

**ΑΛΕΞΑΝΔΡΕΙΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΟΛΥΒΔΟΥ (Pb),  
ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ (Mn), ΣΙΔΗΡΟΥ (Fe) και ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ (As) ΣΕ  
ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΡΙΚΑΛΩΝ**



**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**  
**ΠΑΠΑΔΑΚΗ ΜΑΡΙΑ (2935)**  
**ΒΑΣΣΗ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ (2040)**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**  
**ΒΛΑΤΣΙΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ**

**ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2013**

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	6
II. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	7
A. ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ.....	8
1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ ΝΕΡΟ.....	8
2. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	11
3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΩΝ ΝΕΡΩΝ.....	14
3.1 ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ.....	14
3.2 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....	14
3.3 ΕΝΕΡΓΗ ΟΞΥΤΗΤΑ.....	15
3.4 ΔΙΑΛΥΜΕΝΟ ΟΞΥΓΟΝΟ.....	16
3.5 ΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ.....	16
3.6 ΘΡΕΠΤΙΚΑ ΑΛΑΤΑ ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ.....	18
3.7 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ.....	19
3.8 ΟΣΜΗ ΚΑΙ ΓΕΥΣΗ.....	19
3.9 ΚΑΤΙΟΝΤΑ.....	20
B. ΒΑΡΕΑΜΕΤΑΛΛΑ.....	23
1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	23
2. Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ.....	25
2.1 Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΣΤΗ ΦΥΣΗ ΚΑΙ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ.....	26
2.2 Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ.....	27
2.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ.....	27
3. ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ.....	29
3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ.....	29
3.2 ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ ΣΤΗ ΦΥΣΗ.....	30
3.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ.....	30
4. Ο ΣΙΔΗΡΟΣ.....	31
4.1 Ο ΣΙΔΗΡΟΣ ΣΤΗ ΦΥΣΗ.....	32
4.2 Ο ΣΙΔΗΡΟΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ.....	33

4.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ .....	33
5. ΤΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ.....	35
5.1 ΤΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ ΣΤΟ ΝΕΡΟ.....	35
5.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ.....	36
5.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΩΠΟΥ .....	36
 Γ. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ.....	 39
1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	39
1.1. ΓΕΝΙΚΕΣ ΠΡΟΥΠΟΘΕΣΕΙΣ.....	40
2. ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ.....	41
2.1.ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΙΣ ΑΝΕΠΙΘΥΜΗΤΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	41
2.1.1 ΣΙΔΗΡΟΣ.....	41
2.1.2 ΜΑΓΓΑΝΙΟ.....	41
2.2 ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΥ ΑΦΟΡΟΥΝ ΤΙΣ ΤΟΞΙΚΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	41
2.2.1 ΑΡΣΕΝΙΚΟ.....	41
2.2.2 ΜΟΛΥΒΔΟΣ.....	42
2.3 .ΟΔΗΓΙΑ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΑ ΝΕΡΑ <b>2000/60</b> .....	42
2.4 ΟΡΙΑ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΝΕΡΟ.....	43
 Δ. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ.....	 44
1.ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	44
1.1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	44
1.2 .ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΣΗΣ.....	45
1.2.1. ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΣΗ ΜΕ ΦΛΟΓΑ.....	46
1.2.2 .ΗΛΕΚΤΡΟΘΕΡΜΙΚΗ ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΣΗ.....	48
1.2.3. ΧΗΜΙΚΗ ΑΤΟΜΟΠΟΙΗΣΗ – ΜΕΘΟΔΟΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΥΔΡΙΔΙΩΝ .....	48
2. ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΜΕ ΦΟΥΡΝΟ ΓΡΑΦΙΤΗ.....	49
2.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	49
2.1.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΣΥΣΚΕΥΗΣ GFAAS.....	51
2.1.2 TAXYTATHΗ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΣΗΜΑΤΟΣ.....	52
2.1.3 ΟΛΟΚΛΗΡΩΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΑΤΟΣ.....	52

2.1.4 ΑΚΡΙΒΗΣ ΔΙΟΡΘΩΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΑΤΟΣ ΥΠΟΒΑΘΡΟΥ.....	53
2.1.5 ΤΑΧΕΙΑ ΘΕΡΜΑΝΣΗ ΤΟΥ ΦΟΥΡΝΟΥ.....	53
2.1.6 ΕΠΙΠΕΔΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ L'VOV ΚΑΙ ΑΓΩΓΟΙ ΜΕ ΠΥΡΟΛΥΤΙΚΟ ΓΡΑΦΙΤΗ.....	54
2.1.7 ΔΙΑΚΟΠΗ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ.....	54
2.1.8 ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΣΗΜΑΤΟΣ ΣΥΝΥΠΑΡΧΟΝΤΩΝ ΟΥΣΙΩΝ.....	54
2.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΟΥΡΝΟ ΘΕΡΜΑΙΝΟΜΕΝΟΥ ΓΡΑΦΙΤΗ.....	55
2.2.1 ΛΥΧΝΙΕΣ.....	55
2.2.2 ΜΗΚΟΣ ΚΥΜΑΤΟΣ.....	55
2.2.3 ΡΥΘΜΙΣΗ ΣΧΙΣΜΗΣ.....	55
2.3 ΑΓΩΓΟΙ ΓΡΑΦΙΤΗ.....	56
2.3.1.ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΑΙ ΣΧΗΜΑ.....	56
2.3.2 ΕΠΙΣΤΡΩΣΗ ΜΕ ΠΥΡΟΛΥΤΙΚΟ ΓΡΑΦΙΤΗ.....	56
2.3.3.ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΖΩΗΣ.....	57
2.4.ΑΥΤΟΜΑΤΟΠΟΙΗΜΕΝΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	58
2.5 ΨΥΚΤΙΚΟ ΥΓΡΟ.....	58
2.6 ΑΔΡΑΝΕΣ ΑΕΡΙΟ.....	58
2.7 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΟΥ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΟΣ ΦΟΥΡΝΟΥ.....	59
 E. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	62
1. ΣΥΛΛΟΓΗ-ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	62
2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ Pb, Mn, Fe, As ΣΕ ΠΟΣΙΜΑ ΝΕΡΑ ΤΟΥ ΝΟΜΟΥ ΤΡΙΚΑΛΩΝ... 2.1 ΣΥΣΚΕΥΕΣ-ΟΡΓΑΝΑ.....	64
2.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ.....	65
2.3 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ.....	66
2.3.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ.....	66
2.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	66
2.4. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ.....	69
2.4.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ.....	69
2.4.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ.....	70

2.5. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΣΙΔΗΡΟΥ .....	72
2.5.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ .....	72
2.5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ .....	73
2.6 ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ .....	77
2.6.1 ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ – ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΠΡΟΤΥΠΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ .....	77
2.6.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΣΥΝΘΗΚΕΣ .....	77
3. ΔΟΚΙΜΗ ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ .....	80
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ .....	82
4.1 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ .....	82
4.2 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ .....	84
4.3 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ .....	86
4.4 ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ ΣΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΝΕΡΟΥ .....	88
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....	90
6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	91

## **I. ΠΡΟΛΟΓΟΣ-ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Στα πλαίσια των προπτυχιακών σπουδών μας στο Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης στο τμήμα Διατροφής – Διαιτολογίας, μας ανατέθηκε από τον καθηγητή κ. Βλάτσιο Γεώργιο, η εκπόνηση πτυχιακής εργασίας με θέμα՝ ‘Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων (μαγγάνιοMn, μόλυβδος Pb, σίδηρος Fe και αρσενικό As) στο πόσιμο νερό σε δημόσια δίκτυα διαφόρων δήμων, του νομού Τρικάλων’, το εκπαιδευτικό έτος 2013.

Στο σημείο αυτό, θα θέλαμε να εκφράσουμε πολλές ευχαριστίες από καρδιάς στον επιβλέποντα καθηγητή μας κ. Βλάτσιο Γεώργιο για τις πολύτιμες συμβουλές του και την καθοδήγηση που μας προσέφερε για την περάτωση της εν λόγω πτυχιακής εργασίας.

Ακόμη, θερμές ευχαριστίες στον κ. Καλαντζάκη Γεώργιο, Επιστημονικό και Εργαστηριακό Συνεργάτη του Τμήματος Διατροφής και Διαιτολογίας για τις πολύτιμες υποδείξεις και κατευθύνσεις του κατά την πορεία των πειραματικών εργασιών στο Εργαστήριο της Ερευνητικής Χημείας.

Τέλος, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τις οικογένειές μας, για την δυνατότητα που μας πρόσφεραν να σπουδάσουμε την επιστήμη της επιλογής μας, καθώς και για την στήριξη και την κατανόηση που έδειξαν όλο αυτό το διάστημα της μελέτης μας.

## II. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας πτυχιακής εργασίας ήταν η ανίχνευση και ο ποσοτικός προσδιορισμός των βαρέων μετάλλων, μαγγανίου (Mn), μολύβδου (Pb), σιδήρου (Fe) και αρσενικού (As) σε δείγματα πόσιμου νερού διαφόρων οικισμών του Νομού Τρικάλων.

Συνολικά εξετάστηκαν 45 δείγματα πόσιμου νερού, τα οποία ελήφθησαν από 15 οικισμούς διαφόρων Δήμων του Νομού Τρικάλων, που ο καθένας διέθετε αυτόνομο δίκτυο ύδρευσης. Από κάθε οικισμό ελήφθησαν 3 δείγματα από διαφορετικά σημεία δειγματοληγίας των δικτύων ύδρευσης και κωδικοποιήθηκαν με βάση την ονομασία τους.

Ακολούθησε η προσθήκη μικρής ποσότητας πυκνού νιτρικού οξέος ( $\text{HNO}_3$ , 69%) στα δείγματα για την συντήρησή τους και στη συνέχεια η μεταφορά τους στο ψυγείο. Για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων στα άγνωστα δείγματα, εφαρμόστηκε η μέθοδος της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη.

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων του πόσιμου νερού σε μόλυβδο βρέθηκε πολύ χαμηλή και αρκετά μικρότερη από το ανώτατο επιτρεπτό όριο της νομοθεσίας ( $10 \mu\text{g/L}$ ) και κυμαίνεται από  $0,03 \mu\text{g Pb/L}$  έως  $0,66 \mu\text{g Pb/L}$ .

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων του πόσιμου νερού σε σίδηρο βρέθηκε επίσης, κάτω από το ανώτατο επιτρεπτό όριο της νομοθεσίας ( $200 \mu\text{g/L}$ ) και κυμαίνεται από  $0,60 \mu\text{g/L}$  έως  $3,96 \mu\text{g/L}$ .

Η περιεκτικότητα των δειγμάτων του πόσιμου νερού σε μαγγάνιο βρέθηκε πολύ χαμηλότερη από τα ανώτερα επιτρεπτά όρια της νομοθεσίας ( $50 \mu\text{g/L}$ ) και κυμαίνεται από  $0,02 \mu\text{g/L}$  έως  $1,18 \mu\text{g/L}$ .

Ακολούθως η περιεκτικότητα των δειγμάτων του πόσιμου νερού σε αρσενικό κυμάνθηκε από  $0,11 \mu\text{g/L}$  έως και  $1,81 \mu\text{g/L}$ , λιγότερο από το όριο των  $10 \mu\text{g/L}$  που έχει θεσπίσει η Ευρωπαϊκή ένωση.

Γενικά, τα αποτελέσματα δεν εμπνέουν κάποια ιδιαίτερη ανησυχία για την υγεία των καταναλωτών. Γι' αυτό και συμπερασματικά, το πόσιμο νερό στους οικισμούς των περιοχών αυτών για τα συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα, κρίνεται κατάλληλο για πόση και για ανθρώπινη χρήση.

## **A. ΠΟΣΙΜΟ NEPO**

### **1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΟ NEPO**

Η λέξη νερό προέρχεται από τη βυζαντινή φράση «νεαρόν ύδωρ» το οποίο σήμαινε «τρεχούμενο νερό» (που μόλις βγήκε από την πηγή), η οποία με τη σειρά της από την αρχαία ελληνική φράση «νήρον ύδωρ» για το νερό (1).

Το νερό είναι μια ουσία άχρωμη, άοσμη, άγευστη και υγρή σε κανονικές συνθήκες (2). Αποτελεί την πιο διαδεδομένη χημική ένωση ( $H_2O$ ) στην επιφάνεια του πλανήτη μας, για τους παρακάτω λόγους: περίπου το 70% της γης και τη συναντάμε σε όλες τις μορφές: στερεή (πάγος, χιόνι), υγρή (νερό πηγών, ποταμών, λιμνών, θαλασσών) και αέρια (υδρατμοί ατμόσφαιρας) (1).

Το νερό είναι το κυριότερο συστατικό του ανθρώπινου σώματος και είναι απαραίτητο για την κυτταρική ομοιόσταση και τη ζωή. Το νερό είναι επίσης απαραίτητο στη διατήρηση του αγγειακού όγκου και χρησιμεύει ως μέσο για μεταφορά στο εσωτερικό του σώματος παρέχοντας θρεπτικά συστατικά και απομακρύνοντας απόβλητα (3).

Στο ανθρώπινο σώμα:

- Υγραίνει ιστούς (στόμα, μάτια, μύτη)
- Λιπαίνει τις αρθρώσεις
- Προστατεύει τα όργανα και τους ιστούς
- Βοηθάει στην πρόληψη της δυσκοιλιότητας
- Συμμετέχει σε μεταβολικές διαδικασίες
- Απομακρύνει από τον οργανισμό τα απόβλητα
- Μεταφέρει θρεπτικά συστατικά και οξυγόνο στα κύτταρα (3).

Επιπρόσθετα, είναι σημαντικός ο ρόλος του νερού, για τους παρακάτω λόγους :

- Το νερό είναι το μεγαλύτερο ομογενές συστατικό του ανθρώπινου σώματος σε ποσοστό 60-70% του συνολικού σωματικού βάρους (5). Οι περισσότεροι ιστοί περιέχουν 70 έως και 80% νερό (4). Για παράδειγμα, ο μυϊκός ιστός περιέχει περίπου 75% νερό, ενώ ο λιπώδης σχεδόν καθόλου (5). Κατά μέσο όρο, ένας άνδρας 70kg έχει περίπου 42L συνολικό σωματικό νερό, 28L ενδοκυττάριο υγρό και 14L εξωκυττάριο υγρό, με το εξωκυττάριο υγρό να αποτελείται από περίπου 3,5L πλάσματος και 10,5L διάμεσου υγρού (6).

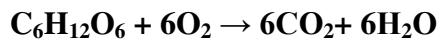
- Λόγω της μεγάλης θερμοχωρητικότητας δρα ως δεξαμενή θερμότητας και εμποδίζει τις απότομες μεταβολές της θερμοκρασίας του σώματος, που θα είχαν καταστρεπτικές επιπτώσεις στον οργανισμό.
- Λόγω της υψηλής τιμής της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης επιτρέπει την απομάκρυνση των θερμίδων που πλεονάζουν στον οργανισμό με τον ιδρώτα, αφού κατά την εξάτμιση 1g ιδρώτα απομακρύνονται περίπου 0,6 kcal. Απώλεια με την εφίδρωση του 10% του νερού που περιέχει ο οργανισμός οδηγεί σε αφυδάτωση και σε σοβαρές βλάβες της υγείας. Μεγαλύτερες απώλειες οδηγούν στο θάνατο.

Είναι λοιπόν φανερό ότι ο οργανισμός πρέπει να διατηρεί σταθερή την περιεκτικότητά του σε νερό. Η ανταλλαγή του νερού ελέγχεται από ειδικά νευρικά κύτταρα, τα οποία ρυθμίζουν το ποσό της πρόσληψης ανάλογα με τις απώλειες, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.1.

**Πίνακας 1.1: Ημερήσιες ανάγκες ενηλίκων σε νερό, σε λίτρα (L)(4)**

Απώλειες Νερού		Πρόσληψη Νερού	
Κατά την εξάτμιση από τους πνεύμονες	0,5	Από τα ποτά	1,25
Κατά την εξάτμιση από το δέρμα	0,4	Από οξείδωση συστατικών των τροφίμων	0,35
Με τα ούρα	1,5	Από την τροφή	0,9
Με τα κόπρανα	0,1		

Όπως φαίνεται και στον πίνακα, ένα ποσοστό του προσλαμβανόμενου νερού προέρχεται από την οξείδωση των συστατικών των τροφίμων. Όταν τα συστατικά των τροφίμων διασπώνται στον οργανισμό, προκύπτουν ως προϊόντα της τελικής διάσπασης, εκτός των άλλων, διοξείδιο του άνθρακα ( $CO_2$ ) και νερό ( $H_2O$ ), όπως φαίνεται και στην αντίδραση διάσπασης της γλυκόζης (4):



180g

6x18=108g

Όσον αφορά τα τρόφιμα, η αναλογία της σύστασής του σε αυτά είναι σχεδόν πάντα η μεγαλύτερη, όπως φαίνεται και στον Πίνακα 1.2 (4):

**Πίνακας 1.2: Εκατοστιαία σύσταση διαφόρων τροφίμων σε νερό**

Τρόφιμο	Σύσταση (%)
<b>Φρούτα:</b>	
Φράουλα	90-95
Μήλο, Ροδάκινο, Πορτοκάλι, Ανανάς	85-90
Αχλάδι, Κεράσι, Μούρο	80-85
<b>Λαχανικά:</b>	
Σπαράγγι, Λάχανο, Φασολάκι, Ντομάτα	90-95
Καρότο, Πατάτα, Κουνουπίδι, Τεύτλο	80-90
Αρακάς	74-80
<b>Κρέας Ωμό:</b>	
Ψάρι	65-81
Κοτόπουλο	70-75
Βοδινό	50-70
Χοιρινό áπαχο	55-60

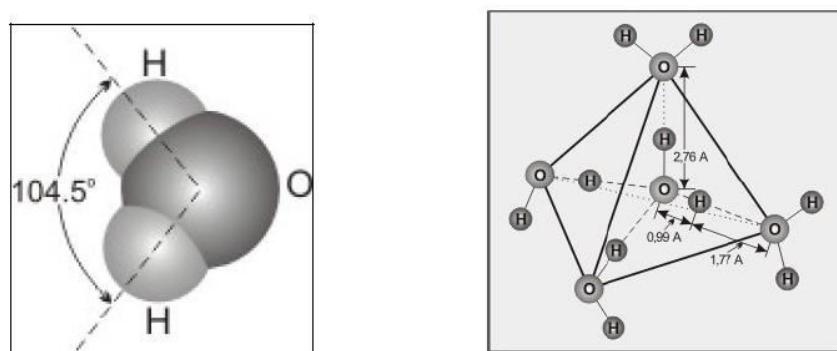
Το νερό είναι ο διαλύτης μέσω του οποίου πραγματοποιούνται όλες οι βιοχημικές διεργασίες στον άνθρωπο, τα ζώα και τα φυτά. Δικαιολογημένα λοιπόν έχει χαρακτηριστεί ως το “λίκνο της ζωής” (4).

## 2. ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Το καθαρό νερό σε πίεση μιας ατμόσφαιρας, και θερμοκρασία  $25^{\circ}\text{C}$  είναι ένα διαυγές, άχρωμο και άοσμο υγρό. Το σημείο πήξης του είναι  $0^{\circ}\text{C}$ , το σημείο βρασμού  $100^{\circ}\text{C}$  και η πυκνότητά του (στους  $4^{\circ}\text{C}$ )  $1,0000\text{kg/l}$ .

Το νερό στην αέρια κατάσταση (ατμός) είναι μια χημική ένωση δύο ατόμων υδρογόνου με ένα άτομο οξυγόνου,  $\text{H}_2\text{O}$  (3). Στην πραγματικότητα είναι μίγμα μορίων νερού με διαφορετικό μοριακό βάρος. Τα τρία ισότοπα του υδρογόνου ( $1\text{H}$ ,  $2\text{H}$ ,  $3\text{H}$ ) και τα τρία ισότοπα του οξυγόνου ( $16\text{O}$ ,  $17\text{O}$ ,  $18\text{O}$ ) δημιουργούν 18 πιθανούς συνδυασμούς ισοτόπων νερού. Ο χημικός δεσμός που συγκρατεί το μόριο είναι ομοιοπολικός, δηλ. κάθε άτομο υδρογόνου μοιράζεται το ελεύθερο ηλεκτρόνιο του με τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους του οξυγόνου. Η γωνία μεταξύ δύο δεσμών είναι  $104,5^{\circ}$  και η απόσταση του δεσμού Ο-Η ανέρχεται σε  $0,96\text{ \AA}$ . Ενώ το μόριο του νερού είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, συμπεριφέρεται σαν δίπολο λόγω ασύμμετρης κατανομής των φορτίων (2).

**Σχήμα 1.1. Το μόριο του νερού και σύνδεση μορίων του με δεσμούς υδρογόνου (2)**



Αξιοσημείωτο είναι ότι ο ίδιος μοριακός τύπος ( $\text{H}_2\text{O}$ ) χρησιμοποιείται για όλες τις καταστάσεις του νερού, ακόμη και για τις συμπυκνωμένες μορφές του(υγρό, πάγος) (7).

Τα κοινά ζεύγη ηλεκτρονίων που αποτελούν τους ομοιοπολικούς δεσμούς, δε βρίσκονται στο μέσο της απόστασης μεταξύ των ατόμων του οξυγόνου και του υδρογόνου, αλλά είναι μετατοπισμένα προς το πλέον ηλεκτραρνητικό άτομο του οξυγόνου. Γι' αυτό η περιοχή του οξυγόνου εμφανίζεται φορτισμένη με κλάσμα αρνητικού φορτίου (-2δ), ενώ του υδρογόνου με κλάσμα θετικού φορτίου (+2δ). Αυτή η διαμόρφωση στο χώρο κάνει το μόριο του νερού να εμφανίζεται και να συμπεριφέρεται ως δίπολο, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μεταξύ των μορίων του δεσμοί ηλεκτροστατικής φύσης, οι γνωστοί δεσμοί υδρογόνου (4).

Οι δεσμοί υδρογόνου είναι υπεύθυνοι για πολλές από τις ασυνήθιστες ιδιότητες του νερού. Το νερό είναι το διυδρογονίδιο του οξυγόνου. Αν το συγκρίνουμε με τα διυδρογονίδια άλλων στοιχείων της ίδιας ομάδας του περιοδικού πίνακα με αυτήν του οξυγόνου, όπως το υδρόθειο,  $H_2S$ , το υδροσελήνιο,  $H_2Se$ , και το υδροτελούριο,  $H_2Te$ , βρίσκουμε ότι πολλές από τις φυσικές του ιδιότητες παρουσιάζουν κάποιες ανωμαλίες. Σε συνήθεις συνθήκες, πίεση μιας ατμόσφαιρας και θερμοκρασία  $25^{\circ}C$ , μόρια όπως  $H_2S$  ( $MB=34$ ),  $H_2Se$  ( $MB=81$ ) και  $H_2Te$  ( $M=130$ ) είναι όλα αέρια.

Το νερό είναι υγρό το οποίο γίνεται αέριο μόνο όταν η θερμοκρασία είναι  $100^{\circ}C$  ή παραπάνω. Είναι αρκετά πυκνότερο από όλα τα σχετικά με αυτό είδη και έχει τη μέγιστη πυκνότητά του σε θερμοκρασία  $4^{\circ}C$ . Η επιφανειακή του τάση και η διηλεκτρική του σταθερά είναι αρκετά υψηλότερες απ' ότι θα αναμενόταν από τις ιδιότητες των άλλων διυδρογονιδίων. Το σημείο πήξης του είναι πιο χαμηλό από αυτό που θα περιμέναμε και στερεοποιείται σχηματίζοντας πάγο, μια ουσία με ανοικτή δομή που είναι λιγότερο πυκνή από το υγρό νερό.

Αυτές οι ιδιότητες και πολλές άλλες είναι αποτέλεσμα των δεσμών υδρογόνου που ενώνουν τα μόρια  $H_2O$ . Η τελευταία ιδιότητα, ότι δηλαδή παγώνοντας σχηματίζει στερεό μικρότερης πυκνότητας από το υγρό το ίδιο έχει σημαντικές για τη ζωή. Αν ο πάγος είναι πυκνότερος από το νερό θα άρχιζε να σχηματίζεται από το βάθος προς την κορυφή των υδάτινων μαζών και όχι την κορυφή προς το βάθος όπως πραγματικά συμβαίνει. Έτσι οι λίμνες θα πάγωναν από το κατώτερο σημείο τους και ακολούθως η ζωή στην τωρινή της μορφή δε θα μπορούσε να υπάρξει γιατί τα φυσικά νερά θα πάγωναν σε όλη τους τη μάζα, εάν η θερμοκρασία έπεφτε κάτω από το σημείο πήξης του νερού (7).

Η πυκνότητα του νερού επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την ατμοσφαιρική πίεση και την παρουσία διαφόρων ουσιών (άλατα, οργανικά υπολείμματα κ.ά). Η θερμότητα εξαέρωσης είναι 9720 cal/mol και αντιστοιχεί στην ενέργεια για να σπάσουν οι δεσμοί υδρογόνου. Η θερμοκρασία πήξης ( $0^{\circ}\text{C}$ ) ελαττώνεται και η θερμοκρασία βρασμού ( $100^{\circ}\text{C}$  σε 1 atm) αυξάνεται αν το νερό περιέχει διαλυμένα συστατικά.

Το νερό έχει μεγάλη ικανότητα να απορροφά και να αποθηκεύει θερμότητα, επηρεάζοντας το περιβάλλον. Για να μεταβληθεί η θερμοκρασία 1 Kg νερού κατά  $1^{\circ}\text{C}$  χρειάζεται ενέργεια υπό μορφή θερμότητας ίση με 4200 J. Η μεγάλη αυτή ειδική θερμότητα ( $4200 \text{ J/Kg}^{\circ}\text{C}$  ή  $1 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$ ) οφείλεται στους δεσμούς υδρογόνου. Στη μεγάλη θερμοχωρητικότηταν του νερού οφείλεται η θερμοστατική του αποτελεσματικότητα, τόσο σε επίπεδο κάθε οργανισμού, όσο και σε πλανητική κλίμακα.

Μια άλλη χαρακτηριστική ιδιότητα του νερού είναι η μεγάλη διαλυτική του ικανότητα, που οφείλεται στη μεγάλη διηλεκτρική σταθερά του, καθώς και στην πολικότητα των μορίων του. Έτσι, το νερό είναι ένας καλός διαλύτης των ηλεκτρολυτών και των οργανικών ενώσεων με δεσμό υδρογόνου και κακός διαλύτης των μη πολικών ενώσεων. Διαλύει μια μεγάλη ποικιλία συστατικών από απλά άλατα μέχρι ορυκτά και πετρώματα. Παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων όπου, μαζί με φυσικές και βιολογικές διεργασίες συμβάλλει στο σχηματισμό εδαφών (2). Σε μικρότερη κλίμακα το νερό κυκλοφορεί σε ανθρωπογενή συστήματα (αγωγοί και σωλήνες κατασκευαζόμενοι από συνθετικά υλικά, οπλισμένο σκληρόδεμα και μέταλλα όπως σίδηρος και χαλκός). Η διαλυτική ικανότητα του νερού ασκείται σε αυτά τα συστήματα δημιουργώντας διάφορα φαινόμενα.

### 3. ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΤΩΝ ΝΕΡΩΝ

Οι κυριότερες παράμετροι του υπόγειου νερού είναι:

- **Φυσικές**(θερμοκρασία, χρώμα, θιλότητα, οσμή, ραδιενέργεια)
- **Χημικές**(pH, Αγωγιμότητα, Σκληρότητα, Αλκαλικότητα, Δυναμικό οξειδοαναγωγής)

*Πίνακας 1.3 : Ιόντα και ιχνοστοιχεία στο νερό(2)*

κύρια ιόντα	δευτερεύοντα ιόντα	ιχνοστοιχεία
Ca <sup>++</sup> , Mg <sup>++</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> , F <sup>-</sup> , Fe <sup>+++</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	N.NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N.NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N.NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , P.PO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HPO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Si.SiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Fe, Cu, Co, Mo, Mn, Zn, B, V

#### 3.1 Θερμοκρασία (I)

Η θερμοκρασία των υπόγειων νερών καθορίζεται κυρίως από τη θερμοκρασία των πετρωμάτων, τα οποία τα περιβάλλουν. Οι θερμοκρασίες του υπόγειου νερού τείνουν να παραμείνουν σταθερές, εκτός από τα επιφανειακά νερά που παρουσιάζουν διακυμάνσεις ως αποτέλεσμα των μεταβολών της ηλιακής ενέργειας πάνω στην επιφάνεια της γης.

#### 3.2 Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)

Το καθαρό νερό δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Η αύξηση της ποσότητας των διαλυμένων αλάτων και η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγονται και αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, γι' αυτό η μέτρησή της πρέπει να γίνεται

σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (συνήθως 25°C). Έτσι η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνδέεται άμεσα με την ποσότητα και τη φύση των διαλυμένων ηλεκτρολυτών.

Το ενδεικτικό επίπεδο της αγωγιμότητας στο πόσιμο νερό είναι 400  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Αυξημένη αγωγιμότητα υποδηλώνει αυξημένες ποσότητες αλάτων, που ανάλογα με τη φύση τους και τη συγκέντρωσή τους μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα υγείας.

