

# Προσδιορισμός κυανοτοξινών σε επιφανειακά ύδατα. Αποτελέσματα του προγράμματος παρακολούθησης Ταμιευτήρα Κάρλας κατά την περίοδο Αυγ.- Νοε., 2017

Αναστασία Χισκιά

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Αναλύσεων  
ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος»



Φορέας Διαχείρισης Περιοχής  
Οικοανάπτυξης Κάρλας – Μαυροβουνίου  
–Κεφαλόβρυσου – Βελεστίνου  
(Π.Ο.Κα.Μα.Κε.Βε)

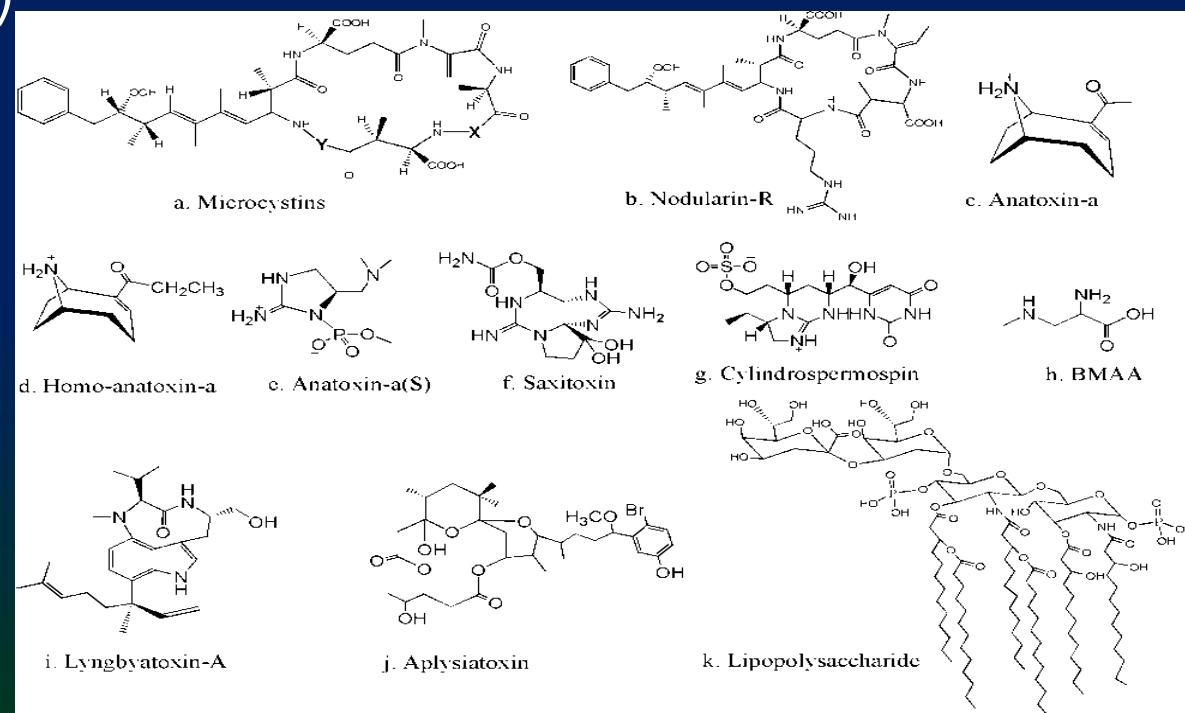


## Περίληψη

- Κυανοβακτηριακές ανθίσεις στο νερό (Κυανοβακτήρια, Κυανοτοξίνες)
- Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού κυανοτοξινών στο νερό, στην κυανοβακτηριακή μάζα και σε ζωικούς ιστούς (Πλεονεκτήματα της χρήσης φασματομετρίας μαζών)
- Παρουσία Κυανοτοξινών στις ελληνικές λίμνες
- Αποτελέσματα του προγράμματος παρακολούθησης Ταμιευτήρα Κάρλας κατά την περίοδο Αυγ.- Νοε., 2017 (Έλεγχος κυανοτοξινών, φυτοφαρμάκων και θρεπτικών)

## Κυανοβακτήρια - Κυανοτοξίνες

- Προκαρυωτικοί, φωτοσυνθετικοί μικροοργανισμοί
- Σχηματίζουν ανθίσκους στο υδάτινο περιβάλλον (επιφανειακά νερά)
- Είναι ανθεκτικοί σε ακραία περιβάλλοντα
- Παράγουν μεγάλη ποικιλία τοξικών ουσιών (κυανοτοξίνες: κυκλικά πεπτίδια, αλκαλοειδή, λιποπολυσακχαρίτες, αμινοξέα)





## Κυανοβακτηριακές Ανθίσεις



*Sulejow reservoir, Poland*



*Balgavies Loch, Dundee, Scotland*



*St. John's river system, FL, USA*



*Grandview Garden Park, Beijing, China*



*Lake Mokoan, Victoria, Australia*



## Κυανοτοξίνες: Αναδυόμενοι ρύποι στα νερά



Τον Δεκέμβριο του 2013, η άνθιση του *Planktothrix rubescens* στη λίμνη Vruć, ταμειυτήρα της πόλης Uzice της Σερβίας, προκάλεσε ρύπανση του πόσιμου νερού με κυανοτοξίνες, αφήνοντας 70.000 ανθρώπους χωρίς νερό.

**USA TODAY**  
A GANNETT COMPANY

Search

NEWS SPORTS LIFE MONEY TECH TRAVEL OPINION 79° CROSSWORDS YOUR TAKE INVE

### Ohio's 4th largest city has no drinking water

Rick Jervis, USA TODAY 1:50 a.m. EDT August 3, 2014

f 4779  
t 530  
in 18  
97

(Photo: John Seewer, AP)

Residents of a large swath of northwestern Ohio are still without drinkable water after a dangerous toxin was discovered late Friday in an area water treatment plant.

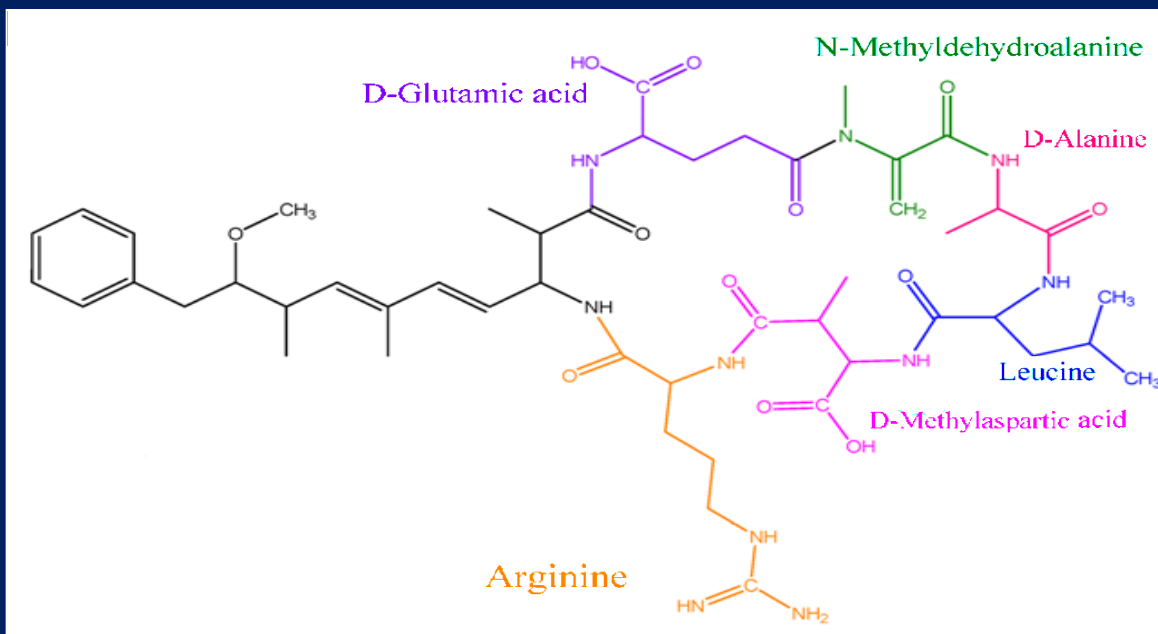
Hours after news of the contamination surfaced, Gov. John Kasich declared a state of emergency for Lucas, Wood and Fulton counties and deployed the National Guard to get water to the area. He pledged that state agencies were working to bring water and other supplies to areas around Toledo while also assisting hospitals and other businesses impacted. The state also was making plans to make more deliveries if the water problem lingered, he said.

"What's more important than water? Water's about life," Kasich said. "We know it's difficult. We know it's frustrating."

