

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΓΕΝΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ

«ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑ»

**ΚΛΑΔΟΣ Π: ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΓΙΑ
ΤΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΕΡΓΩΝ ΥΠΟΔΟΜΗΣ**

**ΤΟΜΕΑΣ: ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ : ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ
ΜΕ ΤΙΤΛΟ:**

**«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ
ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΦΡΕΑΤΙΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ ΤΩΝ ΧΑΛΑΡΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ
ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ»**

ΑΡΓΥΡΩ Γ. ΠΙΤΣΑΚΗ

ΒΙΟΛΟΓΟΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Γ.Π.Α**

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2014

ΓΕΩΠΟΝΙΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

ΓΕΝΙΚΟΥ ΤΜΗΜΑΤΟΣ

«ΘΕΤΙΚΕΣ ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΣΤΗ ΓΕΩΠΟΝΙΑ»

**ΚΛΑΔΟΣ II : ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΓΙΑ
ΤΟ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟ ΕΡΓΩΝ ΥΠΟΔΟΜΗΣ**

**ΤΟΜΕΑΣ: ΓΕΩΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΚΑΙ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ : ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΕ ΤΙΤΛΟ:

**«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ
ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΦΡΕΑΤΙΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ ΤΩΝ ΧΑΛΑΡΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ
ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ»**

ΑΡΓΥΡΩ Γ. ΠΙΤΣΑΚΗ

ΒΙΟΛΟΓΟΣ

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Γ.Π.Α**

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2014

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**«ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΥΠΟΓΕΙΑ
ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΦΡΕΑΤΙΟΥ ΟΡΙΖΟΝΤΑ ΤΩΝ ΧΑΛΛΑΡΩΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΩΝ
ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ»**

ΑΡΓΥΡΩ Γ. ΠΙΤΣΑΚΗ

ΒΙΟΛΟΓΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ : ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Γ.Π.Α

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΣΤΑΜΑΤΗΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Γ.Π.Α
ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΚΟΚΟΤΟΣ, ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ Ε.Κ.Π.Α
ΒΙΟΛΕΤΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ, ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ Γ.Π.Α**

“...λοιπόν βλέπεις,
για να παραμείνεις στην ίδια θέση πρέπει να τρέχεις συνεχώς...
Αν θέλεις να πας παραπέρα, πρέπει να τρέχεις δύο φορές περισσότερο ...”

Lewis Carroll

Περίληψη

Με την μεταπτυχιακή αυτή εργασία μελετάται η παρουσία οργανικών ουσιών σε υπόγεια νερά. Ο κύριος στόχος της είναι η ανεύρεση μιας γρήγορης και εύκολης μεθόδου ανίχνευσης των οργανικών ενώσεων terbutylazine, oxyfluorfen, imidacloprid και diphenylamine. Επιπλέον, στόχος της μεθόδου είναι η υψηλή ευαισθησία της, δηλαδή η ανίχνευση των εν λόγω ουσιών ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Ο τελικός στόχος της είναι να διερευνηθεί η πιθανή παρουσία των ουσιών αυτών σε υπόγεια νερά της λεκάνης του Ερασίνου ποταμού. Τα παρασιτοκτόνα αυτά χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση, ή και τον έλεγχο διαφόρων μη επιθυμητών φυτικών, ζωικών ή άλλων παρασίτων

Πριν την ανάλυση των δειγμάτων της περιοχής μελέτης, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE), μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη σύγχρονη τεχνική προετοιμασίας δειγμάτων νερού. Στην παρούσα εργασία διερευνήθηκαν διάφορες μέθοδοι προσδιορισμού και ανίχνευσης των εν λόγω οργανικών ουσιών.

Αρχικά, χρησιμοποιήθηκε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αντίστροφης φάσης και μελετήθηκαν δύο διαφορετικά μήκη κύματος, με κινητή φάση H₂O/MeOH 20/80 και ταχύτητα ροής 1 mL/min. Το βέλτιστο μήκος κύματος για την ανάλυση και των τεσσάρων αναλυτών ήταν τα 235 nm και ο συνολικός χρόνος διαχωρισμού των αναλυτών ήταν 12 λεπτά.

Στην συνέχεια μελετήθηκε ο διαχωρισμός των oxyfluorfen και diphenylamine με αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας. Οι υπόλοιποι αναλύτες δεν ήταν εφικτό να μελετηθούν με αέριο χρωματογραφία λόγω της χαμηλής ευαισθησίας και της μη πτητικότητας τους. Στην αέριο χρωματογραφία, παρατηρήθηκε ο διαχωρισμός δυο παρασιτοκτόνων και η χαμηλή τους ευαισθησία (200 µg/mL), ενώ στην υγροχρωματογραφία παρατηρήθηκε διαχωρισμός και των τεσσάρων παρασιτοκτόνων ταυτόχρονα και μεγαλύτερη ευαισθησία (50 µg/mL). Γιαυτό η συνέχεια της μελέτης πραγματοποιήθηκε στην υγρή χρωματογραφία με UV αφού πρώτα επικυρώθηκε η μέθοδος.

Τέλος, μελετήθηκαν τα παρασιτοκτόνα με φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRMS), με την τεχνική της πηγής ιοντισμού με ηλεκτροσπασμό (ESI) και αναλύτη χρόνου πτήσης (TOF). Ελήφθησαν φάσματα των τεσσάρων παρασιτοκτόνων και στον θετικό ιοντισμό και στον αρνητικό ιοντισμό.

Σε δείγματα νερού ο προσδιορισμός των terbutylazine, imidacloprid και diphenylamine μπορεί να γίνει και στον θετικό και στον αρνητικό ιοντισμό. Ο προσδιορισμός της oxyfluorfen μπορεί να γίνει μόνο στον θετικό ιοντισμό.

Από την ανάλυση των δειγμάτων, προέκυψε η ανίχνευση της diphenylamine σε δύο δείγματα και της terbuthylazine σε τέσσερα δείγματα. Η imidacloprid ανιχνεύθηκε μόνο σε ένα δείγμα, ενώ η oxyfluorfen δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα δείγματα.

Η διαχρονική γεωργική χρήση των παρασιτοκτόνων αυτών λειτουργεί θετικά στην παρουσία τους στα υπόγεια ύδατα της περιοχής μελέτης.

Επιστημονική περιοχή μελέτης : Ανατολική Αττική – Ελλάδα.

Λέξεις κλειδιά: λεκάνη Ερασίνου ποταμού, οργανικές ουσίες, παρασιτοκτόνα, γεωργική χρήση , μέθοδος ανάλυσης οργανικών ουσιών, υπόγεια ύδατα.

ABSTRACT

The present thesis deals with the presence of organic substances in groundwater. The main objective is to find a quick and easy method of detecting the organic compounds terbuthylazine, oxyfluorfen, imidacloprid and diphenylamine. Furthermore, the aim of the method is the high sensitivity, i.e. the detection of such substances even at very low concentrations. Finally, the goal is to investigate the possible presence of these substances in the groundwater basin Erasinós river. Pesticides are used to fight or control various undesired plants or pests.

Before analyzing the samples of the study area, we used the technique of solid phase extraction (SPE), a widely used modern technical preparation of water samples. In this work we investigated various methods of analysis and detection of these organic substances.

Initially, high performance liquid chromatography used reverse phase and studied two different wavelengths, with a mobile phase H₂O / MeOH 20/80 and flow rate 1 mL / min. The optimal wavelength for the analysis of all four analytes were 235 nm and the total analytes separation time was 12 minutes.

Next, we investigated the separation of oxyfluorfen and diphenylamine by gas chromatography coupled with mass spectrometry. The other two analytes was not possible to study by gas chromatography due to the low sensitivity and non-volatility. In gas chromatography, was observed separation of the above pesticides and their low sensitivity (200 ng / mL was observed), whereas in liquid chromatography was observed separation of all four pesticides simultaneously and greater sensitivity (50 ng / mL). Therefore the continuation of the study was performed in liquid chromatography with UV after the method was validated.

Finally, the pesticides studied with high resolution mass spectrometry (HRMS), with the technique of source electrospray ionization (ESI) and time of flight analyzer (TOF). Four pesticides spectra were obtained in positive ionization and negative ionization.

In groundwater samples, determination of terbuthylazine, imidacloprid and diphenylamine can be made to the positive and negative ionization. The determination of oxyfluorfen may only be in the positive ionization.

Analysis of the area samples, showed that diphenylamine was detected in two samples and terbuthylazine in four samples. Imidacloprid was detected in only one sample, while oxyfluorfen was not detected in any of the samples.

The timeless agricultural use of such pesticides works positively to their presence in groundwater of the study area.

Scientific study area: East Attica-Greece

Keywords: river basin Erasinos organic substances, pesticides, agricultural use, analysis method of organic substances, groundwater

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με παράλληλη συνεργασία του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών και του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών.

Θα ήθελα πραγματικά να ευχαριστήσω θερμά όσους συνετέλεσαν , ο καθένας με τον δικό του τρόπο, στην πραγματοποίηση αυτής της .

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Γεώργιο Σταμάτη, τόσο για την ευκαιρία που μου έδωσε προτείνοντας το θέμα αλλά και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε αναθέτοντας μου κάτι που πρώτη φορά πραγματοποιείται στο Γ.Π.Α. Κατόπιν θα ήθελα να τον ευχαριστήσω για την πολύτιμη βοήθεια του, τόσο στην πραγματοποίηση των δειγματοληψιών, όσο και στις χημικές αναλύσεις, αλλά και για τον συμβουλευτικό του ρόλο στην συγγραφή.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή του Ε.Κ.Π.Α, κ. Γεώργιο Κόκοτο για την θετική του στάση σε αυτή τη διαπανεπιστημιακή συνεργασία και την καθηγήτρια του Γ.Π.Α, κ. Βιολέτα Κωνσταντίνου για την θετική της στάση στην διατμηματική μας συνεργασία .

Ιδιαίτερος ευχαριστώ πάρα πολύ την Δρ. Μαρούλα Κόκοτου για την ανεκτίμητη βοήθεια της στην μελέτη και τις αναλύσεις των οργανικών ουσιών. Οι γνώσεις της και η εμπειρία της, έπαιξαν σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίηση αυτής της εργασίας.

Επιπλέον, ευχαριστώ τον Δρ. Εμμανουήλ Ψωμάδη για την συμβολή του σε θέματα GIS και την ηθική του υποστήριξη, καθώς και τον υποψήφιο διδάκτορα Φίλιππο Φιλιππίδη για την βοήθεια του στις χημικές αναλύσεις και τον συμβουλευτικό του ρόλο.

Ευχαριστώ πολύ τους συμφοιτητές μου Ειρήνη Καυκαλά, Κυριακή Μαντά, Μανώλη Μελά και Άγγελο Γύφτουλα για την παροχή βοήθειας, την διαχείριση θεμάτων και την ανεύρεση λύσεων, όταν ήταν απαραίτητο, αλλά κυρίως για την ηθική τους υποστήριξη.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου και ιδιαίτερα τον γιό μου Βασίλη, που με στήριξαν και με κατανόησαν κατά την διάρκεια της πραγματοποίησης όλου του μεταπτυχιακού προγράμματος.

Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α		Σελ.
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ		1
1.1 Σκοπός της μελέτης		1
1.2 Υπόγειο νερό και παρασιτοκτόνα		1
2. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ		3
2.1 Γεωγραφικά στοιχεία		3
2.2 Πληθυσμιακά στοιχεία		3
2.3 Χρήσεις γης		5
3. ΓΕΩΛΟΓΙΑ		7
3.1 Γεωλογικοί σχηματισμοί		7
3.1.1 Αυτόχθονη ενότητα		7
3.1.2 Κατώτερη τεκτονική ενότητα		8
3.1.3 Ανώτερη τεκτονική ενότητα		9
3.1.4 Νεογενές		9
3.1.5 Τεταρτογενές Σύστημα		10
3.2 Τεκτονική δομή – Σεισμικότητα		11
4. ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ		13
4.1 Το ανάγλυφο		13
4.2 Υψομετρική ανάλυση		13
4.3 Υδρογραφικό δίκτυο		16
5. ΥΔΡΟΛΟΓΙΑ		17
5.1 Κλιματικά στοιχεία		17
5.2 Χαρακτηρισμός κλίματος		20
5.3 Υδρολογικό ισοζύγιο		21
6. ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ		23
6.1 Υδρολιθολογία		23
6.1.1 Υδροπερατοί σχηματισμοί		23
6.1.2 Ημιπερατοί σχηματισμοί		23
6.1.3 Υδατοστεγείς σχηματισμοί		24
6.2 Υδροφόροι ορίζοντες		24
6.2.1 Καρστική υδροφορία		24
6.2.2 Υδροφορία νεογενούς		24
6.2.3 Υδροφορία τεταρτογενούς		25
6.3 Πιεζομετρία		25
7. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ		26
7.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά εδαφών		26
8. ΥΔΡΟΧΗΜΕΙΑ		28
8.1 Δειγματοληψία και προεργασία δειγμάτων υπόγειων νερών		28
8.2 Εργαστηριακές αναλύσεις δειγμάτων σε ανόργανα στοιχεία		31
8.2.1 Τα βασικά φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και τα ανόργανα στοιχεία		31
8.2.2 Τα βαρέα μέταλλα		33
8.3 Οργανικές ενώσεις – Παρασιτοκτόνα		37
8.3.1 Γενικά για τα παρασιτοκτόνα		37
8.3.2 Κατάταξη παρασιτοκτόνων		37
A. Με βάση οργανισμό που καταπολεμούν		37
B. Με βάση τον τρόπο εισόδου στον οργανισμό που καταπολεμούν		38

Γ. Με βάση την χημική τους δομή	39
8.3.3 Παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα	40
8.3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού παρασιτοκτόνων	40
8.3.4.1 Μέθοδοι προσδιορισμού σε τρόφιμα	41
8.3.4.2 Μέθοδοι προσδιορισμού σε περιβαλλοντικά δείγματα	44
8.3.4.3 Μέθοδοι προκατεργασίας δειγμάτων	47
8.3.4.4 Εκχύλιση στερεάς φάσης SPE	49
8.4 Υγρή χρωματογραφία και φασματομετρία μάζας	55
8.4.1 Αρχές υγροχρωματογραφίας	55
8.4.2 Γενικά για φασματομετρία μάζας	56
8.4.2.1 Αναλυτής Χρόνου Πτήσης (Time of Flight, TOF)	56
8.4.2.2 Ιοντισμός με ηλεκτροσπασμό (ESI)	58
8.4.6 Συζευγμένη φασματομετρία μάζας (MS/MS)	59
8.4.7 Αέρια Φασματομετρία μάζας (GS)	59
8.5 Υλικά και αντιδραστήρια	61
8.5.1 Πρότυπες Ουσίες	61
8.5.2 Διαλύτες και αντιδραστήρια	61
8.5.3 Φίλτρα διήθησης	62
8.5.4 Βοηθητικός εργαστηριακός εξοπλισμός	62
8.6 Ανάπτυξη μεθόδου ταυτόχρονου προσδιορισμού τεσσάρων παρασιτοκτόνων	62
8.6.1 Χρωματογραφική μελέτη της συμπεριφοράς των παρασιτοκτόνων	62
8.6.2 Περιγραφή των τεσσάρων παρασιτοκτόνων	62
8.6.3 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων	64
8.6.4 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)	64
8.6.4.1 Μελέτη εύρεσης κατάλληλου μήκους κύματος	65
8.6.4.2 Μελέτη επίδρασης στην έκλυση των αναλυτών σε διάφορα ποσοστά της κινητής φάσης	67
8.6.5 Αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας	68
8.6.5.1 Μελέτη σταθερότητας των διαλυμάτων των αναλυτών	72
8.6.5.2 Επικύρωση της μεθόδου	72
8.6.5.3 Καμπύλη βαθμονόμησης	72
8.7 Μελέτη παρασιτοκτόνων με φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRMS)	76
8.7.1 Στον θετικό ιοντισμό	76
8.7.1.1 Imidacloprid	76
8.7.1.2 Terbutylazine	78
8.7.1.3 Oxyfluorfen	79
8.7.1.4 Diphenylamine	81
8.7.2 Στον αρνητικό ιοντισμό	84
8.7.2.1 Imidacloprid	84
8.7.2.2 Terbutylazine	85
8.7.2.3 Oxyfluorfen	86
8.7.2.4 Diphenylamine	87
8.7.3 Σύγκριση θετικού και αρνητικού ιοντισμού	89
8.7.4 Προκατεργασία δειγμάτων	89

8.7.5 Διαδικασία βελτιστοποίησης σήματος	90
8.7.6 Αποτελέσματα της ανάλυσης δειγμάτων υπόγειων υδάτων με υγρή χρωματογραφία συζευγμένη με HRMS.	91
	96
9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99
Ελληνική βιβλιογραφία	99
Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία	101
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	107

Κατάλογος σχημάτων	Σελ.
Σχήμα 2.1: Η περιοχή μελέτης – δορυφορική εικόνα (Google Earth, 2014)	4
Σχήμα 2.2: Χάρτης των χρήσεων γης της περιοχής μελέτης	5
Σχήμα 3.1: Ανάπτυξη των ενοποιημένων γεωλογικών σχηματισμών στη περιοχή μελέτης (Κατσιαβριάς κ.α 2007, ΙΓΜΕ)	8
Σχήμα 4.1: Χάρτης αποτύπωσης ανάγλυφου της περιοχής μελέτης	14
Σχήμα 4.2 Χάρτης κλίσεων της περιοχής μελέτης	15
Σχήμα 4.3: Υδρογραφικό δίκτυο της περιοχής μελέτης	15
Σχήμα 5.1: Ομβροθερμικό διάγραμμα Μ.Σ Παιανίας (1974-1983)	17
Σχήμα 5.2: Ομβροθερμικό διάγραμμα Μ.Σ Σπάτων (1974-2004)	17
Σχήμα 5.3: Ετήσια μεταβολή των θερμοκρασιών στον Μ.Σ. Παιανίας	18
Σχήμα 5.4: Ετήσια μεταβολή των θερμοκρασιών στον Μ.Σ. Σπάτων	18
Σχήμα 5.5: Ετήσια μεταβολή της σχετικής υγρασίας και στους δύο Μ.Σ	18
Σχήμα 5.6: Ετήσια μεταβολή της νέφωσης και στους δύο Μ.Σ.	19
Σχήμα 5.7: Ετήσια μεταβολή της βροχόπτωσης και του μεγίστου υετού 24ώρου και στους δύο Μ.Σ.	19
Σχήμα 5.8: Ετήσια μεταβολή της έντασης του ανέμου και οι κατευθύνση τους και στους δύο Μ.Σ.	19
Σχήμα 5.9: Κλιματικό διάγραμμα των Emberger-Sauvage και βιοκλιματικοί χαρακτήρες των μετεωρολογικών σταθμών Παιανίας και Σπάτων	21
Σχήμα 8.1: Χάρτης σημείων δειγματοληψίας	29
Σχήμα 8.2: Χάρτης κατανομής ανιόντων- κατιόντων στην περιοχή των δειγματοληψιών.	33
Σχήμα 8.3: Ποσοστιαία κατανομή χρήσης φυτοπροστατευτικών ουσιών και βιοκτόνων στην Ελλάδα .	41
Σχήμα 8.4: Αναλυτής μάζας TOF	57
Σχήμα 8.5: Οργανολογία Q-TOF.	57
Σχήμα 8.6: Σχηματισμός ιόντων με την τεχνική ESI	58
Σχήμα 8.7: Διάταξη λειτουργίας αέριου χρωματογράφου	59
Σχήμα 8.8: Χρωματογραφήματα σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (235 nm και 275nm) για την dithenylamine	65
Σχήμα 8.9: Χρωματογραφήματα σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (235 nm και 275nm) για την terbuthylazine	65
Σχήμα 8.10: Χρωματογραφήματα σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (235nm και 275nm) για την imidacloprid.	66
Σχήμα 8.11: Χρωματογραφήματα σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (235nm και 275nm) για την oxyfluorfen.	66
Σχήμα 8.12: Χρωματογραφήματα των αναλυτών σε % 80-85 MeOH στα 235 nm στην ODS-Hypersil.	67
Σχήμα 8.13: Χρωματογραφήματα των αναλυτών σε % 75 MeOH στα 235 nm στην ODS-Hypersil	67
Σχήμα 8.14: Αέριο χρωματογράφημα των αναλυτών oxyfluorfen και diphenylamine (200 µg/mL).	69
Σχήμα 8.15: Φάσματα μάζας της oxyfluorfen.	70
Σχήμα 8.16: Φάσματα μάζας της diphenylamine.	71
Σχήμα 8.17: Μελέτη σταθερότητας των διαλυμάτων των αναλυτών μετά από: α) 48 h στην κατάψυξη, β) φρέσκο διάλυμα	72

Σχήμα 8.18: Καμπύλες αναφοράς για τους αναλύτες imidacloprid και terbutylazine	73
Σχήμα 8.19: Καμπύλες αναφοράς για τους αναλύτες diphenylamine, oxyfluorfen	74
Σχήμα 8.20: Φάσμα πλήρους σάρωσης της imidacloprid	76
Σχήμα 8.21: Φάσμα MS/MS της πρωτονιομένης imidacloprid	77
Σχήμα 8.22: Δομές της imidacloprid στον θετικό ιοντισμό	77
Σχήμα 8.23: Φάσμα MS/MS της imidacloprid με ιόν προσθήκης νατρίου.	77
Σχήμα 8.24: Φάσμα πλήρους σάρωσης της terbutylazine.	78
Σχήμα 8.25: Φάσμα MS/MS της πρωτονιομένης terbutylazine.	78
Σχήμα 8.26: Δομές της terbutylazine.	79
Σχήμα 8.27: Φάσμα MS/MS της terbutylazine με ιόν προσθήκης νατρίου	79
Σχήμα 8.28: Φάσμα πλήρους σάρωσης της oxyfluorfen.	80
Σχήμα 8.29 Φάσμα MS/MS της oxyfluorfen.	80
Σχήμα 8.30: Δομές της oxyfluorfen.	81
Σχήμα 8.31: Φάσμα MS/MS της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen)με ιόν προσθήκης νατρίου.	81
Σχήμα 8.32: Φάσμα πλήρους σάρωσης της diphenylamine.	82
Σχήμα 8.33. Δομή της diphenylamine στον θετικό ιοντισμό	82
Σχήμα 8.34: Φάσμα MS/MS της πρωτονιομένης diphenylamine.	83
Σχήμα 8.35: Φάσμα πλήρους σάρωσης της imidacloprid.	84
Σχήμα 8.36: Αποπρωτονιομένη δομή της imidacloprid.	84
Σχήμα 8.37: Φάσμα MS/MS της imidacloprid.	85
Σχήμα 8.38: Φάσμα πλήρους σάρωσης της terbutylazine.	85
Σχήμα 8.39: Αποπρωτονιομένη δομή της terbutylazine.	86
Σχήμα 8.40: Φάσμα MS/MS της terbutylazine.	86
Σχήμα 8.41: Φάσμα MS/MS της oxyfluorfen	87
Σχήμα 8.42: Αποπρωτονιομένη δομή της oxyfluorfen.	87
Σχήμα 8.43: Φάσμα πλήρους σάρωσης της diphenylamine.	88
Σχήμα 8.44: Αποπρωτονιομένη δομή της diphenylamine.	88
Σχήμα 8.45: Φάσμα MS/MS της Διφαινυλαμίνη (diphenylamine)	88
Σχήμα 8.46: MRM χρωματογραφήματα και φάσματα MS/MS του προτύπου διαλύματος	92
Σχήμα 8.47: MRM χρωματογραφήματα και φάσματα MS/MS του προτύπου διαλύματος	93
Σχήμα 8.48: MRM χρωματογραφήματα και φάσματα MS/MS της imidacloprid από το δείγμα Δ1.	95

Κατάλογος πινάκων	Σελ.
Πίνακας 2.1 : Πληθυσμιακά στοιχεία της περιοχής μελέτης κατά τα έτη 1991, 2001 και 2011 (ΕΛ.ΣΤΑΤ. 2014)	4
Πίνακας 4.1: Υψομετρική ανάλυση της λεκάνης απορροής του ποταμού Ερασίνου	14
Πίνακας 8.1: Στοιχεία δειγματοληψίας	28
Πίνακας 8.2: Επιτόπιοι φυσικοχημικοί προσδιορισμοί	30
Πίνακας 8.3: Εύρος λειτουργίας κι ευαισθησία φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης τύπου GBS 908.	34
Πίνακας 8.4: Ανάλυση βαρέων μετάλλων	35
Πίνακας 8.5: Ανάλυση ανόργανων στοιχείων	36
Πίνακας 8.6: Επιλεγμένα τρόφιμα, οργανικές ουσίες και πιστοποιημένες μέθοδοι ανίχνευσης	42
Πίνακας 8.7: Ύδατα, οργανικές ουσίες και πιστοποιημένες μέθοδοι ανίχνευσης	45
Πίνακας 8.8: Είδη αναλυτών.	64
Πίνακας 8.9: Χρόνοι κατακράτησης τεσσάρων αναλυτών σε ποσοστά H ₂ O/MeOH 25/75, 20/80 και 15/85	68
Πίνακας 8.10: Χρόνοι κατακράτησης στην αέρια χρωματογραφία.	69
Πίνακας 8.11: Όριο ανίχνευσης (LOD) και όριο ποσοτικοποίησης μεθόδου (LOQ) μεθόδου.	75
Πίνακας 8.12 : Δεδομένα φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας για τα τέσσερα παρασιτοκτόνα.	83
Πίνακας 8.13: Δεδομένα φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας για τα τέσσερα παρασιτοκτόνα.	89
Πίνακας 8.14: Βέλτιστες συνθήκες για τους αναλύτες.	90
Πίνακας 8.14: Αποτελέσματα ανίχνευσης των οργανικών ενώσεων στα δείγματα	94

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Σκοπός της μελέτης

Η άλλοτε αγροτική Ανατολική Αττική, σήμερα βρίσκεται σε μια από τις πλέον αναπτυσσόμενες οικιστικά περιοχές του λεκανοπεδίου. Σε αυτό συνετέλεσε η δημιουργία μεγάλων έργων που είτε αυξάνουν τις θέσεις εργασίας είτε διευκολύνουν τις μετακινήσεις. Η οικιστική ανάπτυξη αυξάνει την ζήτηση του νερού προς οικιακή χρήση. Η ανάπτυξη και του δευτερογενή και του τριτογενή τομέα απαιτεί και χρήση νερού. Από την άλλη όμως, ακόμα και σήμερα παραμένουν εντατικά καλλιεργήσιμες εκτάσεις κυρίως αμπέλου και ελιάς, που με την σειρά τους αυξάνουν επίσης την ζήτηση για νερό. Το νερό είναι ανεκτίμητο αγαθό και γιατί τίθεται το ζήτημα της καταλληλότητας του προς ύδρευση και άρδευση. Η κατανάλωση και η χρήση ακατάλληλου νερού δημιουργεί προβλήματα υγείας στον άνθρωπο αλλά και στο περιβάλλον και συνεπώς σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς.

Σε αυτή την εργασία διερευνάται η παρουσία στα υπόγεια ύδατα, τεσσάρων από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες ως παρασιτοκτόνα, οργανικές ουσίες, την Ιμιδακλοπρίντ, την Τερμπουθιλαζίν, την Οξυφλουορφέν και την Διφαινυλαμίνη. Οι ουσίες αυτές χρησιμοποιούνται από τον γεωργικό τομέα για την προστασία των καλλιεργειών και συνεπώς την αύξηση της παραγωγής. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτός ο στόχος θα αναπτυχθεί συγκεκριμένη μέθοδος ανίχνευσης και των τεσσάρων ενώσεων, ταυτόχρονα.

Τέλος, θα αναλυθούν δείγματα της περιοχής μελέτης και συγκεκριμένα της λεκάνης του Ερασίνου ποταμού, προκειμένου να ελεγχθεί η απουσία ή η παρουσία των παραπάνω οργανικών ενώσεων και να διεξαχθούν κάποια συμπεράσματα για την πιθανή πρόελευσή τους.

1.2 Υπόγειο νερό και παρασιτοκτόνα

Υπόγειο νερό καλείται το νερό το οποίο φιλοξενείται εντός των υδροφόρων σχηματισμών. Η πρόελευση του υπογείου νερού προέρχεται κυρίως από τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα και κατά ένα ποσοστό από μεταμόρφωση των ιζημάτων και την συμπύκνωση των ατμών κατά την κρυστάλλωση του μάγματος.

Η ρύπανση του υπογείου νερού μπορεί να είναι γεωγενής ή ανθρωπογενής. Όσον αφορά την ρύπανση από οργανικές ουσίες, είναι ανθρωπογενής και οι πηγές συνήθως είναι οι γεωργικές καλλιέργειες, οι κατοικίες, οι βιομηχανίες – βιοτεχνίες, τα λύματα και τα απορρίμματα. Η σημαντικότερη πηγή είναι οι γεωργικές καλλιέργειες ως αποτέλεσμα της εντατικοποίησης και κυρίως λόγω της υπερβολικής χρήσης φυτοφαρμάκων, ανεξέλεγκτα, χωρίς μέθοδο και χωρίς προγραμματισμό.

Είναι γνωστό ότι η χρήση παρασιτοκτόνων έχει σαν αποτέλεσμα την επιβάρυνση επιφανειακών των υπογείων νερών. Το πόσο συμβάλει ένα τέτοιο σκεύασμα στην ρύπανση είναι συνάρτηση της διαλυτότητάς του, της προσρόφησής του στο έδαφος, της διάσπασής του και της πτητικότητάς του. Σε όλα τα παραπάνω συμβάλλουν το κλίμα

και οι καιρικές συνθήκες της περιοχής, η τοπογραφία και το ανάγλυφο, η βλάστηση, οι φυσικές ιδιότητες του εδάφους (δομή, υφή), βιολογικοί παράγοντες (μικροοργανισμοί, ασπόνδυλα, κ.α), η γεωλογία του εδάφους, η στάθμη του υδροφόρου και διάφοροι άλλοι παράγοντες.

Τα παρασιτοκτόνα εγκυμονούν κινδύνους για την υγεία του ανθρώπου. Τα περισσότερα παραμένουν αδιάλυτα στο νερό, ενώ η υδρόλυσή τους συχνά δίνει μεταβολίτες εξ ίσου επικίνδυνους για την ανθρώπινη υγεία.

Στην Ελλάδα έχουν αναλυθεί επιφανειακά νερά για ανίχνευση πτητικών και ημιπτητικών οργανικών ουσιών (Lekkas T., et al, 2004), επιφανειακά νερά για την ανίχνευση οργανικών ουσιών όπως οι atrazine, simazine, heptachlor, a-endosulfan, methamidophos, dimethoate, malathion και πολλές άλλες μεταξύ των οποίων και η terbuthylazine (Lekkas T., et al, 2004). Επίσης έχουν αναλυθεί υπόγεια και επιφανειακά νερά στην βόρεια Ελλάδα για ανίχνευση caffeine, alachlor, metolactor, atrazine, trifluraline, pendimethaline κ.α όπως και η dithenylamine (Παπαδοπούλου, 2002) και υπόγεια νερά στην Ημαθία για ανίχνευση υπολειμμάτων παρασιτοκτόνων και των μεταβολιτών τους (Albanis, 1998).

2. ΠΕΡΙΟΧΗ ΜΕΛΕΤΗΣ

2.1 Γεωγραφικά στοιχεία

Η περιοχή μελέτης καλύπτει τμήμα της Ανατολικής Αττικής και περιλαμβάνει τους “Καλλικρατικούς” δήμους : Σπάτων – Αρτέμιδος (τμήμα), Παιανίας (τμήμα), Κρωπίας και Μαρκοπούλου – Μεσογαίας. Στον δήμο Σπάτων – Αρτέμιδας περιλαμβάνεται η δημοτική κοινότητα Σπάτων – Λούτσας και η δημοτική κοινότητα Αρτέμιδας. Στον δήμο Παιανίας περιλαμβάνεται και η δημοτική κοινότητα Γλυκών νερών αλλά είναι εκτός των ορίων της περιοχής μελέτης. Οι δήμοι Κρωπίας και Μαρκοπούλου – Μεσογαίας είναι εξ ολοκλήρου εντός της περιοχής μελέτης.

Η περιοχή περιλαμβάνει την λεκάνη απορροής του Ερασίνου ποταμού, ο οποίος εκβάλλει στον κόλπο της Βραυρώνας και οριοθετείται από το όρος Υμηττός στα Δυτικά, το όρος Μερέντα στα Νότια και τον κόλπο Βραυρώνας και Πόρτο Ράφτη στα Ανατολικά, ενώ Βόρεια συνορεύει με την λεκάνη απορροής του Μεγάλου Ρέματος που εκβάλλει στον κόλπο της Ραφήνας. (Σχήμα 2.1)

2.2 Πληθυσμιακά στοιχεία

Σύμφωνα με τα στοιχεία απογραφών της ΕΛ.ΣΤΑΤ (Ελληνική Στατιστική αρχή) φαίνεται ότι στη περιοχή μελέτης ο πληθυσμός παρουσιάζει αύξηση, πιθανότατα ως αποτέλεσμα της τάσης για εσωτερική μετακίνηση, που επικρατεί κατά τα τελευταία τριάντα χρόνια στο λεκανοπέδιο αλλά κυρίως λόγω της ύπαρξης του κεντρικού αεροδρομίου του λεκανοπεδίου, στα Σπάτα.

Πιο συγκεκριμένα τόσο ο πληθυσμός του Δήμου Σπάτων – Αρτέμιδος, όσο και του Δήμου Μαρκόπουλου – Μεσογαίας σχεδόν διπλασιάστηκε από το 1991 ως το 2011, ενώ ο πληθυσμός του Δήμου Παιανίας σχεδόν τριπλασιάστηκε.

Από τα στοιχεία της τελευταίας απογραφής του 2011, φαίνεται ότι γενικά όλοι οι δήμοι της περιοχής παρουσιάζουν αύξηση. Οι κύριοι λόγοι αυτής της αυξητικής τάσης πιθανολογούνται ότι είναι : α) η λειτουργία του αεροδρομίου από το 2004 και μετά , β) η κατασκευή μεγάλων οδικών αξόνων που διευκολύνουν τις μετακινήσεις, γ) η λειτουργία του προαστιακού σιδηρόδρομου που μειώνει τον χρόνο μετακινήσεων προς το κέντρο της πρωτεύουσας, δ) η δημιουργία νέων θέσεων εργασίας στην περιοχή λόγω ανάπτυξης του τριτογενή τομέα και ε) οι καλύτερες συνθήκες διαβίωσης συγκριτικά με αυτές σε κεντρικές περιοχές της πρωτεύουσας.



Σχήμα 2.1 : Η περιοχή μελέτης – δορυφορική εικόνα (Google Earth, 2014)

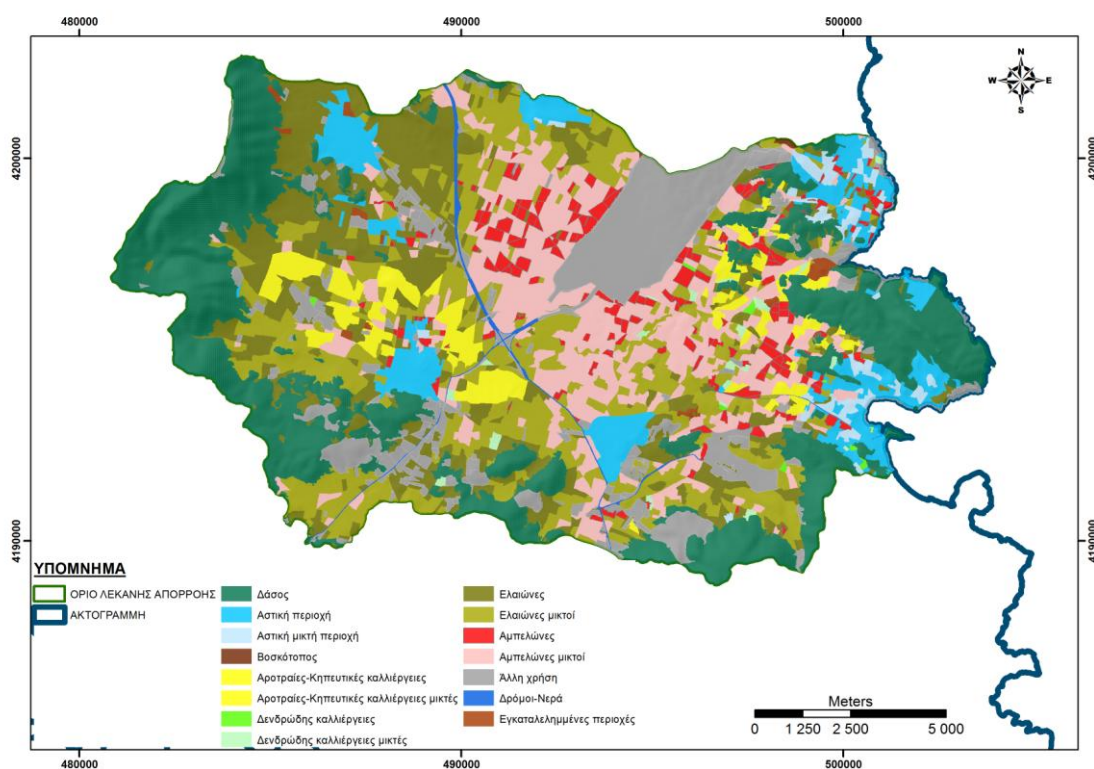
Πίνακας 2.1 : Πληθυσμικά στοιχεία της περιοχής μελέτης κατά τα έτη 1991, 2001 και 2011 (ΕΛ.ΣΤΑΤ. 2014, *αλλαγή από Καποδιστριακούς και Καλλικρατικούς δήμους)

Δήμοι	Πληθυσμός ανά δεκαετία		
	2011	2001	1991
Δήμος Σπάτων – Αρτέμιδας	33.821	25.138	17.281
➤ Δημοτική κοινότητα Σπάτων-Λούτσας	12.333	10.419*	7.796 *
➤ Δημοτική κοινότητα Αρτέμιδος	21.488	14.719	9.485
Δήμος Παιανίας	26.668	12.997	9.727
Δήμος Κρωπίας	30.307	24.453	16.813
Δήμος Μαρκόπουλου – Μεσογαίας	20.040	13.644 *	10.449 *
		(Μαρκόπουλο μόνο)	(Μαρκόπουλο μόνο)

2.3 Χρήσεις γης

Στην περιοχή μελέτης υπάρχει αρκετά μεγάλο τμήμα που αφορά αστικές περιοχές, με τους περισσότερους οικισμούς γύρω από τα μεγαλύτερα αστικά κέντρα – πόλεις που είναι τμήμα των Σπάτων και της Αρτέμιδας, η Παιανία, το Μαρκόπουλο, το Κορωπί και το Πόρτο Ράφτη. Επίσης, συναντώνται διάσπαρτοι αγροτικοί κυρίως οικισμοί στον κάμπο της περιοχής.

Το μεγαλύτερο τμήμα της περιοχής καταλαμβάνουν οι καλλιεργήσιμες εκτάσεις που περιλαμβάνουν ελαιώνες, αμπελώνες και οπωροκηπευτικά και σε μικρότερο ποσοστό τα δάση που αναπτύσσονται στα ημιορεινά και ορεινά τμήματα της περιοχής (Σχήμα 2.2)



Σχήμα 2.2: Χάρτης των χρήσεων γης της περιοχής μελέτης

Στα δάση της περιοχής μελέτης συναντώνται κυρίως τα είδη : *Pinus halepensis*, *Olea oleaster*, *Platanus orientalis*, *Cupressus sempervirens*, *Populus alba*, *Ceratonia siliqua*, *Cercis siliquastrum*, *Pistacia vera*, *Laurus nobilis*, *Nerium oleander*, *Origanum scabrum*, *Pistacia lentiscus*, *Pistacia terebinthus*, *Quercus coccifera*, *Spartium junceum*.

Αρκετά άλλα φυτικά είδη συναντώνται στην περιοχή, μερικά από αυτά είναι σπάνια ή αναφέρονται για πρώτη φορά: *Asplenium aegaeum*, *Cheilanthes pteridioides*, *Selaginella denticulate*, *Juniperus phoenicea*, *Ephedra foeminea*, *Alisma plantago-quatica*, *Anchusella variegata*, *Echium arenarium*, *E. Italicum*, *Onosma frutescent,s*

Opuntia ficus-barbarica, *Campanula celsii*, *Capparis spinosa*, *Lonicera implexa*, *Cistus creticus*, *Fumana Arabica*, *Convolvulus althaeoides*, *Biscutella didyma*, *Euphorbia paralias*, *Acinos arvensis*, *Teucrium capitatum*, *Linum pubescens*, *Lavatera arborea*, *Malva cretica*, *Ficus carica*, *Romulea bulbocodium*, *Allium amethystinum*, *Aceras anthroporum*, κ.α (Σπανού 2010)

Όσον αφορά την κτηνοτροφία , σε αυτήν περιλαμβάνονται κυρίως εκτροφή αγών και προβάτων, αλλά και μελισσών και πουλερικών, με μεγαλύτερο ποσοστό δυναμικότητας εκμεταλλεύσεως της περιοχής να εμφανίζεται στα ορνιθοτροφία (Χαμπίδη, 2012)

3. ΓΕΩΛΟΓΙΑ

3.1 Γεωλογικοί σχηματισμοί

Η περιοχή μελέτης υπάγεται γεωτεκτονικά στην Αττικοκυκλαδική μάζα (Μουντράκης, 1985). Η τεκτονική ενότητα της Αττικής αποτελεί μία ξεχωριστή ενότητα η οποία περιλαμβάνει την περιοχή του Υμηττού, του Πεντελικού όρους, της Λαυρεωτικής και του Αλμυροπόταμου της Νότιας Εύβοιας. Η ενότητα αυτή περιλαμβάνει έναν κατώτερο ορίζοντα μαρμάρων που αποτελείται από μάρμαρα και δολομίτες ηλικίας Άνω Τριαδικού-Κάτω Ιουρασικού και έναν ενδιάμεσο ορίζοντα από μαρμαρυγιακούς και αμφιβολιτικούς σχιστόλιθους, ενστρώσεις μαρμάρων και βασικά-υπερβασικά μεταμορφωμένα πετρώματα του Άνω Κρητιδικού.

Ο κατώτερος ορίζοντας αποτελεί την αυτόχθονη ενότητα αποτελούμενη από το κατώτερο μάρμαρο σημαντικού πάχους με ενστρώσεις σχιστόλιθων. Επάνω στην αυτόχθονη ενότητα έχουν επωθηθεί οι σχηματισμοί του Άνω Κρητιδικού καλύμματος. Αυτοί αποτελούνται από ασβεστόλιθους, σχιστόλιθους, οφιόλιθους και φυλλίτες.

Διακρίνονται μία κατώτερη τεκτονική ενότητα Κάτω Κρητιδικού έως Άνω Κρητιδικού και μία ανώτερη τεκτονική ενότητα που αποτελείται κυρίως από ασβεστόλιθους με ενδιστρώσεις σχιστολίθων. Οι σχηματισμοί αυτοί του γεωλογικού υποβάθρου καλύπτονται σε μεγάλη έκταση από μεταλλικούς σχηματισμούς του νεογενούς και τεταρτογενούς (Χαμπίδη, 2012)

Σύμφωνα με την πρόσφατη γεωλογική χαρτογράφηση του Ι.Γ.Μ.Ε. (Κατσιαβριάς κ.α., 1992) οι γεωλογικοί σχηματισμοί που αναπτύσσονται στην περιοχή έρευνας ανήκουν στις παρακάτω ενότητες:

3.1.1. Αυτόχθονη ενότητα

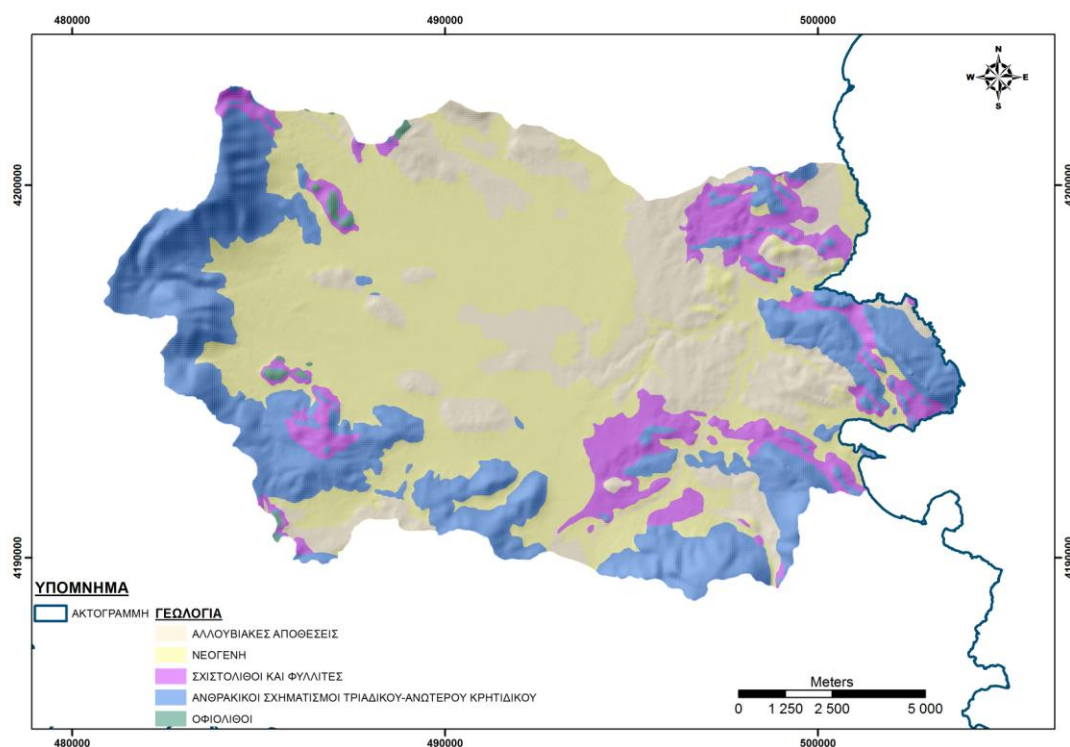
α) ασβεστόλιθοι και σχιστόλιθοι πάχους περίπου 250m ηλικίας Κατώτερο Τριαδικό
Απαντώνται νοτιοδυτικά του Μαρκόπουλου και είναι πολύχρωμοι, πλακώδεις, ανακρυσταλλωμένοι και εν μέρει δαλομιτιωμένοι, εναλλασσόμενοι με μαρμαρυγιακούς, χλωριτικούς και ασβεστιτικούς σχιστόλιθους. Κατά θέσεις, και σε διάφορους στρωματογραφικούς ορίζοντες, απαντώνται μικρές παρεμβολές πρασινόχρωμων πυροκλαστικών υλικών.

β) δολομίτες Πυρναρής πάχους έως 100m (Νόριο-Λιάσιο) Απαντώνται στο όρος Υμηττός και Μερέντας. Πρόκειται για δολομίτες υπόλευκους έως τεφρόλευκους και σε διάφορες θέσεις κιτρινωποί, ερυθρωποί, τεφροί και τεφρόμαυροι. Εμφανίζονται μεσο-χονδροκοκκώδεις, εν μέρει λατυποπαγείς, έντονα ανακρυσταλλωμένοι, μεσο-παχυστρωματώδεις, κατά κανόνα άστρωτοι (Κατσιαβριάς, 2007).

γ) κατώτερο μάρμαρο πάχους περίπου 400 m (Ιουρασικό)

Πρόκειται για λευκά ως τεφρόλευκα, υποκίτρινα ως ερυθρωπά, τεφροπράσινα έως κυανά, μέσο- έως αδροκρυσταλλικά μάρμαρα. Στη βάση τους είναι κατά θέσεις λατυποπαγή. Συνήθως είναι μέσο- έως παχυστρωματώδη, σπανιότερα άστρωτα και καρστικά, ενώ προς την κορυφή τους γίνονται λεπτό- έως μεσοπλακώδη. Απαντώνται νότια και δυτικά του Κορωπίου που δομούν τις παρυφές του Υμηττού και ανατολικά

κοντά στον όρμο του Πόρτο Ράφτη που δομούν τις ορεινές μάζες Μερέντα και Πυργάρι.



Σχήμα 3.1: Ανάπτυξη των ενοποιημένων γεωλογικών σχηματισμών στη περιοχή μελέτης (Κατσιαβριάς κ.α 2007, ΙΓΜΕ)

3.1.2 Κατώτερη Τεκτονική Ενότητα

α) οφιόλιθοι (Κατώτερο Κρητιδικό) Απαντώνται σε περιορισμένες εμφανίσεις στο νοτιοδυτικό τμήμα της περιοχής και κοντά στην Παιανία. Είναι ακανόνιστα και συνήθως έντονα τεκτονισμένα σώματα βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων, κυρίως σερπεντινιτών, στη βάση των ασβεστόλιθων και μέσα σε τεκτονισμένους σχιστόλιθους.

β) σχιστόλιθοι με παρεμβολές ανακρυσταλλωμένων ασβεστόλιθων (Κατώτερο Κρητιδικό)

Οι σχιστόλιθοι εμφανίζονται νοτιοδυτικά του Κορωπίου και νότια της Παιανίας. Είναι τεφροί ως τεφρόμαυροι, φαιοί, μαρμαρυγιακοί και ασβεσπιτικοί σχιστόλιθοι. Στα κατώτερα μέλη τους απαντούν ασβεσπιτικοί λεπτοστρωματώδεις ψαμμίτες και χαλαζίτες. Οι ασβεστόλιθοι που παρεμβάλλονται είναι έντονα ανακρυσταλλωμένοι, τεφρόλευκοι, κλαστικοί και πλακώδεις.

γ) ασβεστόλιθοι (Κατ. Κρητιδικό)

Απαντώνται κυρίως στο δυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης. Στα ανώτερα μέλη τους είναι πολύχρωμοι, ανακρυσταλλωμένοι, πλακώδεις με πυριτόλιθους. Στα μεσαία μέλη τους είναι λευκοί έως τεφροί, κιτρινόχρωμοι ως καστανόχρωμοι, κρυπτοκρυσταλλικοί ή κρυσταλλικοί, λεπτο-μεσο-παχυστρωματώδεις έως άστρωτοι, καρστικοί,

δολομιτωμένοι. Είναι έντονα διερρηγμένοι, διασχίζονται από πυκνό και χαώδες δίκτυο φλεβιδίων δευτερογενούς ασβεστίτη εμποτισμένων με οξείδια του σιδήρου. Τα κατώτερα μέλη τους αποτελούν κιτρινόχρωμοι, μαργαϊκοί λεπτοστρωματώδεις ασβεστόλιθοι και κιτρινόχρωμες λεπτομερείς ή μικρολατυποπαγείς σκληρές σχιστοποιημένες ασβεστιτικές μάργες. Στη βάση των κρητιδικών ασβεστόλιθων εντοπίζονται κατά τόπους διάφορα οξείδια, κυρίως Fe, τα οποία έχουν προκύψει από την διάβρωση των ασβεστόλιθων, καθώς επίσης μικρές εμφανίσεις μεικτών θειούχων ορυκτών, τα οποία έχουν προκύψει προφανώς από την εξαλλοίωση των υπερβασικών πετρωμάτων.

3.1.3 Ανώτερη τεκτονική ενότητα

α) σχιστόλιθοι και φυλλίτες πάχους με ενστρώσεις κλαστικών ασβεστολίθων (Ανωτ. Κρητιδικό)

Απαντώνται στο Ανατολικό και νότιο τμήμα της περιοχής, νότια της Αρτέμιδος προς τον κόλπο Βραυρώνος και Πόρτο Ράφτη και επίσης νότια του Μαρκόπουλου. Είναι τεφροί ως τεφρόμαυροι, πρασινωποί και χλωριτικοί με διαστρώσεις χαλαζιακών σχιστολίθων και χαλαζιτών καθώς και φακοειδείς ενστρώσεις τεφρών λεπτοστρωματωδών, κρυσταλλικών εν μέρει κλαστικών ασβεστόλιθων. Σποραδικά απαντούν μικρά σώματα μεταμορφωμένων βασικών πετρωμάτων.

