

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΟΧΙΑΚΗΣ ΜΕΤΑΒΟΛΗΣ ΤΗΣ
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΣΕ
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ ΤΗΣ
ΚΡΗΤΗΣ**

ΓΕΩΡΓΙΑΔΗΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2006

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος», του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης σε συνεργασία με το Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου. Η μελέτη εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας του Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας και το Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου για την εισαγωγή μου στο μεταπτυχιακό πρόγραμμα «Τεχνολογίες Προστασίας Περιβάλλοντος», αλλά και για την παροχή υλικοτεχνικής υποδομής κατά τη διεξαγωγή του.

Ευχαριστώ τους καθηγητές του Εργαστηρίου Χημείας του Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου κ. Μπενέτο, κ. Γενιατάκη και κα Γεωργάκη για την υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος αλλά και για τις χρήσιμες υποδείξεις τους καθώς και των πολύτιμων συμβουλών τους κατά τη διάρκεια των αναλύσεων στην ιοντική χρωματογραφία, αλλά και τον κ. Στεφάνου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στην ανάθεση της μελέτης ενός θέματος που ήταν στα άμεσα ενδιαφέροντά μου καθώς και για τις χρήσιμες υποδείξεις του στη διόρθωση του συγγράμματος.

Τέλος εκφράζω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου στην οικογένειά μου για την ηθική και υλική υποστήριξή τους κατά τη διάρκεια των σπουδών μου, καθώς και όλους τους φίλους μου που με στήριξαν με οποιονδήποτε τρόπο κατά τη διάρκεια του συγκεκριμένου κύκλου ζωής μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί υποβάθμιση της ποιότητας των υπόγειων αλλά και επιφανειακών υδάτων σε πολλές περιοχές, κυρίως παραθαλάσσιες, αλλά και σε άλλες που χαρακτηρίζονται από έντονη γεωργική δραστηριότητα.

Στην παρούσα διατριβή μελετήθηκε η εποχιακή μεταβολή των συγκεντρώσεων ανιόντων, του pH και των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) σε υπόγεια και επιφανειακά ύδατα παραθαλάσσιων και γεωργικών περιοχών της Κρήτης. Οι φυσικοχημικές παράμετροι που μελετήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν ως δείκτες για την εκτίμηση πιθανών αιτιών από τη χρήση γης όπως η γεωργία και η οικιστική ανάπτυξη καθώς και από υπεράντληση των υπόγειων υδάτων κατά την περίοδο του καλοκαιριού. Τα δεδομένα της διατριβής προέρχονται από 26 τοποθεσίες σε όλη την Κρήτη, τρεις από τις οποίες αντιστοιχούν σε επιφανειακά ύδατα, και από τις οποίες λήφθηκε δείγματα το χειμώνα και το καλοκαίρι. Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ιόντων στα δείγματα των νερών χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ιοντικής χρωματογραφίας.

Μέσω της στατιστικής ανάλυσης των κύριων συνιστωσών, αναζητήθηκαν οι κύριες συνιστώσες που καθορίζουν την ποιότητα των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων σ' αυτές τις περιοχές. Από τη συγκεκριμένη στατιστική ανάλυση προέκυψε ότι η υποβάθμιση της ποιότητας του υπόγειου νερού οφείλεται κυρίως στη δειξίση θαλασσινού νερού και δευτερευόντως στα αγροχημικά και τα οικιακά απόβλητα.

Από ποιοτική αξιολόγηση των νερών που μελετήθηκαν, με βάση τις συγκεντρώσεις τους σε ανιόντα και ολικά διαλυμένα στερεά (TDS), καταδεικνύεται ότι ικανοποιούν σε γενικές γραμμές τις προδιαγραφές για τη χρήση του νερού προς πόση. Όμως παρατηρήσαμε μερικές εξαιρέσεις όπου είχαμε υψηλές συγκεντρώσεις χλωριούχων και βρωμιούχων ιόντων και σε μικρότερο βαθμό αυτές των θειικών και νιτρικών ιόντων.

ABSTRACT

During the past years, a degradation of groundwater and surface water quality in many coastal areas mostly and other, characterized by intensive agricultural development has been observed.

This dissertation focused on the study of the seasonal fluctuation in concentration levels of anions, pH and total dissolved solids (TDS) in ground and surface waters of coastal and agriculture areas of Crete. The physicochemical parameters studied have been used as indicators for the estimation of the possible causes from land usage such as agriculture and land development, as well as from groundwater exploitation in summer season. The dissertation data are derived from 26 locations all over Crete, three of which corresponded to surface waters, and from which samples were taken in both at winter and summer. The method of ion chromatography was used to determine ion concentrations in water samples.

The principal components determining ground and surface water quality in these areas were discovered via the Principal Component Analysis (PCA) statistical method. This specific method showed that the degradation of ground and surface water quality is due mainly to seawater intrusion and, to a secondary degree, to pollution from agrochemical and household waste.

Studied water quality evaluation, based on the anions and total dissolved solids (TDS) concentrations, demonstrated that the water generally satisfies the basic specifications for drinking water. Still, we established few exceptions where high concentrations of chloride and bromide ions and in a smaller degree sulphate and nitrate ions, were observed.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 ΟΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	2
1.2 ΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ.....	3
1.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ	4
1.4 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ - ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ	6
1.4.1 ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΟΡΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ.....	7
1.5 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ - ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ.....	9
1.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ.....	11
1.7 Η ύπαρξη βρωμιούχων, χλωριούχων, θεικών και νιτρικών ιόντων στο νερό.	13
1.8 ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΟΥ, ΒΡΩΜΙΟΥ, ΘΕΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΙΤΡΙΚΩΝ.....	17
1.8.1 Μεθόδοι μέτρησης των ιόντων χλωρίου.....	17
1.8.2 Μεθόδοι μέτρησης των ιόντων βρωμίου	18
1.8.3 Μεθόδοι μέτρησης των νιτρικών ιόντων	18
1.8.4 Μεθόδοι μέτρησης των θεικών ιόντων	18
1.9 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ.....	19
1.10 ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	21
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	21
2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	22
2.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	25
2.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ.....	25
2.4 Όριο ανίχνευσης.....	28
2.5 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	32
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	32
3.1 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ.....	33
Συσχέτιση.....	33
Παλινδρόμηση	33
Ανάλυση κύριων συνιστωσών	33
3.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ ΤΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΤΟΥ ΧΕΙΜΩΝΑ	36
3.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΤΟΥ ΚΑΛΟΚΑΙΡΙΟΥ.....	45
3.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΔΥΟ ΠΕΡΙΟΔΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.....	54
3.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.....	58
3.6.1 Ποιότητα του νερού για πόση.....	58
4.0 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	62
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	65
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	70
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β	72

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΟΙ ΦΥΣΙΚΕΣ ΔΕΞΑΜΕΝΕΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Το σύνολο όλων των υδάτινων αποθεμάτων που υπάρχουν στην γη χαρακτηρίζονται ως υδρόσφαιρα. Η υδρόσφαιρα είναι το «ασυνεχές» στρώμα νερού στην ή κοντά στην επιφάνεια της γης. Περιλαμβάνει όλο το νερό (σε υγρή ή στερεή μορφή), τα υπόγεια ύδατα αλλά και τους υδρατμούς. Το νερό βρίσκεται σε διαρκή κίνηση μεταξύ των διαφορετικών 'δεξαμενών' στις οποίες βρίσκεται. Η κίνηση αυτή περιγράφεται από τον υδρολογικό κύκλο ή κύκλο του νερού. Μπορεί να ορισθεί ως η διαδικασία που περιλαμβάνει τη μεταφορά της υγρασίας από την θάλασσα στην ατμόσφαιρα και πίσω στην γη.

Το νερό που βρίσκεται στην φύση διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την φυσική δεξαμενή στην οποία βρίσκεται (Σαββάκης, 2002). Στο ατμοσφαιρικό νερό, περίπου $0,5 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ νερού εξατμίζονται από τη γη και τη θάλασσα προς την ατμόσφαιρα, όπου παραμένουν 10 μέρες και κατόπιν κατακρημνίζονται πίσω στην γη με την μορφή κυρίως βροχής και χιονιού. Για να συντελείτε αυτή η εξάτμιση χρειάζεται το 50% της ηλιακής ενέργειας που φθάνει στην επιφάνεια της γης. Το ατμοσφαιρικό νερό περιέχει μικρό ποσό ξένων ουσιών, κυρίως διαλυμένα αέρια όπως οξυγόνο, διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου, υδρόθειο, ανυδρίτες του θειώδους και του θειικού οξέος και πολλές φορές και οργανικές ενώσεις ιδίως σε περιοχές που η ατμόσφαιρα ρυπαίνεται από τα αερολύματα των βιομηχανιών.

Ως επιφανειακά ύδατα ορίζονται αυτά των ποταμών, των λιμνών και των θαλασσών καθώς και οι παγετώνες. Οι ωκεανοί περιέχουν περίπου $1,32 \cdot 10^9 \text{ km}^3$ νερό, οι παγετοί $29,2 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ και τα ποτάμια και οι λίμνες περιέχουν περίπου $0,125 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ νερό (Μήτρακας, 2001). Τα νερά αυτά περιέχουν, εκτός από τις προσμίξεις του ατμοσφαιρικού νερού, και μια μεγάλη ποικιλία αλάτων, όπως ανθρακικά άλατα του ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου, καλίου, θειικά και χλωριούχα άλατα διαφόρων στοιχείων. Στο θαλασσινό νερό υπάρχουν όλα τα στοιχεία καθώς και μικρές ποσότητες ραδιενεργών ουσιών. Επίσης στα επιφανειακά ύδατα μπορεί να υπάρχουν οργανικές ουσίες που οφείλονται είτε σε γεωργικές δραστηριότητες, είτε σε ρύπανση από βιομηχανικά ή και αστικά λύματα. Τα επιφανειακά ύδατα δεν περιέχουν διαλυμένα άλατα μαγνησίου και ασβεστίου.

Υπόγεια τέλος ύδατα είναι οι υπόγειοι υδροφορείς (βάθους έως 4 Km) που περιέχουν $8,25 \cdot 10^6 \text{ km}^3$ (Μήτρακας, 2001) νερό. Είναι τα νερά των πηγαδιών, των πηγών και γενικά τα νερά που είναι αποταμιευμένα στο υπέδαφος. Περιέχουν διάφορα άλατα το είδος των οποίων εξαρτάται από την ορυκτολογική σύσταση των πετρωμάτων μέσα από τα οποία το ατμοσφαιρικό και το επιφανειακό νερό, διηθείται και αποταμιεύεται στους υπόγειους ταμιευτήρες.

1.2 ΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ

Παρόλο λοιπόν που το μεγαλύτερο τμήμα της επιφάνειας της γης καλύπτεται από νερό, το μεγαλύτερο ποσοστό του είναι πλούσιο σε διαλυμένα άλατα, με συνέπεια να είναι ακατάλληλο για την κάλυψη των ανθρώπινων αναγκών (Μήτρακας, 2001).

Πίνακας 1.1 : Χαρακτηριστικές ιδιότητες του νερού (Κουϊμτζή, Φυτιάνου, Σαμαρά, 1998).

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	ΣΗΜΑΣΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΦΥΣΙΚΟ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ
Θερμοχωρητικότητα	Μεγαλύτερη από όλα τα υγρά και στερεά εκτός από την NH_3	Εμποδίζει μεγάλες διακυμάνσεις θερμοκρασίας
Λανθάνουσα θερμότητα τήξης	Μεγαλύτερη όλων εκτός από την NH_3	Θερμοστατικό αποτέλεσμα στο σημείο τήξης λόγω απελευθέρωσης ή απορρόφησης λανθάνουσας θερμότητας
Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης	Μεγαλύτερη από όλες τις ενώσεις	Δρα ρυθμιστικά στη μεταφορά θερμότητας και νερού στην ατμόσφαιρα
Θερμική διαστολή	Η θερμοκρασία της μέγιστης πυκνότητας ελαττώνεται με την αύξηση της αλατότητας (για το καθαρό νερό είναι στους 4°C)	Έχει ως αποτέλεσμα την κάθετη διαστρωμάτωση των υδάτινων μαζών στις λίμνες, καθώς και σχετίζεται με την πλεύση των πάγων
Επιφανειακή τάση	Μεγαλύτερη από όλα τα υγρά	Ιδιότητα σημαντική για την φυσιολογία του κυττάρου. Ελέγχει επιφανειακά φαινόμενα και τον σχηματισμό σταγόνων
Διαλυτική ικανότητα	Γενικά διαλύει τις περισσότερες ουσίες και σε μεγαλύτερες ποσότητες από όλα τα άλλα υγρά	Αποτέλεσμα είναι η εμφάνιση διαφόρων φυσικών και βιολογικών φαινομένων
Διηλεκτρική σταθερά	Το καθαρό νερό έχει την υψηλότερη διηλεκτρική σταθερά από όλα τα υγρά	Ιδιότητα υψίστης σημασίας για την συμπεριφορά των εν διαλύσει ανόργανων ουσιών. Διάσταση σε μεγάλο βαθμό
Ηλεκτρολυτική διάσταση	Πολύ μικρή	Το νερό ουσιαστικά είναι μια ουδέτερη ένωση που περιέχει H^+ και OH^-
Διαύγεια –διαπερατότητα στο ορατό φως και στα μεγάλα λ του UV	Σχετικά μεγάλη	Επηρεάζει την φωτοσύνθεση σε μεγάλα βάθη

Οι συνολικές ανάγκες σε πόσιμο νερό καλύπτονται από τα επιφανειακά νερά ποταμών και λιμνών και από υπόγεια ύδατα και πηγές σε συνολικό ποσοστό μικρότερο του 3% της συνολικής ποσότητας του νερού στη γη. Επίσης η ανανέωση του νερού, το οποίο είναι κατάλληλο για ανθρώπινη χρήση σε ένα περιορισμένο χώρο

ή μια τοπική κοινωνία, εξαρτάται από τις κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν κάθε χρόνο, από τη φυσική προσφορά και ζήτησή του από τους χρήστες και τις παρεμβάσεις του ανθρώπου κυρίως στα ποιοτικά του χαρακτηριστικά. Οι επιβλαβείς αλλοιώσεις, είτε από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα ή χημικούς και μικροβιολογικούς παράγοντες, έχουν ως συνέπεια πολλές φορές την απαγόρευση χρήσης του ή τουλάχιστον τον περιορισμό των δυνατοτήτων χρησιμοποίησής του (Μήτρακας, 2001). Υποβάθμιση της ποιότητας των νερών αποτελεί και η διεύθυνση θαλάσσιων υδάτων αλλά και μολύνσεις που προέρχονται από το νερό της βροχής. Μεγάλο πλεονέκτημα πάντως αποτελεί το βάθος των υπόγειων υδάτων σε σχέση με αυτό των επιφανειακών νερών όσον αφορά τη ρύπανση και μόλυνσή τους από εξωτερικούς παράγοντες, αφού το έδαφος λειτουργεί ως φίλτρο, κατακρατώντας τυχόν μικροοργανισμούς και χημικά που διεισδύουν. Στον πίνακα 1.1 φαίνονται μερικές χαρακτηριστικές ιδιότητες του νερού.

Η ανάγκη για καθαρό πόσιμο νερό, γίνεται επιτακτική καθώς ο πληθυσμός της γης αυξάνεται και η παραγωγή αγαθών αναπτύσσεται και εντατικοποιείται. Η ποιότητα του πόσιμου νερού καθορίζεται από τις προδιαγραφές που έχουν θεσπιστεί και εναρμονίζονται με τις οδηγίες (directives) της Ε.Ε (Σαββάκης, 2002).

1.3 ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

Οι ομάδες παραμέτρων/παραγόντων που καθορίζουν την ποιότητα του νερού είναι (Σαββάκης, 2002):

1.3.1 Οργανοληπτικοί παράγοντες

Το νερό πρέπει να είναι άχρουν, άοσμο, διαυγές, και χωρίς γεύση. Η θολότητα οφείλεται σε κολλοειδή σωματίδια που αιωρούνται στο νερό. Η θολότητα προκαλεί αισθητική ενόχληση, όμως το σημαντικότερο είναι ότι μπορεί στην επιφάνεια των αιωρούμενων σωματιδίων να αναπτυχθούν παθογόνοι μικροοργανισμοί. Για τον προσδιορισμό της θολότητας το νερό συγκρίνεται με διάλυμα γνωστής θολότητας.

1 μονάδα θολότητας = 1 mg SiO₂/L

Το χρώμα οφείλεται στην αναερόβια διάσπαση των οργανικών ενώσεων και μετρείται σε σύγκριση με πρότυπα διαλύματα 1 μονάδα = 1 mg Pt/L. Η οσμή οφείλεται στην αναερόβια διάσπαση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στο νερό. Για τον προσδιορισμό χρησιμοποιείται η μέθοδος των διαδοχικών αραιώσεων με άοσμο νερό μέχρι να εξαφανιστεί η οσμή. Τα αποτελέσματα της μεθόδου είναι υποκειμενικά. Η ευχάριστη γεύση του νερού οφείλεται στα διαλυμένα αέρια (O₂, CO₂). Οποιαδήποτε άλλη ιδιάζουσα γεύση είναι αποτέλεσμα χημικών παραγόντων (οργανικές ενώσεις, κ.λπ.)

1.3.2 Φυσικοχημικές παράμετροι

Θερμοκρασία: Πρέπει να είναι περίπου 12 °C με μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή 25 °C, Η υπερβολική αύξηση της θερμοκρασίας έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική

μείωση της ποσότητας του διαλυμένου οξυγόνου με επιπτώσεις στη γεύση του νερού.

pH: Πρόκειται για μια αριθμητική έκφραση του βαθμού οξύτητας. Η ενεργός οξύτητα είναι μια καθοριστική ιδιότητα των υδατικών διαλυμάτων και κατ' επέκταση μια σημαντική παράμετρος του ελέγχου των νερών. Οι υδρόβιοι οργανισμοί είναι ευαίσθητοι στις μεταβολές του pH. Το pH των περισσότερων φυσικών νερών κυμαίνεται από 6,5 - 9,5 σύμφωνα με οδηγία της Ε.Ε.

Αγωγιμότητα στους 20 °C: Πρέπει να είναι 2500 ΩΜ/CM και αποτελεί μια ένδειξη της ποσότητας των διαλυμένων αλάτων.

Το διαλυμένο οξυγόνο: Η συγκέντρωση οξυγόνου στο νερό επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως η θερμοκρασία, η πίεση, η ηλιοφάνεια, ο κυματισμός, τα ρεύματα κ.α. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωσή του στα νερά, τόσο πιο καθαρά είναι αυτά. Από τους παράγοντες αυτούς, εκείνοι που επηρεάζουν περισσότερο την διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό είναι η θερμοκρασία όπου αυξανόμενης της θερμοκρασίας μειώνεται η διαλυτότητα του οξυγόνου και αντίστροφα, η αλατότητα όπου αυξανόμενης της αλατότητας μειώνεται η διαλυτότητα του οξυγόνου και αντίστροφα και η πίεση όπου αυξανόμενης της πίεσης μειώνεται η διαλυτότητα και αντίστροφα (Ζανάκη, 2001).

1.3.3 Παράμετροι ρύπανσης

Οι ενώσεις του αζώτου NH_3 , NO_2^- , NO_3^- αποτελούν το δείκτη του επιπέδου ρύπανσης του νερού με οργανικές αζωτούχες ενώσεις. Ο βιολογικός μεταβολισμός του οργανικού αζώτου ακολουθεί τη σειρά:

Οργανικό άζωτο $\rightarrow \text{NH}_3$ (αμμωνία) $\rightarrow \text{NO}_2^-$ (νιτρώδη) $\rightarrow \text{NO}_3^-$ (νιτρικά)

Η παρουσία στο νερό μεγάλης ποσότητας NH_3 υποδηλώνει ότι η ρύπανση είναι πρόσφατη ενώ, αντίστροφα, η παρουσία μεγάλης ποσότητας NO_3^- και μικρής NH_3 σημαίνει ότι η ρύπανση του νερού έγινε πριν από κάποιο χρονικό διάστημα.

1.3.4 Τοξικές παράμετροι

Ως τοξικές χαρακτηρίζονται οι ουσίες: As, Be, Cd, CN^- , Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, V, τα εντομοκτόνα και άλλες σχετικές ουσίες και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες. Η παρουσία τοξικών ουσιών δεν επιτρέπεται εν γένει στο νερό, έχουν όμως παράλληλα καθοριστεί ανώτερα επιτρεπόμενα όρια.

1.3.5 Μικροβιολογικές παράμετροι

Η μικροβιολογική εξέταση του νερού είναι εξίσου σημαντική όπως και η χημική. Η μικροβιολογική εξέταση γίνεται με τυποποιημένη μέθοδο και δι' αυτής προσδιορίζεται ο αριθμός των κολοβακτηριδίων/mL. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση έχουν καθοριστεί όρια καταλληλότητας του νερού. Επίσης, εφόσον κρίνεται απαραίτητο γίνονται ειδικές μικροβιολογικές εξετάσεις.

1.3.6 Σκληρότητα

Η σκληρότητα του νερού είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα του νερού που οφείλεται στην παρουσία αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου δεσμευμένων με ανθρακικά και δισανθρακικά ιόντα και διακρίνεται σε ολική, παροδική και μόνιμη

(Ζανάκη, 2001). Η ολική σκληρότητα οφείλεται στο σύνολο των αλάτων του μαγνησίου και του ασβεστίου που υπάρχουν στο νερό ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ κ.λ.π.), η παροδική σκληρότητα οφείλεται στην παρουσία των όξινων ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ κ.λ.π.) και η μόνιμη σκληρότητα οφείλεται στα άλατα του μαγνησίου και του ασβεστίου που παραμένουν διαλυμένα όταν το νερό βραστεί (CaSO_4 , MgSO_4 κ.λ.π.). Δεν αποτελεί χαρακτηριστικό παράγοντα ποιότητας του νερού. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι τα νερά υψηλής σκληρότητας μπορεί να έχουν θετικές επιπτώσεις στην υγεία. Ένα νερό θεωρείται κατάλληλο όταν παρουσιάζει ολική σκληρότητα μεγαλύτερη από 15 F° . Τα μέγιστα επίπεδα σκληρότητας που συνήθως είναι αποδεκτά κυμαίνονται από $30\text{-}50 \text{ F}^\circ$. Τα μεταλλικά νερά συνήθως παρουσιάζουν υψηλή σκληρότητα. Ως μεταλλικά χαρακτηρίζονται τα υπόγεια νερά που λαμβάνονται από φυσική πηγή ή αντλούνται. Διαφέρουν από το κοινό πόσιμο νερό ως προς την περιεκτικότητα τους σε άλατα, ιχνοστοιχεία και άλλα συστατικά. Για να χαρακτηριστεί ένα νερό μεταλλικό πρέπει να πληροί ορισμένες προϋποθέσεις (π.χ. η περιεκτικότητα σε Mg^{++} να είναι μεγαλύτερη από 50 mg/L).

1.4 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ - ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Στη χώρα μας, ο χαρακτηρισμός της ποιότητας των πόσιμων υδάτων καθορίζεται με τη Διυπουργική Απόφαση, με αριθμό Α5/288/23-1 -86 (ΦΕΚ 53/Β/20-2-1986) "για την ποιότητα του πόσιμου νερού, σε συμμόρφωση προς την Οδηγία του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, με αριθμό 80/778 της 15.7.80" (<http://www.watermicro.gr>). Στις 3-11-1998 εκδόθηκε η οδηγία 98/83 Ε.Κ. ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΗΣ «ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗΣ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ». Η Οδηγία αυτή εκδόθηκε με σκοπό την αναθεώρηση της Οδηγίας 80/778 ΕΟΚ «περί ποιότητας του πόσιμου νερού». Η ισχύουσα Οδηγία (80/778) στην οποία βασίζεται η τρέχουσα Νομοθεσία, η σχετική με την ποιότητα του πόσιμου νερού, υιοθετήθηκε το 1980 μετά από πρόταση που διατυπώθηκε το 1975. Από τότε έχουν αλλάξει πολλά τόσο όσον αφορά τις γνώσεις μας για τις επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία των διαφόρων δυνητικών επιμολυντών όσο και την ικανότητα ανίχνευσης και απομάκρυνσης τους καθώς και την δομή και την οργάνωση της βιομηχανίας του νερού. Κρίθηκε λοιπόν αναγκαίο από την Ευρωπαϊκή Επιτροπή να προταθεί το 1995 μία νέα Οδηγία αναθεωρημένη σύμφωνα με την επιστημονική και τεχνολογική πρόοδο, με βάση την εμπειρία που αποκτήθηκε από την εφαρμογή της παλαιάς Οδηγίας και με στόχο να καταστεί εφικτή η τήρηση των βασικών ποιοτικών και υγειονομικών παραμέτρων, η οποία και υιοθετήθηκε σαν Ευρωπαϊκός Νόμος, τον Νοέμβριο του 1998. Επιπλέον, η αναθεώρηση αυτή, φέρνει την Οδηγία σε παράλληλη γραμμή με την συνθήκη της Ευρωπαϊκής Ένωσης του Μάαστριχ και ειδικότερα με την αρχή της επικουρικότητας και της προληπτικής δράσης.

Με την απόφαση αυτή, καθορίζονται οι επιτρεπόμενες τιμές των ποιοτικών χαρακτηριστικών, που χαρακτηρίζουν το νερό ως κατάλληλο για πόση. Οι τιμές των ποιοτικών χαρακτηριστικών του πόσιμου νερού πρέπει να είναι κατώτερες ή ίσες με τις τιμές, που προσδιορίζονται από τον τίτλο ως "Ανώτατη Παραδεκτή Συγκέντρωση" και να προσεγγίζουν τις τιμές που προσδιορίζονται με τον τίτλο "Ενδεικτικό επίπεδο". Παρεκκλίσεις από τις τιμές αυτές επιτρέπονται, προκειμένου να αντιμετωπιστούν; α)

συνθήκες που έχουν σχέση με τη φύση και τη σύσταση του εδάφους στην περιοχή, η οποία τροφοδοτεί την υπό εξέταση πηγή, β) συνθήκες που έχουν σχέση με εξαιρετικά μετεωρολογικά φαινόμενα ή πρόσκαιρες τεχνικές δυσχέρειες. Οι παρεκκλίσεις δεν αφορούν, σε καμιά περίπτωση, τους τοξικούς ή μικροβιολογικούς παράγοντες, και σε κάθε περίπτωση, πρέπει να αποκλείουν τους κινδύνους για τη Δημόσια Υγεία.

1.4.1 ΘΕΣΜΟΘΕΤΗΜΕΝΑ ΟΡΙΑ ΚΑΙ ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΙΜΕΣ

Σύμφωνα με την νέα οδηγία, όπως διατυπώθηκε παραπάνω, τα θεσμοθετημένα όρια που οφείλουν να υπόκεινται οι διάφοροι παράμετροι που καθορίζουν την ποιότητα του πόσιμου νερού αναφέρονται αναλυτικά στο πίνακα που ακολουθεί :

Πίνακας 1.2.A : Παράμετροι ποιότητας πόσιμου νερού και ενδεικτικές παραμετρικές τιμές(<http://www.watermicro.gr>) .

ΜΙΚΡΟΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΑ
Escherichia coli (E. coli)	0/250	ml
Εντερόκοκκοι	0/250	ml
Pseudomonas aeruginosa	0/250	ml
Αριθμός αποικιών σε 22 °C	100	ml
Αριθμός αποικιών 37 °C	20	ml
ΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ		
Ακρυλαμίδιο	0,1	µg/L
Αντιμόνιο	5	µg/L
Αρσενικό	10	µg/L
Βενζόλιο	1	µg/L
Βενζο-α-πυρένιο	0,01	µg/L
Βόριο	1	µg/L
Βρωμικά άλατα	10	µg/L
Κάδμιο	5	µg/L
Χρώμιο	50	µg/L
Χαλκός	2	mg/L
Κυανιούχα άλατα	50	µg/L
1,2-διχλωροαιθάνιο	3	µg/L
Επιχλωρυδρίνη	0,1	µg/L
Φθοριούχα άλατα	1,5	mg/L
Μόλυβδος	10	µg/L
Υδράργυρος	1	µg/L
Νικέλιο	20	µg/L
Νιτρικά άλατα	50	mg/L
Νιτρώδη άλατα	0,5	mg/L
Παρασιτοκτόνα	0,1	µg/L
Σύνολο παρασιτοκτόνων	0,5	µg/L
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	0,1	µg/L
Σελήνιο	10	µg/L
Τετραχλωροαιθάνιο και Τριχλωροαιθάνιο	10	µg/L
Ολικά τριαλογονομεθάνια	100	µg/L
Βινυλοχλωρίδιο	0,5	µg/L

Πίνακας 1.2.Β : Παράμετροι ποιότητας πόσιμου νερού και ενδεικτικές παραμετρικές τιμές(<http://www.watermicro.gr>) .

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	ΠΑΡΑΜΕΤΡΙΚΗ ΤΙΜΗ	ΜΟΝΑΔΑ
Αργίλιο	200	μg/L
Αμμώνιο	0,5	mg/L
Χλωριούχα άλατα	250	mg/L
Clostridium perfringens (συμπεριλαμβανομένων των σπορίων)	0	αριθμός/100 ml
Χρώμα	Αποδεκτό για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Αγωγιμότητα	2500	μS cm ⁻¹ στους 20 °C
Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου	> 6,5 και < 9,5	μονάδες pH
Θερμοκρασία °C	25	
Σίδηρος	200	μg/L
Μαγγάνιο	50	μg/L
Οσμή	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Οξειδωσιμότητα	5	mg/L
Θειικά άλατα	250	mg/L
Νάτριο	200	mg/L
Γεύση	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Αριθμός αποικιών σε 22°C	Άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Κολοβακτηριοειδή	0	αριθμός/100 ml
Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	Άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Θολότητα	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	

1.5 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ - ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗ

Η παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών στο νερό ευνοείται από ορισμένους παράγοντες, όπως είναι το ουδέτερο pH, η παρουσία οργανικής ύλης που χρησιμοποιείται ως τροφή, καθώς και η ύπαρξη θρεπτικών συστατικών, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, τα οποία είναι απαραίτητα στη βιοσύνθεσή τους. Λόγω όμως του πολύ μικρού μεγέθους τους οι μικροοργανισμοί είναι δύσκολο να απομακρυνθούν από το νερό πλήρως μόνο με φυσικοχημικές διεργασίες, όπως η καθίζηση και η διήθηση. Για να διασφαλιστεί η απουσία τους από το νερό απαιτείται η απολύμανσή του (Μήτρακας, 2001). Απολύμανση είναι η επεξεργασία εκείνη του νερού που έχει ως σκοπό την απομάκρυνση ή την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών που τυχόν περιέχει, και είναι διαφορετική από την αποστείρωση που εξ ορισμού σημαίνει καταστροφή όλων των οργανισμών. Η χημική απολύμανση επιτυγχάνεται συνήθως μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων. Μερικά από τα πλέον κοινά απολυμαντικά είναι το χλώριο, οι χλωραμίνες, το διοξείδιο του χλωρίου, το όζον και η ακτινοβολία UV. Ανάλογα με τις συνθήκες της απολύμανσης όπως το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωσή τους και η παρουσία άλλων χημικών ουσιών, οι παραπάνω ενώσεις αντιδρούν διαφορετικά (Καμπιώτη, 2000). Γενικά η αποτελεσματικότητα της απολύμανσης είναι μια σύνθετη συνάρτηση πολλών μεταβλητών, όπως είναι το είδος και η δόση του μέσου απολύμανσης, το είδος και η συγκέντρωση των μικροοργανισμών, ο χρόνος επαφής και τα χαρακτηριστικά ποιότητας του νερού.

Η μικροβιοκτόνος δράση των απολυμαντικών μέσων, επιτυγχάνεται με τρεις διαφορετικούς τρόπους:

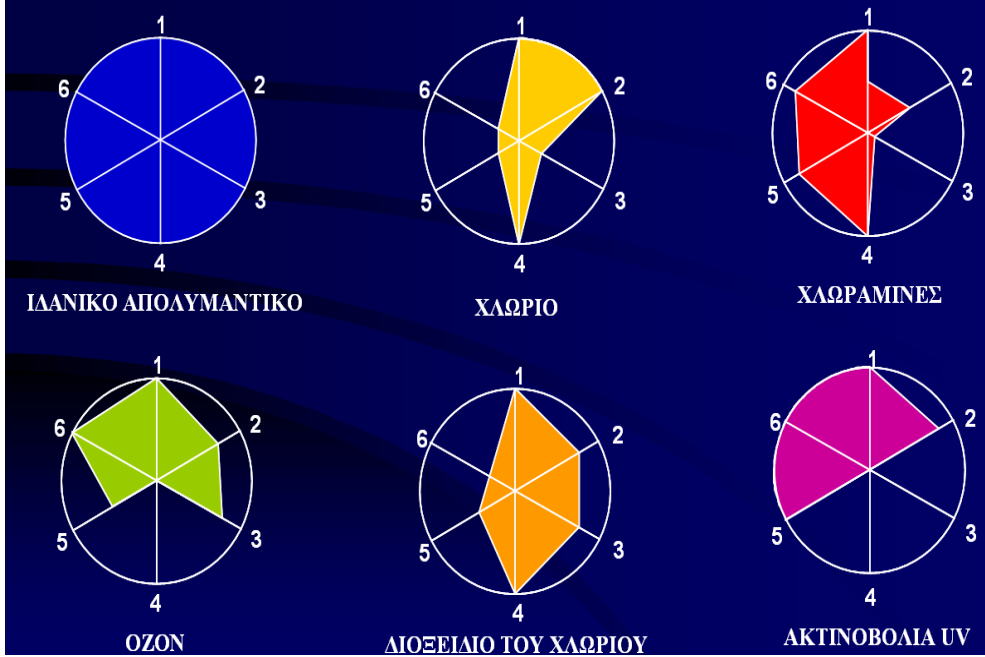
- A) Με καταστροφή ή εξασθένηση της οργάνωσης της κυτταρικής δομής.
 - B) Με παρέμβαση στο μεταβολισμό ο οποίος είναι υπεύθυνος για την παραγωγή ενέργειας.
 - Γ) Με παρέμβαση στη βιοσύνθεση και την ανάπτυξη.
- (Μήτρακας, 2001)

Παρόλο που τα απολυμαντικά θα πρέπει να είναι δραστικά για την καταστροφή των μικροοργανισμών, η δραστικότητά τους αυτή οδηγεί σε χημικές αντιδράσεις στο νερό με αποτέλεσμα το σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων.

