



ΤΜΗΜΑ ΒΙΟΛΟΓΙΑΣ- ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

Εφαρμοσμένη Οικολογία & Διαχείριση Περιβάλλοντος

Μάθημα:

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ, ΠΡΟΣΤΑΣΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΔΑΤΙΝΩΝ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ

Μαρία Αντωνοπούλου
Αναπλ. Καθηγήτρια
Τμήμα Αειφορικής Γεωργίας
Παν. Πατρών



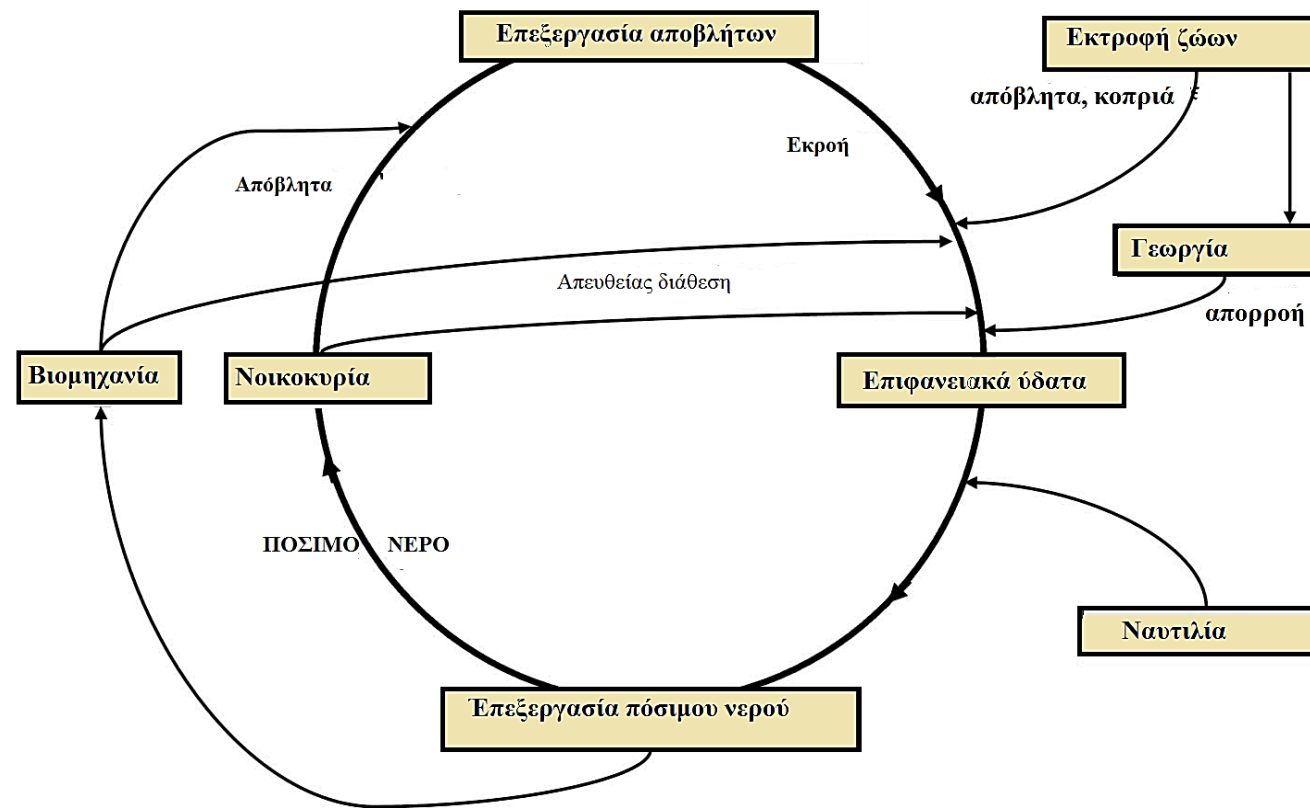
Εκτίμηση Ποιότητας Υδάτινων Οικοσυστημάτων με Εφαρμογή Σύγχρονων Αναλυτικών Τεχνικών

Ρύπανση Υδάτων

- ❑ Αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα σύγχρονα περιβαλλοντικά προβλήματα.
- ❑ Συνεχής υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων μέσω των ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης.
- ❑ Εισαγωγή ενός αυξανόμενου αριθμού ρύπων, με διαφορετικές ιδιότητες και φυσικοχημική συμπεριφορά όπως βαρέα μέταλλα, παρασιτοκτόνα, ενδοκρινικούς διαταράκτες, φαρμακευτικές ενώσεις κ.α.
- ❑ Βασικότερες επιδράσεις της ρύπανσης στα υδάτινα οισυστήματα:
 - ✓ Δυσμενείς επιπτώσεις στην ποιότητα του ύδατος.
 - ✓ Καταστροφή των φυσικών ενδιαιτημάτων των υδρόβιων οργανισμών.
 - ✓ Τοξικές επιδράσεις στους υδρόβιους οργανισμούς και κατ' επέκταση στην υγεία των ανθρώπων.

Αναδυόμενοι ρύποι

- ❑ Χημικές ουσίες οι οποίες δεν περιλαμβάνονται στους ήδη υπάρχοντες κανονισμούς ποιότητας των υδάτων, δεν έχει προηγουμένως μελετηθεί η επίδρασή τους στο περιβάλλον και φαίνεται να έχουν δυνητικές αρνητικές επιδράσεις στο περιβάλλον και στην ανθρώπινη υγεία.



Σχήμα. Πηγές εισόδου οργανικών ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον (Τροποποίηση από Houtman, 2010 <https://doi.org/10.1080/1943815X.2010.511648>)

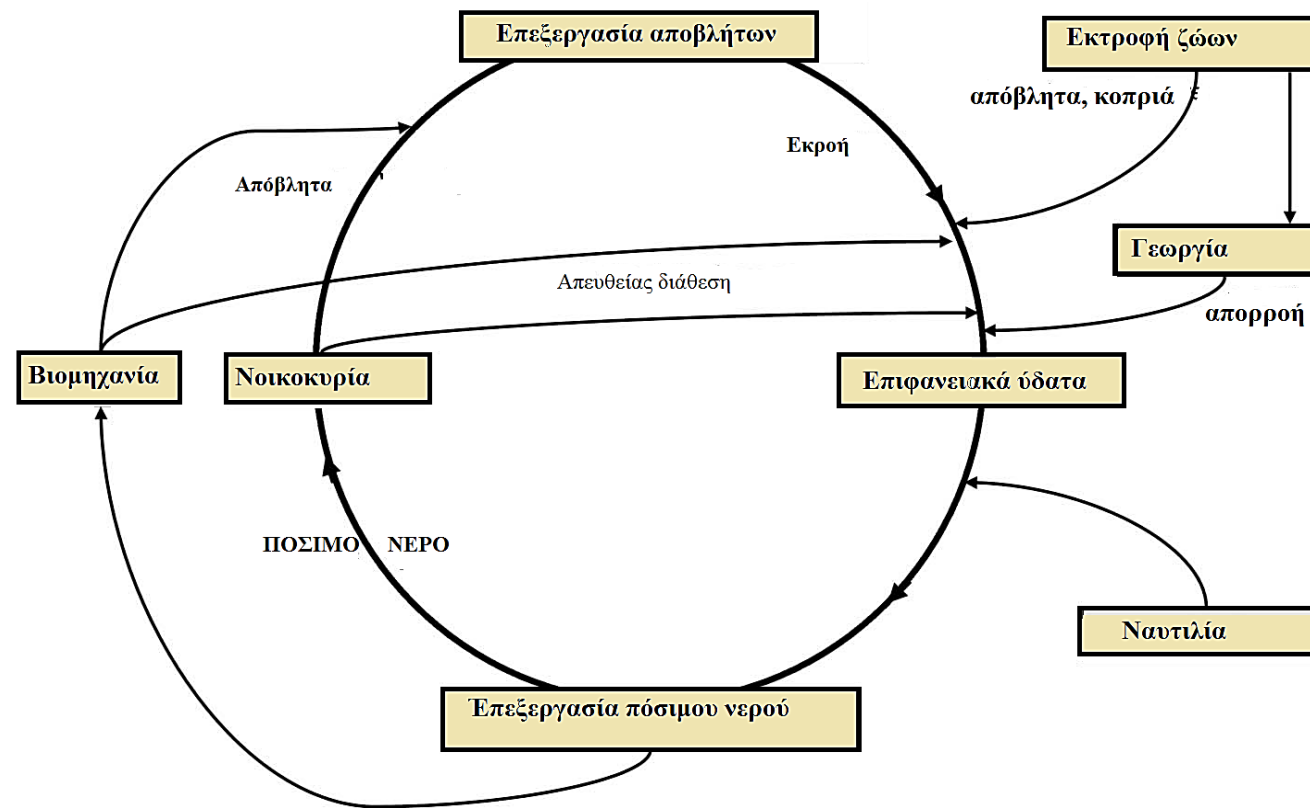
Αναδυόμενοι ρύποι

Πίνακας: Ενδεικτικές κατηγορίες αναδυόμενων ρύπων και αντιπροσωπευτικά παραδείγματα κάθε κατηγορίας (Farré et al., 2008 (<https://doi.org/10.1016/j.trac.2008.09.010>); Stuart et al., 2012 (<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.072>)).

Κατηγορίες ενώσεων	Παραδείγματα
Ναρκωτικές ουσίες	Αμφεταμίνη, κοκαΐνη, τετραϋδροκανναβινόλη
Επιβραδυντικά φλόγας	Χλωροαλκάνια (C_{10} - C_{13}), εξάβρωμοκυκλοδωδεκάνιο, πολυβρωμιούχοι διφαίνυλο αιθέρες, τετράβρωμο δισφαινόλη Α, τρι-(2- χλωροαίθυλο)φωσορικός εστέρας
Προϊόντα προσωπικής φροντίδας	Βενζοφαινόνη, Ν,Ν-διαίθυλο-τολουαμίδη, μεθυλοβενζυλιδένιο , τρικλοσάνη, πολυκυκλικές και μακροκυκλικές ενώσεις αρωματικών ενώσεων
Φαρμακευτικές ουσίες	Ακετυλ-σαλικυλικό οξύ, δικλοφαινόνη, διαζεπάμη, καρβαμαζεπίνη, βεζαφιμπράτη, ιοπραμίδη, ιοπαμιδόλη
Στεροειδή και ορμόνες	Διαιθυλοστιλβεστρόλη, οιστραδιόλη, οιστριόλη, οιστρόνη
Επιφανειοδραστικές ουσίες και μεταβολίτες	Αλκυλοφαινόλες (εννεϋλοφαινόλη, οκτυλ-φαινόλη), αιθοξυλιωμένες άλκυλοφαινόλες, εστέρες αλκύλ-φαινολών
Νέες κατηγορίες	Νανοϋλικά, 1,4 διοξάνιο, προϊόντας απολύμανσης πισίνας, ενώσεις που προσδίδουν γεύση και οσμή

Αναδυόμενοι ρύποι

- Έχουν ανιχνευθεί στο πόσιμο, υπόγειο και επιφανειακό νερό, σε υπόγειο νερού, σε φυτικούς ιστούς, σε υδρόβιους οργανισμούς (ng L^{-1} - $\mu\text{g L}^{-1}$).



Σχήμα. Πηγές εισόδου οργανικών ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον (Τροποποίηση από Houtman, 2010 <https://doi.org/10.1080/1943815X.2010.511648>)

Περιβαλλοντική ανάλυση

Στόχος: αντιπροσωπευτική εικόνα σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των διαφόρων ρύπων, στο σύστημα που πραγματοποιείται ένας περιβαλλοντικός έλεγχος και τη στιγμή που γίνεται αυτός.

- ☐ Είναι πρακτικώς αδύνατο να ελεγχθεί το σύνολο του περιβαλλοντικού τμήματος που εξετάζεται.
- ☐ Συλλέγονται σειρές δειγμάτων τα οποία αναλύονται.
- ☐ Τα αποτελέσματα της ανάλυσης θεωρείται ότι αντικατοπτρίζουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων σε όλο το τμήμα του περιβάλλοντος.

Στάδια που καθορίζουν την ακρίβεια και αξιοπιστία στις αναλυτικές μετρήσεις

Δειγματοληψία

Συντήρηση-Προκατεργασία Δείγματος

Προετοιμασία δειγμάτων για μέτρηση

Αναλυτική μεθοδολογία προσδιορισμού

Ποιότητα χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων

Ποιότητα οργάνων μέτρησης

Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Δειγματοληψία

Η διαδικασία της δειγματοληψίας στις διάφορες κατηγορίες νερού (πχ. επιφανειακό, υπόγειο, υγρά απόβλητα) διαφέρει

Εξαρτάται από τους περιβαλλοντικούς παράγοντες που επιθυμούμε να παρακολουθήσουμε και από τους στόχους του προγράμματος δειγματοληψίας.

Μεθοδολογία της δειγματοληψίας:

- ✓ επιλογή των κατάλληλων θέσεων δειγματοληψίας
- ✓ επιλογή των παραμέτρων που θα μετρηθούν επιτόπου
- ✓ καταγραφή των απαραίτητων περιβαλλοντικών παραμέτρων
- ✓ επιλογή των κατάλληλων δοχείων για μεταφορά των δειγμάτων
- ✓ συντήρηση των δειγμάτων μέχρι τη στιγμή της ανάλυσης στο εργαστήριο.

Παθητική δειγματοληψία

- ❑ Τεχνική δειγματοληψίας που βασίζεται στην ελεύθερη ροή των μορίων του ρύπου από το μέσο δειγματοληψίας σε μια προσροφητική στερεή φάση ή μια υγρή απορροφητική φάση.



Επιτρέπει τον προσδιορισμό της μέσης χρονικά σταθμισμένης συγκέντρωσης (time-weighted average, TWA) της διαλυτής φάσης για μεγάλες χρονικές περιόδους δειγματοληψίας.



Την προσυγκέντρωση των ρύπων, αυξάνοντας την ικανότητα ανίχνευσης πολύ μικρών συγκεντρώσεων.

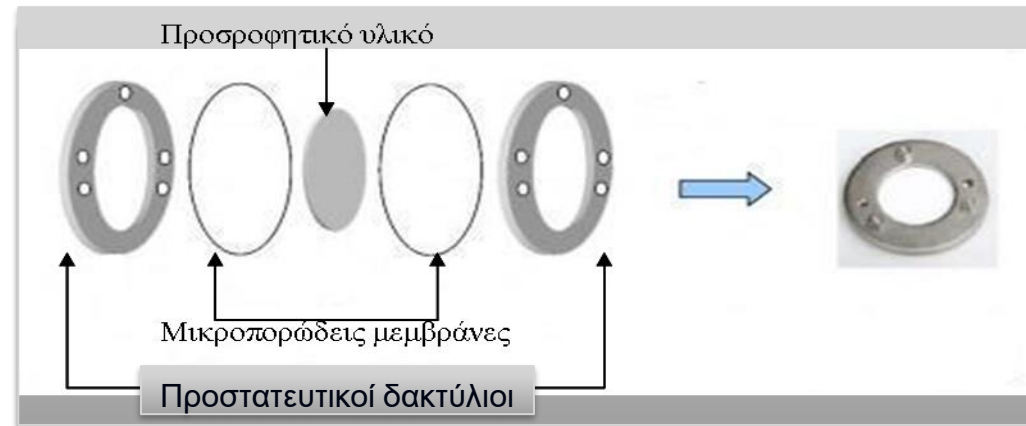


Αυξάνει την πιθανότητα ανίχνευσης ενώσεων οι οποίες αποδομούνται πολύ γρήγορα.

Ολοκληρωμένοι Δειγματολήπτες Πολικών Οργανικών Χημικών Ενώσεων (Polar Organic Chemical Integrative Sampler – POCIS)

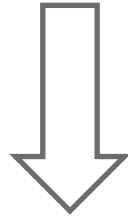
✓ Αποτελείται από ένα στερεό προσροφητικό υλικό το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δυο μικροπορώδεις μεμβράνες πολυαιθεροσουλφονικών πολυμερών.

✓ Μεταλλικοί δακτύλιοι χρησιμοποιούνται για να σχηματίσουν προστατευτικό σφράγισμα ώστε να αποφευχθεί η απώλεια του προσροφητικού υλικού.