β) ασβεστόλιθοι πάχους 200m περίπου (Ανώτερο Κρητιδικό)

Εμφανίζονται κυρίως στο ανατολικό τμήμα της περιοχής, στα υψώματα μεταξύ Βραυρώνας και Πόρτο Ράφτη καθώς και στους λόφους δυτικά της Άρτεμιδος. Πρόκειται για πλακώδεις, υπόλευκους ως τεφρόλευκους, κατά θέσεις ερυθρίζοντες, ανακρυσταλλωμένους ασβεστόλιθους με διαστρώσεις πυριτόλιθων. Στα κατώτερα κι εν μέρει και στα ανώτερα μέλη, οι ασβεστόλιθοι είναι αδροκρυσταλλικοί, κλαστικοί, εναλλασσόμενοι με ασβεστιτικούς και μαρμαρυγιακούς σχιστόλιθους.

3.1.4 Νεογενές

Τα νεογενή στην περιοχή μελέτης είναι του Ανώτερου Μειόκαινου. Αποτελούνται από μάργες, πηλούς, ψαμμίτες και κροκαλοπαγή ολικού πάχους ως 150m, με παρεμβολές από τραβερτινοειδείς ασβεστόλιθους. Απαντώνται κυρίως στο ανατολικό τμήμα της περιοχής μελέτης και διάσπαρτα στο βόρειο και νότιο τμήμα. Οι σχηματισμοί αυτοί αφορούν εναλλασσόμενες αποθέσεις από ψαμμίτες, μάργες, πηλούς και κροκαλοπαγή, λιμναίας φάσης, κατά κανόνα στρωμένες, μέτριας συνεκτικότητας, με παρεμβολές από ερυθροχρώματα και τραβερτινοειδείς ασβεστόλιθους. Στις παρυφές των λιμναίων αυτών αποθέσεων απαντούν σημαντικού πάχους πολύμεικτα, ετερομετρικά κροκαλοπαγή. Το πάχος των σχηματισμών αυτών κυμαίνεται κατά θέσεις από 30 έως 80m.

Σύμφωνα με τον Lepsius (1893) διακρίνονται δύο Τριτογενείς βαθμίδες:

α) μια αρχαιότερη λιμναίας φάσης της εποχής του Μειόκαινου έως κατώτερου Πλειόκαινου, πάχους 200m, αποτελούμενη από ασβεστόλιθους, μάργες, ψαμμίτες και κροκαλοπαγή, πετρώματα που υφίστανται εύκολα αποσάθρωση και διάβρωση δίνοντας τη δυνατότητα ανάπτυξης φυτείας πάνω σ' αυτά. Πάνω απ' τα κροκαλοπαγή εμφανίζονται χονδρόκοκοι έως λεπτόκοκοι ψαμμίτες. Κύρια χαρακτηριστικά τους

είναι οι μικροί πράσινοι κόκκοι που διασπείρονται κυρίως στους τεφρούς υποκίτρινους ψαμμίτες. Οι ψαμμίτες είναι εύθρυπτοι και σχηματίζουν ομαλούς λοφίσκους στην περιοχή του Κορωπίου. Οι χαλαζιακοί κόκκοι των ψαμμιτών συχνά συνδέονται με ασβεστολιθικό τσιμέντο.

β) μια νεότερη ποταμοχερσαίας φάσης του Πλειόκαινου, πάχους 150m αποτελούμενη από ερυθρές μάργες, ψαμμίτες και κροκαλοπαγή. Το κυρίως εμφανιζόμενο υλικό είναι το κροκαλοπαγές ενώ το δεύτερο ουσιώδες υλικό είναι ο ερυθρός πηλός (ή μαργώδης λεπτόκοκκος ή χονδρόκοκκος άμμος) ο οποίος αποσαθρώνεται σε ερυθροκίτρινη ή ανοιχτοκάστανη εύφορη γη, που καλύπτει το μεγαλύτερο τμήμα της πεδιάδας των Μεσογείων. Το κροκαλοπαγές αποτελείται από γωνιώδη και λίγο στρογγυλεμένα τεμαχίδια μαρμάρου, τεμαχίδια μαρμαρυγιακού σχιστόλιθου και γωνιώδη ή λίγο στρογγυλεμένα τεμάχια χαλαζία κολλημένα ισχυρά με λατυποπαγή ή κροκαλοπαγή ψάμμο ή ψαμμιτική μάργα. Οι κροκαλοπαγείς τράπεζες ενίοτε καθίστανται εξαιρετικά σκληρές, λόγω πλεονάζοντος ασβεστολιθικού τσιμέντου και βρίσκονται μεταξύ μαλακότερων στρωμάτων ευκολότερα αποσαθρωμένων ή ήδη αποπλυθέντων απ' τα διάφορα ρεύματα (φαράγγια, χαράδρες, κοίτες ποταμών κλπ).

3.1.5 Τεταρτογενές Σύστημα

α) καστανόχρωμες χερσαίες και ποταμοχερσαίες αποθέσεις πάχους 20-25m (Πλειστόκαινο)

Καλύπτουν το μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας της περιοχής μελέτης. Συνίστανται από συνεκτικούς αργιλοπηλούς, ποικίλης λιθολογικής σύστασης, με διάσπαρτες κροκάλες και λατύπες προερχόμενες κυρίως από την αποσάθρωση των νεογενών σχηματισμών και συνεκτικά κροκαλολατυποπαγή

β) παλαιοί και νέοι κώνοι κορημάτων και πλευρικά κορήματα (Τεταρτογενές Αδιαίρετο)

Απαντώνται σε μεγάλες περιοχές στα πρανή του Υμηττού, στις κλιτείς των υψωμάτων σε όλο το νότιο τμήμα και στο ανατολικό τμήμα (όρος Μερέντα)

γ) Αποθέσεις στις κοίτες των χειμάρρων (Ολόκαινο)

Πρόκειται για πρόσφατα ασύνδετα υλικά, αργιλοαμμώδη υλικά με κροκάλες και λατύπες ποικίλης σύστασης, σχήματος και μεγέθους. Είναι υλικά χειμαρρωδών αναβαθμίδων μικρού ύψους. Απαντώνται γύρω από τον Ερασίνο ποταμό καθώς και γύρω από άλλα υδατορέματα μη μόνιμης ροής. Σύμφωνα με τον Lepsius (1893) οι Τεταρτογενείς σχηματισμοί και αποθέσεις ποταμοχερσαίας φάσης παρουσιάζουν ποικίλη σύσταση και πάχος. Διακρίνονται σε Διλουβιακούς σχηματισμούς, σε παλαιά και νέα κορήματα και κώνους κορημάτων (τοπικά ασύνδετα) κομμάτια ποικίλου μεγέθους, κυρίως ασβεστολιθικά και λιγότερο μαργαϊκά ή ψαμμιτικά και σε αλλουβιακές αποθέσεις. Στην περιοχή μελέτης οι καστανόχρωμες πηλώδεις προσχώσεις απαντώνται στην κοιλάδα της Βραυρώνας και στα βυθίσματα γύρω απ' το Πόρτο-Ράφτη.

3.2 Τεκτονική δομή – Σεισμικότητα

Η περιοχή μελέτης όπως ήδη έχει ειπωθεί, υπάγεται γεωτεκτονικά στην Αττικοκυκλαδική μάζα (Μουντράκης, 1985). Μια σειρά από παράλληλα μεγάλα σύγκλινα και αντίκλινα των ΒΑ-ΝΔ πτυχών χαρακτηρίζει την περιοχή των μεταμορφωμένων και μη μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Αττικής γενικά. Κατά τη διάρκεια του νεογενούς, διαδοχικές γενέσεις ρηγμάτων αποκόλλησης, προκάλεσαν την εκταφή των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Αττικής και την πλήρωση των λεκανών με ιζήματα.

Το ρήγμα αποκόλλησης των Μεσογείων διαχωρίζει τα μεταμορφωμένα πετρώματα του Πεντελικού όρους από τα άνω μειοκαινικά – μεταμειοκαινικά ιζήματα της λεκάνης Μεσογείων. Το ρήγμα αυτό ήταν ενεργό μετά το Άνω Μειόκαινο συντελώντας στον ταχύ σχηματισμό του αναγλύφου και τη διάβρωση των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Πεντέλης (Μproskos et al., 2007).

Γενικά το τεκτονικό περιβάλλον της ευρύτερης περιοχής χαρακτηρίζεται από την ανάπτυξη του αντικλίνου Υμηττού-Πάρνηθας-Μαραθώνα, του οποίου ο άξονας έχει ΒΑ-ΝΔ διεύθυνση. Στα ανατολικά της αντικλινικής αυτής δομής αναπτύσσεται το σύγκλινο της Μεσογαίας. Το σύγκλινο της Μεσογαίας είναι παράλληλο με το αντίκλινο του Υμηττού με την ίδια ΒΑ-ΝΔ διεύθυνση. Μόνο η λεκάνη της Μεσογαίας βρίσκεται σε χερσαία περιοχή. Το βορειοανατολικό τμήμα του σύγκλινου αναπτύσσεται στον Ευβοϊκό κόλπο, ενώ στα νοτιοανατολικά, περιοχή Μερέντας, τα ανθρακικά μέλη του εμφανίζονται στην επιφάνεια. Στην περιοχή Μαρκοπούλου τα ανθρακικά μέλη εντοπίζονται σε βάθος >100μ. αποκαλύπτοντας την ύπαρξη ενός εκτενούς καρστικού εγκύλου (Παπαδέας 2002, Αντωνίου 2010).

Η περιοχή μελέτης έχει υποστεί έντονο τεκτονισμό, κάτι το οποίο είναι εμφανές από την έντονη ρηγμάτωσή της. Τα διάφορα τμήματα της περιοχής παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις στην τεκτονική τους. Τα ρήγματα καθορίζουν τη διαμόρφωση των πτυχώσεων του ανάγλυφου και διευθετούν τους ορεινούς όγκους οριοθετώντας και τις πεδινές λεκάνες, με κύρια τη λεκάνη των Μεσογείων (Μproskos et al., 2007).

Τα ρήγματα της περιοχής του Υμηττού, η οποία καταλαμβάνεται κυρίως από σχηματισμούς της αυτόχθονης ενότητας έχουν κύριες διευθύνσεις Β.ΒΑ-Ν.ΝΔ και Α.ΒΑ-Δ.ΝΔ στο βόρειο τμήμα. ενώ στο κεντρικό γίνονται Β-Ν και Β.ΒΑ-Ν.ΝΔ, εμφανίζοντας μια μικρή αλλαγή διεύθυνσης αριστερόστροφα, ενώ υπάρχουν και δευτερεύουσες διευθύνσεις Α-Δ (Λιώσης 2013)

Στα κεντρικά της ανατολικής παράκτιας περιοχής (Μερέντα - Πόρτο Ράφτη) τα ρήγματα είναι κυρίως Α-Δ διεύθυνσης, ενώ τα δευτερεύοντα ρήγματα τέμνουν υπό διάφορες γωνίες τα κύρια, μεταπίπτοντας σταδιακά δεξιόστροφα λίγο βορειότερα, στην περιοχή της Βραυρώνας, όπου τα περισσότερα έχουν διευθύνσεις ΒΔ – ΝΑ. Στην νοτιοανατολική ακτή (περιοχή Πλάκας) μεταβάλλονται αποκτώντας κύριες διευθύνσεις ΒΑ-ΝΔ (Λιώσης 2013)

Στη σημερινή διαμόρφωση του ανάγλυφου της περιοχής μελέτης συνέβαλαν οι εφελκυστικές τάσεις που άρχισαν να εμφανίζονται στην περιοχή της Ανατολικής

Αττικής κατά το Μειόκαινο και οφείλονται κατά κύριο λόγο στον εφελκυσμό του κεντρικού Αιγαίου. Αποτέλεσμα αυτής της κατάστασης ήταν η δημιουργία και ενεργοποίηση ρηγμάτων τα οποία επηρεάζουν έκτοτε την γεωμορφολογική εξέλιξη της περιοχής (Αντωνίου, 2010).

Όσον αφορά την ενεργότητα των δομών, φαίνεται ότι είναι τεκτονικά ενεργές, όχι όμως στον βαθμό και χαρακτήρα των παρακείμενων περιοχών (Ευβοϊκός, Δυτική Αττική, Κορινθιακός). Η κίνηση δείχνει ότι είναι σε μορφή ολίσθησης λόγω του ανοικτού χώρου Ανατολικά, ενώ όλη η κινηματική ελέγχεται από την διάνοιξη του Σαρωνικού και του Νότιου Ευβοϊκού που δημιουργούν ένα κενό στο οποίο η Αττική ολισθαίνει προς τα ανατολικά (Αντωνίου, 2010).

4. ΓΕΩΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑ

4.1 Το ανάγλυφο

Στο δυτικό τμήμα της περιοχής μελέτης αναπτύσσεται το όρος Υμηττός με μέγιστο υψόμετρο 1.026 μέτρα και έντονες κλίσεις πρανών. Την μεγαλύτερη έκταση καταλαμβάνει η πεδιάδα των Μεσογείων με μέσο υψόμετρο 80 μέτρα. Γύρω απ' την πεδιάδα αναπτύσσονται λόφοι με χαμηλό υψόμετρο, όπως οι "Ζαγάνη" 184μ., "Αγ. Ιωάννης" 214μ., "Δεδεσπότη" 125μ., και "Πυργάρι" 139μ. Νότια του Κορωπίου αναπτύσσεται ο ψηλότερος λόφος της περιοχής, η "Κόντρα" με μέγιστο ύψος 335μ. και ο λόφος "Παλάτι" με μέγιστο ύψος 221μ. Τέλος, νοτιανατολικά, αναπτύσσονται οι λόφοι "Μερέντα", "Κορυφή" και "Περατή" με μέγιστα υψόμετρα 613μ., 414μ. και 308μ. αντίστοιχα.

4.2 Υψομετρική ανάλυση της λεκάνης απορροής του ποταμού Ερασίνου

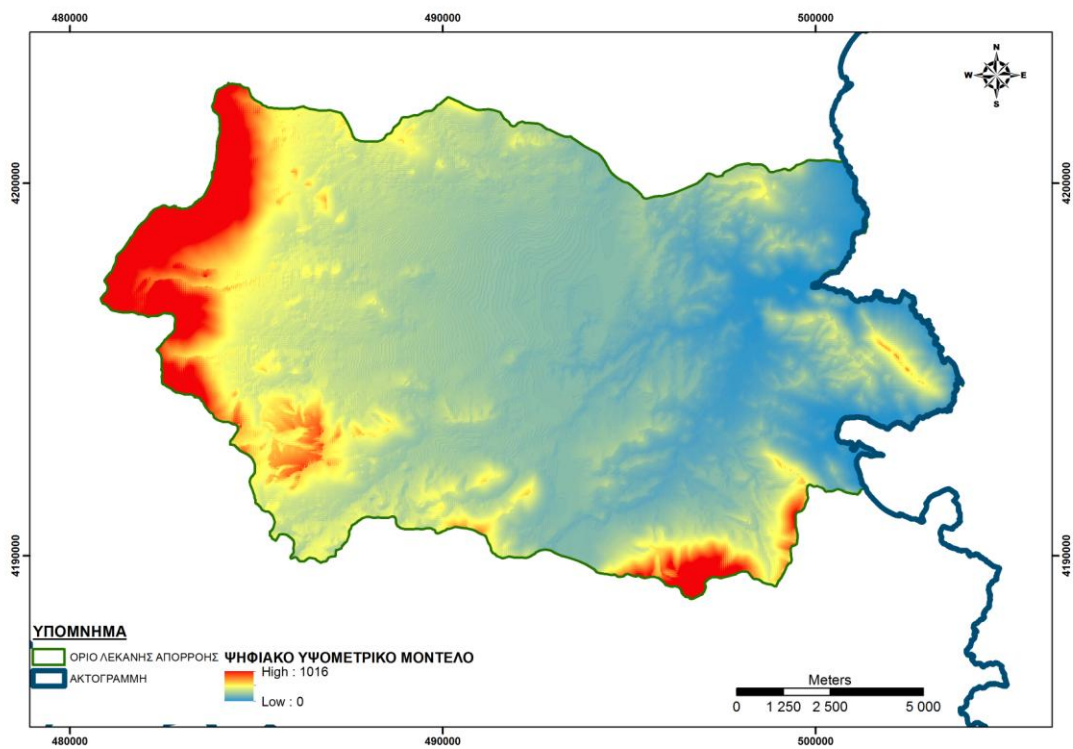
Η λεκάνη απορροής του ποταμού Ερασίνου καταλαμβάνει συνολική έκταση 202,8km² και αποστραγγίζει τις επιφανειακές απορροές του ομώνυμου ποταμού από δυτικά προς ανατολικά, καταλήγοντας στον κόλπο της Βραυρώνας. Οι πηγές του ποταμού βρίσκονται στα κεντρικά και νότια πρανή του Υμηττού.

Από τον παρακάτω πίνακα και τον χάρτη υψομέτρων της περιοχής συμπεραίνεται ότι το 47,7% της περιοχής έχει υψόμετρο ίσο ή μικρότερο από 100 μέτρα και ότι το 79,9 % της περιοχής δεν ξεπερνά τα 200 μέτρα υψόμετρο. Επιπλέον συμπεραίνεται ότι το 97,3 % της περιοχής δεν ξεπερνά τα 600 μέτρα, ενώ μόνο το 2,7% έχει πάνω από 600 μέτρα υψόμετρο. Τέλος το μεγαλύτερο ποσοστό έκτασης, δηλαδή το 96,7 Km² είναι χαμηλών υψομέτρων, κάτω από 100 μέτρα.

Το μέγιστο απόλυτο υψόμετρο είναι τα 623,90 m και το ελάχιστο η στάθμη της θάλασσας, ενώ το μέσο υψόμετρο είναι 128,15 m (Αντωνίου, 2012).

Όσον αφορά τις κλίσεις, σύμφωνα με τον χάρτη κλίσεων (Σχήμα 4.2) παρατηρούνται : α) ήπιες κλίσεις κάτω από 5%, στο κεντρικό τμήμα της λεκάνης απορροής, δηλαδή το καλλιεργούμενο τμήμα του κάμπου των Μεσογείων αλλά και στην παράκτια ζώνη της Αρτέμιδας, β) Κλίσεις 5-10% παρατηρούνται περιφερειακά της κεντρικής περιοχής, ως 300 μέτρα υψόμετρο, γ) ομαλές κλίσεις 10-20%, παρατηρούνται σε μικρό ποσοστό στην λεκάνη και συγκεκριμένα κατά την έξοδό τους στους λόφους και τον Υμηττό, δ) κλίσεις 20-40% , παρατηρούνται στον ορεινό όγκο του Υμηττού και τους λόφους Μερέντα, Κορυφή και Περατή, ε) απότομες κλίσεις, παρατηρούνται μόνο στις κορυφές του Υμηττού (ως 43%) και των λόφων Μερέντα, Κορυφή και Περατή.

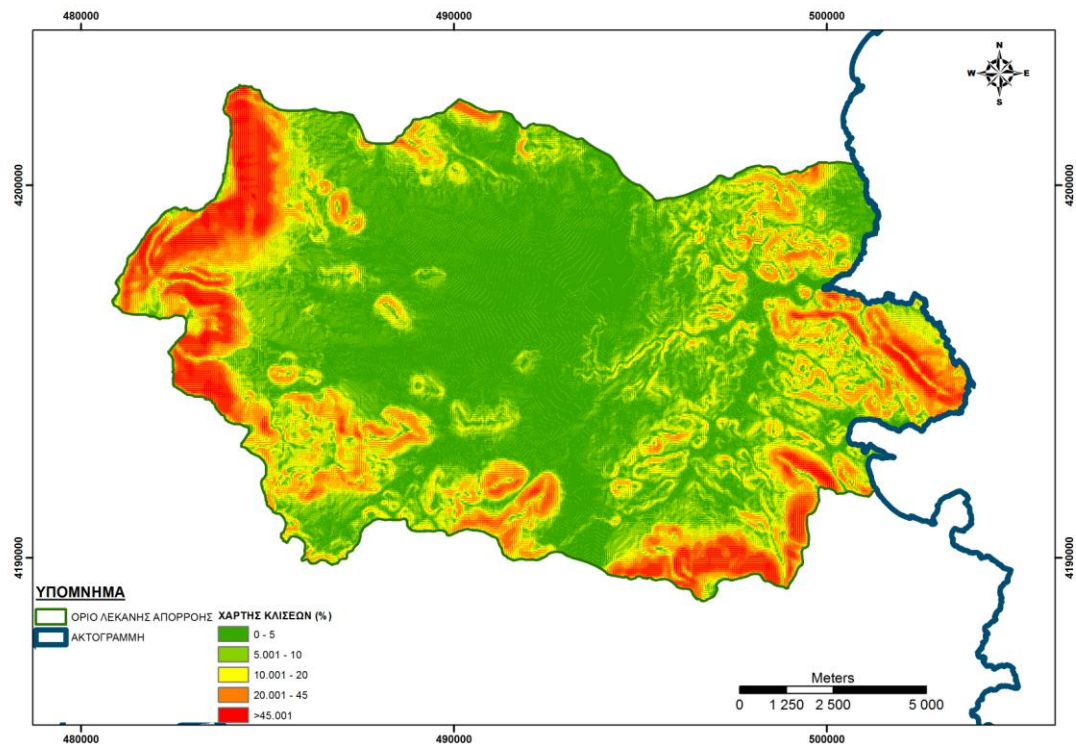
Τέλος όσον αφορά τον προσανατολισμό των πρανών φαίνεται να επικρατούν οι επίπεδες και ότι η γενική διεύθυνση είναι ΒΑ-ΝΔ, η οποία και ακολουθεί την τεκτονική δομή της περιοχής (Χαμπίδη, 2012).



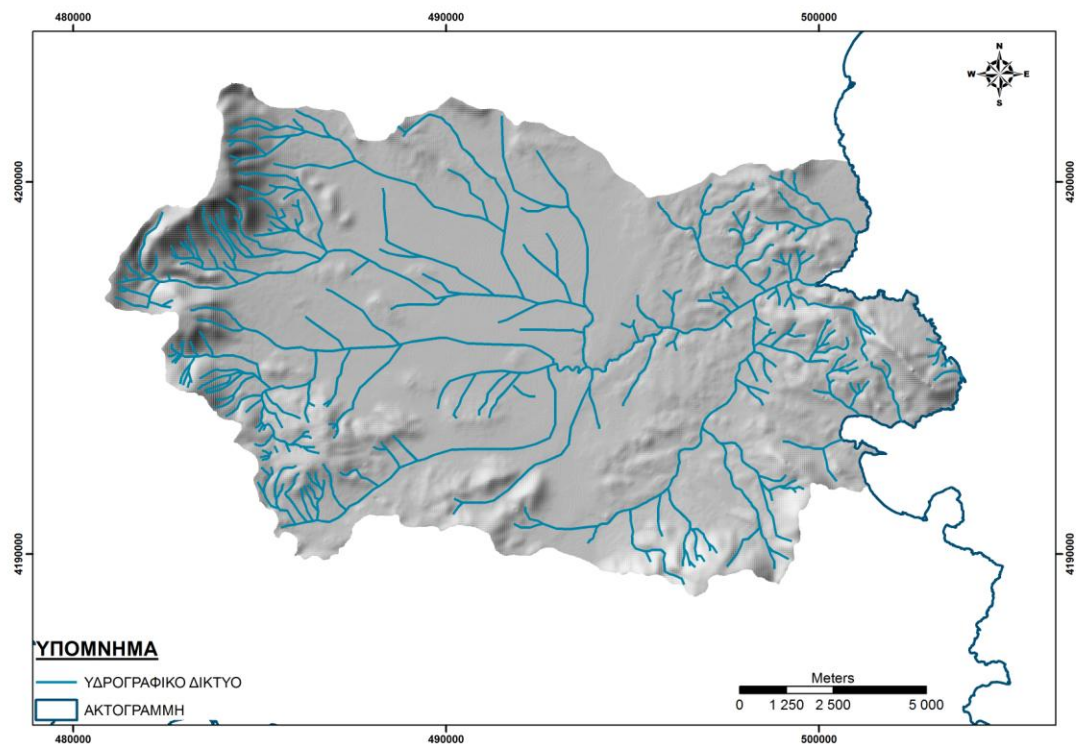
Σχήμα 4.1: Χάρτης αποτύπωσης ανάγλυφου της περιοχής μελέτης

Πίνακας 4.1: Υψομετρική ανάλυση της λεκάνης απορροής του ποταμού Ερασίνου

Υψόμετρο m	Έκταση κάλυψης Km ²	Ποσοστό κάλυψης %	Αθροιστικό ποσοστό %
0-100	96,7	47,7	47,7
100-200	65,3	32,2	79,9
200-300	19,7	9,7	89,6
300-600	15,7	7,7	97,3
600-1026	5,4	2,7	100
Σύνολο	202,8	100	



Σχήμα 4.2 Χάρτης κλίσεων της περιοχής μελέτης



Σχήμα 4.3: Υδρογραφικό δίκτυο της περιοχής μελέτης

4.3 Υδρογραφικό δίκτυο

Ο ποταμός Ερασίνο αποτελείται από έναν κεντρικό κλάδο, ο οποίος παρουσιάζει μηδενική ροή τους θερινούς μήνες και εκβάλλει στον όρμο της Βραυρώνας. Ο κύριος κλάδος του ποταμού έχει συνολικό μήκος 8,25km και διαρρέει μέσω νεογενών και τεταρτογενών αποθέσεων. Η υδρολογική λεκάνη του Ερασίνου, έχει συνολικό εμβαδό 123.700.657τμ και περίμετρο 63.118 μ. (Αντωνίου, 2012). Οριοθετείται δυτικά απ' τον υδροκρίτη του Υμηττού, νότια απ' τους υδροκρίτες των λόφων Μερέντα και Κορυφή και τον οικισμό Κουβαράς, ανατολικά απ' την ακτογραμμή Αρτέμιδας-Πόρτο Ράφτη (Νότιος Ευβοϊκός) και βόρεια από τον Διεθνή Αερολιμένα Αθηνών.

Το υδρογραφικό δίκτυο στο οποίο διακρίνονται κλάδοι 1ης έως και 5ης τάξης, είναι μέτρια ανεπτυγμένο με παράλληλες, γωνιώδεις και δενδριτικές μορφές. Η εμφάνιση της παράλληλης και γωνιώδους μορφής υδρογραφικού δικτύου σχετίζεται με την παρουσία των ανθρακικών πετρωμάτων, ασβεστόλιθων, μαρμάρων και δολομιτών. Οι μορφές αυτές διαμορφώνονται κυρίως στα πρανή του Υμηττού και των λόφων Μερέντα, Κορυφή και Περατή. Η δενδριτική μορφή εμφανίζεται κυρίως στην παράκτια και πεδινή περιοχή και σχετίζεται με την ανάπτυξη των νεογενών και τεταρτογενών ιζημάτων. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί του τριτογενούς και τεταρτογενούς που καλύπτουν το μεγαλύτερο τμήμα της περιοχής είναι χαλαρά και μαλακά ιζήματα. Τα πετρώματα αυτά διαβρώνονται εύκολα και έτσι είναι δυνατή η ανάπτυξη ενός τέτοιου τύπου υδρογραφικού δικτύου (Σχήμα 4.3)

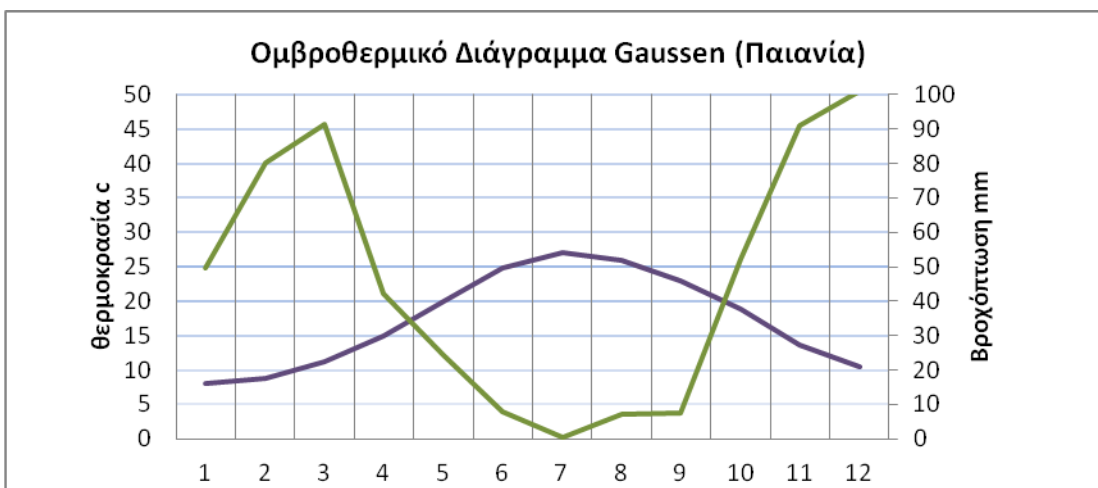
Η παράκτια ζώνη της λεκάνης Ερασίνου ανήκει στην προστατευόμενη ζώνη Natura 2000, με τον κωδικό GR3000004 στην κατηγορία SCI.

5. ΥΔΡΟΛΟΓΙΑ

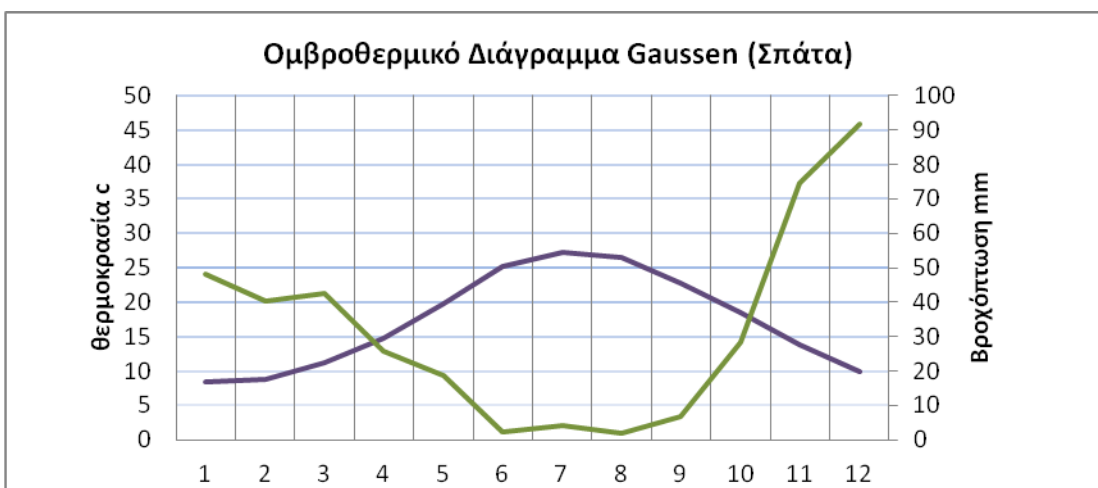
5.1 Κλιματικά στοιχεία

Στην περιοχή μελέτης υπάρχουν αρκετοί μετεωρολογικοί σταθμοί με παλαιά και νέα στοιχεία μετρήσεων. Για την καλύτερη εκτίμηση των κλιματικών συνθηκών της περιοχής και λόγω μεγάλων περιόδων μετρήσεων, αξιοποιήθηκαν τα διαθέσιμα στοιχεία των Μετεωρολογικών Σταθμών της Ε.Μ.Υ στην Παιανία και στα Σπάτα. Για τον σταθμό της Παιανίας ισχύουν τα εξής στοιχεία : Γεωγραφικό πλάτος $37^{\circ} 57'$ – Γεωγραφικό μήκος $23^{\circ} 52'$ - υψόμετρο 152μ – ύψος ανεμόμετρου 2μ – περίοδος παρατηρήσεων 1974-1983. Για τον σταθμό των Σπάτων ισχύουν τα στοιχεία : Γεωγραφικό πλάτος $37^{\circ} 95'$ – γεωγραφικό μήκος $23^{\circ} 95'$ – υψόμετρο 67μ. – ύψος ανεμόμετρου 6μ. – περίοδος παρατηρήσεων 1974-2004. (Παράρτημα 1 και 2)

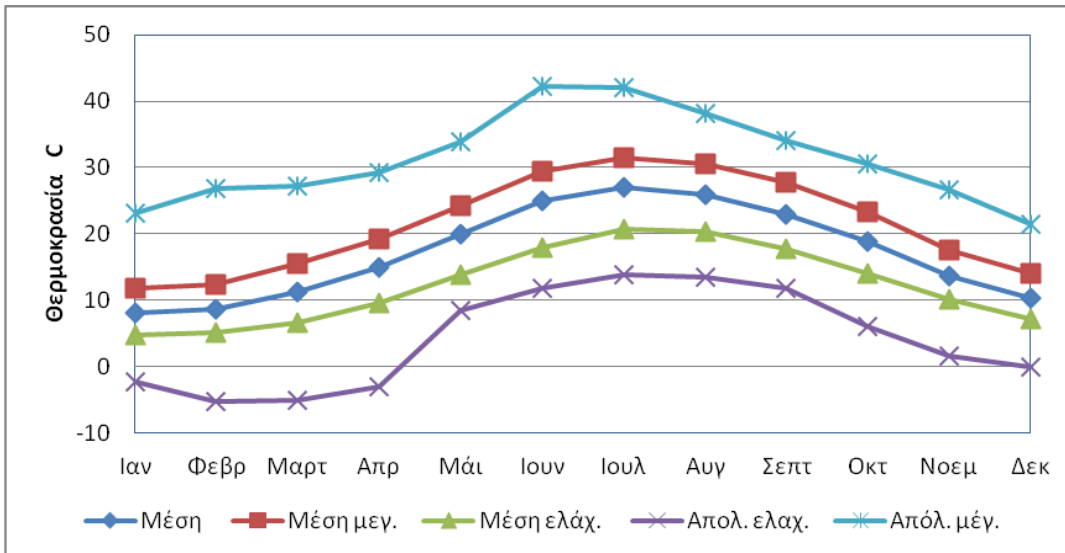
Στη συνέχεια δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα που ακολουθούν:



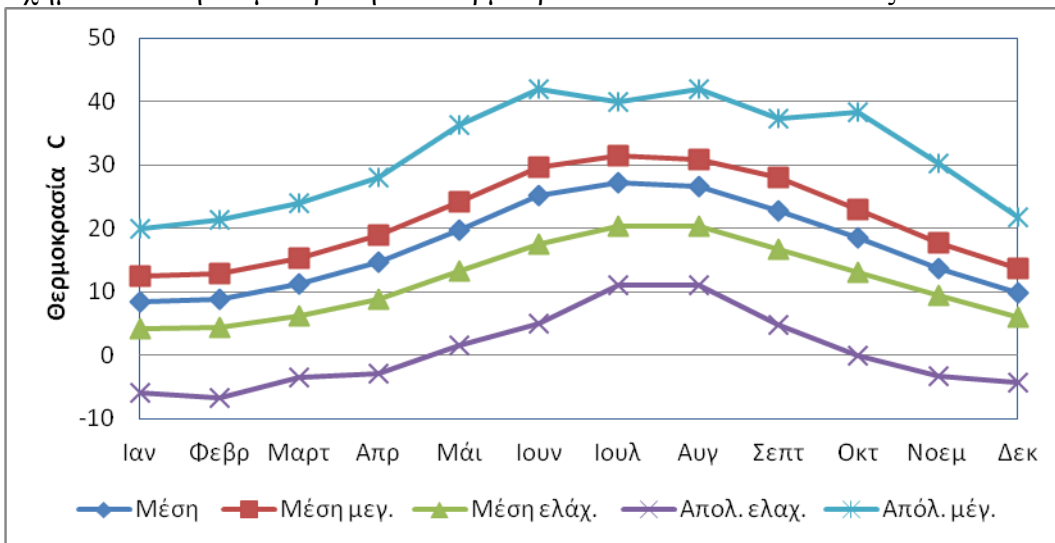
Σχήμα 5.1: Ομβροθερμικό διάγραμμα Μ.Σ Παιανίας (1974-1983)



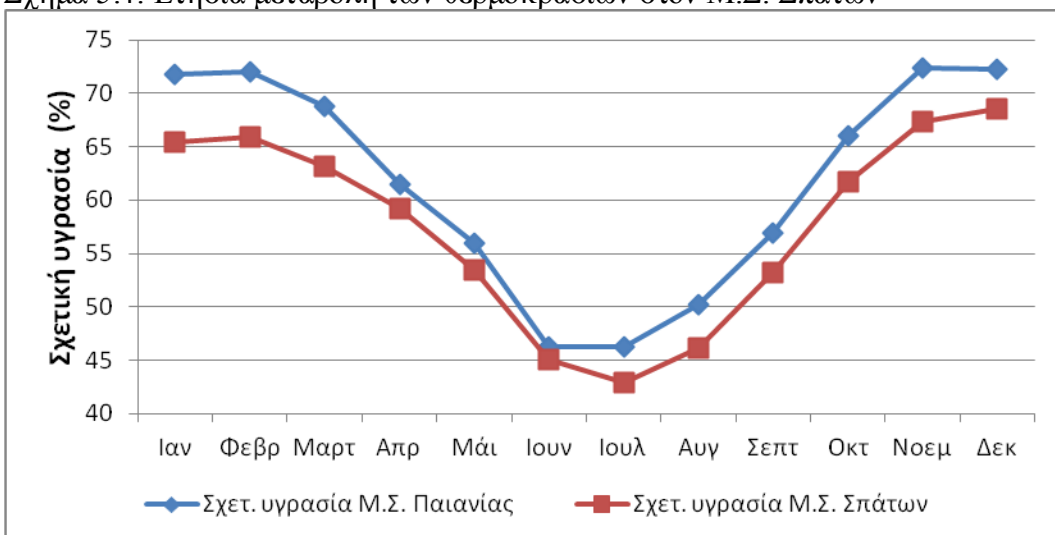
Σχήμα 5.2: Ομβροθερμικό διάγραμμα Μ.Σ Σπάτων (1974-2004)



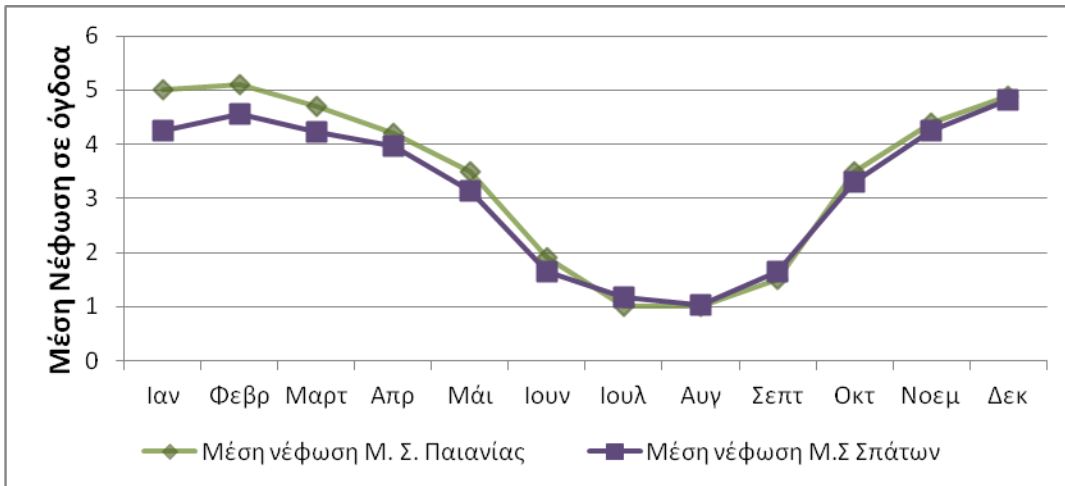
Σχήμα 5.3: Ετήσια μεταβολή των θερμοκρασιών στον Μ.Σ. Παιανίας



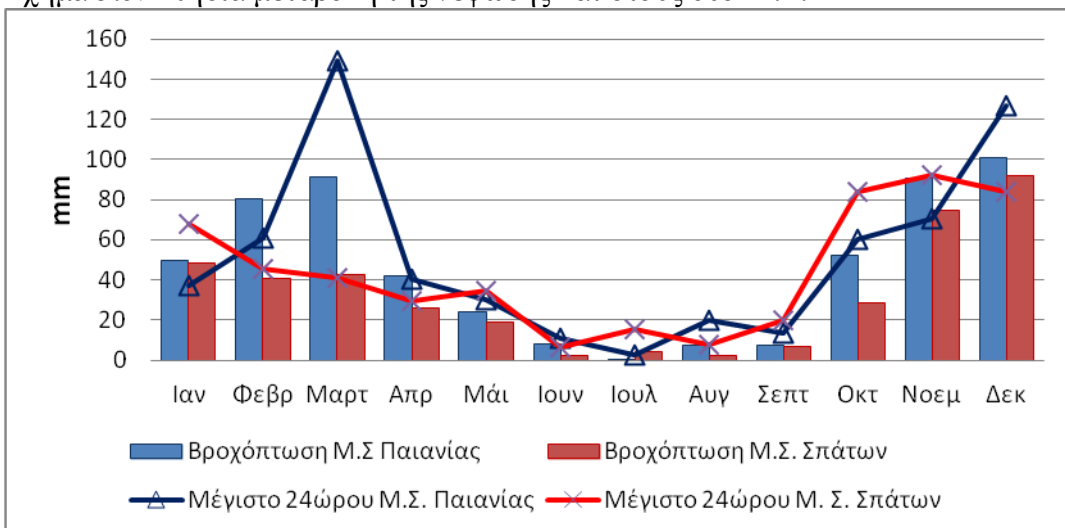
Σχήμα 5.4: Ετήσια μεταβολή των θερμοκρασιών στον Μ.Σ. Σπάτων



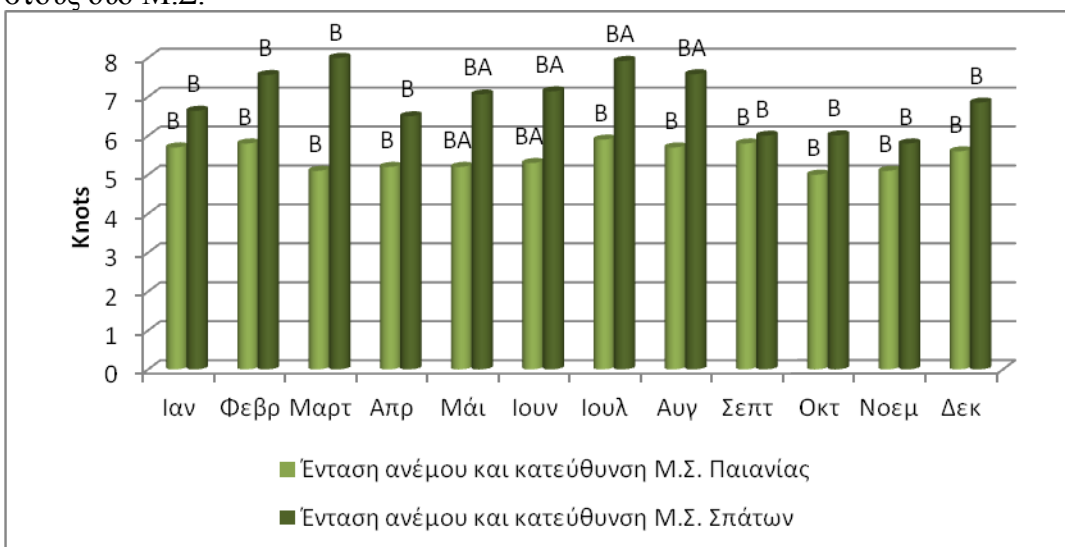
Σχήμα 5.5: Ετήσια μεταβολή της σχετικής υγρασίας και στους δύο Μ.Σ



Σχήμα 5.6: Ετήσια μεταβολή της νέφωσης και στους δύο Μ.Σ.



Σχήμα 5.7: Ετήσια μεταβολή της βροχόπτωσης και του μεγίστου υετού 24ώρου και στους δύο Μ.Σ.



Σχήμα 5.8: Ετήσια μεταβολή της έντασης του ανέμου και οι κατευθύνσεις τους και στους δύο Μ.Σ.

Από την επεξεργασία των διαθέσιμων στοιχείων στους σταθμούς της Παιανίας και Σπάτων προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

Η μέση ετήσια θερμοκρασία και για τους δύο σταθμούς στις δύο διαφορετικές περιόδους (που εν μέρει συμπίπτουν) είναι 17 °C.

Για την Παιανία, ο ψυχρότερος μήνας είναι ο Ιανουάριος με μέση μηνιαία θερμοκρασία 8,1 °C και ακολουθούν ο Φεβρουάριος με 8,7 °C και ο Δεκέμβριος με 10,4 °C. Ο θερμότερος μήνας είναι ο Ιούλιος με μέση μηνιαία 27 °C και ακολουθούν ο Αύγουστος με 26 °C και ο Ιούνιος με 24,9 °C (Σχήμα 5.3).

Για τα Σπάτα, ο ψυχρότερος μήνας είναι ο Ιανουάριος με μέση μηνιαία θερμοκρασία 8,32 °C και ακολουθούν ο Φεβρουάριος με 8,83 °C και ο Δεκέμβριος 9,9 °C . Ο θερμότερος μήνας είναι ο Ιούλιος με μέση μηνιαία θερμοκρασία 27,24 °C και ακολουθούν ο Αύγουστος με 26,54 °C και ο Ιούνιος με 25,13 °C . Η απολύτως μέγιστη θερμοκρασία ήταν 42,3 °C και σημειώθηκε στην Παιανία την 25/6/1982 και η απολύτως ελάχιστη ήταν -6,8 C° και σημειώθηκε στα Σπάτα τον Δεκέμβριο του 1983(Σχήμα 5.4).

Η μέση ετήσια σχετική υγρασία στο Μ.Σ της Παιανίας είναι 61,7% και στο Μ.Σ των Σπάτων είναι 57,68% για τις προαναφερθέντες χρονικές περιόδους (Σχήμα 5.5).

Η επικρατούσα διεύθυνση των ανέμων είναι ΒΑ τον Μάιο και τον Ιούνιο και Β κατά τους λοιπούς μήνες σύμφωνα με τα στοιχεία του Μ.Σ Παιανίας. Σύμφωνα με τον Μ.Σ Σπάτων η επικρατούσα διεύθυνση ανέμων είναι ΒΑ τους Μάιο, Ιούνιο, Ιούλιο και Αύγουστο και Β κατά τους λοιπού μήνες . Η μέγιστη ένταση ανέμων είναι 5,9 κόμβοι τον Ιούλιο και ακολουθούν οι μήνες Φεβρουάριος και Σεπτέμβριος με 5,8 κόμβους, σύμφωνα με τον Μ.Σ Παιανίας. Σύμφωνα με τον Μ.Σ Σπάτων η μέγιστη ένταση είναι 8 κόμβοι τον Μάρτιο και ακολουθούν οι μήνες Ιούλιος και Αύγουστος με 7,92 και 7,58 κόμβους αντίστοιχα (Σχήμα 5.8).

Το μέσο ετήσιο ύψος βροχόπτωσης στην Παιανία είναι 554,7 mm, ενώ στα Σπάτα είναι 385,88mm. Στην Παιανία οι μήνες με την υψηλότερη μέση μηνιαία βροχόπτωση είναι ο Δεκέμβριος και ο Μάρτιος με 101,1mm και 91,4mm αντίστοιχα. Στα Σπάτα οι μήνες με την υψηλότερη βροχόπτωση είναι ο Δεκέμβριος και ο Νοέμβριος με 91,82mm και 74,72mm αντίστοιχα (Σχήμα 5.7).

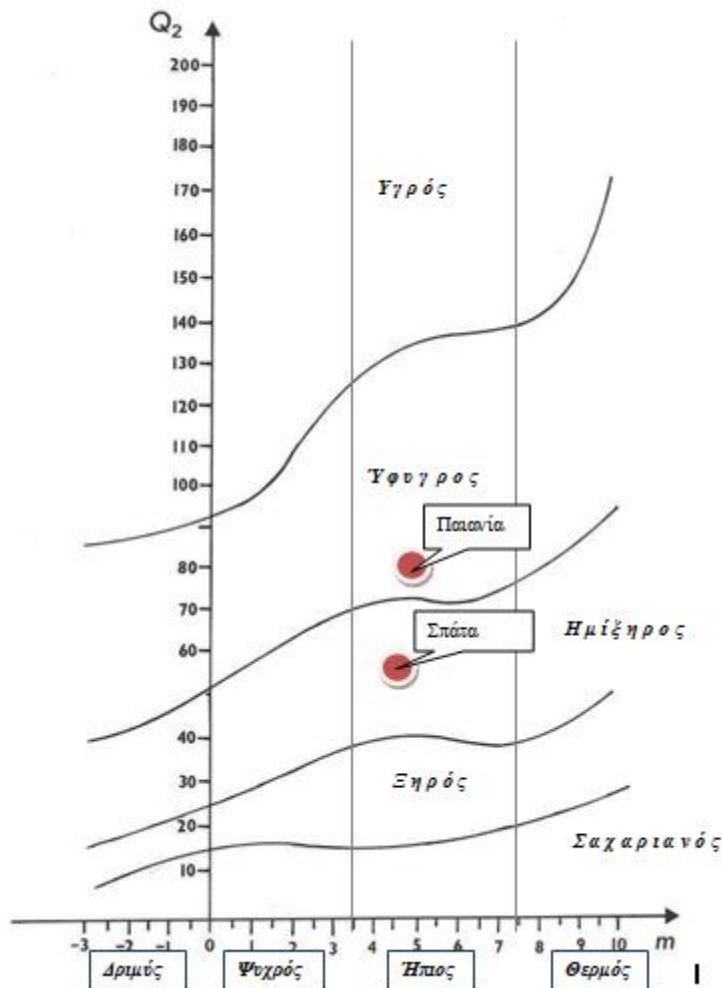
Στα ομβροθερμικά διαγράμματα (Σχήμα 5.1 και 5.2) φαίνεται σχηματικά η διακύμανση των μέσων μηνιαίων τιμών της θερμοκρασίας και του ύψους βροχής και για τους δύο σταθμούς για τις αντίστοιχες χρονικές περιόδους. Η ξηρή περίοδος για τον Παιανία ξεκινά στις αρχές του Μαΐου και διαρκεί μέχρι το τέλος Σεπτεμβρίου, ενώ η ξηρή περίοδος για τα Σπάτα ξεκινά στα μέσα Απριλίου και διαρκεί μέχρι τα μέσα Οκτωβρίου , δηλαδή είναι κατά έναν μήνα μεγαλύτερης διάρκειας. Αυτό οφείλεται πιθανόν στην θέση τους που είναι κεντρική και μακριά από την θάλασσα.

5.2 Χαρακτηρισμός κλίματος

Σύμφωνα με την κλιματική κατάταξη Koppen, η περιοχή μελέτης κατατάσσεται στην Csa, δηλαδή διαθέτει Χερσαίο Μεσογειακό Κλίμα (με πολύ θερμό και ξηρό θέρος).

Σύμφωνα με τον βιοκλιματικό χάρτη του Μαυρομάτη, η περιοχή μελέτης χαρακτηρίζεται ως επί το πλείστον από έντονο θερμομεσογειακό βιοκλίμα.

Σύμφωνα με τους Emberger – Sauvage (Σχήμα 5.9) και με τους κατάλληλους υπολογισμούς καταλήξαμε ότι ο Μ.Σ Παιανίας εντάσσεται στον ύφυγρο μεσογειακό βιοκλιματικό όροφο με ήπιους χειμώνες (υπόόροφος), ενώ ο Μ.Σ Σπάτων εντάσσεται στον ημίξηρο μεσογειακό βιοκλιματικό όροφο με ήπιους χειμώνες (υπόόροφος)



Σχήμα 5.9: Κλιματικό διάγραμμα των Emberger-Sauvage και βιοκλιματικοί χαρακτήρες των μετεωρολογικών σταθμών Παιανίας και Σπάτων.