Για να θεωρηθεί όμως ένα οξειδωτικό ιδανικό στην απολύμανση του πόσιμου νερού χρειάζονται ορισμένες βασικές προϋποθέσεις. Πρέπει δηλαδή να είναι δραστικό ώστε να καταστρέφει πλήρως τα βακτήρια, τους ιούς και τα πρωτόζωα, να έχει μέγιστη απολυμαντική δράση ώστε να εξασφαλίζει την απολύμανση και μέσα στα δίκτυα διανομής, να μην οδηγεί στο σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων και να μην προσδίδει καμία γεύση και οσμή στο νερό (Καμπιώτη, 2000). Όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα (1.5.1) κανένα από τα οξειδωτικά δεν μπορεί να θεωρηθεί ιδανικό αφού δεν πληρούν τις παραπάνω προϋποθέσεις.

Ιδιότητες των κυριότερων μεθόδων απολύμανσης

- | | |
|-------------|------------------------|
| 1. Βακτήρια | 4. Υπολειμματική δράση |
| 2. Ιοί | 5. Απουσία DBP |
| 3. Πρωτόζωα | 6. Γεύση και οσμή |



Σχήμα 1.1 : Ιδιότητες των κυριότερων ενώσεων που χρησιμοποιούνται στην απολύμανση.

1.6 ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΛΥΜΑΝΣΗΣ

Χλωρίωση

Το χλώριο βρίσκεται στην τρίτη περίοδο και έβδομη ομάδα του περιοδικού πίνακα όπως φαίνεται και παρακάτω:

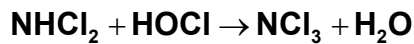
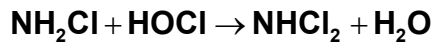
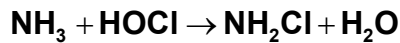
Περιοδικός πίνακας των στοιχείων.

I _A (1)																		VIII _A (18)
1 ^H	II _A (2)											III _A (13)	IV _A (14)	V _A (15)	VI _A (16)	VII _A (17)	2 ^{He}	
3 ^{Li}	4 ^{Be}											5 ^B	6 ^C	7 ^N	8 ^O	9 ^F	10 ^{Ne}	
11 ^{Na}	12 ^{Mg}	III _B (3)	IV _B (4)	V _B (5)	VI _B (6)	VII _B (7)	(8)	(9)	(10)	I _B (11)	II _B (12)	13 ^{Al}	14 ^{Si}	15 ^P	16 ^S	17 ^{Cl}	18 ^{Ar}	
19 ^K	20 ^{Ca}	21 ^{Sc}	22 ^{Ti}	23 ^V	24 ^{Cr}	25 ^{Mn}	26 ^{Fe}	27 ^{Co}	28 ^{Ni}	29 ^{Cu}	30 ^{Zn}	31 ^{Ga}	32 ^{Ge}	33 ^{As}	34 ^{Se}	35 ^{Br}	36 ^{Kr}	
37 ^{Rb}	38 ^{Sr}	39 ^Y	40 ^{Zr}	41 ^{Nb}	42 ^{Mo}	43 ^{Tc}	44 ^{Ru}	45 ^{Rh}	46 ^{Pd}	47 ^{Ag}	48 ^{Cd}	49 ^{In}	50 ^{Sn}	51 ^{Sb}	52 ^{Te}	53 ^I	54 ^{Xe}	
55 ^{Cs}	56 ^{Ba}	57 ^{La*}	72 ^{Hf}	73 ^{Ta}	74 ^W	75 ^{Re}	76 ^{Os}	77 ^{Ir}	78 ^{Pt}	79 ^{Au}	80 ^{Hg}	81 ^{Tl}	82 ^{Pb}	83 ^{Bi}	84 ^{Po}	85 ^{At}	86 ^{Rn}	
87 ^{Fr}	88 ^{Ra}	89 ^{Ac**}	104 ^{Rf}	105 ^{Ha/Db}	106 ^{Sg}	107 ^{Ns/Bh}	108 ^{Hs}	109 ^{Mt}	110 ^{Uun}	111 ^{Uuu}	112 ^{Uub}							
																		ΑΛΟΓΟΝΑ ΕΥΤΕΝΗ ΑΕΡΙΑ
ΛΑΚΑΛΙΑ	ΑΛΚΑΛΙΚΕΣ ΓΑΙΕΣ																	

Το χλώριο χρησιμοποιείται στην απολύμανση του νερού εδώ και εκατό χρόνια περίπου και ακόμη και σήμερα παραμένει το πλέον συνηθισμένο μέσο απολύμανσης. Η απολύμανση με χλώριο είναι πολύ δημοφιλής εξαιτίας του χαμηλού κόστους, της ικανότητάς του να δημιουργεί υπολειμματική δράση στα δίκτυα ύδρευσης και η αποτελεσματικότητά του σε μικρές δόσεις. Το χλώριο επίσης είναι ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας, προκαλώντας το να έχει την τάση να τραβά ηλεκτρόνια από άλλα άτομα και μόρια, οπότε αυτό του επιτρέπει να καταστρέφει τις εξωτερικές επιφάνειες των βακτηρίων και των ιών. Το κυριότερο μειονέκτημα του χλωρίου αποτελεί το ότι αντιδρά με ίχνη από άλλα υλικά και σωματίδια δημιουργώντας ανεπιθύμητες ουσίες γνωστές ως παραπροϊόντα. Επίσης προσδίδει ιδιαίτερη γεύση και οσμή στο νερό.

Χλωραμίνες

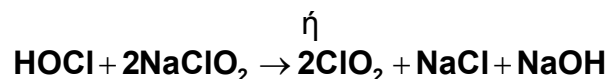
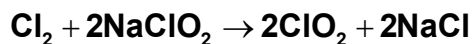
Οι χλωραμίνες παρασκευάζονται από την αντίδραση του υποχλωριώδους οξέος με την αμμωνία. Με την μέθοδο αυτή μπορούν να παρασκευαστούν μονοχλωραμίνες, διχλωραμίνες, και τριχλωραμίνες. Ο σχηματισμός πραγματοποιείται με τις παρακάτω αντιδράσεις (Καμπιώτη, 2000) :



Οι χλωραμίνες έχουν μέτρια δράση ενάντια στα βακτήρια και χαμηλή δράση ενάντια στους ιούς. Επίσης αναγνωρίζονται ως λιγότερο αποτελεσματικοί απολυμαντές σε σχέση με το χλώριο (Wolfe *et al.*, 1984). Η ικανότητα των χλωραμινών έγκειται στο ότι μειώνουν τη γεύση και την οσμή που εμφανίζονται παρουσία του χλωρίου, ενώ παρέχουν και πιο σταθερή υπολειμματική δράση μέσα στο δίκτυο (Καμπιώτη, 2000).

Διοξείδιο του χλωρίου

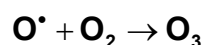
Το διοξείδιο του χλωρίου ανακαλύφθηκε το 1814 από τον Sir Humphrey Davy, σαν προϊόν της αντίδρασης χλωρικού νατρίου με θειικό οξύ. Παρασκευάζεται λίγο πριν τη χρήση του, με την προσθήκη αερίου χλωρίου ή υποχλωριώδους οξέος σε υδατικό διάλυμα χλωριώδους νατρίου (Masschelein, 1984 ; Aieta & Berg, 1986):



Το διοξείδιο του χλωρίου χρησιμοποιείται ολοένα και αυξανόμενα για τον έλεγχο της μικροβιακής ανάπτυξης σε διάφορες βιομηχανίες, όπως και στη βιομηχανία επεξεργασίας πόσιμου νερού για να μειωθούν τα προβλήματα γεύσης και οσμής. Προσφέρει μερικά μοναδικά πλεονεκτήματα λόγω της αποτελεσματικότητάς του σε ευρεία κλίμακα του pH και για την ταχύτητά του να σκοτώνει (Aieta & Berg, 1986). Επίσης δεν δημιουργεί αλογονομένα παραπροϊόντα. Θέματα όμως κόστους και ασφάλειας έχουν περιορίσει τη χρήση του ως βιώσιμο αντικαταστάτη (Sidari & VanBriesen, 2002). Συγκεκριμένα στην επεξεργασία του νερού μπορεί να μειώνει τα προβλήματα οσμής και γεύσης στα οποία το χλώριο δεν τα καταφέρνει αλλά οξειδώνει πολλές οργανικές και θειούχες ενώσεις που υποβαθμίζουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού (Μήτρακας, 2001).

Όζον

Το όζον ανακαλύφθηκε το 1840 από τον Schobein, ενώ τα πρώτα πειράματα με όζον στην επεξεργασία του νερού έγιναν στην Γαλλία το 1886 (Dyachon, 1976). Δημιουργείται φυσικά στην ατμόσφαιρα το οποίο έχει χαρακτηριστική οσμή. Η πιο διαδεδομένη τεχνική παραγωγής όζοντος είναι η διάσπαση του ατομικού οξυγόνου (Glaze, 1987):



Αυτό το πολύ ισχυρό οξειδωτικό με δυναμικό οξειδοαναγωγής +2,07 V έχει πολλές εφαρμογές σε πόσιμα και μη πόσιμα συστήματα επεξεργασίας του νερού. Κύρια πλεονεκτήματα της απολύμανσης με όζον είναι ότι δεν παράγει τοξικές αλογονομένες ενώσεις, είναι ένα από τους πιο ενεργούς ισχυρούς οξειδωτικούς παράγοντες, γεγονός που το καθιστά πρώτη επιλογή όταν απαιτείται η εκτέλεση ισχυρά οξειδωτικών αντιδράσεων (Μήτρακας, 2001), επιδρά θετικά σε κάθε είδους ιών και τέλος δεν παρουσιάζει προβλήματα οσμής και γεύσης στο νερό. Το βασικό μειονέκτημα της οζόνωσης είναι ότι δεν διασφαλίζει υπολειμματική δράση από πιθανή μόλυνση στο δίκτυο διανομής λόγω αστάθειάς του (Καμπιώτη, 2000).

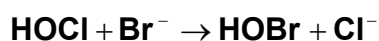
Ακτινοβολία UV

Η απολύμανση του νερού επιτυγχάνεται κατά τη διέλευσή του μέσα από ακτινοβολούσες με υπεριώδη ακτινοβολία συσκευές. Η μέθοδος αυτή είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική στην καταστροφή των παθογόνων μικροβίων (Μήτρακας, 2001). Το μειονέκτημά της είναι ότι όπως και στην οζόνωση δεν παρέχει υπολειμματική δράση.

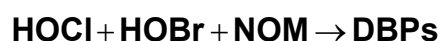
1.7 Η ύπαρξη βρωμιούχων, χλωριούχων, θειικών και νιτρικών ιόντων στο νερό.

Το ιόν του βρωμίου είναι ένα φυσικό συστατικό όλων των φυσικών νερών που υπάρχουν παγκοσμίως (Magazinovic, *et al.*, 2004). Είναι το λιγότερο διερευνημένο ανάμεσα στα αλογονίδια και αυτό συμβαίνει διότι η συμβολή του στη σύσταση των υδάτων και η απουσία οποιασδήποτε δυσμενούς επίδρασης στην υγεία έχει ως συνέπεια να λαμβάνει λίγης προσοχής, και επίσης λόγω των μικρών του συγκεντρώσεων είναι δύσκολο ανιχνεύσιμο (Lundstrom & Olin, 1985). Οι συγκεντρώσεις των ιόντων βρωμίου στο νερό εξαρτώνται πρωταρχικά στη γεωχημεία των υλικών με τα οποία το νερό έρχεται σε επαφή (Magazinovic *et al.*, 2004).

Το μεγαλύτερο πρόβλημα όμως που συσχετίζεται με την ύπαρξη των ιόντων βρωμίου στο νερό, αν και δεν είναι από τα βασικά συστατικά του, είναι αυτό της δημιουργίας παραπροϊόντων όπως και στην περίπτωση με την χλωρίωση. Τα ιόντα βρωμίου δηλαδή αποτελούν προπομπό κάποιων άλλων ενώσεων. Έχουν ανιχνευτεί στο χλώριο που χρησιμοποιείται στην απολύμανση (Cooper *et al.*, 1985). Τα ιόντα βρωμίου οξειδώνονται γρήγορα από το υποχλωριώδες οξύ και σχηματίζουν υποβρωμιώδες οξύ (Singer, 1999), σύμφωνα με την αντίδραση:



Η αντίδραση έπειτα του υποβρωμιώδους οξέος με το υποχλωριώδες και τη φυσική οργανική ύλη (NOM) δίνει τα παραπροϊόντα της απολύμανσης (DBP):



Βέβαια μεγάλο πρόβλημα αποτελεί η ύπαρξη των βρωμικών ιόντων στο νερό κατά την απολύμανση με όζον αυτή τη φορά αφού μελέτες από τους Haruta and Takeyama (1981), και τους Haag and Hoigne (1983) έδειξαν ότι το διαλυμένο όζον οξειδώνει το ιόν βρωμίου σχηματίζοντας το υποβρωμιώδες ανιόν (OBr^-) το οποίο οξειδώνεται

περαιτέρω σε βρωμικό (BrO_3^-). Το βρωμικό ιόν έχει ταξινομηθεί μεταξύ των πιθανών καρκινογόνων για τον άνθρωπο ενώσεων για αυτό αποτελεί πρόβλημα η ύπαρξή τους στα πόσιμα νερά (Kurokawa et al., 1990). Η Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας και η USEPA, πρότειναν σαν ανώτερη επιτρεπτή συγκέντρωση τα 25 $\mu\text{g/l}$ και 10 $\mu\text{g/l}$ αντίστοιχα (WHO, 1993; USEPA, 1998).

Η συγκέντρωση αντιθέτως των βρωμιούχων στο πόσιμο νερό δεν υπερβαίνει το 1 mg/l με ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση για το νερό στα 10 mg/l (Standard Methods, 1995). Καθώς όμως τα βρωμιούχα και τα χλωριούχα ιόντα έχουν τα ίδια χημικά χαρακτηριστικά, τα χλωριούχα είναι πολύ περισσότερο επικρατέστερα στο περιβάλλον και πιο συχνά αναφερόμενα στις αναλύσεις των υδάτων (Hudak, 2003). Τα χλωριούχα αποτελούν ένα από τα βασικά ανόργανα ανιόντα των υδάτων και αποβλήτων. Στα φυσικά επιφανειακά και υπόγεια νερά, η συγκέντρωση των χλωριόντων διαφέρει και εξαρτάται κυρίως από τη χημική σύσταση των πετρωμάτων, από τα οποία διέρχεται το νερό. Στη χώρα μας, σε πολλές περιοχές, παρατηρούνται υψηλές τιμές χλωριόντων στα υπόγεια νερά (Ζανάκη, 2001). Σε υψηλές συγκεντρώσεις χλωριούχων το νερό αποκτά μια δυσάρεστη γεύση. Η συγκέντρωση πάνω από την οποία είναι αισθητή η γεύση στο νερό εξαρτάται από το κατιόν που συνδέεται με το χλωριούχο και για την περίπτωση του νατρίου, καλίου και ασβεστίου κυμαίνεται από 200 έως 300 mg/l . Λόγω αυτής της γεύσης έχει προταθεί η ανώτατη συγκέντρωση των χλωριούχων στο πόσιμο νερό έως τα 250 mg/l (Council Directive 1998; WHO, 1993). Τα χλωριόντα επίσης δίνουν μια αλμυρή γεύση στο νερό. Σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις, το οποίο σημαίνει αυξημένη αλατότητα, έχει αντίκτυπο στον ανθρώπινο οργανισμό αλλά σε λίγες περιπτώσεις όπως αυτής της λιθίασης στα νεφρά. Οι συγκεντρώσεις πάλι το οποίο γίνεται αντιληπτό εξαρτάται από το κάθε άτομο ξεχωριστά. Όσο αφορά την απολύμανση το Cl^- είναι σχετικά αδρανές και δεν συμμετέχει στην απολύμανση ή σε άλλη χημική αντίδραση.

Γενικά έχουν γίνει αρκετές μελέτες για τα βρωμιούχα και τα χλωριούχα ιόντα στις οποίες γίνεται διερεύνηση και αναφορές στο κλάσμα Br^-/Cl^- σε διάφορων ειδών ύδατα. Παρακάτω φαίνονται από διάφορες μελέτες τα κλάσματα Br^-/Cl^- , τα οποία βέβαια υπολογίστηκαν αφού μετρήθηκαν οι τιμές των βρωμιόντων και χλωριόντων στα ύδατα αυτά. Σε μερικές μελέτες δεν έχει μετρηθεί το κλάσμα αυτό αλλά μόνο τα ιόντα βρωμίου των οποίων τα αποτελέσματα παρατίθενται στον πίνακα 1.6.1, ενώ σε ελάχιστες δίδεται έτοιμο το κλάσμα χωρίς να δίδονται οι αρχικές τιμές των ιόντων του κλάσματος.

Πίνακας 1.3 : Χαρακτηριστικές τιμές συγκεντρώσεων ιόντων βρωμίου καθώς και του λόγου Br⁻/Cl⁻ σε διάφορες μελέτες που έχουν γίνει ανά τον κόσμο.

ΠΗΓΕΣ ΥΔΑΤΩΝ	ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	Br ⁻ ppm	Br ⁻ /Cl ⁻ (X10 ⁻³)ppm	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ (ΛΙΜΝΕΣ,ΠΟΤΑΜΙΑ,Κ. Λ.Π.)	Η.Π.Α.	0,003-0,426	-	Amy et al. (1993)
	Η.Β.	0,1-0,12	-	Bourgine et al. (1993)
	ΓΕΡΜΑΝΙΑ	0,006-0,28	-	Haag & Hoigne (1983)
	ΓΑΛΛΙΑ-Η.Β.-ΙΣΠΑΝΙΑ	0,03-0,07	-	Legube, (1996)
	ΓΑΛΛΙΑ	0,055-0,202	-	Lefebvre et al., (1995)
	ΣΟΥΗΔΙΑ	0,004-0,076	0,65-3,42	Lundstrom & Olin, (1986)
	Η.Π.Α.	0,024-0,17	-	Pyen et al., (1980)
	ΙΣΡΑΗΛ	2	9,5	Rebhun et al., (1988)
	ΓΕΡΜΑΝΙΑ	0,009-0,76	-	Rook et al., (1978)
	ΓΑΛΛΙΑ	0,024-0,057	-	Welte & Montiel, (1995)
	ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	0,139-4,13	1,81-4,85	Magazinovic et al., (2004)
	Η.Π.Α.	1,3-1,58	4,74-5,9	Giggleman & Omar , (2000)
	Η.Π.Α.	0,01-0,08	1,8-5,0	Panno et al., (2002)
ΥΠΟΓΕΙΑ (ΓΕΩΤΡΗΣΕΙΣ, ΠΗΓΕΣ,ΠΗΓΑΔΙΑ, Κ.Λ.Π.)	Η.Π.Α.	0,002-0,429	-	Amy et al., (1993)
	ΦΙΝΛΑΝΔΙΑ	0,03-0,1	-	Hiisvirta & Sauri, (1995)
	ΑΓΛΙΑ	0,026-2,226	1,89-3,84	Houghton, (1946)
	ΓΑΛΛΙΑ	0,19-0,647	-	Lefebvre et al., (1995)
	ΓΑΛΛΙΑ-Η.Β.-ΙΣΠΑΝΙΑ	0,04-0,14	-	Legube, (1996)
	ΑΥΣΤΡΑΛΙΑ	0,152-2,04	2,35-3,23	Magazinovic et al. , (2004)
	ΣΟΥΗΔΙΑ	0,016-0,08	1,0-2,0	Lundstrom & Olin, (1986)
	Η.Π.Α.	-	6-28,2,0	Hudak, (2003)
	Η.Π.Α.	0,006-20,91	1,1-3,5	Davis et al., (2001)
	Η.Π.Α.	2,0- 62,0	6,7-10,8	Rao et al., (2005)
	Η.Π.Α.	0,1-0,56	-	German & Taylor, (1995)
	ΕΛΛΑΔΑ (ΜΑΛΛΙΑ)	0,006-4,016	0,11-380,37	Καμπιώτη, (2000)
	ΑΦΡΙΚΗ	0-6,52	0-1,51	Fakir et al., (2002)
	Η.Π.Α.	0,0032-0,058 (ΓΙΑ Cl<10 ppm)	3,5-23,3	Davis et al., (2004)
	ΝΕΑ ΖΗΛΑΝΔΙΑ	0,01-0,257	2,4-2,6	Bathurst et al., (1980)
	ΙΣΡΑΗΛ	0,081-1,57	0,3-6,9	Vengosh & Pankratov, (1998)
	Η.Π.Α.	0,06-0,11	1,8-4,5	Panno et al., (2002)
Η.Π.Α.	0-9,4	3,9-Δ.Α.	Hudak & Wachal , (2001)	
ΘΑΛΑΣΣΑ	ΑΤΛΑΝΤΙΚΟΣ	65	3,48	Stumm & Morgan , (1981)
	-	96,94	3,91	Καμπιώτη , (2000)
ΒΡΟΧΗ-ΧΙΟΝΙ	ΟΛΛΑΝΔΙΑ	-	2,5	Slanina et al., (1979)
	Η.Β.	-	2,2-5,4	Peirson & Cambray , (1977)
	Η.Π.Α.	-	4,0-14,0	Liljestrand & Morgan, (1981)
ΕΜΦΙΑΛΩΜΕΝΟ	ΕΛΛΑΔΑ	0,0-0,284	0,0-9	Καμπιώτη , (2000)

Όπως φαίνεται από τον παραπάνω πίνακα υπάρχουν αποκλίσεις στις τιμές των ιόντων και συνεπώς στο κλάσμα τους. Γενικά, οι συγκεντρώσεις των ανιόντων ποικίλουν ανάλογα με την περιοχή συλλογής του δείγματος. Υπάρχουν όμως και διάφοροι άλλοι λόγοι για αυτή τη διαφορά στις τιμές. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι συγκεντρώσεις των βρωμιόντων αλλάζουν ανάλογα με το υλικό ή πέτρωμα με το οποίο έρχονται σε επαφή (Magazinovic *et al.*, 2004). Ακόμα, λιπάσματα και χημικά που προστίθενται στα χωράφια αλλά σε μικρό βαθμό, συμβάλουν στην αύξηση των ιόντων βρωμίου. Σύμφωνα με έρευνα των Wegman *et al.* (1983), η συνεχής χρησιμοποίηση παρασιτοκτόνων και ειδικά αυτών των βρωμιωμένων (χρησιμοποίησης μέθυλο βρωμίου) μπορούν να προκαλέσουν σημαντική συμβολή στην αύξηση της συγκέντρωσης των βρωμιόντων. Συμβολή έχουν επίσης και τα απόβλητα από βιομηχανίες και οι πετρελαιοφόρες περιοχές (Καμπιώτη, 2000). Σε παράκτιες όμως περιοχές, η κύρια πηγή των ιόντων βρωμίου οφείλεται στο αποτέλεσμα της διείσδυσης του θαλασσινού νερού και των αερολυμάτων παραγόμενων από τη θάλασσα (sea-spray) .

Σημαντικός ακόμα παράγοντας είναι η εποχιακή μεταβολή των συγκεντρώσεων των βρωμιόντων και των χλωριόντων, αφού σε μελέτη της Καμπιώτη (2000) φαίνεται ότι το χειμώνα οι συγκεντρώσεις των ιόντων χλωρίου και βρωμίου ήταν αισθητά χαμηλότερες από ότι το καλοκαίρι και αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι τον χειμώνα είναι περίοδος βροχών και μικρότερης ζήτησης του νερού. Αντιθέτως το καλοκαίρι είναι περίοδος ξηρασίας και αυξημένης ζήτησης νερού με αποτέλεσμα την διείσδυση του θαλάσσιου ύδατος στον υδροφόρο ορίζοντα. Συμβολή έτσι στην αύξηση των χλωριόντων φαίνεται να έχει η εξάτμιση και η ξηρή απόθεση σε συγκεκριμένες περιοχές (Lundstrom & Olin, 1986). Περιοχές επίσης με έντονη ξηρασία συμβάλουν στην αύξηση των ιόντων χλωρίου (McDonald *et al.*, 1993).

Αντιθέτως, σε περιοχές με έντονο χειμώνα όπου παγώνουν οι δρόμοι, χρησιμοποιούνται άλατα για τη διάλυση του πάγου τα οποία με το λιώσιμό τους ή και με βροχή οδηγούνται στον υδροφόρο ορίζοντα και σε υπόγειες λεκάνες νερού αυξάνοντας τη συγκέντρωση των ιόντων (Davis, 2001).

Τα θειικά από τη μεριά τους, βρίσκονται σε διάφορα ορυκτά, και χρησιμοποιούνται κυρίως στη χημική βιομηχανία. Εισέρχονται στο νερό από τα βιομηχανικά απόβλητα και μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Τα θειικά βρίσκονται σε όλα σχεδόν τα νερά, ενώ στα επιφανειακά ύδατα οι συγκεντρώσεις τους κυμαίνονται από 10 έως 80 mg/l (McDonald *et al.*, 1993). Υψηλότερες συγκεντρώσεις συνήθως παρουσιάζονται σε υπόγεια ύδατα που προέρχονται όμως κυρίως από φυσικές πηγές, όπως η θάλασσα. Μολονότι είναι ένα από τα λιγότερο τοξικά ανιόντα, σε υψηλές συγκεντρώσεις έχουν προκαλούν γαστρεντερικές διαταραχές. Τέλος η παρουσία των θειικών ανιόντων σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 250 mg/l προσδίδει μια ιδιαίτερη γεύση στο νερό (Council Directive 1998).

Όσον αφορά το νιτρικό ανιόν, είναι ένα από τα κυριότερα ιόντα που απαντώνται στα φυσικά νερά. Συνήθως, η φυσική συγκέντρωση των νιτρικών δεν υπερβαίνει τα λίγα χιλιοστόγραμμα ανά λίτρο, όπως έχει αναφερθεί σε επιφανειακά νερά είναι μεταξύ 1 – 2 mg/l (Tate & Arnold, 1990). Σε ορισμένες περιπτώσεις υπόγειων υδάτων παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών, που οφείλεται κυρίως σε αυξημένες αγροκαλλιέργειες. Παράδειγμα αποτελεί η ανασκόπηση της νιτρορύπανσης

που πραγματοποίησαν οι Strebelt *et al.* (1989) & Fried (1991) στα υπόγεια νερά της Ευρώπης (Βέλγιο, Δανία, Γαλλία, Γερμανία, Ολλανδία και Αγγλία), όπου κατέγραψαν μια αυξανόμενη τάση στη συγκέντρωση των νιτρικών με το χρόνο. Ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν γύρω από καλλιεργούμενες εκτάσεις και στις περιοχές εμπλουτισμού των υδροφορέων.

1.8 ΜΕΘΟΔΟΙ ΜΕΤΡΗΣΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΟΥ, ΒΡΩΜΙΟΥ, ΘΕΙΙΚΩΝ ΚΑΙ ΝΙΤΡΙΚΩΝ.

Αν και υπάρχουν διάφορες μέθοδοι μέτρησης των ανιόντων και ειδικά του χλωρίου, η πιο αξιόπιστη και η πιο ακριβής μέθοδος ειδικά για πολύ μικρές συγκεντρώσεις είναι αυτή της ιοντικής χρωματογραφίας η οποία αναλύεται εκτενέστερα στο επόμενο κεφάλαιο. Το όριο ανίχνευσης των άλλων μεθόδων που αναφέρονται παρακάτω δεν είναι αυτό της εμπέλειας της ιοντικής χρωματογραφίας. Χρησιμοποιούνται κυρίως για μια γρήγορη εκτίμηση της διακύμανσης της τιμής των ανιόντων σε υδατικό δείγμα.

1.8.1 Μέθοδοι μέτρησης των ιόντων χλωρίου

Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι για τον προσδιορισμό των χλωριόντων. Η μέθοδος νιτρικού αργύρου είναι η παλαιότερη και συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη μέθοδος, κατάλληλη για σχετικά καθαρά νερά. Πρόκειται για ογκομετρική μέθοδο που στηρίζεται στη δέσμευση των χλωριόντων υπό τη μορφή AgCl_2 , παρουσία δείκτη χρωμικού καλίου κατά την ογκομέτρηση ορισμένης ποσότητας δείγματος, με διάλυμα νιτρικού αργύρου (AgNO_3) (Ζανάκη, 2001).

Η μέθοδος του νιτρικού υδραργύρου είναι όμοια με εκείνη του νιτρικού αργύρου, η δέσμευση όμως των χλωριόντων γίνεται υπό τη μορφή HgCl_2 , παρουσία μικτού δείκτη, κατά την ογκομέτρηση ορισμένης ποσότητας δείγματος με διάλυμα νιτρικού υδραργύρου (HgNO_3). Η μέθοδος αυτή έχει το ίδιο πεδίο εφαρμογής με τη μέθοδο του νιτρικού αργύρου και η επιλογή της μίας ή της άλλης μεθόδου, είναι θέμα προσωπικής προτίμησης του αναλυτή (Ζανάκη, 2001).

Μια τρίτη μέθοδος είναι η ποτενσιομετρική, η οποία είναι κατάλληλη για έγχρωμα ή θολά δείγματα, τα οποία είναι δύσκολο να ογκομετρηθούν με χρήση δεικτών. Η ποτενσιομετρική μέθοδος μπορεί ακόμα να χρησιμοποιηθεί σε δείγματα που περιέχουν μεταλλοϊόντα, όπως σίδηρος, χρώμιο ή ορθοφωσφορικά κλπ, που επίσης παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό των χλωριόντων με τις ογκομετρικές μεθόδους (Ζανάκη, 2001).

Τέλος μια τέταρτη μέθοδος, η μέθοδος των σιδηροκυανιούχων, συνδυάζεται με αυτόματη συσκευή και χρησιμοποιείται για προσδιορισμό μεγάλου αριθμού δειγμάτων (Ζανάκη, 2001).

1.8.2 Μεθόδοι μέτρησης των ιόντων βρωμίου

Δεν υπάρχουν αρκετές μεθόδοι μετρήσεις των ιόντων βρωμίου λόγω της μικρής τους συγκεντρώσης στα φυσικά ύδατα, έτσι ώστε η ανιχνευσιμότητά τους να είναι μικρή και μόνο σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις για πειραματικές μετρήσεις μπορούν να ανιχνευτούν εύκολα και με ακρίβεια. Εκτός της ιοντικής χρωματογραφίας υπάρχει μια μέθοδος ανίχνευσης των βρωμιόντων με όριο ανίχνευσης τα 0,2 mg/l (www.epa.gov/sw-846/PDF5/9211.PDF). Διαλυμένο βρώμιο ανιχνεύεται ποτενσιομετρικά χρησιμοποιώντας ειδικό ηλεκτρόδιο ιόντων βρωμίου (ISE), σε συνδυασμό με ένα διπλής συνένωσης ηλεκτρόδιο αναφοράς και ένα πεχάμετρο με ένα μετρητή ISE ικανό να βαθμονομείται απευθείας με τη συγκέντρωση του βρωμίου.

1.8.3 Μεθόδοι μέτρησης των νιτρικών ιόντων

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου για τον προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων παρουσιάζει αρκετή δυσκολία γιατί οι γνωστές τεχνικές (εκτός της ιοντικής χρωματογραφίας) έχουν περιορισμένα όρια εφαρμογής και επηρεάζονται από πολλές παρεμποδιστικές ουσίες. Για αυτό, για να επιλεγεί η κατάλληλη μέθοδος μέτρησης των νιτρικών ιόντων, απαιτείται μια προκαταρκτική διαδικασία για τον, κατά προσέγγιση, καθορισμό της συγκέντρωσης των νιτρικών που υπάρχουν στο δείγμα (Ζανάκη, 2001).