### 3.3 Ενεργή οξύτητα (pH)

Ενεργή οξύτητα είναι η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$  που περιέχεται στο διάλυμα και εκφράζεται με το pH, δηλ. με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Ο προσδιορισμός του pH γίνεται χρωματομετρικά και ηλεκτρομετρικά. Το pH του υπόγειου νερού καθορίζεται από τις διάφορες χημικές αντιδράσεις και ισορροπίες μεταξύ των διαλυμένων ιόντων μέσα σε αυτό. Το pH που οφείλεται στην παρουσία του  $\text{CO}_2$  αποτελεί το pH ισορροπίας ή pHs κορεσμού. Αν το pH του νερού είναι μικρότερο από το pHs κορεσμού τότε το νερό έχει μεγάλη διαλυτική ικανότητα και μπορεί να διαλύσει το  $\text{CaCO}_3$ . Στην αντίθετη περίπτωση το διάλυμα είναι κορεσμένο και αποθέτει το  $\text{CaCO}_3$ . Το pH των νερών γενικά μειώνεται όσο η υδάτινη μάζα ενηλικιώνεται. Μια νέα υδάτινη μάζα είναι συνήθως αλκαλική ( $\text{pH}>7$ ) και σιγά-σιγά με τον χρόνο γίνεται οξινή ( $\text{pH}<7$ ). Αυτό οφείλεται κυρίως στη συγκέντρωση οργανικού υλικού, που εκλύει  $\text{CO}_2$  όταν αποσυντίθεται.

Η οξινή βροχή (acid rain) που οφείλεται στην έκλυση οξειδίων ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ) από την καύση υδρογονανθράκων και τη μετατροπή τους σε οξέα στην ατμόσφαιρα ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ), συμβάλλει στη μείωση του pH και στη δημιουργία οξινών υπόγειων νερών. Το pH του νερού του υπεδάφους είναι σημαντικός παράγοντας αποσάθρωσης. Οξινο περιβάλλον ευνοεί την αφαίρεση Fe και Al από τα μητρικά ορυκτά, καθώς και τη συγκέντρωση του  $\text{SiO}_2$ .

### **3.4 Διαλυμένο οξυγόνο**

Η παρουσία του οξυγόνου στο υπόγειο νερό, υποδηλώνει πρόσφατη έκθεση του νερού στην επίδραση της ατμόσφαιρας. Το οξυγόνο παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό, η οποία κυμαίνεται από 6 έως 15 ppm. Μικρές τιμές περιεκτικότητας σε οξυγόνο παρατηρούνται σε παλαιά νερά που δεν ανανεώνονται, ενώ αντίθετα μεγάλες συγκεντρώσεις συναντώνται σε νερά, τα οποία δεν παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στους υδροφόρους ορίζοντες και ανανεώνονται συνεχώς. Μικρές τιμές του διαλυμένου οξυγόνου φανερώνουν έντονα ρυπασμένα νερά με οργανικές ουσίες.

Γενικά η περιεκτικότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό εξαρτάται από:

- Τη θερμοκρασία. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία του νερού, τόσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο.
- Την ποσότητα της οργανικής ύλης, η οποία αποσυντίθεται στο νερό.
- Την παρουσία ή απουσία φυτών (μικροσκοπικών και μακροσκοπικών), τα οποία μπορούν να κάνουν φωτοσύνθεση.
- Το βαθμό της διείσδυσης του φωτός, που εξαρτάται από το βάθος.

Κατά την κίνηση του νερού στην ακόρεστη ζώνη μειώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου, λόγω κατανάλωσης στις οξειδωτικές διεργασίες που συντελούνται εκεί. Η μείωση του οξυγόνου με το βάθος είναι εκθετική και σπάνια περιέχεται διαλυμένο οξυγόνο σε βάθη μεγαλύτερα των 20 m από την υδροστατική επιφάνεια. Στα στάσιμα νερά η περιεκτικότητα σε οξυγόνο μεταβάλλεται με το βάθος και την εποχή. Το θέρος η περιεκτικότητα οξυγόνου στα μεγάλα βάθη ελαττώνεται και μπορεί να μηδενισθεί.

### **3.5 Σκληρότητα (Hardness)**

Η σκληρότητα των νερών προέρχεται από την παρουσία δισθενών μεταλλικών κατιόντων, εκ των οποίων τα πιο συνηθισμένα είναι το  $\text{Ca}^{+2}$  και το  $\text{Mg}^{+2}$ . Τα ιόντα αυτά αντιδρούν με το σαπούνι και σχηματίζουν ίζημα και μαζί με ορισμένα ανιόντα, που βρίσκονται στο νερό δημιουργούν κρούστα.

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας έχει μεγάλη σημασία γιατί αποτελεί κριτήριο καταλληλότητας για πολλές χρήσεις των νερών γιατί δείχνει την τάση για σχηματισμό ανθρακικών επικαθήσεων στους λέβητες και τις ψυκτικές δεξαμενές, την ικανότητα δέσμευσης σαπώνων και χρωμάτων κ.ά. Η σκληρότητα του πόσιμου νερού μεταξύ των άλλων συνδέεται και με την υγεία του ανθρώπου και συγκεκριμένα σχετίζεται με καρδιακές παθήσεις.

Η σκληρότητα διακρίνεται σε:

- α) **Παροδική ή ανθρακική σκληρότητα** που προέρχεται από την παρουσία οξινών ανθρακικών αλάτων του  $\text{Ca}^{+2}$  και  $\text{Mg}^{+2}$  δηλ.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  και  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . Τα άλατα αυτά προέρχονται από τη διάλυση αλάτων  $\text{Ca}^{+2}$  και  $\text{Mg}^{+2}$ , που υπάρχουν στα διάφορα πετρώματα ή στο έδαφος μέσα από τα οποία διέρχεται το νερό. Η διάλυση αυτή διευκολύνεται από το  $\text{CO}_2$  που ελευθερώνεται από τη βακτηριακή δράση σε οργανικές ουσίες του εδάφους ή προσλαμβάνεται από την ατμόσφαιρα. Όταν το νερό θερμανθεί, τα άλατα αυτά αποσυντίθεται στα αντίστοιχα ανθρακικά και πέφτουν ως ίζημα.
- β) **Μόνιμη σκληρότητα ή μη ανθρακική** που προέρχεται από την παρουσία αλκαλικών γαιών, ενωμένων με το θειϊκό ιόν, το ιόν χλωρίου και το νιτρικό ιόν. Η κύρια πηγή των θειϊκών ιόντων είναι η οξείδωση του σιδηροπυρίτη, εκτός και αν συμβαίνει απόθεση εβαποριτών.
- γ) **Ολική σκληρότητα**(Total Hardness): Είναι το άθροισμα της ανθρακικής και της μόνιμης σκληρότητας. Εκφράζεται σε ισοδύναμο  $\text{CaCO}_3$  (mg/L), αλλά και σε βαθμούς σκληρότητας.

Ο Γαλλικός βαθμόςισοδυναμεί με 1 mg  $\text{CaCO}_3/100\text{mL}$  νερού και ο Γερμανικός βαθμόςισοδυναμεί με 1 mg  $\text{CaO}/100\text{mL}$  νερού

Η περιοχή μεταξύ 15-20 γαλλικών βαθμών χαρακτηρίζουν πολύ καλό νερό από άποψη σκληρότητας. Η μηδενική σκληρότητα, η παντελής δηλ. έλλειψη ασβεστίου και μαγνησίου δεν είναι επιθυμητή. Η μεγάλη σκληρότητα προκαλεί ελαφρά διάρροια σε όσους πίνουν για πρώτη φορά, ενώ η συνεχής εξωτερική του χρήση προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα. Επίσης καταστρέφει τα υφάσματα και φθείρει τις συσκευές. Τα νερά με βάση τη σκληρότητα ταξινομούνται όπως φαίνεται στον πίνακα 1.3.

**Πίνακας 1.3 : Ταξινόμηση νερού με βάση τη σκληρότητα (4)**

Ισοδύναμο CaCO <sub>3</sub> (mg/L)	Γαλλικοί βαθμοί	Χαρακτηρισμός νερού
0-100	0-10	Μαλακό
101-200	10-20	Μέτρια σκληρό
201-300	20-30	Σκληρό
>300	>30	Πολύ σκληρό

Η αποσκλήρυνση του νερού γίνεται με χημικές διαδικασίες (ιζηματοποίηση), με αντίστροφη όσμωση, ηλεκτροδιάλυση ή με περιορισμένη εξάτμιση, καθώς και με χρήση ιοντοανταλλακτών (ρητίνες ή ζεόλιθοι).

### 3.6 Θρεπτικά άλατα αζώτου και φωσφόρου

Τα διαλυμένα στο νερό θρεπτικά άλατα παίζουν καθοριστικό ρόλο στη βιολογική παραγωγικότητα. Το **άζωτο** και ο **φωσφόρος** ωρούνται οι πλέον σημαντικοί παράγοντες για την ανάπτυξη των οργανισμών.

Το άζωτο βρίσκεται στο νερό με διάφορες μορφές: αέριο σε διάλυση, αμμωνία (ως  $\text{NH}_4^+$  ή  $\text{NH}_4\text{OH}$ ),  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ , οργανικό άζωτο.

Ο φωσφόρος δεν βρίσκεται ελεύθερος και στα νερά απαντά με τη μορφή ορθο-φωσφορικών ιόντων, πολυ-φωσφορικών ιόντων και ιόντων σε οργανικές ενώσεις. Ο ολικός φώσφορος περιλαμβάνει το φώσφορο σε σωματιδιακή μορφή και τον διαλυμένο. Η συγκέντρωση των θρεπτικών παίζει σημαντικό ρόλο στην εμφάνιση του ευτροφισμού, στην υπέρμετρη δηλ. ανάπτυξη φυτικών οργανισμών σε υδάτινα σώματα με άμεση διατάραξη της οικολογικής ισορροπίας.

### **3.7 Αιωρούμενα σωματίδια**

Λόγω της διάλυσης και της αποσάθρωσης των πετρωμάτων το νερό μεταφέρει αιωρούμενα σωματίδια, πολλές φορές μη ορατά με γυμνό μάτι. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες (ρύπανση με απόβλητα) συμβάλλουν στην επιπλέον δημιουργία αιωρούμενων. Όσον αφορά τα αιωρούμενα βιολογικής προέλευσης αυτά είναι κυρίως βακτήρια και άλγη. Η παρουσία των αιωρούμενων στο νερό μειώνει τη διαύγειά του, λόγω διάχυσης του φωτός. Λειτουργούν δε ως μέσο προσρόφησης διαφόρων επιβλαβών συστατικών π.χ. βαρέων μετάλλων, οργανικών ουσιών κ.λπ. και για το λόγο αυτόν παίζουν σημαντικό ρόλο στο γεωχημικό και βιολογικό κύκλο.

Η μέτρηση των αιωρούμενων γίνεται με τη **θολότητα** σε μονάδες θολότητας. Η θολότητα είναι η ιδιότητα του νερού να προκαλεί διάχυση και απορρόφηση του φωτός, χωρίς να επιτρέπει τη διέλευσή του.

Τα φυσικοχημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων καθορίζουν την ποιότητα του νερού και τις μεθόδους επεξεργασίας του. Η απομάκρυνσή τους γίνεται με την εφαρμογή της καθίζησης, της διήθησης από στρώμα άμμου ή από γη διατόμων και της θρόμβωσης / κροκίδωσης.

### **3.8 Οσμή και Γεύση**

Η οσμή και η γεύση καθορίζονται από την προέλευση του νερού και τις ανθρώπινες επεμβάσεις που σχετίζονται με τις μεθόδους επεξεργασίας και τα δίκτυα μεταφοράς και διανομής του νερού.

Το σύνολο των διαλυμένων αλάτων (T.D.S.) είναι ένας δείκτης για τη γεύση του νερού. Αν οι τιμές του είναι μικρές ( $<1000 \text{ mg/L}$ ), η γεύση του νερού είναι καλή. Αν οι τιμές είναι μεγάλες, που υποδηλώνουν υφάλμυρα νερά το νερό έχει «γλυκό» γεύση.

Σημαντικό ρόλο στη γεύση και οσμή του νερού παίζουν και οι μέθοδοι επεξεργασίας του. Η χρήση π.χ. χλωρίου ως απολυμαντικό δημιουργεί παράγωγες ενώσεις κατά την αντίδρασή του με τα οργανικά συστατικά του νερού (π.χ. χλωροφαινόλες), οι οποίες έχουν διάφορες οσμές. Η παρουσία υδρόθειου ( $\text{H}_2\text{S}$ ) σε περιεκτικότητα  $>0,1 \text{ mg/L}$  στο νερό, δημιουργεί δυσάρεστη οσμή (σαν κλούβιο αυγό). Το υδρόθειο προέρχεται από την αναγωγή θειϊκών ιόντων σε αναερόβιες συνθήκες.

Η αποδόμηση φυτικών υπολειμμάτων και τα προϊόντα μεταβολισμού των μικροοργανισμών είναι επίσης αιτίες για πιθανή δημιουργία οσμής και γεύσης στα επιφανειακά κυρίως νερά. Η γεωσμίνη με την οσμή γαιώδη-μούχλας είναι προϊόν μεταβολισμού μυκήτων και αλγών.

Τέλος, η παρουσία αμμωνίας, η οποία είναι δείκτης βιολογικής ρύπανσης, προσδίδει στο νερό μια δυσάρεστη γεύση στο νερό.

### 3.9 Κατιόντα

#### a) Ασβέστιο – Μαγνήσιο

Η κύρια προέλευση του ασβεστίου (Ca) είναι τα ανθρακικά ιζηματογενή πετρώματα και τα μάρμαρα. Επίσης προέρχεται από τους ασβεστονατριούχους άστριους, τη γύψο, τους πυρόξενους, τους αμφιβόλους, καθώς και σε ορυκτά της ομάδας του επίδοτου.

Το μαγνήσιο ( $Mg^{+2}$ ) απαντάται στον ολιβίνη ( $(Mg, Fe)SiO_4$ , μαγνησίτη, δολομίτη και τους χλωρίτες. Επίσης στα ανθρακικά πετρώματα, στα οποία είναι περισσότερο άφθονο όταν περιέχουν μαγνησίτη ( $MgCO_3$ ) και δολομίτη ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ). Προέρχεται και από τη διάλυση αργιλικών ορυκτών, όπου βρίσκεται προσροφημένο στο πλέγμα τους. Ο λόγος Ca/Mg στο θαλασσινό νερό είναι περίπου 0,25, σε υφάλμυρα νερά 1,5-3,7, ενώ σε ασβεστολιθικά νερά 1,6 και σε δολομιτικά νερά 1,25.

Τα ανωτέρω στοιχεία είναι απαραίτητα για την υγεία του ανθρώπου γιατί το ασβέστιο είναι διουρητικό, αντιυπερτασικό και αντιαλλεργικό και βοηθά στην πήξη του αίματος, ενώ το μαγνήσιο βοηθά στην ομαλή λειτουργία του νευρομυικού συστήματος.

#### β) Νάτριο-Κάλιο

Τα αλκαλια Na και K συνδέουν την παρουσία τους με τους αστρίους. Το μεν νάτριο στον αλβίτη ( $NaAlSi_3O_8$ ), το δε κάλιο στο ορθόκλαστο και στον μικροκλινή ( $KAlSi_3O_8$ ). Το Na απαντά επίσης στους νατριούχους αμφιβόλους (γλαυκοφανή) και στον αλίτη (NaCl) και το K στον συλβίνη (KCl). Το κάλιο σχετίζεται επίσης και με καλιούχα λιπάσματα. Η παρουσία των αλκαλίων σχετίζεται και με τη διείσδυση της

θάλασσας σε παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες ή με αερομεταφερόμενα σταγονίδια από τη θάλασσα.

Το ενδεικτικό επίπεδο συγκέντρωσης νατρίου στα υπόγεια νερά είναι τα 20 mg/L. Στο θαλασσινό νερό ανέρχεται σε 10.000 mg/L. Περισσότερο από 50 mg/L νατρίου και καλίου προκαλούν σαπωνοποίηση που επιταχύνει τη διάβρωση στους λέβητες, δημιουργώντας κρούστα. Σε μικρές περιεκτικότητες το νάτριο και το κάλιο συμμετέχουν στην ωσμωτική ισορροπία του κυττάρου. Μεγάλες συγκεντρώσεις ιόντων νατρίου στο πόσιμο νερό επιφέρουν προβλήματα στην υγεία των ανθρώπων που το χρησιμοποιούν (αυξάνει την αρτηριακή πίεση).

### γ) Ολικός Σίδηρος

Στα νερά ο σίδηρος συναντάται με τη δισθενή και την τρισθενή μορφή του. Προέρχεται από μαγματικά πετρώματα, οξείδια (αιματίτης, λειμονίτης, μαγνητίτης), σουλφίδια (σιδηροπυρίτης, FeS<sub>2</sub>), ανθρακικά ορυκτά (σιδηρίτης, FeCO<sub>3</sub>).

Τα επιφανειακά νερά έχουν τον σίδηρο με την τρισθενή μορφή, ενώ αντίθετα μερικά υπόγεια νερά περιέχουν ιόντα δισθενούς σιδήρου, λόγω έλλειψης οξυγόνου. Όταν τα νερά αυτά οξυγονωθούν οι δισθενείς ενώσεις του σιδήρου οξειδώνονται προς τρισθενείς και κατακρημνίζονται, προσδίδοντας καφέ-κόκκινο χρώμα. Καλά οξυγονωμένα επιφανειακά νερά σε φυσιολογικές συνθήκες δεν περιέχουν σχεδόν καθόλου διαλυμένο σίδηρο.

Το ενδεικτικό επίπεδο συγκέντρωσης ολικού σιδήρου είναι τα 20 μg/L και το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο τα 200 μg/L. Όταν η συγκέντρωση υπερβαίνει τα 100 μg/L γίνεται ίζημα μετά από έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα, προκαλώντας θολότητα και δημιουργώντας κηλίδες στα σκεύη. Σε περιεκτικότητα μεγαλύτερη από 200 μg/L καθίσταται ακατάλληλο και για πολλές βιομηχανικές χρήσεις. Ο σίδηρος είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο και η έλλειψή του προκαλεί αναιμία. Σε μεγάλες περιεκτικότητες προξενεί βλάβη στους ιστούς, λόγω της συσσώρευσής του.

Το υδρόθειο αντιδρά με οξείδια του σιδήρου, που υπάρχουν στον υδροφορέα και σχηματίζονται πυρίτες (σουλφίδια του Fe). Οι εντατικές αντλήσεις οδηγούν πολλές φορές στην αναγωγή των θεϊκών με αποτέλεσμα την απόφραξη των φιλτροσωλήνων των υδρογεωτρήσεων με σουλφίδια του σιδήρου.

### **δ) Ιχνοστοιχεία**

Στο υπόγειο νερό υπάρχουν και ιχνοστοιχεία, τα οποία αν είναι σε μικρές περιεκτικότητες είναι ευεργετικά για τον ανθρώπινο οργανισμό. Αντίθετα σε μεγάλες περιεκτικότητες καθίστανται επιβλαβή.

Ιχνοστοιχεία επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία είναι το αργύλιο (προκαλεί την ασθένεια Alzheimer), ο άργυρος (προκαλεί σε μεγάλες περιεκτικότητες αποχρωματισμό του δέρματος και των μαλλιών), το βηρύλλιο (θεωρείται καρκινογόνο) και ο υδράργυρος (προκαλεί βλάβες στα νεφρά, στον εγκέφαλο, οπτικές διαταραχές κ.ά) (2).

Για την προστασία των πολιτών είναι σημαντικό να πραγματοποιούνται συχνοί έλεγχοι ποιότητας του νερού, ώστε να αποφεύγονται οι παραπάνω επιβλαβείς επιδράσεις των ιχνοστοιχείων αυτών.

## B. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

### 1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ο όρος των βαρέων μετάλλων αναφέρεται σε κάθε μεταλλικό χημικό στοιχείο που έχει μοριακό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου. Παραδείγματα περιλαμβάνουν τα βαρέα μέταλλα υδραργύρου (Hg), καδμίου (Cd), αρσενικού (As), χρωμίου (Cr) και μολύβδου (Pb).

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της Γης και δεν μπορούν να υποβαθμιστούν ή να καταστραφούν. Σε ένα μικρό βαθμό, εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της τροφής, του πόσιμου νερού και του αέρα. Ορισμένα βαρέα μέταλλα που συγκαταλέγονται στα ιχνοστοιχεία, (π.χ. χαλκός, σίδηρος, ψευδάργυρος) είναι απαραίτητα για τη διατήρηση του μεταβολισμού του ανθρώπινου σώματος. Ωστόσο, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσουν σε δηλητηρίαση. Δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα θα μπορούσε να προκληθεί, για παράδειγμα, από τη μόλυνση του πόσιμου νερού (π.χ. σωλήνες μολύβδου), υψηλές συγκεντρώσεις στον ατμοσφαιρικό αέρα κοντά σε πηγές εκπομπών, ή από πρόσληψή τους μέσω της τροφικής αλυσίδας (6).

**Πίνακας 2.1: Τοξικότητα Βαρέων μετάλλων (18)**

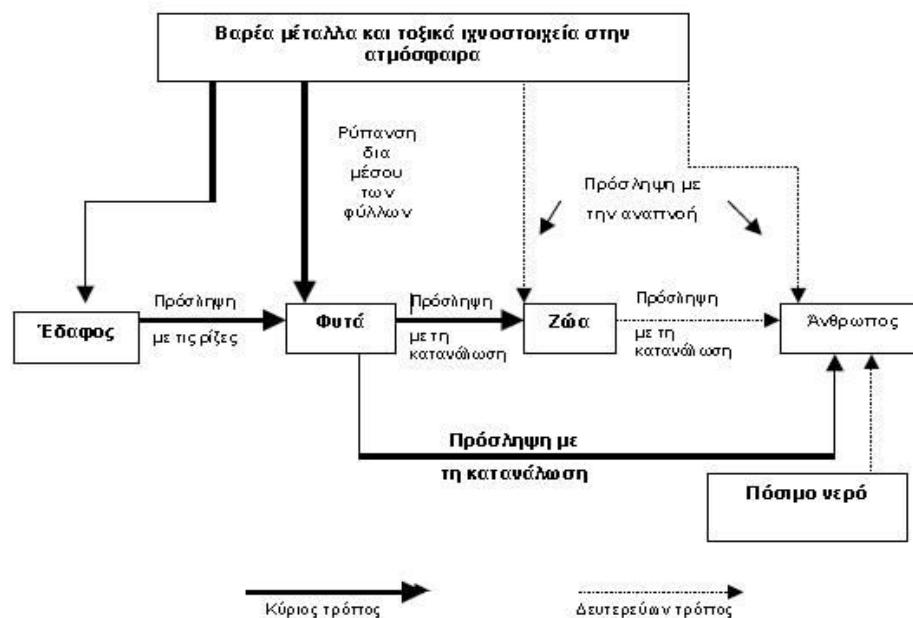
<b>A. πολύ τοξικά</b>	: Au <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup> , Tl <sup>+</sup> , Cu <sup>+</sup> , Pd <sup>+2</sup> , Pt <sup>+2</sup> , Hg <sup>+2</sup> , Pb <sup>+4</sup> , Bi <sup>+3</sup>
<b>B. ενδιάμεσης τοξικότητας</b>	: Cd <sup>+2</sup> , Pb <sup>+2</sup> , Sn <sup>+2</sup> , Cu <sup>+2</sup> , Co <sup>+2</sup> , Fe <sup>+2</sup> , Ni <sup>+2</sup> , Cr <sup>+2</sup> , Ti <sup>+2</sup> , Zn <sup>+2</sup> , V <sup>+2</sup> , Sb, As, Sn <sup>+4</sup> , Fe <sup>+3</sup> , Mn <sup>+2</sup> , Ga <sup>+3</sup>
<b>Γ. χαμηλής τοξικότητας</b>	: Ba <sup>+2</sup> , Sr <sup>+2</sup> , Mg <sup>+2</sup> , Sc <sup>+3</sup> , σπάνιες γαίες

Ορισμένα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε ένα βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση του χημικού στο περιβάλλον. Ενώσεις συσσωρεύονται στους

ζωντανούς οργανισμούς κάθε φορά που λαμβάνονται, ενώ παράλληλα αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται (18).

Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εισέλθουν στην παροχή του νερού από βιομηχανικά απόβλητα καθώς και από απόβλητα των καταναλωτών, ή ακόμα και από την όξινη βροχή από την οποία ελευθερώνονται βαρέα μέταλλα σε ρέματα, λίμνες, ποτάμια και σε υπόγεια ίδατα (19).

**Εικόνα 2.1: Τρόποι μεταφοράς των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο (19)**



## 2. Ο ΜΟΛΥΒΔΟΣ (Pb)

Είναι ένα μπλε-λευκό λαμπερό μέταλλο. Είναι πολύ μαλακό, πολύ ελατό και σχετικά κακός αγωγός του ηλεκτρισμού. Είναι πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση, αλλά αμαυρώνει με την έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα (8). Ο μόλυβδος εμφανίζεται συνδεδεμένος με θειούχα ( $S^{2-}$ ) ή με φωσφορικά άλατα ( $PO_4^{3-}$ ). Σε αυτές τις μορφές ο μόλυβδος είναι εξαιρετικά αδιάλυτος. Ενώσεις μολύβδου είναι γενικά διαλυτές στο μαλακό και ελαφρά όξινο νερό. (11)

*Πίνακας 2.2: Ιδιότητες του μολύβδου (20)*

Ατομικός Αριθμός	82
Ατομική Μάζα	207,2 g.mol <sup>-1</sup>
Πυκνότητα	11,34 g.cm <sup>-3</sup> στους 20°C
Σημείο Τήξης	327 °C
Σημείο Βρασμού	1755 °C
Ισότοπα	13

*Εικόνα 2.2: Λίθος μολύβδου (Pb)*



## **2.1 Ο μόλυβδος στη φύση και οι εφαρμογές του**

Ο εγγενής μόλυβδος είναι σπάνιος στη φύση. Σήμερα, ο μόλυβδος βρίσκεται συνήθως στα μεταλλεύματα με ψευδάργυρο, ασήμι και χαλκό και εξάγεται μαζί με αυτά τα μέταλλα. Η παγκόσμια παραγωγή του μολύβδου είναι 6 εκατ. τόνοι ετησίως και τα εφαρμόσιμα συνολικά αποθέματα εκτιμώνται ότι είναι 85 εκατομμύρια τόνοι, τα οποία μπορούν να προμηθευτούν σε λιγότερο από 15 χρόνια.

Λόγω της εφαρμογής του μολύβδου στη βενζίνη, ένας αφύσικος κύκλος παρουσίας μολύβδου δημιουργείται. Ο μόλυβδος καίγεται σε κινητήρες αυτοκινήτων, και έτσι προέρχονται τα άλατα του (χλωρίνες, βρωμίνες, οξείδια). Αυτά τα άλατα εισέρχονται στο περιβάλλον μέσω των εξατμίσεων των αυτοκινήτων. Τα μεγαλύτερα μόρια πέφτουν στο έδαφος και έτσι ρυπαίνουν εδάφη ή επιφανειακά ίνδατα, ενώ τα μικρότερα σωματίδια ταξιδεύουν μεγάλες αποστάσεις μέσω του αέρα και παραμένουν στην ατμόσφαιρα. Μέρος αυτού του μολύβδου επιστρέφει πίσω στη γη με την βροχή. Ο μόλυβδος συσσωρεύεται στους θαλάσσιους οργανισμούς και τους οργανισμούς του εδάφους. Αποτελεί ένα ιδιαίτερα επικίνδυνο χημικό, καθώς μπορεί να συσσωρεύεται σε κάθε οργανισμό, αλλά και σε ολόκληρη την τροφική αλυσίδα.

Ο μόλυβδος μπορεί να διαλυθεί εν μέρει στο νερό που ρέει στους αγωγούς του. Στο εσωτερικό των σωλήνων σχηματίζεται ένα στρώμα δυσδιάλυτου διαλυτή αλκαλικού ανθρακικού μολύβδου. Αυτό το στρώμα λειτουργεί ως προστατευτική επικάλυψη για τους σωλήνες.

Ο οργανικός μόλυβδος εφαρμόζεται στην παραγωγή πετρελαίου και οι ανόργανες ενώσεις του μολύβδου εφαρμόζονται για την παραγωγή μπαταριών και χρωμάτων. Οι περισσότερες βιομηχανίες επεξεργασίας μόλυβδου εφαρμόζονται στην κατασκευή των ηλεκτρονικών υπολογιστών και των οθονών της τηλεόρασης. Η ένωση του τετρα-αιθυλο μόλυβδου εφαρμόζεται ως πρόσθετο σε καύσιμα. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου γρήγορα μετατρέπονται σε ανόργανες και καταλήγουν στο νερό, ενώ μερικές φορές ακόμα και στο πόσιμο νερό.

## **2.2 Ο μόλυβδος στο νερό**

Το θαλασσινό νερό περιέχει ίχνη μολύβδου (2-30ppm). Κατά μέσο όρο τα ποτάμια περιέχουν μεταξύ 3 και 30ppm. Το φυτοπλαγκτόν περιέχει περίπου 5-10ppm μολύβδου (ξηρή μάζα), τα ψάρια του γλυκού νερού περίπου 0,5 - 1000 ppb, και τα στρείδια περίπου 500 ppb. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) δήλωσε το νομικό όριο των 50 ppb για το μόλυβδο το 1995, το οποίο μειώθηκε σε 10ppb για το 2010 (9).