5.3 Υδρολογικό ισοζύγιο

Η εξατμισοδιαπνοή (ET) στη λεκάνη του Ερασίνου έχει εκτιμηθεί σε 530,11 mm κατά Thornwaite, 907,7mm κατά Hagreaves & Samani, 427,2mm κατά Turc και 254,50mm κατά Burdon & Parakis. (Χαμπίδη, 2012), ενώ το συνολικό ύψος απορροής της λεκάνης είναι $R=56,5\text{mm}$ (Χαμπίδη, 2012).

Η κατείσδυση εκτιμάται σύμφωνα με την γεωλογία της περιοχής αφού διαφορετικός όγκος νερού διαπερνά ή όχι τους διαφορετικούς γεωλογικούς σχηματισμούς. Έτσι

λοιπόν στην λεκάνη του Ερασίνου επικρατούν (45%) οι τεταρτογενείς σχηματισμοί (92,3Km²), με ποσοστό κατείδυσης 18% επί του συνολικού ύψους βροχόπτωσης. Ακολουθούν τα ανθρακικά πετρώματα (27,5%) του Ιουρασικού – Τριαδικού (55,8Km²), με υψηλό ποσοστό κατείδυσης 30% και στην συνέχεια οι νεογενείς σχηματισμοί (42,4Km²), με ποσοστό κατείδυσης 13%. Υψηλό ποσοστό κατείδυσης 40%, έχουν και τα ανθρακικά πετρώματα του Κρητιδικού αλλά καταλαμβάνουν μικρή έκταση (7,5Km²), δηλαδή μόλις το 3,7% της συνολικής έκτασης της λεκάνης (Χαμπίδη, 2012).

Συμπερασματικά, ο όγκος απορροής νερού εκτιμάται περίπου στους 11.000 τόνους / έτος. Το νερό που κατεισδύει είναι περίπου 24.000 τόνοι / έτος. Τέλος από το συνολικό ύψος βροχής, το ¼ περίπου κατεισδύει μέσω των γεωλογικών σχηματισμών (Χαμπίδη, 2012).

6. ΥΔΡΟΓΕΩΛΟΓΙΑ

6.1 Υδρολιθολογία

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί και οι αποθέσεις στην περιοχή μελέτης διακρίνονται σε υδροπερατούς, ημιπερατούς και υδατοστεγείς ή αποθέσεις.

6.1.1 Υδροπερατοί σχηματισμοί

Στους υδροπερατούς σχηματισμούς περιλαμβάνονται γενικά τα πετρώματα που παρουσιάζουν υψηλό ενεργό πορώδες και έτσι η κίνηση του νερού μέσα σε αυτά γίνεται εύκολα, σχετικά ταχύτατα και ένα αρκετά μεγάλο ποσοστό των κατακρημισμάτων που πέφτουν στην επιφάνεια τους κατεισδύει στα βαθύτερα στρώματα όπου δημιουργούνται υπόγειοι υδροφόροι ορίζοντες. Στην κατηγορία αυτή των υδροπερατών σχηματισμών ανήκουν κυρίως οι ανθρακικοί σχηματισμοί, ασβεστόλιθοι, δολομίτες και μάρμαρα που εμφανίζονται περιφερικά της λεκάνης των Μεσογείων, καθώς επίσης και οι φακοειδείς διαστρώσεις μαρμάρων που εμφανίζονται εντός των σχιστόλιθων. Τα ανθρακικά πετρώματα της περιοχής παρουσιάζουν ισχυρή διάρρηξη και κατάκλαση που σε συνδυασμό με τον έντονο κερματισμό και την καρστικοποίηση τους χαρακτηρίζονται από αυξημένη περατότητα.

Στην κατηγορία των υδροπερατών σχηματισμών ανήκουν επίσης και οι χαλαροί σχηματισμοί, όπως τα πλευρικά κορήματα τα οποία έχουν δημιουργηθεί από τη διάβρωση των μητρικών πετρωμάτων και εμφανίζονται κατά τόπους στις κλιτές των ορέων του Υμηττού και της Μερέντας. Επίσης στην κατηγορία αυτή ανήκουν το μεγαλύτερο ποσοστό των χαλαρών αλουβιακών αποθέσεων που αναπτύσσονται εντός του κυρίου ρέματος του Ερασίνου, καθώς και εντός των υπολεκανών του.

6.1.2 Ημιπερατοί σχηματισμοί

Στους λιθολογικούς αυτούς σχηματισμούς περιλαμβάνονται γενικά τα πετρώματα που χαρακτηρίζονται από ασυνεχή ή περιορισμένη υδροφορία οφειλόμενη κυρίως στο δευτερογενές πορώδες. Έτσι, τμήματα αυτών είναι δυνατόν να παρουσιάζουν σημαντική υδροφορία, ενώ άλλα να χαρακτηρίζονται σαν υδατοστεγή.

Οι νεογενείς σχηματισμοί που αποτελούν και το μεγαλύτερο ποσοστό στην λεκάνη του Ερασίνου, αποτελούνται από διάφορα στρώματα, μερικά απ' τα οποία μπορούν ν' αποτελέσουν υδροφόρο ορίζοντα μέτριας δυναμικότητας. Οι ψαμμίτες και οι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι είναι μερικώς υδροπερατοί, η περατότητα των οποίων εξαρτάται απ' την κοκκομετρική τους σύσταση, τη διαγένεση και το βαθμό διάρρηξης και κατάκλασής τους.

Οι τεταρτογενείς αποθέσεις παρουσιάζουν υδρογεωλογικό ενδιαφέρον λόγω της αδρομερέστερης σύστασής τους και της μειωμένης περιεκτικότητάς τους σε αργιλικά υλικά. Τα πηγάδια που έχουν διανοιχτεί σ' αυτούς τους σχηματισμούς αποδίδουν μικρές ποσότητες νερού (Χαμπίδη, 2012).

6.1.3 Υδατοστεγείς σχηματισμοί

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν οι σχιστόλιθοι του μεταμορφωμένου υποβάθρου καθώς και τα αργιλομαργαϊκά υλικά των νεογενών σχηματισμών.

Οι σχιστόλιθοι, γενικώς θεωρούνται από υδρολογική άποψη στεγανοί σχηματισμοί. Στην περιοχή μελέτης όμως κάποιοι σχιστόλιθοι εμπεριέχουν ενστρώσεις μαρμάρων ποικίλου πάχους (με μικρή ή μέτρια περατότητα) που μπορούν ν' αποτελέσουν σχηματισμούς μέσα στους οποίους αναπτύσσονται υδροφόροι ορίζοντες μικρής δυναμικότητας. Το ίδιο ισχύει και για τα αποσαθρωμένα πετρώματα.

6.2 Υδροφόροι ορίζοντες

6.2.1 Καρστική υδροφορία

Στην περιοχή μελέτης κυριαρχούν οι τριτογενείς και τεταρτογενείς αποθέσεις. Τα μάρμαρα βρίσκονται σε βάθος πιθανόν μεγαλύτερο από 150m, κάτω απ' τους σχιστόλιθους. Αντίθετα στην περιφέρεια, λόγω τεκτονικών και διαβρωσιγενών συνθηκών βρίσκονται ψηλότερα και σε υδραυλική επικοινωνία με το νεογενές. Η υδρολογική τους συμπεριφορά παρουσιάζει λιθολογική και καρστική ομοιογένεια. Η μεταβιβασιμότητά τους είναι ιδιαίτερα υψηλή (πενταπλάσια περίπου του νεογενούς) λόγω της έντονης ρηγμάτωσης του υδροφορέα. Γενικά θεωρούνται σημαντικοί υδροφορείς με αποδόσεις γεωτρήσεων δεκάδων κυβικών μέτρων (Κούνης 1979, 1998). Ο υδροφόρος του μαρμάρου της νοτιοανατολικής επέκτασης του αντικλίνου του Υμηττού φέρει παροχές μεγαλύτερες των 300m³/h, ενώ οι παροχές στην περιοχή του Μαρκόπουλου είναι μεταξύ 100 και 300 m³/h (Παπαδέας, 2002).

Ο καρστικός υδροφόρος ορίζοντας εκφορτίζεται υποθαλάσσια στον Ευβοϊκό κόλπο. Κατά μήκος των ακτών μεταξύ Πόρτο-Ράφτη και Αρτέμιδας εντοπίζονται σε πολλά σημεία μικρές υποθαλάσσιες αναβλύσεις που μαρτυρούν την έξοδο του καρστικού νερού στον υποθαλάσσιο χώρο. Η στάθμη του καρστικού υδροφόρου στα κεντρικά τμήματα της λεκάνης των Μεσογείων βρίσκεται 2-3 μέτρα πάνω από τη στάθμη της θάλασσας (Κούνης 1979, 1998).

6.2.2 Υδροφορία του νεογενούς

Οι νεογενείς σχηματισμοί καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο ποσοστό της περιοχής που μελετάται. Εντός των σχηματισμών αυτών, λόγω της εναλλαγής υδροστεγανών και υδροπερατών πετρωμάτων δημιουργούνται τοπικά ελεύθεροι και υπό πίεση υδροφόροι ορίζοντες περιορισμένης δυναμικότητας. Στην λεκάνη του Ερασίνου εντοπίζονται μικρές πηγές, χαμηλών παροχών, μέσω των οποίων γίνεται η εκτόνωση των ανώτερων υδροφόρων οριζόντων των νεογενών σχηματισμών. Χαρακτηριστική είναι η περιοχή του Πύργου Βραυρώνας, όπου εντοπίζεται σχετικός αριθμός πηγών επαφής που μαρτυρούν την υδροφορία των ψαμμιτικών κυρίως οριζόντων και των τραβερτινοειδών ασβεστόλιθων του Νεογενούς (Λέκκας, 1992).

Γενικά οι υδροφόροι σχηματισμοί του Νεογενούς εκτονώνονται προς την παράκτια ζώνη.

Ο υδροφόρος ορίζοντας των νεογενών σχηματισμών εκμεταλλεύεται εντατικά είτε για την άρδευση της περιοχής (πηγάδια και γεωτρήσεις), είτε για βιομηχανική – βιοτεχνική χρήση. Το βάθος των πηγαδιών είναι από 10m έως 30m ενώ το μεγαλύτερο ποσοστό των υδρογεωτρήσεων υπερβαίνει τα 100m, ξεπερνώντας δηλαδή την θαλάσσια στάθμη. Οι παροχές των πηγαδιών δεν υπερβαίνουν τα 5 m³/h, ενώ στις γεωτρήσεις κυμαίνονται από 15-35 m³/h (Stamatis et al. 2000).

6.2.3 Υδροφορία του τεταρτογενούς

Το ποσοστό τεταρτογενών αποθέσεων στην περιοχή μελέτης είναι σημαντικό. Οι σχηματισμοί του τεταρτογενούς συνίστανται από χαλίκια, άμμους και πηλούς. Γενικά έχουν περιορισμένο πάχος και χαμηλά υδραυλικά χαρακτηριστικά. Εντός αυτών συντηρείται φρεάτιος υδροφόρος με περιορισμένη δυναμικότητα, λόγω της παρουσίας πηλών που επιβραδύνουν την κίνηση του νερού.

Ο εμπλουτισμός υδροφόρου γίνεται με άμεση διήθηση, πλευρικές μεταγγίσεις και από τα επιφανειακά ρέματα. Υπάρχουν αρκετά πηγάδια κατά μήκος του Ερασίνου που αντλούν από τη φρεάτια υδροφορία, με αποτέλεσμα την ποιοτική υποβάθμιση του νερού. Η ποιοτική υποβάθμιση αφορά κυρίως την αύξηση της αλατότητας του που οφείλεται στην διείσδυση της θάλασσας, σε γεωλογικούς παράγοντες και ανθρωπογενείς επιδράσεις.

6.3 Πιεζομετρία

Η πιεζομετρική επιφάνεια αναπτύσσεται σε θετικά απόλυτα υψόμετρα σε όλη την έκταση της περιοχής. Στη λεκάνη του Ερασίνου οι απόλυτες στάθμες κυμαίνονται μεταξύ του 1 μέτρου και των 150 μέτρων. Η μορφή της πιεζομετρικής επιφάνειας συμπίπτει με την μορφολογία της. Οι υδραυλικές κλίσεις εμφανίζονται κατά πολύ μεγαλύτερες (4-6%) στο δυτικό τμήμα της περιοχής, λόγω των γεωυδραυλικών ιδιοτήτων που χαρακτηρίζουν τους σχιστόλιθους και φυλλίτες και ελέγχουν τοπικά την υδροδυναμική εξέλιξη του συστήματος. Οι υψηλότερες στάθμες της πιεζομετρικής επιφάνειας καταγράφηκαν στην ίδια ζώνη, όπου παρατηρείται το υψηλότερο ανάγλυφο της περιοχής. Στο κέντρο της λεκάνης παρατηρούνται μικρότερες υδραυλικές κλίσεις (1-2%) και ομαλότερη ανάπτυξη της πιεζομετρικής επιφάνειας. Οι σχιστόλιθοι του υποβάθρου της λεκάνης παίζουν σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση των υδρολογικών συνθηκών και στην διαμόρφωση της ροής των υπογείων υδάτων. Το πάχος της ακόρεστης ζώνης είναι 3m ως 5m στα χαμηλότερα σημεία του τοπογραφικού ανάγλυφου, κοντά στον ποταμό. Στα υψηλότερα σημεία του τοπογραφικού ανάγλυφου της δυτικής περιοχής το πάχος αυτής κυμαίνεται μεταξύ 20m και 25m. (Χαμπίδη, 2012).

7. ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ

7.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των εδαφών

Κοκκομετρία: Η πλειοψηφία των εδαφών της περιοχής μελέτης ανήκει στα αμμοπηλώδη και δευτερευόντως στα αμμο-αργιλοπηλώδη. Τα πρώτα παρουσιάζουν πολύ καλές συνθήκες στράγγισης και αερισμού αλλά μικρή ικανότητα συγκράτησης υγρασίας και θρεπτικών στοιχείων, ενώ τα δεύτερα έχουν παρόμοιες ιδιότητες όμως με μεγαλύτερη πλαστικότητα, συνοχή και μικρότερους πόρους.

Η επικράτηση των χονδρόκοκκων κλασμάτων της άμμου στην πλειοψηφία των εδαφών της περιοχής εξηγείται από τις τοπικές συνθήκες του μητρικού υλικού. Το αλλουβιακό υλικό της περιοχής προέρχεται κυρίως από ανθρακικούς σχηματισμούς και δευτερευόντως από μεταμορφωμένα κρυσταλλικά πετρώματα. Η επικράτηση χονδρόκοκκων κλασμάτων της άμμου προκύπτει από την εξαλλοίωση των μικροκρυσταλλικών συσσωματωμάτων (Ζαφειρίου κ.α., 1998).

Η κοκκομετρική σύσταση παίζει σημαντικό ρόλο στη συγκράτηση των χημικών στοιχείων κι ιδιαίτερα των βαρέων μετάλλων. Τα υψηλά ποσοστά άμμου που παρατηρήθηκαν στα εδάφη της περιοχής, ευνοούν την απομάκρυνση στοιχείων από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα στρώματα και τον υπόγειο υδροφόρο μέσω έκπλυσης (Τσαουσίδου κ.α. 2004).

Οργανική ουσία και δείκτης C/N: Οι τιμές οργανικής ουσίας είναι 0,3- 6,8%. Η επικρατούσα κλάση είναι 1-2%, δηλαδή φτωχά σε οργανική ουσία εδάφη. Φτωχότερες είναι οι καλλιεργούμενες περιοχές Σπάτων και Κορωπίου, ενώ υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στις παράκτιες περιοχές κυρίως της Αρτέμιδας και Βραυρώνας. Η κοίτη της εκβολής του Ερασίνου παρουσιάζει υψηλές τιμές επίσης, λόγω του δέλτα και της εναπόθεσης υλικών που προέρχονται από τις καλλιέργειες. Ο δείκτης C/N παρουσιάζει χαμηλές τιμές λόγω της πολύχρονης καλλιέργειας (Χαμπίδη, 2012).

pH: Τα εδάφη της περιοχής είναι αλκαλικά, που αποδίδεται στην παρουσία CaCO_3 εξ αιτίας ανθρακικών πετρωμάτων και στην έλλειψη αρκετής βροχόπτωσης για έκπλυση των βασικών κατιόντων. Τα όξινα εδάφη που παρατηρούνται στις καλλιεργούμενες περιοχές Μαρκόπουλου και Κορωπίου πιθανότατα οφείλονται στην χρήση αζωτούχων λιπασμάτων (Χαμπίδη, 2012).

Ηλεκτρική αγωγιμότητα: Τα εδάφη γενικώς της περιοχής, σε αντίθεση με τα νερά της περιοχής, δεν εμφανίζουν υψηλές τιμές αγωγιμότητας. Ωστόσο, οι υψηλότερες τιμές παρατηρούνται στο Κορωπί, στις όχθες του Ερασίνου και στον κάμπο, μάλλον λόγω άρδευσης με υφάλμυρα νερά (Χαμπίδη, 2012).

Ικανότητα Ανταλλαγής κατιόντων: Στα εδάφη της περιοχής έρευνας παρατηρούνται κυρίως χαμηλές τιμές που κυμαίνονται από 26,2 έως 48,2, με μέσο όρο 35,93 χιλιοστοδύναμα/100γρ. εδάφους. Οι υψηλότερες τιμές παρατηρούνται στο δέλτα του Ερασίνου (42,5 χιλιοστοδύναμα/100γρ. εδάφους) και σε περιοχές του καλλιεργούμενου κάμπου των Μεσογείων (Σπάτα, Κορωπί: 42,1- 46,8 χιλιοστοδύναμα/100γρ. εδάφους) (Χαμπίδη, 2012).

Ισοδύναμο Ανθρακικό ασβέστιο (% CaCO₃): Λόγω γεωλογικού υποβάθρου, τα εδάφη της περιοχής περιέχουν υψηλό ποσοστό ανθρακικού ασβεστίου. Τα υψηλότερα ποσοστά Βραυρώνα και Μαρκόπουλο, όπου επικρατούν τα ασβεστολιθικά πετρώματα. Χαρακτηριστική είναι η χαμηλή περιεκτικότητα CaCO₃ στην καλλιεργούμενη περιοχή μεταξύ Σπάτων και Μαρκοπούλου και στην παράκτια περιοχή της Αρτέμιδας (Χαμπίδη, 2012).

Ανταλλάξιμα κατιόντα: Το Ca, ακολουθεί την κατανομή του ισοδύναμου ανθρακικού ασβεστίου. Το Mg, παρουσιάζει τις μέγιστες τιμές στην εκβολή του Ερασίνου, δείχνοντας τη μεταφορά και συσσώρευση υλικών πλούσιων σε μαγνήσιο. Το K, επικρατεί στις παραθαλάσσιες περιοχές της Ραφήνας και της Βραυρώνας, καθώς και στην καλλιεργούμενη περιοχή του Κορωπίου. Η ύπαρξη του αποδίδεται, εκτός της αποσάθρωσης των καλιούχων πρωτογενών ορυκτών όπως είναι οι σχιστόλιθοι και τα υπολειμματικά άλατα εβαποριτών, και στην άρδυσή με υφάλμυρα νερά (Stamatis et al., 2006). Η υψηλότερη συγκέντρωση στο δέλτα του Ερασίνου αποδίδεται στην ιδιότητα του καλίου να συσσωρεύεται στα έλη (Kanwar, 1961). Το Na, εμφανίζεται σε μεμονωμένες περιπτώσεις πολύ υψηλών συγκεντρώσεων. Η προέλευσή των υψηλών συγκεντρώσεων νατρίου, παράκτια, στην Αρτέμιδα και Βραυρώνα αποδίδεται στην αποσάθρωση των υπολειμματικών αλάτων των εβαποριτών που βρίσκονται στα Νεογενή ιζήματα της περιοχής (Stamatis et al., 2006) αλλά και στην διείσδυση του θαλασσινού νερού στην παράκτια ζώνη (αλάτωση). Ο P, ανιχνεύεται σε υψηλές συγκεντρώσεις στον κόλπο της Βραυρώνας λόγω ανθρωπογενών επεμβάσεων, όπως η προσθήκη εδαφοβελτιωτικών και απόρριψη υγρών αποβλήτων. Το N, εμφανίζεται στις καλλιεργούμενες περιοχές του κάμπου και σχετίζονται με την προσθήκη λιπασμάτων και οργανικής ύλης ζωικής προέλευσης (Χαμπίδη, 2012).

Βαρέα μέταλλα: Στην περιοχή έχουν ανιχνευτεί κατά τόπους υψηλές συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα στα εδαφικά δείγματα, η παρουσία των οποίων είναι κυρίως γεωγενούς προέλευσης και σε μικρό ποσοστό οφείλεται σε ανθρωπογενείς παράγοντες, όπως για παράδειγμα λειτουργία κτηνοτροφικών μονάδων, απόβλητα βιοτεχνικών μονάδων, αστικών αποβλήτων κ.α (Χαμπίδη, 2012).

8. ΥΔΡΟΧΗΜΕΙΑ

8.1 Δειγματοληψία και προεργασία δειγμάτων υπογείων νερών

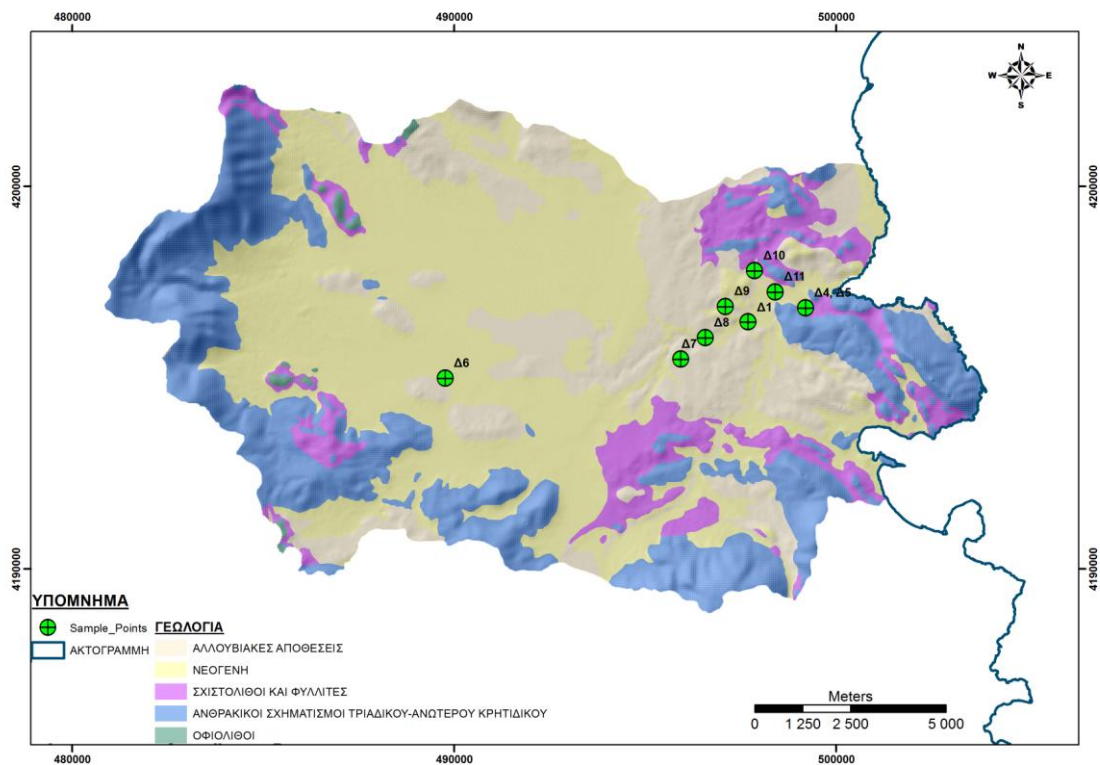
Για τον προσδιορισμό βασικών χημικών παραμέτρων των υπογείων νερών πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία την περίοδο Απριλίου-Μαΐου 2014. Συνολικά συλλέχθηκαν 11 δείγματα, εννέα από πηγάδια και δύο από γεωτρήσεις (Πίνακας 8.1 και Σχήμα 8.1).

Επίσης, έγιναν επιτόπιοι φυσικοχημικοί προσδιορισμοί, δηλαδή της θερμοκρασίας, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C), του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh). Για την μέτρηση της θερμοκρασίας και της αγωγιμότητας χρησιμοποιήθηκε το φορητό αγωγιμόμετρο WTW LF 330/SET, για το pH και το Eh χρησιμοποιήθηκε το φορητό πεχάμετρο WTW PH 330i/SET (Πίνακας 8.2).

Τα δείγματα νερού συλλέχθηκαν σε πλαστικά δοχεία πολυαιθυλενίου, χωρητικότητας 1L και 1,5L, τα οποία αρχικά ξεπλύθηκαν καλά με το προς ανάλυση νερό και στην συνέχεια σφραγίστηκαν και τοποθετήθηκαν μέσα σε ψυγείο σταθερής θερμοκρασίας 4 °C, μέχρι την ανάλυση τους.

Πίνακας 8.1: Στοιχεία δειγματοληψίας

Περιοχές	Δείγματα	X	Ψ	Υψόμετρο (μ.)
Βραυρώνα Βράχια (Πηγάδι)	Δ1	497700	4196453	17
Βραυρώνα Φιστικιές Α (Πηγάδι)	Δ2, Δ3	498413	4197238	13
Βραυρώνα Αρχαία (Πηγάδι)	Δ4, Δ5	499207	4196819	12
Κορωπί Θερμοκήπια (Πηγάδι)	Δ6	489767	4194982	101
Μαρκόπουλο Πύργος (Γεώτρηση)	Δ7	495937	4195479	56
Μαρκόπουλο Κατουκιά (Πηγάδι)	Δ8	496580	4196039	32
Βραυρώνα Λαχανόκηπος (Γεώτρηση)	Δ9	497108	4196858	42
Βραυρώνα Μποστάνι (Πηγάδι)	Δ10	497868	4197792	16
Βραυρώνα Φιστικιές Β (Πηγάδι)	Δ11	498413	4197238	13



Σχήμα 8.1: Χάρτης σημείων δειγματοληψίας.

Από τις επιτόπιες αναλύσεις προέκυψαν τα παρακάτω :

Όσον αφορά την θερμοκρασία των υπογείων νερών αυτή φαίνεται ότι διατηρείται μεταξύ 18 και 20 °C, καθώς τόσο τα πηγάδια όσο και οι γεωτρήσεις ήταν μικρού βάθους και συνεπώς η θερμοκρασία νερού επηρεάζεται από την θερμοκρασία περιβάλλοντος .

Το pH των νερών της περιοχής χαρακτηρίζεται ουδέτερο ως ελαφρώς αλκαλικό, κάτι το οποίο είναι φυσιολογικό.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει εύρος τιμών από 1145 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ως 3150 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Γενικά τα δείγματα νερού προέρχονται από σημεία κοντά στην ακτή και παρουσιάζουν υψηλή EC, φαινόμενο που αποδίδεται στη διείσδυση του θαλασσινού νερού στον υδροφόρο. Η έντονη εκμετάλλευση των πηγαδιών και γεωτρήσεων, οδηγεί στην διατάραξη των φυσικών υδραυλικών συνθηκών και επομένως στην διείσδυση της θάλασσας προς την χέρσο. Ανάλογα, παρατηρήθηκαν και υψηλές τιμές ολικών διαλυμένων αλάτων (TDS) (πίνακας 8.3).

Πίνακας 8.2: Επιτόπιοι φυσικοχημικοί προσδιορισμοί

Δείγμα	Θερμοκρασία °C	Αγωγιμότητα μS/cm	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) mV	pH
Δ1	18	1230	172	7,45
Δ2	18	1145	198,4	7,48
Δ3	18	1738	191,2	7,55
Δ4	18	2390	188,9	7,44
Δ5	18	2820	191,4	7,45
Δ6	20	1262	214	7,61
Δ7	20	1645	204	7,55
Δ8	18,5	1494	201,2	7,24
Δ9	20	3150	206	7,23
Δ10	19	2080	208,3	7,20
Δ11	20	2260	214	7,14

Τα δείγματα του νερού όσον αφορά τα ανόργανα στοιχεία αναλύθηκαν στο εργαστήριο Ορυκτολογίας - Γεωλογίας του Γεωπονικού Πανεπιστημίου Αθηνών. Για τον προσδιορισμό των χημικών παραμέτρων των νερών, εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι: α) τιτλοδότηση - ογκομέτρηση, β) φασματοφωτομετρία, γ) φλογοφωτομετρία και δ) ατομική απορρόφηση. Για την ανίχνευση των βαρέων μεταλλικών ιχνοστοιχείων, τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρο Spritzenfilter 0,22μm, συντηρήθηκαν με προσθήκη HNO₃, (pH = 2,79 - 3,25) σε πλαστικά μπουκαλάκια χωρητικότητας 50 ml και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο.

Τα δείγματα νερού όσον αφορά τις οργανικές ενώσεις αναλύθηκαν στο εργαστήριο Οργανικής Χημείας του Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών. Για τον προσδιορισμό των συγκεκριμένων οργανικών ενώσεων εφαρμόστηκαν οι μέθοδοι που αναλύονται σε λεπτομέρεια στην συνέχεια στο ανάλογο κεφάλαιο. Για τις παραπάνω αναλύσεις, τα δείγματα φιλτραρίστηκαν με φίλτρο Spritzenfilter 0,22μm, συντηρήθηκαν με προσθήκη HNO₃, (pH = 2,79 - 3,25) σε πλαστικά μπουκαλάκια χωρητικότητας 100 ml και τοποθετήθηκαν στο ψυγείο.

8.2 Εργαστηριακές αναλύσεις δειγμάτων σε ανόργανα στοιχεία

8.2.1 Τα βασικά φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά και τα ανόργανα στοιχεία

Από τις εργαστηριακές αναλύσεις των δειγμάτων όσον αφορά τα βασικά τους φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά και τα ανόργανα στοιχεία (Πίνακας 8.5 και σχήμα 8.2) προέκυψαν τα παρακάτω :

Η ολική σκληρότητα κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα. Βασικοί παράγοντες της υψηλής σκληρότητας αποτελούν οι υψηλές συγκεντρώσεις των ιόντων ασβεστίου και του μαγνησίου, αλλά και των θεικών που αυξάνουν την παρουσία της μόνιμης σκληρότητας. Κύρια πηγή προέλευσης των στοιχείων αυτών είναι οι ευδιάλυτοι μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, τα υπολειμματικά εβαποριτικά άλατα που προφανώς συνυπάρχουν εντός των νεογενών σχηματισμών (Stamatis et al. 2006) καθώς επίσης κι η διείσδυση θαλασσινού νερού που επηρεάζει ιδιαίτερα την παράκτια ζώνη (Χαμπίδη, 2012).

Οι συγκεντρώσεις ασβεστίου εμφανίζονται αυξημένες στην περιοχή μελέτης. Ενώ οι συνήθεις συγκεντρώσεις του ασβεστίου σε φυσικά υπόγεια νερά κυμαίνονται μεταξύ 2 και 80 mg/l (Apello & Postma, 1996), παρατηρείται ότι στα δείγματα το εύρος τιμών κυμαίνεται από 144 ως και 312mg/l. Η προέλευσή του ασβεστίου είναι κυρίως γεωγενής. Προκύπτει από τη διάλυση ανθρακικών πετρωμάτων και ορυκτών πλούσιων σε Ca^{2+} που υπάρχουν στους ιζηματογενείς σχηματισμούς. Η παρουσία του στα βαθύτερα στρώματα οφείλεται κυρίως στη διείσδυση της θάλασσας στον υδροφόρο. Μικρό ποσοστό είναι ανθρωπογενούς προέλευσης, που συνδυάζεται με τη χρήση λιπασμάτων κι εδαφοβελτιωτικών (Χαμπίδη, 2012).

Τα δείγματα Δ4 και Δ5 παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μαγνησίου Mg^{2+} (93,12 και 93,37mg/l αντίστοιχα), διότι το σημείο δειγματοληψίας ήταν πολύ κοντά στην θάλασσα και σε μόλις 13 μέτρα υψόμετρο. Είναι εμφανής η διείσδυση της θάλασσας στον υδροφόρο, με δεδομένο ότι στην θάλασσα υπάρχουν συγκεντρώσεις Mg^{2+} μεγαλύτερες των 1000 mg/l (Καλλέργης, 2000). Έρευνα της ποιότητας του θαλασσινού νερού που περιλαμβάνει και την Αρτέμιδα έδειξε συγκέντρωση του θαλασσινού νερού σε μαγνήσιο 1.208mg/l (Ταγματάρχη, 2000). Σημειώνεται ότι το ενδεικτικό επίπεδο της συγκέντρωσης ιόντων Mg^{2+} στα πόσιμα νερά είναι σύμφωνα με την οδηγία της Ε.Ε. 30mg/l και το μέγιστο επιτρεπτό όριο είναι 50mg/l.

Το K^+ απαντάται στα φυσικά υπόγεια νερά σε συγκεντρώσεις οι οποίες κυμαίνονται από 0,19 έως 3,8 mg/l (Apello & Postma, 1996). Το εύρος τιμών στην περιοχή μελέτης κυμαίνεται από 2 ως 18 mg/l. Το 50% των δειγμάτων έχει συγκέντρωση μεγαλύτερη από 3,1mg/l, που πιθανότατα οφείλεται στο ότι αυτά συλλέχτηκαν στην αρχή της ξηρής περιόδου. Κατά την υγρή περίοδο, οι βροχές που καταισδύουν , συμβάλουν στην διάλυση των ορυκτών των διαφόρων σχηματισμών και συμβάλλουν στην αύξηση της συγκέντρωσης τους.

Οι συγκεντρώσεις Na^+ εμφανίζονται πολύ αυξημένες στην περιοχή μελέτης . Το εύρος τιμών κυμαίνεται από 155 ως 558mg/l. Σύμφωνα με την οδηγία 80/778/15-7-80 της Ε.Ε. τα ενδεικτικά επίπεδα για τα ιόντα Na^+ είναι 20mg/l. Οι ιδιαίτερα αυξημένες

συγκεντρώσεις που παρατηρούνται αποδίδονται είτε σε διάλυση υπολειμματικών εβαποριτικών αλάτων, είτε σε υφαλμύριση του υδροφόρου από υπερβολική άντληση στην παράκτια ζώνη (Stamatis et al., 2006).

Τα όξυνα ανθρακικά HCO_3^- , παρουσιάζουν κανονική κατανομή και συγκεντρώσεις, με εξαίρεση το δείγμα Δ6 που υπερβαίνει λίγο το όριο των 500mg/l, κάτι που δεν συναντάται συχνά στα φυσικά νερά. Πιθανότατα να οφείλεται σε ανθρωπογενή ρύπανση (ύπαρξη οργανικού φορτίου)

Το εύρος τιμών για το Cl^- είναι 354,6 ως 922 mg/l. Σύμφωνα με την οδηγία 80/778/15-7-80 της Ε.Ε. το ενδεικτικό επίπεδο για τα ιόντα Cl^- είναι 25mg/l. Τιμές Cl^- μεγαλύτερες των 600mg/l θεωρούνται τοξικές για την ανθρώπινη υγεία. Συγκέντρωση ιόντων χλωρίου πάνω από 100mg/l δίνει αλμυρή γεύση στο νερό, το καθιστά διαβρωτικό κι ανεπιθύμητο στη βιομηχανική χρήση (Καλλέργης, 2000). Οι υψηλές συγκεντρώσεις είναι ανάλογες με αυτές του νατρίου και αποδίδονται είτε σε διάλυση υπολειμματικών εβαποριτικών πετρωμάτων είτε σε υφαλμύριση του υδροφόρου από υπερβολική άντληση στην παράκτια ζώνη (Stamatis et al., 2006).

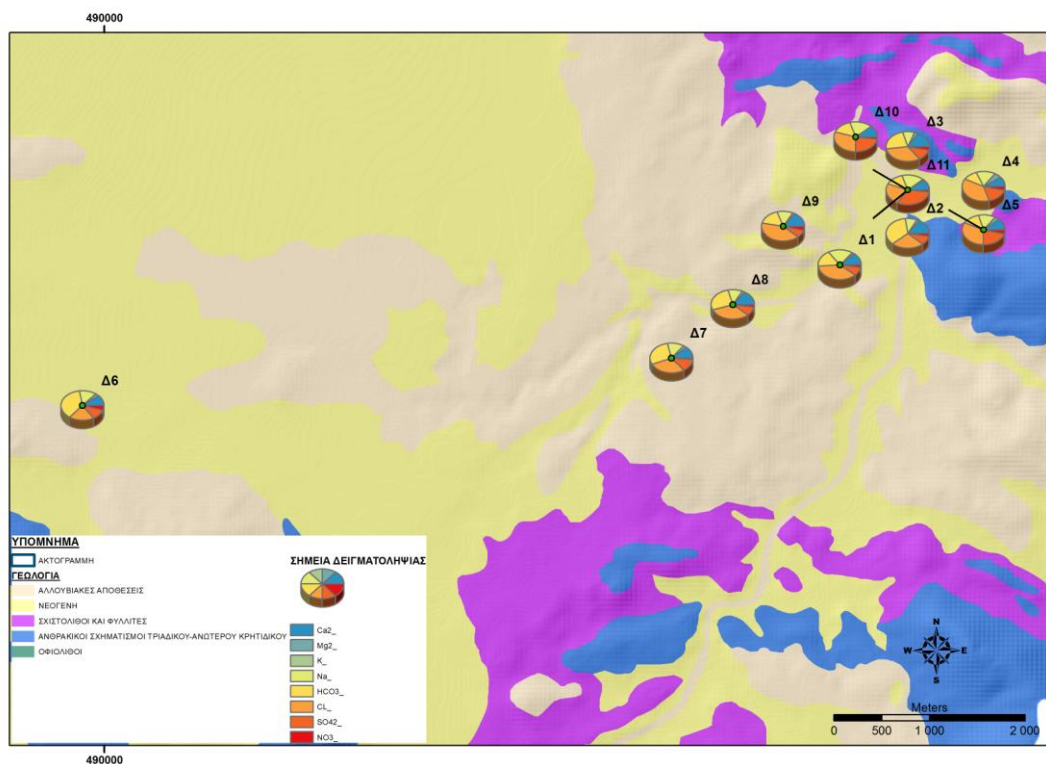
Το εύρος τιμών για τα SO_4^{2-} κυμαίνεται από 101,5 ως 923,7 mg/l, με τρία δείγματα, τα Δ5, Δ10 και Δ11 να παρουσιάζουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Οι υψηλές συγκεντρώσεις οφείλονται αφενός στην ύπαρξη υπολειμματικών εβαποριτικών αλάτων, κυρίως όμως στη διείσδυση του θαλασσινού νερού.

Σχετικά με τα νιτρικά ιόντα NO_3^- , παρουσιάζονται αυξημένες συγκεντρώσεις πάνω από το όριο των 50mg/l που θέτει η Ε.Ε. σε έξι δείγματα. Η προέλευση τους είναι ανθρωπογενής οφείλεται στην έκλυση νιτρικών ιόντων από την εφαρμογή πλεοναζόντων ποσοτήτων αζωτούχων λιπασμάτων και στην παρουσία μη στεγανών βόθρων, καθώς είναι γνωστό ότι στην περιοχή δεν υπάρχει αποχετευτικό δίκτυο.

Σχετικά με τα αμμωνιακά ιόντα NH_4^+ , παρουσιάζονται γενικώς αυξημένες συγκεντρώσεις. Σε δύο δείγματα εμφανίζονται τιμές πάνω από το όριο των 0,5 mg/l που θέτει η Ε.Ε. Η προέλευση τους είναι κυρίως ανθρωπογενής και οφείλεται στην έκλυση αμμωνιακών ιόντων από την εφαρμογή πλεοναζόντων ποσοτήτων αζωτούχων λιπασμάτων.

Τα φωσφορικά ιόντα PO_4^{3-} , παρουσιάζουν εύρος τιμών 0,08 ως 0,38mg/l και δεν υπερβαίνουν τις φυσιολογικές τιμές. Οι συνήθεις ιοντικές συγκεντρώσεις PO_4^{3-} που απαντώνται στα φυσικά υπόγεια νερά είναι μεταξύ 0-0,94 mg/l, προερχόμενες κυρίως από οργανική ύλη ή φωσφορικά πετρώματα (Apello & Postma, 1996).

Οι συγκεντρώσεις διοξειδίου του πυριτίου στα υπόγεια ύδατα της περιοχής κυμαίνονται από 13,5 έως 32,6mg/l με μέσο όρο 31,25 mg/l. Οι συγκεντρώσεις αυτές ακολουθούν την γεωλογία της περιοχής.



Σχήμα 8.2: Χάρτης κατανομής ανιόντων- κατιόντων στην περιοχή των δειγματοληψιών.

8.2.2 Τα βαρέα μέταλλα

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα υπόγεια ύδατα, έγιναν με φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης AAS τύπου GBS 908. Κατά την εφαρμογή της μεθόδου επιλέχθηκε η μέτρηση κάθε δείγματος στα 10sec με 3 επαναλήψεις (συνολικά 30 sec). Το εύρος λειτουργίας του οργάνου κι η ευαισθησία του, ανάλογα με το μετρούμενο στοιχείο (Πίνακας 8.3).

Από τις εργαστηριακές αναλύσεις των δειγμάτων όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα (Πίνακας 8.4) προέκυψαν τα παρακάτω :

Οι συγκεντρώσεις του Fe κυμαίνονται από 0,014 ως 0,125 mg/l στα δείγματα της περιοχής. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο παρουσίας του σιδήρου στο πόσιμο νερό είναι τα 0,2 mg/l=200 μg/l και σαν ενδεικτική τιμή είναι τα 0,05 mg/l=50 μg/l. (Οδηγία 80/778/15-7-80 της ΕΕ).

Οι συγκεντρώσεις Mn κυμαίνονται από 0,017 ως 0,129mg/l στα δείγματα της περιοχής. Στα υπόγεια φυσικά νερά οι συγκεντρώσεις του μαγγανίου είναι πολύ χαμηλές, συνήθως σε ίχνη <0,05 mg/l και γενικά δεν ξεπερνούν τα 0,2mg/l. Η ΕΕ καθορίζει σαν ενδεικτικό επίπεδο παρουσίας του στο πόσιμο νερό τα 20 μg/l, ενώ σαν ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση τα 50 μg/l. Η σχετικά αυξημένη συγκέντρωση των δειγμάτων Δ3, Δ7 και Δ11, αποδίδεται σε γεωλογικούς παράγοντες.

Πίνακας 8.3: Εύρος λειτουργίας κι ευαισθησία φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης τύπου GBS 908.

Στοιχείο	Ιδανικό εύρος λειτουργίας οργάνου (µg/ml)	Ευαισθησία (µg/ml)
Cd	0,2-1,8	0,009
Co	2,5-9	0,05
Cr	2-15	0,05
Cu	1-5	0,025
	2,5-10	0,05
	7,5-30	0,16
Fe	2-9	0,05
	20-80	0,45
Mn	1-3,6	0,02
	7-27	0,15
Ni	1,8-8	0,04
Pd	2,5-20	0,06
	7-50	0,16
Zn	0,4-1,5	0,008
	3.000-12.000	0,5

Οι συγκεντρώσεις Cu κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα, από 0,042 ως 0,065 mg/l. Στα υπόγεια φυσικά νερά η συγκέντρωση του χαλκού βρίσκεται πολύ κάτω του 1,0 mg/l. Στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται μεταξύ 0,01-0,5 mg/l με ανώτατο επιτρεπτό όριο απ' την Ε.Ε. 0,10 mg/l.

Οι συγκεντρώσεις του Zn κυμαίνονται από 0,011 ως 0,118mg/l. Η παρουσία του αποδίδεται αφενός σε γεωγενείς παράγοντες και αφετέρου στην ύπαρξη των γαλβανιζέ σωλήνων άντλησης. Το ανώτατο επιτρεπτό όριο παρουσίας χαλκού στο πόσιμο νερό είναι 100µg/l σύμφωνα με την Ε.Ε.

Οι συγκεντρώσεις του Cd κυμαίνονται από 0,001 ως 0,019mg/l. Η Ε.Ε. συγκαταλέγει το κάδμιο στην κατηγορία των τοξικών ουσιών και δίνει σαν ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση καδμίου στο πόσιμο νερό τα 5 µg/l. Η παρουσία του στα υπόγεια ύδατα της περιοχής αποδίδεται κυρίως σε γεωγενείς παράγοντες, αλλά και σε ανθρωπογενείς επιδράσεις, όπως η χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων.

Το Ni στα περισσότερα δείγματα είναι σχεδόν μη ανιχνεύσιμο, κάτω από 0,001 mg/l. Δύο δείγματα παρουσιάζουν αυξημένη συγκέντρωση πιθανότατα γεωγενής αιτίας. Η Ε.Ε. συγκαταλέγει το νικέλιο στις τοξικές ουσίες και θέτει σαν ανώτατο επιτρεπτό όριο τα 50 µg/l, ενώ η ΕΡΑ έχει σαν όριο για το πόσιμο νερό τη διπλάσια τιμή, δηλαδή τα 100 µg/l.

Το Co ανιχνεύτηκε σε δύο δείγματα, τα Δ1 (0,099ppm) και το Δ7 (0,015ppm), ενώ στα υπόλοιπα είναι μη ανιχνεύσιμο. Η προέλευση του είναι γεωγενής καθώς συνυπάρχει με τα οργανικά υλικά των νεογενών σχηματισμών (σημειακή παρουσία). Για το νερό άρδευσης η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι τα 50 μg/l, ενώ δεν δίνονται απ' την Ε.Ε. ανώτατα επιτρεπτά όρια για το πόσιμο νερό καθώς συγκαταλέγεται στις ανεπιθύμητες ουσίες.

Τέλος, σε κανένα από τα δείγματα δεν ανιχνεύτηκε Cr.

Πίνακας 8.4: Ανάλυση βαρέων μετάλλων

ppm	Zn	Co	Cr	Cd	Mn	Ni	Fe	Cu
Δ1	0,051	0,099	< 0,001	0,01	0,017	0,01	0,106	0,058
Δ2	0,037	< 0,001	< 0,001	0,01	0,045	< 0,001	0,105	0,048
Δ3	0,088	< 0,001	< 0,001	0,01	0,126	< 0,001	0,089	0,043
Δ4	0,023	< 0,001	< 0,001	0,007	0,047	< 0,001	0,014	0,047
Δ5	0,011	< 0,001	< 0,001	0,001	0,048	0,184	0,017	0,051
Δ6	0,019	< 0,001	< 0,001	0,001	0,097	< 0,001	0,125	0,053
Δ7	0,082	0,015	< 0,001	0,019	0,128	< 0,001	0,036	0,065
Δ8	0,021	< 0,001	< 0,001	0,002	0,085	< 0,001	0,07	0,042
Δ9	0,085	< 0,001	< 0,001	0,001	0,006	< 0,001	0,037	0,054
Δ10	0,118	< 0,001	< 0,001	0,001	0,065	< 0,001	0,032	0,061
Δ11	0,058	< 0,001	< 0,001	0,012	0,129	0,141	0,084	0,049

Πίνακας 8.5: Ανάλυση ανόργανων στοιχείων

	Δ1	Δ2	Δ3	Δ4	Δ5	Δ6	Δ7	Δ8	Δ9	Δ10	Δ11
Ολική Σκληρότητα CaCO₃ (mg/l)	460	556	860	760	1080	544	520	672	960	672	780
Ανθρακική σκληρότητα CaCO₃ (mg/l)	159	339	299	159	299	439	299	309	299	309	319
Μόνιμη σκληρότητα CaCO₃ (mg/l)	300	217	561	600	781	105	221	363	661	363	461
Ca²⁺ (mg/l)	144,0	176,0	256,0	152,0	280,0	148,8	145,6	208,0	312,0	259,2	264,0
Mg²⁺ (mg/l)	24,7	28,7	54,2	93,1	93,4	42,3	38,4	37,5	44,6	6,3	29,8
K⁺ (mg/l)	6,7	6,2	5,3	8,1	18,0	2,0	2,1	4,0	2,6	3,1	3,1
Na⁺ (mg/l)	285,5	135,0	184,5	300,0	410,0	237,2	205,8	204,0	325,8	495,0	558,0
HCO₃⁻ (mg/l)	195,2	414,8	366,0	195,2	366,0	536,8	366,0	378,2	366,0	378,2	390,4
CL⁻ (mg/l)	496,5	354,6	567,4	638,3	815,6	354,6	425,5	531,9	922,0	709,2	567,4
SO₄²⁻ (mg/l)	102,5	101,5	180,0	282,5	577,0	162,5	163,0	125,0	161,75	583,5	923,7
NO₃⁻ (mg/l)	27,3	33,0	50,2	55,0	91,5	60,6	15,9	33,9	77,9	44,0	51,0
NH₄⁺ (mg/l)	0,08	0,14	0,39	0,41	0,85	4,26	0,03	0,04	1,64	0,59	1,20
PO₄³⁻ (mg/l)	0,08	0,15	0,18	0,15	0,29	0,38	0,21	0,32	0,26	0,23	0,04
SiO₂ (mg/l)	13,5	21,7	20,2	20,2	24,0	30,0	18,2	24,2	31,2	22,0	22,7
TDS (mg/l)	1296	1272	1684	1745	2677	1579	1381	1547	2246	2501	2811

8.3 Οργανικές ενώσεις – Παρασιτοκτόνα

8.3.1 Γενικά για τα παρασιτοκτόνα

Τα παρασιτοκτόνα (pesticides) είναι ουσίες ή μίγματα ουσιών που χρησιμοποιούνται κυρίως για την καταπολέμηση, ή και τον έλεγχο διαφόρων μη επιθυμητών φυτικών, ζωικών ή άλλων παρασίτων. Η δράση των παρασιτοκτόνων γενικά εστιάζει στην παρεμπόδιση μιας μεταβολικής διαδικασίας των ανεπιθύμητων οργανισμών με στόχο την παύση της αναπαραγωγής τους.

Η μεγαλύτερη κατανάλωση παρασιτοκτόνων σχετίζεται με την γεωργία. Έτσι αυτά χρησιμοποιούνται σε αγροτικές καλλιέργειες δένδρωδών και φυτών μεγάλων καλλιεργειών, σε κηπευτικές καλλιέργειες (υπαίθρου και θερμοκηπίων) αλλά και σε δασικά είδη. Στα παρασιτοκτόνα ανήκουν και οι ρυθμιστές φυτών (αποφυλλωτικά, ξηραντικά).

Τα πρώτα συνθετικά οργανικά παρασιτοκτόνα αναπτύχθηκαν τη δεκαετία του '30, ενώ η μαζική χρήση τους ξεκίνησε στα μέσα της δεκαετίας του '50 και έκτοτε έχουν αναπτυχθεί πολύ, καθώς επιτρέπουν την προστασία των καλλιεργειών και συνεπώς την αύξηση της παραγωγής, που είναι και ο βασικός στόχος της χρήσης τους.

Παράλληλα φαίνεται ότι τα παρασιτοκτόνα επηρεάζουν σε πολλά επίπεδα το περιβάλλον και πιο συγκεκριμένα τον αέρα, το έδαφος και το νερό αλλά και τους οργανισμούς (π.χ. θηλαστικά, μέλισσες, κ.λπ.) μεταξύ των οποίων και τον άνθρωπο.

Σήμερα είναι γνωστό ότι τα παρασιτοκτόνα κατέχουν σημαντική θέση στους παράγοντες ρύπανσης του περιβάλλοντος, αλλά θεωρείται ότι γίνεται σημαντική προσπάθεια ώστε να χρησιμοποιούνται βάση προδιαγραφών, προκειμένου να μειωθούν οι συνέπειες της αλόγιστης και μη ορθής χρήσης τους. Επίσης φαίνεται ότι υπάρχει μια τάση χρήσης εναλλακτικών μεθόδων προστασίας των καλλιεργειών, που είναι οικολογικές - βιολογικές και δεν δημιουργούν προβλήματα στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον.

8.3.2 Κατάταξη παρασιτοκτόνων

A. Με βάση τον οργανισμό που καταπολεμούν

Ανάλογα με τους οργανισμούς τους οποίους καταπολεμούν, τα παρασιτοκτόνα ταξινομούνται κυρίως σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: εντομοκτόνα (insecticides), ζιζανιοκτόνα (herbicides) και μυκητοκτόνα (fungicides). Επιπλέον υπάρχουν παρασιτοκτόνα για τον έλεγχο των τρωκτικών, των νηματωδών σκωλήκων, των μαλακίων (σαλιγκάρια και γυμνοσάλαγκες), των ακάρεων, αλλά και βακτηριοκτόνα, φυκοκτόνα, συντηρητικά ξύλου, αποφυλλωτικά, κ.α (Κόκουβα, 2011).