Η προκαταρκτική προσέγγιση της συγκέντρωσης του δείγματος σε νιτρικά, μπορεί να γίνει με μία από τις μεθόδους:

- A) Με την μέθοδο των υπεριωδών ακτίνων, με την οποία προσδιορίζεται η απορρόφηση των νιτρικών ιόντων στα 220 nm. Η μέθοδος αυτή είναι κατάλληλη για καθαρά νερά.
- B) Με εκλεκτικό ηλεκτρόδιο νιτρικών που χρησιμοποιείται τόσο στα καθαρά όσο και στα ρυπασμένα νερά.

Στη συνέχεια, ανάλογα με την συγκέντρωση που προκύπτει από την προκαταρκτική διαδικασία, επιλέγεται μία από τις παρακάτω μεθόδους:

- Αν η συγκέντρωση των νιτρικών στο δείγμα, είναι μεγαλύτερη από 50 mg/L και μέχρι 5 mg/L χρησιμοποιείται η μέθοδος σαλικιλικού οξέος.
- Για συγκεντρώσεις μικρότερες από 0,1 mg/L, χρησιμοποιείται η μέθοδος καδμίου.
- Για συγκεντρώσεις νιτρικών από 0,1-2,0 mg/L χρησιμοποιείται η μέθοδος σουλφανιλικού οξέος.
- Για συγκεντρώσεις νιτρικών από 0,1-5 mg/L χρησιμοποιείται η μέθοδος χρωμοτροπικού οξέος.
- Για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χρησιμοποιείται η αναγωγική μέθοδος Devarda's που μετρά το ολικά οξειδούμενο άζωτο.

1.8.4 Μεθόδοι μέτρησης των θειικών ιόντων

Ο προσδιορισμός των θειικών ιόντων, εκτός της ιοντικής χρωματογραφίας, μπορεί να γίνει σταθμικά, εκτός της ιοντικής χρωματογραφίας, με νεφελομετρία και

φασματοφωτομετρία (Ζανάκη, 2001). Οι δύο πρώτες μέθοδοι βασίζονται στην καταβύθιση των θειϊκών ιόντων, σε όξινο περιβάλλον, ως BaSO₄, κατά την προσθήκη διαλύματος χλωριούχου βαρίου. Ο προσδιορισμός των θειϊκών ιόντων, γίνεται στη συνέχεια είτε με προσδιορισμό του δημιουργούμενου ιζήματος, κατά βάρος, μετά από εξάτμιση, στην περίπτωση της σταθμικής μεθόδου, ή με μέτρηση του δημιουργούμενου θολώματος σε θολερόμετρο, στην περίπτωση της νεφελομετρικής μεθόδου.

1.9 ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι εξ ορισμού η ικανότητα ενός υλικού να διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα και είναι αντιστρόφως ανάλογη της ηλεκτρικής αντίστασης. Η τιμή της αγωγιμότητας εξαρτάται:

1. από τη συνολική συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα
2. από το είδος των ιόντων (όσο πιο μικρό είναι το μέγεθος των ιόντων τόσο πιο ευκίνητα είναι και τόσο πιο μεγάλη αύξηση προκαλούν στην ηλεκτρική αγωγιμότητα)
3. από τη θερμοκρασία του διαλύματος. Η αγωγιμότητα των ηλεκτρολυτών αυξάνει με τη θερμοκρασία, από 1 έως 3 % ανά βαθμό Κελσίου (Method 2510. Standard Methods, APHA, 1995). Για να είναι συγκρίσιμα τα αποτελέσματα και λόγω του ότι οι θερμοκρασίες των δειγμάτων ενδέχεται να είναι διαφορετικές, απαραίτητη είναι η αναγωγή των μετρήσεων στην ίδια θερμοκρασία, που συνήθως είναι αυτή των 25 °C. Η αναγωγή αυτή γίνεται αυτόματα, μέσω ενσωματωμένου στη συσκευή θερμομέτρου.

Οι μονάδες είναι τα S/m (Siemens per meter) στο διεθνές σύστημα (SI) και mmho/cm (micromhos per centimeter) στο Αμερικάνικο σύστημα (U.S.). Το καθαρό νερό δεν είναι καλός αγωγός της θερμότητας. Επειδή το ηλεκτρικό ρεύμα μεταφέρεται από τα ιόντα του διαλύματος, η αγωγιμότητα αυξάνεται καθώς αυξάνεται και η συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα. Παρακάτω φαίνονται μερικές τυπικές αγωγιμότητες για διαφόρων ειδών νερά (www.lennotech.com):

Πολύ καθαρό νερό - $5.5 \cdot 10^{-6}$ S/m
Πόσιμο νερό - 0.005 – 0.05 S/m
Θαλασσινό νερό - 5 S/m

1.10 ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Όπως συζητήθηκε στην εισαγωγική αυτή αναφορά, η ανάγκη για πόσιμο νερό, γίνεται ολοένα και πιο επιτακτική καθώς ο πληθυσμός της γης ολοένα αυξάνεται και η παραγωγή αγαθών αναπτύσσεται και εντατικοποιείται. Ο περιορισμένος αριθμός υδάτινων αποθεμάτων εντείνει την υπεράντληση των υδροφορέων για την κάλυψη των αυξημένων αναγκών, με αποτέλεσμα την εξάντληση των υπόγειων αποθεμάτων, ή την υποβάθμιση της ποιότητας των υπόγειων νερών. Μεγίστης σημασίας κρίνεται λοιπόν η συνεχής παρακολούθηση της ποιότητας των κύριων πηγών πόσιμου νερού, της ιοντικής τους σύστασης και αναλογίας, ανά περιοχή.

Στόχος της παρούσας μελέτης είναι κατά πρώτο λόγο να πάρουμε μια εικόνα των φυσικοχημικών παραμέτρων σε διάφορες παράκτιες και ηπειρωτικές περιοχές της Κρήτης και να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα και την στατιστική ανάλυση των παραμέτρων αυτών και κατά δεύτερο λόγο την αποσαφήνιση της σχέσης μεταξύ των κύριων ανιόντων, βρωμίου, χλωρίου, νιτρικών, θειικών και των TDS, σε υπόγεια και επιφανειακά νερά της Κρήτης. Η διερεύνηση της παραπάνω σχέσης περιλαμβάνει τα εξής:

1. Τη συσχέτιση της συγκέντρωσης και κατανομής των ιόντων αυτών στα νερά υπο εξέταση.
2. Την εποχιακή μεταβολή των συγκεντρώσεων των ιόντων καθώς και των TDS από το χειμώνα στο καλοκαίρι.
3. Τη διερεύνηση των κύριων πηγών προέλευσης της υποβάθμισης των υπόγειων και επιφανειακών αυτών νερών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

2.1 ΓΕΝΙΚΑ ΓΙΑ ΤΗΝ ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Η ιοντική χρωματογραφία εισήχθη το 1975 από τους Small Stevens και Baumann σαν μια νέα αναλυτική τεχνική. Παρόλο που υπάρχει ποικιλία μεθόδων για την ανίχνευση των ιόντων στα φυσικά νερά λίγες οδηγούν σε άμεσο αποτέλεσμα και έχουν υψηλή ευαισθησία και ακρίβεια. Η ιοντική χρωματογραφία εξαιτίας αυτών των χαρακτηριστικών της, γίνεται όλο και πιο δημοφιλής ως μέθοδος ανάλυσης περιβαλλοντικών δειγμάτων και έχει πρόσφατα αναγνωριστεί από την US Environmental Protection Agency (EPA) ως βέλτιστη μέθοδος ανίχνευσης ιόντων στα φυσικά νερά (Jose A.Morales, *et al.*, 2000). Χρησιμοποιώντας την ιοντική χρωματογραφία το δείγμα νερού, μετά από κάποια επεξεργασία, εισάγεται στη ροή ενός υγρού έκλουσης και περνά μέσα από μια σειρά ιοντοανταλλακτών. Τα ανιόντα αφού διαχωριστούν με βάση τη συγγενεία τους με τον ισχυρά βασικό ιοντοανταλλάκτη κατευθύνονται σε μια συσκευή καταστολής αγωγιμότητας του υγρού έκλουσης. Στη συνέχεια μετριέται η αγωγιμότητα των αναλυόμενων ιόντων με τη βοήθεια αγωγιμομετρικού ανιχνευτή. Η ανίχνευσή τους γίνεται συγκρίνοντας τους χρόνους κατακράτησης (*retention time*) του δείγματος με δείγματα αναφοράς. Ο ποσοτικός προσδιορισμός γίνεται από τη μέτρηση του ύψους ή του εμβαδού του σήματος.

Νεότερες μέθοδοι συνδυάζουν την ιοντική χρωματογραφία ως μέθοδο διαχωρισμού με φασματομετρική ανίχνευση (IC-PCR-VIS) ή συζευγμένη τεχνική πλάσματος με επαγωγική σύζευξη με φασματομετρία μάζας (IC-ICP-MS). Οι συσκευές της ιοντικής χρωματογραφίας αποτελούνται από τα παρακάτω μέρη (Dionex Corporation, 2003):

2.1.1 Αντλία κινητής φάσης (*eluent delivery*)

Χρησιμοποιούνται ισοκρατικές αντλίες υψηλής πίεσης ή αντλίες βαθμιδωτής έκλουσης. Οι αντλίες βαθμιδωτής έκλουσης έχουν το πλεονέκτημα ότι μπορούμε να επιτύχουμε ικανοποιητικό διαχωρισμό των ασθενών από τα ισχυρά ιόντα με τη χρήση του ίδιου υγρού έκλουσης. Επειδή κατά τη λειτουργία των μονοπίστονων αντλιών δημιουργούνται παλμικές ροές που διαταράσσουν το χρωματογράφημα απαιτείται η χρήση συσκευής απόσβεσης παλμών (*pulse dampener*) μετά την αντλία.

2.1.2 Σύστημα εισαγωγής δείγματος (*sample injection*)

Αποτελείται από μια βαλβίδα υψηλής πίεσης με βρόγχο δείγματος. Η βαλβίδα αποτελείται από 6 διαύλους που ενώνονται ανά δύο μεταξύ τους. Με τη βοήθεια μικροσύριγγας γεμίζεται ο βρόγχος του δείγματος και με τη κατάλληλη περιστροφή οδηγείται στη στήλη ιοντοανταλλαγής. Ο όγκος των δειγμάτων εισαγωγής ποικίλει από 50-100 μL . Τα δείγματα πριν την εισαγωγή τους στη βαλβίδα φιλτράρονται από φίλτρα 0,45 και 0,2 μm

2.1.3 Στήλες ιοντοανταλλαγής (*separation*)

Για την ανίχνευση των ανιόντων χρησιμοποιούνται ανιονικές στήλες. Οι στήλες γεμίζονται με σωματίδια διαμέτρου 5-12 μm από πολυμερές υλικό με επικάλυψη latex. Η χωρητικότητα των στηλών ποικίλει από 20 έως 1000 $\mu\text{eq/column}$. Για την καλύτερη προστασία της στήλης από ακαθαρσίες το δείγμα περνά από μια προσθήλη που είναι κατασκευασμένη από το ίδιο υλικό της στήλης αλλά έχει μικρότερο μήκος.

2.1.4 Καταστολέας αγωγιμότητας (suppression)

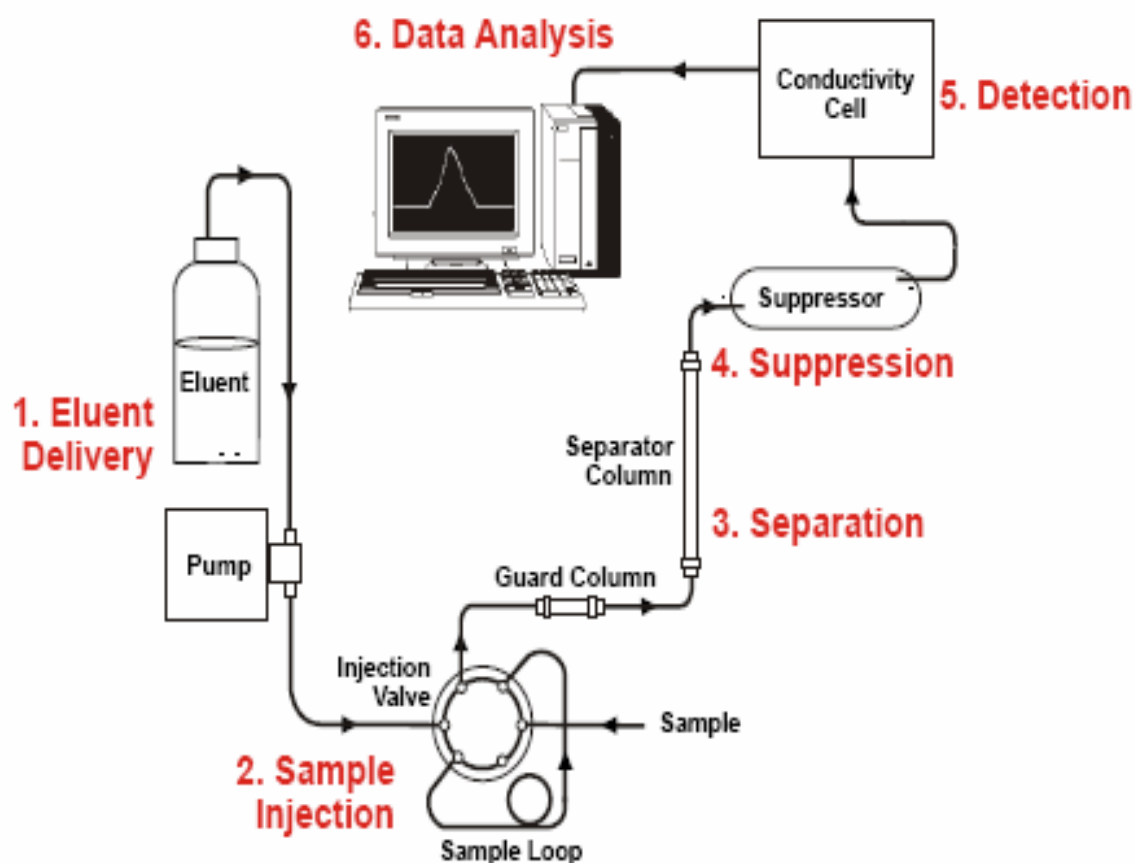
Σκοπός του είναι η εξουδετέρωση της υψηλής αγωγιμότητας που παρουσιάζουν τα διαλύματα έκλουσης και που θα επικάλυπτε το σήμα των αναλυόμενων ιόντων. Η καταστολή της αγωγιμότητας μπορεί να γίνει με χημικό ή ηλεκτρονικό τρόπο.

2.1.5 Αγωγιμομετρικός ανιχνευτής (detection)

Αποτελείται από θερμοστατημένη κυψελίδα κατασκευασμένη από ηλεκτρόδια λευκόχρυσου που μετρά την αγωγιμότητα του διερχόμενου υγρού.

2.1.6 Μονάδα επεξεργασίας δεδομένων (data analysis)

Αποτελείται από Η/Υ εφοδιασμένο με το κατάλληλο λογισμικό με δυνατότητα ολοκλήρωσης και ποσοτικού προσδιορισμού.



Εικόνα 2.1: Τα μέρη από τα οποία αποτελείται η ιοντική χρωματογραφία.

Τα κύρια ανιόντα των φυσικών νερών, που ανιχνεύονται στον ιοντικό χρωματογράφο είναι τα παρακάτω:

- Βρωμιούχα
 - Χλωριούχα
 - Νιτρικά
 - Νιτρώδη
 - Θειικά
 - Φθοριούχα
 - Ορθοφωσφορικά
- (Hautman *et al.*, 1999)

Πρωτεύοντα και δευτερεύοντα πρότυπα για το πόσιμο νερό έχουν επιλεγεί στις Η.Π.Α. για συγκεκριμένα ανόργανα ανιόντα. Τα Αμερικάνικα Εθνικά Πρωτεύοντα Πρότυπα Πόσιμου Νερού (NPDWS) περιλαμβάνουν φθοριούχα, νιτρικά και νιτρώδη ανιόντα. Τα υπόλοιπα κοινά ανόργανα ανιόντα όπως το φθόριο, το χλώριο και τα θειικά θεωρούνται δευτερεύοντες μολυσματικοί παράγοντες (Dionex Corporation. Application Note 154).



Εικόνα 2.2: Σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας τύπου DIONEX.

2.2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ ΚΑΙ ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Ως δειγματοληψία νοούνται όλες οι διαδικασίες επιλογής, συλλογής, διατήρησης και μεταφοράς προς ανάλυση μιας ενδεικτικής ποσότητας υλικού (Ζανάκη, 2001). Η ποσότητα του δείγματος πρέπει να ανταποκρίνεται στα χαρακτηριστικά του προς ανάλυση υλικού και να επιτρέπει την αναγωγή των παραμέτρων που θα προσδιοριστούν στο δείγμα, στο αρχικό υλικό.

Πριν τη δειγματοληψία, μελετάται το υλικό που πρόκειται να αναλυθεί, καθορίζονται οι απαιτούμενοι προσδιορισμοί και επιλέγονται οι ποσότητες που θα χρησιμοποιηθούν ως δείγμα. Το δείγμα πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικό του αρχικού υλικού. Η αντιπροσωπευτικότητα εξασφαλίζεται με επιλογή των κατάλληλων σημείων και του χρόνου δειγματοληψίας καθώς και τη διατήρηση αναλλοίωτου του δείγματος μέχρι την έναρξη της ανάλυσης.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων πρέπει να είναι κατά το δυνατόν επαναλήψιμα, γι' αυτό τα σημεία δειγματοληψίας σε υδάτινους αποδέκτες πρέπει να ορίζονται σε σχέση με σταθερά σημεία ή να προσδιορίζονται και να σημειώνονται σε τοπογραφικό χάρτη. Η δειγματοληψία ομοιογενών υλικών, όπως είναι το νερό που προέρχεται από δίκτυο ύδρευσης πόλεων και τα λύματα πόλεων, δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα προβλήματα και είναι σχετικά απλή. Αντίθετα, η συλλογή δειγμάτων από λίμνες, θάλασσα και βιομηχανικά απόβλητα που παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις, κατά τη διάρκεια της ημέρας και του έτους, απαιτεί συνήθως ειδική μελέτη για τον καθορισμό των σημείων δειγματοληψίας και της συχνότητας συλλογής των δειγμάτων.

Βασική αρχή για τη συλλογή δειγμάτων από επιφανειακούς αποδέκτες είναι η δειγματοληψία από σημεία όπου το νερό του αποδέκτη έχει πλήρως αναμιχθεί με το νερό πλευρικών εκβολών ή παραπόταμων, εκτός αν ο σκοπός της δειγματοληψίας είναι να προσδιοριστεί η τοπική επίδραση μιας εκβολής στο κυρίως υδατόρευμα. Η συλλογή δειγμάτων από λίμνες, ταμιευτήρες και θάλασσα γενικά δεν πρέπει να γίνεται κοντά στην εκβολή ποταμών ή χειμάρρων, σε στάσιμα νερά ή τη νηριτική ζώνη.

Όσον αφορά τη συντήρηση των δειγμάτων, επειδή συνήθως δεν είναι δυνατόν χρονικά, η ανάλυση να γίνει αμέσως μετά τη δειγματοληψία και επειδή παρεμβάλλεται κάποιο διάστημα από τη στιγμή της δειγματοληψίας μέχρι την ανάλυση, πρέπει με κάποιο τρόπο να διατηρηθεί η αρχική σύσταση του δείγματος που συνήθως τείνει να μεταβληθεί. Έτσι υπάρχει κίνδυνος αλλοίωσης των χημικών και μικροβιολογικών χαρακτηριστικών. Ορισμένα χαρακτηριστικά είναι περισσότερο ευμετάβλητα στο χρόνο, γι' αυτό ο προσδιορισμός τους πρέπει να γίνει αμέσως. Τέτοιοι προσδιορισμοί είναι η θερμοκρασία, το pH, τα διαλυμένα αέρια κλπ. Για τους υπόλοιπους προσδιορισμούς, η αποθήκευση των δειγμάτων στο ψυγείο (4°C) είναι ο συνηθέστερος τρόπος διατήρησης των δειγμάτων μέχρι την επόμενη μέρα.

2.3 ΑΝΑΛΥΣΗ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

Η δειγματοληψία για την ανάλυση των ιόντων έγινε σε φιάλες 0,75 lt μιας χρήσεως από PET οι οποίες κατά την ώρα της δειγματοληψίας ξεπλύθηκαν με το ίδιο το δείγμα

έτσι ώστε να αποφευχθούν τυχόν προσμίξεις που προϋπήρχαν στις φιάλες. Τα δείγματα φυλάσσονταν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C μέχρι την ανάλυσή τους.

Το νερό που χρησιμοποιήθηκε ήταν υψηλής καθαρότητας, ειδικής αντίστασης μεγαλύτερης από 18MΩ.cm⁻¹.

Η ανάλυση των ανιόντων έγινε στο Τ.Ε.Ι. Ηρακλείου Εργαστηρίου Χημικής Τεχνολογίας, Γενικό Τμήμα, Σ.Τ.Ε.Φ. Τα ανιόντα που προσδιορίστηκαν στον ιοντικό χρωματογράφο ήταν τα Cl⁻, Br⁻, F⁻, SO₄⁻², NO₃⁻, HCO₃⁻. Μια αντλία υψηλής πίεσης είναι εφοδιασμένη με προστήλη Ionpac AG18A και στήλη AS18A της Dionex για την μέτρηση των ιόντων. Συγκεκριμένα η στήλη αυτή έχει σχεδιαστεί για τον προσδιορισμό των ανόργανων ανιόντων και του χαμηλού μοριακού βάρους οργανικών οξέων σε μια ποικιλία δειγμάτων όπως στο πόσιμο νερό και γενικά σε φυσικά νερά όπως στην περίπτωση μας, σε λύματα ,κ.α.. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί με ισοκρατικό υγρό έκλουσης NaOH για τον προσδιορισμό των ανόργανων ανιόντων. Παρακάτω φαίνονται τα χαρακτηριστικά της στήλης AS18A που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα:

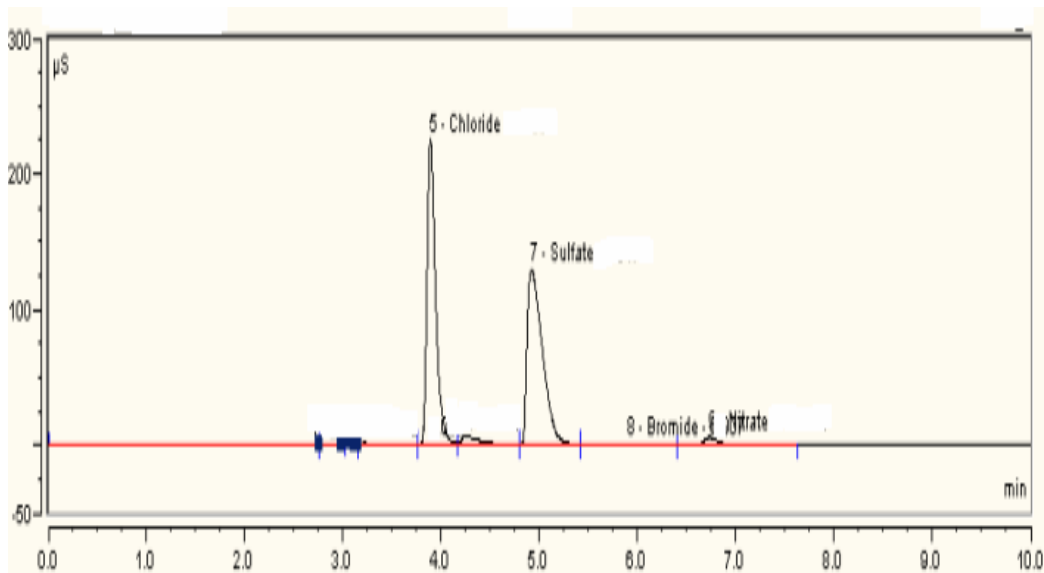
Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά της στήλης AS18A.

ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ	ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΣΤΗΛΗ IONPAC AS18: 4X50mm ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΠΡΟΣΤΗΛΗ IONPAC AG18: 4X250mm
ΜΕΓΙΣΤΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΠΙΕΣΗΣ	4000 psi
ΣΥΜΒΑΤΟΤΗΤΑ ΚΙΝΗΤΗΣ ΦΑΣΗΣ	pH 0-14, 0-100% HPLC ΔΙΑΛΥΤΕΣ
ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑΤΟΣ	ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΚΑΙ ΜΕΓΕΘΟΣ ΠΟΡΩΝ: (4x250mm) μακρόπορη ρητίνη (2000 Amstrong) 13μm (4x50mm) μικρόπορη ρητίνη (<10 Amstro
ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ	285 μeq (4x250mm αναλυτική στήλη) 10μeq (4x50mm προστήλη)

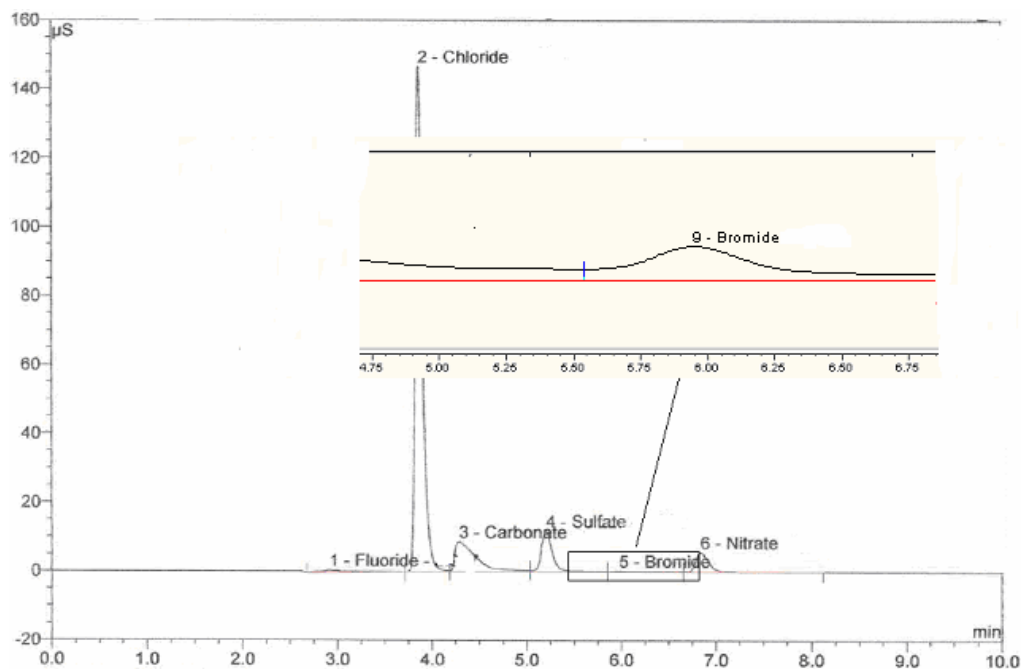
Η κινητή φάση αποτελείται από 30mM KOH με ροή 1.0 ml/min και όγκο ψεκασμού (injection volume) 25mM. Ο λόγος που χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη μέθοδος είναι ότι στο διάγραμμα των αποτελεσμάτων η κορυφή του κάθε ανιόντος διαχωριζόταν πολύ καλά σε σχέση με τις άλλες κορυφές, δεν υπήρχε δηλαδή επικάλυψη. Η καταστολή της αγωγιμότητας του υγρού έκλουσης πραγματοποιήθηκε με καταστολέα μεμβρανών σε χημική ή ηλεκτρονική λειτουργία (ASRS ULTRA, 4mm). Η αγωγιμότητα των προς ανάλυση ιόντων μετρήθηκε με τη βοήθεια ενός αγωγιμομετρικού ανιχνευτή.

Τα δείγματα πέρασαν από φιλτράρισμα πριν από την ανάλυση με φίλτρο GELMAN 0,2 μm. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των δειγμάτων έγινε με καμπύλες αναφοράς για τις οποίες παρασκευάστηκαν δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων πρότυπα διαλύματα, που περιείχαν τα αναλυόμενα ιόντα. Τα πρότυπα διαλύματα κατασκευάστηκαν από α)

πρότυπο διάλυμα χλωρίου 1000mg/l, πρότυπο διάλυμα βρωμίου 1000mg/l, 100ml, πρότυπο διάλυμα θειικών 1000mg/l, 100ml, πρότυπο διάλυμα νιτρικών 1000mg/l, 100ml (Fluka Chemical Co.) και στην συνέχεια έγιναν αραιώσεις σε αυτά τα πρότυπα διαλύματα. Παραδείγματα χρωματογραφημάτων πρότυπου διαλύματος και υπογείου ύδατος φαίνονται στα σχήματα 2.1 και 2.2 αντίστοιχα.



Σχήμα 2.1: Χρωματογράφημα πρότυπου διαλύματος.



Σχήμα 2.2: Χρωματογράφημα υπογείου νερού.

2.4 Όριο ανίχνευσης

Ο γενικά αποδεκτός ορισμός του ορίου ανίχνευσης είναι ότι αποτελεί την ελάχιστη συγκέντρωση ή μάζα του αναλύτη, η οποία μπορεί να ανιχνευθεί με καθορισμένη στάθμη εμπιστοσύνης (Skoog *et al.*, 1997). Για τον υπολογισμό των ορίων ανίχνευσης των ανιόντων παρασκευάστηκε ένα πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης τρεις φορές μεγαλύτερη από το όριο ανίχνευσης του οργάνου, το οποίο αναλύθηκε επτά φορές. Το όριο ανίχνευσης δίνεται από την παρακάτω σχέση (Method 1030, Standard Methods 1995):

$$MDL=t \times s$$

όπου,

t: είναι η τιμή της κατανομής Student – Fisher, η οποία είναι 3,14 για 99% όριο εμπιστοσύνης με η-1 βαθμούς ελευθερίας (η = 7) και

s: η τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων των επτά αναλύσεων.

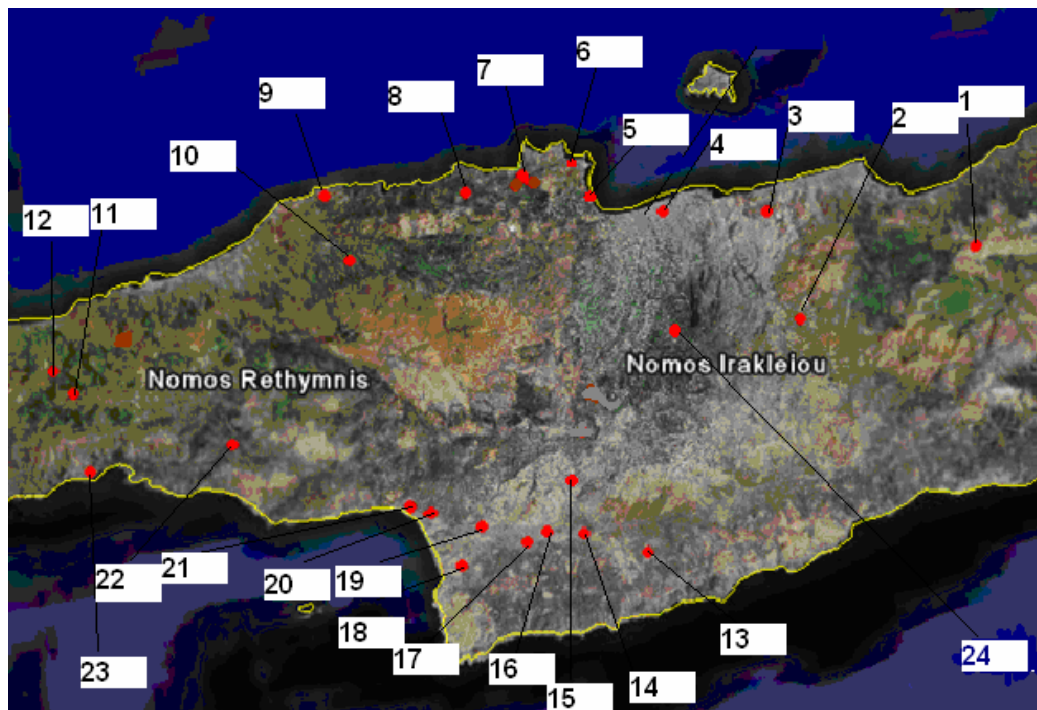
Η τυπική απόκλιση του δείγματος παρέχει στατιστικώς σημαντικά μέτρα της επαναληψιμότητας ενός συνόλου δεδομένων και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση (Skoog *et al.*, 1997):

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=0}^N (x_i - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Όπου x_i η τιμή της i μέτρησης, \bar{x} η μέση τιμή δείγματος, δηλαδή η μέση τιμή (ή μέσος όρος) ενός δεδομένου αριθμού δεδομένων και N ο αριθμός των μετρήσεων. Τα όρια ανίχνευσης για τα ανιόντα υπολογίστηκαν να είναι περίπου 3 μg/l.

2.5 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Δείγματα συλλέχθηκαν από διάφορες περιοχές της Κρήτης, κυρίως από τους νομούς Ηρακλείου και Ρεθύμνου και λιγότερο από τους νομούς Χανίων και Λασιθίου, με σκοπό να καθοριστεί η σύσταση των υδάτων σε ιόντα χλωρίου, βρωμίου, νιτρικών και θειικών.