## **2.3 Επιπτώσεις του μολύβδου στην υγεία του ανθρώπου**

Ο μόλυβδος είναι ένα από τα τέσσερα μέταλλα (μόλυβδος, χαλκός, σίδηρος και ψευδάργυρος) που έχουν τις πιο επιζήμιες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία. Μπορεί να εισέλθει στο ανθρώπινο σώμα μέσω της πρόσληψης τροφίμων (65%), νερού (20%) και του αέρα (15%).

Τρόφιμα όπως τα φρούτα, λαχανικά, κρέατα, δημητριακά, θαλασσινά, αναψυκτικά και το κρασί μπορεί να περιέχουν σημαντικές ποσότητες μολύβδου. Ο καπνός του τσιγάρου περιέχει επίσης μικρές ποσότητες μολύβδου.

Ο μόλυβδος μπορεί να εισέλθει στο πόσιμο νερό μέσω της διάβρωσης των σωλήνων. Αυτή η εισροή είναι πιο πιθανό να συμβεί όταν το νερό είναι ελαφρώς όξινο. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο τα δημόσια συστήματα επεξεργασίας νερού που απαιτούνται σήμερα για την εύρεση του pH στο νερό προσαρμόζονται καθημερινά.

Η έκθεση στον μόλυβδο μπορεί να οδηγήσει σε ένα ευρύ φάσμα βιολογικών επιπτώσεων ανάλογα με το επίπεδο και τη διάρκεια της έκθεσης. Διαφορετικές επιδράσεις και δόσεις παρουσιάζονται στα έμβρυα και τα βρέφη, τα οποία είναι πιο ευαίσθητα από ό,τι οι ενήλικες.

Ο μόλυβδος μπορεί να εισέλθει σε ένα έμβρυο μέσω του πλακούντα της μητέρας. Εξαιτίας αυτού, μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες στο νευρικό σύστημα και τον εγκέφαλο των αγέννητων παιδιών.

Υψηλά επίπεδα έκθεσης μπορούν να προκαλέσουν τοξικές βιοχημικές επιπτώσεις στον άνθρωπο, όπως προβλήματα στη σύνθεση της αιμοσφαιρίνης, επιπτώσεις στους νεφρούς, στο γαστρεντερικό σύστημα, στις αρθρώσεις και στο

αναπαραγωγικό σύστημα, καθώς επίσης οξείες ή χρόνιες βλάβες στο νευρικό σύστημα.

Δηλητηρίαση από μόλυβδο τόσο σοβαρή ώστε να προκαλέσει εμφανή ασθένεια, είναι πλέον πολύ σπάνια. Σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις όμως, δεν υπάρχει απόδειξη ότι ο μόλυβδος μπορεί προκαλέσει υποκλινικά αποτελέσματα, ιδίως για τις εξελίξεις στη νευροψυχολογική ικανότητα των παιδιών.

Ορισμένες μελέτες δείχνουν ότι μπορεί να υπάρξει απώλεια έως και 2 βαθμούς IQ κατά την αύξηση των επιπέδων του στο αίμα από 10 έως 20 $\mu$ g/dl στα μικρά παιδιά.

Μέση ημερήσια πρόσληψη μολύβδου για ενήλικες στο Ηνωμένο Βασίλειο εκτιμάται σε 1.6 $\mu$ g από τον αέρα, 20 $\mu$ g από το πόσιμο νερό και 28 $\mu$ g από τα τρόφιμα.

Αν και οι περισσότεροι άνθρωποι λαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της πρόσληψης μολύβδου τους από τα τρόφιμα, σε συγκεκριμένους πληθυσμούς, αυτή η πρόσληψη μπορεί να διαφέρει, όπως από το νερό σε περιοχές με σωληνώσεις μολύβδου, τον αέρα κοντά στο σημείο των εκπομπών πηγής, από το χώμα, τη σκόνη, τις νιφάδες από χρώμα σε παλαιά σπίτια ή και από μολυσμένη γη.

Μπορεί να προκαλέσει πολλές ανεπιθύμητες ενέργειες, όπως: διακοπή της βιοσύνθεση της αιμοσφαιρίνης και αναιμία, αύξηση της αρτηριακής πίεσης, βλάβη στα νεφρά, αποβολές και λεπτές αμβλώσεις, διακοπή της λειτουργίας του νευρικού συστήματος, εγκεφαλική βλάβη, πιθανή εμφάνιση στειρότητας στους άνδρες λόγω βλάβης του σπέρματος, μειωμένη ικανότητα μάθησης των παιδιών, συμπεριφορικές διαταραχές στα παιδιά, όπως επιθετικότητα, παρορμητική συμπεριφορά και υπερκινητικότητα.

Στην Βρετανία, αναφέρεται ότι η διαιτητική έκθεση σε μόλυβδο είναι πολύ πιο κάτω από το ανεκτό όριο της εβδομαδιαίας πρόσληψης που συνιστάται από τον Οργανισμό Τροφίμων και Γεωργίας του ΟΗΕ και τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (11).

### 3. ΤΟ ΜΑΓΓΑΝΙΟ (Mn)

Εικόνα 2.3: Λίθος μαγγανίου (Mn)



Είναι ένα ροζ-γκρι, χημικά ενεργό στοιχείο. Είναι σκληρό και πολύ εύθραυστο μέταλλο. Είναι δύσκολο να λιώσει, αλλά οξειδώνεται εύκολα. Το μαγγάνιο όταν βρίσκεται σε καθαρή μορφή και σε μορφή σκόνης, αντιδρά με το νερό και διαλύνεται σε αραιά οξέα.

Πίνακας 2.3: Ιδιότητες Μαγγανίου (20)

Ατομικός Αριθμός	25
Ατομική Μάζα	54,9380 g.mol <sup>-1</sup>
Πυκνότητα	7,43 g.cm <sup>-3</sup> στους 20 °C
Σημείο Τήξης	1247 °C
Σημείο Βρασμού	2061 °C
Ισότοπα	7

#### 3.1 Εφαρμογές του μαγγανίου

Το μαγγάνιο είναι απαραίτητο για την παραγωγή σιδήρου και χάλυβα. Επί του παρόντος, στην παραγωγή του χάλυβα αντιπροσωπεύει το 85% έως 90% της συνολικής ζήτησης και άρα αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της συνολικής ζήτησης. Το μαγγάνιο είναι βασικό συστατικό των χαμηλού κόστους σκευασμάτων από ανοξείδωτο χάλυβα, ενώ ορισμένη ποσότητά του χρησιμοποιείται ευρέως στα

κράματα αλουμινίου. Το διοξείδιο του μαγγανίου χρησιμοποιείται επίσης ως καταλύτης. Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι ένα ισχυρό οξειδωτικό διάλυμα και χρησιμοποιείται ως απολυμαντικό. Άλλες ενώσεις του μαγγανίου που εφαρμόζονται είναι το οξείδιο του μαγγανίου ( $MnO$ ) και το ανθρακικό μαγγάνιο ( $MnCO_3$ ): το πρώτο χρησιμοποιείται σε λιπάσματα και κεραμικά και το δεύτερο αποτελεί την πρώτη ύλη για την κατασκευή άλλων σκευασμάτων μαγγανίου.

### **3.2 To μαγγάνιο στη φύση**

Το μαγγάνιο βρίσκεται άφθονα στο έδαφος, όπου εμφανίζεται ως οξείδιο και υδροξείδιο. Εμφανίζεται κυρίως ως πυρολυσίτης ( $MnO_2$ ) και σε μικρότερο βαθμό ως ριδοχρωσίτης ( $MnCO_3$ ). Περισσότερα από 25 εκατομμύρια τόνους μαγγανίου εξορύσσονται κάθε χρόνο. Οι κύριες περιοχές εξόρυξης μεταλλευμάτων για το μαγγάνιο είναι η Νότια Αφρική, η Ρωσία, η Ουκρανία, η Γεωργία, η Γκαμπόν και η Αυστραλία. Το μαγγάνιο αποτελεί ένα απαραίτητο στοιχείο για όλους τους οργανισμούς. Κάποιοι οργανισμοί, όπως διάτομα, τα μαλάκια και τα σφουγγάρια, συσσωρεύουν μαγγάνιο. Τα ψάρια μπορούν να έχουν έως και 5 ppm, ενώ τα θηλαστικά μέχρι και 3 ppm στον ιστό τους, αν και συνήθως περιέχουν περίπου 1 ppm.

### **3.3 Επιπτώσεις του μαγγανίου στην υγεία του ανθρώπου**

Η απορρόφηση του μαγγανίου από τους ανθρώπους πραγματοποιείται κυρίως μέσω των τροφίμων όπως το σπανάκι, το τσάι και τα βότανα. Τα τρόφιμα που περιέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε μαγγάνιο είναι τα σιτηρά και το ρύζι, η σόγια, τα αυγά, οι ξηροί καρποί, το ελαιόλαδο, τα πράσινα φασόλια και τα στρείδια. Αποτελεί στοιχείο διαφόρων μεταλλο- ενζύμων και συγκεντρώνεται στο ήπαρ, το πάγκρεας και τους νεφρούς (21).

Τα συμπτώματα της δηλητηρίασης από μαγγάνιο είναι οι παραισθήσεις, η αφηρημάδα και η πιθανή βλάβη των νεύρων. Το μαγγάνιο μπορεί επίσης να προκαλέσει νόσο parkinson, εμβολισμό των πνευμόνων και βρογχίτιδα. Ένα σύνδρομο που προκαλείται από την υπερπρόσληψη μαγγανίου περιλαμβάνει συμπτώματα σχιζοφρένειας, νωθρότητας, αδυναμία των μυών, πονοκεφάλους και αϋπνία.

Επειδή το μαγγάνιο είναι ένα απαραίτητο στοιχείο για την ανθρώπινη υγεία, η έλλειψη του μαγγανίου μπορεί επίσης να προκαλέσει επιπτώσεις στην υγεία, όπως: παχυσαρκία, δυσανεξία στην γλυκόζη, πηκτικότητα του αίματος, προβλήματα στο δέρμα, μείωση των επιπέδων της χοληστερόλης, σκελετικές διαταραχές, γενετικά προβλήματα, αλλαγές στο χρώμα των μαλλιών, νευρολογικά συμπτώματα.

Η χρόνια δηλητηρίαση από μαγγάνιο μπορεί να προκύψει από την παρατεταμένη εισπνοή σκόνης και καπνού. Το κεντρικό νευρικό σύστημα είναι το κύριο σημείο που προσβάλλεται από την ασθένεια, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε μόνιμη αναπηρία.

Τα συμπτώματα περιλαμβάνουν χαύνωση, υπνηλία, αδυναμία, συναισθηματικές διαταραχές, σπαστικό βηματισμό, επαναλαμβανόμενες κράμπες στα πόδια και παράλυση.

Έχει παρατηρηθεί υψηλή συχνότητα εμφάνισης πνευμονίας και άλλων λοιμώξεων του ανώτερου αναπνευστικού συστήματος σε εργαζόμενους που εκτίθενται σε σκόνη ή αναθυμιάσεις μαγγανίου.

#### 4. Ο ΣΙΔΗΡΟΣ (Fe)

*Εικόνα 2.4: Λίθος Σιδήρου (Fe)*



Είναι ένα λαμπερό, όλκιμο, ελατό, ασημί-γκρι μέταλλο (ομάδα VIII του περιοδικού πίνακα). Υπάρχει σε τέσσερις διαφορετικές κρυσταλλικές μορφές. Ο σίδηρος οξειδώνεται στον χωματερό αέρα, αλλά όχι στον ξηρό αέρα. Διαλύεται εύκολα σε αραιά οξέα. Είναι χημικά ενεργό συστατικό και σχηματίζει δύο μεγάλες σειρές χημικών ενώσεων, το δισθενή σίδηρο (II), ή σιδηρούχες ενώσεις και το τρισθενή σίδηρο (III), ή ενώσεις σιδήρου.

**Πίνακας 2.4: Ιδιότητες Σιδήρου (20)**

<b>Ατομικός Αριθμός</b>	26
<b>Ατομική Μάζα</b>	55,85 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Πυκνότητα</b>	G.cm <sup>-3</sup> 7,8 στους 20 °C
<b>Σημείο Τήξης</b>	1536 °C
<b>Σημείο Βρασμού</b>	2861 °C
<b>Ισότοπα</b>	8

Ο σίδηρος είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο μέταλλο, καθώς περιλαμβάνει το 95% του συνόλου της ποσότητας μετάλλων που παράγονται σε όλο τον κόσμο.

Ο χάλυβας είναι το πιο γνωστό κράμα σιδήρου, και μερικές από τις μορφές που παίρνει ο σίδηρος είναι: χυτοσίδηρος, χάλυβας, άνθρακας, σφυρήλατος σίδηρος και οξείδια του σιδήρου.

#### **4.1 Ο σίδηρος στη φύση**

Ο σίδηρος θεωρείται ότι είναι το δέκατο πιο άφθονο στοιχείο στον κόσμο. Επίσης, είναι το πιο άφθονο (κατά μάζα, το 34,6%), στοιχείο που συνθέτει τη Γη. Η συγκέντρωση του σιδήρου στα διάφορα στρώματα της γης κυμαίνεται από υψηλή στο εσωτερικό του πυρήνα ως και περίπου 5% στο εξωτερικό φλοιό. Πιστεύεται ότι ο πυρήνας της γης αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από μεταλλικά κράματα σιδήρουνικελίου.

Η παγκόσμια παραγωγή σιδήρου είναι πάνω από 500 εκατομμύρια τόνους ετησίως, ενώ ο ανακυκλωμένος σίδηρος προσθέτει άλλα 300 εκατομμύρια τόνους. Οικονομικά εφαρμόσιμα αποθέματα μεταλλευμάτων σιδήρου υπερβαίνουν τα 100 δισεκατομμύρια τόνους.

Οι κύριες περιοχές εξόρυξής του είναι η Κίνα, η Βραζιλία, η Αυστραλία, η Ρωσία και η Ουκρανία, ενώ αρκετά μεγάλα ποσά εξορύσσονται στις ΗΠΑ, τον Καναδά, τη Βενεζουέλα, τη Σουηδία και την Ινδία.

## **4.2 Ο σίδηρος στο νερό**

Το θαλασσινό νερό περιέχει περίπου 1-3 ppb σιδήρου. Το ποσό ποικίλλει σε μεγάλο βαθμό, και είναι διαφορετική στον Ατλαντικό και τον Ειρηνικό Ωκεανό. Τα ποτάμια περιέχει περίπου 0,5 έως 1 ppm σιδήρου, και των υπόγειων υδάτων περιέχει 100 ppm. Το πόσιμο νερό δεν μπορεί να περιέχει περισσότερα από 200 ppb του σιδήρου. Τα περισσότερα φύκη περιέχουν μεταξύ 20 και 200 ppm σιδήρου, και μερικά καφέ φύκια μπορεί να έχουν συγκεντρώσεις έως και 4000 ppm.

## **4.3 Επιπτώσεις του σιδήρου στην υγεία του ανθρώπου**

Το συνολικό ποσό του σιδήρου στο ανθρώπινο σώμα είναι περίπου 4 g, εκ των οποίων το 70% βρίσκεται στις κόκκινες χρωστικές ουσίες του αίματος. Ο σίδηρος είναι ένα απαιτούμενο διατροφικό συστατικό για τον άνθρωπο, όπως είναι για πολλούς άλλους οργανισμούς.

Οι άνδρες χρειάζονται περίπου 7 mg σιδήρου σε καθημερινή βάση, ενώ οι γυναίκες χρειάζονται 17 mg. Η διαφορά αυτή δικαιολογείται λόγω της εμμήνου ρύσεως. Όταν οι άνθρωποι τρέφονται κανονικά τα ποσά αυτά μπορούν να λαμβάνονται άμεσα. Το σώμα απορροφά περίπου το 25% του συνόλου του σιδήρου που βρίσκεται στα τρόφιμα.

Όταν κάποιος είναι χορτοφάγος, η έλλειψη πρόσληψης σιδήρου μπορεί να αυξηθεί μέσω δισκίων βιταμίνης C, διότι η βιταμίνη μειώνει τον τρισθενή σίδηρο και αυξάνει τον δισθενή. Αξιοσημείωτο είναι ότι τα φωσφορικά άλατα του φυτικού οξέος μειώνουν την ποσότητα του δισθενούς σιδήρου.

Στα τρόφιμα με σίδηρο, σίδηρος δεσμεύεται ως δισθενής από την αιμοσφαιρίνη και τη μυοσφαιρίνη, ή ως τρισθενής. Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να απορροφήσει καλύτερα τη δισθενή μορφή του σιδήρου.

Ο σίδηρος αποτελεί κεντρικό συστατικό της αιμοσφαιρίνης. Δεσμεύει το οξυγόνο και το διακινεί από τους πνεύμονες σε άλλα μέρη του σώματος. Μεταφέρει τις εκπομπές CO<sub>2</sub> πίσω στους πνεύμονες, για να μπορεί ο οργανισμός να αναπνεύσει. Επιπλέον, η αποθήκευση οξυγόνου απαιτεί επίσης σίδηρο.

Επιπλέον, αποτελεί ένα απαραίτητο μέρος πολλών ενζύμων και συμμετέχει στη σύνθεση του DNA. Οι φυσιολογικές λειτουργίες του εγκεφάλου είναι

σιδηροεξαρτώμενες. Στον οργανισμό ο σίδηρος δεσμεύεται σε μεγάλο βαθμό από την τρανσφερίνη, η οποίο επιτρέπει την ανταλλαγή του μετάλλου μεταξύ των κυττάρων. Η ένωση αποτελεί ένα ισχυρό αντιβιοτικό και αποτρέπει την ανάπτυξη βακτηρίων στα ζωτικά σημεία. Όταν κάποιος έχει μολυνθεί από βακτήρια, ο οργανισμός παράγει μεγάλες ποσότητες τρανσφερίνης. Όταν ο σίδηρος υπερβαίνει το απαιτούμενο ποσό που χρειάζεται ο οργανισμός, αυτό αποθηκεύεται στο ήπαρ.

Ο μυελός των οστών περιέχει υψηλές ποσότητες σιδήρου, επειδή παράγει αιμοσφαιρίνη. Ελλείμματα σιδήρου οδηγούν σε αναιμία, η οποία προκαλεί κόπωση, πονοκεφάλους και απώλεια συγκέντρωσης.

Το ανοσοποιητικό σύστημα επηρεάζεται επίσης. Στα μικρά παιδιά επηρεάζεται η ψυχική τους ανάπτυξη, παρατηρείται ευερεθιστότητα και διαταραχή της συγκέντρωσης. Τα μικρά παιδιά, οι έγκυες γυναίκες και οι γυναίκες κατά την έμμηνο ρύση τους συχνά απαιτούν άλατα (II) σιδήρου. Ο σίδηρος ζωικής προέλευσης απορροφάται γρηγορότερα από τον σίδηρο από φυτικά προϊόντα.

Επίσης, ο σίδηρος μπορεί να προκαλέσει επιπεφυκίτιδα, χοριοειδίτιδα, και αμφιβληστροειδοπάθεια ενώ έχει την ικανότητα να παραμένει στους ιστούς. Χρόνια εισπνοή υπερβολικής συγκέντρωσης των αναθυμιάσεις οξειδίου του σιδήρου ή σκόνης αυτού μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη καλοήθους πνευμονοκονίασης που ονομάζεται σιδήρωση. Δεν υπάρχει φυσική βλάβη της λειτουργίας του πνεύμονα συσχετισμένη με σιδήρωση.

Όταν απορροφώνται υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου, για παράδειγμα από αιμοχρωματικούς ασθενείς, ο σίδηρος αποθηκεύεται στο πάγκρεας, το ήπαρ, στη σπλήνα και την καρδιά. Αυτό μπορεί να βλάψει τα ζωτικά όργανα (ήπαρ, καρδιά, πνεύμονες).

Οι υγιείς άνθρωποι γενικά δεν επηρεάζονται από υπερβολική δόση σιδήρου, η οποία είναι σπάνια. Μπορεί να συμβεί όταν ένας άνθρωπος πιεί νερό με συγκεντρώσεις σιδήρου πάνω από 200 ppm. Οι ενώσεις σιδήρου μπορούν να έχουν πιο σοβαρή επίπτωση στην υγεία του ανθρώπου από ότι το ίδιο το στοιχείο. Οι υδατοδιαλυτές ενώσεις του δισθενούς σιδήρου όπως  $\text{FeCl}_2$  και  $\text{FeSO}_4$  μπορεί να προκαλέσουν τοξικές επιδράσεις σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τα 200 mg, και είναι θανατηφόρες για τους ενήλικες από 10-50 δόσεις g (12).

## 5. ΤΟ ΑΡΣΕΝΙΚΟ (As)

Το αρσενικό εμφανίζεται σε τρεις μορφές: κίτρινο, μαύρο και γκρι. Η σταθερή μορφή του είναι ασημί-γκρι, και αποτελεί ένα εύθραυστο κρυσταλλικό στερεό. Δεν αμαυρώνει γρήγορα στον αέρα και σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρούνται εγκαύματα σχηματίζοντας ένα λευκό σύννεφο τριοξειδίου του αρσενικού.

**Πίνακας 2.5: Ιδιότητες του As (20)**

Ατομικός Αριθμός	33
Ατομική Μάζα	74,9216 g.mol <sup>-1</sup>
Πυκνότητα	G.cm $5,7^{-3}$ στους 14 °C
Σημείο Τήξης	814 °C (36 atm)
Σημείο Βρασμού	615 °C (εξάχνωση)
Ισότοπα	8

### 5.1 Το αρσενικό στο νερό

Το αρσενικό μπορεί να βρεθεί στο θαλασσινό νερό (2-4ppb), και σε ποταμούς (0,5-2ppb). Το ήμισυ του αρσενικού δεσμεύεται στα σωματίδια. Στο γλυκό νερό, τα θαλάσσια φύκια περιέχουν περίπου 1-250ppm αρσενικού, τα μικρόφυτα του γλυκού νερού περιέχουν 2-1450ppm, τα θαλάσσια μαλάκια 1-70ppm, τα θαλάσσια οστρακόδερμα 0,5 έως 69ppm, και τα ψάρια 0,2 έως 320ppm (ξηρή μάζα). Σε ορισμένους θαλάσσιους οργανισμούς όπως τα φύκια και οι γαρίδες, το αρσενικό μπορεί να βρεθεί σε οργανικές ενώσεις.

Το αρσενικό στο πόσιμο νερό είναι ένα ζήτημα παγκόσμιας σημασίας, ως εκ τούτου, το νόμιμο όριο μειώθηκε στα 10µg/L. Αυτό το επιτρεπόμενο όριο δεν συναντάται σε χώρες όπως το Βιετνάμ και το Μπαγκλαντές, όπου εκατομμύρια άνθρωποι καταναλώνουν πόσιμο νερό με περιεκτικότητα σε αρσενικό πάνω από 50 µg / L.

## **5.2 Οι εφαρμογές του αρσενικού**

Οι ενώσεις του αρσενικού χρησιμοποιούνται για την παρασκευή ειδικών τύπων γυαλιού, ως συντηρητικό του ξύλου και πρόσφατα σε ημιαγωγούς αρενίτη γαλλίου, οι οποίοι έχουν την ικανότητα να μετατρέπουν το ηλεκτρικό ρεύμα σε φως λέιζερ. Ο αρσενίτης αερίου  $ASH_3$ , έχει καταστεί ένα σημαντικό σε προσμίξεις φυσικό αέριο στη βιομηχανία μικροτσίπ, αν και απαιτεί αυστηρές κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με τη χρήση του, διότι είναι εξαιρετικά τοξικό.

Κατά τη διάρκεια των 18ου, 19ου και 20ου αιώνα, ένας αριθμός ενώσεων αρσενικού χρησιμοποιούνται ως φάρμακα. Ο ακετοαρσενίτης χαλκού χρησιμοποιήθηκε ως πράσινη χρωστική ουσία γνωστή με πολλά διαφορετικά ονόματα.

## **5.3 Επιπτώσεις του αρσενικού στην υγεία των ανθρώπου**

Το αρσενικό αποτελεί ένα από τα πιο τοξικά στοιχεία. Παρά την τοξική δράση του, ανόργανο αρσενικό υπάρχει στη γη φυσικά σε μικρές ποσότητες.

Οι άνθρωποι μπορεί να εκτεθούν σε αρσενικό μέσω των τροφίμων, του νερού και του αέρα. Η έκθεση μπορεί επίσης να προκύψει μέσω της επαφής του δέρματος με το έδαφος ή το νερό που περιέχει αρσενικό.

Τα επίπεδα του αρσενικού στα τρόφιμα είναι αρκετά χαμηλά. Αντίθετα, τα επίπεδα του αρσενικού στα ψάρια και τα θαλασσινά μπορεί να είναι υψηλά, επειδή τα ψάρια απορροφούν αρσενικό από το νερό. Εντυχώς, αυτή η απορροφούμενη από τα ψάρια μορφή αρσενικού είναι η αβλαβής οργανική μορφή του, αλλά τα ψάρια που περιέχουν σημαντικές ποσότητες ανόργανου αρσενικού μπορεί να προλέσει τοξικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό.

Η έκθεση σε αρσενικό μπορεί να είναι υψηλότερη για τα άτομα που εργάζονται με αρσενικό, για τους ανθρώπους που ζουν σε σπίτια που είναι κατασκευασμένα από συντηρημένο ξύλο κάθε είδους και για εκείνους που ζουν σε γεωργικές εκτάσεις, όπου έχουν εφαρμοστεί στο παρελθόν φυτοφάρμακα που περιέχουν αρσενικό.

Η έκθεση σε αρσενικό μπορεί να προκαλέσει διάφορες επιπτώσεις στην υγεία, όπως ερεθισμός του στομάχου και των εντέρων, μειωμένη παραγωγή των ερυθρών και λευκών αιμοσφαιρίων, αλλαγές στο δέρμα και ερεθισμό των πνευμόνων. Πολύ υψηλή έκθεση σε αρσενικό μπορεί να προκαλέσει υπογονιμότητα και αποβολές στις γυναίκες, δερματικές διαταραχές, μειωμένη αντίσταση σε λοιμώξεις, διαταραχές της καρδιάς και εγκεφαλικές βλάβες σε άνδρες και γυναίκες. Τέλος, το αρσενικό μπορεί να προκαλέσει βλάβη του DNA.

Μια πιθανή ασφαλής δόση για τους ανθρώπους ως διατροφικό ορυκτών, είναι 15-25mg. Το ποσό αυτό θα μπορούσε να απορροφηθεί από τα τρόφιμα χωρίς κανένα πρόβλημα. Η συνολική ποσότητα του αρσενικού στο ανθρώπινο σώμα είναι περίπου 0,5 έως 15mg.

Οι ενώσεις του αρσενικού απορροφούνται κατά 60-90%, αλλά επίσης εύκολα αποβάλλονται. Οι άνθρωποι μπορούν να αναπτύξουν ανθεκτικότητα σε ορισμένες συγκεντρώσεις αρσενικού. Λίγο μετά την απορρόφησή του, το αρσενικό μπορεί να βρεθεί στο ήπαρ, τη σπλήνα, τους πνεύμονες και το πεπτικό σύστημα.

Όταν εκκρίνεται μεγάλη ποσότητα αρσενικού από τος εξωκρινείς αδένες, τα κατάλοιπά του μπορεί να βρεθούν στο δέρμα, τα μαλλιά, τα νύχια, τα πόδια και τα δόντια.

Η τοξικότητα διαφέρει μεταξύ των διαφόρων ενώσεων του αρσενικού, για παράδειγμα, το μονομεθυλικό αρσενικικό οξύ και τα ανόργανα αρσενικούχα έχουν ένα υψηλότερο επίπεδο τοξικότητας από την χολίνη του αρσενικού. Η οξεία τοξικότητα είναι γενικά υψηλότερη για τις ανόργανες ενώσεις του αρσενικού σε σχέση με τις οργανικές ενώσεις του.

Θανατηφόρα δόση του οξειδίου του αρσενικού θεωρούνται τα 100 mg. Η θανατηφόρος δόση του τριοξειδίου του αρσενικού είναι 10-180 mg, και για το αρσενικούχο είναι 70-210mg. Τα συμπτώματα της οξείας δηλητηρίασης από αρσενικό είναι ναυτία, έμετος, διάρροια, κυάνωση, καρδιακή αρρυθμία, σύγχυση και παραισθήσεις. Τα συμπτώματα της χρόνιας δηλητηρίασης από αρσενικό περιλαμβάνουν κατάθλιψη, μούδιασμα, διαταραχές ύπνου και πονοκεφάλους. Οι επιπτώσεις του αρσενικού στην υγεία περιλαμβάνουν τον καρκίνο, κυρίως του δέρματος, χαμηλό βάρος κατά τη γέννηση του νεογνού, καθώς και την αυτόματη αποβολή.

Τα όργανα - στόχοι είναι το κυκλοφορικό σύστημα, τα νεφρά, το δέρμα, το πεπτικό και το κεντρικό νευρικό σύστημα (12).

