

“Μελέτη της ρύπανσης του ποταμού Αίσωνα (Πιερία, Ελλάδα) από αστικά απόβλητα και διερεύνηση της παρουσίας ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ενώσεων σε αυτόν”

Σμαραγδή Χρήστου Μέρμηγκα

ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Που υποβλήθηκε στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
Περιβαλλοντική Πολιτική και Διαχείριση
του Τμήματος Περιβάλλοντος ως μέρος
των απαιτήσεων για την απόκτηση
Διπλώματος Ειδίκευσης
στην Περιβαλλοντική Πολιτική και Διαχείριση

Μυτιλήνη
Νοέμβριος 2009

Στη γιαγιά μου...

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Αθανάσιο Στασινάκη για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου με την επιλογή και ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος διπλωματικής διατριβής, μέσα από την οποία μου δόθηκε η ευκαιρία να γνωρίσω καλύτερα τον τόπο καταγωγής μου και να έρθω σε επαφή με αξιόλογους ανθρώπους. Τον ευχαριστώ για την πολύτιμη βοήθεια και την αμέριστη συμπαράσταση που έτυχα εκ μέρους του καθ' όλη τη διάρκεια της μελέτης μου. Ήταν πολύτιμος οδηγός στο ταξίδι αυτό της γνώσης και εκμεταλλευόμενη την εμπειρία και τις γνώσεις του, κατόρθωσα να φέρω εις πέρας με τον καλύτερο δυνατό τρόπο την παρούσα διπλωματική.

Οφείλω επίσης ένα μεγάλο ευχαριστώ στην Δρ. Γεωργία Γατίδου γιατί η συμβολή της ήταν πολύτιμη στο εργαστηριακό κυρίως κομμάτι της έρευνάς μου, καθώς και για την προθυμία με την οποία αντιμετώπισε κάθε μου απορία. Την ευχαριστώ λοιπόν για την καλοσύνη της και για τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε για μένα. Ευχαριστώ ακόμη, την Δρ. Όλγα Καλατζή για την παρουσία της ως μέλους της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησής μου.

Θα ήταν παράληψή μου να μην ευχαριστήσω θερμά τον διδακτορικό φοιτητή του Τμήματος Περιβάλλοντος Βασίλη Σαμαρά, για τη βοήθειά του και τις πολύτιμες παρεμβάσεις του στην ανάλυση των δειγμάτων. Η καλοσύνη, η κατανόηση, η προθυμία του, καθώς και η παροχή εκ μέρους του των γνωστικών και τεχνικών συμβουλών του ήταν καθοριστικές για την επίτευξη του στόχου μου. Χρωστάω κι ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους του καθηγητές του Π.Μ.Σ. «Περιβαλλοντική Πολιτική & Διαχείριση» για την παροχή τόσο των επιστημονικών τους γνώσεων, όσο και των συμβουλών τους για την μετέπειτα ζωή.

Τελειώνοντας τις ευχαριστίες, θα ήθελα να αναφερθώ στην οικογένειά μου, οι οποίοι με στηρίζουν όλα αυτά τα χρόνια και στέκονται αρωγοί και συμπαραστάτες σε όλες μου τις επιλογές. Χάρη σε αυτούς τους ανθρώπους συνεχίζω προσπάθειά μου να εξελιχθώ ως άνθρωπος στην κοινωνία και την ακαδημαϊκή κοινότητα. Σας ευχαριστώ πραγματικά..

ΣΥΝΤΟΜΟ ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Η Σμαραγδή Μέρμηγκα γεννήθηκε στην Κατερίνη το 1985. Το 2003 εισήχθη στο Τμήμα Περιβάλλοντος - Σχολή Επιστημών της Θάλασσας του Πανεπιστημίου Αιγαίου από όπου αποφοίτησε το έτος 2008. Το 2009 εισήχθη στο Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Περιβαλλοντική Πολιτική και Διαχείριση» του Τμήματος Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αιγαίου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σμαραγδή Μέρμηγκα

Νοέμβριος 2009

«Μελέτη της ρύπανσης του ποταμού Αίσωνα (Πιερία, Ελλάδα) από αστικά απόβλητα και διερεύνηση της παρουσίας ενδοκρινικών διαταρακτών και φαρμακευτικών ενώσεων σε αυτόν»

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή γίνεται διερεύνηση της ρύπανσης από φυσικοχημικές παραμέτρους (θερμοκρασία, pH, αγωγιμότητα, BOD, COD, στερεά), θρεπτικά (NH₄-N, NO₃-N), καθώς κι από ενδοκρινικούς διαταράκτες (NP, NP1EO, NP2EO, BPA, TCS) και μη στεροειδή φαρμακευτικές ουσίες (IBF, KFN, DFC, NPX) στον ποταμό Αίσωνα που βρίσκεται στο Νομό Πιερίας. Επίσης, οι συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών μελετήθηκαν και στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (MEYA) της πόλης της Κατερίνης. Από τις αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας μελέτης αποδεικνύεται ότι οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στον ποταμό, σε τιμές συγκρίσιμες με άλλα ποτάμια, τόσο της Ελλάδας όσο και του εξωτερικού.

ABSTRACT

Smaragdi Mermigka

November 2009

«Study of river's Aisona (Pieria, Greece) contamination by urban wastewater and investigation of the occurrence endocrine disrupters and pharmaceuticals in riverine water».

The aim of this study was to investigate the contamination of river Aisonas (Pieria prefecture) by urban wastewater. For this reason, samples were taken in two sampling campaigns and were analysed for physicochemical parameters (T, pH, conductivity, BOD, COD, suspended solids), nutrients (NH₄-N, NO₃-N), endocrine disrupters (NP, NP1EO, NP2EO, BPA, TCS) and non-steroidal anti-inflammatory drugs (IBF, KFN, DFN, NPX). Samples were also taken from the wastewater treatment plant of Katerini (Pieria). According to the results, the concentrations of pollutants in riverine water were comparable to those that have already been reported for other Greek and European rivers.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΜΕΡΟΣ Α΄: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ.....	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΓΕΝΙΚΕΣ ΈΝΝΟΙΕΣ	2
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ	3
1.1 ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	3
1.2 ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΥΔΑΤΩΝ	5
1.3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ.....	5
1.4 ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ	7
1.4.1 Παράμετροι οργανικής ρύπανσης των υδάτων	7
1.4.2. Ανόργανα Ιόντα	8
1.4.2.1. Βαρέα Μέταλλα.....	8
1.4.2.2. Ανιόντα	9
1.4.3. Συνθετικοί Οργανικοί Ρυπαντές.....	10
1.4.3.1. Παρασιτοκτόνα	10
1.4.3.2. Πολυχλωριωμένα Διφαινύλια (PCBs)	10
1.4.3.3. Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOCs).....	11
1.4.3.4. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)	11
1.4.3.5. Απορρυπαντικά	11
1.4.3.6. Φαρμακευτικές ουσίες	12
1.4.4. Ραδιοϊσότοπα	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΟΤΑΜΩΝ	18
3.1 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ	18
3.2 ΘΡΕΠΤΙΚΑ	19
3.3 ΜΕΤΑΛΛΑ	20
3.4 VOCs	21
3.5 ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΑ.....	22
3.6 ΡΑΔΙΟΪΣΟΤΟΠΑ.....	26
3.7 ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ	27
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ (EDCS) & ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ (NSAIDS).....	28

4.1. NONYLPHENOL - (NP)	30
4.1.1. Πηγές και χρήσεις.....	30
4.1.2. Συγκεντρώσεις στο περιβάλλον	31
4.1.3. Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.....	32
4.2. BISPHENOL A - (BPA).....	33
4.2.2. Πηγές και χρήσεις.....	34
4.2.3. Συγκεντρώσεις στο περιβάλλον	35
4.2.4. Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.....	35
4.3. TRICLOSAN - (TCS)	36
4.3.1. Πηγές και χρήσεις.....	37
4.3.2. Συγκεντρώσεις στο περιβάλλον	37
4.3.3. Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.....	38
4.4 IBUPROFEN – (IBF)	39
4.4.1 Χρήση και τοξικότητα της <i>Ibuprofen</i>	40
4.4.2 Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.....	41
4.5 ΚETOPROFEN-(KFN).....	41
4.5.1 Χρήση και τοξικότητα της <i>Ketoprofen</i>	42
4.5.2. Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.....	42
4.6 DICLOFENAC-(DFC).....	43
4.6.1 Χρήση και τοξικότητα της <i>Diclofenac</i>	43
4.7 NAPROXEN-(NPX)	44
4.7.1 Χρήση και τοξικότητα της <i>Naproxen</i>	45
4.7.2 Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.....	46
4.8 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ NSAIDS ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	46
ΜΕΡΟΣ Β΄: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	48
5.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	48
5.2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	50
6.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, ΡΗ ΚΑΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	50
6.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD) (CHEMICAL OXYGEN DEMAND)	50
6.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (BOD) (BIOCHEMICAL OXYGEN DEMAND)	51
6.4. ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ & ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TSS)53	

6.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NH ₄ -N)	53
6.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO ₃ -N).....	55
6.7. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ NSAIDs ΚΑΙ EDCs ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΦΑΣΗΣ (SPE)	55
6.7.1. Διαδικασία παραγωγοποίησης.....	56
6.7.2. Χρωματογραφική ανάλυση	57
Γ' ΜΕΡΟΣ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ	58
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ	58
7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	70
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	73
ΕΛΛΗΝΙΚΗ:	73
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ:	73
ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ:.....	80
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	81
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	83

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

ΠΙΝΑΚΑΣ 3. 1: ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΑ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΟΤΑΜΙΑ	19
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. 2: ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΠΟΤΑΜΙΑ ΑΠΟ ΤΟ 1982-1994	19
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. 3: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΤΑ ΠΟΤΑΜΙΑ ΑΠΟ ΤΟ 1996 ΕΩΣ 2005	20

ΠΙΝΑΚΑΣ 3. 4: ΕΛΑΧΙΣΤΕΣ, ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΚΑΙ ΜΕΣΟΙ ΟΡΟΙ ΓΙΑ ΤΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΕ ΠΟΤΑΜΙΑ ΤΗΣ ΗΠΕΙΡΟΥ, ΤΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ ΚΑΤΑ ΤΗΝ ΠΕΡΙΟΔΟ 2004-2006	20
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. 5: ΕΥΡΗ ΤΙΜΩΝ ΚΑΙ ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΟΤΑΜΙΑ ΚΑΤΑ ΤΑ ΕΤΗ 1998-1999	21
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. 6: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ	22
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. 7: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΚΑΙ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΠΟΤΑΜΙΑ ΤΗΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ	25
ΠΙΝΑΚΑΣ 3. 8: ΕΛΑΧΙΣΤΕΣ, ΜΕΓΙΣΤΕΣ ΤΙΜΕΣ ΚΑΙ ΜΕΣΟΙ ΟΡΟΙ ΓΙΑ ΤΑ ΡΑΔΙΟΪΣΟΤΟΠΑ ΣΕ ΠΟΤΑΜΙΑ ΤΗΣ ΗΠΕΙΡΟΥ, ΤΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ	27
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 1: ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΩΝ EDCs	29
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 2: ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΗΣ NP (BIRKETT & LESTER, 2003)	31
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 3: ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΒΡΑ (ΠΗΓΗ: BIRKETT & LESTER, 2003)	35
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 4: ΠΗΓΕΣ ΚΑΙ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΟΥ TCS (ΠΗΓΗ: SINGER ET AL., 2002; WESTER, 2003).....	38
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 5: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ EDCs ΚΑΙ NSAIDS ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΠΟΤΑΜΙΑ ΑΝΑ ΤΟΝ ΚΟΣΜΟ	46
ΠΙΝΑΚΑΣ 4. 6: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ NSAIDS ΣΤΗΝ ΕΙΣΟΔΟ ΚΑΙ ΕΞΟΔΟ ΜΟΝΑΔΩΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΧΩΡΕΣ ΤΟΥ ΚΟΣΜΟΥ	47
ΠΙΝΑΚΑΣ 6. 1: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ COD ΚΑΙ BOD ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΑ ΝΕΡΑ	51
ΠΙΝΑΚΑΣ 7. 1: ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΚΑΙ ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΠΑΡΟΧΗΣ, ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ ΚΑΙ ΡΗ ΣΤΟΝ ΠΟΤΑΜΟ ΑΙΣΩΝΑ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	59
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	
ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΟΙΝΩΝ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΩΝ ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΟΤΑΜΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΧΡΟΝΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥΣ.....	81
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΚΟΙΝΩΝ ΟΡΓΑΝΟΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΟΤΑΜΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΧΡΟΝΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥΣ	81
ΠΙΝΑΚΑΣ 3: ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΟΡΓΑΝΟΧΛΩΡΙΟΜΕΝΩΝ ΕΝΤΟΜΟΚΤΟΝΩΝ ΣΕ ΕΛΛΗΝΙΚΑ ΠΟΤΑΜΙΑ ΣΕ ΔΙΑΦΟΡΕΣ ΧΡΟΝΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥΣ	82
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ	
ΠΙΝΑΚΑΣ 1: ΌΡΙΑ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΟΥΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥΣ ΑΠΟΔΕΚΤΕΣ ΤΗΣ ΠΙΕΡΙΑΣ, ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗ ΝΟΜΑΡΧΙΑΚΗ ΑΠΟΦΑΣΗ ΑΡΙΘ. 5662/88 (ΦΕΚ 464B/7-7-88) ΚΑΙ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΣΥΜΦΩΝΑ ΜΕ ΤΗΝ ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ.....	83
ΠΙΝΑΚΑΣ 2: ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΟΥΣΙΩΝ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	84
ΠΙΝΑΚΑΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ	
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.1: ΜΕΣΕΣ ΤΙΜΕΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	59

ΓΡΑΦΗΜΑ 7.2: ΜΕΣΕΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	60
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.3: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΟD ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	60
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.4: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ COD ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	61
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.5: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΗ4-N ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	62
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.6: ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΝΟ3-N ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	63
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.7: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΡ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	65
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.8: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΝΡ1ΕΟ ΚΑΙ ΝΡ2ΕΟ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	65
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.9: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΒΡΑ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	66
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.10: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤCΣ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	67
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.11: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ EDCs ΚΑΙ NSAIDs ΣΤΙΣ ΛΑΣΠΕΣ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΣΕ NG/G.....	67
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.12: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ IBF ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	68
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.13: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΚFN ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	69
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.14: ΜΕΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ DFC ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	69
ΓΡΑΦΗΜΑ 7.15: ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΝΡΧ ΑΝΑ ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	70

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΕΙΚΟΝΑ 6.2: ΣΥΣΚΕΥΗ WTW Οχι 96.....	52
ΕΙΚΟΝΑ 6.3: ΣΥΣΚΕΥΗ ΑΠΟΣΤΑΞΗΣ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (STANDARD METHODS, 418B).....	54
ΕΙΚΟΝΑ 6.4: ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΟ ΟΡΑΤΟΥ ΦΩΤΟΣ ΤΥΠΟΥ HACH DR/2400	55
ΕΙΚΟΝΑ 6.5: ΣΥΣΚΕΥΗ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	56
ΕΙΚΟΝΑ 6.6: HEWLETT- PACKARD GAS CHROMATOGRAPH 5890 SERIES II.....	57

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

ΣΧΗΜΑ 4.1: ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ NP	30
ΣΧΗΜΑ 4.2: ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ BISPHENOL A	34
ΣΧΗΜΑ 4.3: ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΟΥ TRICLOSAN	37
ΣΧΗΜΑ 4.4: ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΙΒΥΠΡΟΦΕΝ	40
ΣΧΗΜΑ 4.5: ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ ΚΕΤΟΠΡΟΦΕΝ	42
ΣΧΗΜΑ 4.6: ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ DICLOFENAC	43

ΣΧΗΜΑ 4.7: ΧΗΜΙΚΗ ΔΟΜΗ ΤΗΣ NAPROXEN	44
---	----

ΜΕΡΟΣ Α΄: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ποτάμια αποτελούν τους βασικούς αποδέκτες των αποβλήτων που προέρχονται από τις γεωργικές, βιομηχανικές και αστικές δραστηριότητες. Ωστόσο, η γεωργία φαίνεται να αποτελεί τη βασική πηγή ρύπανσης των ποταμών. Η βιομηχανική δραστηριότητα, καθώς και οι απορρίψεις υγρών αποβλήτων θεωρούνται ως οι βασικές πηγές ρύπανσης των υδάτων με βαρέα μέταλλα. Η αύξηση των συγκεντρώσεων ρυπογόνων ουσιών στα υδάτινα οικοσυστήματα υποβαθμίζει την ποιότητά τους, απειλεί την υγεία των ζωντανών οργανισμών και διαταράσσει την ισορροπία των οικοσυστημάτων (Milanovic, 2007).

Οι ρύποι από την επιφάνεια του εδάφους μπορούν να κινηθούν με τη βαρύτητα δια μέσου του εδάφους και να καταλήξουν στα υπόγεια νερά. Η ρύπανση υδάτινων πόρων οφείλεται κατά κύριο λόγο σε ανθρωπογενή προϊόντα όπως η βενζίνη, τα λάδια, τα ολικά άλατα και άλλες χημικές ουσίες (φυτοφάρμακα, εντομοκτόνα) που φθάνουν στα επιφανειακά και υπόγεια νερά κάνοντας τα έτσι επισφαλής και ακατάλληλα για την ανθρώπινη χρήση. Μερικές από τις σημαντικότερες πηγές ρύπανσης όσον αφορά αυτά τα προϊόντα, που σ' αυτή την περίπτωση αποκαλούνται ρύποι (contaminants), είναι οι δεξαμενές αποθήκευσης, τα σηπτικά συστήματα, οι χώροι ταφής επιβλαβών αποβλήτων, τα υλικά οδόστρωσης, και η διαδεδομένη χρήση των χημικών ουσιών και των αλάτων στους δρόμους.

Η ρύπανση των υδάτινων πόρων αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά προβλήματα και μια μεγάλη πρόκληση του σήμερα που μπορεί να έχει ανεξέλεγκτες συνέπειες στο μέλλον. Επιπλέον, το πρόβλημα γίνεται ακόμα μεγαλύτερο αν λάβουμε υπόψη την αύξηση που παρατηρείται στον παγκόσμιο πληθυσμό, αλλά και στη χρήση χημικών ουσιών είτε οργανικών είτε ανόργανων.

Επομένως, σκοπός της παρούσας διπλωματικής διατριβής είναι ο έλεγχος της ποιότητας των υδάτων του ποταμού Αίσωνα συγκριτικά με άλλα ποτάμια του εσωτερικού και εξωτερικού, όσον αφορά τα επίπεδα συγκεντρώσεων των παραμέτρων οργανικής ρύπανσης, των θρεπτικών, καθώς και των ενδοκρινικών διαταρακτών (EDCs) και των φαρμακευτικών ουσιών (NSAIDs). Επιπλέον, εξετάστηκε και μελετήθηκε η συγκέντρωση των ουσιών αυτών στη μονάδα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (MEYA) της πόλης της Κατερίνης.

Γενικές Έννοιες

Ρύπανση, σύμφωνα με την Οδηγία 2000/60/EK, είναι συνέπεια της ανθρωπογενούς δραστηριότητας. Πρόκειται για άμεση ή έμμεση εισαγωγή στον αέρα, το νερό ή το έδαφος, ουσιών ή θερμότητας που μπορούν να είναι επιζήμιες για την υγεία του ανθρώπου. Επιζήμιες κρίνονται επίσης για την ποιότητα των υδατικών ή των χερσαίων οικοσυστημάτων που εξαρτώνται άμεσα από υδατικά οικοσυστήματα. Συντελούν στη φθορά υλικής ιδιοκτησίας, ή επηρεάζουν δυσμενώς ή παρεμβαίνουν σε λειτουργίες αναψυχής ή σε λοιπές νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος.

Μόλυνση είναι μια ειδική κατηγορία ρύπανσης, που οφείλεται σε μικροοργανισμούς. Όταν καταλήγουν σε ποτάμια, λίμνες ή στη θάλασσα απόβλητα από κατοικίες, νοσοκομεία, χώρους απόρριψης σκουπιδιών κλπ μπορεί να προκληθούν διάφορες μορφές ρύπανσης: για παράδειγμα, ρύπανση εξαιτίας της παρουσίας χημικών, βλαβερών ουσιών, αλλά και μόλυνση εξαιτίας της παρουσίας μικροβίων και γενικότερα παθογόνων οργανισμών στα απόβλητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΡΥΠΑΝΣΗ ΥΔΑΤΩΝ

1.1 ΠΗΓΕΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Τα ποτάμια είναι δυναμικά οικοσυστήματα που μαζί με τους παραποτάμους αποτελούν ένα ενιαίο σύνολο. Μαζί με τις σημαντικές ποσότητες νερού τις οποίες μεταφέρουν οριζόντια και σταθερά, μεταφέρουν διαλυμένες ουσίες, φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης. Η μετακινούμενη μάζα υπόκειται συνεχώς σε χημικές, βιολογικές και φυσικές αλλαγές που επηρεάζουν σημαντικά τα δεδομένα μιας περιοχής. Η σταθερότητα του ποτάμιου οικοσυστήματος και η κατάσταση των υδάτων του σε κάθε σημείο είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης πολλών παραγόντων, όπως είναι οι συνθήκες του περιβάλλοντος – εδαφολογικές, ατμοσφαιρικές, κλιματολογικές - αλλά και οι ανθρώπινες επιδράσεις (Bricker & Jones 1995), οι οποίες συχνά προκαλούν ρύπανση.

Οι ρύποι που μπορούν να εμφανιστούν στα υδάτινα οικοσυστήματα διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες:

- (α) Αναμίξιμοι με το νερό (miscible contaminants)
- (β) Μη αναμίξιμοι με το νερό (immiscible contaminants)
- (γ) Μικροοργανισμοί (βακτήρια, μύκητες, κ.ό.κ).

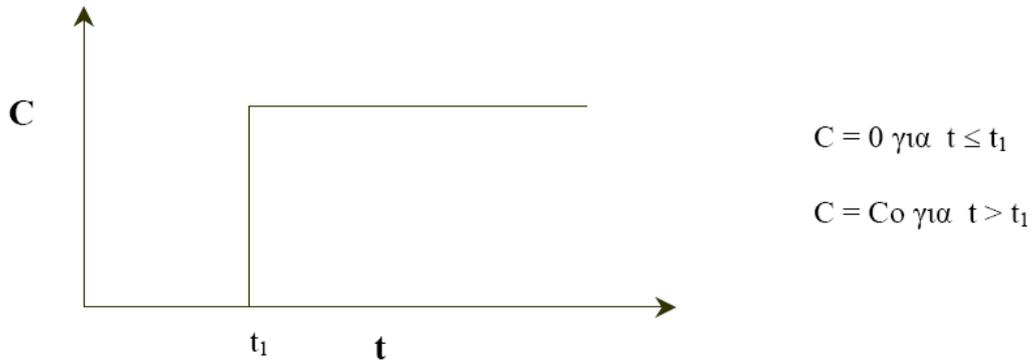
Οι πηγές ρύπανσης των επιφανειακών ή υπόγειων υδάτων διακρίνονται σε δύο κατηγορίες σύμφωνα με την προέλευσή τους:

(α) **Σημειακές** (point source pollution): έτσι χαρακτηρίζονται όλες οι πηγές που εκβάλλουν ρύπους σε εντοπισμένα σημεία. Αυτά είναι τα άκρα αγωγών, τάφρων ή αποχετευτικών δικτύων που καταλήγουν σε υδάτινους αποδέκτες. Σε αυτή την κατηγορία ταξινομούνται οι βιομηχανικές μονάδες, οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων που απομακρύνουν μέρος των ρύπων, ενεργά ή εγκαταλελειμμένα ορυχεία, πετρελαιοπηγές και τάνκερς. Επειδή βρίσκονται σε συγκεκριμένο μέρος, συνήθως σε αστικές περιοχές, είναι σχετικά εύκολος ο εντοπισμός τους και κατά συνέπεια η παρακολούθησή και αντιμετώπισή τους.

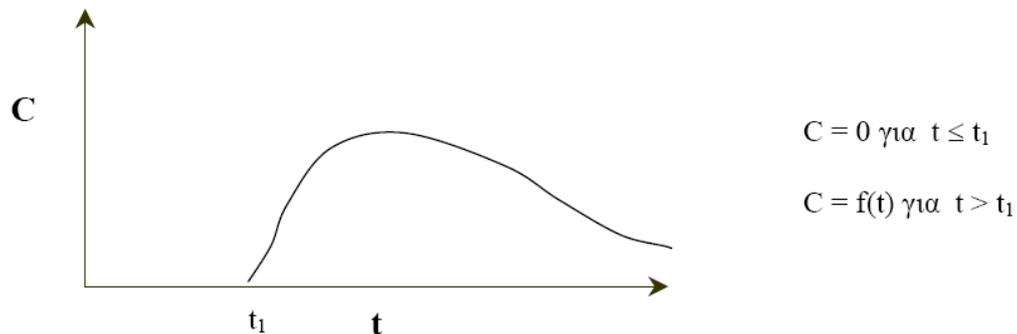
(β) **Μη σημειακές** (non point source pollution): είναι πηγές οι οποίες δεν είναι δυνατόν να εντοπιστούν σε κανένα ειδικό σημείο απορροής. Είναι συνήθως μεγάλες περιοχές που ρυπαίνουν το νερό με επιφανειακή απορροή, υπεδάφια ροή ή απόθεση στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες είναι, για παράδειγμα, οι απορροές χημικών στα επιφανειακά νερά και η διαρροή τους στο έδαφος μέσα από χωράφια, υλοτομημένα δάση, ζωοτροφές, δρόμους, αποχετεύσεις κ.ά. Ο έλεγχος της ρύπανσης αυτού του τύπου είναι πολύ δυσχερής, επειδή είναι δύσκολο να εντοπιστούν οι τόσο διαφορετικές και διεσπαρμένες πηγές ρύπανσης.

Με βάση τον τρόπο τροφοδότησης του ρύπου από την πηγή ρύπανσης στον υδάτινο αποδέκτη χρονική εξέλιξη μιας πηγής ρύπανσης όσον αφορά την τροφοδοσία με ρύπο ενός υδροφορέα, οι πηγές ρύπανσης μπορούν να καταταχθούν σε τρεις κατηγορίες:

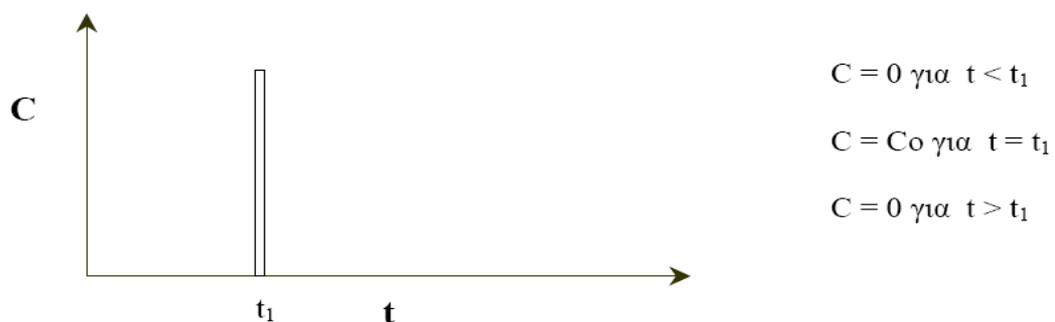
1) Πηγή ρύπανσης με σταθερή τροφοδοσία ρύπου. Μια τέτοια πηγή ρύπανσης μπορεί να είναι μια διαρροή αγωγού που δεν έχει ανακαλυφθεί.



2) Πηγή ρύπανσης με μεταβλητή τροφοδοσία ρύπου. Μια τέτοια πηγή ρύπανσης μπορεί να είναι μια διαρροή από ένα χώρο απόθεσης αποβλήτων.



3) Πηγή ρύπανσης με στιγμιαία τροφοδοσία ρύπου. Μια τέτοια πηγή ρύπανσης μπορεί να είναι μια διαρροή αγωγού που ανακαλύφθηκε αμέσως και επισκευάστηκε (Γαγάνης, 2009).



1.2 ΡΥΠΑΝΤΕΣ ΥΔΑΤΩΝ

Οι σπουδαιότερες ρυπαντές των επιφανειακών και κατ' επέκταση των υπόγειων υδάτων μπορούν να ταξινομηθούν στις εξής κατηγορίες:

- **Αστικά λύματα:** Ακάθαρτα νερά πόλεων και οικισμών που προέρχονται από τις κατοικίες και διάφορες άλλες δραστηριότητες (σχολεία και πανεπιστήμια, δημόσιες επιχειρήσεις, χώροι εργασίας, τουριστικές μονάδες, νοσοκομεία, εργαστήρια και ιατρικά κέντρα, βιοτεχνίες κά).

- **Βιομηχανικά υγρά απόβλητα:** Μπορούν να είναι παρόμοια με τα αστικά λύματα ή να περιέχουν και επικίνδυνα ή και τοξικά στοιχεία.

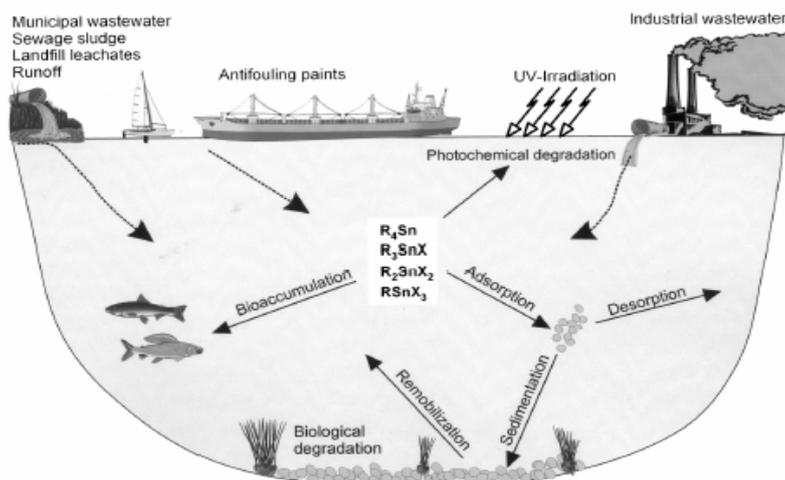
- **Γεωργικά υγρά απόβλητα:** τα νερά απορροής εντατικά καλλιεργούμενων εκτάσεων που μπορεί να περιέχουν λιπάσματα ή/και φυτοφάρμακα.

- **Κτηνοτροφικά υγρά απόβλητα:** τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από μεγάλες ή μικρότερες μονάδες εκτροφής ζώων.

- **Διείσδυση θαλασσινού νερού:** λόγω υπεράντλησης των υπόγειων νερών ή λόγω της ανόδου της στάθμης της θάλασσας εξαιτίας της αλλαγής του παγκόσμιου κλίματος (φαινόμενο θερμοκηπίου).

- **Όξινη βροχή:** εξαιτίας της ατμοσφαιρικής ρύπανσης ή κατακρήμνισης των αέριων ρύπων με τη βροχή, το χιόνι, τον άνεμο ή λόγω βαρύτητας.

- **Εξορυκτικές διεργασίες** (Γαγάνης, 2009).



1.3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΡΥΠΑΝΤΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Η κατανομή των ρύπων στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται άμεσα από μια σειρά φυσικών, χημικών και βιολογικών διαδικασιών, οι οποίες επηρεάζουν την ποσότητα, την ποιότητα και

τη σταθερότητα των ρυπαντών. Η τύχη τους εξαρτάται από τις υδρολογικές συνθήκες της περιοχής, όπως την παροχή του ποταμού, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, την τιμή του pH, καθώς κι από τις φυσικές ιδιότητες των ουσιών, την σταθερότητα τους και την πίεση των αέριων ατμών τους (Dassenakis et al., 1998). Οι διαδικασίες αυτές είναι:

1. Διασπορά (dispersion): είναι η διεργασία με την οποία οι ρύποι αραιώνονται φυσικά και κατανέμονται στη διαχωριστική στοιβάδα ανάμεσα στη διεπιφάνεια ύδατος- ατμόσφαιρας, καθώς επίσης και η μεταφορά τους στο χώρο. Ο βαθμός διασποράς και η ποσότητά τους επηρεάζονται από τη σταθερότητα των ρύπων κι από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Clark et al., 1997).

2. Εξάτμιση (volatilization): αποτελεί τη βασική διαδικασία μείωσης της συγκέντρωσης των ουσιών με χαμηλή διαλυτότητα και πολικότητα. Ο ρυθμός της αυξάνει καθώς λαμβάνει χώρα η διεργασία της διασποράς. Παρόλη τη χαμηλή τάση ατμών, πολλοί ρυπαντές μεγάλου μοριακού βάρους μπορούν να εξατμιστούν με σχετικά υψηλούς ρυθμούς, εξαιτίας των υψηλών τούς συντελεστών ενεργότητας στο διάλυμα. Αυτός είναι και ο σημαντικότερος παράγοντας της εξάτμισης ουσιών όπως τα φυτοφάρμακα, τα PCBs, και οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες (<http://books.google.gr/>).

3. Φωτοδιάσπαση (photodegradation): είναι η αποσύνθεση ή διάσπαση των μορίων μιας ουσίας με τη δράση του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και της ηλιακής ακτινοβολίας. Είναι μια ιδιαίτερα αργή διεργασία κι εξαρτάται από τα συστατικά του ρύπου, την επιφανειακή πυκνότητα, καθώς κι από τη θερμοκρασία κι ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (Bishop, 1983).

4. Βιολογική αποδόμηση (biodegradation): καμία από τις παραπάνω διεργασίες δεν απομακρύνει τελείως τους ρύπους από το νερό, εκτός ίσως από τις φωτοχημικές αντιδράσεις. Η μόνη διεργασία που τους εξαφανίζει είναι η βιοχημική οξείδωση. Είναι μια διαδικασία κατά την οποία οι οργανικές ουσίες διασπώνται από άλλους ζωντανούς οργανισμούς. Η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί παρουσία (αερόβια) ή απουσία (αναερόβια) οξυγόνου. Η μικροβιακή αποδόμηση αρχίζει με τις μικρού μοριακού βάρους ενώσεις και συνεχίζει με τις μεγαλύτερες. Οι ουσίες που αποδομούνται είναι κυρίως οργανικά υλικά, όπως φυτικά και ζωικά υπολείμματα ή υπολείμματα άλλων ζωντανών οργανισμών (Bishop, 1983).

5. Υδρόλυση (hydrolysis): αποτελεί βασική διεργασία υποβάθμισης της ποιότητας και ποσότητας των ρυπαντών στο υδάτινο οικοσύστημα. Είναι ιδιαίτερα σημαντική για τις ουσίες με χαμηλό ρυθμό βιοαποδόμησης και επηρεάζει τη σταθερότητα των ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον

(<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Testing-Methods/ANNEXV/C07web1992.pdf>).

6. Χημική οξείδωση (chemical oxidation): απομακρύνει τα οργανικά και ανόργανα υλικά που βρίσκονται στο νερό. Οι ρύποι οξειδώνονται από τέσσερις ουσίες- αντιδραστήρια: το όζον, το υδρογόνο, το οξυγόνο και το υπεροξείδιο. Η διαδικασία αυτή είναι κατάλληλη για την αποδόμηση των τοξικών και μη-βιοδιασπάσιμων ενώσεων, όπως τα φυτοφάρμακα, οι αρωματικές ενώσεις, οι πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες και οι πτητικές ενώσεις των λυμάτων. Οι ρύποι μετατρέπονται σε σταθερές ανόργανες ενώσεις, όπως το νερό, το διοξείδιο του άνθρακα και τα άλατα, μειώνοντας έτσι την τοξικότητα αυτών στα υδάτινα οικοσυστήματα (Bishop, 1983).

7. Προσρόφηση (adsorption): αποτελεί τη διαδικασία κατά την οποία οι ρύποι από την υδάτινη στήλη προσροφούνται στα αιωρούμενα σωματίδια και καταλήγουν στα ιζήματα. Έχει τη δυνατότητα να μειώνει τη μεταφορά των ρύπων και να επηρεάζει τη βιοδιαθεσιμότητα αυτών, καθώς μειώνεται η συγκέντρωσή τους (<http://www.epa.gov/>).

1.4 ΡΥΠΑΝΣΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

Καθ' όλη τη διάρκεια της ιστορίας, η ποιότητα του νερού καθόριζε την ευημερία τόσο της ανθρώπινης ύπαρξης, όσο και των υπόλοιπων ζωντανών οργανισμών. Η υποβάθμιση της ποιότητάς του αποτέλεσε αιτία θανάτου πληθυσμών ολόκληρων πόλεων, όπως λόγω χάριν η ασθένεια Minamata που έπληξε την Ιαπωνία το 1956, ή η επιδημία της πανούκλας στο Περού το 1991. Σήμερα ωστόσο, οι ασθένειες που μεταδίδονται διαμέσω του νερού είναι σε γενικές γραμμές υπό έλεγχο, ενώ το πόσιμο νερό στις αναπτυγμένες χώρες είναι απαλλαγμένο από επικίνδυνους μολυσματικούς παράγοντες (Manahan, 1994).

Ωστόσο, πολλές χημικές ουσίες, από απλά ανόργανα ιόντα έως σύνθετα οργανικά μόρια, είναι υπεύθυνα για τη ρύπανση των υδάτων. Οι ουσίες χαρακτηρίζονται για την επικινδυνότητά τους, σύμφωνα με την τοξικότητα που εμφανίζουν, την σταθερότητά τους και την ικανότητά τους να βιοσυσσωρεύονται. Οι βασικές κατηγορίες ρυπαντών αναλύονται παρακάτω.

1.4.1 Παράμετροι οργανικής ρύπανσης των υδάτων

A. Διαλυμένο Οξυγόνο – DO (Dissolved Oxygen)

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου είναι σημαντικός για τον έλεγχο της χημικής ρύπανσης των υδάτων. Μεγάλες τιμές αυτού δηλώνουν νερά καθαρά, ενώ μικρές τιμές φανερώνουν νερά έντονα ρυπασμένα με οργανικές ουσίες.

B. Βιοχημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο – BOD (Biochemical Oxygen Demand)

Ο προσδιορισμός των τιμών του BOD παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την ολική φόρτιση των υδάτων με βιοαποδομήσιμες οργανικές ενώσεις, καθώς και για την απόδοση των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Γ. Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο – COD (Chemical Oxygen Demand)

Με το COD μπορεί να προσδιοριστεί η ολική φόρτιση σε οργανικές ουσίες ενός τοξικού αποβλήτου, κάτι που δεν είναι δυνατό να πραγματοποιηθεί με το BOD (Κουϊμτζή, 1998).

1.4.2. Ανόργανα Ιόντα

1.4.2.1. Βαρέα Μέταλλα

Βαρέα μέταλλα ονομάζονται τα μέταλλα με ατομικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του Fe ($AB_{Fe} = 56$). Συγκαταλέγονται μεταξύ των πιο επικίνδυνων ουσιών τόσο για την υγεία των έμβιων όντων, όσο και για τα υδατικά οικοσυστήματα, για το λόγο ότι δεν αποδομούνται και συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Το μεγαλύτερο μέρος της ποσότητας αυτών που φθάνει στα υδάτινα οικοσυστήματα, μέσα από μια σειρά φυσικών και χημικών διαδικασιών, καταλήγει να αποτίθεται στο ίζημα, ενώ από το μέρος που βρίσκεται εν διαλύσει στο θαλασσινό νερό, μεγάλες ποσότητες προσροφώνται στην επιφάνεια των φυτοπλαγκτονικών οργανισμών. Τόσο το εν διαλύσει όσο και το καθιζάνον μέρος, εισέρχονται σχετικά εύκολα στο ζωντανό τμήμα του οικοσυστήματος, δηλαδή στους φυτικούς και ζωικούς οργανισμούς και μέσω της τροφικής αλυσίδας καταλήγουν στον άνθρωπο, προκαλώντας χρόνιες ή οξείες βλάβες. Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τη χημική μορφή του κάθε στοιχείου (Manahan, 1994; Baird, 1997; Κουϊμτζή, 1998).

Υδράργυρος (Hg): ο υδράργυρος εισέρχεται στο υδάτινο περιβάλλον από διάφορες πηγές, όπως από τα εργαστηριακά χημικά, τις μπαταρίες, τα σπασμένα θερμόμετρα, τα μυκητοκτόνα, τα οδοντιατρικά κράματα- αμαγάλματα κι από διάφορα φαρμακευτικά προϊόντα. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αυτού έχουν εντοπιστεί σε ιστούς ψαριών και συγκεκριμένα στους λιπώδεις ιστούς τους. Συγκεκριμένα, τα ψάρια κατά τη διάρκεια της μαζικής δηλητηρίασης από την ασθένεια Minamata (Ιαπωνία 1956) περιείχαν έως και 100 ppm Hg, ενώ αυτά που προορίζονταν για κατανάλωση πρέπει να εμφανίζουν συγκεντρώσεις μικρότερες των 0,5 ppm. Μεταξύ των τοξικολογικών επιδράσεων του υδραργύρου συγκαταλέγονται νευρολογικές παθήσεις, όπως παράλυση, τύφλωση, φρενίτιδα και γενετικές ανωμαλίες (Manahan, 1994; Baird, 1997; Κουϊμτζή, 1998).

Μόλυβδος (Pb): Οι συγκεντρώσεις μολύβδου φαίνεται να έχουν μειωθεί τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της αντικατάστασής του με άλλα υλικά, εξαιτίας των συνεπειών του στην

ανθρώπινη υγεία. Ο μόλυβδος στο νερό απορροφάται πληρέστερα από το ανθρώπινο σώμα από ότι στη διατροφή. Προκαλεί βλάβες στο αναπαραγωγικό σύστημα, δυσλειτουργία των νεφρών, του ήπατος, του εγκεφάλου, του κεντρικού νευρικού συστήματος, ακόμη και θάνατο (Manahan, 1994; Baird, 1997; Κουϊμτζή, 1998).

Κάδμιο (Cd): Το κάδμιο προέρχεται από τα βιομηχανικά απόβλητα και από την εξόρυξη μετάλλων, ενώ παράγεται ως παραπροϊόν της χύτευσης ψευδαργύρου (zinc). Και τα δύο αυτά στοιχεία είναι τοξικά και ανιχνεύονται κυρίως σε λιμάνια γύρω από βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Προκαλούν αύξηση της αρτηριακής πίεσης, καταστροφή των ερυθρών αιμοσφαιρίων, των νεφρών και των ιστών άλλων οργάνων. Το κάδμιο επίσης, αντικαθιστά το ασβέστιο στα οστά προκαλώντας συρρίκνωση του σκελετού. Η μεγαλύτερη έκθεση των ανθρώπων στο κάδμιο προέρχεται από τις τροφές και ιδιαίτερα από τις πατάτες, το σιτάρι, το ρύζι και από άλλους καρπούς, ενώ οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (>100 μg/ kg) βρίσκονται στα θαλασσινά και στα νεφρά των ζώων. Το κάδμιο δεν είναι βιοαποδομήσιμο και παραμένει στον οργανισμό για αρκετές δεκαετίες, ενώ η πρόσληψη 1g καδμίου θεωρείται θανατηφόρος δόση (Manahan, 1994; Baird, 1997; Κουϊμτζή, 1998).

Αρσενικό (As): Το αρσενικό, ιδιαίτερα ισχυρό 'δηλητήριο' χρησιμοποιούνταν ευρέως ως φυτοφάρμακο και εντομοκτόνο. Βασική πηγή αρσενικού για τον άνθρωπο αποτελεί το πόσιμο και κυρίως το υπόγειο νερό, καθώς επίσης και ορισμένα τρόφιμα. Έχει καρκινογόνες ιδιότητες ενώ σε μικρότερες δόσεις μπορεί να προκαλέσει στομαχικές και εντερικές διαταραχές. Η μέση συγκέντρωση ανόργανου αρσενικού στο πόσιμο νερό υπολογίζεται στα 2.5 ppb, ενώ η ημερήσια δόση νερού ενός ενήλικα υπολογίζεται περίπου στα 1.6 λίτρα, επομένως η πρόσληψη αρσενικού ανά άτομο θεωρείται ότι είναι τα 4μg (Manahan, 1994; Baird, 1997; Κουϊμτζή, 1998).

1.4.2.2. Ανιόντα

Κάποιοι ανόργανοι ρυπαντές παρόλο που δεν είναι ιδιαίτερα τοξικοί προκαλούν προβλήματα στο περιβάλλον, εξαιτίας της χρήσης τους σε μεγάλες ποσότητες. Τα νιτρικά (NO_3^-) χρησιμοποιούνται κατά κόρον στη γεωργία. Βασική πηγή νιτρικών στα επιφανειακά νερά αποτελούν τα εκπλύματα των βροχοπτώσεων από γεωργικές εκτάσεις στις οποίες γίνεται χρήση οξειδωμένων κοπράνων ζώων και διαφόρων νιτρικών λιπασμάτων. Η περίσσεια νιτρικών ιόντων σε απόβλητα που καταλήγουν σε επιφανειακούς αποδέκτες προκαλεί ευτροφισμό και μείωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου στο νερό με δυσμενείς επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς.

Τα νιτρώδη (NO_2^-) δεσμεύουν και οξειδώνουν την αιμογλοβίνη στο αίμα, με αποτέλεσμα να παρεμποδίζουν την πρόσληψη και μεταφορά του οξυγόνου στα κύτταρα. Τα βρέφη γίνονται μπλε, το λεγόμενο «blue- baby syndrome» ή μεθαιμογλοβιναιμία και εκδηλώνουν αναπνευστικά προβλήματα. Παράλληλα, υψηλές συγκεντρώσεις (>50 ppm) νιτρικών στο πόσιμο νερό μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο του στομάχου (Walker et al., 2006).

1.4.3. Συνθετικοί Οργανικοί Ρυπαντές

1.4.3.1. Παρασιτοκτόνα

Τα παρασιτοκτόνα είναι χημικές ενώσεις που καταστρέφουν ή ελέγχουν έναν ανεπιθύμητο οργανισμό, παρεμποδίζοντας μια βασική ζωτική μεταβολική διαδικασία του. Σε αυτά ανήκουν τα εντομοκτόνα, τα ζιζανιοκτόνα, τα μυκητοκτόνα και γενικά όλα τα «-κτόνα». Πολλά από αυτά ενοχοποιούνται για καρκίνο ή μιμούνται ορμόνες του ανθρώπου και των ζώων, επηρεάζοντας έτσι το ανοσοποιητικό και αναπαραγωγικό σύστημα. Για το λόγο αυτό, σταδιακά ψηφίζεται η κατάργηση πολλών τοξικών ουσιών που χρησιμοποιούνται ως παρασιτοκτόνα.

Η ρύπανση του υδατικού περιβάλλοντος δεν εξαρτάται μόνο από τις συγκεντρώσεις του ρυπαντή, καθώς το μεγαλύτερο μέρος τους είτε δεσμεύεται στην επιφάνεια της οργανικής σωματιδιακής ύλης που αιωρείται στο νερό, είτε εντοπίζεται στα ιζήματα των ποταμών και λιμνών, από όπου καταλήγουν στους ζωντανούς οργανισμούς. Η ταχύτητα της βιοαποδόμησής τους είναι πάρα πολύ μικρή και τα ιζήματα λειτουργούν συχνά ως αποθήκες των συγκεκριμένων ενώσεων. Είναι χαρακτηριστικό ότι οι συγκεντρώσεις των παρασιτοκτόνων στα ιζήματα είναι εκατοντάδες ή χιλιάδες φορές μεγαλύτερες από αυτές που είναι διαλυμένες στο νερό (Κουϊμτζής, 1998).

1.4.3.2. Πολυχλωριωμένα Διφαινόλια (PCBs)

Οι ενώσεις αυτές χαρακτηρίζονται από θερμική, χημική και βιολογική σταθερότητα, πολύ μικρή αγωγιμότητα και υψηλή διηλεκτρική σταθερά. Βασικές πηγές ρύπανσης του περιβάλλοντος με PCBs είναι τα απόβλητα ορισμένων χημικών βιομηχανιών, οι πυκνωτές και οι μετασχηματιστές ηλεκτρικών σταθμών. Η ικανότητά τους να συσσωρεύονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις καθώς και η αργή αποικοδόμησή τους, τους δίνει τη δυνατότητα να καταλήγουν στον ανθρώπινο οργανισμό και τα ζώα. Σήμερα τα PCBs ανιχνεύονται στους πγκουίνους και τις φώκιες της Ανταρκτικής, στα ψάρια, στα μύδια, στα πτηνά, τα αυγά, τη μαργαρίνη και στο μητρικό γάλα. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), ως

επιτρεπτή ημερήσια πρόληψη PCBs ορίζονται τα 0,01 mg/kg βάρους σώματος (Baird, 1997; Manahan, 1994; Walker et al., 2006; Κουϊμτζή, 1998).

1.4.3.3. Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (VOCs)

Τα VOCs συναντώνται στα επιφανειακά νερά σε χαμηλές συνήθως συγκεντρώσεις. Βασικές πηγές τους αποτελούν η παραγωγή, ο χειρισμός και η χρήση των καυσίμων, των διαλυτών, των χρωμάτων, των κολλών, των αποσμητικών, καθώς και των ψυκτικών. Χρησιμοποιούνται επίσης, στη γεωργία ως ζιζανιοκτόνα και ως διαλύτες φυτοφαρμάκων. Οι συγκεντρώσεις τους σχετίζονται και με τα κλιματιστικά, τους ιονιστές αέρα και τα καυσαέρια των αυτοκινήτων, ενώ οι ωκεανοί, τα θαλάσσια άλγη, το φυτοπλαγκτόν και τα δάση, αποτελούν φυσικές πηγές παραγωγής VOCs (Golfinopoulos et al., 1998). Θεωρούνται επικίνδυνα για την υγεία των ανθρώπων, καθώς έχει αποδειχθεί ότι ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις έχουν τοξική, καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση. Επιπρόσθετα, κατά την οξειδωσή τους παρουσία οξειδίων του αζώτου σχηματίζεται φωτοχημικό νέφος, το οποίο είναι επικίνδυνο για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς (Νικόλαου et al., 2002).

1.4.3.4. Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)

Οι PAHs αποτελούν μια από τις σημαντικότερες κατηγορίες ρύπων του περιβάλλοντος, καθώς χαρακτηρίζονται από μεταλλαξιογόνες και καρκινογόνες ιδιότητες. Υπάρχουν σε διάφορα τρόφιμα, όπως μαργαρίνες, φυτικά έλαια, ψάρια, καθώς επίσης και στο τσιγάρο. Η κυριότερη πηγή PAHs στα νερά είναι οι διαρροές αργού πετρελαίου ή προϊόντων διύλισης από πετρελαιοπηγές, διυλιστήρια και δεξαμενόπλοια. Επίσης, στα επιφανειακά ύδατα οι PAHs καταλήγουν μέσω των αποβλήτων των βιομηχανιών διαλυτικών ουσιών, χρωμάτων, εντομοκτόνων, κ.ό.κ. Τέλος, μικρό ποσοστό της επιβάρυνσης των φυσικών νερών οφείλεται στην ατμοσφαιρική ρύπανση (ατελής καύση ενώσεων άνθρακα και υδρογόνου). Στο πόσιμο νερό η συγκέντρωση των PAHs υπολογίζεται σε λίγα νανογραμμάρια στο λίτρο (ng/L) (Baird, 1997; Κουϊμτζή, 1998).

1.4.3.5. Απορρυπαντικά

Τα απορρυπαντικά αποτελούν βασική πηγή φωσφορικών στα επιφανειακά νερά. Επίσης, η εκτεταμένη χρήση τους προκαλεί πέραν των αισθητικών περιβαλλοντικών προβλημάτων λόγω αφρισμού των υδάτων, τοξικότητα στα ψάρια, μείωση οξυγόνου στα νερά, καθώς και υψηλές συγκεντρώσεις τασενεργών ουσιών. Ωστόσο, τα απορρυπαντικά ‘τελευταίας γενιάς’ δεν

αποτελούν άμεσο κίνδυνο για τον άνθρωπο και τα ζώα (Baird, 1997). Σύμφωνα με το EEC η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση αυτών στα επιφανειακά νερά είναι τα 200 µg/L (Dassenakis et al., 1998).

1.4.3.6. Φαρμακευτικές ουσίες

Με την εξέλιξη της ιατρικής επιστήμης και τη ραγδαία αύξηση στην κατανάλωση φαρμακευτικών ουσιών, ίχνη αυτών ανιχνεύονται πλέον στα επιφανειακά ύδατα ως ρυπαντές. Ωστόσο, η έρευνα στον συγκεκριμένο τομέα βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ξεκάθαρη άποψη για τις συγκεντρώσεις αυτών στα υδάτινα οικοσυστήματα, καθώς και για τις επιπτώσεις τους σε αυτά (Walker et al., 2006).

1.4.4. Ραδιοϊσότοπα

Η πυρηνική ενέργεια έχει χρησιμοποιηθεί τα τελευταία 50 χρόνια τόσο για την κατασκευή όπλων όσο και για την παραγωγή ενέργειας. Και οι δύο αυτές χρήσεις είχαν ως αποτέλεσμα την ραδιενεργό ρύπανση που είναι ένας ιδιαίτερος τύπος ρύπανσης. Τα ραδιενεργά κατάλοιπα αποτελούνται από ασταθή ισότοπα διαφόρων στοιχείων - ραδιοϊσότοπα. Κατά τη διάσπαση των στοιχείων αυτών παράγεται ακτινοβολία α, β, γ και Χ. Ο ρυθμός διάσπασης διαφέρει για κάθε ραδιοϊσότοπο και μετράται ως χρόνος ημιζωής ($t_{1/2}$), δηλαδή ως ο χρόνος που απαιτείται για τον υποδιπλασιασμό της ποσότητας του. Ο χρόνος ημιζωής μπορεί να είναι μερικές ημέρες ή αιώνες (Walker et al., 2006).

Βασικές πηγές της ραδιενεργού ρύπανσης αποτελούν οι πυρηνικές δοκιμές (που έχουν απαγορευτεί από διεθνείς συνθήκες), τα ατυχήματα σε σταθμούς παραγωγής, ή μικρότερης έκτασης διαρροές από σταθμούς ή πυρηνικά υποβρύχια αεροπλανοφόρα κλπ. Τα ραδιοϊσότοπα που απορρίπτονται στο υδάτινο περιβάλλον χάνονται γρήγορα από την υδάτινη φάση και συσσωρεύονται στα ιζήματα. Η διαδικασία της βιοσυσσώρευσης δεν σχετίζεται με το αν ένα μόριο είναι ραδιενεργό ή όχι, αλλά αν ένα βιοσυσσωρευόμενο μόριο είναι ραδιενεργό τότε οι επιπτώσεις του είναι εξαιρετικά μεγαλύτερες (Walker et al., 2006).

Τα ραδιενεργά υλικά έχουν δύο ειδών επιπτώσεις στο επίπεδο των οργανισμών: (α) την άμεση τοξικότητα, που προκαλείται από τον ιονισμό των ατόμων και μορίων της ζωντανής ύλης (και κυρίως του νερού) με αποτέλεσμα την παραγωγή ισχυρών οξειδωτικών μέσων, τα οποία είναι καταστρεπτικά για τους ζωντανούς ιστούς και (β) την μεταλλαξιογόνο δράση, σύμφωνα με την οποία η ακτινοβολία προκαλεί σφάλματα κατά την αντιγραφή του DNA με αποτέλεσμα την αλλαγή του γονιδιώματος. Οι αλλαγές αυτές καλούνται μεταλλάξεις και στις

περισσότερες περιπτώσεις είναι θανατηφόρες ή οδηγούν σε τερατογενέσεις (www.wikipedia.org).

Πίνακας 1. 1:Βασικοί τύποι ρύπων στα νερά

ΡΥΠΑΝΤΕΣ	ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ
Ιχνοστοιχεία: ➤ Βαρέα μέταλλα ➤ Οργανομεταλλικές ενώσεις	Υγεία, υδατικά οικοσυστήματα ➤ Υγεία, υδατικά οικοσυστήματα ➤ Μεταφορά μετάλλων
Ραδιονουκλεοτίδια	Τοξικότητα
Οργανικοί ρυπαντές: ➤ PCBs ➤ Παρασιτοκτόνα ➤ Απόβλητα υδρογονανθράκων	Τοξικότητα ➤ Πιθανές βιολογικές επιπτώσεις ➤ Τοξικότητα, κίνδυνος στα υδατικά οικοσυστήματα ➤ Αισθητικές, επιπτώσεις στην άγρια ζωή
Αστικά απόβλητα: ➤ BOD ➤ Παθογόνοι μικροοργανισμοί ➤ Απορρυπαντικά	Ποιότητα υδάτων, επίπεδα οξυγόνου ➤ Ποιότητα υδάτων, επίπεδα οξυγόνου ➤ Υγεία ➤ Ευτροφισμός, αισθητικές, επιπτώσεις στην άγρια ζωή
Χημικές καρκινογόνες ουσίες	Καρκίνος
Ιζήματα	Ποιότητα υδάτων, επιπτώσεις στην άγρια ζωή
Γεύση, οσμή, χρώμα	Αισθητικές

(Πηγή: Manahan, 1994).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ

Οι Οδηγίες που έχουν ενσωματωθεί στο ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο σχετικά με την ποιότητα των επιφανειακών, υπόγειων, καθώς και των ανθρώπινης κατανάλωσης υδάτων αντίστοιχα, είναι η 76/464/EEC σχετικά με τη ρύπανση από επικίνδυνες ουσίες, η οποία τροποποιήθηκε από την 91/692/ΕΟΚ, η 2000/60/ΕΚ για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων, άρθρα της οποίας τροποποιήθηκαν από την 2006/11/ΕΚ, καθώς και η 80/778/EEC που αναθεωρήθηκε από την 98/83/ΕΚ σχετικά με την ποιότητα των υδάτων που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση (Nikolaou et al., 2008).

Συγκεκριμένα, σκοπός της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ, είναι η προστασία των υδάτων από τη ρύπανση που προέρχεται από «επικίνδυνες ουσίες», δηλαδή από ουσίες τοξικές, σταθερές και με την ικανότητα να βιοσυσσωρεύονται. Οι ουσίες αυτές κατηγοριοποιούνται σε δυο λίστες (Λίστα I, Λίστα II). Στη Λίστα I ανήκουν ουσίες σύμφωνα με την τοξικότητά τους, τη διάρκεια ζωής τους και το ρυθμό βιοαποδόμησης τους, η χρήση των οποίων απαγορεύεται για όλα τα κράτη- μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Αντίστοιχα, στη Λίστα II ανήκουν ουσίες, η χρήση των οποίων πρέπει να είναι περιορισμένη. Εξαιτίας της επικινδυνότητάς τους έχουν θεσπιστεί από το Κοινοβούλιο οριακές τιμές για τις συγκεντρώσεις αυτών, οι οποίες θα πρέπει να τηρούνται από όλα τα κράτη- μέλη.

Οι ουσίες της Λίστας I σύμφωνα με την Οδηγία 76/464/ΕΟΚ είναι οι ακόλουθες:

Αλογονούχες οργανικές ενώσεις και ουσίες από τις οποίες δύναται να προκύψουν τέτοιου είδους ενώσεις μέσα στο υδάτινο περιβάλλον

Οργανοφωσφορικές ενώσεις

Οργανοκασσιτερικές ενώσεις

Ουσίες με καρκινογόνο δράση

Υδράργυρος και οι ενώσεις του

Κάδμιο και οι ενώσεις του

Ανθεκτικά ορυκτέλαια και ανθεκτικοί υδρογονάνθρακες πετρελαϊκής προέλευσης

Ανθεκτικές συνθετικές ύλες με ικανότητα επίπλευσης, αιώρησης ή κατείδυσης, οι οποίες καθιστούν δυσμενή κάθε χρήση των υδάτων.

Αντίστοιχα, στη Λίστα II περιλαμβάνονται ουσίες με επιβλαβείς επιπτώσεις στα υδάτινα οικοσυστήματα. Το μέγεθος των επιπτώσεων εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της περιοχής και των υδάτων. Οι ουσίες της Λίστας II ανήκουν στις οικογένειες και στις ομάδες των ουσιών της Λίστας I και παρατίθενται παρακάτω, ενώ οριακές τιμές δεν έχουν οριστεί.

Μεταλλοειδή και μέταλλα, καθώς και οι ενώσεις αυτών:

Ψευδάργυρος	Σελήνιο	Κασσίτερος	Βανάδιο
Χαλκός	Αρσενικό	Βάριο	Κοβάλτιο
Νικέλιο	Αντιμόνιο	Βηρύλλιο	Θάλλιο
Χρώμιο	Μολυβδένιο	Βόριο	Τελλούριο
Μόλυβδος	Τιτάνιο	Ουράνιο	Άργυρος

Βιοκτόνα και τα παράγωγά τους, που δεν περιλαμβάνονται στη Λίστα Ι

Ουσίες με επιβλαβή δράση στη γεύση κα/ή στην οσμή των προϊόντων που καταναλώνονται από τον άνθρωπο και προέρχονται από το υδάτινο περιβάλλον

Ενώσεις οργανοπυριτικές, τοξικές ή ανθεκτικές και ουσίες που μπορούν να παράγουν τέτοιου είδους ενώσεις εντός του ύδατος, εξαιρέσει των βιολογικώς αβλαβών ή όσων μετατρέπονται γρήγορα μέσα στο νερό σε αβλαβείς ουσίες

Ανόργανες ενώσεις φωσφόρου και φώσφορος

Ορυκτέλαια και πετρελαϊκοί υδρογονάνθρακες, μη ανθεκτικά στο περιβάλλον

Κυανούχες και φθοριούχες ενώσεις

Ουσίες που διαταράσσουν την ισορροπία του οξυγόνου στο νερό (αμμωνία και νιτρώδη).

Το 1993 η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έκρινε αναγκαία την ύπαρξη ολοκληρωμένης προσέγγισης του προβλήματος του νερού, με αποτέλεσμα την έκδοση της **Οδηγίας - Πλαίσιο 2000/60/ΕΟΚ**. Το 2003, η Ελλάδα ενσωμάτωσε στο εθνικό της δίκαιο την Οδηγία αυτή, με την έκδοση του Ν. 3199 “Περί προστασίας και διαχείρισης των υδάτων” (Καλλία-Αντωνίου, 2007). Ωστόσο, εκκρεμεί ακόμη η προεδρική και υπουργική απόφαση προκειμένου να τεθεί σε ισχύ (Sofios et al., 2008).

Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2000/60 σηματοδοτεί την αρχή μιας νέας εποχής για την περιβαλλοντική πολιτική, καθώς επιδιώκει την προστασία των επιφανειακών, υπόγειων, πρόσκαιρων και παράκτιων υδάτων σε συνδυασμό με την προστασία του περιβάλλοντος με κοινές αρχές και μέσα (Mimikou & Fotopoulos 2004, παρατίθεται στο Sofios et al., 2008). Τα κράτη-μέλη της Ε.Ε. είναι υποχρεωμένα να προστατεύουν, να αναβαθμίζουν και να αποκαθιστούν όλα τα συστήματα επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, για την επίτευξη μιας καλής κατάστασης αυτών, καθώς επίσης θα πρέπει να εφαρμόζουν τα αναγκαία μέτρα για την αναστροφή κάθε σημαντικής κι έμμονης ανοδικής τάσης συγκέντρωσης οποιουδήποτε ρύπου. Επιπρόσθετα, η οδηγία 2000/60/ΕΚ συμπληρώνεται από την 2008/105/ΕΚ, η οποία ενσωματώνει και τις θυγατρικές οδηγίες της πρώτης (82/176/ΕΟΚ, 83/513/ΕΟΚ, 84/156/ΕΟΚ, 86/280/ ΕΟΚ), οι οποίες θέτουν οριακές τιμές για τις επικίνδυνες ουσίες (Οδηγία 2000/60/ΕΚ-Παράρτημα ΙΧ).

Επιπρόσθετα, το 2001 θεσπίστηκε από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο η **Απόφαση αριθ. 2455/2001/EK**, για τη θέσπιση του καταλόγου ουσιών προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων και της τροποποίησης της οδηγίας 2000/60/EK. Σύμφωνα με αυτή, θα πρέπει να προστεθεί στην οδηγία 2000/60/EK το παράρτημα X που περιλαμβάνεται στην Απόφαση, με τις ουσίες προτεραιότητας συμπεριλαμβανομένου και τις επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας της οδηγίας 76/464/EK. Στόχος της δημιουργίας της λίστας αυτής είναι η σταδιακή εξάλειψη ή παύση των απορρίψεων, εκπομπών και διαρροών των ουσιών αυτών στο περιβάλλον.

Στην οδηγία 2000/60/EK εισάγεται επίσης, η έννοια της "Ολοκληρωμένης Διαχείρισης Υδρολογικής Λεκάνης" που βασίζεται στα γνωρίσματα και τα χαρακτηριστικά κάθε λεκάνης, στον προσδιορισμό των "Στόχων Ποιότητας", στην πραγματοποίηση σχετικών έργων, αλλά και στη λήψη μέτρων, ώστε να επιτευχθούν οι στόχοι της οδηγίας. Επιπρόσθετα, ορίζεται ότι η διαχείριση των υδάτινων πόρων θα γίνεται σε επίπεδο λεκάνης απορροής και ότι η πιστοποίηση της ποιότητας των επιφανειακών νερών θα στηρίζεται όχι μόνο σε φυσικοχημικά αλλά και σε βιολογικά χαρακτηριστικά, κάτι που αποτελεί καινοτομία. Με την εφαρμογή της επιδιώκεται η αειφόρος διαχείριση των υδατικών πόρων ως προς την επάρκεια του πόσιμου νερού, την επάρκεια νερού για περιβαλλοντικές και άλλες χρήσεις, την προστασία του περιβάλλοντος και την πρόληψη και αποτελεσματική αντιμετώπιση των πλημμυρών και της ξηρασίας (www.europa.eu). Οι βασικές αρχές που ορίζει η Οδηγία είναι οι ακόλουθες:

Θέσπιση στόχων για επίτευξη καλής κατάστασης των υδάτων έως το 2015

Η προστασία όλων των υδάτων (επιφανειακών και υπόγειων)

Συντονισμένα προγράμματα μέτρων και περιβαλλοντικών στόχων μεταξύ των κρατών που μοιράζονται διασυνοριακά την ίδια λεκάνη απορροής ποταμού

Διασφάλιση της συμμετοχής όλων των εμπλεκόμενων φορέων, συμπεριλαμβανομένου τις Μη Κυβερνητικές Οργανώσεις και την τοπική κοινωνία, στις διαχειριστικές δραστηριότητες

Εσωτερικευση του περιβαλλοντικού κόστους στην τιμή του νερού (2000/60/EK; Nikolaou et al., 2008).

Στην Ελλάδα μόνο για λίγους ποταμούς υπάρχουν φορείς διαχείρισης προστατευόμενων περιοχών, οι οποίοι έχουν στην αρμοδιότητά τους όλο το μήκος της κοίτης και τη λεκάνη απορροής τους. Το γεγονός αυτό, καθώς και το ότι υπάρχουν σπουδαίοι ποταμοί στη βόρεια Ελλάδα που είναι διασυνοριακοί, επιβάλλει την ευρεία συνεργασία σε διεθνές επίπεδο. Η Οδηγία 2000/60/EK επιβάλλει ευρύτερη θεώρηση της διαχείρισης των ποτάμιων οικοσυστημάτων με βάση το υδατικό διαμέρισμα και δημιουργεί το πλαίσιο για την προστασία τους και στη χώρα μας (<http://www.rivernet.gr>)

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ έχει ως βασικό στόχο την προστασία της δημόσιας υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στη ρύπανση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης. Τα όρια που έχουν θεσπιστεί δεν ισχύουν για τα φυσικά μεταλλικά νερά και τα νερά φαρμακευτικών ιδιοτήτων, για τα οποία υπάρχουν ειδικοί κανόνες. Σύμφωνα με την Παράγραφο 15, δεν υπάρχουν προς το παρόν επαρκείς αποδείξεις στις οποίες θα μπορούσαν να βασιστούν οι παραμετρικές τιμές των χημικών ουσιών που διαταράσσουν τη λειτουργία των ενδοκρινών αδένων, εντείνεται όμως η ανησυχία για τις πιθανές επιπτώσεις βλαβερών ουσιών για την υγεία στα ανθρώπινα όντα και την άγρια ζωή. Οι οριακές τιμές του Παραρτήματος 1 της Οδηγίας, που παρουσιάζονται και στον Πίνακα 1 του Παραρτήματος, βασίζονται στις κατευθυντήριες γραμμές της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας για την ποιότητα πόσιμου νερού, καθώς και στη γνώμη της Επιστημονικής συμβουλευτικής επιτροπής, της Επιτροπής για την εξέταση της τοξικότητας και της οικοτοξικότητας των χημικών ουσιών.

Συμπληρωματικά, το γεγονός ότι η θαλάσσια περιοχή του Ν. Πιερίας λόγω της αυξημένης τουριστικής κίνησης που παρουσιάζει κάθε χρόνο, χρειάζεται ειδική προστασία για την αποφυγή της ρύπανσης και της αλλοίωσης του περιβάλλοντος. Για το λόγο αυτό, η Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση θέσπισε αυστηρότερα όρια με την υπ' αριθ. 5662/88 απόφασή της (ΦΕΚ 464/7-7-88), η οποία παρατίθεται στον πίνακα 1 του Παραρτήματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΩΝ ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΠΟΤΑΜΩΝ

Οι μεγαλύτεροι «εχθροί» των ελληνικών ποταμών είναι η ρύπανση, η ξηρασία και οι κλιματικές αλλαγές, ενώ στις επιβαρύνσεις θα πρέπει να προστεθούν τα βιομηχανικά απόβλητα, τα αστικά λύματα, τα λιπάσματα και φυτοφάρμακα. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν άμεσο αντίκτυπο στην ποιότητα των υδάτων που προορίζονται για ύδρευση ή άρδευση.

Τα ελληνικά ποτάμια χαρακτηρίζονται σε γενικές γραμμές ως χαμηλής- μέτριας ρύπανσης (Dassenakis et al., 1998). Έχουν πραγματοποιηθεί πολλές μελέτες σχετικά με την κατάστασή τους, κυρίως όσον αφορά τις φυσικοχημικές τους παραμέτρους, καθώς και τα επίπεδα ρύπανσης από επικίνδυνες χημικές ουσίες. Μια αποτύπωση της κατάστασης αυτής επιχειρείται να πραγματοποιηθεί ακολούθως.

3.1 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Οι θερμοκρασιακές μεταβολές επηρεάζουν άμεσα την παροχή νερού στα ποτάμια, τη συγκέντρωση οργανικών υλικών, καθώς και τη συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου σε αυτά. Επίσης, οι οργανικοί ρυπαντές σημειώνουν συνήθως εποχικές μεταβολές (Bellos & Sawidis, 2005). Οι υδρολογικοί παράμετροι όπως η αγωγιμότητα, το διαλυμένο οξυγόνο, η χημική απαίτηση σε οξυγόνο (COD), το pH και η θερμοκρασία, ιδιαίτερα στα μικρά ποτάμια συστήματα, επηρεάζονται άμεσα από την ποσότητα των ρύπων, τη διασπορά τους, καθώς και από τις επικρατούσες περιβαλλοντικές συνθήκες (Dassenakis et al., 1998).

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, στον ποταμό Λίθιο στα Τρίκαλα, το έτος 1991-1992, τα επίπεδα του διαλυμένου οξυγόνου (DO) κυμαίνονταν μεταξύ 7.5- 11 mg/L, γεγονός που υποδηλώνει την καλή οξυγόνωση του ποταμού. Το εύρος τιμών του pH κυμαίνονταν από 7.2 έως 7.8, ενώ δεν παρατηρήθηκαν εποχικές διακυμάνσεις, ως απόδειξη της μη συστηματικής απόρριψης όξινων ή αλκαλικών αποβλήτων (Dassenakis et al., 1998). Αντίστοιχα, στον Πηνειό οι τιμές του pH παραμένουν σταθερές στο χρόνο, όπως φαίνεται κι από τον πίνακα 2, ενώ η αγωγιμότητα και η σκληρότητα, οι οποίες παρέχουν πληροφορίες σχετικά με την ποσότητα των διαλυμένων αλάτων, εμφανίζουν διακυμάνσεις (Bellos & Sawidis, 2005). Σύμφωνα με τον Olsen (1950, παρατίθεται στο Bellos & Sawidis, 2005), αγωγιμότητα με τιμές μεταξύ 250 και 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ δηλώνει νερά πλούσια σε ηλεκτρολύτες και τα χαρακτηρίζει ως εύτροφα, ενώ το επιτρεπτό όριο της Ε.Ε. είναι τα 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ο Πηνειός επομένως ανήκει στην κατηγορία των εύτροφων ποταμών.

Πίνακας 3. 1: Εύρος τιμών οργανικών ρυπαντών στα ελληνικά ποτάμια

Παράμετροι	Λίθιος	Αλιάκμονας	Πηνειός		Κραθής
	1991-1992	1995	1996-1998	1999	2003-2004
pH	7.2-7.8	7.11-8.58	7.01-8.57	7.2-8.1	8.18
DO (mg/L)	7.5-11	4.1-12.1	1.9-18.5	6.1-8.3	9.59
COD (mg/L)			1-36	9-23	
Αγωγιμότητα (μS/cm)		262-628	138-697	462-632	365
Σκληρότητα CaCO ₃ (mg/L)			78-434	237-329	

(Πηγή: Dassenakis et al., 1998; Lazaridou-Dimitriadou et al., 2000; Fytianos et al., 2002; Bellos & Sawidis, 2005; Skoulikidis et al., 2009).

3.2 ΘΡΕΠΤΙΚΑ

Η μελέτη των θρεπτικών στα ποτάμια οικοσυστήματα είναι ιδιαίτερης σημασίας, καθώς είναι δυνατό να προκαλέσουν προβλήματα ευτροφισμού με δυσμενείς επιπτώσεις τόσο στην ποιότητα των υδάτων, όσο και στην υγεία των έμβιων όντων. Σημειώνουν σημαντικές εποχικές διακυμάνσεις, καθώς την άνοιξη αυξάνονται οι φυτοπλακτονικοί οργανισμοί, άρα και η κατανάλωση των θρεπτικών, ενώ κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών, όπου οι φυτοπλακτονικές κοινότητες μειώνονται, οι συγκεντρώσεις των θρεπτικών αυξάνονται. Εμφανίζουν επομένως, μέγιστες συγκεντρώσεις κατά τους χειμερινούς μήνες και ελάχιστες κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Fytianos et al., 2002; Belos & Sawidis, 2005).

Όσον αφορά τον οργανικό φώσφορο, είτε απορροφάται από τα ιζήματα, είτε υδρολύεται και μετατρέπεται σε PO₄, ενώ τα νιτρικά, τα οποία προέρχονται κυρίως από τη γεωργική δραστηριότητα, εκκλύονται εύκολα από τα νερά της βροχής, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι συγκεντρώσεις τους στο νερό (Weal *et al.*, 2000).

Από έρευνες που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια προηγούμενων ετών, προκύπτει ότι όλα τα ελληνικά ποτάμια μικρά- μεσαία και μεγάλα, ξεπερνούν τα ανώτατα επιτρεπτά όρια θρεπτικών, όπως παρατίθενται στους πίνακες 3 και 4 που ακολουθούν.

Πίνακας 3. 2: Μέσες συγκεντρώσεις θρεπτικών στα ποτάμια από το 1982-1994

Ποτάμια	NO ₃ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	TP (mg/L)
Λίθιος	4.00	0.10	0.23	0.37	
Αχελώος	0.25-0.35	0.008-0.01	0.041-0.02	0.02	0.025
Έβρος	12.26	0.013	0.061		0.470
Αλιάκμονας	0.25- 0.46	0.009-0.01	0.01-0.041	0.03	0.014
Αξιός	1.9-2.23	0.110-0.32	0.05-0.150	1.00	0.800
Νέστος	0.71-0.78	0.01	0.026-0.04	0.12	0.073
Στρυμόνας	1.1-1.20	0.001-0.01	0.011-0.03	0.11	0.124
Πηνειός	2.05-3.00	0.01-0.02	0.039-0.05	0.07	0.077
Μέσοι ετήσιοι ευρωπαϊκοί όροι	2.63	0.066	-	0.126	

(Πηγή: Dassenakis et al., 1998; Skoulikidis et al., 1998).

Πίνακας 3. 3: Συγκεντρώσεις θρεπτικών στα ποτάμια από το 1996 έως 2005

Ποτάμια	NO ₃ -N (mg/L)	NO ₂ -N (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	TP (mg/L)
Κραθής	0.064	0.815	0.009	6.61	19.6
Πηνειός	22.1	0.98		2.4	
Μικρά/μεσαία ελληνικά ποτάμια	0.67	15	0.118	130.9	189
Μεγάλα ελληνικά ποτάμια	1.17	-	-	195.8	-
Ανώτατο επιτρεπτό όριο	0.22	3.0	0.024	70	125

(Πηγή: Bellos et al., 2004; Skoulikidis et al., 2006; Skoulikidis et al., 2009).

3.3 ΜΕΤΑΛΛΑ

Τα μέταλλα μπορούν να καταλήξουν στα επιφανειακά νερά μέσω διαφόρων πηγών, όπως η διάβρωση των βράχων και του εδάφους, οι διαδικασίες εξόρυξης μετάλλων, τα αστικά απόβλητα ή οι αποπλύσεις φυτοφαρμάκων και παρασιτοκτόνων από τη γεωργία. Οι συγκεντρώσεις τους συνήθως, είναι υψηλότερες κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών, εξαιτίας των μειωμένων βροχοπτώσεων και του εμπλουτισμού των ποταμών με υπόγεια ύδατα, σε συνδυασμό με τις ανθρώπινες δραστηριότητες (Karamanis et al., 2008).

Στον πίνακα 5 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι ελάχιστες, οι μέγιστες, και οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων σε πέντε ποτάμια, κατά τα έτη 2004- 2006. Οι χωροχρονικές διακυμάνσεις των μετάλλων σε αυτά ήταν μικρές, γεγονός που υποδηλώνει την επιρροή από γεωλογικούς παράγοντες παρά από σημειακές πηγές ρύπανσης. Οι συγκεντρώσεις είναι υψηλότερες συγκριτικά με προηγούμενες μετρήσεις, αλλά χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των ρυπασμένων ποταμών (Fytianos et al., 2002; Karamanis et al., 2008), όπως μπορεί να παρατηρηθεί και από μια απλή σύγκριση με τις συγκεντρώσεις που παρουσιάζονται στον πίνακα 6.

Πίνακας 3. 4: Ελάχιστες, μέγιστες τιμές και μέσοι όροι για τα μέταλλα σε ποτάμια της Ηπείρου, της Μακεδονίας και της Θεσσαλίας κατά την περίοδο 2004-2006

Στοιχεία (μg/L)	Αλιάκμονας			Πηνειός			Καλαμάς			Λούρος			Αώος		
	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean
V	<0.1	3.7	1.0	<0.1	3.1	0.8	<0.1	3.0	1.1	<0.1	1.6	0.4	<0.1	1.2	0.3
Cr	<0.1	9.4	1.9	<0.1	7.9	1.4	0.1	3.8	0.9	<0.1	5.1	0.8	<0.1	3.2	1.4
Mn	0.2	29.6	4.4	0.2	15.1	4.0	0.3	7.1	2.3	0.1	12.6	2.1	0.2	9.4	2.9
Fe	21.3	330.7	74.2	14.4	629.8	81.4	6.5	206.4	46.4	2.5	107.3	36.6	6.5	106	52.5
Ni	1.1	22.2	5.0	0.9	12.4	4.3	0.6	6.2	2.5	0.3	5.9	2.0	1.6	8.5	3.5
Cu	0.9	15.1	3.4	0.9	10.8	3.7	0.1	9.9	2.3	0.4	6.9	2.1	0.6	6.7	2.2
Zn	1.1	224.8	16.1	1.8	57.9	12.0	0.6	20.4	4.7	0.7	218.6	14.3	0.3	13.7	4.7
Mo	<0.1	7.79	2.5	<0.1	26.5	3.3	0.5	61.9	15.4	<0.1	35.3	6.9	<0.1	20.9	5.1
Pb	0.1	5.3	1.3	0.1	4.0	1.2	0.1	2.1	0.6	0.1	3.7	0.8	0.1	1.7	0.7

(Πηγή: Karamanis et al., 2008).

Πίνακας 3. 5: Εύρη τιμών και μέγιστες συγκεντρώσεις μετάλλων σε ελληνικά ποτάμια κατά τα έτη 1998-1999

Στοιχεία (μg/L)	Εύρος	Max	Ποτάμι
V	nd*-113	23.7	Πηνειός
Cr	0.5-137	40.3	Πηνειός
Mn	3.9-455	262	Αλφειός
Fe	81-20355	5707	Αλφειός
Pb	nd-12.9	6.39	Έβρος
Zn	3.1-143	43.6	Αξιός
Mo	nd-18.4	9.17	Έβρος
Ni	1.4-147.8	51.1	Πηνειός
As	nd-11.4	6.67	Στρυμόνας
Al		1151	Αξιός
Co	nd-16.3	5.35	Πηνειός
Cu	0.9-80.4	22.4	Πηνειός
Ba	17.7-110	74.3	Έβρος
Ti	nd-62.5	51.6	Νέστος

nd*= μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση

(Πηγή: Lekkas et al., 2004).

3.4 VOCs

Όσον αφορά τις πτητικές και ημιπτητικές οργανικές ενώσεις στην Ελλάδα, δεν υπάρχει ειδική νομοθεσία που να καθορίζει τα επιτρεπτά όρια, πέραν της Ευρωπαϊκής οδηγίας 76/464/EEC. Σύμφωνα με τη Nikolaou et al., (2002) τα VOCs που ανήκουν στη Λίστα I της παραπάνω οδηγίας έχουν μελετηθεί κατά κόρον στο παρελθόν, κάτι που όμως δεν συμβαίνει με τα VOCs της Λίστας II. Στα ελληνικά ποτάμια οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύονται είναι χαμηλές, με τις μέγιστες τιμές στον Αξιό και τον Στρυμόνα (Nikolaou et al., 2002; Lekkas et al., 2004) (Πίνακας 7). Βάση δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε τον Οκτώβριο 1998 έως το Σεπτέμβριο 1999 σε έντεκα μεγάλα ποτάμια της χώρας μας (Αξιός, Ασωπός, Νέστος, Στρυμόνας, Πηνειός Θεσσαλίας, Έβρος, Αλιάκμονας, Αχελώος, Πηνειός Πελοποννήσου, Αλφειός, Ευρώτας), ανιχνεύθηκαν όλα τα VOCs της Λίστας I, εκτός από το 1,2-διχλωροεθάνιο, ενώ από τα VOCs της Λίστας II οι συγκεντρώσεις ήταν εντός ορίων (nd- 1,71 μg/L), με εξαίρεση το εξαχλωροβουταδιένιο σε ορισμένες περιπτώσεις. Οι πιο συχνά ανιχνευόμενες πτητικές ενώσεις της Λίστας II είναι τα ισομερή του διχλωροβενζινίου, με μέση ετήσια συγκέντρωση τα 0,28 μg/L στον Στρυμόνα, και το τριχλωροεθάνιο με μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις 0,10- 0,15 μg/L στο Νέστο, Αλιάκμονα και Πηνειό. Γενικά, οι συγκεντρώσεις των VOCs ήταν μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες των ετών 1996- 1998 στα ίδια ποτάμια (Nikolaou et al., 2002).

Πίνακας 3. 6: Συγκεντρώσεις πτητικών οργανικών ενώσεων

VOCs (µg/l)	Αλιάκμονας	Αλφειός	Αξιός	Αχελώος	Ασωπός
Chloroform	-	-	nd-0.025	-	-
Carbontetrachloride	-	-	nd-0.116	-	-
Trichloroethylene	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90
Tetrachloroethylene	nd-0.75	nd-0.75	nd-0.75	nd-0.75	nd-0.75
Hexachlorobutadiene	nd-3.90	nd-3.90	nd-3.90	nd-3.90	nd-3.90
Toluene	nd- 6.70	nd- 6.70	nd- 6.70	nd- 6.70	nd- 6.70
Naphthalene	nd-3.20	nd-3.20	nd-3.20	nd-3.20	nd-3.20
1,2-dichloroethene	nd	nd	nd	nd	nd
1,1,2-trichloroethane	0.13	nd-0.30	nd-0.30	nd-0.30	nd-0.30
isomers of dichlorobenzene	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90
Trichlorobenzene	nd-0.60	nd-0.60	nd-0.60	nd-0.60	nd-0.60

VOCs (µg/l)	Έβρος	Ευρώτας	Νέστος	Πηνειός Θεσσαλίας	Πηνειός Πελ/σου	Στρυμόνας
Chloroform	nd	-	nd	-	-	nd-0.251
Carbontetrachloride	nd	nd	nd	-	-	nd-0.314
Trichloroethylene	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90
Tetrachloroethylene	nd-0.75	nd-0.75	nd-0.75	nd-0.75	nd-0.75	nd-0.75
Hexachlorobutadiene	nd-3.90	nd-3.90	0.25	0.36	nd-3.90	1.00
Toluene	nd- 6.70	nd- 6.70	nd- 6.70	1.71	nd- 6.70	nd- 6.70
Naphthalene	0.84	nd-3.20	nd-3.20	nd-3.20	nd-3.20	nd-3.20
1,2-dichloroethene	nd	nd	nd	nd	nd	nd
1,1,2-trichloroethane	nd-0.30	nd-0.30	0.10	0.15	nd-0.30	-
isomers of dichlorobenzene	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90	nd-0.90	0.28- 0.43
Trichlorobenzene	nd-0.60	nd-0.60	nd-0.60	nd-0.60	nd-0.60	0.16

(Πηγή: Kostropoulou et al., 2000; Nikolaou et al., 2002; Lekkas et al., 2004).

3.5 ΠΑΡΑΣΙΤΟΚΤΟΝΑ

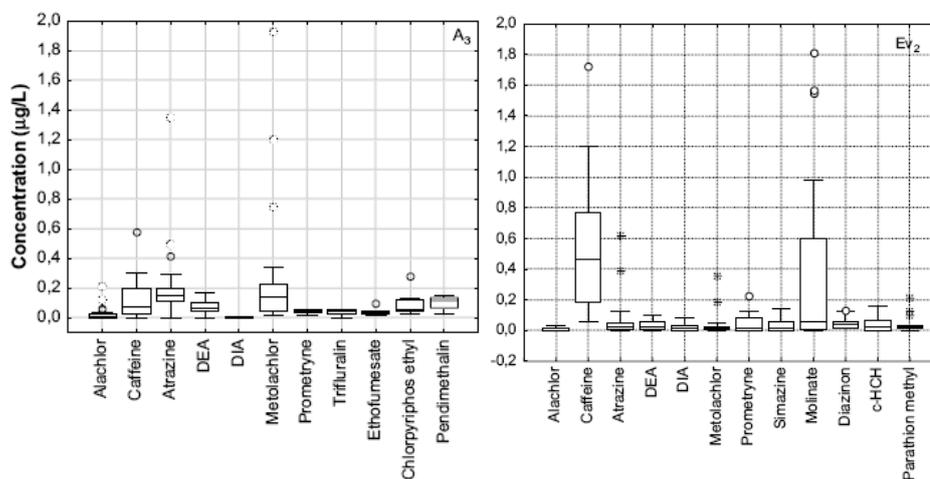
Τα παρασιτοκτόνα είναι από τους πιο κοινά ανιχνεύσιμους ρύπους στα ελληνικά ποτάμια, εξαιτίας της γεωργικής ανάπτυξης της χώρας. Η διηθητική ικανότητα αυτών στο έδαφος εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους, τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των ουσιών, τις επικρατούσες κλιματολογικές συνθήκες και τις γεωργικές πρακτικές που εφαρμόζονται στην εκάστοτε περιοχή (Papadopoulou- Mourkidou et al., 2004, I). Επιπρόσθετα, τα οργανοχλωριωμένα εντομοκτόνα χαρακτηρίζονται από υψηλή βιοσυσσώρευση, με αποτέλεσμα να ανακυκλώνονται στην τροφική αλυσίδα και να καταλήγουν στο τέλος αυτής με ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις. Αντίθετα, τα οργανοφωσφορικά εντομοκτόνα έχουν μικρή ικανότητα βιοσυσσώρευσης, η οποία εξαρτάται από τη δομή τους, το κλίμα, καθώς κι από το στάδιο ανάπτυξης του φυτού (Golfinopoulos et al., 2002).

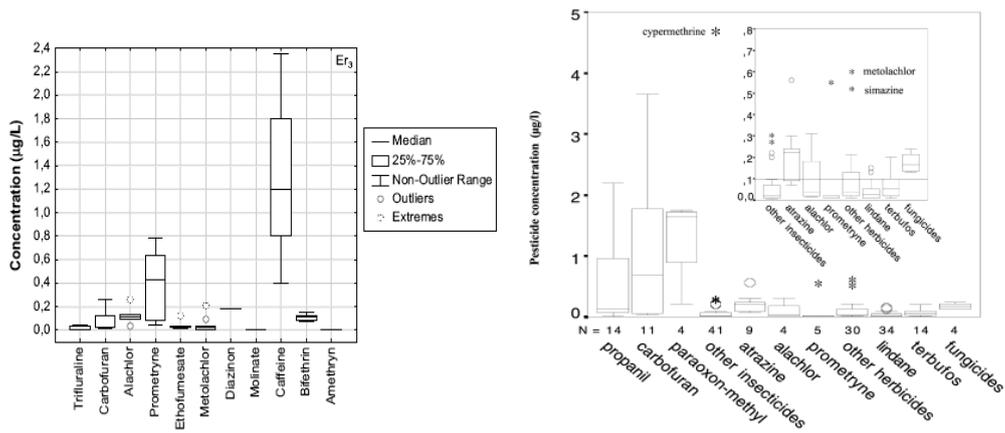
Σύμφωνα με την ευρωπαϊκή οδηγία 80/778/EC, η συγκέντρωση ενός φυτοφαρμάκου δεν θα πρέπει να ξεπερνάει το 0.1 μg/L, ενώ η συνολική ποσότητα φυτοφαρμάκων στο νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση θα πρέπει να είναι μικρότερη από 0.5 μg/L (Papadopoulou- Mourkidou et al., 2004, II).

Το βασικότερο φυτοφάρμακο και εντομοκτόνο στη χώρα μας είναι αντίστοιχα, το atrazine και το metachlor. Τοalachlor χρησιμοποιείται σε ανάμιξη με το atrazine, γεγονός που αιτιολογεί τις χαμηλές συγκεντρώσεις του στα επιφανειακά νερά των ποταμών, (Γράφημα 1), ενώ το acetochlor μέχρι το 2004 ήταν σε πειραματικό στάδιο, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις του σε διασυνοριακά ποτάμια να οφείλονται σε μεταφορά από άλλες χώρες (Vryzas et al., 2009).

Σε ορισμένες περιπτώσεις, στους ποταμούς Άρδα, Έβρο και Ερυθροπόταμο, οι συγκεντρώσεις των atrazine, metolachlor,alachlor, molinate και prometryne ξεπερνούσαν το επιτρεπτό όριο ανίχνευσης των 0.1μg/L για το πόσιμο νερό, σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία, ενώ τα bifethrin carbofuran diazinon, ethofumesate και ο,ρ' DDT σπάνια ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια, όπως διαπιστώνεται κι από το γράφημα 1. Ωστόσο, στον Αζιό, τα πιο συχνά ανιχνεύσιμα εντομοκτόνα ήταν τα lindane και terbufos, οι συγκεντρώσεις των οποίων ήταν εντός των επιτρεπτών ορίων, ενώ το propanil αποτελούσε το πιο κοινό φυτοφάρμακο και μάλιστα σε σημαντικές συγκεντρώσεις (έως 20 μg/L) (Papadopoulou- Mourkidou et al., 2004, II). Επίσης, τα carbofuran, atrazine,alachlor και prometryne ανιχνεύθηκαν κατά τα έτη 1992-1994 στον φρεάτιο ορίζοντα και στο εδαφικό στρώμα σε βάθος μεγαλύτερο των 50 cm, σε συγκέντρωση 1 μg/L (Papadopoulou- Mourkidou et al., 2004, I).

Γράφημα 3. 1: Συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων κι εντομοκτόνων στους ποταμούς Άρδα (A), Έβρο (Ev) Ερυθροπόταμο (Er) και Αζιό



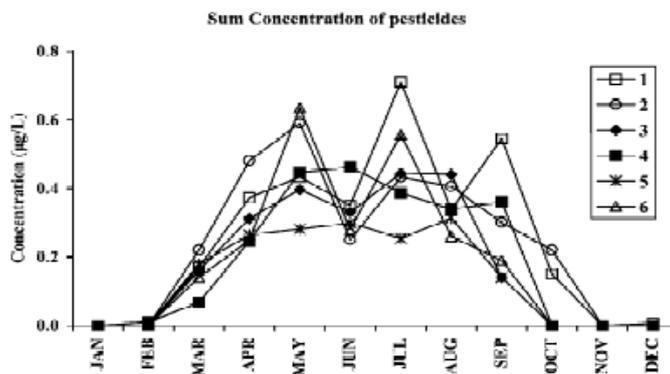


(στο διάγραμμα του Αξιού, όπου (*) οι εκτός ορίων συγκεντρώσεις και (o) οι ακραίες τιμές)

(Πηγή: (Papadopoulou- Mourkidou et al., 2004, I; Vryzas et al., 2009)

Σύμφωνα με μακροχρόνια μελέτη των Vryzas et al. (1999- 2007), στους ποταμούς της βόρειας Ελλάδας Άρδα, Έβρο και Ερυθροπόταμο, οι πιο συχνά ανιχνεύσιμες ουσίες ήταν τα φυτοφάρμακα, τα οποία παρουσίασαν έντονες εποχικές διακυμάνσεις, με τις μέγιστες συγκεντρώσεις να εμφανίζονται στην αρχή της ραντιστικής περιόδου, καθώς και των πρώτων βροχοπτώσεων (Σεπτέμβριο) (Γράφημα 2). Αντίστοιχα, οι ελάχιστες συγκεντρώσεις παρατηρούνται κατά τη διάρκεια των χειμερινών μηνών, εξαιτίας της αραίωσης που προκαλείται λόγω των συχνών κι έντονων κατακρημνίσεων (Lambropoulou et al., 2002; Konstantinou et al., 2006).

Γράφημα 3. 2: Εποχική διακύμανση των συγκεντρώσεων φυτοφαρμάκων του ποταμού Καλαμά, για το έτος 2000.



(Πηγή: Vryzas et al., 2009).

Σύμφωνα με βιβλιογραφική αναφορά, (Lekkas et al., 2004), οι συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων κι εντομοκτόνων που ανιχνεύθηκαν κατά την περίοδο 1998-1999 σε 11 μεγάλα ποτάμια της χώρας (Έβρος, Νέστος, Στρυμόνας, Αξιός, Αλιάκμονας, Πηνειός, Ασωπός, Πηνειός Πελοποννήσου, Ευρώτας, Αλφειός, Αχελώος) δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλές. Βέβαια σε ορισμένες περιπτώσεις, οι συγκεντρώσεις κυρίως του εξαχλωροκυκλοεξανίου και του aldrin, στα ποτάμια της βόρειας Ελλάδας, ξεπερνούσαν τα επιτρεπτά όρια της Ε.Ε. (0.1 μg/L) (Πίνακας 8), πιθανών λόγω μεταφοράς τους από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες τόσο τις εγχώριες, όσο και των γειτονικών χωρών (Golfínopoulos et al., 2002).

Πίνακας 3. 7: Συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων και εντομοκτόνων σε ποτάμια της βόρειας Ελλάδας

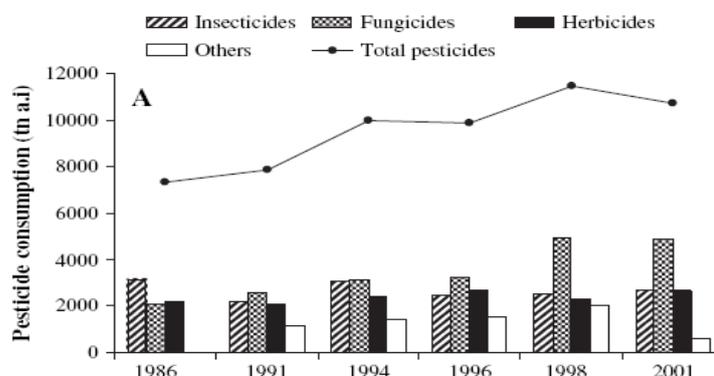
Ουσίες (μg/L)	Έβρος	Νέστος	Στρυμόνας	Αξιός	Πηνειός
Hexachlorobenzene	nd-0.131	nd-0.014	nd	nd-0.131	
Hexachlorocyclohexane	nd-0.189	nd-0.068	nd-0.059	nd-0.233	
Alachlor	nd-370				
Aldrin	nd-0.028	nd-0.034	nd-0.101	nd-0.034	nd
Dieldrin	nd	nd-0.015	nd	nd- 0.017	nd-0.002
Atrazine	nd	nd-0.032	nd-0.030	nd-0.015	nd-0.048
Simazine			nd-0.117		
Cynazine			nd-0.063		
4,4-DDT	nd	nd	nd	nd-0.035	
Heptaclor	nd-0.020	nd	nd	nd-0.020	nd-0.008
Heptaclor epoxide			nd-0.007		nd
Endosulfan	nd-0.009		nd-0.009		
α-endosulfan	nd-0.043	nd-0.043	nd-0.043	nd-0.043	nd-0.043
β-endosulfan	nd-0.015	nd-0.015	nd-0.015	nd-0.015	nd-0.015
endosulfan-sulfate	nd-0.028	nd-0.028	nd-0.028	nd-0.028	nd-0.028

(Πηγή: Golfínopoulos et al., 2002; Lambropoulou et al., 2002; Lekkas et al., 2004).

Τα περισσότερα εντομοκτόνα κατά τη διάρκεια 1998-1999, ανιχνεύθηκαν στον Έβρο, το Νέστο, τον Αλιάκμονα, τον Πηνειό και τον Στρυμόνα, με πιο συχνά ανιχνεύσιμα τα α-endosulfan, β-endosulfan και endosulfan-sulfate. Όσον αφορά τα φυτοφάρμακα, ανιχνεύθηκαν σε όλα τα ποτάμια, με μέγιστες συγκεντρώσεις στον Στρυμόνα (0.063-0.117 μg/L) (Lekkas et al., 2004). Αντίστοιχα, στον ποταμό Καλαμά, τα πιο συχνά ανιχνεύσιμα παρασιτοκτόνα του έτους 2000 ήταν το trifluralin και το disulfoton, με μέγιστη συγκέντρωση 0.30 μg/L και 0.03 μg/L αντίστοιχα, ενώ το DEA, που αποτελεί τον πιο κοινό μεταβολίτη του atrazine, εμφανίζει συγκεντρώσεις εύρους 0.4- 0.7 μg/L (Lambropoulou et al., 2002).

Οι υψηλές συγκεντρώσεις φυτοφαρμάκων στα ποτάμια οφείλονται κατά ένα ποσοστό στη χρήση αυτών στην γεωργία, αλλά βασική πηγή τους, ιδιαίτερα στα ποτάμια της βόρειας Ελλάδας, είναι η διασυννοριακή μεταφορά (Lambropoulou et al., 2002). Στο γράφημα 3 που ακολουθεί απεικονίζονται οι μέσες συγκεντρώσεις παρασιτοκτόνων στα ελληνικά ποτάμια με συνεχή αυξητική τάση από το έτος 1991 έως 1998.

Γράφημα 3. 3: Τάση κατανάλωσης παρασιτοκτόνων στην Ελλάδα



(Πηγή: Konstantinou et al, 2006).

Ενδεικτικά στους πίνακες 1-3 του παραρτήματος I παρατίθενται στοιχεία συγκεντρώσεων των κοινών φυτοφαρμάκων και εντομοκτόνων, που ανιχνεύθηκαν σε ελληνικά ποτάμια σε διάφορες χρονικές περιόδους.

3.6 ΡΑΔΙΟΪΣΟΤΟΠΙΑ

Τα τελευταία χρόνια έχουν παρατηρηθεί υψηλές συγκεντρώσεις φυσικών ραδιονουκλεοτιδίων σε ποτάμια της Ευρώπης, κυρίως κοντά σε ανθρακορυχία ή σε βιομηχανίες παραγωγής φωσφορικών λιπασμάτων. Η Gross- alpha activity προέρχεται κυρίως από το ουράνιο, τα ράδιο και τις θυγατρικές της άλφα (derived from its alpha daughters), ενώ η βήτα από το ^{40}K και ^{226}Ra . Η άλφα και βήτα ακτινοβολία, καθώς και το Ra που μετρήθηκαν στον Αλιάκμονα, τον Πηνειό, τον Καλαμά, τον Λούρο και τον Αώο, βρέθηκαν ότι είναι εντός των επιτρεπτών ορίων συγκέντρωσης και χαμηλότερες από άλλα ποτάμια της Ευρώπης. Από τον πίνακα 6 παρατηρείται μια μείωση των συγκεντρώσεων σύμφωνα με τη σειρά Αλιάκμονας \geq Πηνειός \geq Λούρος \geq Καλαμάς \geq Αώος. Ωστόσο, σε διάφορα σημεία του Αλιάκμονα, κατά τη διάρκεια των διετών μετρήσεων 2004- 2006, παρατηρήθηκαν σημαντικές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις της άλφα ακτινοβολίας και του ^{226}Ra , ως αποτέλεσμα της επιρροής των ανθρακορυχιών της περιοχής, καθώς και λόγω της απορροής φυτοφαρμάκων από τη γεωργική δραστηριότητα. Στον Πηνειό το Ra οφείλεται στην ανάμιξη του νερού του ποταμού με το θαλασσίνο, γεγονός που αυξάνει την αλατότητά του (Karamanis et al., 2008).

Πίνακας 3. 8: Ελάχιστες, μέγιστες τιμές και μέσοι όροι για τα ραδιοϊσότοπα σε ποτάμια της Ηπείρου, της Μακεδονίας και της Θεσσαλίας

Στοιχεία (Bq/L)	Αλιάκμονας			Πηνειός			Καλαμάς			Λούρος			Αώος		
	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean	Min	Max	Mean
Gross alpha	0.010	0.054	0.027	<0.009	0.039	0.013	<0.009	0.041	0.023	0.009	0.037	0.020	<0.009	0.031	0.016
Gross beta	0.015	0.128	0.084	0.032	0.231	0.078	<0.015	0.056	0.039	0.02	0.346	0.086	<0.015	0.041	0.022
Ra	0.001	0.008	0.0035	0.0007	0.0046	0.0019	0.0014	0.0041	0.0022	0.0006	0.0048	0.0021	0.0008	0.002	0.0018

(Πηγή: Karamanis et al., 2008).

3.7 ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΤΙΚΑ

Από τη βιβλιογραφική ανασκόπηση προκύπτει έλλειψη στοιχείων σχετικά με τη ανίχνευση συγκεντρώσεων απορρυπαντικών στα ελληνικά ποτάμια. Ωστόσο, στον ποταμό Λιθέο κατά τη διάρκεια του έτους 1991-1992 το 50% των δειγμάτων απέδωσε συγκεντρώσεις υψηλότερες των 100 µg/L, ενώ το 20% ξεπερνούσε τα 200 µg/L, που αποτελούν το μέγιστο επιτρεπτό όριο ανίχνευσης απορρυπαντικών σε νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση (Dassenakis et al., 1998).

Συμπερασματικά, σε όλα τα ποτάμια της χώρας μας έχουν ανιχνευθεί φυτοφάρμακα, βαρέα μέταλλα, και ουσίες προτεραιότητας της Λίστας I, σε χαμηλές κατά κύριο λόγο συγκεντρώσεις. Ως τα πιο επιβαρυνμένα ελληνικά ποτάμια μπορούν να χαρακτηριστούν ο Στρυμόνας, ο Αξιός και ο Έβρος (Nikolaou et al., 2002; Lekkas et al., 2004; Nikolaou et al., 2008), τόσο εξαιτίας των μετεωρολογικών συνθηκών, του γεωλογικού υποβάθρου της περιοχής και των ανθρωπογενούς προέλευσης ρύπων από τις διάφορες εντατικές δραστηριότητες στην περιοχή διέλευσής τους, όσο και της διασυννοριακής μεταφοράς των ρύπων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΕΝΔΟΚΡΙΝΙΚΟΙ ΔΙΑΤΑΡΑΚΤΕΣ (EDCs) & ΦΑΡΜΑΚΕΥΤΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ (NSAIDs)

Ορισμένες χημικές ουσίες, σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις στα επιφανειακά νερά, μπορούν να προκαλέσουν διαταραχές στο ενδοκρινικό σύστημα και στα επίπεδα ορμονών των ζωντανών οργανισμών, επηρεάζοντας το μεταβολισμό, την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή. Τα χημικά αυτά χαρακτηρίζονται ως ενδοκρινικοί διαταράκτες (EDCs). Τα φαρμακευτικά προϊόντα (PPCPs) και συγκεκριμένα οι μη-στεροειδείς αντιφλεγμονώδεις ουσίες (NSAIDs) ibuprofen (IBF), diclofenac (DCF), ketoprofen (KTF) και naproxen (NPX) αποτελούν μια ακόμη ομάδα επικίνδυνων ουσιών, τα οποία περιλαμβάνουν τα φάρμακα, τα καλλυντικά συστατικά, τα συμπληρώματα διατροφής κι άλλα τέτοιου είδους προϊόντα. Η ευρεία ανίχνευση αυτών στα υγρά απόβλητα, αλλά και στα υδάτινα οικοσυστήματα έχει προκαλέσει ανησυχία σχετικά με τις επιπτώσεις τους σε αυτά, αλλά και στον ανθρώπινο οργανισμό (Zhao et al., 2009; Santos et al., 2007).

Βασικές πηγές των EDCs στο υδάτινο περιβάλλον θεωρούνται οι οικιακές απορροές, τα απόβλητα των βιομηχανιών, οι χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων και τα ζωικά απόβλητα (Voutsas et al., 2006; Santos et al., 2009). Οι συγκεντρώσεις των EDCs και των NSAIDs που έχουν ανιχνευθεί στις εκροές υγρών αποβλήτων και στο υδάτινο περιβάλλον κυμαίνονται από μερικά ppt (parts per trillion) έως κάποια ppb (parts per billion), αλλά ακόμη και αυτές οι χαμηλές συγκεντρώσεις είναι ικανές να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στην άγρια ζωή και ιδιαίτερα στους υδρόβιους οργανισμούς (Jackson & Sutton, 2008; Zhao et al., 2009). Ως αποτέλεσμα της έκθεσης των οργανισμών στις ουσίες αυτές, έχει αποδειχθεί πως είναι η εμφάνιση αλλαγών στην αναπαραγωγική ικανότητα, η μείωση του σπερματικού επιπέδου, η καρκινογένεση, με συχνότερη την εμφάνιση καρκίνου των όρχεων και του μαστού, και η τερατογένεση. Το πρόβλημα της ενδοκρινικής διαταραχής (ED) υφίσταται από τις αρχές του 1900, αλλά πρόσφατα αυτό το φαινόμενο έχει μετατραπεί σε ένα σημαντικό περιβαλλοντικό και ιατρικό ζήτημα, δημιουργώντας ένα τεράστιο ενδιαφέρον στην παγκόσμια επιστημονική κοινότητα και τα μέσα μαζικής ενημέρωσης (Birkett & Lester, 2003).

Η απομάκρυνση των EDCs κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες, όπως την κατάσταση των μικροοργανισμών, τον εγκλιματισμό της βιομάζας, το ποσοστό επιβάρυνσης του εισερχόμενου φορτίου, τη διαλυτότητα τους, τους συντελεστές κατανομής τους και τις περιβαλλοντικές συνθήκες (Birkett & Lester, 2003; Tan et al., 2007).

Οι συγκεντρώσεις των EDCs μειώνονται σημαντικά κατά το στάδιο της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας, ενώ δεν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ αυτής και της απορροής από τη δεξαμενή τελικής καθίζησης. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι ο αντιδραστήρας (bioreactor)

αποτελεί σημαντικό μέρος της απομάκρυνσης των ουσιών αυτών από τα υγρά απόβλητα, ενώ η δεξαμενή καθίζησης παρόλο που διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση της ύλης, δεν συμβάλλει στην απομάκρυνση των EDCs (Tan et al, 2007). Ωστόσο, σε αντίθεση με τα EDCs, τα NSAIDs έχουν μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (>90% έναντι <50%), πιθανόν εξαιτίας της μικρής υδροφοβικότητας αυτών ($\log K_{ow} < 3$) (Nakada et al., 2006). Στον πίνακα 10 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι βασικές χρήσεις και οι επιπτώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών στο περιβάλλον.

Πίνακας 4. 1: Γενικά χαρακτηριστικά των EDCs

EDCs	Χρήσεις	Επιρροή ορμονικών συστημάτων	Επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον
NP	Ως προϊόν υποβάθμισης των alkyphenol ethoxylates, απολυμαντικό, απορρυπαντικό, ως προσθετικό υλικό στα χρώματα, φυτοφάρμακο	Οιστρογόνα	Αποτελεί βασική πρωτεΐνη των αυγών της πέστροφας & μειώνει την παραγωγή αυγών στα θηλυκά zebrafish.
TCS	Αντιβακτηριδιακή δράση, χρήση σε υγρά σαπούνια, οδοντόπαστες και σε πολλά άλλα προϊόντα & φυτοφάρμακα	Οιστρογόνα, θυρεοειδής, ανδρογόνα	Σε συνδυασμό με τις φυσικές ορμόνες του θυρεοειδή αυξάνει το ρυθμό μεταμόρφωσης, παράγει αδύναμα οιστρογόνα στο Ιαπωνικό medaka fry (<i>Oryzias latipes</i>) & αδύναμη αντι-οιστρογόνο δράση στον αρσενικό βάτραχο της Ν.Αφρικής <i>Xenopus laevis</i> .
BPA	Συστατικό των πολυκαρβονικών πλαστικών, συγκολλητικό μεταλλικών δοχείων (κονσερβών, αλουμινένιων κουτιών αναψυκτικών), ως οδοντικό υλικό στεγανοποίησης	Οιστρογόνα, θυρεοειδής	Έκθεση των αρσενικών ατόμων της καφέ πέστροφας σε συγκεντρώσεις 1.75, 2.40, 5.00 $\mu\text{g/L}$ υποβαθμίζουν την ποιότητα των σπερμάτων, ενώ στα θηλυκά άτομα μειώνεται ή παρεμποδίζεται η παραγωγή ωαρίων.

(Πηγή: Jackson & Sutton, 2008).

4.1. NONYLPHENOL - (NP)

Η nonylphenol (NP) (Σχήμα 1) ανήκει στην ομάδα των αλκυλοφαινόλων (alkylphenols). Οι αλκυλοφαινόλες γενικότερα είναι αλκύλια συνδεδεμένα με φαινολικούς δακτυλίους. Με την τιμή της $\log K_{ow}$ να κυμαίνεται από 4,17-4,48 οι ουσίες αυτές εμφανίζουν λιποφιλική συμπεριφορά και έχουν την τάση σε υδατικό περιβάλλον να δεσμεύονται στη στερεή φάση. Η NP έχει οιστρογόνο δράση και η δράση της αυτή εξαρτάται από τη φύση του υποκαταστάτη στο αλκύλιο (Birkett and Lester, 2003). Εμφανίζεται κυρίως ως ενδιάμεσο προϊόν της βιοαποδόμησης των alkylphenol polyethoxylates (APnEOs) και θεωρείται πιο ανθεκτική και τοξική από τα παράγωγά της. Η κατανάλωση των APnEOs στη δυτική Ευρώπη υπολογίζεται περίπου στους 92.000 τόνους ετησίως. Επίσης, η NP συγκαταλέγεται μεταξύ των ουσιών προτεραιότητας της Οδηγίας 2000/60/EEK (Voutsas et al., 2006).



Σχήμα 4. 1: Χημική δομή της NP (Voutsas et al., 2006).

4.1.1. Πηγές και χρήσεις

Καθώς δεν υπάρχουν γνωστές φυσικές πηγές της NP, η διαδεδομένη παρουσία της στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Οι αλκυλοφαινόλες και τα παράγωγά τους (alkylphenol ethoxylates) αποβάλλονται μέσω του αποχετευτικού δικτύου και καταλήγουν στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων.

Οι επιφανειοενεργές ενώσεις έχουν κυρίαρχη χρήση στα καθαριστικά. Σημαντικότερο ενδιαφέρον, όσον αφορά την διαταραχή του ενδοκρινικού συστήματος, προκαλούν οι αλκυλοφαινόλες και κυρίως οι ενώσεις της NP. Οι κύριες χρήσεις τους αφορούν κατά βάση τη βιομηχανία, το εμπόριο και τον οικιακό τομέα καθώς χρησιμοποιούνται ως απορρυπαντικά και απολυμαντικά, γαλακτοματοποιητές, διαλυτοποιητές ή ως ουσίες που επιταχύνουν την διαλυτότητα (Voutsas et al., 2006). Οι πιθανές δίοδοι εισόδου της NP στο περιβάλλον είναι πολλές μέσω της παραγωγής, χρήσης και απόρριψης των προϊόντων της. Ακόμη το εύρος των εφαρμογών της σε όλα αυτά τα προϊόντα, πιθανώς να υποδεικνύει την άμεση έκθεση του ανθρώπου στην NP. Η χρήση μικροβιοκτόνων, καθαριστικών και απολυμαντικών που χρησιμοποιούνται στη συσκευασία των τροφίμων αφήνουν υπολείμματα της ουσίας στα τρόφιμα. Πρόσφατη έρευνα σε σειρά τροφίμων, όπως το μητρικό γάλα, κατέδειξε υπολείμματα της nonylphenol. Η παρουσία αυτής αλλά και άλλων ξενοοιστρογόνων σε

τρόφιμα δημιουργεί αυξημένη ανησυχία, καθώς αυτές οι χημικές ενώσεις έχουν την τάση να βιοσυσσωρεύονται (Birkett & Lester, 2003). Η NP έχει προστεθεί στη λίστα των ουσιών προτεραιότητας της Ευρωπαϊκής Οδηγίας για τα νερά (Water Framework Directive) και έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ανίχνευσης στη λυματολάσπη τα 50 µg/g.

Πίνακας 4. 2: Πηγές και συγκεντρώσεις της NP (Birkett & Lester, 2003)

Πηγή	Συγκεντρώσεις
Απορρυπαντικά	0.28 % (w/w)
Αποσμητικά	1-3 % (w/w)
Καλλυντικά	0.1-10 % (w/w)
Προϊόντα μαλλιών	1-30 % (w/w)
Βαφές	0.6-3 % (w/w)
Βιοκτόνα	<1-20 % (w/w)
Φαγητό	0.1-19.4 µg/Kg
Εκροές κλωστοϋφαντουργίας	2.68-23.3 µg/L
Εκροές χαρτοβιομηχανίας	0.02-26.2 µg/L

4.1.2. Συγκεντρώσεις στο περιβάλλον

Τα επίπεδα της NP στο περιβάλλον ποικίλουν. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις της NP σε φυσικά νερά παρατηρούνται κοντά στις εκροές μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, στις βιομηχανίας χαρτοπολτού, καθώς και στις περιοχές βαριάς βιομηχανίας. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η μέγιστη συγκέντρωση ανιχνεύθηκε στην Ελβετία στον ποταμό Glatt τα έτη 1983-1986 (0.3-45 µg/L), ενώ η ελάχιστη βρέθηκε στο Ηνωμένο Βασίλειο στα ποτάμια του ανατολικού και δυτικού Sussex (<0.0008 µg/L). Ωστόσο, σε επόμενη μελέτη το 2004 στον ποταμό Glatt οι συγκεντρώσεις της NP μειώθηκαν σημαντικά στα 0.068-0.326 µg/L, εξαιτίας του περιορισμού της χρήσης αντίστοιχων ουσιών (NPnEOs) στη χώρα.

Όσον αφορά τα απόβλητα που εκρέουν από την υφαντουργία και τη βιομηχανία χαρτοπολτού, η NP κυμαίνεται κατά μέσο όρο από 2.68-13.3 µg/L και από 0.02-26.2 µg/L, αντίστοιχα (Birkett & Lester, 2003). Στο Ηνωμένο Βασίλειο οι συγκεντρώσεις της NP στην εκροή των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων κυμαίνονται από μικρότερες από 0,02-330 µg/L, ενώ οι συγκεντρώσεις σε επιφανειακά νερά στο Ηνωμένο Βασίλειο κυμαίνονται από μικρότερες από 0.02 έως 59 µg/L. Στις Ηνωμένες Πολιτείες σε ιζήματα ποταμών από 30 περιοχές κατάντη εκροών βιομηχανικών και αστικών λυμάτων, βρέθηκαν συγκεντρώσεις από μη ανιχνεύσιμες έως 2.96 mg/Kg. Σημαντικές συγκεντρώσεις της NP ανιχνεύονται και στην

λύ των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων. Η διαρροή στραγγιδίων από χώρους διάθεσης της ύλης και η εφαρμογή αυτής σε αγροτικές εκτάσεις, πιθανώς να προκαλέσει τη ρύπανση του χερσαίου περιβάλλοντος (Birkett & Lester, 2003).

4.1.3. Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

Η NP πολλές φορές ανιχνεύεται στα υγρά απόβλητα χωρίς να ανιχνεύεται στα εμπορικά προϊόντα. Αυτό υποδεικνύει πως λαμβάνει χώρα μερική αποδόμηση των αιθοξυλιωμένων φαινολών (NPEOs), πριν τα απόβλητα φθάσουν στη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. Η θερμοκρασία έχει μεγάλη επίδραση στην απομάκρυνσή τους στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, καθώς η αυξημένη θερμοκρασία το καλοκαίρι αυξάνει την απόδοση της απομάκρυνσης σε σχέση με το χειμώνα. Ο ρυθμός μεταβολισμού των μικροοργανισμών μειώνεται σε ψυχρότερες θερμοκρασίες και επομένως η βιοαποδόμηση, η οποία αποτελεί τον βασικότερο τρόπο απομάκρυνσης της NP, ελαττώνεται. Ο χρόνος εγκλιματισμού αντίστοιχα αυξάνει σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις της NP (Birkett & Lester, 2003; Pothitou & Voutsas, 2008). Γενικά, σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων μεγάλης κλίμακας αναμένεται μεγαλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση, λόγω της μεγαλύτερης ποικιλότητας στον πληθυσμό των μικροοργανισμών, αλλά και της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας θρεπτικών.

Όσον αφορά την απομάκρυνση της NP και των ολιγομερών της NP1E0 και NP2E0 σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, οι Pothitou & Voutsas (2008) παρατήρησαν υψηλούς ρυθμούς απομάκρυνσης που άγγιζαν το 86- 99%. Συγκριμένα, σε μονάδα επεξεργασίας αστικών αποβλήτων μέσης δυναμικότητας της Θεσσαλονίκης, ανιχνεύθηκαν συγκεντρώσεις στα εισερχόμενα απόβλητα 545-3022 ng/L, 466-4025 και 490-2670 ng/L, αντίστοιχα. Ομοίως, οι συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών στη διαλυτή φάση των εισερχόμενων αποβλήτων, σε βιομηχανία κλωστοϋφαντουργίας της Θεσσαλονίκης, βρέθηκαν ίσες με 1.16 μg/L για τη NP, 7.9 μg/L για τη NP1E0 και 10.5 για τη NP2E0, ενώ στα επεξεργασμένα απόβλητα ήταν 0.54 μg/L για τη NP, 0.71 μg/L για τη NP1E0 και 0.61 μg/L για τη NP2E0, αντίστοιχα. Ωστόσο, σε βυρσοδεψείο της περιοχής ανιχνεύθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά την εκροή των λυμάτων από τη μονάδα επεξεργασίας, συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις των εισερχόμενων λυμάτων (433 μg/L (65) για τη NP, 167 μg/L (15.4) για τη NP1E0 και 52 μg/L (12.5) για τη NP2E0). Συμπεραίνεται επομένως, ότι η απομάκρυνση αυτών από τα λύματα των κλωστοϋφαντουργείων κρίνεται ικανοποιητική, κάτι που όμως δεν συμβαίνει και με τα λύματα των βυρσοδεψείων. Αυτά, εξαιτίας του υψηλού φορτίου οργανικών και εννευλιόφαινολικών ενώσεων, λιπαρών ουσιών και ελαίων, απαιτούν μεγαλύτερη διάρκεια εγκλιματισμού των μικροοργανισμών, καθώς κατά την επεξεργασία τους οι μακριές αλυσίδες των NPEOs

διασπώνται σε ενώσεις με μικρότερο αριθμό αιθοξυ-ομάδων (NP1E0, NP2E0) και εννευλιόφαινολικών ενώσεων, οι οποίες είναι ανθεκτικότερες στη βιοαποδόμηση.

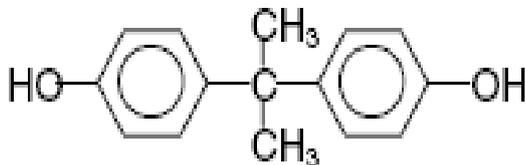
Αντίστοιχα, οι Stasinakis et al., (2008) σε μελέτη τους σε 8 ελληνικές μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ανίχνευσαν κατά την είσοδο συγκεντρώσεις NP μικρότερες των 0.03 έως 1.04 µg/L, NP1EO μεταξύ 0.35 και 20.8 µg/L και NP2EO από 0.17 έως 13.4 µg/L. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι συγκρίσιμες με αυτές που βρέθηκαν κατά τη βιβλιογραφική ανασκόπηση (Fauser et al., 2003; Planas et al., 2002). Οι Nakada et al. (2006) ανέφεραν συγκεντρώσεις της NP μεταξύ 0.3-10 µg/L στα εισερχόμενα απόβλητα, ενώ η απομάκρυνση της κυμάνθηκε μεταξύ 61-75%. Τα συγκεκριμένα ποσοστά απομάκρυνσης είναι χαμηλότερα από αυτά που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες (Fauser et al., 2003), γεγονός που αποδίδεται στην πιθανή αυξημένη παραγωγή της NP κατά την βιοαποδόμηση των NPEOs εντός της μονάδας. Οι Fauser et al. (2003) και οι Planas et al., (2002) σε έρευνά τους σε μονάδες επεξεργασίας λυμάτων επιβεβαίωσαν πως η NP και τα oligομερή της βιοαποδομούνται κατά 80%, ενώ συνολικά απομακρύνεται ποσοστό ίσο με 96-98%, καθώς το 16-18% φαίνεται να δεσμεύεται στην ιλύ.

4.2. BISPHEENOL A - (BPA)

Η χημική δομή των υδροξυλιωμένων διφαινυλ-αλκανίων (bisphenols) αποτελείται από 2 φαινολικούς δακτυλίους που ενώνονται με το κεντρικό άτομο του άνθρακα (Σχήμα 2). Οι δισφαινόλες που έχουν ως ομάδες υποκατάστασης υδροξύλια (π.χ Bisphenol A) και γωνιώδη διαμόρφωση είναι κατάλληλες για δημιουργία δεσμών υδρογόνου στα σημεία υποδοχής των οιστρογόνων. Η συγκεκριμένη ιδιότητα των δισφαινολών εξαρτάται από το μήκος και τα χημικά χαρακτηριστικά των υποκατάστατων που ενώνονται με το κεντρικό άτομο άνθρακα.

Η BPA αποτελεί παράδειγμα φαινολικής ένωσης, η οποία αποτελεί ένα καλό υπόστρωμα για τα *lignolytic* (λιγνολυτικά) ένζυμα που έχουν την ικανότητα αποδόμησης της λιγνίνης. Εξαιτίας της οιστρογονικής της δράσης και της επίδρασής της στο γυναικείο αναπαραγωγικό σύστημα, ταξινομείται στους ενδοκρινικούς διαταρράκτες (Perez et al., 1998; Kim & Nicell, 2005). Μελέτες έχουν αποδείξει ότι η έκθεση στη BPA μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη διαφόρων μορφών καρκίνου (προστάτη, καρκίνος των όρχεων και του μαστού), στη μείωση των ανθρώπινων σπερματικών επιπέδων, στην ετεροφυλία των οργανισμών, σε αλλαγές των ανοσοποιητικών λειτουργιών και στη μειωμένη γονιμότητα στα πουλιά, τα ψάρια και τα θηλαστικά (Glezer, 2003; Zafra et al., 2003, Kim & Nicell, 2005).

Έχει μοριακό βάρος 228.9 και η τιμή του log Kow είναι 3.4, αποδεικνύοντας την υδρόφοβη δράση της, καθώς και την ικανότητα δέσμευσης της από τα ιζήματα του υδάτινου περιβάλλοντος (Birkett and Lester, 2003).



Σχήμα 4. 2: Χημική δομή της Bisphenol A (Voutsas et al., 2006)

4.2.2. Πηγές και χρήσεις

Οι κυριότερες πηγές διάθεσης της BPA στο περιβάλλον αναμένεται να είναι οι εκροές και οι εκπομπές των δραστηριοτήτων παραγωγής και χρήσης της ουσίας. Η BPA είναι ένα μονομερές που χρησιμοποιείται ως ακατέργαστο υλικό για την παραγωγή του 96% πολυανθράκων και εποξικών ρητινών παγκοσμίως. Χρησιμοποιείται επίσης, ως σταθεροποιητικό υλικό στα πλαστικά, ως αντιοξειδωτικό στην παραγωγή ενδυμάτων, σε σκόνη που προορίζεται για βάψιμο, ως επιβραδυντικό καύσεων, καθώς και ως προσθετικό στο θερμικό χαρτί (Birkett & Lester, 2003; Voutsas et al., 2006; Pothitou & Voutsas, 2008). Τα πλαστικά και οι ρητίνες που κατασκευάζονται από την BPA χρησιμοποιούνται για πακετάρισμα τροφίμων, ποτών, γάλακτος, παιδικών τροφών, για την εσωτερική κάλυψη μεταλλικών δοχείων, για καπάκια μπουκαλιών και για την κατασκευή οδοντικών ρητινών (Maffini et al., 2006; Jackson & Sutton, 2008). Σχεδόν το 30% της παγκόσμιας παραγωγής εμφανίζεται στην Ευρωπαϊκή Ένωση, ενώ η ετήσια κατανάλωση BPA στην Ευρώπη υπολογίζεται στους 680.000 τόνους.

Οι πιο πιθανές οδοί έκθεσης του ανθρώπου στη BPA είναι η εισπνοή και η δερματική επαφή εργατών που απασχολούνται στην παρασκευή, χρήση, μεταφορά και συσκευασία της ένωσης ή τη χρήση των εποξικών χρωμάτων. Η BPA έχει άμεση τοξικότητα στα ανθρώπινα κύτταρα. Στον άνθρωπο η απορρόφηση BPA μέσω του δέρματος έχει δείχθει ότι προκαλεί εκτεταμένες βλάβες στο συκώτι, τα νεφρά, τη σπλήνα, το πάγκρεας και του πνεύμονες. Πρόσφατα έγινε γνωστό πως η BPA διαταράσσει τις λειτουργίες του ενδοκρινικού συστήματος και επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις στις λειτουργίες της αναπαραγωγής του ανθρώπου και των ζώων (Nakagawa & Tayama, 2000).

4.2.3. Συγκεντρώσεις στο περιβάλλον

Η BPA διαφεύγει κατά κύριο λόγο στο περιβάλλον, μέσω των εκροών και των αέριων εκπομπών από την παραγωγή και χρήση της στον οικιακό και βιομηχανικό τομέα. Περίπου 100 τόνοι αυτής απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα κάθε έτος κατά τη διάρκεια παραγωγής της (Birkett & Lester, 2003; Maffini et al., 2006; Voutsas et al., 2006). Συγκεντρώσεις BPA έχουν βρεθεί σε αερολύματα και σε μόρια σκόνης, καθώς επίσης σε επιφανειακά και πόσιμα ύδατα (Berkner et al., 2004; Maffini et al., 2006).

Σύμφωνα με έρευνες, όταν η BPA χρησιμοποιείται για κάλυψη του εσωτερικού μεταλλικών δοχείων που περιέχουν φαγητό, καταφέρνει να εισχωρήσει μέσα στο προϊόν και να αποκτήσει τη δραστικότητα οιστρογόνου. Τα δοχεία αυτά περιέχουν τη μεγαλύτερη ποσότητα BPA, καθώς έχει βρεθεί ποσότητα 80 µg/Kg μέσα σε κονσερβοποιημένο φαγητό, ποσότητα αρκετά μικρότερη από το μέγιστο επιτρεπτό όριο της Ε.Ε. (3 mg/Kg) (Birkett & Lester, 2003).

Καθώς η ουσία αυτή χρησιμοποιείται ευρέως σε νοικοκυριά και βιομηχανίες, είναι αναμενόμενη η παρουσία της στα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα, στις εκροές επεξεργασμένων λυμάτων, στην επεξεργασμένη ιλύ, καθώς και στους χώρους υγειονομικής ταφής. Ωστόσο, οι βιομηχανίες αποτελούν την κυριότερη πηγή της BPA στο περιβάλλον. Στον πίνακα 12 παρατίθενται οι πηγές της BPA στο περιβάλλον με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους.

Πίνακας 4. 3: Πηγές και συγκεντρώσεις της BPA (Πηγή: Birkett & Lester, 2003).

Πηγή	Συγκεντρώσεις
Επιφανειακά νερά	0.0005-0.41 µg/L
Ιζήματα	0.01-0.19 µg/g
Εκροές επεξεργασμένων αποβλήτων	0.018-0.701 µg/L
Ιλύς στη φάση καθίζησης	0.04-1.27 µg/g

4.2.4. Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

Η BPA απομακρύνεται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο της ενεργού ιλύος. Ο χρόνος εγκλιματισμού που απαιτείται είναι μικρός και έχει παρατηρηθεί αφαίρεση της ουσίας έως και 99%. Οι 2 κύριοι μεταβολίτες που παράγονται είναι το 2,2- bis (hydroxyphenyl) -1-propanol και το 2,3 – bis (4-hydroxyphenyl) -1,2 – propanediol (Birkett & Lester, 2003).

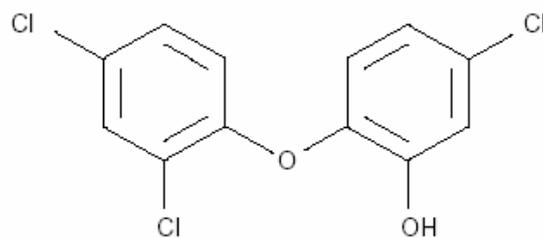
Η απομάκρυνση της BPA από τα υγρά απόβλητα κυμαίνεται σε γενικές γραμμές μεταξύ 66-97 % (Pothitou & Voutsas, 2008). Σύμφωνα με τον Stasinaki et al. (2008), η BPA στην ιλύ

των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων της Ελλάδος κυμαίνεται πάνω από 1.75 µg/g. Ωστόσο, οι Pothitou & Voutsas (2008) σε έρευνά τους σε μονάδα αστικών λυμάτων της Θεσσαλονίκης βρήκαν συγκεντρώσεις 0.003 ng/g στην ιλύ, ενώ στην είσοδο και στην έξοδο των υγρών αποβλήτων ανίχνευσαν συγκεντρώσεις 0.468-0.857 µg/L και 0.002-0.048 µg/L, αντίστοιχα, οι οποίες αποτελούν από τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις της βιβλιογραφίας (Tan et al., 2007). Οι χαμηλές συγκεντρώσεις της BPA στην ιλύ και στα στερεά (0.0004 µg/g) της συγκεκριμένης μονάδας, οφείλονται πιθανόν στην υδροφιλία της ουσίας. Ομοίως, οι Stasinakis et al., (2008) σε ελληνικές μονάδες επεξεργασίας αστικών αποβλήτων ανίχνευσαν χαμηλές συγκεντρώσεις BPA τόσο στην είσοδο (0.14-2.14 µg/L), όσο και στην έξοδο (0.14-1.10 µg/L). Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις της διαλυτής BPA στα βιομηχανικά απόβλητα, έχει βρεθεί τιμή εισόδου στη μονάδα κλωστοϋφαντουργείου ίση με 0.128 µg/L και τιμή εξόδου 0.035 µg/L. Ωστόσο, σε βυρσοδεψείο παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας από 0.188 µg/g σε 1.00 µg/L (Pothitou & Voutsas, 2008).

4.3. TRICLOSAN - (TCS)

Η Triclosan [5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)phenol] (Σχήμα 3) είναι μέλος μιας μεγαλύτερης ομάδας πολυχλωριωμένων, αρωματικών ενώσεων διπλού πυρήνα που συχνά συνδέονται με αρνητικές επιπτώσεις για τον άνθρωπο και το περιβάλλον (Heidler & Halden, 2006). Αποτελεί μία προσροφητική, μη ιονική τασιενεργή ουσία με αντιμικροβιακό και απολυμαντικό χαρακτήρα ευρέος φάσματος, η οποία εμποδίζει το ένζυμο enoyl-acyl, μεταφορέα της πρωτεΐνης ρεδουκτάσης (ENR), να μπλοκάρει τη βιοσύνθεση λιπιδίων (Hua et al., 2005). Παρουσιάζει επίσης, βακτηριοστατική δράση ενάντια στα gram-αρνητικά και gram-θετικά βακτηρίδια, στους μύκητες και στις ζύμες. Είναι μία σχετικά μικρή ένωση, με μοριακό βάρος 289.5 g/mol.

Όσον αφορά τις φυσικοχημικές ιδιότητές της, η TCS είναι αδιάλυτη στο νερό και υδρολυτικά σταθερή. Πρόκειται για λιποφιλική ένωση με $pK_a=7.8$ και σχετικά υψηλό συντελεστή κατανομής οκτανόλης/νερού ($\log K_{ow}$) ίσο με 5.4, καθώς και μικρή διαλυτότητα στο νερό ίση με 10 mg/L στους 20°C (Singer et al., 2002). Η τριχλωριωμένη διπυρηνική στρωματική δομή της παρουσιάζει ομοιότητες με τοξικές ενώσεις, όπως οι διοξίνες (Heidler & Halden, 2006).



Σχήμα 4. 3: Χημική δομή του Triclosan (Sabaliunas et al., 2003).

4.3.1. Πηγές και χρήσεις

Βασικές πηγές του TCS στο περιβάλλον αποτελούν οι εκπλήσσεις καταναλωτικών προϊόντων προσωπικής φροντίδας, μέσω του αποχετευτικού συστήματος κατά τη φυσιολογική τους χρήση. Καλλυντικά προϊόντα, όπως οι οδοντόκρεμες, τα στοματικά διαλύματα, τα σαπούνια, τα σαμπουάν, τα αποσμητικά, οι κρέμες και οι λοσιόν περιποίησης του δέρματος περιέχουν συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0,1-0,3% (Sabaliunas et al., 2003). Το TCS χρησιμοποιείται επίσης, σε κλωστοϋφαντουργικά προϊόντα, όπως αθλητικά ρούχα, λευκά είδη, παπούτσια και στους τάπητες.

Σύμφωνα με επιστημονικές εκτιμήσεις, η χρήση του TCS, καθώς και παρόμοιων βιοκτόνων ουσιών παγκοσμίως, αυξάνεται ετησίως με ρυθμό 5,4%, καθώς μόνον την Ευρώπη παράγονται ετησίως περίπου 350 τόνοι για εμπορικούς σκοπούς, ενώ στις Η.Π.Α. περισσότεροι από 300 τόνοι απορρίπτονται κάθε χρόνο στα απόβλητα (Heidler & Halden, 2006; Singer et al., 2002; Halden & Paull, 2005). Ωστόσο, όσον αφορά την ανθρώπινη ασφάλεια, η συγκέντρωση του TCS που περιέχεται στα καταναλωτικά προϊόντα δεν το καθιστά έντονα τοξικό ή καρκινογόνο ή τερατογενές ή υπεύθυνο για ενοχλήσεις στα μάτια και το δέρμα (McAvoy et al., 2002).

4.3.2. Συγκεντρώσεις στο περιβάλλον

Ως συστατικό καταναλωτικών προϊόντων μεταφέρεται μέσω των αποβλήτων στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και κατά συνέπεια στο περιβάλλον. Ανιχνεύεται κατά κύριο λόγο σε επιφανειακά νερά, σε ιζήματα, καθώς και στα υγρά απόβλητα και στην ιλύ μονάδων επεξεργασίας. Ιδιαίτερη ανησυχία προκαλεί όχι μόνο η παρουσία της ουσίας στη φύση, κοντά σε εγκαταστάσεις υγρών αποβλήτων, αλλά και στο μητρικό γάλα.

Σύμφωνα με τους Hua et al. (2005) ποσότητες TCS έχουν ανιχνευθεί στο πλάσμα αίματος διάφορων ειδών ψαριών στον ποταμό του Ντιτρώιτ. Επιπρόσθετα, σύμφωνα με έρευνα των Kolpin et al., (2002) σε 139 ποτάμια των Η.Π.Α., το TCS λόγω της ευρείας χρήσης του, συγκαταλέχθηκε ανάμεσα στις επτά πιο συχνά ανιχνεύσιμες ουσίες, με μέση συγκέντρωση τα 0.14 µg/L και μέγιστη τα 2.3 µg/L. Επιπρόσθετα, συγκαταλέγεται μεταξύ των δέκα πρώτων

μολυσματικών υδατικών παραγόντων των Η.Π.Α. σε ένα σύνολο 95 ουσιών (Heidler & Halden, 2006).

Όσον αφορά τα καλλυντικά προϊόντα, η συγκέντρωση του TCS κυμαίνεται μεταξύ 0,1–0,3% (Singer et al., 2002; Pothitou & Voutsas, 2008). Υπό τις τυπικές συνθήκες χρήσης, αυτά τα υλικά απορρίπτονται στα συστήματα αποχέτευσης και γίνονται μέρος των οικιακών και βιομηχανικών αποβλήτων τα οποία μεταφέρονται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Federle et al., 2002; Hua et al., 2005).

Το TCS ως φωτοευαίσθητη ουσία μειώνεται σημαντικά με τη δράση της ακτινοβολίας, όπως αποδείχθηκε κι από τα πειράματα των Hua et al. (2005), στα οποία συγκεντρώσεις 80 ng/L μειώθηκαν κατά 22% μετά τη δράση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας. Κατά την παραμονή του στο περιβάλλον, το TCS αποδομείται ή απομακρύνεται από την υδατική φάση με διάφορους μηχανισμούς, οι σημαντικότεροι των οποίων είναι ηπτητικοποίηση, η φωτόλυση, η προσρόφηση στα ιζήματα και η βιοαποδόμηση. Παρόλη τη σταθερότητα της ουσίας, φωτολύεται με εκτιμώμενο χρόνο ημιζωής, στο φυσικό ηλιακό φως, μικρότερο από 1 ώρα (Sabaliunas et al., 2003).

Πίνακας 4. 4: Πηγές και συγκεντρώσεις του TCS (Πηγή: Singer et al., 2002; Bester, 2003).

Πηγή	Συγκεντρώσεις
Υγρά Απόβλητα στην είσοδο	0.07-14000 µg/l
Ιλύ στη Φάση καθίζησης	10 µg/g
Ποτάμια	50-2300 ng/l
Ιζήματα	1-35 µg/kg
Θαλασσινό νερό	50-150 ng/l

4.3.3. Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

Όπως προαναφέρθηκε, τα νοικοκυριά αποτελούν τη βασικότερη πηγή του TCS στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Οι Singer et al. (2002) και Lindstrom et al. (2002) αναφέρουν συγκεντρώσεις TCS 0.042-0.213 µg/L και 0.07-0.65 µg/L αντίστοιχα, σε επτά μονάδες επεξεργασίας λυμάτων της Ελβετίας, ενώ οι McAnoy et al. (2002) 0.24-0.41 µg/L σε δυο μονάδες επεξεργασίας του Οχάιο των ΗΠΑ. Σύμφωνα με μελέτη των τελευταίων σε τέσσερις Πολιτείες των ΗΠΑ (West – Union, Columbus, Gleudale και LoveLand) η συγκέντρωση του TCS στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, κυμαινόταν μεταξύ 3.8 – 16.6 µg/L, ενώ στα τελικά απόβλητα μεταξύ 0.2–2.7 µg/L. Αντίστοιχα, σε ελληνικές μονάδες επεξεργασίας βρέθηκαν συγκεντρώσεις TCS στα εισερχόμενα απόβλητα ίσες με 0.17-23.9 µg/L, ενώ στα εξερχόμενα μικρότερες από 0.13 έως 6.88 µg/L. Επίσης, ποσότητες TCS έχουν αναφερθεί σε επιφανειακά ύδατα και ιζήματα. Οι Hua et al. (2005) υποστηρίζουν ότι περίπου 35-96 mg της ουσίας την

ημέρα ανά χίλιους κατοίκους διαφεύγουν μέσω των επεξεργασμένων αποβλήτων και καταλήγουν στα επιφανειακά ύδατα.

Το TCS είναι λιπόφιλη ένωση, μεγάλο μέρος της οποίας διασπάται στα οργανικά υλικά από τα οποία αποτελείται και καταλήγει στη λάσπη. Σύμφωνα με τους Lee et al. (2003) το TCS εντοπίστηκε σε 35 δείγματα λυματολάσπης με μέση συγκέντρωση τα 12.5 μg/g (ξηρό βάρος), ενώ στην ιλύ ελληνικών μονάδων επεξεργασίας λυμάτων κυμαίνεται από 0.19-9.85 μg/g (Stasinakis et al., 2008). Άλλες μελέτες στο Οχάιο των Η.Π.Α. αναφέρουν συγκεντρώσεις TCS σε χωνομένη ιλύ 530–15600 μg/kg (McAvoy et al., 2002).

Γενικότερα, βάση των βιβλιογραφικών αναφορών όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του TCS στις εκροές των μονάδων επεξεργασίας λυμάτων, καταγράφονται τιμές που κυμαίνονται από 35 έως 2700 ng/L (McAvoy et al., 2002, Singer et al., 2002, Sabaliunas et al., 2003, Hua et al., 2005). Επιπρόσθετα, όλοι οι ενδοκρινικοί διαταράκτες απομακρύνονται σε ικανοποιητικό βαθμό από τις μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών αλλά και βιομηχανικών αποβλήτων, με εξαίρεση τις μονάδες επεξεργασίας των βυρσοδευείων, όπου παρατηρείται αύξηση των συγκεντρώσεων όλων των EDCs στην τελική εκροή σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις αυτών στην είσοδο της μονάδας. Για το λόγο αυτό τα βυρσοδευεία θεωρούνται ως η βασική πηγή EDCs στα επιφανειακά νερά (Pothitou & Voutsas, 2008).

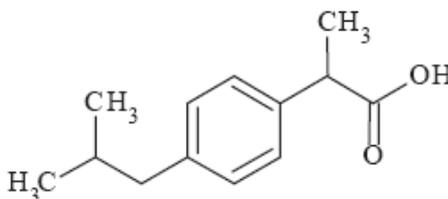
Γενικά, έχει παρατηρηθεί απομάκρυνση του triclosan στις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ίση με $91 \pm 6\%$, της bisphenol $87 \pm 7\%$ και της NP1EO ίση με $91 \pm 7\%$. Όμοια ποσοστά απομάκρυνσης έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία από τους Nakada et al., (2006) και Gomez et al., (2007). Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις της nonyphenol μετά την επεξεργασία των αποβλήτων, ποικίλει εξαιτίας της μετατροπής της κατά τη διάρκεια της διαδικασίας της ενεργούς ιλύος (Stasinakis et al., 2008).

4.4 IBUPROFEN – (IBF)

Η ιβουπροφαίνη, ή αλλιώς το (rac)-2-(4-ισο-βουτύλ-φαίνυλ-) προπιονικό οξύ (Ibuprofen) είναι ένα χημικό παράγωγο του προπιονικού οξέος [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$] (Σχήμα 4). Αποτελείται από ένα φαινολικό δακτύλιο και ένα ασύμμετρο, υποκατεστημένο, άτομο άνθρακα που βρίσκεται στην πρώτη θέση του προπιονικού τμήματος παρουσιάζοντας έτσι οπτική ισομέρεια. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχουν δυο εαντιομερή της ένωσης, το (S) - (+) και το (R) - (-) (Σχήμα 4), στα οποία αντιστοιχούν διαφορετικές βιολογικές δράσεις και διαδικασίες μεταβολισμού. Τα επιθυμητά φαρμακολογικά αποτελέσματα οφείλονται σχεδόν αποκλειστικά στο S εναντιομερές, όμως ως φάρμακο χρησιμοποιείται η ρακεμική ένωση, διότι όπως έχει αποδειχθεί για τους ανθρώπους και τα άλλα ανώτερα θηλαστικά, το ανενεργό εναντιομερές,

(R)- (-) - IBF υποβάλλεται σε χειρόμορφη αντιστροφή για να παραγάγει το ενεργό εναντιομερές (S) - (+) (Buser et al., 1999).

Η IBF είναι ένα ασθενές οξύ με την τιμή του pK_a ίση με 4.91. Η τιμή του $\log K_{ow}$ είναι 3.97, που υποδηλώνει μια μέτρια υδρόφοβη ένωση με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, της τάξης των 21 mg/L (Jones et al, 2005). Έχει μοριακό βάρος 206.29 και ο χημικός της τύπος είναι C₁₃H₁₈O₂.



Σχήμα 4. 4: Χημική δομή της Ibuprofen (Sebok et al., 2008).

4.4.1 Χρήση και τοξικότητα της Ibuprofen

Η IBF είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (NSAID), με αναλγητική και αντιπυρετική δράση, που χρησιμοποιείται ευρέως στην αντιμετώπιση των ρευματικών αναταραχών, του πόνου, και του πυρετού. Έχει μια κατ' εκτίμηση ετήσια παγκόσμια παραγωγή αρκετών κιλοτόνων και είναι το τρίτο πιο δημοφιλές φάρμακο στον κόσμο. Πρόκειται για ένα φάρμακο που χορηγείται χωρίς ιατρική συνταγή ενώ επίσης έχει μια σχετικά υψηλή θεραπευτική δόση (600-1200 mg/d). Εκκρίνεται από τον ανθρώπινο οργανισμό σε έναν σημαντικό βαθμό (70-80% της θεραπευτικής δόσης) είτε με την πρωταρχική της χημική μορφή, είτε υπό μορφή κάποιων μεταβολιτών (Buser et al., 1999).

Λόγω της φαρμακευτικής της δράσης, η IBF δεν παρουσιάζει τοξική δράση στον ανθρώπινο οργανισμό, με εξαίρεση ίσως τις πιθανές παρενέργειες που παρουσιάζουν όλα τα NSAIDs ή αυτές που μπορεί να προκύψουν από υπερδοσολογία. Όσον αφορά την τοξικότητα της στο υδάτινο περιβάλλον λίγα πράγματα είναι γνωστά από την βιβλιογραφία. Οι Pomati et al. (2004) μελέτησαν τη δράση της IBF στην ανάπτυξη του κυανοβακτηρίου *Synechocystis sp.* και του μικρού φυτικού οργανισμού (duckweed) *Lemna minor* σε συγκεντρώσεις 1-1000 μg/L. Η ανάπτυξη των *Synechocystis* διεγέρθηκε έντονα σε όλες τις συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν (αύξηση 72% σε 10 μg/L), ενώ η αντίστοιχη της *Lemna minor* παρεμποδίστηκε κατά έναν τρόπο γραμμικό και ανάλογο της δόσης, παρουσιάζοντας μια μείωση 25% για συγκέντρωση της τάξης του 1 mg/L. Οι de Lange et al. (2006) σε παρόμοια μελέτη, παρατήρησαν επίσης σημαντική μείωση της δραστηριότητας στο βενθικό ασπόνδυλο *Gammarus pulex*, κατά την έκθεση του σε χαμηλές συγκεντρώσεις (10-100 ng/L) της εν λόγω ουσίας. Οι Flippin et al. (2007) σε μελέτη του *Oryzias latipes*, που εκτέθηκε για 6 εβδομάδες μέσω του νερού σε τρεις συγκεντρώσεις από 1 έως 100 μg/L, παρατήρησαν ότι η αυξανόμενη

έκθεση στην IBF αύξησε σημαντικά τον αριθμό αυγών ανά αναπαραγωγή, αλλά μείωσε τον αριθμό ωοτοκίας εντός της εβδομάδας. Καμία παθολογική ζημιά δεν ήταν εμφανής στους ιστούς των βραγχίων, του συκωτιού και των νεφρών των δειγμάτων από την υψηλότερη έκθεση. Τέλος, οι Anuradha & Pancharatna, (2009) μελετώντας την δράση της IBF σε έμβρυα του είδους *Danio rerio* (zebrafish), παρατήρησαν ότι η ανάπτυξή τους ανέχτηκε εύκολα τις χαμηλότερες δόσεις του φαρμάκου (1 και 5 µg/L), αλλά η έκθεση σε υψηλότερες δόσεις (>10 µg/L) προκάλεσε καθυστέρηση στην εξέλιξη, μειωμένο ποσοστό εκκόλαψης και ανάπτυξης, καρδιακές ανωμαλίες, δυσμορφία πτερυγίων και αλλαγές στη συμπεριφορά, καταλήγοντας στη θνησιμότητα του μεγαλύτερου μέρους των πειραματικών εμβρύων.

4.4.2 Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

Εξαιτίας της αυξημένης χρήσης της ibuprofen αποτελεί την πιο κοινά ανιχνεύσιμη ουσία στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων. Οι Nekada et al., (2006) μέτρησαν μέση ετήσια συγκέντρωση της ουσίας σε πέντε μονάδες του Τόκιο ίση με 0.669 µg/L, συγκέντρωση που αντιστοιχεί σε μια τάξη μεγέθους μικρότερη από αυτή που αναφέρθηκε στην Ελβετία, τη Φιλανδία, τη Σουηδία και την Ισπανία. Η χαμηλή αυτή συγκέντρωση οφείλεται πιθανόν στη μικρή κατανάλωση προϊόντων που περιέχουν την ibuprofen από τους κατοίκους της Ιαπωνίας, καθώς υπολογίζεται πως ανέρχεται σε 0.78 g ανά άτομο το έτος.

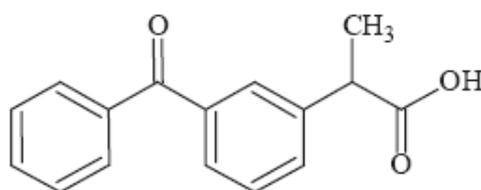
Όσον αφορά την ικανότητα απομάκρυνσης της ουσίας μετά την επεξεργασία των λυμάτων, χαρακτηρίζεται ιδιαίτερα υψηλή, καθώς αγγίζει το 90%. Ωστόσο, στη βιβλιογραφία έχουν αναφερθεί και χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης της τάξης του 30% σε αρκετές μονάδες επεξεργασίας με μικρότερο όμως χρόνο παραμονής των στερεών στη μονάδα (Clara et al., 2005).

4.5 KETOPROFEN-(KFN)

Η κετοπροφαίνη ή αλλιώς η ένωση (R,S) 2-(3-βενζοϋλιοφαινυλιο)-προπιονικό οξύ (Ketoprofen), είναι ένα χημικό παράγωγο του προπιονικού οξέος [CH₃CH₂COOH]. Το μόριο της αποτελείται από δυο φαινολικούς δακτυλίους συνδεδεμένους σε ένα κεντρικό μόριο άνθρακα, ενώ στο προπιονικό τμήμα περιέχει έναν ασύμμετρο άνθρακα, κάτι που σημαίνει ότι παρουσιάζει οπτική ισομέρεια (Σχήμα 5). Έχει επίσης ως ομάδες υποκατάστασης ένα μεθύλιο, ένα υδρογόνο και ένα καρβοξύλιο. Τα δυο εναντιομερή της ένωσης R- (-) και S - (+), παρουσιάζουν διαφορετική βιολογική δράση και ακολουθούν διαφορετικές μεταβολικές οδούς στους ζωντανούς οργανισμούς. Έχει αποδειχθεί ότι στα ανώτερα θηλαστικά όπως ο άνθρωπος, οι εναντιομερείς ενώσεις υποβάλλονται σε μεταβολική χειρόμορφη αντιστροφή

από την ανενεργό μορφή του R στη φαρμακολογικά ενεργή μορφή του S, έτσι ώστε το R-εναντιομερές να δρα ως προφάρμακο για το S-εναντιομερές (Abas & Meffin,1987).

Η KFN είναι μια άσπρη, μη υγροσκοπική ουσία που λιώνει στους 95°C αλλά θεωρείται σχεδόν αδιάλυτη στη θερμοκρασία των 20°C. Είναι ελεύθερα διαλυτή στην αιθανόλη, το χλωροφόρμιο, την ακετόνη, τον αιθέρα, και το ισχυρό αλκάλιο. Η τιμή του $\log K_{ow}$ είναι ίση με 3.12 κάτι το οποίο υποδηλώνει ότι πρόκειται για μια μέτρια υδρόφοβη ένωση με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, ενώ η τιμή του pK_a είναι ίση με 4.15, που φανερώνει την ασθενή οξύτητα των διαλυμάτων της. Έχει χημικό τύπο $C_{16}H_{14}O_3$, και μοριακό βάρος 254.281 g/mol (Hansch et al.,1995).



Σχήμα 4. 5: Χημική δομή της Ketoprofen (Sebok et al., 2008).

4.5.1 Χρήση και τοξικότητα της Ketoprofen

Η KFN είναι ένα ιδιαίτερα ισχυρό και ασφαλές στη χρήση, μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (NSAID), με αναλγητική και αντιπυρετική δράση. Σήμερα το φάρμακο είναι διαθέσιμο σε περίπου 80 χώρες, ενώ έχει εγκριθεί πρόσφατα τόσο για θεραπεία της ρευματοειδούς αρθρίτιδας όσο και της οστεοαρθρίτιδας. Πρόσφατες μελέτες έχουν καθιερώσει τη θεραπευτική ισοδυναμία της ένωσης με την ασπιρίνη, την ινδομεθακίνη και την ιμπουπροφένη για την αντιμετώπιση της ρευματοειδούς αρθρίτιδας, αλλά και με την ασπιρίνη για την οστεοαρθρίτιδα. Η KFN έχει σύντομη ημίσεια ζωής ($T_{1/2}$) σε συνδυασμό με απλό μεταβολισμό και ένα ευρύ φάσμα θεραπευτικής δράσης, ενώ παράλληλα δεν βιοσυσσωρεύεται με την κατανάλωση πολλαπλάσιων δόσεων. Τα χαρακτηριστικά αυτά συμβάλλουν στην ευκολία χορήγησης της ουσίας (Kantor, 1986). Στη βιβλιογραφική ανασκόπηση δεν βρέθηκαν στοιχεία που να αφορούν τη βιοτοξική δράση της KFN στο φυτοπλαγκτόν, το ζωοπλαγκτόν αλλά και τα ψάρια.

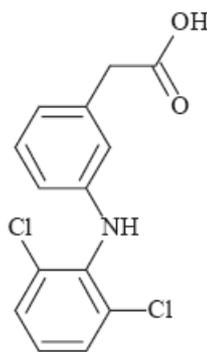
4.5.2. Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με τους Nekada et al., (2006) οι συγκεντρώσεις της KFN που ανιχνεύθηκαν σε πέντε μονάδες επεξεργασίας του Τόκιο (0.208 $\mu\text{g/L}$) είναι συγκρίσιμες με αυτές της Γερμανίας, της Σουηδίας, της Ελβετίας και της Φιλανδίας και αντιστοιχούν σε μέση ετήσια κατανάλωση ανά άτομο 0.56 g. Η απομάκρυνσή της μετά το στάδιο της δευτεροβάθμιας

επεξεργασίας δεν είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική καθώς φτάνει το 45% περίπου, τη στιγμή που η ibuprofen, όπως προαναφέρθηκε, απομακρύνεται σχεδόν πλήρως (90%). Η μικρή υδροφοβική ικανότητα της KFN ($\log K_{ow} < 3.2$) είναι πιθανόν η αιτία της παραμονής της στα υγρά απόβλητα ακόμη και μετά την επεξεργασία τους.

4.6 Diclofenac-(DFC)

Η δικλοφενάκη ή αλλιώς το 2-(2,6-διχλωρόανιλίνο)-φαινυλακετικό οξύ (Diclofenac) είναι ένα χημικό παράγωγο του φαινυλακετικού οξέος. Αποτελείται από δυο φαινολικούς δακτυλίους συνδεδεμένους με μια ανιλινική ομάδα, ενώ περιέχει ως ομάδες υποκατάστασης δυο άτομα χλωρίου και ένα καρβοξύλιο (Σχήμα 6). Σε αντίθεση με τα παράγωγα του προπιονικού οξέος, η δικλοφενάκη δεν παρουσιάζει οπτική ισομέρεια, αφού δεν περιέχει κάποιο ασύμμετρο άτομο άνθρακα. Η τιμή του $\log K_{ow}$ ισούται με 4.51, κάτι το οποίο δείχνει ότι πρόκειται για μια αρκετά υδρόφοβη ένωση με χαμηλή διαλυτότητα στο νερό, ενώ η τιμή του pK_a ίση με 4.15 μαρτυρά ασθενή οξύτητα. Έχει χημικό τύπο $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$ και μοριακό βάρος 296.16 g/mol (Hansch et al., 1995).



Σχήμα 4. 6: Χημική δομή της Diclofenac (Sebok et al., 2008).

4.6.1 Χρήση και τοξικότητα της Diclofenac

Η DFC είναι ένα ακόμη μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (NSAID) που χρησιμοποιείται στην ανθρώπινη ιατρική φροντίδα, λόγω της αναλγητικής, αντιαρθριτικής και αντιρρευματικής δράσης της. Με μια ετήσια παραγωγή που αγγίζει επίπεδα αρκετών εκατοντάδων τόνων, η χρήση της μπορεί να θεωρηθεί παγκοσμίου βεληνεκούς. Η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη χημική σύνθεση είναι αυτή του άλατος του νατρίου (diclofenac-Na), ενώ στην αγορά λανσάρεται υπό μορφή κάψουλας, χαπιών, υπόθετων, ενδοφλέβιων διαλυμάτων, όπως επίσης και υπό μορφή αλοιφών και gels για επιδερμική χρήση. Μεταβολίζεται εύκολα

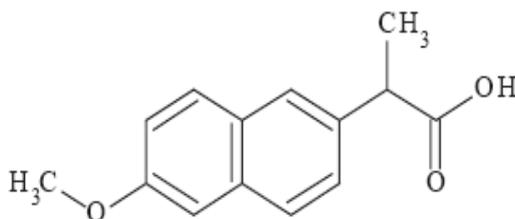
στον οργανισμό μετά τη χρήση με κατάποση, αλλά παρουσιάζει χαμηλότερη αφομοίωση κατά την επιδερμική χρήση (Buser et al., 1999).

Σχετικά με την οικοτοξικότητα της DCF η βιβλιογραφία είναι πιο πλούσια σε στοιχεία σε σχέση με τα υπόλοιπα NSAIDs. Η DCF παρουσιάζεται ως η ένωση με την υψηλότερη οξεία τοξικότητα εντός της κατηγορίας των NSAIDs, δεδομένου ότι για όλες τις διενεργηθείσες δοκιμές οι συγκεντρώσεις επίδρασης (EC) ήταν χαμηλότερες από 100 mg/L (Fent et al., 2006). Μελέτες έχουν γίνει και για τη χρόνια τοξικότητα της ένωσης, όπως αυτή των Ferrari et al. (2003) που αναφερόταν στα ασπόνδυλα ή των Schwaiger et al., (2004) που κατέδειξε χρόνια ιστοπαθολογικά αποτελέσματα στις συγκεντρώσεις (LOEC) των 5 g/L (νεφρικές βλάβες, δυσμορφίες στην κατασκευή κ.α) σε ένα είδος πέστροφας (Rainbow trout) μετά από έκθεση 28 ημερών. Τέλος, κάποιες παρενέργειες έχουν παρατηρηθεί και στο ανθρώπινο είδος, με κυριότερες αυτές των εκφυλιστικών και φλεγμονωδών μεταβολών στο ήπαρ, στην κατώτερη γαστρεντερική περιοχή, αλλά και στον οισοφάγο (Fent et al., 2006).

4.7 Naproxen-(NPX)

Η ναπροξένη ή αλλιώς η ένωση (+)-(S)-(6-μεθοξυναφθαλαίν-2-υλ) - προπιονικό οξύ (Naproxen) είναι ένα παράγωγο του προπιονικού οξέος [$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$]. Αποτελείται από δυο συνδεδεμένους φαινολικούς δακτυλίους που έχουν ως υποκαταστάτες μεθύλιο και καρβοξύλιο, ενώ η παρουσία ενός ασύμμετρου άνθρακα στο προπιονικό τμήμα του μορίου προσδίδει στην ένωση οπτική ισομέρεια (Σχήμα 7). Σε αντίθεση με τα περισσότερα NSAIDs που κυκλοφορούν στο εμπόριο ως ρακεμικές ενώσεις, η NPX λανσάρεται μόνο με την μορφή του (+)-(S) εναντιομερούς, διότι η φαρμακολογική δράση της ένωσης συνδέεται αποκλειστικά με αυτό το εναντιομερές (Vayá et al., 2005).

Η NPX, όπως και τα περισσότερα παράγωγα του προπιονικού οξέος, είναι ένα ασθενές οξύ με τιμή pK_a ίση με 4.15. Παρουσιάζει επίσης μέτρια υδροφοβικότητα με τιμή $\log K_{ow}$ ίση με 3.18 κι επομένως, χαμηλή διαλυτότητα στο νερό. Έχει χημικό τύπο $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3$ και μοριακό βάρος 230.259 g/mol.



Σχήμα 4. 7: Χημική δομή της Naproxen (Sebok et al., 2008).

4.7.1 Χρήση και τοξικότητα της Naproxen

Η NPX είναι ένα μη στεροειδές αντιφλεγμονώδες φάρμακο (NSAID) που χρησιμοποιείται τόσο για την αναλγητική όσο και την αντιπυρετική του δράση, όπως επίσης και στην αντιμετώπιση των εκφυλιστικών κοινών ασθενειών του ισχίου και του γονάτου. Σύμφωνα με μελέτες, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο του phenylbutazone ή της ινδομεθακίνης στη σπονδυλώδη αγκύλωση (ankylosing spondylitis) και της ασπιρίνης στην νεανική ρευματοειδή αρθρίτιδα. Τέλος, εμφανίζει αποτελεσματικότητα ως αναλγητικό κατά του πόνου έπειτα από χειρουργική επέμβαση ή τραυματισμό, καθώς και της δυσμηνόρροιας (Kosjcek et al., 2005). Εξαιτίας της δράσης της χρησιμοποιείται ευρέως, καθώς έχει υπολογιστεί ότι καταναλώνονται 1.9-2.6 τόνοι NPX ετησίως.

Η συγκεκριμένη ουσία μεταβολίζεται εν μέρει (<60%), με αποτέλεσμα σημαντικές ποσότητες αυτής να παραμένουν στο περιβάλλον. Συγκριτικά με τα άλλα NSAIDs η NPX προκαλεί τη μεγαλύτερη επιβάρυνση στα υδάτινα οικοσυστήματα (). Ωστόσο, ελάχιστα είναι γνωστά για την τοξικότητά της στο υδάτινο περιβάλλον καθώς, η συγκεκριμένη ένωση δεν έχει μελετηθεί εκτενώς. Οι Isidori et al. (2006) μελέτησαν την πιθανή τοξική επίδραση της NPX, της NPX-Na και κάποιων φωτοπαραγώγων τους σε μερικούς παραγωγούς (το άλγος *Selenastrum capricornutum*) και καταναλωτές (το rotifer *B. calyciflorus* και τα οστρακοδερμα *C. dubia* και *T. platyurus*) της τροφικής αλυσίδας του υδάτινου περιβάλλοντος. Για την οξεία τοξικότητα, τα στοιχεία εκφράστηκαν ως θνησιμότητα και υπολογίστηκαν ως μεσαίου επιπέδου συγκεντρώσεις επίδρασης (LC50 και EC50 σε mg/L), οι τιμές των οποίων κυμάνθηκαν μεταξύ 1–100 mg/L. Η NPX βρέθηκε ως η ένωση με τη χαμηλότερη επίδραση στους υπό μελέτη οργανισμούς σε σχέση με τη NPX-Na και τα φωτοπαραγώγά της. Όσον αφορά τη χρόνια τοξικότητα, αυτή παρουσιάζοταν υψηλότερη από την οξεία. Τα αποτελέσματα υπό μορφή EC50 πήραν τιμές μεταξύ 1-80 mg/L, εκφράζοντας αναχαίτιση της ανάπτυξης. Η NPX φαινόταν ως πιο τοξική από τη NPX-Na, ενώ τα φωτοπαραγώγά της ακόμα περισσότερο. Η συγγραφική ομάδα κατέληξε στα εξής συμπεράσματα: a) η οξεία τοξικότητα παρουσιάζοταν στην κλίμακα των mg/L και δεν αποτελούσε αιτία περιβαλλοντικής ανησυχίας, αφού οι συγκεντρώσεις της ουσίας στο υδάτινο περιβάλλον ανιχνεύονταν σε ποσότητες των ng/L, b) η χρόνια τοξικότητα χρήζει περισσότερης προσοχής αφού γίνεται ορατή ακόμα και σε επίπεδα των mg/L, και c) τα φωτοπαραγώγα της NPX παρουσιάζουν υψηλότερη τοξικότητα από την ίδια, η οποία σχετίζεται με την πολικότητά τους: όσο πιο υδρόφοβη είναι η ένωση, τόσο πιο τοξική παρουσιάζεται. Δεν βρέθηκαν στοιχεία αναφορικά με την πιθανή βιοτοξικότητα της ένωσης στα ψάρια.

4.7.2 Συγκεντρώσεις στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων

Σύμφωνα με έρευνα των Santos et al., (2009) σε τέσσερις μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων της Σεβίλλης βρέθηκε μέση ετήσια συγκέντρωση της NPX στην είσοδο ίση με 5.41 µg/L, ενώ στην έξοδο 2.10 µg/L, μείωση που αντιστοιχεί περίπου στο 40%.

4.8 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΩΝ NSAIDs ΣΤΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

Σύμφωνα με μελέτη των Kosjeck et al., (2005) σε επιφανειακά νερά ποταμών της Σλοβενίας βρέθηκαν συγκεντρώσεις των NSAIDs συγκρίσιμες με αντίστοιχες ποταμών της κεντρικής Ευρώπης. Συγκεκριμένα, η NPX εμφάνισε συγκεντρώσεις 0.017-0.08 µg/L, η DFC 0.009-0.049 µg/L, ενώ η KFN δεν ήταν εντός του ορίου ανίχνευσης. Στη μελέτη αυτή στηρίχτηκαν οι Antonic & Health, (2007), οι οποίοι μελέτησαν τις συγκεντρώσεις των κοινών NSAIDs (naproxen, ketoprofen, doclofenac) σε ποτάμια της Σλοβενίας και στα ιζήματά τους. Βρήκαν λοιπόν ότι η NPX και η KTF πέρα από τα δείγματα νερού ανιχνεύονται και στα ιζήματα, όχι όμως και η DFC. Οι συγκεντρώσεις της NPX στα δείγματα νερού βρέθηκαν μικρότερες του ορίου ανίχνευσης έως 0.308 µg/L, ενώ στα ιζήματα έως 0.06 µg/g. Αντίστοιχα, η KFN στο νερό ανιχνεύθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης έως 0.281 µg/L και στο ίζημα έως 0.32 µg/g και τέλος η DFC στο νερό βρέθηκε σε συγκεντρώσεις μικρότερες του ορίου ανίχνευσης έως 0.089 µg/L.

Στους πίνακες 4 και 5 που ακολουθούν παρατίθενται οι συγκεντρώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών σε διάφορα ποτάμια ανά τον κόσμο, καθώς και οι συγκεντρώσεις των NSAIDs σε διάφορες μονάδες επεξεργασίας ανά τον κόσμο. Στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων οι συγκεντρώσεις των NSAIDs ακολουθούν κατά κύριο λόγο τη σειρά ibuprofen> naproxen> ketoprofen> diclofenac (Santos et al., 2009).

Πίνακας 4. 5: Συγκεντρώσεις EDCs και NSAIDs σε διάφορα ποτάμια ανά τον κόσμο

	Έτη	NP (ng/L)	BPA (ng/L)	TCS (ng/L)	IBF (ng/L)	KFN (ng/L)	NPX (ng/L)	DFC (ng/L)
Ελβετία Gllat R.	83-86 97-98 2004	300-45000 <30-480 68-326						
Γερμανία Elbe Danube, Nau, Blau Oder, Main, Nidda, Rhine	98 2000 00-02 00-01	7.9-52 13-87 67-485 140-865	9-776 <1-114		6.8		15.8	32.4
Αυστρία	2001	nd-890	nd-600					
Βέλγιο	1999	<LOQ						

Ολλανδία	99-02	<50-6300	<8.8-1000					
Ιταλία	02-03	<100-1600						
Ηνωμένο Βασίλειο Sussex		<0.8	<5.3-13		nd		nd	nd
Ισπανία Llobregat, Cardener, Anoia, Riera de Rubi	2001	<150-37300	<90-2.970					
Πορτογαλία	01-02	nd-25530	nd-5030					
ΗΠΑ Trenton, Channel, Detroit R., Mississippi	97-03	269-1190	6-113		nd			
Καναδάς St. Lawrence	94-95 1999	<10-920 <1						
Ιαπωνία Tamagawa Sumidagane	1997 1997 98-99 99-03	80-1080 50-170 110-3080	nd-230					
Κορέα Han R.	2001	23.2-188			28		11	3
Κίνα Haihe R. Pearl R. (sediment) Pearl R. (water) Zhujiang Liuxi Shijing	2003 2005 2007	106-296 660(ng/g) 628 256 124 11300	19.1-106 4 (ng/g) 68 133 24.9 1040	14.7 8.1 355	15.1 1 685		nd nd 125	12.6 nd 150

(Πηγή: Voutsas et al., 2006; Nakada et al., 2006 ; Zhao et al., 2009).

Πίνακας 4. 6: Συγκεντρώσεις των NSAIDs στην είσοδο και έξοδο μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων σε διάφορες χώρες του κόσμου

	IBF (µg/L)		NPX (µg/L)		KFN (µg/L)		DFC (µg/L)	
	είσοδο	έξοδο	είσοδο	έξοδο	είσοδο	έξοδο	είσοδο	έξοδο
Καναδάς (Οντάριο)	6.77	0.31	2.76	0.82	0.08	0.05	0.17	0.11
Η.Π.Α. (Βαλτιμόρη)	1.90	0.25	3.20	0.38	1.20	0.28	0.11	0.09
Ισπανία (πόλη 1.000.000κατ.)	4.29	1.50	3.50	1.51	-	-	-	-
Ισπανία (Σαντιάγκο)	2.75	0.55	2.18	0.16	-	-	-	-
Κροατία	0.52	0.27	0.099	0.108	0.45	0.32	0.25	0.22
Ουγγαρία (Βουδαπέστη)	2.01	0.58	2.33	1.19	1.75	1.12	2.65	3.27

(Πηγή: Sebok et al., 2008).

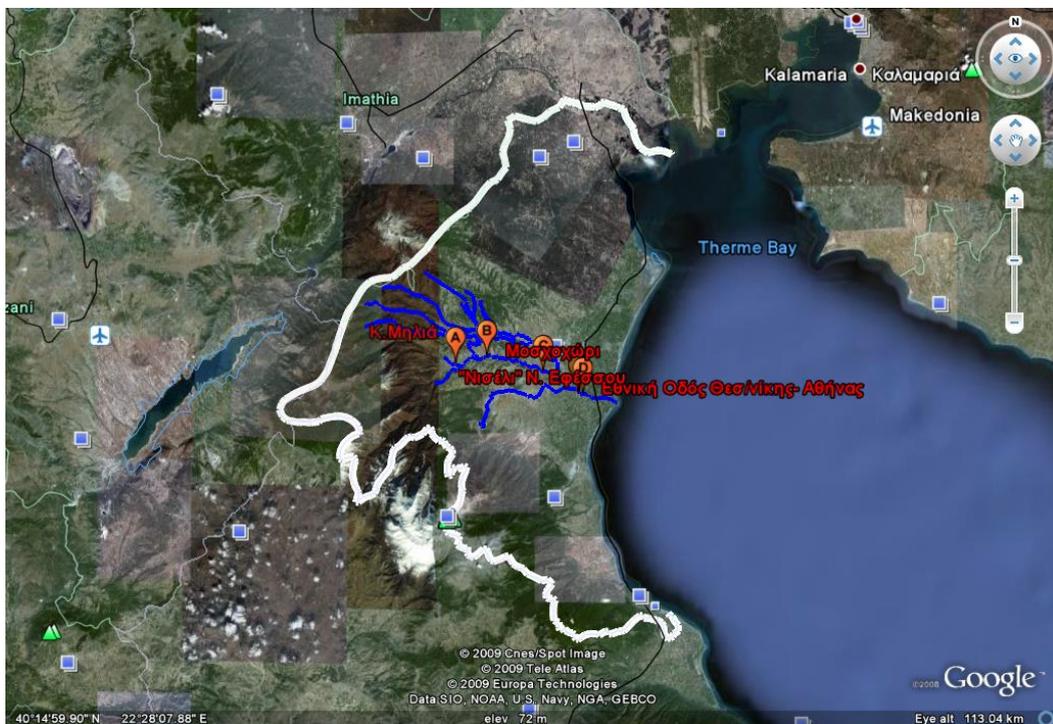
ΜΕΡΟΣ Β΄: ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

5.1 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Ο νομός Πιερίας βρίσκεται στο νότιο τμήμα της Μακεδονίας (Κεντρική Μακεδονία) με πρωτεύουσα την Κατερίνη. Ανατολικά του βρίσκεται ο Θερμαϊκός κόλπος, στα δυτικά του ο Όλυμπος και τα Πιέρια Όρη (ή Φλάμπουρο), ενώ βόρεια του κείται ο ποταμός Αλιάκμονας και στα νότια ο Πηνειός. Το έδαφος του νομού είναι σχετικά φτωχό σε ορυκτό πλούτο, με εξαίρεση τις αλυκές στο Κίτρος. Η Πιερία κατά 36% είναι πεδινή, κατά 17% ορεινή, ενώ το υπόλοιπο μέρος της είναι ημιορεινό. Στα όρια της Πιερίας καταλήγουν οι απολήξεις τριών οροσειρών: του Ολύμπου, του Τίταρου και των Πιερίων. Στο νομό Πιερίας υπάρχουν μικρά ποτάμια και χείμαρροι, που ξεκινούν από τον Όλυμπο και τα Πιέρια Όρη, όπως απεικονίζονται στο χάρτη 1 που ακολουθεί. Ο ποταμός Αίσωνας ή Μαυρονέρι βρίσκεται στα νοτιοδυτικά της Κατερίνης και δέχεται τα νερά του Παψιάρη και του Ίταμου, σχηματίζοντας τα Στενά της Πέτρας. Άλλοι μικροί παραπόταμοι αυτού είναι ο Βαφύρας, ο Ελικών (Ποτάκι), ο Μίτυς (κοντά στο Κίτρος), ο Λεύκος ή Πέλεκας και ο Απίλας (Πλαταμώνας).

Χάρτης 5.1: Ν. Πιερίας- Ποταμός Αίσωνας και τα σημεία δειγματοληψίας



(Πηγή: Google Earth).

5.2. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

Για τον έλεγχο της ποιότητας των επιφανειακών υδάτων του ποταμού Αίσωνα πραγματοποιήθηκαν δύο τριήμερες δειγματοληψίες, κατά τους μήνες Μάιο και Ιούνιο 2009. Συγκεκριμένα, η πρώτη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε 27-29 Μαΐου και η δεύτερη 24-27 Ιουνίου. Κατά τη διάρκεια αυτών, λαμβάνονταν δείγματα νερού σε κάθε σταθμό του ποταμού και ένα από τη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων της πόλης της Κατερίνης (Χάρτης 1). Λήφθηκαν επίσης ιζήματα από κάθε σταθμό την πρώτη μόνο μέρα της δειγματοληψίας, ενώ και τις τρεις ημέρες λήφθηκε ιλύ από την τελική δεξαμενή ξήρανσης ιλύος της μονάδας επεξεργασίας λυμάτων.

Τα δείγματα νερού λαμβάνονταν σε απόσταση τριών περίπου μέτρων από την όχθη του ποταμού και από ενδιάμεσο βάθος, ώστε να υπάρχει κανονική ροή. Τα μπουκάλια ξεπλένονταν τρεις φορές με νερό από το ποτάμι πριν ληφθεί το δείγμα. Τα δείγματα συλλέγονταν σε γυάλινες φιάλες των 500 ml, ενώ αυτά που προορίζονταν για τον προσδιορισμό του COD σε πλαστικά δοχεία στα οποία προσθέτονταν και 2 σταγόνες HCl για αποφυγή της βιοαποδόμησης. Τα ιζήματα και τα δείγματα ιλύος συλλέγονταν σε ποτήρια ζέσης των 50 ml. Επί τόπου μετριούσαν το pH, η θερμοκρασία και η αγωγιμότητα με φορητή συσκευή Crison micropH2001 και στη συνέχεια όλα τα δείγματα αποθηκεύονταν σε ψυγείο και συντηρούνταν στους 4 °C για 2 έως 4 ημέρες αντίστοιχα, μέχρι την ανάλυσή τους στο εργαστήριο 'Ποιότητας Υδάτων και Αέρα' του Πανεπιστημίου Αιγαίου.

Στα 30 συνολικά δείγματα νερού, στα 8 ιζήματος και στα 6 ιλύος, πραγματοποιήθηκαν οι εξής αναλύσεις:

Έλεγχος των λειτουργικών παραμέτρων όπως θερμοκρασία (T), pH, αγωγιμότητα

Προσδιορισμός του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου (COD)

Προσδιορισμός του βιοχημικά απαιτούμενου οξυγόνου (BOD)

Προσδιορισμός Ολικών Αιωρούμενων Στερεών (TSS)

Μέτρηση της συγκέντρωσης του αμμωνιακού αζώτου (NH₄/N)

Μέτρηση της συγκέντρωσης του νιτρικού αζώτου (NO₃-N)

Προσδιορισμός των φαρμακευτικών ουσιών Naproxen (NDX), Ketoprofen (KFN), Diclofenac (DFC), Ibuprofen (IBF) και των ενδοκρινικών διαταρακτών Nonyphenol (NP), Nonyphenol Monoethoxylate (NP1E0), Nonyphenol Diethoxylate (NP2E0), Triclosan (TCS), Bisphenol A (BPA).

Όλες οι αναλυτικές μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν βασίστηκαν στο πρότυπο κανονισμό Standard Methods (APHA, 1989). Στο κεφάλαιο που ακολουθεί παρουσιάζεται αναλυτική περιγραφή των πειραμάτων, όπως επίσης και των πειραματικών μεθόδων που εφαρμόστηκαν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

6.1 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ, pH ΚΑΙ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Ο προσδιορισμός της θερμοκρασίας, του pH και της αγωγιμότητας πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια της φορητής συσκευής Crison micropH2001. Πριν από κάθε ανάλυση πραγματοποιούνταν βαθμονόμηση του συγκεκριμένου οργάνου.

6.2 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (COD) (Chemical Oxygen Demand)

Το COD παριστά την ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται για τη χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων, οι οποίες περιέχονται στα νερά. Η μέθοδος προσδιορισμού του βασίζεται στην οξείδωση της οργανικής ύλης από ένα μίγμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) 0.1 N και πυκνού θειικού οξέος που περιέχει διαλυμένο Ag_2SO_4 και θειικό υδράργυρο H_2SO_4 . Μετά τη χώνευση του δείγματος, μετρείται φασματομετρικά η υπολειμματική συγκέντρωση διχρωμικού καλίου, προκειμένου να υπολογιστεί η ποσότητα του διχρωμικού που καταναλώθηκε. Η διαφορά μεταξύ ολικού και διαλυτού COD έγκειται στο γεγονός ότι, έχει προηγηθεί διήθηση του δείγματος της δεύτερης μέτρησης σε μεμβράνη για την κατακράτηση των μη διαλυτών στερεών.

Πειραματικές συσκευές:

- Φιαλίδια COD, όγκου 10 mL, που περιέχουν έτοιμα τα αντιδραστήρια (1.5 mL $K_2Cr_2O_7$ 0.1 N και 3.5 mL πυκνού H_2SO_4)
- Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD
- Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR/2400
- Μεμβράνες διαμέτρου 0.45 μm



Εικόνα 6. 1: Συσκευή χώνευσης φιαλιδίων COD

Πειραματική διαδικασία:

Προστίθενται 2.0 mL δείγματος στα φιαλίδια που περιέχουν τα αντιδραστήρια και στη συνέχεια βιδώνονται με προσοχή τα καπάκια. Τα φιαλίδια κι ένα δείγμα απιονισμένου νερού τοποθετούνται για χώνευση για περίπου 1,5 hr. Έπειτα, τα δείγματα αφήνονται να κρυώσουν για 20 min και μετράτε η απορρόφηση του καθενός χρησιμοποιώντας το φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος ίσο με 620 nm, αφού προηγηθεί μηδενισμός με το δείγμα του απιονισμένου νερού που έχει κι αυτό χώνευθεί. Η συγκέντρωση του COD υπολογίζεται από μία σχέση της μορφής:

$$\text{COD (mg/l)} = a \times \text{Απορρόφηση} + b$$

όπου: a και b σταθερές που υπολογίζονται εκ νέου κάθε φορά που παρασκευάζεται κάποιο από τα αντιδραστήρια του διχρωμικού καλίου ή του θειικού οξέος.

6.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΒΙΟΧΗΜΙΚΑ ΑΠΑΙΤΟΥΜΕΝΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ (BOD) (Biochemical Oxygen Demand)

Με τον όρο βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο εννοείται η ποσότητα του οξυγόνου η οποία καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς για να αποικοδομήσουν οξειδωτικά τις οργανικές ενώσεις που υπάρχουν στο νερό σε διάστημα 5 ημερών (BOD₅), απουσία φωτός και σε θερμοκρασία 20 ± 1 °C. Οι τιμές BOD παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες για την ολική φόρτιση των νερών με οργανικές ενώσεις, καθώς επίσης και για την απόδοση των μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Κουϊμτζής, 1998).

Πίνακας 6. 1: Συγκεντρώσεις COD και BOD σε διάφορα νερά

Προέλευση	COD (O₂ mg/L)	BOD (O₂ mg/L)
Νερά ποταμών χωρίς ρύπανση	-	>1
Νερά ποταμών που έχουν ρυπανθεί	-	>10
Νερά αποβλήτων μετά την κατεργασία	-	10-20
Νερά οικιακών & βιομηχανικών αποβλήτων	-	300-5000
Επιτρεπτά όρια στη Β.Ελλάδα (1983)	250	80

(Πηγή: Κουϊμτζής, 1998).

Ο προσδιορισμός του BOD εκφράζει την απαίτηση σε οξυγόνο (mg/L) για την οξείδωση-αποδόμηση του οργανικού φορτίου που περιέχεται σε ένα δείγμα από μικροοργανισμούς, ενώ ο προσδιορισμός του COD επιτρέπει τον προσδιορισμό του απαιτούμενου οξυγόνου για την πλήρη χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων.

Το BOD₅ δεν αντιπροσωπεύει το ολικό BOD_u (πλήρης βιοαποδόμηση του οργανικού φορτίου), το οποίο υπολογίζεται μετά από 20 ημέρες επώαση.

Πειραματικές συσκευές:

- Μπουκάλια BOD Aqualytic (βιοχημικά απαιτούμενα οξυγόνο)
- Πιπέτες / Σιφόνια

Πειραματική διαδικασία:

Σύμφωνα με το Standard Methods (Μέθοδος 307) για τον προσδιορισμό του BOD₅ απαιτείται α) αραίωση δείγματος (σε περιπτώσεις μεγάλου ρυπαντικού φορτίου) με χρήση νερού αραίωσης (εμπλουτισμένο με θρεπτικά άλατα και ιχνοστοιχεία), β) εμβολιασμός δείγματος με προσθήκη 1.5 mL μικροοργανισμών (επεξεργασμένα λύματα από τη μονάδα επεξεργασίας λυμάτων του Πανεπιστημίου) και γ) ρύθμιση pH σε τιμές 6.5 – 7.5.

Κατά την χρήση της συσκευής Aqualytic, ο (μανομετρικός) προσδιορισμός του BOD₅ βασίζεται στην πτώση πίεσης που προκαλείται μέσα στη φιάλη λόγω της κατανάλωσης του διαλυμένου οξυγόνου. Συγκεκριμένα, η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται κατά την αποδόμηση του οργανικού φορτίου αναπληρώνεται από το διαλυμένο οξυγόνο που υπάρχει στην μικροατμόσφαιρα επάνω από το δείγμα, ελαττώνοντας την πίεση εντός της φιάλης.

Για τον προσδιορισμό του BOD₅ μανομετρικά, δείγμα όγκου 244 mL τοποθετείται σε σκουρόχρωμες φιάλες και προστίθενται 5 σταγόνες αναστολέα νιτροποίησης (TCMP, 2-χλώρο-6(τριχλωρο-μέθυλο) πυριδίνη). Επίσης, απαιτείται προσθήκη 3 σταγόνων KOH (45%) για τη συγκράτηση του παραγόμενου CO₂ και σφράγιση των φιαλών και τοποθέτηση στον επωαστικό θάλαμο για διάστημα 5 ημερών (20 ± 1 °C).



Εικόνα 6. 2: Συσκευή WTW Oxi 96.

6.4. ΠΡΟΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ & ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΟΛΙΚΩΝ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΤΕΡΕΩΝ (TSS)

Για την ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε διήθηση 200 mL με τη βοήθεια χειροκίνητης συσκευής διήθησης, μέσω φίλτρων GF/C των 0.45 μm. Τα φίλτρα αρχικά τοποθετήθηκαν για 30 min σε φούρνο των 100 °C για ξήρανση και στη συνέχεια σε αφυγραντήρα για 10 min. Κατόπιν, ζυγίστηκαν (m_1 σε g) σε ζυγό ακριβείας (τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων). Μετά τη διήθηση των δειγμάτων τα φίλτρα τοποθετήθηκαν στο φούρνο (100 °C) για 1 hr και ζυγίστηκαν πάλι (m_2 σε g), ώστε να βρεθεί η μάζα (g) των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS). Οι συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων στερεών προκύπτουν από τη σχέση:

$$TSS \text{ (mg / l)} = (m_2 - m_1) \times \frac{1000}{V}$$

Όπου, m_1, m_2 : οι αντίστοιχες μάζες των φίλτρων πριν και μετά τη διήθηση και
V: ο διηθημένος όγκος σε mL.

6.5 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΜΜΩΝΙΑΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NH₄-N)

Η μέθοδος αποσκοπεί στην αφαίρεση του αμμωνιακού αζώτου από το δείγμα με απόσταξη. Η απόσταξη της αμμωνίας συντελείται με τη διοχέτευση υδρατμών στο δείγμα και γίνεται σε αλκαλικές συνθήκες (με προσθήκη διαλύματος NaOH), ώστε η πλειονότητα του αμμωνιακού αζώτου να βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας που παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό. Οι υδρατμοί και η αέρια αμμωνία συλλέγονται σε διάλυμα βορικού οξέος που αντιδρά με την αμμωνία με αποτέλεσμα να παράγεται αμμώνιο, το οποίο είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό.

Η ποσότητα του αμμωνιακού αζώτου μετράται σύμφωνα με τη μέθοδο Nessler, όπου μίγμα ιωδιούχου καλίου και ιωδιούχου υδραργύρου (αντιδραστήριο Nessler) αντιδρούν με το αμμωνιακό άζωτο σε αλκαλικές συνθήκες και παράγουν ένα κολλοειδές διάλυμα χρώματος καφεκίτρινου. Η απόχρωση του διαλύματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης αμμωνίας με αποτέλεσμα να μπορεί να γίνει φασματομετρικά ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου στο διάλυμα.

Πειραματικές συσκευές:

- Συσκευή απόσταξης αμμωνίας τύπου BUCHI K-314
- Φιάλες απόσταξης αζώτου, χωρητικότητας 300 mL

- Φασματοφωτόμετρο HACH DR/2400



Εικόνα 6. 3: Συσκευή απόσταξης αμμωνιακού αζώτου (Standard Methods, 418B)

Πειραματική διαδικασία:

Σε όγκο δείγματος 50 mL προστίθενται 25 mL ρυθμιστικού διαλύματος βορικού οξέος, προκειμένου να επιτευχθούν αλκαλικές συνθήκες και το δείγμα τοποθετείται στη συσκευή απόσταξης. Το απόσταγμα συλλέγεται σε κωνική φιάλη που περιέχει 50 mL βορικού οξέος που δεσμεύει την αμμωνία με τη μορφή αμμωνίου. Το περιεχόμενο της κωνικής φιάλης ογκομετρείται και στη συνέχεια, σε 50 mL αποστάγματος γίνεται προσθήκη 2 mL αντιδραστηρίου Nessler και το μίγμα αφήνεται να αντιδράσει για 10 min. Ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης της αμμωνίας σε φασματοφωτόμετρο. Πριν την προετοιμασία των δειγμάτων, ακολουθείται παρόμοια διαδικασία με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω για τον προσδιορισμό του αμμωνιακού αζώτου σε τυφλό δείγμα (blank) και το φασματοφωτόμετρο μηδενίζεται. Η τελική συγκέντρωση αμμωνίας στο κάθε δείγμα προκύπτει με την αφαίρεση της τιμής του τυφλού δείγματος (blank).

Η τελική συγκέντρωση του αμμωνιακού αζώτου στο κάθε δείγμα προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

$$NH_4 - N \text{ (mg / l)} = C \times \frac{V_{\text{αποστάγματος}}}{V_{\text{διαλύματος}}}$$

όπου: C = η συγκέντρωση, σε mg/L

$V_{\text{αποστάγματος}}$ = ο όγκος (mL) του αποστάγματος που ογκομετρείται

$V_{\text{διαλύματος}}$ = ο όγκος του διαλύματος (mL) που αντιδρά με το αντιδραστήριο Nessler.

6.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΝΙΤΡΙΚΟΥ ΑΖΩΤΟΥ (NO₃-N)

Η μέτρηση της συγκέντρωσης του νιτρικού αζώτου βασίζεται στη Method 8039 (Cadmium nitrate method) από τα Hach Programs (355 N, Nitrate HR). Τα βήματα που ακολουθούνται είναι τα ακόλουθα:

Γεμίζεται μια κυψελίδα με 10 mL δείγματος υγρών αποβλήτων.

Προστίθεται το περιεχόμενο ενός NitraVer 5 Nitrate Reagent Powder Pillow.

Ανακινείται η κυψελίδα με γρήγορο ρυθμό για ένα λεπτό.

Αφήνεται η κυψελίδα για πέντε λεπτά. Εμφανίζεται χρώμα κεχριού αν είναι παρόντα νιτρικά στο δείγμα.

Γεμίζεται μια δεύτερη κυψελίδα με 10 mL απιονισμένου νερού (blank).

Ακολουθείται παρόμοια διαδικασία με αυτή που περιγράφηκε παραπάνω και στη συνέχεια τοποθετείτε η κυψελίδα στην οπή του φασματοφωτομέτρου ορατού φωτός τύπου HACH DR/2400 και μηδενίζεται η ένδειξή του.

Προσδιορίζεται η συγκέντρωση του δείγματος σε mg/L NO₃-N.



Εικόνα 6. 4: Φασματοφωτόμετρο ορατού φωτός τύπου HACH DR/2400

6.7. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ NSAIDs ΚΑΙ EDCs ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΣΤΑΘΕΡΗΣ ΦΑΣΗΣ (SPE)

Για την απομόνωση των ουσιών από τα δείγματα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εκχύλισης σταθερής φάσης (SPE), η οποία αποτελεί μια τροποποίηση αυτής που αναπτύχθηκε από τη

Gatidou et al. (2007). Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή 100 mL δείγματος οξυνίζονται (pH=2.5) και προστίθενται (spike) 60 μL συγκέντρωσης 0.6 mg L^{-1} surrogate BPA-d16. Τα δείγματα τοποθετούνται σε λουτρό υπερύθρων (ultrasonic bath) για 10 min, ώστε να επιτευχθεί ομογενοποίηση αυτών. Στη συνέχεια γίνεται εκχύλιση των δειγμάτων με τη βοήθεια cartridges C18, η προετοιμασία των οποίων πραγματοποιείται με την εισαγωγή 3 x 2 mL ethyl acetate, 3 x 2 mL ακετόνης και 3 x 2 mL Milli-Q water με ροή 0.5 mL min^{-1} . Μετά την προετοιμασία των cartridges C18 εκχύνονται τα δείγματα με ροή 5 mL min^{-1} . Εν συνεχεία, τα cartridges ξεπλένονται με 2 mL οξυνισμένου νερού και ξηραίνονται για 60 min. Ακολουθεί εκχύλιση με 3 x 2 mL ethyl acetate (ροή 1 mL min^{-1}) και εξάτμιση μέχρι ξηρού με N_2 . Τέλος, τα ξηρά υπολείμματα υποβάλλονται στη διαδικασία της παραγωγοποίησης.



Εικόνα 6. 5: Συσκευή εκχύλισης δειγμάτων

Παρόμοια διαδικασία ακολουθείται και για τα ιζήματα με τη διαφορά ότι εκτελείται ένα επιπλέον στάδιο, σύμφωνα με το οποίο ποσότητα λάσπης τοποθετείται στο φούρνο στους $100 \text{ }^\circ\text{C}$ για 24 ώρες. Μετά την ξήρανση τα δείγματα λιοτριβούνται και ζυγίζεται ποσότητα 40 mg σε Vials παραγωγοποίησης. Προστίθεται (spike) εσωτερικό πρότυπο $60 \mu\text{L}$ από πρότυπο 600 ppb, 2.5 mL μεθανόλης και 1.5 mL Milli-Q water. Στη συνέχεια τα δείγματα περνάνε από ανάδευση στη συσκευή Vortex για 1 min και τοποθετούνται σε λουτρό υπερύθρων (ultrasonic bath) για 30 min στους $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Ακολουθεί φυγοκέντριση για 10 min στις 3500 στροφές, ώστε να διακριθούν οι δύο φάσεις. Το υπερκείμενο δείγμα λαμβάνεται και αραιώνεται στα 100 mL με υπερκάθαρο νερό (Milli-Q water) και ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τα υγρά δείγματα.

6.7.1. Διαδικασία παραγωγοποίησης

Τα ξηρά υπολείμματα παραγωγοποιούνται με πρόσθεση $50 \mu\text{L}$ BSTFA και 1% TMCS σε συνδυασμό με $10 \mu\text{L}$ πυριδίνης. Τα φιαλίδια κλείνουν και αναδεύονται στο vortex για ένα λεπτό. Η αντίδραση της παραγωγοποίησης πραγματοποιείται στους $70 \text{ }^\circ\text{C}$ για 20 λεπτά. Τα

παράγωγα αφήνονται να κρυώσουν σε θερμοκρασία δωματίου για 10 λεπτά και στη συνέχεια υποβάλλονται στην ανάλυση της αέριας χρωματογραφίας.

6.7.2. Χρωματογραφική ανάλυση

Για τον προσδιορισμό των ουσιών αυτών στη διαλυτή και στη σωματιδιακή φάση των αποβλήτων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της αέριας χρωματογραφίας (GC-MS). Τόσο για την ποιοτική, όσο και για την ποσοτική ανάλυση της ουσίας χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος Hewlett Packard Gas Chromatograph 5890 Series II συνδεδεμένος με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών Hewlett Packard Mass Spectrometer HP 5971 MSD (USA). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση τριχοειδούς στήλης DB5MS, 60m x 0,32mm x 0,25μm (Supelco, USA). Ο αέριος χρωματογράφος λειτουργεί με πληρωτικό το ήλιο, σταθερής ροής (0,9 mL min⁻¹) καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης. Ο όγκος του εισαγόμενου δείγματος ήταν 1 μL.

Η τεχνική εισαγωγής ήταν η “splitless” και πραγματοποιήθηκε στους 280°C. Η θερμοκρασία της στήλης ρυθμίστηκε ως εξής: στους 80 °C για 1 min, από τους 80 στους 220 °C με ρυθμό 15 °C min⁻¹ και από τους 220 στους 280 °C με ρυθμό 5 °C min⁻¹. Η θερμοκρασία μεταφοράς διατηρήθηκε σταθερή στους 280 °C, ενώ η θερμοκρασία της πηγής ιόντων στους 220 °C. Ο ιοντισμός και η θραυσματοποίηση των ουσιών πραγματοποιείται με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact). Ο αεριοχρωματογράφος συνδέεται με ηλεκτρονικό υπολογιστή, στον οποίο υπάρχει εγκατεστημένο το πρόγραμμα επεξεργασίας των χρωματογραφημάτων και ολοκλήρωσης των χρωματογραφικών κορυφών.

Για την ποιοτική ανάλυση χρησιμοποιήθηκε πλήρης σάρωση (full scan mode) για εύρος μαζών από 50 ως 400. Η ποσοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε με παρακολούθηση συγκεκριμένων μόνο ιόντων (selected ion monitoring – SIM mode) που βρίσκονταν σε μεγαλύτερη αφθονία.



Εικόνα 6. 6: Hewlett- Packard Gas Chromatograph 5890 SERIES II

Γ' ΜΕΡΟΣ: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

Ο ποταμός Αίσωνας, σύμφωνα με τις μετρήσεις χαρακτηρίζεται ως ποτάμι χαμηλής παροχής, ενώ παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές διακυμάνσεις από σημείο σε σημείο, σύμφωνα με το t-test. Συγκεκριμένα, η ελάχιστη μέση παροχή εμφανίζεται στο σημείο Α (Κάτω Μηλιά) ($0.80 \pm 0.34 \text{ m s}^{-1}$), ενώ η μέγιστη μέση στο σημείο Β (Μοσχοχώρι) ($4.72 \pm 3.41 \text{ m s}^{-1}$) (Πίνακας 7.1). Επίσης, η παροχή του ποταμού ήταν αισθητά μεγαλύτερη κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας τον μήνα Μάιο, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται στις βροχοπτώσεις των ημερών.

Στη ΜΕΥΑ (σημείο Ε) της πόλης της Κατερίνης η παροχή κυμαίνεται κατά μέσο όρο από 15.000 έως 25.000 m^3 ανά ημέρα, ενώ η ποσότητα της ιλύος υπολογίζεται στα 150 m^3 ημερησίως, με 98% υγρασία. Πρέπει να σημειωθεί ότι παρατηρείται σημαντική αύξηση της παραγωγής αποβλήτων κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της αυξημένης τουριστικής κίνησης στους παρακείμενους οικισμούς της πόλης. Για το λόγο αυτό η μονάδα έχει επεκταθεί με νέες δεξαμενές χωρητικότητας 16.000 m^3 , οι οποίες όμως κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών δεν είχαν τεθεί σε λειτουργία, καθώς βρίσκονταν στο στάδιο δοκιμής.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα υγρά απόβλητα μετά την απολύμανση και χλωρίωση που δέχονται καταλήγουν στον Αίσωνα, ενώ η ιλύς αφυδατώνεται και στη συνέχεια μεταφέρεται στο Χ.Υ.Τ.Α. την πόλης της Κατερίνης. Αυτός είναι κι ο κύριος λόγος των αυξημένων συγκεντρώσεων των ρύπων στο σημείο Δ, το οποίο δέχεται τα επεξεργασμένα απόβλητα.

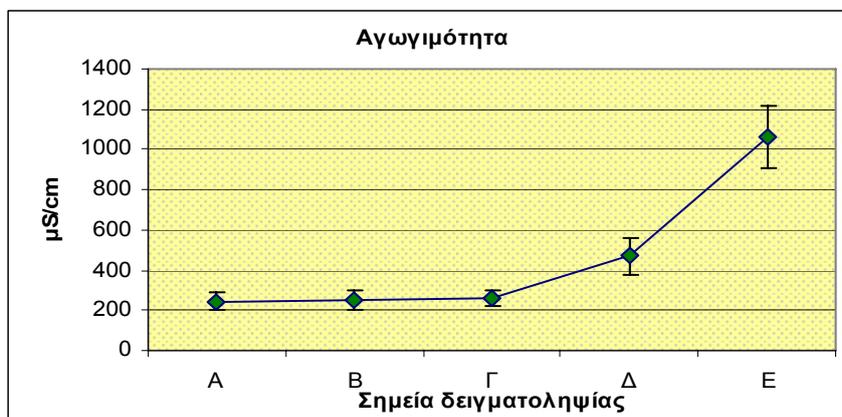
Όσον αφορά στις φυσικοχημικές παραμέτρους, το pH του Αίσωνα κυμαίνονταν μεταξύ 6.83 και 8.83, τιμές φυσιολογικές σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Dassenakis et al., 1998; Lazaridou-Dimitriadou et al., 2000; Fytianos et al., 2002; Bellos & Sawidis, 2005; Skoulikidis et al., 2009), αλλά και με τη Νομαρχιακή απόφαση Αρ. 5662/88 (6.5-8.5). Αντίστοιχα, το pH των δειγμάτων στην έξοδο της ΜΕΥΑ, όπως φαίνεται κι από τον πίνακα 7.1, είναι ελαφρώς χαμηλότερο από αυτό του ποταμού. Οι συγκεκριμένες τιμές είναι σύμφωνες με αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για επεξεργασμένα απόβλητα (Metcalf and Eddy, 2004). Η θερμοκρασία επίσης, στα δείγματα του ποταμού εμφάνιζε διακυμάνσεις από 16.5- 25.9 °C, ενώ στη ΜΕΥΑ κυμαίνονταν από 22.3 έως 24.8 °C.

Πίνακας 7. 1: Μέση τιμή και τυπική απόκλιση πειραματικών μετρήσεων παροχής, θερμοκρασίας και pH στον ποταμό Αίσωνα ανά σημείο δειγματοληψίας

Σταθμοί	Παροχή (m ³)	Θερμοκρασία (°C)	pH
A	0.80±0.34	18±2	7.92±0.27
B	4.72±3.41	19±2	8.16±0.11
Γ	2.59±2.14	22±4	8.17±0.74
Δ	2.44±1.61	24±1	7.65±0.21
E	15000-20000	24±1	7.50±0.32

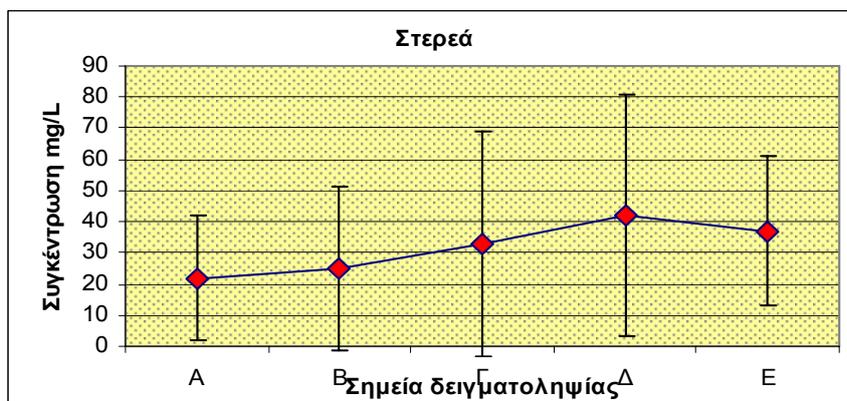
Σχετικά με την αγωγιμότητα στα δείγματα της ΜΕΥΑ σημειώθηκε αρκετά υψηλή μέση τιμή, ίση με 1062±156 μS/cm, ενώ στο ποτάμι εμφανίστηκε σχετικά σταθερή με μικρές διακυμάνσεις μεταξύ των μετρήσεων, όπως φαίνεται κι από το γράφημα 7.1 που ακολουθεί. Η μέγιστη μέση τιμή της (471±91 μS/cm) παρατηρήθηκε στο σημείο Δ, καθώς εκεί καταλήγουν τα λύματα μετά την επεξεργασία τους από τη ΜΕΥΑ, ενώ η ελάχιστη τιμή της (245±41 μS/cm) βρέθηκε στο σημείο Α, το οποίο δεν έχει μεγάλη απόκλιση από τα σημεία Β και Γ. Γενικά, οι τιμές της αγωγιμότητας είναι υψηλές, καθώς τιμές από 250 έως 1000 μS/cm φανερώνουν εύτροφα ύδατα, αλλά είναι μικρότερες από αυτές του Αλιάκμονα και Πηνειού (Lazaridou-Dimitriadou et al., 2000; Fytianos et al., 2002).

Γράφημα 7. 1: Μέσες τιμές αγωγιμότητας ανά σημείο δειγματοληψίας



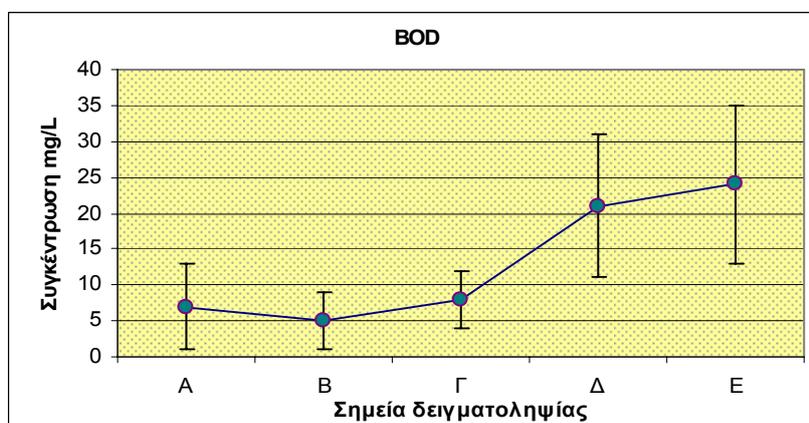
Τα αιωρούμενα στερεά εμφάνισαν επίσης, μεγάλες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις τους, καθώς κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας σημειώθηκαν έντονες βροχοπτώσεις, οι οποίες προκάλεσαν αύξησή τους στη στήλη του νερού. Παρόλα αυτά, όπως παρατηρείται κι από το γράφημα 7.2, η μέγιστη μέση συγκέντρωση ανιχνεύθηκε στο σημείο Δ, ενώ η ελάχιστη στο Α. Επίσης, σύμφωνα με το t-test προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις των σημείων Β και Γ διαφέρουν σημαντικά από το Δ, όπως και το σημείο Α και Β από τη ΜΕΥΑ (σημείο Ε).

Γράφημα 7. 2: Μέσες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών ανά σημείο δειγματοληψίας



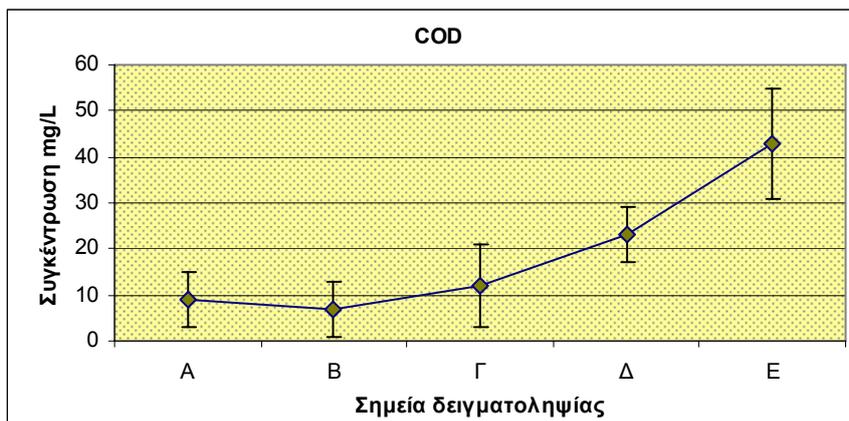
Όσον αφορά στο BOD στον ποταμό Αίσωνα, βρέθηκαν μεγάλες διακυμάνσεις στις τιμές του μεταξύ των δύο δειγματοληψιών και ιδιαίτερα στα σημεία Δ και E, όπως παρατηρείται κι από το γράφημα 7.3 , ενώ κυμαίνονταν από μικρότερες του ορίου ανίχνευσης (2 mg/L) έως 35.4 mg/L, ξεπερνώντας το επιτρεπτό όριο των 20 mg/L που έχει τεθεί από τη Νομαρχιακή απόφαση 5662/88 (Πίνακας 1 Παραρτήματος II). Η μέγιστη μέση τιμή του εμφανίστηκε στο σημείο Δ (21 ± 10 mg/L), ενώ η ελάχιστη στο σημείο B (4.54 ± 3.62 mg/L), το οποίο αποδεικνύεται κι από το t-test, από το οποίο προέκυψε σημαντική στατιστική διαφορά μεταξύ των σημείων αυτών ($p=0.018$). Αντίστοιχο αποτέλεσμα είχε και ο έλεγχος μεταξύ των σημείων A-Δ ($p=0.015$) (Πίνακας 2 παραρτήματος II). Οι συγκεντρώσεις του BOD που ανιχνεύθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι συγκρίσιμες με αυτές που βρέθηκαν από δειγματοληψία του τμήματος Δημόσιας Υγιεινής της Νομαρχιακής Αυτοδιοίκησης Πιερίας τον Ιούνιο του 2006, σύμφωνα με τις οποίες στο σημείο B το BOD ισούταν με 3.41 mg/L, στο Γ με 8.24 mg/L και στο σημείο Δ με 20 mg/L, αντίστοιχα.

Γράφημα 7. 3: Μέση συγκέντρωση BOD ανά σημείο δειγματοληψίας



Το COD αντίστοιχα (Γράφημα 7.4), εμφάνισε τις ελάχιστες μέσες τιμές του στο σημείο Β (6.83 ± 6.34 mg/L) και τις μέγιστες στο Δ (23 ± 6.36 mg/L). Η χρήση του t-test έδειξε στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των σημείων αυτών ($p=0.005$) (Πίνακας 2 παραρτήματος ΙΙ). Επιπρόσθετα, στατιστική διαφορά εμφανίστηκε μεταξύ όλων των σημείων με τη ΜΕΥΑ (σημείο Ε). Οι τιμές που προσδιορίστηκαν στα σημεία του ποταμού είναι παρόμοιες με αυτές που μετρήθηκαν από τους Bellos & Sawidis (2005) στον Πηνειό, οι οποίες κυμαίνονταν από 9-23 mg/L και κατά πολύ μικρότερες από το ανώτατο επιτρεπτό όριο (75 mg/L) σύμφωνα με την Νομαρχιακή απόφαση 5662/88 για τους υδάτινους αποδέκτες της Πιερίας. Παρατηρείται επίσης, μια αυξητική τάση από σημείο σε σημείο με τις μέγιστες τιμές (42.67 ± 12.42 mg/L) να εμφανίζονται στη ΜΕΥΑ, όπως ήταν αναμενόμενο.

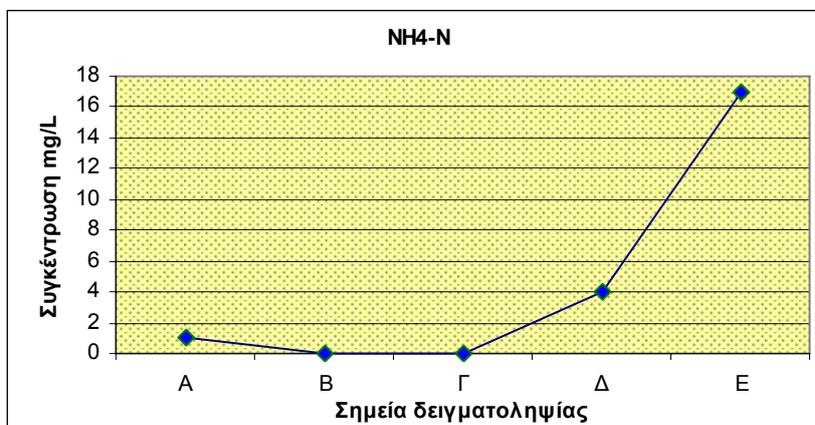
Γράφημα 7. 4: Μέση συγκέντρωση COD ανά σημείο δειγματοληψίας



Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$), το οποίο αποτελεί δείκτης παρουσίας αποβλήτων στο νερό. Εμφανίζει μη ανιχνεύσιμες τιμές στους σταθμούς Β και Γ, ενώ οι μέγιστες συγκεντρώσεις του (έως 7.40 mg/L) εμφανίζονται στο σημείο Δ (Γράφημα 7.5), το οποίο απέχει περίπου 500 μέτρα νοτιοανατολικά από τη ΜΕΥΑ. Το σημείο Α εμφανίζει επίσης υψηλές συγκεντρώσεις (1.10 ± 0.43 mg/L), καθώς δέχεται τα απόβλητα παρακείμενων κτηνοτροφικών μονάδων. Επιπρόσθετα, όπως φαίνεται κι από το γράφημα, δεν εμφανίζεται καμία διακύμανση στις μετρήσεις του $\text{NH}_4\text{-N}$ ανά σημείο. Οι τιμές αυτές είναι μεγαλύτερες από τη μέση τιμή των συγκεντρώσεων $\text{NH}_4\text{-N}$ στα μικρού και μεσαίου μεγέθους ελληνικά ποτάμια (0.118 mg/L) σύμφωνα με τους Skoulikidis et al. (2009) και ξεπερνούν το επιτρεπτό όριο των 0.024 mg/L. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του στη ΜΕΥΑ όπως φαίνεται και από το παρακάτω γράφημα, εμφανίζει αρκετά υψηλές τιμές που φτάνουν μέχρι και τα 26.90 mg/L στην δεξαμενή εξόδου των λυμάτων και μέση τιμή τα 16.90 ± 8.44 mg/L.

Επιπλέον, από το t- test προέκυψε στατιστική σημαντικότητα μεταξύ των σημείων Α-Δ, Α-Ε και Δ-Ε (Πίνακας 2 παραρτήματος ΙΙ).

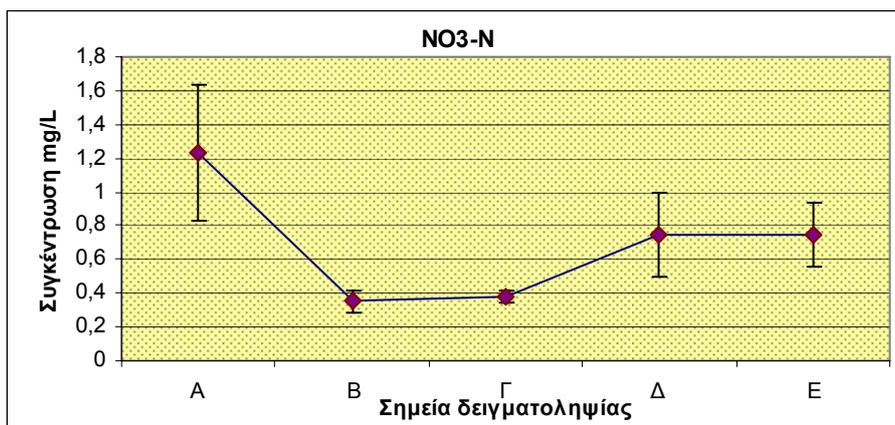
Γράφημα 7. 5: Μέση συγκέντρωση NH₄-N ανά σημείο δειγματοληψίας



Το νιτρικό άζωτο (NO₃-N) από την άλλη, δηλώνει παρουσία λιπασμάτων στα επιφανειακά νερά. Οι συγκεντρώσεις του στον ποταμό Αίσωνα είναι γενικά χαμηλές και χωρίς ιδιαίτερες διακυμάνσεις, όπως παρατηρείται κι από το γράφημα 7.6, με τις μέγιστες μέσες τιμές του (1.23±0.40 mg/L) να εμφανίζονται στο σημείο Α, ενώ οι ελάχιστες μέσες συγκεντρώσεις του (0.35±0.06 και 0.38±0.04 mg/L) ανιχνεύονται στα σημεία Β και Γ αντίστοιχα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι στο σημείο Α εμφανίζεται μεγάλη διακύμανση, που σημαίνει ότι μπορεί η υψηλή μέση συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου να οφείλεται κυρίως στις συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν κατά τη δεύτερη δειγματοληψία και οι οποίες ήταν σχεδόν διπλάσιες από αυτές της πρώτης. Οι συγκεντρώσεις γενικότερα του NO₃-N, με εξαίρεση του σημείου Α, είναι συγκρίσιμες με τις μέσες συγκεντρώσεις των μικρών και μεσαίων ποταμών της χώρας (0.67 mg/L), ενώ ξεπερνούν και πάλι το ανώτατο επιτρεπτό όριο των 0.22 mg/L (Skoulikidis et al., 2009). Σε ότι αφορά στα επεξεργασμένα απόβλητα, οι συγκεντρώσεις του NO₃-N είναι μικρότερες (0.75±0.19 mg/L) από αυτές του σημείου Α, ενώ είναι συγκρίσιμες με αυτές του σημείου Δ.