Εικόνα 2.3: Χάρτης δειγματοληψιών τις Κρήτης.

Η δειγματοληψία έγινε για να συλλεχθούν δείγματα από παράκτιες περιοχές τις Κρήτης έτσι ώστε να παρατηρήσουμε το φαινόμενο της διείσδυσης τις θάλασσας τις υπόγειους υδροφορείς των περιοχών αυτών, οπότε και την αύξηση των αντίστοιχων ανιόντων, τη θερινή περίοδο σε σχέση με την περίοδο του Χειμώνα αλλά και δείγματα από ορεινές περιοχές για να δείξουμε την αντίθεση σε συγκεντρώσεις των ανιόντων σε σχέση με τις παράκτιες περιοχές. Τις συγκεκριμένες περιοχές τις Κρήτης επιλέχθηκαν γιατί αφού χαρακτηρίζονται από έντονη γεωργία θα είχαμε υψηλές τιμές στα αντίστοιχα ανιόντα και σε σχέση με τις περιοχές τις Κρήτης όπου δεν υπάρχει έντονη γεωργική δραστηριότητα. Η πρώτη δειγματοληψία των υδάτων που αναφέρονται παρακάτω έγινε την περίοδο του χειμώνα (Ιανουάριος) ενώ η δεύτερη για τα ίδια δείγματα έγινε τις αρχές του καλοκαιριού (Ιούλιος). Οι περιοχές αυτές οι οποίες φαίνονται και από τον παραπάνω χάρτη κατηγοριοποιούνται αναλόγως την προέλευση των υδάτων. Θα πρέπει να ειπωθεί τις ότι λόγω τις μικρής ποσότητας επιφανειακών νερών που έχει η Κρήτη συλλέχθηκαν περισσότερα δείγματα από υπόγεια νερά και μερικά αντιπροσωπευτικά δείγματα επιφανειακών νερών, ποταμών και λιμνών, που έχει η Κρήτη. Τις κατά την δειγματοληψία οι καιρικές συνθήκες ήταν καλές και κατά τις δύο περιόδους δειγματοληψίας, δηλαδή χωρίς βροχές οι οποίες θα άλλαζαν ως ένα βαθμό τη σύσταση των ιόντων. Η ακριβής προέλευση των δειγμάτων ανα κατηγορία φαίνεται στον πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Περιοχές δειγματοληψιών στην Κρήτη.

ΥΠΟΓΕΙΑ ΥΔΑΤΑ	ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΥΔΑΤΑ
ΘΡΑΨΑΝΟ (24)	ΛΙΜΝΗ ΚΟΥΡΝΑ (12)
ΓΟΥΒΕΣ (3)	ΑΛΜΥΡΟΣ ΠΟΤΑΜΟΣ (4)
ΡΟΓΔΙΑ(5)	ΠΟΤΑΜΟΣ ΦΟΔΕΛΕ (7)
ΑΓΙΑ ΠΕΛΑΓΙΑ (6)	
ΣΙΣΣΕΣ (8)	
ΠΑΝΟΡΜΟ (9)	
ΠΕΡΑΜΑ (10)	
ΠΛΑΚΙΑΣ (23)	
ΓΚΑΓΚΑΛΕΣ (14)	
ΑΣΗΜΙ (13)	
ΜΟΙΡΕΣ (19)	
ΤΥΜΠΑΚΙ (20)	
ΚΟΚΚΙΝΟΣ ΠΥΡΓΟΣ (21)	
ΠΙΤΣΙΔΙΑ (18)	
ΧΟΥΣΤΟΥΛΙΑΝΑ (17)	
ΚΡΙΤΣΑ (1)	
ΚΡΑΣΙ (2)	
ΣΠΗΛΙ (22)	
ΑΓΙΑ ΒΑΡΒΑΡΑ (15)	
ΑΡΓΥΡΟΥΠΟΛΗ (11)	
ΑΓΙΟΙ ΔΕΚΑ (16)	

(Οι αριθμοί στις παρενθέσεις αντιπροσωπεύουν την κάθε τοποθεσία στην εικόνα 2.3)

Σε όλα τα δείγματα στα οποία έγινε ανάλυση της ιοντικής τους σύστασης προσδιορίστηκαν τα ιόντα Cl^- , Br^- , NO_3^- , και SO_4^{2-} . Αναλυτικά τα αποτελέσματα αναφέρονται στο Παράρτημα Α, Β. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην ανάλυση των αποτελεσμάτων περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια. Πρώτον, το ενδιαφέρον στρέφεται στις κατανομές των ανιόντων στο σύνολο των δειγμάτων ανά εποχή. Γίνεται δηλαδή μελέτη των αποτελεσμάτων πρώτα για την περίοδο του χειμώνα και έπειτα αυτής του καλοκαιριού. Δεύτερον γίνεται συσχέτιση των αποτελεσμάτων των δύο

αυτών περιόδων. Τελικός στόχος να εξαχθούν συμπεράσματα για τις τυχόν μεταβολές στη σύσταση των ανιόντων ανα εποχή καθώς και της εποχιακής μεταβολής τους.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

Πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων των δειγμάτων με το στατιστικό πρόγραμμα "SPSS for Windows" και το Microsoft Excel του MS Office 2004. Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι παρακάτω:

- A) Συσχέτιση
- B) Παλινδρόμηση
- Γ) Ανάλυση κύριων συνιστωσών

Συσχέτιση

Είναι μια τεχνική ανάλυσης ανάμεσα σε δύο μεταβλητές για το τι βαθμό σχέσης έχουν μεταξύ τους και οι οποίες αντιμετωπίζονται συμμετρικά. Επίσης χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης Pearson (r) ο οποίος αποτελεί μέτρο της έντασης της γραμμικής σχέσης μεταξύ δύο μεταβλητών:

$$r = \frac{\sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sqrt{\sum (X - \bar{X})^2} \sqrt{\sum (Y - \bar{Y})^2}}$$

Αν οι μεταβλητές παρουσιάζουν ισχυρή συσχέτιση δεν σημαίνει και πάρα πολλά πράγματα αφού υπάρχει περίπτωση κάποια άγνωστη παράμετρος να επηρεάζει και τις δύο μεταβλητές προκαλώντας την μεταβολή τους. Για να αποφανθούμε λοιπόν την ισχύ της γραμμικότητας, γίνεται έλεγχος για την ισχύ της μηδενικής υπόθεσης σε επίπεδο σημαντικότητας $p=0,05$ ή $0,01$.

Παλινδρόμηση

Η παλινδρόμηση εκτιμά τη σχέση μεταξύ δύο τυχαίων συνεχών μεταβλητών, στις οποίες η μια είναι εξαρτημένη και η άλλη ανεξάρτητη, έτσι ώστε η μια μεταβλητή να μπορεί να προβλεφθεί από μία ή περισσότερες μεταβλητές. Η σχέση ερμηνεύεται με μια ευθεία γραμμή η εξίσωση της οποίας είναι $Y = a + b X$ αν πρόκειται για δύο μεταβλητές. Με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων επιλέγεται η βέλτιστη ευθεία για την προσέγγιση των δεδομένων μας.

Η προσαρμοστικότητα της γραμμής ελέγχεται από τον συντελεστή R^2 ο οποίος εκφράζει το ποσοστό της μεταβλητότητας του Y που ερμηνεύεται από τη μεταβλητότητα του X .

Ανάλυση κύριων συνιστωσών

Για τη μελέτη πολλών ερευνητικών ζητημάτων χρησιμοποιείται μεγάλος αριθμός αλληλοεξαρτώμενων μεταβλητών που δυσκολεύουν στη συνέχεια την ερμηνεία των αποτελεσμάτων λόγω του πλήθους τους. Έτσι εφαρμόζονται νέες τεχνικές ανάλυσης μεταξύ των οποίων είναι και η ανάλυση κύριων συνιστωσών. Είναι μια στατιστική μέθοδος η οποία μετασχηματίζει γραμμικά ένα σύνολο μεταβλητών σε ένα σύνολο νέων μη συσχετιζόμενων μεταβλητών. Από τις νέες μεταβλητές που ονομάζονται κύριες συνιστώσες, μόνο ένα μέρος αυτών θα χρησιμοποιηθεί για την εξαγωγή

συμπεράσματος. Η μελέτη δύο ή τριών μη συσχετιζόμενων μεταβλητών, είναι ευκολότερη από τη μελέτη του συνόλου των αρχικών μεταβλητών.

Εφόσον η τεχνική αυτή βασίζεται στην αλληλοσυσχέτιση των μεταβλητών, η μήτρα των συσχετίσεων των μεταβλητών δεν πρέπει να είναι ταυτοτική. Για να εξασφαλιστεί η παραπάνω προϋπόθεση χρησιμοποιείται ο έλεγχος σφαιρικότητας του Bartlett, όπου η ύπαρξη σημαντικότητας του χ^2 (πρέπει $\text{sig} < 0,05$) να υποδηλώνει ότι η μήτρα συσχετίσεων δεν είναι ταυτοτική και η ανάλυση κυρίων συνιστωσών είναι η κατάλληλη στατιστική τεχνική για την ανάλυση των δεδομένων μας (Cattell, 1978). Μέτρο της καταλληλότητας της δειγματοληψίας είναι ο δείκτης των Keiser – Meyer – Olkin (KMO) του οποίου η τιμή αν είναι μικρότερη από 0,5 δεν αποδεχόμαστε την στατιστική αυτή ανάλυση ως αποδεκτή μέθοδο. Από τη μήτρα των συντελεστών συσχέτισης των μεταβλητών προκύπτει η μέτρα παραγόντων έτσι ώστε να αποφεύγονται προβλήματα από διαφορετικές κλίμακες μέτρησης και εύρη τιμών που χαρακτηρίζουν τις αρχικές μεταβλητές μας.

Οι κύριοι παράγοντες τώρα είναι αυτοί που ερμηνεύουν μεγάλο ποσοστό της ολικής διακύμανσής τους. Συνήθως κύριοι παράγοντες εξάγονται εκείνοι που έχουν ιδιοτιμές μεγαλύτερες της μονάδας (Cattell, 1978). Οι κύριοι παράγοντες είναι διανύσματα που αντιπροσωπεύουν εξαρτημένες μεταβλητές και συσχετίζονται με αυτές συντελεστές που καλούνται παραγοντικά φορτία ή συντελεστές βαρύτητας. Τα παραγοντικά φορτία υποδηλώνουν πόση βαρύτητα φέρει κάθε παράγοντας στην εξήγηση της μεταβλητής με την οποία σχετίζεται.

Επειδή η λύση που προκύπτει από την εφαρμογή της ανάλυσης μπορεί να μην είναι απολύτως ικανοποιητική, σε ότι αφορά την ερμηνεία από εννοιολογικής πλευράς της δομής των παραγόντων, εφαρμόζουμε περιστροφή της μήτρας των κύριων παραγόντων, για να αυξήσουμε την ανεξαρτησία τους. Η πιο συχνή μέθοδος περιστροφής είναι η μέθοδος της μέγιστης διακύμανσης Keiser (Harman, 1976) κατά την οποία επιχειρείται η εμφάνιση στους κύριους παράγοντες, φορτίων με υψηλές και φορτίων με σχεδόν μηδενικές τιμές.

3.2 ΓΕΝΙΚΗ ΣΥΝΟΨΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΤΩΝ ΔΥΟ ΠΕΡΙΟΔΩΝ ΤΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

Έγιναν αναλύσεις για 24 περιοχές της Κρήτης εκ των οποίων οι 3 ήταν επιφανειακά ύδατα και οι υπόλοιπες παράκτιες και μερικές ηπειρωτικές περιοχές τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στον πίνακα 3.1 :

Πίνακας 3.1 : Στατιστικά στοιχεία για τις φυσικοχημικές παραμέτρους στα ύδατα της Κρήτης τις δύο περιόδους δειγματοληψίας.

Φυσικά ύδατα	pH		Br ⁻ (ppm)		Cl ⁻ (ppm)		NO ₃ ⁻ (ppm)		SO ₄ ²⁻ (ppm)		TDS (μs/cm)	
	Χ.	Κ.	Χ.	Κ.	Χ.	Κ.	Χ.	Κ.	Χ.	Κ.	Χ.	Κ.
Λίμνη Κουρνά	8,19	8,71	0,6616	1,049	277,13	282,92	1,497	1,267	262,64	295,83	546	800
Αλμυρός ποταμός	8,2	7,7	0,2695	10,8	22,32	4222,6	3,625	37,5	8,798	512,9	182,5	14860
Φόδελε ποταμός	8,23	8,01	0,7948	0,416	212,16	175	12,224	13,704	68,436	63	469	542,,5
Θραψανό	7,8	7,7	0,4639	0,51	66,723	75,3	8,28	8	10,692	11,6	350	375
Γούβες	8	7,94	0,256	0,456	37,317	49,298	8,331	4,771	14,669	20,033	192	213,5
Ρογδιά	7,89	7,65	0,2849	0,57	47,586	48,078	15,595	34,993	33,901	40,491	282	293,5
Αγία Πελαγία	7,73	7,8	0,42	1,034	169,1	176	43,367	46,94	73,784	72,159	501,5	520,5
Σίσσες	7,45	7,5	0,5278	0,593	41,165	46,596	17,299	17,991	20,741	18,348	356	382,5
Πάνορμο	7,51	7,37	1,7265	2,076	331,08	390,9	10,727	20,989	57,527	71,063	871,5	977
Πέραμα	7,56	7,54	2,05	2,204	353,58	355,4	12,687	15,913	64,185	60,387	783,5	873,5
Πλακιάς	8,45	8,3	0,2273	0,0595	34,471	25,164	15,496	6,101	32,479	29,665	235	175
Γκαγκάλες	7,69	7,8	0,625	0,792	95,534	103,99	10,965	8,798	135,1	134,74	446,5	529
Ασίμι	8,06	7,92	0,4397	0,533	50,872	63,507	32,841	27,086	50,337	100,39	313,5	431
Μοίρες	7,37	7,31	0,8106	1,18	132,28	137	56,92	65	303,73	273	500	757
Τυμπάκι	7,8	7,8	0,6845	0,931	68,545	89,535	40,3	59,557	54,538	58,21	338	396,5
Κόκκινος Πύργος	7,94	8,1	0,5686	0,357	65	61,292	22,455	14,236	41,887	37,588	330	322,5
Πιτσιδιά	7,47	7,75	0,7	0,782	113,6	146,66	23,765	21,633	217,76	201,17	468	675
Χουστουλιανά	7,53	7,42	0,4107	0,601	87,181	96,932	28,056	25,727	126,99	94,947	437,5	488,5
Κρισαά	8	-	0,2018	-	22,886	-	6,59	-	5,509	-	164	-
Κράσι	8,49	-	0,2101	-	22,048	-	0,91	-	7,9	-	162,5	-
Σπήλι	7,9	7,55	0,2403	0,308	20,935	24,289	1,98	2,89	46,323	59,631	207	222,5
Αγία Βαρβάρα	7,55	7,86	0,3723	0,56	29,718	35,282	3,968	5,991	26,495	39,905	240,5	255
Αργυρούπολη	8,22	7,86	0,365	0,031	20,198	20,335	2,457	2,918	16,803	19,112	178	198
Αγίοι Δέκα	7,64	7,54	0,357	0,404	82,964	88,158	28,767	29,541	109,15	99,055	350	476

Εδώ θα πρέπει να πούμε ότι οι συντομογραφίες Χ. , Κ. αναφέρονται στις μετρήσεις που έγιναν τις περιόδους του Χειμώνα και του Καλοκαιριού αντίστοιχα. Επίσης οι τιμές στον πίνακα 3.1 αποτελούν το μέσο όρο από δύο επαναληπτικές μετρήσεις που είχαν γίνει για κάθε περιοχή ξεχωριστά στον ιοντικό χρωματογράφο και όπου η τυπική απόκλιση κυμάνθηκε στα επίπεδα του $\pm 5\%$. Από τα παραπάνω αποτελέσματα φαίνεται η εποχιακή μεταβολή των ανιόντων και των TDS στις παράκτιες κυρίως περιοχές της Κρήτης από τον Χειμώνα στο Καλοκαίρι. Βάση των εργασιών που έχουν γίνει (Καμπιώτη, 2000) , (Μορφουλάκη, 2002) η μεταβολή των συγκεντρώσεων και συγκεκριμένα η αύξησή τους ήταν αναμενόμενη λόγω κυρίως της υπεράντλησης των υπόγειων υδάτων και συνεπώς της διείσδυσης του θαλάσσιου υδροφόρου σε αυτόν του υπόγειου του πόσιμου νερού. Παρατηρούμε επίσης τις αναμενόμενα χαμηλές συγκεντρώσεις σε περιοχές όπου υπάρχουν φυσικές πηγές, όπως το Σπήλι, τα Κρισαά, το Κράσι, της Αργυρούπολη και της Αγία Βαρβάρα στην περίπτωση μας, σε σχέση με παράκτιες περιοχές γεγονός που δείχνει ότι τα συγκεκριμένα ύδατα είναι καλύτερης ποιότητας από την άποψη συγκεντρώσεων των ανιόντων σε σχέση με τα ύδατα παράκτιων περιοχών όπου οι συγκεντρώσεις των ανιόντων ιδίως το καλοκαίρι είναι αρκετά μεγαλύτερες και συγκεκριμένα τα χλωριούχα, τα βρωμιούχα αλλά και τα θειικά ιόντα τα οποία αποτελούν παράγοντες θάλασσας. Ειδικά στην περίπτωση του Αλμυρού ποταμού οι συγκεντρώσεις των ιόντων το καλοκαίρι φτάνουν το $\frac{1}{4}$ των συγκεντρώσεων της θάλασσας γεγονός που καταδεικνύει την διείσδυσή της σε μεγάλο βαθμό μέσα στο ρέμα του ποταμού. Τέλος ανάλογη είναι και η αυξομείωση της

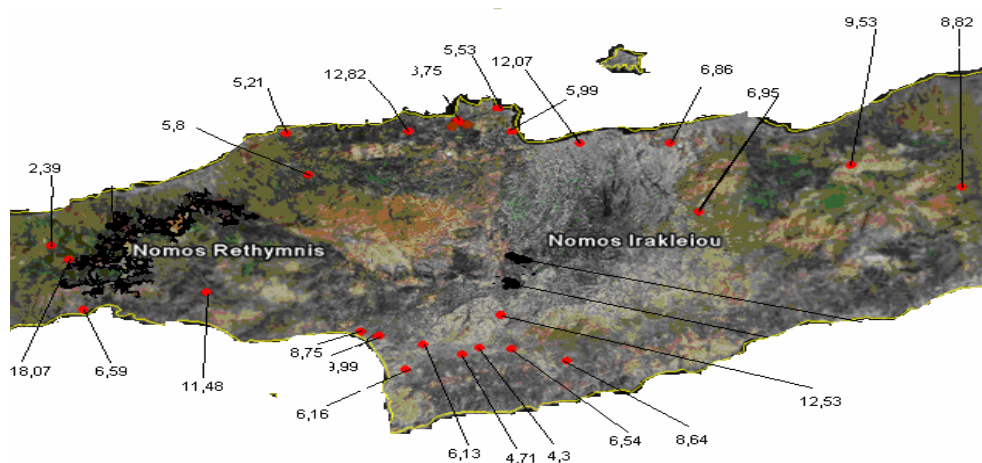
ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε σχέση με την ανάλογη αυξομείωση των ιόντων χλωρίου και βρωμίου και το οποίο αποδεικνύεται σε παρακάτω κεφάλαια με στατιστική ανάλυση. Συγκεκριμένα παρατηρούμε ότι από το Χειμώνα στο Καλοκαίρι έχουμε αύξηση των συγκεντρώσεων των ιόντων χλωρίου, βρωμίου αλλά και θειικών όσο αφορά τις παράκτιες περιοχές για το λόγο που αναφέραμε σε αυτή την παράγραφο, αλλά και αντίστοιχη αύξηση στις συγκεκριμένες περιοχές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

3.3 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ ΤΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΤΟΥ ΧΕΙΜΩΝΑ

3.3.1 Ποιοτικά χαρακτηριστικά των υδάτων

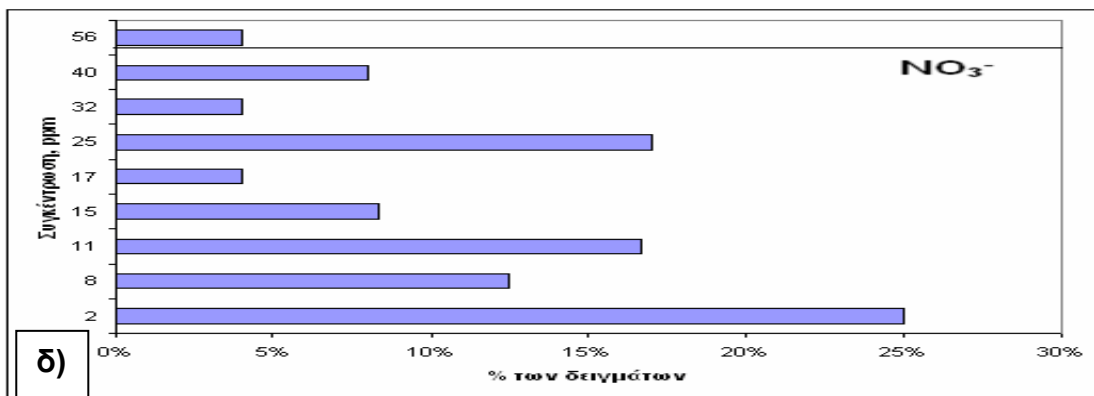
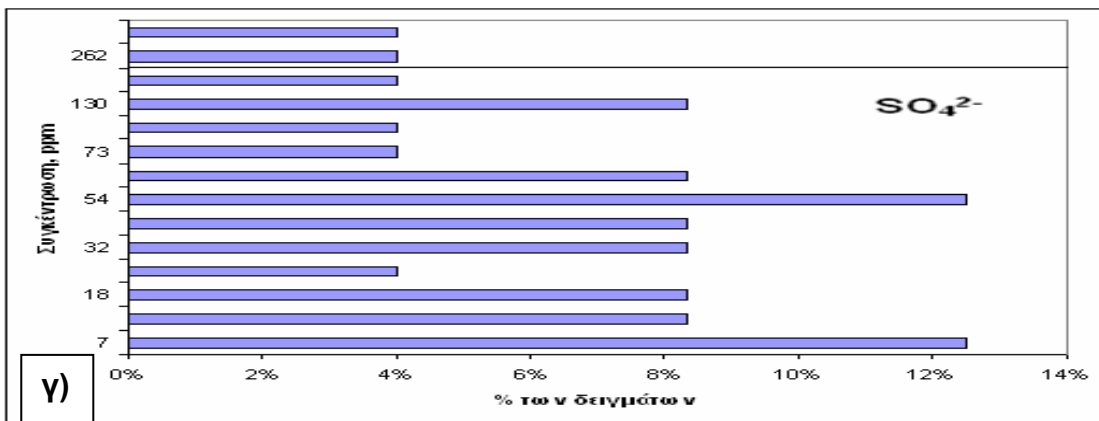
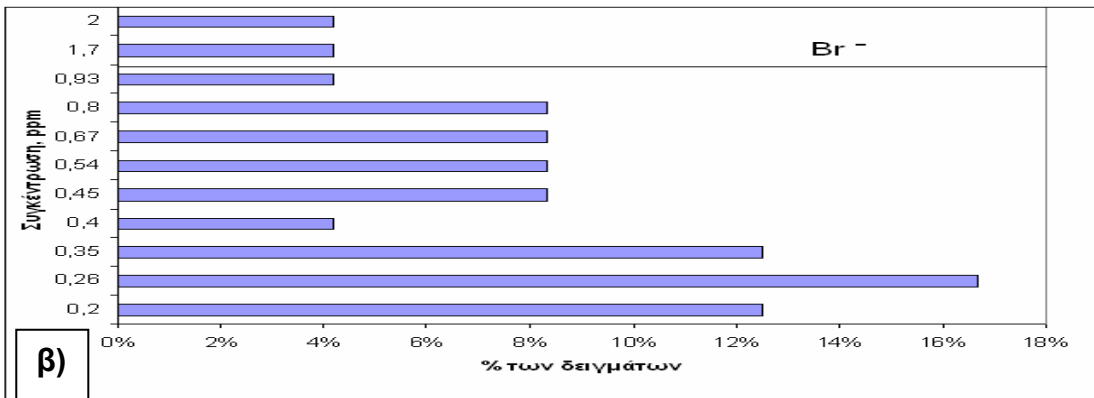
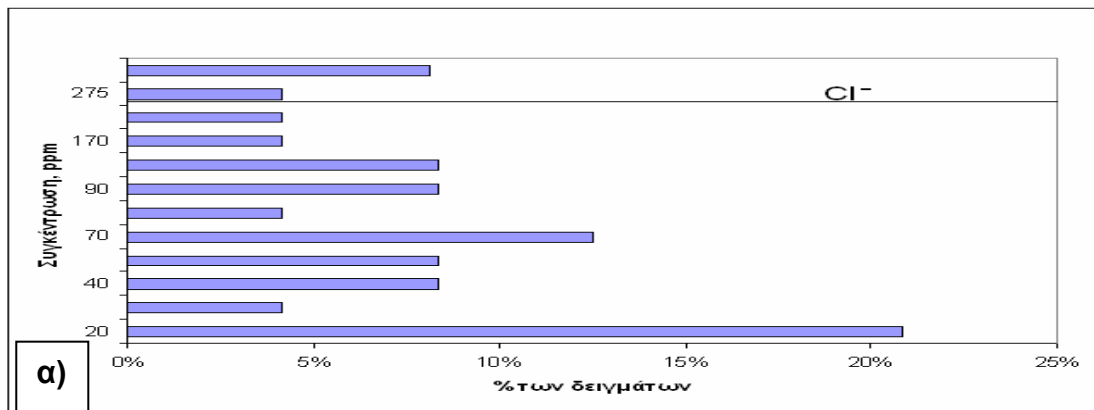
Όπως αναφέρθηκε, τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την περίοδο του Ιανουαρίου αναλύθηκαν με την μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας για την ανάλυση των ανιόντων έτσι ώστε να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα. Στο παράρτημα Α παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι τιμές των ανιόντων.

Στην εικόνα 3.1 φαίνονται οι λόγοι Br^-/Cl^- για τις περιοχές της Κρήτης όπου έγιναν δειγματοληψίες την περίοδο του Χειμώνα.



Εικόνα 3.1: Χάρτης των συγκεντρώσεων του λόγου $(\text{Br}^-/\text{Cl}^-) \cdot (1000)$ σε ppm για τις διάφορες περιοχές της δειγματοληψίας.

Από την εικόνα 3.1 μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι μεγάλοι σχετικά λόγοι Br^-/Cl^- άνω του $8,5 \cdot 1000$ βρίσκονται σε περιοχές όπου υπάρχουν φυσικές πηγές γεγονός που υποδεικνύει ότι τα χλωριούχα ιόντα είναι σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά και τα βρωμιούχα ιόντα είναι σε πολύ μικρότερες συγκεντρώσεις από ότι σε άλλες περιοχές της Κρήτης όπου έγιναν δειγματοληψίες. Ίσως λοιπόν ο λόγος αυτός να μπορεί να χρησιμεύσει ως μέτρο της προέλευσης υδάτων της Κρήτης, δηλαδή ύδατα που προέρχονται από πηγές ή που βρίσκονται σε παράκτιες περιοχές, χωρίς να είναι όμως απόλυτα δεσμευτικό. Αυτό που παρατηρούμε όμως σίγουρα λόγω των μικρών συγκεντρώσεων των χλωριόντων είναι ότι τα συγκεκριμένα ύδατα έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις αλατότητας, εφόσον ξέρουμε ότι αυξημένη συγκέντρωση χλωριόντων αυξάνει και την αλατότητα, και ότι οι χαμηλές συγκεντρώσεις των χλωριόντων στις περιοχές αυτές αλλά και στις υπόλοιπες εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό στη γεωλογία της περιοχής όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1.7 .



Σχήμα 3.2: Κατανομή της συχνότητας των συγκεντρώσεων (ppm) του α) Cl⁻/% των δειγμάτων, β) Br⁻/% των δειγμάτων, γ) SO₄²⁻/% των δειγμάτων και δ) NO₃⁻/% των δειγμάτων.

Στο σχήμα 3.2 φαίνεται η κατανομή της συχνότητας των συγκεντρώσεων για κάθε ένα από τα ανιόντα που μελετούνται στην παρούσα εργασία και όπου παρουσιάζονται αναλυτικότερα στις παρακάτω παραγράφους. Η μαύρη οριζόντια γραμμή πάνω στα σχήματα αποτελεί το ανώτατο επιτρεπτό όριο για κάθε ανιόν το οποίο έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (Council Directive 1998).

Η συγκέντρωση των χλωριούχων ανιόντων στα δείγματα κυμαίνεται από 20,1979 έως 353,577 ppm με μέση συγκέντρωση 102,63 ppm (Σχήμα 3.2.α). Σε ποσοστό 70,83 % των δειγμάτων η συγκέντρωση των χλωριούχων ανιόντων δεν υπερβαίνει τα 100 ppm, ενώ ένα ποσοστό της τάξης του 25 % δεν υπερβαίνει τα 30 ppm το οποίο αφορά κυρίως νερά πηγών. Μόνο ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 12,5 % των δειγμάτων που αναλύθηκαν η συγκέντρωση των χλωριούχων ανιόντων ήταν μεγαλύτερη από την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση που έχει προταθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Council Directive 1998), το οποίο οφείλεται στις περιοχές Πανόρμου, Περάματος αλλά και σε αυτό της λίμνης του Κουρνά.

Οι συγκεντρώσεις τώρα των βρωμιούχων ανιόντων στα δείγματα κυμαίνονται από 0,2018 έως 2,05 ppm με μέση συγκέντρωση 0,5909 ppm (Σχήμα 3.2.β). Στο 54,16% των δειγμάτων, η συγκέντρωση των βρωμιούχων ανιόντων δεν έχει υπερβεί το 0,5 ppm ενώ σε ποσοστό περίπου 91,66% δεν υπερβαίνει το 1 ppm που είναι και το όριο για το πόσιμο νερό. Σε ποσοστό τώρα 8,33% περίπου είχαμε δείγματα με συγκέντρωση βρωμιούχων ανιόντων πάνω από το 1 ppm και το οποίο αντιστοιχεί στις περιοχές του Πανόρμου και του Περάματος.

Οι συγκεντρώσεις των θειικών ιόντων κυμαίνονται από 5,509 έως 303,729 ppm με μέση τιμή 74,599 ppm (Σχήμα 3.2.γ). Το 61% των δειγμάτων δεν ξεπέρασε τα 58 ppm, ενώ μόλις το 8% των δειγμάτων βρίσκεται πάνω από το όριο των 250 ppm και το οποίο αντιστοιχεί στις περιοχές του Μοιρών και της λίμνης του Κουρνά.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ανιόντων στα δείγματα κυμαίνονται από 0,91 έως 56,92 ppm με μέση συγκέντρωση 17,046 ppm (Σχήμα 3.2.δ). Το 51% των δειγμάτων βρίσκεται κάτω από τα 15 ppm ενώ μόλις το 4% είναι πάνω από το όριο των 50 ppm και το οποίο οφείλεται στην περιοχή των Μοιρών, το οποίο είναι ένα αναμενόμενο γεγονός αφού η ευρύτερη περιοχή της Μεσσαράς χαρακτηρίζεται από έντονη αγροτουριστική και γεωργική δραστηριότητα. Σε άλλες περιοχές της Μεσσαράς στις οποίες έγιναν μετρήσεις είχαμε να μεν μικρότερες συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων από αυτή της περιοχής των Μοιρών αλλά αρκετά μεγαλύτερες σε σχέση με άλλες περιοχές της Κρήτης όπου έγιναν μετρήσεις και οι οποίες δεν χαρακτηρίζονται από έντονη γεωργική δραστηριότητα όπως φαίνεται και από τον πίνακα 3.1 .