Εκχύλιση (Extraction)

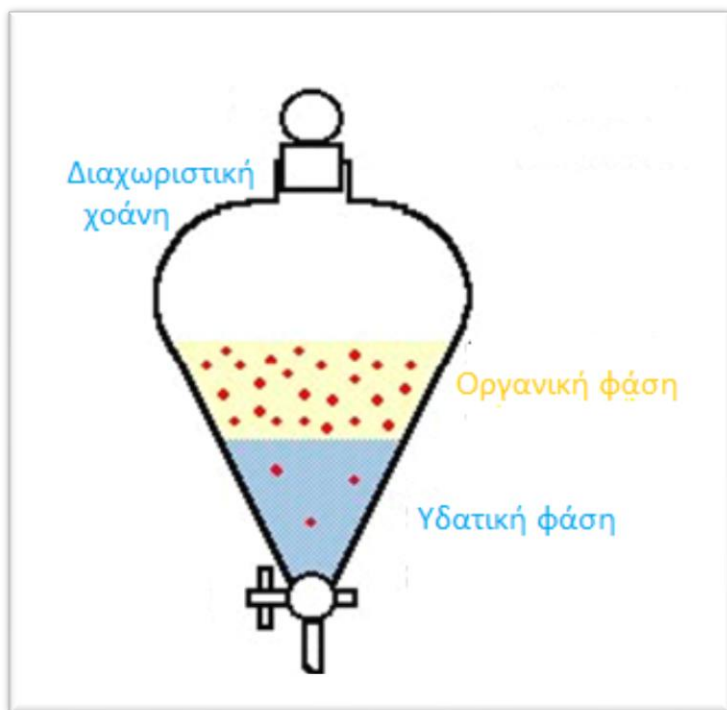
- ❑ Οι συνυπάρχουσες ουσίες στα περιβαλλοντικά υδατικά δείγματα είναι δυνατόν να παρεμποδίζουν την επιθυμητή μέτρηση ιδιαίτερα όταν οι ρύποι βρίσκονται σε ίχνη (πολύ μικρές συγκεντρώσεις στο δείγμα).
- ❑ Απαιτείται ένα στάδιο διαχωρισμού κατά το οποίο είτε απομακρύνονται οι παρεμποδίζουσες ουσίες είτε απομονώνεται το προσδιοριζόμενο συστατικό.



Η εκχύλιση είναι μια από τις κατ' εξοχήν χρησιμοποιούμενες μεθόδους διαχωρισμού.

Υγρή-υγρή εκχύλιση

- ❑ Βασίζεται στην κατανομή μιας διαλυμένης ουσίας μεταξύ δύο φάσεων (υγρών) τα οποία δεν αναμειγνύονται μεταξύ τους.
- ❑ Η ουσία κατανέμεται μεταξύ των δύο φάσεων (διαλύτες) σε ορισμένη αναλογία και η ισορροπία αποκαθίσταται όταν η ελεύθερη ενέργεια της διαλυμένης ουσίας είναι η ίδια και στις δύο φάσεις.



Η κατανομή της ουσίας σε δύο διαλύτες 1 και 2 περιγράφεται από την παρακάτω σχέση:

$$K_D = \frac{C_2}{C_1}$$

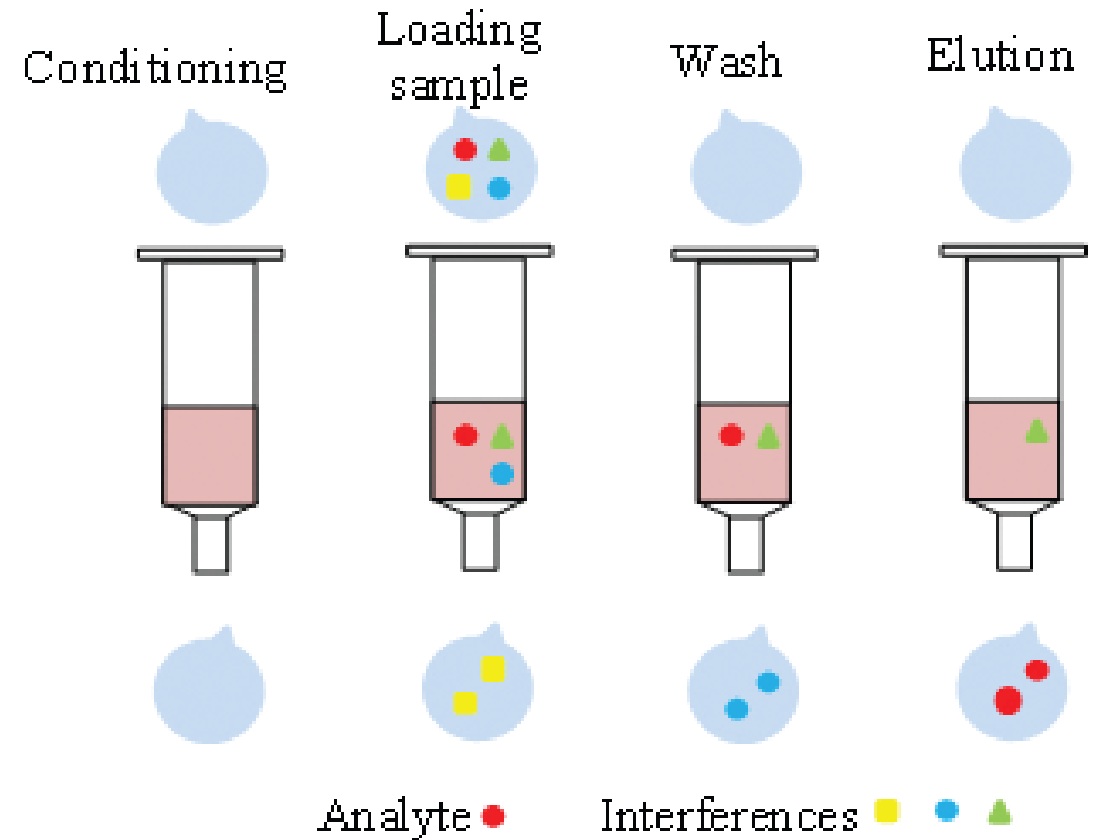
Υγρή-στερεή εκχύλιση (Solid Phase Extraction)

Έναλλακτική μέθοδος εκχύλισης με πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα.

Η εκχύλιση πραγματοποιείται σε:

(α) μικροστήλες οι οποίες περιέχουν κατάλληλο προσροφητικό υλικό

(β) σε δίσκους εκχύλισης στους οποίους το προσροφητικό υλικό έχει ενσωματωθεί σε πολυμερή μεμβράνη.



Σχήμα. Βασικά βήματα της υγρής-στερεής εκχύλισης.

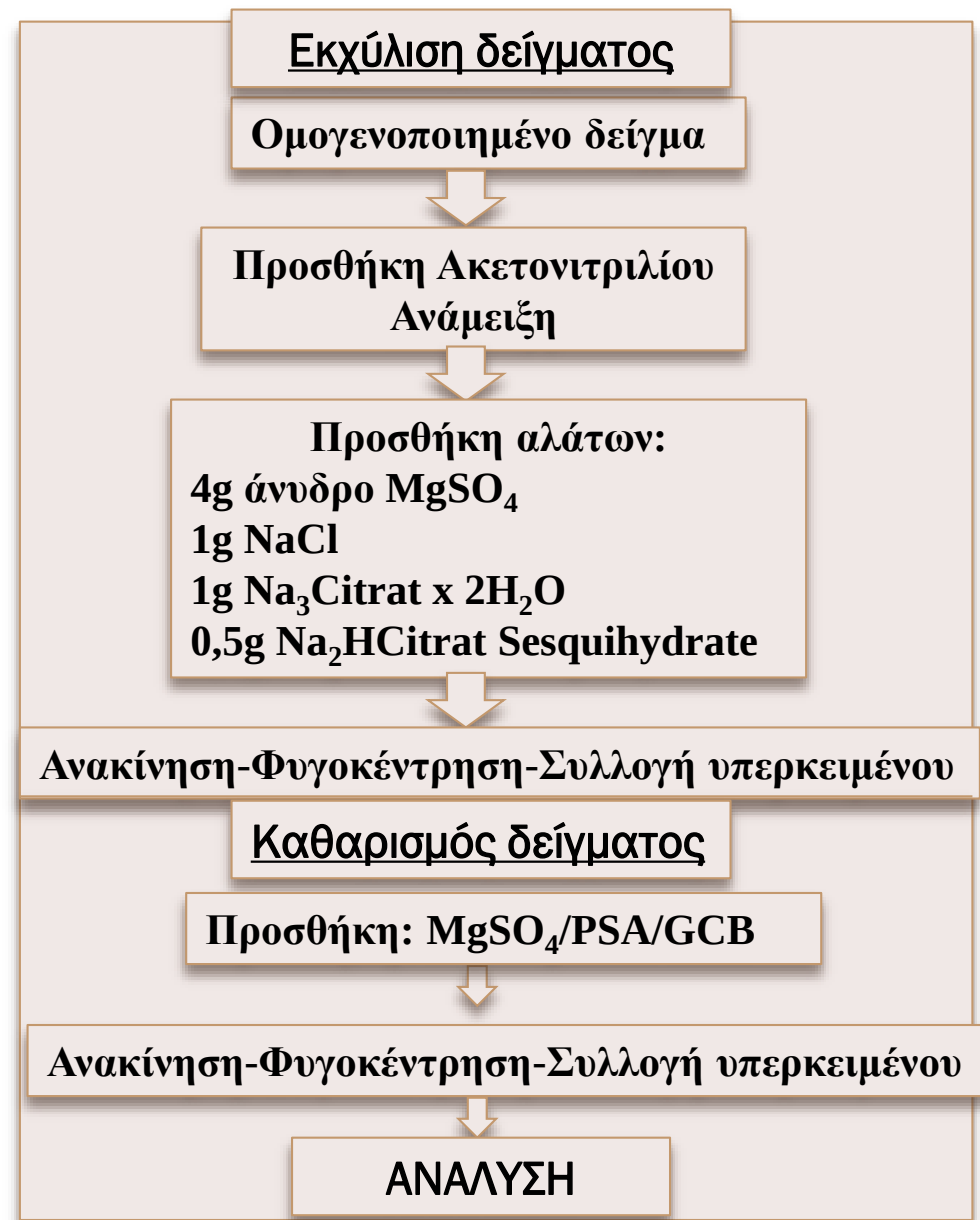
Rosero-Moreano, 2018 <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77254> (LicenseCC BY 3.0)

ΕΚΧΥΛΙΣΗ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ/ΜΕΘΟΔΟΣ

QuEChERS (Quick–Easy–Cheap–Effective–Rugged–Safe)

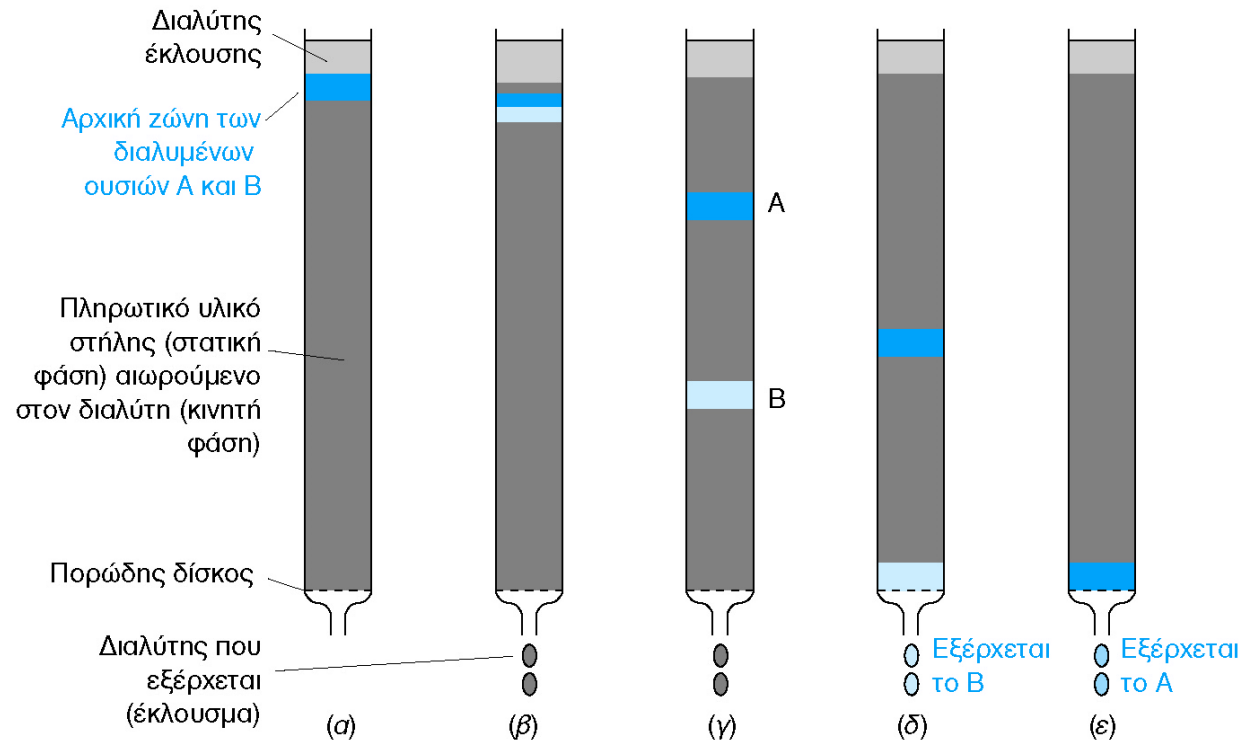
➤ Αναπτύχθηκε το 2003 από τους Anastasiades et al. ως μια νέα προσέγγιση της εκχύλισης με ανακίνηση με τη χρήση ACN σε δείγματα φυτικών ιστών.

➤ Με κατάλληλη τροποποίηση χρησιμοποιήθηκε για την εκχύλιση οργανικών ενώσεων από διάφορα υποστρώματα.



ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

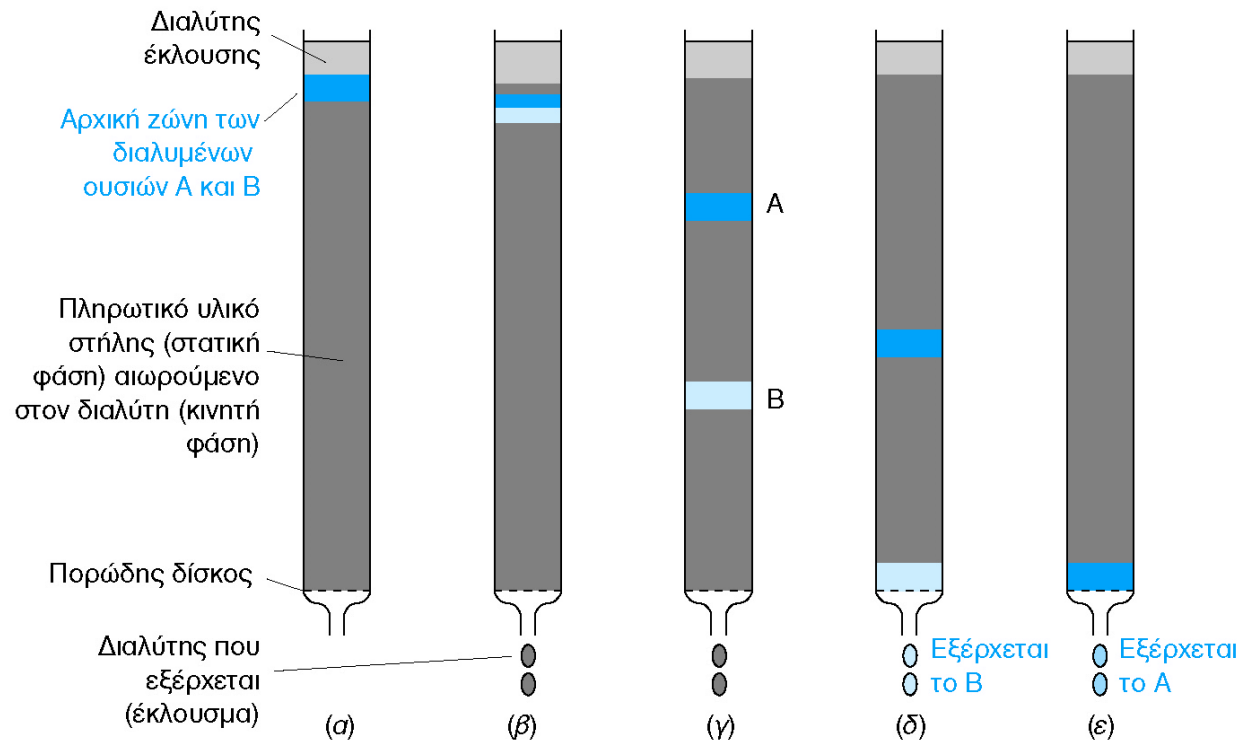
- Διαχωρισμός μιγμάτων ανόργανων ή οργανικών ουσιών στα συστατικά τους.
- Επιτυγχάνεται με την κατανομή των συστατικών του μίγματος μεταξύ δύο φάσεων, μιας **κινητής** και μιας **στατικής**.



Εικόνα 23-5 Η αρχή της χρωματογραφίας: Η διαλυμένη ουσία A, που εμφανίζει μεγαλύτερη συγγένεια προς τη στατική φάση από την ουσία B, παραμένει περισσότερο στη στήλη.

ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

- ❑ Το προς διαχωρισμό μίγμα εισάγεται σε μια προσροφητική στατική φάση με μεγάλη ειδική επιφάνεια
- ❑ Τα συστατικά του μετατοπίζονται με διαφορετική ταχύτητα εξαιτίας διαφορών στην κατανομή τους μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης.



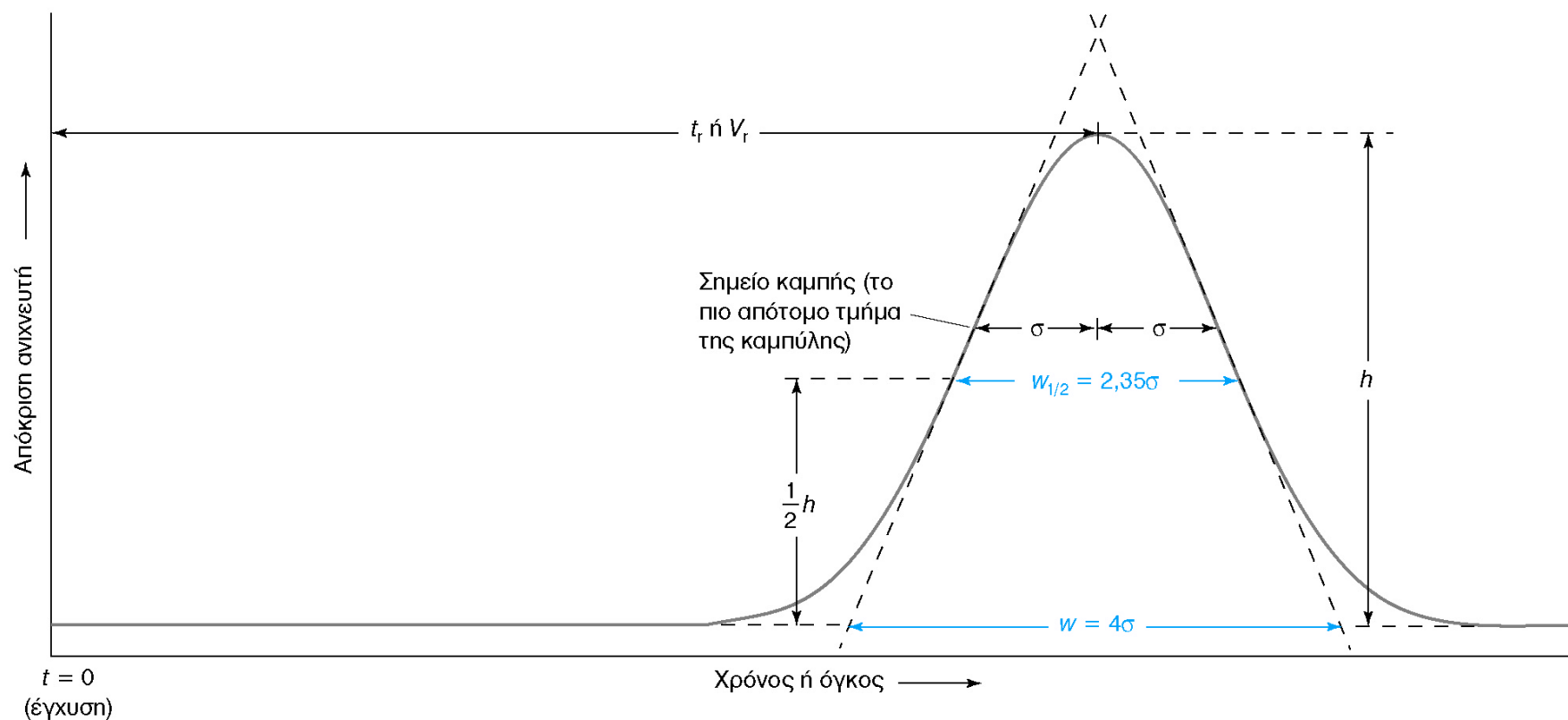
Εικόνα 23-5 Η αρχή της χρωματογραφίας: Η διαλυμένη ουσία Α, που εμφανίζει μεγαλύτερη συγγένεια προς τη στατική φάση από την ουσία Β, παραμένει περισσότερο στη στήλη.

□ Η κατανομή των μορίων ενός δείγματος μεταξύ δύο φάσεων ελέγχεται από μια σταθερά ισορροπίας, που ονομάζεται συντελεστής κατανομής και συμβολίζεται με K .

$$K = \frac{C_s}{C_M}$$

όπου C_s και C_M συγκεντρώσεις της ουσίας στην στατική και την κινητή φάση αντίστοιχα.

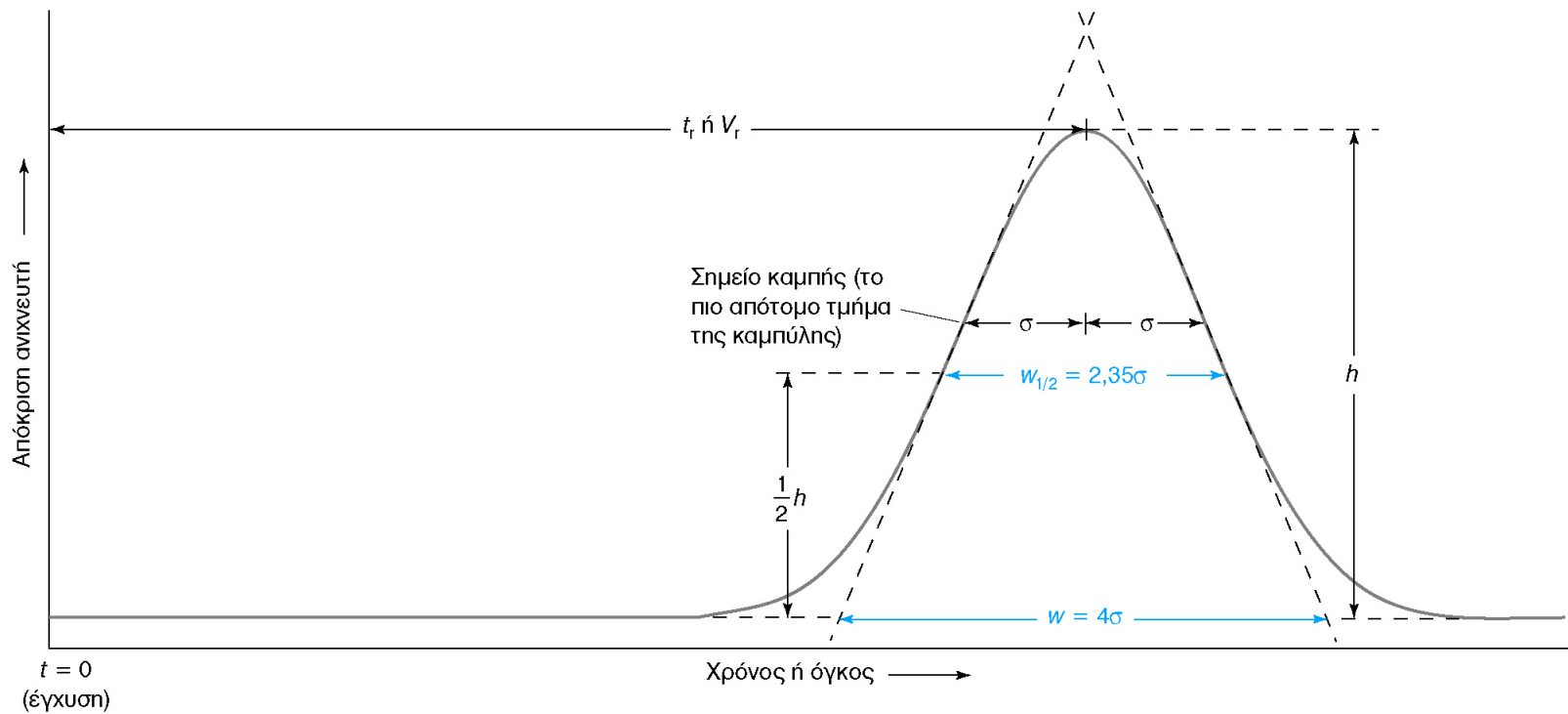
- Τα σήματα των συστατικών που ανιχνεύονται από τους ανιχνευτές απεικονίζονται στα χρωματογραφήματα με τη μορφή **κορυφών έκλωσης** (*peaks*) που μοιάζουν με καμπύλες Gauss.
- Η γραφική παράσταση της απόκρισης του ανιχνευτή σε σχέση με το χρόνο καλείται **χρωματογράφημα**.



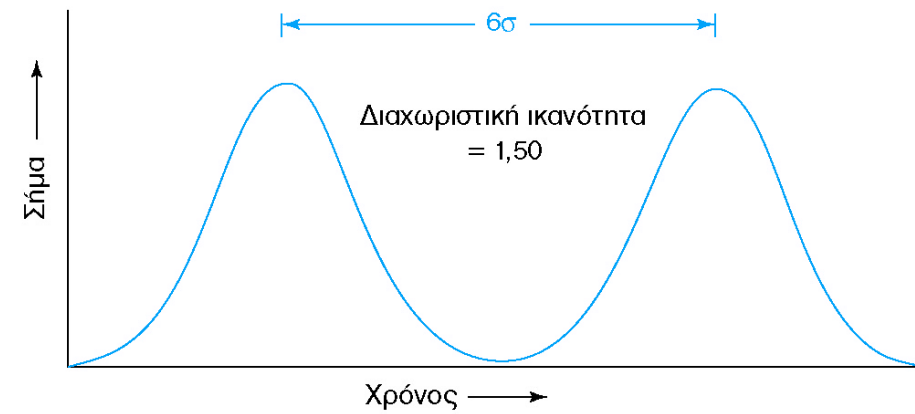
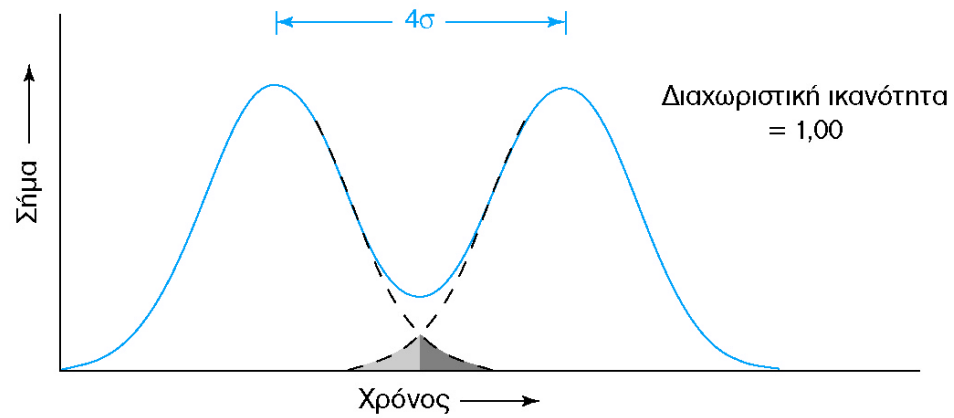
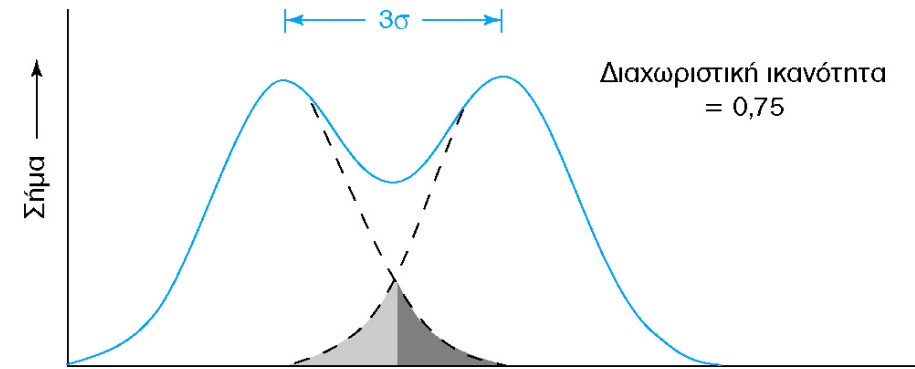
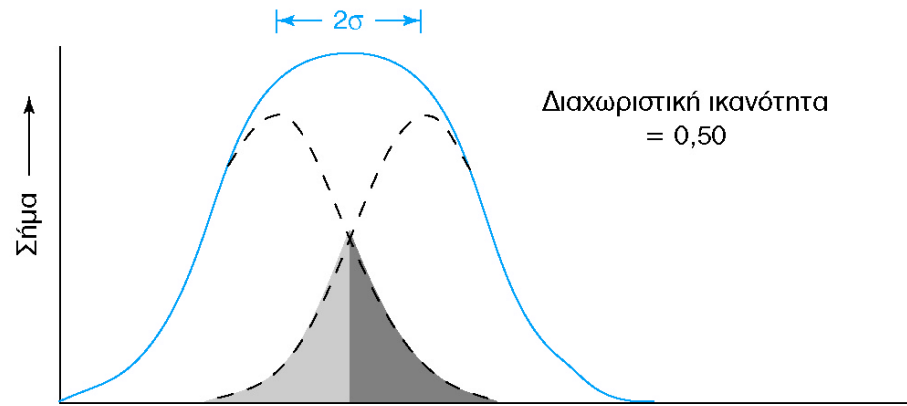
Εικόνα 23-9 Ιδανικό χρωματογράφημα Gauss που δείχνει πώς μετριοούνται τα w και $w_{1/2}$. Η τιμή του w προκύπτει αν προεκτείνουμε προς τη γραμμή βάσης τις εφαπτόμενες στο σημείο καμπής.

Ο χρόνος που η ουσία παραμένει μέσα στη χρωματογραφική στήλη ονομάζεται **χρόνος συγκράτησης** (retention time, t_R)

Ο χρόνος που χρειάζεται το φέρον συστατικό (κινητή φάση) να διανύσει το μήκος της χρωματογραφικής στήλης καλείται **νεκρός χρόνος** t_M



Εικόνα 23-9 Ιδανικό χρωματογράφημα Gauss που δείχνει πώς μετριοούνται τα w και $w_{1/2}$. Η τιμή του w προκύπτει αν προεκτείνουμε προς τη γραμμή βάσης τις εφαπτόμενες στο σημείο καμπής.



Εικόνα 23-10 Διαχωρισμός κορυφών Gauss ίσου εμβαδού και πλάτους. Οι διακεκομμένες γραμμές δείχνουν τις μεμονωμένες κορυφές, ενώ οι συμπαγείς γραμμές είναι το άθροισμα των δύο κορυφών. Το αλληλεπικαλυπτόμενο εμβαδόν παρουσιάζεται σκιασμένο.