The governor said it was too early to say how long the water advisory will last or what

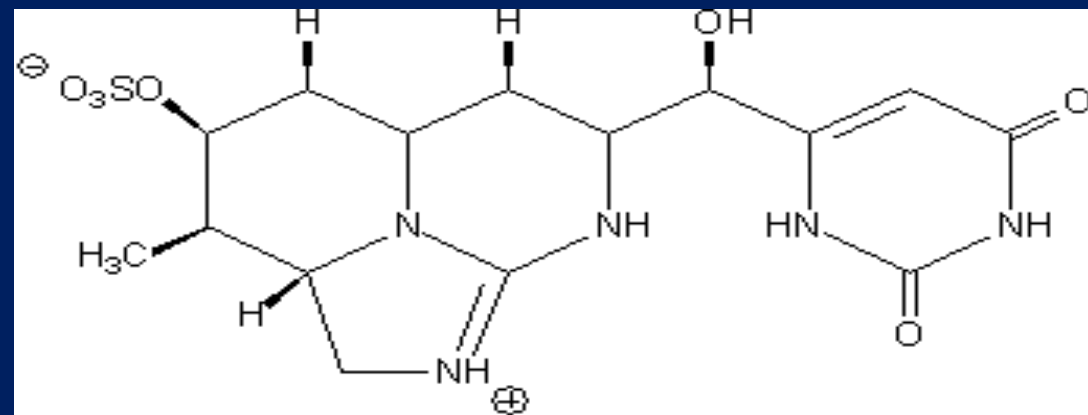
Το Toledo στο Ohio εξέδωσε οδηγία περί της «μη χρήσης πόσιμου νερού» την 1 Αυγούστου 2014, λόγω της παρουσίας *Microcystins* αποκλείοντας πάνω από 400.000 ανθρώπους από το πόσιμο νερό.

## Μικροκυστίνες (MCs)



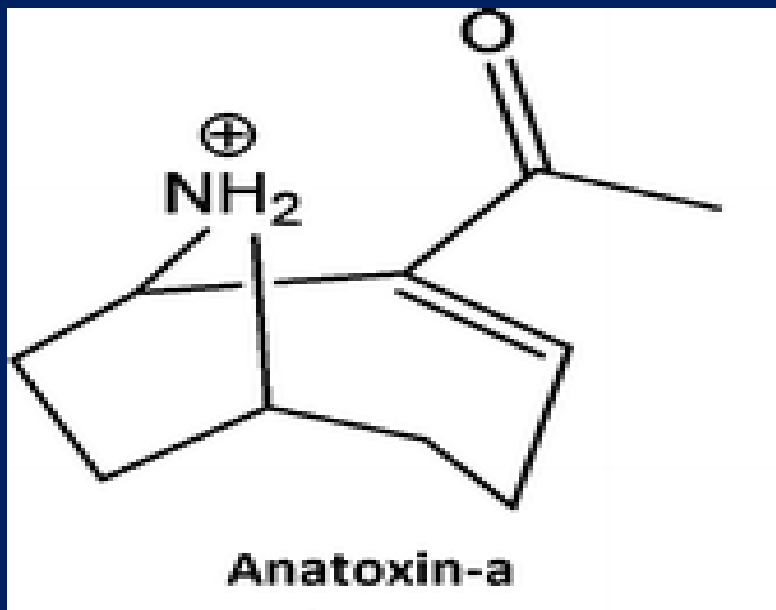
- Κυκλικά πεπτίδια
- 248 ενώσεις
- Microcystin-LR (MC-LR) με L=Leucine R=Arginine
- Όριο του WHO για την MC-LR: 1ppb στο πόσιμο νερό

## Κυλινδροσπερμοψίνη (CYN)



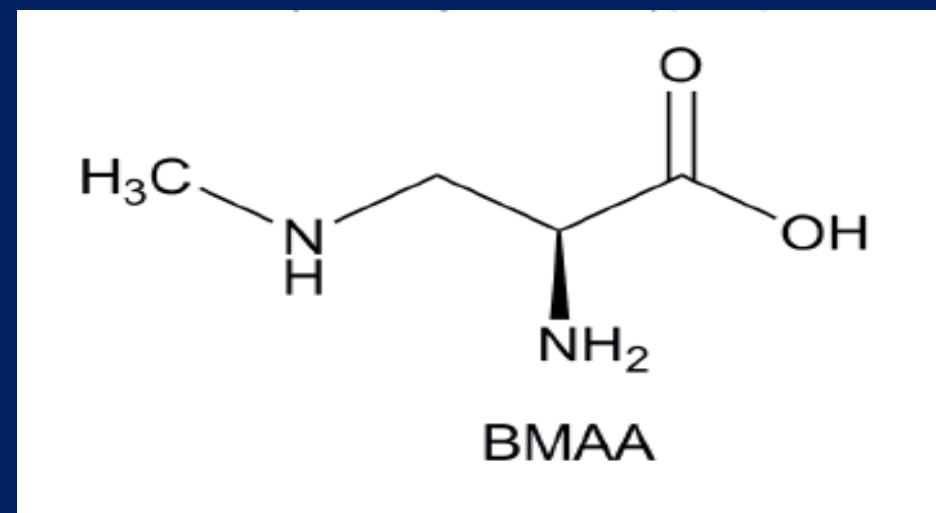
- Αλκαλοειδές με δομή τρικυκλικής γουανιδίνης, σταθερό στο φως και στις αλλαγές θερμοκρασίας και pH
- Κυτταροτοξικό, ηπατοτοξικό και καρκινογόνο
- Υπεύθυνο για σοβαρό επεισόδιο δηλητηρίασης ανθρώπων ("Palm Island mystery disease") στην Αυστραλία το 1979
- Συνδέεται με την κλιματική αλλαγή γιατί ανιχνεύεται σε ψυχρές περιοχές που δεν ευδοκίμούσε παλαιότερα.

## Ανατοξίνη-a (ANA)



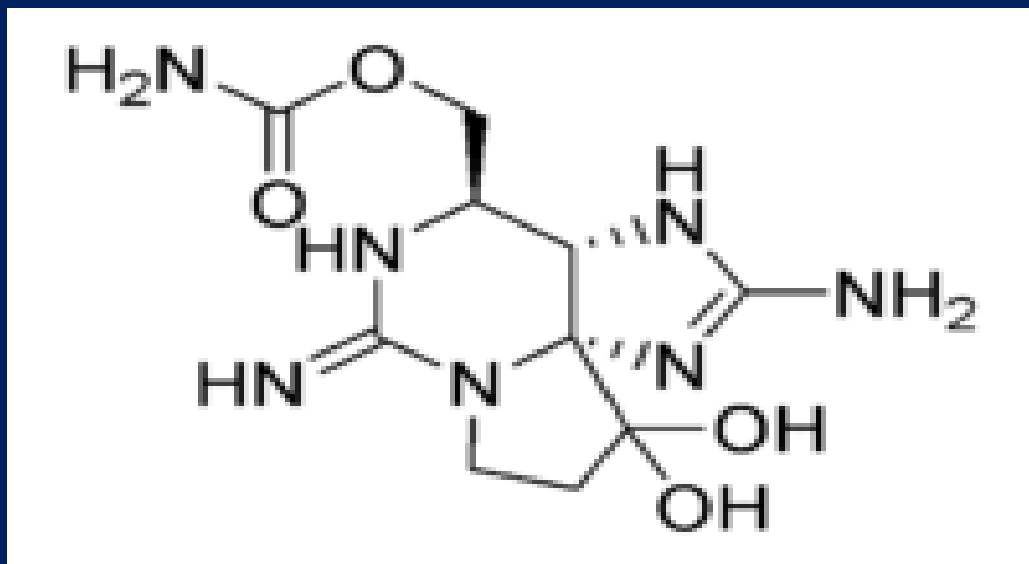
- Δικυκλική δευτεροταγής αμίνη μικρού μοριακού βάρους
- Παράγεται από κυανοβακτήρια του γλυκού νερού όπως *Anabaena*, *Oscillatoria Microcystis*, *Aphanizomenon* κ.α.
- Είναι ισχυρά νευροτοξικό αλκαλοειδές

## BMAA



- Νευροτοξικό μη πρωτεϊνικό αμινοξύ
- Συνδέεται πιθανά με νευροεκφυλιστικές ασθένειες, όπως Alzheimer's κλπ
- Η παραγωγή του συσχετίζεται με διάφορα είδη κυανοβακτηρίων

## Σαξιτοξίνη (STX)



| Toxin      | LD <sub>50</sub> (μg/kg, i.p.) |
|------------|--------------------------------|
| <b>STX</b> | <b>10</b>                      |
| ANA        | 40 - 250                       |
| CYN        | 200 - 2100                     |
| NOD        | 30 - 70                        |
| MCs        | 25 - 600                       |

- Η σαξιτοξίνη είναι αλκαλοειδής νευροτοξίνη
- Παράγεται από θαλάσσια δινομαστιγωτά και κυανοβακτήρια του γλυκού νερού όπως *Arhanizomenon flos-aquae*, *Anabaena circinalis* και *Lyngbya wollei*
- Η σαξιτοξίνη είναι από τις περισσότερο τοξικές ουσίες με LD<sub>50</sub> στα 10 μg/kg, i.p. (intraperitoneal lethal dose)
- Δεν έχουν θεσπιστεί διεθνή όρια της σαξιτοξίνης στο πόσιμο νερό. Υπάρχουν όμως όρια σε εθνικές νομοθεσίες όπως στην περίπτωση της Αυστραλίας (3 μg STX/L)



# Ανίχνευση κυανοτοξινών στο νερό και σε περιβαλλοντικά δείγματα



- Υπάρχει περιορισμένη πληροφορία σχετικά με την παρουσία κυανοτοξινών στο περιβάλλον και αυτή αφορά μόνο μικρό αριθμό ουσιών. Είναι ανάγκη η έρευνα να επεκταθεί και σε **λιγότερο γνωστές τοξίνες**, καθώς και στα **προϊόντα οξείδωσης** τους, που συνυπάρχουν στις κυανοβακτηριακές ανθίσεις και ενδέχεται να είναι τοξικά.
- Υπάρχει ανάγκη ανάπτυξης ευαίσθητων και **αξιόπιστων** μεθόδων και ροής εργασίας (workflow) για την ανάλυση κυανοτοξινών
- Υπάρχει ανάγκη ανάπτυξης αναλυτικών πρωτοκόλλων για τον **ταυτόχρονο προσδιορισμό** μεγάλου αριθμού κυανοτοξινών με μία μέθοδο