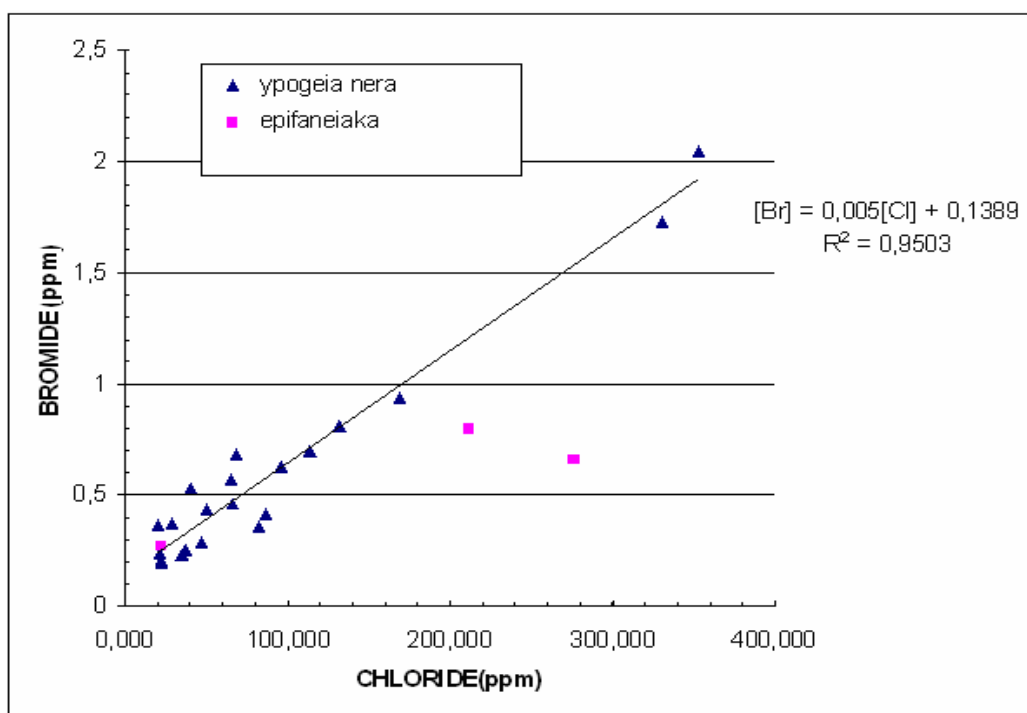
Όσον αφορά τις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αυτές κυμαίνονται από 365 ppm έως 1743 ppm με μέση τιμή 795,25 ppm (Πίνακας 3.1). Σε ποσοστό 29,16% των δειγμάτων που μετρήθηκαν οι τιμές υπερβαίνουν τα 1000 ppm ενώ σε ποσοστό 20,83% δεν υπερβαίνουν τα 400 ppm.

Οι τιμές του pH τώρα που προσδιορίστηκαν στα δείγματα παρουσιάζονται αναλυτικά στο πίνακα 3.1 , το πεδίο τιμών των οποίων ορίζεται από 7,37 έως 8,49 με μέση τιμή 7,85. Οι τιμές βάση οδηγίας της ΕΕ, είναι μέσα στο εύρος των τιμών (6,5 – 9,5) που ορίζεται για τα φυσικά νερά. Στο σύνολο των δειγμάτων (58,33%) οι τιμές του pH κυμάνθηκαν από 7,8 έως 8,5 το οποίο υποδεικνύει ότι τα νερά αυτά είναι ελαφρώς βασικά, και ότι τα διαλυτά ανθρακικά είναι κυρίως στη μορφή HCO_3 .

Είναι φανερό ότι οι συγκεντρώσεις των ανιόντων ποικίλουν ανάλογα με την περιοχή συλλογής του δείγματος. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωριούχων και βρωμιούχων ανιόντων μετρήθηκαν στην περιοχή του Ρεθύμνου και συγκεκριμένα στις περιοχές του Πανόρμου και του Περάματος και κατά δεύτερο λόγω στην λίμνη Κουρνά αλλά και στον ποταμό του Φόδελε. Από την άλλη μεριά είχαμε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων για όλη την περιοχή της Μεσσαράς όπου έγιναν δειγματοληψίες. Τέλος οι υψηλότερες συγκεντρώσεις θειικών ιόντων παρατηρήθηκαν στις περιοχές της λίμνης του Κουρνά, των Μοιρών και των Πιτσιδίων.

3.3.2 Στατιστική ανάλυση των δειγμάτων

Το επόμενο στάδιο, μετά τη διαμόρφωση της γενικής εικόνας που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις των ανιόντων και των TDS στα δείγματα, είναι η στατιστική ανάλυση των δειγμάτων. Εδώ θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι η συντριπτική πλειοψηφία των δειγμάτων ήταν από τους νομούς Ηρακλείου και Ρεθύμνου. Επίσης στην στατιστική αυτή ανάλυση που γίνεται, συνυπάρχουν και τα επιφανειακά δείγματα αφού όπως είχε προαναφερθεί και παραπάνω λόγω της μικρής ποσότητας επιφανειακών νερών που έχει η Κρήτη συλλέχτηκαν περισσότερα δείγματα από υπόγεια νερά και μερικά αντιπροσωπευτικά δείγματα επιφανειακών νερών, ποταμών και λιμνών, που έχει η Κρήτη.

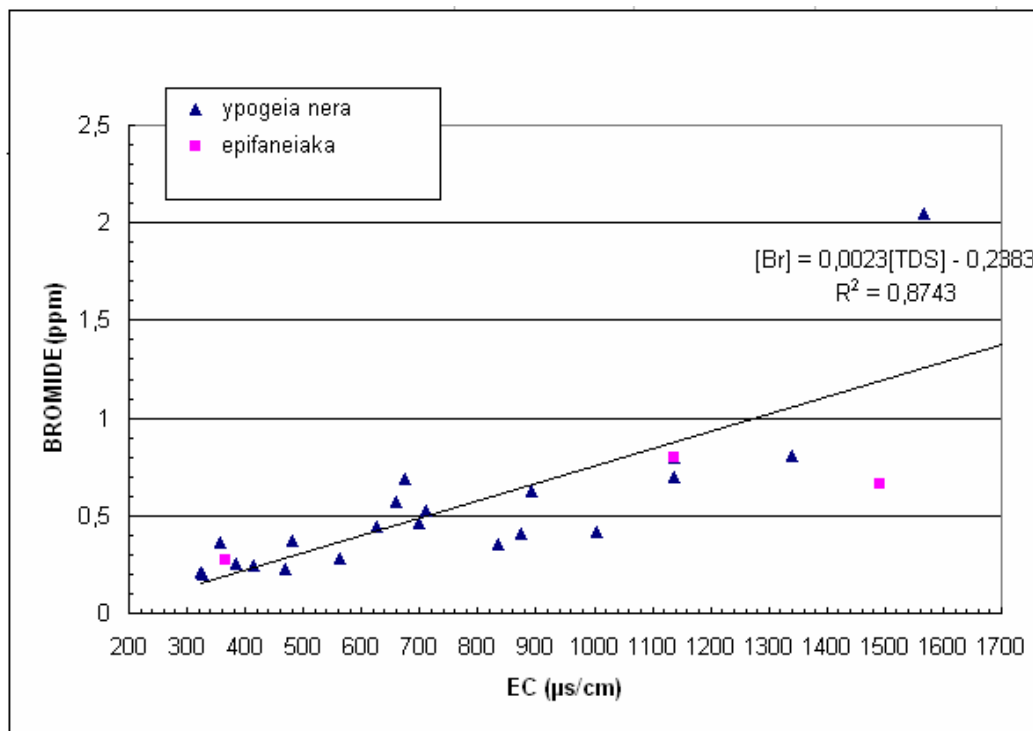


Σχήμα 3.3: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των βρωμιούχων και χλωριούχων ιόντων σε διάφορα νερά της Κρήτης.

Συσχετίζοντας τις συγκεντρώσεις χλωρίου και βρωμίου παρατηρούμε ισχυρή γραμμική συσχέτιση ($R^2 = 0,95$), γεγονός που υποδεικνύει ότι αυξομείωση του ενός εκ

των δύο ανιόντων συνοδεύεται με παράλληλη αυξομείωση του δεύτερου ανιόντος (Σχήμα 3.3). Η κλίση της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης είναι $Br^-/Cl^- = 0,005$.

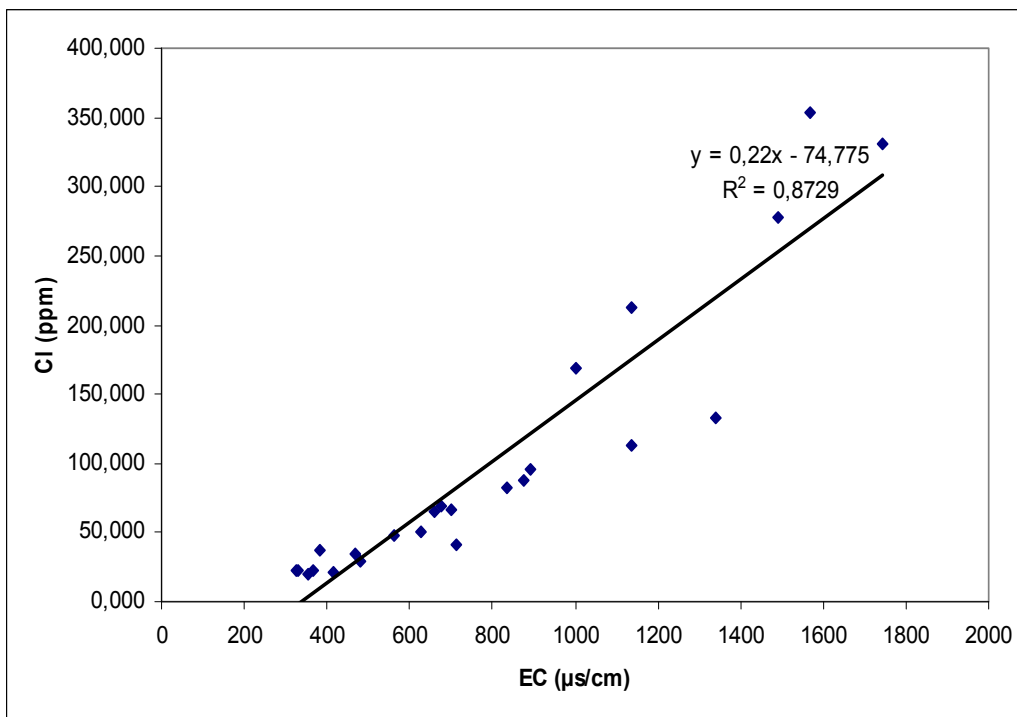
Συσχετίζοντας τις συγκεντρώσεις του βρωμίου με την EC παρατηρούμε επίσης ισχυρή γραμμική συσχέτιση ($R^2 = 0,87$) η οποία θα μπορούσε να ήταν ακόμα υψηλότερη αν δεν είχαμε τις ιδιαίτερα υψηλές τιμές σε χλωριόντα και βρωμιόντα της περιοχής του Περάματος. Η κλίση της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης είναι 0,0023 (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των βρωμιούχων ιόντων με την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) σε διάφορα νερά της Κρήτης.

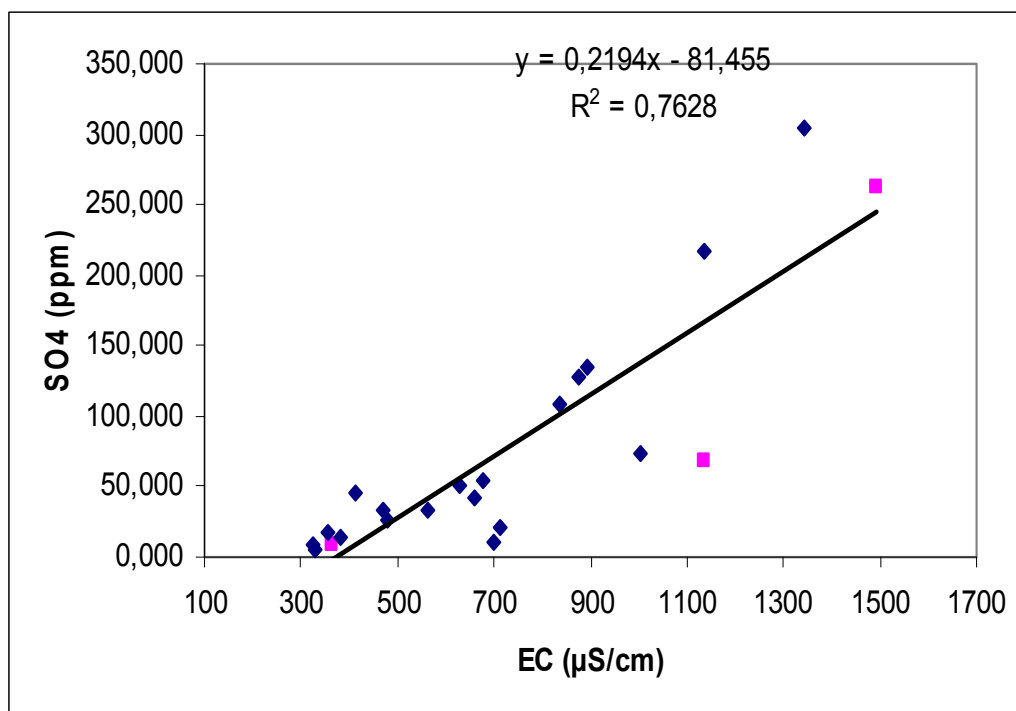
Αντίστοιχα όμως ισχυρή γραμμική συσχέτιση έχουμε και μεταξύ των ιόντων χλωρίου με την EC ($R^2 = 0,87$). Η κλίση της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης είναι 0,22 (Σχήμα 3.5).

Από τα σχήματα 3.3, 3.4 και 3.5 συμπεραίνουμε ότι τα ιόντα χλωρίου, βρωμίου και η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) έχουν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ τους γεγονός που επιβεβαιώνεται με περαιτέρω στατιστική ανάλυση στη ροή του τρέχοντος κεφαλαίου.



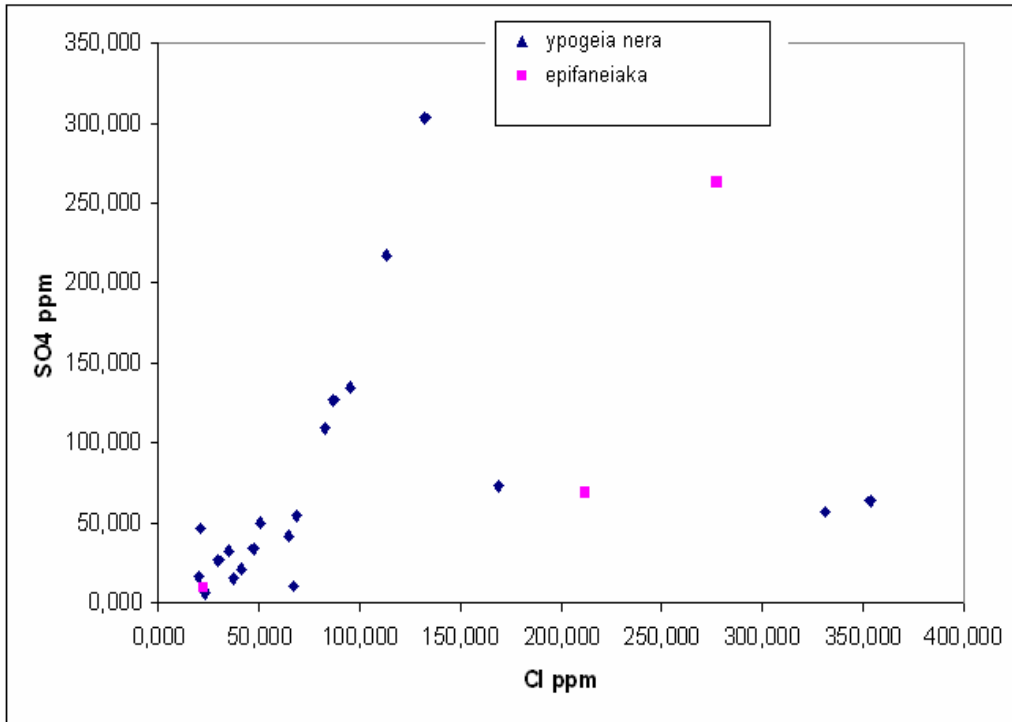
Σχήμα 3.5: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των χλωριούχων ιόντων με τα την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) σε διάφορα νερά της Κρήτης.

Ασθενέστερη γραμμική συσχέτιση παρατηρούμε μεταξύ των θειικών ιόντων και της EC ($R^2 = 0,76$). Η κλίση της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης είναι 0,21 (Σχήμα 3.6).

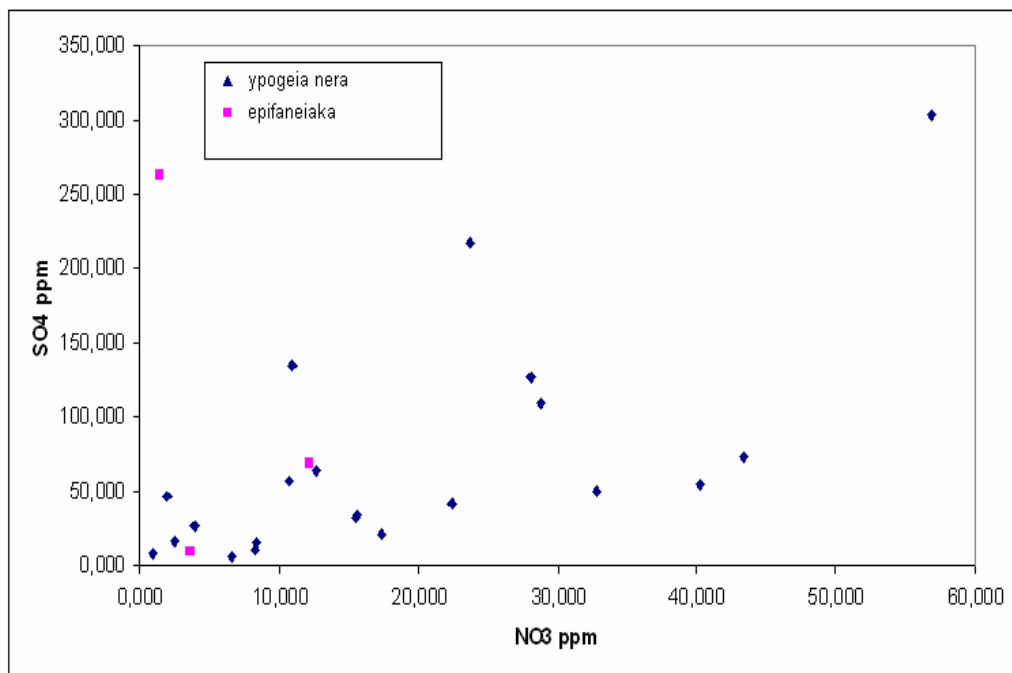


Σχήμα 3.6: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων με την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) σε διάφορα νερά της Κρήτης.

Αντίθετα τα θειικά με τα χλωριούχα ιόντα και τα θειικά με τα νιτρικά ιόντα δε συσχετίζονται γραμμικά όπως φαίνεται και από τη διασπορά των τιμών τους στα σχήματα 3.7 και 3.8 αντίστοιχα. Τέλος δεν υπήρχε καμία γραμμική συσχέτιση μεταξύ των SO_4^{2-} - Br και NO_3 - EC



Σχήμα 3.7: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων με τα χλωριούχα ιόντα σε διάφορα νερά της Κρήτης.



Σχήμα 3.8: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων με νιτρικά ιόντα σε διάφορα νερά της Κρήτης.

Μέτρηση όμως έγινε και για τη θάλασσα με δειγματοληψία που έγινε από την περιοχή της Παντάνασσας του νομού Ηρακλείου. Γενικά η θάλασσα περιέχει περίπου 65 ppm Br⁻ μέσα σε ένα περιεχόμενο ολικών διαλυμένων στερεών 35000 ppm. Σε αντίθεση η συγκέντρωση των Cl⁻ είναι περίπου 19000 ppm οπότε ο λόγος των συγκεντρώσεών τους είναι (Stumm & Morgan, 1981) :

$$[\text{Br}^-]/[\text{Cl}^-] = 0,0035$$

Για την περιοχή της Παντάνασσας, σύμφωνα με μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο θαλασσινό νερό οι συγκεντρώσεις του χλωρίου και του βρωμίου υπολογίστηκαν 17634,75 και 67,2 ppm αντίστοιχα, οπότε ο λόγος των συγκεντρώσεών τους είναι:

$$[\text{Br}^-]/[\text{Cl}^-] = 0,0038$$

Σε αντίστοιχη μελέτη που έχει γίνει στην Ελλάδα για το Κρητικό πέλαγος (Καμπιώτη, 2000) ο αντίστοιχος λόγος είναι ίσος με:

$$[\text{Br}^-]/[\text{Cl}^-] = 0,0039$$

Οι σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις βρωμιούχων ανιόντων σε περιοχές που δεν είναι πιθανή η επίδραση της θάλασσας, μπορεί να εξηγηθεί από την βροχή, αφού αυτή αποτελεί την κύρια πηγή ανεφοδιασμού των υπόγειων υδροφόρων, δεδομένου του εδάφους της υπό μελέτη περιοχής που χαρακτηρίζεται από υψηλή διαπερατότητα βροχής και της χημικής σταθερότητας των ιόντων βρωμίου που έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως και ως δείκτης σε υδρογεωλογικές μελέτες.

Ανάλυση της συσχέτισης ανάμεσα στις δύο μεταβλητές (Br-Cl), έδωσε συντελεστή γραμμικής συσχέτισης Pearson $r = 0,899$. Από τον συντελεστή συσχέτισης συνάγεται το συμπέρασμα ότι μεταξύ των μεταβλητών μας υπάρχει στατιστικά σημαντική θετική γραμμική συσχέτιση. Η φυσική σημασία του αποτελέσματος είναι ότι η συγκέντρωση των ιόντων βρωμίου αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου. Ανάλογη απόδειξη αποτελεί και η στατιστική ανάλυση με παλινδρόμηση που γίνεται παρακάτω στις ίδιες μεταβλητές. Επίσης ανάλυση της συσχέτισης μεταξύ Br – EC και Cl – EC έδωσαν συντελεστή συσχέτισης Pearson 0,935 και 0,936 αντίστοιχα το οποίο υποδεικνύει και πάλι ότι παράλληλη αύξηση της μιας ή της άλλης μεταβλητής, συνεπάγεται και παράλληλη αυξομείωση της δεύτερης μεταβλητής, γεγονός το οποίο αποδείχτηκε και μέσω της στατιστικής ανάλυσης της παλινδρόμησης, που έγινε παραπάνω, στα σχήματα 3.4 και 3.5 και στο σχήμα 3.3 για τη συσχέτιση Br - Cl.

Με εφαρμογή τώρα της μεθόδου της ανάλυσης των κυρίων συνιστωσών αναζητήθηκαν οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα των νερών των υπό μελέτη περιοχών.

Ο δείκτης Keiser – Meyer – Olkin (KMO) μετρήθηκε για τα δείγματα του χειμώνα και έχει τιμή ίση με 0,609 και ο έλεγχος σφαιρικότητας του Bartlett είναι στατιστικά σημαντικός, γεγονός που αποδεικνύει την καταλληλότητα της μεθόδου της ανάλυσης

των κυρίων συνιστώσεων για την ανάλυση των δεδομένων μας. Οι συνιστώσες που προκύπτουν από την εφαρμογή αυτής της μεθόδου ερμηνεύουν το μεγαλύτερο ποσοστό της ολικής διακύμανσης των δεδομένων μας. Στον πίνακα 3.2 φαίνονται οι κύριες συνιστώσες οι οποίες έχουν ιδιοτιμές μεγαλύτερες της μονάδας (Cattell, 1978).

Πίνακας 3.2: Μήτρα συνιστώσεων και κύριων συνιστώσεων στα φυσικά νερά της Κρήτης. Ιδιοτιμές που χαρακτηρίζουν κάθε συνιστώσα.

Συνιστώσα	Αρχικές ιδιοτιμές			Τελικές** ιδιοτιμές		
	Σύνολο	% V*	Άθροιστικά	Σύνολο	% V*	Άθροιστικά
1	3,399	56,651	56,651	2,877	47,949	47,949
2	1,360	22,660	79,311	1,882	31,362	79,311
3	0,690	11,499	90,811			
4	0,473	7,888	98,699			
5	0,041	0,685	99,384			
6	0,037	0,616	100,000			

* % V: Ποσοστό ερμηνευόμενης μεταβλητότητας

** Μετά Varimax περιστροφή των αξόνων

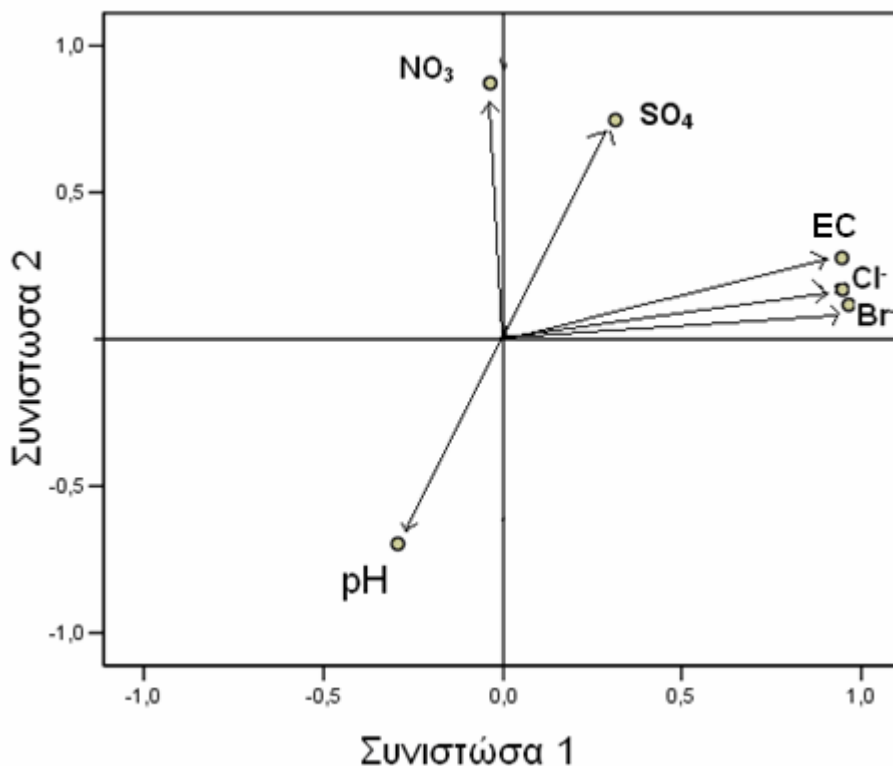
Οι δύο αυτές συνιστώσες ερμηνεύουν το 79,311% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων μας. Στον πίνακα 3.3 που παρατίθεται, η πρώτη συνιστώσα περιλαμβάνει τις μεταβλητές Br, Cl και EC όπου θεωρούμε ότι εκφράζει το νερό θαλάσσιας προέλευσης και ερμηνεύει το 48% της μεταβλητότητας ενώ η δεύτερη συνιστώσα περιλαμβάνει τα νιτρικά και τα θειικά ιόντα και θεωρούμε ότι εκφράζει τη ρύπανση του νερού από λιπάσματα και εκφράζει το 31% της συνολικής μεταβλητότητας.

Πίνακας 3.3: Οι κύριες συνιστώσες και οι συντελεστές βαρύτητας που τις συσχετίζουν με τις φυσικοχημικές παραμέτρους στα χειμερινά δείγματα.

	Συνιστώσες	
	1	2
Br	0,948	0,17
Cl	0,965	0,118
EC	0,946	0,277
pH	-0,294	-0,697
NO ₃	-0,037	0,873
SO ₄	0,252	0,718

Η θέση κάθε παραμέτρου στο διάγραμμα της εικόνας 3.2, δείχνει τον τρόπο και το βαθμό με τον οποίο σχετίζεται με τις δύο κυριότερες συνιστώσες, που ερμηνεύουν το 79,311% της ολικής μεταβλητότητας των δεδομένων μας. Όπως παρατηρούμε υπάρχει αρνητική συσχέτιση του pH με τα ιόντα του παράγοντα θάλασσα. Γενικά η ποιότητα των φυσικών αυτών νερών διαφοροποιείται στο χώρο και το χρόνο και οι παραγοντικές τιμές που προκύπτουν από την ανάλυση, εκφράζουν την επίδραση κάθε μιας από τις κύριες συνιστώσες, στις θέσεις δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα

παρατηρούμε από την εικόνα 3.2 ότι οι μεταβλητές EC, Cl⁻, Br⁻ βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους και αυτό το ερμηνεύουμε ως μια ισχυρή συσχέτιση μεταξύ αυτών των μεταβλητών, συσχέτιση η οποία επιβεβαιώθηκε και με προηγούμενες στατιστικές αναλύσεις σε αυτό το κεφάλαιο.

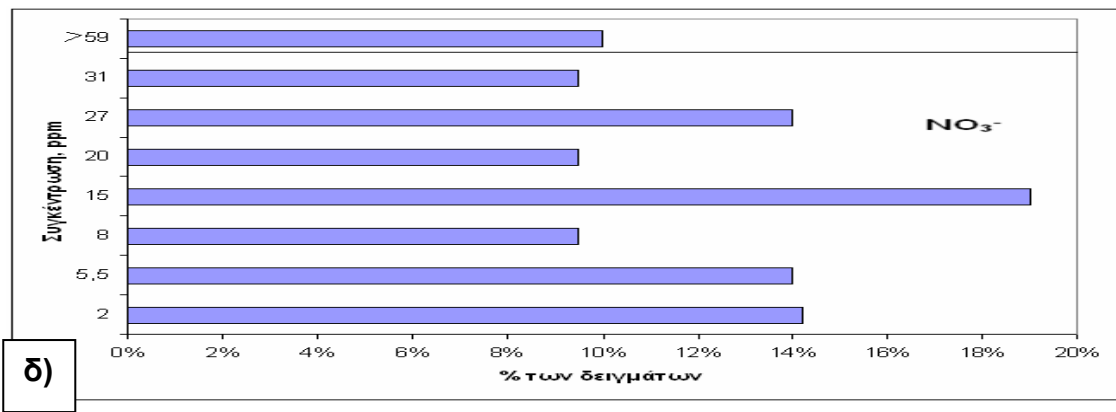
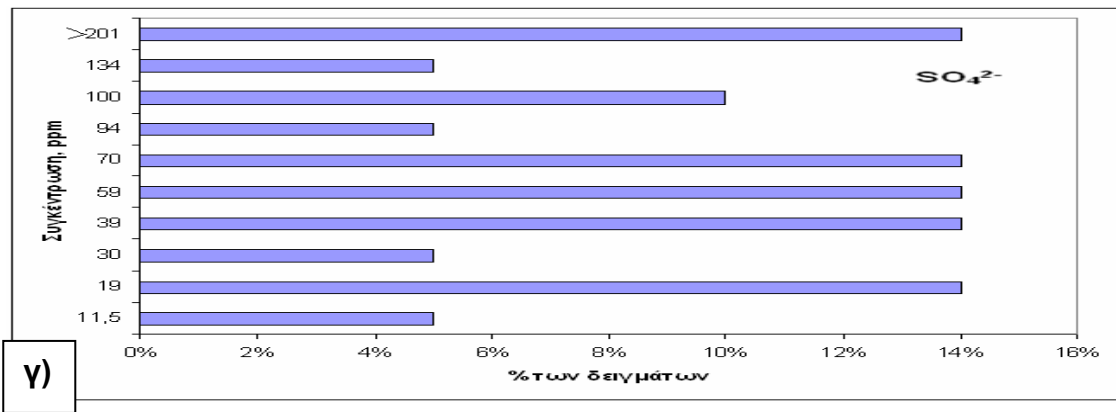
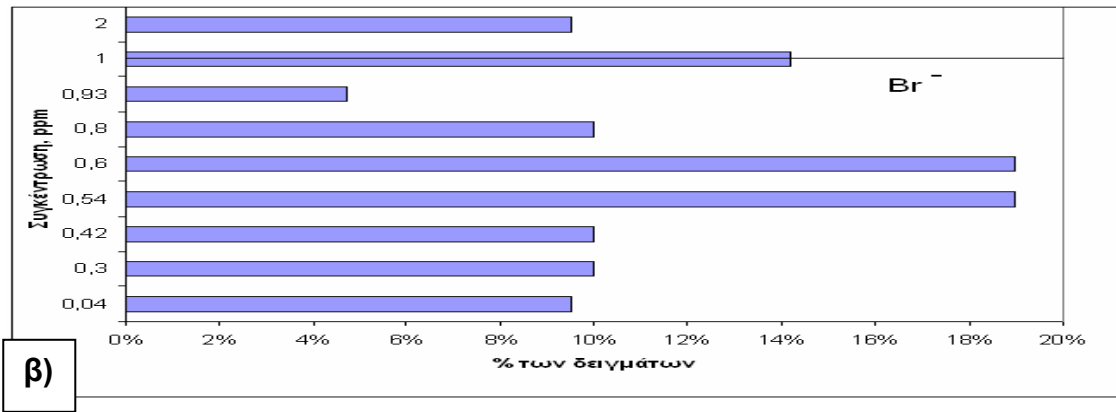
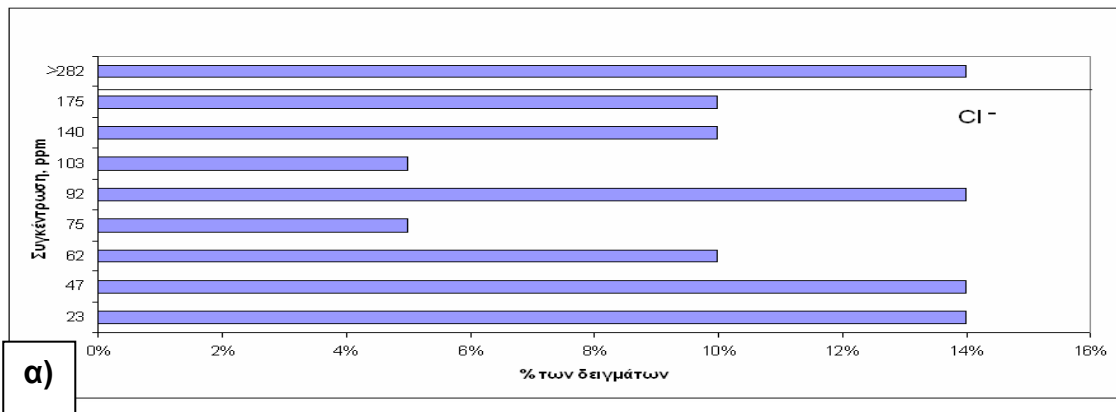


Εικόνα 3.2: Συσχέτιση των φυσικοχημικών παραμέτρων με τις δύο κυριότερες συνιστώσες.