Χρωματογράφημα

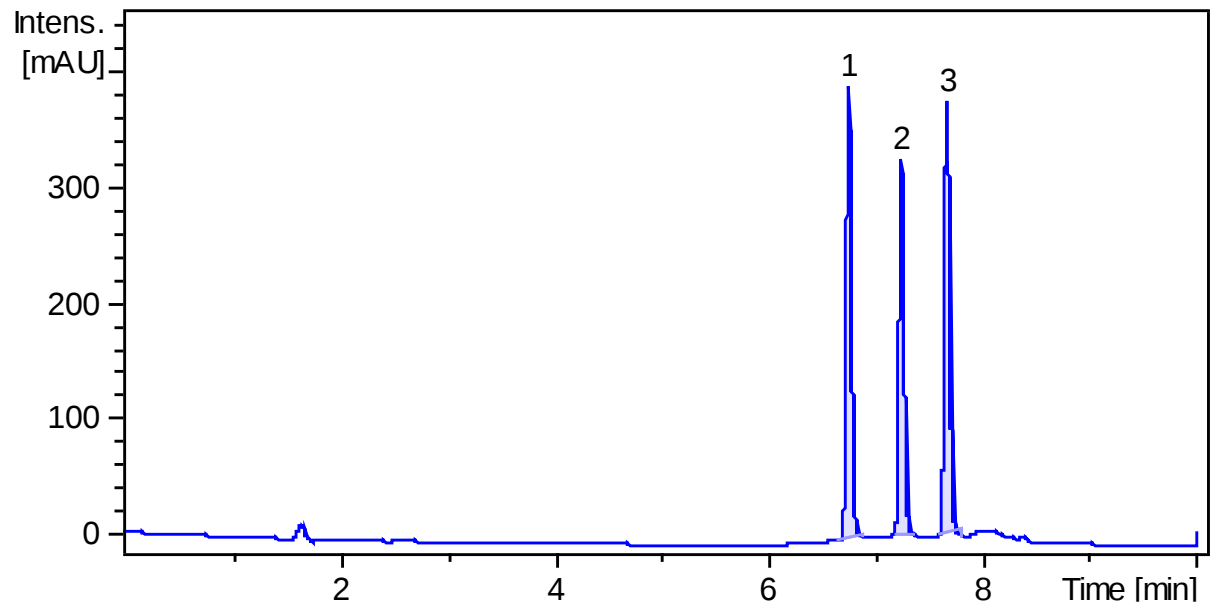
Τι πληροφορίες μπορούμε να πάρουμε από το χρωματογράφημα;

Κάθε διαφορετική κορυφή στο χρωματογράφημα αντιστοιχεί και σε ένα διαφορετικό συστατικό του μείγματος.

Όσο πιο πολύπλοκο είναι το μείγμα τόσο περισσότερες κορυφές θα υπάρχουν στο χρωματογράφημα.

Ποιοτικός προσδιορισμός: Χρόνος έκλουσης
πρότυπα δείγματα (standards).

Ποσοτικός προσδιορισμός:
Επιφάνεια χρωματογραφικής κορυφής.



Σχήμα. Χρωματογράφημα διαλύματος που περιέχει τρεις ενώσεις (μείγμα)

Χρωματογραφία – είδη με βάση την κινητή φάση

Αέρια Χρωματογραφία Gas chromatography (GC)

Η κινητή φάση είναι στην αέρια μορφή. Διεξάγεται σε στήλη

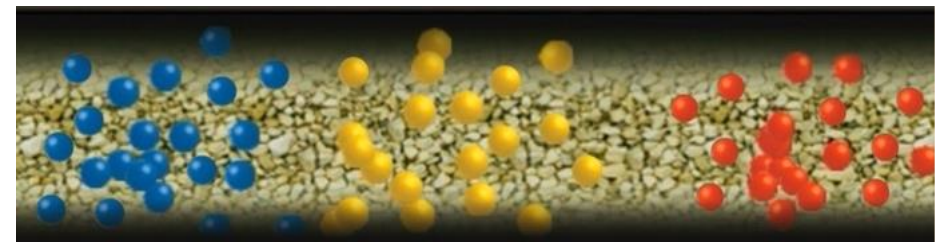
Υγρή χρωματογραφία (LC)

Η κινητή φάση είναι στην υγρή μορφή. Διεξάγεται σε στήλη

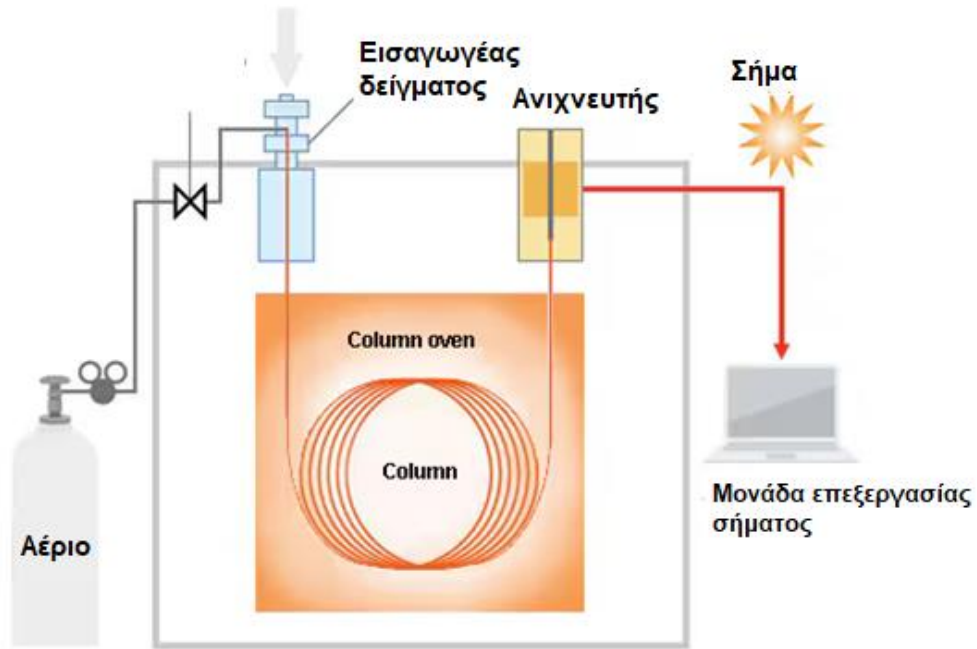
High performance liquid chromatography (HPLC)

Μικρές ποσότητες δείγματος

Υψηλή πίεση



Αέρια χρωματογραφία



- ❑ Μέθοδος διαχωρισμού.
- ❑ Χρησιμοποιείται για πτητικές και μη θερμοευαίσθητες ενώσεις.
- ❑ Προσδιορισμός ταυτότητας (ποιοτική ανάλυση) και ποσότητας (ποσοτική ανάλυση) των ενώσεων.

Σχήμα. Βασικά τμήματα συστήματος αέριας χρωματογραφίας

Τροποποίηση από Shaipuzaman et al. (2021). A review of free fatty acid determination methods for palm cooking oil. Journal of Physics: Conference Series. 1921. 012055. 10.1088/1742-6596/1921/1/012055. Available via license: CC BY 3.0

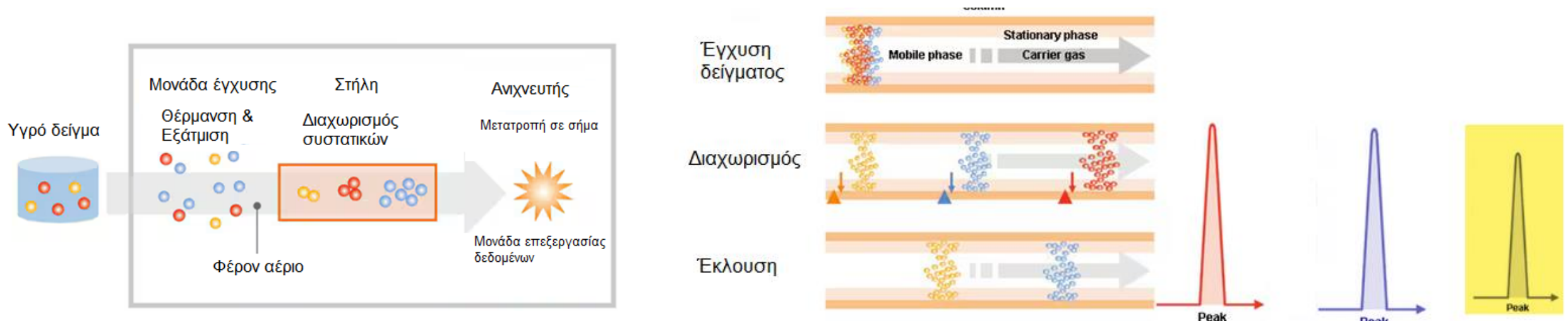
Τροποποίηση από <https://www.ssi.shimadzu.com/service-support/faq/gas-chromatography/what-is-gas-chromatography/index.html>



Αέρια χρωματογραφία

- ❑ Το δείγμα εισάγεται στην οργανολογία, θερμαίνεται και εξαερώνεται άμεσα.
- ❑ Το φέρον αέριο οδηγεί το δείγμα στη στήλη.
- ❑ Τα συστατικά του δείγματος διαχωρίζονται εντός της στήλης.
- ❑ Έκλυση του συστατικού/συστατικών.
- ❑ Ανίχνευση μέσω της παραγωγής σήματος.

(Κατάλληλες συνθήκες πίεσης, παροχής φέροντος αερίου και θερμοκρασίας)



ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

- ❑ Διαχωρισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός πολικών, μη πτητικών ή θερμο-ευαίσθητων ενώσεων οι οποίες δεν μπορούν να αναλυθούν απευθείας με την αέρια χρωματογραφία.
- ❑ Δύο είδη υγρής χρωματογραφίας ανάλογα με τις σχετικές πολικότητες μεταξύ κινητής και στατικής φάσης.

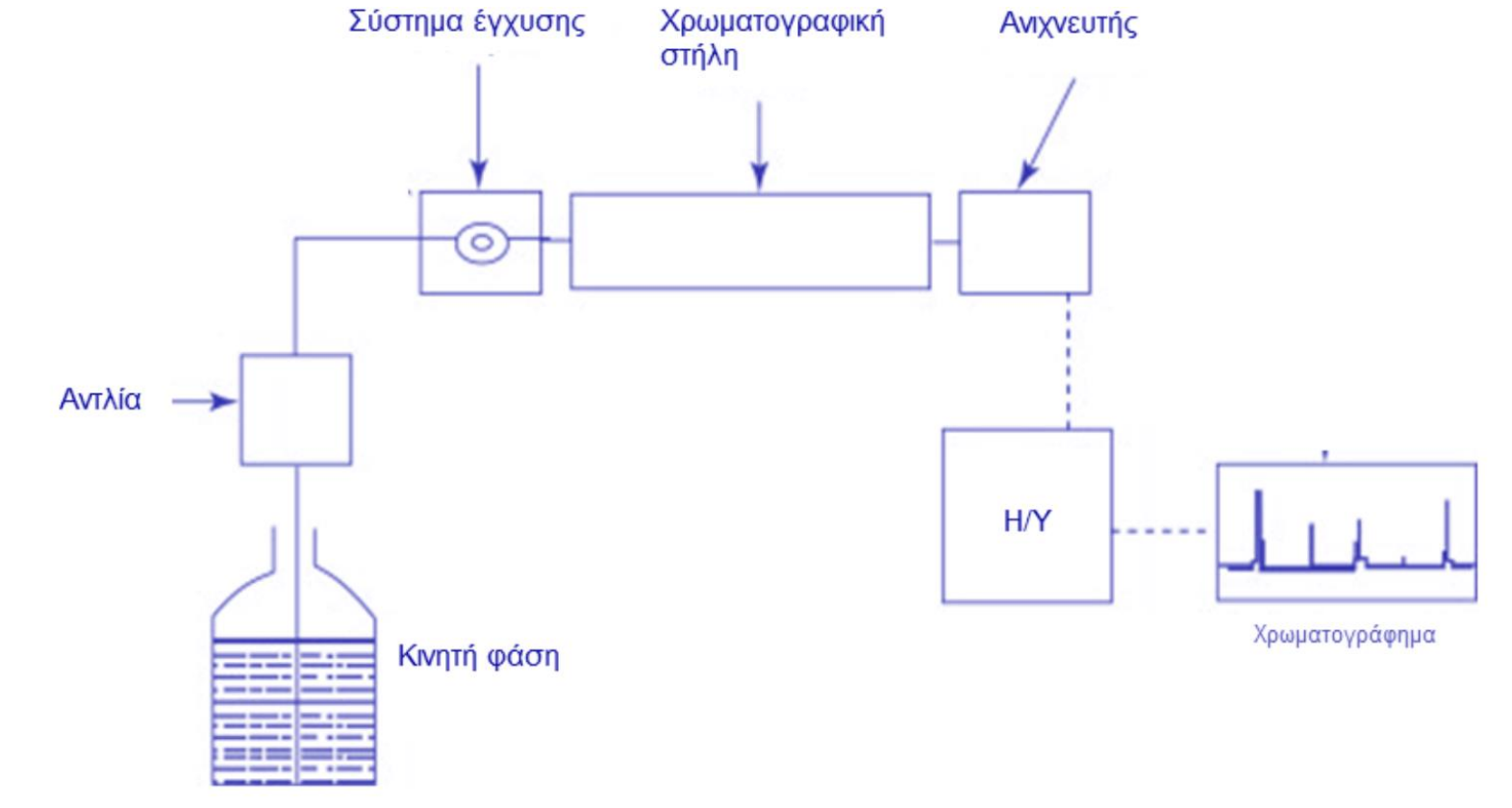
✓ *Χρωματογραφία κανονικής φάσης*

Η στατική φάση είναι πιο πολική από την κινητή φάση

✓ *Χρωματογραφία ανάστροφης φάσης*

Η στατική φάση είναι λιγότερο πολική από την κινητή φάση

ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ



Σχήμα. Σχηματική αναπαράσταση συστήματος χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (Τροποποίηση από Guerra, 2005 in Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)).

ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

- ❖ Εύρος ροής στην υγρή χρωματογραφία: 0,5 έως 5 ml/min.
- ❖ Επιτυγχάνεται με αντλίες που λειτουργούν σε πιέσεις 300-6000psi.
- ❖ Οι συνηθισμένες στήλες με υλικό πλήρωσης 5μm, λειτουργούν με ροή 1ml/min και πιέσεις 1000-2000 psi.

❖ Έκλυση:

- α) ισοκρατική: η σύσταση της κινητής φάσης δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της ανάλυσης.
- β) βαθμωτή: η ισχύς της κινητής φάσης μεταβάλλεται επιτυγχάνοντας καλύτερο διαχωρισμό.

ΥΓΡΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

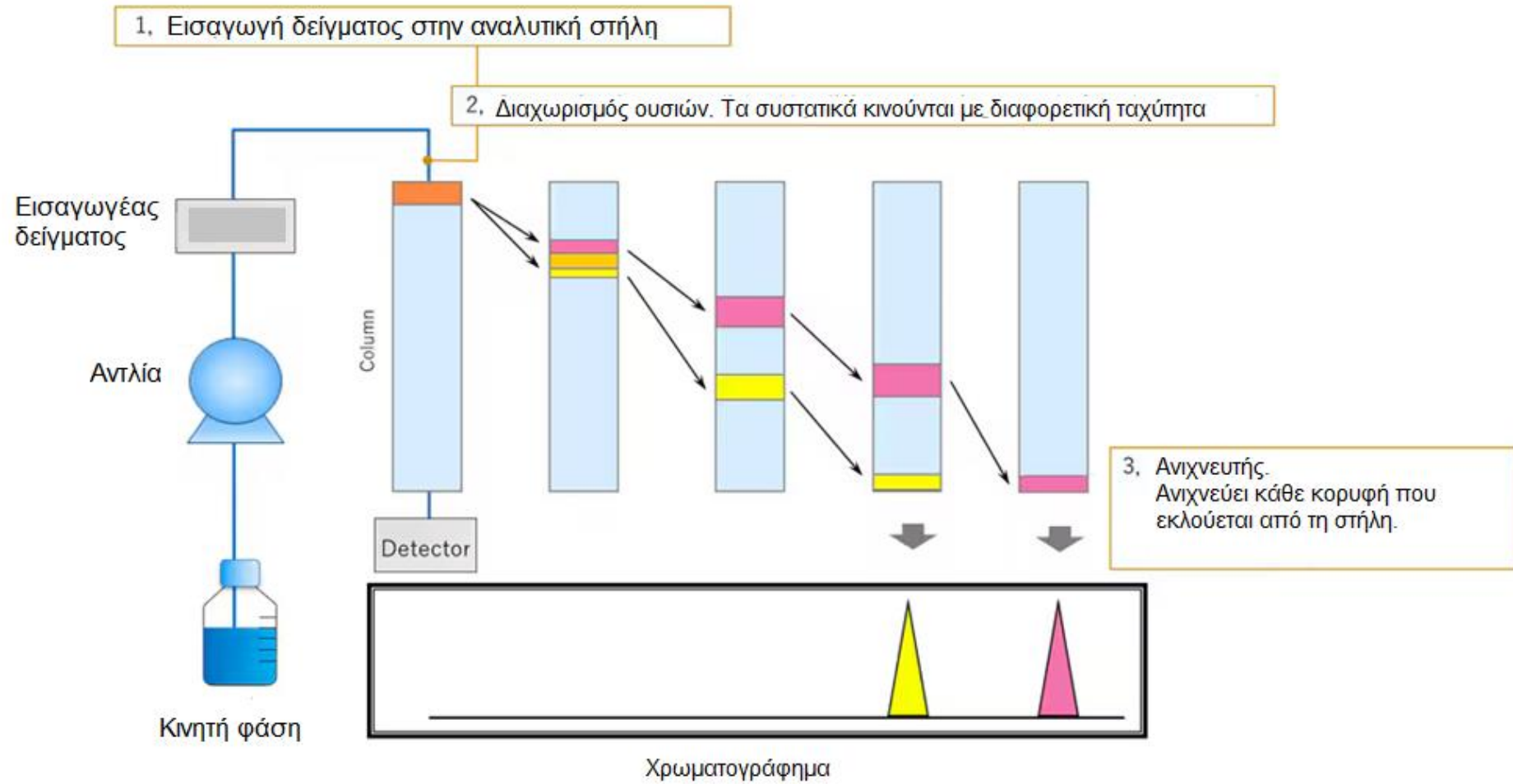
Κινητή φάση

☐ Χρωματογραφία κανονικής φάσης

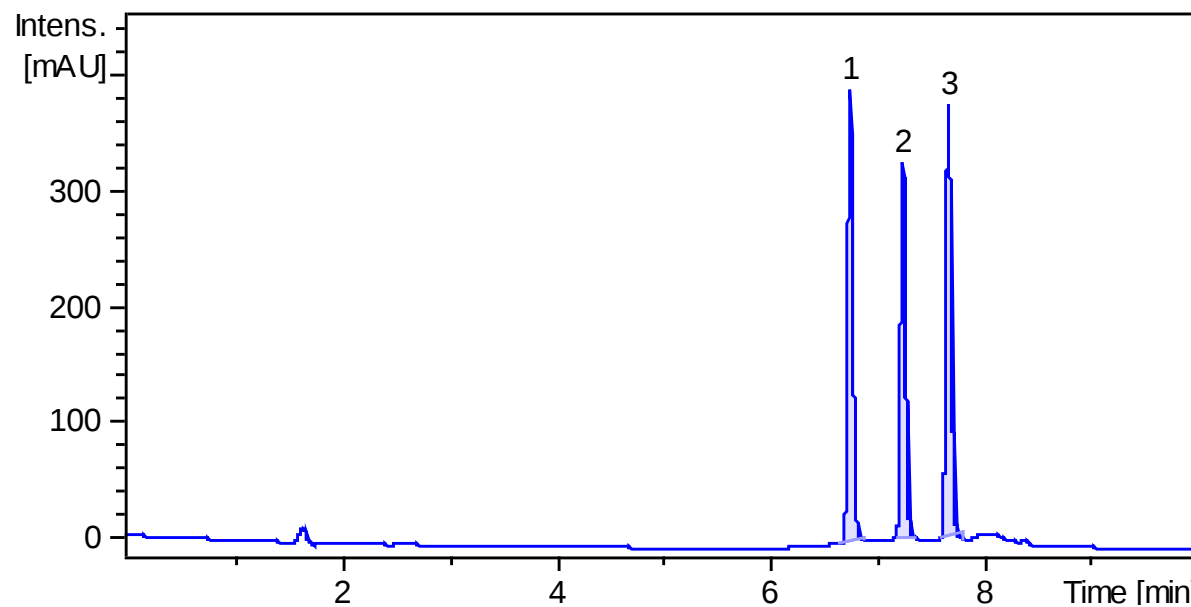
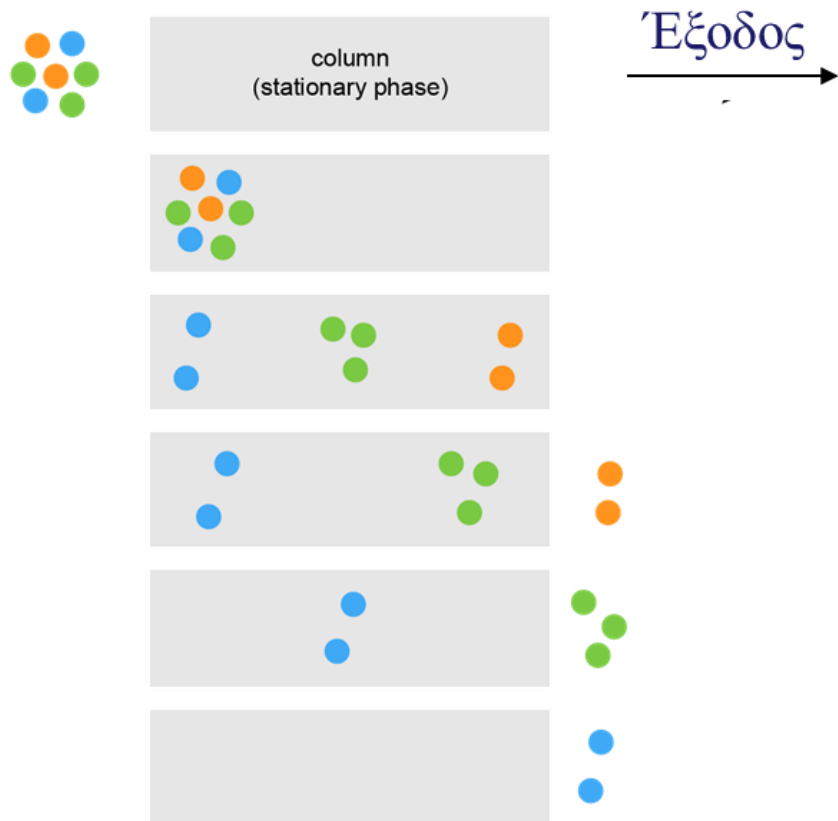
Χρησιμοποιείται συνήθως εξάνιο ως ρυθμιστής της ισχύος του μίγματος μαζί με ισχυρότερους διαλύτες όπως χλωροφόρμιο ή προπανόλη-2.

☐ Χρωματογραφία ανάστροφής φάσης

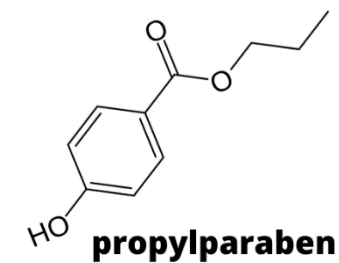
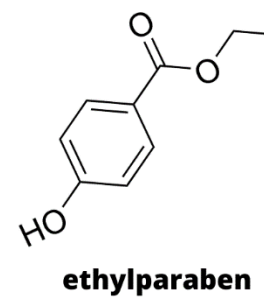
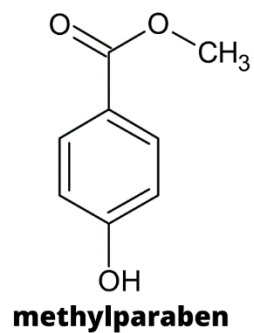
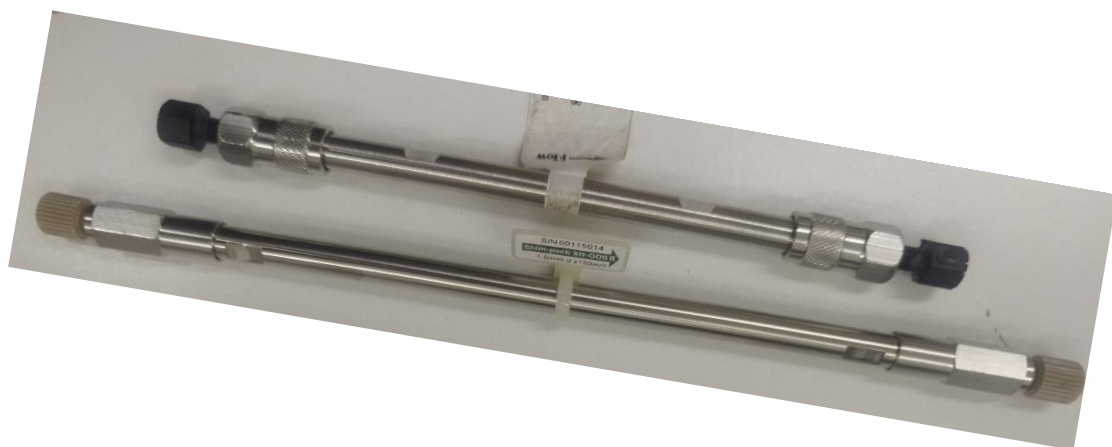
Χρησιμοποιείται νερό, σε ανάμειξη με ισχυρότερους διαλύτες όπως μεθανόλη, προπανόλη-2, CH_3CN (ακετονιτρίλιο).



Τροποποίηση από https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what_is_hplc.html

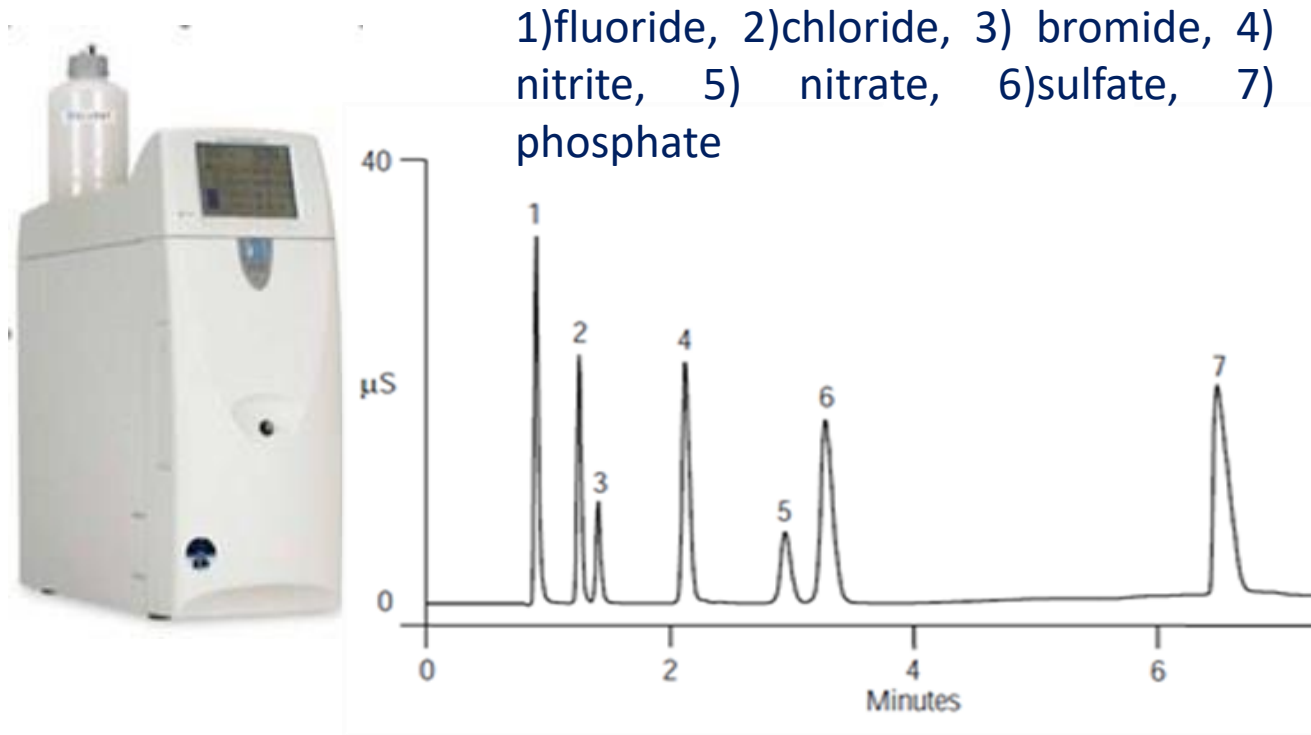


Σχήμα. Χρωματογράφημα διαλύματος που περιέχει τρεις ενώσεις (μίγμα)



ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

- Προσδιορισμός ιόντων με ιοντική χρωματογραφία



Ιοντική χρωματογραφία–Dionex

Αγωγιμομετρικός ανιχνευτής

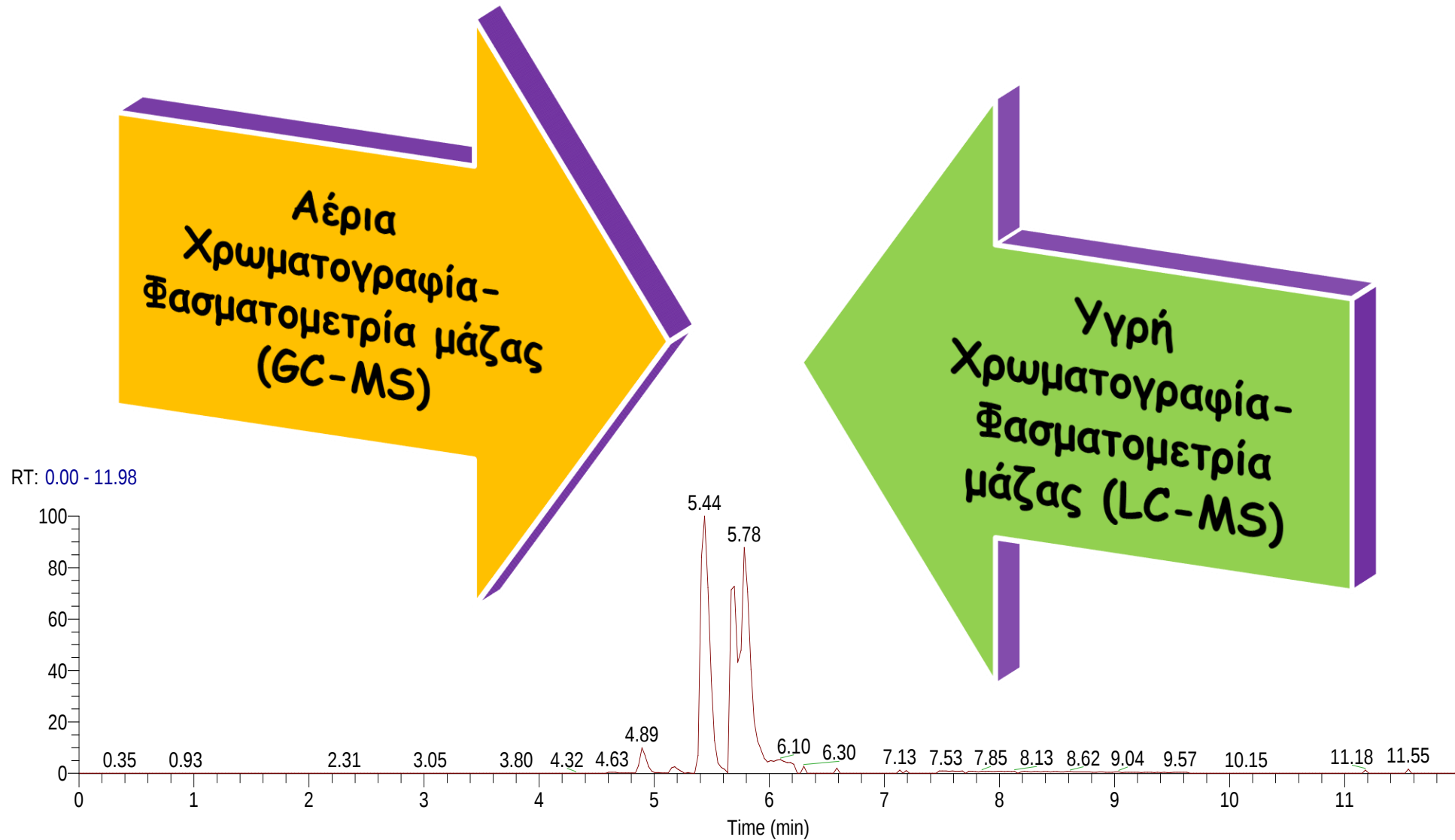
- Προσδιορισμός ιόντων με φασματοφωτομετρία