Τα εντομοκτόνα χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση ή τον έλεγχο των πληθυσμών των εντόμων που βλάπτουν τα φυτικά είδη. Συνήθως είναι οργανοφωσφορικά, καρβιμιδικά ή αλειφατικά οξέα και εστέρες αυτών, οργανοχλωριόμενα, πυρεθρινοειδή και φυσικές πυρεθρίνες κ.α.

Τα ζιζανιοκτόνα χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση ή τον έλεγχο των πληθυσμών των ζιζανίων (φυτικά παράσιτα). Συνήθως δρουν παρεμποδίζοντας την δράση κάποιων ενζύμων των φυτών – στόχων με αποτέλεσμα αυτά να πεθάνουν λόγω διακοπής μεταβολικών διεργασιών ή βασικών λειτουργιών όπως η κυτταρική διαίρεση, ενώ άλλα ζιζανιοκτόνα παρεμβαίνουν στην διαδικασία της φωτοσύνθεσης (π.χ τριαζίνες) ή παρεμποδίζουν την παραγωγή πρωτεϊνών ή λιπιδίων.

Παράλληλα τα ζιζανιοκτόνα διακρίνονται σε εκλεκτικά και μη εκλεκτικά ανάλογα με την εξειδίκευση που τα χαρακτηρίζει ως προς την καταστροφή αρκετών ειδών, λιγότερων ειδών ή ενός είδους ζιζανίου. Τέλος διακρίνονται ανάλογα με την χημική τους σύνθεση σε φαινόξυ οξέα, τριαζίνες, διπυριδία, δινιτροανιλίνες, κυκλοεξανδιόλες, κ.α.

Τα μυκητοκτόνα χρησιμοποιούνται για την καταπολέμηση ή τον έλεγχο των μυκήτων και ανάλογα με την χημική τους σύσταση διακρίνονται σε ανόργανα (θειάφι, βορδιγάλειος πολτός, κ.α), σε διμεθυλοδιθειοκαρβαμδικά, σε βενζιμιδαζολικά και σε αιθυλενιο-δισ-διθειοκαρβαμδικά (Κόκουβα, 2011).

B. Με βάση τον τρόπο εισόδου στον οργανισμό που καταπολεμούν

Διακρίνονται σε παρασιτοκτόνα επαφής ή μη συστηματικά, στομάχου, διασυστηματικά ή συστηματικά και πολλαπλής δράσης (διπλής ή τριπλής) (Κόκουβα, 2001)

Τα παρασιτοκτόνα επαφής ή μη συστηματικά δε διεισδύουν στους φυτικούς ιστούς και επομένως δε μεταφέρονται μέσω του αγγειακού συστήματος του φυτού. Τέτοιου τύπου παρασιτοκτόνα χαρακτηρίζονται ως ευαίσθητα στις επιδράσεις του καιρού (αέρας, βροχή, ηλιακό φως), αφήνοντας τα νέα φυτά που αναπτύσσονται απροστάτευτα. Τα πρώτα αγροτικά μυκητοκτόνα ήταν, ως εκ τούτου, σχεδιασμένα να προλαμβάνουν την ανάπτυξη των σπορίων των μυκήτων, αλλά ανέκανα να προστατεύσουν αποτελεσματικά το φυτό μετά την εξάπλωση του μύκητα.

Τα παρασιτοκτόνα επαφής έχουν είτε εφ' άπαξ ή αργότερο αποτέλεσμα, ενώ πολλά από αυτά δεν είναι εκλεκτικά, με αποτέλεσμα να βλάπτουν και ωφέλιμα είδη (π.χ. μέλισσες)

Τα παρασιτοκτόνα στομάχου σχετίζονται με τα τμήματα του φυτού που χρησιμοποιούνται ως τροφή και ως εκ τούτου καταπονούνται και φτάνουν στον στόμαχο του παρασίτου.

Τα διασυστηματικά ή συστηματικά παρασιτοκτόνα, μπορούν να διαπεράσουν αποτελεσματικά τη φυτική επιδερμίδα και να κινηθούν μέσω του αγγειακού συστήματος του καλλιεργήσιμου φυτού στο εσωτερικό του και να μεταφερθούν σε όλους τους ιστούς και τα όργανα του. Τα συστηματικά μυκητοκτόνα καλούνται συχνά χημειοθεραπευτικά γιατί δεν προστατεύουν μόνο ολόκληρο το φυτό από τις επιθέσεις των παρασίτων αλλά επίσης θεραπεύουν ή αναστέλλουν υφιστάμενες μολύνσεις. Επηρεάζονται ελάχιστα από τον καιρό και παρέχουν ανοσία σε όλα τα νέα φυτά που αναπτύσσονται (Κωβαίος, 2007), ενώ επιπλέον τα έντομα που δεν είναι βλαβερά παραμένουν και συνεχίζουν την δράση τους (Κόκουβα, 2011).

Τα παρασιτοκτόνα πολλαπλής δράσης, δρουν ταυτόχρονα με δύο ή τρεις από τους προηγούμενους τρόπους. Αρκετά από τα σημερινά παρασιτοκτόνα έχουν πολλαπλή δράση.

Γ. Με βάση την χημική τους δομή

Κατάταξη των παρασιτοκτόνων μπορεί να γίνει επίσης σε διάφορες χημικές ομάδες, ανάλογα με τη δραστική ουσία που περιέχουν. Αυτά είναι οι παρακάτω ομάδες (Κόκουβα, 2011)

α) χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες: Συνθετικές οργανικές ενώσεις με κυκλική δομή στην οποία άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί με χλώριο. Είναι τα πιο διαδεδομένα εντομοκτόνα και ανιχνεύονται σε όλη την βιόσφαιρα εξ αιτίας της αλόγιστης χρήσης τους κυρίως κατά το παρελθόν και του γεγονότος ότι πρόκειται για μη βιοαποικοδομήσιμες ενώσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα το DDT. Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των ενώσεων αυτών είναι : I) η σταθερότητά τους στο περιβάλλον, II) η πολύ χαμηλή διαλυτότητα στο νερό (εκτός και αν τα μόρια τους περιέχουν οξυγόνο ή άζωτο), III) η μεγάλη διαλυτότητά τους σε περιβάλλοντα παρουσία υδρογονανθράκων (π.χ οι λιπαροί ιστοί των οργανισμών) και IV) η υψηλή τοξικότητα στα έντομα και η σχετικά χαμηλότερη στον άνθρωπο.

Οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες διατηρούνται στο έδαφος για δεκαετίες. Η συγκέντρωσή τους στο υδάτινο περιβάλλον από ppt αυξάνεται στους ιστούς των ζωικών οργανισμών με αποτέλεσμα να παρατηρείται το φαινόμενο της βιοσυσσωρεύσης (10^6 - 10^8 mg/kg ιστού). Οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες των τελευταίων ετών είναι περισσότερο διαλυτοί στο νερό και έτσι κινούνται με μεγαλύτερη ευκολία στο περιβάλλον, ενώ παράλληλα είναι εύκολα λιποδιαλυτοί. Απουσία οξυγόνου και φωτός διασπώνται αργά και απορροφώνται από τους οργανισμούς περνώντας από τον έναν κρίκο της τροφικής αλυσίδας στον επόμενο , με αποτέλεσμα να βιοσυσσωρεύονται στους ανώτερους καταναλωτές, όπως και στον άνθρωπο.

β) οργανοφωσφορικοί εστέρες: Ενώσεις που περιέχουν φώσφορο, προέρχονται από φωσφορικά οξέα και περιέχουν συνδυασμό οξυγόνου, αζώτου, άνθρακα και θείου. Χαρακτηρίζονται από ευρύ φάσμα δράσης στα έντομα, αστάθεια, μικρή διάρκεια δράσης και ταχεία διάσπαση προς μη τοξικά προϊόντα. Πολλά από αυτά έχουν αντικαταστήσει τα οργανοχλωριωμένα, ορισμένα είναι διασυστηματικά, τα περισσότερα είναι εντομοκτόνα επαφής και στομάχου, ενώ μερικά είναι σε μορφή ατμών και συνεπώς προσλαμβάνονται από τα έντομα με την αναπνοή. Τα εντομοκτόνα αυτά αποικοδομούνται ευκολότερα στο περιβάλλον από ότι τα οργανοχλωριωμένα αλλά είναι πιο τοξικά στους χρήστες και στην πανίδα.

γ) καρβαμιδικά , θεικαρβαμιδικά, αλειφατικά οξέα και εστέρες αυτών: Παράγωγα του καρβαμιδικού οξέως, με μικρή διάρκεια ζωής στο περιβάλλον. Όταν αντιδρούν με το νερό μετατρέπονται σε απλά μη τοξικά προϊόντα. Μερικά είναι διασυστηματικά, δεν αποτελούν μεγάλο πρόβλημα για το περιβάλλον σε σχέση με τα οργανοχλωριωμένα αλλά αποτελούν πρόβλημα τοξικότητας για τον άνθρωπο.

δ) ενώσεις των χλωρο- και αμινο- τριαζινών: Διακρίνονται οι συμμετρικές και ασύμμετρες ανάλογα με την θέση των ατόμων του αζώτου στον τριαζινικό δακτύλιο. Είναι ζιζανιοκτόνα και επειδή προσροφώνται στα κολλοειδή του εδάφους, δεν μετακινούνται εύκολα στα κατώτερα στρώματα του εδαφικού υποβάθρου.

ε) Διπυριδύλια: Ενώσεις αδρανείς στο σκοτάδι και έντονα δραστικές στο φως, ζιζανιοκτόνα.

στ) Φαινοξυ-οξέα: Ζιζανιοκτόνα με γνωστότερο το 2,4 – D.

ζ) ενώσεις της ομάδας των ουριών, σουλφονουλουρίες: Ζιζανιοκτόνα και ρυθμιστές ανάπτυξης με μεγάλη δραστηριότητα.

η) φυσικές πυρεθρίνες και πυρεθρινοειδή: Είναι φυτικές ουσίες που εκχυλίζονται από τα άνθη του είδους *Crysanthemum cinerariaefolium* (οικ. Compositae). Είναι μίγμα από τέσσερις ενεργές ουσίες (πυρεθρίνη I και II και σινερίνη I και II) και έχουν σύνθετη δομή. Οι εστέρες αυτοί είναι έλαια διαλυτά σε αλκοόλες, ακετόνη και πετρελαιοειδή αλλά αδιάλυτα στο νερό και κατατάσσονται σε εντομοκτόνα επαφής και στομάχου με χαμηλή τοξικότητα και υπολλειμματικότητα 2-4 εβδομάδων. Οι συνθετικές πυρεθρίνες (πυρεθρινοειδή) είναι συνθετικά παράγωγα των πυρεθρινών, και διαχωρίζονται σε δύο τύπους, τύπου I, όπου απουσιάζει από το μόριό τους η α-κυανοομάδα και είναι πολύ τοξικά και τα τύπου II, τα οποία φέρουν α-κυανοομάδα. Τα πυρεθρινοειδή είναι περισσότερο αποτελεσματικά, περιέχουν χλώριο και έτσι έχουν δυνατότητα διατήρησης στο περιβάλλον αν και αποσυντίθενται από το φως.

ι) Δινιτροανυλίνες: Ζιζανιοκτόνα (mitotic poisons, microtubule disruptors)

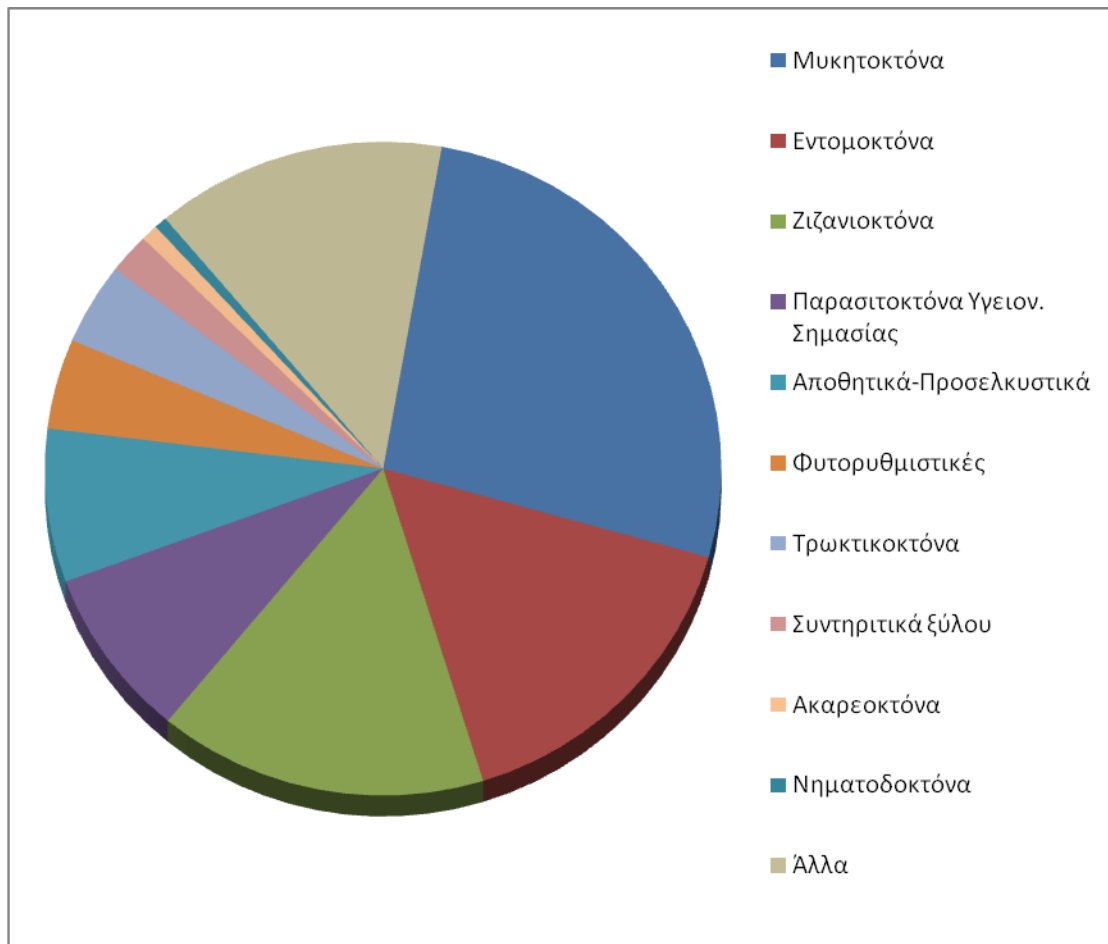
κ) Στρομπιλουρίνες: Μυκητοκτόνα

8.3.3 Παρασιτοκτόνα που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα

Τα σκευάσματα φυτοπροστατευτικών ουσιών και βιοκτόνων που χρησιμοποιούνται στην Ελλάδα είναι συνολικά 2.177 σύμφωνα με τα στοιχεία του αρχείου του Υπουργείου Γεωργίας, Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος. Από το σύνολο των ουσιών αυτών, τα μυκητοκτόνα κατέχουν την πρώτη θέση (26%), ακολουθούν τα εντομοκτόνα (16%), τα ζιζανιοκτόνα (16%), τα παρασιτοκτόνα υγειονομικής σημασίας (8%), τα απωθητικά-προσελκυστικά (8%), οι φυτορυθμιστικές ουσίες (4,5%), τα τρωκτικοκτόνα (4,5%), τα συντηρητικά ξύλου (2,5%), και τέλος τα νηματωδοκτόνα (<1%) και ακαρεοκτόνα (<1%) (Σχήμα 8.2) (Παράρτημα 3, 4, 5)

8.3.4 Μέθοδοι προσδιορισμού παρασιτοκτόνων

Για τον προσδιορισμό των παρασιτοκτόνων έχει αναπτυχθεί μεγάλη ποικιλία μεθόδων, ανάλογα με την πρώτη ύλη που θα αναλυθεί, όπως: 1) τρόφιμα και 2) περιβαλλοντικά δείγματα (υδατικά ή έδαφος)



Σχήμα 8.3: Ποσοστιαία κατανομή χρήσης φυτοπροστατευτικών ουσιών και βιοκτόνων στην Ελλάδα .

8.3.4.1 Μέθοδοι προσδιορισμού σε τρόφιμα

Για την Ευρωπαϊκή Ένωση και συνεπώς και την Ελλάδα , οι πιστοποιημένες μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων και παρασιτοκτόνων σε τρόφιμα αφορούν κυρίως σε UPLC-MS-MS , LC/MS/MS, GC-MS-MS και ακολουθούν την οδηγία SANCO/ 12495/2011 της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Παραδείγματα αναλυτών αναφέρονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8.6) (πηγή ΕΔΥΔ-Μπενάκειο και Agrofarm). Σημειώνεται ότι δεν υπάρχει πιστοποιημένη μέθοδος ανίχνευσης στα τρόφιμα για την Terbutylazine.

Πίνακας 8.6: Επιλεγμένα τρόφιμα, οργανικές ουσίες και πιστοποιημένες μέθοδοι ανίχνευσης

<p>Φρούτα και λαχανικά με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό (πυρηνόκαρπα, μηλοειδή, καρποφόρα λαχανικά, φυλλώδη λαχανικά, εσπεριδοειδή, κονδυλώδη-ριζωματώδη λαχανικά με στέλεχος, μικροί καρποί, τροπικά φρούτα, ψυχανθή, κράμβες, βολβώδη λαχανικά, φρέσκα αρτυματικά φυτά, διάφορα μεμονωμένα, κατηγορίες όπως αναφέρονται στους Κανονισμούς EK 396/2005 και EK 178/2006)</p>	<p>Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acibenzolar-S-methyl, Aldicarb, Aldicarb sulfone, Aldicarb sulfoxide, Ametryn, Atrazine, Azaconazole, Azamethiphos, Azinphos methyl, Azoxystrobin, Beflubutamid, Benalaxyl-M, Benthiavalicarb-isopropyl, Bitertanol*, Boscalid, Bromuconazole, Buprimate, Buprofezin*, Butocarboxim sulfoxide, Butralin, Carbaryl, Carbenfuran, Carbofuran, Carbofuran 3hydroxy, Carbofuran 3-keto, Carfentrazone-ethyl, Carpropamid, Chlorantraniliprole, Chlorbomuron, Chloridazon, Chlormequat chloride, Chloprofam, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Chlorsulfuron, Cinidon-ethyl, Clodinafop-propargyl, Clofentezine, Cloquintocet-mexyl, Cloransulam-methyl, Clotdianidin, Cyanazine, Cyazofamid, Cycloate, Cymoxanil, Cyproconazole, Cyprodinil, Demeton-S- methyl, Demeton-S- methyl sulfone, Desmedipham, Desmethryn, Diazinon, Dichlofluanid*, DMSA (degr. dichlofluanid), Dichlorvos, Diclobutrazole, Diclosulam, Dicrotophos, Diethofencarb, Difenconazole, Diflubenzuron, Dimethenamid, Dimethoate, Dimethomorph, Dimoxystrobin, Diniconazole, Diphenamid, Diuron, Dodemorph, Dodine, Emamection benzoate, Epoxiconazole, EPTC, Etaconazole, Ethiofencarb sulfone, Ethiofencarb sulfoxide, Ethion, Ethiprole, Ethirimol, Ethofumesate, Ethoprofos, Etofenprox, Etoxazole, Famoxadone, Fenamidone, Fenamiphos, Fenarimol, Fenazaquin, Fenbuconazole, Fenhexamid, Fenoxycarb, Fenoxypyr-P-ethyl, Fenpropimorph, Fenpropidin, Fenpyroximate, Fenthion, Fenthion oxon, Fenthion sulfoxide, Fenthoate, Fluazifop-P, Fluazifop-P-butyl, Fludioxonil, Flufenacet, Flufenoxuron, Flumioxazin, Fluoxastrobin, Flupicolid, Fluquinconazole, Fluroxypyr-methyl, Flusilazole, Flutolanil, Flutriafol, Forchlorfenuron, Fosthiazate, Fuberidazole, Furalaxyl, Furathiocarb, Halofenozide, Haloxyfop, Haloxyfop-ethoxyethyl, Hexaconazole, Hexaflumuron, Hexazinone,</p>	<p>UPLC-MS-MS με QuEChERS και SPE βασισμένη στις:</p> <p>1. Lehotay <i>et al.</i>: AOAC Vol.88, No.2, 2005 (Modified), 615-629</p> <p>2. SANCO/12495/2011 of the European Commission Για το Imidacloprid επίσης : LC/MS/MS με QuEChERS (official method of AOAC 2007.01, EN 15662 : 2008)</p>
---	--	--

	<p>Hexythiazox, Imazalil, Imazamethabenz-methyl, Imazaquin, Imidacloprid, Indoxacarb, Iprovalicarb, Isoprocarb, Isoprothiolane, Isoproturon, Isoxaflutole, Isoxathion, Kresoxim-methyl, Lenacil, Linuron, Lufenuron, Malathion, Mandipropamid, Mecarbam, Mefenacet, Mepanipyrim, Mephosfolan, Mepronil, Metabenzthiazuron, Metalaxyl, Metamitron, Metazachlor, Metconazole, Methamidophos*, Methidathion, Methiocarb, Methiocarb sulfone, Methiocarb sulfoxide, Methomyl, Methoprotryn, Methoxyfenozide, Metobromuron, Metolcarb, Metoxuron, Metribuzin, Mevinphos, Monocrotophos, Monolinuron, Myclobutanil, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Nitenpyram, Norflurazon, Novularon, Nuarimol, Ofurace, Omethoate, Oxadixyl, Oxamyl, Oxamyl-oxime, Oxycarboxin, Oxydemeton-methyl</p> <p>Paclobutrazole, Penconazole, Pencycuron, Pendimethalin, Penoxsulam, Pethoxamide, Phenmedipham, Phorate sulfoxide, Phosmet, Phosphamidon, Phosalone, Picolinafen, Picoxystrobin, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimicarb desmethyl, Pirimicarb desmethylformamido, Pirimiphos-methyl, Prochloraz, Profam, Profenofos, Promecarb, Prometryn, , Propargite, Propaquizafop, Propazine, Propiconazole, Propoxur, Propyzamide, Prosulfacarb, Pymetrozine, Pyraclostrobin, Pyraflufen-ethyl, Pyrazophos, Pyridaben, Pyridate, Pyridaphenthion, Pyridate degradation, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinoxyfen, Quizalofop-P-ethyl, Simazin, Simeconazole, Spinosad A*, Spinosad D*, Spirodiclofen, Spiroxamine, Spiromesifen, Sulfotep, Tebuconazole, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebuthiuron, Teflubenzuron, Terbumeton, Terbutylazine, Terbutryn, Tetraconazole, Thiabendazole, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiodicarb*, Thiofanox sulfone, Thiofanox sulfoxide, Thiometone, Thiometon sulfone, Thiometon sulfoxide, Thiophanate-methyl, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid*, DMST (degr. tolyfluanid), Triadimefon, Triadimenol, Triasulfuron, Triazophos, Trichlorfon, Tricyclazole, Trifloxystrobin, Triflumizole, Triflumuron, Triforine, Trimethacarb,</p>	
--	--	--

	Tritoconazole, Vamidothion, Vamidothion sulfoxide, Zoxamide	
Φρούτα και λαχανικά με υψηλή περιεκτικότητα σε νερό (πυρηνόκαρπα, μηλοειδή, καρποφόρα λαχανικά, φυλλώδη λαχανικά, εσπεριδοειδή, κονδυλώδη-ριζωματώδη, λαχανικά με στέλεχος, μικροί καρποί, τροπικά φρούτα, ψυχανθή, κράμβες, βολβώδη λαχανικά, φρέσκα αρτυματικά φυτά, διάφορα μεμονωμένα, κατηγορίες όπως αναφέρονται στους Κανονισμούς ΕΚ 396/2005 και ΕΚ 178/2006)	2,3,5-Trimethocarb, Aclonifen, Acrinathrin, Alachlor, Aldrin, Ametryn, Azinphos-ethyl, Benfluralin, Bifenthrin, Bromacil, Bromofos-methyl, Bromophos-ethyl, Bromopropylate, Butafenacil, Cadusafos, Chlorfenson, Chlorobenzilate, Chlortal-methyl, Clethodim, Clomazon, Coumaphos, Cyanofenphos, Cyanofos, Cychalothrin-lambda, Cyfluthrin, Cypermerhrin, DDD-o,p', DDT-p,p', DDE-o,p', DDE-p,p', Dichlobenil, Dichlofenthion, Dichloran, Dicofol deg., Dieldrin, Diflufenican, Diphenylamine, Dipropethrin, Disulfoton, Endosulfan a, Endosulfan b, Endosulfan Sulfate, Endrin, EPN, Esfenvalerate, Ethofenprox, Ethoprosfos, Ethridiazole, Fenchlorfos, Fenitrothion, Fenpropathrin, Fenson, Fensulfothion, Fenvalerate, Fipronil, Fluchloroanilin, Flucytrinate, Fluotrimazol, Fluvalinate Tau, Fonofos, Halfenprox, HCH-a, HCH-b, HCH-d, Heptachlor, Heptachlor epoxide endo, Heptenofos, Iprobenfos, Isazofos, Isodrin, Isofenphos, Isofenphos methyl, Jodfenphos, Lephophos, Lindane, Mefenpyr-diethyl, Methacrifos, Methoxychlor, Metolachlor, Mirex, Nitalin, Nitrapyrin, Nitrofen, Nitrothal-isopropyl, Orthopheniphenol, Oxadiazon, Oxifluorfen, Parathion Ethyl, Parathion methyl, Pentachloroanilin, Pentachloroanisole, Permethrin, Phencapton, Phentoate, Procymidone, Profluralin, Propachlor, Propanil, Propetamphos, Propham, Prothiofos, Pyrimifos Ethyl, Quinalfos, Quinoxifen, Quintocene, S-421, Sulprofos, Tecnazene, Tefluthrin, Terbacil, Tetrachlorvinphos, Tetradifon, Tetramethrin, Tetrasul, Transfluthrin, Triadimefon, Triallat, Trichloronate, Trifluralin, Vinclozolin,	GC-MS-MS με QuEChERS και SPE βασισμένη στις: 1. Lehotay <i>et al.</i>: AOAC Vol 88, No.2, 2005 (Modified) 2. SANCO/12495/2011 of the European Commission

8.3.4.2 Μέθοδοι προσδιορισμού σε περιβαλλοντικά δείγματα

Για την Ευρωπαϊκή Ένωση και συνεπώς και την Ελλάδα, οι πιστοποιημένες μέθοδοι προσδιορισμού υπολειμμάτων φυτοφαρμάκων και παρασιτοκτόνων σε νερό αφορούν κυρίως σε UPLC-MS-MS , GC/ECD/MS και ακολουθούν την οδηγία SANCO/12495/2011 της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Παραδείγματα αναλυτών αναφέρονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 8.7) (πηγή ΕΔΥΔ- Μπενάκειο και Agrofarm). Σημειώνεται ότι δεν υπάρχει πιστοποιημένη μέθοδος ανίχνευσης στο νερό, για τα

Oxyfluorfen και Diphenylamine, ενώ υπάρχει για το Imidacloprid από το Γενικό Χημείο του κράτους.

Πίνακας 8.7: Ύδατα, οργανικές ουσίες και πιστοποιημένες μέθοδοι ανίχνευσης

<p>Νερά (Πόσιμα, επιφανειακά, γεώτρησης)</p>	<p>Abamectin, Acetamiprid, Acibenzolar-S-methyl, Alanycarb, Aldicarb sulfone, Aldicarb sulfoxide, Ametryn, Atrazine, Azaconazole, Azamethiphos, Azinphos methyl, Azoxystrobin, Beflubutamid, Benalaxyl-M, Benthialyvalcarb-isopropyl, Bitertanol, Boscalid, Bromuconazole, Buprimate, Buprofezin, Butocarboxim sulfone, Butralin, Carbaryl, Carbendazim, Carbofuran, Carbofuran 3hydroxy, Carbofuran-3-keto, Carfentrazone-ethyl, Carpropamid, Chlorantranilliprole, Chlorbomuron, Chloridazon, Chlorprofam, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos-methyl, Chlorsulfuron, Clofentenzine, Cinidon-ethyl, Clodinafop, Clodinafop-propargyl, Cloquintocet-mexyl, Cloransulam-methyl, Clotdianidin, Cyanazine, Cyazofamid, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Demeton-S-methyl sulfone, Desmedipham, Desmethryn, Diazinon, Dichlofluanid, Diclobutrazole, Diclosulam, DMSA (degr. dichlofluanid), Dicrotophos, Diethofencarb, Difenconazole, Diflubenzuron, Dimethenamid, Dimethoate, Dimethomorph, Dimoxystrobin, Diniconazole, Diuron, Dodemorph, Dodine, Emamection benzoate, Epoxiconazole, Etaconazole, Ethiofencarb sulfone, Ethiofencarb sulfoxide, Ethion, Ethiprole, Ethirimol, Ethofumesate, Etofenprox, Etoxazole, Famoxadone, Fenamidone, Fenarimol, Fenazaquin, Fenbuconazole, Fenhexamid, Fenoxycarb, Fenpropimorph, Fenpropidin, Fenpyroximate, Fenthion sulfoxide, Fenthioate, Fluazifop-P, Fluazifop-P-butyl, Fludioxonil, Flufenacet, Flufenoxuron, Flumioxazin, Fluoxastrobin, Flupicolid, Fluquinconazole, Fluroxypyr-meptyl, Flusilazole, Flutolanil, Flutriafol, Forchlorfenuron, Fosthiazate, Fuberitazole, Furalaxyl, Furathiocarb, Halofenozide, Haloxyfop, Haloxyfop-ethoxyethyl, Hexaconazole, Hexaflumuron, Hexazinone, Hexythiazox, Imazalil, Imazamethabenz-methyl, Imazaquin, Imazethapyr, Imidacloprid, Indoxacarb, Iprovalicarb, Isoprocarb,</p>	<p>Τροποποιημένη μέθοδος UPLC-MS-MS με SPE βασισμένη στις:</p> <p>1. Application of ultra performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry to the analysis of priority pesticides in groundwater. Journal of Chromatography A , Vol. 1109, p. 222-227 , 2006</p> <p>2. SANCO/ 12495/2011 of the European Commission</p> <p>3. ΚΥΑ Υ2/2600/2001 και την τροποποίηση αυτής ΚΥΑ Αριθμ. ΔΥΓ2 / Γ.Π οικ.38295 για την ποιότητα του πόσιμου νερού Για την Terbutylazine επίσης: GC/ECD/MS ECD= ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων</p>
--	--	--

	<p>Isoprothiolane, Isoproturon, Isoxaflutole, Isoxathion, Kresoxim-methyl, Lenacil, Linuron, Lufenuron, Malathion, Mandipropamid, Mecarbam, Mefenacet</p> <p>Mepanipyrim, Mephosfolan, Mepronil, Metabenzthiazuron, Metalaxyl, Metamitron, Metazachlor, Metconazole, Methidathion, Methiocarb, Methiocarb sulfone, Methiocarb sulfoxide, Methomyl, Methoprotryn, Methoxyfenozide, Metobromuron, Metoxuron, Metribuzin, Monocrotophos, Monolinuron, Myclobutanil, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Novaluron, Nuarimol, Ofurace, Omethoate, Oxadixyl, Oxamyl, Oxamyl-oxime, Oxycarboxin, Oxydemeton-methyl, Paclobutrazole, Penconazole, Pencycuron, Pendimethalyn, Penoxsulan, Pethoxamide, Phenmedipham, Phorate sulfoxide, Phosmet, Phosphamidon, Phosalone, Picolinafen, Picoxystrobin, Piperonyl butoxide, Pirimicarb, Pirimicarb-desmethyl Pirimicarb-desmethylformamido, , Pirimiphosmethyl, Prochloraz, Profenofos, Promecarb, Prometryn, Propaquizalofop, Propargite, Propazine, Propiconazole, Propoxur, Propyzamide, Prosulfacarb, Pymetrozine, Pyraclostrobin, Pyraflufen-ethyl, Pyrazophos, Pyridaben, Pyridaphenthion, Pyridate, Pyridate degradation, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyrimidifen, Pyriproxyfen, Quinoxyfen, Quizalofop-P-ethyl, Simazin, Simeconazole, Spinosad A, Spinosad D, Spirodiclofen, Spiromesifen, Spiroxamine, Tebuconazole, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebuthiuron, Teflubenzuron, Terbumeton, Terbutylazine, Terbutryn, Tetraconazole, Thiabendazole, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiodicarb, Thiofanox sulfone, Thiofanox sulfoxide, Thiometon sulfone, Thiometon sulfoxide, Tolclophos-methyl, Tolyfluanid, DMST (degr. tolyfluanid), Triadimefon, Triadimenol, Triasulfuron, Triazamate, Triazophos, Trichlorphon, Tricyclazole, Triflumuron, Trifloxystrobin, Triflumizole, Triforine, Trimethacarb, Tritoconazole, Vamidothion, Vamidothion-sulfone, Zoxamide</p>	
--	---	--

Γενικότερα όμως έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια διάφορες μέθοδοι προσδιορισμού των πέντε αναλυτών που εξετάζονται και στην παρούσα εργασία όσον αφορά την παρουσία τους στο νερό (επιφανειακό και υπόγειο). Οι μέθοδοι αυτές διαφέρουν είτε ως προς την επεξεργασία των δειγμάτων και τον καθαρισμό τους, είτε ως προς την μέθοδο ανίχνευσης του αναλύτη.

Πιο συγκεκριμένα, για την Terbutylazine οι μέθοδοι προσδιορισμού που έχουν αναφερθεί αφορούν κυρίως **1)** ανίχνευση με UPLC-MS/MS και προετοιμασία δείγματος με SPE (Kalogridi et al, 2014), **2)** ανίχνευση με GC-MS και SPE (Botitsi et al, 2011, Terzopoulou et al, 2014), **3)** GC-MS ή και LC-MS με προετοιμασία δείγματος με υγρή-υγρή εκχύλιση (José Robles-Molina et al, 2014), **5)** ανίχνευση με LC-MS/MS και προετοιμασία δείγματος με SPE ή QuEChERS (Masiá et al, 2013).

Για την Oxyfluorfen οι μέθοδοι προσδιορισμού που έχουν αναφερθεί αφορούν σε : **1)** SPE-GC-MS (Peček 2013), **2)** GC-MS ή και LC-MS με προετοιμασία δείγματος με υγρή-υγρή εκχύλιση (José Robles-Molina et al, 2014) και διάφορες παραλλαγές αυτών.

Για την Imidacloprid οι μέθοδοι προσδιορισμού αφορούν σε ανίχνευση με **1)** LC-MS/MS και προετοιμασία δείγματος με SPE ή QuEChERS (Masiá et al, 2013), **2)** HPLC αντίστροφης φάσης με ανιχνευτή UV (Samnani et al, 2011), **3)** με χρήση τροποποιημένων νανοσωματιδίων χρυσού (με ιοντικό υγρό ιμιδαζολίου) όπου τα νανοσωματίδια αλλάζουν χρώμα ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του εντομοκτόνου (Xiaoyan Zhang et al, 2014), κ.α.

Τέλος για την Dithenylamine οι μέθοδοι προσδιορισμού αφορούν σε GC-MS ή και LC-MS με προετοιμασία δείγματος με υγρή-υγρή εκχύλιση (José Robles-Molina et al, 2014) ή SPE (Boyd JM et al , 2011) και διάφορες παραλλαγές αυτών .

8.3.4.3 Μέθοδοι προκατεργασίας δειγμάτων

Η προετοιμασία δειγμάτων για ανάλυση παρασιτοκτόνων εξαρτάται από το είδος του υλικού – μήτρα και συνήθως περιλαμβάνει εκχύλιση, καθαρισμό και συγκέντρωση πριν από τις τεχνικές ανάλυσης με LC-MS ή GC-MS. Μερικές φορές υλικά όπως το νερό αναλύονται με LC-MS χωρίς προηγούμενη κατεργασία (Huang, Chen, & Shen, 2006, Greulich & Alder, 2008, Huang, Mayer, & Yokley, 2008). Στις περισσότερες όμως περιπτώσεις, για αναλύσεις σε τρόφιμα και νερό, είναι απαραίτητη κάποια προκατεργασία προκειμένου να απομονωθούν οι προς ανάλυση ουσίες ή να απομακρυνθούν ουσίες που πιθανά δημιουργούν πρόβλημα στην μέθοδο, κ.α.

Η εκχύλιση (SE) είναι η διαδεδομένη μέθοδος προκατεργασίας δειγμάτων για την ανάλυση παρασιτοκτόνων. Επειδή κατά την ανάπτυξη μεθόδων ανάλυσης απαιτείται ανάκτηση για μεγάλο αριθμό αναλυτών, συνήθως χρησιμοποιούνται διαλύτες με μέτρια πολικότητα για την SE. Μεταξύ αυτών των διαλυτών είναι το ακετονιτρίλιο (Caboni et al., 2008, Sarais et al., 2008), οξείκος αιθυλεστέρας σε συνδυασμό με άνυδρο θειικό νάτριο (Pan, Xia, & Liang, 2008, Schurek et al., 2008a), μεθανόλη (Stahnke, Reemtsma, & Alder, 2009), ακετόνη (Grimalt et al., 2007), διχλωρομεθάνιο (Tokman et al., 2009) ή μίγματα διαλυτών (Fernandez Moreno et al., 2006; Pang et al., 2006b). Συχνά στην διαδικασία εκχύλισης χρησιμοποιούνται υπέρηχοι, έτσι ώστε να

αυξηθεί η απόδοση της εκχύλισης και να μειωθεί ο χρόνος της διαδικασίας. Προκειμένου να διευκολυνθεί η απόδοση του αναλύτη, σε συγκεκριμένες τιμές pH, συχνά χρησιμοποιούνται φορμικό οξύ (Botitsi, 2011), μπάφερς (Esparza, Moyano, & Galceran, 2009), μοναβασικό ανθρακικό νάτριο και υδροξείδιο του νατρίου (Botitsi, 2011).

Η “μέθοδος Luke” (Kruves et al, 2008) ή η τροποποιημένη “μέθοδος Luke” (Mol et al, 2008) μπορεί να περιγραφεί ως μια δύο-επιπέδων εκχύλιση SE. Στην τεχνική αυτή περιλαμβάνονται η εκχύλιση υγρού υπό πίεση (PLE), η οποία φαίνεται η πιο ενδιαφέρουσα και χρήσιμη (Cho et al, 2008), και η τεχνική της επιταχυνόμενης εκχύλισης με διαλύτη (ASE).

Από τις πιο δημοφιλείς μεθόδους καθαρισμού είναι ο διαχωρισμός υγρού – υγρού (LLP) και η εκχύλιση στερεάς φάσης (SPE). Η LLP είναι η μέθοδος διαχωρισμού συστατικών σύμφωνα με την διαλυτότητά τους σε διαφορετικούς διαλύτες, συνήθως νερό και έναν οργανικό διαλύτη. Η εκχύλιση στερεάς φάσης αντικαθιστά συνήθως την προηγούμενη.

Ένα από τα πιο σημαντικά σημεία της SPE είναι η επιλογή του προσροφητικού υλικού. Υπάρχουν πολλά διαθέσιμα υλικά. Μερικά από αυτά είναι (Botitsi, 2011):

- reversed-phase octadecyl silica (RP-C18)
- decyl silica (RP-C8)
- OasisMCX
- Cation exchange/reverse phase mixed-mode Nexus ABS
- Γραφίτιτοποιημένος άνθρακας
- aminopropyl (-NH₂) adsorbents with weak anionexchange and polar capabilities
- Florisil
- polystyrene–divinylbenzene materials
- νανοσωλήνες άνθρακα

Επίσης έχουν αναφερθεί αυτοματοποιημένες τεχνικές SPE ενοποιημένες με LC-MS, προκειμένου να μειωθεί ο χρόνος και το κόστος κατεργασίας των προς ανάλυση δειγμάτων.

Σε μερικές περιπτώσεις, όπως σε δείγματα λιπαρών ιστών, χρησιμοποιείται η τεχνική της χρωματογραφίας gel-permeation (GPC) μόνη της ή συνδυασμένη με SPE ή η τεχνική της χρωματογραφίας counter-current (CCC) (Botitsi et al, 2011).

Η μέθοδος QuEChERS (quick, easy, cheap, effective, rugged, safe) είναι μια κατάλληλη μέθοδος, η οποία περιλαμβάνει απομόνωση-εκχύλιση και καθαρισμό, η οποία κερδίζει έδαφος τα τελευταία χρόνια (Anastassiades et al., 2003, Lehotay et al., 2005). Ο διαλύτης που χρησιμοποιείται συνήθως είναι το ακετονιτρίλιο, ενώ περιλαμβάνονται και άλλες τροποποιήσεις στην κλασική QuEChERS, όπως ρύθμιση του pH, προσθήκη αλάτων και προσροφητικών (Botitsi et al, 2011).

Η μικροεκχύλιση στερεάς φάσης (Solid phase microextraction, SPME) αναπτύχθηκε για να καλύψει την ανάγκη ταχείας δειγματοληψίας και προετοιμασίας δείγματος,

τόσο στο εργαστήριο, όσο και στον χώρο δειγματοληψίας. Έχει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι άλλων συμβατικών τεχνικών διαχωρισμού διότι συνδυάζει δειγματοληψία, προετοιμασία δείγματος και άμεση μεταφορά του αναλύτη σε ένα κλασικό σύστημα αεριο- ή υγρο-χρωματογραφίας, ελαχιστοποιώντας την απώλεια του αναλύτη λόγω των πολυσταδιακών διεργασιών.

Πρόκειται για μια διαδικασία δύο σταδίων που περιλαμβάνει ταυτόχρονη εκχύλιση και προσυγκέντρωση των αναλυτών από τη μήτρα των δειγμάτων. Στο πρώτο στάδιο, μια ίνα τετηγμένης πυριτίας (SiO_2) επικαλυμμένη με μια στατική φάση (επίστρωση, coating) από πολυμερές υλικό, εκτίθεται στη μήτρα του δείγματος και ο αναλύτης κατανέμεται μεταξύ της μήτρας και του πολυμερούς υλικού της στατικής φάσης. Στο δεύτερο στάδιο, η ίνα με τους αναλύτες μεταφέρεται στον εισαγωγέα του αναλυτικού οργάνου για εκρόφηση, διαχωρισμό και ποσοτικοποίηση. Δεν απαιτείται ενδιάμεσο στάδιο καθαρισμού λόγω της μεγάλης εκλεκτικότητας του πολυμερούς υλικού.

Είναι μια γρήγορη, ευαίσθητη, εύκολα αυτοματοποιούμενη, οικονομική και χωρίς χρήση διαλυτών, μέθοδος προετοιμασίας δείγματος για ανάλυση με αεριο- ή υγρο-χρωματογραφία. Η τεχνική αυτή επιτρέπει την επίτευξη ορίων ανίχνευσης της τάξης των 5-50 ng/L (ppt) για πτητικά, ημι-πτητικά και μη πτητικά συστατικά με καλή γραμμικότητα και ευαισθησία.

Οι πρώτες συσκευές για την τεχνική βασίζονταν σε μια απλή τροποποίηση εμπορικών μικροσυρίγγων εισαγωγής δειγμάτων (μέχρι λίγων μL) σε χρωματογράφους με ενσωμάτωση σε αυτές πολυμερών ινών. Σήμερα οι συσκευές για SPME, έχουν εξελιχθεί και εξειδικευτεί πολύ.

Η επιλογή της ίνας που θα χρησιμοποιηθεί είναι πολύ σημαντική. Χρησιμοποιούνται carbowax templated resin, poly(dimethylsiloxane/dimethylbenzene και πολυακρυλικές ίνες κ.α (Botitsi et al, 2011).

Υπάρχουν επίσης οι τεχνικές SBSE, HF-LPME, SDME της SPME.

Θα αναφερθούμε αναλυτικότερα στην **SPE**, διότι αυτήν χρησιμοποιήσαμε για την επεξεργασία των δειγμάτων μας σε αυτή την εργασία.

8.3.4.4 SPE

Η εκχύλιση στερεάς φάσης (solid phase extraction, SPE) αποτελεί μια ευρύτατα χρησιμοποιούμενη σύγχρονη τεχνική προετοιμασίας του δείγματος που πρόκειται να αναλυθεί. Σύμφωνα με τους Μπακέα-Ευσταθίου (2008, Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας Πανεπιστημίου Αθηνών), η SPE χρησιμοποιείται κυρίως για τις ακόλουθες αναλυτικές διαδικασίες :

i) Προσυγκέντρωση (pre-concentration) της προσδιοριζόμενης ουσίας – αναλύτη, από μεγάλους όγκους δειγμάτων. Σε πολλές περιπτώσεις η ευαισθησία των διάφορων αναλυτικών μεθόδων είναι σχετικά χαμηλή σε δείγματα στα οποία ο αναλύτης βρίσκεται σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Επιπλέον η παρουσία διάφορων ενώσεων στο αρχικό δείγμα είναι πολύ πιθανό να παρεμποδίζει την απευθείας μέτρηση (άμεση εισαγωγή του δείγματος στην αναλυτική συσκευή). Στις περιπτώσεις

αυτές μεγάλοι όγκοι δειγμάτων (αερίων ή υγρών) υπόκεινται σε διαδικασία SPE έτσι, ώστε η συνολική ποσότητα του αναλύτη να "παγιδευτεί" στον μικρό όγκο της στερεάς φάσης από την οποία μπορεί να παραληφθεί εύκολα με μικρό όγκο διαλύτη, συγχρόνως απαλλαγμένη από άλλα συστατικά που θα παρεμπόδιζαν τη μέτρηση.

ii) Καθαρισμός δείγματος. Με τη διαδικασία της SPE συχνά επιδιώκεται η δέσμευση ουσιών από τα δείγματα οι οποίες παρεμποδίζουν μια διαδικασία μέτρησης και όχι ο ίδιος ο αναλύτης.

iii) Χρονοπρογραμματιζόμενες δειγματοληψίες πεδίου (time-programmed field sampling). Η διαδικασία της SPE είναι απλή και συχνά μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα εκτός εργαστηρίου. Έτσι, με τη SPE μπορούν να πραγματοποιείται αυτοματοποιημένη/προγραμματισμένη δειγματοληψία (π.χ. αέρα μιας περιοχής ή φυσικών υδάτων σε ένα ή περισσότερα σημεία ενός ποταμού) σε τακτά χρονικά διαστήματα. Στις συσκευές της SPE, συλλέγονται και κρατούνται τα υπό μέτρηση συστατικά και μετά το πέρας όλων των δειγματοληψιών, οι συσκευές αυτές μεταφέρονται στο εργαστήριο όπου μετρείται κατά μαζικό τρόπο το περιεχόμενο της κάθε συσκευής στην υπό μέτρηση ουσία.

Η SPE χρησιμοποιείται κυρίως για την επεξεργασία υγρών δειγμάτων και την εκχυλιστική δέσμευση από αυτά ημιπτητικών ή μη πτητικών ενώσεων.

➤ SPE "αντίστροφης φάσης"

Οι διαχωρισμοί αντίστροφης φάσης πραγματοποιούνται με κατανομή της προσδιοριζόμενης ουσίας - "αναλύτη", μεταξύ ενός πολικού ή μετρίως πολικού διαλύτη (π.χ. ύδατος) ή "μήτρας" (matrix) και μιας μη πολικής στατικής φάσης. Ο αναλύτης μπορεί να είναι ουσία μέσης πολικότητας ή μη πολική.

Από τις κυριότερες στατικές φάσεις που χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση στερεάς φάσης είναι η πυριτία SiO_2 (silica), στην επιφάνεια της οποίας έχουν προσδεθεί με ομοιοπολικούς δεσμούς αλκυλο- ή αρυλο- ομάδες. Η πρόσδεση πραγματοποιείται μέσω των αρχικά ελεύθερων ομάδων σιλανόλης (Si-OH) που είναι υδρόφιλες (πολικές) και βρίσκονται στην επιφάνεια του πυριτικού πληρωτικού υλικού. Οι ομάδες αυτές αντιδρούν με κατάλληλα αντιδραστήρια και μετατρέπονται χημικά σε υδρόφοβες αλκυλο- ή αρυλο-ομάδες.

Η κατακράτηση των οργανικών ενώσεων από πολικά διαλύματα (π.χ. υδατικά) σε αυτά τα υλικά οφείλεται κυρίως στις ασθενείς ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των δεσμών C-H του αναλύτη και των αντίστοιχων δεσμών των υδρόφοβων ομάδων της σιλανοποιημένης επιφάνειας της πυριτίας. Αυτές οι ελκτικές δυνάμεις καλούνται δυνάμεις Van der Waals ή δυνάμεις διασποράς.

Η χρήση πολυμερών υλικών βοηθά στην πληρέστερη κάλυψη της πυριτικής επιφάνειας και στην χωρητικότητα της στήλης (μέγιστη ποσότητα κατακρατούμενης ουσίας ανά μονάδα βάρους υλικού). Τα πολυμερή υλικά είναι ανθεκτικότερα σε ακραίες τιμές του pH και για αυτόν τον λόγο είναι περισσότερο κατάλληλα σε περιβαλλοντικές εφαρμογές για τον διαχωρισμό οργανικών ενώσεων από οξινισμένα υδατικά δείγματα. Όλα τα υλικά τα οποία βασίζονται στην πυριτία μετά τη διαδικασία της σιλανοποίησης εξακολουθούν να περιέχουν έστω και μικρό ποσοστό

ελεύθερων ομάδων υδροξυλίου (σιλανόλης) οι οποίες δρουν ως δευτερεύουσες θέσεις αλληλεπίδρασης. Αυτές οι δευτερεύουσες αλληλεπιδράσεις μπορεί να είναι χρήσιμες για τον διαχωρισμό ή την κατακράτηση ισχυρά πολικών ουσιών ή προσμίξεων, αλλά επίσης μπορεί να προκαλέσουν το ανεπιθύμητο αποτέλεσμα της μη αντιστρεπτής δέσμευσης της προσδιοριζόμενης ουσίας.

Άλλα υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στην SPE αντίστροφης φάσης είναι ανθρακούχα υλικά καθώς και πολυμερή υλικά τα οποία συνδέονται με το πυριτικό υπόστρωμα. Τα ανθρακούχα υλικά αποτελούνται από μη πορώδη γραφίτη, ο οποίος παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα σε πολικές και μη πολικές οργανικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται σε πολικές ή μη πολικές μήτρες. Η επιφάνεια του γραφίτη αποτελείται από άτομα C, τα οποία είναι διατεταγμένα σε δομές εξαγωνικού δακτυλίου διασυνδεδεμένες μεταξύ τους. Η δομή εξαγωνικού δακτυλίου παρουσιάζει υψηλή εκλεκτικότητα προς επίπεδες αρωματικές ενώσεις, μόρια με αντίστοιχη δομή δακτυλίου καθώς και προς ανθρακικές αλυσίδες, οι οποίες παρουσιάζουν τάση ταυτόχρονης πρόσδεσης σε πολλά σημεία της επιφάνειας. Η κατακράτηση των προσδιοριζόμενων συστατικών βασίζεται κυρίως στη δομή τους (μέγεθος και δομή), παρά στην ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των δραστικών ομάδων του αναλύτη με την επιφάνεια του προσροφητικού. Η έκλυση στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται με διαλύτες μέσης πολικότητας ή μη πολικούς.