Η ύπαρξη ισχυρής θετικής συσχέτισης ανάμεσα στον καρκίνο του δέρματος, το αγγειοσάρκωμα και της λήψης νερού μολυσμένου με ανόργανες ενώσεις του τρισθενούς αρσενικού, καθώς επίσης η θετική συσχέτιση μεταξύ της εισπνοής σωματιδίων αρσενικού κατά την επαγγελματική έκθεση και της πρόκλησης καρκίνου του πνεύμονες, καταδεικνύει ότι το αρσενικό πρέπει να χαρακτηρισθεί ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο (22,23).

**Πίνακας 2.6: Πιθανότητα εμφάνισης καρκίνου στον άνθρωπο σε σχέση με τη συγκέντρωση του αρσενικού στο πόσιμο νερό (24)**

Συγκέντρωση αρσενικού στο πόσιμο νερό ( $\mu\text{g/l}$ )	Πιθανότητα θανάτου από καρκίνο
1.	0,5
2.	1
3.	3
4.	4
5.	5
6.	10
7.	20
8.	25
9.	50
	1 στους 10000
	1 στους 5000
	1 στους 1667
	1 στους 1250
	1 στους 1000
	1 στους 500
	1 στους 250
	1 στους 200
	1 στους 100

## **Γ: ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ**

### **1. ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΤΟΥ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ**

Σύμφωνα με την Υγειονομική Διάταξη, “πόσιμο νερό” νοείται το νερό που χρησιμοποιείται για ανθρώπινη κατανάλωση, είτε με προηγούμενη επεξεργασία, είτε όχι οποιαδήποτε και αν είναι η προέλευσή του. Η Υγειονομική Διάταξη για το πόσιμο νερό, που ισχύει σήμερα (κοινή υπουργική απόφαση σύμφωνα με την Ε.Ε. Y2/2600/2001) είναι εναρμονισμένη με την **οδηγία 98/83/EK** του Συμβουλίου της ΕΟΚ. Η οδηγία 98/83/EK αντικατέστησε την οδηγία 80/778/EOK από τις 25 Δεκεμβρίου 2003 (14).

Περιλαμβάνει 62 παραμέτρους ταξινομημένες σε πέντε βασικές ομάδες:

- Οργανοληπτικές
- Φυσικοχημικές
- Ανεπιθύμητες
- Τοξικές
- Μικροβιολογικές.

Για κάθε παράμετρο καθορίζεται “Ενδεικτικό Επίπεδο” (Ε.Ε.) και “Ανώτατη Παραδεκτή Συγκέντρωση” (Α.Π.Σ.).

Στην οδηγία για το πόσιμο νερό αναφέρεται ότι οι τιμές των ποιοτικών παραμέτρων του πόσιμου νερού, πρέπει να είναι οπωσδήποτε κατώτερες ή ίσες με την Α.Π.Σ. και να προσεγγίζουν το Ε.Ε. Παρεκκλίσεις από τις τιμές αυτές επιτρέπονται σε εξαιρετικές περιπτώσεις (που καθορίζονται στα άρθρα 7 και 8 της Υγειονομικής Διάταξης), χωρίς όμως αυτές να συνεπάγονται κίνδυνο για τη Δημόσια Υγεία.

Στο Παράρτημα II καθορίζονται οι παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη για τους ελέγχους, καθώς και η συχνότητα των προτύπων αναλύσεων.

Τέλος, στο Παράρτημα III καθορίζονται οι αναλυτικές μέθοδοι αναφοράς για τον προσδιορισμό των 62 παραμέτρων, που αναγράφονται στην Υγειονομική Διάταξη (13).

## **1.1 Γενικές υποχρεώσεις**

Τα κράτη μέλη μεριμνούν ώστε το πόσιμο νερό να μην περιέχει συγκεντρώσεις μικροοργανισμούς, παράσιτα ή κάθε άλλη ουσίας σε συγκέντρωση τέτοια που μπορεί να δημιουργήσει κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων. Επίσης, να τηρεί τις ελάχιστες απαιτήσεις (μικροβιολογικές, χημικές και ραδιενεργές παράμετροι) που καθορίζονται στην οδηγία, ενώ τα κράτη μέλη λαμβάνουν όλα τα απαραίτητα μέτρα ώστε να προσφέρονται εγγυήσεις υγιεινής και καθαριότητας των νερών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση. Ακόμη, τα κράτη μέλη καθορίζουν παραμετρικές τιμές που αντιστοιχούν τουλάχιστον στις τιμές που διευκρινίζονται στην Οδηγία. Σε ό,τι αφορά τις παραμέτρους που δεν εμφανίζονται στην οδηγία, οι οριακές τιμές καθορίζονται από τα κράτη μέλη, αν αυτό κρίνεται απαραίτητο, για την προστασία της υγείας. Επιπλέον, η οδηγία επιβάλει στα κράτη μέλη την υποχρέωση να ελέγχουν τακτικά την ποιότητα των νερών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, ακολουθώντας τις προσδιοριζόμενες αναλυτικές μεθόδους στην οδηγία ή άλλες ισοδύναμες μεθόδους. Για το λόγο αυτό, προσδιορίζουν τα σημεία δειγματοληψίας και καθορίζουν προγράμματα ελέγχων. Τέλος, σε περίπτωση μη τήρησης των παραμετρικών τιμών, τα εκάστοτε ενδιαφερόμενα κράτη μέλη μεριμνούν για τη λήψη των απαραίτητων διορθωτικών μέτρων, το δυνατόν γρηγορότερα, για να αποκαταστήσουν την ποιότητα του νερού.

Η οδηγία επιβάλει στα κράτη μέλη την υποχρέωση να ελέγχουν τακτικά την ποιότητα των νερών που προορίζονται για ανθρώπινη κατανάλωση, ακολουθώντας τις προσδιοριζόμενες αναλυτικές μεθόδους στην οδηγία ή άλλες ισοδύναμες μεθόδους. Για το λόγο αυτό, προσδιορίζουν τα σημεία δειγματοληψίας και καθορίζουν προγράμματα ελέγχων.

## **2. ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ**

Εάν τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων σ' ένα νερό υπερβαίνουν τις ανώτερες παραδεκτές συγκεντρώσεις που ορίζει η Υγειονομική Διάταξη, τότε ή το νερό κρίνεται ακατάλληλο ή λαμβάνονται μέτρα για τον καθαρισμό του (π.χ. χλωρίωση, καθίζηση, προστασία πηγής).

## **2.1 Παράμετροι που αφορούν τις ανεπιθύμητες ουσίες**

### **2.1.1 Σίδηρος ( Iron – Fe )**

Υπάρχει κυρίως σε υπόγεια νερά, που διέρχονται από πετρώματα πλούσια σε άλατα σιδήρου. Συνεχής κατανάλωση νερού με υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου, μπορεί να προκαλέσει στον άνθρωπο, και ιδιαίτερα στα παιδιά, βλάβες στους ιστούς (αιμοχρωμάτωση). Ο σίδηρος δίνει στο νερό γεύση που είναι ανιχνεύσιμη σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Ο σίδηρος στο νερό προκαλεί προβλήματα στα πλυντήρια και υφαντήρια (δημιουργούνται λεκέδες στα υφάσματα) και στους αγωγούς διανομής νερού (ευνοείται η ανάπτυξη βακτηριδίων και δημιουργούνται αποθέσεις).

### **2.1.2 Μαγγάνιο ( Manganese – Mn )**

Δεν έχουν διαπιστωθεί βλαβερές συνέπειες στην υγεία από πόσιμο νερό που περιέχει μαγγάνιο. Θεωρείται από τα στοιχεία τα λιγότερο τοξικά για τον άνθρωπο. Η απορρόφησή του στον οργανισμό συνδέεται άμεσα με την απορρόφηση του σιδήρου. Υψηλές συγκεντρώσεις στο νερό προκαλούν δυσάρεστη γεύση. Το μαγγάνιο προκαλεί λεκέδες στα υφάσματα σε πλυντήρια και υφαντήρια. Διευκολύνει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στα δίκτυα με αποτέλεσμα αύξηση της θολότητας, δημιουργία οσμών και αποθέσεων.

## **2.2 Παράμετροι που αφορούν τις τοξικές ουσίες**

### **2.2.1 Αρσενικό ( Arsenic – As )**

Τα περισσότερα φυσικά νερά περιέχουν αρσενικό σε συγκεντρώσεις πάνω από 5mg/l. Φθάνει στους αποδέκτες από τα μεταλλεία, αφού υπάρχει σχεδόν σε όλα τα θειούχα ορυκτά, από τα εντομοκτόνα και την καύση ορυκτών καυσίμων. Οι φυσικές πηγές αρσενικού στο περιβάλλον είναι οι ηφαιστειογενείς δράσεις και η αποσύνθεση της φυτικής οργανικής ύλης. Είναι τοξικό και πιθανόν καρκινογόνο. Η τοξικότητα του αρσενικού εξαρτάται από τη χημική και φυσική του μορφή, τη δόση, το χρόνο έκθεσης και τον τρόπο που εισάγεται στον ανθρώπινο οργανισμό. Προκαλεί βλάβες στο γαστρικό, νευρικό και αναπνευστικό σύστημα και διάφορες αλλοιώσεις στο δέρμα. Δόσεις μεταξύ 70 και 180 mg As είναι θανατηφόρες.

### *2.2.2 Μόλυβδος (Lead – Pb )*

Είναι πολύ τοξικό μέταλλο. Τα φυσικά νερά συνήθως περιέχουν μέχρι 5 μg/l μολύβδου. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οφείλονται σε απόβλητα ορυχείων, βιομηχανιών, στη διάβρωση μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Μεγάλες ποσότητες μολύβδου υπάρχουν στην ατμόσφαιρα από τον τετρααιθυλιούχο μόλυβδο που προστίθεται στη βενζίνη σαν αντικροτικό. Στις περισσότερες χώρες έχει εγκαταλειφθεί και χρησιμοποιείται αμόλυβδη βενζίνη. Επίσης χρησιμοποιείται για την παραγωγή μπαταριών, κραμάτων, χρωστικών, αντισκωριακών.

Οι επιπτώσεις του μολύβδου στην υγεία μελετήθηκαν πριν πολλά χρόνια, γιατί υπήρξαν δηλητηριάσεις από μόλυβδο στο πόσιμο νερό, που προήλθε από διάβρωση των μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Αυτό είχε σαν αποτέλεσμα να εγκαταλειφθούν οι μολύβδινοι σωλήνες για το νερό και να απαγορευθεί η χρήση χρωμάτων με βάση το μόλυβδο για εσωτερική διακόσμηση. Είναι δηλητήριο με συσσωρευτική δράση. Προκαλεί βλάβες στο συκώτι, τον εγκέφαλο και το νευρικό σύστημα (13).

### *2.3 Οδηγία πλαισίου για τα νερά 2000/60/EK*

Η Ευρωπαϊκή Ένωση, κατανοώντας τη σημαντικότητα της προστασίας και της διατήρησης του υδάτινου περιβάλλοντος προχώρησε στην έκδοση μιας οδηγίας πλαισίου, ύστερα από μακροχρόνιες συζητήσεις και διαπραγματεύσεις μεταξύ των χωρών της, η οποία θεσπίζει τις βασικές αρχές μιας βιώσιμης πολιτικής των υδάτων στην Ευρώπη. Η Ευρωπαϊκή οδηγία 2000/60/EK τέθηκε σε ισχύ στις 22 Δεκεμβρίου του 2000.

- Προστατεύει όλα τα ύδατα - ποτάμια, λίμνες, παράκτια και υπόγεια νερά.
- Θέτει φιλόδοξους στόχους για να εξασφαλιστεί ότι όλα τα ύδατα θα ανταποκρίνονται στην “καλή κατάσταση” μέχρι το 2015.
- Δημιουργεί σύστημα διαχείρισης για τις λεκάνες απορροής των ποταμών και αναγνωρίζει ότι τα υδροφόρα συστήματα δεν σταματούν στα εθνικά σύνορα.
- Απαιτεί διασυνοριακή συνεργασία μεταξύ χωρών και όλων των εμπλεκόμενων μερών.

- Εξασφαλίζει ενεργό συμμετοχή όλων των φορέων, συμπεριλαμβανομένων των μη κυβερνητικών οργανισμών και των τοπικών κοινοτήτων, στις δραστηριότητες της διαχείρισης των υδάτων.
- Εξασφαλίζει μείωση και έλεγχο της ρύπανσης από όλες τις πηγές όπως η γεωργία, η βιομηχανική δραστηριότητα, οι αστικές περιοχές, κ.λπ.
- Απαιτεί πολιτικές τιμολόγησης του νερού και εξασφαλίζει ότι ο ρυπαίνων πληρώνει.
- Εξισορροπεί τα συμφέροντα του περιβάλλοντος με αυτούς που εξαρτώνται από αυτό.

Συμπερασματικά, η Οδηγία-Πλαίσιο στοχεύει στο να αποτρέψει τη ρύπανση στην πηγή και να δημιουργήσει μηχανισμό ελέγχου με στόχο να εξασφαλίζεται ότι σε όλες τις πηγές ρύπανσης θα γίνεται διαχείριση με βιώσιμο τρόπο. Προστατεύει τα υπόγεια ύδατα και θέτει φιλόδοξους στόχους για την ποιότητα και την ποσότητά τους (18).

## **2. 4 Όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο νερό**

Τα πρότυπα πόσιμου νερού για τα βαρέα μέταλλα σύμφωνα με την Οδηγία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, όπως ενσωματώθηκε στην Ελληνική Νομοθεσία με την κοινή υπουργική απόφαση Υ2/2600/2001):

**Πίνακας 3.1 : KYA 2600/2001 Πρότυπα πόσιμου νερού για τα βαρέα μέταλλα**

Στοιχείο	Σύμβολο	Τιμή	Μονάδα
Αρσενικό	As	10	µg/L
Κάδμιο	Cd	5	µg/L
Μόλυβδος	Pb	10	µg/L
Μαγγάνιο	Mn	50	µg/L
Νικέλιο	Ni	20	µg/L
Σελήνιο	Se	10	µg/L
Σίδηρος	Fe	200	µg/L
Υδράργυρος	Hg	1	µg/L
Χαλκός	Cu	2	mg/L
Χρώμιο	Cr	50	µg/L

## **Δ. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ**

### **1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ**

#### ***1.1 Γενικά περί φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης***

Ενώσεις ορισμένων στοιχείων εκνεφούμενες σε φλόγα εκπέμπουν ακτινοβολία χαρακτηριστικού μήκους κύματος για κάθε στοιχείο, η ένταση της οποίας είναι ανάλογη με τον αριθμό των ατόμων που διεγείρονται από τη φλόγα και κατά συνέπεια είναι ανάλογη με την συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στο εκνεφούμενο διάλυμα. Στο γεγονός αυτό στηρίζεται η φλογοφωτομετρία, στην οποία η μεν ποιοτική ανάλυση γίνεται με βάση το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, η δε ποσοτική ανάλυση με βάση την ισχύ της.

Σε θερμοκρασία φλόγας  $T$ , ο λόγος των διεγερμένων ατόμων προς τα μη διεγερμένα άτομα δίνεται από την γνωστή κατανομή Boltzman:

$$N_u / N_o = g_u / g_o e^{-(E_u - E_o) / kT} \quad (4.1),$$

όπου:

$N_u$  = αριθμός των ατόμων στη διεγερμένη κατάσταση,

$N_o$  = αριθμός των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση,

$g_u, g_o$  = στατιστικά βάρη της διεγερμένης και της θεμελιώδης κατάστασης,

$K$  = σταθερά Boltzman και

$T$  = απόλυτος θερμοκρασία,

Από την σχέση (4.1) συμπεραίνεται ότι:

- Ο αριθμός των διεγερμένων ατόμων, επομένως και η ισχύς της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας ποικίλει για τα διάφορα στοιχεία, εξαρτάται δε πάρα πολύ από την θερμοκρασία.
- Ο αριθμός των διεγερμένων ατόμων είναι πολύ μικρός σε σύγκριση με τον αριθμό των μη διεγερμένων ατόμων ακόμη και κάτω από ευνοϊκές συνθήκες διέγερσης, δηλαδή ακόμα και όταν η ενέργεια διέγερσης είναι πολύ μικρή και η θερμοκρασία μεγάλη.

Όμως τα άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση είναι δυνατόν να διεγερθούν επίσης με απορρόφηση ακτινοβολίας, η οποία παράγεται από μια εξωτερική πηγή και αντιστοιχεί ακριβώς στην απαιτούμενη ενέργεια για μια ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση στη διεγερμένη κατάσταση. Η απορροφούμενη ακτινοβολία εξαρτάται από τον αριθμό των ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, ο οποίος φυσικά είναι ανάλογος της συγκέντρωσης της ουσίας στο εκνεφούμενο διάλυμα. Πάνω στην αρχή αυτή στηρίζεται η **φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης**. Οι ατομικές φασματοσκοπικές μέθοδοι ανάλυσης στηρίζονται στο γεγονός ότι τα φάσματα των ατόμων, σε αντίθεση με αυτά των μορίων, έχουν μορφή οξείας κορυφής εύρους μικρότερου από 0,01 nm, σε συνδυασμό με το ότι κάθε στοιχείο έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα με αποτέλεσμα τη μικρή πιθανότητα αλληλοεπικάλυψης των φασματικών γραμμών διαφόρων στοιχείων του ίδιου δείγματος.

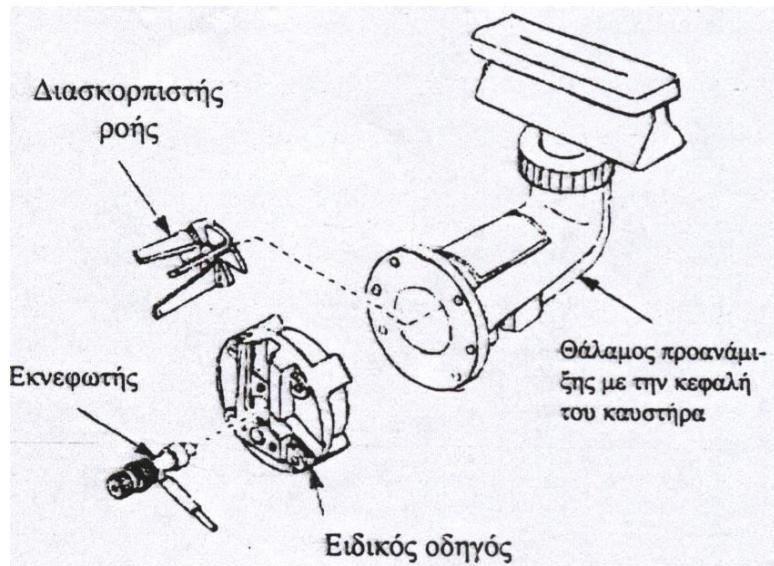
## 1.2 Μέθοδοι ατομοποίησης

Το κύριο στάδιο που διαχωρίζει την ατομική φασματοσκοπία από την συμβατική μοριακή φασματοσκοπία είναι αυτό της ατομοποίησης, η οποία μπορεί να επιτευχθεί με φλόγα, με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη ή πλάσμα ραδιοσυχνοτήτων. Το στάδιο αυτό καθορίζει την ευαισθησία της μεθόδου και το είδος παρεμποδίσεων. Η ατομοποίηση μπορεί να επιτευχθεί με φλόγα, σε φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη και με χημική αντίδραση.

### 1.2.1 Ατομοποίηση με φλόγα

Στα περισσότερα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης με φλόγα χρησιμοποιείται λύχνος προανάμιξης, όπως αυτός που δίνεται στο Σχήμα 4.1 στο οποίο το δείγμα, το οξειδωτικό και το καύσιμο αέριο αναμιγνύονται προς την εισαγωγή τους στη φλόγα. Το υγρό δείγμα αναρροφάται στον ψεκαστήρα με ταχεία ροή οξειδωτικού, συνήθως αέρα, και μετατρέπεται σε λεπτής υφής νέφος στην έξοδο. Το νέφος κατευθύνεται με μεγάλη ταχύτητα σε διάταξη στην οποία σταγονίδια διασπώνται σε ακόμα μικρότερα σωματική ύλη. Η διεργασία αποτελεί τον ψεκασμό. Στην συνέχεια το νέφος του δείγματος, το οξειδωτικό και το καυστικό αέριο διέρχονται από μια σειρά εμποδίων που έχουν ως αποτέλεσμα την ανάμειξη και την δέσμευση των σταγόνων μεγαλύτερου μεγέθους. Το υγρό που συγκεντρώνεται στον πυθμένα του θαλάμου ψεκασμού απομακρύνεται στην αποχέτευση. Έτσι ένα νέφος που περιέχει 10% του αρχικού δείγματος φτάνει στην φλόγα. Τα σταγονίδια πρέπει να έχουν όσο το δυνατόν μικρότερο μέγεθος και να είναι ομοιόμορφα.

**Σχήμα 4.1: Σχηματική παράσταση του καντήρα προανάμιξης**



Στον Πίνακα 4.1 δίνονται τα αέρια καύσιμα και οξειδωτικά, που συνήθως χρησιμοποιούνται στην ατομική φασματοσκοπία φλόγας, καθώς επίσης και οι θερμοκρασίες που επιτυγχάνουν.

**Πίνακας 4.1: Μέγιστες θερμοκρασίες φλόγας**

Αέριο καύσης	Οξειδωτικό αέριο	Θερμοκρασία (K)
Ακετυλένιο	Αέρας	2400-2700
Ακετυλένιο	N <sub>2</sub> O	2900-3100
Ακετυλένιο	Οξυγόνο	3300-3400
Υδρογόνο	Οξυγόνο	2800-3000
Υδρογόνο	Αέρας	2300-2400
Κυάνιο	Οξυγόνο	4800

Ο συνδυασμός που χρησιμοποιείται συνήθως είναι αυτός του ακετυλενίου-αέρα, οποίος επιτυγχάνει θερμοκρασίες 2400-2700 K. Ενώ για υψηλότερες θερμοκρασίες, οι οποίες απαιτούνται για την ατομοποίηση των στοιχείων που σταθερά οξείδια (refractory elements), χρησιμοποιείται ο συνδυασμός ακετυλενίου-υποξειδίου του αζώτου C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O. Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα από τη στιγμή που φτάνει το δείγμα στη φλόγα είναι συνήθως οι ακόλουθες:

- Εξάτμιση του διαλύτη
- Εξάχνωση-Μετατροπή του στερεού σε αέρια κατάσταση
- Διάσταση των μορίων σε ουδέτερα άτομα ή ρίζες
- Θερμική διέγερση μέρους των ουδέτερων ατόμων λόγω συγκρούσεων ή ιονισμός τους
- Πιθανός σχηματισμός οξειδίων των μετάλλων που οδηγεί σε χημικές παρεμποδίσεις

Ο χρόνος παραμονής στην οπτική δέσμη του μονοχρωμάτορα είναι 10<sup>-3</sup> sec γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα της μεθόδου, αν ληφθεί υπόψη ότι ο χρόνος που απαιτείται για ισορροπία σταθερής κατάστασης ατομοποίησης και μέτρησης της

απορρόφησης ή εκπομπής είναι 10 sec. Όταν το δείγμα που αναλύεται βρίσκεται σε οργανικό διαλύτη τα σταγονίδια που σχηματίζονται έχουν μικρότερο μέγεθος με αποτέλεσμα την αποτελεσματικότερη ατομοποίηση, καθώς οργανικοί διαλύτες έχουν μικρότερη επιφανειακή τάση από το νερό. Για τα στοιχεία που σχηματίζουν οξείδια των οποίων τα φάσματα είναι διαφορετικά από αυτά των ελευθέρων στοιχείων, συνίσταται η χρήση φλόγας πλούσιας σε καύσιμο, οπότε υπάρχει περίσσεια άνθρακα που ανάγει τα οξείδια των μετάλλων και άρα αυξάνει την ευαισθησία. Αντίθετα, για άλλα στοιχεία όπως ο Fe συνίσταται φλόγα “φτωχή” δηλαδή περίσσεια οξειδωτικού, η οποία έχει μεγαλύτερη θερμοκρασία.

### 1.2.2 Ηλεκτροθερμική ατομοποίηση

Οι φούρνοι θερμαινόμενου γραφίτη είναι οι κυριότερες διατάξεις ατομοποίησης χωρίς φλόγα. Όπως αναφέρθηκε τα κυριότερα μειονεκτήματα ατομοποίησης με φλόγα είναι η απώλεια δείγματος και ο μικρός χρόνος παραμονής των ατόμων στη διαδρομή της φωτεινής δέσμης. Τα μειονεκτήματα αυτά παύουν να υφίστανται όταν εφαρμόζεται η τεχνική της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης. Στην τεχνική αυτή απαιτείται επιπρόσθετη διάταξη η οποία αποτελείται από τρία μέρη:

1. Την κεφαλή,
2. Τη μονάδα παροχής ισχύος και
3. Τη μονάδα ελέγχου παροχής αδρανούς αερίου.

### 1.2.3 Χημική ατομοποίηση - Μέθοδος σχηματισμού υδριδίων

Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται για το σχηματισμό πτητικού προϊόντος με χημική αντίδραση. Στοιχεία όπως As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Te που σχηματίζουν πτητικά υδρίδια και ο πτητικός Hg μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική αυτή. Ένα τέτοιο σύστημα αποτελείται από τη μονάδα παραγωγής των ατμών του Hg ή των υδριδίων των μετάλλων και μια χαλαζιακή κυψελίδα απορρόφησης του πτητικού προϊόντος, προσαρμοσμένης σε συμβατικό λύχνο στον οποίο μετρείται η ατομική απορρόφηση. Τα υδρίδια σχηματίζονται με αναγωγικό αντιδραστήρια, συνήθως το βιοριούδριδο του νατρίου (sodium borohydride), σε όξινο διάλυμα. Ροή αδρανούς

αερίου όπως αζώτου ή αργού μεταφέρει το υδρίδιο στην κυψελίδα απορρόφησης, όπου αποσυντίθεται με φλόγα C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/αέρα, ενώ για τον Hg δεν απαιτείται φλόγα. Τα υδρίδια επίσης μπορούν να προσδιοριστούν και με την τεχνική της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με πηγή διέγερσης Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (ICP-AES).

## 2 ΑΤΟΜΙΚΗ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ ΜΕ ΦΟΥΡΝΟ ΓΡΑΦΙΤΗ (GFAAS)

### 2.1 Γενικά

Ο φούρνος γραφίτη εισάγεται στο φασματοφωτόμετρο στη θέση του καυστήρα. Η μονάδα ισχύος παρέχει την κατάλληλη τάση στο φούρνο, καθώς επίσης ελέγχεται αυτόματα το πρόγραμμα θέρμανσης. Τέλος η μονάδα ελέγχου παροχής αερίου εξασφαλίζει τη μέτρηση και τον έλεγχο της ροής του αδρανούς αερίου. Μετά την εισαγωγή του δείγματος όγκου συνήθως 1-30µL στο γραφίτη η ατομοποίηση λαμβάνει χώρα σε τέσσερα ή περισσότερα στάδια, τα οποία προγραμματίζονται ως προς τη θερμοκρασία τους, τη διάρκειά τους και το ρυθμό ανόδου της θερμοκρασίας. Τα τέσσερα στάδια της ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης είναι τα ακόλουθα:

1. Ξήρανση του δείγματος.
2. Απανθράκωση του υποστρώματος του δείγματος.
3. Ατομοποίηση.
4. Καθαρισμός του γραφίτη.

Στο πρώτο στάδιο, το σύστημα θερμαίνεται επί 20-30 sec στους 110-125 °C για την εξάτμιση των διαλυτών και την απομάκρυνση των πτητικών συστατικών.

Στο δεύτερο στάδιο εξατμίζονται τα συστατικά με μεγαλύτερο σημείο ζέσεως, πυρολύνονται τα συστατικά του υποστρώματος π.χ. λίπη, έλαια, τα οποία στη συνέχεια θα διασπασθούν και θα απανθρακωθούν. Πολλές φορές στο στάδιο αυτό τα συστατικά μετατρέπονται σε διαφορετική χημική κατάσταση. Αν η θερμοκρασία αποτέφρωσης είναι πολύ υψηλή ή η διάρκεια είναι μεγάλη, υπάρχει πιθανότητα απώλειας του συστατικού.

Στο τρίτο στάδιο εφαρμόζεται η μέγιστη και βέλτιστη ισχύς για να αυξηθεί η θερμοκρασία του ατομοποιητή στην επιθυμητή θερμοκρασία ατομοποίησης. Το προσδιοριζόμενο συστατικό διασπάται σε άτομα που εξατμίζονται, ώστε να δημιουργηθεί νέφος ατόμων υπεύθυνο για την ατομική απορρόφηση. Στο στάδιο αυτό ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας παίζει σημαντικό ρόλο γιατί πρέπει να επιτρέπει την ατομοποίηση όσο το δυνατό μεγαλύτερου ποσοστού ατόμων, ώστε να παρέχεται η βέλτιστη ευαισθησία. Συνήθως χρησιμοποιείται ακαριαία άνοδος της θερμοκρασίας, δηλαδή ο χρόνος που παρέχεται για τη μεταβολή της θερμοκρασίας είναι μηδενικός. Το σήμα μεταφέρεται και καταγράφεται στο καταγραφικό σύστημα ή στον υπολογιστή. Για την ποσοτική αποτίμηση του σήματος μπορεί να μετρηθεί είτε το ύψος της κορυφής είτε το εμβαδόν της ενώ σε πρόσφατες δημοσιεύσεις έχει αναφερθεί ότι ακόμη και το εύρος της κορυφής σε συγκεκριμένο ύψος σχετίζεται άμεσα με τη συγκέντρωση. Η τελευταία μέθοδος χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σε υψηλής συγκέντρωσης δείγματα, ώστε να μην είναι απαραίτητη η αραίωσή τους. Ο χρόνος ατομοποίησης κυμαίνεται από 3-8 sec, η δε μέγιστη θερμοκρασία ανέρχεται σε 3000 °C.