Οι χαμηλές συγκεντρώσεις NO₃-N στα επεξεργασμένα απόβλητα σε συνδυασμό με τις υψηλές συγκεντρώσεις NH₄-N που αναφέρθηκαν νωρίτερα, υποδεικνύουν ότι η ΜΕΥΑ της Κατερίνης δεν πραγματοποιεί ικανοποιητική απομάκρυνση του ολικού Ν μέσω των διεργασιών της νιτροποίησης και της απονιτροποίησης.

Γράφημα 7. 6: Μέση Τιμή συγκεντρώσεων NO₃-N ανά σημείο δειγματοληψίας



Συμπερασματικά, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις όλων των ουσιών που παρουσιάστηκαν μέχρι στιγμής, με εξαίρεση το νιτρικό άζωτο (NO₃-N), εμφανίστηκαν στο σημείο Δ (Εθνική Οδός Θεσσαλονίκης-Αθήνας), το οποίο βρίσκεται κατάντη του αγωγού εκβολής των λυμάτων της ΜΕΥΑ. Αντίστοιχα, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις των ουσιών βρέθηκαν στο σημείο Β (Μοσχοχώρι), ενώ δεν εμφανίζονται μεγάλες διαφοροποιήσεις στις συγκεντρώσεις των ουσιών μεταξύ των σημείων Α (Κ. Μηλιά), Β (Μοσχοχώρι) και Γ (Σβορώνος). Οι συγκεντρώσεις των ουσιών που ανιχνεύθηκαν στη ΜΕΥΑ (σημείο Ε), γενικά δεν είναι ιδιαίτερα υψηλές ώστε να παρουσιάζουν ιδιαίτερη ανησυχία. Εξαίρεση αποτελεί η συγκέντρωση του NH₄-N που υποδεικνύει την ανάγκη διαφοροποίησης της λειτουργίας της εγκατάστασης, ώστε να νιτροποιείται το αμμωνιακό άζωτο.

Όσον αφορά στους ενδοκρινικούς διαταράκτες και στις φαρμακευτικές ουσίες, οι ουσίες αυτές όπως έχει προαναφερθεί, βρίσκονται σε κοινά προϊόντα καθημερινής και ευρείας χρήσης, όπως κρέμες, οδοντόπαστες, στοματικά διαλύματα, σαπούνια, αποσμητικά, βαφές, απορρυπαντικά, μυοχαλαρωτικές και αναλγητικές αλοιφές. Ως αποτέλεσμα έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία η αύξηση των ανιχνεύσιμων συγκεντρώσεών τους, τόσο στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, όσο και στα επιφανειακά νερά, καθώς δεν απομακρύνονται πλήρως κατά την επεξεργασία των αποβλήτων.

Στο σημείο αυτό θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα νερού 2B και των δύο δειγματοληψιών, καθώς και το 2E της δεύτερης δειγματοληψίας δεν ήταν δυνατό να ποσοτικοποιηθούν, λόγω παρεμπόδισης. Για τον ίδιο επίσης λόγο, δεν ποσοτικοποιήθηκαν τα δείγματα της ιλύος 1E της πρώτης δειγματοληψίας και 3E της δεύτερης δειγματοληψίας. Επομένως, τα δείγματα αυτά δεν συμπεριλήφθηκαν στα αποτελέσματα. Επίσης, στα σημεία όπου οι συγκεντρώσεις των ουσιών βρέθηκαν κάτω από το όριο ανίχνευσης (<LOD), για τον

υπολογισμό της μέσης τιμής έγινε η παραδοχή ότι η συγκέντρωση της ουσίας ισούται με το μισό του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου (method LOD/2) (Πίνακας 3 και 4 παραρτήματος II).

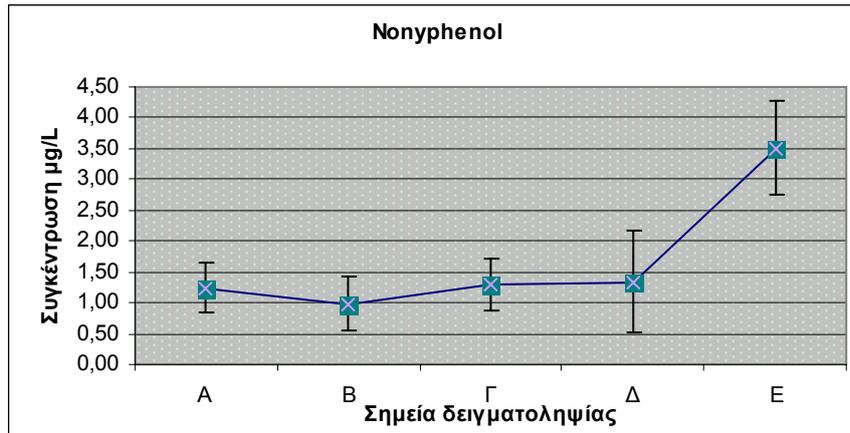
Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις των ενδοκρινικών διαταρακτών και των φαρμακευτικών ουσιών στον ποταμό Αίσωνα, αλλά και στη μονάδα επεξεργασίας της πόλης της Κατερίνης, όπως παρατηρείται κι από τον πίνακα 4 του παραρτήματος II, δεν υπήρξαν έντονες διακυμάνσεις μεταξύ των δύο δειγματοληψιών. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών εμφανίστηκαν στο σημείο Δ (Εθνική οδός Θεσσαλονίκης- Αθήνας), όπου καταλήγουν τα απόβλητα από τη ΜΕΥΑ, ενώ η NP ήταν η ουσία με τις μέγιστες μέσες συγκεντρώσεις σε όλα τα σημεία (0.98 ± 0.43 - 1.34 ± 0.83 $\mu\text{g/L}$). Η ελάχιστη τιμή της ήταν τα 0.64 $\mu\text{g/L}$ και η μέγιστη τα 1.83 $\mu\text{g/L}$. Από το γράφημα 7.7 παρατηρείται μια σχεδόν σταθερή συγκέντρωση μεταξύ των σημείων Α-Δ, ενώ στο σημείο Δ εμφανίζεται η μεγαλύτερη διακύμανση στις μετρήσεις του σε σχέση με τα άλλα σημεία. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, η NP εμφανίζει συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από αυτές που έχουν βρεθεί σε ποτάμια του ανατολικού και δυτικού Sussex (Ηνωμένο Βασίλειο) (<0.0008 $\mu\text{g/L}$), καθώς και του ελβετικού ποταμού Glatt (0.068 - 0.326 $\mu\text{g/L}$) σύμφωνα με έρευνα των Jonkers et al. (2009). Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις της ουσίας στον Αίσωνα βρίσκονται εντός των επιτρεπτών ορίων που ορίζει η Ε.Ε. μέσω της Οδηγίας της για τα νερά (3 $\mu\text{g/L}$) (Birkett and Lester, 2003; Nakada et al., 2006; Pothitou & Voutsas, 2008; Stasinakis et al., 2008).

Συμπληρωματικά, οι συγκεντρώσεις της NP στα ιζήματα του Αίσωνα, είναι μικρότερες από αυτές που ανιχνεύθηκαν σε ιζήματα ποταμών των Η.Π.Α. από τους Birkett & Lester (2003) και ισούταν με τιμές κάτω του ορίου ανίχνευσης έως 2.96 $\mu\text{g/g}$, ενώ είναι συγκρίσιμες με τις συγκεντρώσεις που έχουν ανιχνευθεί σε ποτάμια του Ηνωμένου Βασιλείου (0.02 - 59 $\mu\text{g/L}$).

Αντίστοιχα, οι συγκεντρώσεις της NP που μετρήθηκαν στα επεξεργασμένα απόβλητα της ΜΕΥΑ εμφάνισαν μέση συγκέντρωση ίση με 3.51 ± 0.76 $\mu\text{g/L}$, κατά πολύ μεγαλύτερη από τις συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν σε άλλες ελληνικές μονάδες από τους Pothitou & Voutsas (2003) (0.068 - 2.8 $\mu\text{g/L}$) και Stasinakis et al., (2008), (0.03 - 0.96 $\mu\text{g/L}$). Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις αυτές είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες των Nakada et al., (2006) οι οποίες κυμαίνονταν από 0.2 έως 6.8 $\mu\text{g/L}$.

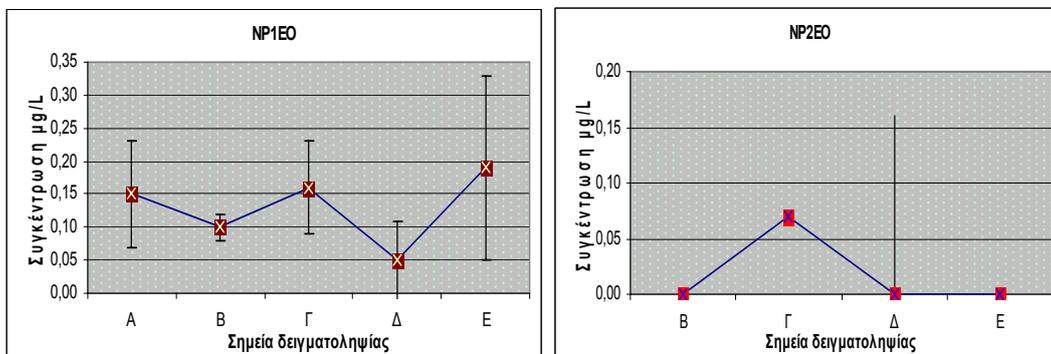
Επίσης, η NP στην ιλύ της ΜΕΥΑ εμφάνισε μέση τιμή ίση με 18 ± 27 $\mu\text{g/g}$ και αποτελεί την ουσία με τις μέγιστες συγκεντρώσεις στα σημεία Δ και Ε, όπως γίνεται αντιληπτό κι από το γράφημα 7.11. Το γεγονός αυτό οφείλεται σύμφωνα με τους Planas et al., (2002) και Fauser et al., (2003) στη δέσμευση του 16-18% της NP όσο και των ολιγομερών της από την ιλύ.

Γράφημα 7. 7: Μέση συγκέντρωση NP ανά σημείο δειγματοληψίας



Η NP1EO εμφανίζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις της στα σημεία Α και Γ, ενώ κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμες τιμές έως 0.31 µg/L (Πίνακας 3 παραρτήματος ΙΙ). Ωστόσο, οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων ήταν έντονες, όπως φαίνεται κι από το γράφημα 7.8. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός της χαμηλής μέσης συγκέντρωσης της ουσίας στο σημείο Δ (0.05 ± 0.06 µg/L), το οποίο παρόλο που δέχεται τα απόβλητα της ΜΕΥΑ, όπου και σημειώνονται οι μέγιστες συγκεντρώσεις της. Βασική αιτία αυτού είναι η διάσπαση της NP1EO και της NP2EO σε NP και σε άλλες ενώσεις, όπως NPEC με την πάροδο του χρόνου. Αντίστοιχα, οι συγκεντρώσεις της NP2EO ήταν μη ανιχνεύσιμες σε όλα τα σημεία, με εξαίρεση το Γ (Σβορώνος) όπου ανιχνεύθηκε μέση συγκέντρωση ίση με 0.07 ± 0.16 (Γράφημα 7.8). Συμπληρωματικά, σχετικά με τις συγκεντρώσεις των oligομερών της NP (NP1EO, NP2EO) ανιχνεύθηκαν γενικά χαμηλές συγκεντρώσεις στα ιζήματα τόσο του ποταμού, (0.02 - 0.19 µg/g), όσο και στην ιλύ της ΜΕΥΑ (6.3 ± 6.1 – 7.42 ± 0.007 µg/g) (Γράφημα 7.11).

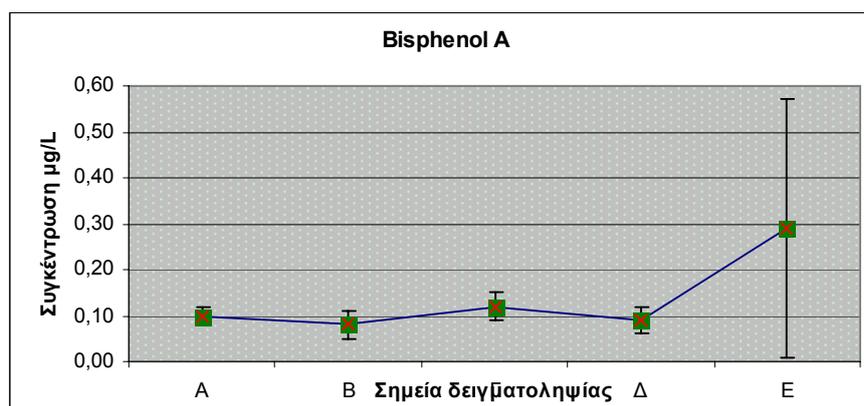
Γράφημα 7. 8: Μέση συγκέντρωση NP1EO και NP2EO ανά σημείο δειγματοληψίας



Όσον αφορά τη BPA στον ποταμό Αίσωνα εμφανίζει συγκεντρώσεις από 0.06 έως 0.16 µg/L, ενώ οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της ανιχνεύθηκαν στο σημείο Γ με μέση τιμή τα

0.12±0.03 µg/L. Ωστόσο, δεν προέκυψε στατιστική σημαντική διαφορά σε μεταξύ των σημείων του ποταμού (Πίνακας 4 Παραρτήματος II). Οι συγκεντρώσεις της BPA είναι συγκρίσιμες με αυτές που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία (0.0005-0.41 µg/L) (Birkett & Lester, 2003). Επιπρόσθετα, δεν εμφανίστηκαν διακυμάνσεις στα σημεία του ποταμού, σε αντιδιαστολή με τα δείγματα της ΜΕΥΑ, όπου παρουσίασαν μεγάλη διακύμανση (Γράφημα 7.9).

Γράφημα 7. 9: Μέση συγκέντρωση BPA ανά σημείο δειγματοληψίας

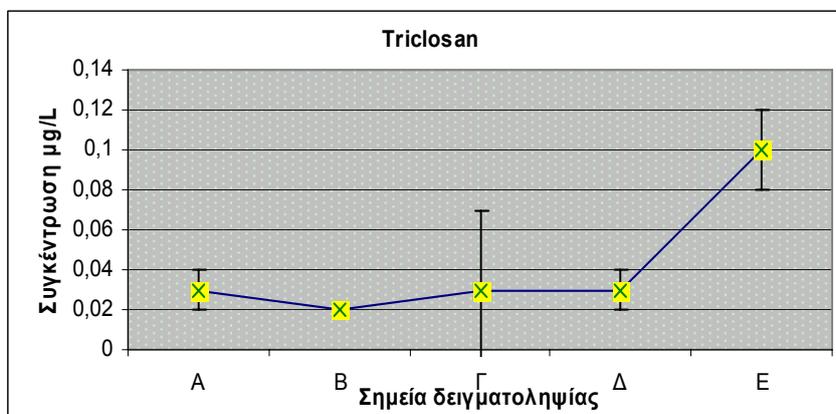


Μεγάλη διακύμανση εμφάνισαν ακόμη και οι συγκεντρώσεις της BPA στα ιζήματα του ποταμού. Όπως παρατηρείται κι από το γράφημα 7.11, οι μέγιστες συγκεντρώσεις της εμφανίζονται στα σημεία A και B, με μέση τιμή 15±205 µg/g και 16±228 µg/g, αντίστοιχα. Η διακύμανση αυτή οφείλεται στις τιμές της δεύτερης δειγματοληψίας που είναι έως και 592 φορές μεγαλύτερες από της πρώτης (Πίνακας 5 παραρτήματος II). Συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις που έχουν βρεθεί στη βιβλιογραφία, οι τιμές στα σημεία A και B ξεπερνούν κατά πολύ τις μέσες συγκεντρώσεις που έχουν ανιχνευθεί ανά τον κόσμο (0.01-0.19 mg/g) (Birkett & Lester, 2003). Επίσης, στη ΜΕΥΑ οι συγκεντρώσεις της BPA εμφάνισαν μέση τιμή ίση με 16±25 µg/g, τιμή κατά πολύ μεγαλύτερη από αυτές που έχουν μετρήσει οι Stasinakis et al., (2008) (> 1.75 µg/g) σε μονάδες της χώρας.

Η TCS με τη σειρά της, η οποία αποτελεί μια από τις επτά πιο συχνά ανιχνεύσιμες ουσίες των επιφανειακών υδάτων, με μέση συγκέντρωση τα 0.14 µg/L σε διάφορα ποτάμια του κόσμου και μέγιστη τα 2.3 µg/L (Heidler & Halden, 2006), ανιχνεύθηκε στον ποταμό Αίσωνα σε συγκεντρώσεις αρκετά μικρότερες. Οι τιμές της κυμαίνονταν μεταξύ κάτω του ορίου ανίχνευσης έως 0.098 µg/L, ενώ χαρακτηρίζονταν από σταθερότητα μεταξύ των δύο δειγματοληψιών, με εξαίρεση το σημείο Γ, όπου εμφανίστηκε μεγάλη διακύμανση. Επίσης, οι συγκεντρώσεις της ουσίας στο ποτάμι δεν παρουσίασαν έντονες μεταβολές, καθώς κυμαίνονταν κατά μέσο όρο από 0.02-0.03 µg/L (Γράφημα 7.10). Συμπληρωματικά, από το t-

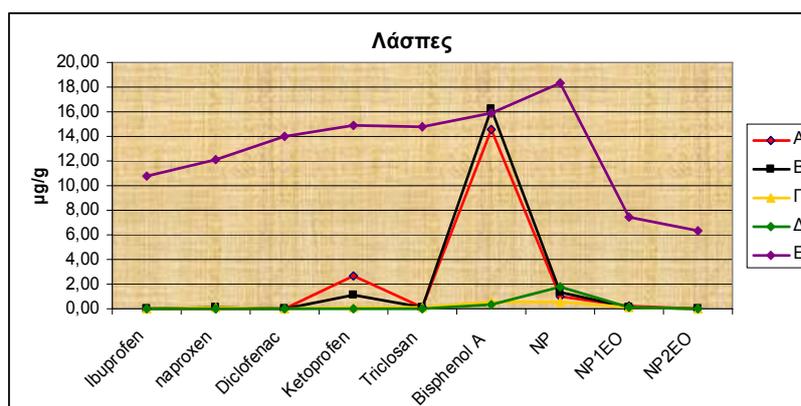
test προέκυψε ότι όλα τα σημεία, εκτός του B, εμφανίζουν στατιστικά σημαντική διαφορά με τη ΜΕΥΑ (Πίνακας 4 παραρτήματος II).

Γράφημα 7. 10: Μέση συγκέντρωση TCS ανά σημείο δειγματοληψίας



Η TCS στα ιζήματα του ποταμού αλλά και στη ΜΕΥΑ εμφάνισε χαμηλές συγκεντρώσεις με τιμές 0.008-0.26 µg/g και 2.4-3.8 µg/g, αντίστοιχα (Γράφημα 7.11; Πίνακας 5 παραρτήματος II). Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες που βρέθηκαν σε μελέτη των Lee et al., (2003) και των McAnoy et al., (2002), (12.5 µg/g και 0.5-15.6 µg/g, αντίστοιχα), καθώς και από τις συγκεντρώσεις άλλων ελληνικών μονάδων, οι οποίες κυμαίνονταν μεταξύ 0.19-9.85 µg/g (Stasinakis et al., 2008).

Γράφημα 7. 11: Μέση συγκέντρωση EDCs και NSAIDs στις λάσπες ανά σημείο δειγματοληψίας σε ng/g

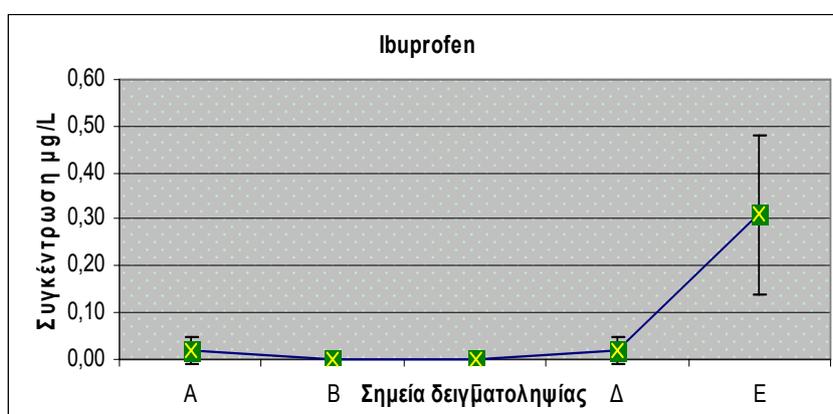


Σχετικά με τα μη στεροειδή αντιφλεγμονώδη φάρμακα (NSAID), το Ibuprofen είναι το πιο κοινά ανιχνεύσιμο στις ΜΕΥΑ. Στη βιβλιογραφία δεν βρέθηκαν τιμές της ουσίας σε ποτάμια. Όπως παρατηρείται κι από το γράφημα 7.12 οι συγκεντρώσεις της στον Αίσωνα είναι πολύ

χαμηλές, ενώ μεταξύ των σημείων μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο σημείο Δ. Χαμηλές είναι ακόμη και στη ΜΕΥΑ της Κατερίνης, καθώς η τιμή της ($0.31 \pm 0.17 \mu\text{g/L}$) είναι μικρότερη κι από τη συγκέντρωση που ανιχνεύθηκε από τους Nakada et al. (2006) στο Τόκιο ($0.669 \mu\text{g/L}$), η οποία θεωρείται κατά μια τάξη μεγέθους μικρότερη από τις συγκεντρώσεις που έχουν ανιχνευθεί σε Ελβετία, Φιλανδία, Σουηδία και Ισπανία.

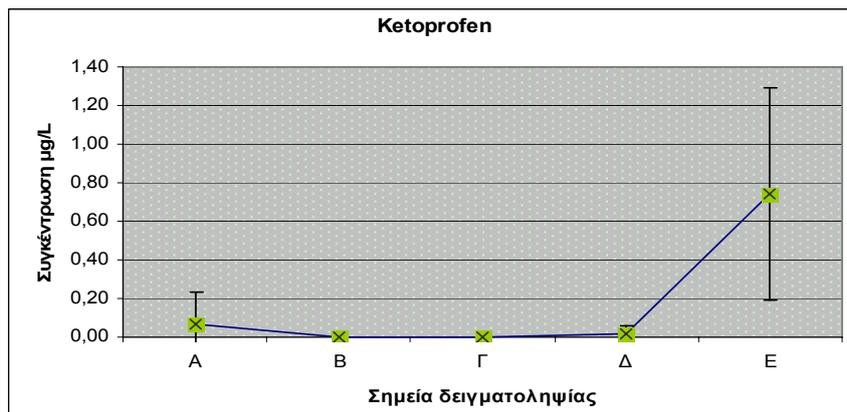
Επιπρόσθετα, το IBF στα ιζήματα του ποταμού Αίσωνα βρίσκεται σε μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις, εν αντιθέσει με την ιλύ της ΜΕΥΑ (γράφημα 7.11), όπου οι συγκεντρώσεις του κυμαίνονται από 0.4- 1 $\mu\text{g/g}$ (Πίνακας 5 παραρτήματος II).

Γράφημα 7. 12: Μέση συγκέντρωση IBF ανά σημείο δειγματοληψίας



Ομοίως, η Ketoprofen εμφανίζει χαμηλές συγκεντρώσεις στον ποταμό Αίσωνα που κυμαίνονται από μη ανιχνεύσιμες έως $0.4 \mu\text{g/L}$, τιμές παρόμοιες με αυτές που ανιχνεύθηκαν σε ποτάμια της Σλοβενίας ($\text{nd}-0.3 \mu\text{g/L}$) (Kosjeck et al., 2005; Antonic & Health, 2007). Αντίστοιχα, στη ΜΕΥΑ η ανιχνεύσιμη μέση συγκέντρωση ήταν $0.74 \pm 0.55 \mu\text{g/L}$ με μεγάλη ωστόσο διακύμανση (γράφημα 7.13), η οποία ξεπερνά τις συγκεντρώσεις που βρέθηκαν σε μονάδες του Τόκιο, της Γερμανίας, της Ελβετίας, της Σουηδίας και Φιλανδίας που ισούταν με $0.21 \mu\text{g/L}$ (Nekada et al., 2006). Επίσης, σύμφωνα με το t-test δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας του ποταμού (Πίνακας 5 παραρτήματος II). Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις της KFN στα ιζήματα του ποταμού, η συγκεκριμένη ουσία εμφάνισε υψηλή συγκέντρωση που έφτασε μέχρι τα $5 \mu\text{g/g}$ στο σημείο A, ενώ υψηλές συγκεντρώσεις ανιχνεύθηκαν και στο σημείο B (γράφημα 7.11). Επίσης, στην ιλύ της ΜΕΥΑ οι τιμές της KFN κυμαίνονταν μεταξύ κάτω του ορίου ανίχνευσης έως και $17.73 \mu\text{g/g}$, που αποτελεί την υψηλότερη μέση συγκέντρωση ($14.84 \pm 23 \mu\text{g/g}$) μεταξύ των προς μελέτη NSAIDs.

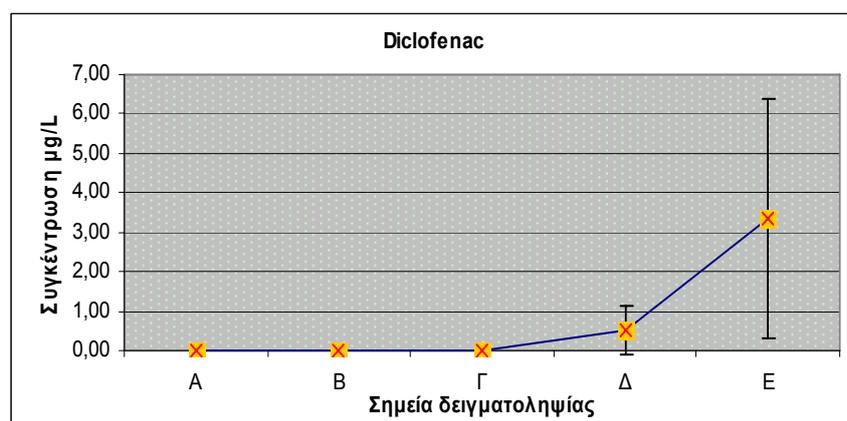
Γράφημα 7. 13: Μέση συγκέντρωση ΚFN ανά σημείο δειγματοληψίας



Η DFC με τη σειρά της, εμφάνισε συγκεντρώσεις από μη ανιχνεύσιμες στα σημεία A, B, Γ έως 1.5 µg/L στο σημείο Δ. Παρόμοιες συγκεντρώσεις ανιχνεύθηκαν και σε ποτάμια της Σλοβενίας (<math><nd</math>0.089 µg/L) (Kosjeck et al., 2005; Antonic & Health, 2007). Επίσης, οι συγκεντρώσεις της ουσίας στη ΜΕΥΑ, όπως παρατηρείται κι από το γράφημα 7.14, εμφανίζουν υψηλές μέσες συγκεντρώσεις της τάξης των 3 µg/L, με διακύμανση όμως που φτάνει τις τρεις μονάδες.

Στην ιλύ της ΜΕΥΑ, η DFC ανιχνεύθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις με μέση τιμή τα 14±22 µg/g (Πίνακας 5 παραρτήματος ΙΙ), ενώ στον Αίσωνα βρέθηκαν μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις (γράφημα 7.11), όπως ακριβώς και στα ποτάμια της Σλοβενίας (Antonic & Health, 2007).

Γράφημα 7. 14: Μέση συγκέντρωση DFC ανά σημείο δειγματοληψίας

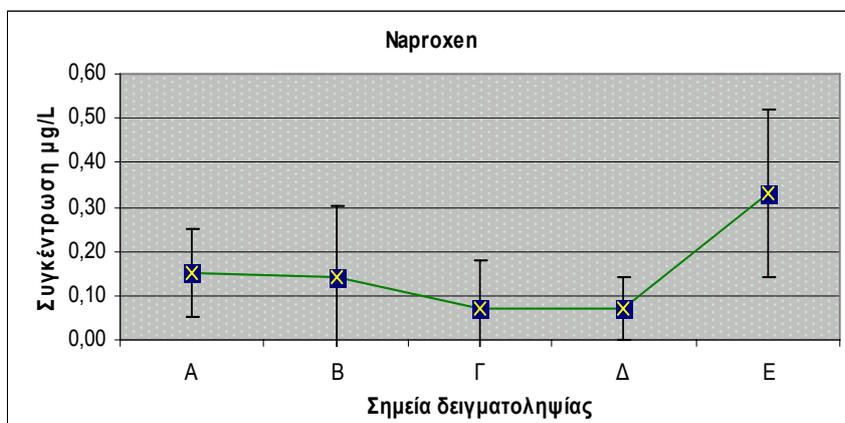


Τέλος, η NPX, όπως έχει προαναφερθεί, προκαλεί τη μεγαλύτερη επιβάρυνση στα υδάτινα οικοσυστήματα, αν και δεν έχει μελετηθεί εκτενώς η τοξικότητά της (Kosjeck et al., 2005). Στην παρούσα μελέτη του ποταμού Αίσωνα βρέθηκαν συγκεντρώσεις από μη ανιχνεύσιμες

έως 0.32 µg/L, υψηλότερες από αυτές που ανιχνεύθηκαν από τους Kosjeck et al., (2005) σε ποτάμι της Σλοβενίας (0.017-0.08 µg/L), ενώ είναι συγκρίσιμες με τις συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν από τους Antonic & Health, (2007) στο ίδιο ποτάμι λίγα χρόνια αργότερα (<LOD-0.31 µg/L). Παρόλα αυτά, σε όλα τα σημεία εμφανίζεται διακύμανση (γράφημα 7.15), η οποία είναι μεγαλύτερη στο σημείο Β, καθώς εκεί κατά τη διάρκεια της πρώτης δειγματοληψίας εμφανίστηκαν υψηλές τιμές, ενώ κατά τη δεύτερη μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις και τις δύο ημέρες (Πίνακες 3 παραρτήματος ΙΙ). Ωστόσο, δεν φαίνεται να υπάρχει στατιστική σημαντικότητα μεταξύ των σημείων του ποταμού, με εξαίρεση τα σημεία Γ-Δ (Πίνακας 4 παραρτήματος ΙΙ). Ομοίως, στη ΜΕΥΑ οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν αντιστοιχούσαν σε 0.33±0.19 µg/L, οι οποίες χαρακτηρίζονται ιδιαίτερα χαμηλές συγκριτικά με αυτές που ανιχνεύθηκαν σε μονάδες της Σεβίλης (2.10 µg/L) (Santos et al., 2009).

Η NPX ανιχνεύθηκε επίσης στα ιζήματα του ποταμού Αίσωνα σε συγκεντρώσεις έως 0.23 µg/g (Πίνακας 5 παραρτήματος ΙΙ), αρκετά υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις που μέτρησαν οι Antonic & Health, (2007) σε ποτάμια της Σλοβενίας, οι οποίες κυμαίνονταν από μη ανιχνεύσιμες έως 0.06 µg/g. Επιπρόσθετα, στην ιλύ της ΜΕΥΑ της Κατερίνης βρέθηκαν συγκεντρώσεις της ουσίας, ίσες με 12±21 µg/g, οι οποίες δεν είναι ιδιαίτερα υψηλές συγκριτικά με τις συγκεντρώσεις των υπόλοιπων ουσιών (γράφημα 7.11).

Γράφημα 7. 15: Μέση τιμή συγκεντρώσεων NPX ανά σημείο δειγματοληψίας



7.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα οικοσυστήματα των μικρών ποταμών θα πρέπει να διαχειρίζονται με ιδιαίτερη προσοχή, καθώς το μέγεθός τους τα καθιστά ευαίσθητα και εύθραυστα. Η συνύπαρξη σημειακών και μη-σημειακών πηγών ρύπανσης κατά μήκος του ποταμού Αίσωνα, σε συνδυασμό με τις εποχικές διακυμάνσεις της παροχής και των φυσικοχημικών παραγώγων του

(D.O., pH, θερμοκρασία), καθώς επίσης οι αποπλύσεις και οι επιφανειακές απορροές επηρεάζουν την κατανομή και τη συμπεριφορά των ρύπων.

Σύμφωνα με την παρούσα μελέτη, οι φυσικοχημικές παράμετροι στον Αίσωνα βρίσκονται σε φυσιολογικά επίπεδα, τα οποία σύμφωνα με την οδηγία 2000/60/EK χαρακτηρίζουν τα ύδατά του ως «καλής κατάστασης». Ωστόσο, οι τιμές της αγωγιμότητας που εμφανίστηκαν στο ποτάμι δηλώνουν εύτροφα νερά. Επίσης, τα αιωρούμενα στερεά εμφάνισαν έντονες διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις τους, οι οποίες αποδίδονται στις έντονες βροχοπτώσεις των ημερών της πρώτης δειγματοληψίας.

Το BOD στο σημείο Δ (Εθνική οδός Θεσσαλονίκης Αθήνας) κατά τη δεύτερη δειγματοληψία ξεπέρασε το επιτρεπτό όριο της Νομαρχιακής απόφασης 5662/88, ενώ εμφάνισε μεγάλες συγκεντρώσεις και στα σημεία Α (Κ. Μηλιά) και Ε (έξοδος ΜΕΥΑ). Οι τιμές του COD που ανιχνεύθηκαν στον Αίσωνα ήταν όλες εντός των επιτρεπτών ορίων των 75 mg/L (Νομ. Αποφ. 5662/88). Όσον αφορά στο NH₄-N, οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν στον Αίσωνα ήταν μεγαλύτερες από τις μέσες συγκεντρώσεις των μικρών- μεσαίων ελληνικών ποταμών, ενώ ξεπέρασαν το επιτρεπτό όριο των 0.024 mg/L, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία αποβλήτων στο νερό του ποταμού. Αντίθετα, το NO₃-N ανιχνεύθηκε σε χαμηλές συγκεντρώσεις και με χαμηλές διακυμάνσεις.

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των περισσότερων ουσιών ανιχνεύθηκαν στο σημείο Δ, όπως ήταν αναμενόμενο, καθώς δέχεται τα απόβλητα μετά την επεξεργασία τους, ενώ οι συγκεντρώσεις στα σημεία Α, Β, Γ δεν εμφάνισαν μεγάλες διαφορές. Οι τιμές των ουσιών στη ΜΕΥΑ δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλές ώστε να είναι ανησυχητικές.

Όσον αφορά στα EDCs και NSAIDs, το εύρος των συγκεντρώσεών τους ανά σημείο δειγματοληψίας δίνεται στον πίνακα 4 του παραρτήματος II. Οι ουσίες TCS, BPA, NP, NP1EO και NPX ανιχνεύθηκαν στο σύνολο των δειγμάτων, με εξαίρεση την τελευταία που εμφανίστηκε σε μη ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις στα σημεία Β και Γ. Αντίστοιχα, οι ουσίες IBF, DFC και KFN ανιχνεύθηκαν μόνο στη ΜΕΥΑ, ενώ η NP2EO δεν εμφανίστηκε σε κανένα δείγμα. Σχετικά με τα δείγματα ιζήματος από τον Αίσωνα, δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα σημείο οι ουσίες IBF, DCF και NP2EO.

Θα πρέπει, ωστόσο, να επισημανθεί ότι οι ουσίες αυτές προσδιορίζονται την τελευταία δεκαετία, με αποτέλεσμα να μην έχουν θεσπιστεί τα επιτρεπτά όρια των συγκεντρώσεων των EDCs και NSAIDs στα επιφανειακά νερά. Δεν τίθεται επομένως θέμα υπέρβασης και καταλληλότητας των υδάτων. Ωστόσο, γίνονται έρευνες για την τοξικότητα των ουσιών αυτών, ώστε να βρεθούν οι συγκεντρώσεις που είναι ικανές να προκαλέσουν σημαντικές και χρόνιες παθήσεις. Στην παρούσα εργασία τα συμπεράσματα που προκύπτουν προέρχονται βάσει σύγκρισης των ανιχνεύσιμων συγκεντρώσεων με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας.

Μεταξύ των ουσιών που ανιχνεύθηκαν στο ποτάμι, τις μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζει η NP στο σημείο Δ, ενώ η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση εμφανίστηκε στο σημείο Β από την TCS. Αντίστοιχα αποτελέσματα εμφάνισαν και τα δείγματα ιζημάτων. Οι συγκεντρώσεις λοιπόν, των ουσιών που μελετήθηκαν είναι συγκρίσιμες με αυτές που ανιχνεύθηκαν σε διάφορα ποτάμια του εξωτερικού και σε μονάδες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων τόσο της χώρας μας, όσο και άλλων χωρών.

Συμπερασματικά, παρόλο τις χαμηλές συγκεντρώσεις των ρύπων στον ποταμό Αίσωνα, η παρουσία τους υποδηλώνει την ανάγκη για προστασία, με σκοπό την αποφυγή μελλοντικής υποβάθμισης των υδάτων του ποταμού. Επίσης, τα αποτελέσματα της παρούσης μελέτης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη στοχευμένων στρατηγικών μείωσης της ποσότητας των ρύπων και ιδιαίτερα των EDCs και NSAIDs στα υγρά απόβλητα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ:

Αντωνόπουλος Β., “Ποιότητα Νερού & Ρύπανση Υδατικών Πόρων”, (www.waterinfo.gr).

Βαρκάς Α., (2007), “Κατασκευή και λειτουργία συστημάτων τεχνητών υδροβιότοπων κατακόρυφης ροής πιλοτικής κλίμακας για την επεξεργασία αστικών αποβλήτων”, Διπλωματική εργασία.

Γαγάνης Π.,(2009), “Ρύπανση υπόγειου νερού” από Το νερό στο περιβάλλον: Λειτουργίες & Διεργασίες & Ρύπανση των Υδατικών Συστημάτων, Σημειώσεις στα πλαίσια του μαθήματος «Υδατικοί Πόροι», ΠΜΣ Περιβαλλοντική Πολιτική & Διαχείριση, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, σελ. 125-137.

Καλλία-Αντωνίου Αγ. (2007), “Το πρόβλημα του νερού: Το νέο ευρωπαϊκό νομοθετικό πλαίσιο για την αντιμετώπισή του”, *Αμφίβιον*; 69: 14-15.

Κορδούτης Κ., (2006), “Διερεύνηση της συμπεριφοράς των ουσιών Nonyphenol, Bysphenol A και Triclosan κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τη μέθοδο της ενεργούς ύλης”, Μεταπτυχιακή Διατριβή.

Κότσιφα Σ. & Παπαδοπούλου Ν., (2006), “Εκτίμηση βιοαποδόμισης οργανικών ενώσεων υπό αερόβιες συνθήκες και διερεύνηση τοξικότητας και συμπεριφοράς της ουσίας Triclosan σε συστήματα ενεργούς ύλης, εργαστηριακής κλίμακας”, Διπλωματική εργασία.

Κουϊμτζής Θ., Φυτιάνου Κ., Σαμαρά- Κωνσταντίνου Κ., “Χημεία περιβάλλοντος”, Θεσσαλονίκη 1998.

Σωκράτους Γ., (2000), “Τιμολόγηση νερού”, Παγκόσμια Μέρα Νερού – Υδατικό Συμπόσιο, Κύπρος, σελ. 2-15.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ:

Abas, A. and Meffin, P. J. (1987), “Disposition of 2-arylpropionic acid nonsteroidal anti-inflammatory Drugs. IV. Ketoprofen disposition ”, *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, Vol. 240, Iss.2, 637-641.

Albanis T.A., (1992), “Herbicide losses in run-off from the agricultural area of Thessaloniki in Thermaikos Gulf”, *The Science of the Total Environment*; 114: 59-71.

Albanis T.A., Danis T.G., Kourgia M.K, (1994), “Transportation of pesticides in estuaries of the Axios, Loudias and Aliakmon rivers (Thermaikos Gulf), Greece”, *The Science of the Total Environment*; 156: 11-22.

Albanis T.A., Hela D.G., Lambropoulou D.A., Sakkas V.A., (2004), “Gas chromatographic- mass spectrometric methodology using solid phase microextraction for the multiresidue determination of pesticides in surface waters (N.W. Greece)”, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*; 84: 1079-1092.

Antonic J. & Health E., (2007), “Determination of NSAIDs in river sediment samples”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*; 387:1337–1342.

Anuradha D. & Pancharatna K., (2009), “Developmental anomalies induced by a non-selective COX inhibitor (ibuprofen) in zebrafish (*Danio rerio*)”, *Environmental Toxicology and Pharmacology*; 27: 390-395.

APHA, “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater”, 17th edition, American Public Health Association, 1989.

Baird C., “Environmental Chemistry”, W. H. Freeman & Company 1995.

Bellos D., Sawidis T., (2005), “Chemical pollution monitoring of the river Pinios (Thessalia- Greece)”, *Journal of Environmental Management*; 76: 282-292.

Bellos D., Sawidis T., Tsekos I., (2004), “Nutrient chemistry of river Pinios (Thessalia- Greece)”, *Environmental International*; 30: 105-115.

Berkner S., Streck G., Herrmann R. (2004), “Development and validation of a method for determination of trace levels of alkylphenols and bisphenol A in atmospheric samples”, *Chemosphere*; 54: 575-584.

Birkett W.J and J.N. Lester (2003), “Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Process”, CRC Press LLC, London, U.K..

Bishop P.L., “Marine Pollution and it’s Control”, McGraw- Hill, USA, 1983.

Bricker, O.P. & Jones, B.F.: *Main factors affecting the composition in natural waters* in B. Salbu, E. Steinnes (eds) “Trace elements in natural waters” Boca Raton: CRC Press, 1995.

Buser, H.R., Poiger, T., Muller, M.D., (1999), “Occurrence and environmental behaviour of the chiral pharmaceutical drug Ibuprofen in surface waters and in wastewater”, *Environmental Science Technology*; 33: 2529–2535.

Carballa M., Omil F., Lema J.M., Llompart M., Garcia-Jares C., Rodriguez I., Gomez, M., Ternes A., (2004), “Behaviour of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant”, *Water Research*; 38: 2918–2926.

Clara M., Kreuzinger N., Strenn B., Gans O., Kroiss H., (2005), “The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants”, *Water Research*; 39: 97–106.

Clark R.B., “*Marine Pollution*”, Clarendon, Oxford University Press, 1997.

Dassenakis M., Scoullou M., Fouta E., Krasakopoulou E., Pavlidou A., Kloukinioutou M., (1998), "Effects of multiple source pollution on a small Mediterranean river", *Applied Geochemistry*; 13: 197-21.

de Lange H.J., Noordoven W., Murk A.J., Lüring M., Peeters E.T.H.M., (2006), "Behavioural responses of *Gammarus pulex* (Crustacea, Amphipoda) to low concentrations of pharmaceuticals", *Aquatic Toxicology*; 78: 209-216.

Fausser P., Vikelsee J., Sorensen P. and Carlsen L. (2003), "Phthalates, nonylphenols and LAS in an alternately operated wastewater treatment plant—fate modelling based on measured concentrations in wastewater and sludge", *Water Research*; 35: 1260-1295.

Federle T.W., Kaiser S.K., B.A. Nuck, (2002), "Fate and Effects of Triclosan in Activated Sludge", *Environmental Toxicology and Chemistry*; 21:1330-1337.

Fent K., Weston A.A., Caminada D., (2006), "Ecotoxicology of human pharmaceuticals", *Aquatic Toxicology*; 76: 122–159.

Ferrari B., Paxus N., Giudice R., Pollio A., Garric J., (2003), "Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewater: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac", *Ecotoxicology and Environmental Safety*; 55: 359–370.

Flippin J.L., Huggett D., Foran C.M., (2007), "Changes in the timing of reproduction following chronic exposure to ibuprofen in Japanese medaka, *Oryzias latipes*", *Aquatic Toxicology*, 81: 73-78.

Fytianos K., Siumka A., Zachariadis G., Beltsios S., (2002), "Assessment of the quality characteristics of Pinios River, Greece", *Water, Air and Soil Pollution*; 136: 317-329.

Gatidou G., Thomaidis N.S., Stasinakis A.S., Lekkas Th.D., (2007), "Simultaneous Determination of the Endocrine Disrupting Compounds Nonylphenol, Nonylphenol Ethoxylates, Triclosan and Bisphenol A in Wastewater and Sewage Sludge by Gas Chromatography-Mass Spectrometry", *Journal of Chromatography A*; 1138: 32-41.

Golfopoulos S.K., Kostopoulou M.N., Lekkas T.D., (1998), "Volatile halogenated organics in the water supply system in Athens, Greece", *Water Research*; 32: 1811–1818.

Gross M., Petrovic M., Barcelo D., (2007), "Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography–tandem mass spectrometry (LC–MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters", *Talanta*; 70: 678–690.

Halden R.U. & Paull D.H., (2005), "Co-occurrence of triclocarban and triclosan in US water resources", *Environmental Science Technology*; 39: 1420–1426.

Hansch C., Hoekman ., Leo A., Zhang L., Li P., (1995), "The expanding role of quantitative structure-activity relationships in toxicology", *Toxicology Letters*; 79:45-53.

Heidler J. & Halden R., (2006), "Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment", *Chemosphere*; 66: 362-369.

Hua W., Bennett E. and Letcher R., (2005), "Triclosan in waste and surface waters from the upper Detroit River by liquid chromatography-electrospray-tandem quadrupole mass spectrometry", *Environment International*; 31: 621-630.

Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Parrella A., Previtera L., Rubino, M., (2005), "Ecotoxicity of naproxen and its phototransformation products", *Science of the Total Environment*; 348: 93-101.

Isidori M., Lavorgna M., Nardelli A., Parrella A., (2006), "Toxicity on crustaceans and endocrine disrupting activity on *Saccharomyces cerevisiae* of eight alkylphenols", *Chemosphere*; 135-143.

Jackson J. & Sutton R., (2008), "Sources of endocrine-disrupting chemicals in urban wastewater, Oakland, CA", *Science of the Total Environment*; 405: 153-160.

Jones O.A., Lester J.N., Voulvoulis N., (2005), "Pharmaceuticals: a threat to drinking water ?", *Trends in Biotechnology*; 23: 163-167.

Jonkers N., Kohler H.E., Dammschauser A., Giger W., (2009) "Mass flows of endocrine disruptors in the Glatt River during varying weather conditions", *Environmental Pollution*; 157: 714-723.

Kantor T.G., (1986), "Physiology and treatment of pain and inflammation: Analgesic effects of ketoprofen", *The American Journal of Medicine*; 80: 3-9.

Karamanis D., Stamoulis K., Ioannides K., Patiris D., (2008), "Spatial and seasonal trends of natural radioactivity and heavy metals in river waters of Epirus, Macedonia and Thessalia", *Dessalination*; 224: 250-260.

Kim Y. and Nicell J. (2005), "Impact of reaction conditions on the laccase-catalyzed conversion of bisphenol A", *Bioresource Technology*; 97: 1431- 1442.

Kolpin D.W., Furlong E.T., Meyer M.T., Thurman E.M., Zaugg S.D., Barber L.B., (2002), "Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance", *Environmental Science & Technology*; 36:1202- 11.

Konstantinou I.K., Hela D.G., Albanis T.A., (2006), "The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels", *Environmental pollution*; 141: 555-570.

Kostopoulou M.N, Golphinopoulos S.K., Nikolaou A.D., Xilourgidis N.K., Lekkas T.D., (2000), "Volatile organic compounds in the surface waters of Northern Greece", *Chemosphere*; 40: 527-532.

Lambropoulou D., Sakkas V., Hela D., Albanis T., (2002), "Application of solid-phase microextraction of pesticides in Kalamas River (N.W. Greece)", *Journal of Chromatography A*; 963: 107-116.

Lazaridou- Dimitriadou M., Artemiadou V., Yfantis G., Mourelatos S., Mylopoulos Y., (2000), "Contribution to the ecological quality of Aliakmon river (Macedonia, Greece): a multivariate approach", *Hydrologia*; 410: 47-58.

Lee R.B., Sarafin K., Peart T.E., Svoboda M.L., (2003), "Acidic pharmaceuticals in sewage-methodology, stability test, occurrence, and removal from Ontario samples", *Water Quality Research Journal of Canada*; 38: 667-82.

Lekkas T., Kolokythas G., Nikolaou A., Kostopoulou M., Kotrikla A., Gatidou G., Thomaidis N., Golfinopoulos 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 compounds", *Environment International*; 30: 995-1007.

Lindqvist N., Tuhkanen T., Kronberg L., (2005), "Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters", *Water Research*; 39: 2219-2228.

Maffini M., Rubin B., Sonnenchein C. and Soto A., (2006), "Endocrine disruptors and reproductive health: the case of bisphenol-A", *Molecular and Cellular Endocrinology*; 254-255: 179-186.

Manahan S.E., "Environmental Chemistry", 6th Edition, Lewis Publishers, 1994.

McAvoy D.C., Schatowitz B., Jacob M., Hauk A., Eckhoff W.S., (2002), "Measurement of triclosan in wastewater treatment systems", *Environmental Toxicology Chemistry*; 21: 1323-1329.

Milancovic M., (2007), "Water quality assessment and determination of pollution sources along the Axios/Vardar River, Southeastern Europe", *Desalination*; 213: 159-173.

Nakada N., Tanishima T., Shinohara H., Kiri K., Takada H., (2006), "Pharmaceutical chemicals and endocrine disruptors in municipal wastewater in Tokyo and their removal during activated sludge treatment", *Water Research*; 40: 3297-3303.

Nakagawa, Y., Tayama, S., (2000), "Metabolism and cytotoxicity of bisphenol A and other bisphenols in isolated rat hepatocytes", *Archives of Toxicology*; 74: 99-105.

Nikolaou A.D., Golfinopoulos S. K., Kostopoulou M. N., Kolokythas G. A., Lekkas T. D., (2002), "Determination of volatile organic compounds in surface waters and treated wastewater in Greece", *Water Research*; 36: 2883-2890.

Nikolaou A.D., Meric S., Lekkas D., Naddeo V., Belgiorno V., Groudev S., Tanik A., (2008), "Multi-parametric water quality monitoring approach to the WFD application in Evros trans-boundary river basin: priority pollutants", *Desalination*; 226: 306-320.

Papadopoulou- Mourkidou E., Karpouzas D.G., 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 in Macedonia, Northern Greece. Part I. Monitoring study in the north part of the basin", *Science of the Total Environment*; 321: 127-146.

Papadopoulou- Mourkidou E., Karpouzas D.G., 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 in Macedonia, Northern Greece. Part II. Monitoring study in the south part of the basin", *Science of the Total Environment*; 321: 146-164.

Pomati F., Moffitt M.C., Cavaliere R., Neilan B.A., (2004), "Evidence for differences in the metabolism of saxitoxin and C1+2 toxins in the freshwater cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* T3", *Biochimica et Biophysica Acta*; 1674: 60-67.

Pothitou & Voutsas (2008), "Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece" *Chemosphere*; 73: 1716-1723.

Sabaliunas D., Webb S.F., Hauk A., Jacob M., Eckhoff W.S., (2003), "Environmental fate of triclosan in the River Aire Basin, UK", *Water Research*; 37: 3145–3154.

Sacks R., Akard M., (1994), "High-speed GC analysis of VOCs: tuneable selectivity and column selection", *Environmental Science and Technology*; 28: 428A–433A.

Sallustio B.C., Abas A., Hayball P.J., Purdie Y.J., Meffin P.J., (1986), "Enantiospecific high-performance liquid chromatographic analysis of 2-phenylpropionic acid, Ketoprofen and Fenoprofen", *Journal of Chromatography*; 374: 329-337.

Santos J.L., Aparicio I., Alonso E., (2007), "Occurrence risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plants. A case study: Sevillecity (Spain)", *Environment International*; 33: 596–601.

Santos J.L., Aparicio I., Callejon M., Alonso E., (2009) "Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain)", *Journal of Hazardous Materials*; 164: 1509-1516.

Schwaiger J., Ferling H., Mallow U., Wintermayr H., Negele R.D., (2004), "Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part 1: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout", *Aquatic Toxicology*; 68: 141–150.

Sebo A., Vasanits-Zsigrai A., Palko G., Zaray Gy., Molnar-Perl I., (2008), "Identification and quantification of ibuprofen, naproxen, ketoprofen and diclofenac present in wastewaters, as their trimethylsilyl derivatives, by gas chromatography mass spectrometry", *Talanta*; 76: 642-650.

Simeonov V., Stratis J.A., Samara C., Zachariadis G., Voutsas D., Anthemidis A., Sofoniou M., Kouimtzis Th., (2003), "Assessment of the water quality in Northern Greece", *Water Research*; 37: 4119-4124.

Singer H., Müller S., Tixier C., L. Pillionel, (2002), Triclosan: "Occurrence and Fate of a widely used Biocide in the Aquatic environment: Field measurements in Wastewater treatment Plants, Surface waters and Lake Sediments", *Journal of Environmental Science and Technology*; 36: 4998-5004.

Skoulikidis N., Amaxidis Y., (2009), "Origin and dynamics of dissolved and particulate nutrients in a minimally disturbed Mediterranean river with intermittent flow", *Journal of Hydrology*; 373: 218-229.

Skoulikidis N., Amaxidis Y., Bertahas I., Laschou S., Gritzalis K., (2006), "Analysis of factors driving stream water composition and synthesis of management tools –a case study on small/medium Greek catchments", *The Science of the Total Environment*; 362: 205–241

Skoulikidis N., Bertahas I., Koussouris T., (1998), "The environmental state of freshwater resources in Greece (lakes and rivers)", *Environmental Geology*; 36: 1-17.

Sofios S., Arabatzis G. & Baltas E., (2008), "Policy for management of water resources in Greece", *Environmentalist*; 28: 185- 194.

Stasinakis A.S., Petalas A.V., Mamais D., Thomaidis N.S., Gatidou G., Lekkas T.D., (2007), "Investigation of triclosan fate and toxicity in continuous-flow activated sludge systems", *Chemosphere*; 68: 375-381.

Stasinakis A.S., Gatidou G., Mamais D., Thomaidis N.S., Lekkas T.D., (2008), "Occurrence and fate of endocrine disrupters in Greek sewage treatment plants", *Water Research*; 48: 1796-1804.

Tan B.L.L., Hawker D.V., Möller J.F., Leusch F.D.L., Tremblay L.A., Chapman H.F., (2007), "Comprehensive study of endocrine disrupting compounds using grab and passive sampling at selected wastewater treatment plants in South East Queensland. Australia", *Environment International*; 33: 654–669.

Tauxe-Wuersch A., De Alencastro L.F., Grandjean D., Tarradellas J., (2005), "Occurrence of several acidic drugs in sewage treatment plants in Switzerland and risk assessment", *Water Research*; 39: 1761–1772.

Vayá I., Jiménez M.C., Miranda M.A., (2005), “Stereodifferentiation in the fluorescence of naproxen- arginine salts in the solid state”, *Tetrahedron: Asymetry*; 16: 2167-2171.

Voutsas D., Hartmann P., Schaffner C., Giger W., (2006), “Benzotriazoles, Alkylphenols and Bisphenol A in Municipal Wastewaters and in the Glatt River, Switzerland”, *Environmental Science Pollution Research*; 13: 333-341.

Vryzas Z., Vassiliou G., Alexoudis C., Papadopoulou- Mourkidou E., (2009), “Spatial and temporal distribution of pesticide residues in surface waters in northeastern Greece”, *Water Research*; 43: 1-10.

Walker C.H., Hopkin S.P., Sibly R.M., Peakall D.B., “Principles of Ecotoxicology”, 3rd Edition, Taylor & Francis, 2006.

Peng X., Yu Y., Tang C, Tan J., Huang Q., Wang Z., (2008), “Occurrence of steroid estrogens, endocrine-disrupting phenols, and acid pharmaceutical residues in urban riverine water of the Pearl River Delta, South China”, *Science of the Total Environment*; 397: 158-166.

Zhao Jian-Liang, Ying Guang-Guo, Wang Li, Yang Ji-Feng, Yang Xiao-Bing, Yang Li-Hua, Li Xu, (2009), “Determination of phenolic endocrine disrupting chemicals and acidic pharmaceuticals in surface water of the Pearl Rivers in the South China by gas chromatography-negative chemical ionization- mass spectrometry”, *Science of the Total Environment*; 407: 962-974.

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ:

[1] <http://books.google.gr/>

[2] <http://ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/TestingMethods/ANNEXV/C07web1992.pdf>

[3] <http://www.epa.gov/>

[4] www.wikipedia.org

[5] www.europa.eu

[6] <http://www.rivernet.gr>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Πίνακας 1: Συγκεντρώσεις κοινών φυτοφαρμάκων σε ελληνικά ποτάμια σε διάφορες χρονικές περιόδους

Ποτάμια	Έτη Δειγμ/ών	Alachlor	Metolachlor	Molinate	Propanil	Trifluralin
Αλιάκμονας	1998-1999	nd*- 5.5	0.1	0.74	0.28	nd-0.95
	1990-1992	nd-0.21	nd-0.34	nd	nd	nd-0.55
	1992-1993	nd-1.20	nd-0.63	nd-0.94	-	nd-0.24
	1996-1997	nd-0.23	nd	nd-0.112	nd	nd
Αξιός	1998-1999	nd-8.5	0.6	0.03	0.025	nd-0.35
	1991	nd-1.3	nd-0.5	nd-0.9	-	nd-0.46
	1992-1993	nd-1.34	nd-0.50	nd-0.68	-	nd-0.36
	1993-1994	nd-0.26	nd-0.52	nd-0.3	nd-20.6	nd-0.152
	1997-1998	nd-0.031	nd-1	nd-0.768	nd-0.085	nd-0.312
Λουδίας	1998-1999	nd-9.3	0.5	0.75	0.42	nd-0.5
	1991	nd-1.3	nd-0.5	nd-0.9	-	nd-0.46
	1992-1993	nd-1.15	nd-0.49	nd-0.92	-	nd-0.26
	1996-1997	nd-0.265	nd-0.558	nd-0.32	nd-0.34	nd-0.016
Έβρος	1992-1993	nd-0.37	nd	-	-	nd-0.021
Καλαμάς	1998-1999	nd-0.939	nd	nd	nd	nd-0.325
	2000	0.04-0.130	nd	-	-	0.02-0.3
Λούρος	1991	nd-1.4	nd-0.8	nd	-	nd-0.36
	1992-1993	nd-1.65	nd-1.12	nd	nd	nd-0.36
	1994-1995	nd	nd	0.05	nd	nd
	1998-1999	nd-1.026	nd	nd	nd	nd-0.201

*nd= not detectable, μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση

(Πηγή: Albanis et al., 1992; Albanis et al., 1994; Lambropoulou et al., 2002; Albanis et al., 2004; Konstantinou et al., 2006)

Πίνακας 2: Συγκεντρώσεις κοινών οργανοφωσφορικών εντομοκτόνων σε ελληνικά ποτάμια σε διάφορες χρονικές περιόδους

Ποτάμια	Έτη	Malathion	Fenthion	Diazinon	Parathion methyl	Parathion ethyl	Ethion	Carbofuran
Αλιάκμονας	'90-'92	-	nd-0.11	nd-0.16	nd-0.21	nd	-	nd
	'96-'97	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
Αξιός	'93-'94	nd-2.0	nd-0.05	nd-0.9	nd-0.25	nd-0.29	nd	nd-7.3
	'96	nd	-	nd	nd	nd	-	-
	'97-'98	nd-1.0	nd	nd-0.1	nd-0.362	nd-2.0	nd	-
Λουδίας	'96-'97	nd-0.018	nd	nd-0.028	nd-0.183	nd	nd	nd
Έβρος	'92-'93	-	nd	nd-0.21	nd-0.12	nd	-	-

	'96	nd	-	nd-0.01	nd	nd	-	-
Πηνειός	'96	0.1	-	nd	nd	nd	-	-
Καλαμάς	'84-'85	-	-	nd-0.052	nd-0.032	-	-	-
	'98-'99	nd	nd	nd-0.775	nd-0.271	nd-0.04	nd	nd-0.16
	2000	nd	0.01-0.03	0.04-0.25	0.05-0.09	0.02-0.04	0.01-0.03	nd-0.15
Λούρος	'93-'94	nd	-	nd	nd	nd	nd	nd
	'95-'96	-	-	-	nd-0.05	-	-	nd-0.015
	'98-'99	nd	nd	nd-0.234	nd-0.07	nd	nd	nd-0.11
Ευρώτας	'91-'92	nd	nd-0.23	nd-0.09	nd-0.03	nd	-	nd-0.01

(Πηγή: Konstantinou et al., 2006).

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις οργανοχλωριωμένων εντομοκτόνων σε ελληνικά ποτάμια σε διάφορες χρονικές περιόδους

Ποτάμια	Έτη	Aldrin	Dieldrin	Endrine	α,β- endosulfan	Endosulfan sulfate	Heptachlor	Heptachlor epoxide
Αλιάκμονας	'90-'92	nd	nd	nd	-	-	nd	nd
	'96-'97	nd	nd	nd	-	-	nd	nd
	2000	nd	0.00098	0.0008	-	-	nd	nd
Αξιός	'93-'94	nd	nd	-	nd-1.74	-	nd-0.02	nd-0.0005
	'96-'98	nd-0.034	nd-0.017	nd	nd	nd-0.058	nd-0.02	nd
	2000	nd	nd-0.0016	nd	-	-	nd	nd
Λουδίας	'96-'97	nd	nd	nd	-	-	nd-0.008	nd
	2000	nd	nd-0.0009	nd-0.0008	-	-	nd	nd-0.008
Στρυμόνας	'96-'98	nd-0.101	nd	nd	nd-0.022	nd-0.023	nd	nd-0.024
	2000	nd	0.0014	-	-	-	nd	0.0007
Νέστος	'96-'98	nd-0.022	nd-0.015	nd	nd	nd-0.012	nd	nd-0.009
	2000	nd	0.002	0.0008	-	-	nd	nd
Έβρος	'92-'93	nd	nd	nd	nd	-	-	-
	'96-'98	nd-0.034	nd	nd	nd-0.02	nd-0.019	nd-0.02	nd
	2000	nd	0.0022	nd	-	-	-	0.00095
Πηνειός	'98-'99	nd	nd	nd-0.002	nd-0.0029	nd-0.028	nd-0.008	nd

(Πηγή: Golphinopoulos et al., 2002; Lambropoulou et al., 2002; Lekkas et al., 2004; Konstantinou et al., 2006)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ

Πίνακας 1: Όρια ρυπαντών στους επιφανειακούς αποδέκτες της Πιερίας, σύμφωνα με τη Νομαρχιακή απόφαση Αριθ. 5662/88 (ΦΕΚ 464B/7-7-88) και στο πόσιμο νερό σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/ΕΚ

Παράμετροι	Όρια σε υδάτινους αποδέκτες πριν την ανάμιξη αποβλήτων	Όρια σε υδάτινους αποδέκτες μετά την ανάμιξη αποβλήτων	Όρια πόσιμου νερού (Οδ.98/83/ΕΚ)
ρΗ σε στιγμιαία δειγμ.	6.5-8.5 6-9	6.5-8.5	
Θερμοκρασία (°C)	35(°C) στην έξοδο του εργοστασίου & στην είσοδο του αποδέκτη		
Χρώμα (Κλιμ. Pt-Co mg/L)	20		Αποδεκτό από τους καταναλωτές & άνευ ασυνήθους μεταβολής
Διαφάνεια, m	>= 3		
Διαλυμένο οξυγόνο %	>= 70 %		
Επιπλέοντα υλικά mg/L (διάμετρο > 0.5cm)	0		
Σύνολο κολοβακτηριοειδών / 100 mL	3.000		
Κολοβακτηρίδια /100 mL	500		
Escherichia coli (E. Coli)			0
Pseudomonas aeruginosa			0
Clostridium perfringens / 100 mL			250 mg/L
Σαλμονέλες /100 mL	0		
Εντερόκοκκοι /100 mL	100		0
Εντεροϊοί PFU/10 L	0		
Ορυκτά έλαια	0.2 mg/L	0.01 mg/L	
Φαινόλες	0.05 mg/L		
Πισσώδη κατάλοιπα & επιπλέοντα υλικά	0 mg/L		
BOD ₅	20	max 4	
COD	75	max 20	
Αργίλιο	7 mg/L		200 µg/L
Αμμώνιο			0.5 mg/L
Αρσενικό	0,5 mg/L	0.05 mg/L	10 µg/L
Βάριο	5 mg/L	0.1 mg/L	
Βόριο	1 mg/L	0.5 mg/L	1 µg/L
Κάδμιο	0.01 mg/L		5 µg/L
Χρόμιο Cr ⁺³	0.5 mg/L	0.1 mg/L	50 µg/L
Χρόμιο Cr ⁺⁶	0.2 mg/L	0.05 mg/L	

Σίδηρος ολικός	5 mg/L	0.5 mg/L	200 µg/L
Μαγγάνιο	1.5 mg/L	0.2 mg/L	50 µg/L
Υδράργυρος	0.025 mg/L	0.0001 mg/L	1 µg/L
Νικέλιο	1 mg/L	0.05 mg/L	20 µg/L
Μόλυβδος	0.5 mg/L	0.05 mg/L	10 µg/L
Χαλκός	0.3 mg/L	0.05 mg/L	2 µg/L
Σελήνιο	0.05 mg/L	0.05 mg/L	10 µg/L
Κασσίτερος	1 mg/L		
Ψευδάργυρος	1 mg/L	0.005 mg/L	
Σύνολο παρασιτοκτόνων			0.5 µg/L
Κυανιούχα	0.15 mg/L		
Χλώριο ελεύθ.	0.5 mg/L		
Θειώδη	1 mg/L		
Θειούχα	0.8 mg/L		
Φθοριούχα	15 mg/L		
Φώσφορος	15 mg/L		
Νιτρώδη	10 mg/L		0.5 µg/L
Ολική αμμωνία	20 mg/L	0.5 mg/L	
Νιτρικά	120 mg/L	15 mg/L	50 µg/L
Φαινόλες ολικές	0.15 mg/L	0.005 mg/L	
Αλδεΐδες	0.5 mg/L		
Αρωματικοί διαλύτες	0.2 mg/L		
Αζωτούχοι διαλύτες	0.1 mg/L		
Χλωριούχα άλατα			250 mg/L
Χλωριωμένοι διαλύτες	1 mg/L		
Αργυρος mg/L	0.20 mg/L	0.01 mg/L	
Κολοβακτηριώδη ολικά K/ 100 mL	500 μέγιστο	250	
Κολοβακτηριώδη κοπρανώδη K/ 100 mL	100 μέγιστο	50	

Πίνακας 2: Μέσες τιμές ουσιών ανά σημείο δειγματοληψίας

	BOD (mg/L)	COD (mg/L)	Στερεά (mg/L)	Τοξικότητα	NH ₄ -N (mg/L)	NO ₃ -N (mg/L)
A	7.25±6.34 ^{1,2}	8.83±6.11 ^{5,6}	22.33±20.03 ¹¹	-7.22±3.33 ¹⁵	1.10±0.43 ^{17,18}	1.23±0.40 ^{20,21,22}
B	4.54±3.62 ^{3,4}	6.83±6.34 ^{7,8}	24.50±26.45 ^{12,13}	-2.62±1.93 ¹⁶	nd	0.35±0.06 ^{23,24}
Γ	7.77±4.47	12.4±8.91 ⁹	33.67±35.68 ¹⁴	-8.70±4.56	nd	0.38±0.04 ^{25,26}
Δ	21±10	23±6.36 ¹⁰	42.17±39.14	-12.65±3.12	3.98±2.59 ¹⁹	0.75±0.25
E	24±11	42.67±12.42	36.83±23.68	-7.32±7.78	16.90±8.44	0.75±0.19

(Στατιστική σημαντικότητα μεταξύ σημείων: ¹=A-Δ, ²=A-E, ³=B-Δ, ⁴=B-E, ⁵=A-Δ, ⁶=A-E, ⁷=B-Δ, ⁸=B-E, ⁹=Γ-E, ¹⁰=Δ-E, ¹¹=A-E, ¹²=B-Δ, ¹³=B-E, ¹⁴=Γ-Δ, ¹⁵=A-B, ¹⁶=B-Δ, ¹⁷=A-Δ, ¹⁸=A-E, ¹⁹=Δ-E, ²⁰=A-B, ²¹=A-Γ, ²²=A-E, ²³=B-Δ, ²⁴=B-E, ²⁵=Γ-Δ, ²⁶=Γ-E).

Πίνακας 3: Συγκεντρώσεις EDCs και NSAIDs σε ng/L

1η Δείγμα/ψια	1A	2A	3A	1B	2B	3B	1Γ	2Γ	3Γ	1Δ	2Δ	3Δ	1E	2E	3E	LOD
IBF	67	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	224	138	220	0.96
NPX	227	209	243	218		322	191	222	n.d.	43	56	30	263	183	255	3.2
DFC	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	103	59	1219	459	1788	0.80
KFN	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	85	n.d.	325	200	635	0.38
TCS	25	23	34	25		22	9	n.d.	98	22	25	28	112	91	120	2.8
BPA	84	80	94	62		55	80	162	106	65	88	91	203	162	151	14
NP	1145	1183	1709	1500		1176	1391	1074	1725	642	1490	2704	2581	3177	3951	4.6
NP1EO	63	135	308	78		94	117	66	228	n.d.	112	55	165	156	335	1.8
NP2EO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	7.6
2η Δείγμα/ψια																
IBF	32	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	17	67	48	504		480	
NPX	127	69	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	197	103	n.d.	654		300	
DFC	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1543	804	585	7003		6169	
KFN	395	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	42	n.d.	n.d.	981		1574	
TCS	33	38	18	24		29	21	39	21	35	23	39	109		75	
BPA	122	112	82	114		95	125	145	112	135	125	61	156		790	
NP	1227	1591	558	594		665	742	1090	1830	1083		804	3308		4552	
NP1EO	162	106	118	131		110	152	133	261	n.d.	145	n.d.	315		n.d.	
NP2EO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	391	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	

Πίνακας 4: Μέσες συγκεντρώσεις EDCs και NSAIDs ανά σημείο δειγματοληψίας στον ποταμό Αίσωνα σε ng/L

	A	B	Γ	Δ	E
IBF	0.02±0.03	0.0005±0.00	0.0005±0.00	0.02±0.03 ¹	0.31±0.17 ¹
NPX	0.15±0.10	0.14±0.16	0.07±0.11 ¹	0.07±0.07 ^{1,2}	0.33±0.19 ²
DFC	0.004±0.00	0.004±0.00	0.0004±0.00	0.52±0.60	3.33±3.03
KFN	0.07±0.16	0.0002±0.00	0.0002±0.00	0.02±0.04	0.74±0.55
TCS	0.03±0.01 ²	0.02±0.00	0.03±0.04 ²	0.03±0.01 ²	0.10±0.02 ²
BPA	0.10±0.02	0.08±0.03	0.12±0.03	0.09±0.03	0.29±0.28
NP	1.24±0.41 ¹	0.98±0.43	1.31±0.42 ²	1.34±0.83 ²	3.51±0.76 ²
NP1EO	0.15±0.08	0.10±0.02	0.16±0.07 ²	0.05±0.06	0.19±0.14 ²
NP2EO	0.00	0.004±0.00	0.07±0.16	0.004±0.00	0.004±0.00

(¹= στατιστική σημαντικότητα μεταξύ σημείων του ποταμού

²= στατιστική σημαντικότητα μεταξύ σημείου του ποταμού με τη MEYA)

Πίνακας 5: Συγκεντρώσεις EDCs και NSAIDs σε δείγματα ιζημάτων του ποταμού Αίσωνα και σε δείγματα ιλύος της ΜΕΥΑ (σε ng/g)

1 ^η Δειγμ/γία	1Α	1Β	1Γ	1Δ	1Ε	2Ε	3Ε	LOD
IBF	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		375	645	31,98
NPX	52	17	36	21		359	274	31,48
DFC	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		2683	2640	24,21
KFN	237	n.d.	98	26		n.d.	n.d.	28,28
TCS	14	16	8	18		2395	2794	21,83
BPA	49	72	232	133		72	παρεμποδισή	37,23
NP	388	503	408	304		παρεμποδισή	61848	31,55
NP1EO	65	53	36	48		6452	8651	31,96
NP2EO	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		9670	10850	32,76
2 ^η Δειγμ/γία								
IBF					999	768		
NPX	n.d.	215	226	20	759	886		
DFC	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	2335	3153		
KFN	5063	2275	n.d.	n.d.	17726	παρεμποδισή		
TCS	176	257	145	63	3802	3306		
BPA	28987	32304	950	590	5454	1005		
NP	1709	2236	620	3170	73721	74990		
NP1EO	307	219	136	111	12598	9794		
NP2EO	n.d.	450	n.d.	n.d.	11871	22471		