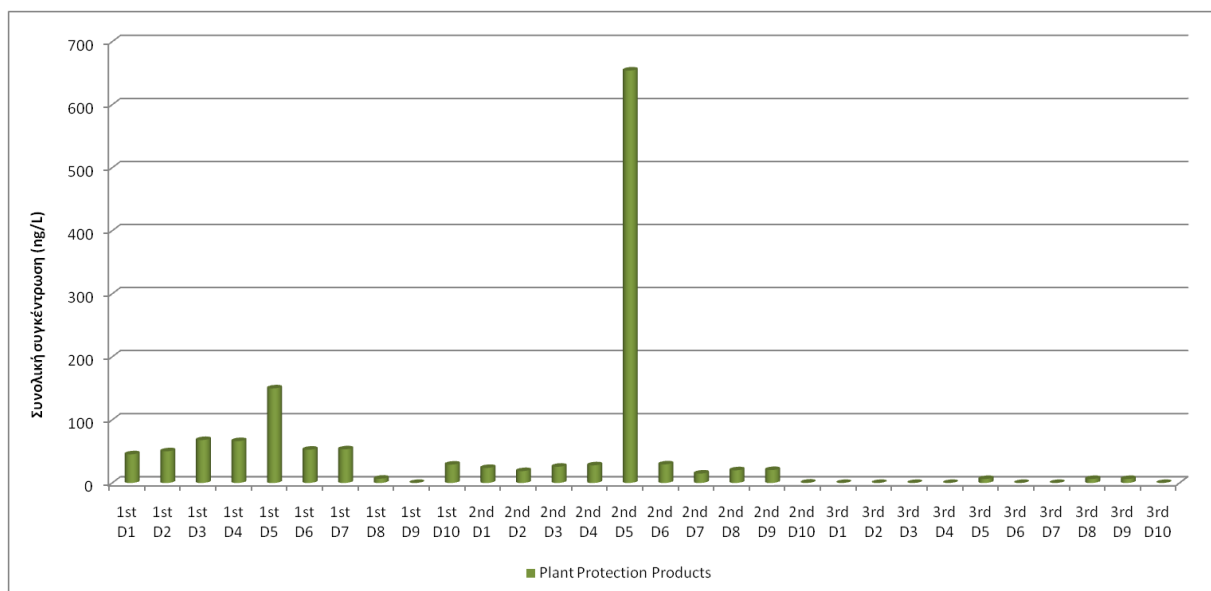
Οργανικοί ρύποι

Τα δείγματα θετικά σε VOCs (με τιμές > EQS) ήταν 6 δείγματα της τρίτης δειγματοληψίας (D1, D2, D4, D5, D6 & D7), τα οποία βρέθηκαν θετικά σε χλωροφόρμιο, με όλα τα δείγματα της συγκεκριμένης δειγματοληψίας να έχουν τιμές χλωροφορμίου να κυμαίνονται από 1,4 έως 3,9 µg/L (D9&10 και D7, αντίστοιχα).

Από την κατηγορία των PAHs ανιχνεύθηκαν fluorene από 1,7 έως 16 ng/L (D1-D5 & D7-8) και acenaphthylene από 0,55 (LOQ/2, LOQ=1,1 ng/L) έως 70 ng/L (D1-D5, D8), χωρίς να γίνεται υπέρβαση των EQS όπου υπάρχουν.

Φυτοφάρμακα LC-qToF-MS

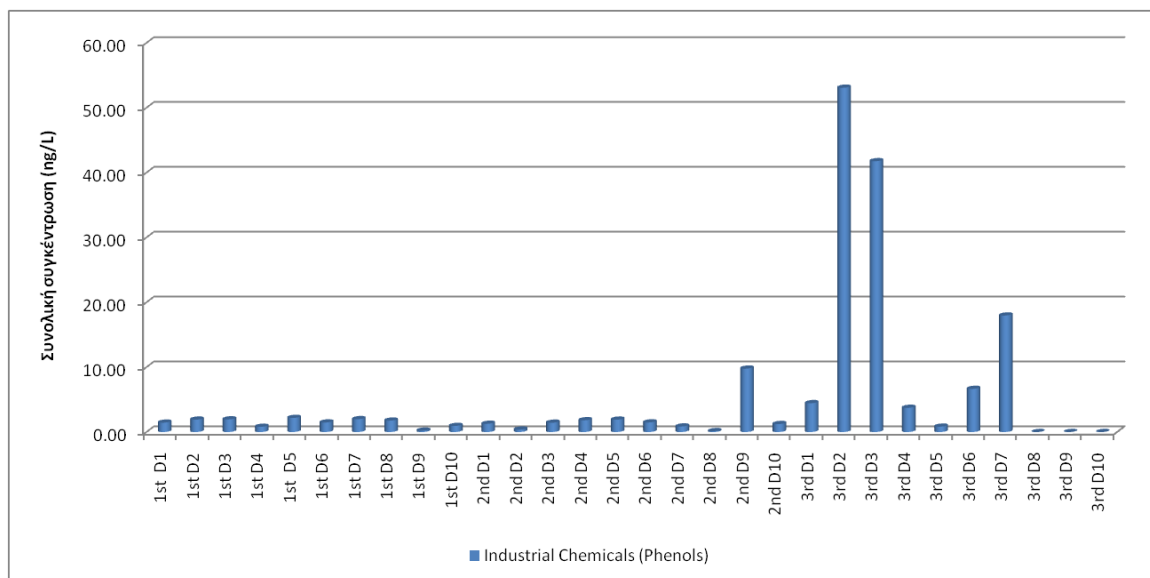
Από την στοχευμένη ανάλυση φυτοφαρμάκων ανιχνεύθηκαν συνολικά 6 ουσίες (DEET, Methoxyprotryne, Myclobutanil, Protham, Terbutylazine, Thionazin) στα υπό εξέταση δείγματα. Στο **διάγραμμα 115** παρουσιάζεται η συνολική συγκέντρωση των φυτοφαρμάκων στα δείγματα. Το δείγμα με την μεγαλύτερη συνολική συγκέντρωση φυτοφαρμάκων είναι το D5 της 2^{ης} δειγματοληψίας, που οφείλεται στην παρουσία της ουσίας DEET (617 ng/L). Το ίδιο σημείο δειγματοληψίας ήταν το πιο άφθονο σε φυτοφάρμακα και στην 1^η δειγματοληψία. Κατά την 3^η δειγματοληψία παρατηρείται μείωση της συνολικής συγκέντρωσης των φυτοφαρμάκων σε όλα τα δείγματα.



Διάγραμμα 116 - Συνολική συγκέντρωση Φυτοφαρμάκων στα δείγματα πόσιμων υδάτων

Φαινόλες

Από την στοχευμένη ανάλυση φαινολών ανιχνεύτηκαν 3 ουσίες (Bisphenol A, Bisphenol S, Octylphenol monoethoxylates) στα υπό εξέταση δείγματα. Στο **διάγραμμα 116** παρουσιάζεται η συνολική συγκέντρωση των φαινολών στα δείγματα. Τα δείγματα στα σημεία δειγματοληψίας D2, D3, D7 (3^{ης} δειγματοληψίας) και D9 (2^{ης} δειγματοληψίας) είναι τα πιο επιβαρυνμένα από φαινόλες, που οφείλεται στην παρουσία της Bisphenol A. Η φαινόλη Octylphenol monoethoxylates ανιχνεύεται σε όλα τα δείγματα της 1^{ης} και 2^{ης} δειγματοληψίας.



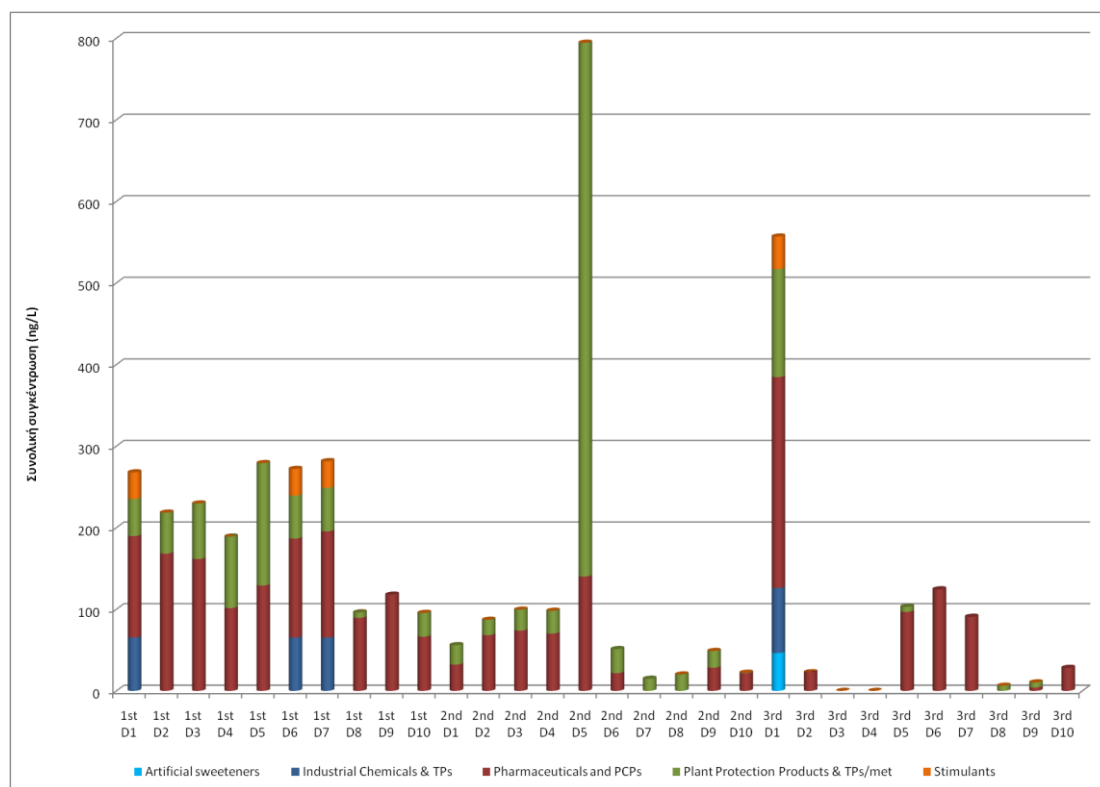
Διάγραμμα 117 - Συνολική συγκέντρωση Φαινολών στα δείγματα πόσιμων υδάτων