Στο τέταρτο στάδιο απομακρύνονται τα συστατικά του υποστρώματος και ετοιμάζεται ο γραφίτης για την επόμενη ανάλυση.

Η επιλογή του αριθμού των σταδίων και των συνθηκών λειτουργίας κάθε σταδίου καθορίζεται από την φύση των δειγμάτων που πρόκειται να προσδιοριστούν. Για παράδειγμα, όταν πρόκειται για ανάλυση υδατικού διαλύματος, αρκεί ένα πρόγραμμα τριών ή τεσσάρων σταδίων. Ενώ δείγματα με πιο πολύπλοκο υπόστρωμα απαιτούν ατομοποίηση σε περισσότερα στάδια. Στα περισσότερα όργανα η επιλογή των συνθηκών θερμοκρασίας ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας, χρόνου παραμονής σε κάθε στάδιο ροής του αερίου αργών (Ar) και διόρθωσης του σήματος υποβάθρου ελέγχεται από υπολογιστή. Τα κύρια πλεονεκτήματα της ατομοποίησης χωρίς φλόγα είναι η υψηλή ευαισθησία (10-8-10-11g), η δυνατότητα ανάλυσης μικρών όγκων δειγμάτος (1-100μL), η δυνατότητα ανάλυσης στερεών δειγμάτων χωρίς ιδιαίτερη προκατεργασία, ο χαμηλός θόρυβος σήματος, ενώ η δυνατότητα χρήσης αυτόματου δειγματολήπτη συμβάλλει στην καλύτερη επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων σε σχέση με τη συμβατική έγχυση. Επίσης, η δυνατότητα αυτόματης προσθήκης αντιδραστηρίων για αραίωση ή τροποποίηση του δείγματος, η εφαρμογή της μεθόδου σταθερής προσθήκης και η δυνατότητα προσγεντρωσης του δείγματος με

διαδοχικές προσθήκες δείγματος μειώνουν σημαντικά το χρόνο ανάλυσης, κάνοντας την τεχνική περισσότερο εύχρηστη.

### 2.1.1 Χαρακτηριστικά ποιότητας συσκευής GFAAS

Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους που επηρεάζουν την ευαισθησία, την ακρίβεια και την επαναληγμότητα των μετρήσεων με φούρνο γραφίτη είναι η ομοιομορφία της θερμοκρασίας σ' όλο το μήκος του γραφίτη, καθώς και ο ακριβής έλεγχός της. Οι θερμοκρασιακές αυτές απαιτήσεις επιτυγχάνονται καλύτερα με την εγκάρσια θέρμανση της επίπεδης επιφάνειας του γραφίτη. Η σταθεροποιημένη θερμοκρασία της επίπεδης επιφάνειας του φούρνου (STPF: Stabilized Temperature Platform Furnace) επιτυγχάνεται με μια τεχνολογία, η οποία χρησιμοποιεί κατάλληλα τον υπάρχοντα εξοπλισμό για να μεγιστοποιεί το σήμα και να ελαχιστοποιεί τις παρεμβολές. Αρχικά προτάθηκε από τους W.Slavin, Dmanning και G.Garnrick και περιλαμβάνει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

1. Ταχύτατη ηλεκτρονική παρακολούθηση σήματος.
2. Ολοκλήρωση του σήματος.
3. Ακριβής διόρθωση του σήματος υποβάθρου- κατά προτίμηση με διορθωτή Zeeman.
4. Ταχεία θέρμανση του φούρνου (20000 C/sec).
5. Επίπεδες επιφάνειες L'νον και πυρολυτικά επιστρωμένοι αγωγοί γραφίτη.
6. Διακοπή των αερίων κατά την διάρκεια της ατομοποίησης.
7. Χρήση τροποποιητών σήματος συνυπαρχόντων ουσιών(Matrix Modifiers).

Οι παράμετροι αυτές πρέπει να πληρούνται όλες ταυτόχρονα για την ολοκληρωμένη αξιοποίηση της τεχνολογίας της σταθεροποιημένης θερμοκρασίας της επίπεδης επιφάνειας του φούρνου (STPF), η οποία είναι θεωρητικά απαλλαγμένη από παρεμβολές. Αν μία ή περισσότερες από τις ανωτέρω προϋποθέσεις παραληφθεί, τότε διαπιστώνεται ότι υπάρχει μια μικρή έως ανύπαρκτη βελτίωση σε σχέση με τις εναλλακτικές λύσεις θέρμανσης του γραφίτη.

### *2.1.2 Ταχύτατη ηλεκτρονική παρακολούθηση σήματος*

Επειδή τα σήματα του φούρνου γραφίτη παράγονται ακαριαία, απαιτούνται γρήγορα ψηφιακά εξαρτήματα των ηλεκτρονικών συσκευών για να παρακολουθούν την εξέλιξη του προφίλ της απορρόφησης. Παλιότερα τα φασματόμετρα ατομικής απορρόφησης, τα οποία σχεδιάζονταν για να μετρούν πρωτίστως σήματα μόνιμης κατάστασης από τη φλόγα, είχαν χρονικές σταθερές σπάνια μικρότερες του ενός δευτερολέπτου. Έτσι, τα όργανα αυτά παρουσιάζουν ανακριβή αποτελέσματα όταν μετρούσαν τα γρήγορα και παροδικά σήματα που παράγονται από το φούρνο γραφίτη. Τα σύγχρονα όργανα συλλέγουν το σήμα υποβάθρου πλήρως διορθωμένο κάθε 16-20 χιλιοστά του δευτερολέπτου, γεγονός που επιτρέπει την ακριβή μέτρηση των σημάτων που προέρχονται από τον φούρνο γραφίτη.

Η γραμμή του υποβάθρου πρέπει να είναι καθορισμένη με ακρίβεια στην περίπτωση που πρόκειται να μετρηθούν επιφάνειες οξειών κορυφών. Τα όργανα της εταιρίας Perkin-Elmer μετρούν την βασική γραμμή για ένα νούμερο με 5 δευτερόλεπτα πριν την έναρξη του βήματος της ατομοποίησης, μια διαδικασία που καλείται Διόρθωση της Βασικής Γραμμής (Baseline Offset Compensation-BOC).

### *2.1.3 Ολοκλήρωση του σήματος*

Ο ρυθμός εξάτμισης συχνά εξαρτάται από τις συνυπάρχουσες ουσίες. Έτσι, όταν οι συνυπάρχουσες ουσίες στα πρότυπα διαλύματα και στα δείγματα διαφέρουν μεταξύ τους, τότε διαφέρει και το ύψος των κορυφών απορρόφησης. Αυτό σημαίνει ότι αν χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης τα ύψη της κορυφής απορρόφησης των πρότυπων διαλυμάτων, τότε είναι πιθανή η εισαγωγή σφάλματος καθώς το ύψος της κορυφής απορρόφησης του δείγματος μπορεί να μην είναι ορθώς συγκρινόμενο με την καμπύλη του πρότυπου διαλύματος. Η χρήση του ολοκληρώματος του σήματος απορρόφησης διορθώνει πιθανά λάθη από τη διαφορά του ρυθμού εξάτμισης. Επιπλέον, η ολοκληρωμένη απορρόφηση συχνά επιτρέπει την επιλογή χαμηλότερων βέλτιστων θερμοκρασιών ατομοποίησης με αποτέλεσμα την επέκταση της γραμμικής περιοχής της καμπύλης βαθμονόμησης και τη μεγαλύτερη ευχέρεια ελέγχου των παρεμβολών από τις συνυπάρχουσες ουσίες.

#### *2.1.4 Ακριβής διόρθωση του σήματος υποβάθρου*

Η διόρθωση του σήματος υποβάθρου είναι απαραίτητη για την απομάκρυνση σημάτων απορρόφησης που δεν οφείλονται στο προς ανάλυση στοιχείο. Σε αντίθεση με την ανάλυση στη φλόγα, η διόρθωση του σήματος υποβάθρου απαιτείται για όλα τα είδη των δειγμάτων που αναλύονται με το φούρνο γραφίτη. Πρόκειται για ένα εξαιρετικά σημαντικό τμήμα της τεχνικής της σταθεροποιημένης θερμοκρασίας της επίπεδης επιφάνειας του φούρνου (STPF) και πρέπει να χρησιμοποιείται τακτικά. Τα δύο είδη της διόρθωσης του σήματος υποβάθρου που είναι διαθέσιμα είναι ο διορθωτής Zeeman και η διόρθωση σήματος υποβάθρου με πηγή συνεχούς ακτινοβολίας.

Η διόρθωση σήματος υποβάθρου με το διορθωτή Zeeman είναι εξαιρετικής σημασίας για την επίτευξη βέλτιστης λειτουργίας του φούρνου γραφίτη. Η χρήση του διορθωτή Zeeman σε συνδυασμό με την τεχνική της σταθεροποιημένης θερμοκρασίας της επίπεδης επιφάνειας του φούρνου (STPF) έχει κάνει την αναλυτική εργασία περισσότερο ανεξάρτητη από τα σήματα των συνυπαρχόντων ουσιών. Τα όρια ανίχνευσης δεν φαίνονται να είναι διαφορετικά με και χωρίς διορθωτές θορύβου όταν συγκρίνονται μεταξύ τους υδατικά διαλύματα.

#### *2.1.5 Ταχεία θέρμανση του φούρνου*

Οι φούρνοι γραφίτη χρησιμοποιούν μέγιστη ισχύ θέρμανσης με ρυθμούς μέχρι  $2000^{\circ}\text{C}/\text{s}$  και εγγυώνται ότι ο αγωγός γραφίτη θερμαίνεται στην προεπιλεγμένη θερμοκρασία σε όσο το δυνατόν πιο σύντομο χρόνο. Όσο πιο γρήγορος είναι ο ρυθμός θέρμανσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η διάρκεια της θερμικής σταθεροποίησης πριν την εξάτμιση του προς ανάλυση στοιχείου από την επίπεδη επιφάνεια. Επιπρόσθετα, για τα περισσότερα στοιχεία οι βέλτιστες θερμοκρασίες ατομοποίησης είναι οι χαμηλότερες δυνατές όταν εφαρμόζεται η μέγιστη ισχύς θέρμανσης.

### *2.1.6 Επίπεδη επιφάνεια L'νον και αγωγοί με πυρολυτικό γραφίτη*

Η επίπεδη επιφάνεια L'νον απαιτείται για να επιβραδύνει όσο το δυνατόν περισσότερο την ατομοποίηση του προς ανάλυση στοιχείου. Κατά τη διάρκεια αυτής της επιβράδυνσης, ο αγωγός γραφίτη (graphite tube) και το αδρανές αέριο θερμαίνονται άμεσα με αγωγή. Η επίπεδη επιφάνεια L'νον θερμαίνεται κυρίως έμμεσα με ακτινοβολία από τα τοιχώματα του αγωγού. Αυτό δημιουργεί μια χρονική καθυστέρηση που επιτρέπει στο σύστημα να προσεγγίσει τη θερμική ισορροπία πριν την ατομοποίηση του προς ανάλυση στοιχείου. Για να ελαχιστοποιηθεί η αντίδραση του προς ανάλυση στοιχείου με την επιφάνεια του γραφίτη, οι αγωγοί ηλεκτρογραφίτη υψηλής ποιότητας επιστρώνονται με πυρολυτικό γραφίτη.

### *2.1.7 Διακοπή των αερίων*

Η διακοπή της ροής του αερίου στο εσωτερικό του αγωγού του γραφίτη κατά τη διάρκεια της ατομοποίησης παρέχει υψηλότερη ευαισθησία για όλα τα στοιχεία. Οποιαδήποτε ροή αερίου διαμέσου του αγωγού του γραφίτη θα προκαλούσε ελάττωση της θερμοκρασίας του αερίου καθώς θα αντικαθιστούσε το θερμό αέριο με το ψυχρό. Επιπλέον, η ροή αερίου θα παρέσυρε μαζί της τυχόν άτομα του προς ανάλυση στοιχείου που εξατμίστηκαν, ελαττώνοντας κατά αυτόν τον τρόπο τον μέσο όρο του χρόνου παραμονής των ατόμων στην περιοχή διέλευσης της απορροφούμενης ακτινοβολίας.

### *2.1.8 Τροποποίηση σήματος συνυπαρχόντων ουσιών*

Η κύρια αποστολή των τροποποιητών σήματος συνυπαρχόντων ουσιώνείναι η αντίδραση τους με το προς ανάλυση στοιχείο με στόχο τη σταθεροποίηση του, έτσι ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν υψηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης/απανθράκωσης. ‘Όταν η χημική ένωση του στοιχείου καταστεί περισσότερο σταθερή θα παραμείνει στην επίπεδη επιφάνεια μέχρι το βήμα της ατομοποίησης, επιτρέποντας έτσι την καλύτερη προσέγγιση των ισοθερμοκρασιακών συνθηκών. Εναλλακτικά, οι τροποποιητές του σήματος συνυπαρχόντων ουσιών μπορούν να αντιδράσουν με αυτές ώστε να τις μετατρέψουν σε περισσότερο πτητικές ουσίες, διευκολύνοντας την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση τους. Ο πιο δραστικός τροποποιητής σήματος συνυπαρχόντων ουσιών για ένα μεγάλο αριθμό στοιχείων έχει αποδειχθεί ότι είναι ο μικτός τροποποιητής Pd-Mg.

## **2.2 Οργανολογία ατομικής απορρόφησης με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη**

Οπως συμβαίνει σε κάθε προσδιορισμό ατομικής απορρόφησης, έτσι κι εδώ, το όργανο και οι παράγοντες του φούρνου γραφίτη θα πρέπει να βελτιστοποιηθούν, έτσι ώστε να παρέχουν το υψηλότερο σήμα με τον ελάχιστο δυνατό θόρυβο. Εξαιτίας της γρήγορης και παροδικής φύσης των σημάτων, δεν μπορεί να εφαρμοστεί στο φούρνο γραφίτη ο υπολογισμός του μέσου όρου, όπως συμβαίνει στις τεχνικές της φλόγας. Συνεπώς, είναι απόλυτα αναγκαίο ένα χαμηλό επίπεδο θορύβου.

### **2.2.1 Λυχνίες**

Οι πιγές ακτινοβολίας (φωτός) που χρησιμοποιούνται στη φασματομετρία ατομικής απορρόφησης πρέπει να παρέχουν φωτεινά, σταθερά και στενά γραμμικά φάσματα των στοιχείων που πρόκειται να προσδιοριστούν. Παραδοσιακά χρησιμοποιούνται οι λυχνίες κοίλης καθόδου (HCLs-Hollow Cathode L amps) και λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (EDLs-Electrodeless Discharge Lamps).

### **2.2.2 Μήκος Κύματος**

Το αναλυτικό μήκος κύματος για ένα καθορισμένο στοιχείο είναι συχνά το ίδιο με αυτό που χρησιμοποιείται στις τεχνικές της φλόγας, όταν απαιτείται μέγιστη εναισθησία. Αν το ύψος της κορυφής απορρόφησης είναι πολύ μεγαλύτερο από 0.5 με τον μικρότερο κατάλληλο όγκο δείγματος, μπορεί να επιλεγεί ένα μήκος κύματος με λιγότερη εναισθησία αντί να γίνεται αραίωση του δείγματος. Ένας άλλος τρόπος για να μειωθεί το ύψος της κορυφής είναι να αυξηθεί το εύρος της κορυφής ελαττώνοντας τη θερμοκρασία της ατομοποίησης. Κατά αυτόν τον τρόπο, η ολοκληρωμένη απορρόφηση και η εναισθησία μπορούν να διατηρηθούν, ενώ μειώνεται το ύψος της κορυφής.

### **2.2.3 Ρύθμιση σχισμής (Slit)**

Η ρύθμιση της σχισμής (εισόδου της ακτινοβολίας στον φωτοπολλαπλασιαστή) για κάθε στοιχείο επιλέγεται έτσι ώστε να παρέχεται βέλτιστη αναλυτική εναισθησία με την καλύτερη αναλογία μεταξύ σήματος / θορύβου και

σωστή γραμμικότητα των καμπυλών βαθμονόμησης. Ρυθμίσεις της σχισμής πιο μεγάλες από τις προτεινόμενες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ελαττώσουν το επίπεδο του θορύβου, αλλά αυτό συχνά συνεπάγεται ελάττωση της ευαισθησίας και της γραμμικότητας. Η χρήση λυχνιών πολλαπλών στοιχείων μπορεί να παρουσιάσει φασματικές παρεμβολές, όταν συνδυασθεί η χρήση τους με αρκετά μεγαλύτερες σχισμές από τις προτεινόμενες. Στενότερες σχισμές μπορεί να αυξήσουν τη γραμμικότητα, όμως μειώνουν ταυτόχρονα την αναλογία σήματος / θορύβου.

## 2.3 *Αγωγοί γραφίτη*

### 2.3.1 *Μέγεθος και σχήμα*

Το μέγεθος και το σχήμα του εγκάρσια θερμαινόμενου ατομοποιητή γραφίτη (THGA), είναι αποτέλεσμα μακροχρόνιας ανάπτυξης, ώστε να πληρεί τόσο το στόχο της επίτευξης ομοιόμορφης κατανομής θερμοκρασίας κατά μήκος του γραφίτη, όσο και της ευκολίας στη χρήση. Οι αγωγοί γραφίτη καθώς και ολόκληρη η επίπεδη επιφάνεια κατασκευάζονται με μηχανική επεξεργασία ενός φασματικά καθαρού κομματιού ηλεκτρογραφίτη υψηλής πυκνότητας και στη συνέχεια επιστρώνονται με μια λεπτή στρώση πυρολυτικού γραφίτη.

### 2.3.2 *Επίστρωση με πυρολυτικό γραφίτη*

Ο ηλεκτρογραφίτης έχει μια τραχιά (πορώδη) επιφάνεια, η οποία επιτρέπει σε ορισμένα υλικά να διεισδύουν μέσα στο πλέγμα του και να αντιδρούν με το γραφίτη σε υψηλές θερμοκρασίες. Επίσης, επειδή σε αυτές τις υψηλές θερμοκρασίες ο ηλεκτρογραφίτης είναι πορώδης έναντι ουσιών που βρίσκονται σε αέρια μορφή η διάχυση των ατόμων του προς ανάλυση στοιχείου μέσα στο γραφίτη είναι υψηλή, γεγονός που μειώνει την ευαισθησία. Η λεπτή επίστρωση του πυρολυτικού γραφίτη δημιουργεί μια λεία και συμπαγή επιφάνεια, η οποία αποτρέπει τη διείσδυση στη μάζα του των συνυπαρχόντων ουσιών και μειώνει πολύ τη διάχυση των ουσιών αέριας μορφής κατά τη διάρκεια της ατομοποίησης.

Στοιχεία που σχηματίζουν καρβίδια ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες (για παράδειγμα: B, Mo, Ti, U, V, λανθανίδες κτλ) έχουν την τάση να συγκρατούνται από το πλέγμα του ηλεκτρογραφίτη και να αποδεσμεύονται μόνο σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Αντίθετα, διαπιστώθηκαν πολύ υψηλές ευαισθησίες και μειωμένα φαινόμενα μνήμης με τους επιστρωμένους με πυρολυτικό γραφίτη αγωγούς. Οι περισσότερες συνυπάρχουσες ουσίες προκαλούν λιγότερες παρεμβολές σε αυτούς τους αγωγούς διότι δεν συγκρατούνται ανάμεσα στις στρώσεις του γραφίτη κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης του δείγματος. Αυτό τυπικά αποτρέπει την απαίτηση για ομοιόμορφη σύσταση μεταξύ των πρότυπων και των προς μέτρηση διαλυμάτων, αλλά και την εφαρμογή της μεθόδου προσθήκης.

Οι επιστρωμένοι αγωγοί με πυρολυτικό γραφίτη έχουν πολύ μεγαλύτερη διάρκεια ζωής εξαιτίας της σχετικά αδιαπέραστης επιφάνειας τους. Ισχυρά οξειδωτικά ενός ηλεκτρογραφίτη τάχιστα. Για όλους τους παραπάνω λόγους, στο φούρνο με εγκάρσια θερμαινόμενο ατομοποιητή γραφίτη χρησιμοποιούνται μόνο οι επιστρωμένοι με πυρολυτικό γραφίτη αγωγοί, αφού αυτοί παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε όλες τις εφαρμογές.

### 2.3.3 Διάρκεια ζωής

Οι αγωγοί γραφίτη έχουν γενικά πολύ μεγάλη διάρκεια ζωής η οποία εκτείνεται από 50 μέχρι αρκετές εκατοντάδες προσδιορισμούς, γεγονός που εξαρτάται από το χρόνο και τη θερμοκρασία ατομοποίησης, τη ροή του αερίου και το είδος του δείγματος. Καθώς ο αγωγός παλιώνει, μεταβάλλεται το σχήμα της αναλυτικής κορυφής και θα πρέπει να αντικαθίσταται όταν η τιμή της ολοκληρωμένης απορρόφησης μειώνεται 20% έως 25% κάτω από την αρχική της τιμή. Επίσης, καθώς παλιώνει ο αγωγός ελαττώνεται η ακρίβεια των μετρήσεων.

Για μέγιστη διάρκεια ζωής πρέπει οι θερμοκρασίες ατομοποίησης να διατηρούνται όσο το δυνατόν πιο χαμηλές και οι χρόνοι όσο το δυνατόν πιο σύντομοι. Θερμοκρασίες ατομοποίησης υψηλότερες από 2550 °C και χρόνοι ατομοποίησης μεγαλύτεροι από 7 δευτερόλεπτα σπάνια δικαιολογούνται αναλυτικά. Οι πυρολυτικά επιστρωμένοι γραφίτες δεν πρέπει να αγγίζονται με γυμνά χέρια, αφού κάτι τέτοιο μπορεί να φθείρει την επιφάνεια τους και να ελαττώσει τη διάρκεια ζωής τους.

## **2.4 Αυτοματοποιημένη δειγματοληψία**

Η αυτοματοποιημένη εισαγωγή δείγματος υπερτερεί έναντι της χειρωνακτικής καθώς βελτιώνει σημαντικά τα αναλυτικά αποτελέσματα. Η χειρωνακτική δειγματοληψία με μικροσιφώνια μερικών μικρολίτρων και η τοποθέτηση του δείγματος μέσα σε μια σχετικά μικρή και σκοτεινή οπή είναι δύσκολη και εξαρτάται από την επιδεξιότητα του χειριστή. Όχι μόνον ο όγκος του δείγματος, αλλά και η θέση του σταγονιδίου του δείγματος μέσα στον αγωγό του γραφίτη επηρεάζει την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Όλες οι εταιρίες κατασκευής οργάνων προτείνουν τη χρήση αυτόματων δειγματοληπτών με το φούρνο γραφίτη.

## **2.5 Ψυκτικό υγρό**

Ο φούρνος χρησιμοποιεί ψυκτικό υγρό για να επαναφέρει τον αγωγό γραφίτη σε θερμοκρασία δωματίου γρήγορα προετοιμάζοντας τον για τον επόμενο προσδιορισμό. Για το σκοπό αυτό ένα κλειστό κύκλωμα ψυκτικού συστήματος διασφαλίζει την ομαλή λειτουργία του φούρνου γραφίτη ανεξάρτητα από την υδραυλική παροχή νερού. Οι θερμοκρασίες ξήρανσης είναι πιο εύκολο να αναπαραχθούν καθημερινά με τον τρόπο αυτό και επιπλέον δεν απαιτείται νερό για ψύξη.

## **2.6 Αδρανές αέριο**

Η αδρανής ατμόσφαιρα κατά την διάρκεια της ατομοποίησης του δείγματος είναι απαραίτητη προϋπόθεση για κάθε ανάλυση με φούρνο γραφίτη. Αδρανές αέριο κυκλοφορεί ταυτοχρόνως γύρω από τον αγωγό και διαμέσου του εσωτερικού του αγωγού. Χρησιμοποιούνται δυο ανεξάρτητα ελεγχόμενες ροές αέρα. Η εξωτερική ροή προστατεύει τον αγωγό από την περιβαλλοντική έκθεση, η οποία θα προκαλούσε σε υψηλές θερμοκρασίες διάσπαση των μορίων σε άτομα. Η εσωτερική ροή αερίου χρησιμοποιείται αναλυτικά για την απομάκρυνση των εξατμιζόμενων υποπροϊόντων.

Το συνήθως προτεινόμενο ως εξωτερικό προστατευτικό αέριο και ταυτόχρονα ως εσωτερικό αέριο καθαρισμού είναι αργό. Δεν αντιδρά με το γραφίτη ή με τα σχηματιζόμενα άτομα του προς ανάλυση στοιχείου. Η χρήση αζώτου ως αέριο καθαρισμού μπορεί να προκαλέσει απώλεια στην ευαισθησία για ορισμένα στοιχεία, όπως είναι το Al, εξαιτίας του σχηματισμού μονοκυανιούχων αλάτων. Ο γραφίτης μπορεί επίσης να αντιδράσει με το άζωτο, σχηματίζοντας κυανιούχα και κυανικά άλατα και έτσι να ελαττωθεί η διάρκεια ζωής του.

## 2.7 Βελτιστοποίηση του προγράμματος φουρνου

Το πρότυπο πρόγραμμα του φουρνου γραφίτη περιλαμβάνει συνήθως τα ακόλουθα σταδία:

- **Ξήρανση:** Κατά τη διάρκεια της ξήρανσης εξατμίζεται ο διαλύτης. Ο σκοπός της ξήρανσης είναι η εξάτμιση του διαλύτη από το δείγμα χωρίς πιτσίλισμα ή ήχο τριγμού. Το πιτσίλισμα του δείγματος, επειδή υποδηλώνει ότι ο φουρνος είναι πολύ ζεστός, μπορεί να προκαλέσει ανομοιόμορφες ή διπλές κορυφές, με αποτέλεσμα τη χαμηλή ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Για αυτό και συνιστάται μία θερμοκρασία ψυκτικού καθώς επίσης και θερμοκρασία ξήρανσης τυπικά μεταξύ 20°C και 40 °C και χρονική απόσταση 20 δευτερολέπτων μεταξύ των μετρήσεων.

Μια αντιπροσωπευτική ποσότητα 20 ml ενός υδατικού διαλύματος μπορεί να ξηρανθεί με μια συνδυασμένη ακολουθία αύξησης της θερμοκρασίας στους 110°C εντός 1s και χρόνο παραμονής 20s, που ακολουθείται από μια αύξηση της θερμοκρασίας στους 130 °C εντός 5s και χρόνο παραμονής 30s. Αυτή η διαδικασία αρχικά θερμαίνει την επίπεδη επιφάνεια και το διαλύτη σχεδόν στο σημείο βρασμού του διαλύτη και ακολουθεί μια αύξηση στους 130 °C, η οποία εύκολα και γρήγορα απομακρύνει τους ατμούς του διαλύτη από το σύστημα και εξασφαλίζει μια ομαλή και ομοιόμορφη ξήρανση.

Κατόπιν ελέγχεται η ξήρανση με την πλήρη απομάκρυνση του ατμού του διαλύτη από το φουρνο, παρακολουθώντας την συμπύκνωσή του με το μικρό πλαστικό οδοντιατρικό καθρέφτη που είναι τοποθετημένο υπό γωνία ανάμεσα

στους πόλους του μαγνήτη και την οπή έγχυσης του δείγματος. Η δημιουργία των ατμών πρέπει να ολοκληρώνεται 5-10 sec πριν το τέλος της ξήρανσης. Είναι δυνατόν να εμφανίζονται ατμοί του διαλύτη για 10 έως 15 sec.

Όσον αφορά τους όγκους του δείγματος αυτοί δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 20 μl και θα πρέπει όσο είναι δυνατόν να διατηρούνται σταθεροί.

Όταν χρησιμοποιείται η διαδοχική ξήρανση, είναι επιπλέον χρήσιμο να ενεργοποιούνται από το δείγμα οι συνυπάρχουσες ουσίες. Όταν χρησιμοποιούνται μεγαλύτεροι όγκοι δείγματος τότε θα υπάρξει αναλογική αύξηση της ποσότητας των συνυπαρχόντων ουσιών που εναποτίθενται στο φούρνο. Αυτό πιθανώς θα αυξήσει το σήμα του υποβάθρου, απαιτώντας έτσι τη χρησιμοποίηση του διορθωτή Zeeman.