Π.χ. Προσδιορισμός NH_4^+

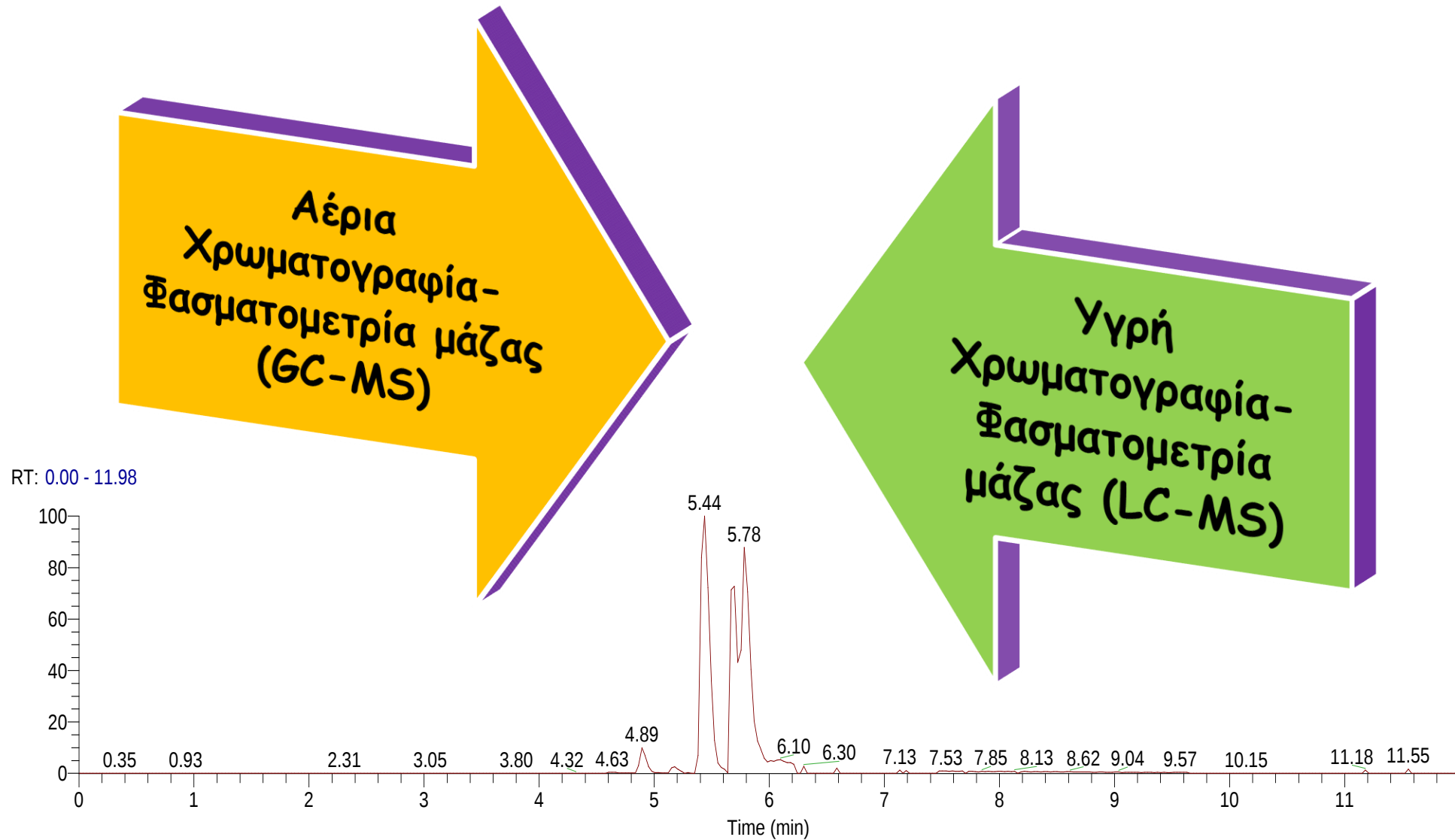


Φασματοφωτόμετρο U-2000 Hitachi

Σημαντική εξέλιξη στον ευρύτερο τομέα της χημικής ανάλυσης αποτέλεσε η σύζευξη της φασματομετρίας μάζας με τη χρωματογραφία.



Η σύζευξη αυτή συνδύασε τη μεγάλη διαχωριστική ικανότητα των χρωματογραφικών μεθόδων με την ικανότητα ταυτοποίησης και προσδιορισμού της ένωσης.



Φασματομετρία μάζας

➤ Χρησιμοποιείται τόσο για τον ποιοτικό (ταυτοποίηση και προσδιορισμός δομής) όσο και για τον ποσοτικό προσδιορισμό οργανικών ενώσεων σε διάφορα υποστρώματα.

Πλεονεκτήματα :

- ✓ μεγάλη εκλεκτικότητα
- ✓ καλή απόκριση σε όλες τις ενώσεις ανεξάρτητα της δομής τους
- ✓ πολύ υψηλή ευαισθησία
- ✓ σύζευξη της φασματομετρίας μάζας με αέρια και υγρή χρωματογραφία

Φασματομετρία μάζας

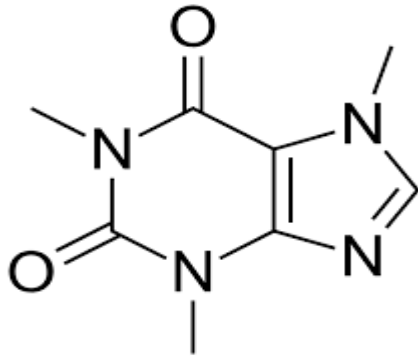
Μέθοδος η οποία περιλαμβάνει την παραγωγή ιόντων (κυρίως θετικών) από τα μόρια ενός δείγματος

➤ Ο διαχωρισμός τους γίνεται σύμφωνα με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/z) και την ανίχνευση των ιόντων αυτών.

➤ Η μάζα εκφράζεται σε μονάδες ατομικής μάζας (Atomic mass unit, amu) ή αλλιώς Dalton (Da) ($1 \text{ amu} = 1 \text{ Da} = 1,66054 \times 10^{-27} \text{ kg/άτομο } ^{12}\text{C}$).

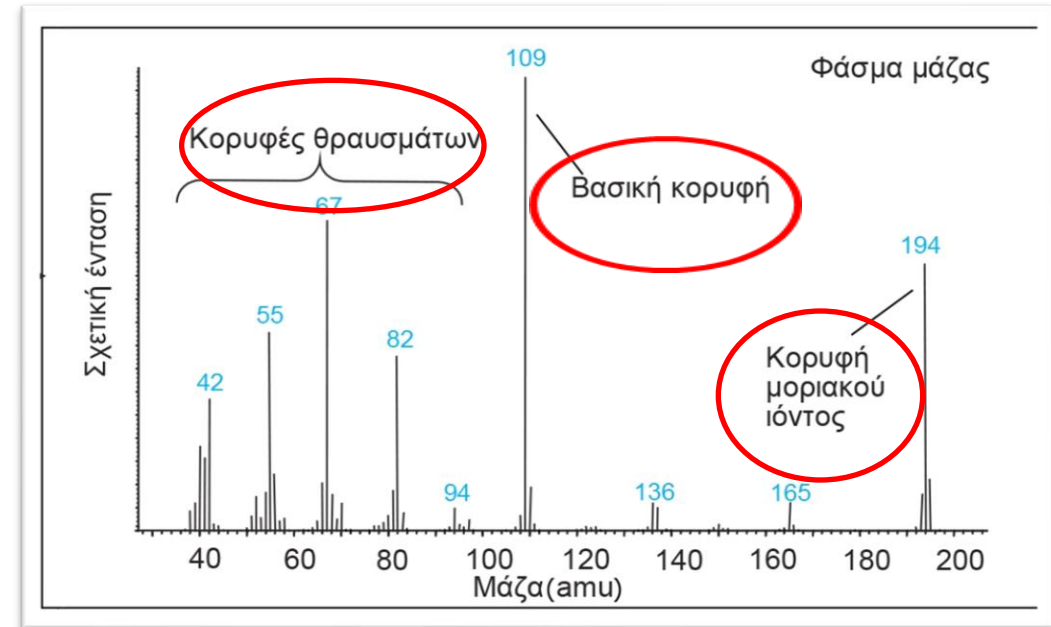
➤ Ο λόγος (m/z) λαμβάνεται με διαίρεση της μοριακής μάζας ενός ιόντος με τον αριθμό (z) των φορτίων που φέρει

Το φάσμα μάζας που λαμβάνεται από ένα όργανο φασματογράφου μάζας είναι η γραφική απεικόνιση της έντασης (αφθονίας) των ιόντων συναρτήσει του λόγου τους m/z



Τύπος: $C_8H_{10}N_4O_2$

Μοριακή μάζα: 194,19 g/mol

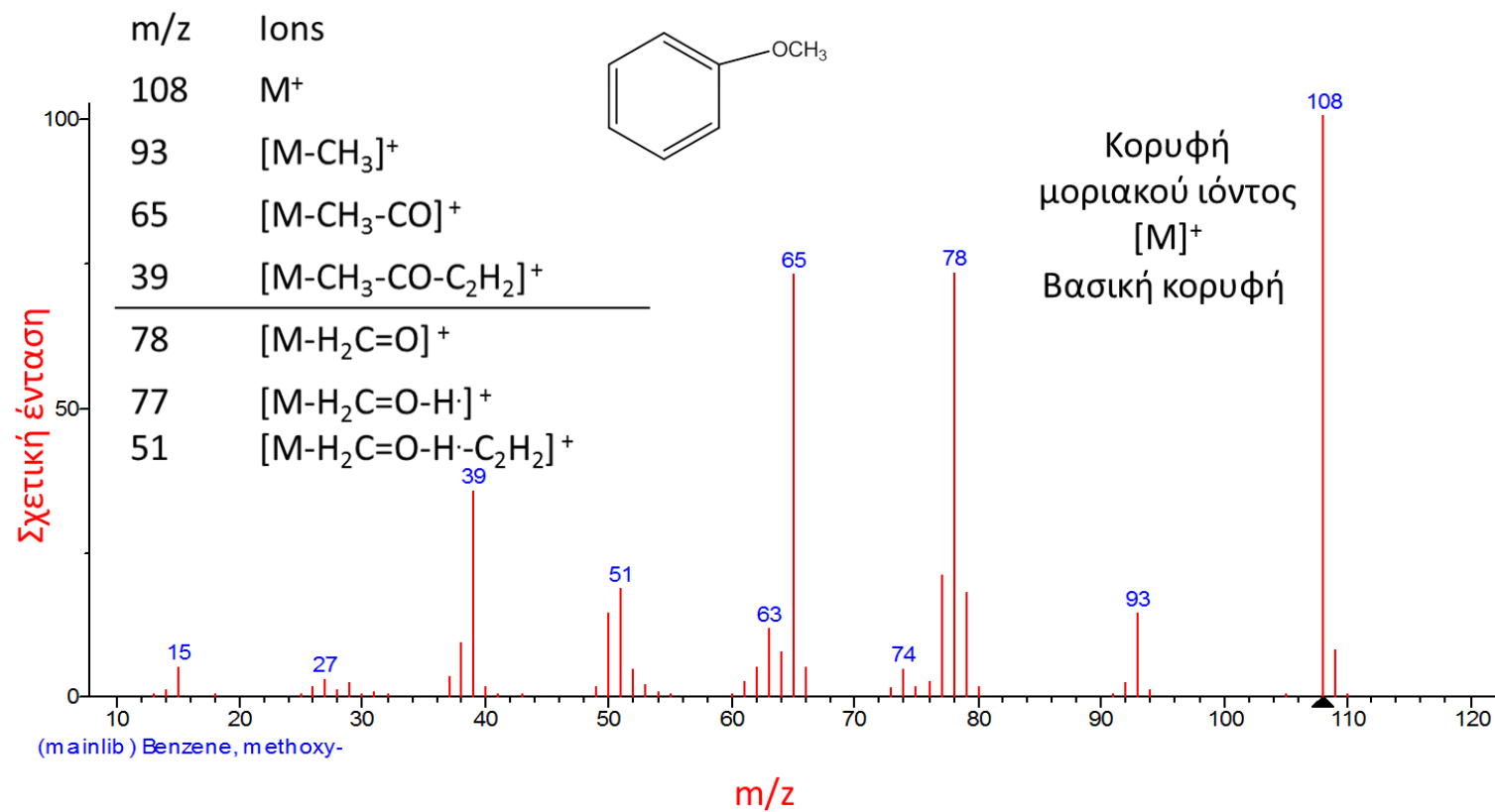


Σχήμα. Φάσμα μάζας καφεΐνης

Τα ιόντα θραύσματα (fragment ions): προκύπτουν από τη σχάση 1 ή περισσότερων δεσμών του μορίου

Δίνουν σημαντικές πληροφορίες για τη δομή της ένωσης και επιτρέπουν την ταυτοποίησή της.

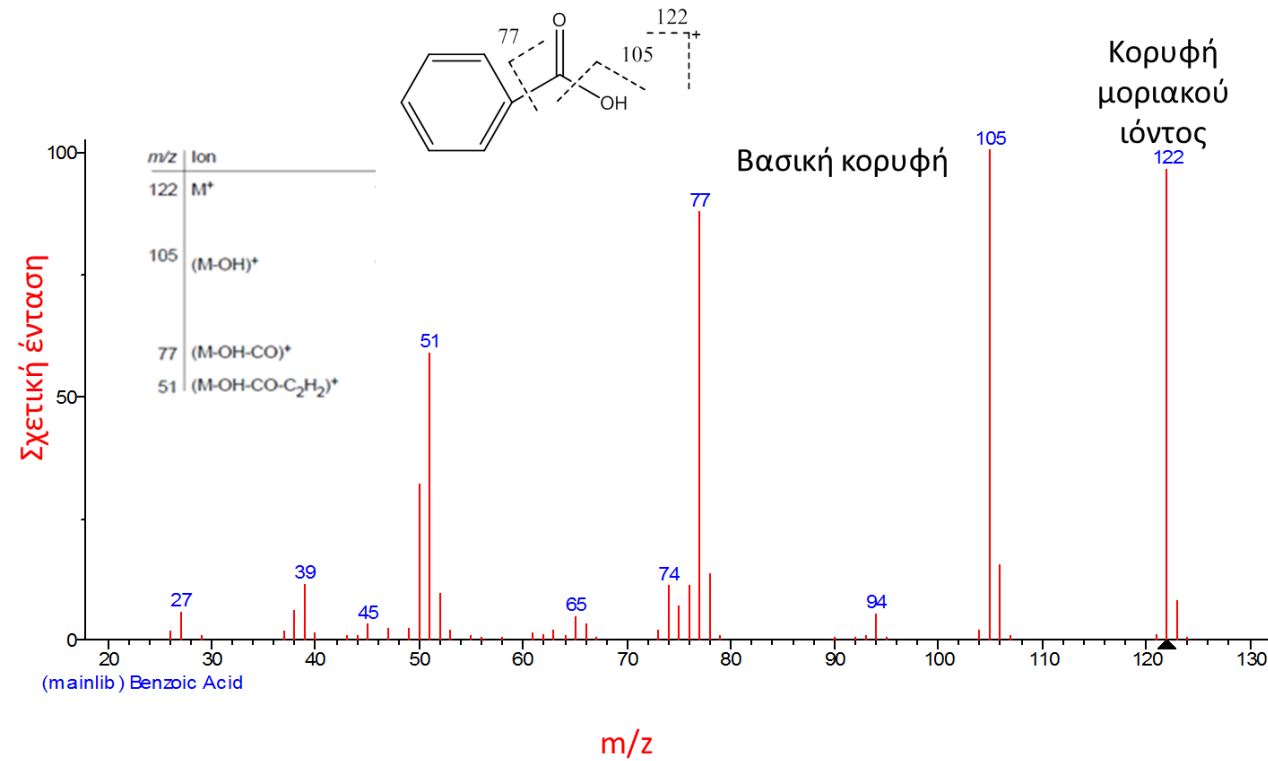
Φάσμα μάζας ανισόλης



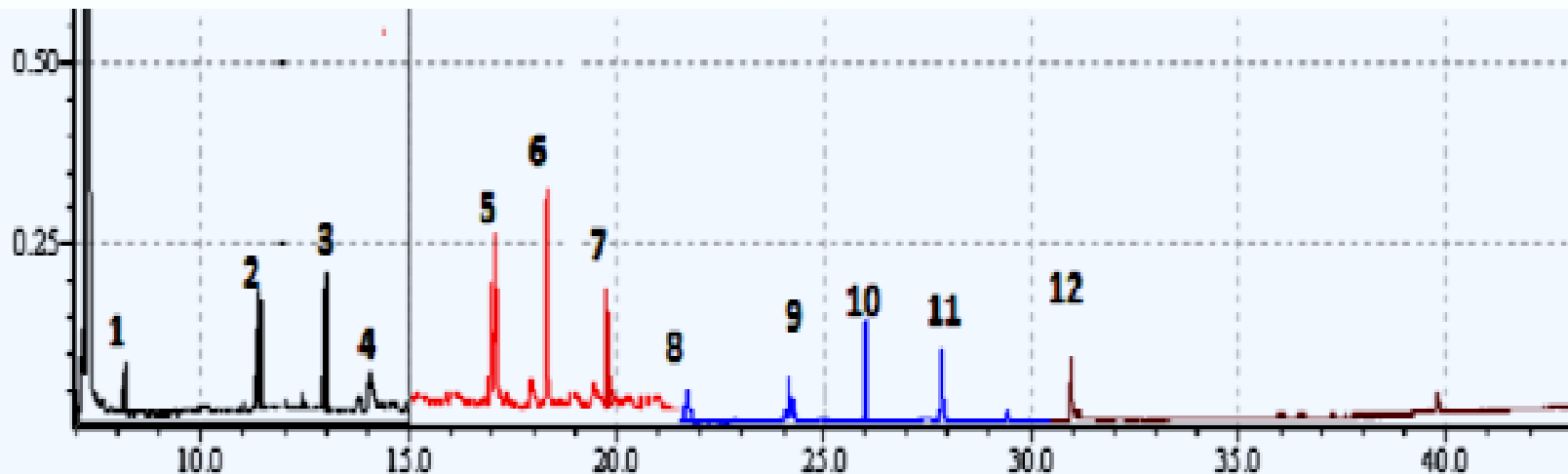
MT:C₇H₈O, MB: 108

Φάσμα μάζας βενζοϊκού οξέος

ΜΤ: C₇H₆O₂, ΜΒ: 122



Αέρια Χρωματογραφία-
Φασματομετρία μάζας
(GC-MS)