Αντί πυριτίας είναι εξίσου συνηθισμένη η χρήση πολυμερών υλικών ως υποστρωμάτων στήριξης των χαρακτηριστικών ομάδων κατά την SPE αντίστροφης φάσης. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το συμπολυμερές στυρολίου/διβινυλοβενζολίου, το οποίο χρησιμοποιείται για την κατακράτηση υδρόφοβων ενώσεων, οι οποίες παρουσιάζουν μερικώς υδρόφιλο χαρακτήρα και ιδιαίτερα για αρωματικές οργανικές ενώσεις. Τυπική εφαρμογή αποτελεί η κατακράτηση των φαινολών, οι οποίες κατακρατούνται δύσκολα σε χημικώς τροποποιημένη πυριτία C-18 σε συνθήκες αντίστροφης φάσης, κυρίως λόγω της μεγαλύτερης διαλυτότητά τους στο νερό. Από αυτήν παραλαμβάνονται εύκολα με οργανικούς διαλύτες. Η έκλυση μπορεί να πραγματοποιηθεί με τη χρήση διαλυτών μέσης πολικότητας ή μη πολικών, επειδή το πολυμερές πληρωτικό υλικό είναι σταθερό σε σχεδόν σε κάθε σύστημα διαλύτη.

Μια άλλη περίπτωση εφαρμογής πολυμερών υλικών αποτελεί η χρήση των υλικών με εμπορική ονομασία Hiser, τα οποία αποτελούνται από υδρόφοβη τροποποιημένη πυριτία, η οποία επικαλύπτεται από υδρόφιλο πολυμερές. Το πορώδες πολυμερές το οποίο επικαλύπτει την πυριτία αποτρέπει την προσρόφηση μεγάλων ανεπιθύμητων μορίων και δρα σαν "μοριακό κόσκινο". Οι πόροι του πολυμερούς έχουν μέγεθος, που επιτρέπει την επιλεκτική διέλευση μικρών οργανικών μορίων (π.χ. ναρκωτικών ουσιών) προς την επιφάνεια της πυριτίας, ενώ αποκλείει τα μεγάλα μόρια (π.χ. πρωτεΐνες), τα οποία δεν κατακρατούνται και εκλύονται κατά το στάδιο της φόρτισης της στήλης.

➤ **SPE "κανονικής φάσης"**

Η πορεία αυτή περιλαμβάνει μία πολική προσδιοριζόμενη ουσία, μία μέσης πολικότητας ή μη πολική μήτρα (π.χ. ακετόνη, χλωριωμένοι διαλύτες, εξάνιο κ.α.) και μία πολική στατική φάση. Ως πληρωτικά υλικά χρησιμοποιείται οξείδιο του πυριτίου με προσδεμένες πολικές ομάδες (π.χ. LC-CN, LC-NH₂, και LC-Diol) που

προσδίδουν στην πυριτία διάφορους βαθμούς πολικότητας. Έτσι, τα υλικά αυτά λόγω της παρουσίας των πολικών ομάδων, είναι περισσότερο υδρόφιλα από τα αντίστοιχα υλικά που χρησιμοποιούνται στους SPE "αντίστροφης φάσης". Ομοίως με τα πυριτικά υλικά που χρησιμοποιούνται στην εκχύλιση κανονικής φάσης, αυτά τα πληρωτικά υλικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφιση πολικών ενώσεων από μη πολικές μήτρες. Τέτοια υλικά έχουν χρησιμοποιηθεί για την προσρόφιση και εκλεκτική έκλυση ενώσεων, παρόμοιας δομής (π.χ. ισομερή) ή πολύπλοκων μιγμάτων ή κατηγοριών ενώσεων όπως φάρμακα και λιπίδια. Τα υλικά αυτά επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε συνθήκες "αντίστροφης φάσης" (με υδατικά δείγματα), λόγω των υδρόφοβων ιδιοτήτων των μικρών αλειφατικών αλυσίδων στις συνδεδεμένες δραστικές ομάδες.

Ανάλογα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πολικά προσροφητικά ανόργανα υλικά (LC-Si, LC-Florisil, ENVI-Florisil, LC-Alumina). Ακόμη και η μη τροποποιημένη πυριτία χρησιμοποιείται ευρύτατα ως υποστηρικτικό υλικό στις προσδεμένες φάσεις, λόγω των ελεύθερων πολικών ομάδων σιλανόλης (-SiOH) που βρίσκονται στην επιφάνειά της. Το υλικό αυτό είναι εξαιρετικά υδρόφιλο και πρέπει να φυλάσσεται ξηρό. Όλα τα δείγματα τα οποία χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι ελεύθερα ύδατος. Υλικά όπως το LC-Si μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφιση πολικών ενώσεων από μη πολικές μήτρες.

Στη συνέχεια, οι προσροφημένες ενώσεις εκλύονται με τη χρήση οργανικού διαλύτη, ο οποίος είναι πολικότερος της αρχικής μήτρας του δείγματος. Στις περισσότερες των περιπτώσεων υλικά LC-Si χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα στα οποία αποτίθεται το οργανικό εκχύλισμα, ο αναλύτης διέρχεται μέσω του πληρωτικού υλικού και οι ανεπιθύμητες παρεμποδίσεις κατακρατούνται από το πληρωτικό υλικό και έτσι απομακρύνονται. Η πορεία αυτή συνήθως ονομάζεται "καθαρισμός του δείγματος".

Η κατακράτηση του αναλύτη υπό συνθήκες "κανονικής φάσης" οφείλεται κυρίως στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των πολικών δραστικών ομάδων του αναλύτη και των πολικών ομάδων της επιφάνειας του προσροφητικού. Μεταξύ άλλων, στις ελκτικές αυτές αλληλεπιδράσεις αυτές περιλαμβάνονται δεσμοί υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου και αλληλεπιδράσεις διπόλου-επαγόμενου διπόλου. Μια ουσία η οποία κατακρατείται με αυτούς τους μηχανισμούς εκλύεται με τη διαβίβαση από το προσροφητικό ενός διαλύτη, ο οποίος αναστέλλει τον μηχανισμό διασύνδεσης, εξασθενίζοντας τις ελκτικές αλληλεπιδράσεις. Ο διαλύτης αυτός κατά κανόνα πρέπει να είναι πολικότερος της μήτρας (του διαλύτη στο οποίο είναι διαλυμένο) του δείγματος.

Για τον καθαρισμό οργανικών εκχυλισμάτων χρησιμοποιούνται πληρωτικά υλικά, όπως το LC-Florisil και η LC-Alumina. Στην περίπτωση του LC-Florisil το πληρωτικό υλικό είναι πυριτικό μαγνήσιο, το οποίο είναι ισχυρά πολικό και προσροφά πολικές ενώσεις από μη πολική μήτρα. Στην περίπτωση χρήσης αλουμίνας (Al₂O₃) το υλικό μπορεί να έχει όξινο (Alumina-A, pH ~5), βασικό (Alumina-B, pH~8,5), ή ουδέτερο (Alumina-N, pH ~6,5) pH και κατατάσσονται ως να έχουν "ενεργότητα Brock mann I". Ο βαθμός ενεργότητας της αλουμίνας μπορεί να ποικίλει από βαθμό I μέχρι βαθμού IV με την ελεγχόμενη προσθήκη ύδατος πριν ή μετά την πλήρωση του σωλήνα.

➤ **SPE με ιονανταλλαγή**

Η εκχύλιση στερεάς φάσης με ιονανταλλαγή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για ουσίες, οι οποίες σε διάλυμα (συνήθως υδατικό, σπανιότερα σε οργανικό διαλύτη) διαθέτουν ηλεκτρικό φορτίο, είναι δηλαδή ιόντα. Ο κύριος μηχανισμός κατακράτησης της ουσίας βασίζεται στην ηλεκτροστατική έλξη της φορτισμένης δραστικής ομάδας της ουσίας προς τη φορτισμένη ομάδα, η οποία είναι συνδεδεμένη στο πυριτικό υπόστρωμα. Για την κατακράτηση μιας ουσίας στον ιονανταλλάκτη από ένα υδατικό διάλυμα πρέπει το pH του δείγματος να είναι τέτοιο, ώστε και η προσδιοριζόμενη ουσία και η δραστική ομάδα που είναι προσδεμένη στην πυριτία να είναι φορτισμένες. Για την έκλυση της προσδιοριζόμενης ουσίας χρησιμοποιείται διάλυμα pH τέτοιου, ώστε να καταργεί τον ιοντισμό της δραστικής ομάδας της ουσίας ή της δραστικής ομάδας του πυριτικού υποστρώματος ή και των δύο. Εναλλακτικά χρησιμοποιείται είτε διάλυμα υψηλής ιοντικής ισχύος είτε διάλυμα το οποίο περιέχει ιόντα, τα οποία αντικαθιστούν (ανταγωνιστικά) την κατακρατούμενη ουσία.

Η τεχνική αυτή της εκχύλισης διακρίνεται σε Ανιονανταλλακτική εκχύλιση στερεάς φάσης και σε Κατιονανταλλακτική εκχύλιση στερεάς φάσης. Οι διαχωρισμοί στην SPE ιονανταλλαγής επιτυγχάνονται "ρυθμίζοντας" το pH των διαλυμάτων, τόσο κατά την δέσμευση, όσο και κατά την έκλυση, όπως για τη SPE μη ιοντικών ενώσεων "ρυθμίζουμε" την πολικότητα των διαλυτών.

Για να γίνει δέσμευση πρέπει το pH να είναι τέτοιο που να ευνοεί τον ιοντισμό, τόσο των ομάδων της ρητίνης, όσο και της ομάδας της προς κατακράτηση ουσίας (αντίθετου φορτίου σε σχέση με το φορτίο των ομάδων της ρητίνης). Εάν οι ρητίνες είναι "ισχυρές", τότε σε κάθε τιμή pH υπάρχουν ιοντισμένες ομάδες σε αυτές και μας απασχολεί μόνο το pH που θα προκαλέσει τον ιοντισμό της προς κατακράτηση ουσίας.

Η έκλυση γίνεται διαβιβάζοντας διάλυμα με pH τέτοιο που θα καταργεί τον ιοντισμό των ομάδων της ρητίνης ή της ομάδας της προς έκλυση ουσίας ή και των δύο. Εάν η ρητίνη είναι "ισχυρή", τότε σε κάθε τιμή pH υπάρχουν ιοντισμένες ομάδες σε αυτές και μας απασχολεί μόνο το pH που θα καταργεί τον ιοντισμό της προς έκλυση ουσίας.

➤ **Παράγοντες που επιδρούν στην πληρότητα των διαχωρισμών με SPE**

Η επιλογή του διαλύτη επηρεάζει σημαντικά την κατακράτηση του αναλύτη στο προσροφητικό και την εν συνεχεία έκλυσή του. Η πολικότητα του διαλύτη καθορίζει την ικανότητά του να εκλύει τον αναλύτη από το προσροφητικό υλικό σε μικρότερο όγκο από αυτόν ενός ασθενέστερου διαλύτη. Σε αρκετές περιπτώσεις απαιτείται η χρήση μίγματος διαλυτών. Πρέπει να σημειωθεί ότι για έναν διαλύτη για SPE κανονικής φάσης η πολικότητα και η ικανότητά του συμπίπτουν. Το ίδιο δεν ισχύει για την περίπτωση SPE αντίστροφης φάσης, και γιαυτό οι διαλύτες οι οποίοι χρησιμοποιούνται σε προσροφητικά αντίστροφης φάσης πρακτικά περιορίζονται στο ύδωρ, τη μεθανόλη, την ισοπροπυλική αλκοόλη και το ακετονιτρίλιο.

Η τιμή pH του δείγματος καθώς και του εκχυλιστικού επηρεάζει αναλόγως τη χρησιμοποιούμενη τεχνική SPE. Τα πληρωτικά υλικά που βασίζονται στην πυριτία

(SiO₂) έχουν μια σταθερή περιοχή τιμών pH χρήσης 2-7,5. Σε τιμές εκτός αυτής της περιοχής μπορεί να παρατηρηθεί υδρόλυση της συνδεδεμένης φάσης ή διαλυτοποίηση του πυριτικού υποστρώματος. Στην περίπτωση κατά την οποία η σταθερότητα του πληρωτικού υλικού είναι κρίσιμη σε ακραίες τιμές pH μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολυμερή ή ανθρακούχα υλικά, τα οποία παρουσιάζουν σταθερότητα σε περιοχή pH 1-14. Στην SPE αντίστροφης φάσης, εάν είναι επιθυμητή η κατακράτηση του αναλύτη, τότε το pH του δείγματος και του διαλύτη εξισορρόπησης πρέπει να ρυθμισθούν για τη βέλτιστη κατακράτηση. Εάν ο αναλύτης είναι όξινη ή βασική ένωση το pH ρυθμίζεται έτσι, ώστε αυτή να μην βρίσκεται σε ιοντισμένη μορφή.

Η κατακράτηση ουδέτερων ενώσεων δεν επηρεάζεται από την τιμή του pH. Για τα προσροφητικά υλικά τα οποία χρησιμοποιούνται στην SPE αντίστροφης φάσης, το pH ομοίως πρέπει να ρυθμίζεται για τη βέλτιστη κατακράτηση. Κατά την έκλυση του αναλύτη, η οποία πραγματοποιείται με οργανικό διαλύτη, το pH δεν αποτελεί σημαντικό παράγοντα.

Στην SPE κανονικής φάσης το pH συνήθως δεν αποτελεί κρίσιμο παράγοντα διότι χρησιμοποιούνται μη πολικοί οργανικοί διαλύτες. Η κατακράτηση στην SPE ιονανταλλαγής εξαρτάται σημαντικά από την τιμή του pH του δείγματος και των διαλυμάτων εξισορρόπησης. Για την κατακράτηση, το pH του δείγματος πρέπει να λαμβάνει τέτοια τιμή ώστε ο αναλύτης και οι δραστικές ομάδες, οι οποίες είναι προσδεμένες στο πυριτικό υπόστρωμα, να είναι αντιθέτως φορτισμένες.

Η επιλογή του πληρωτικού υλικού αποτελεί επίσης σημαντικό παράγοντα με κύριο χαρακτηριστικό την χωρητικότητα (εκφραζόμενη συνήθως σε mmol κατακρατούμενης ουσίας ανά g υλικού), επειδή προφανώς, εάν η χωρητικότητα είναι μικρή, δεν θα κατακρατηθεί η συνολική ποσότητα του αναλύτη.

Επιπλέον, η ταχύτητα ροής του δείγματος καθώς και του εκλουστικού μέσου μέσω του πληρωτικού υλικού αποτελούν σημαντικούς παράγοντες στην αποτελεσματικότητα της τεχνικής αυτής, λόγω του ότι απαιτείται καθορισμένος ελάχιστος χρόνος αλληλεπίδρασης αναλύτη και πληρωτικού υλικού (οι ετερογενείς χημικές ισορροπίες δεν αποκαθίστανται ακαριαίως). Συνήθεις ταχύτητες ροής για την περίπτωση όπου το πληρωτικό βρίσκεται σε σωλήνα είναι 3–10 mL/min, ενώ στην περίπτωση κατά την οποία το πληρωτικό υλικό βρίσκεται σε δίσκο είναι 10–100 mL/min.

Σε κάθε περίπτωση για να είναι επαναλήψιμα τα αποτελέσματα ενός διαχωρισμού (έστω και ατελούς) με SPE είναι κρίσιμο να χρησιμοποιούνται πάντοτε οι ίδιες ροές. Για τον λόγο αυτό στο εμπόριο διατίθενται συστήματα που ελέγχουν επακριβώς τις ροές αυτές (π.χ. με έλεγχο της ταχύτητας κίνησης του εμβόλου σύριγγας που χορηγεί τα εκάστοτε διαλύματα ή με εφαρμογή της ίδιας υποπίεσης -κενού- σε μια ομάδα στηλών.

8.4 Υγρή χρωματογραφία και φασματομετρία μάζας

8.4.1 Αρχές υγροχρωματογραφίας

Η υγροχρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) είναι αναλυτική τεχνική διαχωρισμού και ποσοτικού προσδιορισμού μη πτητικών ουσιών. Η υγροχρωματογραφία υψηλής απόδοσης είναι η πιο διαδεδομένη από όλες τις αναλυτικές τεχνικές διαχωρισμού. Οι λόγοι αυτής της αποδοχής είναι η ευαισθησία, η εύκολη προσαρμογή της σε ακριβείς ποσοτικούς προσδιορισμούς, ο διαχωρισμός μη πτητικών ενώσεων ή θερμικά ευαίσθητων, η εφαρμοσιμότητα της σε προσδιορισμούς ενώσεων ενδιαφέροντος για τη βιομηχανία, το δημόσιο και άλλα επιστημονικά πεδία (Skoog et al, 2005)

Η υγροχρωματογραφία υψηλής απόδοσης βασίζεται στην αρχή που ισχύει για όλες τις χρωματογραφικές τεχνικές, όπου ο διαχωρισμός είναι αποτέλεσμα της συνδυαστικής δράσης μιας στατικής φάσης και μιας κινητής φάσης. Η χρησιμοποιούμενη κινητή φάση είναι υγρή, ενώ η στατική φάση είναι ακινητοποιημένη σε αδρανές υλικό (χρωματογραφία κατανομής). Το προς ανάλυση μίγμα διαλύεται σε έναν διαλύτη και αναγκάζεται να διέλθει διαμέσου μιας στήλης, η οποία φέρει το κατάλληλο πληρωτικό υλικό. Κατά το διαχωρισμό κάθε ουσία κατανέμεται μεταξύ της στατικής και της κινητής φάσης και παράλληλα μετακινείται προς την έξοδο της στήλης και τον ανιχνευτή, που τελικά καταγράφεται ως μία κορυφή. Η ποσοτικοποίησή της γίνεται με βάση το εμβαδό της κορυφής. Ο διαχωρισμός μείγματος ουσιών βασίζεται στην διαφορετική αλληλεπίδραση του κάθε συστατικού με την κινητή και τη στατική φάση, με συνέπεια σε κάθε στήλη να έχουμε άλλο χρόνο έκλουσης κάθε ουσίας. Τα είδη υγροχρωματογραφίας κατανομής είναι: 1) κανονικής φάσης και 2) αντίστροφης φάσης (Skoog et al, 2005, Κόκοτου, 2010).

Μια συσκευή HPLC αποτελείται από τα εξής στοιχεία :

- 1) Φιάλες αποθήκευσης διαλυτών
- 2) Αντλία (σταθερής ροής, σταθερής πίεσης)
- 3) Μονάδα εισαγωγής δείγματος (βαλβίδα εισαγωγής δείγματος, αυτόματος δειγματολήπτης)
- 4) Χρωματογραφική στήλη
- 5) Ανιχνευτή
- 6) Καταγραφικό

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε υγροχρωματογραφικό σύστημα της Shimadzu 2010A. Η καταγραφή και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό πρόγραμμα LC Postrun Analysis.

Η χρωματογραφική ανάλυση έγινε με την εξής αναλυτική στήλη:

- ODS Hypersil (Thermo), διαμέτρου 4.6 mm, μήκους 250 mm και διαμέτρου σωματιδίων πλήρωσης 5 μm.

Τα είδη ανιχνευτών είναι (Skoog et al, 2005)

1. Ανιχνευτές απορρόφησης
2. Ανιχνευτές φθορισμού
3. Ανιχνευτές δείκτη διάθλασης
4. Ανιχνευτές φασματομετρίας μαζών
5. Ανιχνευτές FT-IR
6. Ανιχνευτές σκέδασης φωτός
7. Ανιχνευτές ηλεκτροχημικοί

8.4.2 Γενικά για φασματομετρία μάζας

Η φασματομετρία μάζας είναι ίσως η τεχνική που μπορεί να βρει τη μεγαλύτερη ποικιλία εφαρμογών, σε σχέση με όλες τις άλλες αναλυτικές τεχνικές που διαθέτει ο επιστήμονας. Σήμερα η φασματομετρία μάζας χρησιμοποιείται ευρύτατα, κυρίως για την επαλήθευση ή διερεύνηση της δομής των οργανικών ενώσεων κατά την σύνθεση, για την εξακρίβωση δομών φυσικών προϊόντων, για την διερεύνηση παρουσίας ισοτόπων και για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενώσεων (Skoog et al, 2005, Hoffmann & Stroobant, 2007, Κόκουτου 2014).

Θα αναπτυχθεί η λειτουργία μόνο της πηγής ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό (Electrospray Ionization-ESI), διότι αυτή η τεχνική χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα της παρούσας ερευνητικής εργασίας. Το πρώτο στάδιο στη φασματομετρία μάζας είναι η δημιουργία αέριων ιόντων των αναλυτών, που πραγματοποιείται στη πηγή ιοντισμού. Υπάρχουν διάφορα είδη πηγών ιοντισμού και η επιλογή της σωστής πηγής εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες των αναλυτών.

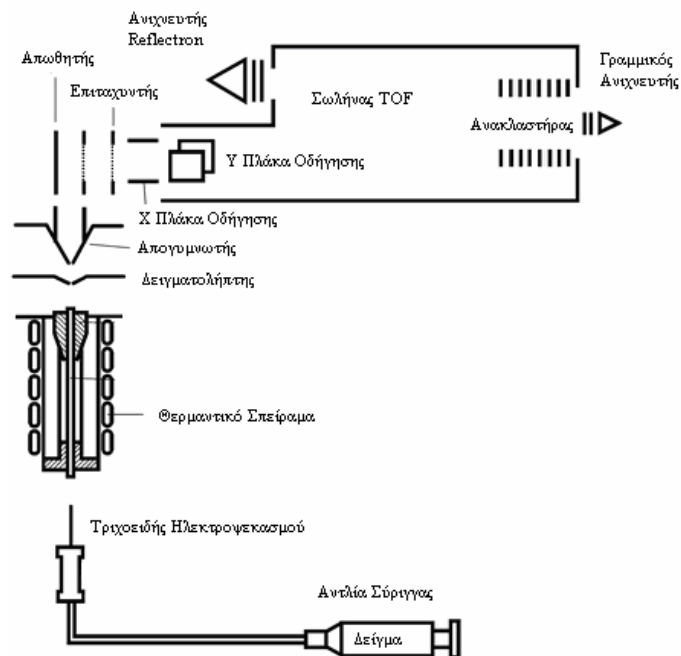
Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι τύποι αναλυτών μάζας είναι (Hoffmann & Stroobant, 2007) :

1. Τετραπολικός αναλυτής.
2. Αναλυτής παγίδας ιόντων.
3. Αναλυτής χρόνου πτήσης.
4. Υβριδικός αναλυτής Orbitrap.

Επίσης, θα αναπτυχθεί η λειτουργία μόνο του αναλυτή χρόνου πτήσης, διότι αυτός χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

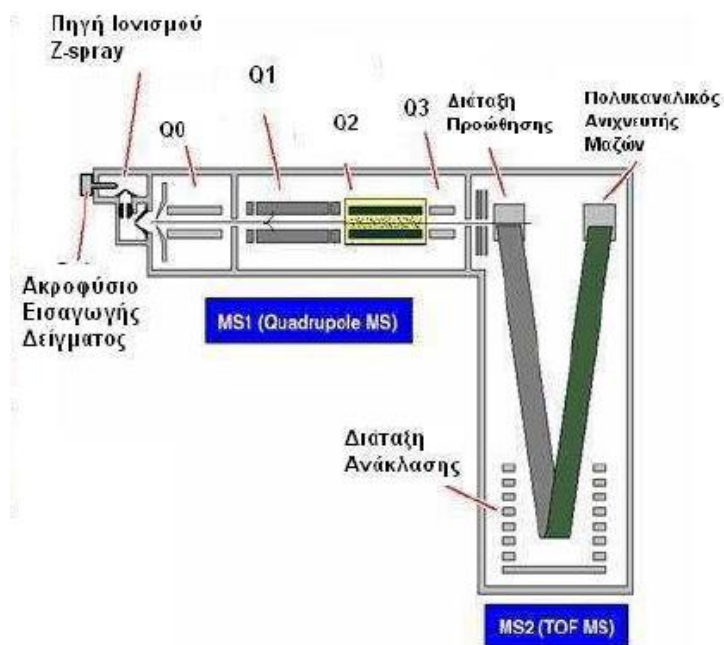
8.4.2.1 Αναλυτής Χρόνου Πτήσης (Time of Flight, TOF)

Στον αναλυτή χρόνου πτήσης (TOF), ο λόγος m/z ενός ιόντος προσδιορίζεται με μέτρηση του χρόνου της πτήσης του. Τα ιόντα που σχηματίζονται σε ακροσωλήνα, επιταχύνονται προς το γειωμένο μεταλλικό πλέγμα και περνώντας από διατάξεις εστίασης (ion lens), εισέρχονται σε (ελεύθερο πεδίο) ευθύγραμμο σωλήνα μήκους D . Κατά την κίνησή τους στο σωλήνα, τα ιόντα διαχωρίζονται στο χώρο σε ομάδες που κινούνται με διαφορετική ταχύτητα χαρακτηριστική του m/z και τελικά ανιχνεύονται στο τέλος της διαδρομής (Σχήμα 8.4) (<http://www.chromacademy.com/mass-spec-training.html>)



Σχήμα 8.4: Αναλυτής μάζας TOF

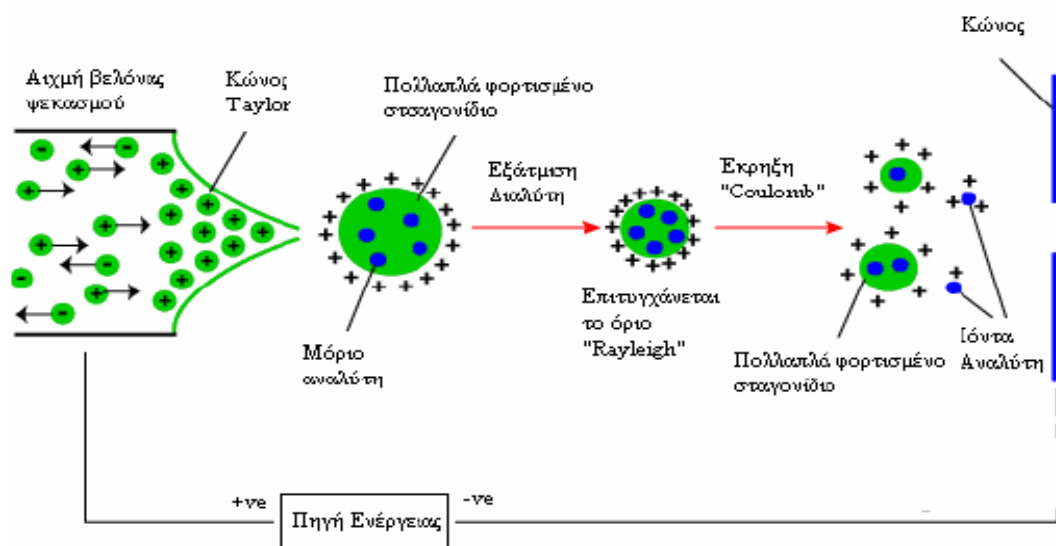
Οργανολογικά ο αναλυτής μάζας Q-TOF μπορεί να θεωρηθεί ως η προσθήκη ενός τετραπόλου σε ένα TOF ή ως η αντικατάσταση του Q3 ενός τριπλού τετραπόλου με ένα TOF (Σχήμα 8.4).



Σχήμα 8.5: Οργανολογία Q-TOF.

8.4.2.2 ESI

Ο ιοντισμός με ηλεκτροψεκασμό πραγματοποιείται με εφαρμογή ενός ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου. Το ηλεκτρικό πεδίο παράγεται με εφαρμογή διαφοράς δυναμικού μεταξύ ενός τριχοειδούς σωλήνα και ενός αντιηλεκτροδίου. Το υψηλό δυναμικό προκαλεί στην άκρη του τριχοειδούς ένα αερόλυμα πολλαπλά φορτισμένων σταγόνων (θύσανο ιόντων), οι οποίες υπόκεινται σε αποδιαλύτωση καθώς διασχίζουν την πηγή ιοντισμού και οδηγούνται προς τον ανιχνευτή. Καθώς το μέγεθος των σταγόνων μειώνεται, φτάνουν σε ένα σημείο που οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των φορτίων στην επιφάνεια κάθε σταγόνας υπερνικούν τις συνεκτικές δυνάμεις της επιφανειακής τάσης και πραγματοποιείται κουλομβική έκρηξη, σχηματίζοντας μικρότερα φορτισμένα σταγονίδια. Ακολουθεί μία αλληλουχία τέτοιων εκρήξεων και έτσι παράγονται τα αέρια ιόντα των προσδιοριζόμενων ουσιών. Καθώς τα φορτισμένα σταγονίδια οδηγούνται προς τον ανιχνευτή, διασχίζουν μία οπή δειγματοληψίας και μετά σε ένα σημείο που έχει θερμαινόμενο αδρανές αέριο (συνήθως N_2) ή σε θερμαινόμενο τριχοειδές για την απομάκρυνση και των τελευταίων μορίων διαλύτη. Τα τελικά αέρια ιόντα μεταφέρονται προς τον ανιχνευτή με τη βοήθεια φακών εστίασης (Skoog et al, 2005, Κόκοτου, 2010). Στο Σχήμα 8.6 απεικονίζεται μια διάταξη ESI.



Σχήμα 8.6: Σχηματισμός ιόντων με την τεχνική ESI.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε σύστημα υγροχρωματογραφίας - φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας, το οποίο αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- Bruker Maxis Impact με πηγή ιοντισμού ηλεκτροψεκασμού (ESI)
- Αντλία U-HPLC Thermo Dionex Ultimate 3000 με αυτόματο δειγματολήπτη

Η καταγραφή και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό πρόγραμμα Data Analysis.

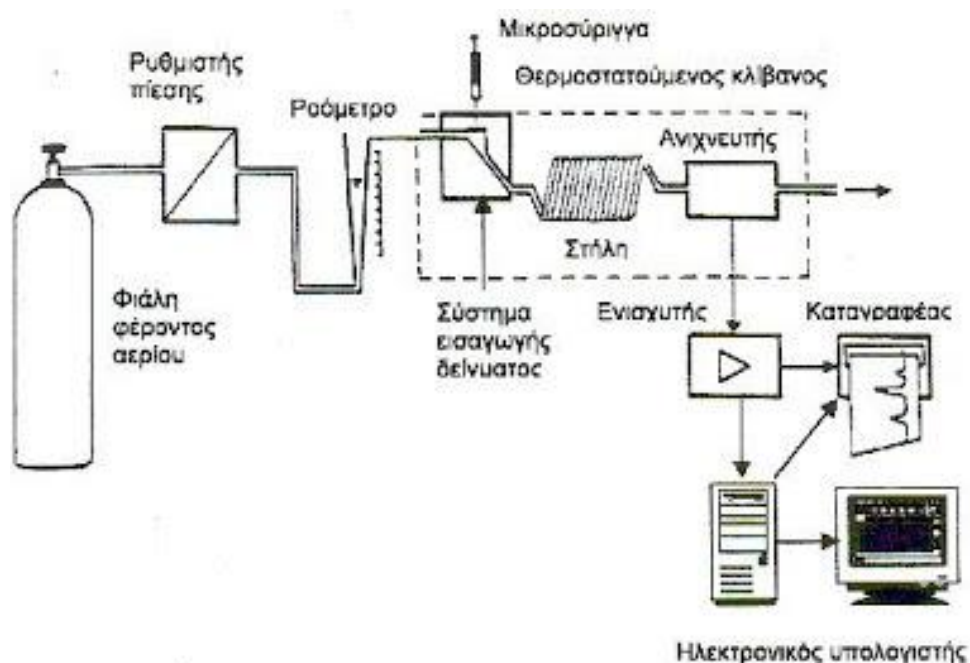
8.4.6 MS/MS

Η φασματομετρία μάζας MS/MS είναι γενικά κάθε μέθοδος που περιλαμβάνει τουλάχιστον δύο στάδια ανάλυσης μάζας. Η θραυσματοποίηση είναι μία διαδικασία που μπορεί να γίνει μέσω συγκρούσεων με μόρια αργού. Αν τα πρόδρομα ιόντα υποστούν μία ενεργοποίηση λόγω σύγκρουσης, η διαδικασία καλείται διάσπαση προκαλούμενη από σύγκρουση (Collision Induced Dissociation, CID). Η ενέργεια σύγκρουσης παίζει σημαντικό ρόλο στη θραυσματοποίηση και υπάρχει δυνατότητα για χαμηλή και υψηλή ενέργεια σύγκρουσης (Low-Energy Collision και High-Energy Collision)

8.4.7 Αέρια Φασματομετρία μάζας

Σύμφωνα με τους Χατζηγιάννου (2003) και Αρχοντάκη (2008), η αέρια χρωματογραφία αναπτύχθηκε ως αναλυτική τεχνική τα τελευταία σαράντα χρόνια. Η τεχνική αυτή είναι σχετικά απλή και χρησιμοποιείται για την ανάλυση πτητικών ουσιών σε τρόφιμα, φάρμακα, προϊόντα πετρελαίου κ.λπ. Η διάταξη ενός αέριου χρωματογράφου δίνεται στο σχήμα 8.6.

Το φέρον αέριο (συνήθως N_2 , He, H_2 , Ar) από τη φιάλη υψηλής πίεσης, μέσα από ρυθμιστές παροχής, οδηγείται στη στήλη. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται με μικροσύριγγα στη βαλβίδα εισαγωγής του δείγματος στην κορυφή της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος συμπαρασύρονται από το φέρον αέριο κατά μήκος της στήλης και διαχωρίζονται. Τα κλάσματα στη συνέχεια ανιχνεύονται στον ανιχνευτή και τα σήματα ανίχνευσης καταγράφονται από καταγραφικό. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στη συνέχεια υπάρχει μια διάταξη, όπου συλλέγονται τα διάφορα κλάσματα και ένα ροόμετρο για τον έλεγχο της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου.



Σχήμα 8.7 : Διάταξη λειτουργίας αέριου χρωματογράφου.

Ως φέρον αέριο μπορεί να χρησιμοποιηθεί κάθε αέριο σε υπερκάθαρη κατάσταση, το οποίο μπορεί να διαφοροποιηθεί στον ανιχνευτή, από τα διάφορα συστατικά του μίγματος. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και απαλλαγμένο από προσμίξεις. Επίσης δεν πρέπει να περιέχει οξυγόνο, γιατί οξειδώνει τη στατική φάση και αυτό σημαίνει καταστροφή της στήλης, ιδιαίτερα όταν αυτή είναι τριχοειδής και η ποσότητα της στατικής φάσης είναι ελάχιστη. Ίχνη υγρασίας επίσης απενεργοποιούν τη στατική φάση, για αυτό το φέρον αέριο πρέπει να είναι απαλλαγμένο από υγρασία. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται κυρίως από τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιείται.

Η καρδιά του χρωματογράφου είναι η στήλη. Υπάρχουν δύο είδη στηλών οι πληρωμένες στήλες και οι τριχοειδείς. Η στήλη αποτελείται από έναν επιμήκη σωλήνα, συνήθως με τη μορφή σπειράματος ή U, ώστε να καταλαμβάνει κατά το δυνατόν μικρότερο χώρο, από ανοξείδωτο χάλυβα, χαλκό, αργίλιο, ύαλο ή πλαστικό, μήκους 1-2 m για της πληρωμένες στήλες, μέχρις αρκετών εκατοντάδων μέτρων για τις τριχοειδείς, εσωτερικής διαμέτρου της τάξεως των mm στις αναλυτικές στήλες, πολλών δεκάδων cm στις παρασκευαστικές στήλες.

Το δείγμα, συνήθως όγκου 1 μL εισάγεται στο ρεύμα του φέροντος αερίου στην αρχή της στήλης με μια μικροσύριγγα, διαμέσου μιας ελαστικής πλακέτας ή διαφράγματος (septum). Η ταχύτητα και η ικανότητα του διαχωρισμού εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για αυτό το λόγο η στήλη βρίσκεται σε φούρνο, του οποίου η θερμοκρασία ελέγχεται αυστηρά.

Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφόρων δυνάμεων συγκράτησης και έκλυσης ανάμεσα στα συστατικά του μίγματος, το υλικό πλήρωσης της στήλης και της ροής του φέροντος αερίου. Το δεύτερο μέρος του χρωματογράφου περιλαμβάνει τον ανιχνευτή, ο οποίος τοποθετείται στο τέλος της στήλης. Τα σήματα ενισχύονται και καταγράφονται στο καταγραφικό σύστημα.

Αρκετοί κατασκευαστές οργάνων προσφέρουν αεριοχρωματογράφους, που μπορούν να συζευχθούν άμεσα με **φασματόμετρα μαζών (MS)** ταχείας σάρωσης. Η αρχή λειτουργίας της φασματομετρίας μαζών στηρίζεται στη δημιουργία ιόντων (κυρίως θετικών) μιας ένωσης, το διαχωρισμό τους με βάση το λόγο της μάζας προς φορτίο (m/z) και την καταγραφή τους. Με αυτόν τον τρόπο είναι δυνατό να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος (MB) της ένωσης και ο τρόπος σύνδεσης των διαφόρων ομάδων μεταξύ τους.

Τα φασματόμετρα μαζών αποτελούνται από:

1. Το θάλαμο ιοντισμού, όπου μετατρέπεται η ένωση σε ιόντα, συνήθως κατιόντα με απόσπαση ενός ηλεκτρονίου,
2. Τον αναλυτή μαζών, όπου γίνεται διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z ,
3. Τον ανιχνευτή.

Ο χώρος όπου δημιουργούνται και επιταχύνονται τα ιόντα διατηρείται σε κατάσταση υψηλού κενού. Με το υψηλό κενό δημιουργούνται σε χαμηλές θερμοκρασίες θέρμανσης ατμοί της προς προσδιορισμό ουσίας χωρίς τη διάσπασή της, που οδηγούνται στο θάλαμο ιοντισμού. Επίσης απομακρύνονται τα μόριά της και τα

ουδέτερα προϊόντα της διάσπασης από το χώρο της ανάλυσης μετά από κάθε μέτρηση.

Ο αναλυτής αποτελείται από ένα σωλήνα σε σχήμα τόξου, που βρίσκεται μέσα σε ομογενές μαγνητικό πεδίο μεγάλης έντασης (3000-4000 gauss) και σε διεύθυνση κάθετη προς τις δυναμικές γραμμές του μαγνητικού πεδίου. Με δύο κυκλικές οπές – διαφράγματα μεταβλητής ακτίνας στην αρχή και στο τέλος του σωλήνα, ένα μέρος από τα ιόντα που δεν εστιάζονται στο κέντρο των διαφραγμάτων απορρίπτεται.

Ο συνηθέστερος τρόπος ιοντισμού είναι με βομβαρδισμό των αερίων μορίων της ένωσης με δέσμη ηλεκτρονίων (EI). Κατά τον ιοντισμό της ένωσης με ηλεκτρόνια, ο οποίος επιτυγχάνεται με βομβαρδισμό μορίων αυτής με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας (συνήθως 70 eV), δημιουργείται με απώλεια ενός ηλεκτρονίου από μέρους της ένωσης μια κατιοντική ρίζα, που αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν. Οι κατιοντικές αυτές ρίζες επιταχύνονται αρχικά με ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια κινούνται μέσα στο μαγνητικό πεδίο, οπότε εκτρέπονται και διαχωρίζονται με βάση το m/z . Άλλοι τρόποι σχηματισμού ιόντων είναι : ο χημικός ιοντισμός (CI), η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου (FI), ο βομβαρδισμός με γρήγορα ουδέτερα άτομα Xe ή Ar ή ιόντα Cs (FIB). Οι συνηθέστεροι αναλυτές είναι: αναλυτής τομέα, τετραπολικός αναλυτής, παγίδα ιόντων, αναλυτής χρόνου πτήσης.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε αέριο χρωματογραφικό σύστημα της Shimadzu, το οποίο αποτελείται από τα εξής τμήματα:

- Shimadzu GCMS-QP2010 Plus Gas Chromatograph Mass Spectrometer

Η καταγραφή και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκε με το λογισμικό πρόγραμμα LC Postrun Analysis.

Η χρωματογραφική ανάλυση έγινε με την εξής αναλυτική στήλη:

- Mega (MEGA-5, F.T.: 0.25 μm , I.D.: 0.25 mm, L: 30m, T_{max} : 350 °C, column ID# 11475).

8.5 Υλικά και αντιδραστήρια

8.5.1 Πρότυπες Ουσίες

Παρασκευάζονται διαλύματα συγκέντρωσης 1000 mg/L (stock solutions) για τις: τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), διφαινυλαμίνη (diphenylamine) σε μεθανόλη. Τα πρότυπα διαλύματα φυλάσσονται στην κατάψυξη.

Όλες οι πρότυπες ενώσεις ήταν μεγίστης καθαρότητας. Οι ενώσεις τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), διφαινυλαμίνη (diphenylamine) αγοράστηκαν από την Sigma Aldrich.

8.5.2 Διαλύτες και αντιδραστήρια

- Ακετονιτρίλιο καθαρότητας για HPLC και MS (LiChrosolv, Darmstadt, Germany).
- Υπερκάθαρο νερό από τη συσκευή Millipore ειδικής αντίστασης 18.2 MΩ.

8.5.3 Φίλτρα διήθησης

- Για τη διήθηση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Phenex RC 0,2 μm.

8.5.4 Βοηθητικός εργαστηριακός εξοπλισμός

- Ογκομετρικές φιάλες των 10 και 5 mL.
- Ποτήρια ζέσεως 5, 10, 50, 500 mL.
- Ογκομετρικός κύλινδρος των 25 mL.
- Σιφόνια των 10 και 5 mL.
- Γυάλινες και πλαστικές πιπέτες Pasteur.
- Πιπέτες μεταβλητού όγκου 10-200 μL και 200-1000 μL.
- Διακριβωμένος αναλυτικός ζυγός τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων.
- Συσκευή περιδίνησης τύπου Vortex.

8.6 Ανάπτυξη μεθόδου ταυτόχρονου προσδιορισμού τεσσάρων παρασιτοκτόνων.

8.6.1 Χρωματογραφική μελέτη της συμπεριφοράς των παρασιτοκτόνων

Για την ανάπτυξη μεθόδου προσδιορισμού των παρασιτοκτόνων χρησιμοποιήθηκαν τέσσερις αναλύτες, οι: τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), διφαινυλαμίνη (diphenylamine). Οι δομές των ενώσεων καθώς και το μοριακό βάρος και το σημείο ζέσεως τους φαίνονται στον Πίνακα 8.8. Για την ανάπτυξη μεθόδου μελετήθηκε η συμπεριφορά των προαναφερθέντων αναλυτών σε υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC-UV) και σε αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (GC-MS).

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για πτητικές ουσίες ή ευκόλως εξατμιζόμενες σε υψηλότερες θερμοκρασίες ή ουσίες από τις οποίες παράγονται άλλες πτητικές ουσίες. Μόνο το 20% γνωστών οργανικών ενώσεων μπορεί να αναλυθεί με αέρια χρωματογραφία χωρίς προκατεργασία. Ενώ για την υγρή χρωματογραφία πρέπει το δείγμα να διαλυτοποιηθεί σε ένα διαλύτη, πράγμα που συμβαίνει σχεδόν με όλα τα οργανικά και ανόργανα προϊόντα (Χατζηγιάννου, 2003).

8.6.2 Περιγραφή των τεσσάρων παρασιτοκτόνων

➤ Terbuthylazine

IUPAC: N-tert-butyl-chloro-N-ethyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine

Είναι εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο που ανήκει στην ομάδα των χλωροτριαζινών και δρα παρεμποδίζοντας την φωτοσύνθεση (φωτοσύστημα II). Χρησιμοποιείται για την καταπολέμηση των ετήσιων αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων. Πιο συγκεκριμένα καταπολεμά τα Αιματόχορτο (*Digitaria sanguinalis*), Μονυχρίτσα (*Echinochloa crus-galli*), Σετάριας (*Setaria spp.*), *Panicum spp.* Αλλά και Αγριομαλιτζάνα (*Xanthium strumarium*), Αγριοντοματιά (*Solanum nigrum*), Βλήτα (*Amaranthus retroflexus*), Γλυστρίδα (*Portulaca oleracea*), Πολυκόμπι (*Polyginum aviculare*), Τάτουλας (*Datura, stramonium*), Αγριοβαμβακιά (*Abutilon theophrasti*), κ.α. στις καλλιέργειες καλαμποκιού και σιτηρών.

Γενικά τα σκευάσματα που περιέχουν terbutylazine , συνήθως περιέχουν και μια ή περισσότερες άλλες δραστικές ουσίες με διαφορετικό τρόπο δράσης (π.χ παρεμποδιστές κυτταρικής διαίρεσης). Τα σκευάσματα αυτά είναι πολύ τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς και μπορεί να προκαλέσουν μακροχρόνιες δυσμενείς επιδράσεις στο περιβάλλον. Είναι επιβλαβή σε περίπτωση κατάποσης και μπορούν να προκαλέσουν ευαισθητοποίηση στο δέρμα.

➤ **Imidacloprid**

IUPAC: N-{1-[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-4,5-dihydroimidazol-2-yl}nitramide

Είναι διασυστηματικό εντομοκτόνο επαφής και στομάχου που χρησιμοποιείται κυρίως για την καταπολέμηση των μυζητικών εντόμων. Πιο συγκεκριμένα καταπολεμά Αφίδες (*Myzus persicae*), Εριώδη αλευρώδη (*Aleurothrixus floccosus*), Αλευρώδης θερμοκηπίου (*Trialeurodes vaporariorum*), Φυλλοκνίστη (*Phyllocnistis citrella*), Δορυφόρο, Θρίπα, Άλτη, Σιδεροσκούληκα, κ.α. στις καλλιέργειες του καπνού, των εσπεριδοειδών και άλλων καρποφόρων δέντρων, της βαμβακιάς, της τομάτας υπαίθρου και θερμοκηπίου, της πατάτας, κ.α. Ο τρόπος δράσης του είναι να δρα ως νευροτοξίνη στο κεντρικό νευρικό σύστημα του εντόμου, παραλύοντας το .

Είναι το πιο πολύ χρησιμοποιούμενο εντομοκτόνο παγκοσμίως και έχει αποδειχθεί ότι είναι πολύ τοξικό για τις μέλισσες, βλαβερό για τα πουλιά και σχετικά επικίνδυνο για τον άνθρωπο.

➤ **Oxyfluorfen**

IUPAC: 2-chloro-a,a,a-trifluor-p-tolyl-(3-ethoxy-4-nitrophenyl)ether

Εκλεκτικό ζιζανιοκτόνο επαφής για την καταπολέμηση ετησίων και πολυετών αγρωστωδών και πλατύφυλλων ζιζανίων. Δρα σε επαφή με τα φυτά χωρίς να μετακινείται μέσα σε αυτά.

Καταπολεμά τα εξής ζιζάνια: Αγριοπαμπακιά (*Abutilon theophrasti*), Αιματόχορτο (*Digitaria sanguinalis*), Αλεπονουρά (*Alopecurus myosuroides*), Αντράκλα (*Portulaca oleracea*), Βερόνικα (*Veronica spp.*), Δωδεκάνθι (*Lamium amplexicaule*), Ελευσίνη (*Eleusine indica*), Ζωχοί (*Sonchus spp.*), Ήρες (*Lolium spp.*), Λουβουδιά (*Chenopodium album*), Μαρτιάκος (*Senecio vulgaris*), Μεγάλο βλήτο (*Amaranthus retroflexus*), Μικρή τσουκνίδα (*Urtica urens*), Μουχρίτσα (*Echinochloa crus-galli*), Οξαλίδα (*Oxalis pes-carpae*), Περιπλοκάδα (*Convolvulus arvensis*), Ραπανίδα (*Raphanus raphanistrum*), Σετάριας (*Setaria spp.*), Στύφος (*Solanum nigrum*), Τάτουλας (*Datura stramonium*), Φυσαλίδα (*Physalis spp.*), Αγριομελιτζάνα (*Xanthium strumarium*), Τριβόλι (*Tribulus terrestris*), Βέλιουρας από σπόρο (*Sorghum halepense*), Αγριάδα (*Cynodon dactylon*), Κύπερη (*Cyperus spp.*)

Επιβλαβές κατά την εισπνοή, ερεθιστικό για τα μάτια, πολύ τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, μπορεί να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον, επικίνδυνο για τα άγρια ζώα και πουλιά, μέτρια τοξικό για τις μέλισσες.

➤ **Diphenylamine**

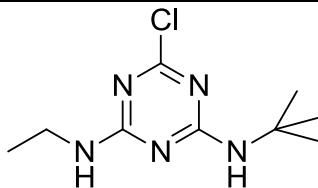
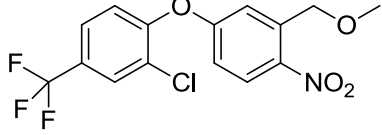
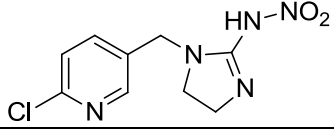
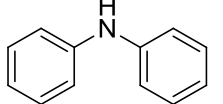
Είναι η τρίτη σε σειρά ουσία – παράγοντας ρύπανσης του περιβάλλοντος όσον αφορά τις Ευρωπαϊκές χώρες. Χρησιμοποιείται κυρίως μετασυλλεκτικά σε γεωργικά

προϊόντα ως αντιοξειδωτικός παράγοντας (μήλα και αχλάδια) όπου προστατεύει το προϊόν από την αλλοίωση κατά την αποθήκευσή του . Παράγωγα διφαινυλαμίνης χρησιμοποιούνται ως μυκητοκτόνα. Επίσης η διφαινυλαμίνη και τα παράγωγά της χρησιμοποιούνται στην παραγωγή εκρηκτικών νιτροκυτταρίνης, ως προωθητικά στην αρωματοποιία και ως αντιοξειδωτικά στην βιομηχανία των ελαστικών και του καουτσούκ. Τέλος τα παράγωγά της χρησιμοποιούνται στην παραγωγή χρωμάτων, φαρμακευτικών και χημικών προϊόντων, κ.ά. (Drzyzga, 2003)

8.6.3 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων

Παρασκευάζονται διαλύματα συγκέντρωσης 1000 mg/L (stock solutions) για τις: τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), διφαινυλαμίνη (diphenylamine) σε μεθανόλη (MeOH). Τα πρότυπα διαλύματα φυλάσσονται στην κατάψυξη.

Πίνακας 8.8: Είδη αναλυτών.

Αναλύτες	Μοριακό βάρος	Σημείο ζέσεως (°C)	Συντακτικός Τύπος
Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine)	229.1094	373	
Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen)	361.0329	240	
Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid)	255.0523	400	
Διφαινυλαμίνη (diphenylamine)	169.0891	302	

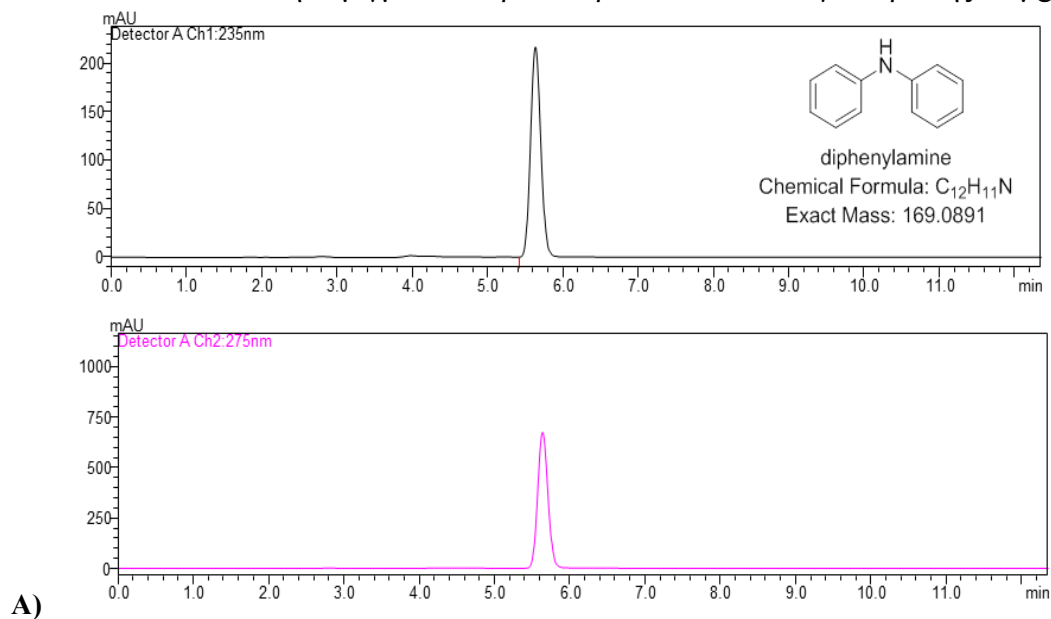
8.6.4 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

Για την χρωματογραφική συμπεριφορά των αναλυτών χρησιμοποιήθηκε αντίστροφης φάσης χρωματογραφία (RP-LC). Ως αναλυτική στήλη χρησιμοποιήθηκε η Hypersil ODS.