5.3.2. Παρακολούθηση αναδυόμενων ρύπων (emerging pollutants). Στοχευμένη σάρωση >3000 ενώσεων, ύποπτη σάρωση >10.000 και μη στοχευμένη-ανάλυση με LC- και GC-qToF-MS

Στοχευμένη ανάλυση

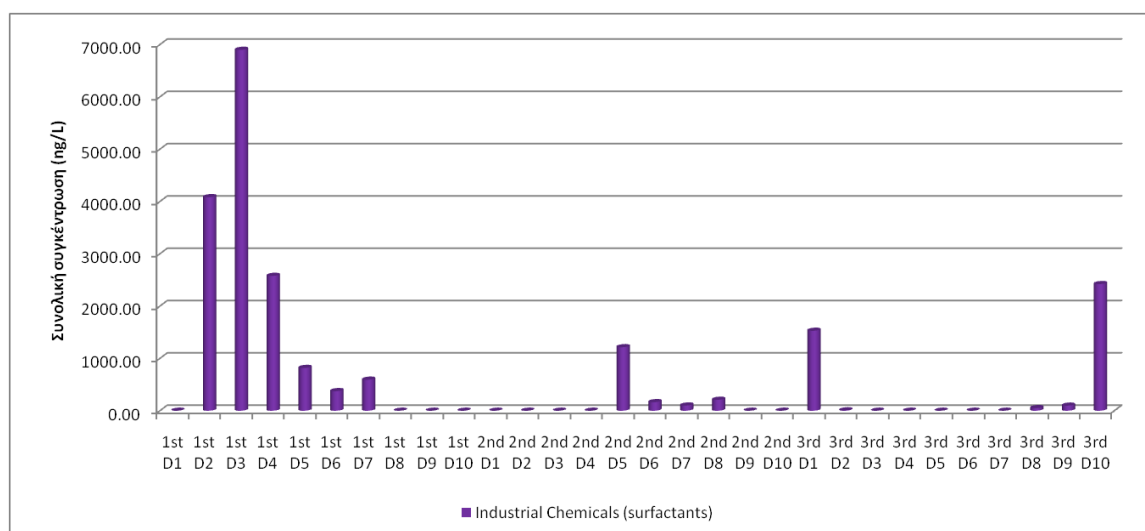
Από την στοχευμένη ανάλυση >3000 με **LC-qToF-MS**, ανιχνεύτηκαν στα υπό εξέταση δείγματα 49 αναδυόμενοι ρύποι. Παρατίθενται αποτελέσματα και για τις 3 δειγματοληψίες (30 δείγματα αντί για 5 που αναφέρονται στην σύμβαση) καθώς παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση.

Οι ενώσεις αυτές ανήκουν στις κατηγορίες των α) τεχνητών γλυκαντικών (1 αναδυόμενος ρύπος), β) βιομηχανικών ρύπων (28 αναδυόμενοι ρύποι) στους οποίους περιλαμβάνονται τα επιφανειοδραστικά, οι φαινόλες, οι βενζοτρίαζόλες, οι υπερφθοριωμένες ενώσεις, τα επιβραδυντικά φλόγας και άλλοι βιομηχανικοί ρύποι καθώς και τα προϊόντα μετατροπής τους, γ) φαρμακευτικών προϊόντων και προϊόντων προσωπικής φροντίδας (9 αναδυόμενοι ρύποι), δ) φυτοπροστατευτικών προϊόντων και προϊόντα μετατροπής ή μεταβολίτες τους (9 αναδυόμενοι ρύποι) και ε) διεγερτικών ουσιών (2 αναδυόμενοι ρύποι). Στο **διάγραμμα 117** παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των ανιχνευθέντων αναδυόμενων ρύπων καταταγμένων στις προαναφερόμενες κατηγορίες (χωρίς τα επιφανειοδραστικά).



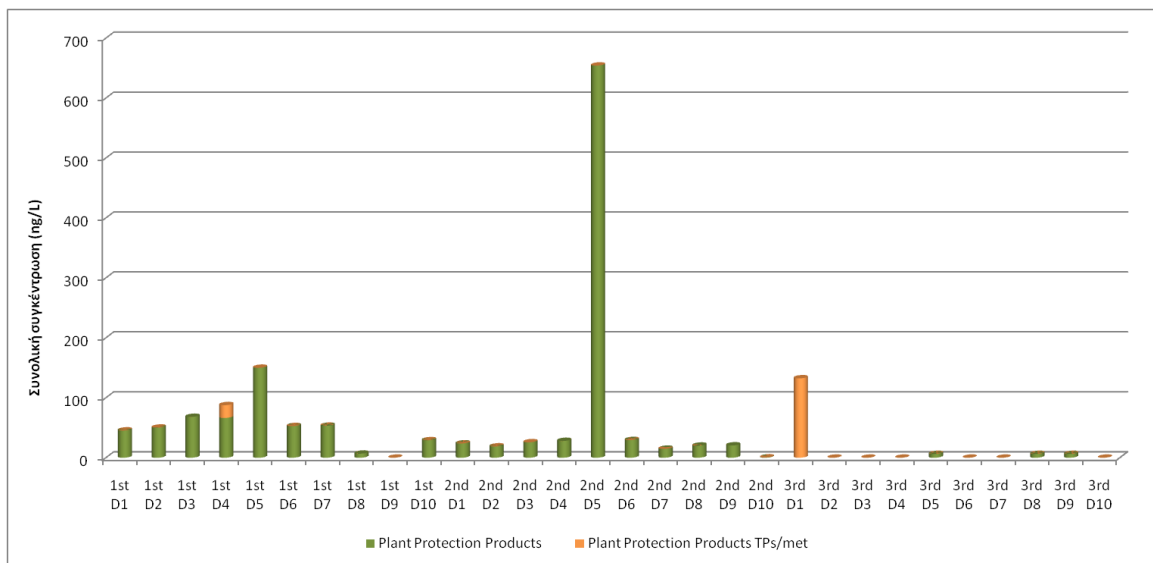
Διάγραμμα 118 - Συνολική συγκέντρωση αναδεδόμενων ρύπων στα δείγματα πόσιμων υδάτων

Όσον αφορά τα τεχνητά γλυκαντικά, ανιχνεύτηκε Saccharine στο δείγμα D1 της 3^{ης} δειγματοληψίας. Επιβαρυνμένο φαίνεται το D1 της 3^{ης} δειγματοληψίας (πηγή Μαυροσουβάλας) που μπορεί να οφείλεται από επιβάρυνση λόγω του υπόγειου υδροφόρου. Τα επιφανειοδραστικά της κατηγορίας Linear Alkylbenzene Sulfonates (LAS) ανιχνεύθηκαν στα υψηλότερα επίπεδα συγκέντρωσης, αγγίζοντας τα $\mu\text{g/L}$, στα δείγματα της 1^{ης} δειγματοληψίας (πιο συγκεκριμένα στα δείγματα D2, D3 και D4). Παρατηρήθηκε μείωση των συγκεντρώσεων των επιφανειοδραστικών (AES-C12 $n=0-5$, AES-C14, $n=0-5$ και C10-C14 LAS) στα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας και έπειτα αύξηση στα δείγματα της 3^{ης} δειγματοληψίας. Στο **διάγραμμα 118**, παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των επιφανειοδραστικών στα υπό εξέταση δείγματα.



Διάγραμμα 119 - Συνολική συγκέντρωση Επιφανειοδραστικών στα δείγματα πόσιμων υδάτων

Όσον αφορά τις υπερφθωριωμένες ενώσεις, ανιχνεύτηκε μόνο το PFHxA στο δείγμα D9 της 2^{ης} δειγματοληψίας, σε επίπεδα <LOQ (LOQ = 64,1 ng/L). Στην υποκατηγορία των φαρμακευτικών ενώσεων ανιχνεύονται 6 ενώσεις (DMST, Levetiracetam, Metformin, Methoxyphenamine, Paclobutrazole, N-Methyldodecylamine) κυρίως στα δείγματα της 1^{ης} και 2^{ης} δειγματοληψίας. Στην υποκατηγορία προϊόντων προσωπικής φροντίδας ανιχνεύονται 3 ενώσεις (Ethylparaben, Methylparaben, Propylparaben) κυρίως στα δείγματα της 3^{ης} δειγματοληψίας. Πέρα από φυτοπροστατευτικές ενώσεις, ανιχνεύτηκαν και προϊόντα μετατροπής ή μεταβολίτες τους. Στο **διάγραμμα 119** παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των φυτοφαρμάκων αλλά και των προϊόντων μετατροπής ή μεταβολιτών τους. Η μεγαλύτερη αφθονία σε μεταβολίτες φυτοπροστατευτικών προϊόντων που παρουσιάζεται στο δείγμα D1 3^{ης} δειγματοληψίας οφείλεται στην παρουσία Propachlor-OXA, μεταβολίτη του ζιζανιοκτόνου Propachlor.



Διάγραμμα 120 - Συνολική συγκέντρωση Φυτοπροστατευτικών προϊόντων στα δείγματα πόσιμων υδάτων

Από την κατηγορία των διεγερτικών ανιχνεύτηκαν 2 αναδύομενοι ρύποι (Caffeine, Nicotine). Η Caffeine ανιχνεύτηκε μόνο στο δείγμα D1 της 3^{ης} δειγματοληψίας, ενώ η Nicotine στα δείγματα D1, D6 και D7 της 1^{ης} δειγματοληψίας σε επίπεδα <LOQ (LOQ = 65,3 ng/L).