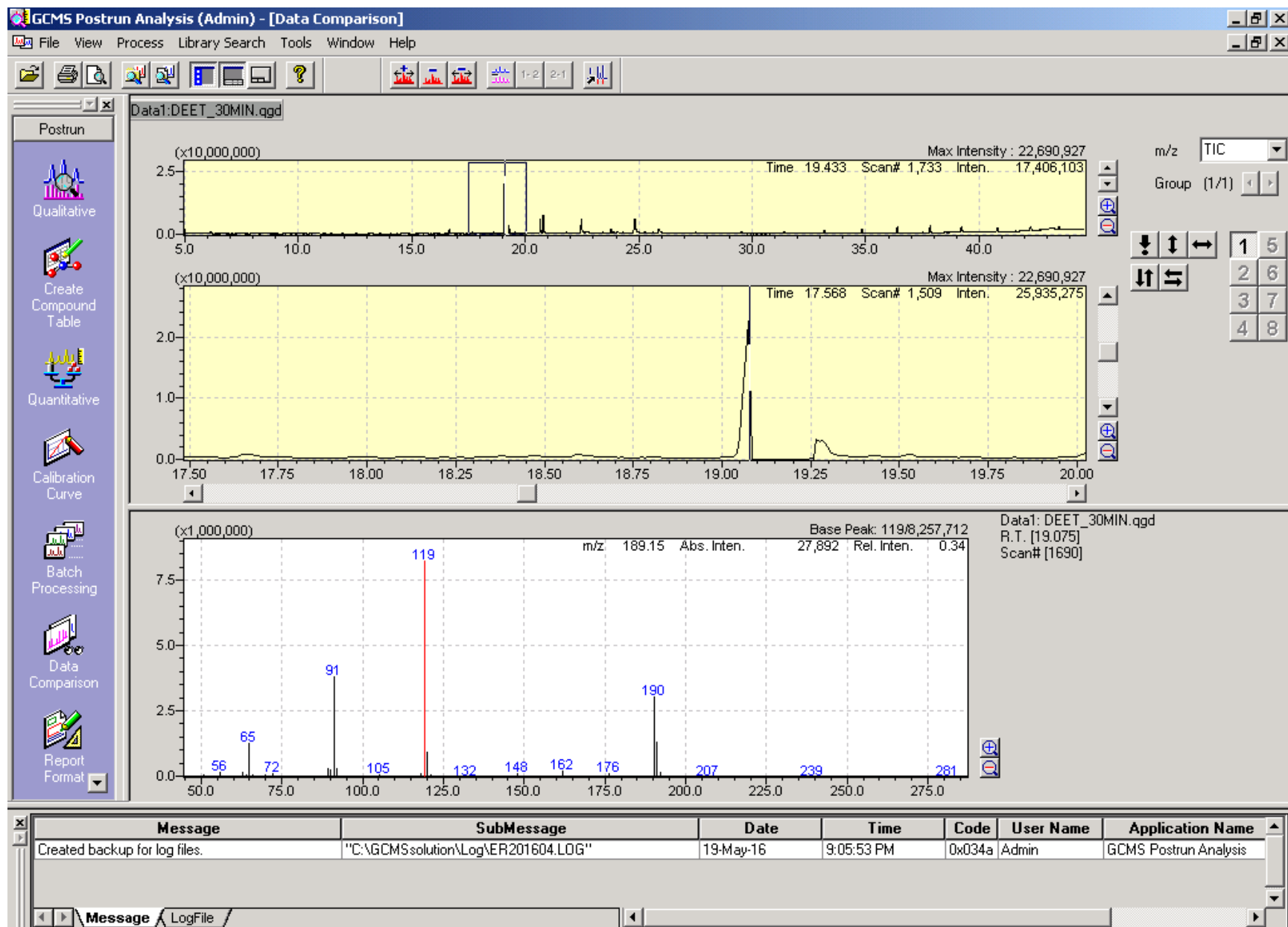
1. Salicylic acid, 2. Clofibric acid, 3. Ibuprofen, 4. Paracetamol, 5. Caffeine, 6. Phenazone, 7. Gemfibrozile, 8. Naproxen, 9. Triclosan, 10. Diclofenac, 11. Fenofibrate, 12. Carbamazepine

Σχήμα. Χρωματογράφημα ολικού ιοντικού ρεύματος (TIC) απ GC-MS (EI) πρότυπου διαλύματος 12 φαρμακευτικών ενώσεων συγκέντρωσης 50 µg/L.



Σχήμα. Σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρία μάζας με πηγή ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (EI: Electron Impact/Electron Ionisation) μοντέλο QP-2010 (Shimadzu)

Παραδείγματα σύγκρισης φάσματος μάζας με φάσμα μάζας από τις βιβλιοθήκες φασμάτων (λογισμικό: Lab Solution).

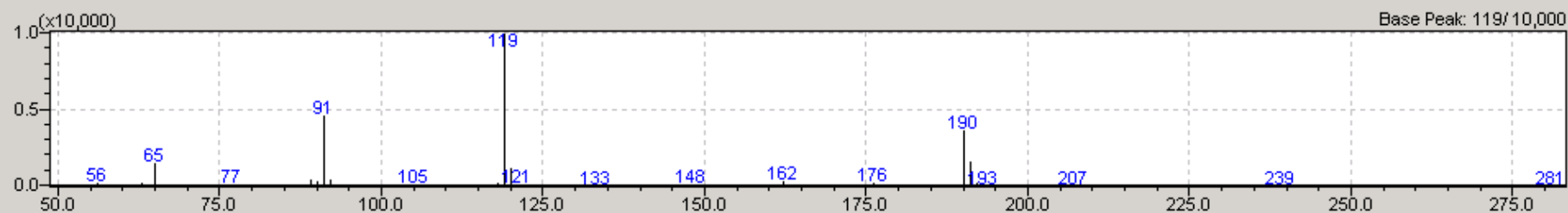


Similarity Search Results

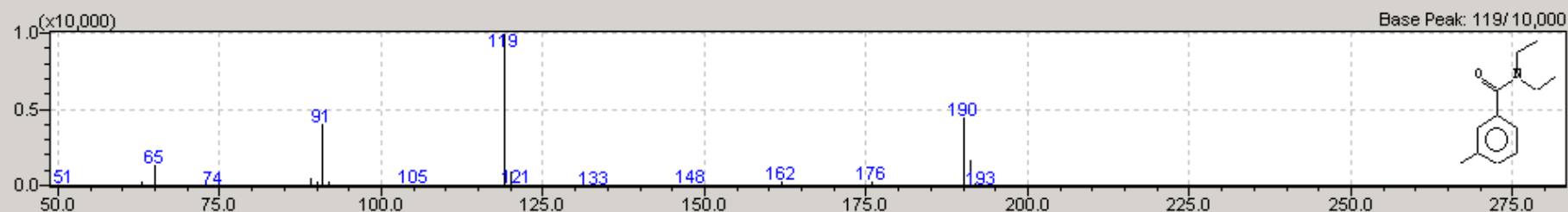
Report View Compound Info Process Help

Hit#	Similar	Regis	Compound Name	Mol Wt	Formula	Library
1	97	☒	Diethyltoluamide	191	C ₁₂ H ₁₇ NO	NIST27.LIB
2	97	☐	Diethyltoluamide	191	C ₁₂ H ₁₇ NO	NIST27.LIB
3	97	☐	Diethyltoluamide	191	C ₁₂ H ₁₇ NO	NIST27.LIB
4	95	☐	Diethyltoluamide \$\$ Benzamide, N,N-diethyl-3-	191	C ₁₂ H ₁₇ NO	NIST147.LIB
5	94	☐	Benzamide, N,N-diethyl-4-methyl- \$\$ p-DETA \$	191	C ₁₂ H ₁₇ NO	NIST147.LIB
6	94	☐	DEET P2375	191	C ₁₂ H ₁₇ NO	PMW_tox3.lib
7	89	☐	Benzamide, N,N-diethyl-4-methyl-	191	C ₁₂ H ₁₇ NO	NIST27.LIB
8	84	☐	Benzamide, N-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl- \$\$	191	C ₁₂ H ₁₇ NO	NIST147.LIB
9	83	☐	1-Propanone, 2-methyl-1-(4-methylphenyl)- \$\$ 2	162	C ₁₁ H ₁₄ O	NIST147.LIB

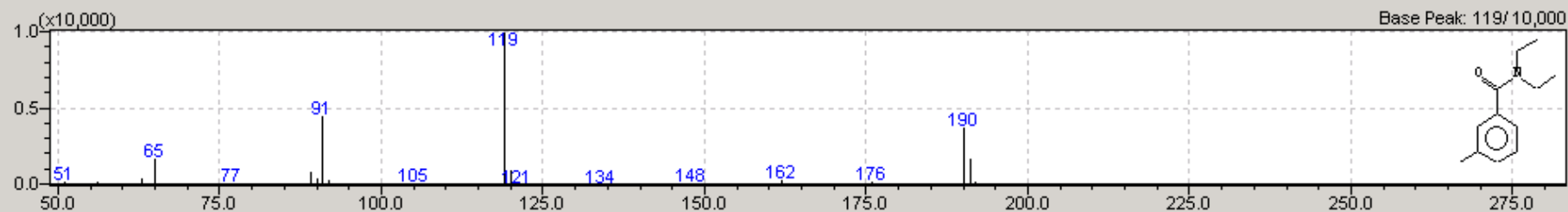
Target:

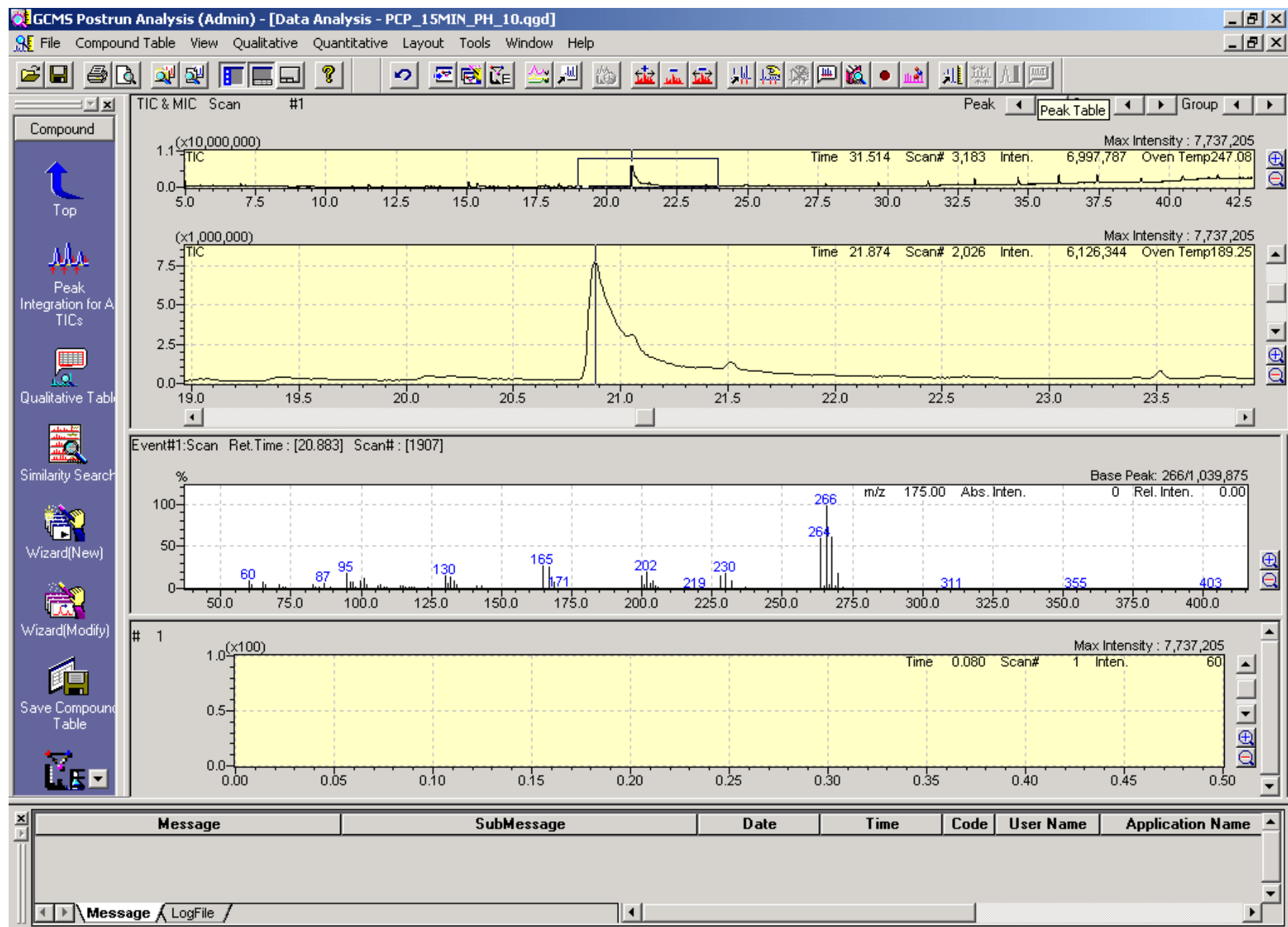


1 : 191 : Diethyltoluamide



2 : 191 : Diethyltoluamide



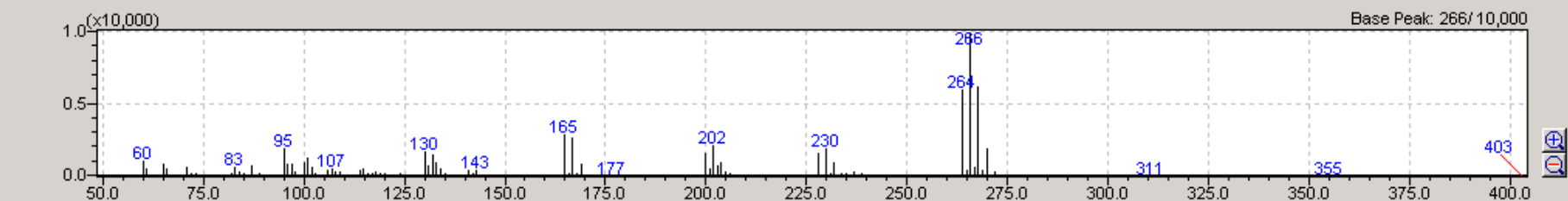


Similarity Search Results

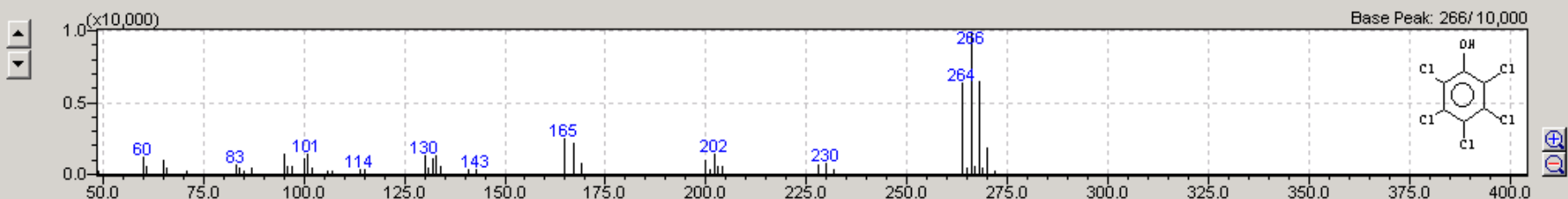
Report View Compound Info Process Help

Hit#	Similar	Regis	Compound Name	Mol Wt	Formula	Library
1	94	☒	Phenol, pentachloro- \$\$ Dowicide 7 \$\$ EP 30	264	C ₆ HCl ₅ O	NIST147.LIB
2	94	☐	Phenol, pentachloro-	264	C ₆ HCl ₅ O	NIST27.LIB
3	90	☐	Phenol, pentachloro-	264	C ₆ HCl ₅ O	NIST27.LIB
4	85	☐	Pentachlorophenol P1270	263	C ₆ HCl ₅ O	PMW_tox3.lib
5	79	☐	Benzene, pentachloroethoxy- \$\$ Pentachloroet	292	C ₈ H ₅ Cl ₅ O	NIST147.LIB
6	77	☐	t-Butylpentachlorophenyl carbonate \$\$ tert-But	364	C ₁₁ H ₉ Cl ₅ O ₃	NIST147.LIB
7	73	☐	Pentachlorophenyl acetate \$\$ Phenol, pentac	306	C ₈ H ₃ Cl ₅ O ₂	NIST147.LIB
8	71	☐	Benzene, (pentachloroethoxy)- \$\$ (1,1,2,2,2-P	292	C ₈ H ₅ Cl ₅ O	NIST147.LIB
9	67	☐	Pentachlorophenyl chloroacetate \$\$ 2,3,4,5,6-	340	C ₈ H ₂ Cl ₆ O ₂	NIST147.LIB

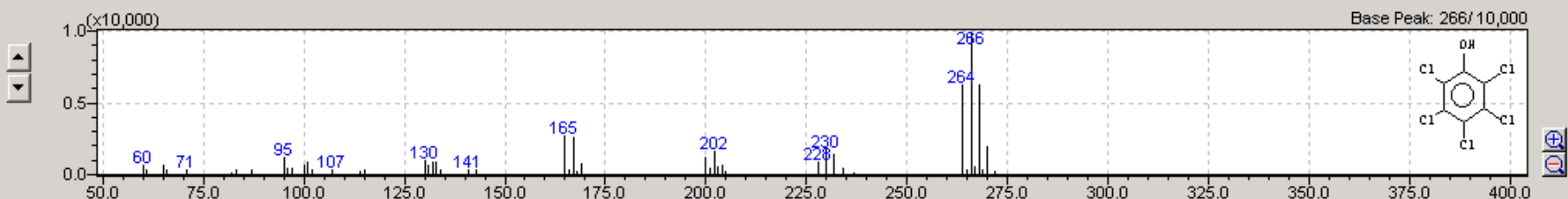
Target:

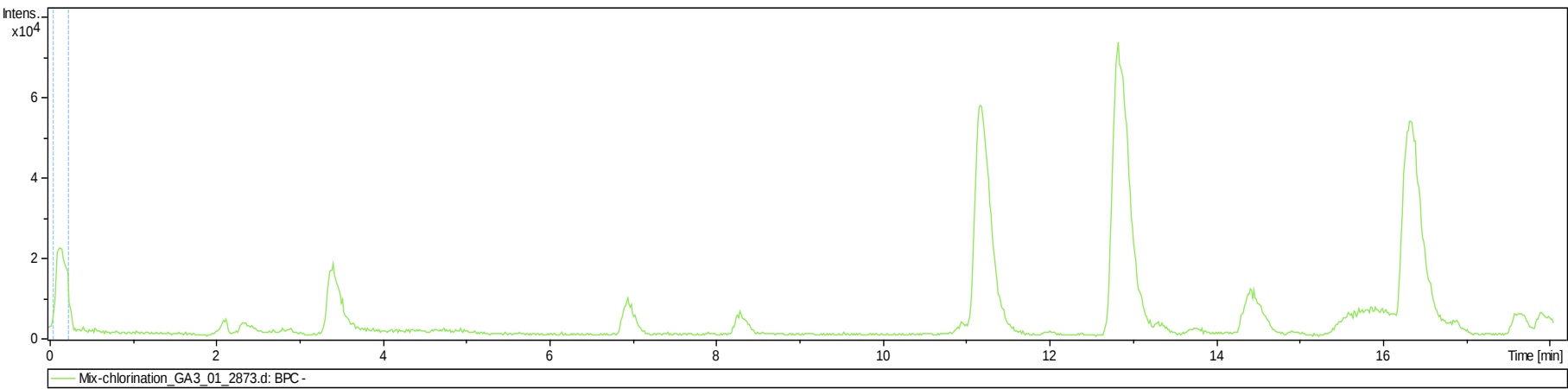


1: 264: Phenol, pentachloro- \$\$ Dowicide 7 \$\$ EP 30 \$\$ Fungifen \$\$ Grundler Arbezol \$\$ Lauxtol \$\$ Lioprem \$\$ Penchlorol \$\$ Penta \$\$ Pentachlorophenol \$\$ Permasan \$\$ PCP \$\$ PCP (Pesticide) \$\$ Santopher



2: 264: Phenol, pentachloro-





Υγρή
Χρωματογραφία-
Φασματομετρία
μάζας (LC-MS)



R_t (min)	Ion- Molecular Formula	m/z [M-H] ⁻ / [M] ⁻	Δ (ppm)	rdb	MS	Δ (ppm)	Δομή
11.0	$C_9H_9O_3^-$	165.0563	1.8	5.5	$C_7H_5O_3^-$ 137.0234	7.5 (5.5)	<chem>CCOC(=O)c1ccc(O)cc1</chem>

Σχήμα. Σύστημα Υγρής Χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης με αναλυτή μάζας χρόνου πτήσης.

A Multidisciplinary Assessment of River Surface Water Quality in Areas Heavily Influenced by Human Activities

Nikolina Charalampous¹ · Aggeliki Kindou² · Dimitris Vlastos² · Vasiliki Tsarpali¹ · Maria Antonopoulou² · Ioannis Konstantinou² · Stefanos Dailianis¹

Received: 6 December 2014 / Accepted: 13 March 2015 / Published online: 2 April 2015
© Springer Science+Business Media New York 2015

Abstract The present study could serve as a multidisciplinary approach for the assessment of river surface water quality with the use of chemical and biological methods. Specifically, physicochemical parameters, heavy metals, and pesticides were measured in water samples from three different stations (sampling station S1, S2, and S3) along Asopos River (Greece). In parallel, algal species (primary producers)—such as *Scenedesmus rubescens* and *Chlorococcum* sp.; consumer invertebrate species, such as the fairy shrimp *Thamnocephalus platyurus* and the rotifer *Brachionus calyciflorus*; as well as human lymphocytes—were exposed to those samples for assessing their toxic and genotoxic/mutagenic effects. According to the results, although the values of almost all of the physicochemical parameters tested, heavy metals (zinc, cadmium, lead, and mercury) and pesticides were lower than or within the respective environmental quality standards, thus offering no clear evidence for their natural or anthropogenic origin. Values recorded for nickel, chromium, hexavalent chromium, and malathion represent a typical case of mixed influence from natural and anthropogenic enrichments. In contrast, the algal growth arrest, the acute toxic effects on the freshwater invertebrates, and the increased micronuclei

frequencies observed in human lymphocytes showed the presence of human-derived hazardous substances, which were hardly determinable with the use of conventional chemical methods. Given that the presence of priority pollutants in river surface waters, heavily burdened by anthropogenic activities, could give no clear evidence for their biological risk, the results of the present study showed that chemical and biological assays should be applied in parallel, thus serving as a reliable tool for the assessment of river water quality.

River surface waters receive large quantities of hazardous substances, which mainly derive from industrial, agricultural, domestic sources, and municipal sewage-treatment plants as well as surface runoff and atmospheric deposition (Ohe et al. 2004). In this context, the Water Framework Directive (WFD; Directive 2000/60/EC) was established to progressively decrease the emission of hazardous substances into all ground and surface waters within the European Community (EC), whereas directive 2013/39/EU defined environmental quality standards (EQS) for priority substances, to protect the aquatic environment from their adverse effects (Official Journal of the European Union 2013).

The contamination of river surface water, commonly used as a source of drinking water as well as for agricultural and recreational activities around the world, is becoming a major problem worldwide due to changes in water composition and the concomitant enhancement of deleterious effects on aquatic biota (Ohe et al. 2004). In addition, the presence of toxic substances could affect not only fauna and flora as well as humans by way of food and water supplies (OECD 1994). In this context, physicochemical methods are commonly used for assessing the

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s00244-015-0152-9) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Stefanos Dailianis
sdailianis@upatras.gr

¹ Section of Animal Biology, Department of Biology, Faculty of Sciences, School of Natural Sciences, University of Patras, 26500 Patras, Greece

² Department of Environmental and Natural Resources Management, University of Patras, 30100 Agrinio, Greece





Disposable face masks into aquatic media: Chemical and biological testing of the released compounds during the leaching process[☆]

Georgios Kalamaras^a, Maria Antonopoulou^b, Amaia Soto Beobide^c, Vasilios Triantafyllidis^d, Stefanos Dailianis^{a,*}

^a Section of Animal Biology, Department of Biology, University of Patras, GR-26500, Patras, Greece

^b School of Agricultural Sciences, Department of Sustainable Agriculture, University of Patras, GR-30131, Agrinio, Greece

^c Foundation for Research and Technology, Institute of Chemical Engineering Sciences (FORTH/ICE-HT), GR-26504, Patras, Greece

^d School of Agricultural Sciences, Department of Food Science & Technology, University of Patras, GR-30131, Agrinio, Greece

ARTICLE INFO

Keywords:

Algae
Aliivibrio fischeri
DFMs leaching substances
Invertebrates
Polypropylene microfibers
Toxicity

ABSTRACT

The present study investigated the fate, and the biological effects posed by the presence of Disposable Face Masks (DFMs) into fresh- and saltwater media, using both chemical and biological testing. To this end, slightly fragmented DFMs were maintained in tanks with artificial sea water (ASW) or dH_2O (DFMASW and DFMD H_2O , respectively) for a period of 20 days (under continuous agitation, oxygen supply, and light/dark ration 1:1) to simulate both fresh- and saltwater natural conditions. Thereafter, DFMs leaching substances were determined, before proceeding to biological testing with the use of the marine bacterium *Aliivibrio fischeri* (Bioluminescence Inhibition assay), the fresh- and saltwater algal species *Chlorococcum* sp. and *Tetraselmis suecica* (algal bioassays), as well as the fairy shrimp *Thamnocephalus platyurus*, the water flea *Daphnia magna*, and the rotifer *Brachionus calyciflorus* (acute toxicity screening tests, in terms of microbistest). According to the results, once into aquatic media (DFMASW and DFMD H_2O) DFMs are subjected to degradation, leading to the release of organic, inorganic, and polymeric compounds (PP microfibers). Considering that possible interactions of the leaching substances could differentially affect the aquatic biota, the present study showed that DFMs leaching substances could be harmful to the fairy shrimp *T. platyurus*, and the water flea *D. magna*, with slight to non-toxic effects to be observed in case of *Chlorococcum* sp. and *Tetraselmis suecica*, the marine bacterium *Aliivibrio fischeri*, and the rotifer *B. calyciflorus*. The present findings showed that the DFMs improper disposal into fresh- and/or saltwater media, followed by their degradation and leaching processes, could lead to the release of substances of great environmental concern, thus promoting awareness about their proper handling and management, as well as the long-term monitoring of their environmental risk.

1. Introduction

The massive production and usage of surgical or Disposable Face Masks (DFMs), among other personal protective items (i.e., hand sanitizers, hand gloves, face shield, etc.) during the recently spread COVID 19 outbreak highlighted the urgent need for human protection against upcoming airborne contaminants (by means of atmospheric pollution) and diseases (Humphreys, 2020; Wilson et al., 2020). Despite the beneficial human health outcomes, the lack of official disposal (or recycling) guidelines has led to improper handling and management of DFMs, thus raising concerns about their environmental fate and risk

(Benson et al., 2021).

Although most of the DFMs should end up in waste landfills, the lack of appropriate infrastructure for their safe disposal (Uddin et al., 2021), and/or information about their use and recycling (Prata et al., 2020) has led to their presence at terrestrial and aquatic ecosystems, like lakes and coasts, all over the world (Aragaw, 2020; Arduoso et al., 2021; Padare and Okoffo, 2020; Okuku et al., 2021; Prata et al., 2021). The latter not only intensifies the already existed plastic pollution (Patrício Silva et al., 2021), but increasingly contributes to the release of organic and inorganic pollutants into the water basins. In particular, DFMs mainly consist of a nose metallic wireframe (including almost 4.5 wt% iron and

[☆] This paper has been recommended for acceptance by Dr Hefa Cheng.

* Corresponding author. Department of Biology School of Natural Sciences University of Patras GR-26500, Rio, Patras, Greece.

E-mail address: sdailianis@upatras.gr (S. Dailianis).

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2024.125290>

Received 10 August 2024; Received in revised form 16 October 2024; Accepted 9 November 2024

Available online 12 November 2024

0269-7491/© 2024 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

Chemical testing



ICP-MS/MS
(trace elements)



GC-MS



Raman spectra
(polymeric fibers)

Biological testing

Algal bioassays

(*Chlorococcum* sp. and *Tetraselmis suecica*)

Screening acute toxicity tests

(*Thamnocephalus platyurus*, *Brachionus calyciflorus*,
Daphnia magna)

Bioluminescence inhibition bioassay

(MICROTOX, *Aliivibrio fischeri*)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

DANIEL C. HARRIS, ΠΟΣΟΤΙΚΗ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΟΜΟΣ ΙΙ, ΠΕΚ 2010

Guerra, R. WATER ANALYSIS | Industrial Effluents, Editor(s): Paul Worsfold, Alan Townshend, Colin Poole, Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition), Elsevier, 2005,pages 289-299,

Farré M. la, Sandra Pérez, Lina Kantiani, Damiá Barceló, Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment, Trends in Analytical Chemistry, 27(11) (2008) 991-1007.

Houtman, C. J. (2010). Emerging contaminants in surface waters and their relevance for the production of drinking water in Europe. Journal of Integrative Environmental Sciences, 7(4), 271–295.

Jorgesen S.E, Halling-Sorensen B. , Drugs in the environment, Chemosphere 40(7) (2007) 691-699.

Rosero-Moreano M. New Trends in Chemical Analysis of Disinfection By-Products [Internet]. Disinfection. InTech; 2018. Available from: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77254>

Shaipuzaman et al. (2021). A review of free fatty acid determination methods for palm cooking oil. Journal of Physics: Conference Series. 1921. 012055. 10.1088/1742-6596/1921/1/012055.

Stuart M., Dan Lapworth, Emily Crane, Alwyn Hart, Review of risk from potential emerging contaminants in UK groundwater, Science of The Total Environment, 416, (2012), 1-21.

ΔΕΛΗΓΙΑΝΝΑΚΗΣ Ι., ΧΕΛΑ Δ., ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ Ι., ΕΝΟΡΓΑΝΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ, ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ, 2010

<https://www.ssi.shimadzu.com/service-support/faq/gas-chromatography/what-is-gas-chromatography/index.html>

[https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what is hplc.html](https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/analysis-basics/basic/what_is_hplc.html)



Σας ευχαριστώ για την προσοχή σας!!!