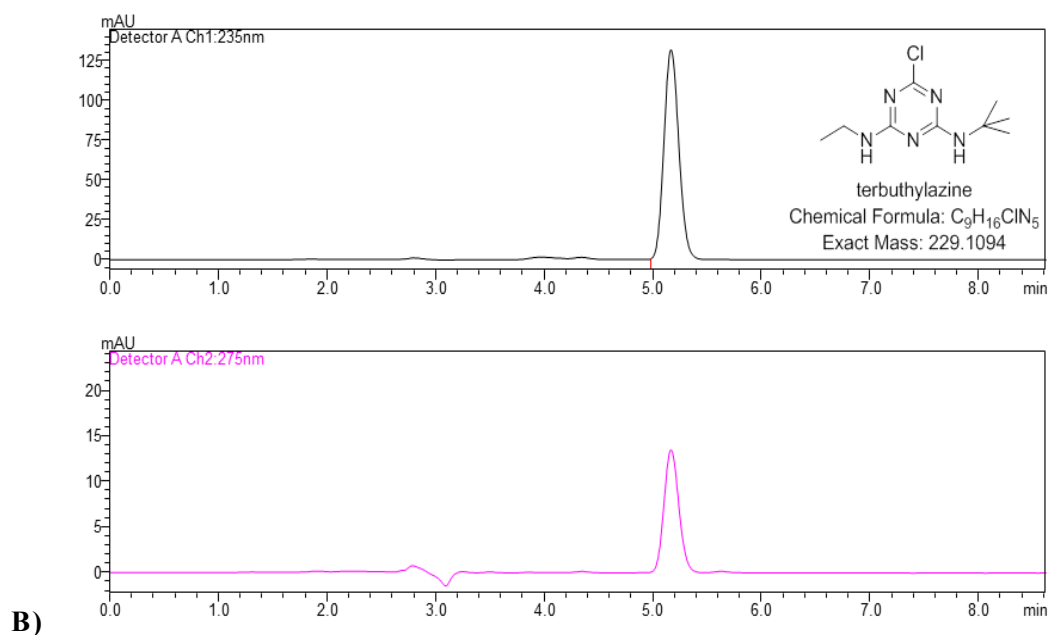
Η Hypersil ODS είναι μία αναλυτική στήλη που ως βάση στο πληρωτικό υλικό της έχει μία ανθρακική αλυσίδα που αποτελείται από δεκαοχτώ ανθρακόατομα (C18) προσδεδεμένη με την στοιβάδα της πυριτίας. Η Hypersil ODS είναι ιδανική για ανάλυση μη πολικών ενώσεων, ουδέτερων αναλυτών και λιποφιλικών αναλυτών.

8.6.4.1 Μελέτη εύρεσης κατάλληλου μήκους κύματος

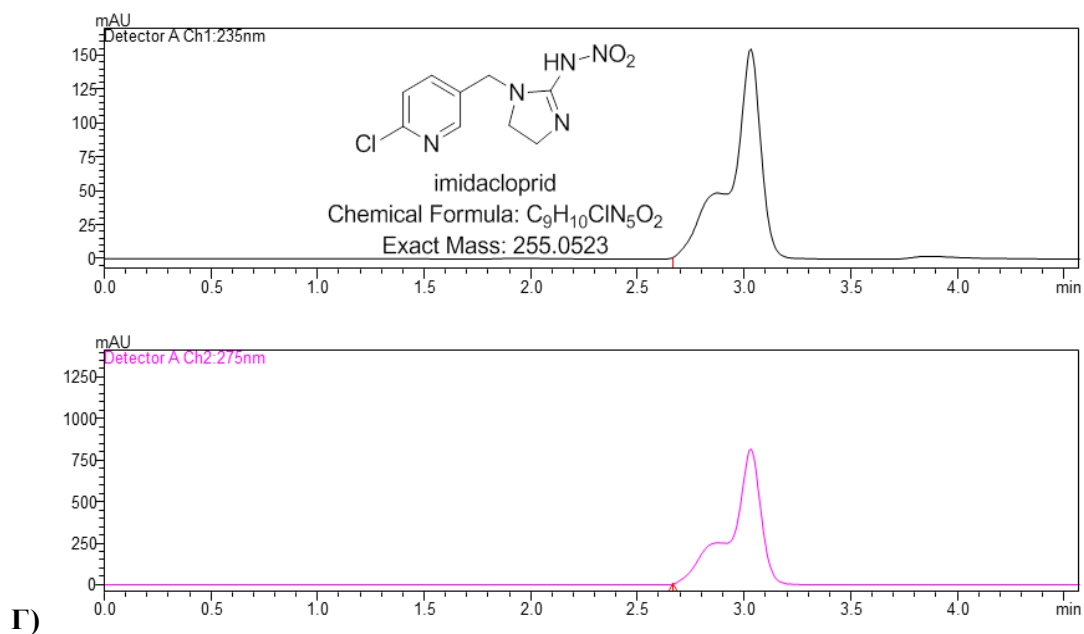
Μελετήθηκαν δύο διαφορετικά μήκη κύματος τα 235 και τα 275 nm, με κινητή φάση H₂O/MeOH 20/80 με ταχύτητα ροής 1 mL/min, όπως φαίνεται στα σχήματα που ακολουθούν. Αναλύθηκε μίγμα τεσσάρων παρασιτοκτόνων συγκέντρωσης 50 µg/mL.



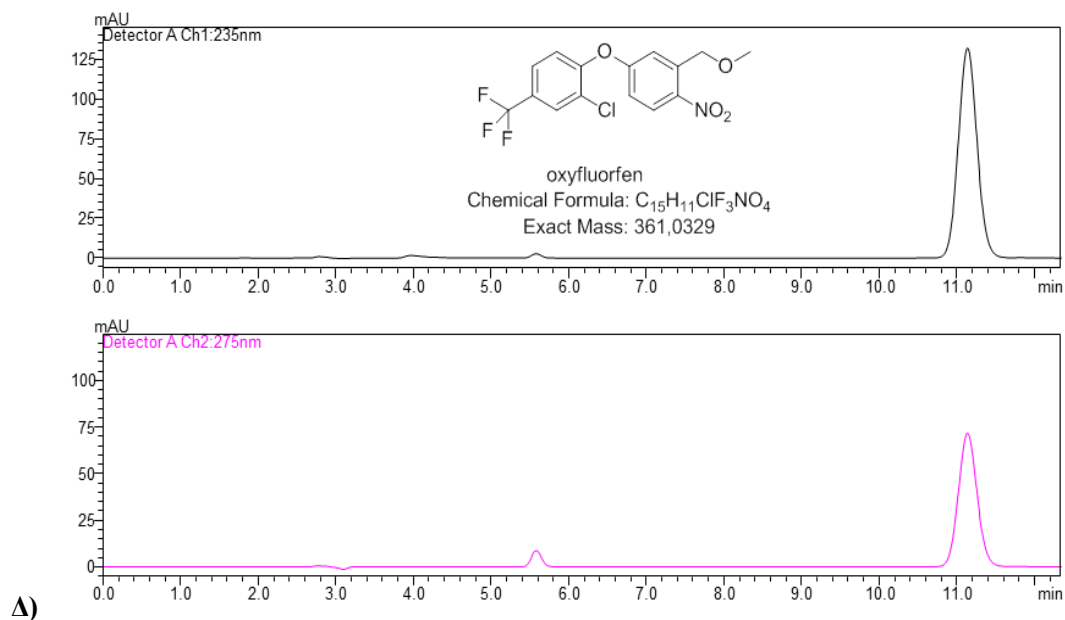
Σχήμα 8.8: Χρωματογραφήματα σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (235nm και 275nm) για την Diphenylamine



Σχήμα 8.9: Χρωματογραφήματα σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (235nm και 275nm) για την Terbuthylazine



Σχήμα 8.10: Χρωματογραφήματα σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (235nm και 275nm) για το Imidacloprid.

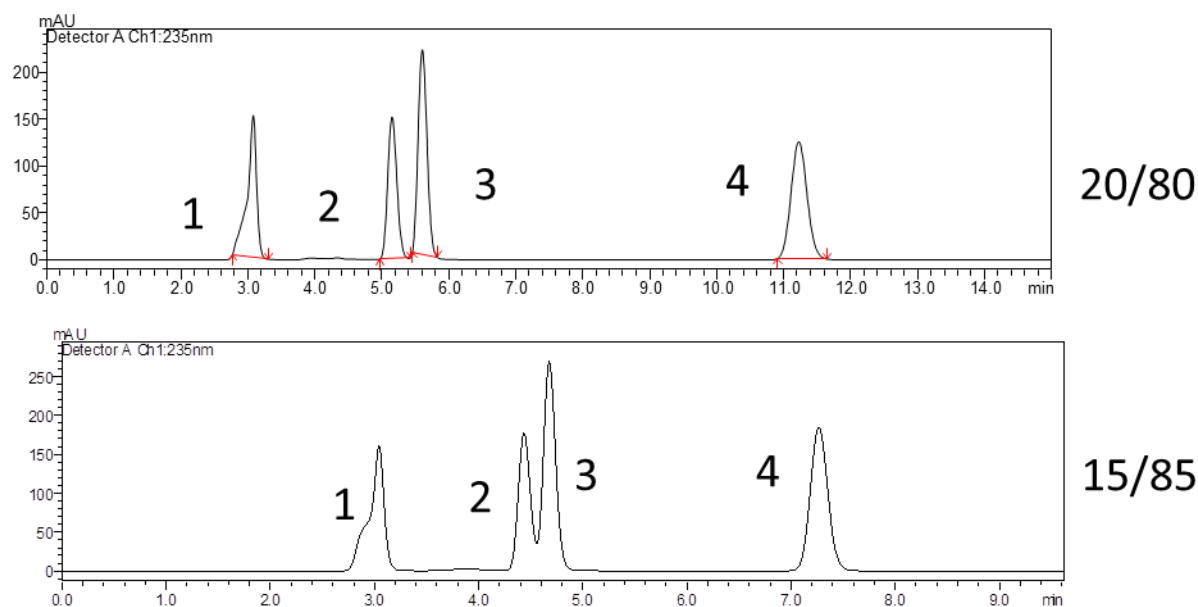


Σχήμα 8.11: Χρωματογραφήματα σε δύο διαφορετικά μήκη κύματος (235nm και 275nm) για το Oxyfluorfen.

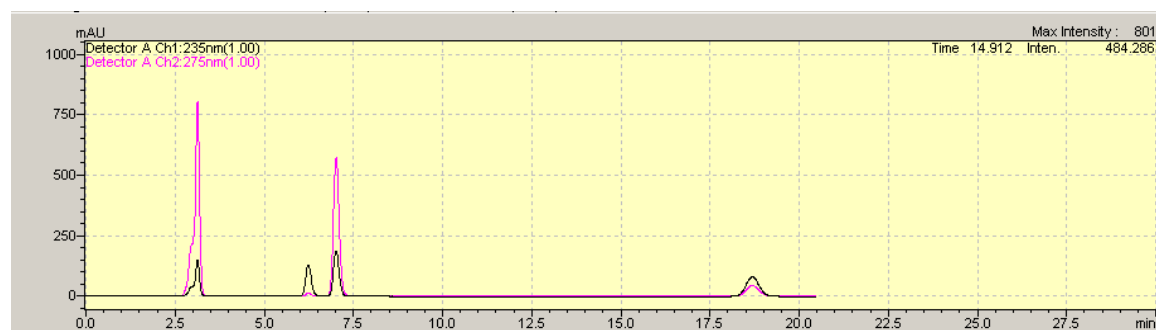
Από τα παραπάνω σχήματα παρατηρείται πως το βέλτιστο μήκος κύματος για την ανάλυση και των τεσσάρων αναλυτών είναι τα 235 nm.

8.6.4.2 Μελέτη επίδρασης στην έκλυση των αναλυτών σε διάφορα ποσοστά της κινητής φάσης

Χρησιμοποιήθηκε ως κινητή φάση H₂O/MeOH σε ποσοστά 25/75, 20/80, 15/85 με ταχύτητα ροής 1 mL/min, όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.9 και στα σχήματα 8.12 και 8.13. Αναλύθηκε μίγμα τεσσάρων παρασιτοκτόνων συγκέντρωσης 50 µg/mL.



Σχήμα 8.12: Χρωματογραφήματα των αναλυτών σε % 80-85 MeOH στα 235 nm στην ODS-Hypersil. (1. ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), 2. τερμπουθιλαζίνη (terbutylazine), 3. διφαινυλαμίνη (diphenylamine), 4. οξυφλουορφέν (oxyfluorfen)) (50 µg/mL).



Σχήμα 8.13: Χρωματογραφήματα των αναλυτών σε % 75 MeOH στα 235 nm στην ODS-Hypersil. (1. ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), 2. τερμπουθιλαζίνη (terbutylazine), 3. διφαινυλαμίνη (diphenylamine), 4. οξυφλουορφέν (oxyfluorfen)) (50 µg/mL).

Πίνακας 8.9 . Χρόνοι κατακράτησης τεσσάρων αναλυτών σε ποσοστά H₂O/MeOH 25/75, 20/80 και 15/85

Χρόνος κατακράτησης (t_R, min)			
Αναλύτης	Ποσοστό κινητής φάσης (H₂O/MeOH)		
	25/75	20/80	15/85
Imidacloprid	2.7	3.0	3.1
Terbuthylazine	6.2	5.2	4.4
Diphenylamine	6.9	5.8	4.8
Oxyfluorfen	18.1	11.2	7.2

Στο σχήμα 8.11, παρατηρείται πρόβλημα συνέκλουσης της τερμπουθιλαζίνης (terbuthylazine) και της διφαινυλαμίνης (diphenylamine) στο ποσοστό 15/85 H₂O/MeOH.

Συμπερασματικά, στην Hypersil ODS σε ισοκρατικές συνθήκες H₂O/MeOH 20/80 με 1 mL/min ροή επιτεύχθηκε ο διαχωρισμός των τεσσάρων αναλυτών. Ο συνολικός χρόνος διαχωρισμού των αναλυτών είναι περίπου 12 λεπτά. Άρα, η μέθοδος που προτείνεται είναι μία απλή και γρήγορη μέθοδος προσδιορισμού τεσσάρων παρασιτοκτόνων ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), διφαινυλαμίνη (diphenylamine), οξυφλουορφέν (oxyfluorfen) που χρησιμοποιούνται ευρύτατα.

8.6.5 Αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας

Μελετήθηκε ο διαχωρισμός των οξυφλουορφέν (oxyfluorfen) και διφαινυλαμίνης (diphenylamine). Από τον Πίνακα 8.8 που αναφέρονται τα σημεία ζέσεως των αναλυτών φαίνεται ότι οι υπόλοιποι δεν μπορούν να μελετηθούν με αέριο χρωματογραφία. Η μέθοδος που δημιουργήθηκε είχε συνολικό χρόνο 17.50 λεπτά. Αρχική θερμοκρασία ήταν οι 50 °C, που διατηρήθηκαν για 5 λεπτά και στη συνέχεια αυξήθηκαν στους 320 °C με ροή 30 °C ανά λεπτό, ενώ τέλος η θερμοκρασία διατηρήθηκε στους 320 °C για 5 λεπτά. Στο σχήμα 8.14 φαίνεται το χρωματογράφημα των αναλυτών και στον Πίνακα 8.10 αναφέρονται οι χρόνοι κατακράτησης των αναλυτών. Η ταυτοποίηση κάθε ένωσης γίνεται μέσω του αντίστοιχου φάσματος μάζας. Το φάσμα μάζας της κάθε ένωσης φαίνεται στα σχήματα 8.15 και 8.16. Επίσης, αναφέρονται και τα φάσματα μάζας από την βιβλιοθήκη του οργάνου.

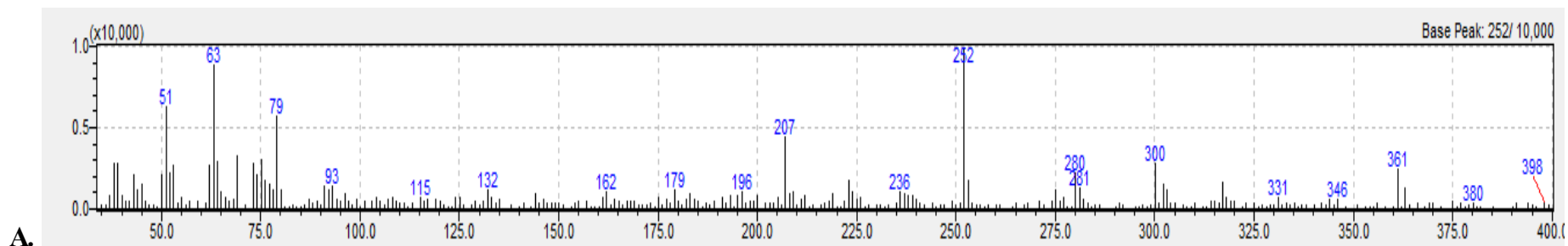


Σχήμα 8.14: Αέριο χρωματογράφημα των αναλυτών 1. Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), 2, διφαινυλαμίνη (diphenylamine) (200 µg/mL).

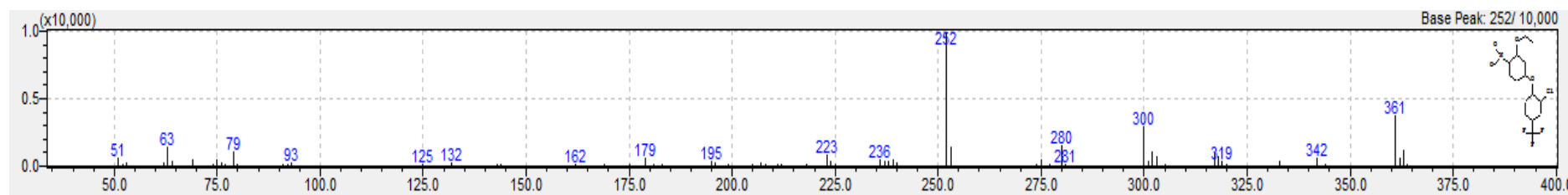
Πίνακας 8.10: Χρόνοι κατακράτησης στην αέρια χρωματογραφία.

Αναλύτης	Χρόνος κατακράτησης (t_R , min)
Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen)	11,8
Διφαινυλαμίνη (diphenylamine)	14,0

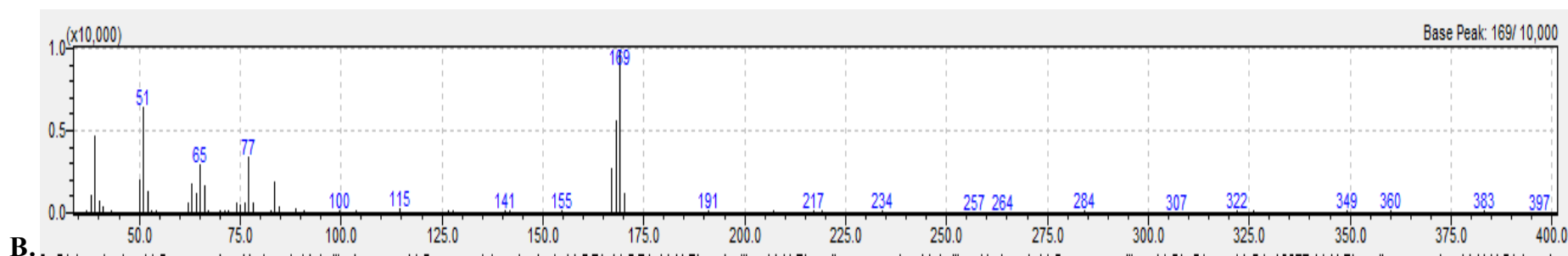
Στην αέριο χρωματογραφία παρατηρείται διαχωρισμός δυο παρασιτοκτόνων και η χαμηλή τους ευαισθησία (200 µg/mL). Ενώ, στην υγροχρωματογραφία παρατηρείται διαχωρισμός τεσσάρων παρασιτοκτόνων και μεγαλύτερη ευαισθησία (50 µg/mL). Γι'αυτό η συνέχεια της μελέτης πραγματοποιήθηκε στην υγρή χρωματογραφία με UV.



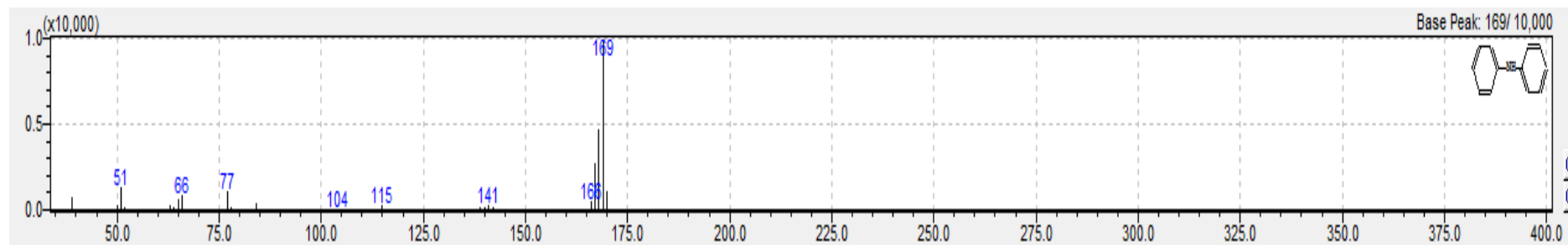
Hit	Similar	Regi	Compound Name	Mol Wt	Formula	Library
1	62	<input checked="" type="checkbox"/>	Phenol, 5-(2-chloro-5-trifluoromethylphenoxy)-2	333	C13H7ClF3N	NIST11.lib
2	62	<input type="checkbox"/>	Oxyfluorfen \$\$ Benzene, 2-chloro-1-(3-ethoxy-	361	C15H11ClF3	NIST11s.lib
3	59	<input type="checkbox"/>	Oxyfluorfen \$\$ Benzene, 2-chloro-1-(3-ethoxy-	361	C15H11ClF3	NIST11.lib
4	59	<input type="checkbox"/>	Oxyfluorfen \$\$ Benzene, 2-chloro-1-(3-ethoxy-	361	C15H11ClF3	NIST11s.lib
5	57	<input type="checkbox"/>	Oxyfluorfen \$\$ Benzene, 2-chloro-1-(3-ethoxy-	361	C15H11ClF3	NIST11s.lib
6	57	<input type="checkbox"/>	7-(2-Hydroxyphenyl)(7H)triazolo[e]benzofuraza	253	C12H7N5O2	NIST11s.lib
7	57	<input type="checkbox"/>	Benzene, 2-chloro-1-(4-nitrophenoxy)-4-(trifluor	317	C13H7ClF3N	NIST11.lib
8	55	<input type="checkbox"/>	Formaldehyde, (2,4-dinitrophenyl)hydrazone \$\$	210	C7H6N4O4	NIST11s.lib



Σχήμα 8. 15 : Φάσματα μάζας της οξυφλουορφέν (oxyfluorfen)



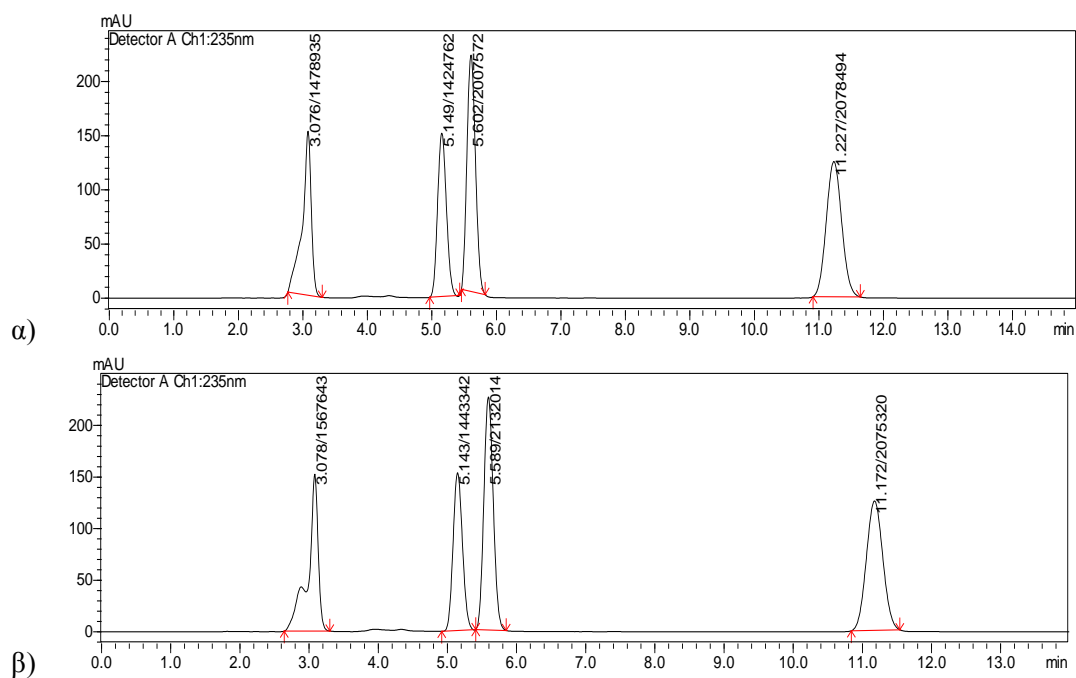
Hit	Similar	Regi	Compound Name	Mol Wt	Formula	Library
1	86	<input checked="" type="checkbox"/>	Hydrazinecarboxamide, N,N-diphenyl- \$\$ Semi	227	C13H13N3O	NIST11s.lib
2	82	<input type="checkbox"/>	Urea, triphenyl- \$\$ Triphenylurea \$\$ N,N,N'-Tri	288	C19H16N2O	NIST11.lib
3	80	<input type="checkbox"/>	Diphenylamine \$\$ Benzenamine, N-phenyl- \$\$	169	C12H11N	NIST11s.lib
4	79	<input type="checkbox"/>	Diphenylamine \$\$ Benzenamine, N-phenyl- \$\$	169	C12H11N	NIST11s.lib
5	77	<input type="checkbox"/>	N-Nitrosodiphenylamine \$\$ Benzenamine, N-ni	198	C12H10N2O	NIST11s.lib
6	77	<input type="checkbox"/>	Diphenylamine \$\$ Benzenamine, N-phenyl- \$\$	169	C12H11N	NIST11s.lib
7	77	<input type="checkbox"/>	Pyridine, 3-(phenylmethyl)- \$\$ 3-Benzylpyridine	169	C12H11N	NIST11s.lib
8	76	<input type="checkbox"/>	[1,1'-Biphenyl]-2-amine \$\$ 2-Biphenylamine \$\$	169	C12H11N	NIST11s.lib



Σχήμα 8.16: Φάσματα μάζας της διφαινυλαμίνης (diphenylamine).

8.6.5.1 Μελέτη σταθερότητας των διαλυμάτων των αναλυτών

Μελετήθηκε η σταθερότητα των διαλυμάτων των αναλυτών σε συνάρτηση με το χρόνο. Δηλαδή, η μεταβολή του εμβαδού κορυφής ύστερα από 48 h στην κατάψυξη και το φρέσκο διάλυμα. Όπως φαίνεται στο σχήμα 8.17, δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη μεταβολή στα εμβαδά κορυφής των αναλυτών.



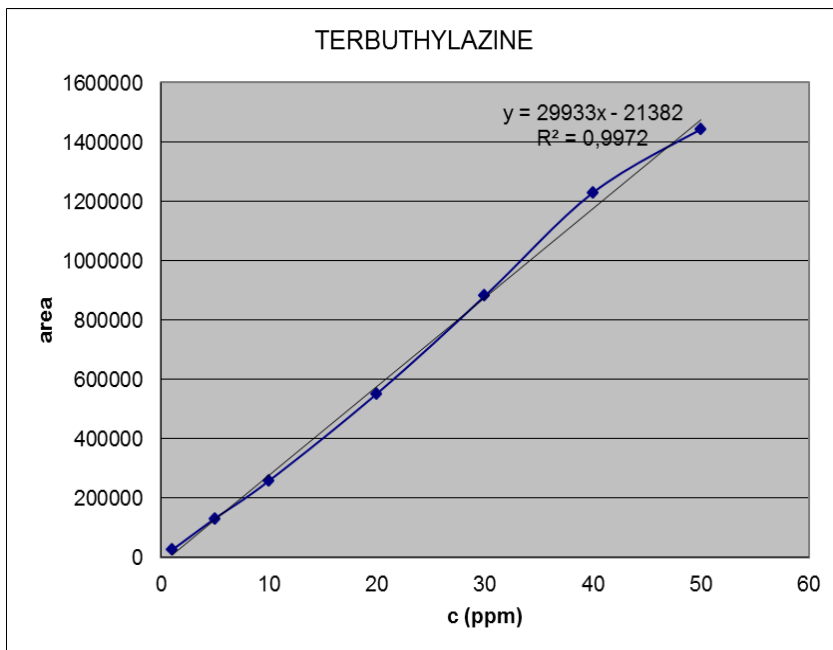
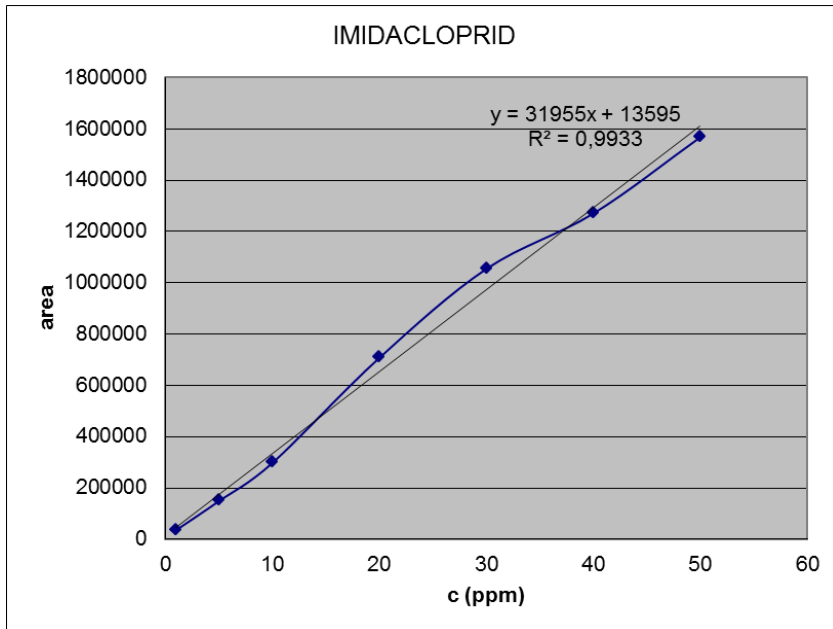
Σχήμα 8.17: Μελέτη σταθερότητας των διαλυμάτων των αναλυτών μετά από: α) 48 h στην κατάψυξη, β) φρέσκο διάλυμα.

8.6.5.2 Επικύρωση μεθόδου

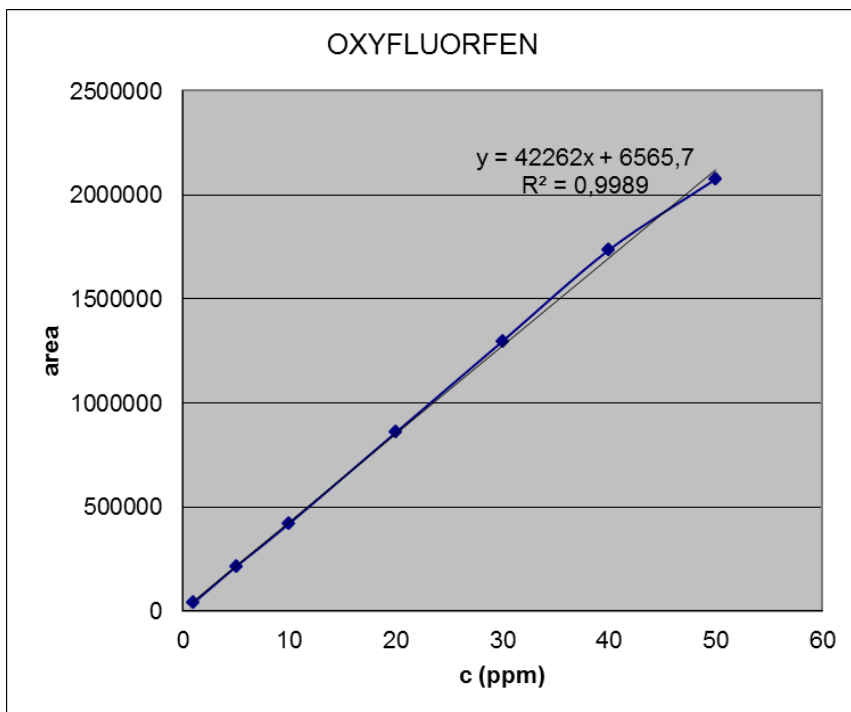
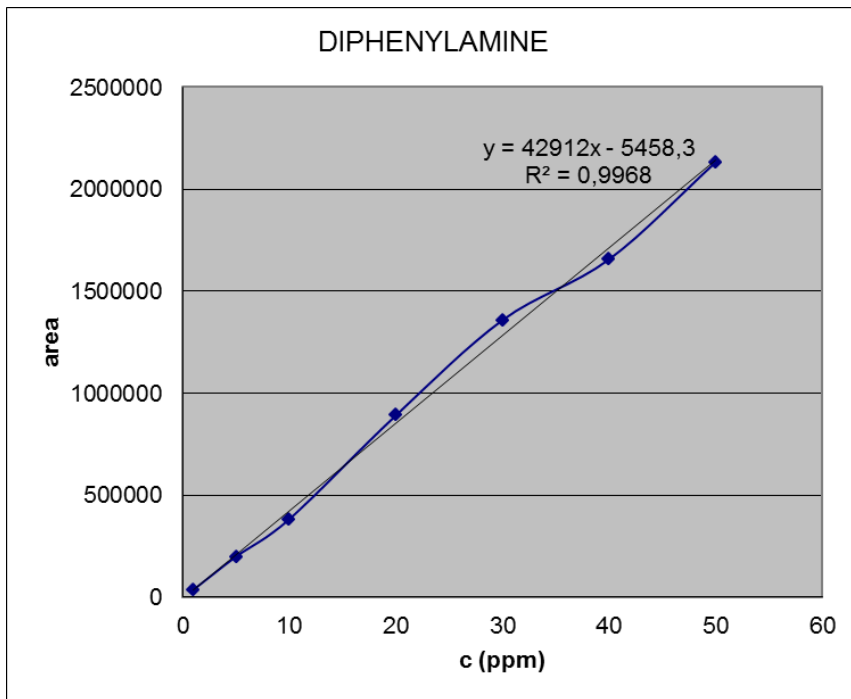
Η επικύρωση της μεθόδου αναφέρεται στην επιβεβαίωση με αποδείξεις, ότι η μέθοδος ικανοποιεί τις απαιτήσεις για τη συγκεκριμένη χρήση. Κατά την επικύρωση της μεθόδου μελετώνται: η γραμμικότητα (linearity), η πιστότητα (precision), η ακρίβεια (accuracy), το όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD) και το όριο ποσοτικοποίησης (Limit of Quantitation, LOQ) (Κουπάρης-Θωμαΐδης, 2007).

8.6.5.3 Καμπύλη βαθμονόμησης

Παρασκευάστηκαν επτά πρότυπα διαλύματα μείγματος των αναλυτών συγκεντρώσεων 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$. Καταγράφηκαν τα εμβαδά μετά την ολοκλήρωση του σήματος κάθε ένωσης και κατασκευάστηκαν οι αντίστοιχες καμπύλες αναφοράς (εμβαδόν κορυφής σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση κάθε ουσίας). Στη συνέχεια προσδιορίστηκε η ευθεία παλινδρόμησης με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων για κάθε περίπτωση. Στα σχήματα 8.18 και 8.19 αναφέρονται οι εξισώσεις και η γραμμικότητα κάθε αναλύτη.



Σχήμα 8.18: Καμπύλες αναφοράς για τους αναλύτες Imidacloprid, Terbutylazine.



Σχήμα 8.19: Καμπύλες αναφοράς για τους αναλύτες Diphenylamine, Oxyfluorfen

Η αναλυτική μέθοδος πρέπει να παρουσιάζει γραμμικότητα μεταξύ του αναλυτικού σήματος και της συγκέντρωσης της προσδιοριζόμενης ουσίας σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων στις οποίες εφαρμόζεται. Το R^2 όλων των προτύπων έχει τιμή τέτοια που επαληθεύεται η γραμμικότητα τους.

Για τον υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης και του ορίου ποσοτικοποίησης χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω εξισώσεις και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.11. Η γραμμικότητα των αναλυτών και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης είναι ικανοποιητικά.

$$\text{LOD} = 3.3 \times \frac{S_a}{b} \quad (1) \quad \text{και} \quad \text{LOQ} = 10 \times \frac{S_a}{b} \quad (2)$$

όπου S_a = τυπική απόκλιση και b = κλίση της καμπύλης.

Πίνακας 8.11: Όριο ανίχνευσης (LOD) και όριο ποσοτικοποίησης μεθόδου (LOQ) μεθόδου.

Αναλύτης	LOD ($\mu\text{g/mL}$)	LOQ ($\mu\text{g/mL}$)
Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid)	3,39	10,29
Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine)	2,20	6,67
Διφαινυλαμίνη (diphenylamine)	2,356	7,14
οξυφλουορφέν (oxyfluorfen)	1,39	4,24

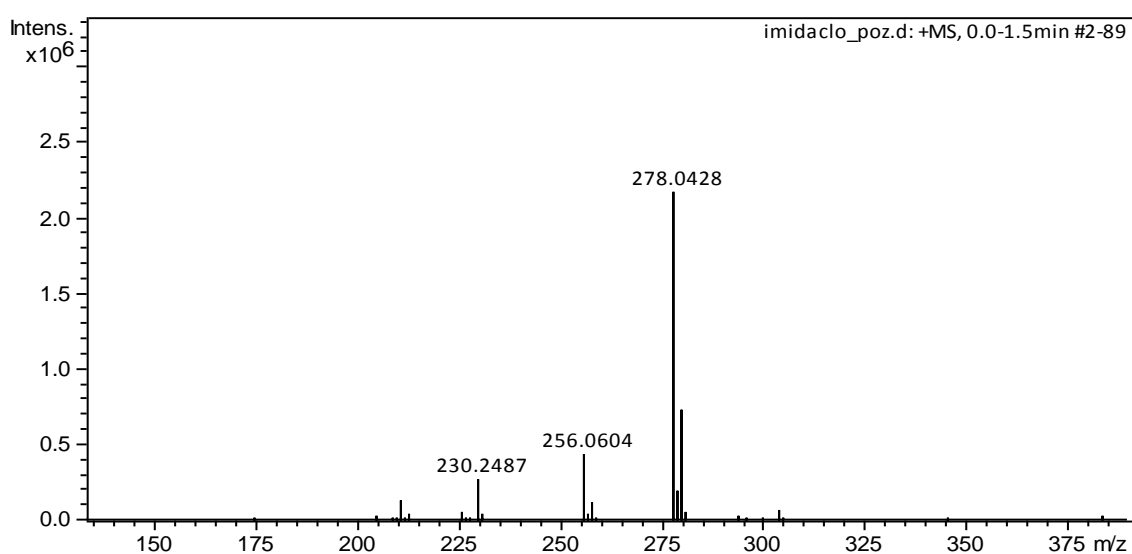
8.7 Μελέτη παρασιτοκτόνων με φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRMS)

Η φασματομετρία μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας παρέχει δεδομένα μεγάλης ακρίβειας για ταυτοποίηση αγνώστων ενώσεων. Ελήφθησαν φάσματα των τεσσάρων παρασιτοκτόνων και στον θετικό ιοντισμό και στον αρνητικό ιοντισμό.

8.7.1 Στον θετικό ιοντισμό

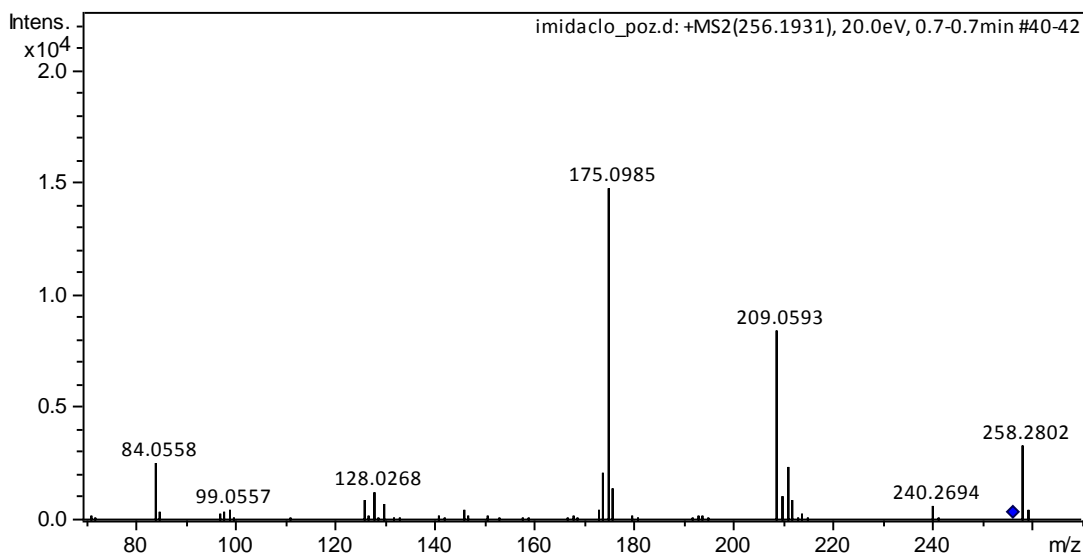
8.7.1.1 Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid)

Στο φάσμα πλήρους σάρωσης για την ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 278,0428 (Δ 1,82 ppm) ως βασική κορυφή, που αντιστοιχεί στο $[M+Na]^+$. Επίσης, παρατηρήθηκε ιόν με m/z 256,0596 (Δ 0,55 ppm) σε περίπου 20% σχετική αφθονία, που αντιστοιχεί στο $[M+H]^+$, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.20.

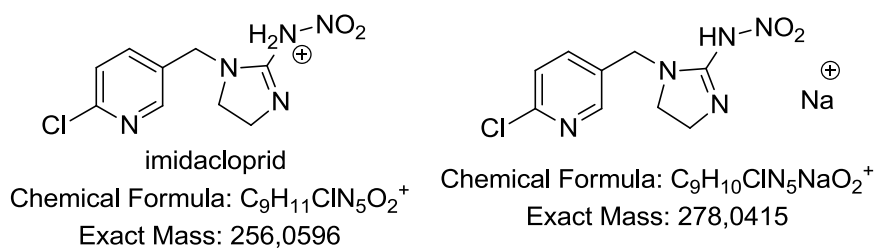


Σχήμα 8.20: Φάσμα πλήρους σάρωσης της Imidacloprid

Στο φάσμα MS/MS του ιόντος με m/z 256,0596 της ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 175,0985 ως βασική κορυφή με 20eV ενέργειας θραυσματοποίησης του πρωτονιομένου ιόντος της Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid). (Σχήμα 8.21). Το πρωτονιομένο ιόν και το ιόν προσθήκης νατρίου της Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid) απεικονίζεται στο σχήμα 8.22.

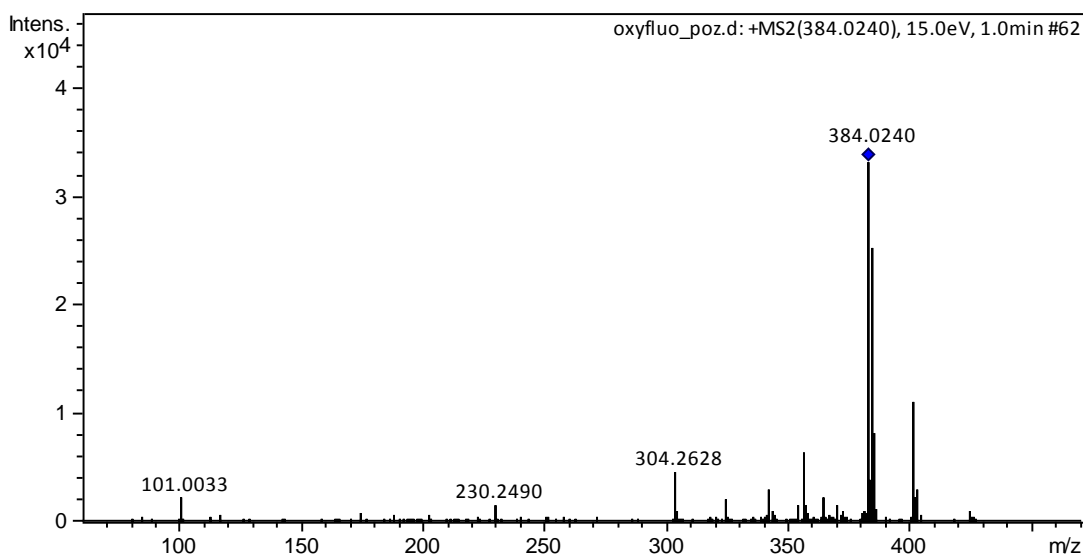


Σχήμα 8.21: Φάσμα MS/MS της πρωτονιομένης Imidacloprid



Σχήμα 8.22: Δομές της Imidacloprid στον θετικό ιοντισμό.

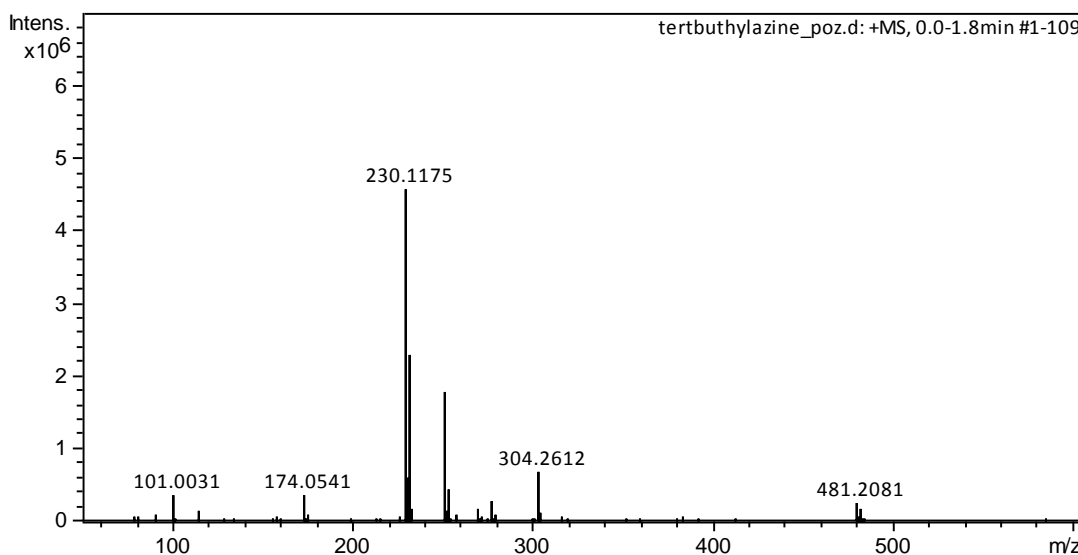
Στο φάσμα MS/MS του ιόντος με m/z 278,0428 που αντιστοιχεί στο ιόν προσθήκης της ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid) με νάτριο, παρατηρήθηκε ιόν με m/z 135,0023 ως βασική κορυφή, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.23



Σχήμα 8.23: Φάσμα MS/MS της Imidacloprid με ιόν προσθήκης νατρίου.

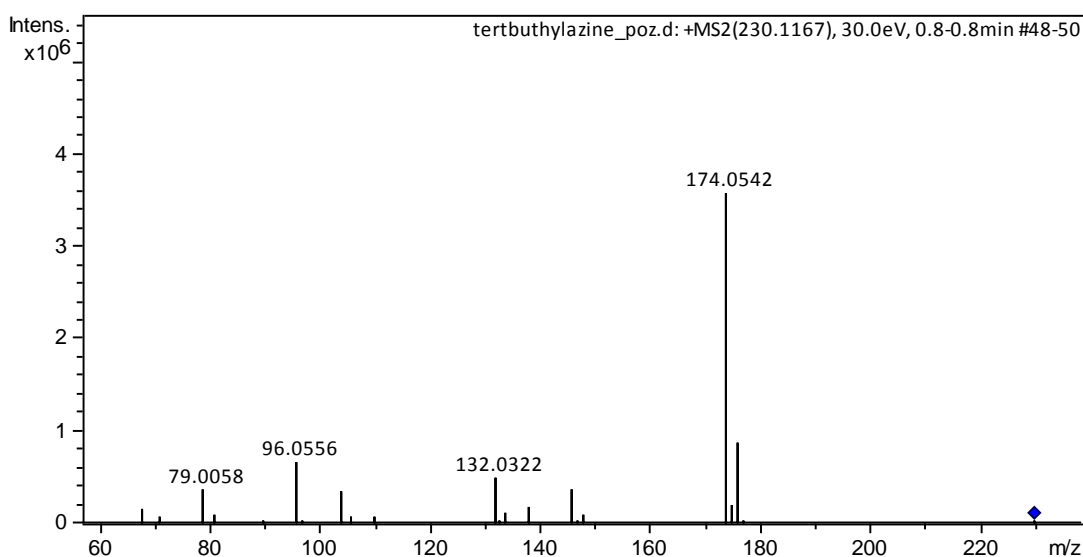
8.7.1.2 Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine)

Στο φάσμα πλήρους σάρωσης για την Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 230,1175 (Δ 0,00 ppm) ως βασική κορυφή, που αντιστοιχεί στο $[M+H]^+$, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.24. Επίσης, παρατηρήθηκε ιόν με m/z 252,0986 (Δ 1,98 ppm) σε 40% σχετική αφθονία, που αντιστοιχεί στο $[M+Na]^+$.

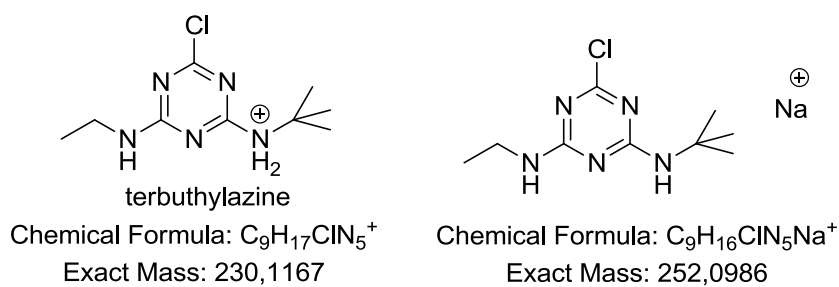


Σχήμα 8.24: Φάσμα πλήρους σάρωσης της Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine).