Από την στοχευμένη ανάλυση με **GC-qToF-MS**, η οποία πραγματοποιήθηκε στα δείγματα της 2^{ης} δειγματοληψίας, ανιχνεύτηκε ο αναδύομενος ρύπος Methoxychlor από την κατηγορία των φυτοπροστατευτικών προϊόντων (δεν ανιχνεύτηκαν κοινοί αναλύτες με το LC-qToF-MS).

Μη-στοχευμένη ανάλυση

Πραγματοποιήθηκε μη-στοχευμένη ανάλυση στα δείγματα πόσιμου νερού της 2^{ης} δειγματοληψίας.

Στην **εικόνα 17** παρουσιάζεται απόσπασμα από την καταχώρηση των δειγμάτων στο DSFP.

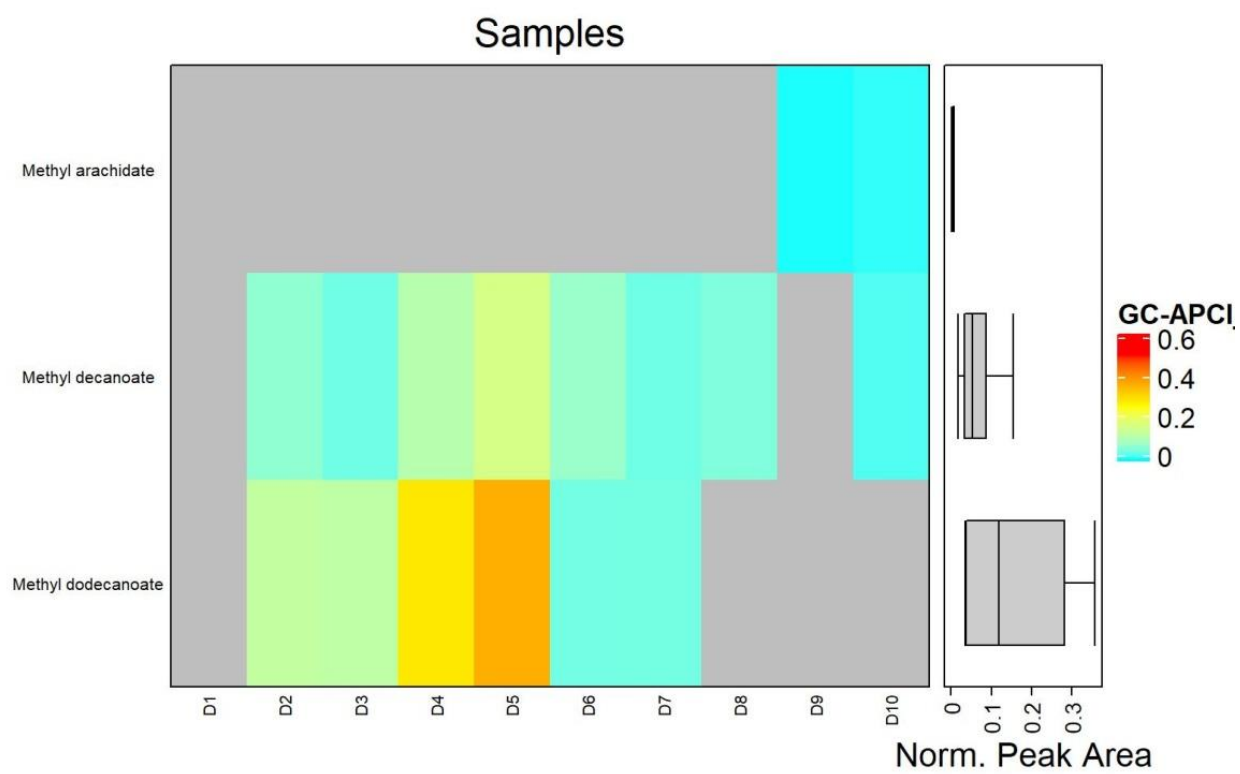
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Procedural Blank Drinking water_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42301.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D10_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42340.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D9_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42336.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D8_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42336.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D8_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42336.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D7_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42334.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D6_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42332.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D5_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42330.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D4_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42328.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D3_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42326.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D2_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42324.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring
☐ UoA_LC-ESI-QTOF_Drinking water from Asopos D1_Athens_Greece_30 07 2019_Asoptos River Basin Monitoring_42322.xlsx	Greece	Water-Ground water	Asopos River Basin Monitoring

Εικόνα 16 - Αποθήκευση και επεξεργασία των δειγμάτων πόσιμου νερού με την πλατφόρμα DSFP

Από την μη-στοχευμένη ανάλυση με **LC-qToF-MS** δεν ανιχνεύθηκαν επιπλέον αναδύομενοι ρύποι.

Από την μη-στοχευμένη ανάλυση με **GC-qToF-MS**, ανιχνεύθηκαν πάνω από 120 m/z από τα οποία μετά την αφαίρεση του σήματος blank (λευκό δείγμα) και τον υπολογισμό πιθανών μοριακών ιόντων (προτεραιοποίηση m/z που έχουν μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι μοριακό ιόν και όχι θραύσμα), κατέστη δυνατή η ταυτοποίηση 3 αναδύομενων ρύπων (Methyl arachidate, Methyl decanoate, Methyl dodecanoate). Για τους αναλύτες που ανιχνεύθηκαν μέσω μη-στοχευμένης ανάλυσης, δεν είναι εφικτό να πραγματοποιηθεί ποσοτικοποίηση των ουσιών αυτών, λόγω έλλειψης προτύπων αναφοράς. Για την σύγκριση των ανιχνευθέντων κορυφών, κρίνεται απαραίτητη η στάθμιση όλων των δειγμάτων ως προς το ίδιο εσωτερικό πρότυπο, το οποίο προστέθηκε σε ίδια συγκέντρωση σε όλα τα δείγματα, με αποτέλεσμα τον υπολογισμό κανονικοποιημένου εμβαδού. Οι κανονικοποιημένες τιμές (εμβαδόν κορυφής σταθμισμένες ως προς εσωτερικό πρότυπο – Normalized Peak Area) των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα δείγματα παρουσιάζονται στο **διάγραμμα 120**. Ο αναλύτης Methyl dodecanoate φαίνεται να παρουσιάζει την μεγαλύτερη διακύμανση στα υπό εξέταση δείγματα και τα δείγματα D4 και D5 να παρουσιάζουν την μεγαλύτερη αφθονία.

Η συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων (μεθυλικοί εστέρες λιπαρών οξέων) κυρίως απαντάται στην παραγωγή βιοντίζελ καθώς οι φυσικοχημικές τους ιδιότητες τις καθιστούν κατάλληλες καθώς μειώνουν τον κίνδυνο διαβρώσεων είτε στις εγκαταστάσεις κατά την παραγωγή είτε κατά την χρήση σε μηχανές καύσης. Η συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων χρησιμοποιείται και στην παραγωγή επιφανειοδραστικών. Παρατηρούμε ότι στα πόσιμα αλλά και στις γεωτρήσεις έχουμε μικρότερο αριθμό αναλυτών από αυτήν την κατηγορία ενώσεων και μάλιστα ακριβώς τους ίδιους αναλύτες (Methyl arachidate, Methyl decanoate και Methyl dodecanoate).



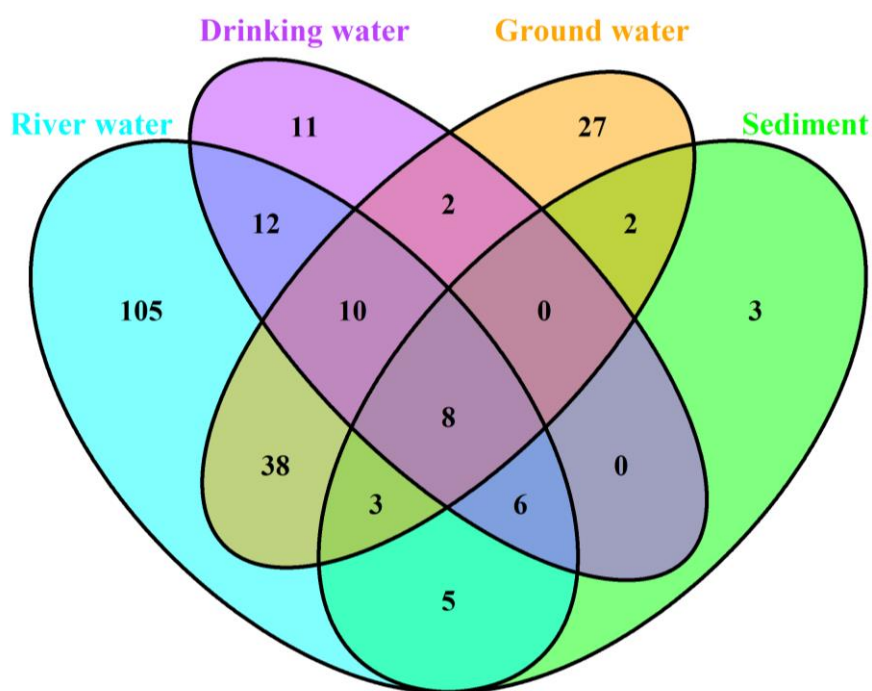
Διάγραμμα 121 – Κανονικοποιημένο εμβαδόν αποτελεσμάτων μη-στοχευμένης σάρωσης

6. Σχολιασμός/Αποτίμηση αποτελεσμάτων

6.1. Σύγκριση αποτελεσμάτων σε όλες τις μήτρες

Συνολικά σε όλες τις περιβαλλοντικές μήτρες της παρούσας έρευνας ανιχνεύτηκαν 219 οργανικές ουσίες. Οι τιμές συγκέντρωσης για κάθε ρύπο που ανιχνεύθηκε στα δείγματα, καθώς και τα αντίστοιχα LODs/LOQs, είναι διαθέσιμα στο παραδοτέο ΠΓ1 «Τελικό αρχείο Excel με το σύνολο των μετρήσεων και χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν». Από το σύνολο των ρύπων που ανιχνεύτηκαν 187 ανιχνεύτηκαν στα επιφανειακά ύδατα ποταμού, 27 στα ιζήματα του ποταμού, 49 στο πόσιμο νερό και 92 στις γεωτρήσεις. Στην **εικόνα 18** απεικονίζονται σε διάγραμμα Venn ο αριθμός των κοινών και μη κοινών αναλυτών στις 4 διαφορετικές μήτρες δειγμάτων.