Λίμνη Καστοριά, Ελλάδα, Σεπτ. 2014.  
Φωτογραφία: Χ. Αβαγιανός

## Δυσκολίες και προκλήσεις στην ανάλυση κυανοτοξινών

- Οι κατηγορίες των κυανοτοξινών και τα μέλη (variants) της κάθε κατηγορίας έχουν διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες
- Πολλά variants ερευνώνται για πρώτη φορά -----> όχι επαρκή δεδομένα
- Η ποσοτική προσέγγιση δεν είναι πλήρως καθορισμένη (έλλειψη κατάλληλων εσωτερικών προτύπων)
- Υψηλό κόστος των ελάχιστων εμπορικά διαθέσιμων προτύπων
- Διαχωρισμός των ισοβαρών ενώσεων (πχ ANA/PheA ή BMAA/DAB) για την αποφυγή θετικών σφαλμάτων
- Είναι απαραίτητη η προσυγκέντρωση και η προκατεργασία του δείγματος

## Πλεονεκτήματα που προσφέρει η χρήση LC-MS/MS έναντι βιοδοκιμών ELISA

- Υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα για τις διάφορες κυανοτοξίνες <sup>1,2</sup>
- Αδιαμφισβήτητη ανίχνευση και ταυτοποίηση κυανοτοξινών <sup>3,4</sup>
- Ακριβής ποσοτικοποίηση ακόμα και σε εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις
- Αρκεί μια χρωματογραφική ανάλυση για τον προσδιορισμό διαφορετικών χημικών κατηγοριών κυανοτοξινών
- Αποφεύγονται τα ψευδώς θετικά σφάλματα και η υπερεκτίμηση της συγκέντρωσης κυανοτοξινών λόγω ανίχνευσης άλλων παρεμφερών μορίων <sup>5,6</sup>

1. Citriglia, M. E., et. al. 2017. *Evaluation and Optimization of Cyanotoxin Analytical Methods*. Water Research Foundation, USA.

2. Sklenar K., A. W. W. A. W. R. Foundation (2016). *Managing Cyanotoxins in Drinking Water. A Technical Guidance Manual for Drinking Water Professionals*: 10-12.

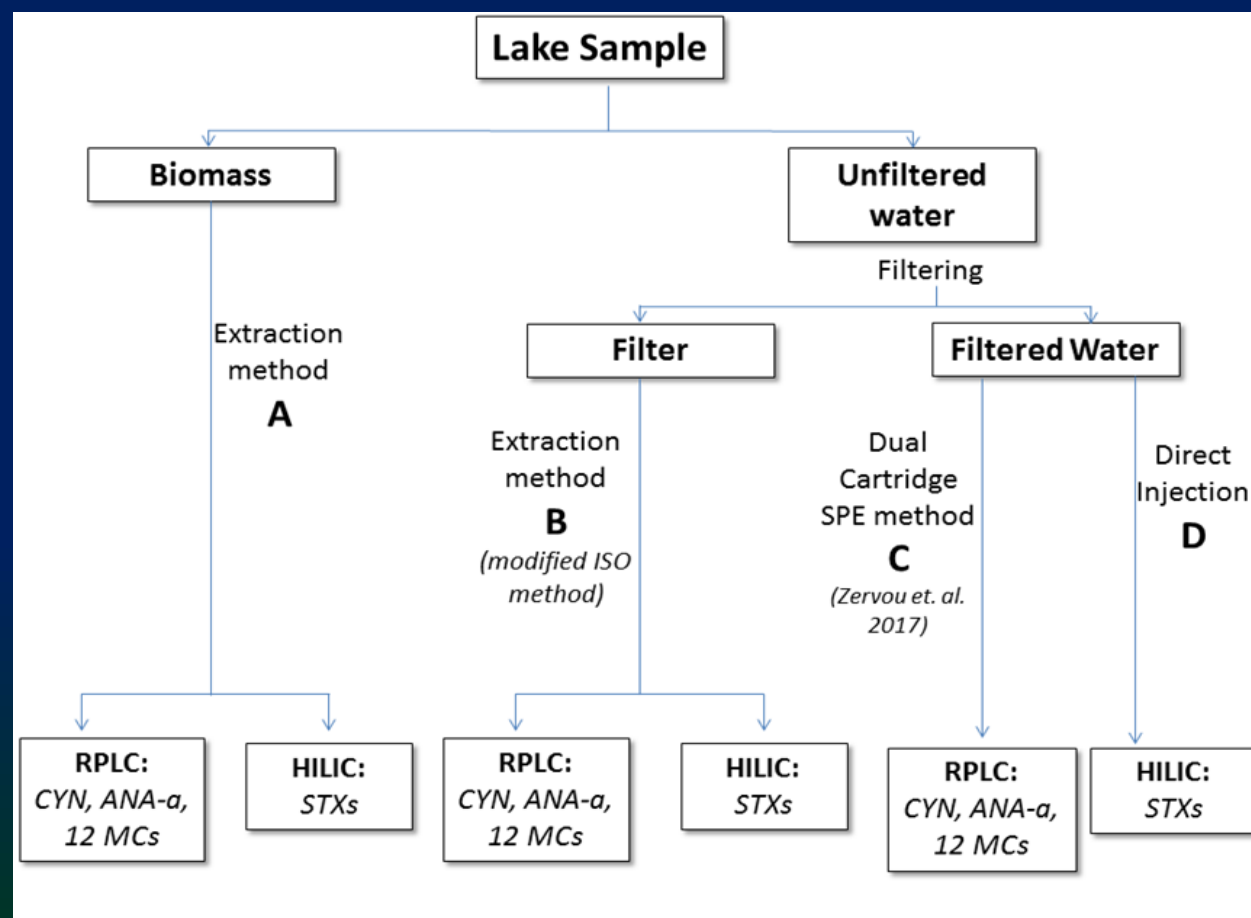
3. Triantis, T., et. al. (2010). "Development of an integrated laboratory system for the monitoring of cyanotoxins in surface and drinking waters." *Toxicon* 55(5): 979-989.

4. Triantis, T. M., et. al. (2016). *Method Validation Guidelines. Handbook of Cyanobacterial Monitoring and Cyanotoxin Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd: 285-291.

5. Qian, S. S., J. D. et. al. (2015). "Quantifying and Reducing Uncertainty in Estimated MC Concentrations from the ELISA Method." *Env.Science and Technology* 49(24): 14221-14229.

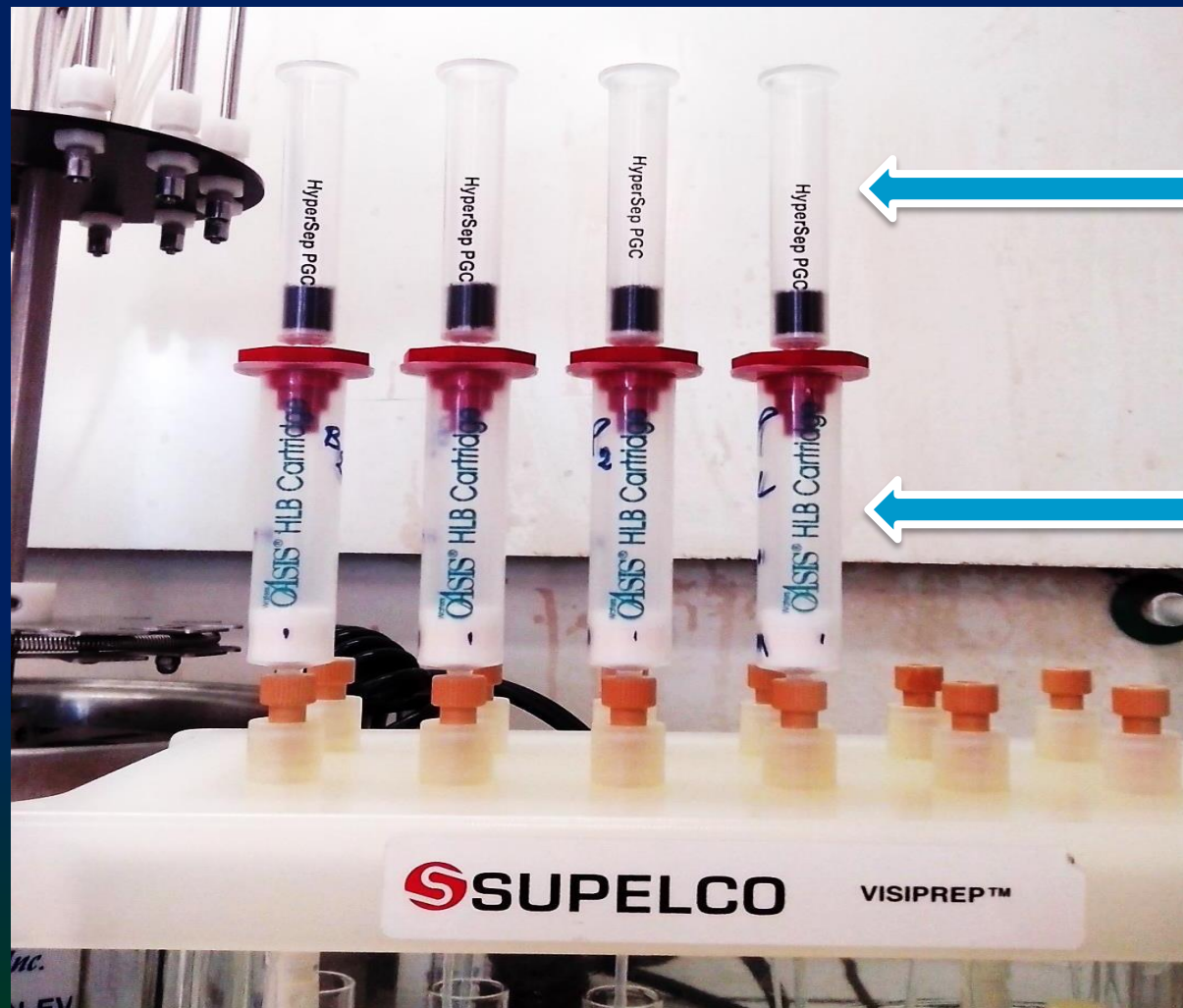
6. Harada, K.-i., S. et. al. (2004) *Isolation of Adda from microcystin-LR by microbial degradation*. *Toxicon*, 44, 107-109.

## Ροή εργασίας για τον προσδιορισμό κυανοτοξινών διαφορετικών χημικών κατηγοριών





## Σταδιακή έκλωση κυανοτοξινών διαφορετικών χημικών κατηγοριών με συστοιχία δύο στηλών

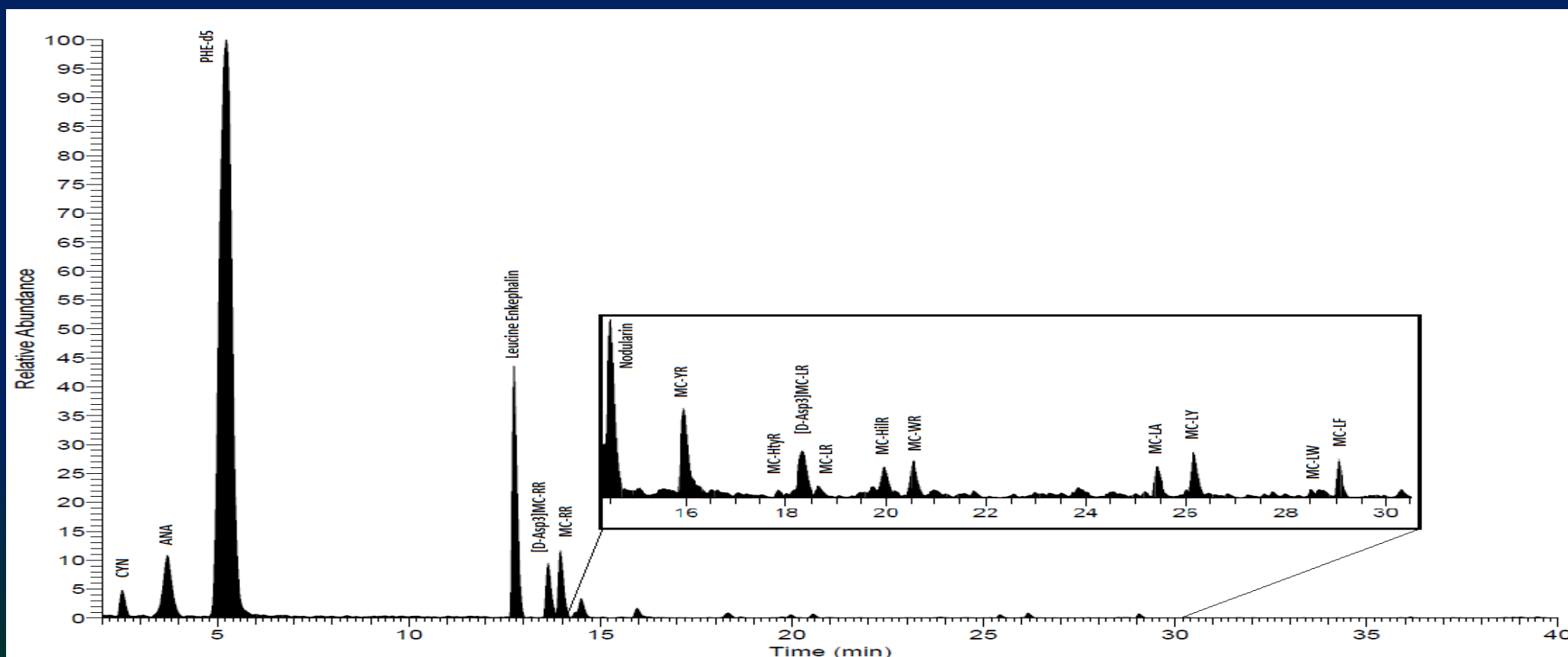


Hypersep PGC (200mg, 3cc)

Oasis HLB (200mg, 6cc)

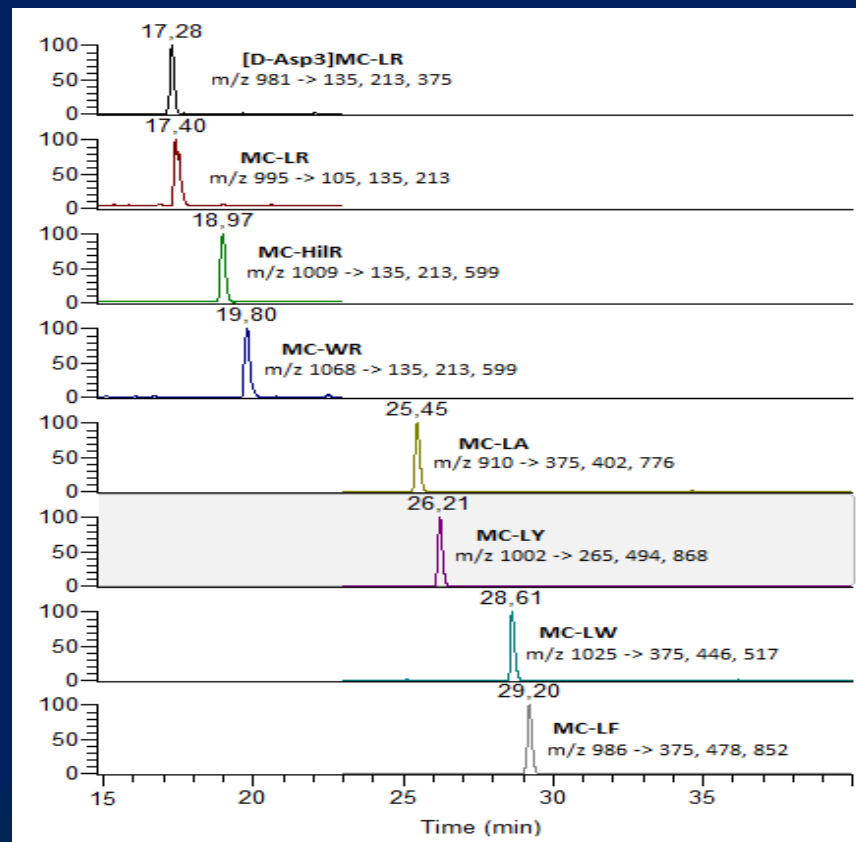
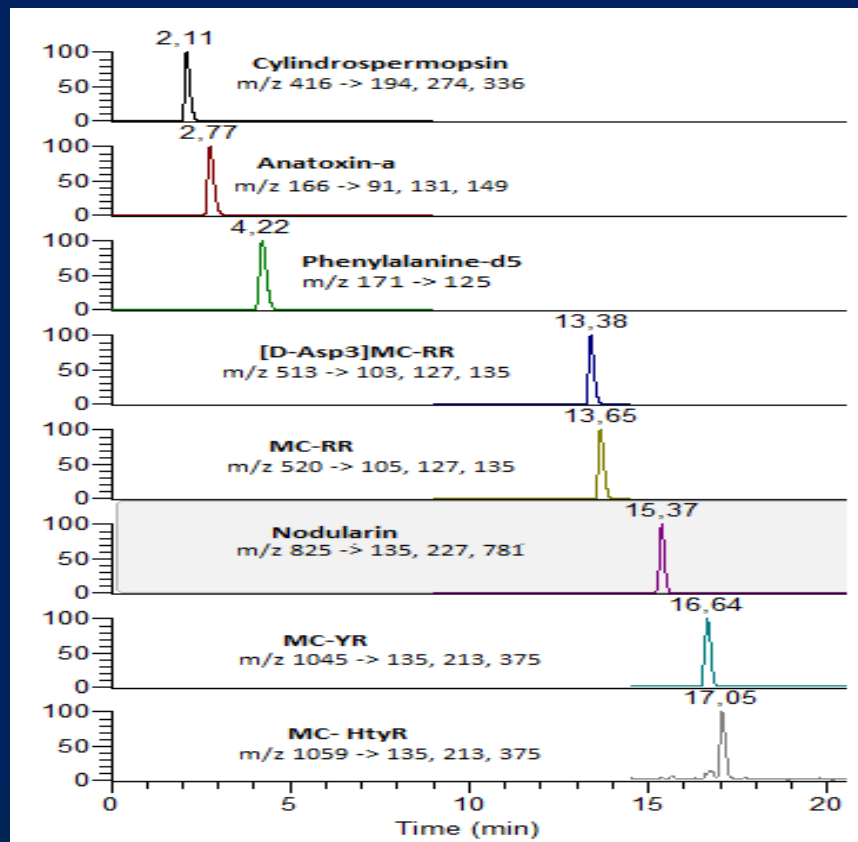
*Zervou et al., “New SPE-LC-MS/MS method for simultaneous determination of multi-class cyanobacterial and algal toxins”, Journal of Hazardous Materials (2017)*

# Πολυδυναμική μέθοδος ανάλυσης MCs, NOD, CYN και ANA



LC-MS/MS MRMs χρωματογράφημα 12 MCs, NOD, CYN, ANA, PheA and LE (IS)  
στα 100  $\mu\text{g L}^{-1}$

# Ανάλυση 15 Κυανοτοξινών



MRM  
χρωματογράφημα  
πρότυπου διαλύματος  
15 κυανοτοξινών  
και Phe-D5 σε  
συγκέντρωση 20 µg/L

## Solid Phase Extraction (SPE) Conditions

### 12 MCs & NOD

|                  |                        |
|------------------|------------------------|
| SPE Cartridge    | Oasis HLB (200mg, 6cc) |
| Elution Solvents | MeOH (0,1%HCOOH)       |
| Preconcentration | 1:1000                 |

### CYN & ANA-a

|                           |
|---------------------------|
| Hypersep PGC (200mg, 3cc) |
| MeOH & DCM (2,5%HCOOH)    |
| 1:500                     |

## Chromatographic Conditions

- Atlantis T3, 2.1 x 100mm, 3µm
- Gradient elution with (A) Acetonitrile 0.5%HCOOH – (B) Water 0.5%HCOOH from 5% A to 90% A
- Flow rate: 0.2ml/min
- Injection Volume: 20µl

## Παρουσία κυανοτοξινών σε ελληνικές λίμνες

**15 Ελληνικές λίμνες:  
Παρακολούθηση 17  
κυανοτοξινών κατά το  
διάστημα 2007-2014**



1=Pamvotis, 2=Kastoria, 3=Mikri Prespa,  
4=Petron, 5=Chimaditis, 6=Zazari,  
7=Vegoritis, 8=Doirani, 9=Kerkini, 10=Volvi,  
11=Vistonida, 12=Ismarida, 13=Karla,  
14=Marathonas, 15=Trichonida





# Παρουσία κυανοτοξινών σε βιομάζα από Ελληνικές λίμνες

| Λίμνη        | Ημερομηνία Δειγμ. | Κυανοτοξίνες που ανιχνεύτηκαν στην κυανοβακτηριακή μάζα                                                     |
|--------------|-------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Kastoria     | 12/9/2007         | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, STX                                                      |
| Kastoria     | 18/9/14           | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, MC-HtyR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, MC-HiIR, MC-WR, MC-LA, MC-LY, MC-LW, MC-LF, STX |
| Kastoria     | 20/10/14          | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, MC-HtyR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, MC-HiIR,MC-WR, MC-LY, MC-LW, MC-LF              |
| Kastoria     | 5/10/2015         | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, MC-HiIR, MC-WR, MC-LA, MC-LY, MC-LW                      |
| Kastoria     | 21/9/2016         | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, MC-HiIR, MC-WR, MC-LY, MC-LW                             |
| Kerkini      | 7/6/2008          | Anatoxin-a, MC-RR, MC-LR, MC-LW, STX, neoSTX                                                                |
| Kerkini      | 30/10/14          | STX                                                                                                         |
| Vegoritida   | 5/9/2008          | CYN, MC-RR, MC-LR                                                                                           |
| Doirani      | 7/9/2008          | CYN, Anatoxin-a, [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, MC-LR, MC-LY                                                  |
| Chimaditis   | 13/09/08          | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, MC-LR, MC-HiIR                                                                 |
| Petron       | 13/09/08          | MC-RR, MC-LR, STX                                                                                           |
| Trichonis    | 4/11/2008         | [D-Asp3]MC-RR, MC-YR, [D-Asp3]MC-LR, STX, neoSTX                                                            |
| Volvi        | 15/07/09          | MC-RR                                                                                                       |
| Ismarida     | 29/09/10          | -                                                                                                           |
| Ismarida     | 31/08/11          | -                                                                                                           |
| Pamvotis     | 10/9/2014         | CYN, MC-RR                                                                                                  |
| Pamvotis     | 9/10/2014         | MC-RR, MC-YR, MC-LR                                                                                         |
| Marathonas   | 6/9/2007          | MC-YR, MC-RR, MC-LR,                                                                                        |
| Marathonas   | 20/9/2007         | MC-YR, MC-LA, MC-RR, MC-LR                                                                                  |
| Zazari       | 4/6/2014          | MC-RR, MC-YR                                                                                                |
| Karla        | 11/1/2014         | -                                                                                                           |
| Mikri Prespa | 4/11/2014         | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-LR                                                                                 |
| Vistonis     | 21/08/14          | STX, neoSTX                                                                                                 |

## Παρουσία κυανοτοξινών σε νερό από Ελληνικές λίμνες

| Λίμνη             | Ημερομηνία Δειγμ. | Κυανοτοξίνες που ανιχνεύτηκαν στο νερό                                    |
|-------------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <b>Kastoria</b>   | 18/9/14           | MC-RR, MC-LR                                                              |
| <b>Kastoria</b>   | 20/10/14          | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, MC-HiIR, <b>STX</b>    |
| <b>Kastoria</b>   | 2/9/2015          | MC-RR, MC-YR, MC-LR,                                                      |
| <b>Kastoria</b>   | 19/9/2015         | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, MC-HiIR, MC-LY         |
| <b>Kastoria</b>   | 5/10/2015         | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, MC-HiIR, MC-WR, MC-LA  |
| <b>Kastoria</b>   | 21/10/2015        | MC-RR, MC-LR                                                              |
| <b>Kastoria</b>   | 15/9/2016         | <b>ANA-a</b> , [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, MC-HiIR |
| <b>Kerkini</b>    | 30/10/14          | -                                                                         |
| <b>Vegoritida</b> | 5/9/2008          | [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR, [D-Asp3]MC-LR, MC-LR, MC-LY                  |

## Συγκέντρωση κυανοτοξινών σε νερό και κυανοβακτηριακή μάζα από Ελληνικές λίμνες

| Κυανοτοξίνες  | Κυανοβ. μάζα<br>(μg/g dw) | Αριθμός λιμνών που<br>βρέθηκε η κάθε<br>κυανοτοξίνη | Νερό (μg/L)   | Αριθμός λιμνών<br>που βρέθηκε η<br>κάθε κυανοτοξίνη |
|---------------|---------------------------|-----------------------------------------------------|---------------|-----------------------------------------------------|
| CYN           | <0.1 - 1.7                | 3                                                   | <0.9          | 0                                                   |
| ANA           | <0.3 - 65.5               | 2                                                   | <0.8          | 0                                                   |
| [D-Asp3]MC-RR | <0.2 - 137.8              | 5                                                   | <2.1 - 28.2   | 3                                                   |
| MC-RR         | <0.1 - 631.7              | 11                                                  | < 0.9 - 337.7 | 5                                                   |
| MC-YR         | <0.4 - 182.4              | 7                                                   | <4.4 - 80.7   | 4                                                   |
| MC-HtyR       | <0.7 - 0.8                | 1                                                   | <6.5          | 0                                                   |
| [D-Asp3]MC-LR | <0.4 - 26.2               | 2                                                   | <3.6 - 10.3   | 2                                                   |
| MC-LR         | <0.4 - 457.8              | 9                                                   | <4.3 - 353.6  | 5                                                   |
| MC-HilR       | <0.6 - 15.7               | 2                                                   | <6.2 - 16.1   | 1                                                   |
| MC-WR         | <0.6 - 12.7               | 1                                                   | <5.5          | 0                                                   |
| MC-LA         | <0.3                      | 2                                                   | <2.9          | 0                                                   |
| MC-LY         | <0.6 - 8.7                | 2                                                   | <6.1 - 16.7   | 1                                                   |
| MC-LW         | <0.4 - 2.9                | 2                                                   | <4.4          | 0                                                   |
| MC-LF         | <0.5- 1.7                 | 1                                                   | <5.3          | 0                                                   |
| STX           | <0.1 - 150.4              | 5                                                   | <3.0-52.4     | 1                                                   |
| neoSTX        | < 0.2 - 59.7              | 4                                                   | <5.0          | 0                                                   |

## Πρόγραμμα Παρακολούθησης του ταμιευτήρα της Κάρλας

Το Πρόγραμμα Παρακολούθησης του ταμιευτήρα της Κάρλας εκπονήθηκε κατά την περίοδο Αυγ.- Νοε., 2017 και περιλαμβάνει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των εξής παραμέτρων:

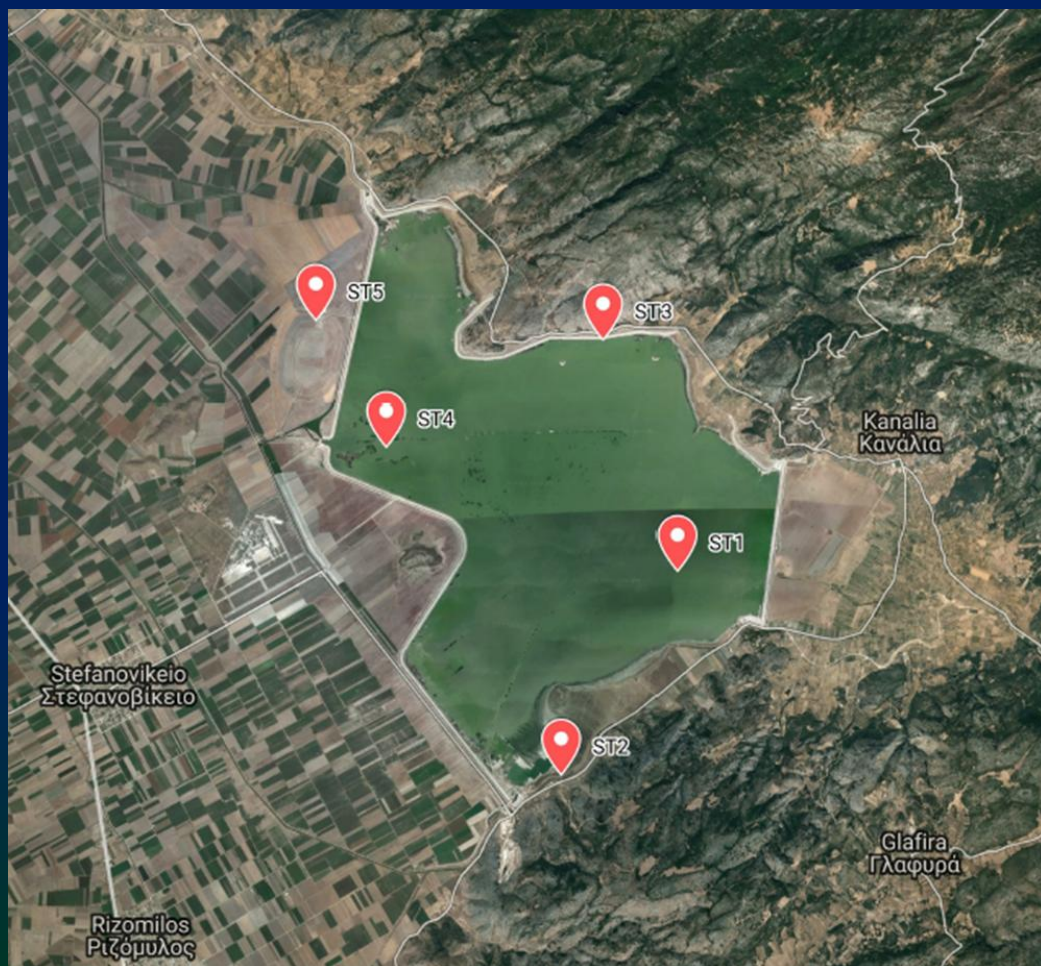
- Κυανοτοξίνες (12 MCs, NOD, CYN, ANA)– 20 δείγματα νερού, βιομάζας ή ιστού
- Φυτοφάρμακα (περισσότερες από 200 δραστικές ενώσεις διαφόρων ομάδων) – 8 δείγματα νερού
- Άζωτο (N) και φώσφορος (P) – 30 δείγματα νερού



Φορέας Διαχείρισης Περιοχής  
Οικοανάπτυξης Κάρλας – Μαυροβουνίου  
–Κεφαλόβρυσου – Βελεστίνου  
(Π.Ο.Κα.Μα.Κε.Βε)



## Δειγματοληψία



Τα δείγματα ελήφθησαν από το προσωπικό του Φορέα Διαχείρισης (ΦΔ) της Λίμνης Κάρλα από τα παρακάτω σημεία:

- ST1: Πελαγικός σταθμός εντός του Ταμιευτήρα  $X=400512$ ,  $\Psi=4370422$ .
- ST2: Είσοδος Τάφρου 2Τ στον Ταμιευτήρα,  $X=398656$ ,  $\Psi=4367232$ .
- ST3: Βόρειο-Ανατολική πλευρά Ταμιευτήρα-Ανάμεσα στις νησίδες της Λίμνης Κάρλας  $X=399408$ ,  $\Psi=4374086$ .
- ST4: Αντλιοστάσιο Πέτρας –DP1,  $X=395956$ ,  $\Psi=4372443$ .
- ST5: Τεχνητός Υγρότοπος – Κεντρικό Τμήμα  $X=394863$ ,  $\Psi=4374453$ .

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΞΩΚΥΤΤΑΡΙΩΝ ΚΥΑΝΟΤΟΞΙΝΩΝ (µg/L)

| A/A | Σταθμός<br>δειγμ. | Ημερομηνία<br>δειγμ. | CYN  | ANA-a | [D-Asp3]<br>MC-RR | MC-RR | NOD  | MC-YR | MC-<br>HtyR | [D-Asp3]<br>MC-LR | MC-LR | MC-<br>HilR | MC-WR | MC-LA | MC-LY | MC-LW | MC-LF |
|-----|-------------------|----------------------|------|-------|-------------------|-------|------|-------|-------------|-------------------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1   | ST1               | 3/8/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 2   | ST2               | 3/8/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 3   | ST3               | 3/8/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 4   | ST5               | 3/8/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 5   | ST1               | 18/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 6   | ST2               | 18/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 7   | ST3               | 18/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 8   | ST4               | 18/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 9   | ST5               | 18/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 10  | ST1               | 31/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 11  | ST3               | 31/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 12  | ST1               | 4/10/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 13  | ST3               | 4/10/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 14  | ST5               | 4/10/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 15  | ST1               | 24/10/2017           | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 16  | ST3               | 24/10/2017           | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 17  | ST5               | 24/10/2017           | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 18  | ST1               | 6/11/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 19  | ST3               | 6/11/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 20  | ST5               | 6/11/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.              | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |

Όταν το αποτέλεσμα είναι κατώτερο του ορίου ανίχνευσης (LOD), αναφέρεται ως “Μ.Α.” (Μη Ανιχνεύσιμο).

ΥΠΟΜΝΗΜΑ : Όρια ανίχνευσης εξωκυττάρων κυανοτοξινών

|               | CYN   | ANA-a | [D-Asp3]<br>MC-RR | MC-RR | NOD   | MC-YR | MC-<br>HtyR | [D-Asp3]<br>MC-LR | MC-LR | MC-HilR | MC-WR | MC-LA | MC-LY | MC-LW | MC-LF |
|---------------|-------|-------|-------------------|-------|-------|-------|-------------|-------------------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LOD<br>(µg/L) | 0,001 | 0,001 | 0,002             | 0,001 | 0,002 | 0,004 | 0,007       | 0,004             | 0,004 | 0,006   | 0,006 | 0,003 | 0,006 | 0,004 | 0,005 |

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΝΔΟΚΥΤΤΑΡΙΩΝ ΚΥΑΝΟΤΟΞΙΝΩΝ (µg/L)

| A/A | Σταθμός<br>δειγμ. | Ημερομηνία<br>δειγμ. | CYN  | ANA-a | [D-Asp3]<br>MC-RR | MC-RR | NOD  | MC-YR | MC-<br>HtyR | [D-<br>Asp3]<br>MC-LR | MC-LR | MC-<br>HilR | MC-<br>WR | MC-LA | MC-LY | MC-LW | MC-LF |
|-----|-------------------|----------------------|------|-------|-------------------|-------|------|-------|-------------|-----------------------|-------|-------------|-----------|-------|-------|-------|-------|
| 1   | ST1               | 3/8/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 2   | ST2               | 3/8/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 3   | ST3               | 3/8/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 4   | ST5               | 3/8/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 5   | ST1               | 18/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 6   | ST2               | 18/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 7   | ST3               | 18/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 8   | ST4               | 18/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 9   | ST5               | 18/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 10  | ST1               | 31/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 11  | ST3               | 31/8/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 12  | ST1               | 4/10/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 13  | ST3               | 4/10/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 14  | ST5               | 4/10/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | 0,016 | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 15  | ST1               | 24/10/2017           | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 16  | ST3               | 24/10/2017           | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 17  | ST5               | 24/10/2017           | M.A. | M.A.  | M.A.              | 0,014 | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 18  | ST1               | 6/11/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 19  | ST3               | 6/11/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |
| 20  | ST5               | 6/11/2017            | M.A. | M.A.  | M.A.              | 0,007 | M.A. | M.A.  | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.  | M.A.  |

“M.A.” (Μη Ανιχνεύσιμο).  
Τα όρια ανίχνευσης των ενδοκυττάριων κυανοτοξινών ανά μονάδα όγκου δείγματος νερού εξαρτώνται από την ποσότητα των κυττάρων που βρίσκονται στο δείγμα.

## Σύνολο κυανοτοξινών στα δείγματα νερού

| A/A | Σταθμός δειγματοληψίας | Ημερομηνία<br>Δειγματοληψίας | Εξωκυττάρια (μg/L) | Ενδοκυττάρια (μg/L) | Σύνολο κυανοτοξινών<br>στο δείγμα νερού (μg/L) |
|-----|------------------------|------------------------------|--------------------|---------------------|------------------------------------------------|
| 1   | ST1                    | 3/8/2017                     | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 2   | ST2                    | 3/8/2017                     | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 3   | ST3                    | 3/8/2017                     | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 4   | ST5                    | 3/8/2017                     | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 5   | ST1                    | 18/8/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 6   | ST2                    | 18/8/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 7   | ST3                    | 18/8/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 8   | ST4                    | 18/8/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 9   | ST5                    | 18/8/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 10  | ST1                    | 31/8/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 11  | ST3                    | 31/8/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 12  | ST1                    | 4/10/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 13  | ST3                    | 4/10/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 14  | ST5                    | 4/10/2017                    | M.A.               | <b>MC-RR: 0,016</b> | <b>MC-RR: 0,016</b>                            |
| 15  | ST1                    | 24/10/2017                   | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 16  | ST3                    | 24/10/2017                   | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 17  | ST5                    | 24/10/2017                   | M.A.               | <b>MC-RR: 0,014</b> | <b>MC-RR: 0,014</b>                            |
| 18  | ST1                    | 6/11/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 19  | ST3                    | 6/11/2017                    | M.A.               | M.A.                | M.A.                                           |
| 20  | ST5                    | 6/11/2017                    | M.A.               | <b>MC-RR: 0,007</b> | <b>MC-RR: 0,007</b>                            |

M.A.: Μη ανιχνεύσιμες



# ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

## ΚΥΑΝΟΤΟΞΙΝΕΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

- ❑ Ανιχνεύτηκε η κυανοτοξίνη microcystin-RR (MC-RR) σε 3 δείγματα, στο ενδοκυττάριο κλάσμα. Τα 3 δείγματα είχαν ληφθεί από το σημείο ST5. Στα υπόλοιπα δείγματα δεν ανιχνεύτηκαν κυανοτοξίνες.
- ❑ Ο Διεθνής Οργανισμός Υγείας (World Health Organization - WHO) έχει θεσπίσει προτεινόμενα όρια για την παρουσία μικροκυστινών σε επιφανειακά νερά που χρησιμοποιούνται για λόγους αναψυχής. Σύμφωνα με αυτά, η παρουσία μικροκυστινών με συνολική συγκέντρωση (σύνολο ενδοκυττάριας και εξωκυττάριας συγκέντρωσης) μικρότερης των 10 µg/L αντιστοιχεί σε μικρή πιθανότητα αρνητικών επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Συνολική συγκέντρωση μεταξύ 10-20 µg/L, αντιστοιχεί σε μέση πιθανότητα αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία. Τέλος, συνολική συγκέντρωση μεγαλύτερη των 20 µg/L, συνδέεται με υψηλή πιθανότητα αρνητικών επιπτώσεων στην υγεία.
- ❑ Τα αποτελέσματα αυτά είναι σε αντιστοιχία με παλαιότερες αναλύσεις στο νερό της λίμνης Κάρλας, που πραγματοποίησε το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Αναλύσεων του ΕΚΕΦΕ «Δημόκριτος» κατά τη διάρκεια των ετών 2013-2014, οπότε και είχαν προσδιοριστεί ίχνη των μικροκυστινών [D-Asp3]MC-RR, MC-RR, MC-YR και MC-LR. Επιπλέον, είχαν προσδιοριστεί CYN, ANA καθώς και ίχνη σαξιτοξινών κυρίως το μήνα Ιούλιο (*Advances in Oceanography and Limnology*, 2017; 8(1): DOI: 10.4081/aiol.2017.6350).
- ❑ Δεν υπάρχει συμφωνία με αποτελέσματα αναλύσεων από παλιότερες μελέτες, όπου βρέθηκε υψηλότερη συγκέντρωση συνολικών ενδοκυττάριας μικροκυστινών (1.01 - 9.83 µg/L) (*Science of the Total Environment* (2013) 452–453, 116–124). Επισημαίνεται ότι οι δειγματοληψίες στην παραπάνω αναφερόμενη εργασία πραγματοποιήθηκαν σε άλλη χρονική περίοδο (Απρίλιος-Οκτώβριος 2010), ενώ χρησιμοποιήθηκε ανοσοενζυμική μέθοδος (ELISA) η οποία παρουσιάζει υψηλή πιθανότητα θετικών σφαλμάτων και αδυναμία ταυτοποίησης και επαλήθευσης της δομής των μικροκυστινών.

# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΥΑΝΟΤΟΞΙΝΩΝ ΣΕ ΨΑΡΙΑ ΤΗΣ ΛΙΜΝΗΣ (ng/g)

| A/A | Δείγμα      | Ημερομηνί<br>α δειγμ. | CYN  | ANA-a | [D-<br>Asp3]<br>MC-RR | MC-<br>RR | NOD  | MC-<br>YR | MC-<br>HtyR | [D-<br>Asp3]<br>MC-LR | MC-<br>LR | MC-<br>HilR | MC-<br>WR | MC-LA | MC-LY | MC-<br>LW | MC-LF |
|-----|-------------|-----------------------|------|-------|-----------------------|-----------|------|-----------|-------------|-----------------------|-----------|-------------|-----------|-------|-------|-----------|-------|
| 1   | Α σάρκα     | 21/7/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.                  | M.A.      | M.A. | M.A.      | M.A.        | M.A.                  | M.A.      | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.      | M.A.  |
| 2   | Α<br>σुकώτι | 21/7/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.                  | M.A.      | M.A. | M.A.      | M.A.        | M.A.                  | M.A.      | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.      | M.A.  |
| 3   | Β σάρκα     | 21/7/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.                  | M.A.      | M.A. | M.A.      | M.A.        | M.A.                  | M.A.      | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.      | M.A.  |
| 4   | Β<br>σुकώτι | 21/7/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.                  | M.A.      | M.A. | M.A.      | M.A.        | M.A.                  | M.A.      | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.      | M.A.  |
| 5   | Γ σάρκα     | 11/8/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.                  | M.A.      | M.A. | M.A.      | M.A.        | M.A.                  | M.A.      | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.      | M.A.  |
| 6   | Γ<br>σुकώτι | 11/8/2017             | M.A. | M.A.  | M.A.                  | M.A.      | M.A. | M.A.      | M.A.        | M.A.                  | M.A.      | M.A.        | M.A.      | M.A.  | M.A.  | M.A.      | M.A.  |

A, B, Γ : Τρία διαφορετικά ψάρια του είδους *Cyprinus Caprio*  
Όταν το αποτέλεσμα είναι κατώτερο του ορίου ανίχνευσης (LOD), αναφέρεται ως “M.A.” (Μη Ανιχνεύσιμο).

# ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΥΑΝΟΤΟΞΙΝΩΝ ΣΕ ΠΤΗΝΑ (ng/g)

| A/A | Δείγμα                    | CYN  | ANA-a | [D-Asp3]<br>MC-RR | MC-RR | NOD  | MC-<br>YR | MC-<br>HtyR | [D-<br>Asp3]<br>MC-LR | MC-LR | MC-<br>HilR | MC-WR | MC-LA | MC-<br>LY | MC-<br>LW | MC-<br>LF |
|-----|---------------------------|------|-------|-------------------|-------|------|-----------|-------------|-----------------------|-------|-------------|-------|-------|-----------|-----------|-----------|
| 1   | Πελεκάνος<br>(σुकώτι)     | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.      | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.      | M.A.      | M.A.      |
| 2   | Λευκοτσικνιάς<br>(σुकώτι) | M.A. | M.A.  | M.A.              | M.A.  | M.A. | M.A.      | M.A.        | M.A.                  | M.A.  | M.A.        | M.A.  | M.A.  | M.A.      | M.A.      | M.A.      |

Όταν το αποτέλεσμα είναι κατώτερο του ορίου ανίχνευσης (LOD), αναφέρεται ως “M.A.” (Μη Ανιχνεύσιμο).

|               | CYN | ANA-a | [D-Asp3]<br>MC-RR | MC-RR | NOD | MC-YR | MC-<br>HtyR | [D-Asp3]<br>MC-LR | MC-LR | MC-HilR | MC-WR | MC-LA | MC-LY | MC-LW | MC-LF |
|---------------|-----|-------|-------------------|-------|-----|-------|-------------|-------------------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| LOD<br>(ng/g) | 0,2 | 0,2   | 0,4               | 0,2   | 0,4 | 0,8   | 1,4         | 0,8               | 0,8   | 1,2     | 1,2   | 0,6   | 1,2   | 0,8   | 1,0   |

# ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

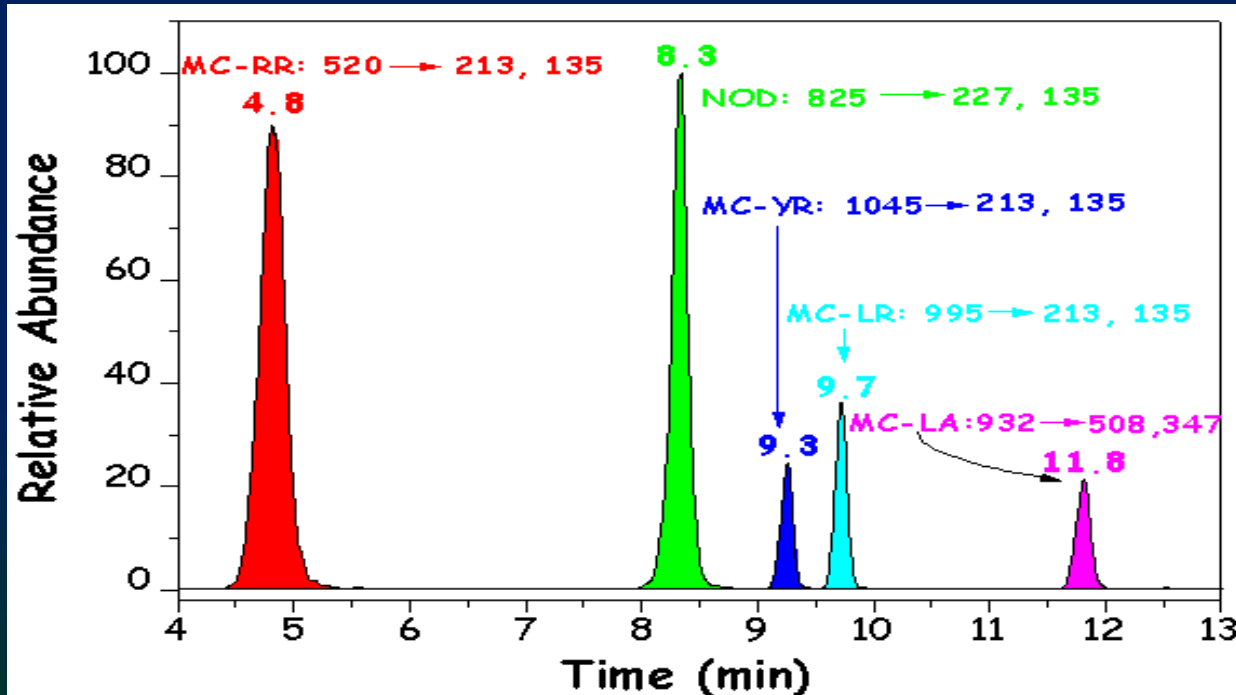
## ΚΥΑΝΟΤΟΞΙΝΕΣ ΣΕ ΙΣΤΟΥΣ ΨΑΡΙΩΝ ΚΑΙ ΠΤΗΝΩΝ

- Στα δείγματα ψαριών και πτηνών που προσκομίστηκαν, δεν ανιχνεύτηκε η παρουσία καμίας από τις 15 υπό μελέτη κυανοτοξίνες.
- Τα αποτελέσματα δεν συμφωνούν με αποτελέσματα αναλύσεων από παλιότερες μελέτες, όπου βρέθηκε μετρήσιμη συγκέντρωση ολικών μικροκυστινών στη σάρκα και το συκώτι ψαριών της λίμνης. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως οι δειγματοληψίες στις παλιότερες μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε άλλες χρονικές περιόδους από την παρούσα μελέτη, ενώ για τον προσδιορισμό των ολικών μικροκυστινών, χρησιμοποιήθηκε ανοσοενζυμική μέθοδος (ELISA) η οποία παρουσιάζει υψηλή πιθανότητα θετικού σφάλματος, ιδιαίτερα σε πολύπλοκα περιβαλλοντικά υποστρώματα όπως είναι οι λιπαροί ιστοί ψαριών και πτηνών.
- Τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, υποδεικνύουν την ανάγκη για περαιτέρω μακροχρόνια μελέτη της παρουσίας κυανοτοξινών σε ψάρια και πτηνά της περιοχής, χρησιμοποιώντας αξιόπιστες μεθόδους βασισμένες στη φασματομετρία μαζών

# Ανάγκη εφαρμογής τυποποιημένων μεθόδων - Διαπιστευμένου Εργαστηρίου



Laboratory for Environmental Analysis - Services



Το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Αναλύσεων, ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» είναι διαπιστευμένο (ISO 17025) στην ανάλυση των κυανοτοξινών στο νερό και την βιομάζα



# ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ

Το Πρόγραμμα παρακολούθησης του Ταμιευτήρα της Κάρλας περιέλαβε επίσης τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό φυτοφαρμάκων (226 δραστικές ενώσεις διαφόρων ομάδων) σε 8 δείγματα νερού

## Αποτελέσματα αναλύσεων προσδιορισμού φυτοφαρμάκων σε δείγματα νερών του ταμιευτήρα της Κάρλας

| Σταθμός<br>δειγματοληψίας | Ημερομηνία<br>Δειγματοληψίας | Fluometuron<br>(μg/L) | Myclobutanil (R)<br>(μg/L) |
|---------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------|
| ST5                       | 3-8-2017                     | 0,672                 | --                         |
| ST1                       | 18-8-2017                    | 0,318                 | 0,101                      |
| ST3                       | 31-8-2017                    | 0,355                 | --                         |
| ST5                       | 15-9-2017                    | 0,174                 | --                         |
| ST1                       | 4-10-2017                    | 0,359                 | --                         |
| ST1                       | 6-11-2017                    | 0,311                 | --                         |
| ST3                       | 24-10-2017                   | 0,311                 | --                         |
| ST5                       | 6-11-2017                    | 0,105                 | --                         |

## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΦΥΤΟΦΑΡΜΑΚΑ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

- Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν ανιχνεύθηκε και προσδιορίστηκε ποσοτικά η ουσία Fluometuron, ενώ σε ένα δείγμα προσδιορίσθηκε και η ουσία Myclobutanil (R).
- Λαμβάνοντας υπόψη το είδος των καλλιεργειών στην ευρύτερη περιοχή (κυρίως βαμβάκι, δημητριακά, οπωροφόρα), οι ουσίες που προσδιορίσθηκαν είναι αναμενόμενες.
- Η ανίχνευση του Fluometuron συμφωνεί με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, ενώ οι συγκεντρώσεις που προσδιορίσθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι 0,105-0,672  $\mu\text{g/L}$  και συμφωνούν με τη μέση συγκέντρωση που προσδιορίσθηκε σε προηγούμενη πρόσφατη μελέτη (0,357  $\mu\text{g/L}$ ).
- Το Myclobutalin ανιχνεύτηκε σε ένα δείγμα από τα οκτώ, σε χαμηλή συγκέντρωση 0,101  $\mu\text{g/L}$ , ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή που προσδιορίσθηκε στην προηγούμενη πρόσφατη μελέτη (0,030  $\mu\text{g/L}$ ).
- Δεδομένου του μικρού αριθμού δειγμάτων που αναλύθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας μελέτης, είναι απαραίτητη περαιτέρω έρευνα μέσω κατάλληλα σχεδιασμένων προγραμμάτων δειγματοληψιών με κατάλληλες χρονοσειρές, ώστε να καλύπτεται η ευρύτερη περιοχή της λίμνης. Με αυτό τον τρόπο αναμένονται σημαντικά αποτελέσματα για την παρουσία παρασιτοκτόνων στη λίμνη, αλλά και για τις πιθανές πηγές προέλευσής τους (σημειακές ή/και διάχυτες).

## ΘΡΕΠΤΙΚΑ

Το Πρόγραμμα παρακολούθησης του Ταμιευτήρα της Κάρλας περιέλαβε επίσης τον προσδιορισμό αζώτου ( $\text{NO}_3 - \text{N}$ ,  $\text{NO}_2 - \text{N}$  και  $\text{N}$  κατά Kjeldahl) και ολικού φωσφόρου (P) σε 30 δείγματα νερών.

- Δεν ανιχνεύθηκαν  $\text{NO}_2 - \text{N}$  σε 21 δείγματα, σε ένα δείγμα προσδιορίσθηκε συγκέντρωση 0,03 mg/L και σε 8 δείγματα η συγκέντρωση ήταν μεγαλύτερη από 0,05 mg/L.
- Οι συγκεντρώσεις των  $\text{NO}_3 - \text{N}$  ήταν για όλα τα δείγματα μεταξύ 0,2 και 0,7 mg/L εκτός από ένα δείγμα (2,8 mg/L).
- Η συγκέντρωση  $\text{N}$  κατά Kjeldahl ήταν για όλα τα δείγματα μεταξύ 0,2 και 0,7 mg/L εκτός από ένα δείγμα (12,4 mg/L).
- Για 25 δείγματα το ολικό άζωτο είναι μεταξύ 0,90 και 2 mg/L, για 3 δείγματα υπερβαίνει το 1 mg/L και για δύο δείγματα υπερβαίνει τα 2 mg/L.
- οι συγκεντρώσεις P που προσδιορίσθηκαν ήταν μεγαλύτερες από το επίπεδο των 0,030 mg/L σε 25 δείγματα και με μέγιστη τιμή τα 0,160 mg/L, ενώ σε πέντε δείγματα ήταν 0,020 mg/L.

**ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ:** Οι τιμές ολικού αζώτου και φωσφόρου είναι μειωμένες σε σχέση με προηγούμενη μελέτη, συνεχίζουν όμως να παραμένουν πάνω από τα επίπεδα χαρακτηρισμού της κατάστασης της λίμνης ως «καλή».

# ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ  
& ΑΕΙΦΟΡΟΥ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ**



Φορέας Διαχείρισης Περιοχής  
Οικοανάπτυξης Κάρλας – Μαυροβουνίου  
–Κεφαλόβρυσου – Βελεστίνου  
(Π.Ο.Κα.Μα.Κε.Βε)

**Καθ. Ιφιγένεια Κάγκκαλου  
κ. Ιωάννη Βέργο**



# Ερευνητική Ομάδα



**Anastasia Hiskia**

Researcher A'

Director of the Nanomaterial-based Catalytic-Photocatalytic Processes  
and Environmental Analysis Laboratory



**T. Triantis**

Senior Researcher

*Advanced Oxidation  
Processes  
Environmental Analysis  
Nanomaterial  
Quality Manager of  
Env. Anal. Lab*



**T. Kaloudis**

Ext. Collaborator  
(EYDAP SA)

*Water Quality-  
Analysis  
Water treatment  
(AOPs)*



**C. Christophoridis**

Post-doc fellow

*Environmental Analysis  
Photocatalytic Processes  
and AOPs  
New materials*



**S-K. Zervou, MSc**

PhD Candidate

*Emerging pollutants  
in water  
Analytical Methods  
Development/Validation  
Non-targeted analysis*



**K. Manolidi, MSc**

PhD Candidate

*Multi-class methods  
of analysis  
New cyanotoxins  
(e.g. BMAA )*



**Ευχαριστώ για την προσοχή σας...**