3.4 ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΔΟΥ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΤΟΥ ΚΑΛΟΚΑΙΡΙΟΥ.

Ποιοτικά χαρακτηριστικά των υδάτων

Στο σχήμα 3.9 φαίνεται η κατανομή της συχνότητας των συγκεντρώσεων για κάθε ένα από τα ανιόντα που μελετούνται στην παρούσα εργασία και όπου παρουσιάζονται και πάλι αναλυτικότερα στις παρακάτω παραγράφους. Η μαύρη οριζόντια γραμμή πάνω στα σχήματα αποτελεί, όπως και στα δείγματα του χειμώνα, το ανώτατο επιτρεπτό όριο για κάθε ανιόν το οποίο έχει θέσει η Ευρωπαϊκή Ένωση (Council Directive 1998).



Σχήμα 3.9: Κατανομή της συχνότητας των συγκεντρώσεων (ppm) του α) Cl^- /% των δειγμάτων, β) Br^- /% των δειγμάτων, γ) SO_4^{2-} /% των δειγμάτων και δ) NO_3^- /% των δειγμάτων και.

Πριν ξεκινήσουμε τη συζήτηση για τα αποτελέσματα της περιόδου του Καλοκαιριού θα πρέπει να σημειώσουμε ότι η περιοχή του Αλμυρού ποταμού δεν λήφθηκε υπόψη στην κατανομή της συχνότητας των συγκεντρώσεων αλλά ούτε και στην στατιστική ανάλυση λόγω των τρομερά υψηλών συγκεντρώσεων των ανιόντων του σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματά μας.

Για τη θερινή περίοδο η συγκέντρωση των χλωριούχων ανιόντων στα δείγματα κυμαίνεται από 20,335 έως 390,9 ppm με μέση συγκέντρωση 118,659 ppm (Σχήμα 3.9.α). Σε ποσοστό 61,9 % των δειγμάτων η συγκέντρωση των χλωριούχων ανιόντων δεν υπερβαίνει τα 100 ppm. Μόνο ένα μικρό ποσοστό της τάξης του 14,2 % των δειγμάτων που αναλύθηκαν η συγκέντρωση των χλωριούχων ανιόντων ήταν μεγαλύτερη από την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση που έχει προταθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Council Directive 1998). Τα δείγματα των οποίων οι συγκεντρώσεις υπερβαίνουν το ανώτατο επιτρεπτό όριο αντιστοιχούν στις περιοχές Πανόρμου, Περάματος, λίμνης Κουρνά, όπως και στα δείγματα του Χειμώνα.

Οι συγκεντρώσεις τώρα των βρωμιούχων ανιόντων στα δείγματα κυμαίνονται από 0,031 έως 2,204 ppm με μέση συγκέντρωση 0,746 ppm (Σχήμα 3.9.β). Στο 28,57% των δειγμάτων, η συγκέντρωση των βρωμιούχων ανιόντων δεν έχει υπερβεί το 0,5 ppm ενώ σε ποσοστό περίπου 76,19% δεν υπερβαίνει το 1 ppm που είναι και το όριο για το πόσιμο νερό. Το ποσοστό του 23,81% το οποίο υπερβαίνει το 1 ppm αντιστοιχεί στις περιοχές της λίμνης Κουρνά, Αγίας Πελαγίας, Περάματος, Μοιρών και Πανόρμου.

Οι συγκεντρώσεις των θειικών ιόντων κυμαίνονται από 11,6 έως 273,506 ppm με μέση τιμή 86,012 ppm (Σχήμα 3.9.γ). Το 38,1% των δειγμάτων δεν ξεπέρασε τα 58 ppm, ενώ μόλις το 9% των δειγμάτων βρίσκεται πάνω από το όριο των 250 ppm και αντιστοιχεί στις περιοχές της λίμνης του Κουρνά και των Μοιρών.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ανιόντων στα δείγματα κυμαίνονται από 1,267 έως 65,023 ppm με μέση συγκέντρωση 20,669 ppm (Σχήμα 3.9.δ). Το 47,62% των δειγμάτων βρίσκεται κάτω από τα 15 ppm ενώ μόλις το 9,5% είναι πάνω από το όριο των 50 ppm και το οποίο αντιστοιχεί και πάλι σε περιοχές της Μεσσαράς και συγκεκριμένα στις περιοχές των Μοιρών και του Τυμπακίου.

Όσον αφορά τις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, αυτές κυμαίνονται από 175 ppm έως 873,5 ppm με μέση τιμή 472 ppm. Σε ποσοστό 38,1% των δειγμάτων που μετρήθηκαν οι τιμές υπερβαίνουν τα 500 ppm ενώ σε ποσοστό 23,83% δεν υπερβαίνουν τα 200 ppm. Τέλος σε ποσοστό 19% υπερβαίνουν τα 675 ppm.

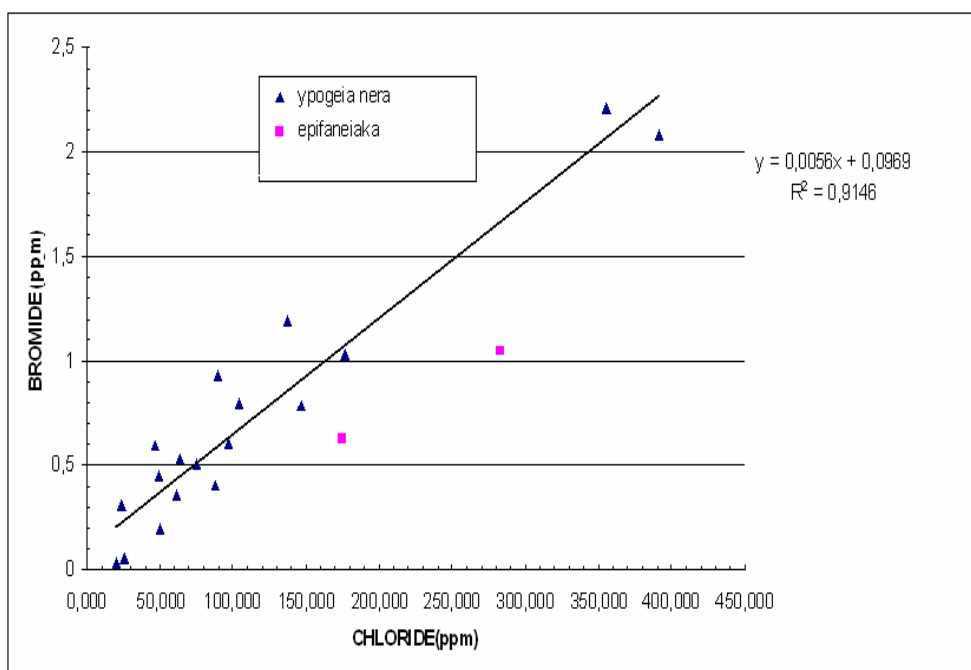
Οι τιμές του pH τώρα που προσδιορίστηκαν στα δείγματα κυμαίνονται από 7,31 έως 8,71 με μέση τιμή 7,784. Οι τιμές βάση οδηγίας της ΕΕ, είναι μέσα στο εύρος των τιμών (6,5 – 9,5) που ορίζεται για τα φυσικά νερά. Στο σύνολο των δειγμάτων (80,95%) οι τιμές του pH κυμάνθηκαν από 7,8 έως 8,5 το οποίο υποδεικνύει και πάλι όπως στα δείγματα του χειμώνα ότι τα νερά αυτά είναι ελαφρώς βασικά, και ότι τα διαλυτά ανθρακικά είναι κυρίως στη μορφή HCO_3 , ενώ πάνω από 11,86 κυμάνθηκε το 19% των δειγμάτων.

Είναι φανερό και πάλι ότι οι συγκεντρώσεις των ανιόντων ποικίλουν ανάλογα με την περιοχή συλλογής του δείγματος. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωριούχων και βρωμιούχων ανιόντων μετρήθηκαν στην περιοχή του Ρεθύμνου και συγκεκριμένα στις

περιοχές του Πανόρμου και του Περάματος και κατά δεύτερο λόγω στην λίμνη Κουρνά αλλά και στον ποταμό του Φόδελε. Από την άλλη μεριά είχαμε υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων για όλη την περιοχή της Μεσσαράς όπου έγιναν δειγματοληψίες. Τέλος οι υψηλότερες συγκεντρώσεις θειικών ιόντων παρατηρήθηκαν και πάλι στις περιοχές της λίμνης του Κουρνά, των Μοιρών και των Πιτσιδίων.

3.4.2 Στατιστική ανάλυση των δειγμάτων

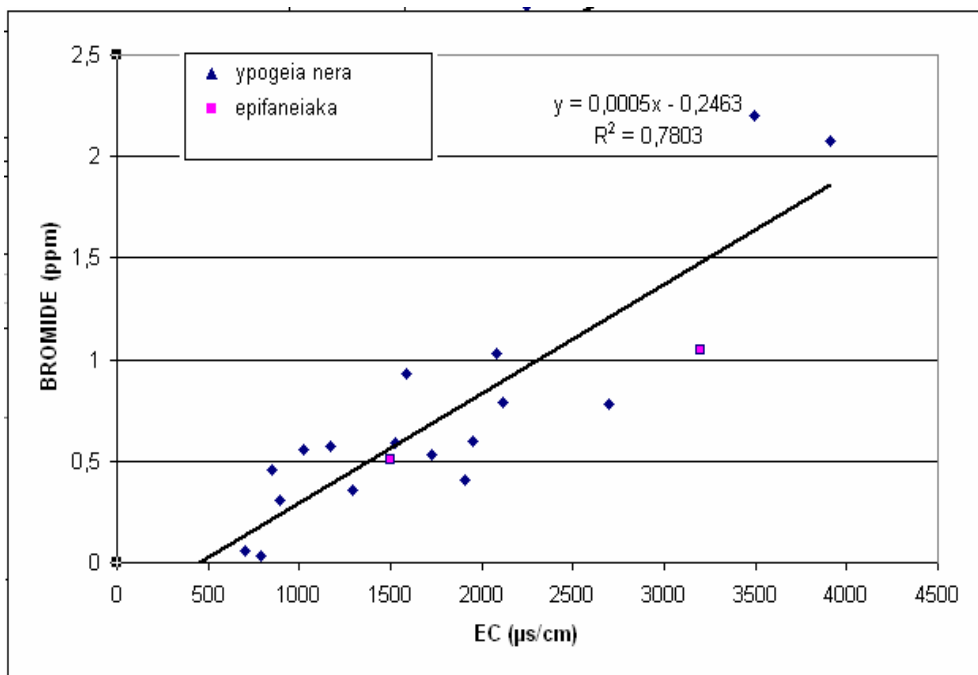
Όπως και στην δειγματοληψία του Χειμώνα, έτσι και στη δειγματοληψία του Καλοκαιριού θα εφαρμοστεί η ίδια στατιστική ανάλυση έτσι ώστε να εξαχθούν κάποια συμπεράσματα.



Σχήμα 3.10: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των βρωμιούχων και χλωριούχων ιόντων σε διάφορα νερά της Κρήτης.

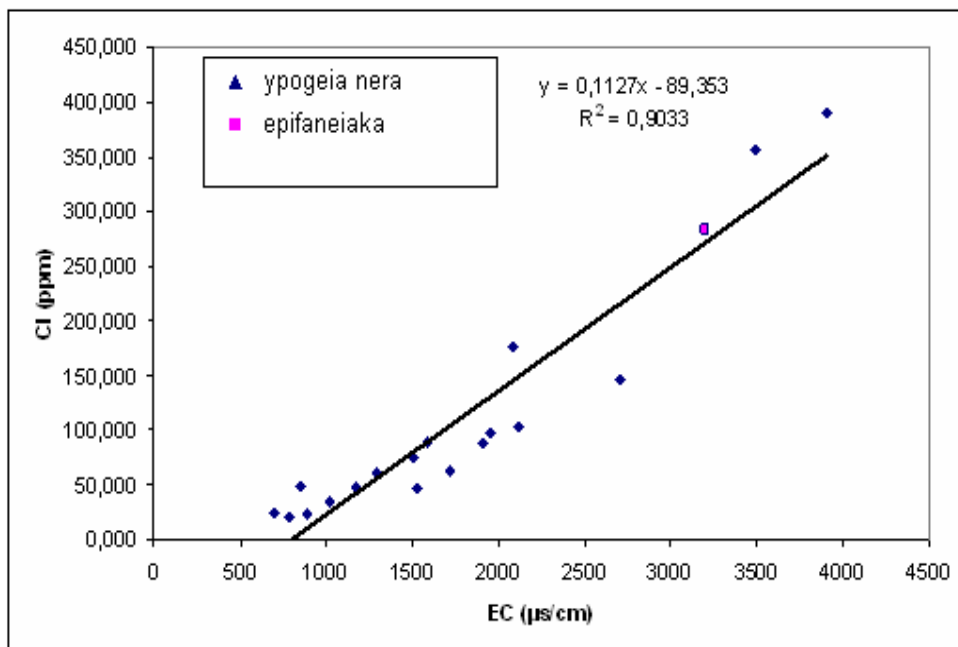
Συσχετίζοντας τις συγκεντρώσεις χλωρίου και βρωμίου παρατηρούμε ισχυρή γραμμική συσχέτιση ($R^2 = 0,91$), γεγονός που υποδεικνύει και πάλι όπως και στα δείγματα του Χειμώνα ότι αυξομείωση του ενός εκ των δύο ανιόντων συνοδεύεται με παράλληλη αυξομείωση του δεύτερου ανιόντος (Σχήμα 3.10). Η κλίση της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης είναι $Br^-/Cl^- = 0,0056$.

Συσχετίζοντας τις συγκεντρώσεις του βρωμίου με την EC παρατηρούμε, όχι στον ίδιο βαθμό με τη συσχέτιση $Br^- - Cl^-$, επίσης ισχυρή γραμμική συσχέτιση ($R^2 = 0,78$). Η κλίση της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης είναι 0,0005 (Σχήμα 3.11).



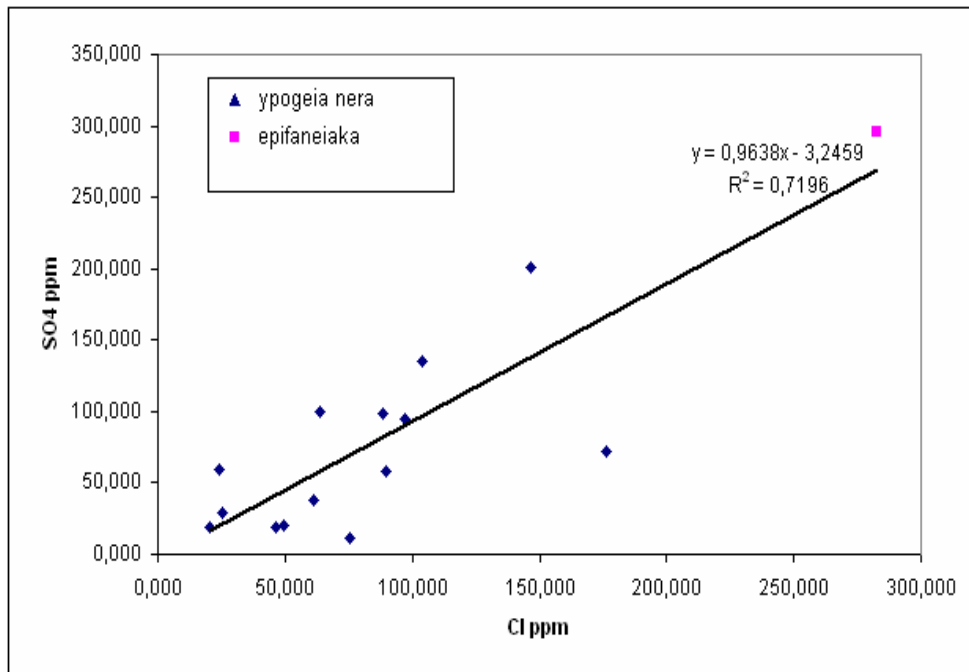
Σχήμα 3.11: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των βρωμιούχων ιόντων με τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) σε διάφορα νερά της Κρήτης.

Αντίστοιχα όμως ισχυρή γραμμική συσχέτιση έχουμε και μεταξύ των ιόντων χλωρίου με την EC ($R^2 = 0,90$). Η κλίση της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης είναι 0,11 (Σχήμα 3.12).



Σχήμα 3.12: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των χλωριούχων ιόντων με την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) σε διάφορα νερά της Κρήτης.

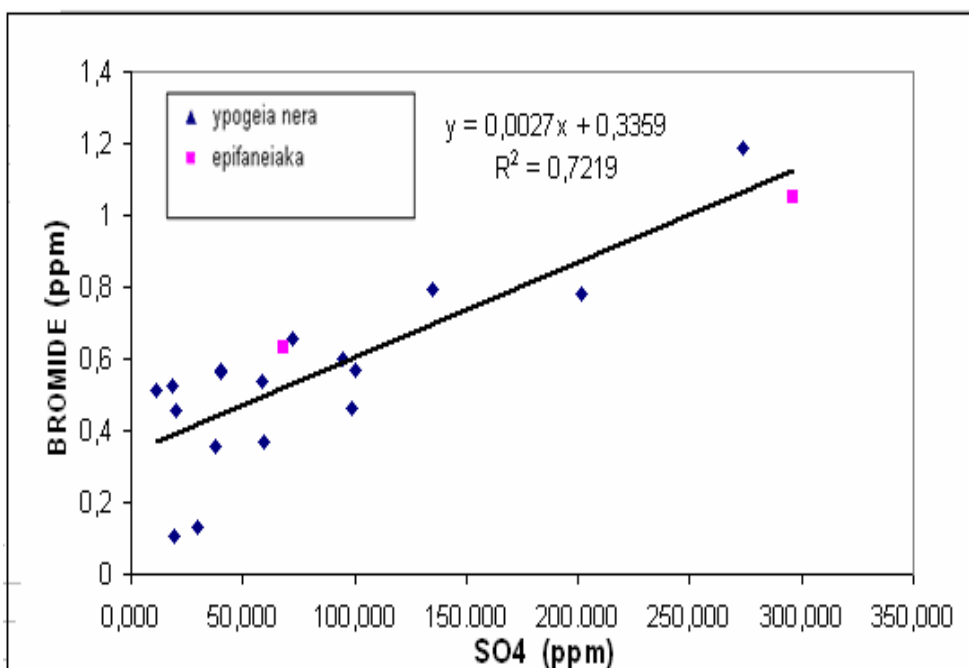
Από τα σχήματα 3.10, 3.11 και 3.12 συμπεραίνουμε ότι τα ιόντα χλωρίου, βρωμίου και η ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC), όπως και το Χειμώνα, έτσι και το Καλοκαίρι έχουν ισχυρή συσχέτιση μεταξύ τους γεγονός που επιβεβαιώνεται και πάλι με περαιτέρω στατιστική ανάλυση στη ροή του τρέχοντος κεφαλαίου. Η διαφορά όμως των διαγραμμάτων παλινδρόμησης του Καλοκαιριού σε σχέση με αυτά του Χειμώνα έγκειται στο γεγονός ότι τώρα τα θειικά ιόντα έχουν και αυτά μια ισχυρή συσχέτιση με τα ιόντα βρωμίου, χλωρίου και η EC, γεγονός που υποδεικνύει ότι εφόσον έχουμε διείσδυση του θαλάσσιου υδροφόρου σε αυτόν τον υπόγειο των παράκτιων περιοχών, αποτελούν και αυτά παράγοντα θάλασσας.



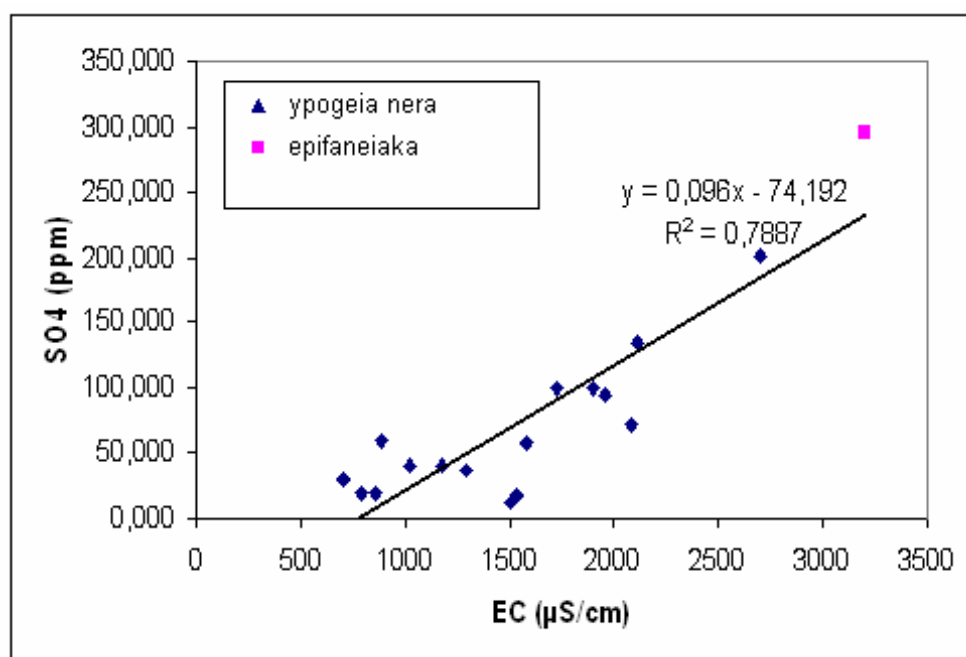
Σχήμα 3.13: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων με τα χλωριούχα ιόντα σε διάφορα νερά της Κρήτης.

Συγκεκριμένα, συσχετίζοντας τις συγκεντρώσεις των θειικών ιόντων με τα χλωριούχα ιόντα παρατηρούμε, αρκετά καλή γραμμική συσχέτιση ($R^2 = 0,71$). Η κλίση της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης είναι 0,96 (Σχήμα 3.13).

Επίσης παρόμοιας κλίμακας συσχέτιση με αυτή του σχήματος 3.13 παρατηρείται μεταξύ των βρωμιούχων και θειικών ιόντων ($R^2 = 0,72$) αλλά και μεταξύ των θειικών ιόντων και της EC ($R^2 = 0,78$). Η κλίση της εξίσωσης γραμμικής παλινδρόμησης είναι 0,0027 (Σχήμα 3.14) και 0,096 αντίστοιχα (Σχήμα 3.15).

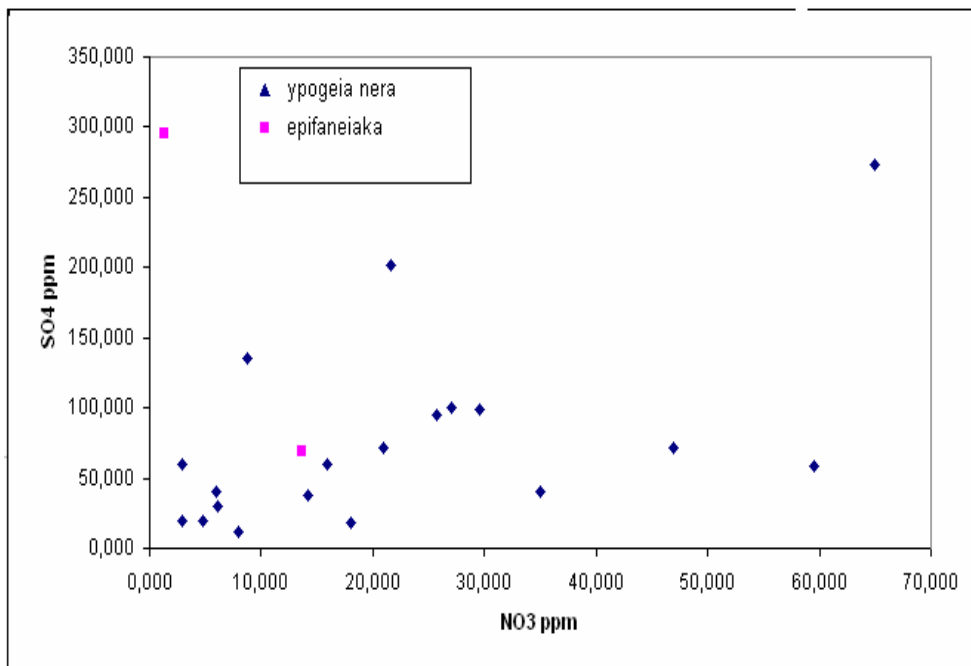


Σχήμα 3.14: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των βρωμιούχων ιόντων με τα θειικά ιόντα σε διάφορα νερά της Κρήτης.



Σχήμα 3.15: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων με τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) σε διάφορα νερά της Κρήτης.

Αντίθετα τα θειικά τα νιτρικά ιόντα δε συσχετίζονται γραμμικά όπως φαίνεται και από τη διασπορά των τιμών τους στο σχήμα 3.16. Τέλος δεν υπήρχε καμία γραμμική συσχέτιση μεταξύ των NO_3 – TDS.



Σχήμα 3.16: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων με τα χλωριούχα ιόντα σε διάφορα νερά της Κρήτης.

Ανάλυση της συσχέτισης ανάμεσα στις δύο μεταβλητές (Br-Cl), έδωσε συντελεστή γραμμικής συσχέτισης Pearson $r = 0,911$. Από τον συντελεστή συσχέτισης συνάγεται το συμπέρασμα ότι μεταξύ των μεταβλητών μας υπάρχει και πάλι στατιστικά σημαντική θετική γραμμική συσχέτιση, η οποία τεκμηριώθηκε με το διάγραμμα παλινδρόμησης παραπάνω (Σχήμα 3.10). Επίσης ανάλυση της συσχέτισης μεταξύ Br – EC, Cl – EC, SO_4^{2-} - Cl⁻, SO_4^{2-} - Br⁻ και SO_4^{2-} - EC έδωσαν συντελεστή συσχέτισης Pearson 0,877, 0,922, 0,84, 0,69 και 0,88 αντίστοιχα το οποίο υποδεικνύει και πάλι ότι παράλληλη αύξηση της μιας ή της άλλης μεταβλητής, συνεπάγεται και παράλληλη αυξομείωση της δεύτερης μεταβλητής, και το οποίο αποδείχτηκε και πάλι μέσω της στατιστικής ανάλυσης της παλινδρόμησης παραπάνω και η οποία αποδεικνύεται στις παρακάτω παραγράφους με τη μέθοδο της ανάλυσης των κυρίων συνιστωσών.

Με εφαρμογή λοιπόν της μεθόδου της ανάλυσης των κυρίων συνιστωσών αναζητήθηκαν και πάλι οι κυριότεροι παράγοντες που καθορίζουν την ποιότητα των νερών των υπό μελέτη περιοχών. Ο δείκτης Keiser – Meyer – Olkin (KMO) μετρήθηκε για τα δείγματα του καλοκαιριού και έχει τιμή ίση με 0,560 και ο έλεγχος σφαιρικότητας του Bartlett είναι στατιστικά σημαντικός, γεγονός που αποδεικνύει την καταλληλότητα της μεθόδου της ανάλυσης των κυρίων συνιστωσών για την ανάλυση των δεδομένων μας. Στον πίνακα 3.4 φαίνονται οι κύριες συνιστώσες οι οποίες έχουν ιδιοτιμές μεγαλύτερες της μονάδας.

Πίνακας 3.4: Μήτρα συνιστωσών και κύριων συνιστωσών στα φυσικά νερά της Κρήτης. Ιδιοτιμές που χαρακτηρίζουν κάθε συνιστώσα.

Συνιστώσα	Αρχικές ιδιοτιμές			Τελικές** ιδιοτιμές		
	Σύνολο	% V*	Αθροιστικά	Σύνολο	% V*	Αθροιστικά
1	3,624	60,402	60,402	3,510	58,499	58,499
2	1,602	26,708	87,109	1,717	28,611	87,109
3	0,408	6,807	93,917			
4	0,245	4,081	97,998			
5	0,100	1,673	99,671			
6	0,020	0,329	100,000			

* % V: Ποσοστό ερμηνευόμενης μεταβλητότητας

** Μετά Varimax περιστροφή των αξόνων

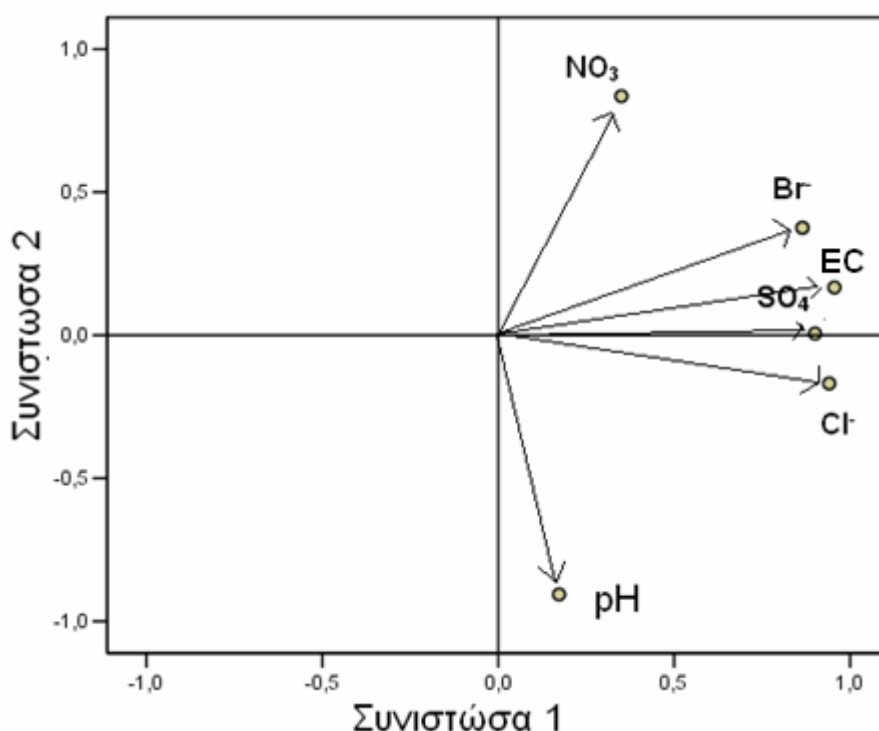
Οι δύο συνιστώσες ερμηνεύουν το 87,109% της ολικής διακύμανσης των δεδομένων μας. Στον πίνακα 3.5 που παρατίθεται, η πρώτη συνιστώσα περιλαμβάνει τις μεταβλητές Br, Cl, TDS και SO₄ όπου θεωρούμε ότι εκφράζει το νερό θαλάσσιας προέλευσης και ερμηνεύει το 58,5% της μεταβλητότητας ενώ η δεύτερη συνιστώσα περιλαμβάνει τα νιτρικά ιόντα και θεωρούμε ότι εκφράζει τη ρύπανση του νερού από λιπάσματα και εκφράζει το 29% της συνολικής μεταβλητότητας.

Πίνακας 3.5: Οι κύριες συνιστώσες και οι συντελεστές βαρύτητας που τις συσχετίζουν με τις φυσικοχημικές παραμέτρους στα θερινά δείγματα.