Για τα επιφανειακά ύδατα ποταμού ανιχνεύονται 105 μοναδικές ενώσεις που δεν ανιχνεύονται στις υπόλοιπες μήτρες. Αντίστοιχα, στα ιζήματα ανιχνεύονται 3 μοναδικές ενώσεις, στο πόσιμο νερό 11 και στις γεωτρήσεις 27. Κοινές ενώσεις που ανιχνεύτηκαν και σε όλες τις μήτρες ήταν 8.



Εικόνα 17 – Διάγραμμα Venn κοινών και μη κοινών ενώσεων στις υπό εξέταση μήτρες

Στον **πίνακα 4** που ακολουθεί παρουσιάζονται ονομαστικά οι αναλύτες που ανιχνεύτηκαν ανά μήτρα. Οι 8 κοινοί αναλύτες που ανιχνεύτηκαν σε όλες τις μήτρες σημειώνονται με έντονη γραφή, και οι μοναδικές ανά μήτρα σημειώνονται με ξεχωριστό χρώμα (επιφανειακά ύδατα ποταμού=μπλε, ιζήματα=πράσινο, πόσιμο νερό=μωβ, γεωτρήσεις=πορτοκαλί).

Ιδιαίτερο ζεύγος περιβαλλοντικών δειγμάτων αποτελεί το επιφανειακό νερό του ποταμού με το αντίστοιχο ιζημα (συμπληρωματικές μήτρες). Είναι σημαντικό να μελετούνται και οι δύο μήτρες καθώς διαφορές των ενώσεων στην λιποφιλικότητα, υδατοδιαλυτότητα και στην τάση προσρόφησης στα ιζήματα, δηλαδή ουσίες με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες μπορεί να ανιχνευτούν μόνο σε μία μήτρα. Συγκεκριμένα, στα ιζήματα ανιχνεύονται 3 φυσικά απαντώμενες ουσίες που δεν

ανιχνεύονται στο νερό του ποταμού (Adenine, Adenosine, Phenethylamine (2-)), το φυτοπροστατευτικό Pyraclostrobin και η φαρμακευτική Isoconazole. Οι κοινές ενώσεις που ανιχνεύονται μόνο στις δύο μήτρες αποτελούν ο μεταβολίτης φαρμακευτικής ένωσης, 4-Formyl-antipyrine, ο μεταβολίτης της νικοτίνης, Anatabine, το φυτοπροστατευτικό Azoxystrobin, η φαρμακευτική Difenoconazole και η φυσικά απαντώμενη ουσία, Indole-3-acetic acid.

Πίνακας 4 – Οι αναλύτες που ανιχνεύτηκαν ανά μήτρα (κοινές-μη κοινές)

Αναλύτης	Επιφανειακά ύδατα ποταμού	Ιζήματα ποταμού	Πόσιμα ύδατα	Υπόγεια ύδατα- Γεωτρήσεις
1,2-Benzisothiazolinone				x
1H,1H,2H,2H-perfluorodecan sulfonate (8:2)	x			
1H,1H,2H,2H-perfluorooctane sulfonate (6:2)	x			
2-Benzothiazolesulfonic acid	x			x
2-Hydroxycarbamazepine	x			x
3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-Tridecafluoro-1-octanesulfonic acid	x			
4-Formyl-antipyrine	x	x		
5-Chlorobenzotriazole	x			
Acesulfame	x			x
Acetylsalicylic acid	x			
Adenine		x		x
Adenosine		x		x
ADONA (4,8-dioxa-3H-perfluorononanoate)	x			
AES-C12, n=0	x	x	x	x
AES-C12, n=1	x	x	x	x
AES-C12, n=2	x	x	x	x
AES-C12, n=3	x	x	x	x
AES-C12, n=4	x		x	x
AES-C12, n=5	x		x	
AES-C14, n=0	x	x	x	
AES-C14, n=1	x	x	x	
AES-C14, n=2	x	x	x	
AES-C14, n=3	x	x	x	
AES-C14, n=4	x		x	
AES-C14, n=5			x	
Ajmaline				x
Alachlor-ESA			x	
Alitame	x			
Aminobenzimidazole (2-)	x			
Aminoheptan (2-)	x			

Amisulpride	x			
Anabasine	x			
Anatabine	x	x		
Antipyrine- 4-Acetamido	x			
Asulam				x
Atenolol acid (Metoprolol acid)	x			x
Atrazine	x			x
Atrazine-2-hydroxy	x			
Atrazine-desethyl	x			x
Atrazine-desisopropyl	x			
Azoxystrobin	x	x		
Azoxystrobin acid	x			x
Benalaxyl	x			
Bentazone	x			x
Benzamidine	x			
Benzenesulfonic acid	x			
Benzophenon 3 (=2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon)	x		x	
Benzophenone-4	x			
Benzothiazole (BTH)	x			
Benzothiazole- 2-Amino	x			
Benzothiazole -2-OH	x			
Benzotriazole (BTR)	x		x	x
Benzyldimethylhexadecylammonium				x
Benzyldimethyltetradecylammonium	x		x	x
Bisphenol A	x		x	
Bisphenol S	x		x	x
Boscalid	x	x		x
Bromoxynil	x			
C10-LAS	x	x	x	x
C11-LAS	x	x	x	x
C12-LAS	x	x	x	x
C13-LAS	x	x	x	
C14-LAS			x	
Caffeine	x		x	
Carbamazepine	x			x
Carbamazepine -10-Hydroxy	x			
Carbamazepine-10.11-dihydro-10.11 dihydroxy	x			x
Carbamazepine-10.11-epoxide	x			x
Carbendazim	x			x

Celecoxib	x			
Chlorantraniliprole	x			
Chlorpyrifos				x
Climbazole	x			
Clopidogrel	x			
Clopidogrel Carbon acid	x			
Clothiandin	x			x
Cotinine	x			
Crotamiton	x			
Cyclamic acid	x			
Cyproconazole	x			
Cyromazine	x			
Cytarabin	x			
Daidzein	x			
DEET (Diethyltoluamide)	x		x	x
Desloratadine	x			
Dicamba	x			
Dichlorobenzamide				x
Dicloran	x			
Difenoconazole	x	x		
Dimethachlor				x
Dimethachlor-ESA			x	x
Dimethachlor-OXA	x			
Dimethoate	x			
Dimethyl-5-sulfoisophthalate	x			
Dimethylanilin (N.N-)			x	
Dinitrophenol-2-4- (DNP)	x			
Dinoterb	x			
Diphenylphosphate				x
Diuron				x
DMST (N.N-Dimethyl-N'-p-tolylsulphamide)			x	
Ethoprophos	x			
Ethylparaben			x	
Fenamidone	x			
Fluconazole	x			x
Fludioxonil	x			
Flufenacet	x			
Flufenamic acid	x			
Fluometuron	x			

Gemfibrozil				x
Gestrinone	x			
Griseofulvin	x			
Harman	x			
Hexadecyltrimethylammonium				x
Hydrochlorothiazide	x			
Ibuprofen	x			
Imidacloprid	x			x
Imidazolidinon- 1-3-Dimethyl-2-	x			
Imidocarb	x			
Indanazoline	x			
Indole-3-acetic acid	x	x		
Ioxynil	x			
Irbesartan	x			x
Irgarol	x			
Isoconazole		x		
Isophorone diamine	x			
Levetiracetam	x	x	x	
Lidocaine	x			
Linuron				x
Lopinavir				x
Marbofloxacin	x			
MCPA	x			
Meclofenamic Acid	x			
Mefenamic acid	x			
Metalaxyl	x			x
Metamitron				x
Metamitron-desamino	x			x
Metformin	x		x	
Methomyl				x
Methoprotrotryne			x	
Methoxyfenozide	x			
Methoxyphenamine			x	
Methsuximide	x			
Methylephedrine				x
Methylparaben	x		x	x
Metixene	x			
Metoclopramide				x
Metolachlor	x			x

Metolachlor CGA 368208	x			x
Metolachlor-ESA	x			x
Metolachlor-morpholinon	x			
Metribuzin	x			
Metribuzin-Desamino (DA)	x			x
Monuron				x
Myclobutanil			x	x
N,N-Dimethyldecylamine				x
N,N-Dimethyltetradecylamine				x
N,N-Dimethyltetradecylamine-N-oxide	x			x
N-Cyclohexyl-2-benzothiazol-amine	x		x	x
Nicosulfuron				x
Nicotine	x		x	x
Nicotine-Nor	x			
Nifenazone	x			
Niflumic acid	x			
N-Methyl-2-pyrrolidone				x
N-Methyldodecylamine	x		x	
Nonylphenol (4-NP)	x			x
Nonylphenoxy-acetic acid (4-)	x			
Octylphenol monoethoxylates (OP1EO)	x		x	
Paclobutrazole			x	
Paracetamol	x			x
PFDeA	x			
PFHpA	x			
PFHxA	x	x	x	x
PFHxS	x			x
PFNA	x			
PFOA	x			x
PFOS	x	x		x
PFPeA	x			
Phenethylamine (2-)		x		
Phenylbenzimidazole sulfonic acid	x			x
Phosphate-triethyl	x		x	
Phosphate-Triphenyl	x			x
Phthalate-Diethyl	x			x
Phthalate-Dimethyl	x			x
Phthalate-Di-n-butyl	x			x
Picolinafen				x