- **Πυρόλυση:** Ο σκοπός της θερμικής πυρόλυσης είναι η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη απομάκρυνση των συνυπαρχόντων ουσιών πριν την ατομοποίηση. Ο τροποποιητής σήματος συνυπαρχόντων ουσιών χρησιμοποιείται για τη σταθεροποίηση του προς ανάλυση στοιχείου ή για τη διευκόλυνση της απομάκρυνσης των συνυπαρχόντων συστατικών. Έτσι ελαττώνεται η πιθανότητα των χημικών παρεμβολών και μειώνεται το μέγεθος του σήματος υποβάθρου.
- **Ατομοποίηση:** Στο στάδιο αυτό, το δείγμα σχηματίζει ένα ποσοστό ατόμων στην κατεύθυνση της ακτίνας της ακτινοβολίας.
- **Καθαρισμός:** Ο καθαρισμός σε υψηλή θερμοκρασία μετά την ατομοποίηση προετοιμάζει το φούρνο για τα δείγματα που ακολουθούν.

Κάθε στάδιο θα πρέπει να βελτιστοποιηθεί ανάλογα με το προσδιοριζόμενο στοιχείο και τις συνυπάρχουσες ουσίες. Ωστόσο, πριν τον προσδιορισμό οποιουδήποτε δείγματος, προτείνεται ο προσδιορισμός ενός υδατικού προτύπου διαλύματος για να ελεγχθεί η λειτουργία του οργάνου. Συχνά, παράμετροι όπως είναι οι λυχνίες, η διαδικασία βελτιστοποίηση του γραφίτη, η ευθυγράμμιση του φούρνου κ.α. μπορεί να χρειαστεί να ρυθμιστούν.

Συνοπτικά, η διαδικασία περιγράφεται παρακάτω, στον Πίνακα 4.2, όπου :

**<sup>1</sup>Διάρκεια ανόδου της θερμοκρασίας (Ramp Time):** Είναι ο χρόνος σταδιακής ανόδου της θερμοκρασίας σε μια συγκεκριμένη τιμή.

**<sup>2</sup>Χρόνος παραμονής (Hold Time):** Είναι ο χρόνος έκθεσης του δείγματος σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία.

**Πίνακας 4.2: Πρόγραμμα φούρνου για τον έλεγχο των οργάνων**

Βήμα	Θερμ/σία	Διάρκεια	Χρόνος	Ροή Αερίου
	(°C)	Ανόδου της Παραμονής <sup>2</sup>	Θερ/σίας <sup>1</sup> (s)	(ml/min)
Ξήρανση 1	110	1	20	250
Ξήρανση 2	130	5	30	250
Πυρόλυση		10	20	250
Ατομοποίηση*		0	5	0
Καθαρισμός	2400	1	2	250

\* Οι θερμοκρασίες αυτές λαμβάνονται για κάθε στοιχείο απ' το εγχειρίδιο λειτουργίας του οργάνου.

Όσον αφορά τη Διάρκεια Ανόδου της Θερμοκρασίας κατά την ξήρανση, αν παρατηρηθεί αύξηση της θερμοκρασίας θα πρέπει αυτή να είναι σταδιακή διότι μια απότομη άνοδος αυτής μπορεί να προκαλέσει πιτσίλισμα. Επαρκές χρονικό διάστημα θεωρείται το 1 με 5 sec.

## **Ε. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.**

### **1. ΣΥΛΛΟΓΗ – ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**

Τα δείγματα πόσιμου νερού ελήφθησαν από 15 αυτόνομα δίκτυα ύδρευσης οικισμών που ανήκουν στους Δήμους Τρικκαίων, Εστιαιώτιδας, Παληοκάστρου, Παραληθαίων, Γόμφων, Πύλης και Πιαλείων του Νομού Τρικάλων. Με βάση το όνομα του κάθε οικισμού, έγινε η κωδικοποίηση των ληφθέντων δειγμάτων, που δίνεται παρακάτω στον αντίστοιχο πίνακα. Η διαδικασία δειγματοληψίας, ειδικά ομοιογενών υλικών όπως είναι το νερό που προέρχεται από δίκτυο ύδρευσης πόλεων, είναι σχετικά απλή.

Η συλλογή του κάθε δείγματος έγινε σε πλαστικές φιάλες των 500 ml, αφού αυτά είχαν ξεπλυθεί προηγουμένως με απεσταγμένο νερό και τουλάχιστον 3 φορές με το δείγμα. Η ποσότητα δείγματος νερού που ελήφθη είναι ίδια για όλα τα δείγματα, περίπου 500 ml. Από κάθε αυτόνομο δίκτυο ύδρευσης οικισμού συλλέχθηκαν 3 δείγματα από διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας (π.χ. σπίτι, καφενείο κλπ.). Συνολικά, συγκεντρώθηκαν 45 δείγματα από 15 διαφορετικά αυτόνομα δίκτυα των οικισμών. Μετά την δειγματοληψία τα δείγματα διατηρήθηκαν προσωρινά σε ψυγείο, σε θερμοκρασίες 3 - 4 °C, όπου και παρέμειναν μέχρι να μεταφερθούν στο εργαστήριο.

Αμέσως μετά την μεταφορά των δειγμάτων νερού στο εργαστήριο, τα δείγματα οξινίστηκαν με διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος 69%, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του δείγματος νερού σε  $\text{HNO}_3$  να είναι 0,2% v/v. Πιο συγκεκριμένα, μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL προστέθηκαν περίπου 10 mL δείγματος νερού. Κατόπιν, με τη βοήθεια αυτόματης πιπέτας, μεταφέρθηκαν στη φιάλη 0,1 mL διαλύματος πυκνού νιτρικού οξέος 69%, και τέλος η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με το δείγμα νερού. Ακολούθησε ανακίνηση της φιάλης και μεταφορά του περιεχομένου της σε πλαστικά φιαλίδια των 100 mL. Τα οξινισμένα αυτά δείγματα χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του Pb, του Fe και του As.

**Πίνακας 5.1 Δειγματοληψία**

α/α	Δήμος	Οικισμός	Σημείο Δειγματοληψίας	Κωδικός Δείγματος
1	Τρικκαίων	Τρίκαλα	Κρεοπωλείο	ΤΡΙΚ 1
2	Τρικκαίων	Τρίκαλα	Καφενείο	ΤΡΙΚ 2
3	Τρικκαίων	Τρίκαλα	Σπίτι	ΤΡΙΚ 3
4	Εστιαιώτιδας	Μεγαλοχώρι	Βενζινάδικο	ΜΕΓ 4
5	Εστιαιώτιδας	Μεγαλοχώρι	Κρεοπωλείο	ΜΕΓ 5
6	Εστιαιώτιδας	Μεγαλοχώρι	Ζαχαροπλαστείο	ΜΕΓ 6
7	Παληοκάστρου	Ζηλευτή	Καφενείο	ΖΗΛ 7
8	Παληοκάστρου	Ζηλευτή	Καφενείο	ΖΗΛ 8
9	Παληοκάστρου	Ζηλευτή	Μεζεδοπωλείο	ΖΗΛ 9
10	Παληοκάστρου	Αρδάνι	Βενζινάδικο	ΑΡΔ 10
11	Παληοκάστρου	Αρδάνι	Ψητοπωλείο	ΑΡΔ 11
12	Παληοκάστρου	Αρδάνι	Βρύση	ΑΡΔ 12
13	Παραληθαίων	Πλάτανος	Βρύση	ΠΛΑ13
14	Παραληθαίων	Πλάτανος	Σπίτι	ΠΛΑ14
15	Παραληθαίων	Πλάτανος	Βρύση	ΠΛΑ15
16	Παραληθαίων	Ρίζωμα	Καφενείο	ΡΙΖ 16
17	Παραληθαίων	Ρίζωμα	Βρύση	ΡΙΖ 17
18	Παραληθαίων	Ρίζωμα	Σπίτι	ΡΙΖ 18
19	Παραληθαίων	Ράξα	Ουζερί	ΡΑΞ 19
20	Παραληθαίων	Ράξα	Βρύση	ΡΑΞ 20
21	Παραληθαίων	Ράξα	Ψηταριά	ΡΑΞ 21
22	Γόμφων	Πηγή	Ταβέρνα	ΠΗΓ 22
23	Γόμφων	Πηγή	Καφετέρια	ΠΗΓ 23
24	Γόμφων	Πηγή	Αναψυκτήριο	ΠΗΓ 24
25	Γόμφων	Λυγαριά	Ψηταριά	ΛΥΓ 25
26	Γόμφων	Λυγαριά	Βρύση	ΛΥΓ 26
27	Γόμφων	Λυγαριά	Καφετέρια	ΛΥΓ 27
28	Γόμφων	Γόμφοι	Ψηταριά	ΓΟΜ 28
29	Γόμφων	Γόμφοι	Καφετέρια	ΓΟΜ 29
30	Γόμφων	Γόμφοι	Καφέ	ΓΟΜ 30
31	Γόμφων	Παλαιομ/στηρο	Καφέ	ΠΑΛ 31
32	Γόμφων	Παλαιομ/στηρο	Σπίτι	ΠΑΛ 32
33	Γόμφων	Παλαιομ/στηρο	Καφετέρια	ΠΑΛ 33
34	Πύλης	Πύλη	Ψηταριά	ΠΥΛ 34
35	Πύλης	Πύλη	Ζαχαροπλαστείο	ΠΥΛ 35
36	Πύλης	Πύλη	Ξενοδοχείο	ΠΥΛ 36
37	Πύλης	Δούσικο	Μίνι-μάρκετ	ΔΟΥΣ 37
38	Πύλης	Δούσικο	Καφενείο	ΔΟΥΣ 38
39	Πύλης	Δούσικο	Ψηταριά	ΔΟΥΣ 39
40	Πιαλείων	Φιλύρα	Κρεοπωλείο	ΦΙΛ 40
41	Πιαλείων	Φιλύρα	Καφενείο	ΦΙΛ 41
42	Πιαλείων	Φιλύρα	Καφενείο	ΦΙΛ 42
43	Πιαλείων	Φήκη	Ταβέρνα	ΦΗΚ43
44	Πιαλείων	Φήκη	Καφενείο	ΦΗΚ44
45	Πιαλείων	Φήκη	Γυράδικο	ΦΗΚ45

Ειδικά για τον προσδιορισμό του Mn, αμέσως μετά την μεταφορά των δειγμάτων νερού στο εργαστήριο, τα δείγματα νερού οξινίστηκαν με διάλυμα πυκνού νιτρικού οξέος 69%, έτσι ώστε η τελική συγκέντρωση του δείγματος νερού σε HNO<sub>3</sub> να είναι 1% v/v. Πιο συγκεκριμένα, μέσα σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL προστέθηκαν περίπου 10 mL δείγματος νερού. Κατόπιν, με τη βοήθεια αυτόματης πιπέτας, μεταφέρθηκαν στη φιάλη 0,5 mL διαλύματος πυκνού νιτρικού οξέος 69%, και τέλος η φιάλη συμπληρώθηκε μέχρι τη χαραγή με το δείγμα νερού. Ακολούθησε ανακίνηση της φιάλης και μεταφορά του περιεχομένου της σε πλαστικά φιαλίδια των 50 mL. Όλα τα φιαλίδια αποθηκεύτηκαν σε ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους.

Στον πίνακα δίνεται η κωδικοποίηση των δειγμάτων νερού, με βάση τον οικισμό από τον οποίον προέρχονται, καθώς και ο αντίστοιχος Δήμος και τα σημεία δειγματοληψίας του νερού.

## 2. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ Pb, Mn, Fe, As ΣΕ ΠΟΣΙΜΑ ΝΕΡΑ ΤΟΥ Ν. ΤΡΙΚΑΛΩΝ

### 2.1 Συσκευές - όργανα

Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης M Series-Solaar AA System του οίκου Thermo Electron Corporation (Cambridge, UK) με φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη, συνδεδεμένο με φούρνο Zeeman GF95Z και με αυτόματο δειγματολήπτη FS95. Χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες λάμπες κοίλης καθόδου (hollow cathode lamps) του οίκου Thermo Electron Corporation:

- λάμπα Pb των 10 mA για τον προσδιορισμό του μολύβδου
- λάμπα As των 12 mA για τον προσδιορισμό του αρσενικού
- λάμπα Cu/Fe/Mn/Zn των 10 mA για τον προσδιορισμό του σιδήρου και του μαγγανίου

Η συσκευή ατομικής απορρόφησης συνδεόταν με ηλεκτρονικό υπολογιστή, εφοδιασμένο με κατάλληλο λογισμικό (Solaar Series Software, 2003) για τις ρυθμίσεις του οργάνου και την καταγραφή των αποτελεσμάτων.

Για την παραγωγή νερού υψηλής καθαρότητας και αγωγιμότητας 0,055 μS/cm χρησιμοποιήθηκε συσκευή υπερκάθαρου νερού SG Ultra Clear TWF UV του οίκου SG Wasseraufbereitung und Regenerierstation GmbH (Barsbüttel, Germany).

## 2.2 Αναλυτική μέθοδος φασματοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης

Τοποθετήθηκε η λάμπα κοίλης καθόδου (hollow cathode lamp) για το αντίστοιχο μέταλλο και στη συνέχεια επιλέχθηκε μέσω του υπολογιστή η κατάλληλη μέθοδος, το πρόγραμμα θέρμανσης, η σειρά της ανάλυσης και οι υπόλοιπες παράμετροι για τον προσδιορισμό του αντίστοιχου στοιχείου. Με την έναρξη της ανάλυσης ο αυτόματος δειγματολήπτης λαμβάνει ποσότητα 20 μL από το δείγμα Blank και την εγχύει στο γραφίτη, μέσω του οποίου διέρχεται η ακτινοβολία από τη λάμπα καθόδου. Τότε λαμβάνει χώρα αυτόματα, το πρόγραμμα θέρμανσης του φούρνου γραφίτη, το οποίο διεξάγεται σε 4 στάδια, ενώ αδρανές φέρον αέριο αργό ρέει μέσα από το γραφίτη και παρασύρει τα ανεπιθύμητα συστατικά. Στο τρίτο κρίσιμο στάδιο της ατομοποίησης η ροή του αερίου διακόπτεται αυτόματα, ενώ εφαρμόζεται η μέγιστη και βέλτιστη ισχύς, ούτως ώστε να επιτευχθεί ή ατομοποίηση του προσδιοριζόμενου συστατικού. Δημιουργείται ένα νέφος ατόμων, που είναι υπεύθυνο για την ατομική απορρόφηση. Το σήμα μεταφέρεται και καταγράφεται στον υπολογιστή. Τέλος ο γραφίτης καθαρίζεται αυτόματα, ενώ και το ακροφύσιο του δειγματολήπτη ξεπλένεται, ούτως ώστε να λάβει το επόμενο δείγμα. Κατόπιν, ο δειγματολήπτης λαμβάνει και εγχύει στο γραφίτη διαδοχικά 20 μL από το κάθε πρότυπο διάλυμα και στη συνέχεια 20 μL από το κάθε δείγμα νερού. Επαναλαμβάνεται η διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω. Το διάλυμα Blank, το κάθε πρότυπο διάλυμα και το κάθε δείγμα αναλύθηκαν εις διπλούν.

Ειδικά για τον προσδιορισμό του As έγινε προσθήκη σε όλα τα διαλύματα ενός διαλύματος τροποποιητή σήματος [Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 9H<sub>2</sub>O σε HNO<sub>3</sub> 0,5N] και η παραπάνω διαδικασία διαφοροποιείται ως εξής:

Ο αυτόματος δειγματολήπτης αντί για 20 μL διαλύματος Blank (πρότυπο άγνωστο δείγμα), λαμβάνει και εγχύει στον γραφίτη κάθε φορά από 15 μL διαλύματος του τροποποιητή σήματος και 15 μL του αντίστοιχου εξεταζόμενου διαλύματος Blank (πρότυπο άγνωστο δείγμα).

## 2.3 Προσδιορισμός μολύβδου (Pb)

### 2.3.1. Αντιδραστήρια – Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

Χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- Πυκνό πρότυπο διάλυμα μολύβδου συγκέντρωσης  $1,000 \pm 0,002 \text{ gPb/L}$  [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  διαλυμένο σε  $\text{HNO}_3$  0,5N] για ατομική απορρόφηση της εταιρίας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain).
- Πυκνό νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) 69% HIPERPUR, υψηλής καθαρότητας, της εταιρίας Panreac Quimica SA.

Από το πυκνό πρότυπο διάλυμα  $1\text{g Pb/L}$  παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραίωσεις τα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 0,5, 0,8, 1, 2 και  $3 \mu\text{gPb/L}$ . Ως διαλύτης αραίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v.

Συγκεκριμένα,  $1 \text{ mL}$  διαλύματος  $1\text{g Pb/L}$  αραίωθηκε σε τελικό όγκο  $100 \text{ mL}$  (διάλυμα stock).  $1 \text{ mL}$  του διαλύματος stock, συγκέντρωσης  $10 \text{ mg Pb/L}$ , αραίωθηκε σε τελικό όγκο  $100 \text{ mL}$  (ενδιάμεσο διάλυμα).

Από το ενδιάμεσο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης  $0,1 \text{ mg Pb/L}$ , παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεως 0,5, 0,8, 1, 2 και  $3 \mu\text{gPb/L}$ , μεταφέροντας αντίστοιχα 0,5, 0,8, 1, 2 και  $3 \text{ mL}$  ενδιαμέσου διαλύματος Pb σε ογκομετρικές φιάλες των  $100 \text{ mL}$  και συμπληρώνοντας τις φιάλες αυτές μέχρις όγκου με το διαλύτη αραίωσης.

### 2.3.2. Πειραματικές συνθήκες

Στις κατάλληλες θέσεις του περιστρεφόμενου υποδοχέα δειγμάτων (carousel) του αυτόματου δειγματολήπτη τοποθετήθηκαν στους αντίστοιχους πλαστικούς περιέκτες:

- πρότυπα διαλύματα μολύβδου συγκεντρώσεων 0,5, 0,8, 1, 2 και  $3 \mu\text{g Pb/L}$  διαλυμένα σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,5% v/v,
- διάλυμα Blank (τυφλού προσδιορισμού), το οποίο ήταν διάλυμα  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v,
- τα οξινισμένα με  $\text{HNO}_3$  δείγματα νερού.

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του Pb και επιλέχθηκαν μέσω του προγράμματος του ηλεκτρονικού υπολογιστή του οργάνου δίνονται παρακάτω:

### **Πίνακας 5.2. Συνθήκες προσδιορισμού του Pb**

Μήκος κύματος (nm):	217,0
Ποσοστό (%) ρεύματος λάμπας Pb:	90
Χαμηλήσχισμή (bandpass)(nm):	0,5
Τύπος σήματος (signal):	Υψος κορυφής (transient height)
Διόρθωση σήματος υποβάθρου:	Χρήση φούρνου Zeeman
Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C):	800
Θερμοκρασία ατομοποίησης (°C):	1200
Εγχυόμενος όγκος δείγματος:	20 μL
Τύπος γραφίτη	Normal Electrographite Cuvette

Το πρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη για τον προσδιορισμό του Pb δίνεται στον παρακάτω Πίνακα:

### **Πίνακας 5.3. Πρόγραμμα λειτουργίας φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη**

Στα -διο	Διαδικασία Ηλεκτροθερμικής Ατομοποίησης	Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Ανύψωσης Θερμοκρασίας (Ramp, °C/s)	Χρόνος Παραμονής (Time, sec)	Ροή αερίου αργού (L/min)
1º	Ξήρανση δείγματος	100	10	30	0,2
2º	Απανθράκωση υποστρώματος δείγματος	800	150	20	0,2
3º	Ατομοποίηση	1200	0	3	0
4º	Καθαρισμός γραφίτη	2500	0	3	0,2

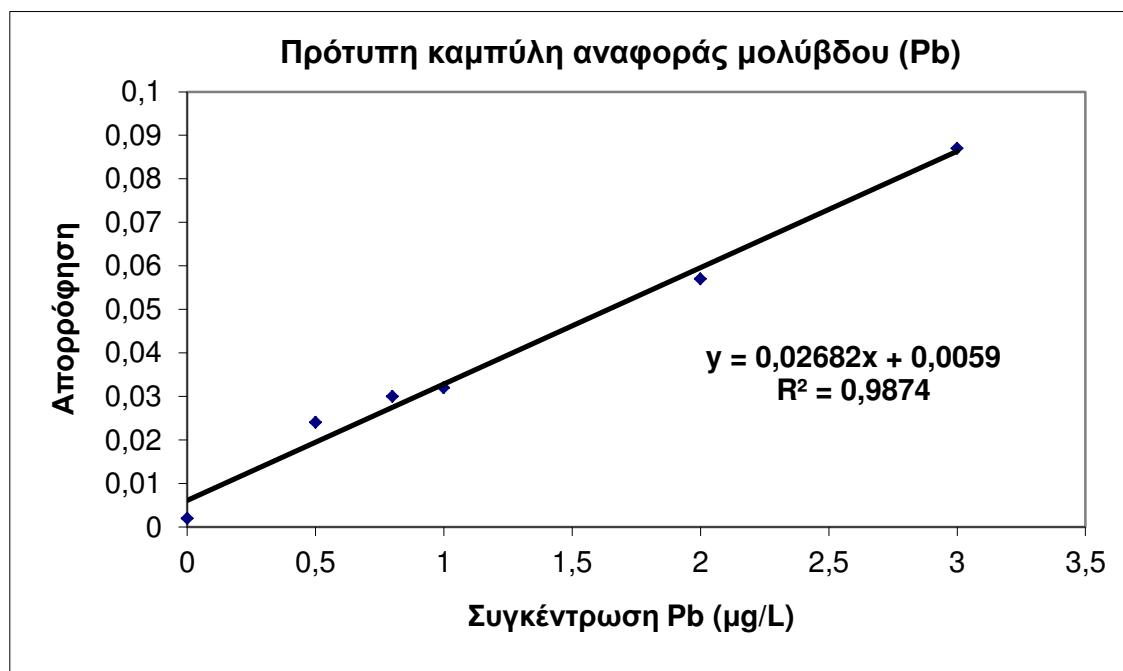
*Διάρκεια προγράμματος θέρμανσης: 70,7 sec*

Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του Pb, για να προκύψει η καμπύλη αναφοράς.

**Πίνακας 5.4 Τιμές Απορροφήσεων από τα πρότυπα διαλύματα του Pb**

Συγκέντρωση Pb ( $\mu\text{g/L}$ )	Απορρόφηση
0,000	0,002
0,500	0,024
0,800	0,030
1,000	0,032
2,000	0,057
3,000	0,087

Με βάση τις παραπάνω μετρήσεις των προτύπων διαλυμάτων προκύπτει η παρακάτω καμπύλη αναφοράς του Pb :



Από την καμπύλη αναφοράς του μολύβδου, προκύπτει η παρακάτω μαθηματική εξίσωση της ευθείας του νόμου του Beer, με τη βοήθεια της οποίας υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις του Pb στα áγνωστα διαλύματα:

$$y = 0,02682 x + 0,0059, \quad R^2 = 0,9874$$

Η μέθοδος ανάλυσης αξιολογήθηκε ως ικανοποιητικά επαναλήψιμη (% RSD<10%), μετά από δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου, η οποία έγινε σε τυχαίο δείγμα πόσιμου νερού ( $C \pm \% \text{ RSD}$  ή  $\text{CV\%} = 0,340 \pm 7,6\%, n=6$ , όπου  $C$  ο μέσος όρος της συγκέντρωσης Pb ( $\mu\text{g/L}$ ) του δείγματος νερού,  $\%RSD$  ή  $CV\%$  η % σχετική τυπική απόκλιση και  $n$  ο αριθμός των επαναλήψεων της ανάλυσης).

## 2.4 Προσδιορισμός μαγγανίου (Mn)

### 2.4.1. Αντιδραστήρια – Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

Χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- Πυκνό πρότυπο διάλυμα μαγγανίου (Mn) συγκέντρωσης  $1,000 \pm 0,002 \text{ g/L}$  [ $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  διαλυμένο σε  $\text{HNO}_3$  1N] για ατομική απορρόφηση της εταιρίας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain).
- Πυκνό νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) 69% HIPERPUR, υψηλής καθαρότητας, της εταιρίας Panreac Quimica SA.

Από το πυκνό πρότυπο διάλυμα  $1\text{g Mn/L}$  παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις τα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων  $0,5, 1, 2, 3$  και  $4 \text{ mg Mn/L}$ . Ως διαλύτης αραίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{HNO}_3$  1 % v/v.

Συγκεκριμένα,  $1 \text{ mL}$  διαλύματος  $1\text{g Mn/L}$  αραιώθηκε σε τελικό όγκο  $100 \text{ mL}$  (διάλυμα stock).  $1 \text{ mL}$  του διαλύματος stock, συγκέντρωσης  $10 \text{ mg Mn/L}$ , αραιώθηκε σε τελικό όγκο  $100 \text{ mL}$  (ενδιάμεσο διάλυμα).

Από το ενδιάμεσο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης  $0,1\text{mg Mn/L}$ , παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεως  $0,5, 1, 2, 3$  και  $4 \text{ mg Mn/L}$  μεταφέροντας αντίστοιχα  $0,5, 1, 2, 3$  και  $4 \text{ mL}$  ενδιαμέσου διαλύματος Mn σε ογκομετρικές φιάλες των  $100 \text{ mL}$  και συμπληρώνοντας τις φιάλες αυτές μέχρις όγκου με το διαλύτη αραίωσης.

#### 2.4.2. Πειραματικές συνθήκες

Στις κατάλληλες θέσεις του περιστρεφόμενου υποδοχέα δειγμάτων (carousel) του αυτόματου δειγματολήπτη τοποθετήθηκαν στους αντίστοιχους πλαστικούς περιέκτες:

- πρότυπα διαλύματα μαγγανίου συγκεντρώσεων 0,5, 1, 2, 3 και 4  $\mu\text{g Mn/L}$  διαλυμένα σε διάλυμα νιτρικού οξέος 1% v/v,
- διάλυμα Blank (τυφλού προσδιορισμού), το οποίο ήταν διάλυμα  $\text{HNO}_3$  1% v/v (μεταφορά 10 mL διαλύματος νιτρικού οξέος 65% σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, που περιέχει μικρή ποσότητα υπερκάθαρου νερού και πλήρωση της φιάλης με υπερκάθαρο νερό μέχρι τη χαραγή)
- τα οξινισμένα με  $\text{HNO}_3$  δείγματα νερού. Ως διαλύτης αραίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{HNO}_3$  1% v/v.

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του Mn και επιλέχθηκαν μέσω του προγράμματος του ηλεκτρονικού υπολογιστή του οργάνου δίνονται παρακάτω:

#### 5.5 Συνθήκες προσδιορισμού του Mn

Μήκος κύματος (nm):	279,5
Ποσοστό (%) ρεύματος λάμπας Mn:	80
Χαμηλήσχισμή (bandpass) (nm):	0,2
Τύπος σήματος (signal):	Ύψος κορυφής (transient height)
Διόρθωση σήματος υποβάθρου:	Χρήση φούρνου Zeeman
Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C):	900
Θερμοκρασία ατομοποίησης (°C):	1800
Εγχυόμενος όγκος δείγματος:	20 $\mu\text{L}$
Τύπος γραφίτη	Extended Lifetime Cuvette (ELC)

Το πρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη για τον προσδιορισμό του Mn δίνεται στον παρακάτω Πίνακα:

#### **Πίνακας 5.6 Πρόγραμμα λειτουργίας φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη**

Στάδιο	Διαδικασία Ηλεκτροθερμικής Ατομοποίησης	Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Ανύψωσης Θερμοκρασίας (Ramp, °C/s)	Χρόνος Παραμονής (Time, sec)	Ροή αερίου αργού (L/min)
1º	Ξήρανση δείγματος	100	10	30	0,2
2º	Απανθράκωση υποστρώματος δείγματος	900	150	20	0,2
3º	Ατομοποίηση	1800	0	3	0
4º	Καθαρισμός γραφίτη	2500	0	3	0,2

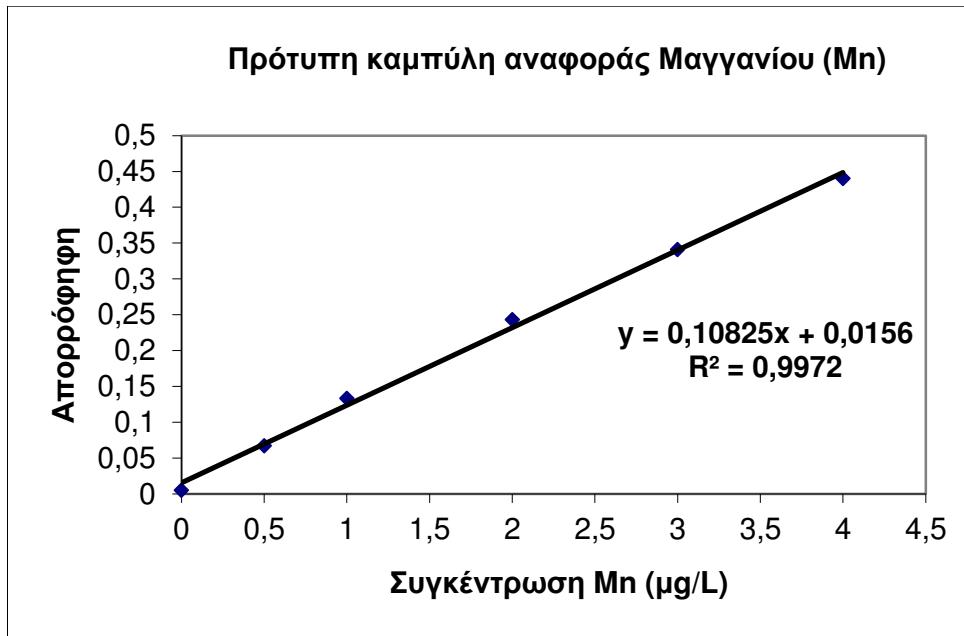
*Διάρκεια προγράμματος θέρμανσης: 71,3 sec*

Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του Mn, για να προκύψει η καμπύλη αναφοράς.