	Συνιστώσες	
	1	2
Br	0,895	0,376
Cl	0,941	- 0,169
EC	0,956	0,167
pH	0,173	-0,906
NO ₃	0,350	0,836
SO ₄	0,901	0,006

Στο παρακάτω διάγραμμα της εικόνας 3.3, έχουμε πάλι τον τρόπο και το βαθμό με τον οποίο σχετίζεται με τις δύο κυριότερες συνιστώσες, που ερμηνεύουν το 87,109% της ολικής μεταβλητότητας των δεδομένων μας. Όπως παρατηρούμε υπάρχει ισχυρή αρνητική συσχέτιση, κατά τη μια συνιστώσα, του pH με τα ιόντα του παράγοντα θάλασσα. Επίσης βλέπουμε και την συσχέτιση των θειικών ιόντων και συγκεκριμένα το πόσο κοντά βρίσκονται τα βελάκια στην εικόνα 3.3 με τις υπόλοιπες μεταβλητές, δηλαδή τα βρωμιούχα και τα χλωριούχα ιόντα αλλά και τα TDS σε σχέση με το διάγραμμα του χειμώνα (Εικόνα 3.2). Από αυτό συμπεραίνουμε όπως και με τις προηγούμενες στατιστικές αναλύσεις ότι τα θειικά ιόντα αποτελούν παράγοντα θάλασσας εξ' ου και η ισχυρή συσχέτισή τους με τις μεταβλητές που είπαμε προηγουμένως, εφόσον ξέρουμε ότι το καλοκαίρι έχουμε υπεράντληση του υπόγειου υδροφόρου και τη διείσδυση του θαλάσσιου σε παράκτιες περιοχές. Συγκρίσεις των

αποτελεσμάτων των δειγματοληψιών του χειμώνα και του καλοκαιριού, γίνονται στην ενότητα 3.5

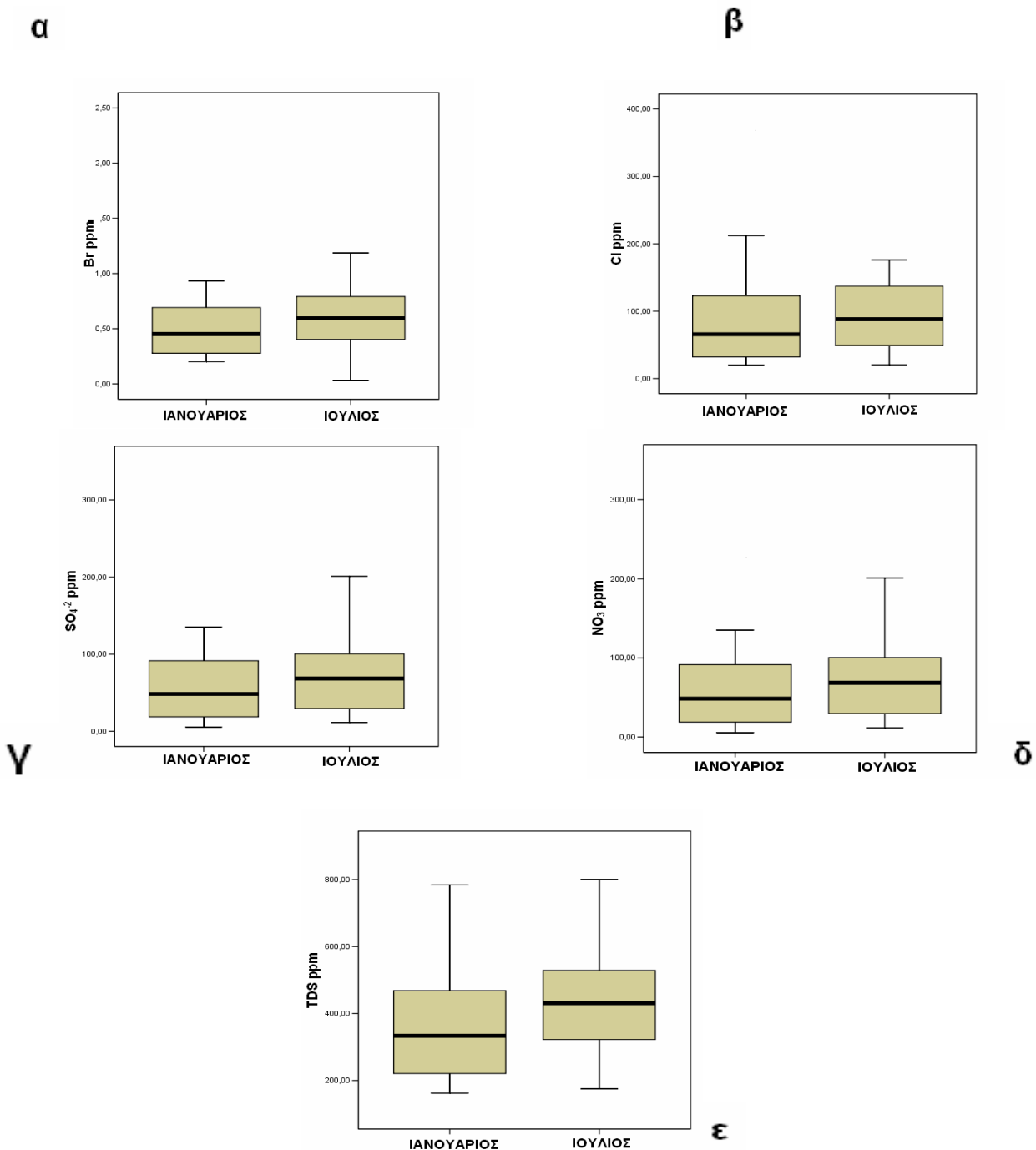


Εικόνα 3.3: Συσχέτιση των φυσικοχημικών παραμέτρων με τις δύο κυριότερες συνιστώσες.

3.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΤΩΝ ΔΥΟ ΠΕΡΙΟΔΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ.

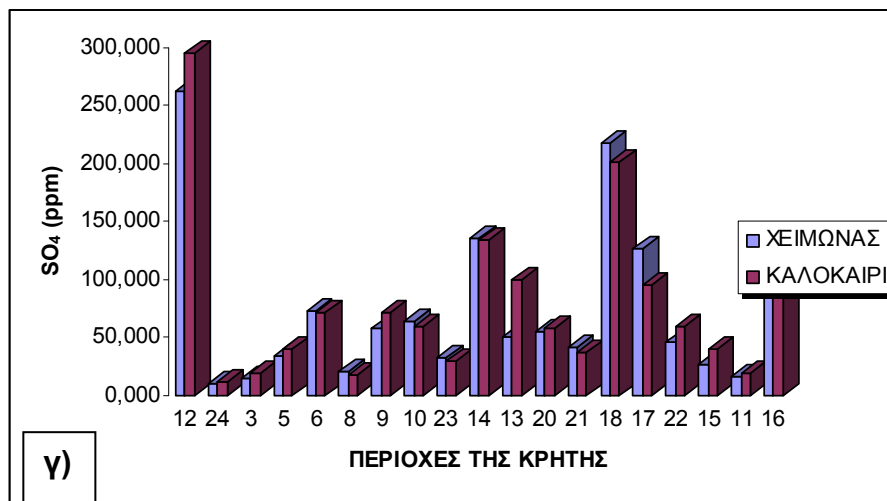
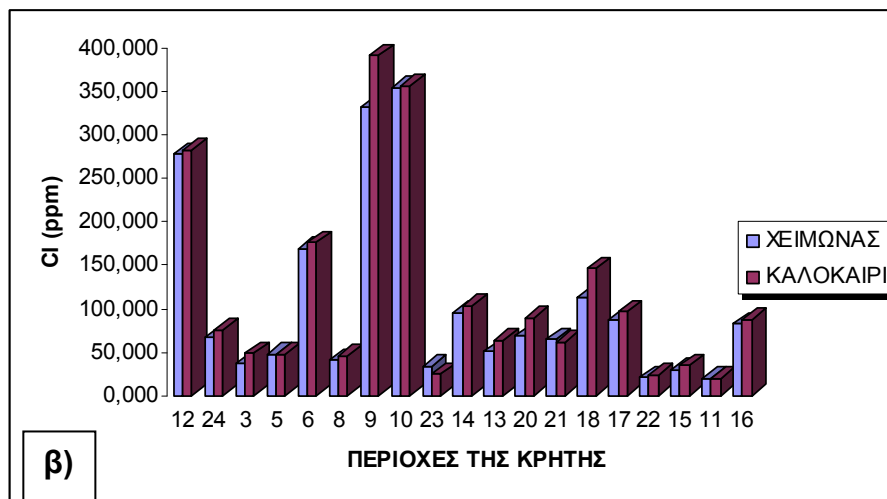
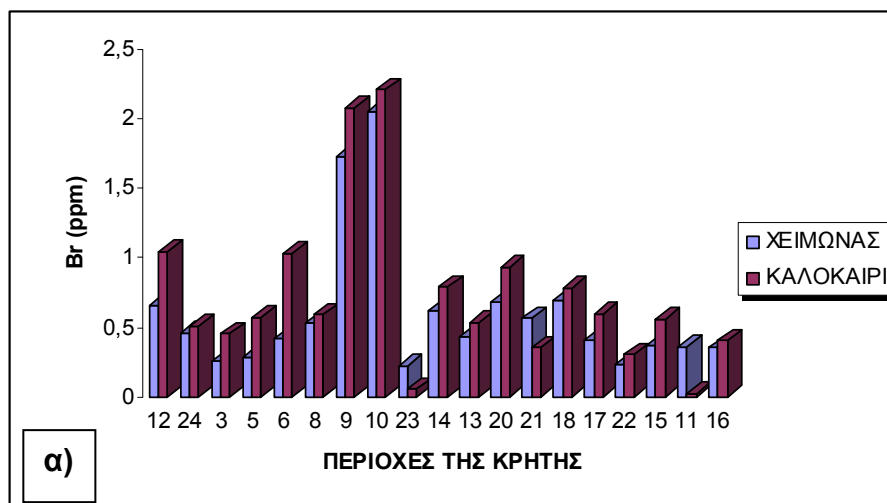
Από την σύγκριση των αποτελεσμάτων που έγινε για τις δύο περιόδους δειγματοληψίας φαίνεται, όπως και στα διαγράμματα της εικόνας 3.4, βλέπουμε αύξηση όλων των υπό μελέτη ανιόντων και των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) από τον χειμώνα και τη δειγματοληψία του Ιανουαρίου, στο καλοκαίρι και στη δειγματοληψία του Ιουλίου. Σε αντίστοιχες μελέτες που έχουν γίνει, της Καμπιώτη (2000) και της Μορφουλάκη (2002), έχουμε αντίστοιχες αυξήσεις των ιόντων από το χειμώνα στο καλοκαίρι. Είχαμε επίσης ισχυρή συσχέτιση μεταξύ των βρωμιούχων - χλωριούχων ιόντων ($R^2 = 0,95$), βρωμιούχων ιόντων – EC ($R^2 = 0,87$) και της EC με τα χλωριούχα ιόντα ($R^2 = 0,91$) για το χειμώνα και των βρωμιούχων - χλωριούχων ιόντων ($R^2 = 0,91$), βρωμιούχων ιόντων – EC ($R^2 = 0,8$) και των TDS με τα χλωριούχα ιόντα ($R^2 = 0,85$) για το καλοκαίρι. Καλή σχετικά συσχέτιση για την περίοδο του καλοκαιριού είχαμε μεταξύ των βρωμιούχων - θειικά ιόντα ($R^2 = 0,72$), των θειικών ιόντων - ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) ($R^2 = 0,78$) και των χλωριούχων ιόντων – ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) ($R^2 = 0,71$) σε σχέση με αυτή του χειμώνα, γεγονός που υποδεικνύει την ισχυρή επίδραση της θάλασσας στον υδροφόρο ορίζοντα των παράκτιων υπό μελέτη περιοχών. Συνήθως η EC συσχετίζεται πιο πολύ με το γεωλογικό υπόβαθρο της περιοχής που είναι συνήθως ασβεστολιθικά πετρώματα, αλλά η παραπάνω συσχέτιση της EC με τα δύο αυτά ιόντα υποδεικνύει την ισχυρή

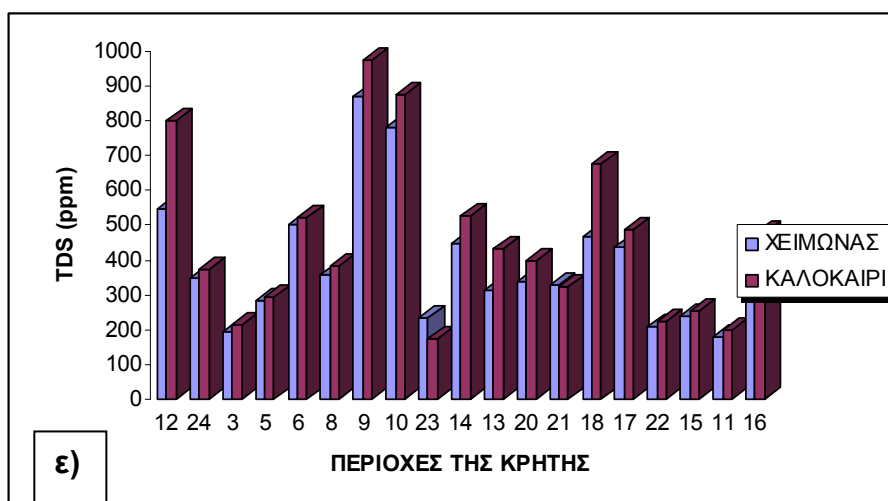
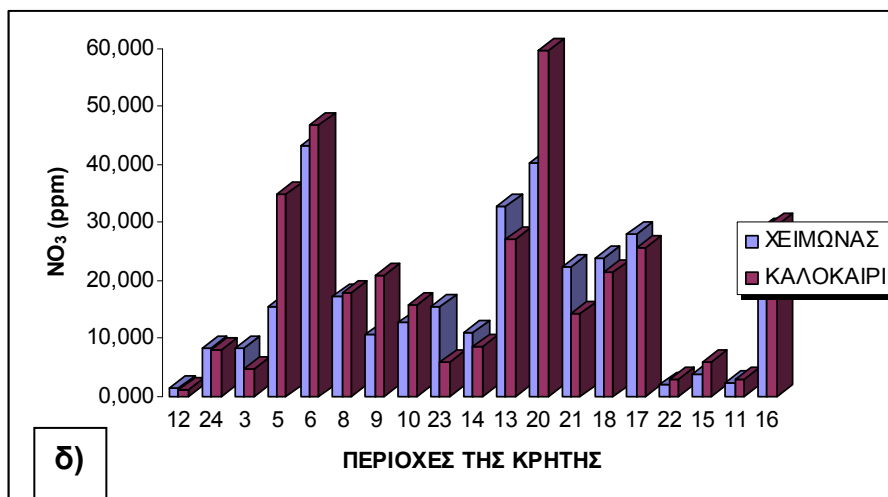
συμβολή της θάλασσας. Επίσης, χωρίς μεγάλες αποκλίσεις κυμάνθηκε το pH των δειγμάτων για τις δύο αυτές περιόδους. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι το χειμώνα η ποιότητα του νερού βελτιώνεται γιατί εμπλουτίζεται ο υδροφόρος αλλά και τα επιφανειακά νερά από καλής ποιότητας βρόχινο νερό μέσω βαθιάς διήθησης, με αποτέλεσμα να αραιώνονται οι συγκεντρώσεις των ιόντων.



Εικόνα 3.4: Μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο του (α) Br⁻ (ppm) (β) Cl⁻ (ppm) (γ) SO₄²⁻ (ppm) (δ) NO₃²⁻ (ppm) και (ε) της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) (μS/cm). Η οριζόντια γραμμή σε κάθε boxplot παριστάνει τη διάμεση τιμή των μετρήσεων. Το ορθογώνιο παραλληλόγραμμο παριστάνει το ενδοτεταρτημοριακό εύρος και οι κάθετες γραμμές το εύρος των μετρήσεων.

Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των ιόντων για τις διάφορες περιοχές δειγματοληψίας, μπορεί να φανεί και με τα παρακάτω διαγράμματα της εικόνας 3.5:





Εικόνα 3.5: Εποχιακή μεταβολή της συγκέντρωσης(α) Br⁻ (ppm) (β) Cl⁻ (ppm) (γ) SO₄²⁻ (ppm) (δ) NO₃²⁻ (ppm) και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (EC) για διάφορες περιοχές της Κρήτης. Οι αριθμοί στον άξονα των X για κάθε διάγραμμα απεικονίζει την αντίστοιχη τοποθεσία της εικόνας 2.3 αλλά και του πίνακα 2.2.

Από την εικόνα 3.5 είναι ιδιαίτερα εμφανής η μεταβολή των συγκεντρώσεων των ανιόντων και των ολικών διαλυμένων στερεών και συγκεκριμένα η αύξηση των παραγόντων της θάλασσας που είναι τα βρωμιούχα, τα χλωριούχα και τα θειικά ιόντα αλλά και τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS).

Συγκεκριμένα για τα βρωμιούχα ιόντα βλέπουμε ότι έχουμε μεγάλη στις περισσότερες περιοχές μεταβολή από το Χειμώνα στο Καλοκαίρι για όλες σχεδόν τις τοποθεσίες εκτός τις 11,21 και 23 (Σχήμα 3.5.α).

Παρόμοια είναι και η κατάσταση για τα χλωριούχα ιόντα όπου έχουμε και εκεί αύξηση από το Χειμώνα στο Καλοκαίρι εκτός από μερικές περιοχές όπου είχαμε μείωση της συγκέντρωσής τους και συγκεκριμένα στις 23,21 και 11 (Σχήμα 3.5.β).

Για τα θειικά ιόντα η κατάσταση είναι κάπως διαφορετική αφού υπάρχουν μερικές περιοχές και συγκεκριμένα οι 10,23,18,17,16,21 και στην περιοχή 14 που ουσιαστικά η μείωση των θειικών ιόντων είναι πολύ μικρή, σχεδόν σταθερή (Σχήμα 3.5.γ).

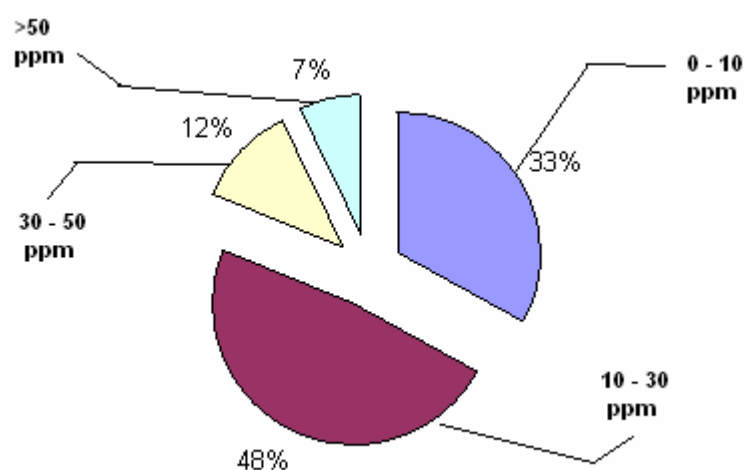
Παρόμοια φαίνεται να είναι και η κατάσταση για τα νιτρικά ιόντα αφού είναι αρκετές περιοχές στις οποίες υπάρχει μείωση των νιτρικών ιόντων όπως στις 3,23,14,13,21,18,17. Θα πρέπει όμως να παρατηρήσουμε την εντυπωσιακή αύξηση των νιτρικών ιόντων στις περιοχές 20 και 5 (Σχήμα 3.5.δ).

Τέλος για τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) η κατάσταση είναι παρόμοια αυτής των βρωμιούχων και χλωριούχων ιόντων αφού μόλις δύο περιοχές και συγκεκριμένα η 23 και η 21 έδειξαν μείωση στα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS)(Σχήμα 3.5.ε).

3.6 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ.

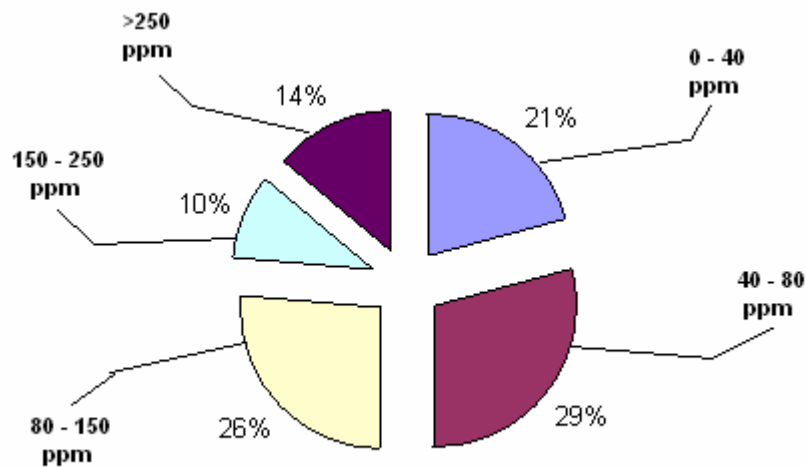
3.6.1 Ποιότητα του νερού για πόση.

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 3.17, ποσοστό της τάξης του 7,14% των δειγμάτων του νερού που αναλύθηκαν από διάφορες περιοχές της Κρήτης και για τις δύο εποχιακές δειγματοληψίες, περιέχουν συγκέντρωση σε νιτρικά ιόντα μεγαλύτερη από 50 ppm η οποία είναι η ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση βάση την οδηγία 98/83 Ε.Κ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ ΤΗΣ ΕΥΡΩΠΗΣ «ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗΣ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ». Γενικά η ρύπανση από νιτρικά ιόντα είναι επιφανειακής προέλευσης σύμφωνα με τις εργασίες της Μορφουλάκη (2002) αλλά και του Hudak (2000).



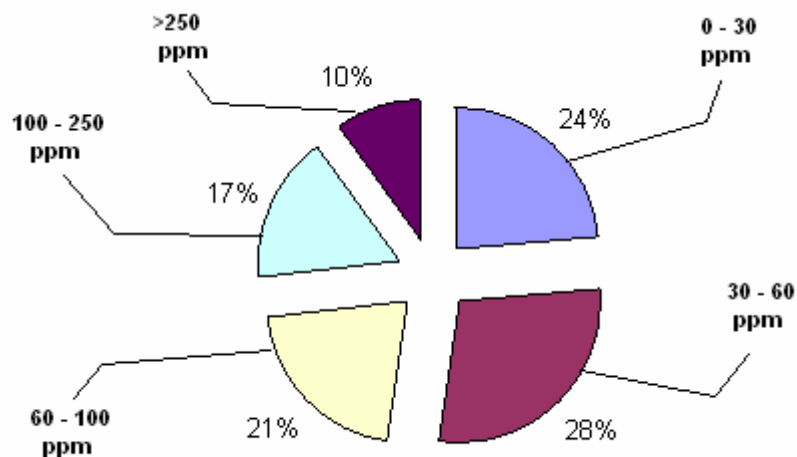
Σχήμα 3.17 : Ποσοστό % των δειγμάτων που αναλύθηκαν, και για τις δύο εποχιακές δειγματοληψίες, σε NO_3^- (ppm).

Περίπου το 14,3% των δειγμάτων που αναλύθηκαν έχει συγκέντρωση ιόντων χλωρίου μεγαλύτερη από 250 ppm που είναι η ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση που προτάθηκε από την οδηγία 98/83 Ε.Κ . για πόση (Σχήμα 3.18).



Σχήμα 3.18: Συχνότητα επί % των δειγμάτων που αναλύθηκαν, και για τις δύο εποχιακές δειγματοληψίες, σε Cl⁻ (ppm).

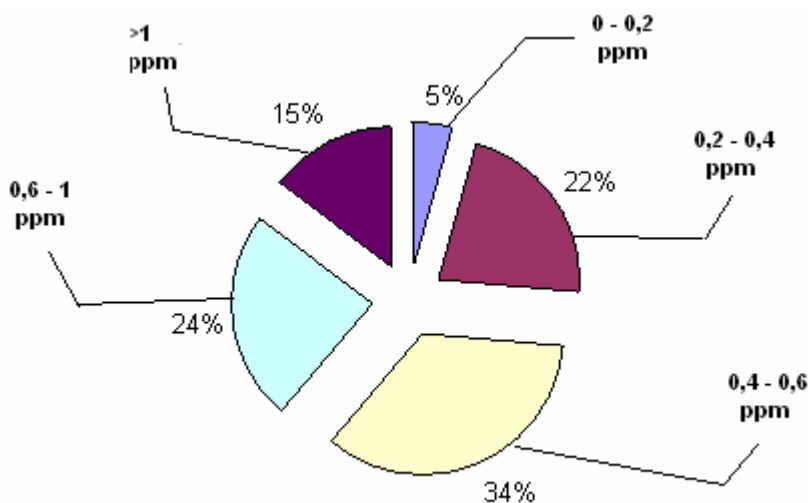
Σύμφωνα με το σχήμα 3.19, για τα θειικά ιόντα, περίπου το 9,5% των δειγμάτων υπερβαίνει την αντίστοιχη επιτρεπτή συγκέντρωση που είναι επίσης όπως και στα χλωριούχα ιόντα, 250 ppm.



Σχήμα 3.19: Συχνότητα επί % των δειγμάτων που αναλύθηκαν, και για τις δύο εποχιακές δειγματοληψίες, σε SO₄²⁻ (ppm).

Από μελέτη που έγινε σε 244 πολιτείες του Texas, ποσοστό 14% και 13% περιείχαν διάμεση συγκέντρωση μεγαλύτερη από 250 ppm σε θειικά και χλωριούχα ιόντα αντίστοιχα. Οι κύριοι παράγοντες που διαμόρφωσαν τις υψηλές αυτές

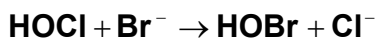
συγκεντρώσεις, πέραν της ορυκτολογικής σύστασης των υδροφόρων, ήταν η πλευρική διείσδυση αλμυρού νερού από γειτονικούς σχηματισμούς, η διείσδυση θαλασσινού νερού στις παραθαλάσσιες περιοχές, η επιστρεφόμενη ροή άρδευσης και κοιτάσματα πετρελαίου και φυσικού αερίου (Hudak, 2000).



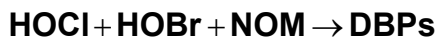
Σχήμα 3.20: Συχνότητα επί % των δειγμάτων που αναλύθηκαν, και για τις δύο εποχιακές δειγματοληψίες, σε Br⁻ (ppm).

Τέλος για τα βρωμιούχα ιόντα, παρατηρούμε από το σχήμα 4.5.1.4 ότι μόνο ένα ποσοστό της τάξης του 5% βρίσκεται σε χαμηλά επίπεδα ιόντων βρωμίου ενώ ένα σχετικά πιο μεγάλο ποσοστό της τάξης του 15% είναι πάνω από το όριο της ανώτατης επιτρεπτής συγκέντρωσης για το πόσιμο νερό (Standard Methods, 1995).

Όπως έχουμε αναφερθεί και σε προηγούμενη παράγραφο, η απολύμανση με χλωρίωση είναι ένας από τους πιο συνηθισμένους τρόπους απολύμανσης των υδάτων καθώς έχει και υπολλειματική δράση. Το πρόβλημα όμως είναι τα επικίνδυνα παραπροϊόντα που μπορεί να σχηματιστούν κατά τη χλωρίωση, με την παρουσία ιόντων βρωμίου στο νερό:



και έπειτα σε:



Αλλά και με την παρουσία των χλωριωμένων οργανικών τοξικών ουσιών και την διαπίστωση ότι η χλωρίωση των υδάτων τα οποία περιέχουν οργανική ύλη και συνθετικές οργανικές τοξικές ουσίες οδηγεί στο σχηματισμό καρκινογόνων ενώσεων (Rook, 1974 ; Bellar *et al.*, 1974), όπως τα τριαλογονομεθάνια, τα αλογονομένα οξικά οξέα και αλογονομένα ακετονιτρίλια.

Από την άλλη μεριά έχουμε την εναλλακτική απολύμανση με οζόνωση, για την οποία, όπως έχουμε αναφερθεί παραπάνω, σε συνδυασμό με υψηλές συγκεντρώσεις βρωμιούχων ιόντων παράγει υψηλές συγκεντρώσεις βρωμικών

ιόντων. Ο σχηματισμός τους εξαρτάται από διάφορους παράγοντες (Krasner *et al.*, 1993, Siddiqui & Amy, 1993), που έχουν σχέση τόσο με την ποιότητα του νερού (υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων βρωμίου) όσο και με διάφορες παραμέτρους της οζόνωσης, όπως το pH , η δόση του όζοντος, η συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα και η αλκαλικότητα του νερού. Ακόμα όμως, και σε μικρές συγκεντρώσεις ιόντων βρωμίου έχει παρατηρηθεί σχηματισμός βρωμικών όπως π.χ. έχει αναφερθεί ότι συγκεντρώσεις ιόντων βρωμίου από 0,18 ppm έως 0,23 ppm παράγουν βρωμικά ιόντα σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 5 µg/l (Ferguson *et al.*, 1990, Gramith *et al.*, 1991).

Καθώς λοιπόν ο βαθμός συγκέντρωσης βρωμικών που θα σχηματιστεί κατά την οζόνωση, εξαρτάται άμεσα από την αρχική συγκέντρωση των ιόντων βρωμίου, η γνώση των αρχικών αυτών επιπέδων βρωμιόντων στα υδατικά δείγματα θα βοηθήσει στη διαδικασία επιλογής της εναλλακτικής αυτής μεθόδου απολύμανσης.

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκε ο λόγος Br⁻/Cl⁻ σε διάφορες περιοχές της Κρήτης. Με βάση τη μελέτη αυτή θα μπορούσε να γίνει περαιτέρω έρευνα για απολύμανση των υδάτων των περιοχών που μελετήθηκαν διερευνώντας το λόγο Br⁻/Cl⁻, και βρίσκοντας έπειτα την πιθανός προτεινομένη μέθοδο απολύμανσης με βάση τις συγκεντρώσεις των δύο αυτών ιόντων. Εδώ βέβαια θα πρέπει να αναφέρουμε ότι τα νερά των πηγών θεωρούνται μεταλλικά νερά και δεν επιτρέπεται η απολύμανσή τους καθώς χαρακτηρίζονται ως “ καλής μικροβιακής ποιότητας” .

4.0 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- ✓ Αναλύθηκαν δείγματα υπόγειων και επιφανειακών υδάτων από επιλεγμένες παράκτιες περιοχές και ηπειρωτικές περιοχές της Κρήτης. Σε όλα τα δείγματα που αναλύθηκαν, προσδιορίστηκαν ιόντα χλωρίου, βρωμίου, νιτρικά και θειικά, αλλά και τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) και το pH. Σε ορισμένα δείγματα οι συγκεντρώσεις των ανιόντων αυτών ήταν μεγαλύτερες από τις μέγιστες επιτρεπτές συγκεντρώσεις που έχει προτείνει η οδηγία 98/83.
- ✓ Οι συγκεντρώσεις των ανιόντων και των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) ποικίλουν ανάλογα με τη περιοχή προέλευσης των υδάτων. Στα υπόγεια ύδατα των παράκτιων περιοχών προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωριούχων, βρωμιούχων και θειικών ανιόντων, ενώ σε περιοχές με αγροτική δραστηριότητα προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις νιτρικών ανιόντων.
- ✓ Οι κύριες συνιστώσες που εξάγονται για τα χειμερινά δείγματα ερμηνεύουν το 79% της συνολικής μεταβλητότητας των δεδομένων μας. Η πρώτη και σημαντικότερη συνιστώσα που ερμηνεύει το 48% της μεταβλητότητας, αντιπροσωπεύει τα ιόντα Br, Cl και τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) και θεωρούμε ότι εκφράζει νερό θαλάσσιας προέλευσης. Η δεύτερη συνιστώσα ερμηνεύει το 31% της συνολικής μεταβλητότητας, αντιπροσωπεύει τα νιτρικά και τα θειικά ιόντα και θεωρούμε ότι παραπέμπει σε ρύπανση του νερού από αγροχημικά και οικιστικά απόβλητα (Πίνακας 4.2.1.1).
- ✓ Οι κύριες συνιστώσες που εξάγονται για τα θερινά δείγματα ερμηνεύουν το 87% της συνολικής μεταβλητότητας των δεδομένων μας. Η πρώτη και σημαντικότερη συνιστώσα ερμηνεύει το 58,5% της συνολικής μεταβλητότητας, αντιπροσωπεύει τα ιόντα Br, Cl, τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) και SO₄ όπου θεωρούμε ότι εκφράζει το νερό θαλάσσιας προέλευσης (Πίνακας 4.3.1.1). Η δεύτερη συνιστώσα ερμηνεύει το 28,5% της συνολικής μεταβλητότητας και αντιπροσωπεύει τα νιτρικά ιόντα που ως γνωστό καταλήγουν στα υπόγεια νερά από τη διαλυτοποίηση και βαθιά διήθηση των αλάτων από τα λιπάσματα που εφαρμόζονται στην γεωργία.
- ✓ Η υδροχημική μελέτη των υπόγειων υδροφόρων αλλά και μερικών επιφανειακών για διάφορες περιοχές της Κρήτης έδειξε ότι όλες οι συγκεντρώσεις των ανιόντων αλλά και αυτές των ολικών διαλυμένων στερεών βρέθηκαν αυξημένες κατά μέσο όρο από το χειμώνα στο καλοκαίρι. Εικόνα 4.4.1). Το συμπέρασμα αυτό εξάγεται από την εφαρμογή της ανάλυσης των κυρίων συνιστωσών στις μετρήσεις των ανιόντων των υπογείων και επιφανειακών υδροφορέων. Και αποδεικνύει ότι η εποχιακή μεταβολή από το χειμώνα στο καλοκαίρι φαίνεται να επηρεάζεται κυρίως από την επιπλέον διείσδυση θαλασσινού νερού κατά τους ξηρούς μήνες και δευτερευόντως από τα διάφορα αγροχημικά και αστικά απόβλητα. Ως αποτέλεσμα είναι η περαιτέρω υποβάθμιση της ποιότητας του νερού στα περισσότερα δείγματα τους μήνες του καλοκαιριού.
- ✓ Η συγκέντρωση σε ιόντα και ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) του νερού του ποταμού Αλμυρού άλλαξε σημαντικά το καλοκαίρι, σε σχέση με την δειγματοληψία που είχε γίνει το χειμώνα (Παράρτημα Α), με συγκεντρώσεις ιόντων που άγγιζαν το ¼ αυτής της θάλασσας υποδεικνύοντας υπεράντληση του θαλάσσιου υδροφόρου στον ποταμό, με αποτέλεσμα να μην συμβαδίζει με τις συγκεντρώσεις των άλλων

φυσικών νερών και να μείνει εκτός στατιστικής ανάλυσης για την περίοδο αυτή του καλοκαιριού.