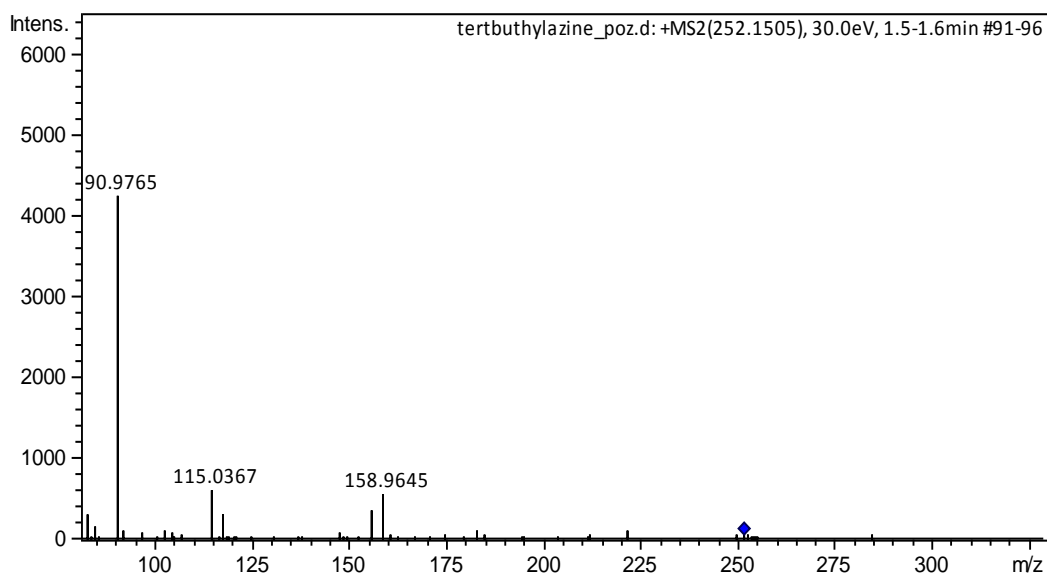
Στο φάσμα MS/MS του ιόντος με m/z 230,1175 της Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 174.0542 ως βασική κορυφή με 30eV ενέργειας θραυσματοποίησης του πρωτονιομένου ιόντος της Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine) (Σχήμα 8.25). Το πρωτονιομένο ιόν και το ιόν προσθήκης νατρίου της Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine) απεικονίζεται στο σχήμα 8.26.



Σχήμα 8.25: Φάσμα MS/MS της πρωτονιομένης terbuthylazine



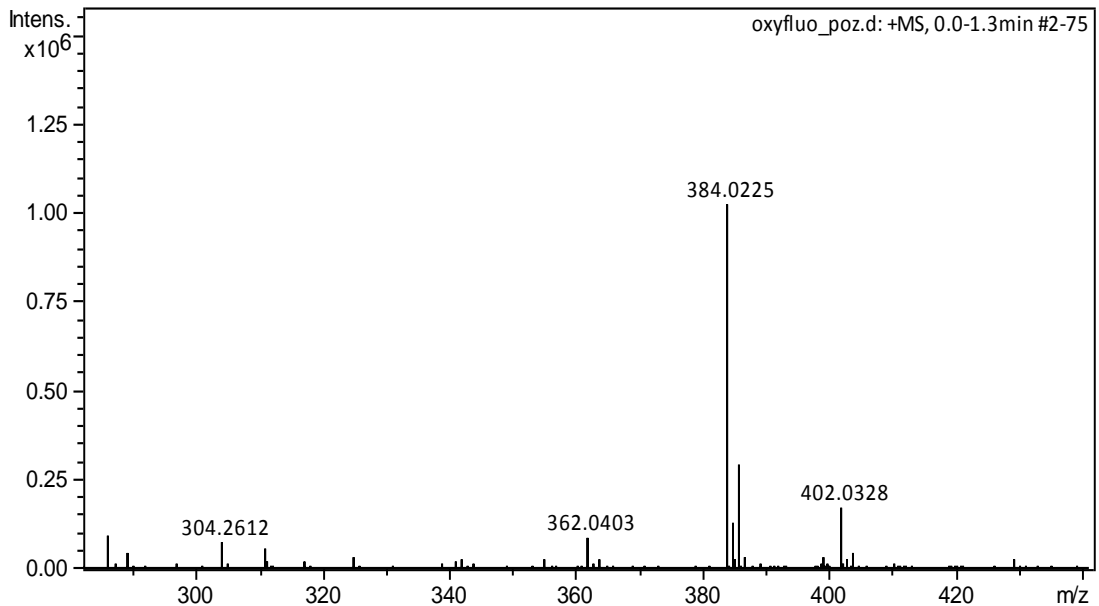
Σχήμα 8.26: Δομές της Τερμπουθιλαζίνης (tertbutylazine).



Σχήμα 8.27: Φάσμα MS/MS της tertbutylazine με ιόν προσθήκης νατρίου.

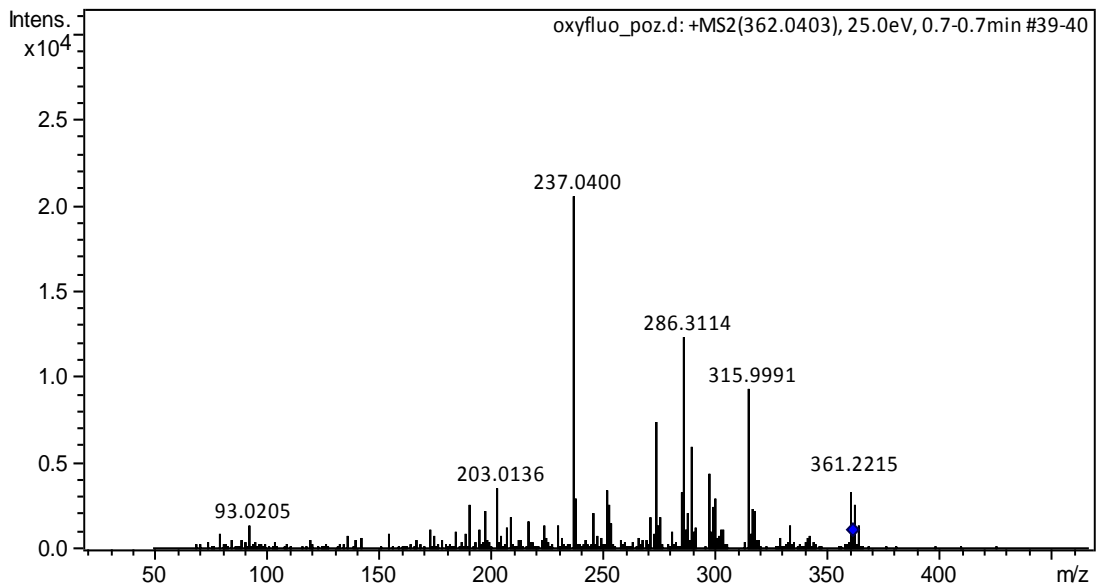
8.7.1.3 Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen)

Στο φάσμα πλήρους σάρωσης για την Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 384,0225 (Δ 1,82 ppm) ως βασική κορυφή, που αντιστοιχεί στο $[M+Na]^+$, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.28. Επίσης, παρατηρήθηκε ιόν με m/z 362,0408 (Δ 0,55 ppm) σε 10% σχετική αφθονία, που αντιστοιχεί στο $[M+H]^+$.

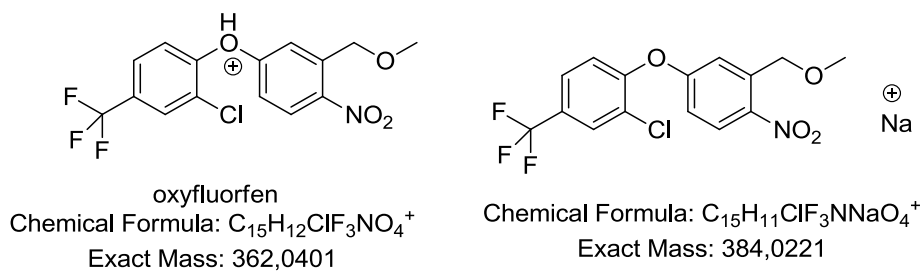


Σχήμα 8.28: Φάσμα πλήρους σάρωσης της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen).

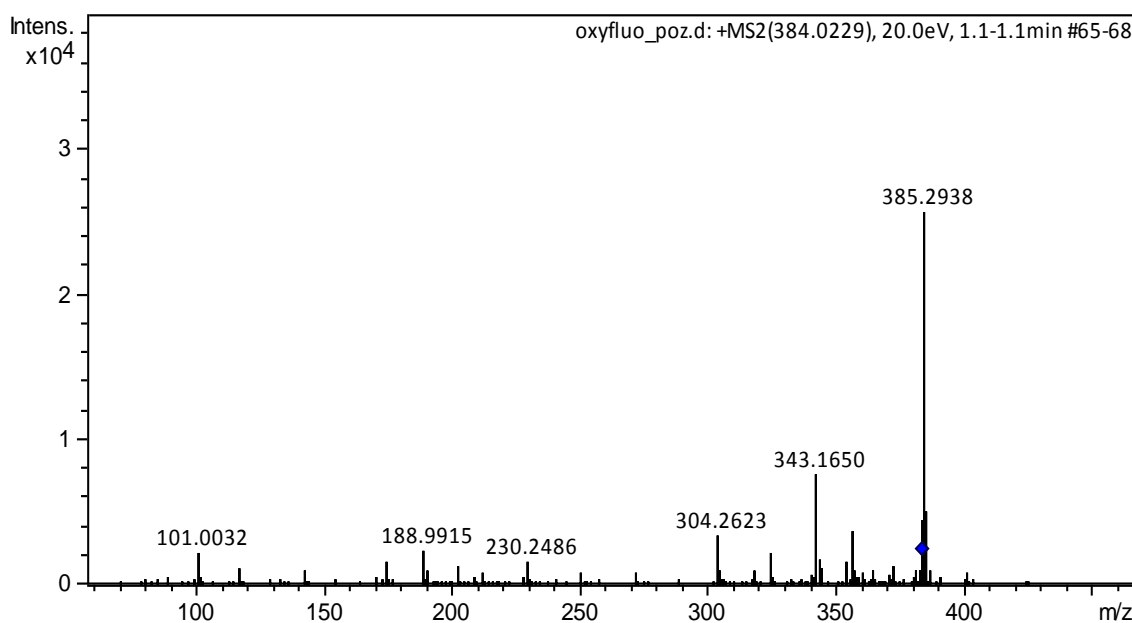
Στο φάσμα MS/MS του ιόντος με m/z 362,0403 της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 237,0400 ως βασική κορυφή με 25eV ενέργειας θραυσματοποίησης του πρωτονιομένου ιόντος της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen) (Σχήμα 8.29) Το πρωτονιομένο ιόν και το ιόν προσθήκης νατρίου της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen) απεικονίζεται στο σχήμα 8.30.



Σχήμα 8.29 Φάσμα MS/MS της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen)



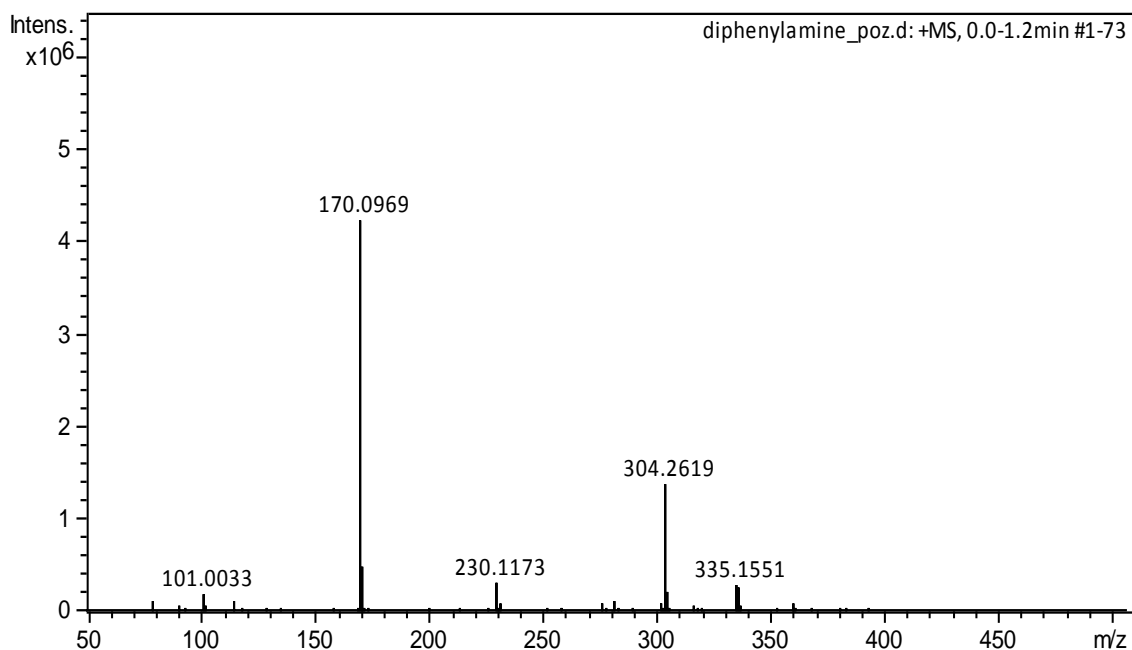
Σχήμα 8.30 Δομές της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen).



Σχήμα 8.31 Φάσμα MS/MS της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen) με ιόν προσθήκης νατρίου.

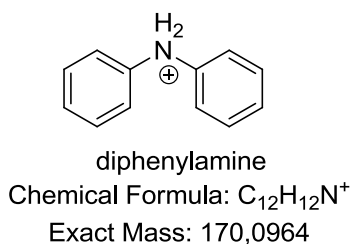
8.7.1.4 Διφαινυλαμίνη (diphenylamine)

Στο φάσμα πλήρους σάρωσης για την Διφαινυλαμίνη (diphenylamine), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 170,0969 (Δ 0,23 ppm) ως βασική κορυφή, που αντιστοιχεί στο $[M+H]$, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.32.

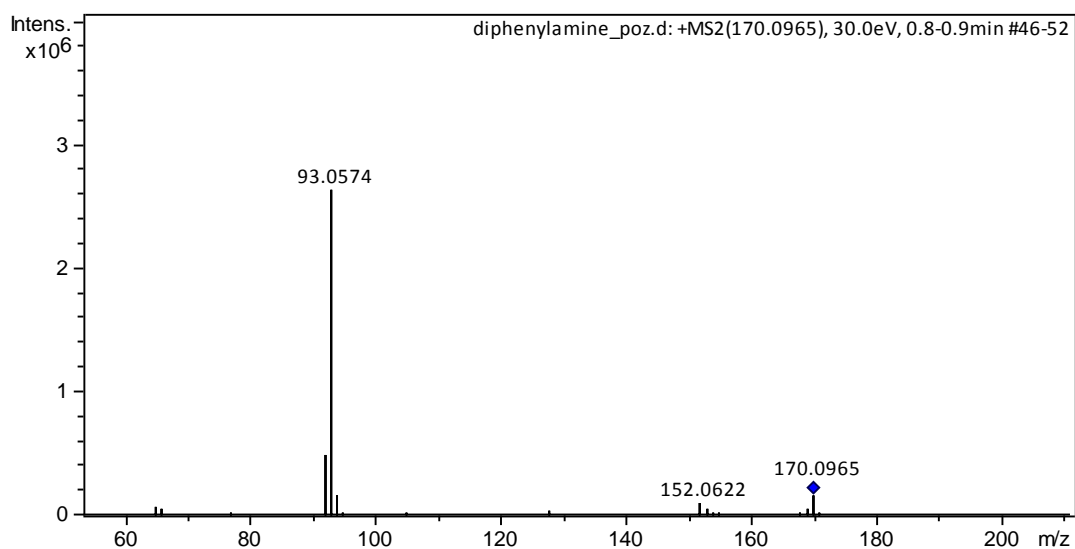


Σχήμα 8.32: Φάσμα πλήρους σάρωσης της Διφαινυλαμίνη (diphenylamine).

Στο φάσμα MS/MS του ιόντος με m/z 170,0969 της Διφαινυλαμίνη (diphenylamine), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 93,0574 ως βασική κορυφή με 30eV ενέργειας θραυσματοποίησης του πρωτονιομένου ιόντος της Διφαινυλαμίνη (diphenylamine). Το πρωτονιομένο ιόν της Διφαινυλαμίνη (diphenylamine) απεικονίζεται στο σχήμα 8.33.



Σχήμα 8.33. Δομή της (diphenylamine) στον θετικό ιοντισμό.



Σχήμα 8.34: Φάσμα MS/MS της πρωτονιομένης Διφαινυλαμίνη (diphenylamine).

Στον Πίνακα 8.12 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά από τα φάσματα μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας για όλους τους αναλύτες που μελετήθηκαν στον θετικό ιοντισμό. Δηλαδή το m/z θεωρητικό, m/z πειραματικό και υπολογίστηκε το σχετικό σφάλμα (ppm).

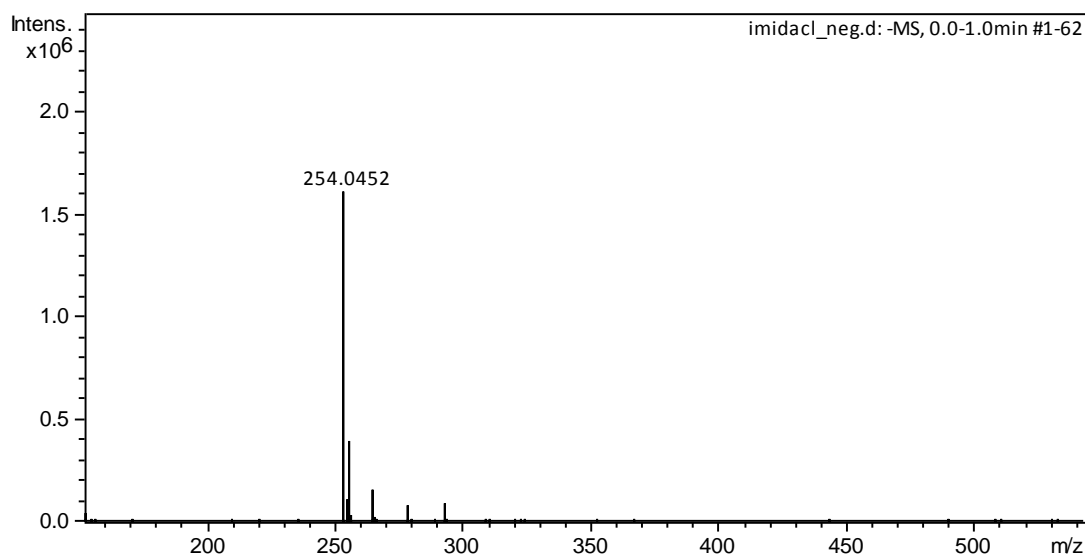
Πίνακας 8.12 Δεδομένα φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας για τα τέσσερα παρασιτοκτόνα.

Αναλύτης		m/z θεωρητικό	m/z πειραματικό	Σχετικό σφάλμα (ppm)
Oxyfluorfen	$[M+H]^+$	362.0401	362.0403	0.55
Oxyfluorfen	$[M+Na]^+$	384.0221	384.0228	1.82
Imidacloprid	$[M+H]^+$	256.0596	256.0560	14.06
Imidacloprid	$[M+Na]^+$	278.0415	278.0429	5.04
Terbuthylazine	$[M+H]^+$	230.1167	230.1167	0.00
Terbuthylazine	$[M+Na]^+$	252.0986	252.0991	1.98
Diphenylami	$[M+H]^+$	170.0964	170.0964	0.00

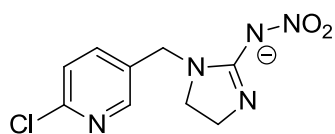
8.7.2 ΣΤΟΝ ΑΡΝΗΤΙΚΟ ΙΟΝΤΙΣΜΟ

8.7.2.1 Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid)

Στο φάσμα πλήρους σάρωσης για την Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 254,0452 (Δ 0,00 ppm) ως βασική κορυφή, που αντιστοιχεί στο $[M-H]^-$, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.35. Στο σχήμα 8.36 παρατηρείται η αποπρωτονιομένη δομή της Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid).



Σχήμα 8.35: Φάσμα πλήρους σάρωσης της Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid).



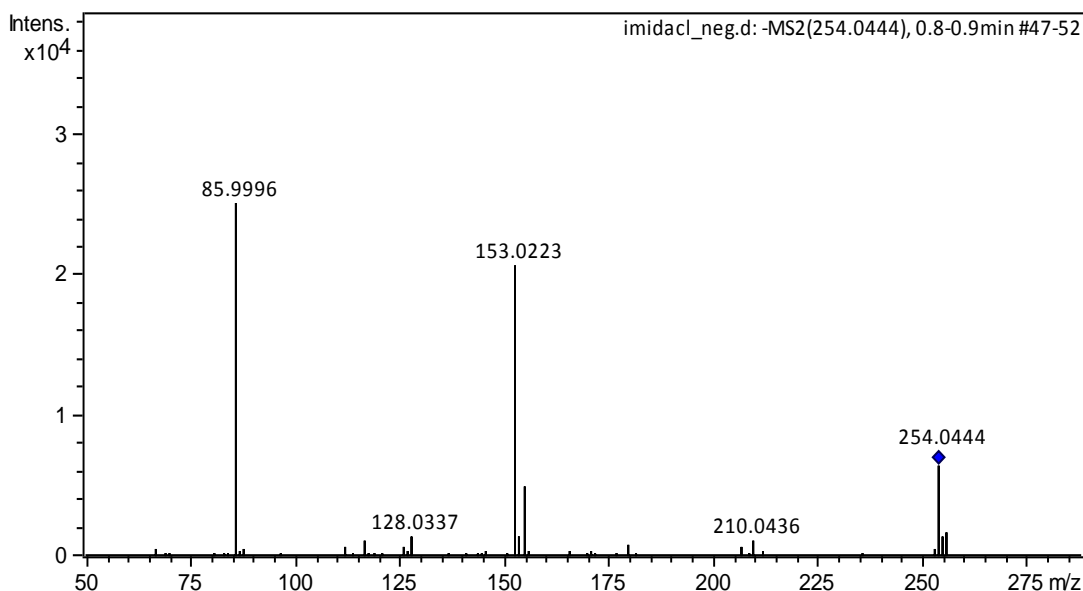
imidacloprid

Chemical Formula: $C_9H_9ClN_5O_2^-$

Exact Mass: 254,0450

Σχήμα 8.36: Αποπρωτονιομένη δομή της Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid).

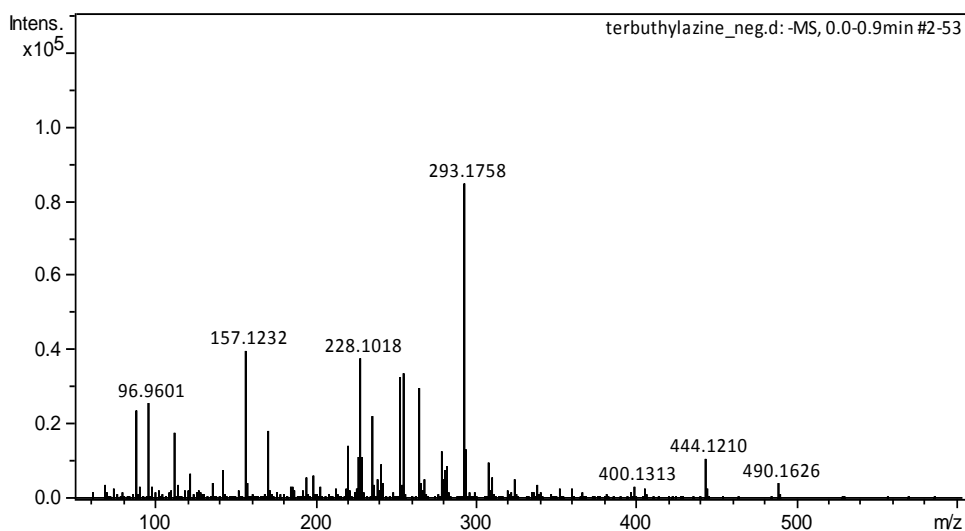
Στο φάσμα MS/MS του ιόντος με m/z 254,0452 της Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 85.9996 ως βασική κορυφή. Παρατηρήθηκε ιόν με m/z 153,0223 σε 80% σχετική αφθονία, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.37.



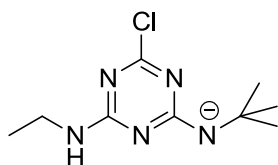
Σχήμα 8.37: Φάσμα MS/MS της Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid).

8.7.2.2 Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine)

Στο φάσμα πλήρους σάρωσης για την Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 228,1018 (Δ 1,19 ppm) σε 50% σχετική αφθονία, που αντιστοιχεί στο $[M-H]^-$, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.38. Στο σχήμα 8.39 παρατηρείται η αποπρωτονιομένη δομή της Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine).



Σχήμα 8.38: Φάσμα πλήρους σάρωσης της Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine).



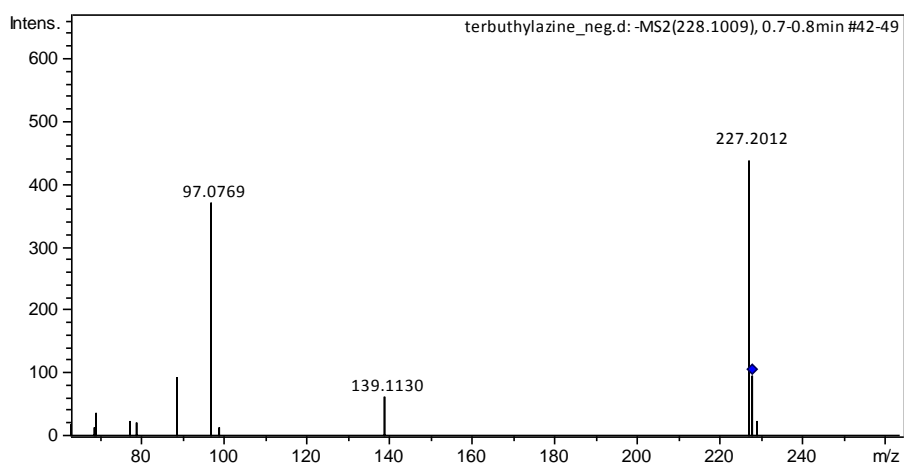
terbutylazine

Chemical Formula: $C_9H_{15}ClN_5^-$

Exact Mass: 228,1021

Σχήμα 8.39: Αποπρωτονιομένη δομή της Τερμπουθιλαζίνη (terbutylazine).

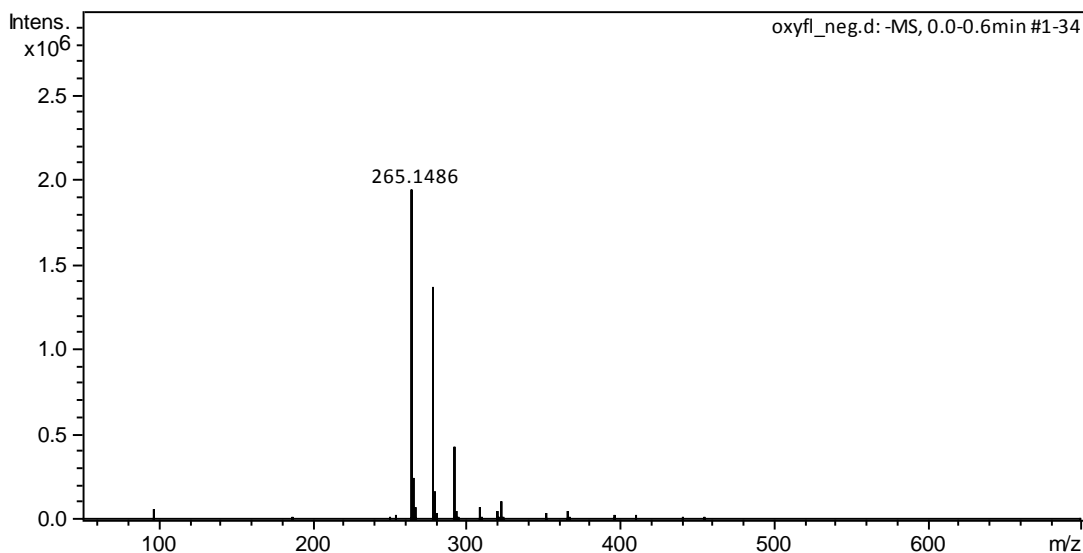
Στο φάσμα MS/MS του ιόντος με m/z 228,1018 της Τερμπουθιλαζίνη (terbutylazine), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 97,0769 ως βασική κορυφή, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.40



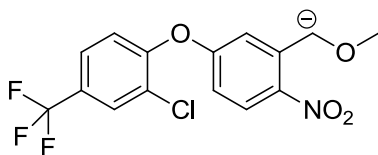
Σχήμα 8.40: Φάσμα MS/MS της Τερμπουθιλαζίνη (terbutylazine)..

8.7.2.3 Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen)

Στο φάσμα πλήρους σάρωσης για την Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), δεν παρατηρήθηκε ιόν που να αντιστοιχεί στο $[M-H]^-$, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.41. Ενώ παρατηρείται ιόν με m/z 265.1486 ως βασική κορυφή. Στο σχήμα 8.42 παρατηρείται η αποπρωτονιομένη δομή της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen).



Σχήμα 8.41: Φάσμα MS/MS της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen).



oxyfluorfen

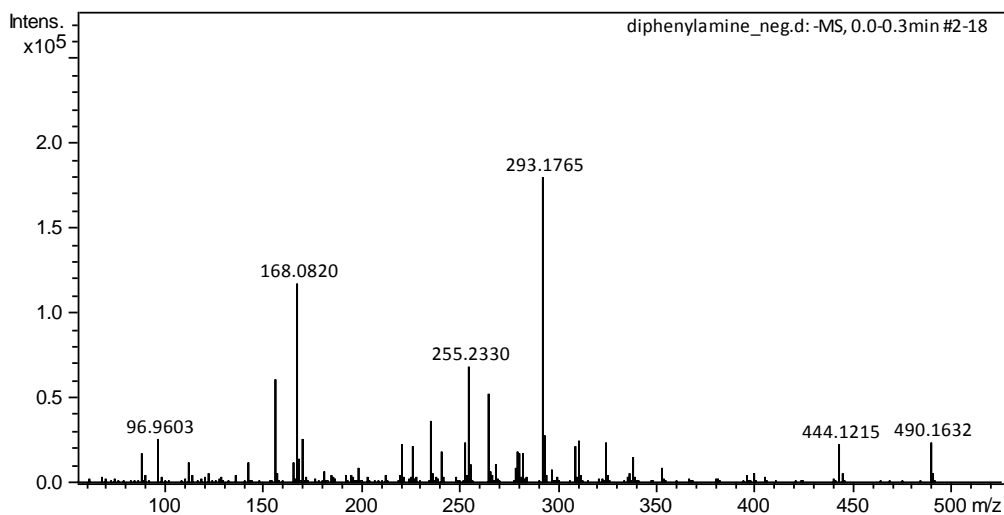
Chemical Formula: $C_{15}H_{10}ClF_3NO_4^-$

Exact Mass: 360,0256

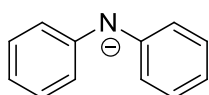
Σχήμα 8.42: Αποπρωτονιομένη δομή της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen).

8.7.2.4 Διφαινυλαμίνη (diphenylamine)

Στο φάσμα πλήρους σάρωσης για την Διφαινυλαμίνη (diphenylamine), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 168,0820 (Δ 1,19 ppm) σε 60% σχετική αφθονία, που αντιστοιχεί στο $[M-H]^-$, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.43. Στο σχήμα 8.44 παρατηρείται η αποπρωτονιομένη δομή της Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine).



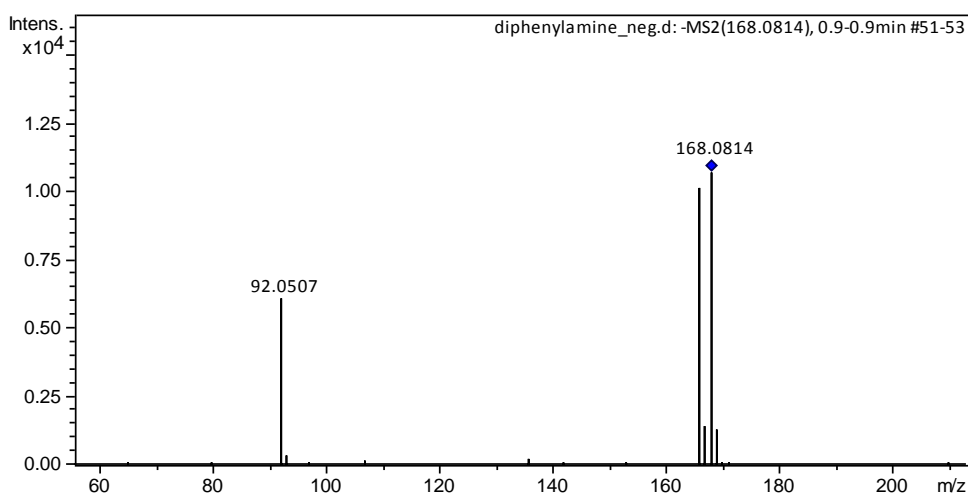
Σχήμα 8.43: Φάσμα πλήρους σάρωσης της Διφαινυλαμίνη (diphenylamine).



diphenylamine
 Chemical Formula: C₁₂H₁₀N⁻
 Exact Mass: 168,0819

Σχήμα 8.44: Αποπρωτονιομένη δομή της Διφαινυλαμίνη (diphenylamine).

Στο φάσμα MS/MS του ιόντος με m/z 168,0820 της Διφαινυλαμίνη (diphenylamine), παρατηρήθηκε ιόν με m/z 92,0507 ως βασική κορυφή, όπως φαίνεται στο σχήμα 8.45.



Σχήμα 8.45: Φάσμα MS/MS της Διφαινυλαμίνη (diphenylamine).

Στον Πίνακα 8.13 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά από τα φάσματα μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας για όλους τους αναλύτες που μελετήθηκαν στον αρνητικό ιοντισμό. Δηλαδή το m/z θεωρητικό, m/z πειραματικό και υπολογίστηκε το Σχετικό σφάλμα (ppm).

Πίνακας 8.13 Δεδομένα φασματομετρίας μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας για τα τέσσερα παρασιτοκτόνα.

Αναλύτης		m/z θεωρητικό	m/z πειραματικό	Σχετικό σφάλμα (ppm)
Oxyfluorfen	[M-H] ⁻	-	-	-
Imidacloprid	[M-H] ⁻	254.0450	254.0450	0.00
Terbutylazine	[M-H] ⁻	228.1021	228.1019	0.88
Diphenylamine	[M-H] ⁻	168.0819	168.0817	1.19

8.7.3 Σύγκριση θετικού και αρνητικού ιοντισμού

Από τα παραπάνω φάσματα παρατηρείται για την Τερμπουθιλαζίνη (terbutylazine) ο προσδιορισμός της σε δείγματα μπορεί να γίνει και στον θετικό (πρωτονιομένο ιόν και ιόν προσθήκης νατρίου) και στον αρνητικό ιοντισμό (αποπρωτονιομένο ιόν). Για την οξυφλουορφέν (oxyfluorfen) ο προσδιορισμός της σε δείγματα μπορεί να γίνει μόνο στον θετικό (πρωτονιομένο ιόν και ιόν προσθήκης νατρίου) ιοντισμό. Για την Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid) ο προσδιορισμός της σε δείγματα μπορεί να γίνει και στον θετικό (πρωτονιομένο ιόν και ιόν προσθήκης νατρίου) και στον αρνητικό ιοντισμό (αποπρωτονιομένο ιόν). Για την διφαινυλαμίνη (diphenylamine) ο προσδιορισμός της σε δείγματα μπορεί να γίνει και στον θετικό (πρωτονιομένο ιόν) και στον αρνητικό ιοντισμό (αποπρωτονιομένο ιόν).

8.7.4 Προκατεργασία Δειγμάτων

Η προκατεργασία του δείγματος είναι μία από τις σημαντικότερες εργασίες. Στις περισσότερες περιπτώσεις χρησιμοποιείται η τεχνική εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE). Τα στάδια που ακολουθούνται κατά τη διαδικασία εκχύλισης στερεάς φάσης είναι τα εξής:

1. Ενεργοποίηση-εξισορρόπηση του προσροφητικού υλικού (conditioning)
2. Διέλευση δείγματος και κατακράτηση ουσιών (loading-retention)
3. Έκπλυση (washing)
4. Ξήρανση του προσροφητικού υλικού (drying)
5. Εκλεκτική εκρόφιση των επιθυμητών ουσιών (elution)

Πριν την ανάλυση των πραγματικών δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE). Το πληρωτικό υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν το Hypersep (200 mg/ 6 mL) της Thermo. Η ενεργοποίηση του προσροφητικού υλικού έγινε με 2x3 mL μεθανόλη και 2x3 mL υπερκάθαρο νερό σε pH 3. Έπειτα, δείγματα των 50 mL διαβιβάστηκαν στην SPE. Τα πληρωτικά υλικά για την SPE εκπλύθηκαν με 3 mL υπερκάθαρο νερό σε pH 3 και ξεράθηκαν υπό κενό για μία ώρα. Για την εκλεκτική εκρόφιση των επιθυμητών ουσιών τα πληρωτικά υλικά της SPE εκπλύθηκαν με 2x3 mL μεθανόλη. Το έκλουσμα συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού και επαναδιαλυτοποιήθηκε σε μεθανόλη/ νερό (80/20 v/v). (Παράρτημα 6,7,8)

8.7.5 Διαδικασία βελτιστοποίησης σήματος

Η βελτιστοποίηση κάποιων παραμέτρων στη φασματομετρία μάζας είναι υψίστης σημασίας θέμα, έτσι ώστε να οδηγηθούμε σε μέθοδο με αυξημένη ευαισθησία. Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για την φασματομετρία μάζας αναφέρονται στον Πίνακα 4.14.

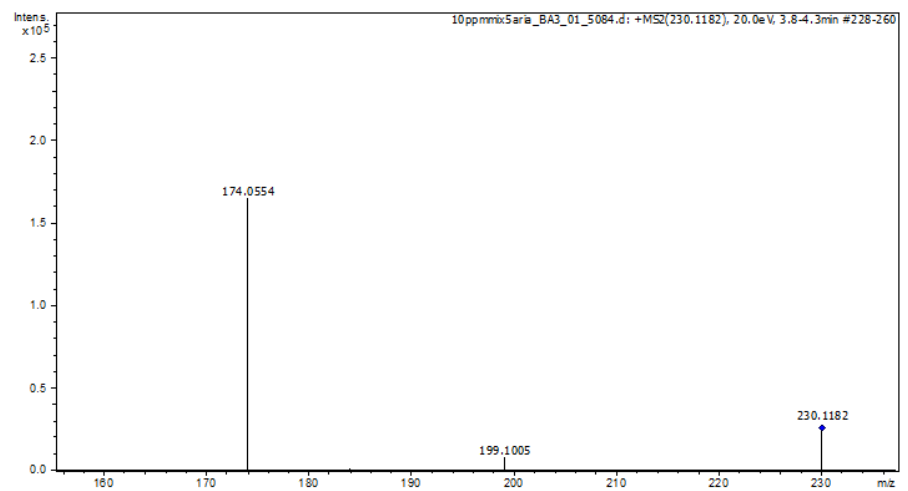
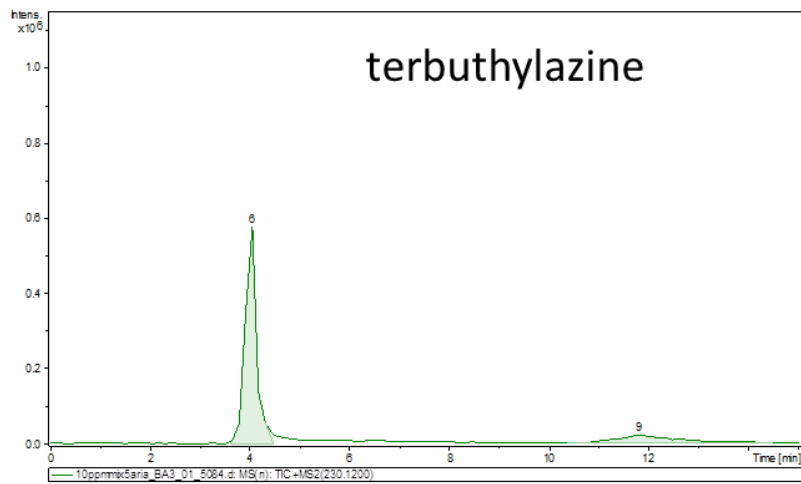
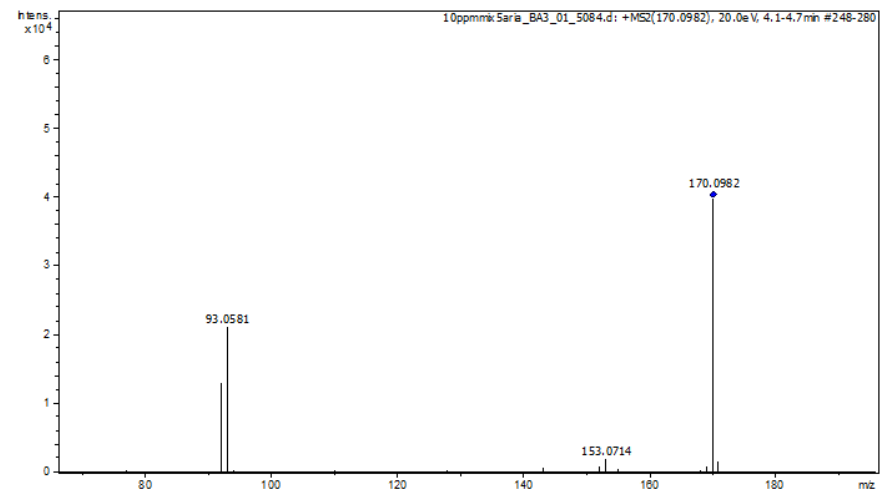
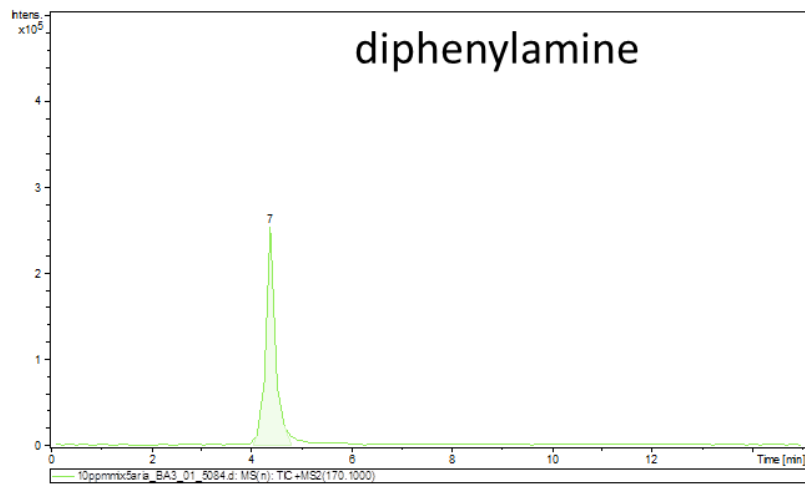
Πίνακας 8.14: Βέλτιστες συνθήκες για τους αναλύτες.

Συνθήκες πηγής	
Τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού (Capillary voltage (V))	4500
Παροχή του αερίου ξήρανσης N ₂ (Dry gas (l/min))	4
Θερμοκρασία αγωγού μεταφοράς των ιόντων (Dry Temperature (°C))	180
Συνθήκες τετράπολου	
(Ion energy (eV))	5
(Collision energy (eV))	10

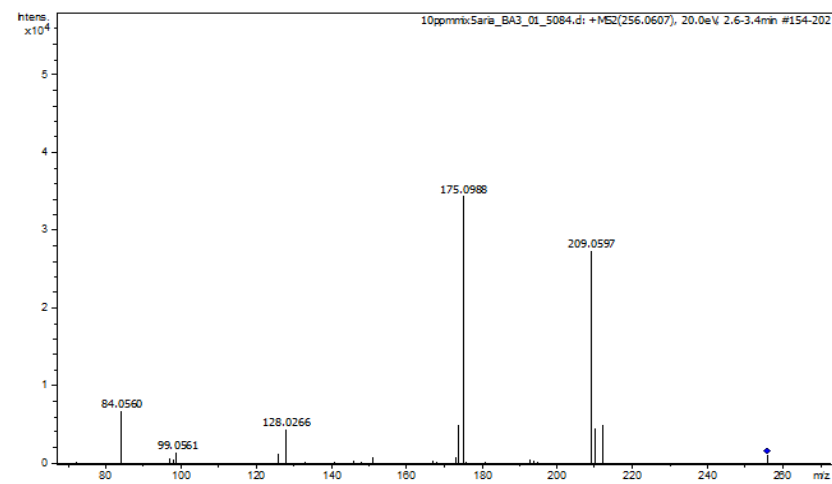
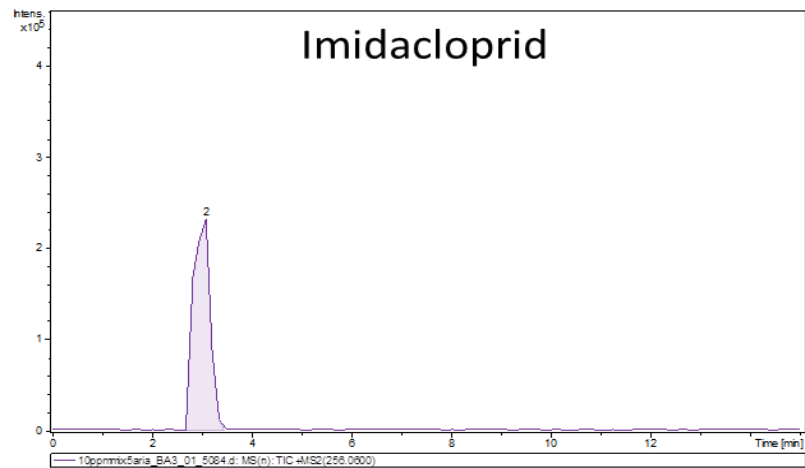
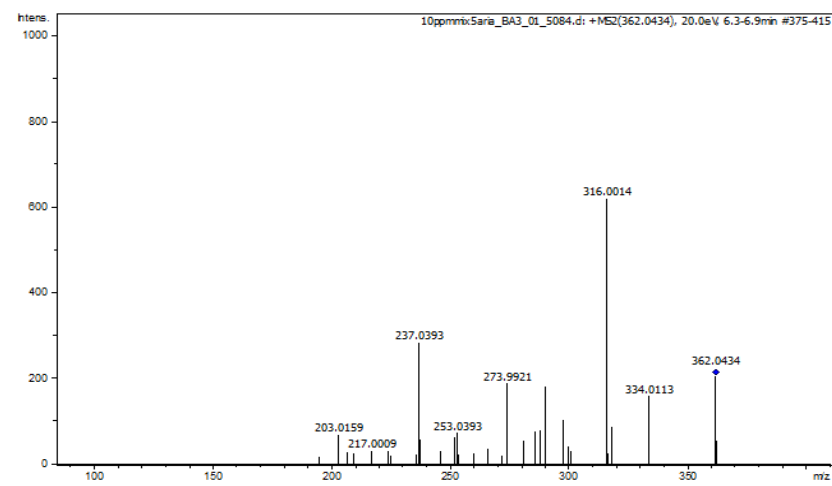
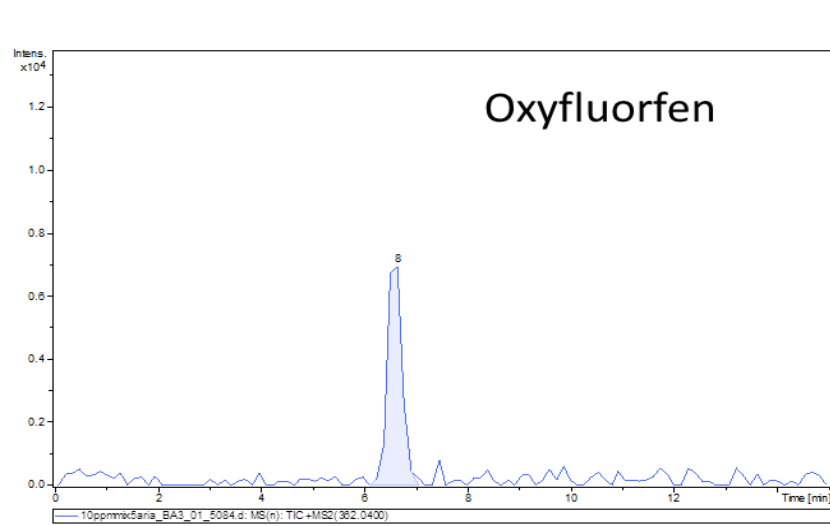
8.7.6 Αποτελέσματα της ανάλυσης δειγμάτων υπόγειων υδάτων με υγρή χρωματογραφία συζευγμένη με HRMS.

Για την χρωματογραφική μελέτη των αναλυτών χρησιμοποιήθηκε η αναλυτική στήλη Chromolith και ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε το H₂O/MeOH 20/80 με 500 μL/min ροή. Η μέθοδος αναπτύχθηκε για τον προσδιορισμό των Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), διφαινυλαμίνη (diphenylamine) στον θετικό ιοντισμό.

Στα σχήματα 8.46 και 8.47, φαίνονται τα χρωματογραφήματα των προτύπων διαλυμάτων των αναλυτών. Μελετήθηκαν δείγματα από την Ανατολική Αττική. Στον Πίνακα 8.15 αναφέρονται οι περιοχές δειγματοληψίας και τα αποτελέσματα από την ανίχνευση. Στο σχήμα 8.48 φαίνεται ενδεικτικά η ανίχνευση της ιμιδακλοπρίντ στο δείγμα Δ1.



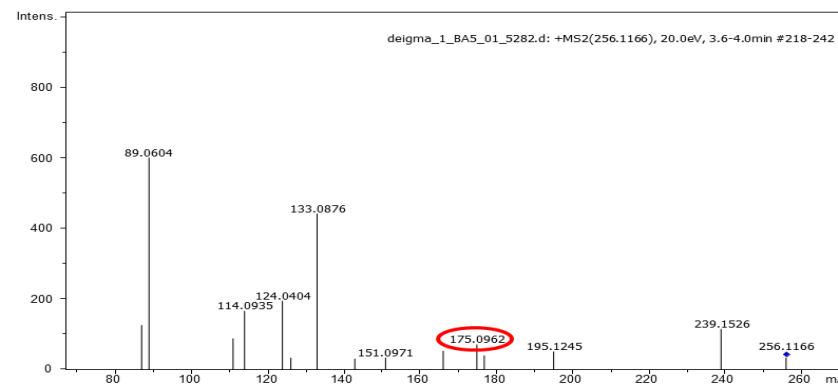
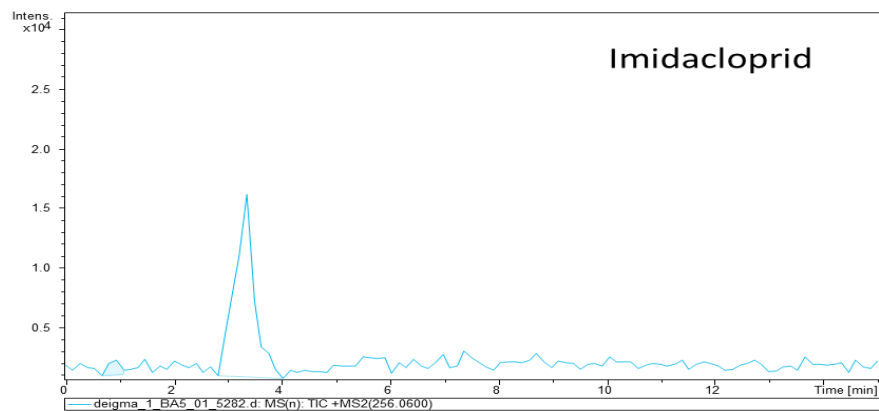
Σχήμα 8.46: MRM χρωματογραφήματα και φάσματα MS/MS του προτύπου διαλύματος.



Σχήμα 8.47: MRM χρωματογραφήματα και φάσματα MS/MS του προτύπου διαλύματος.

Πίνακας 8.14 Αποτελέσματα ανίχνευση των οργανικών ενώσεων στα δείγματα.

Δείγμα	Περιοχή δειγματοληψίας	Τερμπουθιλαζίνη	Οξυφλουορφέν	Ιμιδακλοπρίντ	Διφαινυλαμίνη
Δ1	Βραυρώνα Βράχια	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε
Δ3	Βραυρώνα Φιστικιές Α	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε
Δ4	Βραυρώνα Αρχαία	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε
Δ6	Κορωπί Θερμοκήπιο	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε
Δ7	Μαρκόπουλο Πύργος	Ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε
Δ8	Μαρκόπουλο Κατοικία	Ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Ανιχνεύθηκε
Δ9	Βραυρώνα Λαχανόκηπος	Ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Ανιχνεύθηκε
Δ10	Βραυρώνα Μποστάνι	Ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε
Δ11	Βραυρώνα Φιστικιές Β	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε	Δεν ανιχνεύθηκε



Σχήμα 8.48: MRM χρωματογραφήματα και φάσματα MS/MS της ιμιδακλοπριντ από το δείγμα Δ1.

9. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας ερευνητικής εργασίας αναπτύχθηκε μέθοδος για τον προσδιορισμό παρασιτοκτόνων Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid) και Διφαινυλαμίνη (diphenylamine) με HPLC-UV. Κατασκευάστηκαν οι καμπύλες αναφοράς των τεσσάρων παρασιτοκτόνων από 1-50 $\mu\text{g/mL}$. Υπολογίσθηκαν οι εξισώσεις παλινδρόμησης, η γραμμικότητα και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.

Επίσης, μελετήθηκε η συμπεριφορά της Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen) και της Διφαινυλαμίνης (diphenylamine) με αέριο χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας. Δεν ήταν δυνατή η ανάπτυξη μεθόδου λόγω της χαμηλής ευαισθησίας και της μη πτητικότητας όλων των αναλυτών.

Τέλος, ελήφθησαν τα φάσματα μάζας των Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine), Οξυφλουορφέν (oxyfluorfen), Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid), Διφαινυλαμίνη (diphenylamine) σε φασματόμετρο μάζας υψηλής διακριτικής ικανότητας (HRMS), στον θετικό και στον αρνητικό ιοντισμό. Συμπερασματικά, για την Τερμπουθιλαζίνη (terbuthylazine) ο προσδιορισμός της σε δείγματα μπορεί να γίνει και στον θετικό (πρωτονιομένο ιόν και ιόν προσθήκης νατρίου) και στον αρνητικό ιοντισμό (αποπρωτονιομένο ιόν). Για την οξυφλουορφέν (oxyfluorfen) ο προσδιορισμός της σε δείγματα μπορεί να γίνει μόνο στον θετικό (πρωτονιομένο ιόν και ιόν προσθήκης νατρίου) ιοντισμό. Για την Ιμιδακλοπρίντ (Imidacloprid) ο προσδιορισμός της σε δείγματα μπορεί να γίνει και στον θετικό (πρωτονιομένο ιόν και ιόν προσθήκης νατρίου) και στον αρνητικό ιοντισμό (αποπρωτονιομένο ιόν). Για την Διφαινυλαμίνη (diphenylamine) ο προσδιορισμός της σε δείγματα μπορεί να γίνει και στον θετικό (πρωτονιομένο ιόν) και στον αρνητικό ιοντισμό (αποπρωτονιομένο ιόν).

Η παραπάνω μεθοδολογία μας δίνει την δυνατότητα της ανίχνευσης και των τεσσάρων παρασιτοκτόνων ταυτόχρονα και το επιπλέον πλεονέκτημα της υψηλής ευαισθησίας και συνεπώς της ανίχνευσης των εν λόγω ουσιών ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η συγκεκριμένη μέθοδος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των συγκεκριμένων παρασιτοκτόνων στα δείγματα της περιοχής μελέτης.

Από την ανάλυση των δειγμάτων, προέκυψε η ανίχνευση της Διφαινυλαμίνης στα δείγματα Δ8 και Δ9, της Τερμπουθιλαζίνης στα δείγματα Δ7, Δ8, Δ9 και Δ10. Η Ιμιδακλοπρίντ ανιχνεύθηκε στο δείγμα Δ1, ενώ η Οξυφλουορφέν δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα δείγματα.

Τα δείγματα Δ8 και Δ9, στα οποία ανιχνεύονται οι δύο από τις τέσσερις οργανικές ενώσεις, Τερμπουθιλαζίνη και Διφαινυλαμίνη, παρουσιάζουν υποβάθμιση που προκύπτει από την παράλληλη ανάλυση σε ανόργανα στοιχεία. Το δείγμα Δ9

παρουσιάζει την μεγαλύτερη ηλεκτρική αγωγιμότητα και την υψηλότερη συγκέντρωση σε ανόργανο φορτίο, ιδιαίτερα σε ιόντα Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- και SO_4^{2-} . Αυτό αποδίδεται σε διάλυση υπολειμματικών εβαποριτικών αλάτων κάτι το οποίο συνδυάζεται και με το γεγονός ότι το δείγμα αυτό προέρχεται από γεώτρηση και συνεπώς από βαθύτερα εδαφικά στρώματα. Στην εν λόγω περιοχή γίνεται εντατική καλλιέργεια ελιάς, αμπέλου και οπωροκηπευτικών. Η παρουσία των προαναφερόμενων ουσιών αποδίδεται στις αντίστοιχες γεωργικές δραστηριότητες. Από γεώτρηση προέρχεται και το Δ7, στο οποίο ανιχνεύτηκε επίσης Τερμπουθιλαζίνη, κάτι το οποίο ενισχύει την προαναφερόμενη άποψη.

Συνεπώς, την μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης έχει η οργανική ουσία Τερμπουθιλαζίνη, η οποία είναι ζιζανιοκτόνο που παραδοσιακά χρησιμοποιείται σε καλλιέργειες καλαμποκιού και σιτηρών. Από την παρουσία της σε τέσσερα από τα εννέα δείγματα προκύπτει ότι είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη στην περιοχή παρόλο που δεν υπάρχουν αυτοί οι τύποι καλλιεργειών. Στα παραπάνω προστίθεται και το γεγονός ότι η οργανική αυτή ένωση διασπάται πολύ αργά στο νερό ενώ η απορρόφηση της στο έδαφος εξαρτάται από την παρουσία χούμου.

Την δεύτερη συχνότητα εμφάνισης έχει η Διφαινυλαμίνη αφού ανιχνεύεται σε δύο από τα εννέα δείγματα. Επειδή είναι μεταβολίτης πολλών άλλων οργανικών ουσιών, πιθανότατα να είναι το αποτέλεσμα της χρήσης κάποιων άλλων παρασιτοκτόνων ή η παρουσία της να σχετίζεται με την λειτουργία κάποιας βιομηχανίας ή βιοτεχνίας της περιοχής μελέτης (ελαστικά, πυροτεχνήματα, χρώματα, φαρμακευτικά, κλπ). Γενικότερα, όσον αφορά την Ελλάδα και την διφαινυλαμίνη έχει γίνει ανάκληση έγκρισης του σκευάσματος από 30/5/2010 (Υπ. Απόφαση 183686/16.4.2010). Χρησιμοποιήθηκε όμως με την κατά παρέκκλιση άδεια διάθεσης στην αγορά για 120 ημέρες (τελευταία άδεια χρήσης από 21/9/2012 έως 21/1/2013), για τα μήλα της Βορείου Ελλάδας και μόνο.

Επίσης, η Ιμιδακλοπρίντ είναι ένα εντομοκτόνο, ευρέως χρησιμοποιούμενο, το οποίο ανιχνεύεται σε πορώδη βραχώδη και αμμώδη εδάφη με μικρό ποσοστό οργανικής ουσίας και όταν ανιχνεύεται σε νερά αυτά βρίσκονται σε μικρό σχετικά βάθος. Το Δ1 είναι δείγμα που προέρχεται από αυτόν τον εδαφικό τύπο.

Η Οξυφλουοφέν, παρόλο που χρησιμοποιείται στην περιοχή ως ζιζανιοκτόνο, δεν ανιχνεύτηκε, πιθανότατα διότι κινείται λίγο στα αμμώδη εδάφη και ελάχιστα στα αργιλικά και πηλώδη εδάφη. Η περιοχή μελέτης διαθέτει τέτοιου τύπου εδάφη που πιθανότατα καθυστερούν την εμφάνιση αυτής της οργανικής ουσίας στα υπόγεια ύδατα ή δεσμεύεται στους συγκεκριμένους εδαφικούς ορίζοντες.

Παράλληλα, δεν ανιχνεύτηκε καμία άλλη οργανική ένωση στα δείγματα Δ1 ως και Δ5, πλην της Ιμιδακλοπρίντ (στο Δ1), κάτι που εξηγείται από την πιθανή εφαρμογή του συγκεκριμένου εντομοκτόνου κατά την περίοδο ανάπτυξης νέων βλαστών και φύλλων και την γειτνίαση της περιοχής που συλλέχθηκε το δείγμα, με το κύριο ρέμα του

Ερασίνου. Το ρέμα είναι πιθανό να μεταφέρει φορτία οργανικών ενώσεων από την ανάντη περιοχή του.

Επιπλέον, οι δειγματοληψίες έγιναν σε περίοδο, μετά την πιθανή σύγχρονη εφαρμογή των εν λόγω παρασιτοκτόνων και αυτό εξηγεί την παρουσία τους στα υπόγεια ύδατα. Γενικά, η πιθανή διαχρονική χρήση των παρασιτοκτόνων αυτών λειτουργεί θετικά στην παρουσία τους στα υπόγεια ύδατα.

Τέλος, πιθανολογείται ότι οι οργανικές αυτές ουσίες μετά την χρήση τους, παρασύρονται με την επιφανειακή απορροή, φτάνουν στα θαλάσσια ύδατα και λόγω υπεράντλησης των υπογείων υδάτων της περιοχής, επανεμφανίζονται σε αυτά.

Ελληνική βιβλιογραφία

Αντωνιάδης Α., 2011. *Διερεύνηση της γεωτεχνικής συμπεριφοράς των πλειο-πλειστοκαινικών σχηματισμών της ιζηματογενούς λεκάνης Παιανίας- Κορωπίου Αττικής*, Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π, σελ. 123

Αντωνίου Β. 2010. *Ανάλυση ανάγλυφου και γεωτεκτονική δομή Ανατολικής Αττικής*. Διδακτορική Διατριβή. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 303.

Αρχοντάκη Ε., 2008. *Παραδόσεις Χρωματογραφίας σε μεταπτυχιακό επίπεδο*, ΕΚΠΑ, Αθήνα.

Ευγενίου Ε., 2005. *Μελέτη της φωτοκαταλυτικής αποικοδόμησης επιλεγμένων οργανοφωσφορικών παρασιτοκτόνων σε υδατικά διαλύματα*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΑΠΘ

Ζαφειρίου Θ., Κ. Κοσμάς, Ν. Μουστάκας, Α. Τσαγκαλίδης, Γ. Μιγκίρος, 1998. *Γένεση Εδαφοτομής στα Μεσόγεια Αττικής*, Πρακτικά 7ου Πανελληνίου Εδαφολογικού Συνεδρίου, Θεσσαλονίκη.

Καλλέργης, Γ.Α. ,2000. *Εφαρμοσμένη Υδρογεωλογία*, τόμος Α (2η έκδοση), Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Αθήνα. σελ.331

Καλλέργης, Γ.Α. ,2000. *Εφαρμοσμένη Υδρογεωλογία*, τόμος Β (2η έκδοση), Τεχνικό Επιμελητήριο Ελλάδας, Αθήνα. σελ.345

Κόκοτου Μ., 2010. *Προσδιορισμός μελαμίνης, αμμελίνης, αμμελίδης και κυανουρικού οξέος με υδροχρωματογραφία υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων με ανιχνευτή υπεριώδους (HILIC-UV) και με φασματομετρία μαζών σε σειρά (HILIC-MS/MS)*, Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ.

Κόκοτου Μ., 2014. *Ανάπτυξη μεθόδων χρωματογραφίας υδρόφιλων αλληλεπιδράσεων συζευγμένης με φασματομετρία μάζας*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

Κόκουβα Μ, 2011. *Εκτίμηση παραγόντων κινδύνου (φυτοπροστατευτικά προϊόντα) στον αγροτικό πληθυσμό περιοχής Θεσσαλίας που πιθανόν να σχετίζονται με την ανάπτυξη νεοπλασιών (αιματολογικών)*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Κούνης, Γ. 1979. *Επί των Υδρογεωλογικών συνθηκών και των δυνατοτήτων υδρεύσεως του νέου αερολιμένα Αθηνών στα Σπάτα*, Γ 1666, Υ 867, Αθήνα.

Κούνης, Γ. 1998. *Μελέτη για την Υδρογεωλογία της Αττικής*, Ι.Γ.Μ.Ε., Δ/νση Υδρ Θερμομεταλλικών Υδάτων, Αθήνα.

Κουπάρης Μ., και Θωμαΐδης Ν.,2007. *Σύστημα Διασφάλισης Ποιότητας*, ΕΚΠΑ, Αθήνα.

Κωβαίος Η., 2007. *Αλληλεπίδραση υποκατεστημένων τριαζινών στην διεπιφάνεια εδάφους – ύδατος*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα χημικών μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Λέκκας, Σ.Π. 1992. *Υδρογεωλογικές παρατηρήσεις στην περιοχή των Μεσογείων (Αττική, Ελλάδα)*. Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Πρακτικά 6ου Συνεδρίου, Αθήνα, Τομ. XXVIII/3, σελ.309-322.

Λιώσης Ν., 2013. *Μέθοδοι και τεχνικές γεωμορφολογικής χαρτογράφησης φύλλα χάρτη Γ.Υ.Σ Κορωπί-Πλάκα*, Πτυχιακή μελέτη, Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο, σελ. 116.

Μπακέας Ε., Ευστάθιος Κ., 2008. *Εισαγωγή στους αναλυτικούς διαχωρισμούς, Σημειώσεις για το μάθημα της Ενόργανης Ανάλυσης Ι*, Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, ΕΚΠΑ.

Παπαδέας, Γ. 1991. *Νεότερα πορίσματα στη γεωλογική- τεκτονική εξέλιξη των μεταμορφωμένων πετρωμάτων της Αττικής και στη βαρίσκια μεταλλοφορία*, Πρακτ. Ακαδ. Αθηνών, τομ. 66, Αθήνα.

Παπαδέας, Γ. 2002. *Γεωλογικές έρευνες στην Αττική*, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 158.

Σπανού Σ. 2010. *Οικολογική αξιολόγηση και δημιουργία πρότυπου προγράμματος βιοπαρακολούθησης στην ευρύτερη περιοχή του διεθνούς αερολιμένα Αθηνών*, Διδακτορική διατριβή . Πανεπιστήμιο Πατρών, σελ. 360.

Ταγματάρχη, Θ. 2000. *Περιβαλλοντική-Γεωχημική μελέτη θαλασσινού νερού και θαλάσσιων ιζημάτων της παράκτιας ζώνης «Σχινιάς – Ραφήνα – Αρτέμιδα»*, Μεταπτυχιακή εργασία, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών. σελ 110.

Τσαουσίδου Π., Α. Τσαγκαλίδης, Ε. Γκάρτζος, Κ. Χαϊντούτη, Δ. Γασπαράτος και Δ.Τερενίδης. 2004. *Κατανομή των Fe, Al, Cu, Co, Cr, Ni, Zn σε εδάφη Alfisols του Νομού Κιλκίς που σχηματίστηκαν σε γάββρο*. Πρακτικά 10ου Διεθνούς Συνεδρίου, Δελτίο Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τομ. XXXVI, Vol.2 :174-182

Φιλιππίδης Φ., 2012. *Υδρογεωλογικές συνθήκες της νήσου Λέρου – διερεύνηση παραγόντων ποιοτικής υποβάθμισης των υπογείων υδάτων*, μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Γ.Π.Α, σελ. 214.

Χαμπίδη Π., 2012. *Φυσικές και ανθρωπογενείς επιπτώσεις στην ποιότητα των νερών και εδαφών της Ανατολικής Αττικής*, Διδακτορική διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, σελ. 408.

Χατζηιωάννου, Θ.Π., Κουπάρης, Μ.Α., 2003. *Ενόργανη Ανάλυση*, Αθήνα.

Χρονοπούλου-Σερέλη Α., 1996. *Μαθήματα Γεωργικής Μετεωρολογίας*. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα

Χρονοπούλου –Σερέλη Α., Τσίρος Ι., Καμούτσης Α., Ματσούκης Α., Δρούλια Φ., Χαραλαμπίδης Ι., Χρονόπουλος Κ., 2012. *Γενικά και Ειδικά θέματα Βιοκλιματολογίας, Εφαρμογές-Ασκήσεις*, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, σελ. 180

Ξενόγλωσση βιβλιογραφία

Albanis T., Hela D., Sakellarides T., Konstantinou I., 1998. *Monitoring of pesticide residues and their metabolites in surface and underground waters of Imathia (N. Greece) by means of solid-phase extraction disks and gas chromatography*, Department of Chemistry, University of Ioannina, Greece, Elsevier, Journal of Chromatography A, 823, 59–71.

Apello, C.A.J., D.Postma. 1996. *Geochemistry, groundwater and pollution*, Balkema, Rotterdam. p. 670

Barbina MT., 1993. *Pesticide residues in groundwater in Friuli-Venezia Giulia*. In: Proceedings of the IX Symposium on Pesticide Chemistry, Piacenza, 11–13, 729-738 (Ciba-Geigy Document).

Bjorling-Poulsen M., Andersen H., Grandjean P., 2008. *Potential developmental neurotoxicity of pesticides used in Europe*, Department of Environmental Medicine, University of Southern Denmark and Department of Environmental Health, Harvard, 2008, Environmental Health, 7:50

Botitsi H., Garbis S., Economou A., Tsiipi D, 2011. *Current mass spectrometry strategies for the analysis of pesticides and their metabolites in food and water matrices*, Mass spectrometry reviews, 30, 907– 939.

Botta F, Lavison G, Couturier G, Alliot F, Moreau-Guigon E, Fauchon N, Guery B, Chevreuil M, Blanchoud H., 2009. *Transfer of glyphosate and its degradate AMPA to surface waters through urban sewerage systems*, Elsevier, *Chemosphere* 77 (1):133-9.

Boyd JM, Hrudey SE, Li XF, Richardson SD., 2011. *Solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography mass spectrometry analysis of nitrosamines in treated drinking water and wastewater*, TrAC Trends in Analytical Chemistry, Volume 30, Issue 9, Pages 1410–1421.

Burdon, D. and N. Papakis. 1963. *Handbook of karst Hydrogeology with special Reference on Carbonate Aquifers of the Mediterranean Region*. I.G.S.R., p. 276, Athens

Caboni P, Sarais G, Angioni A, Vargiu S, Pagnozzi D, Cabras P, Casida JE. 2008. *Liquid chromatography-tandem mass spectrometric ion-switching determination of chlorantraniliprole and flubendiamide in fruits and vegetables*. J Agric Food Chem 56:7696–7699.

Commission of the European Communities, 2005. Commission staff working document, *Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein*.

Drzyzga O., 2003. *Diphenylamine and derivatives in the environment: a review*, Department of Marine Microbiology, Center for Environmental Research and Environmental Technology (UFT), University of Bremen, Leobener Strasse, 28359 Bremen, Germany, *Chemosphere* 53, 809–818

Esparza X, Moyano E, Galceran MT. 2009. *Analysis of chlormequat and mepiquat by hydrophilic interaction chromatography coupled to tandem mass spectrometry in food samples*. *J Chromatogr A* 1216:4402–4406.

Federoff, N.E.; Vaughan, Allen; Barrett, M.R 2012. *Environmental Fate and Effects Division Problem Formulation for the Registration Review of Imidacloprid*, US EPA. Retrieved.

Fernandez Moreno JL, Arrebola Liebanas FJ, Garrido-Frenich A, Marti'nez-Vidal JL. 2006. *Evaluation of different sample treatments for determining pesticide residues in fat vegetable matrices like avocado by low-pressure gas chromatography-tandem mass spectrometry*. *J Chromatogr A* 1111:97–105.

Flores-Céspedes F., Figueredo-Flores, Cristina Isabel; Daza-Fernández, Isabel; Vidal-Peña, Fernando; Villafranca-Sánchez, Matilde; Fernández-Pérez, Manuel, 2012. *Preparation and Characterization of Imidacloprid Lignin–Polyethylene Glycol Matrices Coated with Ethylcellulose*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 60 (4): 1042–1051.

Giesey, J. P.; Dobson, S.; Solomon, K. R. 2000. *Ecotoxicological risk assessment for Roundup herbicide*. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 167, 35-120.

Greulich K, Alder L. 2008. *Fast multiresidue screening of 300 pesticides in water for human consumption by LC-MS/MS*. *Anal Bioanal Chem* 391:183–197.

Grimalt S, Pozo OJ, Sancho JV, Herna'ndez F. 2007. *Use of liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry to investigate pesticide residues in fruits*. *Anal Chem* 79:2833–2843.

Hargreaves G.H. and Z.A. Samani. 1982. *Estimating potential evapotranspiration*. Tech. Note, *J. Irrig. and Drain. Engrg.*, ASCE, 108(3):225-230.

Hoffmann E., Stroobant V., 2007. *Mass Spectrometry principles and applications*, Third Edition, Wiley

Hori, Y.; Fujisawa, M.; Shimada, K.; Hirose, Y., 2003. *Determination of the herbicide glyphosate and its metabolite in biological specimens by gas chromatography-mass spectrometry. A case of poisoning by roundup herbicide*. *J. Anal. Toxicol.* 27 (3), 162-166.

Huang YL, Chen JH, Shen WC. 2006. *Direct aqueous injection liquid chromatography/electrospray ionization-mass spectrometry/mass spectrometry analysis of water for atrazine, simazine, and their lorotriazine metabolites*. J Agric Food Chem 54:713–719.

Huang SB, Mayer TJ, Yokley RA. 2008. *Direct aqueous injection LC-ESI/MS/MS analysis of water for 11 chloro- and thiomethyltriazines and etolachlor and its ethanesulfonic and oxanilic acid degradates*. J Agric Food Chem 56:2595–2602.

Ihyane B., 2012. *Ποιοτική κατάσταση υδροφόρων οριζόντων της λεκάνης των Μεσογείων Αττικής*, Διδακτορική διατριβή, Ε.Κ.Π.Α. σελ. 207

James T., Rahman a., Holland P., McNaughton D., Heiermann M., 1998. *Degradation of Terbutylazine in soil*, AgResearch, Ruakura Research Centre and HortResearch, Ruakura Research Centre, Hamilton, New Zealand Plant Protection Society.

Joshua S. Wiley, Juan F. García-Reyes, Jason D. Harper, Nicholas A. Charipar, Zheng Ouyang and R. Graham Cooks. 2010. *Screening of agrochemicals in foodstuffs using low-temperature plasma (LTP) ambient ionization mass spectrometry*, Analyst, 135, 971-979.

José Robles-Molina, Bienvenida Gilbert-López, Juan F. García-Reyes, Antonio Molina-Díaz, 2014. *Monitoring of selected priority and emerging contaminants in the Guadalquivir River and other related surface waters in the province of Jaén, South East Spain*, Science of the Total Environment 479–480 ,247–257.

Kalogridi E, Christophoridis C., Bizani E., Drimaropoulou G., Fytianos K., 2014. *Part I: Temporal and spatial distribution of multiclass pesticide residues in lake waters of Northern Greece: application of an optimized SPE-UPLC-MS/MS pretreatment and analytical method*, Environmental Science and Pollution Research, Volume 21, Issue 12, pp 7239-7251

Kanwar J.Pr. 1961. *Revue de la potasse*. Science 24 , Sept. 1961

Lepsius, R. 1893. *Geologie von Attica. Ein Beitrag zur Lehre vom Metamorphismus der Gesteine*. 1956, Berlin 1893 & μετάφραση Γ.Βουγιούκα (1906). Βιβλιοθήκη Μαρασλή, Αθήνα, σελ. 592

Lekkas T., Kolokythas G., Nikolaou A., Kostopoulou M., Kotrikla A., Gatidou G., Thomaidis N., Golfopoulos S., Makri C., Babos D., Vagi M., Stasinakis A., Petsas A., Lekkas D. 2004, *Evaluation of the pollution of the surface waters of Greece from the priority compounds of List II, 76/464/EEC Directive, and other toxic compound*, Environment international, Volume 30, Issue 8, October 2004, Pages 995–1007.

Marek LeEtta, Koskinen W., 2014. *Simplified analysis of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in water, vegetation and soil by liquid chromatography–tandem mass spectrometry*, Pest Management Science Volume 70, Issue 7, pages 1158–1164.

Masiá A., Campo J., Vázquez-Roig P., Blasco C., PicóFood Y.,2013. *Screening of currently used pesticides in water, sediments and biota of the Guadalquivir River Basin (Spain)*, Journal of Hazardous Materials 263P , 95– 104.

Mposkos E., A. Krohe, A. Diamantopoulos, I Baziotis 2007. *Late-and post-miocene geodynamic evolution of the Mesogea basin (East Attica, Greece): constraints from sediment petrography and structures*. Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας, Πρακτικά 11ου Διεθνούς Συνεδρίου, Αθήνα τομ. XXXX: 399-411

Pan J, Xia XX, Liang J. 2008. *Analysis of pesticide multi-residues in leafy vegetables by ultrasonic solvent extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry*. Ultrason Sonochem 15:25–32.

Papadopoulou-Mourkidou E., Karpouzas D., Patsias J., Kotopoulou A., Milothridou A., Kintzikoglou K., Vlachou P. 2004, *The potential of pesticides to contaminate the groundwater resources of the Axios river basin. Part II. Monitoring study in the south part of the basin*. Science of the total environment, Volume 321, Issues 1–3, 5, Pages 147–164.

Peček G, Pavlović DM, Babić S, 2013. *Development and validation of a SPE-GC-MS method for the determination of pesticides in surface water*, International Journal of Environmental Analytical Chemistry Volume 93, Issue 12.

Purdue University, Department of Horticulture and Landscape Architecture, *Metabolic Plant Physiology Lecture notes*, Aromatic amino acid biosynthesis, The shikimate pathway – synthesis of chorismate

Reading A, 2012. *Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and confirmation by on-line solid phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, Volume 404, Issue 2, pp 613-614

Robles-Molina J., Bienvenida Gilbert-López, Juan F. García-Reyes, Natividad Ramos Martos and Antonio Molina-Díaz. 2011. *Multiclass determination of pesticides and priority organic pollutants in fruit-based soft drinks by headspace solid-phase microextraction/gas chromatography tandem mass spectrometry*, Analytical Methods, 3, 2221-2230

Roberts, T.R,1998. *Metabolic Pathways of Agrochemicals-Part 1: Herbicides and Plant Growth Regulators*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, UK, pp 396-399.

Samnani P., Vishwakarma K., Pandey S., 2011. *Simple and Sensitive Method for Determination of Imidacloprid Residue in Soil and Water by HPLC*, Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology , Volume 86, Issue 5, pp 554-558.

Sanchis J, Kantiani L, Llorca M, Rubio F, Ginebreda A, Fraile J, 2012. *Determination of glyphosate in groundwater samples using an ultrasensitive immunoassay and*

confirmation by on-line solid-phase extraction followed by liquid chromatography coupled to tandem mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 402:2335–2345.

Sarais G, Caboni P, Sarritzu E, Russo MT, Cabras P. 2008. *A simple and selective method for the measurement of azadirachtin and related azadirachtoid levels in fruits and vegetables using liquid chromatography electrospray ionization tandem mass spectrometry.* *J Agric Food Chem* 56:2939–2943.

Schneider M., 1995. *Terbuthylazine. Fate and behavior in soils and surface water*, (Ciba-Geigy Document).

Schurek J, Vaclavik L, Hooijerink H(D), Lacina O, Poustka J, Sharman M, Caldow M, Nielen MWF, Hajslova J. 2008a. *Control of strobilurin in wheat using direct analysis in real time accurate time-offlight and desorption electrospray ionization linear ion trap mass spectrometry.* *Anal Chem* 80:9567–9575.

Scrano L., Bufo S., Cataldi T., Albanis T., 2004. *Surface Retention and Photochemical Reactivity of the Diphenylether Herbicide Oxyfluorfen*, American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, Soil Science Society, *JEQ*, Vol. 33 No. 2, p. 605-611.

Skoog DA., Hooler FJ., Nieman TN., 2005. *Αρχές της ενόργανης ανάλυσης*, εκδόσεις Κωσταράκης

Stamatis G., I.Gatsis, E. Psomiadis and I. Parcharidis, 2000. *Satellite data and GIS to the verification of coastal water pollution in Vavrona gulf (Attica, GR).* –Proc. of an intern. Conf. "Protection and restoration of the environment", Thassos, Juli 2000, vol. A:535-542.

Stamatis G., N Lambrakis, D. Alexakis and E. Zagana. 2006. *Groundwater quality in Mesogeia basin in eastern Attica (Greece)*, *Hydrogeological Processes*, 20, 2803- 2818.

Stahnke H, Reemtsma T, Alder L. 2009. *Compensation of matrix effects by postcolumn infusion of a monitor substance in multiresidue analysis with LC-MS/MS.* *Anal Chem* 81:2185–2192

Starner, Keith; Goh, Kean S, 2012. *Detections of Imidacloprid in Surface Waters of Three Agricultural Regions of California, USA, 2010-2011* *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 88 (3): 316–321

Terzopoulou E., Voutsas D., Kaklamanos G., 2014. *A multi-residue method for determination of 70 organic micropollutants in surface waters by solid-phase extraction followed by gas chromatography coupled to tandem mass spectrometry*, *Environmental science and pollution research*, Springer Berlin Heidelberg.

Thornwaite C. W. 1948. *An approach toward a rational classification of climate.* *The Geographical Review*, 38, I, p. 55-94, New York

Thomas M Amrein , 2013. *Analysis of pesticides in food*, ETH Zurich. p. 15. Retrieved

Thornwaite, C. N. and J.R. Matter. 1957. *Instructions and tables for computing potential evapotranspiration and the water balance*. Drexel Institute of Technology, Laboratory of Climatology Publication in Climatology, 10 No3, p.181-311, Conterton, New Jersey

Tokman N, Soler C, Farre´ M, Pico´ Y, Barcelo´ D. 2009. *Determination of amitraz and its degradation products in pears by ethyl acetate extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry*. J Chromatogr A 1216:3138–3146.

Tomlin, C. D. S. 2006. *The Pesticide Manual: A World Compendium*, 14th ed.; British Crop Protection Council: Hampshire, UK; pp 545- 548.

Turc, L., 1961. *Evaluation des besoins en eau d'irrigation, evapotranspiration potentielle, formule climatique simplifíce et mise a jour*. (in French). Ann. Agron. 12:13-49.

U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2001. Washington Revised *Environmental Fate and Effects Division Preliminary Risk Assessment for the Oxyfluorfen*.

WHO. 1988. *Environmental Health Criteria 159, Toxicological Evaluations – Glyphosate* International Programme on Chemical Safety, World Health Organization: Geneva, Switzerland.

WHO. 1998. *Terbutylazine (TBA) in drinking water*, Originally published in Guidelines for drinking-water quality, 2nd ed. Addendum to Vol. 2. Health criteria and other supporting information. World Health Organization, Geneva.

Xiaoyan Zhang, Zhongyue Sun, Zhimin Cui, Haibing Li, 2014. *Ionic liquid functionalized gold nanoparticles: Synthesis, rapid colorimetric detection of imidacloprid*, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 191, Pages 313–319.

Χάρτες

-Βουγιούκας, Γ. (Lepsius R.) 1893. *Γεωλογικός Χάρτης Αττικής*, κλίμακα 1:100.000

-Κατσιαβριάς Ν. 2007. *Γεωλογικός Χάρτης, Φύλλο ΚΟΡΩΠΙ-ΠΛΑΚΑ*, κλίμακα 1:50.000

-Μαυρομμάτης Γ. 1978α. *Βιοκλιματικός Χάρτης της Ελλάδος*, Υπουργείο Γεωργίας, Ίδρυμα Δασικών Ερευνών Αθηνών, Τομέας Δασικής Σταθμολογίας

Από το διαδίκτυο

<http://www.epa.gov/oppsrrd1/REDS/factsheets/2645fact.pdf>

<http://www.esyd.gr/portal/p/esyd/el/showCatalogue.jsp?type=Laboratory&letter=all&page=1>

<http://www.chromacademy.com/mass-spec-training.html>

<https://www.minaagric.gr/>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα 1: Μετεωρολογικά στοιχεία από τον Μ.Σ Σπάτων (πηγή Ε.Μ.Υ)

ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΟΣ ΣΤΑΘΜΟΣ ΣΠΑΤΩΝ (ΒΕΝΙΖΕΛΟΣ) - ΠΕΡΙΟΔΟΣ 1974 – 2004														
Γεωγραφικό Πλάτος: 37 ⁰ 95' - Γεωγραφικό Μήκος 23 ⁰ 95' - Υψόμετρο 67 m - Ύψος ανεμόμετρου 6m														
ΜΗΝΕΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ								Μέση σχετική υγρασία %	Μέση νέφωση σε όγδοα	ΥΕΤΟΣ		Επικρατούσα Διεύθυνση ανέμου	Μέση ένταση ανέμου σε κόμβους
	Μέση	Μέση μέγιστη	Μέση ελάχιστη	Απολύτως μέγιστη	Απολύτως ελάχιστη	Μέση των απολύτως μέγιστων	Μέση των απολύτως ελάχιστων	Μέσο ύψος σε mm			Μέγιστο 24ώρου σε mm			
Ιανουάριος	8,32	12,40	4,21	19,90	-6,00	17,53	-1,69	65,45	4,26	48,24	67,80	B	6,64	
Φεβρουάριος	8,83	12,86	4,34	21,40	-6,80	18,52	-2,21	65,93	4,56	40,39	45,40	B	7,56	
Μάρτιος	11,15	15,25	6,17	24,00	-3,60	20,88	-0,45	63,18	4,23	42,51	40,70	B	8,00	
Απρίλιος	14,71	18,89	8,81	28,00	-3,00	24,65	2,17	59,24	3,96	25,87	29,30	B	6,50	
Μάιος	19,73	24,22	13,19	36,20	1,60	31,12	7,27	53,47	3,14	18,59	34,80	BA	7,06	
Ιούνιος	25,13	29,59	17,56	42,00	5,00	36,02	11,94	45,02	1,64	2,46	6,40	BA	7,14	
Ιούλιος	27,24	31,35	20,38	40,00	11,00	37,68	15,17	42,87	1,18	4,26	15,10	BA	7,92	
Αύγουστος	26,54	30,83	20,34	42,00	11,00	36,45	14,72	46,16	1,02	1,97	7,80	BA	7,58	
Σεπτέμβριος	22,82	27,91	16,70	37,20	4,80	34,57	10,75	53,24	1,64	6,79	20,00	B	6,00	
Οκτώβριος	18,43	22,97	13,03	38,40	0,00	30,02	7,04	61,69	3,31	28,27	83,80	B	6,01	
Νοέμβριος	13,73	17,79	9,31	30,20	-3,30	23,82	2,64	67,35	4,25	74,72	91,90	B	5,80	
Δεκέμβριος	9,90	13,67	5,93	21,80	-4,40	19,41	-0,89	68,59	4,81	91,82	84,20	B	6,85	
Έτος	17,21	21,48	11,66	42,00	-6,80	27,56	5,54	57,68	3,17	385,88	91,90		6,92	

Παράρτημα 2: Μετεωρολογικά στοιχεία από τον Μ.Σ Παιανίας (πηγή Ε.Μ.Υ)

ΜΕΤΕΩΡΟΛΟΓΙΚΟΣ ΣΤΑΘΜΟΣ ΠΑΙΑΝΙΑΣ 698 - ΠΕΡΙΟΔΟΣ 1974 - 1983														
Γεωγραφικό Πλάτος: 37⁰ 57' - Γεωγραφικό Μήκος 23⁰ 52' - Υψόμετρο 152 m - Ύψος ανεμόμετρου 2m														
ΜΗΝΕΣ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΕΣ								Μέση σχετική υγρασία %	Μέση νέφωση σε όγδοα	ΥΕΤΟΣ			
	Μέση	Μέση μέγιστη	Μέση ελάχιστη	Απόλυτως μέγιστη	Απόλυτως ελάχιστη	Μέση των απόλυτως μέγιστων	Μέση των απόλυτως ελάχιστων	Μέσο ύψος σε mm			Μέγιστο 24ώρου σε mm	Επικρατούς α Διεύθυνση ανέμου	Μέση ένταση ανέμου σε κόμβους	
Ιανουάριος	8,1	11,8	4,8	23,2	-2,3	18,1	-0,8	71,8	5,0	49,8	36,9	B	5,7	
Φεβρουάριος	8,7	12,4	5,2	26,8	-5,2	19,1	-0,8	72,0	5,1	80,3	60,8	B	5,8	
Μάρτιος	11,3	15,5	6,6	27,3	-5,0	22,4	-0,1	68,8	4,7	91,4	149,5	B	5,1	
Απρίλιος	15,0	19,3	9,6	29,3	-3,0	25,5	4,7	61,5	4,2	42	40,3	B	5,2	
Μάιος	19,9	24,3	13,8	33,8	8,5	30,6	9,6	56,0	3,5	24,1	30,0	BA	5,2	
Ιούνιος	24,9	29,4	18,0	42,3	11,8	36,1	13,3	46,3	1,9	7,9	11,0	BA	5,3	
Ιούλιος	27,0	31,4	20,8	42,0	13,8	37,6	16,7	46,2	1,0	0,4	2,3	B	5,9	
Αύγουστος	26,0	30,6	20,4	38,2	13,5	35,6	16,6	50,2	1,0	7,1	20,0	B	5,7	
Σεπτέμβριος	22,9	27,7	17,8	34,0	11,8	32,7	13,5	56,9	1,5	7,5	13,5	B	5,8	
Οκτώβριος	18,8	23,4	14,1	30,5	6,0	28,9	8,5	66,0	3,5	52,2	60,5	B	5,0	
Νοέμβριος	13,7	17,6	10,1	26,7	1,7	22,2	4,0	72,4	4,4	90,9	70,6	B	5,1	
Δεκέμβριος	10,4	14,0	7,1	21,5	0,0	19,4	1,3	72,3	4,9	101,1	127	B	5,6	
Έτος	17,2	21,5	12,4	42,3	-5,2	27,4	7,2	61,7	3,4	554,7	149,5		5,5	
Παρατηρήσεις:	Δεν περιέχονται στοιχεία των μηνών (9/78-10/79, 7-12/83) Η απόλυτη μέγιστη θερμ. 42,3 ⁰ C σημειώθηκε την 25 - 06 - 82. Η απόλυτη ελάχιστη -5,2 ⁰ C σημειώθηκε την 20 - 02 - 83 Μέγιστο ύψος νετού 24ώρου 149,5mm, σημειώθηκε την 09 - 03 - 75													

Παράρτημα 3: Πίνακας σκευασμάτων στην Ελληνική αγορά με δραστική ουσία την Terbutylazine

Ημ/νια Εγκρίσης	Εμπορικό Όνομα	Μορφή Σκευάσματος	Εγγυημένη Σύνθεση	Ποσοστό %	Λήξη Εγκρίσης	Παρασκευαστής	Χώρα	Κάτοχος Εγκρίσης
12/03/2008	<u>GARDOPRIM GOLD PLUS 500 SC</u>	SC	terbutylazine	18.8% β/ο	31/12/2015	Syngenta AGRO SAS	ΓΑΛΛΙΑΣ	Syngenta Hellas A.E.B.E.
23/10/2008	<u>ZEAGRAN 10/25 SE</u>	SE	terbutylazine	25% β/ο	31/12/2015	NUFARM ITALIA SRL	ΙΤΑΛΙΑΣ	NUFARM ITALIA SRL
18/11/2008	<u>LUMAX 537,5 SE</u>	SE	terbutylazine	18.75% β/ο	31/12/2015	Syngenta Crop Protection Inc C/O Van Diest Supply Company	ΗΠΑ	Syngenta Hellas A.E.B.E.
02/12/2008	<u>SUCCESSOR T SE</u>	SE	terbutylazine	25% β/ο	31/12/2015	Cheminova Deutshland GmbH & Co.KG	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	Cheminova Deutshland GmbH & Co.KG
23/12/2008	<u>BROXION 350 SE</u>	SE	terbutylazine	25% β/ο	31/12/2015	NUFARM ITALIA SRL	ΙΤΑΛΙΑΣ	NUFARM ITALIA SRL
29/12/2008	<u>MODETT 25/28 SE</u>	SE	terbutylazine	25% β/ο	31/12/2015	BASF SE Crop Protection Division	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	BASF Ελλάς Α.Β.Ε.Ε.
29/12/2008	<u>MENTOR GOLD</u>	SE	terbutylazine	30% β/ο	31/12/2015	OXON Italia SpA	ΙΤΑΛΙΑΣ	OXON Italia SpA
23/12/2008	<u>CALARIS 400 SC</u>	SC	terbutylazine	33% β/ο	31/12/2015	Syngenta Crop. Protection AG	ΕΛΒΕΤΙΑΣ	Syngenta Hellas A.E.B.E.
31/12/2008	<u>BROMOTERB 500 SC</u>	SC	terbutylazine	30% β/ο	31/12/2015	AGAN CHEMICAL MANUFACTURERS LTD	ΙΣΡΑΗΛ	ΑΛΦΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΦΟΔΙΑ ΑΕΒΕ
31/12/2008	<u>SULCOTREK SC</u>	SC	terbutylazine	32.7% β/ο	31/12/2015	AGAN CHEMICAL MANUFACTURERS LTD	ΙΣΡΑΗΛ	ΑΛΦΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΦΟΔΙΑ ΑΕΒΕ
31/12/2008	<u>TREK-P SE</u>	SE	terbutylazine	27% β/ο	31/12/2015	AGAN CHEMICAL MANUFACTURERS LTD	ΙΣΡΑΗΛ	ΑΛΦΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΦΟΔΙΑ ΑΕΒΕ

Παράρτημα 4: Πίνακας σκευασμάτων στην Ελληνική αγορά με δραστική ουσία την Oxyfluorfen

Ημ/νια Εγκρίσης	Εμπορικό Ονομα	Μορφή Σκευάσματος	Εγγυημένη Σύνθεση	Ποσοστό %	Λήξη Εγκρίσης	Παρασκευαστής	Χώρα	Κάτοχος Εγκρίσης
26/02/1980	<u>GOAL 24 EC</u>	EC	oxyfluorfen	24% β/ο	31/12/2015	DOW AGROSCIENCES LLC	ΗΠΑ	Dow AgroSciences S.A.S.
27/03/1998	<u>GALIGAN 24 EC</u>	EC	oxyfluorfen	24% β/ο	31/12/2015	AGAN CHEMICAL MANUFACTURERS LTD	ΙΣΡΑΗΛ	ΑΛΦΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΦΟΔΙΑ ΑΕΒΕ
23/01/2006	<u>EMIR 24 EC</u>	EC	oxyfluorfen	24% β/ο	31/12/2015	DOW AGROSCIENCES LLC	ΗΠΑ	ΕΥΘΥΜΙΑΔΗ Κ&Ν ΑΒΕΕ
30/05/2006	<u>GOAL 48 SC</u>	SC	oxyfluorfen	48% β/ο	31/12/2015	DOW AGROSCIENCES LLC	ΗΠΑ	Dow AgroSciences Export SAS
13/12/2006	<u>FENFEN 24 EC</u>	EC	oxyfluorfen	24% β/ο	31/12/2015	LAINCO S.A.	ΙΣΠΑΝΙΑΣ	LAINCO S.A.
24/07/2007	<u>TIGRON 24 EC</u>	EC	oxyfluorfen	24% β/ο	31/12/2015	DOW AGROSCIENCES LLC	ΗΠΑ	Dow Agrosciences Ltd
10/09/2007	<u>KEYFEN 48 SC</u>	SC	oxyfluorfen	48% β/ο	31/12/2015	INDUSTRIAL QUIMICA KEY S.A.	ΙΣΠΑΝΙΑΣ	INDUSTRIAL QUIMICA KEY S.A.
28/01/2008	<u>CARTA 24 EC</u>	EC	oxyfluorfen	24% β/ο	31/12/2015	INDUSTRIAS AFRASA SA	ΙΣΠΑΝΙΑΣ	INDUSTRIAS AFRASA SA
18/11/2008	<u>ORNATE 48 SC</u>	SC	oxyfluorfen	48% β/ο	31/12/2015	DOW AGROSCIENCES LLC	ΗΠΑ	Dow Agrosciences Export SAS
23/12/2008	<u>OXYFLUORFEN MAGMA 24 EC</u>	EC	oxyfluorfen	24% β/ο	31/12/2015	AGAN CHEMICAL MANUFACTURERS LTD	ΙΣΡΑΗΛ	MAGMA ΓΕΩΡΓΙΚΕΣ ΕΙΣΡΟΕΣ Ε.Π.Ε.

Παράρτημα 5: Πίνακας σκευάσματος στην Ελληνική αγορά με δραστική ουσία την Imidacloprid

Ημ/νία Εγκρισης	Εμπορικό Όνομα	Μορφή Σκευάσματος	Εγγυημένη Σύνθεση	Ποσοστό %	Λήξη Εγκρισης	Παρασκευαστής	Χώρα	Κάτοχος Εγκρισης
16/03/1993	<u>CONFIDOR 200 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/ο	31/01/2014	Bayer CropScience AG Dormagen	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	ΒΑΥΕΡ ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
23/02/1998	<u>GAUCHO 350 FS</u>	FS	imidacloprid	35% β/ο	31/01/2014	Bayer CropScience AG Dormagen	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	ΒΑΥΕΡ ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
28/11/2001	<u>CONFIDOR 200 SC</u>	SC	imidacloprid	20% β/ο	01/02/2014	Bayer CropScience AG Dormagen	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	ΒΑΥΕΡ ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
28/11/2001	<u>CONFIDOR 70 WG</u>	WG	imidacloprid	70% β/β	01/02/2014	Bayer CropScience AG Dormagen	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	ΒΑΥΕΡ ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
24/01/2002	<u>GAUCHO 600 FS</u>	FS	imidacloprid	60% β/ο	01/02/2014	Bayer CropScience AG Dormagen	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	ΒΑΥΕΡ ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
14/02/2006	<u>Maxforce White IC</u>	GEL	imidacloprid	2.15% β/β	31/12/2015	ΒΑΥΕΡ ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ	ΕΛΛΑΔΑΣ	ΒΑΥΕΡ ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
23/01/2008	<u>CAZA 2.15 Gel bait</u>	GEL	imidacloprid	2.15% β/β	31/12/2017	SHARDA EUROPE B.V.B.A.	ΒΕΛΓΙΟΥ	SHARDA EUROPE B.V.B.A.
18/08/2008	<u>VICTOR GEL</u>	GEL	imidacloprid	2.15% β/β	31/12/2017	Makhteshim Chemical Works LTD	ΙΣΡΑΗΛ	ΑΛΦΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΦΟΔΙΑ ΑΕΒΕ
30/09/2008	<u>SERPA GEL ULTRA</u>	GEL	imidacloprid	2.09% β/β	31/12/2017	MYLVA S.A	ΙΣΠΑΝΙΑΣ	ΔΑΦΝΗ Agrotrade ΕΠΕ
26/01/2004	<u>SLING 350 SC</u>	SC	imidacloprid	35% β/ο	01/02/2014	Bayer CropScience AG Dormagen	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	ΒΑΥΕΡ ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
01/07/2005	<u>NEMACUR MULTI 246 CS</u>	CS	imidacloprid	0.6% β/ο	01/02/2014	IRVITA PLANT PROTECTION N.V.	ΟΛΛΑΝΔΙΚΕΣ ΑΝΤΙΛΛΕΣ	ΑΛΦΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΦΟΔΙΑ ΑΕΒΕ
14/02/2006	<u>KOHINOR PLUS</u>	EC	imidacloprid	7.5% β/ο	06/05/2014	IRVITA PLANT PROTECTION N.V.	ΟΛΛΑΝΔΙΚΕΣ ΑΝΤΙΛΛΕΣ	IRVITA PLANT PROTECTION N.V.
04/04/2006	<u>PLURAL 200 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/ο	31/01/2014	Bayer S.A.S., Bayer CropScience	ΓΑΛΛΙΑΣ	Bayer S.A.S., Bayer CropScience
08/08/2006	<u>STUNT 200 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/ο	31/01/2014	Bayer CropScience AG Dormagen	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	Bayer CropScience S.r.l., Divisione Agraria Produzione Stabilimento di Filago
13/12/2006	<u>CONFIDOR 200 OD</u>	OD	imidacloprid	20% β/ο	31/01/2014	Bayer CropScience AG Dormagen	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	ΒΑΥΕΡ ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
10/09/2007	<u>SEEDOPRID 600 FS</u>	FS	imidacloprid	60% β/ο	31/01/2014	ADAMA Makhteshim Ltd	ΙΣΡΑΗΛ	ΑΛΦΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΦΟΔΙΑ ΑΕΒΕ
10/09/2007	<u>WARRANT 200 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/ο	31/01/2014	Cheminova A/S	ΔΑΝΙΑ	Cheminova A/S
10/09/2007	<u>KOHINOR 200 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/ο	31/01/2014	ADAMA AGAN Ltd	ΙΣΡΑΗΛ	MAGMA ΓΕΩΡΓΙΚΕΣ ΕΙΣΡΟΕΣ Ε.Π.Ε.

30/01/2008	<u>NUPRID 200 SC</u>	SC	imidacloprid	20% β/o	31/01/2014	NUFARM Ltd.	ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	NUFARM S.A.S
05/05/2008	<u>NUPRID 200 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/o	31/01/2014	NUFARM Ltd.	ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	NUFARM S.A.S
17/06/2008	<u>COURAZE 200 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/o	31/01/2014	CHEMINOVA AGRO S.A.	ΙΣΠΑΝΙΑΣ	CHEMINOVA AGRO S.A.
08/07/2008	<u>IMIDOR 20 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/o	31/01/2014	GREENFARM ΧΗΜΙΚΑ Α.Ε.	ΕΛΛΑΔΑΣ	GREENFARM ΧΗΜΙΚΑ Α.Ε.
16/07/2008	<u>GAUCHO 70 WS</u>	WS	imidacloprid	70% β/β	31/01/2014	Bayer CropScience AG Dormagen	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	BAYER ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
04/11/2008	<u>THIFOR 200 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/o	31/01/2014	ADAMA Makhteshim Ltd	ΙΣΡΑΗΛ	ΑΛΦΑ ΓΕΩΡΓΙΚΑ ΕΦΟΔΙΑ ΑΕΒΕ
04/11/2008	<u>SHARIMIDA 20 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/o	31/01/2014	SHARDA CROPSCHEM LIMITED	ΙΝΔΙΑΣ	SHARDA EUROPE B.V.B.A.
18/11/2008	<u>NUPRID 600 FS</u>	FS	imidacloprid	60% β/o	31/01/2014	NUFARM S.A.S	ΓΑΛΛΙΑΣ	NUFARM S.A.S
02/12/2008	<u>DANAPRID 200 SL</u>	SL	imidacloprid	20% β/o	31/01/2014	Headland Agrochemicals Ltd.	ΗΝΩΜΕΝΟ ΒΑΣΙΛΕΙΟ	Headland Agrochemicals Ltd.
06/08/2012	<u>VI - POWER GEL</u>	GEL	imidacloprid	2.5% β/β		SHARDA EUROPE B.V.B.A.	ΒΕΛΓΙΟΥ	SHARDA EUROPE B.V.B.A.
22/10/2012	<u>QUICK BAYT</u>	GR	imidacloprid	0.5% β/β		Bayer SAS, Bayer Environmental Science	ΓΑΛΛΙΑΣ	Bayer SAS, Bayer Environmental Science
11/12/2012	<u>Maxforce Prime</u>	GEL	imidacloprid	2.15% β/β		Bayer CropScience AG Dormagen	ΓΕΡΜΑΝΙΑΣ	BAYER ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
25/06/2013	<u>Maxforce Quantum</u>	RB	imidacloprid	0.03% β/β		Bayer S.A.S., Bayer CropScience	ΓΑΛΛΙΑΣ	BAYER ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ
25/02/2014	<u>QUICK BAYT SPRAY</u>	WG	imidacloprid	10% β/β		Bayer SAS, Bayer Environmental Science	ΓΑΛΛΙΑΣ	BAYER ΕΛΛΑΣ ΑΒΕΕ



Παράρτημα 6: Φωτογραφία από την διαδικασία της έκπλυσης κατά την SPE



Παράρτημα 7: Φωτογραφία από την διαδικασία της συμπύκνωσης του εκλούσματος



Παράρτημα 8: Φωτογραφία από την διαδικασία επαναδιαλυτοποίησης των επιθημητών ουσιών.