#### **Πίνακας 5.7 Τιμές Απορροφήσεων από τα πρότυπα διαλύματα του Mn**

Συγκέντρωση Mn (µg/L)	Απορρόφηση
0,000	0,005
0,500	0,067
1,000	0,133
2,000	0,243
3,000	0,341
4,000	0,440

Με βάση τις παραπάνω μετρήσεις των προτύπων διαλυμάτων προκύπτει η παρακάτω καμπύλη αναφοράς του Mn:



Από την καμπύλη αναφοράς του μαγγανίου, προκύπτει η παρακάτω μαθητική εξίσωση της ευθείας του νόμου του Beer, με τη βοήθεια της οποίας υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις του Mn στα áγνωστα διαλύματα:

$$y = 0,10825 x + 0,0156, \quad R^2 = 0,9972$$

Η μέθοδος ανάλυσης αξιολογήθηκε ως αρκετά επαναλήψιμη (% RSD < 5%), μετά από δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου, η οποία έγινε σε τυχαίο δείγμα πόσιμου νερού ( $C \pm \% \text{ RSD}$  ή  $\text{CV}\% = 0,864 \pm 1,3\%$ ,  $n=6$ , όπου  $C$  ο μέσος όρος της συγκεντρωσης Mn (μg/L) του δείγματος νερού,  $\% \text{RSD}$  ή  $\text{CV}\%$  η % σχετική τυπική απόκλιση και  $n$  ο αριθμός των επαναλήψεων της ανάλυσης).

## 2.5 Προσδιορισμός σιδήρου (Fe)

### 2.5.1. Αντιδραστήρια – Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

Χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- Πυκνό πρότυπο διάλυμα σιδήρου (Fe) συγκέντρωσης  $1,000 \pm 0,002 \text{ g/L}$   $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  διαλυμένο σε  $\text{HNO}_3$  0,5N] για ατομική απορρόφηση της εταιρίας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain).

- Πυκνό νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) 69% HIPERPUR, υψηλής καθαρότητας, της εταιρίας Panreac Quimica SA.

Από το πυκνό πρότυπο διάλυμα 1g Fe/L παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 8  $\mu\text{g}$  Fe/L. Ως διαλύτης αραίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v.

Συγκεκριμένα, 1 mL διαλύματος 1g Fe/L αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL (διάλυμα stock). 1 mL του διαλύματος stock, συγκέντρωσης 10 mg Fe/L, αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL (ενδιάμεσο διάλυμα).

Από το ενδιάμεσο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης 0,1mg Fe/L, παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 8  $\mu\text{g}$  Fe/L, μεταφέροντας αντίστοιχα 1, 2, 4, 6 και 8 mL ενδιαμέσου διαλύματος Fe σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL και συμπληρώνοντας τις φιάλες αυτές μέχρις όγκου με το διαλύτη αραίωσης.

#### *2.5.2. Πειραματικές συνθήκες*

Στις κατάλληλες θέσεις του περιστρεφόμενου υποδοχέα δειγμάτων (carousel) του αυτόματου δειγματολήπτη τοποθετήθηκαν στους αντίστοιχους πλαστικούς περιέκτες:

- πρότυπα διαλύματα σιδήρου συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 8  $\mu\text{g}$  Fe/L διαλυμένα σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,2% v/v (μεταφορά 2 mL διαλύματος νιτρικού οξέος 69% σε ογκομετρική φιάλη των 1000 mL, που περιέχει μικρή ποσότητα υπερκάθαρου νερού και πλήρωση της φιάλης με υπερκάθαρο νερό μέχρι τη χαραγή).
- διάλυμα Blank (τυφλού προσδιορισμού), το οποίο ήταν διάλυμα  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v,
- τα οξινισμένα με  $\text{HNO}_3$  δείγματα νερού ή δείγματα. Ως διαλύτης αραίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v.

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του Fe και επιλέχθηκαν μέσω του προγράμματος του ηλεκτρονικού υπολογιστή του οργάνου δίνονται παρακάτω:

### 5.8 Πίνακας προσδιορισμού του Fe

Μήκος κύματος (nm):	248,3
Ποσοστό (%) ρεύματος λάμπας Fe:	100
Χαμηλήσχισμή (bandpass)(nm):	0,2
Τύπος σήματος (signal):	Υψος κορυφής (transient height)
Διόρθωση σήματος υποβάθρου:	Χρήση φούρνου Zeeman
Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C):	1100
Θερμοκρασία ατομοποίησης (°C):	2100
Εγχυόμενος όγκος δείγματος:	20 μL
Τύπος γραφίτη	Extended Lifetime Cuvette (ELC)

Το πρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη για τον προσδιορισμό του Fe δίνεται στον παρακάτω Πίνακα:

### Πίνακας 5.9 Πρόγραμμα λειτουργίας φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη

Στάδιο	Διαδικασία Ηλεκτροθερμικής Ατομοποίησης	Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Ανύψωσης Θερμοκρασίας (Ramp, °C/s)	Χρόνος Παραμονής (Time, sec)	Ροή αερίου αργού (L/min)
1 <sup>o</sup>	Ξήρανση δείγματος	100	10	30	0,2
2 <sup>o</sup>	Απανθράκωση υποστρώματος δείγματος	1100	150	20	0,2
3 <sup>o</sup>	Ατομοποίηση	2100	0	3	0
4 <sup>o</sup>	Καθαρισμός γραφίτη	2500	0	3	0,2

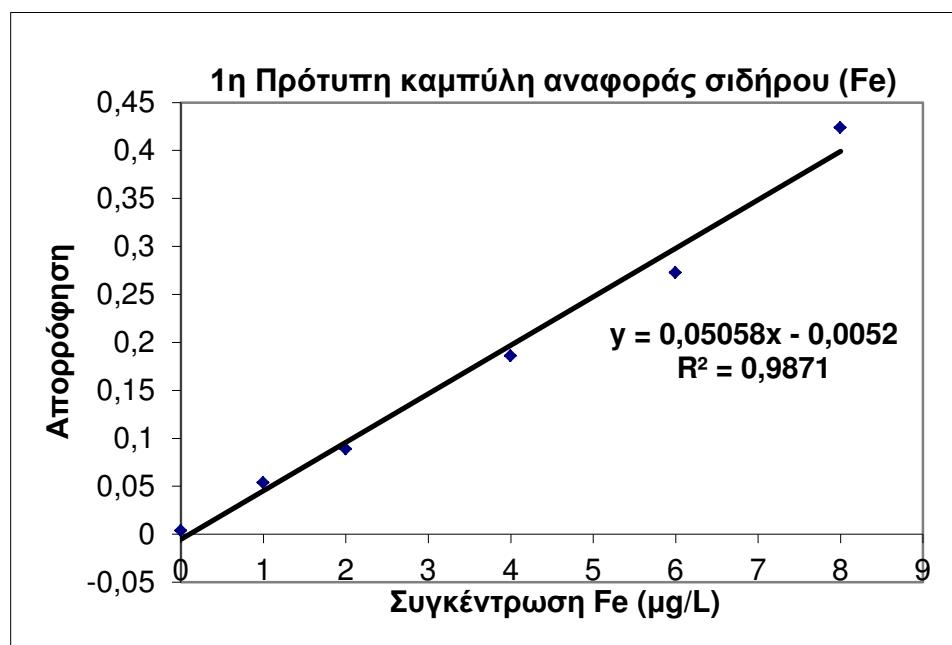
Διάρκεια προγράμματος θέρμανσης: 72,7 sec

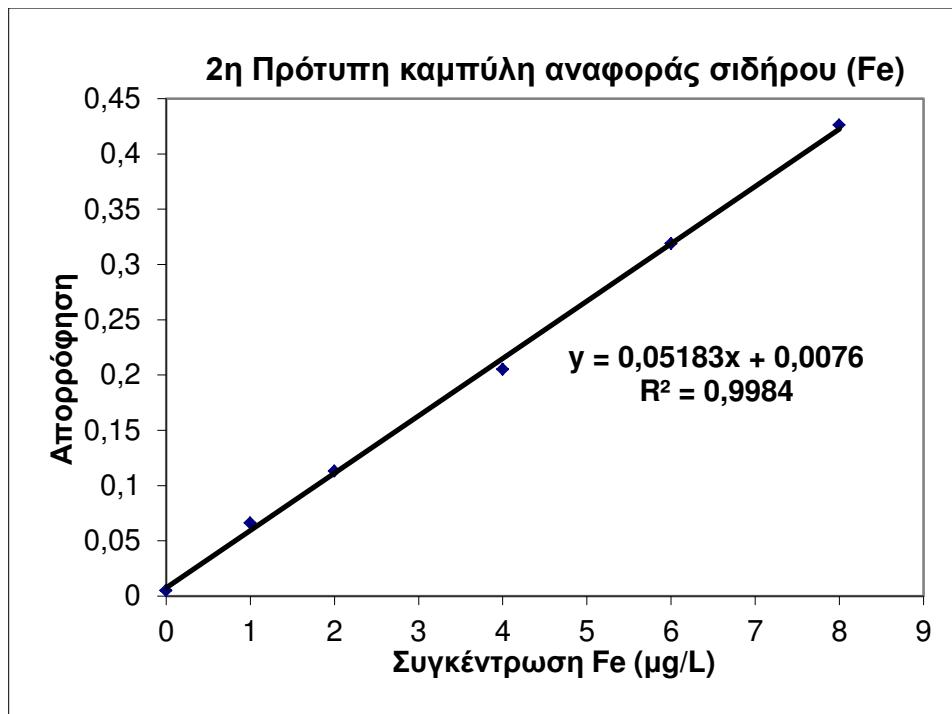
Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του Fe, για να προκύψουν οι δύο καμπύλες αναφοράς. Κατασκευάστηκαν δύο καμπύλες, διότι οι μετρήσεις των δειγμάτων έγιναν χωριστά.

**Πίνακας 5.10 Τιμές Απορροφήσεων από τα πρότυπα διαλύματα του Fe**

Συγκέντρωση Fe ( $\mu\text{g/L}$ )	Απορρόφηση	
	1 <sup>η</sup> καμπύλη	2 <sup>η</sup> καμπύλη
0,000	0,004	0,005
1,000	0,054	0,066
2,000	0,089	0,113
4,000	0,186	0,205
6,000	0,273	0,319
8,000	0,424	0,426

Με βάση τις παραπάνω μετρήσεις των προτύπων διαλυμάτων προκύπτουν οι παρακάτω καμπύλες αναφοράς του Fe:





Από την 1<sup>η</sup> καμπύλη αναφοράς του σιδήρου, προκύπτει η παρακάτω μαθηματική εξίσωση της ευθείας του νόμου του Beer, με τη βοήθεια της οποίας υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις του Fe στα άγνωστα διαλύματα:

$$1^{\eta} \text{ καμπύλη αναφοράς: } y = 0,05058 x - 0,0052, \quad R^2 = 0,9871$$

Από τη 2<sup>η</sup> καμπύλη αναφοράς του σιδήρου, προκύπτει η παρακάτω μαθηματική εξίσωση της ευθείας του νόμου του Beer, με τη βοήθεια της οποίας υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις του Fe στα άγνωστα διαλύματα:

$$2^{\eta} \text{ καμπύλη αναφοράς: } y = 0,05183 x + 0,0076, \quad R^2 = 0,9984$$

Η μέθοδος ανάλυσης αξιολογήθηκε ως αρκετά επαναλήψιμη (% RSD% < 5%), μετά από δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου, η οποία έγινε σε δείγμα πόσιμου νερού ( $C \pm \% \text{ RSD}$  ή  $\text{CV}\% = 2,154 \pm 3,8\%$ ,  $n=6$ , όπου  $C$  ο μέσος όρος της συγκέντρωσης Fe (μg/L) του δείγματος νερού,  $\% \text{ RSD}$  ή  $\text{CV}\%$  η % σχετική τυπική απόκλιση και  $n$  ο αριθμός των επαναλήψεων της ανάλυσης).

## 2.6 Προσδιορισμός αρσενικού (As)

### 2.6.1. Αντιδραστήρια – Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων

Χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

- Πυκνό πρότυπο διάλυμα αρσενικού (As) συγκέντρωσης  $1,000 \pm 0,002$  g/L ( $\text{As}_2\text{O}_5$  σε  $\text{H}_2\text{O}$ ) για ατομική απορρόφηση της εταιρίας Panreac Quimica SA (Barcelona, Spain).
- Πρότυπο διάλυμα νικελίου (Ni) συγκέντρωσης  $1,000 \pm 0,002$  g/L [ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  σε  $\text{HNO}_3 0,5\text{N}$ ] για ατομική απορρόφηση της εταιρίας Panreac Quimica SA.
- Πυκνό νιτρικό οξύ ( $\text{HNO}_3$ ) 69% HIPERPUR, υψηλής καθαρότητας, της εταιρίας Panreac Quimica SA.

Από το πυκνό πρότυπο διάλυμα 1g As/L παρασκευάστηκαν με διαδοχικές αραιώσεις πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 10  $\mu\text{g}$  As/L. Ως διαλύτης αραίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{HNO}_3 0,2\%$  v/v.

Συγκεκριμένα, 1 mL διαλύματος 1g As/L αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL (διάλυμα stock). 1 mL του διαλύματος stock, συγκέντρωσης 10 mg As/L, αραιώθηκε σε τελικό όγκο 100 mL (ενδιάμεσο διάλυμα).

Από το ενδιάμεσο αυτό διάλυμα, συγκέντρωσης 0,1 mg As/L, παρασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα συγκεντρώσεως 1, 2, 4, 6 και 10  $\mu\text{g}$  As/L, μεταφέροντας αντίστοιχα 1, 2, 4, 6 και 10 mL ενδιαμέσου διαλύματος As σε ογκομετρικές φιάλες των 100 mL και συμπληρώνοντας τις φιάλες αυτές μέχρις όγκου με το διαλύτη αραίωσης.

### 2.6.2. Πειραματικές συνθήκες

Στις κατάλληλες θέσεις του περιστρεφόμενου υποδοχέα δειγμάτων (carousel) τοποθετήθηκαν στους αντίστοιχους πλαστικούς περιέκτες:

- πρότυπα διαλύματα αρσενικού συγκεντρώσεων 1, 2, 4, 6 και 10  $\mu\text{g}$  As/L διαλυμένα σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,2% v/v,
- διάλυμα Blank (τυφλού προσδιορισμού), το οποίο ήταν διάλυμα  $\text{HNO}_3 0,2\%$  v/v.
- τα οξινισμένα με  $\text{HNO}_3$  δείγματα νερού. Ως διαλύτης αραίωσης χρησιμοποιήθηκε διάλυμα  $\text{HNO}_3 0,2\%$  v/v.
- διάλυμα  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  σε  $\text{HNO}_3 0,5\text{N}$ , το οποίο χρησιμοποιήθηκε ως τροποποιητής σήματος συνυπαρχόντων ουσιών (matrix modifier).

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό του As και επιλέχθηκαν μέσω του προγράμματος του ηλεκτρονικού υπολογιστή του οργάνου δίνονται παρακάτω:

### 5.11 Συνθήκες προσδιορισμού του As

Μήκος κύματος (nm):	193,7
Ποσοστό (%) ρεύματος λάμπας As:	90
Χαμηλήσχισμή (bandpass)(nm):	0,5
Τύπος σήματος (signal):	Υψος κορυφής (transient height)
Διόρθωση σήματος υποβάθρου:	Χρήση φούρνου Zeeman
Θερμοκρασία πυρόλυσης (°C):	1200
Θερμοκρασία ατομοποίησης (°C):	2600
Τροποποιητής σήματος συνυπαρχόντων ουσιών (matrix modifier)	20 µg Ni ως [Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 9H <sub>2</sub> O] σε HNO <sub>3</sub> 0,5N
Εγχυόμενος όγκος δείγματος:	15 µL
Εγχυόμενος όγκος matrix modifier:	15 µL
Τύπος γραφίτη	Normal Electrographite Cuvette

Το πρόγραμμα λειτουργίας του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη για τον προσδιορισμό του As δίνεται στον παρακάτω Πίνακα

**Πίνακας 5.12. Πρόγραμμα λειτουργίας φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη**

Στάδιο	Διαδικασία Ηλεκτροθερμικής Ατομοποίησης	Θερμοκρασία (°C)	Ρυθμός Ανύψωσης Θερμοκρασίας (Ramp, °C/s)	Χρόνος Παραμονής (Time, sec)	Ροή αερίου αργού (L/min)
1 <sup>o</sup>	Ξήρανση δείγματος	100	10	30	0,2
2 <sup>o</sup>	Απανθράκωση υποστρώματος δείγματος	1200	150	20	0,2
3 <sup>o</sup>	Ατομοποίηση	2600	0	3	0
4 <sup>o</sup>	Καθαρισμός γραφίτη	2700	0	3	0,2

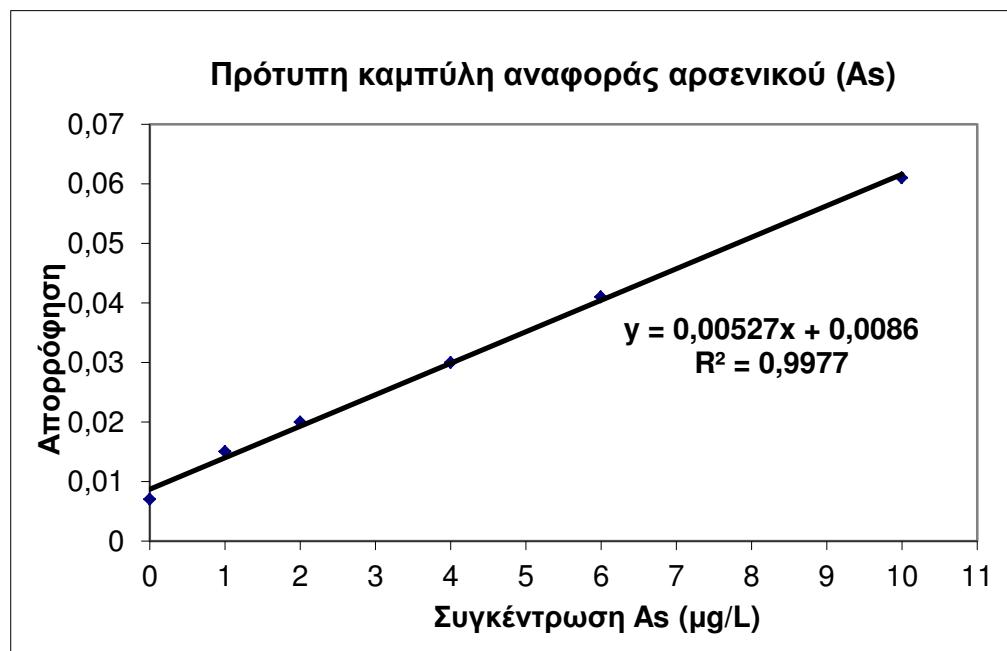
*Διάρκεια προγράμματος θέρμανσης: 73,3 sec*

Στον παρακάτω πίνακα, δίνονται οι τιμές των απορροφήσεων που λαμβάνονται από τα πρότυπα διαλύματα του As, για να προκύψει η καμπύλη αναφοράς.

**Πίνακας 5.13 Τιμές Απορροφήσεων από τα πρότυπα διαλύματα του As**

Συγκέντρωση As ( $\mu\text{g/L}$ )	Απορρόφηση
0,000	0,007
1,000	0,015
2,000	0,020
4,000	0,030
6,000	0,041
10,000	0,061

Με βάση τις παραπάνω μετρήσεις των προτύπων διαλυμάτων προκύπτει η παρακάτω καμπύλη αναφοράς του As:



Από την καμπύλη αναφοράς του αρσενικού, προκύπτει η παρακάτω μαθηματική εξίσωση της ευθείας του νόμου του Beer, με τη βοήθεια της οποίας υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις του Αστα άγνωστα διαλύματα:

$$y = 0,00527x + 0,0086, \quad R^2 = 0,9977$$

Η μέθοδος ανάλυσης αξιολογήθηκε ως ικανοποιητικά επαναλήψιμη (% RSD < 10%), μετά από δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου, η οποία έγινε σε τυχαίο δείγμα πόσιμου νερού ( $C \pm \% \text{ RSD}$  ή  $\text{CV\%} = 0,945 \pm 7,5\%$ ,  $n=6$ , όπου  $C$  ο μέσος όρος της συγκέντρωσης As ( $\mu\text{g/L}$ ) του δείγματος νερού,  $\%RSD$  ή  $CV\%$  η % σχετική τυπική απόκλιση και  $n$  ο αριθμός των επαναλήψεων της ανάλυσης).

### 3. ΔΟΚΙΜΗ ΕΠΑΝΑΛΗΨΙΜΟΤΗΤΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

Πριν από την έναρξη του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του καθενός από τα τέσσερα μέταλλα (Fe, Mn, Pb, As) έγινε δοκιμή επαναληψιμότητας της μεθόδου προσδιορισμού του κάθε μετάλλου με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη, η οποία περιγράφεται στη συνέχεια: Επιλέχθηκε ένα δείγμα νερού, το οποίο αναμενόταν να έχει συγκέντρωση στο προς προσδιορισμό μέταλλο, αντιπροσωπευτική της συγκέντρωσης του συνόλου των προς ανάλυση δειγμάτων.

Το δείγμα αυτό αναλύθηκε έξι (6) φορές με τη μέθοδο προσδιορισμού του εκάστοτε μετάλλου, όπως αυτή περιγράφεται στις αντίστοιχες παραγράφους. Οι 6 τιμές απορροφήσεων που προέκυψαν, μετατράπηκαν, μέσω της εξίσωσης της καμπύλης αναφοράς, σε συγκεντρώσεις μετάλλου ( $\mu\text{g/L}$ ) και αυτές με τη σειρά τους σε «διορθωμένες συγκεντρώσεις (corrected concentrations) μετάλλου ( $\mu\text{g/L}$ ), με τη βοήθεια της τιμής συγκέντρωσης του δείγματος «sample blank». Κατόπιν, υπολογίστηκαν ο μέσος όρος των 6 διορθωμένων συγκεντρώσεων, η τυπική απόκλιση (standard deviation) και η % σχετική τυπική απόκλιση (relative standard deviation ή % RSD ή CV%) των τελευταίων.

Ισχύει ότι  $\%RSD = (\text{τυπ. απόκλιση} / \text{μέσος όρος}) \times 100$ .

Στον Πίνακα 5.14., που ακολουθεί, παραθέτονται τα αποτελέσματα της δοκιμής επαναληψιμότητας της μεθόδου προσδιορισμού του κάθε μετάλλου.

**Πίνακας 5.14. Δοκιμή επαναληψιμότητας**

	ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗ	ΔΙΟΡΘΩΜΕΝΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ( $\mu\text{g/L}$ )	Μ.Ο. ΔΙΟΡΘΩΜΕΝΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ( $\mu\text{g/L}$ )	ΣΧΕΤΙΚΗ ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (% RSD)
ΣΙΔΗΡΟΣ	0,1102	2,059	2,154	3,75
	0,1105	2,064		
	0,1171	2,195		
	0,1207	2,266		
	0,1150	2,153		
	0,1168	2,189		
ΜΑΓΓΑΝΙΟ	0,0980	0,849	0,86	1,32
	0,0987	0,856		
	0,1002	0,870		
	0,1008	0,875		
	0,0989	0,858		
	0,1010	0,877		
ΑΡΣΕΝΙΚΟ	0,0135	1,050	0,945	7,48
	0,0128	0,917		
	0,0131	0,974		
	0,0124	0,841		
	0,0131	0,974		
	0,0128	0,917		
ΜΟΛΥΒΔΟΣ	0,0104	0,2998	0,340	7,60
	0,0123	0,3706		
	0,0118	0,3520		
	0,0109	0,3184		
	0,0116	0,3445		
	0,0118	0,3520		

Μία μέθοδος κρίνεται ικανοποιητικά επαναλήψιμη, συνήθως όταν το %RSD είναι μικρότερο του 10%, ενώ όταν το %RSD είναι μικρότερο του 5%, η μέθοδος θεωρείται ότι έχει πολύ καλή επαναληψιμότητα. Η μέθοδος προσδιορισμού της συγκέντρωσης των μετάλλων κρίθηκε ικανοποιητικά επαναλήψιμη για την περίπτωση και των τεσσάρων μετάλλων, αφού η % σχετική τυπική απόκλιση %RSD ήταν μικρότερη της τιμής του 10%. Μάλιστα, στην περίπτωση του Fe και του Mn η %RSD ήταν μικρότερη και του 5%, άρα η μέθοδος ήταν αρκετά επαναλήψιμη.

## 4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 4.1. Συγκεντρώσεις μολύβδου στα δείγματα νερού

Με βάση τις απορροφήσεις των δειγμάτων και την καμπόλη αναφοράς του μολύβδου προκύπτουν οι τελικές συγκεντρώσεις του μολύβδου στα εξετασθέντα δείγματα, που δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 5.15. Συγκεντρώσεις μολύβδου (μg/L) στα δείγματα νερού**

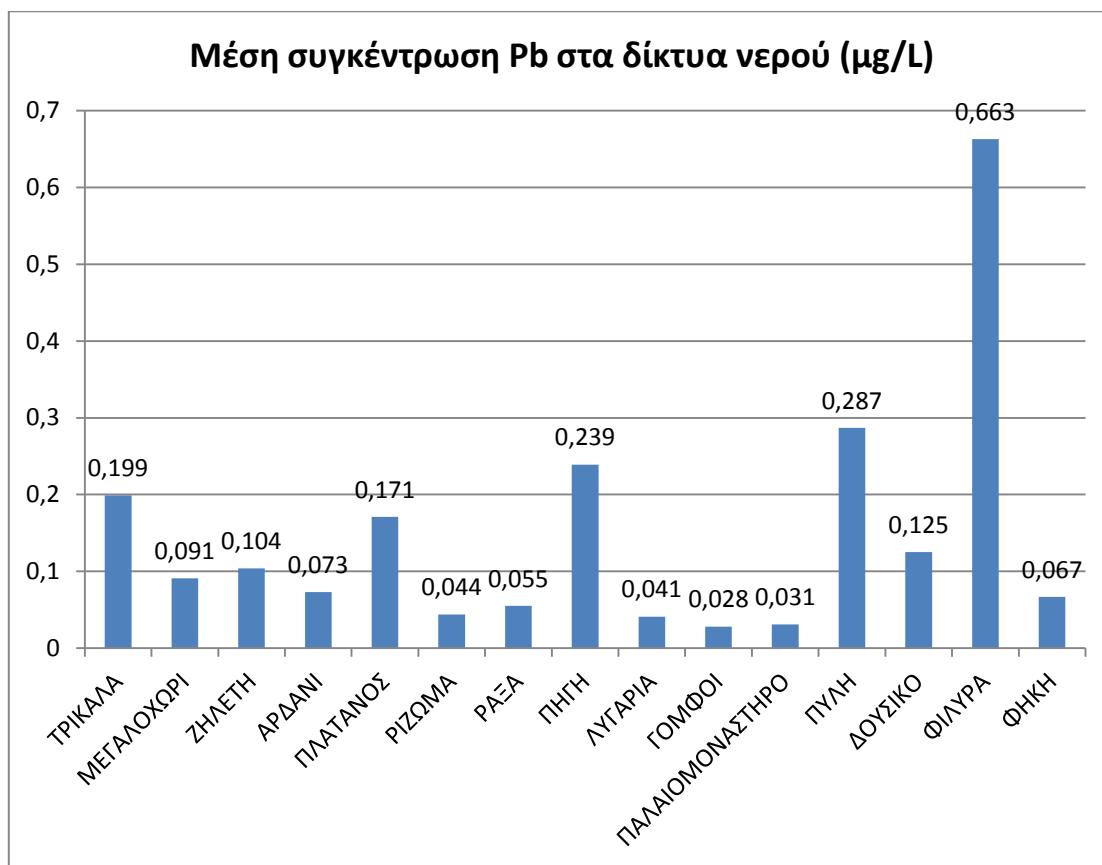
a/a	Κωδικός δείγματος	Απορρόφηση	Τελική συγκέντρωση (μgPb /L)	Μέσος όρος ανά δίκτυο (μgPb /L)
1	TPIK1	0,008	0,196	0,199
2	TPIK2	0,008	0,201	
3	TPIK3	0,004	0,071*	
4	ΜΕΓ4	0,005	0,104	0,091
5	ΜΕΓ5	0,004	0,069	
6	ΜΕΓ6	0,005	0,101	
7	ZΗΛ7	0,006	0,117	0,104
8	ZΗΛ8	0,005	0,091	
9	ZΗΛ9	0,005	0,104	
10	ΑΡΔ10	0,004	0,041	0,073
11	ΑΡΔ11	0,005	0,095	
12	ΑΡΔ12	0,005	0,084	
13	ΠΛΑ13	0,008	0,224	0,171
14	ΠΛΑ14	0,007	0,118	
15	ΠΛΑ15	0,003	0,039*	
16	ΠΙΖ16	0,007	0,153*	0,044
17	ΠΙΖ17	0,003	0,032	
18	ΠΙΖ18	0,004	0,056	
19	ΡΑΞ19	0,004	0,056	0,055
20	ΡΑΞ20	0,003	0,011*	
21	ΡΑΞ21	0,004	0,054	
22	ΠΗΓ22	0,008	0,211	0,239
23	ΠΗΓ23	0,010	0,267	
24	ΠΗΓ24	0,003	0,030*	
25	ΛΥΓ25	0,003	0,035	0,041
26	ΛΥΓ26	0,003	0,026	
27	ΛΥΓ27	0,004	0,062	
28	ΓΟΜ28	0,009	0,257*	0,028
29	ΓΟΜ29	0,002	0,000	
30	ΓΟΜ30	0,004	0,056	
31	ΠΑΛ31	0,008	0,205*	0,031
32	ΠΑΛ32	0,003	0,011	
33	ΠΑΛ33	0,004	0,052	
34	ΠΥΛ34	0,003	0,030*	0,287
35	ΠΥΛ35	0,008	0,212	
36	ΠΥΛ36	0,012	0,363	
37	ΔΟΥΣ37	0,006	0,129	0,125
38	ΔΟΥΣ38	0,005	0,084	
39	ΔΟΥΣ39	0,007	0,164	
40	ΦΙΔ40	0,019	0,624	0,663
41	ΦΙΔ41	0,033	1,139	
42	ΦΙΔ42	0,008	0,226	
43	ΦΗΚ43	0,005	0,099	0,067
44	ΦΗΚ44	0,003	0,035	
45	ΦΗΚ45	0,004	0,067	

\* οι τονισμένες τιμές δεν λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του μέσου όρου λόγω της μεγάλης τυπικής απόκλισης από τις υπόλοιπες τιμές του δικτύου.