Prometryn	x			
Propachlor-ESA	x			
Propachlor-OXA	x		x	
Propamocarb	x			
Propanil				x
Propazine-2-hydroxy (Prometon-Hydroxy)	x	x		x
Propham			x	
Propiconazole	x			
Propylparaben	x		x	x
Pyraclostrobin		x		
Rabenzazole	x			
Saccharine	x		x	
Salicylic acid-4-Benzamido	x			
Simazine	x			x
Sucralose	x			x
Sulfadimidine (Sulfamethazine)	x			
Sulfadoxine	x			
Sulfamethazine-N4-Acetyl	x			
Sulfamethoxazole				x
Sulfamethoxazole (Impurity F)				x
Sulpiride	x			
Telmisartan	x			
Terbutylazine	x		x	
Terbutryn	x			
Theobromine	x			x
Theophylline	x			x
Thiacloprid				x
Thiamethoxam	x			
Thionazin (Zinophos)			x	
Toluenesulfonamide	x			
Tolytriazole	x			x
Tramadol	x			
Tramadol-N-bisdesmethyl (dinor-tramadol)	x			
Tramadol-N-oxide	x			
Tramadol-O-Desmethyl	x			
Tramadol-O-Desmethyldinor	x			
Tramadol-O-Desmethylnor	x			
Trichlorophenol-2.4.6	x			
Triethylcitrate	x		x	x

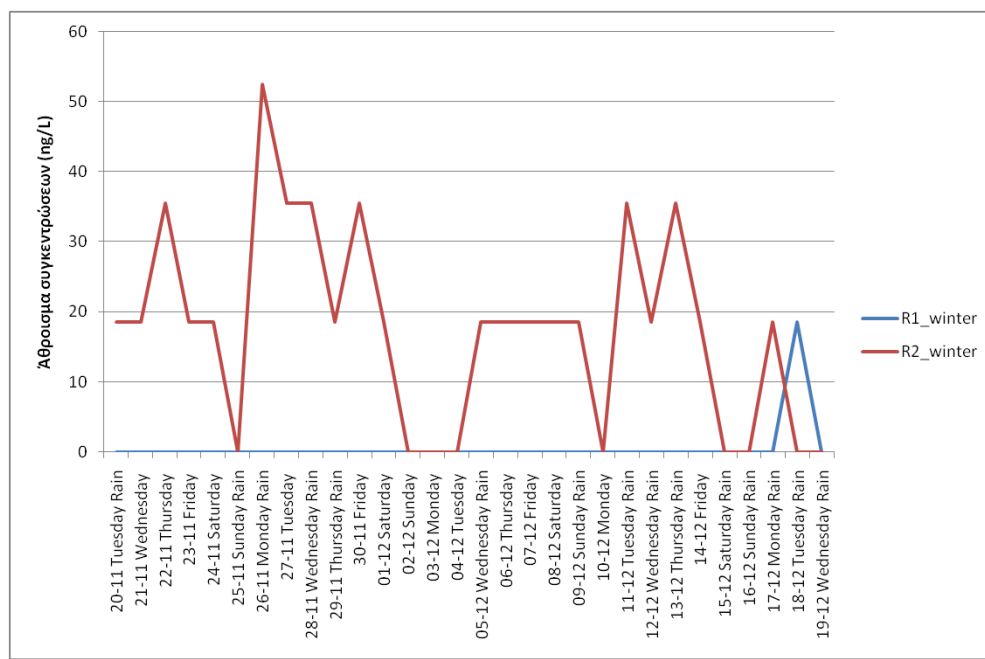
Trimethoprim	x			
Trimethoprim (Impurity B)	x			
Trimethyloctylammonium	x			
Uniconazole	x			
Valsartan	x			x
Vildagliptin	x			
Zearalenone (ZON)	x			

6.2. Σχολιασμός αποτελεσμάτων σε όλες τις μήτρες

Επιφανειακά ύδατα ποταμού

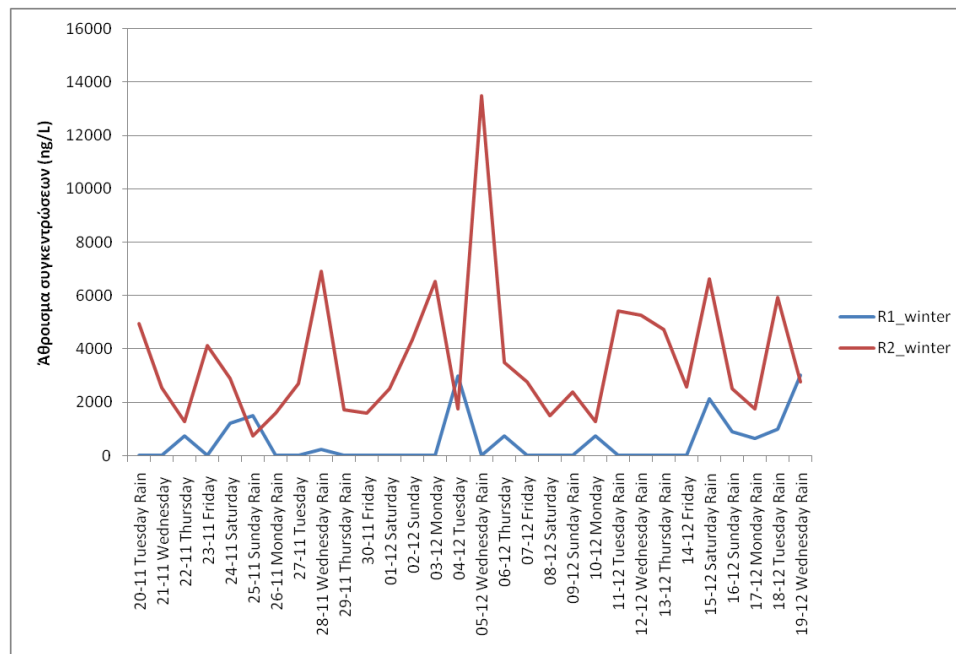
Οι βασικότερες κατηγορίες ενώσεων που ανιχνεύτηκαν στα επιφανειακά ύδατα ποταμού είναι οι βιομηχανικοί ρύποι (PFAS, επιφανειοδραστικά, φαρμακευτικές ουσίες και μεταβολίτες/προϊόντα μετατροπής και φυτοπροστατευτικές ουσίες και μεταβολίτες/προϊόντα μετατροπής).

Για τις 4 κατηγορίες παρουσιάζονται οι τάσεις του αθροίσματος συγκεντρώσεων ανά κατηγορία για την δειγματοληψία του χειμώνα. Στην ονομασία των δειγμάτων αναφέρεται (α) η ημερομηνία της δειγματοληψίας, (β) η ημέρα δειγματοληψίας, ώστε να είναι εμφανής η διαφοροποίηση της τάσης μεταξύ καθημερινών ημερών (εργάσιμες) και Σαββατοκύριακου, καθώς και (γ) οι καιρικές συνθήκες που πιθανώς επηρεάζουν το προφίλ ανίχνευσης των ουσιών (Rain- υποδεικνύει ημέρα δειγματοληψίας με βροχόπτωση). Στο **διάγραμμα 121**, παρουσιάζεται η περιοδικότητα των υπερφθοριωμένων ενώσεων στο R2 υποδεικνύοντας κύκλους βιομηχανικής δραστηριότητας/ρίψεις καθώς και η μεταφορά λόγω βροχόπτωσης στο σημείο R1. Το εύρος των συγκεντρώσεων δεν ξεπερνάει τις τιμές της πρόσφατης βιβλιογραφίας [Mussabek et al, 2019]. Στις 30 ημέρες δειγματοληψίας, παρατηρείται επαναλαμβανόμενη σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων των ρύπων PFAS τις Κυριακές (μη εργάσιμη).



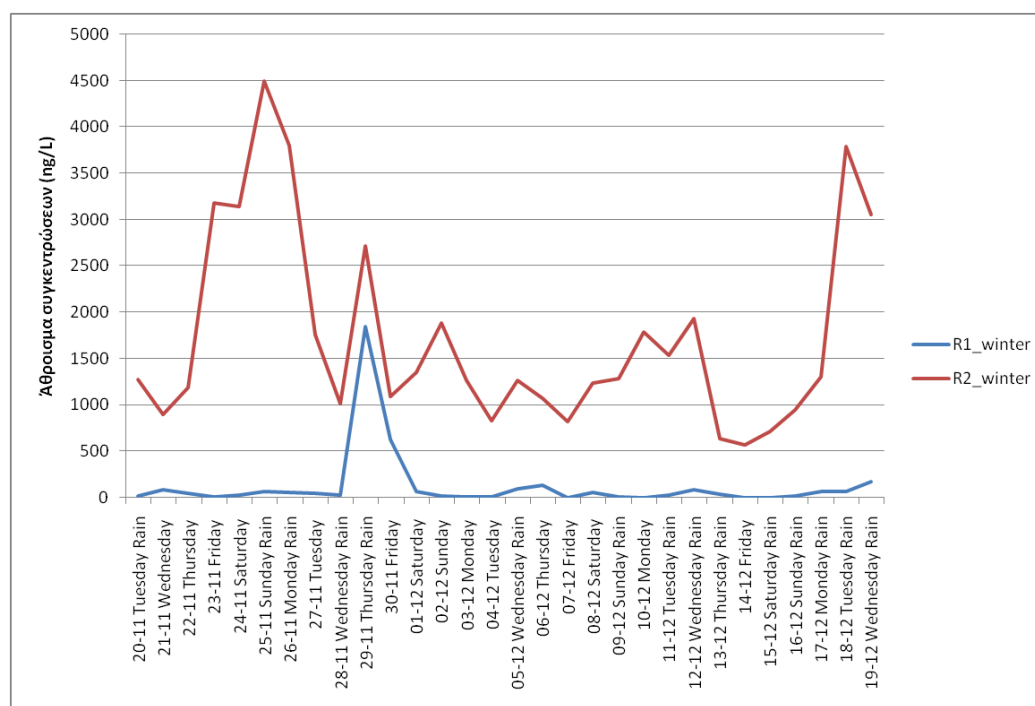
Διόγγραμμα 122 - Industrial Chemicals (PFAS)

Στο **διάγραμμα 122**, παρουσιάζεται η περιοδική ανίχνευση επιφανειοδραστικών καθώς και η μεταφορά τους από το R2 στο R1, με ιδιαίτερη αύξηση μετά από βροχόπτωση. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις επιφανειοδραστικών είναι εκτός του εύρους συγκεντρώσεων (0,05-400 µg/L) στην πρόσφατη βιβλιογραφία, μεγαλύτερες κατά μια τάξη μεγέθους [Fountoulakis et al, 2009]. Στο σημείο R2, παρατηρούνται 2 μέγιστες τιμές ολικής συγκέντρωσης για ημέρα δειγματοληψίας Τετάρτη, για βροχερές ημέρες.



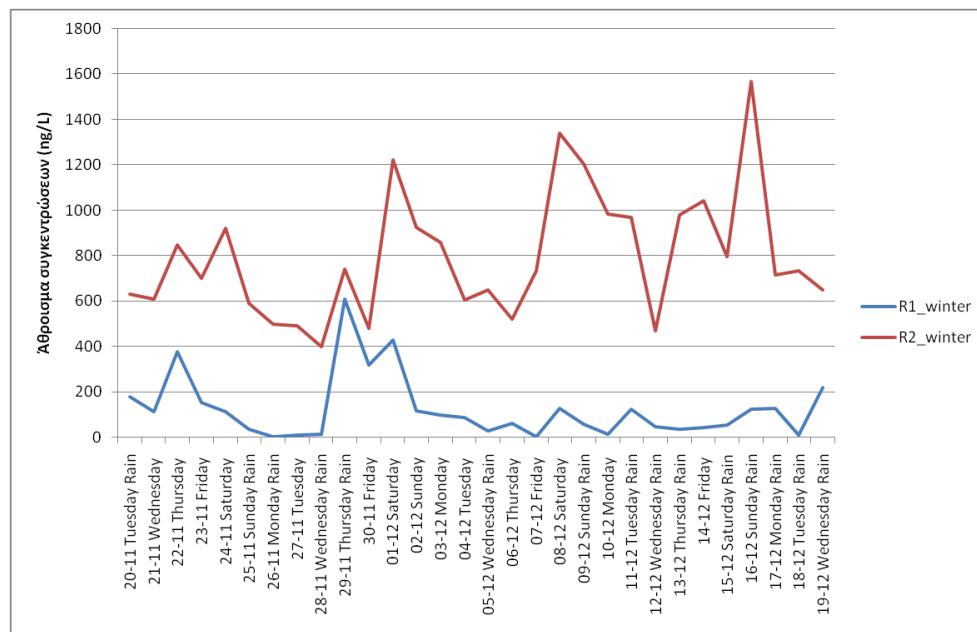
Διάγραμμα 123 - Industrial Chemicals (Surfactants)

Όπως παρουσιάζεται στο **διάγραμμα 123**, η περιοδικότητα ανίχνευσης φαρμακευτικών ουσιών υποδεικνύει πιθανούς κύκλους βιομηχανικής παραγωγής/ρίψεως. Η βροχόπτωση φαίνεται να επηρεάζει την μεταφορά προς το R1, εμφανίζοντας μέγιστο την 2^η βδομάδα δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 124 - Pharmaceuticals and PCPs & TPs/met

Στο **διάγραμμα 124**, παρουσιάζεται η περιοδική χρήση φυτοπροστατευτικών προϊόντων αλλά και πώς πραγματοποιείται η μεταφορά προς το σημείο R1, εμφανίζοντας μέγιστο την 2^η βδομάδα δειγματοληψίας.



Διάγραμμα 125 - Plant Protection Products & TPs/met

Συνολικά, από τους 203 αναλύτες που ανιχνεύτηκαν, 7 ανήκουν στην DIRECTIVE 2013/39/EE και έχουν όρια για τα επιφανειακά ύδατα. Οι ουσίες αυτές είναι Atrazine, Chlorpyrifos ethyl, DDT (total, para-para), Nonylphenol (4-), Terbutryn, PFOS και Simazine. Από τις 7 ουσίες, οι μέγιστες συγκεντρώσεις των 4 ουσιών είναι κάτω των αντίστοιχων ορίων, δηλαδή των Atrazine, Chlorpyrifos ethyl, Simazine και Nonylphenol (4-). Οι ενώσεις total DDT, Terbutryn και PFOS υπερβαίνουν τα όρια της Ευρωπαϊκής οδηγίας. Επιπλέον, 3 αναλύτες ανήκουν στην Ευρωπαϊκή προτεινόμενη λίστα παρακολούθησης (EU watchlist 2018, <https://ec.europa.eu/jrc/en/science-update/updated-surface-water-watch-list-adopted-commission>), οι οποίες είναι οι φυτοπροστατευτικές ενώσεις Thiamethoxam, Imidacloprid και Clothianidin. Ενώ με την πρόσφατη ενημέρωση της Watch list (4/8/2020) πρέπει να προστεθούν και οι ουσίες Trimethoprim, Fluconazole και Penconazole.

Συγκεκριμένοι αναλύτες παρουσίασαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον διότι ανιχνεύτηκαν σε μεγάλες % συχνότητες εμφάνισης (FoA ~ Frequency of Appearance) υπολογισμένη ανά σημείο δειγματοληψίας και εποχή (δείγματα που ανιχνεύεται ο εκάστοτε αναλύτης σε συγκεντρώσεις >LOQ/ συνολικά δείγματα σημείου εποχιακής δειγματοληψίας*100).

Όσον αφορά τα **φυτοπροστατευτικά** και τους μεταβολίτες/προϊόντα μετατροπής τους:

Atrazine, FoA 80%: R1_winter

Azoxystrobin, FoA 100%: R1_spring, R2_spring, R2_summer, R2_autumn

Azoxystrobin acid, FoA 100%: R2_winter, R1_spring, R2_spring, R2_summer

Carbendazim, FoA 100%: R2_winter, R2_summer, R2_autumn

Fenamidone, FoA 90%: R2_winter

Metolachlor, FoA 100%: R2_spring, R1_summer, R2_autumn

Propazine-2-hydroxy, FoA 100%: R2_winter, R1_spring, R2_spring, R2_summer

Terbutylazine, FoA 100%: R2_spring

Terbutryn, FoA 100%: R2_spring

Όσον αφορά τα **επιφανειοδραστικά**, μόνο το C10-LAS είχε FoA >80%, R2_spring, οι συγκεντρώσεις όλων των επιφανειοδραστικών υπερβαίνουν τα αντίστοιχα PNECs (predicted no effect concentration) έως και μια τάξη μεγέθους: R1_spring. Αντίστοιχα με τα επιφανειοδραστικά και ο **φθαλικός εστέρας** Phthlate-dimethyl υπερβαίνει το PNEC: R1_spring. Όσον αφορά τις **φαρμακευτικές** ενώσεις: Telmisartan, FoA >90%: R2_winter, R2_summer

Τα επίπεδα φαρμακευτικών ενώσεων που αναφέρονται στην βιβλιογραφία είναι συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα των επιφανειακών δειγμάτων του ποταμού Ασωπού, όπως για τις Acetylsalicylic acid, Carbamazepine και Trimethoprim [Woong Na et al, 2019], για τις Sulfadoxine και Sulfadimethoxine [Cao et al, 2020], για το Metformin που παρουσίασε υψηλές συγκεντρώσεις (~900 ng/L) αλλά είναι συγκρίσιμο με την βιβλιογραφία, ενώ το Fluconazole είναι χαμηλότερο στην περίπτωση της μελέτης μας [Park et al 2018].

Ιζήματα ποταμού

Στα ιζήματα ποταμού ανιχνεύτηκαν κυρίως επιφανειοδραστικά και υπερφθοριωμένες ενώσεις σε υψηλά σχετικά επίπεδα. Ανιχνεύτηκαν 3 μοναδικές ουσίες που δεν ανιχνεύτηκαν στα ύδατα του ποταμού είτε λόγω διαλυτότητας είτε λόγω προσρόφησης. Στο σημείο R1 παρατηρείται κατά την καλοκαιρινή περίοδο αυξημένη συγκέντρωση επιφανειοδραστικών LAS λόγω χαμηλής ροής του ποταμού λόγω έλλειψης βροχοπτώσεων που θα προκαλούσαν αραίωση.

Οι συγκεντρώσεις υπερφθοριωμένων ενώσεων συνάδουν με τις συγκεντρώσεις σε ιζήματα από την πρόσφατη βιβλιογραφία [Mussabek et al, 2019]. Το Levetiracetam που ανιχνεύτηκε σε σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι οι υπόλοιπες ουσίες, έχει άμεση σχέση με την ανίχνευσή της στον ποταμό.

Υπόγεια ύδατα

Από την κατηγορία των βιομηχανικών ρύπων, οι βενζοτριαζόλες ανιχνεύονται στην παρούσα μελέτη σε χαμηλότερα επίπεδα (έως 85,6 ng/L) απ' ότι έχουν αναφερθεί στη πρόσφατη βιβλιογραφία (126 mg/L) [Shi et al, 2019]. Οι φθαλικοί εστέρες ανιχνεύονται σε χαμηλότερες τιμές (έως 111 ng/L) απ' ότι στην βιβλιογραφία (έως 58,4 ng/L) [Torres et al, 2018].

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον προξενεί η ύπαρξη Carbamazepine σε μέγιστη συγκέντρωση 2,2 µg/L στην παρούσα μελέτη, επίπεδα που υπερβαίνουν κατά πολύ τις τιμές που έχουν καταγραφεί στην βιβλιογραφία για Ευρωπαϊκές χώρες (Πορτογαλία έως 23,8 ng/L) [Paiga et al, 2016], αλλά και η ανίχνευση Sulfadimethoxine σε υψηλότερα επίπεδα (έως 21,9 ng/L) από αυτά που αναφέρονται στην βιβλιογραφία (Κορέα έως 4,23 ng/L) [Lee et al, 2019]. Στην μελέτη Krall et al, 2004 ανίχνευσαν σε νερά γεωτρήσεων Carbamazepine σε συγκέντρωση 0.11 µg/L. Οι Clara et al, ανίχνευσαν Carbamazepine σε νερά γεωτρήσεων έως 1000 ng/L. Στην μελέτη 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/2, LOQ=71,9 ng/L) αντίστοιχα. Στην μελέτη 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) ενώ εδώ βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις αντίστοιχα έως 30,4, 110, 15,8 (LOQ/2, <LOQ=31,6ng/L) και 73,4 ng/L. Στην μελέτη Hepburn et al. ανίχνευσαν σε νερά γεωτρήσεων PFAS σε ολική συγκέντρωση από 26 έως 5.200 ng/L.

Πόσιμα ύδατα

Όσον αφορά τους βιομηχανικούς ρύπους και ειδικότερα την οικογένεια βενζοτριαζολών, οι συγκεντρώσεις στα υπό εξέταση δείγματα δεν ξεπερνούν τις τιμές που έχουν αναφερθεί στην πρόσφατη βιβλιογραφία στις Ευρωπαϊκές χώρες [Shi et al, 2019]. Στην Ολλανδία βρέθηκαν συγκεντρώσεις της Benzotriazole 10 ng/L έως 200 ng/L και 0,6 έως 79,4 ng/L στο Ηνωμένο Βασίλειο, ενώ στην παρούσα μελέτη βρέθηκαν έως 16,3 ng/L. Υψηλότερες τιμές βρέθηκαν οι υπερφθοριωμένες ουσίες (PFHxA 44,9 ng/L) από ότι στην βιβλιογραφία (0,25-0,74 ng/L)

Στην κατηγορία των φαρμακευτικών ουσιών, χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το Metformin το οποίο εδώ ανιχνεύεται στα υπό εξέταση δείγματα έως 123 ng/L, ενώ στην βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί τιμές έως και 1760 ng/L Νιγηρία [Ebele et al, 2020].

Οι φυτοπροστατευτικές ουσίες ρυθμίζονται από την Ευρωπαϊκή Dir 98/83/EC για το πόσιμο νερό με όριο 100 ng/L. Στην παρούσα μελέτη ανιχνεύτηκε DEET (617 ng/L) και Methoxychlor (142 ng/L) πάνω από το όριο των 100 ng/L. Η ύπαρξη επιφανειοδραστικών σε πόσιμο νερό είναι γνωστό πρόβλημα και οι τιμές που μετρήθηκαν σε αυτή την μελέτη δεν ξεπερνούν τιμές από αντίστοιχες μελέτες στην πρόσφατη βιβλιογραφία [El-Gawad, 2014].

Από την κατηγορία των διεγερτικών ανιχνεύεται καφεΐνη έως 39,8 ng/L, υψηλότερες τιμές από τις τιμές που αναφέρονται στην πρόσφατη βιβλιογραφία για πόσιμα ύδατα στην Σουηδία (5,5 ng/L) [Li et al, 2020].

7. Προβολή του έργου παρακολούθησης του Ασωπού ποταμού

Καθ' όλη τη διάρκεια υλοποίησης του εξειδικευμένου προγράμματος παρακολούθησης του Ασωπού ποταμού, η ερευνητική ομάδα του ΕΚΠΑ, ύστερα από έγκριση της ΚΕΠ, συμμετείχε σε διεθνή περιβαλλοντικά ερευνητικά συνέδρια, ημερίδες και συναντήσεις ερευνητικών προγραμμάτων με σκοπό την προβολή του προγράμματος, του έργου της Περιφέρειας Αττικής, και των αναλυτικών μεθοδολογιών που έχουν αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας. Το πρόγραμμα παρακολούθησης του Ασωπού ποταμού προβλήθηκε επίσης και στον έντυπο Τύπο. Πιο συγκεκριμένα, παρακάτω παρατίθενται οι δράσεις διάχυσης από πλευρά της ομάδας του ΕΚΠΑ.

Συμμετοχές σε διεθνή περιβαλλοντικά συνέδρια

1. V.I. Nikolopoulou, M.C. Nika, R. Aalizadeh, N.S. Thomaidis “Development of methods for the advanced monitoring of emerging contaminants in environmental samples from the Asopos river basin by UPLC-QToF-MS“, ICCE 2019, 16-20/06/**2019**, Thessaloniki, Greece. (Oral presentation)

2. E.I. Panagopoulou, M.C. Nika, G. Koulis, D.E. Damalas, N.S. Thomaidis “Development of a novel methodology for the determination of priority pollutants and emerging contaminants in Asopos river water samples by GC-EI-MS/MS and GC-APCI-QTOFMS” ICCE 2019, 16-20/06/**2019**, Thessaloniki, Greece. (Poster presentation)

Βράβευση καλύτερου πόστερ (συμμετοχές: 240, βραβεία: 3)

3. V.I. Nikolopoulou, M.C. Nika, R. Aalizadeh, N.S. Thomaidis “Screening thousands of emerging contaminants in Asopos river basin by UPLC-QToF-MS”, CEST 2019 03-07/09/**2019**, Rhodes, Greece. (Oral presentation)

4. E.I. Panagopoulou, M.C. Nika, D.E. Damalas, G. Koulis, N.S. Thomaidis “Development of a novel GC-APCI-QTOFMS methodology for the determination of more than 300 organic compounds in Asopos river water samples”, CEST 2019 03-07/09/**2019**, Rhodes, Greece. (Oral presentation)

5. V. Nikolopoulou, R. Aalizadeh, M.-C. Nika, N. Thomaidis “Investigating the occurrence and trend of emerging contaminants in Asopos river basin using LC-QToF-MS and advanced chemometric tools”, SETAC Europe 30th Annual Meeting **2020**, Web conference (Poster presentation)

Συμμετοχή σε ημερίδα

1. M.C. Nika, V.I. Nikolopoulou, E.I. Panagopoulou, G. Koulis, M.Kostakis “Research advances on hexavalent chromium in the lithosphere-hydrosphere- biosphere system: Data from Greek areas”, One-Day Open Event, Environment Day 05/06/**2019**, Athens, Greece.
https://ec.europa.eu/regional_policy/en/policy/communication/euinmyregion/

Συμμετοχή σε συνάντηση των εταίρων του προγράμματος BIGDATA4RIVERS

1. N.S. Thomaidis, V.I. Nikolopoulou, M.C. Nika, E.I. Panagopoulou, R. Aalizadeh, G. Koulis, M. Kostakis “Advanced Monitoring of Asopos river basin” 1st Technical Committee meeting of BIGDATA4RIVERS Interreg Europe project, 23/01/**2020**, Athens, Greece. (Oral presentation)

<https://www.youtube.com/watch?v=XPe5K2xinY0>

<https://www.youtube.com/watch?v=y8VzXkeb9vA>
<https://www.youtube.com/watch?v=uIyiXwUrZdE>

Προβολή του έργου στην ιστοσελίδα της ερευνητικής ομάδας του Καθηγητή Νικόλαου Θωμαΐδη

<http://trams.chem.uoa.gr/wp-content/uploads/2020/06/Asopos-for-TrAMS-site.pdf>
<http://trams.chem.uoa.gr/funding/environmental-projects/current/>

Άρθρα σε ηλεκτρονικές εφημερίδες

1.Υπαιθρος Χώρα (15/04/2020)

<https://www.ypaithros.gr/boiotia-anisyxitika-eyrimata-rypansis-asopo-potamo/>

2.Η Καθημερινή (31/03/2020)

<https://www.kathimerini.gr/1071315/gallery/epikairothta/perivallon/aorato-kokteil-rypwn-ston-aswpo>

3. Ο Φάρος της Βόρειας Αττικής (03/12/2018)

https://www.o-pharosva.gr/2018/12/blog-post_3.html

4. Το Βήμα (02/06/2018)

<https://www.tovima.gr/2018/06/02/society/allazei-roi-kai-ksanazwntaneyei-o-aswpos/>

5. Η Αυγή (26/04/2018)

<http://www.avgi.gr/article/10813/8858301>

Ευχαριστίες

Ευχαριστούμε θερμά τον κο. Γεώργιο Παναγόπουλο, πρόεδρο της Ομοσπονδίας Συλλόγων Ωρωπού, για την πολύτιμη συμβολή του στην δειγματοληψία του παρόντος ερευνητικού έργου. Θα θέλαμε επίσης να ευχαριστήσουμε τον κο. Νικόλαο Χειλά, Αναπληρωτή Προϊστάμενο του Τμήματος Διοικητικής Υποστήριξης και Επικοινωνίας, από τη Διεύθυνση Υδάτων της Αποκεντρωμένης Διοίκησης Αττικής, για την άμεση ανταπόκρισή του στην παροχή γεωχωρικών δεδομένων που σχετίζονται με την διαχείριση των υδατικών πόρων. Η ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, θα ήθελε να ευχαριστήσει ιδιαίτερος τον κο Γιώργο Περδικάκη και τη γυναίκα του, που εγκάρδια μας υποδέχονται καθημερινά σπίτι τους για της ανάγκες της δειγματοληψίας στις εκβολές του Ασωπού ποταμού, καθώς και την οικογένεια του κου Λεωνίδα Χρονόπουλου, για την όλη βοήθεια και υποστήριξη κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών στο σημείο R2. Τέλος ευχαριστούμε θερμά όλους τους κατοίκους της περιοχής, που επέτρεψαν την συλλογή δειγμάτων πόσιμου νερού και γεωτρήσεων από τις οικίες τους.

Πίνακας Ορολογιών

Κατηγοριοποίηση ουσιών	
Artificial Sweeteners	Τεχνητά Γλυκαντικά
Food Additives	Πρόσθετα Τροφίμων
Industrial Chemicals (Other)	Βιομηχανικοί ρύποι (άλλα)
Industrial Chemicals (PFAS)	Βιομηχανικοί ρύποι (υπερφθοριωμένες ουσίες)
Industrial Chemicals (Phenols)	Βιομηχανικοί ρύποι (φαινόλες)
Industrial Chemicals (Phthalates)	Βιομηχανικοί ρύποι (φθαλικοί εστέρες)
Industrial Chemicals (Surfactants)	Βιομηχανικοί ρύποι (επιφανειοδραστικά)
Mycotoxins	Μυκοτοξίνες
Naturally Occuring Compounds	Φυσικά απαντώμενες ουσίες
Pharmaceuticals and PCPs	Φαρμακευτικές ουσίες και προϊόντα προσωπικής περιποίησης
Pharmaceuticals and PCPs TPs/met	Μεταβολίτες ή προϊόντα μετατροπής Φαρμακευτικών ουσιών και προϊόντων προσωπικής περιποίησης
Plant Protection Products	Φυτοπροστατευτικές ουσίες
Plant Protection Products TPs/met	Μεταβολίτες ή προϊόντα μετατροπής Φυτοπροστατευτικών ουσιών
Stimulants	Διεγερτικά
Stimulants TPs/met	Μεταβολίτες ή προϊόντα μετατροπής Διεγερτικών

Βιβλιογραφία

1. Simultaneous determination of ten nonsteroidal anti-inflammatory drugs from drinking water, surface water and wastewater using micro UHPLC-MS/MS with on-line SPE system, Z. Márta, B. Bobály, J. Fekete, B. Magdaa, T. Imre, P. T. Szabó, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 160 (2018) 99–108.
2. 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.
3. The detection of drugs of abuse and pharmaceuticals in drinking water using solid-phase extraction and liquid chromatography-mass spectrometry, Yan Peng, Lata Gautam, Sarah W. Hall, *Chemosphere* 223 (2019) 438–447.
4. Aquatic environmental monitoring and removal efficiency of detergents, Hanan S. Abd El-Gawad, *Water Science* Volume 28, Issue 1, October 2014, Pages 51–64.
5. 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.
6. Occurrence and exposure assessment of bisphenol analogues in source water and drinking water in China, Haifeng Zhang, Yangping Zhang, Jiabao Li, Min Yang, *Science of the Total Environment* 655 (2019) 607–613.
7. Trace identification of endocrine-disrupting bisphenol A in drinking water by solid-phase extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry, Ahmad Moid Al Ammari, Mohammad Rizwan Khan, Ahmad Aqel, *Journal of King Saud University – Science*, Volume 32, Issue 2, March 2020, Pages 1634–1640.
8. 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.
9. 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.
10. Perfluoroalkyl substances in the Maltese environment – (II) sediments, soils and groundwater, G. Sammut, E. Sinagra, M. Sapiano, R. Helmus, P. de Voogt, *Science of the Total Environment* 682 (2019) 180–189.

11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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* 661 (2019) Pages 407–42.
15. Occurrence of caffeine in the freshwater environment: Implications for ecopharmacovigilance, Shulan Li, Jing Wen, Bingshu He, Jun Wang, Xianmin Hu, Juan Liu, *Environmental Pollution* 263 (2020) 114371
16. The influence of hydrogeological and anthropogenic variables on phthalate contamination in eogenetic karst groundwater systems, Norma I. Torres, Xue Yu, Ingrid Y. Padilla, Raul E. Macchiavelli, Reza Ghasemizadeh, David Kaeli, Jose F. Cordero, John D. Meeker, Akram N. Alshawabkeh, *Environmental Pollution* 237 (2018) Pages 298-307.
17. 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* 6 (2020) Pages 124-132.
18. 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* 659 (2019) Pages 168–176.
19. Residues, bioaccumulation, and trophic transfer of pharmaceuticals and personal care products in highly urbanized rivers affected by water diversion, Haohan Yanga, Guanghua Lua, , Zhenhua Yana, Jianchao Liu, Huike Dong, Xuhui Bao, Xiadong Zhang, Yu Sun, *Journal of Hazardous Materials* 391 (2020) 122245.
20. Spatial distribution and temporal trends of pharmaceuticals sorbed to suspended particulate matter of German rivers, Lise Boulard, Georg Dierkes, Michael P. Schlüsener, Arne Wick, Jan Koschorreck, Thomas A. Ternes, *Water Research* 171 (2020) Pages 115366.
21. Temporal trends and sediment-water partitioning of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS) in sediment, Dauren Mussabek, Lutz Ahrens, Kenneth M. Persson, Ronny Berndtsson, *Chemosphere* 227 (2019) Pages 624-629.

22. Prioritization of highly exposable pharmaceuticals via a suspect/nontarget screening approach: A case study for Yeongsan River, Korea, Naree Park, Younghun Choi, Deokwon Kim, Kyunghyun Kim, Junho Jeon, *Science of the Total Environment* 639 (2018) Pages 570–579.
23. Distribution and ecological risk of pharmaceuticals in surface water of the Yeongsan river, Republic of Korea, Tae Woong Na, Tae-Woo Kang, Kyoung-Hee Lee, Soon-Hong Hwang, Hee-Jung Jung, Kyunghyun Kim, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 181 (2019) Pages 180–186.
24. Preliminary assessment of heavy metals in water and sediment of Karnaphuli River, Bangladesh, Mir Mohammad Alia, Mohammad Lokman Alia, Md. Saiful Islamc, Md. ZillurRahmanda, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2016, 5, 27-35.
25. Spatial Geochemical Distribution and Sources of Heavy Metals in the Sediment of Langat River, Western Peninsular Malaysia, Wan Ying Lim, Ahmad Zaharin Aris, Tengku Hanidza Tengku Ismail, *Environmental Forensics*, 2013, 14, 133-145.
26. Assessment of heavy metal pollution in water and surface sediment and evaluation of ecological risks associated with sediment contamination in the Ganga River: a basin-scale study, Ekabal Siddiqui, Jitendra Pandey, *Environmental Science and Pollution Research*, 2019, 26, 10926-10940.
27. Distribution of trace elements in flowing surface waters: Effect of seasons and anthropogenic practices in India, Rahul Kumar, Manviri Rani, Himanshu Gupta, Bina Gupta, Daeryong Park, Byong-Hun Jeon, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2017, 97, 637-656.
28. Assessment of Trace Metals Contamination of Surface Water and Sediment: A Case Study of Mvudi River, South Africa, Joshua N. Edokpayi, John O. Odiyo, Oluwaseun E. Popoola, Titus A. M. Msagati, *Sustainability*, 2016, 8, 135.
29. Heavy-Metal Distribution in River waters and sediments around a “Firefly Village”, Shikoku, Japan: Application of Multivariate Analysis, Analytical Sciences, Katsuro Anazawa, Yasuhiko Kaida, Yoshinori Shinomura, Takashi Tomiyasu, Hayao Sakamoto, *Analytical Sciences*, 2004, 20, 79-84.
30. Seasonal and spatial distribution of trace elements in the water and sediments of the Tsurumi River in Japan, K. M. Mohiuddin, Kazuo Otomo, Yasumasa Ogawa, Naotatsu Shikazono, *Environmental Monitoring and Assessment*, 2018, 184, 265-279.
31. Heavy metal concentrations and ecological risk assessment of the suspended sediments of a multi-contaminated Brazilian watershed, Yuri Jacques Agra Bezerra da Silva, José Ramon Barros Cantalice, Vijay Pal Singh, Clístenes Williams Araújo do Nascimento, Bradford Paul Wilcox and Ygor Jacques Agra Bezerra da Silva, *Acta Scientiarum Agronomy*, 2019, 41.

32. Spatial variational characteristics analysis of heavy metals pollution in the water of the Caroni River system: case study from a tropical river, Kailas Sekhar Banerjee, Lera Jittan and Shabian Ramkalawan, *Water Supply*, 2019, 19.8, 2288-2297.
33. Spatial distribution of heavy metal contamination and ecological risk assessment in water from the Danube River, Mihaela Ilie, Florica Marinescu, Gina Ghita, Ana-Maria Anghel, Carmen Tociu, Iustina Popescu, Monica Mate, Holban Elena, Gyorgy Deak, Marius Raischi, Constantin Cirstinoiu, Uritescu Bogdan, *International Journal of Environmental Science*, 2017, 2, 118-124.
34. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/fluoride.pdf
35. <https://www.britannica.com/science/seawater/Dissolved-inorganic-substances>
36. https://www.ocean.washington.edu/courses/oc400/Lecture_Notes/CHPT4.pdf
37. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chloride.pdf
38. <https://www.lenntech.com/composition-seawater.htm>
39. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chloride.pdf
40. https://www.eydap.gr/userfiles/c3c4382d-a658-4d79-b9e2-ecff7ddd9b76/%CE%A3%CF%84%CE%BF%CE%B9%CF%87%CE%B5%CE%AF%CE%B1%20%CF%80%CE%BF%CE%B9%CF%8C%CF%84%CE%B7%CF%84%CE%B1%CF%82%20%CE%BD%CE%B5%CF%81%CE%BF%CF%8D%202019_1.pdf
41. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/sulfate.pdf
42. https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/70169/WHO_HSE_WSH_09.01_6_eng.pdf?sequence=1&isAllowed=y
43. https://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/nitrate-nitrite-background-jan17.pdf
44. <https://water-research.net/index.php/phosphate-in-water>