- ✓ Το χειμώνα υπήρχε ισχυρή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των ιόντων βρωμίου και χλωρίου (Σχήμα 4.2.2), αλλά και των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) με τα δύο αυτά ανιόντα (Σχήμα 4.2.3), (Σχήμα 4.2.7).
- ✓ Το καλοκαίρι βλέπουμε ότι υπήρχε επίσης ισχυρή γραμμική συσχέτιση των ιόντων χλωρίου και βρωμίου (Σχήμα 4.3.2) και των ολικών διαλυμένων στερεών (TDS) με τα δύο προηγούμενα ανιόντα, αλλά μια πιο ασθενή συσχέτιση των θεϊκών ιόντων με τα τρία προηγούμενα, δηλαδή με τα ιόντα χλωρίου (Σχήμα 4.3.5), βρωμίου (Σχήμα 4.3.8) και με τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) (Σχήμα 4.3.7).
- ✓ Γενικά, βάση των ισχυρών αυτών συσχετίσεων, είναι δυνατό να εκτιμηθούν μερικά ιόντα, όπως τα ιόντα βρωμίου των οποίων η μέτρηση είναι σχετικά δύσκολη, χωρίς τη χρήση της ιοντικής χρωματογραφίας, απλά από τις εξισώσεις της παλινδρόμησης του κάθε διαγράμματος για το ιόν που θέλουμε. Με τον τρόπο αυτό για παράδειγμα μπορεί να εκτιμηθεί σε ικανοποιητικό βαθμό η συγκέντρωση βρωμιώντων στα δείγματα υπό μελέτη από τα διαγράμματα συσχέτισης βρωμιούχων –χλωριούχων, καθώς και βρωμιούχων – TDS. Η διαπίστωση αυτή αποτελεί σημαντικό σημείο της μελέτης, αφού ειδικά το TDS μπορεί να μετρηθεί γρήγορα και απλά, έτσι ώστε εξίσου γρήγορα και απλά να μπορούμε να έχουμε μια καλή εκτίμηση της συγκέντρωσης βρωμιώντων στο δείγμα.
- ✓ Το pH κυμαίνεται από 7,34 έως 8,45, δηλαδή στα φυσιολογικά επίπεδα που κυμαίνονται τα φυσικά νερά

Αναλυτικά:

- ✓ Σε ποσοστό 7,14% των δειγμάτων και των δύο δειγματοληψιών (χειμώνα – καλοκαιριού) παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων πάνω από 50 ppm (Εικόνα 4.5.1.1) το οποίο είναι το ανώτατο επιτρεπτό όριο με βάση την οδηγία 98/83. Επίσης τα περισσότερα δείγματα της περιοχής της Μεσσαράς έδειξαν συγκεντρώσεις νιτρικών ιόντων πάνω από 20 ppm και μάλιστα δύο δείγματα από εκεί ξεπερνούσαν την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση, γεγονός που προκαλεί κάποια ανησυχία εφόσον η περιοχή της Μεσσαράς αποτελεί γόνιμο έδαφος για αγροκαλλιέργειες και θερμοκήπια τα οποία συμβάλλουν στην υποβάθμιση του υδροφόρου της περιοχής, και έμφαση σε περαιτέρω μελέτη της περιοχής.
- ✓ Σε ποσοστό 14,3% των δειγμάτων που αναλύθηκαν παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις χλωριούχων ανιόντων πάνω από τα 250 ppm (Σχήμα 4.5.1.2) το οποίο είναι το ανώτατο επιτρεπτό όριο με βάση και πάλι την οδηγία 98/83.
- ✓ Για τα θεϊκά ανιόντα το αντίστοιχο ποσοστό των δειγμάτων που αναλύθηκαν και υπερβαίνει το ανώτατο επιτρεπτό όριο ήταν 9,5% (Σχήμα 4.5.1.3).
- ✓ Το ποσοστό, έπειτα, των ιόντων βρωμίου, το οποίο υπερβαίνει την ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση για το πόσιμο νερό αγγίζει το 15% (Σχήμα 4.5.2.1).
- ✓ Εν κατακλείδι, τα χαρακτηριστικά των νερών που μελετήθηκαν, όσον αφορά τα ανιόντα και τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS), ικανοποιούν σε γενικές γραμμές τις

προδιαγραφές, ιδιαίτερα αυτά των φυσικών πηγών, και είναι κατάλληλα για πόση εξαιρουμένων των ποσοστών των δειγμάτων που εντοπίστηκαν να υπερβαίνουν τις θεσμοθετημένες παραμετρικές τιμές.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aieta, E.M. and Berg, J.D. (1986). A review of chlorine dioxide in drinking water treatment *Journal AWWA, June 1986*, **62**.
- Amy, G., Siddiqui, M., Zhai, W., DeBroux, J., Odem, W. (1993). Nation – wide survey of bromide ion concentrations in drinking water sources. In: *Proceedings -1993 AWWA Annual Conference*. 1 – 19.
- Bathurst, E.T.J., Thomson, L.J. and Wilkinson, L.F. (1980). Bromide in Canterbury ground water. *New Zealand journal of marine & freshwater research* **14(4)**: 409-411.
- Bellar, T.A., Kichtenberg, J.J. and Kroner, R.C., (1974). The occurrence of organohalides in chlorinated drinking water, *journal AWWA*, **66**, 703.
- Bourgine, F.P., Chapman, J.I., Kerai, H., Green, J.G. (1993). Ozone and formation of bromate in water treatment. *Journal of the Institution of Water and Environmental Management* **7**, 571 – 576.
- Cattell, R.B., (1978). The scientific use of factor analysis in behavioral and life sciences. *New York: Plenum Press*. **76**, 97-124.
- Council Directive, (1998). *Directive 98/.../EC relating to the quality of water intended for Human consumption. DG I. 19/12/97* .
- Cooper, L.W., Zika R.G. and Steinhauer M.S. (1985). Bromide – Oxidant interaction and THM formation: A literature view, *journal AWWA, April 1985*, **116**.
- Davis, S.N., Cecil, L.D., Zreda, M., Moysey, S. (2001). Chlorine-36, bromide, and the origin of spring water. *Chemical Geology* **179**, 3-16.
- Davis, S.N., Fabryka, M.J.T., Wolfsberg, L.E. (2004). Variations of bromide in potable ground water in the United States. *Ground Water* **42(6-7)**, 902 – 909.
- Dionex Corporation. *Application Note 154, (LPN 1539)*, Sunnyvale, CA.
- Dionex Corporation (2003). *ICS – 2000 Ion chromatography system operator's manual*, 2-3.
- Fakir, Y., El Mernissi, M., Kreuser, T., Berjami, B. (2002). Natural tracer approach to characterize groundwater in the coastal Sahel of Oualidia (Morocco). *Environmental Geology* **43**: 197 – 202.
- Ferguson, D.W., McGuire, M.J., Koch B., Wolfe, R.L., Aieta E.M. (1990). Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds, disinfection by – products and micro – organisms, *journal AWWA*, **82**, 181.
- German, E.R. and Taylor G.F. (1995). The distribution of bromide in water in the Floridan aquifer system, Duval county, northeastern Florida. U.S. *Geological survey, water – resources investigations report* 94-4154.

- Giggleman, C.M., and Bocanegra, O.R. (2000). The impact of petroleum hydrocarbon and brine contaminants to macroinvertebrate communities inhabiting lotic systems at Hagerman national wildlife refuge, Grayson county, Texas. U. S. *Fish and Wildlife Service, Region 2*.
- Gramith, J.T., Ferguson, D.W., Means E.G. (1991). Ozone and peroxone for control of disinfection by-products: *Metropolitan's experience, presented at annual AWWA conference " Special seminar on Controlling Disinfection By-products: Utility, Experiences and Future research Needs", Philadelphia PA*.
- Jose A.Morales, Ligbel S. De Graterol, Johan Mesa, 2000. Determination of chloride, sulfate and nitrate in groundwater samples by ion chromatography. *Journal of Chromatography A* **884**, 185-190.
- Haag, W.R. and Hoigne, J. (1983). Ozonation of bromide – containing waters: Kinetics of formation of hypobromous acid and bromate, *Environmental Science Technology*, **17(5)**, 261.
- Harman, H.H. (1976). Modern factor analysis, Chicago: *The university of Chicago Press*. 290-299.
- Haruta, K.and Takeyama T. (1981). Kinetics of reactions of ozone with inorganic compounds and disinfectants in water, *journal Physical Chemistry*, **85**, 2383.
- Hiisvirta, L. and Sauri M. (1995). Bromide compounds as a problem of the quality of drinking water in Finland. *Water Supply* **13**, 139-144.
- Houghton, G.U. (1946). The bromide content of underground waters.Part I. Determination and occurrences of traces of bromide in water. *Journal of the Society of Chemical Industry* **65**, 277-280.
- Hudak, P.F. (2000). Regional trends in nitrate content of Texas ground water. *Journal of Hydrology* **228**: 37-47.
- Hudak, P.F. (2000). Sulfate and chloride concentrations in Texas aquifers. *Environment International* **26**: 55-61.
- Hudak, P.F. (2003). Chloride/bromide ratios in leachate derived from farm-animal waste. *Environmental pollution* **121**, 23-25.
- Hudak, P.F. Wachal, D.J. (2001). Oil production, agriculture and groundwater quality in the southeastern gulf coast aquifer Texas. *Department of geography, university of north Texas, Denton, Texas, U.S.A.* **72**: 249-264.
- Krasner, S.W., Glaze, W.H., Weinberg, H.S., Daniel, P.A., Najm, I. (1993). Formation and control of bromate during ozonation of waters containing bromide ion, *journal AWWA*, **85**, 96.

- Kurokawa, Y., Maekawa, A., Takahashi, M., Kayashi, Y., (1990). Toxicity and carcinogenicity of potassium bromate, *Environmental Health Perspective*, **87**, 309
- Lefebvre, E., Racaud, P., Parpaillon, Deguin, A.,(1995). Results of bromide and bromate monitoring at several water treatment plants. *Ozone: Science & Engineering* **17**, 311-327.
- Legube, B. (1996). A survey of bromate ion in European drinking water. *Ozone: Science & Engineering* **18**, 325-328.
- Liljestrand, H.M. and Morgan J.J. (1981). Spatial variations of acid precipitation in southern California. *Environmental Science Technology* **15**, 333-338.
- Lundstrom, U. and Olin, A. (1986). Bromide concentration in Swedish precipitation, surface and ground waters. *Water Research* **20**, 751-756.
- Magazinovic, R.S., Nicholson, B.C., Mulcahy, D.E., Davey, D.E. (2004). Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. *Chemosphere* **57**, 329-335.
- Masschelein, W.J. (1984). Experience with chlorine dioxide in Brussels: Generation of chlorine dioxide, *journal AWWA*, **76**, 70.
- Mc Donald, R.A, Mc Leod, B.R., Rosenfeld J.E. (1993). Treatment options for specific contaminants. In water treatment principles and applications. (Sheffer M., eds.) *Canadian water and wastewater association, department of national health and welfare and Canada communication group publication, Ottawa.*
- Panno, S.V., Hackley, K.C., Greenberg, S. (2002). Source identification of sodium and chloride in natural waters: Preliminary results. *In proceedings of the 12th annual research conference of the Illinois groundwater consortium. Research on agrichemicals in Illinois, groundwater status and future directions XII, Carbondale, Illinois.*
- Peirson, D.H., Cambray, R.S. (1977). Trace – element enrichment of sea spray. *ERDA symposium series no. 41*, 524-530.
- Pyen, G.S., Fishman, M.J., Hedley, A.G. (1980). Automated spectrophotometric determination of trace amounts of bromide in water. *Analyst* **105**, 657-662.
- Rao, U., Hollocher, K., Sherman, J., Eisele, I., Frunzi, M.N., Swatkoski, S.J., Hammons A.L. (2005). The use of ³⁶Cl and chloride/bromide ratios in discerning salinity sources and fluid mixing patterns: A case study at Saratoga springs. *Chemical Geology* **222**, 94-111.
- Rebhun, M., Manka, J., Zilberman, A. (1988). Trihalomethane formation in high – bromide lake Galilee water. *Journal of American Water Works Association* **80**, 84-89.

- Rook, J.J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment Examiner* **23**, 234-243.
- Rook, J.J. Gras A.A., Heijden B.G., Wee, J., (1978). Bromide oxidation and organic substitution in water treatment. *Journal of Environmental Science and Health: Part A* **13**, 91-116.
- Siddiqui, M.S. and Amy G.L. (1993). Factors affecting DBP formation during ozone – bromide reactions, *journal AWWA*, **85**, 63.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. Translation from Καραγιάννης Μ.Ι., Ευσταθίου Κ.Η., Χανιωτάκης Ν., (2002). Αρχές ενόργανης ανάλυσης. 15, ΠΑΡ – 8.
- Singer P.C. (1994). Formation and control of disinfection by – products in drinking water, *journal Environmental Engineering*, **120**, 727.
- Slanina, J., Mols J.J, Baard J.H., Sloot H.A., Raaphorst J.G. (1979). Collection and analysis of rain – water. Experimental problems and the interpretation of results. *Int. Journal environmental Analytical Chemistry* **7**, 161-176.
- Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water, (1995). *APHA, AWWA, and WEF, Whashington, D.C. (19th ed., 1995)*.
- Stumm, W. and Morgan, J.J. (1981). Aquatic Chemistry. *An Introduction Emphasising Chemical Equilibria in Natural Waters. John Wiley and sons, New York*.
- Tate, C.H. and Arnold, K.F. (1990). Health and aesthetic aspects of water quality in Water quality and treatment, (Pontius F.W., eds.), *4th edition, Mc Graw – Hill, Inc., New York*.
- US. Environmental Protection Agency, (1998). Disinfectants and disinfection by – products rule. *Office of ground water and drinking water*. Available from <http://www.epa.gov/OGWDW/mdbd/dbpl.html>
- Vengosh, A. and Pankratov, I. (1998). Chloride/Bromide and Chloride/Fluoride ratios of domestic sewage effluents and associated contaminated ground water. *Ground Water*, **36**, No. 5.
- Welte, B. and Montiel A. (1995). Variations in bromate levels in water treated in two separate plants. In: *Proceedings. – 12th Ozone World Congress. P. 641-652*.
- WHO, (1993). *Guidelines for drinking – water quality, Second Edition, Vol. 1*, Chapter 2, World Health Organization Publ., Geneva.
- Wolfe, R.L., Ward, N.R., Olson, B.H. (1984). Inorganic chloramines as drinking water disinfectants: A review, *journal AWWA*, **76**, 74.
- Ζανάκη, Κ. (2001). Έλεγχος ποιότητας νερού. Εκδόσεις ΙΩΝ. 71, 155, 210-211, 242, 258-259, 269.

- Καμπιώτη, Α. (2000). Μελέτη της επίδρασης των οργανικών και ανόργανων προπομπών στο σχηματισμό των παραπροϊόντων απολύμανσης των υδάτων. Διδ. Διατριβή. Χημικό τμήμα. Πανεπιστήμιο Κρήτης. 6-7, 13, 31, 75-76, ΠΑΡ. Ι, ΠΑΡ. ΙV.
- Κουϊμτζή Θ., Φυτιανού Κ., Σαμαρά Κ.Κ., (1998). Χημεία περιβάλλοντος. Εκδόσεις Επιστημονικών Βιβλίων και Περιοδικών. 148-149.
- Μήτρακας, Μ. (2001). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία του νερού. Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ. 31, 283, 296, 302, 306.
- Μορφουλάκη, Β. (2002). Χωροχρονική διερεύνηση της ιοντικής σύστασης των υπόγειων υδάτων στην παράκτια περιοχή των Μαλλίων, στα πλαίσια υποβάθμισης από την έντονη αγροτοτουριστική ανάπτυξη. Διατριβή Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης. Τμήμα Βιολογίας. Πανεπιστήμιο Κρήτης. 47, 71-72.

www.epa.gov/sw-846/pdfs/9211.pdf.

www.lenntech.com

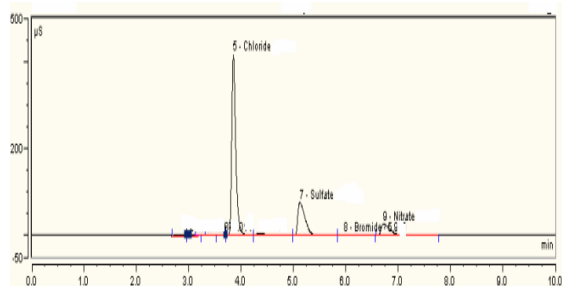
www.watermicro.gr

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

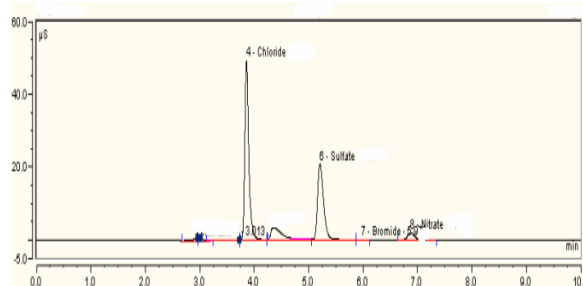
Πίνακας 1. Μετρήσεις ανιόντων, pH και ολικών διαλυμένων στερεών (Ιανουάριος 2006).

Φυσικά ύδατα	pH	Br ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	TDS (ppm)
Λίμνη Κουρνά	8,19	0,6616	277,130	1,497	262,635	546
Αλμυρός ποταμός	8,2	0,2695	22,320	3,625	8,798	182,5
Φόδελε ποταμός	8,23	0,7948	212,158	12,224	68,436	469
Θρασανό	7,8	0,4639	66,723	8,280	10,692	350
Γούβες	8	0,256	37,317	8,331	14,669	192
Ρογδιά	7,89	0,2849	47,586	15,595	33,901	282
Αγία Πελαγία	7,73	0,42	169,103	43,367	73,784	501,5
Σίσσες	7,45	0,5278	41,165	17,299	20,741	356
Πάνορμο	7,51	1,7265	331,079	10,727	57,527	871,5
Πέραμα	7,56	2,05	353,577	12,687	64,185	783,5
Πλακιάς	8,45	0,2273	34,471	15,496	32,479	235
Γκαγκάλες	7,69	0,625	95,534	10,965	135,104	446,5
Ασίμι	8,06	0,4397	50,872	32,841	50,337	313,5
Μοίρες	7,37	0,8106	132,282	56,920	303,729	500
Τυμπάκι	7,8	0,6845	68,545	40,300	54,538	338
Κόκκινος Πύργος	7,94	0,5686	65,000	22,455	41,887	330
Πιτσιδία	7,47	0,7	113,597	23,765	217,761	468
Χουστουλιανά	7,53	0,4107	87,181	28,056	126,990	437,5
Κριτσά	8	0,2018	22,886	6,590	5,509	164
Κράσι	8,49	0,2101	22,048	0,910	7,900	162,5
Σπίλι	7,83	0,2403	20,935	1,980	46,323	207
Αγία Βαρβάρα	7,45	0,3723	29,718	3,968	26,495	240,5
Αργυρούπολη	8,22	0,365	20,198	2,457	16,803	178
Αγίοι Δέκα	7,64	0,357	82,964	28,767	109,145	350

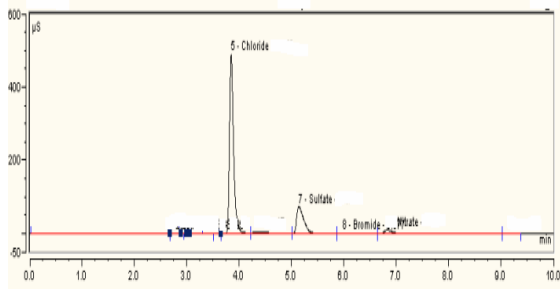
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ (ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2006)



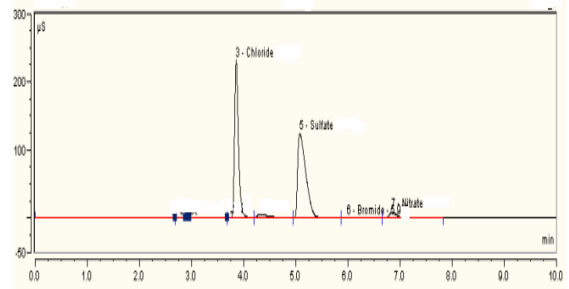
(Αγία Πελαγία)



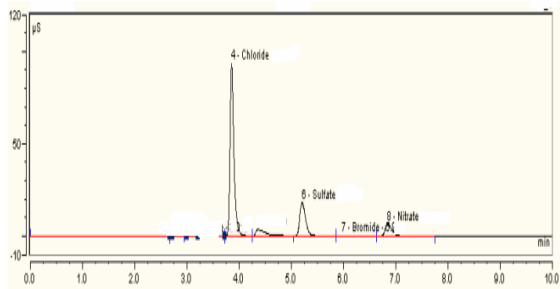
(Αργυρούπολη)



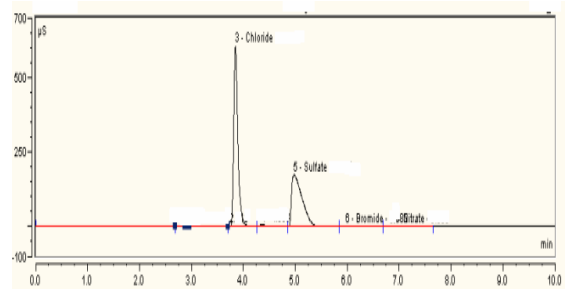
(Ποταμός Φόδελε)



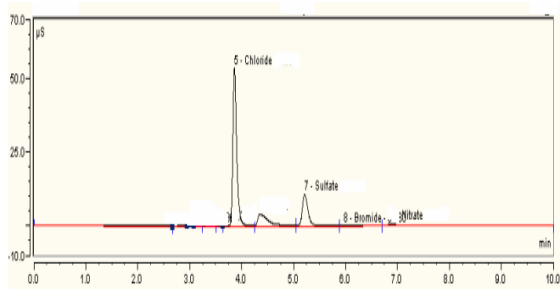
(Γκαγκάλες)



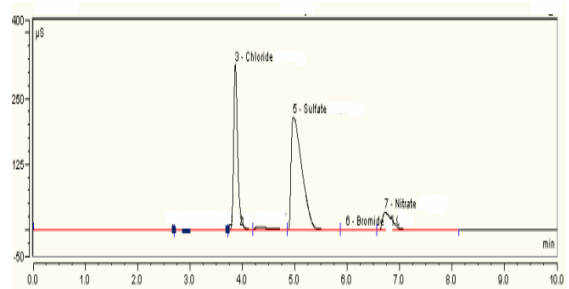
(Γούβες)



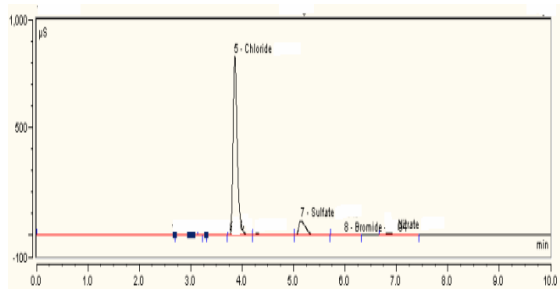
(Λίμνη Κουρνά)



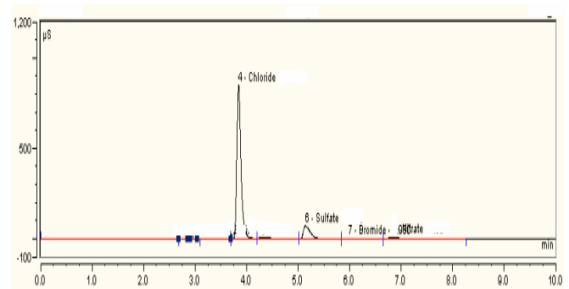
(Κράσι)



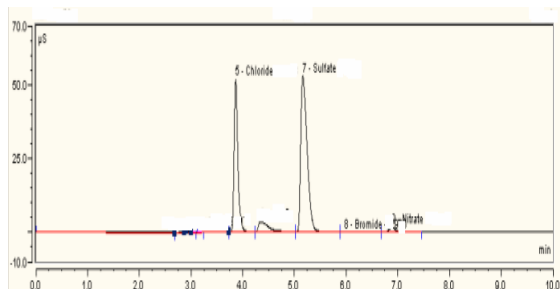
(Μοίρες)



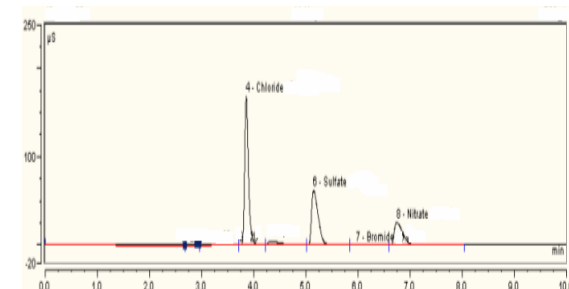
(Πάνορμο)



(Πέραμα)



(Σπήλι)



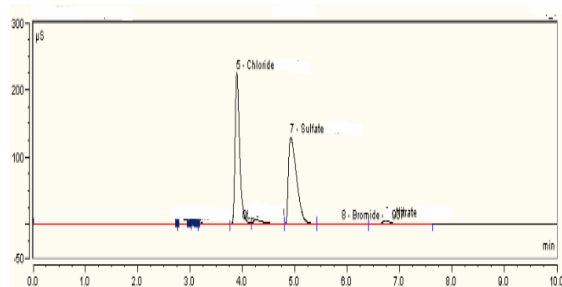
(Τυμπάκι)

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Β

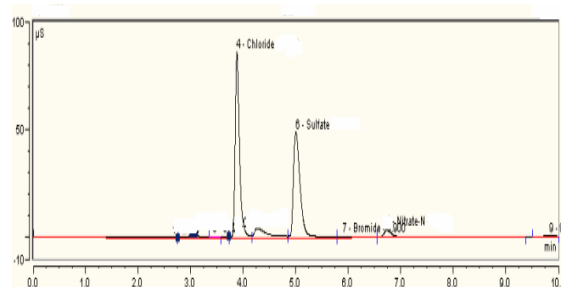
Πίνακας 2. Μετρήσεις ανιόντων, pH και ολικών διαλυμένων στερεών (Ιούλιος 2006).

Φυσικά ύδατα	pH	Br ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)	TDS (ppm)
Λίμνη Κουρνά	8,71	1,049	282,920	1,267	295,830	800
Θρασανό	7,7	0,51	75,300	8,000	11,600	375
Γούβες	7,94	0,456	49,298	4,771	20,033	213,5
Ρογδιά	7,65	0,57	48,078	34,993	40,491	293,5
Αγία Πελαγία	7,8	1,034	176,000	46,940	72,159	520,5
Σίσσες	7,5	0,593	46,596	17,991	18,348	382,5
Πάνορμο	7,37	2,076	390,900	20,989	71,063	977
Πέραμα	7,54	2,204	355,400	15,913	60,387	873,5
Πλακιάς	8,3	0,0595	25,164	6,101	29,665	175
Γκαγκάλες	7,8	0,792	103,986	8,798	134,738	529
Ασίμι	7,92	0,533	63,507	27,086	100,387	431
Μοίρες	7,31	1,18	137	65	273	757
Τυμπάκι	7,8	0,931	89,535	59,557	58,210	396,5
Κόκκινος Πύργος	8,1	0,357	61,292	14,236	37,588	322,5
Πιτσιδία	7,75	0,782	146,656	21,633	201,167	675
Χουστουλιανά	7,42	0,601	96,932	25,727	94,947	488,5
Σπίλι	7,9	0,308	24,289	2,890	59,631	222,5
Αγία Βαρβάρα	7,55	0,56	35,282	5,991	39,905	255
Αργυρούπολη	7,86	0,031	20,335	2,918	19,112	198
Αγίοι Δέκα	7,54	0,404	88,158	29,541	99,055	476

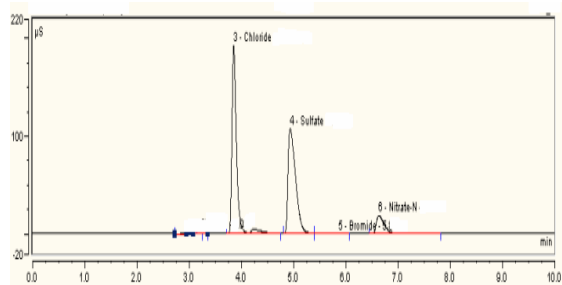
ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΗΜΑΤΑ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΠΕΡΙΟΧΩΝ ΤΗΣ ΚΡΗΤΗΣ (ΙΟΥΛΙΟΣ 2006)



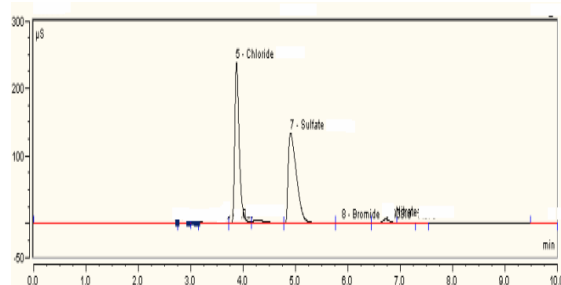
(Αγία Πελαγία)



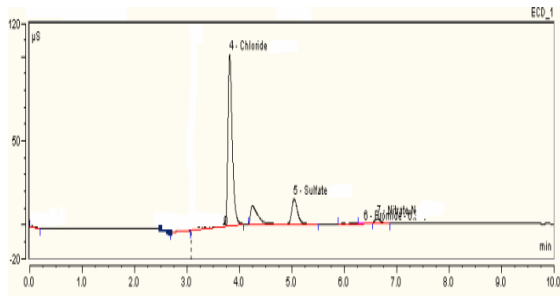
(Αγία Βαρβάρα)



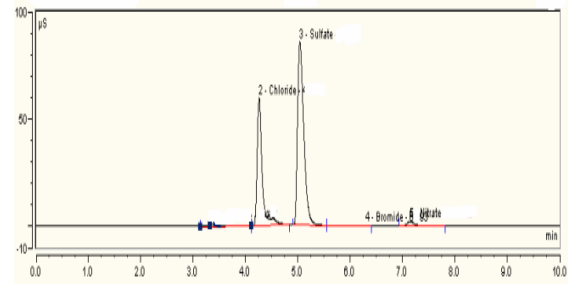
(Αγίοι Δέκα)



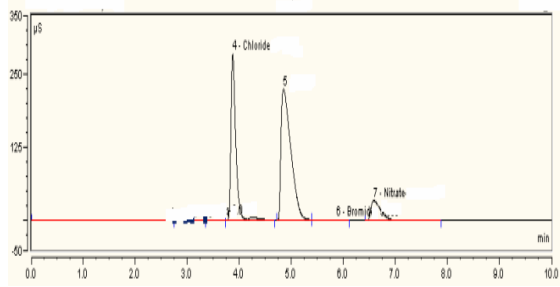
(Γκαγκάλες)



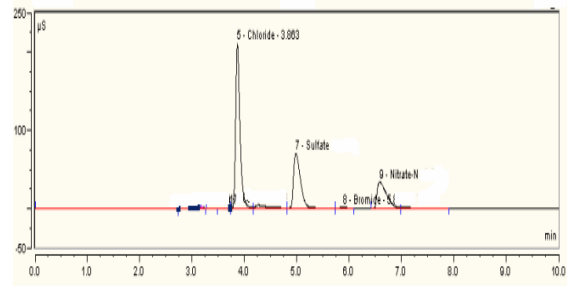
(Γούβες)



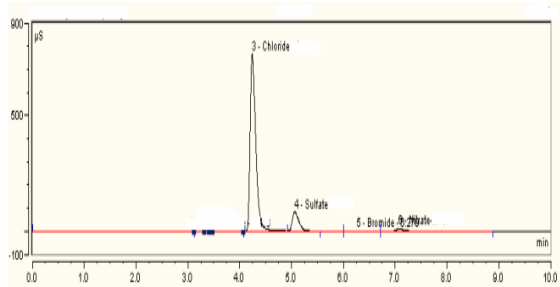
(Σπήλι)



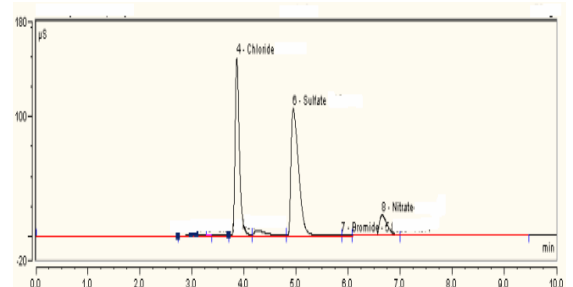
(Μοίρες)



(Τυμπάκι)



(Πέραμα)



(Ασήμι)