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει η συγκέντρωση μολύβδου στα δείγματα νερού, καθώς και η μέση συγκέντρωση για το κάθε δίκτυο ξεχωριστά. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων του πόσιμου νερού σε μόλυβδο κυμαίνεται από 0,028 $\mu\text{g}$  Pb/L έως 0,663 $\mu\text{g}$  Pb/L.

Την μικρότερη συγκέντρωση 0,028  $\mu\text{g}$ Pb/L εμφανίζει το δείγμα νερού που λήφθηκε από το δίκτυο ύδρευσης του οικισμού Γόμφων, ενώ τη μεγαλύτερη συγκέντρωση 0,663  $\mu\text{g}$ Pb/L εμφανίζει το δείγμα νερού που λήφθηκε από το δίκτυο ύδρευσης του οικισμού Φιλύρας.

Η μέση συγκέντρωση μολύβδου για κάθε αυτόνομο δίκτυο ύδρευσης του νομού Τρικάλων, φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα:



Όπως φαίνεται και από το γράφημα, η μέση συγκέντρωση μολύβδου στα δείγματα νερού από όλα τα αυτόνομα δίκτυα ύδρευσης, είναι χαμηλότερη κατά 15 - 360 φορές από το ανώτατο όριο των 10  $\mu\text{g}$  Pb/L που έχει θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική Νομοθεσία. Συνεπώς, τα δείγματα νερού του νομού Τρικάλων που συλλέχθηκαν και εξετάστηκαν κρίνονται κατάλληλα για πόση, σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητά τους σε μόλυβδο.

## 4.2. Συγκεντρώσεις μαγγανίου στα δείγματα νερού

Με βάση τις απορροφήσεις των δειγμάτων και την καμπύλη αναφοράς του μαγγανίου προκύπτουν οι τελικές συγκεντρώσεις του μαγγανίου στα εξετασθέντα δείγματα, που δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 5.16. Συγκεντρώσεις μαγγανίου (µg/L) στα δείγματα νερού**

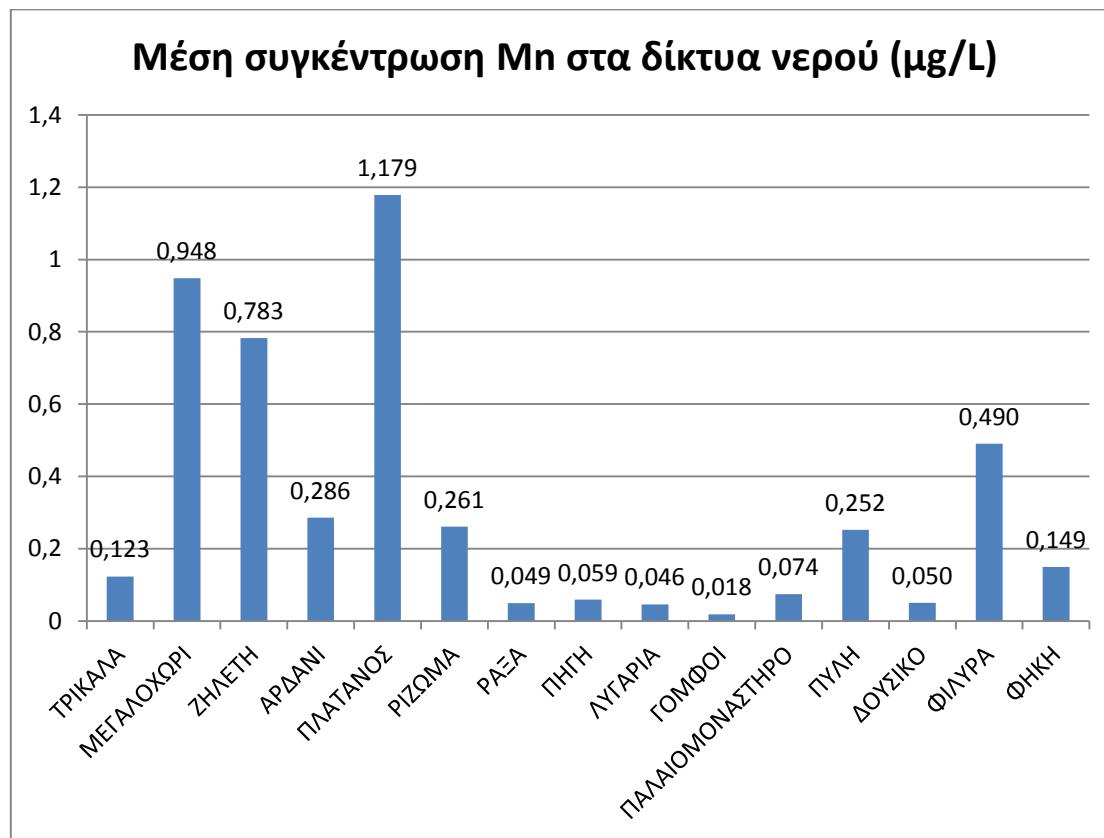
a/a	Κωδικός δείγματος	Απορρόφηση	Τελική συγκέντρωση (µg Mn /L)	Μέσος όρος ανά δίκτυο (µg Mn /L)
1	ΤΡΙΚ1	0,028	0,203	0,123
2	ΤΡΙΚ2	0,018	0,110	
3	ΤΡΙΚ3	0,012	0,055	
4	ΜΕΓ4	0,079	0,674	0,948
5	ΜΕΓ5	0,143	1,265	
6	ΜΕΓ6	0,104	0,905	
7	ZΗΛ7	0,058	0,480*	0,783
8	ZΗΛ8	0,092	0,794	
9	ZΗΛ9	0,090	0,771	
10	ΑΡΔ10	0,036	0,276	0,286
11	ΑΡΔ11	0,038	0,295	
12	ΑΡΔ12	0,020	0,129*	
13	ΠΙΛΑ13	0,024	0,166	1,179
14	ΠΙΛΑ14	0,069	0,581*	
15	ΠΙΛΑ15	0,027	0,193	
16	ΠΙΖ16	0,041	0,323	0,261
17	ΠΙΖ17	0,026	0,184	
18	ΠΙΖ18	0,036	0,276	
19	ΡΑΞ19	0,008	0,018	0,049
20	ΡΑΞ20	0,012	0,055	
21	ΡΑΞ21	0,014	0,075	
22	ΠΗΓ22	0,183	0,113	0,059
23	ΠΗΓ23	0,099	0,856*	
24	ΠΗΓ24	0,011	0,005	
25	ΛΥΓ25	0,012	0,053	0,046
26	ΛΥΓ26	0,011	0,044	
27	ΛΥΓ27	0,011	0,042	
28	ΓΟΜ28	0,051	0,418*	0,018
29	ΓΟΜ29	0,010	0,036	
30	ΓΟΜ30	0,006	0,000	
31	ΠΑΛ31	0,014	0,075	0,074
32	ΠΑΛ32	0,016	0,087	
33	ΠΑΛ33	0,013	0,060	
34	ΠΥΛ34	0,017	0,098	0,252
35	ΠΥΛ35	0,034	0,256	
36	ΠΥΛ36	0,050	0,401	
37	ΔΟΥΣ37	0,012	0,034	0,050
38	ΔΟΥΣ38	0,010	0,034	
39	ΔΟΥΣ39	0,015	0,082	
40	ΦΙΛ40	0,071	0,600	0,490
41	ΦΙΛ41	0,105	0,917*	
42	ΦΙΛ42	0,047	0,380	
43	ΦΗΚ43	0,021	0,135	0,149
44	ΦΗΚ44	0,024	0,163	
45	ΦΗΚ45	0,042	0,327*	

\* οι τονισμένες τιμές δεν λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του μέσου όρου λόγω της μεγάλης τυπικής απόκλισης από τις υπόλοιπες τιμές του δικτύου.

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει η συγκέντρωση μαγγανίου για τα δείγματα νερού, καθώς και η μέση συγκέντρωση για το κάθε δίκτυο ξεχωριστά. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων του πόσιμου νερού σε μαγγάνιο κυμαίνεται από 0,018 $\mu\text{g}$  Mn/L έως 1,179 $\mu\text{g}$  Mn/L.

Την μικρότερη συγκέντρωση 0,018  $\mu\text{g}$  Mn/L εμφανίζει το δείγμα νερού που λήφθηκε από το δίκτυο ύδρευσης του οικισμού Γόμφων, ενώ τη μεγαλύτερη συγκέντρωση 1,179  $\mu\text{g}$  Mn/L εμφανίζει το δείγμα νερού που λήφθηκε από το δίκτυο ύδρευσης του οικισμού Πλατάνου.

Η μέση συγκέντρωση μαγγανίου για κάθε αυτόνομο δίκτυο ύδρευσης του νομού Τρικάλων, φαίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Όπως φαίνεται και από το παραπάνω γράφημα, η μέση συγκέντρωση μαγγανίου στα δείγματα νερού από όλα τα αυτόνομα δίκτυα ύδρευσης, είναι κατά πολὺ χαμηλότερη (από 42 μέχρι 2780 φορές) από το ανώτατο όριο των 50  $\mu\text{g}$  Mn/L που έχει θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική Νομοθεσία. Συνεπώς, τα δείγματα νερού του νομού Τρικάλων που συλλέχθηκαν και εξετάστηκαν κρίνονται κατάλληλα για πόση, σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητά τους σε μαγγάνιο.

### 4.3. Συγκεντρώσεις σιδήρου στα δείγματα νερού

Με βάση τις απορροφήσεις των δειγμάτων και τις δύο καμπύλες αναφοράς του σιδήρου προκύπτουν οι τελικές συγκεντρώσεις του σιδήρου στα εξετασθέντα δείγματα, που δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 5.17. Συγκεντρώσεις σιδήρου ( $\mu\text{g/L}$ ) στα δείγματα νερού**

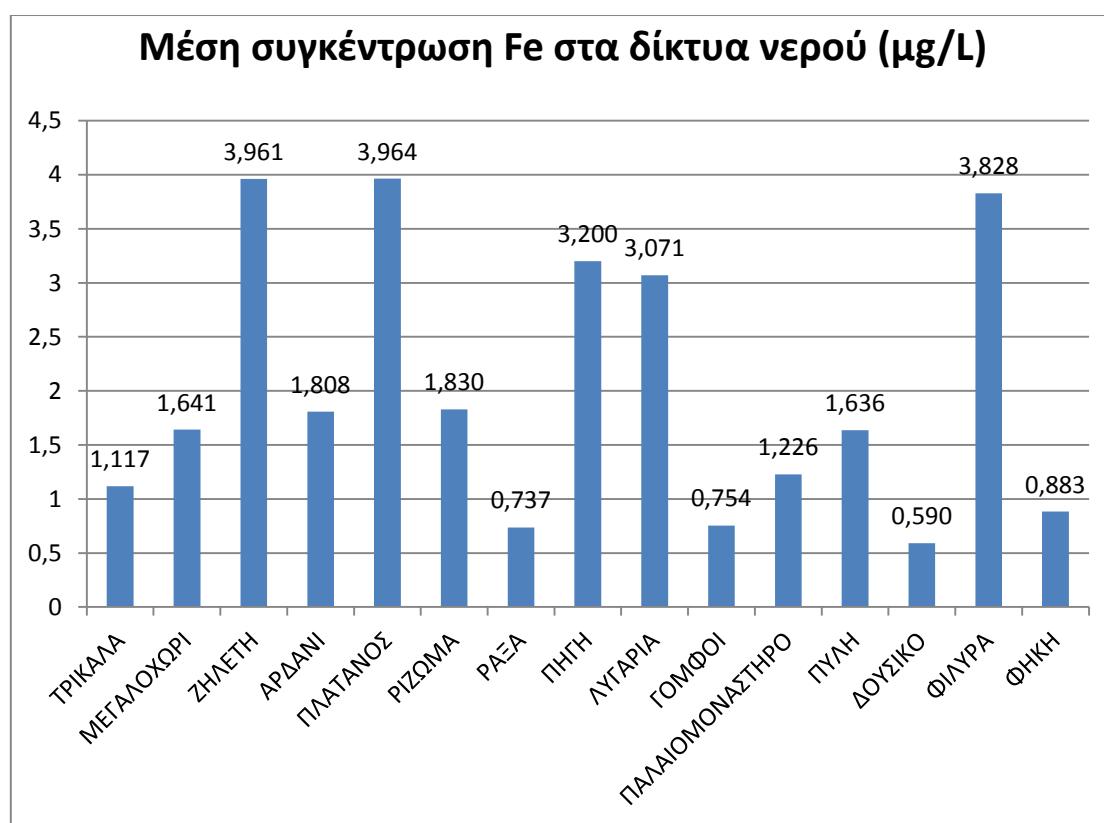
a/a	Κωδικός δείγματος	Απορρόφηση	Τελική συγκέντρωση ( $\mu\text{gFe/L}$ )	Μέσος όρος ανά δίκτυο ( $\mu\text{gFe/L}$ )
1	ΤΡΙΚ1	0,050	0,868	
2	ΤΡΙΚ2	0,131	<b>2,468*</b>	1,117
3	ΤΡΙΚ3	0,075	1,366	
4	ΜΕΓ4	0,091	1,684	
5	ΜΕΓ5	0,087	1,599	1,641
6	ΜΕΓ6	0,126	<b>2,374*</b>	
7	ΖΗΔ7	0,199	3,805	
8	ΖΗΔ8	0,210	4,029	3,961
9	ΖΗΔ9	0,211	4,051	
10	ΑΡΔ10	0,082	1,492	
11	ΑΡΔ11	0,114	2,124	1,808
12	ΑΡΔ12	0,165	<b>3,136*</b>	
13	ΠΛΑ13	0,074	<b>1,351*</b>	
14	ΠΛΑ14	0,200	3,842	3,964
15	ΠΛΑ15	0,213	4,086	
16	ΠΙΖ16	0,288	<b>5,582*</b>	
17	ΠΙΖ17	0,106	1,968	1,830
18	ΠΙΖ18	0,092	1,692	
19	ΡΑΞ19	0,032	0,516	
20	ΡΑΞ20	0,041	0,684	0,737
21	ΡΑΞ21	0,057	1,012	
22	ΠΗΓ22	0,338	<b>6,555*</b>	
23	ΠΗΓ23	0,160	3,044	3,200
24	ΠΗΓ24	0,176	3,356	
25	ΛΥΓ25	0,164	3,120	
26	ΛΥΓ26	0,159	3,021	3,071
27	ΛΥΓ27	0,212	<b>4,075*</b>	
28	ΓΟΜ28	0,076	<b>1,363*</b>	
29	ΓΟΜ29	0,046	0,773	0,754
30	ΓΟΜ30	0,044	0,734	
31	ΠΑΛ31	0,154	<b>2,866*</b>	
32	ΠΑΛ32	0,077	1,387	1,226
33	ΠΑΛ33	0,061	1,066	
34	ΠΥΛ34	0,087	1,575	
35	ΠΥΛ35	0,183	<b>3,420*</b>	1,636
36	ΠΥΛ36	0,094	1,698	
37	ΔΟΥΣ37	0,034	0,548	
38	ΔΟΥΣ38	0,056	<b>0,975*</b>	0,590
39	ΔΟΥΣ39	0,038	0,632	
40	ΦΙΛ40	0,080	<b>1,443*</b>	
41	ΦΙΛ41	0,187	3,502	3,828
42	ΦΙΛ42	0,221	4,154	
43	ΦΗΚ43	0,054	0,937	
44	ΦΗΚ44	0,048	0,829	0,883
45	ΦΗΚ45	0,163	<b>3,033*</b>	

\* οι τονισμένες τιμές δεν λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του μέσου όρου λόγω της μεγάλης τυπικής απόκλισης από τις υπόλοιπες τιμές του δικτύου.

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει η συγκέντρωση σιδήρου στα δείγματα νερού, καθώς και η μέση συγκέντρωση για το κάθε δίκτυο ύδρευσης ξεχωριστά. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων του πόσιμου νερού σε σίδηρο κυμαίνεται από 0,590  $\mu\text{g Fe/L}$  έως 3,964  $\mu\text{g Fe/L}$ .

Τη μικρότερη συγκέντρωση 0,590  $\mu\text{g Fe/L}$  εμφανίζει το δείγμα νερού από το δίκτυο του οικισμού Δούσικου, ενώ την υψηλότερη συγκέντρωση 3,964  $\mu\text{g Fe/L}$  εμφανίζει το δείγμα νερού από το δίκτυο του οικισμού Πλατάνου.

Η μέση συγκέντρωση σιδήρου για κάθε αυτόνομο δίκτυο ύδρευσης του νομού Τρικάλων, φαίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Από το παραπάνω γράφημα φαίνεται πως η μέση συγκέντρωση του σιδήρου στα δείγματα νερού από όλα τα αυτόνομα δίκτυα ύδρευσης είναι κατά πολύ χαμηλότερη από το ανώτατο όριο των 200  $\mu\text{g Fe/L}$  που έχει θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική Νομοθεσία. Συγκεκριμένα, οι μέσες συγκεντρώσεις σιδήρου των εξετασθέντων δειγμάτων νερού είναι από 50 μέχρι 330 περίπου φορές χαμηλότερες από το παραπάνω όριο ποσιμότητας. Συνεπώς, τα δείγματα νερού του νομού Τρικάλων που συλλέχθηκαν και εξετάστηκαν κρίνονται κατάλληλα για πόση, σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητά τους σε σίδηρο.

#### 4.4. Συγκεντρώσεις αρσενικού στα δείγματα νερού

Με βάση τις απορροφήσεις των δειγμάτων και την καμπύλη αναφοράς του αρσενικού προκύπτουν οι τελικές συγκεντρώσεις του αρσενικού στα εξετασθέντα δείγματα νερού, που δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

**Πίνακας 5.18. Συγκεντρώσεις αρσενικού στα δείγματα νερού**

a/a	Κωδικός δείγματος	Απορρόφηση	Τελική συγκέντρωση (µgAs /L)	Μέσος όρος ανά δίκτυο (µgAs /L)
1	ΤΡΙΚ1	0,010	0,284	0,262
2	ΤΡΙΚ2	0,009	0,256	
3	ΤΡΙΚ3	0,009	0,247	
4	ΜΕΓ4	0,023	<b>2,769*</b>	1,806
5	ΜΕΓ5	0,018	1,877	
6	ΜΕΓ6	0,017	1,735	
7	ΖΗΛ7	0,015	1,270	1,270
8	ΖΗΛ8	0,015	1,270	
9	ΖΗΛ9	0,013	<b>0,986*</b>	
10	ΑΡΔ10	0,010	0,294	0,227
11	ΑΡΔ11	0,009	0,161	
12	ΑΡΔ12	0,007	<b>0,000*</b>	
13	ΠΛΑ13	0,009	0,095	0,105
14	ΠΛΑ14	0,009	0,114	
15	ΠΛΑ15	0,009	<b>0,180*</b>	
16	ΠΙΖ16	0,007	<b>0,000*</b>	0,232
17	ΠΙΖ17	0,009	0,113	
18	ΠΙΖ18	0,010	0,351	
19	ΡΑΞ19	0,009	0,247	0,223
20	ΡΑΞ20	0,009	0,199	
21	ΡΑΞ21	0,010	<b>0,360*</b>	
22	ΠΗΓ22	0,009	0,256	0,195
23	ΠΗΓ23	0,010	<b>0,455*</b>	
24	ΠΗΓ24	0,009	0,133	
25	ΛΥΓ25	0,008	<b>0,019*</b>	0,170
26	ΛΥΓ26	0,009	0,218	
27	ΛΥΓ27	0,009	0,123	
28	ΓΟΜ28	0,009	0,265	0,308
29	ΓΟΜ29	0,010	0,351	
30	ΓΟΜ30	0,011	<b>0,550*</b>	
31	ΠΑΛ31	0,011	<b>0,512*</b>	0,417
32	ΠΑΛ32	0,010	0,360	
33	ΠΑΛ33	0,010	0,379	
34	ΠΥΛ34	0,010	0,417	0,474
35	ΠΥΛ35	0,009	<b>0,180*</b>	
36	ΠΥΛ36	0,011	0,531	
37	ΔΟΥΣ37	0,011	0,484	0,481
38	ΔΟΥΣ38	0,011	0,484	
39	ΔΟΥΣ39	0,010	0,474	
40	ΦΙΛ40	0,011	0,626	0,754
41	ΦΙΛ41	0,009	<b>0,123*</b>	
42	ΦΙΛ42	0,013	0,882	
43	ΦΗΚ43	0,013	0,891	0,739
44	ΦΗΚ44	0,011	0,588	
45	ΦΗΚ45	0,008	<b>0,028*</b>	

\* οι τονισμένες τιμές δεν λαμβάνονται υπόψη στον υπολογισμό του μέσου όρου λόγω της μεγάλης τυπικής απόκλισης από τις υπόλοιπες τιμές του δικτύου.

Από τον παραπάνω πίνακα προκύπτει η συγκέντρωση αρσενικού στα δείγματα νερού, καθώς και η μέση συγκέντρωση για το κάθε δίκτυο ξεχωριστά. Η περιεκτικότητα των δειγμάτων του πόσιμου νερού σε αρσενικό κυμαίνεται από 0,105 $\mu\text{g As/L}$  έως 1,806  $\mu\text{g As/L}$ .

Τη μικρότερη συγκέντρωση 0,105  $\mu\text{g As/L}$  εμφανίζει το δείγμα νερού που λήφθηκε από το δίκτυο του οικισμού Πλατάνου, ενώ τη μεγαλύτερη συγκέντρωση 1,806  $\mu\text{g As/L}$  εμφανίζει το δείγμα νερού που λήφθηκε από το δίκτυο του οικισμού Μεγαλοχωρίου.

Η μέση συγκέντρωση αρσενικού για κάθε αυτόνομο δίκτυο ύδρευσης του νομού Τρικάλων, φαίνεται στο παρακάτω γράφημα:



Όπως φαίνεται και στο παραπάνω γράφημα, η μέση συγκέντρωση του αρσενικού στα δείγματα νερού από όλα τα αυτόνομα δίκτυα ύδρευσης είναι από 5 μέχρι 95 φορές χαμηλότερη από το ανώτατο όριο των 10  $\mu\text{g As/L}$  που έχει θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση και ισχύει για την Ελληνική Νομοθεσία. Άρα, τα δείγματα νερού του νομού Τρικάλων που συλλέχθηκαν και εξετάστηκαν κρίνονται κατάλληλα για πόση, σε ό,τι αφορά την περιεκτικότητά τους σε αρσενικό.

## **5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σιδήρου, μαγγανίου, αρσενικού και μολύβδου στα εξετασθέντα δείγματα νερού από αυτόνομα δίκτυα ύδρευσης του νομού Τρικάλων κυμαίνονται σε επίπεδα αρκετά χαμηλότερα από τα επιτρεπτά ανώτατα όρια του καθενός από τα παραπάνω μέταλλα, σε ότι αφορά την ποσιμότητα. Αυτό σημαίνει πως τα δείγματα νερού από το νομό Τρικάλων που εξετάστηκαν ήταν όντως κατάλληλα για πόση, όσον αφορά στην περιεκτικότητά τους σε σίδηρο, μαγγάνιο, αρσενικό και μόλυβδο.

Η σχετικά υψηλή τυπική απόκλιση των τριών ληφθέντων δειγμάτων νερού από το μέσο όρο σε αρκετά αυτόνομα δίκτυα ύδρευσης, κυρίως σε ότι αφορά τη συγκέντρωση του σιδήρου, πιθανώς οφείλεται στη διακύμανση ποιότητας και παλαιότητας των υδραυλικών σωληνώσεων μέσα στο ίδιο κάθε φορά δίκτυο ύδρευσης.

Οι πολύ χαμηλές προσδιορισθείσες τιμές συγκέντρωσης μολύβδου οφείλονται στις ούτως ει άλλως αναμενόμενες από τη βιβλιογραφία χαμηλές τιμές συγκέντρωσης των πόσιμων νερών σε μόλυβδο, αλλά και στην ευαισθησία του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης, όταν οι απορροφήσεις και άρα και οι συγκεντρώσεις που μετρώνται είναι πολύ κοντά στο μηδέν.

## **6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

1. <http://el.wikipedia.org> Νερό
2. <http://www.geo.auth.gr/887/> Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο
3. Haussinger D, Lang F, Gerok W, 1994, Regulation of cell function by the cellular hydration state. Am J Physiol p.267
4. Κυρανάς Ευστράτιος, 2004, Επιστήμη τροφίμων I, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη
5. Χασαπίδου Μαρία, Φαχαντίδου Άννα, 2002, Διατροφή για Υγεία, Άσκηση και Αθλητισμό, University Studio Press
6. Guyton AC, Hall JE. 2000. Textbook of Medical Physiology, 10<sup>th</sup> ed. Philadelphia: WB Saunders.
7. Χαλβαδάκης Κ.Π., Ιανουάριος 2004, Υδατική Χημεία
8. <http://www.lenntech.com/processes/arsenic/arsenic-removal.htm> Water Treatment Solutions
9. Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας, 2010
10. Διεθνής Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία, Κέντρο Πληροφόρησης
11. Οργανισμός Ηνωμένων Εθνών και Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας Βρετανίας, Διαιτητική έκθεση σε μόλυβδο, Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας
12. Roberts,1990, ATSDR
13. Γ.Παππά, 2001, Υγειονομική σημασία των χημικών παραμέτρων στο πόσιμο νερό, Υπουργείο Υγείας Πρόνοιας
14. [http://europa.eu/legislation\\_summaries/index\\_el.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/index_el.htm) Σύνοψη της νομοθεσίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης
15. Βλάτσιος Γεώργιος,2008,Αναλυτική χημεία & Ενόργανη ανάλυση στον τομέα της Διατροφής, Αλεξάνδρειο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη
16. <http://papanotas.files.wordpress.com/2010/04/kalikratis.pdf> Πρόγραμμα Καλλικράτης
17. Hounslow,1995, DTS
18. Αρβανίτης Λ., 2006, Διδακτορική Διατριβή, Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του λιμένα Πειραιώς.

19. Μίσσας, Γ., 2007, Διδακτορική Διατριβή, Ορυκτολογική και Γεωχημική έρευνα των ιζημάτων και υδάτων των ρεμάτων της περιοχής τριαδίου Θεσσαλονίκης και διερεύνηση περιβαλλοντικών επιπτώσεων, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
20. Kennish M.J., 1992. Ecology of estuaries: anthropogenic effects. CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, 494p
21. Μπέλλος, Δ., 2004, Διδακτορική Διατριβή, Συγκέντρωση θρεπτικών στοιχείων – βαρέων μετάλλων και ραδιοκαϊσίου στο νερό – ίζημα και υδρόβια φυτά του ποταμού Πηνειού, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη
22. Κουτσελίνη Αν., 1997, Τοξικολογία, Εκδόσεις Παρισιάνος, Αθήνα
23. Συλλογικό όργανο, 2000, Περιβάλλον και Υγεία, Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη
24. Δουγλέρης Γ. Χρήστος, 2007, Διδακτορική Διατριβή, Προσδιορισμός Συγκεντρώσεων Αρσενικού σε Υπόγεια Νερά της Ευρύτερης Περιοχής Θεσσαλονίκης, Ενδεχόμενες Επιπτώσεις στη Δημόσια Υγεία, Ιατρική Σχολή Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη