

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΙΔΟΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

***Συσχέτιση Φυσικοχημικών παραγόντων με την ύπαρξη της
Legionella στα συστήματα νερού Ξενοδοχειακών Μονάδων
της Κρήτης***

ΙΩΑΝΝΑ Ε. ΧΕΙΛΑΔΑΚΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΣΠΥΡΟΣ Α. ΠΕΡΓΑΝΤΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2020

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

GENERAL DEPARTMENT OF POST-GRADUATE STUDIES
LABORATORY OF ELEMENTAL SPECIATION



MASTER THESIS

***CORRELATION OF PHYSICOCHEMICAL FACTORS WITH
THE PRESENCE OF LEGIONELLA IN THE WATER
SYSTEMS OF HOTEL UNITS IN CRETE***

IOANNA E. CHEILADAKI

MASTER THESIS SUPERVISOR: SPYROS A. PERGANTIS

HERAKLION, JANUARY 2020

Στο Βαγγέλη που “έφυγε”...

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ (ΑΛΦΑΒΗΤΙΚΑ)

Σπύρος Α. Περγαντής

Καθηγητής (επιβλέπων), Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Απόστολος Σπύρος

Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Έχοντας πλέον ολοκληρώσει τη μεταπτυχιακή μου εργασία, θα ήθελα να ευχαριστήσω από καρδιάς τον επιβλέποντα Καθηγητή μου, κ. Σπύρο Περγαντή, για την ευκαιρία που μου έδωσε να είμαι μέλος αυτής της ομάδας, για την εμπιστόσυνη του και την καθοδήγηση που μου παρείχε καθ'όλη τη διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια κ. Μαρία Κανακίδου και τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Απόστολο Σπύρο, που δέχτηκαν να είναι μέλη της εξεταστικής επιτροπής και να αξιολογήσουν τη μεταπτυχιακή μου εργασία.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το εργαστήριο Κλινικής Μικροβιολογίας και Μικροβιακής Παθογένεσης (Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο Κρήτης) για την πολύτιμη συμβολή στις δειγματοληψίες και τις μετρήσεις της Legionella.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Δρ. Παύλο Ζάρμπα, για τις μετρήσεις της ιοντικής χρωματογραφίας και την άριστη συνεργασία.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γιάννη Σαριδάκη για τη βοήθειά του με τις μετρήσεις της αγωγιμότητας και την εμπιστοσύνη του.

Επίσης, ευχαριστώ την ομάδα του εργαστηρίου καθώς και την ομάδα του ΕΠΕΧΗΔΙ για το ευχάριστο κλίμα και τις φιλικές σχέσεις που αναπτύξαμε.

Επιπλέον, ευχαριστώ τη Δρ. Ιωάννα Καλαντζή για τη βοήθειά της στη Στατιστική Ανάλυση καθώς και την υποψήφια διδάκτορα Ευαγγελία Ράλλη.

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ στην κ. Ρίτσα Βαρδαλαχάκη για τη στήριξή της.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον πατέρα μου Ευτύχη και τις αδερφές μου Ευαγγελία και Μυρτώ, που είναι πάντα δίπλα μου, τους φίλους που είναι κοντά μου στο πέρασμα του χρόνου αλλά και όσους αγαπώ και δεν είναι πια κοντά μου.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΙΩΑΝΝΑ Ε. ΧΕΙΛΑΔΑΚΗ

1. ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ:

Ημερομηνία και τόπος γέννησης : 17/03/1993, Χανιά Κρήτης
Οικογενειακή κατάσταση : Άγαμη
Ιθαγένεια : Ελληνική
Email: icheil93@gmail.com

2. ΣΠΟΥΔΕΣ:

- 10/2017–σήμερα: **Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης**
Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα, Κατεύθυνση Αναλυτικής Χημείας
Υπεύθυνος Καθηγητής: Σπύρος Περγαντής
Εργαστήριο Ειδοταυτοποίησης Στοιχείων και Ιόντων
<http://www.chemistry.uoc.gr/sperqantis/>
- 10/2017-10/2018: **Πιστοποιητικό οινολογικής κατάρτισης**
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 09/2011–06/2015: **Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης**
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστημιούπολη Βουτών, Ηράκλειο Κρήτης (Βαθμός Πτυχίου: 7.56/10)
- 10/2014-02/2015: **Πτυχιακή Εργασία:**
Τίτλος: "Συνθετικές προσεγγίσεις νέων πορφυρινικών παραγώγων με εφαρμογή σε φωτοβολταϊκά συστήματα (DSSCs) "
Υπεύθυνος Καθηγητής: Αθανάσιος Κουτσολέλος
Εργαστήριο Βιοανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, www.chemistry.uoc.gr/coutssolelos
- 2008-2011: Τρίτο Λύκειο Χανίων (Βαθμός Απολυτηρίου: 18.7/20)

3. ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ:

- 11/2018-12/2018: Προώθηση οίνου στην αγορά: **"Κτήμα Μιχαλάκη"**, Μεταξοχώρι, Ηράκλειο Κρήτης
- 08/2018-11/2018: Εργασία ως χημικός αναλυτής: **"Οινολογικό Εργαστήριο Εμμ. Ι Δραμητινός"**, Αρκαλοχώρι, Ηράκλειο Κρήτης

- 02-2018-05/2018: Επικουρικό έργο (διεξαγωγή πειράματος “Ανάλυσης Οίνου”), Προπτυχιακό Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 08-2017-10/2017: Εργασία ως χημικός αναλυτής: **“Κτήμα Μιχαλάκη”**, Μεταξοχώρι, Ηράκλειο Κρήτης
- 12/2016-06/2017: Εργασία ως πωλήτρια: Βιβλιοπωλείο “Το Αναλώσιμο”, Χανιά Κρήτης
- 09/2016-10/2016: Εργασία ως χημικός αναλυτής: **“Χημικό–Οινολογικό Εργαστήριο Γεώργιος Σ. Περράκης”**, Χανιά Κρήτης
- 08/2016: Έκθεση “Αγροτικός Αύγουστος”: Υπεύθυνη προώθησης **“Οινοποιείου Καραβιτάκη”**, Χανιά Κρήτης
- 09/2015-σήμερα: Ιδιαίτερα μαθήματα σε μαθητές Γυμνασίου-Λυκείου
- 09/2015-11/2015: Εργασία ως χημικός αναλυτής: **“Χημικό–Οινολογικό Εργαστήριο Γεώργιος Σ. Περράκης”**, Χανιά Κρήτης
- 07/2014-09/2014: **Πρακτική Άσκηση:**
- Εργαστήριο Υδατικής Χημείας, Τομέας Σχεδιασμού& Ανάπτυξης Περιβαλλοντικών Διεργασιών(II), Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης
Υπεύθυνο μέλος ΔΕΠ: Καθηγήτρια Ψυλλάκη Ελευθερία

4. ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ:

- 05/2019: 21^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 04/2019: Σεμινάριο “Γευσιγνωσία Οίνου”, Ένωση Ελλήνων Χημικών, Ηράκλειο Κρήτης
- 02/2019: Σεμινάριο “Ασφάλεια Εργαστηρίου IMBB-ITE”, Βασιλικά Βουτών, Ηράκλειο Κρήτης
- 06/2018: 20^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 06/2016: Εκπαιδευτική τεχνική ημερίδα για χρήση οργάνων pH, αγωγιμότητας, διαλελυμένου οξυγόνου και θολερότητας από την Cretachem, Χανιά Κρήτης

- 06/2016: “Διαπίστευση εργαστηρίων σύμφωνα με το πρότυπο ISO/IEC 17025”, Ένωση Ελλήνων Χημικών, Χανιά Κρήτης, 4-5/06/2016
- 05/2016-10/2016: Πανεπιστήμιο Αθηνών E-learning: “Εκμάθηση Microsoft Office Excel, Powerpoint και Access 2010».
- 05/2016-12/2016: Πανεπιστήμιο Αθηνών E-learning: “Κοσμητολογία: Μέθοδος Παρασκευής Καλλυντικών από Φυσικές Πρώτες Ύλες και Φαρμακευτικά Φυτά”
- 05/2014: Extech 2014, 16th International Symposium on Advances in Extraction Technologies, 25-28 May, Center of Mediterranean Architecture, Chania-Crete, Greece

5. ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ:

Αγγλικά:

- I. **11/2006: Κρατικό Πιστοποιητικό Γλωσσομάθειας** επιπέδου B2 (καλή γνώση αγγλικής γλώσσας)
- II. **05/2007: Lower of Michigan** (καλή γνώση αγγλικής γλώσσας)

Γαλλικά: Στοιχειώδης γνώση γαλλικής γλώσσας (βασικό επίπεδο επικοινωνίας και κατανόησης).

6. ΓΝΩΣΕΙΣ Η/Υ:

Άριστη γνώση προγραμμάτων Word, Excel, PowerPoint, LabVIEW, OriginPro, ChemDraw, ChemSketch, internet, Linux, προγράμματα μοριακών προσομοιώσεων VMD&TINKER, γλώσσα προγραμματισμού Fortran.

7. ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ:

Χειρισμός οργάνων χρωματογραφίας GC-MS, LC-MS, MALDI, HPLC και φασματομετρίας UV-Vis, ICP-MS.

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ:

Περιβαλλοντική και Αναλυτική Χημεία, Οινολογία, Χημεία Τροφίμων, Υπολογιστική Χημεία.

ΆΛΛΑ ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΑ/ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ:

Λογοτεχνία, Μουσική, Ταξίδια, Κοινωνική Συνεισφορά, Δίπλωμα Οδήγησης-Κατηγορία Β.

CURRICULUM VITAE

1. Personal information

Name: **Ioanna**
Surname: **Cheiladaki**
Date &
Place of birth: 17/03/1993, Chania, Crete, Greece
Gender: Female
Nationality: Greek
Marital status: Unmarried
e-mail: icheil93@gmail.com

2. Educational background

2017-present: Master student in the Graduate Program of Chemistry Department, University of Crete (UoC), Greece.
2011-2015: Undergraduate student in the Chemistry Department, UoC, Greece (grade: 7.56/10).
2008-2011: 3rd High School, Chania, Crete (grade: 18.7/20).

Undergraduate and graduate thesis:

M.Sc Thesis 2018-2019: "Correlation of Physicochemical factors with the presence of Legionella in the water systems of hotel units in Crete".

Supervisor: Prof. Spyros Pergantis, Department of Chemistry, UoC.

B.Sc Thesis 2014-2015: "Synthesis and characterization of porphyrin derivatives for dye-sensitized solar cells (DSSCs) applications".

Supervisor: Prof. Athanassios Coutsolelos, Department of Chemistry, UoC.

E-Learning University of Athens online courses:

05/2016-12/2016: Cosmetology: production of cosmetics with natural raw materials and medicinal plants.

05/2016-10/2016: Microsoft Office package.

Attendance of extracurricular seminars:

06/2016: ISO/IEC 17025 seminar on the competence of testing and calibration of laboratories under the main ISO standards.

3. Practical training and training courses

2017-2018: Certification in Oenology, Department of Chemistry University of Crete. The oenological training included oenology and viniculture-related courses, wine microbiology and lab courses related to quality of wine.

2014: 3-month trainee at the Aquatic Chemistry Lab, School of Environmental Engineering, Technical University of Crete. During my practical training I performed direct immersion (DI) solid phase microextraction (SPME) analysis of volatile pollutants on aquatic samples and direct solid phase microextraction (DISPME) coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in aqueous environmental samples.

4. Teaching experience

Spring semester 2017-2018: Teaching assistant of the undergraduate lab course "Analytical Chemistry I" (lab course in wine analysis).

5. Working experience

8/2018-11/2018: 4-month contract employment as a chemical analyst at the certified Oenological Laboratory of Mr. Emmanuel I. Dramitinos, at Heraklion, Crete. My duties included sampling and performance of analytical protocols in wines and musts for quantification of the total and volatile acidity, the total and free sulfur dioxide concentrations, alcohol concentration, as well as measurements and determination of sugars and reductive sugar content (^oBrix & Be grading scale).

8/2017-10/2017: 3-month contract employment as a chemical analyst at the Michalakis Estate, (www.michalakis.gr), a 45-hectares winery located at Metaxohori, Heraklion, Crete. My duties included sampling and performance of analytical protocols in wines and musts in order to quantify the total and volatile acidity, the total and free sulfur dioxide concentrations, alcohol concentration, as well as measurements and determination of sugars and reductive sugar content (^oBrix & Be grading scale), turbidity and d420,520,620 color assays. As a chemical

analyst at Michalakis Estate, I also performed tannin and anthocyanin extraction and quantification assays in red wines and estimation of the levels of sorbic acid in dry and semi-dry wines.

09/2016-10/2016: 2-month contract employment as a chemical analyst at the certified Chemical and Oenological Laboratory of Mr. George S. Perrakis at Chania, Crete. My duties included sampling and performance of analytical protocols in wines and musts for quantification of the total and volatile acidity, alcohol concentration, as well as measurements and determination of sugars and reductive sugar content (^oBrix & Be grading scale), turbidity and d420,520,620 color assays.

09/2015-11/2015: 3-month contract employment as a chemical analyst at the certified Chemical and Oenological Laboratory of Mr. George S. Perrakis, at Chania, Crete. Performed duties same as described above.

Wine promoter and inventory specialist:

11/2018-12/2018: 2-month contract employment as a promoter and inventory specialist for the wines at Michalakis Estate.

08/2016: Promoter and inventory specialist for the wines from Karavatakis Estate located at Platanias, Chania (www.karavitakiswines.com) during the expedition "Agricultural August" that took place at Chania, Crete.

7. Skills and competence

7.1 Analytical techniques

- High-performance liquid chromatography (HPLC)
- Thin layer chromatography (TLC)
- Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)
- Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS)
- Liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS)
- Column chromatography
- UV/VIS Spectrophotometer

7.2 Wine and must analysis for:

- total and volatile acidity
- total and free sulfur dioxide concentrations
- alcohol concentration
- determination of sugars and reductive sugar content (^oBrix & Be grading scale)
- determination of the anthocyanin content

- turbidity
- alcohol by volume (ABV)
- d420,520,620 color assays

7.3 Foreign languages

- English: good spoken and written level
- French: elementary spoken and written level

7.4 Computer skills

- Microsoft Office
- OriginPro
- Chemdraw
- Fortran

8. Research Interests

Environmental and Analytical Chemistry, Oenology, Food Chemistry, Computational Chemistry.

9. Activities and Hobbies :

Literature, Music, Travels, Social Contribution, Driving License-Category B.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία, αναπτύσσεται μια αναλυτική τεχνική υψηλής απόδοσης, κατάλληλη για τον προσδιορισμό μετάλλων σε δείγματα πόσιμου νερού. Η εργασία στοχεύει τόσο στην ποιοτική όσο και στην ποσοτική διερεύνηση του επιπέδου διαφόρων στοιχείων σε δείγματα πόσιμου νερού, προερχόμενα από ξενοδοχεία, νοσοκομεία και επιβατηγά πλοία της Κρήτης. Η μέθοδος περιλαμβάνει τη χρήση φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), ιοντική χρωματογραφία καθώς και μέτρηση της αγωγιμότητας των δειγμάτων νερού. Μέσω αυτής της αναλυτικής προσέγγισης, εξασφαλίζεται μία γρήγορη και αξιόπιστη πολυστοιχειακή ανάλυση, με ταυτόχρονη παρακολούθηση όλων των επιθυμητών στοιχείων (Ag, Al, Mn, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Tl, U, Zn, Fe). Γίνεται χρήση της ιοντικής χρωματογραφίας για τον ποσοτικό προσδιορισμό κατιόντων Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , σκληρότητας και ανιόντων Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , οξαλικών. Τα δεδομένα που προκύπτουν από τις παραπάνω αναλύσεις, συσχετίζονται με την αφθονία της *Legionella* spp. στα δείγματα που μελετήθηκαν, μέσω της Στατιστικής Ανάλυσης Κυρίων Συνιστωσών (PCA). Η ανάλυση αυτή γίνεται διότι, η *Legionella* spp. είναι οργανισμός που επιβιώνει σε υδατικό περιβάλλον και συσκευές όπως οι πύργοι ψύξης, τα συστήματα ζεστού νερού και οι ιαματικές πηγές που χρησιμοποιούν το νερό του δικτύου, έχουν συσχετιστεί με εκδηλώσεις λοιμώξεων. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, η πιθανότητα εισόδου σε συστήματα πόσιμου νερού θεωρείται πιθανή και τα μέτρα ελέγχου θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για τη μείωση της πιθανότητας επιβίωσης και πολλαπλασιασμού της. Καθίσταται επιτακτικός λοιπόν, ο προσδιορισμός των παραγόντων που επιδρούν θετικά και αρνητικά στην αφθονία της *Legionella* spp.

Λέξεις- κλειδιά:

Πόσιμο νερό, Φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS), *Legionella* spp., Στατιστική Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών (PCA)

Abstract

In this thesis, a high-performance analytical technique suitable for the determination of metals in drinking water samples is developed. The aim of the project is the qualitative and quantitative investigation of the level of various elements in drinking water samples from hotels, hospitals and ships in Crete. The method involves the use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), ion chromatography as well as the measurement of the conductivity of the water samples. This approach ensures a fast and reliable multi-element analysis, while simultaneously monitoring all the desired elements (Ag, Al, Mn, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Tl, U, Zn, Fe). Ion chromatography is used to quantify cations: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , hardness and anions: Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , oxalates. The data obtained from the above analyzes are correlated with the abundance of *Legionella* spp., through Principal Component Statistical Analysis (PCA). This analysis is done because *Legionella* spp., is an organism that survives in aquatic environments and devices such as cooling towers, hot water systems, and thermal springs that use network water and has been associated with infections. Because of this, the possibility of entry into drinking water systems is considered and control measures should be used to reduce this possibility. In conclusion, it is important to identify the factors that have positive and negative correlation with the abundance of *Legionella* spp. in drinking water.

Keywords:

Drinking Water, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS), *Legionella* spp., Principal Component Statistical Analysis (PCA)

Περιεχόμενα

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι - Εισαγωγή.....	18
1.1 Εισαγωγή στις αναλύσεις υδάτων	18
1.1.1 Χημικά στοιχεία στο πόσιμο νερό.....	18
1.1.2 Σημασία της χημικής ανάλυσης πόσιμου ύδατος.....	28
1.2 Legionella.....	30
1.3 Αναλυτικές τεχνικές χημικής ανάλυσης πόσιμου ύδατος	35
1.3.1 Ιοντική χρωματογραφία	35
1.3.2 Ανάπτυξη συστήματος φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) -Αρχές λειτουργίας των επιμέρους τμημάτων.....	37
1.4 Σκοπός της εργασίας	38
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙ - Πειραματικό μέρος	40
2.1 Αντιδραστήρια.....	40
2.2 Οργανολογία –Εργαστηριακός εξοπλισμός	40
2.3 Δειγματοληψία – Συντήρηση δειγμάτων	40
2.4 Μέτρα προστασίας και εργαστηριακής ασφάλειας κατά την διαχείριση και ανάλυση των δειγμάτων.....	41
2.5 Ανάπτυξη μεθόδου για την ανάλυση των δειγμάτων νερού μέσω ICP-MS	41
2.5.1 Βαθμονόμηση και εσωτερικό πρότυπο	41
2.5.2 Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων	43
2.5.3 Προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάλυση μέσω ICP-MS	52
2.5.4 Εφαρμογή της μεθόδου ανάλυσης δειγμάτων νερού μέσω ICP-MS.....	54
2.5.5 Κατασκευή καμπυλών βαθμονόμησης-Υπολογισμός ορίου ανίχνευσης (Iod).....	58
2.6 Μετρήσεις αγωγιμότητας	61
2.6.1 Θεωρία μετρήσεων αγωγιμότητας	61
2.6.2 Αντιδραστήρια.....	64
2.6.3 Οργανολογία –Εργαστηριακός εξοπλισμός	64
2.6.4 Δειγματοληψία –Συντήρηση δειγμάτων	64
2.6.5 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης	65
2.6.6 Πειραματική διαδικασία	66
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ - Αποτελέσματα & Συζήτηση	67
3.1 Ελληνική Νομοθεσία	67
3.2 Στοιχεία στο πόσιμο νερό.....	68
3.2.1 Άργυρος (Ag)	71
3.2.1.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	72
3.2.1.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	72
3.2.2 Αλουμίνιο (Al).....	73
3.2.2.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	75

3.2.2.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	75
3.2.3 Βάριο (Ba).....	76
3.2.3.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	77
3.2.3.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	77
3.2.5 Ασβέστιο (Ca)	78
3.2.5.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	79
3.2.5.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	79
3.2.6 Κάδμιο (Cd).....	80
3.2.6.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	81
3.2.6.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	81
3.2.7 Κοβάλτιο (Co)	82
3.2.7.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	83
3.2.7.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	83
3.2.8 Χρώμιο (Cr)	83
3.2.8.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	84
3.2.8.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	85
3.2.9 Χαλκός (Cu).....	86
3.2.9.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	88
3.2.9.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	89
3.2.10 Σίδηρος (Fe).....	90
3.2.10.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	91
3.2.10.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	91
3.2.11 Κάλιο (K)	92
3.2.11.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	92
3.2.11.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	93
3.2.12 Μαγνήσιο (Mg).....	94
3.2.12.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	94
3.2.12.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	94
3.2.13 Μαγγάνιο (Mn).....	96
3.2.13.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	96
3.2.13.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	97
3.2.14 Μολυβδαίνιο (Mo)	98
3.2.14.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	98
3.2.14.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	99
3.2.15 Νάτριο (Na).....	100
3.2.15.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	101
3.2.15.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	101
3.2.16 Νικέλιο (Ni).....	102

3.2.16.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	102
3.2.16.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	103
3.2.17 Μόλυβδος (Pb)	104
3.2.17.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	104
3.2.17.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	105
3.2.18 Σελήνιο (Se)	106
3.2.18.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	106
3.2.18.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	107
3.2.19 Θάλιο (Tl).....	108
3.2.19.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	108
3.2.19.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	108
3.2.20 Ουράνιο (U)	108
3.2.20.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	109
3.2.20.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	109
3.2.21 Ψευδάργυρος (Zn).....	110
3.2.21.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου	111
3.2.21.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης.....	111
3.3 Αγωγιμότητα	112
3.4 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών - Principal Component Analysis (PCA)	114
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV - Συμπεράσματα	131
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ V - Βιβλιογραφία.....	133
6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI - Παραρτήματα	138
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ I - Καμπύλες βαθμονόμησης από την ανάλυση μέσω ICP-MS	138
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II - Spearman correlation για την <i>Legionella</i> spp. και τις παραμέτρους που μελετήθηκαν	151
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III - PCA Statistical Analysis.....	151

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ Ι - Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγή στις αναλύσεις υδάτων

Το πόσιμο νερό αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα αγαθά για τον άνθρωπο. Δεν αποτελεί μόνο απαραίτητο στοιχείο επιβίωσης, αλλά και παράγοντα που επηρεάζει σημαντικά την υγεία. Σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες, η κακή ποιότητα του νερού είναι αιτία μαζικών επιδημιών και χιλιάδων θανάτων. Στις ανεπτυγμένες χώρες όπου τα προβλήματα αυτά έχουν εκλείψει λόγω της απολύμανσης που εφαρμόζεται σχεδόν καθολικά, η αστική, βιομηχανική και αγροτική ρύπανση, μειώνουν την ποιότητα του φυσικού νερού με αποτέλεσμα να προκύπτουν προβλήματα αφανή στον απλό καταναλωτή με πιθανές μακροπρόθεσμες επιπτώσεις στην υγεία. Τα προβλήματα αυτά έχουν επισημανθεί πολλές φορές από διεθνείς και εθνικούς οργανισμούς και υπηρεσίες και έχουν αποτελέσει αντικείμενο εντατικής έρευνας, αναλύσεων και έντονου προβληματισμού μεταξύ των ειδικών του είδους. Αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας είναι η παραγωγή προτύπων (standards) τα οποία, όταν εφαρμόζονται, εξασφαλίζουν ποιότητα πόσιμου νερού επαρκώς ασφαλή για τον άνθρωπο. Ωστόσο, η γνώση που υπάρχει για τις επιπτώσεις των στοιχείων που μπορεί να υπάρχουν στο νερό στην υγεία του ανθρώπου, δεν είναι πλήρης και σε αρκετές περιπτώσεις είναι πολύ περιορισμένη. Η διαρκής έρευνα φέρνει στο φως νέα στοιχεία ή ανατρέπει παλαιότερα συμπεράσματα. Πολλές φορές εξάγονται συμπεράσματα και όρια με την χρήση μαθηματικών μοντέλων και δεδομένα από πειράματα σε ζώα. Τα όρια αυτά τις περισσότερες φορές είναι αδύνατο να ελεγχθούν αν είναι πολύ αυστηρά ή πολύ ελαστικά για τον άνθρωπο. Οι σημαντικότεροι οργανισμοί ή υπηρεσίες που έχουν εκδώσει οδηγίες και πρότυπα για την ποιότητα του πόσιμου νερού είναι:

- Ο Διεθνής Οργανισμός Υγείας (WorldHealthOrganization, WHO)
- Η Ευρωπαϊκή Ένωση (E.E.)
- Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (Environmental Protection Agency, US. EPA)
- Το Εθνικό Συμβούλιο Έρευνας των Η.Π.Α.

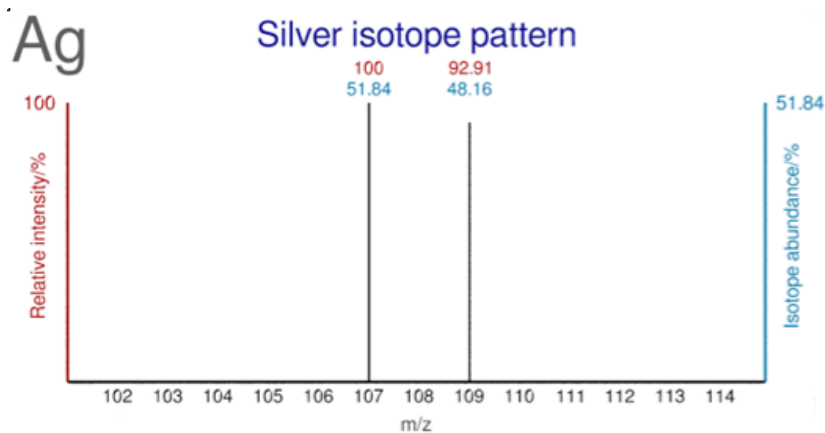
1.1.1 Χημικά στοιχεία στο πόσιμο νερό

Στην παράγραφο αυτή αναφέρονται τα χημικά στοιχεία τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία και ορισμένες χαρακτηριστικές ιδιότητες αυτών, όπως: η ηλεκτρονιακή διαμόρφωση του ατόμου κάθε στοιχείου, η θέση του στον Περιοδικό Πίνακα και η φυσική αφθονία των ισοτόπων του. Τα δεδομένα της φυσικής αφθονίας των ισοτόπων κάθε στοιχείου, χρησιμοποιούνται στην ενότητα 3.2 για την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

1) Άργυρος (Ag):

Ο Άργυρος (Ag) αποτελεί στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα, της 11^{ης} ομάδας (ή IB) και 5^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=107.87$ Da και ανήκει

στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό $Z=47$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$ ή $[\text{Kr}]4d^{10}5s^1$. Διαθέτει δύο σταθερά ισότοπα¹: ^{107}Ag (51.84 % της φυσικής αφθονίας) και ^{109}Ag (48.16 % της φυσικής αφθονίας).

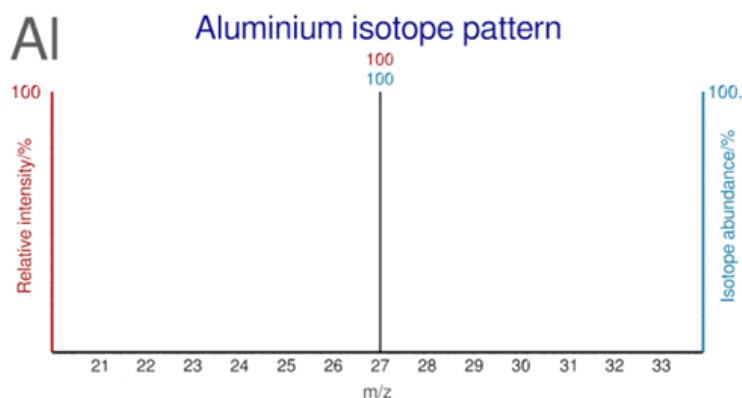


Εικόνα 1.1: Ισοτοπικές αφθονίες για τον Άργυρο (Ag)

Πηγή:<https://www.webelements.com/index.html>

2) Αλουμίνιο (Al):

Το Αλουμίνιο ή Αργίλιο (Al) αποτελεί στοιχείο του τομέα p του περιοδικού πίνακα, της 13^{ης} ομάδας (ή IIIA) και 3^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=26.98$ Da και ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων. Έχει ατομικό αριθμό $Z=13$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ή $[\text{Ne}]3s^2 3p^1$. Διαθέτει ένα σταθερό ισότοπο²: ^{27}Al (100 % της φυσικής αφθονίας).



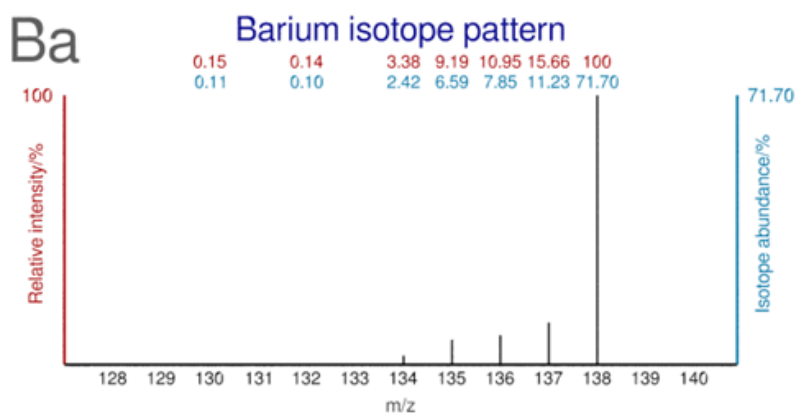
Εικόνα 1.2: Ισοτοπική αφθονία για το Αλουμίνιο (Al)

Πηγή:<https://www.webelements.com/index.html>

3) Βάριο (Ba):

Το Βάριο (Ba) αποτελεί στοιχείο του τομέα s του περιοδικού πίνακα, της 2^{ης} ομάδας (ή IIA) και 6^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=137.33$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων και κατατάσσεται στην ομάδα των αλκαλικών γαιών. Έχει

ατομικό αριθμό $Z=56$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2$ ή $[\text{Xe}]6s^2$. Διαθέτει πέντε σταθερά ισότοπα¹: ^{134}Ba (2.417 % της φυσικής αφθονίας), ^{135}Ba (6.592 %), ^{136}Ba (7.854 %), ^{137}Ba (11.232 %), ^{138}Ba (71.698 %).

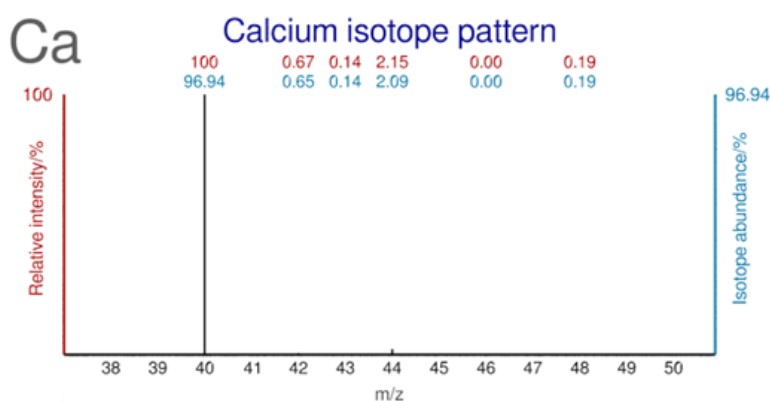


Εικόνα 1.3: Ισοτοπικές αφθονίες για το Βάριο (Ba)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

4) Ασβέστιο (Ca):

Το Ασβέστιο (Ca) αποτελεί στοιχείο του τομέα s του περιοδικού πίνακα, της 2^{ης} ομάδας (ή IIA) και 4^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=40.078$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων και κατατάσσεται στην ομάδα των αλκαλικών γαιών. Έχει ατομικό αριθμό $Z=20$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ ή $[\text{Ar}]4s^2$. Διαθέτει τέσσερα σταθερά ισότοπα^{1,2}: ^{40}Ca (96.97%), ^{42}Ca (0.647%), ^{43}Ca (0.145%) και ^{44}Ca (2.06%).



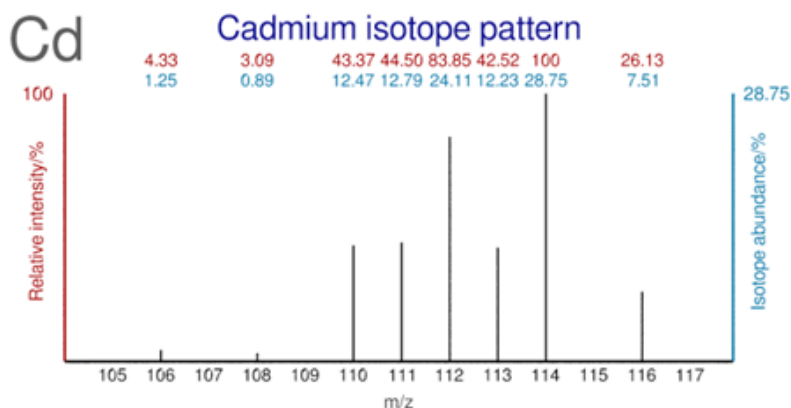
Εικόνα 1.4: Ισοτοπικές αφθονίες για το Ασβέστιο (Ca)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

5) Κάδμιο (Cd):

Το Κάδμιο (Cd) αποτελεί στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα, της 12^{ης} ομάδας (ή IIB) και 5^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=112.41$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό $Z=48$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$ ή $[\text{Kr}]5s^2 4d^{10}$. Διαθέτει οκτώ

ισότοπα¹⁻³: ¹⁰⁶Cd (1.25%), ¹⁰⁸Cd (0.89%), ¹¹⁰Cd (12.49%), ¹¹¹Cd (12.80%), ¹¹²Cd (24.13%), ¹¹³Cd (12.22%), ¹¹⁴Cd (28.73%), ¹¹⁶Cd (7.49%).

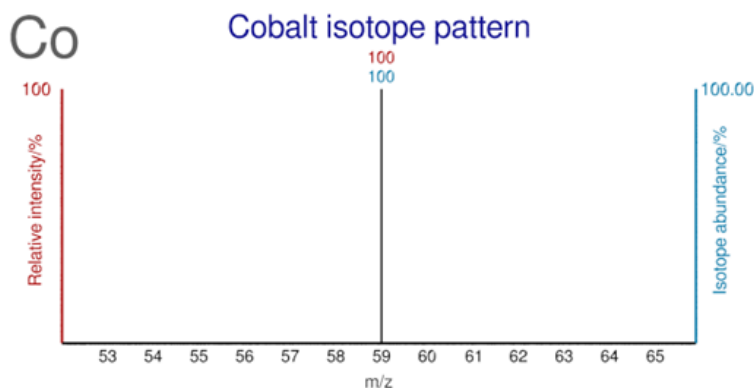


Εικόνα 1.5: Ισοτοπικές αφθονίες για το Κάδμιο (Cd)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

6) Κοβάλτιο (Co):

Το Κοβάλτιο (Co) αποτελεί στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα, της 9^{ης} ομάδας (ή VIII B) και 4^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα Ar=58.93 Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό Z=27 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ ή [Ar] $4s^2 3d^7$. Διαθέτει ένα σταθερό ισότοπο^{1,2}: ⁵⁹Co (100% της φυσικής αφθονίας).

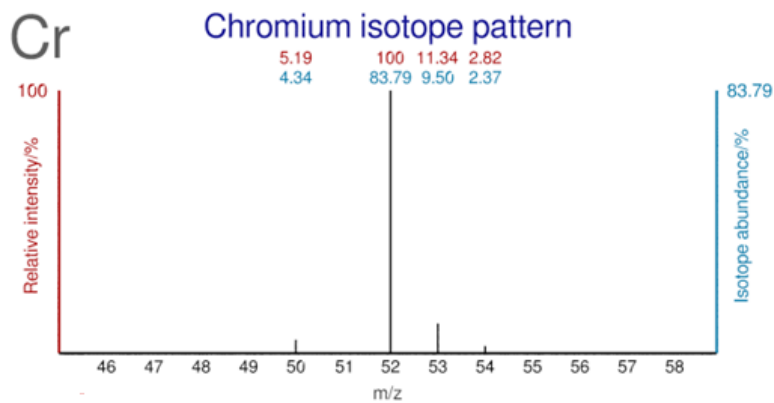


Εικόνα 1.6: Ισοτοπική αφθονία για το Κοβάλτιο (Co)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

7) Χρώμιο (Cr):

Το Χρώμιο (Cr) αποτελεί στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα, της 6^{ης} ομάδας (ή VI B) και 4^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα Ar=51.996 Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό Z=24 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ ή [Ar] $4s^1 3d^5$. Διαθέτει τέσσερα σταθερά^{1,2} ισότοπα: ⁵⁰Cr (4.345 % της φυσικής αφθονίας), ⁵²Cr (83.789 %), ⁵³Cr (9.501 %), ⁵⁴Cr (2.365 %).

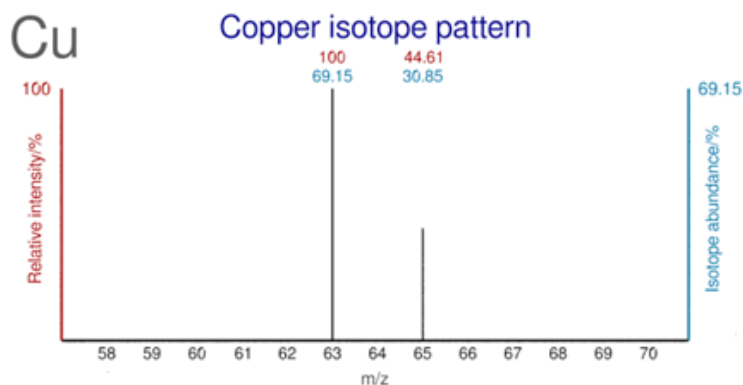


Εικόνα 1.7: Ισοτοπικές αφθονίες για το Χρώμιο (Cr)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

8) Χαλκός (Cu):

Ο Χαλκός (Cu) αποτελεί στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα, της 11^{ης} ομάδας (ή IB) και 4^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=63.546$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό $Z=29$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ ή $[Ar] 4s^1 3d^{10}$. Συναντάται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις: τον μονοσθενή Cu^{+1} (που χαρακτηρίζεται ως cuprous) και το δισθενή Cu^{+2} (που χαρακτηρίζεται ως cupric). Διαθέτει δύο σταθερά ^{1,2} ισότοπα : ^{63}Cu (69.17 %), ^{65}Cu (30.83 %).

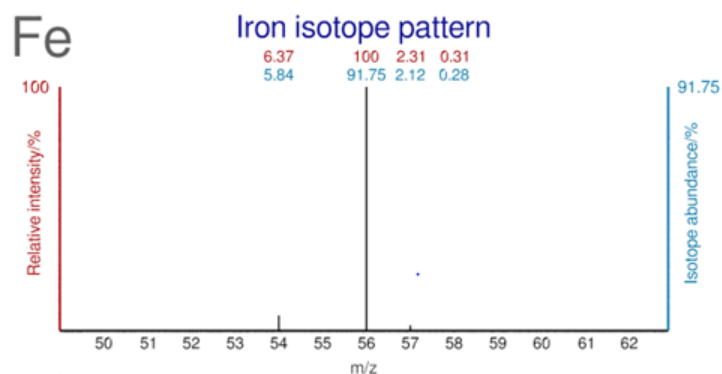


Εικόνα 1.8: Ισοτοπικές αφθονίες για το Χαλκό (Cu)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

9) Σίδηρος (Fe):

Ο Σίδηρος (Fe) αποτελεί στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα, της 8^{ης} ομάδας (ή VIII B) και 4^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=55.845$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό $Z=26$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ ή $[Ar] 4s^2 3d^6$. Συναντάται σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις: το δισθενή Fe^{+2} (που χαρακτηρίζεται ως ferrous) και τον τρισθενή Fe^{+3} (που χαρακτηρίζεται ως ferric). Διαθέτει τέσσερα σταθερά ^{1,2} ισότοπα: ^{54}Fe (5.845 %), ^{56}Fe (91.754 %), ^{57}Fe (2.119%), ^{58}Fe (0.282%).

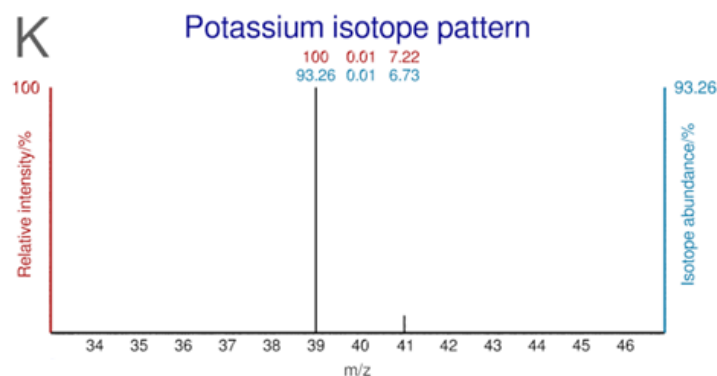


Εικόνα 1.9: Ισοτοπικές αφθονίες για το Σίδηρο (Fe)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

10) Κάλιο (K):

Το Κάλιο (K) αποτελεί στοιχείο του τομέα s του περιοδικού πίνακα, της 1^{ης} ομάδας (ή IA) και 4^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=39.098$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων και κατατάσσεται στην ομάδα των αλκαλίων. Έχει ατομικό αριθμό $Z=19$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ ή $[\text{Ar}]4s^1$. Διαθέτει τρία ισότοπα^{1,2}: ^{39}K (93.258 %), ^{40}K (0.011 %), ^{41}K (6.73 %) εκ των οποίων σταθερά³ είναι τα ισότοπα ^{39}K και ^{41}K .

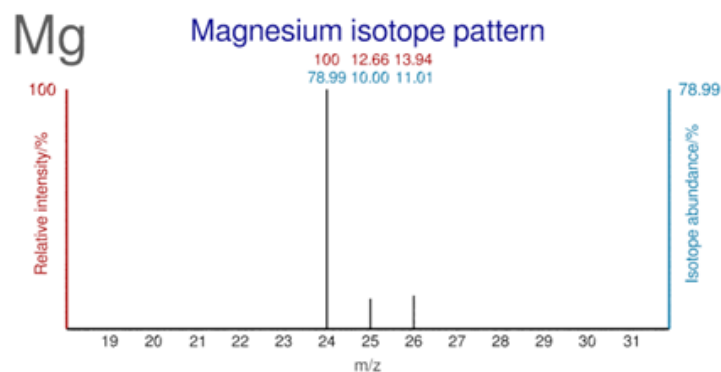


Εικόνα 1.10: Ισοτοπικές αφθονίες για το Κάλιο (K)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

11) Μαγνήσιο (Mg):

Το Μαγνήσιο (Mg) αποτελεί στοιχείο του τομέα s του περιοδικού πίνακα, της 2^{ης} ομάδας (ή IIA) και 3^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=24.30$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων και κατατάσσεται στην ομάδα των αλκαλικών γαιών. Έχει ατομικό αριθμό $Z=12$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$ ή $[\text{Ar}]4s^2$. Διαθέτει τρία σταθερά ισότοπα^{1,2}: ^{24}Mg (78.99 %), ^{25}Mg (10.00 %), ^{26}Mg (11.01 %).

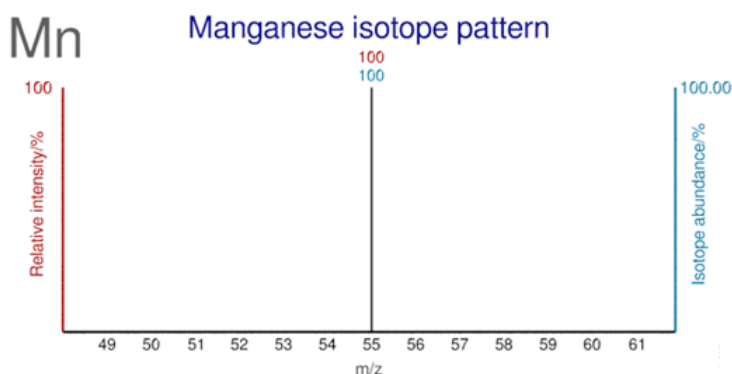


Εικόνα 1.11: Ισοτοπικές αφθονίες για το Μαγνήσιο (Mg)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

12) Μαγγάνιο (Mn):

Το Μαγγάνιο (Mn) αποτελεί στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα, της 7^{ης} ομάδας (ή VIIB) και 4^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα Ar=54.938 Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό Z=25 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ ή $[Ar]4s^2 3d^5$. Διαθέτει ένα σταθερό ^{1,2} ισότοπο : ⁵⁵Mn (100 % της φυσικής αφθονίας).

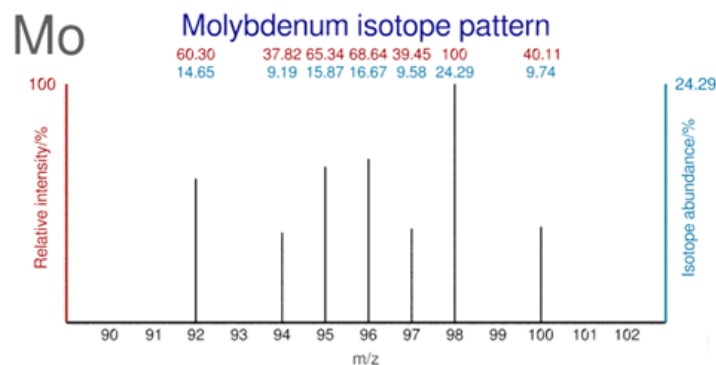


Εικόνα 1.12: Ισοτοπική αφθονία για το Μαγγάνιο (Mn)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

13) Μολυβδαίνιο (Mo):

Το Μολυβδαίνιο (Mo) αποτελεί στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα, της 6^{ης} ομάδας (ή VIB) και 5^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα Ar=95.95 Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό Z=42 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^5$ ή $[Kr]5s^1 4d^5$. Διαθέτει επτά ^{1,2} ισότοπα: ⁹²Mo (14.84 %), ⁹⁴Mo (9.25 %), ⁹⁵Mo (15.92 %), ⁹⁶Mo (16.68 %), ⁹⁷Mo (9.55 %), ⁹⁸Mo (24.13 %), ¹⁰⁰Mo (9.63 %) εκ των οποίων σταθερά³ είναι τα ισότοπα ⁹²Mo, ⁹⁴Mo, ⁹⁵Mo, ⁹⁶Mo, ⁹⁷Mo, ⁹⁸Mo.

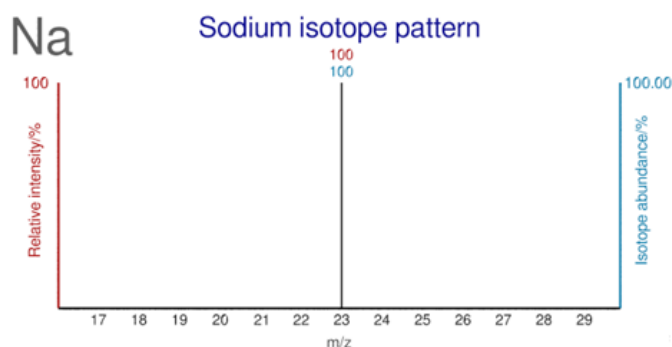


Εικόνα 1.13: Ισοτοπικές αφθονίες για το Μολυβδαίνιο (Mo)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

14) Νάτριο (Na):

Το Νάτριο (Na) αποτελεί στοιχείο του τομέα s του περιοδικού πίνακα, της 1^{ης} ομάδας (ή IA) και 3^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα Ar= 22.99 Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων και κατατάσσεται στην ομάδα των αλκαλίων. Έχει ατομικό αριθμό Z=11 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: 1s²2s²2p⁶3s¹ ή [Ne]3s¹. Διαθέτει ένα σταθερό ισότοπο ²³Na (100 % της φυσικής αφθονίας).

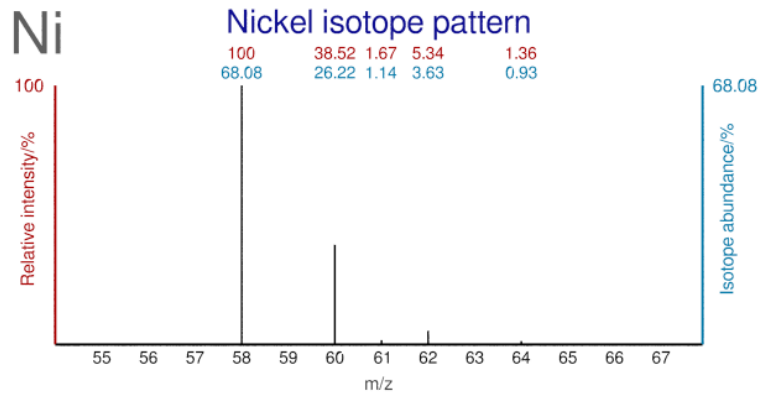


Εικόνα 1.14: Ισοτοπική αφθονία για το Νάτριο (Na)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

15) Νικέλιο (Ni):

Το Νικέλιο (Ni) αποτελεί στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα, της 10^{ης} ομάδας (ή VIII B) και 4^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα Ar=58.693 Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό Z=28 και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: 1s²2s²2p⁶3s²3p⁶4s²3d⁸ ή [Ar]4s²3d⁸. Διαθέτει πέντε σταθερά ^{1,2} ισότοπα: ⁵⁸Ni (68.0769 %), ⁶⁰Ni (26.2231%), ⁶¹Ni (1.1399 %), ⁶²Ni (3.6345 %), ⁶⁴Ni (0.9256 %).

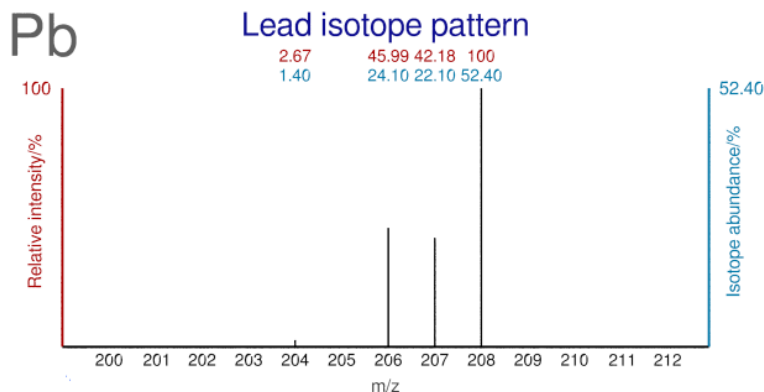


Εικόνα 1.15: Ισοτοπικές αφθονίες για το Νικέλιο (Ni)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

16) Μόλυβδος (Pb):

Ο Μόλυβδος (Pb) αποτελεί στοιχείο του τομέα p του περιοδικού πίνακα, της 14^{ης} ομάδας (ή IVA) και 6^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=207.20$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων. Έχει ατομικό αριθμό $Z=82$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$ ή $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$. Διαθέτει τέσσερα σταθερά^{1,2} ισότοπα: ^{204}Pb (1.4 %), ^{206}Pb (24.1 %), ^{207}Pb (22.1 %), ^{208}Pb (52.4 %).

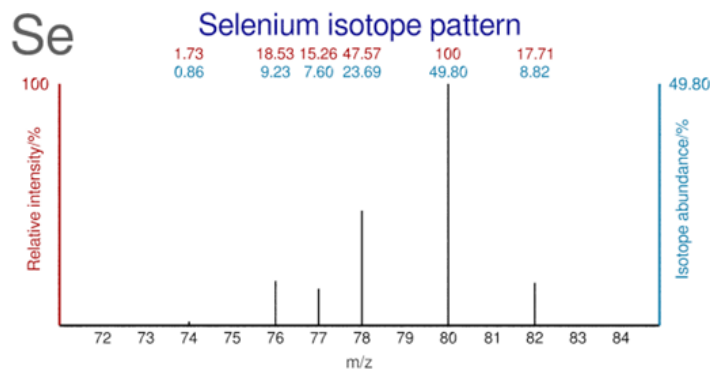


Εικόνα 1.16: Ισοτοπικές αφθονίες για το Μόλυβδο (Pb)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

17) Σελήνιο (Se):

Το Σελήνιο (Se) αποτελεί στοιχείο του τομέα p του περιοδικού πίνακα, της 16^{ης} ομάδας (ή VIA) και 4^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=78.971$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των αμετάλλων. Έχει ατομικό αριθμό $Z=34$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$ ή $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10} 4p^4$. Διαθέτει έξι^{1,2} ισότοπα: ^{74}Se (0.89 %), ^{76}Se (9.37 %), ^{77}Se (7.63 %), ^{78}Se (23.77 %), ^{80}Se (49.61 %), ^{82}Se (8.73 %) εκ των οποίων σταθερά³ είναι τα ισότοπα ^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se , ^{78}Se , ^{80}Se .

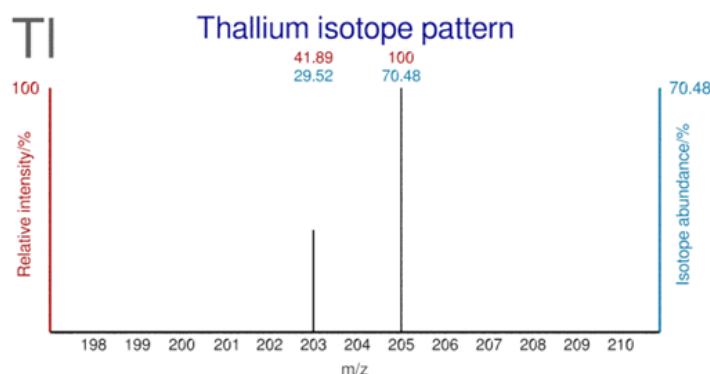


Εικόνα 1.17: Ισοτοπικές αφθονίες για το Σελήνιο (Se)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

18) Θάλιο (Tl):

Το Θάλιο (Tl) αποτελεί στοιχείο του τομέα p του περιοδικού πίνακα, της 13^{ης} ομάδας (ή IIIA) και 6^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=204.38$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων. Έχει ατομικό αριθμό $Z=81$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$ ή $[\text{Xe}]6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^1$. Διαθέτει δύο σταθερά^{1,2} ισότοπα: ^{203}Tl (29.524%), ^{205}Tl (70.476%).

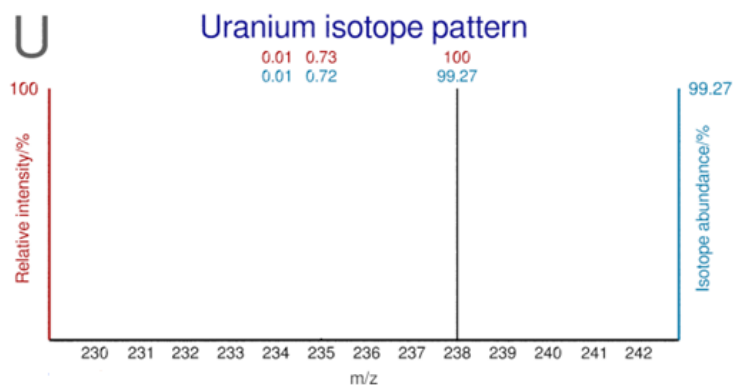


Εικόνα 1.18: Ισοτοπικές αφθονίες για το Θάλιο (Tl)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

19) Ουράνιο (U):

Το Ουράνιο (U) είναι χημικό στοιχείο στη σειρά των ακτινιδών. Αποτελεί στοιχείο του τομέα f του περιοδικού πίνακα, της 3^{ης} ομάδας (ή IIIB) και 7^{ης} περιόδου. Έχει ατομικό αριθμό $Z=92$, σχετική ατομική μάζα $A_r=238.03$ Da και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6 7s^2 5f^3 6d^1$ ή $[\text{Rn}]7s^2 5f^3 6d^1$. Διαθέτει τρία^{1,2} ισότοπα: ^{234}U (0.0055%), ^{235}U (0.7200%), ^{238}U (99.2745%).

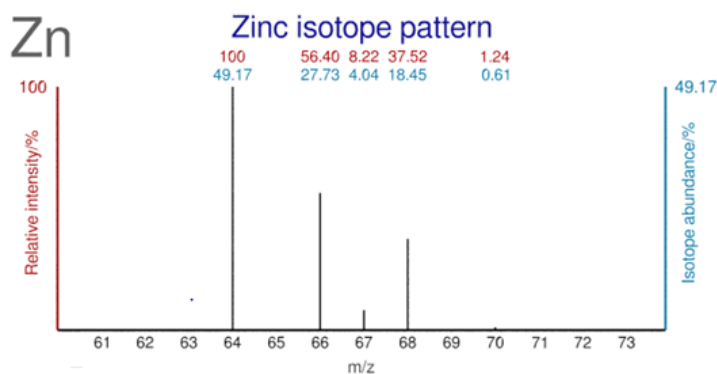


Εικόνα 1.19: Ισοτοπικές αφθονίες για το Ουράνιο (U)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

20) Ψευδάργυρος (Zn):

Ο Ψευδάργυρος (Zn) αποτελεί στοιχείο του τομέα d του περιοδικού πίνακα, της 12^{ης} ομάδας (ή IIB) και 4^{ης} περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=65.38$ Da. Ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό $Z=30$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ ή $[Ar]4s^2 3d^{10}$. Εμφανίζει πέντε σταθερά^{1,2} ισότοπα: ^{64}Zn (48.63 %), ^{66}Zn (27.90 %), ^{67}Zn (4.10 %), ^{68}Zn (18.75 %), ^{70}Zn (0.62 %).



Εικόνα 1.20: Ισοτοπικές αφθονίες για τον Ψευδάργυρο (Zn)

Πηγή: <https://www.webelements.com/index.html>

1.1.2 Σημασία της χημικής ανάλυσης πόσιμου ύδατος

Η αξιολόγηση της χημικής ποιότητας του πόσιμου νερού βασίζεται στη σύγκριση των αποτελεσμάτων της ανάλυσης της ποιότητας των υδάτων με τις τιμές αναφοράς (guideline values)⁴. Οι περισσότερες χημικές ουσίες που μπορούν να εντοπιστούν στο πόσιμο νερό, προκαλούν ανησυχία για την υγεία των καταναλωτών σε περιπτώσεις μακροχρόνιας έκθεσης. Ωστόσο, ορισμένες επικίνδυνες χημικές ουσίες που εμφανίζονται στο πόσιμο νερό προκαλούν ενδιαφέρον λόγω των αποτελεσμάτων που επιφέρουν σε περιπτώσεις βραχυπρόθεσμης έκθεσης (πχ: τα νιτρικά άλατα τα οποία σχετίζονται με την εμφάνιση “methaemoglobinaemia” στα βρέφη που τρέφονται με μπιμπερό)^{5,6}. Για τα πρόσθετα, δηλαδή χημικές ουσίες που προέρχονται κυρίως από υλικά που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή και διανομή

του πόσιμου νερού, δίνεται έμφαση στον άμεσο έλεγχο της ποιότητάς τους. Κατά τον έλεγχο των προσθέτων πόσιμου νερού, οι διαδικασίες δοκιμών συνήθως αξιολογούν τη συμβολή του πρόσθετου στο πόσιμο νερό και λαμβάνουν υπόψη τις διαχρονικές μεταβολές για την απόκτηση μιας τιμής που μπορεί να είναι συγκρίσιμη με τις τιμές αναφοράς (*guideline values*)⁵. Άλλοι κίνδυνοι μπορεί να προκύψουν κατά διαστήματα, που συνδέονται συχνά με εποχική δραστηριότητα ή εποχιακές συνθήκες. Ένα παράδειγμα είναι η εμφάνιση τοξικών κυανοβακτηρίων σε επιφανειακά ύδατα. Για τον έλεγχο αυτών των κινδύνων, πρέπει να δίνεται προσοχή στους παράγοντες που επιδρούν στην ποιότητα του πόσιμου νερού, όπως η χρήση των λιπασμάτων στη γεωργία, καθώς οι τάσεις στις ανιχνευόμενες συγκεντρώσεις μπορούν να υποδηλώσουν εάν μπορεί να προκύψει σημαντικό πρόβλημα στο μέλλον.

Η τιμή αναφοράς (*guideline value*), αντιπροσωπεύει τη συγκέντρωση ενός συστατικού που δεν θέτει σε κίνδυνο την υγεία του καταναλωτή καθ' όλη τη διάρκεια της κατανάλωσης. Τιμές αναφοράς για ορισμένους ρυπαντές (π.χ. μόλυβδος, νιτρικά άλατα) θεσπίζονται για την προστασία των ευαίσθητων υποομάδων. Ωστόσο, προστατεύουν και το σύνολο του πληθυσμού εφ' όρου ζωής. Είναι σημαντικό οι συνιστώμενες τιμές αναφοράς να είναι πρακτικές αλλά και εφικτές στην εφαρμογή τους για την προστασία της δημόσιας υγείας. Οι τιμές αναφοράς δεν αφορούν συγκεντρώσεις χαμηλότερες από τα όρια ανίχνευσης που είναι εφικτά σε συνήθεις εργαστηριακές συνθήκες λειτουργίας. Επιπλέον, καθορίζονται λαμβάνοντας υπόψη τις διαθέσιμες τεχνικές για τον έλεγχο, την εξάλειψη ή τη μείωση της συγκέντρωσης ενός συστατικού στο επιθυμητό επίπεδο. Επομένως, σε ορισμένες περιπτώσεις, έχουν καθοριστεί προσωρινές οριακές τιμές για συστατικά για τα οποία υπάρχει κάποια αβεβαιότητα ως προς τις διαθέσιμες πληροφορίες ή οι υπολογισμένες οριακές τιμές δεν είναι πρακτικά εφικτές.

Συνοπτικά, η ποιότητα του πόσιμου νερού διασφαλίζεται με δύο τρόπους⁵:

A) Με τη θεσμοθέτηση τιμών αναφοράς για την ποιότητα του νερού πριν την επεξεργασία του. Αυτό πρακτικά αφορά τα χημικά συστατικά που προέρχονται από τις πηγές του πόσιμου νερού και διασφαλίζεται με τον περιοδικό έλεγχό τους και τη σύγκριση με τις οριακές τιμές.

B) Με τη θεσμοθέτηση τιμών αναφοράς που εφαρμόζονται στις διαδικασίες επεξεργασίας του νερού. Αυτό πρακτικά αφορά τα χημικά πρόσθετα κατά την επεξεργασία του νερού και τα παραπροϊόντα αυτής. Διασφαλίζεται μέσω περιοδικών ελέγχων στα υλικά και τις χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του νερού, για να εκτιμηθεί η συμβολή τους λαμβάνοντας υπόψη τις διαχρονικές διακυμάνσεις.

Για τα χημικά συστατικά του πόσιμου νερού, μπορούν να αναπτυχθούν στόχοι σχετικά με την υγεία των καταναλωτών, χρησιμοποιώντας τις τιμές αναφοράς που περιγράφονται στην ενότητα 3.2. Αυτές οι τιμές έχουν καθιερωθεί με βάση την επίδραση που έχει στην υγεία, κάθε χημική ουσία που εμφανίζεται στο πόσιμο νερό. Για τη θέσπιση διεθνών προτύπων ποιότητας νερού με βάση αυτές τις οριακές τιμές καθίσταται απαραίτητο να ληφθεί υπόψη μια ποικιλία περιβαλλοντικών, κοινωνικών, οικονομικών, διατροφικών και άλλων παραμέτρων που επηρεάζουν τη

δυνητική έκθεση. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι σε εθνικό επίπεδο οι τιμές αναφοράς μπορεί να διαφέρουν αισθητά από τις προτεινόμενες οριακές τιμές (πχ: σε αναπτυσσόμενες χώρες με έντονα προβλήματα διαβίωσης).

1.2 Legionella

Γενική περιγραφή:

Το γένος *Legionella*, μέλος της οικογένειας Legionellaceae, έχει τουλάχιστον 52 διαφορετικά είδη⁷. Αποτελούν αρνητικά κατά Gram βακτήρια που σχηματίζουν ράβδους και δε σχηματίζουν σπόρια ενώ απαιτούν L-κυστεΐνη (L-Cys) για ανάπτυξη και πρωτογενή απομόνωση⁵. Η *Legionella* spp. είναι ετερότροφο βακτηρίδιο που μπορεί να βρεθεί σε ένα ευρύ φάσμα υδάτινων περιοχών και μπορεί να πολλαπλασιαστεί σε θερμοκρασίες πάνω από τους 25°C^{5,8}.



Εικόνα 1.21: *Legionella* spp.⁹

Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία:

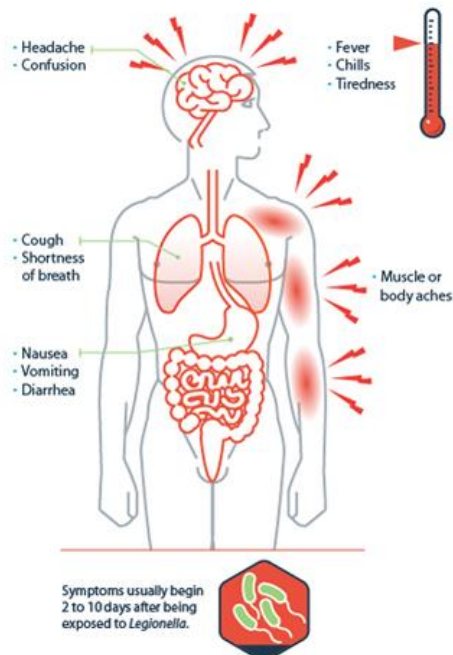
Αν και όλα τα βακτήρια του γένους *Legionella* spp. θεωρούνται δυνητικά παθογόνα για τον άνθρωπο, η *Legionella pneumophila* είναι το κυριότερο παθογόνο που είναι υπεύθυνο για τη λεγιονέλλωση (legionellosis), της οποίας δύο κλινικές μορφές είναι γνωστές⁵: η νόσος των Λεγεωνάριων (Legionnaires' disease) και ο Pontiac fever^{7,9}. Η πρώτη είναι μια ασθένεια με συμπτώματα παρόμοια με αυτά της πνευμονίας με περίοδο επώασης συνήθως 3 έως 6 ημέρες^{7,10}. Τα συμπτώματα ποικίλλουν από ελαφριά έως σοβαρής μορφής πνευμονία, η οποία απαιτεί νοσηλεία¹¹. Οι άνδρες είναι πιο επιρρεπείς από τις γυναίκες και τα περισσότερα περιστατικά εντοπίζονται στην ηλικιακή ομάδα 40 έως 70 ετών. Στους παράγοντες κινδύνου περιλαμβάνονται: το κάπνισμα, η κατάχρηση οινοπνεύματος, ο διαβήτης, χρόνιες αναπνευστικές ή νεφρικές νόσοι και περιπτώσεις ανοσοκαταστολής, όπως στους αποδέκτες μοσχευμάτων⁹. Ο Pontiac fever είναι μια πιο ήπια ασθένεια με περίοδο επώασης 5 ώρες έως 3 ημέρες και συμπτώματα παρόμοια με εκείνα της γρίπης, όπως: πυρετό, κεφαλαλγία, ναυτία, έμετο, πόνους στους μύες και βήχα. Η ανάρρωση μπορεί να είναι αργή και οι ασθενείς είναι πιθανό αργότερα να παρουσιάσουν κόπωση, νευρολογικά και νευρομυϊκά προβλήματα ακόμα και μετατραυματική διαταραχή στρες¹¹. Η συχνότητα εμφάνισης και των δύο μορφών της ασθένειας, είναι υψηλότερη το καλοκαίρι, πιθανώς λόγω της αυξημένης χρήσης των πύργων ψύξης για τα συστήματα κλιματισμού και των διαφορών στη χημεία του νερού όταν οι εξωτερικές θερμοκρασίες είναι υψηλότερες¹⁰. Γενικά, παρόλο που τα βακτήρια αυτού του γένους υπάρχουν στο περιβάλλον, το ποσοστό των ανθρώπων που νοσούν από λεγιονέλλωση είναι μικρό⁹.

Πίνακας 1.1 : Χαρακτηριστικά των δύο μορφών της νόσου¹².

Χαρακτηριστικά	Legionnaires' disease	Pontiac fever
Περίοδος επώασης	2-10 ημέρες	5 ώρες-3 ημέρες
Διάρκεια	Εβδομάδες	2-5 ημέρες
Θνησιμότητα	Ποικίλει (σε νοσοκομεία έως 40-80%)	Δεν έχει καταγραφεί έως σήμερα
Συχνότητα εμφάνισης	0.1-5% στο γενικό πληθυσμό 0.4-14% στα νοσοκομεία	>95%
Συμπτώματα	Αδυναμία, υψηλός πυρετός, πονοκέφαλος, ξηρός βήχας, πόνοι στους μύες και τις αρθρώσεις, δυσκολία στην αναπνοή, πόνος στο στήθος	Τα ίδια με τη Νόσο των Λεγεωναρίων (σε πιο ήπια μορφή, όπως σε μία ίωση)

Ιστορικά, το πρώτο κρούσμα έκανε την εμφάνισή του το 1976 στη Φιλαδέλφεια των Η.Π.Α όπου 221 άτομα νόσησαν και 34 από αυτά οδηγήθηκαν στο θάνατο^{9,13}. Εκτιμάται ότι, κάθε χρόνο στις Η.Π.Α νοσηλεύονται περίπου 8.000-18.000 άνθρωποι εξαιτίας της λεγιονέλλωσης¹³. Από το 1990, έχουν εμφανιστεί πολυάριθμα κρούσματα σε υπηρεσίες υγείας σε όλο τον κόσμο, με πολλά άλλα πιθανόν να μην έχουν αναφερθεί¹⁴. Στο μεγαλύτερο από αυτά τα κρούσματα, που συνέβη στο Τορόντο το 2005, μολύνθηκαν 135 άτομα που συνδέονταν με υπηρεσίες υγείας και οδηγήθηκαν στο θάνατο 23 νοσηλευόμενοι¹⁴. Το 2013, 30 κάτοικοι, 1 υπάλληλος και 8 επισκέπτες σε έναν οίκο ευγηρίας του Οχάιο προσβλήθηκαν από τη λεγιονέλλωση και 6 κάτοικοι απεβίωσαν^{13,14}. Υπολογίζεται ότι το ετήσιο κόστος για τη νοσηλεία ασθενών που νοσούν από λεγιονέλλωση στις Η.Π.Α. υπερβαίνει τα 430 εκατομμύρια δολάρια¹⁵. Το βασικό πρόβλημα σε αυτές τις μελέτες, όπως και σε όλες όσες αφορούν στην ανθρώπινη υγεία είναι ότι πολλά από τα κρούσματα είτε αναφέρονται σποραδικά και δεν εμφανίζονται ως μέρος μιας αναγνωρισμένης εστίας, είτε δεν αναφέρονται καθόλου. Εκτιμάται ότι μόνο ένα ποσοστό μικρότερο του 5% του συνόλου των κρουσμάτων μπορεί τελικά να αναφερθεί στις δημόσιες υγειονομικές αρχές μέσω της παθητικής παρακολούθησης¹⁶. Οι περιπτώσεις που συνδέονται με τα ταξίδια είναι γνωστό ότι αποτελούν μέχρι και το 50% των συνολικών αναφορών της νόσου σε ορισμένες χώρες¹⁶.

Legionnaires' disease symptoms



Εικόνα 1.22 : Συμπτώματα της Νόσου των Λεγεωναρίων (Legionnaires' disease).

Πηγή: <https://dph.georgia.gov/what-legionella-how-does-it-spread>

Πηγές και εμφάνιση:

Τα βακτήρια του γένους *Legionella* spp. εντοπίζονται στη φυσική χλωρίδα πολλών περιοχών γλυκού νερού, όπως ποτάμια και ρέματα, όπου εμφανίζονται σε σχετικά μικρό αριθμό. Ωστόσο, ευδοκούν σε ορισμένα υδάτινα περιβάλλοντα κατασκευασμένα από τον άνθρωπο, όπως: συσκευές ψύξης νερού (πύργοι ψύξης και συμπυκνωτές εξαέρωσης) που συνδέονται με συστήματα κλιματισμού, συστήματα διανομής ζεστού νερού και ιαματικά λουτρά, τα οποία παρέχουν κατάλληλες θερμοκρασίες (25-43°C) και συνθήκες για τον πολλαπλασιασμό τους. Ωστόσο, τα βακτήρια αυτού του γένους μπορούν να επιβιώσουν για μεγάλα χρονικά διαστήματα σε θερμοκρασίες έως 55-60°C, καθιστώντας δυνατό να ευδοκιμήσουν ακόμα και σε συστήματα ζεστού νερού.⁷ Είναι ανθεκτικά σε συνθήκες pH 5.0-8.5 και προστατεύονται επίσης από την απολύμανση με χλώριο, που χρησιμοποιείται συνήθως στα αστικά συστήματα ύδρευσης⁹.

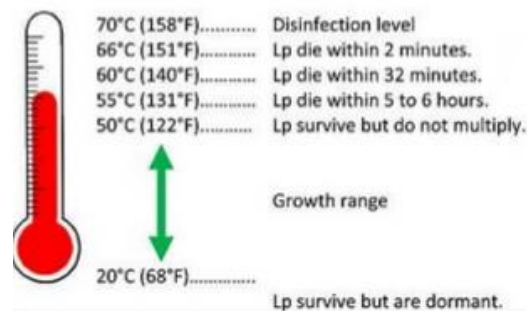


Εικόνα 1.23: Συστήματα στα οποία ευδοκμεί η ανάπτυξη της *Legionella spp.*

Πηγή: <https://www.cdc.gov/legionella/downloads/fs-legionella-clinicians.pdf>

Τρόποι έκθεσης:

Τα περισσότερα είδη της *Legionella spp.* ζουν στο νερό και μεταδίδονται στον άνθρωπο, μέσω μικρών σταγονιδίων ύδατος, στα οποία το παθογόνο εντοπίζεται ως αερόλυμα ή με αναρρόφηση μολυσμένου νερού στους πνεύμονες^{10,13}. Ο συνηθέστερος τρόπος μόλυνσης είναι η εισπνοή αερολυμάτων που περιέχουν τα βακτηρίδια⁵. Τέτοια αερολύματα μπορούν να δημιουργηθούν από μολυσμένους πύργους ψύξης, ντους με ζεστό νερό, υγραντήρες και ιαματικά λουτρά. Η αναρρόφηση έχει επίσης αναγνωριστεί ως τρόπος μόλυνσης σε ορισμένες περιπτώσεις που σχετίζονται με μολυσμένο νερό, τρόφιμα και πάγο. Δεν υπάρχουν στοιχεία για μετάδοση από άνθρωπο σε άνθρωπο¹⁰.

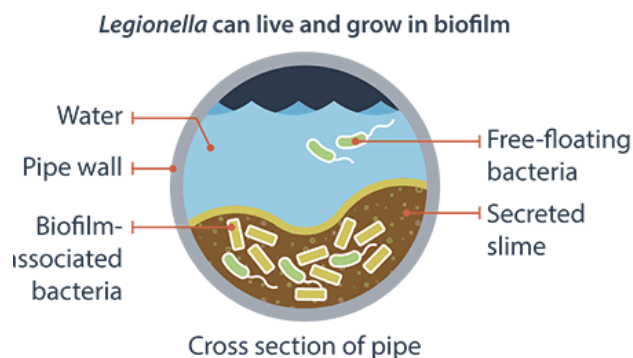


Εικόνα 1.24: Συμπεριφορά της *Legionella spp.* με την άνοδο της θερμοκρασίας.

Πηγή: <https://www.slideshare.net/siliapit/legionella-spp>

Σημασία στο πόσιμο νερό:

Η *Legionella spp.* είναι παρούσα σε φυσικά και ανθρωπογενή συστήματα ύδρευσης, στα οποία είναι σε θέση να επιβιώσει για μεγάλα χρονικά διαστήματα εντός βιοφίλμ, τα οποία καλύπτουν τα εσωτερικά τοιχώματα των σωληνώσεων και των συστημάτων εξαερισμού¹⁵.



Εικόνα 1.25 : Ανάπτυξη της *Legionella* spp. στο εσωτερικό σωληνώσεων

Πηγή: <https://www.cdc.gov/legionella/wmp/overview/growth-and-spread.html>

Η *Legionella* spp. είναι οργανισμός που επιβιώνει σε υδατικό περιβάλλον και συσκευές όπως οι πύργοι ψύξης, τα συστήματα ζεστού νερού και οι ιαματικές πηγές που χρησιμοποιούν το νερό του δικτύου έχουν συσχετιστεί με εκδηλώσεις λοιμώξεων. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος, η πιθανότητα εισόδου σε συστήματα πόσιμου νερού θα πρέπει να θεωρείται πιθανή και τα μέτρα ελέγχου θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για τη μείωση της πιθανότητας επιβίωσης και πολλαπλασιασμού της. Οι στρατηγικές απολύμανσης, που έχουν σχεδιαστεί για να ελαχιστοποιούν την ανάπτυξη του βιοφίλμ της *Legionella* spp. αλλά και για τον έλεγχο της θερμοκρασίας, μπορούν να ελαχιστοποιήσουν τους πιθανούς κινδύνους από τη *Legionella* spp. Τα συνηθέστερα βιοκτόνα που χρησιμοποιούνται για τον έλεγχο των υδατογενών παθογόνων όπως η *Legionella* spp., είναι γενικά παράγωγα χλωρίου¹⁵. Οι μονοχλωραμίνες έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικές, πιθανώς λόγω της σταθερότητάς τους και της μεγαλύτερης αποτελεσματικότητας έναντι των βιοφίλμ⁵. Σε αυτό το σημείο, αξίζει να σημειωθεί ότι η απολύμανση με χλώριο πρέπει να πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας συγκέντρωση χλωρίου μεταξύ 0.2 και 0.5 mg/l. Παρ'όλα αυτά, έχει παρατηρηθεί ότι η *Legionella* spp. ανακτάται εάν η απολύμανση δεν είναι συνεχής. Είναι σημαντικό, η απολύμανση να διατηρείται σε λογικά πλαίσια ώστε να μην τίθεται σε κίνδυνο η υγεία των ανθρώπων εξαιτίας υπερβολικής προσθήκης παραγώγων χλωρίου. Μελέτες δείχνουν ότι, επίπεδα ψευδαργύρου κάτω από 100μg/l και επίπεδα χαλκού πάνω από 50μg/l, αναστέλλουν την ανάπτυξη της *Legionella* spp. σε συστήματα υδραυλικών εγκαταστάσεων^{10,17}.

Η θερμοκρασία του νερού είναι ένα σημαντικό στοιχείο των στρατηγικών ελέγχου. Όπου είναι δυνατόν, οι θερμοκρασίες του νερού πρέπει να διατηρούνται εκτός του εύρους των 25-50°C. Σε συστήματα ζεστού νερού, κρίνεται αναγκαίο, οι αποθήκες αυτού να διατηρούνται πάνω από τους 55°C και παρόμοιες θερμοκρασίες σε όλες τις σχετικές σωληνώσεις αποτρέπουν την ανάπτυξη του οργανισμού. Ωστόσο, η διατήρηση θερμοκρασιών ζεστού νερού άνω των 50°C ενδέχεται να αποτελεί κίνδυνο εγκαυμάτων για μικρά παιδιά, ηλικιωμένους και άλλες ευάλωτες ομάδες. Όταν τα συστήματα διανομής ζεστού ή κρύου νερού δεν μπορούν να διατηρηθούν εκτός της κλίμακας των 25-50°C, απαιτείται μεγαλύτερη προσοχή στην απολύμανση καθώς και στρατηγικές που αποσκοπούν στον περιορισμό της ανάπτυξης των βιοφίλμ¹⁸. Η συσσώρευση λάσπης, σκουριάς, φυκιών ή υπολειμμάτων λάσπης στα

συστήματα διανομής νερού ευνοεί την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Το ίδιο αποτέλεσμα επιφέρει και το στάσιμο νερό. Τα συστήματα που διατηρούνται καθαρά και χωρίς στάσιμα νερά είναι λιγότερο πιθανό να ευνοήσουν την υπερβολική ανάπτυξη της *Legionella* spp. Σημαντική επίσης είναι η επιλογή υδραυλικών υλικών που δεν υποστηρίζουν την ανάπτυξη μικροβίων και την ανάπτυξη βιοφίλμ. Η λεγιονέλλωση είναι ένα σημαντικό πρόβλημα δημόσιας υγείας στις Ηνωμένες Πολιτείες και σε άλλες χώρες και οι κάτοικοι των μονάδων μακροχρόνιας περίθαλψης διατρέχουν μεγαλύτερο κίνδυνο για τη Νόσο των Λεγεωνάριων από ό,τι ο γενικός πληθυσμός¹⁴. Πολλές μελέτες έχουν γίνει για το συσχετισμό της ποιότητας του πόσιμου νερού στους χώρους εργασίας και την εμφάνιση κρουσμάτων της νόσου⁹. Ιδιαίτερη σημασία δίνεται σε υπηρεσίες υγείας όπως τα νοσοκομεία διότι η πολυπλοκότητα των συστημάτων ύδρευσης των νοσοκομείων και η ευπάθεια των νοσηλευόμενων ασθενών (πχ: ασθενείς με αναπνευστικά προβλήματα) αυξάνει τον κίνδυνο μετάδοσης της λεγιονέλλας⁸. Τέλος, εστιάζεται η προσοχή και στα επιβατηγά πλοία καθώς κρούσματα της νόσου έχουν εμφανιστεί κατά τη διάρκεια ταξιδιών και αλλαγής χωρών^{9,11}.

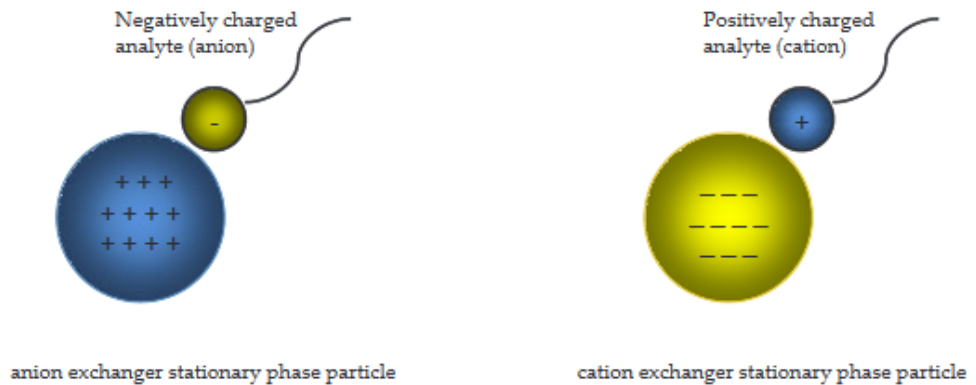
1.3 Αναλυτικές τεχνικές χημικής ανάλυσης πόσιμου ύδατος

Στην ενότητα αυτή γίνεται αναφορά στις τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για τον ποσοτικό προσδιορισμό των μετάλλων στα δείγματα πόσιμου νερού.

1.3.1 Ιοντική χρωματογραφία

Η *χρωματογραφία ιονανταλλαγής* (ion exchange chromatography, IC), η οποία συχνά αναφέρεται και ως *ιοντική χρωματογραφία* (ion chromatography) κατατάσσεται στις σύγχρονες και αποδοτικές τεχνικές διαχωρισμού και προσδιορισμού ιόντων, που βασίζονται σε ιονανταλλακτικές ρητίνες. Η ιοντική χρωματογραφία αναπτύχθηκε στα μέσα της δεκαετίας του 1970, όταν διαπιστώθηκε, ότι διάφορα ανιόντα ή κατιόντα μπορούν να διαχωρισθούν εύκολα σε στήλες HPLC με υλικά πλήρωσης ανιοντικές ή κατιοντικές ρητίνες¹⁹. Στην αρχή η ανίχνευση γινόταν με μέτρηση της αγωγιμότητας των εκλουσμάτων, ενώ σήμερα υπάρχουν και άλλου τύπου ανιχνευτές ιοντικής χρωματογραφίας¹⁹. Οι κατιοντικές ρητίνες χρησιμοποιούνται για διαχωρισμό κατιόντων (είναι δηλαδή αρνητικά φορτισμένες) ενώ οι ανιοντικές ρητίνες χρησιμοποιούνται για διαχωρισμό ανιόντων (είναι δηλαδή θετικά φορτισμένες).

- Στη χρωματογραφία ιονανταλλαγής, η κατακράτηση βασίζεται στην έλξη μεταξύ των ιόντων του προς διαχωρισμό διαλύματος και των φορτισμένων σωματιδίων της στατικής φάσης^{20,21}.

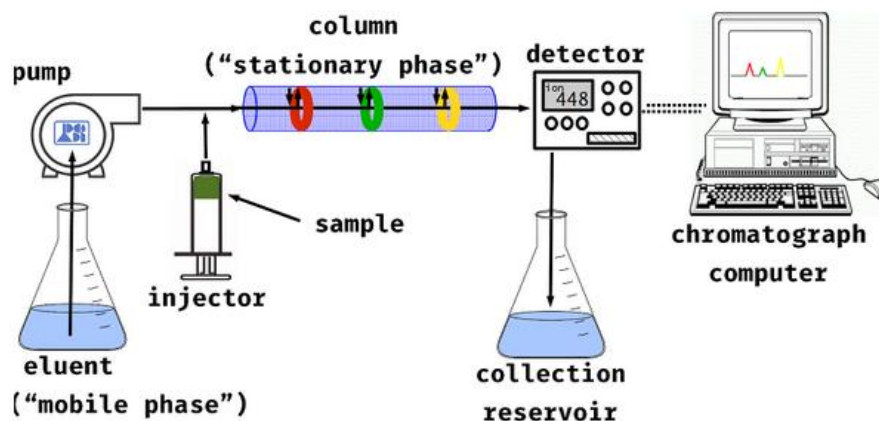


Εικόνα 1.26: Λειτουργία ιοντικής χρωματογραφίας²²

- Οι ιονανταλλακτικές στήλες χαρακτηρίζονται από την παρουσία φορτισμένων ομάδων ομοιοπολικά προσδεδεμένων στη στατική φάση.

Ένα τυπικό σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας (εικόνα 1.31) αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα²²:

- Τα δοχεία παροχής κινητής φάσης: η σύσταση της οποίας μπορεί να είναι σταθερή (ισοκρατική έκλουση) ή μεταβαλλόμενη (βαθμιδωτή έκλουση) κατά τη διάρκεια του χρωματογραφικού διαχωρισμού.
- Την αντλία: η οποία καθορίζει τη ροή της κινητής φάσης με την παλινδρομική κίνηση ενός ή δύο πιστονίων, τα οποία τοποθετούνται σε σειρά ή παράλληλα.
- Το σύστημα εισαγωγής δείγματος: το οποίο αποτελείται από βρόχο καθορισμένου όγκου και μπορεί να συνοδεύεται από σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας.
- Την αναλυτική στήλη: η οποία είναι υπεύθυνη για το χρωματογραφικό διαχωρισμό και συνήθως έχει ως υλικό στήριξης συμπολυμερές στυρενίου/ διβινυλοβενζολίου με κάποιο ποσοστό σταυροδεσμών ή πηκτή διοξειδίου του πυριτίου (silica gel), όπου στην περίπτωση του ιονανταλλακτικού μηχανισμού το υλικό στήριξης έχει τροποποιηθεί χημικώς με την προσθήκη δραστικών ιονανταλλακτικών ομάδων .
- Το σύστημα καταστολής: το οποίο μειώνει με χημικό, ηλεκτροχημικό ή ηλεκτρονικό τρόπο την αγωγιμότητα υποβάθρου και επομένως τοποθετείται, χωρίς να είναι πάντα απαραίτητο, μόνο στην περίπτωση που ο ανιχνευτής είναι αγωγιμομετρικός.
- Τον ανιχνευτή
- Το σύστημα ελέγχου: το λογισμικό επεξεργασίας και τη μονάδα αποθήκευσης των δεδομένων.



Εικόνα 1.27 : Σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας

Πηγή: https://www.process-sciences.com/Ion_Chromatography_Services

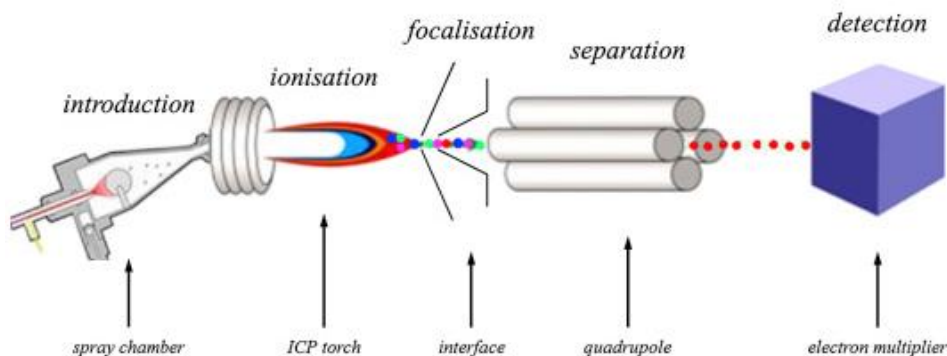
Η ιοντική χρωματογραφία χρησιμοποιείται ευρέως για τον προσδιορισμό ιχνοποσοτήτων ανιόντων (μπορούν να προσδιοριστούν περισσότερα από 60 είδη) και κατιόντων (μπορούν να προσδιοριστούν περισσότερα από 30 είδη) σε μια ποικιλία δειγμάτων, όπως ύδατα, εκχυλίσματα εδαφών, τρόφιμα, περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα κλπ²³. Στην παρούσα εργασία, η ιοντική χρωματογραφία χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό νατρίου, καλίου, ασβεστίου και μαγνησίου και γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα της τεχνικής ICP-MS (ενότητα 3.2).

1.3.2 Ανάπτυξη συστήματος φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) - Αρχές λειτουργίας των επιμέρους τμημάτων

Η διαδικασία της ανάλυσης μέσω ICP-MS που εφαρμόζεται στη συγκεκριμένη έρευνα περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα 2.5.4. Πρόκειται για μία μέθοδο που εφαρμόστηκε με σκοπό τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό μετάλλων σε δείγματα πόσιμου νερού. Η μέθοδος αυτή προσαρμόστηκε και χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της πολυστοιχειακής ανάλυσης της παρούσας εργασίας.

Φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS)

Το φασματόμετρο που χρησιμοποιείται με σκοπό τον προσδιορισμό των μετάλλων στα δείγματα πόσιμου νερού είναι το φασματόμετρο μάζας NexION 350X ICP-MS με χρήση του λογισμικού Syngistix, της εταιρείας Perkin Elmer²⁴. Στην Εικόνα 1.31, παρουσιάζεται η ολοκληρωμένη διάταξη του συστήματος ICP-MS.



Εικόνα 1.28 : Δομή του ICP-MS²⁵

Αρχικά, το δείγμα μέσω της ροής αερίου Αργού (Ar) φτάνει στην άκρη του εκνεφωτή, που βρίσκεται προσαρμοσμένος εντός του κυκλικού θαλάμου εκνέφωσης. Μετατρέπεται σε αερόλυμα και εισέρχεται τελικά στο φασματομέτρο μάζας όπου θα ατομοποιηθεί στο πλάσμα Αργού (Ar). Με αυτό τον τρόπο, παράγονται μονοφορτισμένα ατομικά ιόντα τα οποία κατευθύνονται σε ένα τετράπολο. Το τετράπολο αυτό σκανάρει το εύρος μαζών και επιτρέπει μόνο ιόντα συγκεκριμένου λόγου μάζας προς φορτίο m/z να συνεχίσουν προς τον ανιχνευτή, που βρίσκεται ένας ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής²⁶. Τα δεδομένα που λαμβάνονται κατά την ανάλυση επεξεργάζονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή, με τη χρήση του λογισμικού Syngistix.

1.4 Σκοπός της εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η ανάπτυξη μιας αναλυτικής τεχνικής υψηλής απόδοσης, κατάλληλη για τον προσδιορισμό μετάλλων σε δείγματα πόσιμου νερού. Η εργασία στοχεύει τόσο στην ποιοτική αλλά και στην ποσοτική διερεύνηση του επιπέδου διαφόρων μετάλλων σε δείγματα πόσιμου ύδατος προερχόμενα από ξενοδοχεία, νοσοκομεία και επιβατηγά πλοία της Κρήτης. Η μέθοδος που στήθηκε περιλαμβάνει τη χρήση φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) καθώς και χρήση της μεθόδου μέτρησης αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων. Συγκεκριμένα, γίνεται μέτρηση της αγωγιμότητας κάθε δείγματος και στη συνέχεια πραγματοποιείται πολυστοιχειακή ανάλυση μέσω φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS). Μέσω αυτής της προσέγγισης εξασφαλίζεται μία γρήγορη και αξιόπιστη πολυστοιχειακή ανάλυση, με ταυτόχρονη παρακολούθηση όλων των επιθυμητών μετάλλων (Ag, Al, Mn, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Tl, U, Zn, Fe). Από τα δεδομένα που προκύπτουν από την ανάλυση με τη χρήση ICP-MS, εξάγονται συμπεράσματα σχετικά με την ποιότητα του νερού κάθε μονάδας που μελετήθηκε και συσχετίζονται με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Τέλος, γίνεται χρήση της ιοντικής χρωματογραφίας για τον ποσοτικό προσδιορισμό νατρίου, καλίου, ασβεστίου και μαγνησίου και γίνεται σύγκριση με τα αποτελέσματα της τεχνικής ICP-MS.

Η παρούσα εργασία, πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο ερευνητικού προγράμματος στο οποίο συμμετείχαν οι ακόλουθοι φορείς σύμπραξης:

- ΑΘΗΝΑ ΕΡΓΑΝΗ Α.Ε (χρηματοδότηση του έργου)

- ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ–Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (ΕΠΕΧΗΔΙ)
- ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ–Τμήμα Ιατρικής
- ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ, Τομέας Επιστήμης και Τεχνολογίας Τροφίμων, Τμήμα Γεωπονίας

Το βασικό αντικείμενο του ερευνητικού έργου είναι:

- Η μελέτη του παθογόνου *Legionella* στα συστήματα νερού (ΣΝ) ξενοδοχείων της Κρήτης.
- Η καταγραφή μηχανικών, φυσικοχημικών και βιολογικών χαρακτηριστικών των ΣΝ που μπορεί να επιδρούν στην παρουσία και ανάπτυξη της *Legionella*.
- Η ανάπτυξη μαθηματικών μοντέλων πρόβλεψης σχηματισμού και αδρανοποίησης βιοϋμενίων της *Legionella* και μοντέλου επικινδυνότητας της *Legionella* στα ΣΝ.
- Η ανάπτυξη ενός ολοκληρωμένου προληπτικού συστήματος για το δραστικό έλεγχο της *Legionella*.

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ II - Πειραματικό μέρος

2.1 Αντιδραστήρια

- Υπερκάθαρο νερό (18.2 ΜΩ·cm)
- Πυκνό νιτρικό οξύ HNO₃ (>68%) πυκνότητας $d = 1.42\text{g/ml}$ (Fisher Chemical)
- Πρότυπα μονοστοιχειακά διαλύματα

Στον παρακάτω πίνακα, καταγράφεται το stock των μονοστοιχειακών προτύπων διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων:

Πίνακας 2.1: Καταγραφή των προτύπων διαλυμάτων των στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν.

Πρότυπα μονοστοιχειακά διαλύματα	Συγκέντρωση (ppm)	Απόκλιση (\pm $\mu\text{g/ml}$)	Μήτρα δ/των
Βηρύλλιο (Be)	10.000	30	4% HNO ₃
Αργίλιο (Al)	10.000	30	4% HNO ₃
Βανάδιο (V)	5.000	15	4% HNO ₃
Χρώμιο (Cr)	10.000	30	4% HNO ₃
Μαγγάνιο (Mn)	10.000	30	4% HNO ₃
Κοβάλτιο (Co)	10.000	30	4% HNO ₃
Νικέλιο (Ni)	10.000	30	4% HNO ₃
Χαλκός (Cu)	10.000	30	4% HNO ₃
Ψευδάργυρος (Zn)	10.000	30	4% HNO ₃
Αρσενικό (As)	10.000	30	4% HNO ₃
Σελήνιο (Se)	1.000	30	4% HNO ₃
Μολυβδαίνιο (Mo)	10.000	30	4% HNO ₃ + 2% HF
Άργυρος (Ag)	10.000	30	4% HNO ₃
Κάδμιο (Cd)	10.000	30	4% HNO ₃
Βάριο (Ba)	10.000	30	4% HNO ₃
Θάλλιο (Tl)	10.000	30	4% HNO ₃
Μόλυβδος (Pb)	10.000	30	4% HNO ₃
Ουράνιο (U)	10.000	30	4% HNO ₃
Σίδηρος (Fe)	10.000	30	4% HNO ₃
Νάτριο (Na)	10.000	30	1% HNO ₃
Κάλιο (K)	10.000	30	1% HNO ₃
Μαγνήσιο (Mg)	10.000	30	4% HNO ₃
Ασβέστιο (Ca)	10.000	30	4% HNO ₃

2.2 Οργανολογία –Εργαστηριακός εξοπλισμός

- NexION 350XICP-MS με χρήση του λογισμικού Syngistix (PerkinElmer)
- Γυάλινος ομόκεντρος πνευματικός εκνεφωτής Type C (Meinhard)
- Κυκλωνικός θάλαμος εκνέφωσης (Meinhard)
- Αναλυτικός ζυγός (resolution: 0.1 mg, linearity: ± 0.2 mg, KernABT Sigma-Aldrich)
- Φιάλη αργού (Ar) υπό πίεση
- Πιπέτες Pasteur 1 ml
- Πιπέτες ρυθμιζόμενου όγκου Gilson (10-100 μl , 100-1000 μl , 1-5 ml)
- Πλαστικά falcon των 15 ml (120*17mm) και των 50 ml (115*28mm)
- Microtube 1.5 ml

2.3 Δειγματοληψία – Συντήρηση δειγμάτων

Τα δείγματα πόσιμου ύδατος προερχόμενα από ξενοδοχεία, νοσοκομεία και επιβατηγά πλοία της Κρήτης αποκτήθηκαν στα πλαίσια συνεργασίας του εργαστηρίου Ειδοταυτοποίησης Στοιχείων και Ιόντων του Τμήματος Χημείας, στο

οποίο εκπονήθηκε η παρούσα εργασία, με το εργαστήριο Κλινικής Μικροβιολογίας και Μικροβιακής Παθογένεσης του Τμήματος Ιατρικής του Πανεπιστημίου Κρήτης. Σύμφωνα με το πρωτόκολλο που εφαρμόστηκε στην εργασία αυτή, συλλέχθηκαν δείγματα νερού από 30 ξενοδοχεία, 2 επιβατηγά πλοία και 4 νοσοκομεία της Κρήτης. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε χρονική διάρκεια ενός έτους (07/2018-07/2019). Ποσότητες των δειγμάτων νερού, παραχωρήθηκαν για τους σκοπούς της παρούσας εργασίας, από το εργαστήριο Κλινικής Μικροβιολογίας και Μικροβιακής Παθογένεσης του Τμήματος Ιατρικής του Πανεπιστημίου Κρήτης. Το αναλυτικό πρωτόκολλο της δειγματοληψίας ακολουθεί τις οδηγίες που προβλέπονται από το ΦΕΚ (Τεύχος Β' 3282/19.09.2017) και αναφέρεται στη βιβλιογραφία²⁷. Η παραλαβή των δειγμάτων έγινε σε πλαστικά αποστειρωμένα δοχεία των 250 ml με διπλό πώμα για αποφυγή επιμολύνσεων. Η συντήρηση των δειγμάτων πραγματοποιείται σε θάλαμο σταθερής θερμοκρασίας (8°C). Τα προς ανάλυση δείγματα, παραμένουν εκτός του θαλάμου ψύξης έως ότου αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου (25°C). Μετά το πέρας της ανάλυσης, τα δείγματα επανατοποθετούνται στο θάλαμο σταθερής θερμοκρασίας για συντήρηση και αποθήκευση.

2.4 Μέτρα προστασίας και εργαστηριακής ασφάλειας κατά την διαχείριση και ανάλυση των δειγμάτων

Για την διασφάλιση της ομαλής διεξαγωγής των πειραματικών αναλύσεων στα πλαίσια της δεδομένης εργασίας, ελήφθησαν τα απαραίτητα μέτρα προστασίας. Η κατεργασία πυκνού νιτρικού οξέος γίνεται σε απαγωγό και σχετικά με τα προσωπικά μέτρα ασφαλείας, κρίνεται απαραίτητη η χρήση εργαστηριακής ποδιάς, γαντιών αλλά και προστατευτικών γυαλιών. Οι αραιώσεις πυκνού νιτρικού οξέος γίνονται με προσθήκη οξέος σε νερό και ποτέ αντίστροφα. Μετά το πέρας της ανάλυσης, ο πάγκος εργασίας και τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν, αφήνονται καθαρά για επόμενη χρήση. Τα απόβλητα που προκύπτουν από την ανάλυση συλλέγονται και απορρίπτονται στα υδατικά απόβλητα αραιού νιτρικού οξέος του εργαστηρίου, όπου αποθηκεύονται μέχρι την παραλαβή τους από ειδικούς φορείς.

2.5 Ανάπτυξη μεθόδου για την ανάλυση των δειγμάτων νερού μέσω ICP-MS

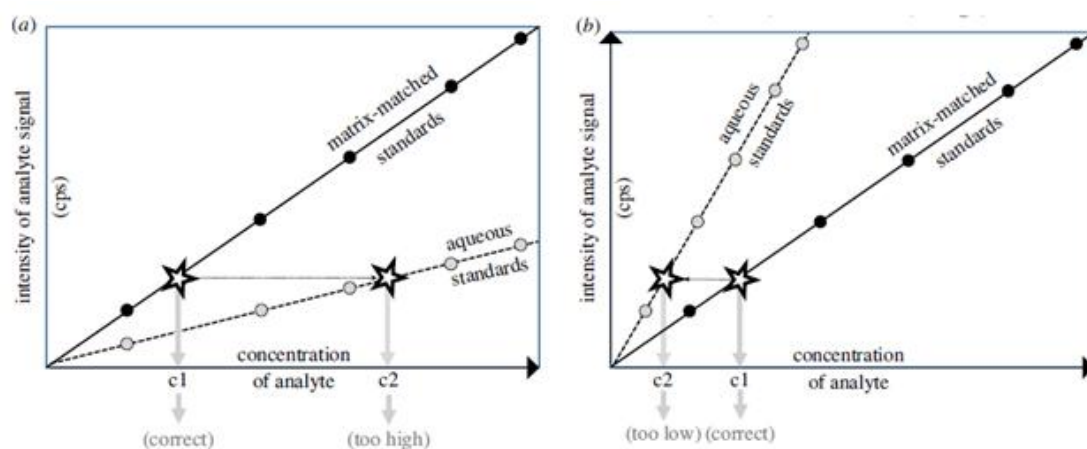
2.5.1 Βαθμονόμηση και εσωτερικό πρότυπο

Για τον προσδιορισμό των ακριβών συγκεντρώσεων των αναλυτών στα δείγματα που μελετώνται, μπορούν να εφαρμοστούν ποικίλες μέθοδοι βαθμονόμησης, όπως:

- Εξωτερική βαθμονόμηση με ή χωρίς εσωτερικό πρότυπο
- Μέθοδος γνωστής προσθήκης
- Μέθοδος ισοτοπικής αραιώσης

Απαιτούνται πρότυπα διαλύματα για τη δημιουργία πολλών σημείων σε μία πρότυπη καμπύλη, τα οποία περικλείουν το προβλεπόμενο εύρος συγκεντρώσεων της αναλυόμενης ουσίας στα δείγματα. Ο ρόλος ενός προτύπου διαλύματος είναι ο προσδιορισμός μιας μαθηματικής σχέσης μεταξύ των επιλεγμένων εντάσεων σήματος (counts per second, cps) και της συγκέντρωσης αναλυόμενης ουσίας εντός του εύρους συγκεντρώσεων που αφορούν την ανάλυση²⁶.

Η εξωτερική μέθοδος βαθμονόμησης (external calibration) βασίζεται στην παρασκευή προτύπων διαλυμάτων τα οποία περιέχουν γνωστές ποσότητες των στοιχείων που πρόκειται να μελετηθούν. Αυτά αναλύονται με τον ίδιο τρόπο που αναλύονται και τα δείγματα και καταγράφονται οι εντάσεις των ιόντων. Οι εντάσεις σήματος μπορούν να συσχετισθούν με τις γνωστές συγκεντρώσεις των προτύπων και να χρησιμοποιηθούν για περαιτέρω ποσοτικοποίηση. Η μέθοδος αυτή είναι η πιο δημοφιλής για πολυστοιχειακές αναλύσεις μέσω ICP-MS σε σχέση με τις άλλες δύο μεθόδους διότι είναι λιγότερο χρονοβόρα²⁸. Χρησιμοποιείται ευρέως για την ανάλυση δειγμάτων για τα οποία οι επιδράσεις της μήτρας θεωρούνται αμελητέες. Ωστόσο, σε ορισμένες περιπτώσεις η μήτρα του δείγματος μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης, παρεμποδίζοντας έτσι την ακρίβεια των αποτελεσμάτων (εικόνα 2.1).



Εικόνα 2.1: α) Καμπύλη βαθμονόμησης με αύξηση της έντασης του σήματος λόγω φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων. β) Καμπύλη βαθμονόμησης με μείωση της έντασης του σήματος λόγω μειωμένης ανάκτησης κατά την επεξεργασία του δείγματος²⁹.

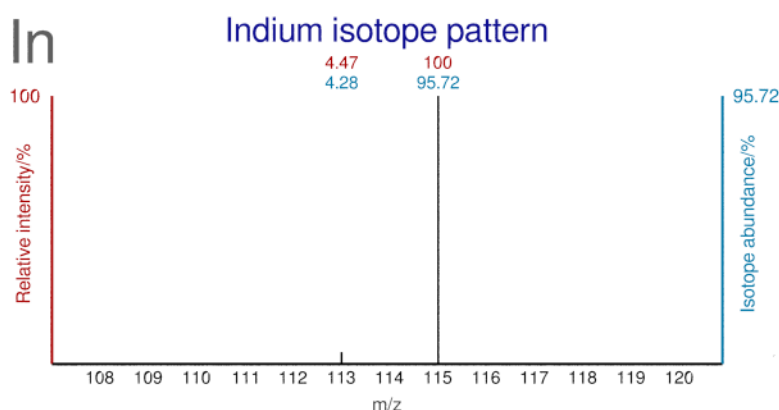
Αυτή η μέθοδος βαθμονόμησης απαιτεί τη χρήση ενός τυφλού διαλύματος (blank) και μιας σειράς προτύπων διαλυμάτων (που συχνά παρασκευάζονται σε 2% HNO₃). Το blank πρέπει να έχει την ίδια περιεκτικότητα σε εσωτερικό πρότυπο και την ίδια περιεκτικότητα σε οξύ με τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση. Κατ' αυτόν τον τρόπο, λαμβάνεται η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης η οποία είναι γραμμική συνάρτηση του σήματος έναντι της συγκέντρωσης του blank και των προτύπων. Στη συνέχεια, χρησιμοποιείται για τη μετατροπή των εντάσεων του σήματος της αναλυόμενης ουσίας, που καταγράφεται στα υπό μελέτη δείγματα, σε τιμές συγκέντρωσης.

Η εξωτερική βαθμονόμηση (που επιλέχθηκε για την παρούσα εργασία) χρησιμοποιείται ευρέως στις αναλύσεις μέσω ICP-MS, ως επί το πλείστον για την αντιστάθμιση των φυσικών παρεμποδίσεων, για τη διόρθωση των μεταβολών στην απόκριση οργάνου καθώς προχωρά η ανάλυση (μετατόπιση σήματος) και για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων του υπό μελέτη αναλύτη στα εξεταζόμενα δείγματα³⁰. Ως εσωτερικό πρότυπο (internal standard, IS) χαρακτηρίζεται το επιλεγμένο ισότοπο του στοιχείου που προστίθεται στο τυφλό, στα πρότυπα και στα εξεταζόμενα δείγματα σε καθορισμένες συγκεντρώσεις. Η συγκέντρωση ενός εσωτερικού προτύπου πρέπει να είναι η ίδια σε όλα τα παραπάνω διαλύματα που

εμπλέκονται στην αναλυτική διαδικασία (δηλαδή στο τυφλό, στα πρότυπα και στα δείγματα) για να είναι δυνατή η αποτελεσματική διόρθωση των επιδράσεων της μήτρας και των διακυμάνσεων του σήματος. Το στοιχείο που επιλέγεται ως εσωτερικό πρότυπο πρέπει να πληροί τις παρακάτω προϋποθέσεις^{29,31}:

- Να μην υπάρχει στα δείγματα.
- Να μην είναι στοιχείο που αποτελεί ρύπο για το περιβάλλον.
- Να μην παρουσιάζει ισοβαρικές παρεμποδίσεις με τον αναλύτη (ή τους αναλύτες) και τη μήτρα των δειγμάτων.
- Η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου θα πρέπει να είναι αμελητέα σε σχέση με τα δείγματα (ή τα πρότυπα αντίστοιχα).
- Το δυναμικό πρώτου ιοντισμού του στοιχείου που χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πλησιέστερο προς εκείνο του αναλύτη.
- Κατά την ανάλυση μίας ομάδας στοιχείων με ένα ευρύ φάσμα μαζών, κρίνεται σκόπιμο να χρησιμοποιούνται αρκετά εσωτερικά πρότυπα με κοντινό εύρος μαζών (π.χ. Be, In και Bi). Με αυτό τον τρόπο, ένα εσωτερικό πρότυπο μικρής μάζας ομαδοποιείται με τους αναλύτες που έχουν παραπλήσια μάζα με αυτό κ.ο.κ. και βελτιστοποιείται η αναλυτική διαδικασία.

Τα ευρέως χρησιμοποιούμενα εσωτερικά πρότυπα είναι: ${}^6\text{Li}$, ${}^{45}\text{Sc}$, ${}^{89}\text{Y}$, ${}^{103}\text{Rh}$, ${}^{115}\text{In}$, ${}^{159}\text{Tb}$, ${}^{165}\text{Ho}$ και ${}^{209}\text{Bi}$. Στην παρούσα εργασία, ως εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιείται το ${}^{115}\text{In}$. Το Ίνδιο (In) αποτελεί στοιχείο του τομέα p του περιοδικού πίνακα, της $13^{\text{ης}}$ ομάδας (ή IIIA) και $5^{\text{ης}}$ περιόδου, με σχετική ατομική μάζα $A_r=114.82$ Da και ανήκει στην κατηγορία των στοιχείων μετάπτωσης. Έχει ατομικό αριθμό $Z=49$ και ηλεκτρονιακή διαμόρφωση: $[\text{Kr}] 4d^{10}5s^25p^1$. Διαθέτει δύο ισότοπα: ${}^{113}\text{In}$ (4.28% της φυσικής αφθονίας) και ${}^{115}\text{In}$ (95.72 % της φυσικής αφθονίας)^{1,2}.



Εικόνα 2.2: Ισοτοπικές αφθονίες για το Ίνδιο (In).

Πηγή: <https://www.webelements.com/indium/>

2.5.2 Προετοιμασία προτύπων διαλυμάτων

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος εξωτερικής βαθμονόμησης με τη χρήση εξωτερικών προτύπων, προκειμένου να επιτευχθεί η ποσοτικοποίηση των στοιχείων που αναφέρονται στον Πίνακα 2.1 στα δείγματα νερού³². Για τον σκοπό αυτό, παρασκευάστηκαν πρότυπα πολυστοιχειακά διαλύματα (Std) διαφορετικών

συγκεντρώσεων με σκοπό την κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης για κάθε στοιχείο ξεχωριστά. Οι καμπύλες βαθμονόμησης για κάθε στοιχείο υπάρχουν στο Παράρτημα Ι, στο τέλος της εργασίας. Οι συγκεντρώσεις του κάθε στοιχείου στα πρότυπα διαλύματα καθορίστηκαν βάσει του προτεινόμενου πρωτοκόλλου από την εταιρεία κατασκευής του οργάνου³². Για την παρασκευή των διαλυμάτων αυτών χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης στοιχείων (μονοστοιχειακά πρότυπα, single element standards) τα οποία έπειτα από κατάλληλες αραιώσεις, έφτασαν στις επιθυμητές για κάθε στοιχείο συγκεντρώσεις. Στον πίνακα 2.2, καταγράφεται η συγκέντρωση του κάθε στοιχείου σε καθένα από τα πέντε πρότυπα πολυστοιχειακά διαλύματα (Std1, Std2, Std3, Std4, Std5) που παρασκευάστηκαν.

Πίνακας 2.2: Πίνακας συγκεντρώσεων των πέντε πολυστοιχειακών προτύπων διαλυμάτων

Στοιχεία	Standard 1 (ppb ή μgr/l)	Standard 2 (ppb ή μgr/l)	Standard 3 (ppb ή μgr/l)	Standard 4 (ppb ή μgr/l)	Standard 5 (ppb ή μgr/l)
Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As,	1	10	50	100	500
Se, Mo, Ag, Cd, Ba, Tl, Pb, U, Fe					
Na, K, Mg, Ca	100	1.000	5.000	10.000	50.000

Τα πρότυπα πολυστοιχειακά διαλύματα παρασκευάζονται εκ νέου για κάθε μέρα ανάλυσης, μετά από διαδοχικές αραιώσεις πυκνών stock διαλυμάτων και αναλύονται πριν από την ανάλυση των δειγμάτων νερού άγνωστης συγκέντρωσης με το όργανο ICP-MS, χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο ανάλυσης.

Για την παρασκευή των προτύπων διαλυμάτων, ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία:

- Παρασκευή ενδιάμεσου 100 ppm (σε τελικό όγκο 10 ml από το αρχικό stock των στοιχείων που αναφέρθηκαν στον Πίνακα 2.1 εκτός των στοιχείων Na, K, Mg, Ca):

- Για τα στοιχεία που στο αρχικό stock έχουν συγκέντρωση 10.000 ppm απαιτείται η αραιώση:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$$\rightarrow 10.000 \text{ ppm} * x = 100 \text{ ppm} * 10 \text{ ml}$$

$$\rightarrow x = 0.1 \text{ ml ή } 100 \text{ μlt από το κάθε στοιχείο σε } 4\% \text{ HNO}_3$$

- Για το βανάδιο (V) που στο αρχικό stock έχει συγκέντρωση 5.000 ppm απαιτείται η αραιώση:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$$\rightarrow 5000 \text{ ppm} * y = 100 \text{ ppm} * 10 \text{ ml}$$

$$\rightarrow x = 0.2 \text{ ml ή } 200 \text{ μlt από το V } 5000 \text{ ppm σε } 4\% \text{ HNO}_3$$

- Για το Σελήνιο (Se) που στο αρχικό stock έχει συγκέντρωση 1.000 ppm απαιτείται η αραιώση:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$$\rightarrow 1000 \text{ ppm} * z = 100 \text{ ppm} * 10 \text{ ml}$$

$$\rightarrow x = 1 \text{ ml ή } 1000 \text{ } \mu\text{lt από το Se } 1000 \text{ ppm σε } 4\% \text{ HNO}_3$$

Με δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν, διαπιστώθηκε ότι ο Άργυρος (Ag) δημιουργεί λευκό θόλωμα στα πολυστοιχειακά διαλύματα, οπότε επιλέχθηκε η παρακάτω μέθοδος για την παρασκευή ενδιάμεσων 100 ppm σε διαλύτη 4% HNO₃ με τελικό όγκο 10 ml:

Διάλυμα O₁ (100 ppm σε διαλύτη 4% HNO₃ με τελικό όγκο 10 ml):

Το διάλυμα αυτό αποτελείται από τα στοιχεία Be, Al, V, Cr, Mn, Co, Ni και διαλύτη 4% HNO₃ και έχει την ακόλουθη σύσταση:

Πίνακας 2.3: Σύσταση διαλύματος O₁

Στοιχείο	Όγκος
Be	100 μl ή 0.1 ml
Al	100 μl ή 0.1 ml
V	200 μl ή 0.2ml
Cr	100 μl ή 0.1 ml
Mn	100 μl ή 0.1 ml
Co	100 μl ή 0.1 ml
Ni	100 μl ή 0.1 ml

Για την πυκνότητα του διαλύματος HNO₃ 4% ισχύει:

$$d_{\text{HNO}_3} = 1.01 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

Άρα για όγκο διαλύματος O₁ 10 ml απαιτείται ποσότητα:

$$9.2 \text{ ml } \delta/\text{τος HNO}_3 \text{ } 4\% * 1.01 \text{ gr/ml} = 9.292 \text{ gr}$$

Για τη μάζα του διαλύματος O₁ ισχύει :

$$m_{O_1} = 10.05 \text{ gr}$$

Διάλυμα O₂ (100 ppm σε διαλύτη 4% HNO₃ με τελικό όγκο 10 ml) :

Το διάλυμα αυτό αποτελείται από τα στοιχεία Cu, Zn, As, Se, Cd και διαλύτη 4% HNO₃ και έχει την ακόλουθη σύσταση:

Πίνακας 2.4: Σύσταση διαλύματος O₂

Στοιχείο	Όγκος
Cu	100 μl ή 0.1 ml
Zn	100 μl ή 0.1 ml

As	100 μl ή 0.1 ml
Se	1000 μl ή 1 ml
Cd	100 μl ή 0.1 ml

Για την πυκνότητα του διαλύματος HNO₃ 4% ισχύει:

$$d_{HNO_3\ 4\%} = 1.01 \frac{gr}{ml}$$

Άρα για όγκο διαλύματος O₂ 10 ml απαιτείται ποσότητα:

$$8.6ml \text{ δ/τος } HNO_3\ 4\% * 1.01 \text{ gr/ml} = 8.686 \text{ gr}$$

Για τη μάζα του διαλύματος O₂ ισχύει :

$$m_{O_2} = 10.10 \text{ gr}$$

Διάλυμα O₃ (100 ppm σε διαλύτη 4% HNO₃ με τελικό όγκο 10 ml) :

Το διάλυμα αυτό αποτελείται από τα στοιχεία Ba, Tl, Pb, U, Fe και διαλύτη 4% HNO₃ και έχει την ακόλουθη σύσταση:

Πίνακας 2.5: Σύσταση διαλύματος O₃

Στοιχείο	Όγκος
Ba	100 μl ή 0.1 ml
Tl	100 μl ή 0.1 ml
Pb	100 μl ή 0.1 ml
U	100 μl ή 0.1 ml
Fe	100 μl ή 0.1 ml

Για την πυκνότητα του διαλύματος HNO₃ 4% ισχύει:

$$d_{HNO_3\ 4\%} = 1.01 \frac{gr}{ml}$$

Άρα για όγκο διαλύματος O₃ 10 ml απαιτείται ποσότητα:

$$9.5 \text{ ml δ/τος } HNO_3\ 4\% * 1.01 \text{ gr/ml} = 9.595 \text{ gr}$$

Για τη μάζα του διαλύματος O₃ ισχύει :

$$m_{O_3} = 10.03 \text{ gr}$$

Διάλυμα Mo (100 ppm σε διαλύτη 4% HNO₃ με τελικό όγκο 10 ml) :

Το διάλυμα αυτό αποτελείται μόνο από το στοιχείο Mo και διαλύτη 4% HNO₃, διότι διαφέρει η μήτρα του αρχικού stock (4% HNO₃ + 2% HF), όπως αναφέρεται στον Πίνακα 2.1, σε σχέση με τα άλλα μονοστοιχειακά πρότυπα. Η σύστασή του είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 2.6 : Σύσταση διαλύματος Mo

Στοιχείο	Όγκος
Mo	100 μl ή 0.1 ml

Για την πυκνότητα του διαλύματος HNO₃ 4% ισχύει:

$$d_{HNO_3\ 4\%} = 1.01 \frac{gr}{ml}$$

Άρα για όγκο διαλύματος Mo 10 ml απαιτείται ποσότητα:

$$9.9\ ml\ \delta/\tau\oslash\ HNO_3\ 4\% * 1.01\ gr/ml = 9.999\ gr$$

Για τη μάζα του διαλύματος Mo ισχύει :

$$m_{Mo} = 10.00\ gr$$

Διάλυμα Ag (100 ppm σε διαλύτη 4% HNO₃ με τελικό όγκο 10 ml) :

Το διάλυμα αυτό αποτελείται μόνο από το στοιχείο Ag και διαλύτη 4% HNO₃ λόγω του λευκού θολώματος που παρατηρήθηκε ότι δημιουργεί η παρουσία του Αργύρου. Η σύστασή του είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 2.7: Σύσταση διαλύματος Ag

Στοιχείο	Όγκος
Ag	100 μl ή 0.1 ml

Για την πυκνότητα του διαλύματος HNO₃ 4% ισχύει:

$$d_{HNO_3\ 4\%} = 1.01 \frac{gr}{ml}$$

Άρα για όγκο διαλύματος Ag 10 ml απαιτείται ποσότητα:

$$9.9\ ml\ \delta/\tau\oslash\ HNO_3\ 4\% * 1.01\ gr/ml = 9.999\ gr$$

Για τη μάζα του διαλύματος Ag ισχύει :

$$m_{Ag} = 10.02\ gr$$

Διαδικασία παρασκευής διαλυμάτων:

Για τα πέντε παραπάνω διαλύματα, τοποθετείται σε ζυγαριά δύο δεκαδικών ψηφίων σε falcon των 15 ml η υπολογισμένη ποσότητα δ/τος HNO₃ 4% και έπειτα η υπολογισμένη ποσότητα από κάθε πρότυπο μονοστοιχειακό διάλυμα. Τέλος, καταγράφεται η αντίστοιχη ένδειξη της ζυγαριάς για τη μάζα του κάθε διαλύματος.

Διάλυμα A (Na, K, Mg & Ca 1000 ppm σε διαλύτη υπερκάθαρο H₂O με τελικό όγκο 10 ml) :

Για τα στοιχεία Na, K, Mg, Ca παρασκευάζεται ενδιάμεσο 1000 ppm σε τελικό όγκο 10 ml από το αρχικό stock τους (που αναφέρεται στον Πίνακα 2.1) συγκέντρωσης 10.000 ppm οπότε απαιτείται η αραιώση:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$$\rightarrow 10.000 \text{ ppm} * x = 1000 \text{ ppm} * 10 \text{ ml}$$

$$\rightarrow x = 1 \text{ ml από το κάθε μονοστοιχειακό πρότυπο}$$

Η σύσταση του διαλύματος Α είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 2.8: Σύσταση διαλύματος Α

Συστατικά διαλύματος Α	Όγκος
Na	1000 μl ή 1 ml
K	1000 μl ή 1 ml
Mg	1000 μl ή 1 ml
Ca	1000 μl ή 1 ml
H ₂ O	6000 μl ή 6 ml

Για το παραπάνω διάλυμα, τοποθετείται σε ζυγαριά δύο δεκαδικών ψηφίων σε falcon των 15ml η υπολογισμένη ποσότητα υπερκάθαρου H₂O και έπειτα η υπολογισμένη ποσότητα από κάθε πρότυπο μονοστοιχειακό διάλυμα. Τέλος, καταγράφεται η ένδειξη της ζυγαριάς για τη μάζα του διαλύματος.

Για τη μάζα του διαλύματος Α ισχύει :

$$m_A = 10.13 \text{ gr}$$

Για την πυκνότητα του διαλύματος Α ισχύει:

$$d_A = 1.01 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

➤ Παρασκευή combined stock solution (σε διαλύτη υπερκάθαρο H₂O με τελικό όγκο 10 ml):

Το διάλυμα αυτό περιέχει όλα τα στοιχεία τα οποία αναφέρθηκαν στον Πίνακα 2.1 και για την ύπαρξη των οποίων θα γίνει ανάλυση μέσω ICP-MS. Οι ζητούμενες συγκεντρώσεις για τα στοιχεία των διαλυμάτων O₁, O₂, O₃, Mo, Ag είναι 1 ppm και για τα στοιχεία του διαλύματος Α είναι 100 ppm.

- Η ποσότητα που πρέπει να ληφθεί από τα διαλύματα O₁, O₂, O₃, Mo, Ag (συγκέντρωσης 100 ppm) για τελικό όγκο του διαλύματος combined stock solution 10 ml υπολογίζεται ως εξής:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$$\rightarrow 100 \text{ ppm} * x = 1 \text{ ppm} * 10 \text{ ml}$$

→ $x = 0.1 \text{ ml}$ ή $100 \mu\text{l}$ από το κάθε διάλυμα

- Για το διάλυμα A (συγκέντρωσης 1000 ppm) η ποσότητα που πρέπει να ληφθεί για τελικό όγκο του διαλύματος combined stock solution 10 ml υπολογίζεται ως εξής :

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$$\rightarrow 1000 \text{ ppm} * y = 100 \text{ ppm} * 10 \text{ ml}$$

$$\rightarrow y = 1 \text{ ml} \text{ ή } 1000 \mu\text{l} \text{ από το διάλυμα A}$$

Συνοπτικά, στον παρακάτω πίνακα απεικονίζεται η σύσταση του διαλύματος combined stock solution:

Πίνακας 2.9 : Σύσταση combined stock solution

Ονομασία stock διαλύματος	Συγκέντρωση stock διαλύματος (ppm)	Επιθυμητή συγκέντρωση στο combined stock solution (ppm)	Απαιτούμενος όγκος stock διαλύματος (ml)	Απαιτούμενος όγκος διαλύτη υπερκάθαρου νερού (ml)	Τελικός όγκος δ/τος combined stock solution (ml)
O ₁	100	1	0.1	8.5	10
O ₂	100	1	0.1		
O ₃	100	1	0.1		
Mo	100	1	0.1		
Ag	100	1	0.1		
A	1.000	100	1		

Για το παραπάνω διάλυμα, τοποθετείται σε ζυγαριά δύο δεκαδικών ψηφίων σε falcon των 15 ml η υπολογισμένη ποσότητα διαλύτη (υπερκάθαρο H₂O) και έπειτα η υπολογισμένη ποσότητα από κάθε διάλυμα. Τέλος, καταγράφεται η ένδειξη της ζυγαριάς για τη μάζα του διαλύματος.

Για τη μάζα του διαλύματος *combined stock solution* ισχύει :

$$m_{com} = 10.02 \text{ gr}$$

Για την πυκνότητα του διαλύματος *combined stock solution* ισχύει:

$$d_{com} = 1.00 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

Επομένως, το combined stock solution από το οποίο γίνονται οι αραιώσεις για την παρασκευή των προτύπων (Std) που θα χρησιμοποιηθούν για την ανάλυση μέσω ICP-MS, είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 2.10 : Σύσταση combined stock solution (συνοπτικά)

Στοιχεία διαλυμάτων	Συγκέντρωση στο διάλυμα combined stock solution (ppm)
O ₁ , O ₂ , O ₃ , Mo, Ag	1
A (Na, K, Mg, Ca)	100

➤ Παρασκευή προτύπων διαλυμάτων (Std):

Για τα παρακάτω διαλύματα, τοποθετείται σε ζυγαριά δύο δεκαδικών ψηφίων σε falcon των 15ml η υπολογισμένη ποσότητα υπερκάθαρου νερού, έπειτα η υπολογισμένη ποσότητα του διαλύματος combined stock solution και η υπολογισμένη ποσότητα εσωτερικού προτύπου. Τέλος, καταγράφεται η αντίστοιχη ένδειξη της ζυγαριάς για τη μάζα του κάθε διαλύματος. Είναι γνωστό ότι 1 ppm αντιστοιχεί σε 1000 ppb, οπότε τα δεδομένα του Πίνακα 2.2 τροποποιούνται όπως καταγράφονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 2.11: Σύσταση standard 5 (Std 5)

Standard 5 (std 5)	Συγκέντρωση (ppm)	Τελικός όγκος διαλύματος (ml)	Όγκος combined stock solution (ml)	Όγκος εσωτερικού προτύπου (internal standard: ml)	Όγκος υπερκάθαρου νερού (ml)
O ₁ , O ₂ , O ₃ , Mo, Ag	0.5	10.0	5.0	1.0	4.0
A (Na, K, Mg, Ca)	50.0				

Για τη μάζα του διαλύματος **Std 5** ισχύει :

$$m_{std\ 5} = 10.06\ gr$$

Πίνακας 2.12: Σύσταση standard 4 (Std 4)

Standard 4 (std 4)	Συγκέντρωση (ppm)	Τελικός όγκος διαλύματος (ml)	Όγκος combined stock solution (ml)	Όγκος εσωτερικού προτύπου (internal standard: ml)	Όγκος υπερκάθαρου νερού (ml)
O ₁ , O ₂ , O ₃ , Mo, Ag	0.1	5.0	0.5	0.5	4.0
A (Na, K, Mg, Ca)	10.0				

Για τη μάζα του διαλύματος **Std 4** ισχύει :

$$m_{std\ 4} = 5.01\ gr$$

Πίνακας 2.13: Σύσταση standard 4* (Std 4*)

Standard 4* (std 4*)	Συγκέντρωση (ppm)	Τελικός όγκος διαλύματος (ml)	Όγκος combined stock solution (ml)	Όγκος εσωτερικού προτύπου (internal standard: ml)	Όγκος υπερκάθαρου νερού (ml)
O ₁ , O ₂ , O ₃ , Mo, Ag	0.1	5.0	0.5	0	4.5
A (Na, K, Mg, Ca)	10.0				

Για τη μάζα του διαλύματος **Std 4*** ισχύει :

$$m_{std\ 4*} = 5.01\ gr$$

Πίνακας 2.14: Σύσταση standard 3 (Std 3)

Standard 3 (std 3)	Συγκέντρωση (ppm)	Τελικός όγκος διαλύματος (ml)	Όγκος combined stock solution (ml)	Όγκος εσωτερικού προτύπου (internal standard: ml)	Όγκος υπερκάθαρου νερού (ml)
O ₁ , O ₂ , O ₃ , Mo, Ag	0.05	10.0	0.5	1.0	8.5
A (Na, K, Mg, Ca)	5.0				

Για τη μάζα του διαλύματος **Std 3** ισχύει :

$$m_{std\ 3} = 10.08\ gr$$

Πίνακας 2.15: Σύσταση standard 2 (Std 2)

Standard 2 (std 2)	Συγκέντρωση (ppm)	Τελικός όγκος διαλύματος (ml)	Όγκος combined stock solution (ml)	Όγκος εσωτερικού προτύπου (internal standard: ml)	Όγκος υπερκάθαρου νερού (ml)
O ₁ , O ₂ , O ₃ , Mo, Ag	0.01	10.0	0.1	1.0	8.9
A (Na, K, Mg, Ca)	1.0				

Για τη μάζα του διαλύματος **Std 2** ισχύει :

$$m_{std\ 2} = 10.10\ gr$$

Πίνακας 2.16: Σύσταση standard 1 (Std 1)

Standard 1 (std 1)	Συγκέντρωση (ppm)	Τελικός όγκος διαλύματος (ml)	Όγκος standard 4* (ml)	Όγκος εσωτερικού προτύπου (internal standard: ml)	Όγκος υπερκάθαρου νερού (ml)
O ₁ , O ₂ , O ₃ , Mo, Ag	0.001	10.0	0.1	1.0	8.9
A (Na, K, Mg, Ca)	1.0				

Για τη μάζα του διαλύματος **Std 1** ισχύει :

$$m_{std\ 1} = 10.10\ gr$$

Πίνακας 2.17: Σύσταση blank

Blank	Συγκέντρωση (ppm)	Τελικός όγκος διαλύματος (ml)	Όγκος combined stock solution (ml)	Όγκος εσωτερικού προτύπου (internal standard: ml)	Όγκος υπερκάθαρου νερού (ml)
O ₁ , O ₂ , O ₃ , Mo, Ag	0	10.0	0	1.0	9.0
A (Na, K, Mg, Ca)	0				

Για τη μάζα του διαλύματος **blank** ισχύει :

$$m_{blank} = 10.10\ gr$$

2.5.3 Προετοιμασία των δειγμάτων για την ανάλυση μέσω ICP-MS

Όπως αναφέρθηκε και νωρίτερα, τα προς ανάλυση δείγματα αφήνονται πρώτα να έρθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Σε falcon των 5 ml, τοποθετείται ποσότητα 4.5 ml από το δείγμα νερού και 0.5 ml από εσωτερικό πρότυπο (In 10 ppb σε 20% HNO₃). Η διαδικασία αυτή γίνεται σε ζυγαριά δύο δεκαδικών ψηφίων και στο τέλος καταγράφεται η μάζα κάθε διαλύματος.



Εικόνα 2.3: Δείγματα προς ανάλυση.

Σημείωση:

Τα πρότυπα πολυστοιχειακά διαλύματα (Std1, Std2, Std3, Std4, Std5) και το blank πρέπει να έχουν ίδια σύσταση σε εσωτερικό πρότυπο με τα δείγματα νερού που θα αναλυθούν γι' αυτό και η ποσότητα εσωτερικού προτύπου που χρησιμοποιείται είναι 1ml (In 10 ppb σε 20% HNO₃) για τελικό όγκο προτύπου (Std) 10 ml. Πραγματοποιείται δηλαδή αραιώση 1/10, άρα η τελική συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου θα είναι 1 ppb In σε 2% HNO₃. Για τα δείγματα νερού και για το Std4, που ο όγκος τους είναι 5 ml, η ποσότητα εσωτερικού προτύπου που χρησιμοποιείται είναι 0.5ml (In 10 ppb σε 20% HNO₃) οπότε πραγματοποιείται η ίδια αραιώση 1/10 (άρα η τελική συγκέντρωση εσωτερικού προτύπου θα είναι 1 ppb In σε 2% HNO₃).

➤ Παρασκευή εσωτερικού προτύπου In 10 ppb σε 20% HNO₃:

- Από το αρχικό stock (In 1000 ppm σε 2% HNO₃) παρασκευάζεται ενδιάμεσο In 10 ppm σε 2% HNO₃ με τελικό όγκο 10 ml βάσει της αραιώσης:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$$\rightarrow 1000 \text{ ppm} * x = 10 \text{ ppm} * 10 \text{ ml}$$

$$\rightarrow x = 0.1 \text{ ml από το αρχικό stock In 1000 ppm σε 2\% HNO}_3$$

Για την πυκνότητα του διαλύματος HNO₃ 2% ισχύει:

$$d_{\text{HNO}_3 \text{ 2\%}} = 1.013 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

Άρα για όγκο διαλύματος (In 10 ppm σε 2% HNO₃) 10 ml απαιτείται ποσότητα HNO₃ 2%:

$$9.9 \text{ ml } \delta/\text{τος HNO}_3 \text{ 2\%} * 1.013 \text{ gr/ml} = 10.0287 \text{ gr}$$

Για την παρασκευή αυτού του ενδιάμεσου διαλύματος, σε ζυγαριά δύο δεκαδικών ψηφίων τοποθετείται σε falcon των 5 ml η υπολογισμένη ποσότητα δ/τος HNO₃ 2% και έπειτα η ποσότητα In 1000 ppm σε 2% HNO₃ (0.1 ml).

Αντίστοιχα, για την παρασκευή δ/τος In 10 ppm σε 2% HNO₃ με τελικό όγκο 5 ml θα ισχύει :

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$$\rightarrow 1000 \text{ ppm} * x = 10 \text{ ppm} * 5 \text{ ml}$$

$$\rightarrow x = 0.05 \text{ ml ή } 50 \text{ } \mu\text{lt από το αρχικό stock In 1000 ppm σε 2\% HNO}_3$$

Άρα για όγκο διαλύματος 5 ml απαιτείται ποσότητα HNO₃ 2% :

$$4.95 \text{ ml } \delta/\text{τος HNO}_3 \text{ 2\%} * 1.013 \text{ gr/ml} = 5.01435 \text{ gr}$$

Για την πυκνότητα του διαλύματος In 10 ppm σε 2% HNO₃ ισχύει :

$$d_{\delta/\text{τος}} = 1.00 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

Παρασκευή εσωτερικού προτύπου In 10 ppb σε 20% HNO₃ (V=250ml) :

Για το HNO₃, χρησιμοποιείται πυκνό διάλυμα 68% HNO₃ οπότε για τελικό όγκο 250 ml προκύπτει:

$$250 \text{ ml} * \frac{20}{100} = 50 \text{ ml από το διάλυμα 68\% HNO}_3$$

Για το In, χρησιμοποιείται το ενδιάμεσο των 10 ppm (ή 10.000 ppb) που παρασκευάστηκε οπότε η ποσότητά του υπολογίζεται με βάση την παρακάτω αραίωση:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$$\rightarrow 10.000 \text{ ppb} * x = 10 \text{ ppb} * 250 \text{ ml}$$

$$\rightarrow x = 0.25 \text{ ml ή } 250 \text{ } \mu\text{l από το In 10 ppm σε 2\% HNO}_3$$

Επομένως, μέχρι τον απαιτούμενο τελικό όγκο (V=250ml) απαιτείται ποσότητα 199.75 ml υπερκάθαρου νερού.

Διαδικασία παρασκευής εσωτερικού προτύπου:

Σε ζυγαριά δύο δεκαδικών ψηφίων, τοποθετείται σε πλαστικό δοχείο των 250ml η υπολογισμένη ποσότητα υπερκάθαρου νερού (199.75 ml), έπειτα η ποσότητα από το διάλυμα πυκνό διάλυμα 68% HNO₃ (50ml) και τέλος η ποσότητα από το διάλυμα In 10 ppm σε 2% HNO₃ (0.25ml).

Για το παρασκευασθέν διάλυμα In 10 ppb σε 20% HNO₃ ισχύει :

$$d_{\delta/\tau\omicron\varsigma} = 1.08 \frac{\text{gr}}{\text{ml}}$$

Σημείωση:

Στο σημείο αυτό, αξίζει να τονιστεί ότι στην ανάλυση των αποτελεσμάτων στην ενότητα 3.2, αλλά και στην στατιστική ανάλυση στην ενότητα 3.4, δε λαμβάνονται υπ'όψιν τα στοιχεία: Be, V και As.

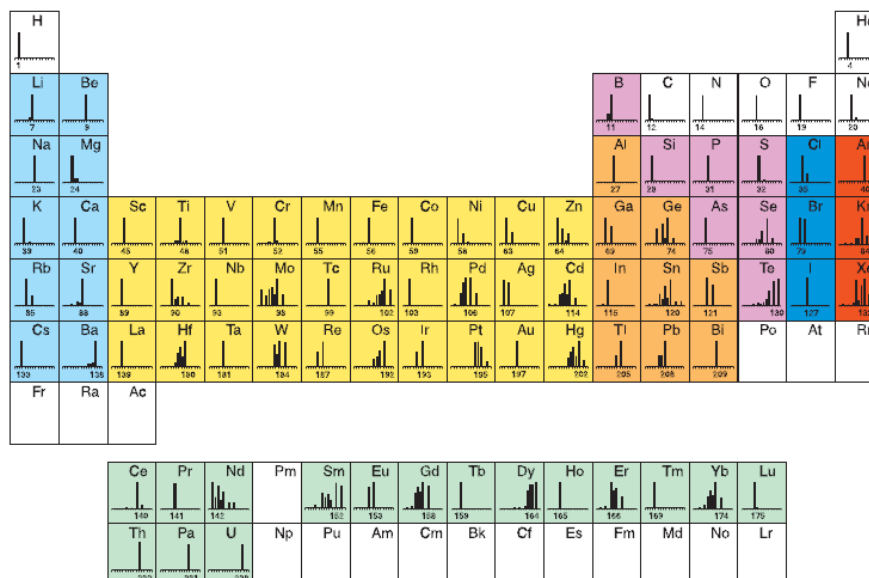
2.5.4 Εφαρμογή της μεθόδου ανάλυσης δειγμάτων νερού μέσω ICP-MS

Για περισσότερα από 30 χρόνια, η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος (ICP-MS) χρησιμοποιείται ανά τον κόσμο για αναλύσεις ανίχνευσης μετάλλων. Οι κύριοι λόγοι για την αυξανόμενη χρήση του ICP-MS μπορούν να συνοψιστούν στα παρακάτω σημεία^{24,33}:

- Χαμηλά όρια ανίχνευσης σε επίπεδα ppt (parts per trillion, μέρη ανά τρισεκατομμύριο)
- Δυνατότητα πολυστοιχειακής ανάλυσης
- Μικρός απαιτούμενος όγκος δείγματος
- Μεγάλο αναλυτικό εύρος
- Απλή προεργασία των δειγμάτων που θα αναλυθούν.

Τα κυριότερα μειονεκτήματα αυτής της τεχνικής είναι^{33,34}:

- Το υψηλό κόστος αγοράς του εξοπλισμού
- Το κόστος λειτουργίας (λόγω του αερίου Αργού, Ar)
- Η ύπαρξη προσωπικού άρτια εκπαιδευμένου στο χειρισμό του οργάνου
- Η ύπαρξη κατάλληλης εργαστηριακής υποδομής (πχ: κλιματισμός)
- Οι φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις που μπορεί να προκύψουν.

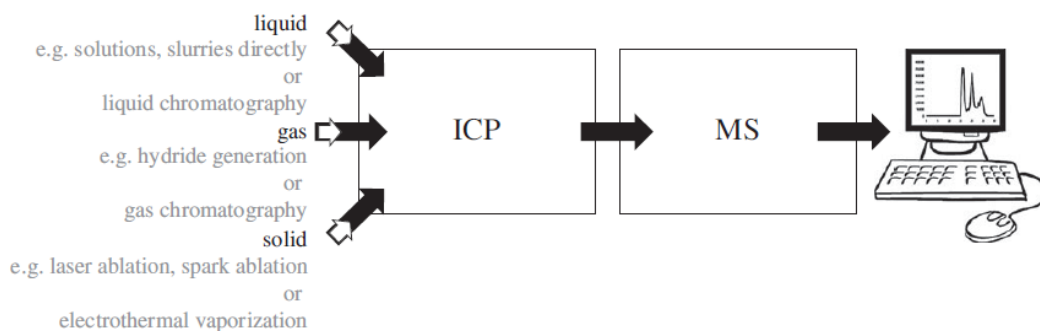


Εικόνα 2.4: Στοιχεία που μπορούν μελετηθούν μέσω ICP-MS (με χρώμα)²⁴.

Η τεχνική του ICP-MS, είναι μια τεχνική που επιτρέπει μετρήσεις των στοιχείων και των ισοτόπων τους σε ένα πολύ μεγάλο εύρος²⁴. Είναι μια πολύ χρήσιμη τεχνική σε μεγάλο αριθμό εφαρμογών^{28,29} και απαιτεί μια σειρά από ορθά καθορισμένα πρότυπα για ακριβή βαθμονόμηση. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια πληθώρα υλικών αναφοράς, όπως²⁴:

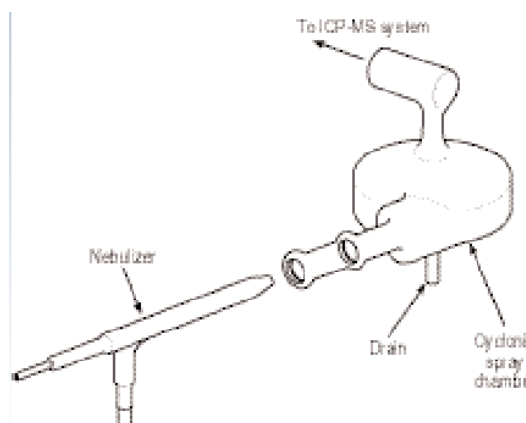
- 1) καθαρές ουσίες (ή ουσίες με ελάχιστα ίχνη προσμείξεων).
- 2) πρότυπα διαλύματα και μείγματα αερίων που παρασκευάζονται από πρόδρομες καθαρές ουσίες
- 3) υλικά αναφοράς μήτρας, η χημική σύνθεση των οποίων μοιάζει με τα αντικείμενα που μελετώνται.

Πρέπει επίσης να σημειωθεί, ότι οι μέθοδοι μέτρησης συχνά τυποποιούνται και τα πρότυπα καθορίζονται ανάλογα με τη διαδικασία που θα ακολουθηθεί³⁵.



Εικόνα 2.5: Σχηματική απεικόνιση των διαφορετικών συστημάτων εισαγωγής δειγμάτων στο ICP-MS²⁴.

Αρχικά, το υγρό δείγμα μέσω της ροής αερίου Αργού (Ar) φτάνει στην άκρη του εκνεφωτή (μέσω ενός πλαστικού άκρου πολύ μικρής διαμέτρου), που βρίσκεται προσαρμοσμένος εντός του κυκλωνικού θαλάμου εκνέφωσης³⁶.



Εικόνα 2.6: Σχηματική απεικόνιση ενός κυκλωνικού θαλάμου εκνέφωσης³⁷.

Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται με τη χρήση μια περισταλτικής αντλίας, το κυριότερο πλεονέκτημα της οποίας είναι η ελεγχόμενη παροχή υγρού δείγματος στο σύστημα³⁸. Το υγρό δείγμα μετατρέπεται σε αερόλυμα και εισέρχεται τελικά στο φασματόμετρο μάζας όπου θα ατομοποιηθεί στο πλάσμα Αργού (Ar). Με αυτό τον τρόπο, παράγονται μονοφορτισμένα ατομικά ιόντα τα οποία κατευθύνονται σε ένα τετράπολο. Το τετράπολο αυτό, σκανάρει το εύρος μαζών και επιτρέπει μόνο ιόντα συγκεκριμένου λόγου μάζας προς φορτίο m/z να συνεχίσουν προς τον ανιχνευτή, που βρίσκεται ένας ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής²⁶. Το φασματόμετρο μάζας που χρησιμοποιείται είναι το NexION 350X ICP-MS της εταιρείας Perkin Elmer και τα δεδομένα που συλλέγονται κατά την ανάλυση επεξεργάζονται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή, με τη χρήση του λογισμικού Syngistix.



Εικόνα 2.7: Απεικόνιση της πειραματικής διάταξης εντός του εργαστηρίου.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.18), αναφέρονται οι παράμετροι λειτουργίας συστήματος φασματομετρίας μάζας (ICP-MS) κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, ενώ η επεξεργασία των δεδομένων περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 3.

Πίνακας 2.18: Παράμετροι λειτουργίας συστήματος φασματομετρίας μάζας (ICP-MS)³⁹.

Παράμετροι ICP-MS	
Nebulizer gas flow	0.86 L/min
Auxiliary gas flow	1.20 L/min
Plasma gas flow	18 L/min
RF power	1600 KW
Peristaltic pump speed	-8 rpm (το αρνητικό πρόσημο έχει να κάνει με τη φορά λειτουργίας)
Mode of operation	Standard mode
Dwell time	10 ms
Estimated sample time	3 min

Ειδικότερα ορίζονται ως:

- **Dwell time**: Ο απαιτούμενος χρόνος για τη μέτρηση του κάθε αναλύτη κατά τη διάρκεια μιας ανάγνωσης (reading).
- **Replicates**: Ο αριθμός των επαναλήψεων της μέτρησης του κάθε δείγματος από το όργανο. Στη συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιούνται τρεις επαναλήψεις ανά δείγμα.
- **Estimated sample time**: Ο εκτιμώμενος χρόνος για την ολοκλήρωση κάθε ανάγνωσης, με βάση τις παραμέτρους που αναφέρονται στον πίνακα 2.18.

Κατά την εκκίνηση του οργάνου και πριν την ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιείται ένας έλεγχος γνωστός και ως “Tuning” (ή Performance Check). Ο έλεγχος αυτός περιλαμβάνει την ανάλυση διαλύματος περιεκτικότητας 1% σε

νιτρικό οξύ (HNO₃) το οποίο περιέχει τα στοιχεία Βηρύλλιο (Be), Δημήτριο (Ce), Σίδηρο (Fe), Ίνδιο (In), Λίθιο (Li), Μαγνήσιο (Mg), Μόλυβδο (Pb) και Ουράνιο (U) σε συγκέντρωση 1 µg/L. Μέσω αυτού του ελέγχου διασφαλίζεται η ορθή λειτουργία του οργάνου. Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2.19), αναφέρονται οι παράμετροι που εξετάζονται σε αυτό τον έλεγχο και τα επίπεδα που πρέπει να πληρούνται.

Πίνακας 2.19: Στόχοι του Tuning.

Στόχοι του Tuning	
In 114.9	> 40000
U 238.1	> 40000
Be 9.0	> 2000
CeO 155.9	> 0
Ce 139.9	> 0
CeO 155.9/Ce 139.9	≤2.5%
Background ion (Bkgd) 220	≤1

Πορεία ανάλυσης δειγμάτων:

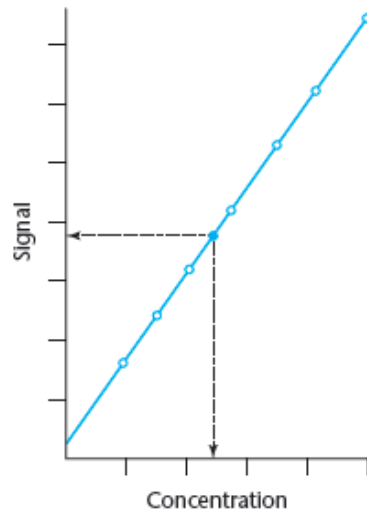
Στο πρώτο στάδιο της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιείται η ανάλυση του blank και των πέντε προτύπων διαλυμάτων (Std1, Std2, Std3, Std4, Std5), τα οποία παρασκευάζονται λίγο πριν την ανάλυση, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο που αναφέρθηκε στις παραγράφους 2.5.2 και 2.5.3. Έπειτα, ακολουθεί η ανάλυση των δειγμάτων νερού, χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο για την πολυστοιχειακή ανάλυση από το λογισμικό του οργάνου. Αξίζει να σημειωθεί ότι, μετά την εισαγωγή και ανάλυση κάθε διαλύματος (blank, πρότυπα και δείγματα) και πριν τη μετάβαση στο αμέσως επόμενο, πραγματοποιείται ξέπλυμα του συστήματος εισαγωγής με υπερκάθαρο νερό για λίγα δευτερόλεπτα και έπειτα ξέπλυμα με διάλυμα 2% HNO₃. Τέλος, συλλέγονται τα δεδομένα και γίνεται η επεξεργασία τους (κεφάλαιο 3).

2.5.5 Κατασκευή καμπυλών βαθμονόμησης-Υπολογισμός ορίου ανίχνευσης (Iod)

Κατασκευή καμπύλης βαθμονόμησης

Έχοντας ως δεδομένα τις συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων που αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.5.2 και τα counts per second (cps) από το λογισμικό του οργάνου δίνεται η δυνατότητα να κατασκευασθεί μια καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε στοιχείο που μελετάται. Ο άξονας x είναι ο άξονας των γνωστών συγκεντρώσεων των προτύπων και ο άξονας y, ο άξονας των counts per second.

Γίνεται επομένως, αντιστοίχιση των counts per second (άξονας y) με τις γνωστές συγκεντρώσεις των προτύπων (άξονας x) και προκύπτει, μέσω της συνάρτησης βαθμονόμησης, μια πρότυπη καμπύλη για το κάθε στοιχείο, βάση της αρχής των ελάχιστων τετραγώνων.



Εικόνα 2.8: Καμπύλη βαθμονόμησης⁴⁰ (άξονας χ: συγκεντρώσεις προτύπων διαλυμάτων, άξονας γ: σήμα οργάνου).

Μέσω της εντολής “Παλινδρόμηση” στο Microsoft Excel, εξασφαλίζεται η απεικόνιση της βέλτιστης προσαρμογής των σημείων στην ευθεία που προκύπτει.

Η καμπύλη περιγράφεται από την εξίσωση:

$$y = (a \pm SS_a) * x + (b \pm SS_b) \quad [1]$$

όπου:

a: κλίση της ευθείας (μεταβλητή χ1)

b: τομή της ευθείας στον άξονα γγ’ (τεταγμένη επί την αρχή)

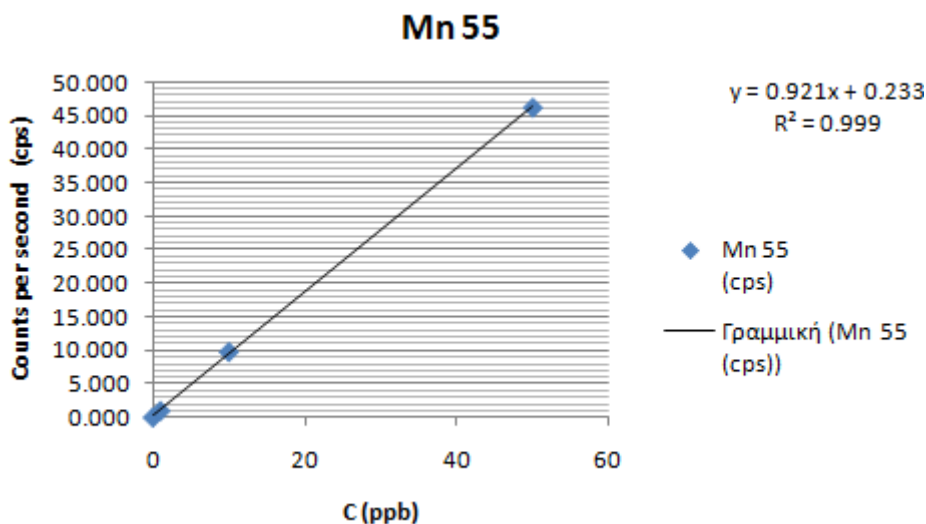
SS_a: τυπική απόκλιση της κλίσης

SS_b: τυπική απόκλιση του b

Ο συντελεστής συσχέτισης R² της ευθείας υποδηλώνει την καλή γραμμικότητα όσο πλησιάζει στην τιμή +1⁴⁰. Πρακτικά, για καμπύλες βαθμονόμησης οι αποδεκτές τιμές του συντελεστή R² είναι μεγαλύτερες από 0.99⁴⁰.

Παρακάτω, παρατίθεται ένα παράδειγμα για την καμπύλη βαθμονόμησης για το Mn 55. Όλες οι καμπύλες βαθμονόμησης υπάρχουν στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι. Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι μετά από μελέτη των καμπυλών βαθμονόμησης, επιλέχθηκαν οι καμπύλες με τέσσερα σημεία, δηλαδή το blank και τρία πρότυπα (Std1, Std2, Std3) καθώς αυτές εμφάνιζαν τους καλύτερους συντελεστές R². Για τα δεδομένα του άξονα γ, χρησιμοποιούνται τα “Net Intensities” από το λογισμικό του οργάνου και προκύπτουν ως εξής:

$$Net\ Intensities = \frac{Raw\ Intensities}{Cps\ IS\ (In\ 115)}$$



Εικόνα 2.9: Καμπύλη βαθμονόμησης για το Mn 55.

ΈΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ					
Στατιστικά παλινδρόμησης					
Πολλαπλό R	0.99993524				
R Τετράγωνο	0.999870483				
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999805725				
Τυπικό σφάλμα	0.303022402				
Μέγεθος δείγματος	4				
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ					
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F
Παλινδρόμηση	1	1417.743441	1417.743441	15440.031	6.47604E-05
Υπόλοιπο	2	0.183645152	0.091822576		
Σύνολο	3	1417.927086			
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95% Υψηλότερο 95% Κατώτερο 95.0% Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	0.23336488	0.189042382	1.234457994	0.3423946	-0.580018842 1.046748602 -0.580018842 1.046748602
Μεταβλητή Χ 1	0.921177005	0.007413427	124.2579223	6.476E-05	0.889279605 0.953074406 0.889279605 0.953074406

Εικόνα 2.10: Δεδομένα παλινδρόμησης για υπολογισμό του ορίου ανίχνευσης για το Mn 55.

Από τα δεδομένα της παλινδρόμησης, καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου για κάθε στοιχείο.

Χρησιμοποιούνται οι εξισώσεις:

$$y = (\text{τεταγμένη επί την αρχή}) + 3 * (\text{τυπικό σφάλμα}) \quad (1)$$

$$x = \frac{y - (\text{τεταγμένη επί την αρχή})}{(\text{μεταβλητή } \chi_1)} \quad (2)$$

Το τυπικό σφάλμα που χρησιμοποιείται είναι αυτό που αναγράφεται στα Στατιστικά παλινδρόμησης. Το υπολογιζόμενο x από την εξίσωση (2), είναι το ζητούμενο όριο ανίχνευσης.

Στον παρακάτω πίνακα, απεικονίζονται τα υπολογιζόμενα όρια ανίχνευσης για όλα τα στοιχεία που μελετήθηκαν.

Πίνακας 2.20: Υπολογισμός ορίων ανίχνευσης (Iod) για τα στοιχεία που μελετήθηκαν.

Στοιχείο	Iod (ppb)
Na 23	36.49
Mg 24	40.66
Al 27	2.85
K 39	36.17
Ca 44	75.07
Cr 52	0.70
Mn 55	0.99
Fe 57	0.25
Co 59	0.87
Ni 60	0.16
Cu 65	0.62
Zn 66	4.54
Se 78	0.96
Mo 98	0.18
Ag 107	0.02
Cd 111	0.19
Ba 138	0.65
Tl 205	0.53
Pb 208	0.31
U 238	0.26

2.6 Μετρήσεις αγωγιμότητας

Μία ακόμα μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι η μέθοδος της αγωγιμομετρίας. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον ποιοτικό έλεγχο υδάτων και βασίζεται στην περιεκτικότητά τους σε συγκεκριμένα ιόντα⁴¹.

2.6.1 Θεωρία μετρήσεων αγωγιμότητας

Ως αγωγιμότητα ορίζεται η ικανότητα ενός υλικού να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα και είναι το αντίστροφο της αντίστασης⁴². Όλα τα υλικά παρουσιάζουν αγωγιμότητα σε κάποιο βαθμό, που ποικίλλει από πολύ χαμηλές τιμές (μονωτές όπως ο αέρας και το γυαλί) μέχρι πολύ υψηλές τιμές (άργυρος, χρυσός και μέταλλα γενικά). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μέτρηση αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών. Η αγωγιμότητα (ή ακριβέστερα η ειδική αγωγιμότητα) ενός διαλύματος, είναι ένα μέγεθος που περιέχει σημαντικές πληροφορίες για τη φύση του. Ειδικά σε υδατικά διαλύματα ενός διαλυμένου συστατικού ή σε καθαρό νερό, η μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητάς τους οδηγεί σε ποσοτικά αποτελέσματα. Σε μία αρκετά μεγάλη περιοχή, η αγωγιμότητα των διαλυμάτων είναι γραμμική συνάρτηση της συγκέντρωσής τους. Όσο πυκνότερο είναι ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη, τόσο μεγαλύτερη ειδική αγωγιμότητα παρουσιάζει⁴².

Ανεξάρτητα από το αν οι φορείς του ρεύματος είναι ηλεκτρόνια (μέταλλα) ή ιόντα (διαλύματα ηλεκτρολυτών), σε οποιοδήποτε ηλεκτρικό κύκλωμα ισχύει ο νόμος του Ohm :

$$I = \frac{V}{R}$$

Όπου I: η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος σε Ampere (A) που διαρρέει έναν αγωγό αντίστασης R, όταν στα άκρα του εφαρμόζεται μια τάση V.

Η αντίσταση του αγωγού εξαρτάται από τη φύση του αλλά και από τη γεωμετρία του. Για αγωγούς σταθερής διατομής, η αντίσταση δίνεται από τη σχέση :

$$R = \rho * \frac{l}{A}$$

Όπου l: το μήκος του αγωγού

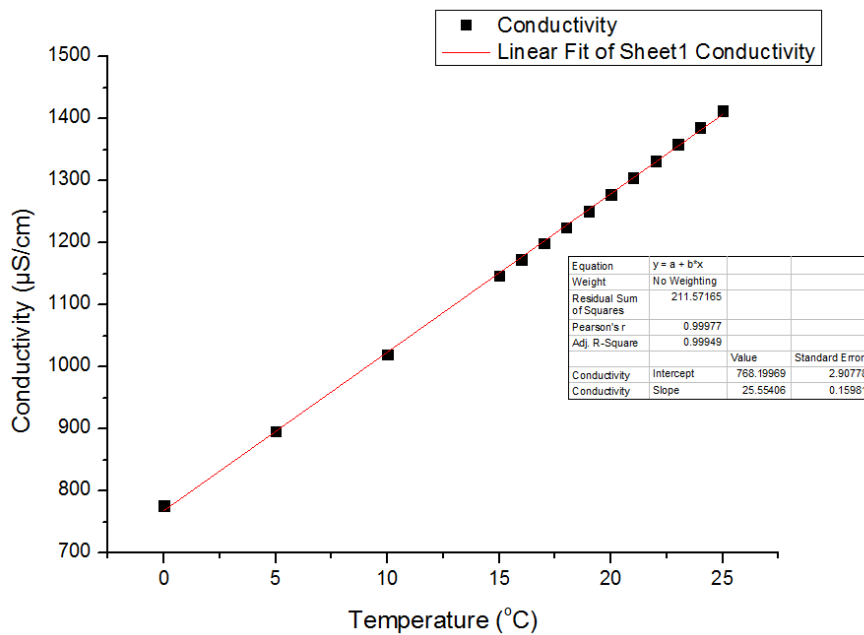
A: η διατομή του αγωγού

ρ : η ειδική αντίσταση του αγωγού (που εξαρτάται από τη φύση του υλικού και τη θερμοκρασία)

Εξάρτηση από τη θερμοκρασία:⁴²

Η αγωγιμότητα σε διαλύματα ηλεκτρολυτών οφείλεται στην κινητικότητα των ιόντων και γι' αυτό η συμπεριφορά των διαλυμάτων ως αγωγών είναι διαφορετική από αυτή των μετάλλων. Η αγωγιμότητα των διαλυμάτων, αντίθετα από τα μέταλλα, αυξάνει με την άνοδο της θερμοκρασίας, ενώ εξαρτάται από τη φύση των ιόντων και από το ιξώδες του διαλύματος. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις (πολύ καθαρό νερό), ένα σημαντικό μέρος της αγωγιμότητας οφείλεται στη διάσταση του νερού. Είναι προφανές λοιπόν, ότι η αγωγιμότητα των διαλυμάτων εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία. Η εξάρτηση αυτή συνήθως εκφράζεται σαν σχετική μεταβολή ανά °C σε μια συγκεκριμένη θερμοκρασία και αναφέρεται ως κλίση (slope) του διαλύματος. Οι θερμοκρασιακοί συντελεστές εξαρτώνται από τη φύση των διαλυμάτων και τη θερμοκρασία και δεν ακολουθούν εμφανώς κανένα νόμο. Κυμαίνονται μεταξύ 0.5% και 5% ανά βαθμό Κελσίου και προσδιορίζονται μόνο πειραματικά σε σχετικά στενές θερμοκρασιακές περιοχές. Το υπερκάθαρο νερό έχει τη μεγαλύτερη κλίση (5.2%/°C), ενώ τα διαλύματα αλάτων σε μέσες συγκεντρώσεις έχουν κλίση περίπου 2%/°C. Επομένως, συνάγεται το συμπέρασμα ότι μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία μπορούν να προκαλέσουν σημαντικές μεταβολές στην αγωγιμότητα. Για το λόγο αυτό, προκειμένου να είναι συγκρίσιμες, οι μετρήσεις αγωγιμότητας εκφράζονται ως ειδική αγωγιμότητα ανηγμένη στους 20° C (ή 25° C) ανεξάρτητα από τη θερμοκρασία διεξαγωγής των μετρήσεων.

Για τη βαθμονόμηση του αγωγιμομέτρου κατασκευάζεται πρότυπη καμπύλη, η οποία προκύπτει από τη μέτρηση της αγωγιμότητας πρότυπου διαλύματος χλωριούχου καλίου (KCl 0.01N) σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Η πρότυπη καμπύλη φαίνεται στην παρακάτω εικόνα:



Εικόνα 2.11: Πρότυπη καμπύλη για βαθμονόμηση αγωγιμομέτρου.

Συνοπτικά αξίζει να σημειωθούν οι παρακάτω ορισμοί:

➤ **Αγωγιμότητα (G):** είναι το αντίστροφο της αντίστασης και ορίζεται ως $G = 1/R$ σε μονάδες mho ή S (siemens). Είναι γνωστό ότι η αντίσταση ενός αγωγού μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση:

$$R = \rho \cdot (L/S)$$

Όπου:

ρ : ειδική αντίσταση,

L: μήκος του αγωγού,

S: η επιφάνεια του αγωγού.

➤ **Ειδική αντίσταση (ρ):** είναι η αντίσταση ενός κυλίνδρου της ουσίας μήκους 1cm και εμβαδού διατομής 1cm². Σύμφωνα με τις παραπάνω εξισώσεις, η αγωγιμότητα του αγωγού δίνεται από τη σχέση:

$$G = 1/R = S/\rho * L$$

➤ **Σταθερά αγωγιμότητας (c):** του ηλεκτροδίου δίνεται από την σχέση L/S και συμβολίζεται με c σε μονάδες cm⁻¹:

$$c = L/S$$

➤ **Ειδική αγωγιμότητα:** είναι το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης:

$$\kappa_{\text{ειδ}} = 1/\rho$$

Με αυτό, η εξίσωση της αγωγιμότητας γίνεται:

$$G = \kappa_{\epsilon\iota\delta} * (S/L)$$

Όπου: $\kappa_{\epsilon\iota\delta} = G * c$ σε μονάδες $\text{mS} * \text{cm}^{-1}$.

➤ **Ισοδύναμη (Λ) ή Μοριακή (μ) αγωγιμότητα:** είναι η ειδική αγωγιμότητα αναφερόμενη στον αριθμό των gram-equivalents (η) ή grammoles (φ) ανά γραμμάριο. Γί αυτές τις αγωγιμότητες υπάρχουν οι παρακάτω σχέσεις:

$$\Lambda = \kappa_{\epsilon\iota\delta} / \eta \text{ και } \mu = \kappa_{\epsilon\iota\delta} / \varphi$$

Βασική είναι επίσης η επίδραση της συγκέντρωσης της ουσίας στην αγωγιμότητα του διαλύματος:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - \alpha * \sqrt[3]{\eta}$$

όπου α είναι σταθερά.

➤ **Οριακή αγωγιμότητα (Λ_{∞}):** είναι η αγωγιμότητα σε άπειρη διάλυση που τείνει σε μια σταθερή τιμή.

Η ισοδύναμη αγωγιμότητα σε άπειρη διάλυση μπορεί να παρουσιαστεί σαν το άθροισμα δυο παραγόντων, οι οποίοι εξαρτώνται από το είδος του ανιόντος (U) και του κατιόντος (V):

$$\Lambda_{\infty} = U + V$$

Οι τιμές U και V ονομάζονται **οριακές ιονικές αγωγιμότητες** ή πιο γενικά κινητικότητες των ιόντων.

Είναι φανερό ότι με τα παραπάνω δεδομένα, κάθε ουσία μπορεί να αναλυθεί όταν βρίσκεται σε καθαρή μορφή. Αντιθέτως, όταν το διάλυμα περιέχει ακαθαρσίες η ανάλυση είναι σχεδόν αδύνατη. Σε αυτή την περίπτωση, η αγωγιμομετρική τιτλοδότηση είναι πιο χρήσιμη διότι μπορούν να αναλυθούν διαφορετικά ιόντα στο ίδιο διάλυμα.

2.6.2 Αντιδραστήρια

- Υπερκάθαρο νερό (nanopure)
- Δείγματα προς μελέτη

2.6.3 Οργανολογία –Εργαστηριακός εξοπλισμός

- Εργαστηριακό αγωγιμόμετρο BC 407
- Ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt)
- Αισθητήρας θερμοκρασίας
- Πλαστικά falcon όγκου 50ml
- Υδροβολέας

2.6.4 Δειγματοληψία –Συντήρηση δειγμάτων

Τα δείγματα διατηρούνται σε θάλαμο σταθερής θερμοκρασίας (8°C). Για τη μέτρηση της αγωγιμότητάς τους, παραμένουν εκτός του θαλάμου ψύξης έως ότου αποκτήσουν θερμοκρασία δωματίου. Κατόπιν, γίνεται η εργαστηριακή μέτρηση της

αγωγιμότητας και μετά το πέρας της ανάλυσης, τα δείγματα επανατοποθετούνται στο θάλαμο σταθερής θερμοκρασίας για συντήρηση και αποθήκευση.

2.6.5 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης

Το εργαστηριακό αγωγιμόμετρο τύπου BC 407 είναι ένα όργανο ακριβείας, σύγχρονης τεχνολογίας, κατάλληλο για τη μέτρηση της αγωγιμότητας σε εργαστηριακές εφαρμογές. Έχει τις εξής δυνατότητες⁴³:

α) μέτρηση της αγωγιμότητας και της ειδικής αγωγιμότητας σε τέσσερις κλίμακες (0-200 μS , 0-2000 μS , 0-20 mS και 0-200 mS).

β) μέτρηση της αγωγιμότητας ανηγμένης στους 25°C, στην ίδια περιοχή, με αυτόματη αντιστάθμιση της θερμοκρασίας.

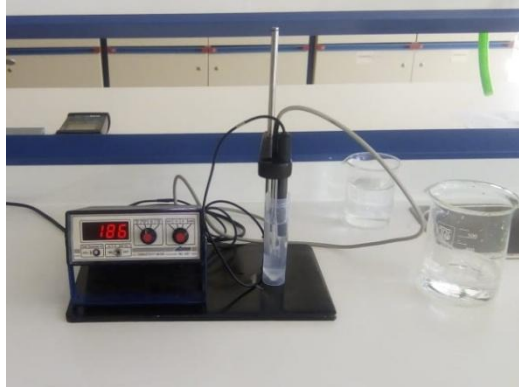
γ) ρύθμιση και μέτρηση της σταθεράς κυψέλης (ηλεκτροδίου) στην περιοχή 0.50-2.00

δ) μέτρηση της θερμοκρασίας στην περιοχή -40-110° C.

Η μέτρηση της αγωγιμότητας γίνεται με εναλλασόμενη τάση εξομαλυμένης κυματομορφής, για να αποφευχθεί η πόλωση των ηλεκτροδίων και η πρόωρη φθορά τους. Ο αισθητήρας θερμοκρασίας βρίσκεται σε ειδική στεγανή κατασκευή από ανοξείδωτο χάλυβα και είναι κατάλληλος για μετρήσεις θερμοκρασίας διαλυμάτων καθώς και διαβρωτικών υγρών. Το εργαστηριακό αγωγιμόμετρο BC 407 δίνει ακριβείς και σταθερές ενδείξεις αγωγιμότητας και θερμοκρασίας σε τρία το πολύ, πρώτα λεπτά αφότου τεθεί σε λειτουργία. Επίσης, σε γρήγορες μεταβολές της αγωγιμότητας ή της θερμοκρασίας, το όργανο εξακολουθεί να δίνει σταθερές ενδείξεις.

Τεχνικές προδιαγραφές:

- Απεικόνιση: 3 ½ ψηφία LED, 14mm
- Περιοχές μέτρησης:
Αγωγιμότητα: 0-200 μS , 0-2000 μS , 0-20 mS και 0-200 mS
Θερμοκρασία: -40-110° C
Σταθερά κυψέλης (ηλεκτροδίου): 0.50-2.00
- Διακριτότητα: 0.01 μS , 0.1 μS , 1.0 μS , 0.01 mS, 0.1°C
- Ακρίβεια μέτρησης:
Αγωγιμότητα: $\pm 0.2\%$
Θερμοκρασία: $\pm 0.1^\circ\text{C}$
Σταθερά κυψέλης (ηλεκτροδίου): ± 0.01
- Θερμοκρασία μετρήσεων αγωγιμότητας: 0-50°C
- Αντιστάθμιση θερμοκρασίας: αυτόματη 0-50°C (2%/°C)
- Θερμοκρασία αναφοράς: 25°C
- Τύπος ηλεκτροδίου αγωγιμότητας: CDC K=1 (πλατίνας με γυάλινο στέλεχος)
- Τύπος αισθητήρα θερμοκρασίας: S 407



Εικόνα 2.12: Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση της αγωγιμότητας.



Εικόνα 2.13: Ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt).

2.6.6 Πειραματική διαδικασία

Το ηλεκτρόδιο πλατίνας και ο αισθητήρας θερμοκρασίας πριν και μετά από κάθε χρήση τοποθετούνται σε ποτήρι ζέσεως με απιονισμένο νερό. Πριν τη μέτρηση της αγωγιμότητας του κάθε δείγματος, ξεπλένονται με υπερκάθαρο νερό και τοποθετούνται μέσα στο δείγμα. Πραγματοποιείται ανάδευση του δείγματος χειροκίνητα και μόλις η ένδειξη του αγωγιμομέτρου σταθεροποιηθεί, λαμβάνεται η τιμή της αγωγιμότητας ανηγμένη στους 25°C. Το ηλεκτρόδιο και ο αισθητήρας θερμοκρασίας ξεπλένονται με υπερκάθαρο νερό και πραγματοποιείται η μέτρηση της αγωγιμότητας όλων των δειγμάτων. Μετά την ολοκλήρωση των μετρήσεων, λαμβάνεται η τιμή της σταθεράς της κυψέλης ($K=0.94$) και με πολλαπλασιασμό αυτής με την πειραματική τιμή αγωγιμότητας, προκύπτει η ειδική αγωγιμότητα κάθε δείγματος.

Σημείωση: Η ιδανική τιμή της σταθεράς κυψέλης είναι $K=1$, αλλά λόγω φθοράς του ηλεκτροδίου με το πέρασμα του χρόνου, η τιμή αυτή σταδιακά μειώνεται γι' αυτό και προκύπτει η τιμή $K=0.94$.

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΙΙΙ - Αποτελέσματα & Συζήτηση

3.1 Ελληνική Νομοθεσία

Στην παράγραφο αυτή γίνεται αναφορά στις παραμέτρους που κατοχυρώνουν την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, με βάση την ελληνική νομοθεσία²⁷. Στο σημείο αυτό, να σημειωθεί ότι γίνεται αναφορά μόνο στις παραμέτρους που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Για το νερό που κυκλοφορεί στο εσωτερικό δίκτυο ύδρευσης τουριστικών εγκαταστάσεων, ξενοδοχείων, φυλακών, στρατοπέδων καθορίζεται η ακόλουθη παράμετρος :

Πίνακας 3.1: ΜΕΡΟΣ Α' (Μικροβιολογικές παράμετροι)

Παράμετρος	Τιμή αναφοράς
Legionella	1000 cfu/l

Η ίδια τιμή αναφοράς ισχύει και για το νερό που κυκλοφορεί στο εσωτερικό δίκτυο ύδρευσης νοσοκομείων, κλινικών, κέντρων υγείας και οίκων ευγηρίας.

Οι ακόλουθες παράμετροι θα πρέπει να προστεθούν στις παραμέτρους της ομάδας Α:

- α) αμμώνιο και νιτρώδη, αν χρησιμοποιείται χλωραμίνωση.
- β) αργίλιο και σίδηρος, αν χρησιμοποιούνται ως χημικές ουσίες για την επεξεργασία νερού.

Πίνακας 3.2: ΜΕΡΟΣ Β' (Χημικές παράμετροι)

Παράμετρος	Τιμή αναφοράς	Μονάδα	Σημειώσεις
Αρσενικό (As)	10.0	μg/l	
Κάδμιο (Cd)	5.0	μg/l	
Χρώμιο (Cr)	50.0	μg/l	Σημείωση 3
Χαλκός (Cu)	2.0	mg/l	Σημείωση 3
Μόλυβδος (Pb)	10.0	μg/l	Σημείωση 3
Νικέλιο (Ni)	20.0	μg/l	Σημείωση 3
Σελήνιο (Se)	10.0	μg/l	

Σημείωση 3: Η τιμή ισχύει για δείγμα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης που λαμβάνεται στη βρύση με μέθοδο δειγματοληψίας που ικανοποιεί τις απαιτήσεις της παρ. 2α του Μέρους Δ του Παραρτήματος ΙΙ.

Πίνακας 3.3: ΜΕΡΟΣ Γ' (Ενδεικτικές παράμετροι)

Παράμετρος	Τιμή αναφοράς	Μονάδα	Σημειώσεις
Αργίλιο (Al)	200	μg/l	
Σίδηρος (Fe)	200	μg/l	
Μαγγάνιο (Mn)	50	μg/l	
Νάτριο (Na)	200	mg/l	
Αγωγιμότητα	2500	μS*cm ⁻¹ στους 20°C	Σημείωση 1

Σημείωση 1: Το νερό δεν πρέπει να είναι διαβρωτικό.

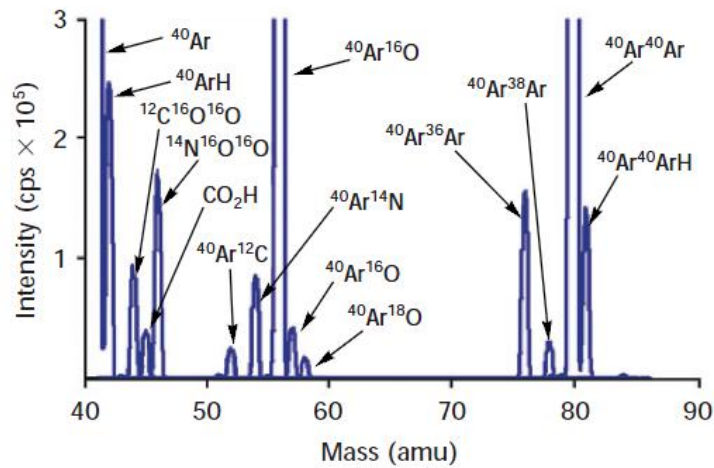
3.2 Στοιχεία στο πόσιμο νερό

Στην παράγραφο αυτή γίνεται η ανάλυση των αποτελεσμάτων που προέκυψαν σε αυτή την εργασία για τα στοιχεία που μελετήθηκαν. Τα στοιχεία που μελετώνται είναι τα εξής: Na, Mg, Al, K, Ca, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ag, Cd, Ba, Tl, Pb, U. Γι' αυτό το λόγο, αξίζει να τονιστούν τα παρακάτω που αφορούν στη διαδικασία της ποσοτικοποίησης:

Παρεμποδίσεις στην ανάλυση μέσω ICP-MS

Οι παρεμποδίσεις που μπορούν να προκύψουν σε μια ανάλυση μέσω ICP-MS διακρίνονται σε τρεις βασικές κατηγορίες: φασματοσκοπικές, μήτρας και φυσικές. Η κάθε μία από αυτές μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα στην ανάλυση, αλλά τα σύγχρονα όργανα και τα λογισμικά τους σε συνδυασμό με βελτιστοποιημένες αναλυτικές μεθοδολογίες, έχουν ελαχιστοποιήσει τις αρνητικές τους επιπτώσεις στους προσδιορισμούς των ιχνοστοιχείων μέσω ICP-MS³¹.

Οι φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις είναι πιθανώς η μεγαλύτερη κατηγορία παρεμποδίσεων στην ανάλυση μέσω ICP-MS και προκαλούνται από ατομικά ή μοριακά ιόντα που έχουν τον ίδιο λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) με τον υπό μελέτη αναλύτη, γνωστές και ως ισοβαρικές παρεμποδίσεις². Τέτοιες παρεμποδίσεις μπορούν να δημιουργηθούν από πολυατομικά ιόντα που σχηματίζονται από πρόδρομες ουσίες από ποικίλες πηγές, όπως: το χρησιμοποιούμενο πλάσμα και το αέριο εκνέφωσης, η μήτρα των δειγμάτων, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για την παρασκευή των διαλυμάτων και τα συμπαρασυρόμενα ατμοσφαιρικά αέρια (οξυγόνο ή άζωτο)³¹. Για παράδειγμα, στο πλάσμα Αργού, οι φασματικές επικαλύψεις που προκαλούνται από ιόντα Αργού και οι συνδυασμοί ιόντων αργού με άλλα είδη είναι πολύ συχνές. Το πιο άφθονο ισότοπο του Αργού είναι αυτό με σχετική ατομική μάζα 40 (Ar=40 Da), το οποίο παρεμποδίζει σημαντικά το πλέον άφθονο ισότοπο ασβεστίου στη μάζα 40, ενώ ο συνδυασμός αργού και οξυγόνου σε υδατικό διάλυμα δημιουργεί την ισοβαρική παρεμπόδιση ⁴⁰Ar¹⁶O στο κύριο ισότοπο του σιδήρου στη μάζα 56. Η πολυπλοκότητα αυτών των παρεμποδίσεων αποτυπώνεται στην Εικόνα 3.1, στην οποία παρουσιάζεται ένα φάσμα μάζας απιονισμένου νερού στην περιοχή 40-90 amu.



Εικόνα 3.1 : Φάσμα μάζας απιονισμένου νερού και φασματοσκοπικές παρεμβολές³¹

Επιπλέον, το αργό μπορεί να σχηματίζει πολυατομικές παρεμβολές με στοιχεία που βρίσκονται στα οξέα που χρησιμοποιούνται για τη διάλυση των δειγμάτων. Για παράδειγμα, σε περιπτώσεις που χρησιμοποιείται υδροχλωρικό οξύ, το ^{40}Ar ενώνεται με το πιο άφθονο ισότοπο χλωρίου στα 35 amu προς σχηματισμό $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, δημιουργώντας ισοβαρική παρεμβολή στο μοναδικό ισότοπο αρσενικού (^{75}As). Σε περιπτώσεις που στη μήτρα του δείγματος υπάρχουν οργανικοί διαλύτες, το αργό και ο άνθρακας συνδυάζονται προς σχηματισμό $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, δημιουργώντας ισοβαρική παρεμβολή στο πιο άφθονο ισότοπο χρωμίου (^{52}Cr).

Πίνακας 3.4: Σχετικές φυσικές αφθονίες των σταθερών ισότοπων των στοιχείων³¹.

Relative Abundance of the Natural Isotopes																					
Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%						
1	H	99.985		61			Ni	1.140	121	Sn	4.63	Te	2.603	Sb	57.36	181	Ta	99.988	W	28.3	
2	H	0.015		62			Ni	3.634	122				Te	0.908	Sb	42.64	182			W	14.3
3			He	99.999863	63				123				Te	4.816	Xe	0.10	183			W	30.67
4					64				124				Te	7.139			184			Os	0.02
5					65				125				Te	18.95	Xe	0.09	185			Os	1.58
6				Li	7.5				126								186			Os	1.6
7				Li	92.5				127								187			Os	13.3
8									128								188			Os	15.1
9									129								189			Os	26.4
10									130								190			Os	26.4
11									131								191			Os	26.4
12									132								192			Os	26.4
13									133								193			Os	26.4
14									134								194			Os	26.4
15									135								195			Os	26.4
16									136								196			Os	26.4
17									137								197			Os	26.4
18									138								198			Os	26.4
19									139								199			Os	26.4
20									140								200			Os	26.4
21									141								201			Os	26.4
22									142								202			Os	26.4
23									143								203			Os	26.4
24									144								204			Os	26.4
25									145								205			Os	26.4
26									146								206			Os	26.4
27									147								207			Os	26.4
28									148								208			Os	26.4
29									149								209			Os	26.4
30									150								210			Os	26.4
31									151								211			Os	26.4
32									152								212			Os	26.4
33									153								213			Os	26.4
34									154								214			Os	26.4
35									155								215			Os	26.4
36									156								216			Os	26.4
37									157								217			Os	26.4
38									158								218			Os	26.4
39									159								219			Os	26.4
40									160								220			Os	26.4
41									161								221			Os	26.4
42									162								222			Os	26.4
43									163								223			Os	26.4
44									164								224			Os	26.4
45									165								225			Os	26.4
46									166								226			Os	26.4
47									167								227			Os	26.4
48									168								228			Os	26.4
49									169								229			Os	26.4
50									170								230			Os	26.4
51									171								231			Os	26.4
52									172								232			Os	26.4
53									173								233			Os	26.4
54									174								234			Os	26.4
55									175								235			Os	26.4
56									176								236			Os	26.4
57									177								237			Os	26.4
58									178								238			Os	26.4
59									179								239			Os	26.4
60									180								240			Os	26.4

Στην ανάλυση δειγμάτων που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις νατρίου, όπως το θαλασσινό νερό, το πιο άφθονο ισότοπο του χαλκού (^{63}Cu) δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί λόγω παρεμπόδισης από το μοριακό ιόν $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$. Στην Εικόνα 3.2, αναφέρονται οι πιο συνηθισμένες ισοβαρικές παρεμποδίσεις που εμφανίζονται στην ανάλυση μέσω ICP-MS εξαιτίας του διαλύτη που χρησιμοποιείται.

Element/ Isotope	Matrix/ solvent	Interference
^{39}K	H_2O	^{39}ArH
^{40}Ca	H_2O	^{40}Ar
^{56}Fe	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$
^{80}Se	H_2O	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$
^{51}V	HCl	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$
^{75}As	HCl	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$
^{28}Si	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}$
^{44}Ca	HNO_3	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{16}\text{O}$
^{55}Mn	HNO_3	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$
^{48}Ti	H_2SO_4	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}$
^{52}Cr	H_2SO_4	$^{34}\text{S}^{18}\text{O}$
^{64}Zn	H_2SO_4	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
^{63}Cu	H_3PO_4	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
^{24}Mg	Organics	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}$
^{52}Cr	Organics	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$
^{65}Cu	Minerals	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{OH}$
^{64}Zn	Minerals	$^{48}\text{Ca}^{16}\text{O}$
^{63}Cu	Seawater	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$

Εικόνα 3.2: Ισοβαρικές παρεμποδίσεις στο ICP-MS³⁰.

Ένας άλλος τύπος φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων δημιουργείται από στοιχεία του δείγματος που ενώνονται με H , ^{16}O ή ^{16}OH (είτε από το νερό είτε από τον αέρα) προς σχηματισμό μοριακών ιόντων υδριδίων (H), οξειδίων (^{16}O) και υδροξειδίων (^{16}OH), τα οποία εμφανίζονται σε μονάδες μάζας κατά 1, 16 και 17 μονάδες μάζας αντίστοιχα, υψηλότερες από τη μάζα του εκάστοτε στοιχείου. Αυτές οι παρεμποδίσεις δημιουργούνται στις ψυχρότερες ζώνες του πλάσματος πριν από την περιοχή διεπαφής (interface). Άλλο είδος παρεμποδίσεων είναι αυτές που δημιουργούνται από διφορτισμένα ιόντα και δίνουν μια κορυφή στο μισό της μάζας του. Όπως και ο σχηματισμός οξειδίων έτσι και τα επίπεδα των διφορτισμένων ειδών σχετίζονται με τις συνθήκες ιοντισμού στο πλάσμα και ελαχιστοποιούνται με βελτιστοποίηση της ροής του αερίου εκνέφωσης, της ισχύος RF και της θέσης δειγματοληψίας μέσα στο πλάσμα³¹. Στην Εικόνα 3.3, αναφέρονται οι πιο συνηθισμένες ισοβαρικές παρεμποδίσεις αυτής της μορφής που εμφανίζονται στην ανάλυση μέσω ICP-MS.

Oxide/hydroxide/ hydride doubly charged species	Analyte
$^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}$	^{56}Fe
$^{48}\text{Ti}^{16}\text{O}$	^{64}Zn
$^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$	^{114}Cd
$^{138}\text{Ba}^{16}\text{O}$	$^{154}\text{Sm}, ^{154}\text{Gd}$
$^{139}\text{La}^{16}\text{O}$	^{155}Gd
$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$	$^{156}\text{Gd}, ^{156}\text{Dy}$
$^{40}\text{Ca}^{16}\text{OH}$	^{57}Fe
$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{OH}$	^{66}Zn
^{79}BrH	^{80}Se
$^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2\text{H}$	^{64}Zn
$^{138}\text{Ba}^{2+}$	^{69}Ga
$^{139}\text{La}^{2+}$	^{69}Ga
$^{140}\text{Ce}^{2+}$	$^{70}\text{Ge}, ^{70}\text{Zn}$

Εικόνα 3.3: Παρεμποδίσεις από οξείδια, υδροξείδια, υδρίδια και διπλοφορτισμένα είδη στο ICP-MS³¹.

Συμπερασματικά, η γνώση των ισοβαρικών παρεμποδίσεων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για κάθε αναλύτη είναι πολύ χρήσιμη για τον αναλυτή για την επιλογή των αντιδραστηρίων και των συνθηκών που θα επέτρεπαν τον αποκλεισμό ή το μειωμένο σχηματισμό τους. Στη συνέχεια, για κάθε στοιχείο που μελετάται, θα γίνεται αναφορά στις πιθανές φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις στην παράγραφο “Επιλογή ισότοπου και ποσοτικοποίηση”.

Σημείωση:

Στις παραγράφους που ακολουθούν, γίνεται η ανάλυση των αποτελεσμάτων για κάθε στοιχείο καθώς και σύγκριση με τις τιμές της βιβλιογραφίας. Γι' αυτό το λόγο, αναφέρονται οι παρακάτω αντιστοιχίες.

Πίνακας 3.5: Αντιστοιχίες μονάδων συγκέντρωσης

Μονάδα	Αντιστοιχία
1 ppm	1 mg/l
1 ppb	1 µg/l

3.2.1 Άργυρος (Ag)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ δεν περιλαμβάνει τον Άργυρο σε κανένα από τους καταλόγους των προς έλεγχο παραμέτρων του Παραρτήματος Ι. Ο WHO προσδιορίζει ότι το σύνολο της ποσότητας του αργύρου που αν συσσωρευτεί στον οργανισμό κατά την διάρκεια μίας ζωής δεν θα προκαλέσει ανιχνεύσιμα προβλήματα, είναι 10 g⁴⁴. Δεδομένου ότι οι συνήθεις συγκεντρώσεις αργύρου στο νερό είναι ελάχιστες σε σχέση με άλλες πιθανές πηγές αργύρου, δεν κρίνεται απαραίτητο να προσδιορισθεί κάποια τιμή αναφοράς με βάση τις πιθανές επιπτώσεις στην υγεία. Ωστόσο, για τις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται άλατα αργύρου για την διατήρηση της μικροβιολογικής ποιότητας του νερού, συγκεντρώσεις μέχρι και 100 µg/l μπορεί να γίνουν ανεκτές⁴⁵.

Σημασία της παραμέτρου

Το μόνο γνωστό κλινικά σύμπτωμα από χρόνια δηλητηρίαση με άργυρο είναι η αργυρίαση, η οποία προκαλείται από συσσώρευση αργύρου στο δέρμα, τα μαλλιά και άλλα όργανα του σώματος. Τέτοιας έκτασης συσσώρευση αργύρου στον οργανισμό μπορεί να προκληθεί από συνεχή εργασιακή έκθεση σε μεταλλικό άργυρο ή άλατα του αργύρου ή από πρόσληψη για ιατρικούς λόγους. Στην πράξη, αργυρίαση έχει αναφερθεί μόνο για ασθενείς που πάσχουν από σύφιλη, έχουν κακή υγεία και παίρνουν θεραπεία με δόσεις αργύρου της τάξης του 1g⁴⁴.

Γενικές πληροφορίες

Ο άργυρος χρησιμοποιείται ευρύτατα στην μεταλλική του μορφή ή σαν άλας ή οξείδιο στα φωτογραφικά υλικά, στις αλκαλικές μπαταρίες, σε ηλεκτρικές συσκευές, σκληρά κράματα, καθρέφτες, καταλύτες, νομίσματα, σκεύη και κοσμήματα. Διαλυτά άλατα αργύρου μπορεί να χρησιμοποιηθούν σαν εξωτερικά αντισηπτικά (15-50 μg/l), σαν βακτηριοστατικά (μέχρι 100 μg/l) και σαν απολυμαντικά (πάνω από 150 μg/l)⁴⁵. Η συγκέντρωση του αργύρου σε φυσικά νερά είναι της τάξης των 0.2-0.3 μg/l. Στις ΗΠΑ, οι συγκεντρώσεις αργύρου στο πόσιμο νερό που έχουν εντοπιστεί κυμαίνονται από μη μετρήσιμες έως 5 μg/l⁴⁴. Νερό που έχει υποστεί επεξεργασία με άργυρο (οικιακά φίλτρα) μπορεί να περιέχει 50 μg/l ή και περισσότερο.

3.2.1.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

Διαθέτει δύο σταθερά ισότοπα¹: ¹⁰⁷Ag (51.84 % της φυσικής αφθονίας) και ¹⁰⁹Ag (48.16 % της φυσικής αφθονίας). Στην Εικόνα 3.4, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS για τα ισότοπα του αργύρου.

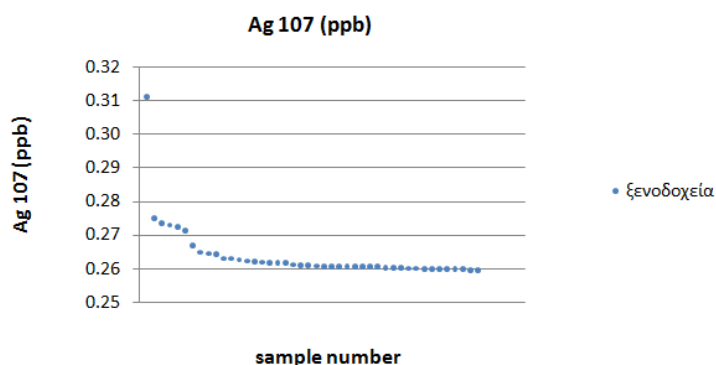
Isotope	Interference
¹⁰⁷ Ag	⁹¹ Zr ¹⁶ O ⁺
¹⁰⁹ Ag	⁹² Zr ¹⁶ O ¹ H ⁺

Εικόνα 3.4: Πιθανές παρεμποδίσεις για τα ισότοπα του αργύρου².

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, η αναλογία των δύο ισότοπων του αργύρου θα έπρεπε να είναι: $^{107}\text{Ag}/^{109}\text{Ag} = 51.84/48.16 = 1.08$. Για τα δείγματα που μελετήθηκαν, η πλειοψηφία των συγκεντρώσεων αργύρου ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης. Για την ποσοτικοποίηση τους και μετά από έλεγχο των counts per second (cps) επιλέγεται το πιο άφθονο ισότοπο, δηλαδή αυτό του ¹⁰⁷Ag.

3.2.1.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη αργύρου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 100 μg/l, το οποίο αντιστοιχεί σε 100 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό.



Εικόνα 3.5: Συγκεντρώσεις αργύρου στα δείγματα που μελετήθηκαν.

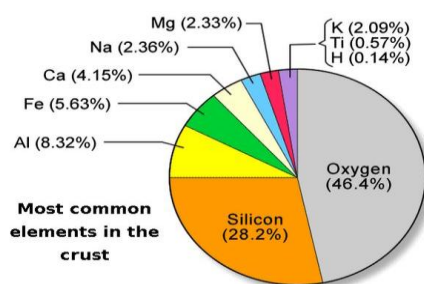
Στην Εικόνα 3.5, αποτυπώνονται οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα ξενοδοχείων. Βιβλιογραφικά, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, οι συγκεντρώσεις αργύρου στο πόσιμο νερό, κυμαίνονται από μη μετρήσιμες έως 5 $\mu\text{g}/\text{l}^{44}$. Οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν από την ανάλυση είναι πολύ μικρότερες από αυτές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για τον άργυρο είναι: $\text{Lod (Ag 107)}=0.02\text{ppb}$. Παρατηρείται ότι, οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν για τα δείγματα των νοσοκομείων και των πλοίων είναι αμελητέες.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του αργύρου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι τα δείγματα με υπολογίσιμες συγκεντρώσεις αργύρου ήταν λίγα, οδήγησε στο να μη συμπεριληφθεί ο άργυρος στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4.

3.2.2 Αλουμίνιο (Al)

Γενικές πληροφορίες

Το αλουμίνιο είναι το πιο άφθονο μεταλλικό στοιχείο⁴⁶ και αποτελεί περίπου το 8% του φλοιού της γης. Τα άλατα αλουμινίου χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία νερού ως κροκιδωτικά για τη μείωση των επιπέδων οργανικής ύλης, του χρώματος, της θολρότητας και του επιπέδου των μικροοργανισμών. Μια τέτοια χρήση μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένες συγκεντρώσεις αλουμινίου στο λαμβανόμενο νερό. Όπου υπάρχουν υψηλές υπολειμματικές συγκεντρώσεις, μπορεί να προκύψει ανεπιθύμητο χρώμα και θολρότητα.



Εικόνα 3.6: Αφθονία Αλουμινίου στο στερεό φλοιό της Γης.

Πηγή: <https://socratic.org/questions/what-are-the-most-common-elements-found-on-earth>

Οι συγκεντρώσεις αλουμινίου, οι οποίες μπορούν να δημιουργήσουν τέτοια προβλήματα, εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις παραμέτρους ποιότητας του νερού και των διεργασιών στις μονάδες επεξεργασίας νερού. Η πρόσληψη αλουμινίου από τις τροφές, ιδιαίτερα αυτές που περιέχουν ενώσεις αλουμινίου ως πρόσθετα τροφίμων, αντιπροσωπεύει την κύρια οδό έκθεσης στο αλουμίνιο για τον άνθρωπο.

- Η συμβολή του πόσιμου νερού στη συνολική πρόσληψη αλουμινίου από το στόμα είναι συνήθως μικρότερη από το 5% της συνολικής πρόσληψης.

Στον άνθρωπο, το αλουμίνιο και οι ενώσεις του φαίνεται να απορροφώνται ελάχιστα, αν και ο ρυθμός και η έκταση της απορρόφησης δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς για όλες τις πληθυσμιακές ομάδες. Ο βαθμός απορρόφησης αλουμινίου εξαρτάται από έναν αριθμό παραμέτρων, όπως:

A) το χορηγούμενο άλας αλουμινίου

B) το pH (για τη συσσώρευση αλουμινίου και τη διαλυτότητα)

Γ) η βιοδιαθεσιμότητα και οι διαιτητικοί παράγοντες.

Οι υπάρχουσες μελέτες σε ζώα για τη θέσπιση μιας τιμής αναφοράς για το αλουμίνιο δεν είναι κατάλληλες λόγω συγκεκριμένων τοξικοκινητικών/τοξικοδυναμικών προβλημάτων. Υπάρχουν ελάχιστες ενδείξεις ότι το αλκαλικό άλας που λαμβάνεται από το στόμα ενέχει οξεία τοξικότητα για τον άνθρωπο παρά την εκτεταμένη εμφάνιση του στοιχείου στα τρόφιμα, στο πόσιμο νερό και σε πολλά αντιόξινα σκευάσματα. Έχει διατυπωθεί η υπόθεση, ότι η έκθεση στο αλουμίνιο αποτελεί παράγοντα για την ανάπτυξη ή την επιτάχυνση της εμφάνισης της νόσου του Alzheimer (AD: Alzheimer Disease) στον άνθρωπο⁴⁷.

Λόγω των περιορισμένων δοκιμών σε ζώα ως μοντέλου για τον άνθρωπο και της αβεβαιότητας που περιβάλλει τα δεδομένα για τον άνθρωπο, δεν μπορεί να προκύψει μια οριακή τιμή για το αλουμίνιο που να αφορά την υγεία αυτή τη στιγμή. Τα ευεργετικά αποτελέσματα της χρήσης του αλουμινίου ως κροκιδωτικού στην επεξεργασία νερού είναι γνωστά. Λαμβάνοντας αυτό υπόψη και έχοντας γνώση των δυνητικών επιπτώσεων του αλουμινίου στην υγεία του ανθρώπου, όπως τη δυνητική νευροτοξικότητά του, προκύπτει ένα εφικτό επίπεδο βασισμένο στη βελτιστοποίηση της διαδικασίας κροκιδώσης, στις μονάδες επεξεργασίας πόσιμου νερού που χρησιμοποιούν αλουμίνιο, για την ελαχιστοποίηση των επιπέδων αλουμινίου στο πόσιμο νερό. Υπάρχουν αρκετές προσεγγίσεις για την ελαχιστοποίηση των υπολειμματικών συγκεντρώσεων αλουμινίου στο επεξεργασμένο νερό⁴⁸. Αυτές περιλαμβάνουν τη χρήση βέλτιστου pH στη διαδικασία κροκιδώσης, αποφεύγοντας τις υπερβολικές συγκεντρώσεις αλουμινίου. Υπό καλές συνθήκες λειτουργίας, συγκεντρώσεις αλουμινίου μικρότερες ή ίσες με 0.1 mg/l είναι εφικτές⁴⁷ σε μεγάλες εγκαταστάσεις επεξεργασίας νερού. Μικρές εγκαταστάσεις (π.χ: εκείνες που εξυπηρετούν λιγότερους από 10.000 ανθρώπους) ενδέχεται να αντιμετωπίσουν κάποιες δυσκολίες στην επίτευξη αυτού του επιπέδου, επειδή το μικρό μέγεθος της μονάδας παρέχει μικρή δυνατότητα παρέμβασης κατά τη διακύμανση της λειτουργίας. Επιπλέον, οι εγκαταστάσεις

αυτές διαθέτουν συχνά περιορισμένους πόρους και περιορισμένη πρόσβαση στην εμπειρογνωμοσύνη που απαιτείται για την επίλυση συγκεκριμένων λειτουργικών προβλημάτων. Για αυτές τις μικρές εγκαταστάσεις⁴⁷, συγκεντρώσεις αλουμινίου μικρότερες ή ίσες με 0.2 mg/l είναι ένα πρακτικό επίπεδο για το αλουμίνιο στο παραγόμενο νερό.

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ περιλαμβάνει το Αργίλιο (Αλουμίνιο) στον κατάλογο Γ των ενδεικτικών παραμέτρων του Παραρτήματος Ι, με τιμή αναφοράς τα 200 μg/l. Ο WHO, το περιλαμβάνει στον κατάλογο των παραμέτρων που μπορεί να προκαλέσουν τα παράπονα των καταναλωτών και ορίζει ενδεικτική τιμή τα 200 μg/l. Η τιμή αυτή θεωρείται ικανοποιητικός συμβιβασμός μεταξύ χρήσης των αλάτων του αργιλίου στην επεξεργασία νερού και τον χρωματισμό του νερού που μπορεί αυτά να προκαλέσουν⁴⁷.

Σημασία της παραμέτρου

Η τοξικότητα του αργιλίου για τον άνθρωπο θεωρείται χαμηλή, άλλωστε αρκετά αντιόξινα φαρμακευτικά σκευάσματα έχουν σαν βάση το οξείδιο του αργιλίου. Το 1988 στο Camelford της Αγγλίας πληθυσμός 20000 ατόμων εκτέθηκε, από λάθος στη μονάδα επεξεργασίας νερού, για 5 ημέρες σε υψηλές συγκεντρώσεις θειικού αργιλίου μέσω του πόσιμου νερού. Παρατηρήθηκαν συμπτώματα ζάλης, εμετού, διάρροιας, στοματίτιδας, δερματικών εξανθημάτων και αρθρικών πόνων που ήταν όμως ήπια και μικρής διάρκειας. Παραμένουσες αρνητικές συνέπειες μετά την λήξη του συμβάντος δεν παρατηρήθηκαν. Έχει υποστηριχθεί από ορισμένους μελετητές ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ αργιλίου που λαμβάνεται με το πόσιμο νερό και της νόσου Alzheimer⁴⁷. Οι αρμόδιοι που μελέτησαν ένα σύνολο 6 σχετικών επιδημιολογικών μελετών και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι δεν υπάρχουν σαφή στοιχεία που να συνδέουν την νόσο Alzheimer με το αργίλιο στο πόσιμο νερό και ως εκ τούτου δεν συνιστούν κάποια τιμή αναφοράς που να συσχετίζεται με την υγεία. Ακόμα και οι μελέτες που υποστηρίζουν κάτι τέτοιο καταλήγουν σε ένα χαμηλό κίνδυνο για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 100 mg/l⁴⁷.

3.2.2.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

Το αλουμίνιο διαθέτει ένα σταθερό ισότοπο²: ²⁷Al (100 % της φυσικής αφθονίας). Στην Εικόνα 3.7, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS για το ισότοπο του αλουμινίου.

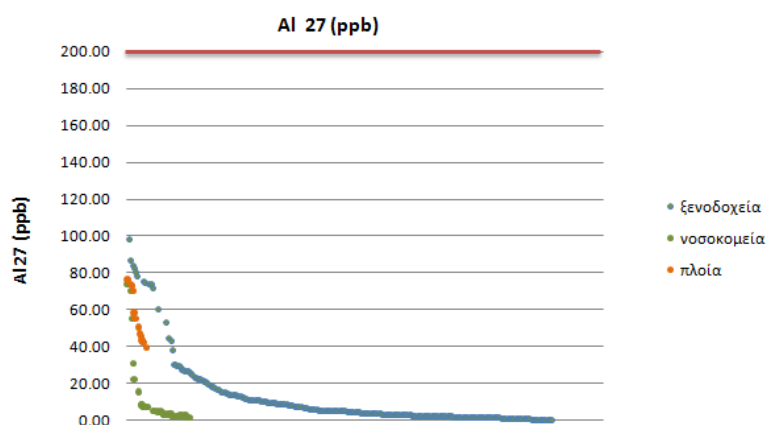
Isotope	Interference
²⁷ Al	¹² C ¹⁵ N ⁺ , ¹³ C ¹⁴ N ⁺ , ¹⁴ N ² spread, ¹ H ¹² C ¹⁴ N ⁺

Εικόνα 3.7: Πιθανές παρεμποδίσεις για το ισότοπο του αλουμινίου².

3.2.2.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη αλουμινίου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 200 μg/l, το οποίο αντιστοιχεί σε 200 ppb. Από τα δείγματα νερού που

μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό. Στην Εικόνα 3.8, αποτυπώνονται οι συγκεντρώσεις αλουμινίου για τα δείγματα από τα ξενοδοχεία, τα νοσοκομεία και τα πλοία.



Εικόνα 3.8 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων αλουμινίου του συνόλου των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συνήθισμένες συγκεντρώσεις αλουμινίου είναι μικρότερες από 0.1 mg/l (ή 100 μg/l)⁴⁷. Επομένως, οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το αλουμίνιο είναι: $Lod (Al\ 27) = 2.85\ ppb$ και σύμφωνα με την Εικόνα 3.8, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα νοσοκομεία είναι στην περιοχή πάνω από το όριο ανίχνευσης. Ακολουθούν οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα πλοία και σε ακόμη υψηλότερα επίπεδα είναι οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα ξενοδοχεία. Πιθανή εξήγηση αυτού είναι η ποιότητα των σωληνώσεων των εγκαταστάσεων και η συντήρησή τους⁴⁷.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του αλουμινίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp., παρόλα αυτά το αλουμίνιο συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4 λόγω του εύρους των συγκεντρώσεων που παρατηρούνται.

3.2.3 Βάριο (Ba)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ δεν κατατάσσει το βάριο σε καμία από τις παραμέτρους προς έλεγχο του Παραρτήματος Ι. Ο WHO αντίθετα κατατάσσει το βάριο στις παραμέτρους που είναι σημαντικές για την υγεία και ορίζει σαν τιμή αναφοράς 0.7 mg/l⁴⁹.

Σημασία της παραμέτρου

Το βάριο δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Η τοξικότητά του εξαρτάται από την διαλυτότητα των αλάτων του. Το ελεύθερο ιόν απορροφάται εύκολα στην γαστρεντερική οδό αλλά το θειικό βάριο στους υγιείς οργανισμούς

πρακτικά δεν απορροφάται και αποβάλλεται. Ο WHO θεωρεί τα 5.1 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα ως την ελάχιστη ποσότητα για την οποία παρατηρούνται αρνητικά αποτελέσματα και τα 0.51 mg/kg σωματικού βάρους ανά ημέρα την ποσότητα για την οποία δεν παρατηρείται κανένα αρνητικό σύμπτωμα. Η ασφαλής ημερήσια δόση ανά κιλό σωματικού βάρους είναι 0.051 mg⁴⁹ για περιπτώσεις μακροχρόνιας έκθεσης.

Γενικές πληροφορίες

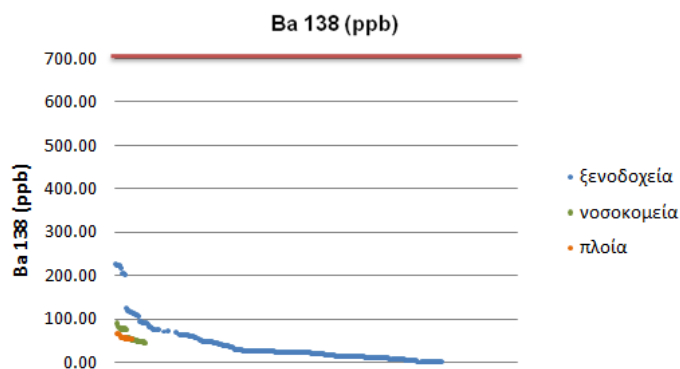
Η ύπαρξη του βαρίου στο περιβάλλον και κατ' επέκταση στον αέρα και το νερό, προκύπτει από τη βιομηχανική δραστηριότητα. Ειδικότερα, κύριες αιτίες αυτού είναι η καύση άνθρακα και πετρελαίου καθώς και η αποτέφρωση αποβλήτων. Οι συνηθισμένες συγκεντρώσεις με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα κυμαίνονται στην περιοχή 0-600 µg/l, με τις υψηλότερες από αυτές να απαντώνται σε ηφαιστειακά πετρώματα⁴⁹. Στις περισσότερες έρευνες, οι συγκεντρώσεις βαρίου στο πόσιμο νερό κυμαίνονται στην περιοχή 0-200 µg/l⁴⁹. Οι ενώσεις του βαρίου, συμπεριλαμβανομένων του θειικού βαρίου και του ανθρακικού βαρίου, χρησιμοποιούνται στις βιομηχανίες πλαστικών, καουτσούκ, ηλεκτρονικών, στην κατασκευή τούβλων καθώς και στην επεξεργασία του χάλυβα και του πετρελαίου.

3.2.3.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

Διαθέτει πέντε σταθερά ισότοπα¹: ¹³⁴Ba (2.417% της φυσικής αφθονίας), ¹³⁵Ba (6.592 %), ¹³⁶Ba (7.854 %), ¹³⁷Ba (11.232%), ¹³⁸Ba (71.698 %). Στην παρούσα εργασία, μελετώνται τα δύο πιο άφθονα ισότοπα του βαρίου (137 και 138) και χρησιμοποιώντας τα δεδομένα για τα counts per second (cps), επιλέγεται το ισότοπο 138, δηλαδή το πιο άφθονο, για την ασφαλή ποσοτικοποίηση του βαρίου.

3.2.3.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη βαρίου στο πόσιμο νερό, ορίζεται στα 0.7 mg/l (ή 700 µg/l), το οποίο αντιστοιχεί σε 700 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό. Στην Εικόνα 3.9, αποτυπώνονται οι συγκεντρώσεις βαρίου για τα δείγματα από τα ξενοδοχεία, τα νοσοκομεία και τα πλοία.



Εικόνα 3.9: Απεικόνιση των συγκεντρώσεων βαρίου συνόλου των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συνήθισμένες συγκεντρώσεις βαρίου είναι στην περιοχή 0-200 $\mu\text{g/l}$ ⁴⁹. Επομένως, οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το όριο ανίχνευσης για το βάριο είναι $\text{Lod (Ba 138)}=0.65\text{ppb}$ και σύμφωνα με την Εικόνα 3.9, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα νοσοκομεία και τα πλοία είναι στην περιοχή πάνω από το όριο ανίχνευσης, χωρίς ιδιαίτερες διαφορές στο εύρος των συγκεντρώσεων. Σε υψηλότερα επίπεδα, είναι οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα κάποια ξενοδοχεία. Πιθανή εξήγηση αυτού είναι η ποιότητα των σωληνώσεων των εγκαταστάσεων και η συντήρησή τους⁴⁹.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του βαρίου με την ανάπτυξη της *Legionella spp.* Παρόλα αυτά, το βάριο συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4 λόγω του εύρους των συγκεντρώσεων που παρατηρούνται.

3.2.5 Ασβέστιο (Ca)

Διεθνής νομοθεσία

Τόσο η Οδηγία 98/83/EK όσο και ο WHO δεν ορίζουν κάποιο συγκεκριμένο όριο και δεν περιλαμβάνουν το ασβέστιο σε κανένα κατάλογο παραμέτρων προς μελέτη⁵⁰.

Σημασία της παραμέτρου

Το ασβέστιο είναι βασικό στοιχείο για τον οργανισμό και μη τοξικό όταν λαμβάνεται από το στόμα. Συγκεντρώσεις μέχρι και 1800 mg/l στο πόσιμο νερό έχει αναφερθεί ότι είναι αβλαβείς⁵⁰. Η ημερήσια ανάγκη για τον άνθρωπο εκτιμάται στα 800 mg . Πρόσληψη ασβεστίου πάνω από 1000 mg ανά ημέρα για μακρές περιόδους μπορεί να προκαλέσει μείωση του μαγνησίου στον ορό του αίματος. Αν αυτό συνδυαστεί με λήψη και υψηλής δόσης βιταμίνης D μπορεί να παρατηρηθεί αύξηση του ασβεστίου στο αίμα. Δεν έχει σαφώς οριστεί η ύπαρξη συνδρόμου στέρσης ασβεστίου για τον άνθρωπο. Αυτό μπορεί να οφείλεται εν μέρει στην δυνατότητα του οργανισμού να προσαρμόζει την απορρόφηση και χρήση ασβεστίου ανάλογα με την προσλαμβανόμενη ποσότητα. Εν τούτοις εκτιμάται ότι παρατεταμένη χαμηλή λήψη ασβεστίου μπορεί να έχει μία συμμετοχή στην αιτιολογία της οστεοπόρωσης, μίας ασθένειας που σχετίζεται με την απώλεια του ασβεστίου από τα οστά και προσβάλλει συνήθως τις ηλικιωμένες γυναίκες. Η σκληρότητα του νερού οφείλεται κυρίως στην διάλυση αλάτων του ασβεστίου και μαγνησίου. Χαμηλά επίπεδα σκληρότητας έχουν συσχετιστεί με καρδιοαγγειακές παθήσεις⁵⁰.

Γενικές πληροφορίες

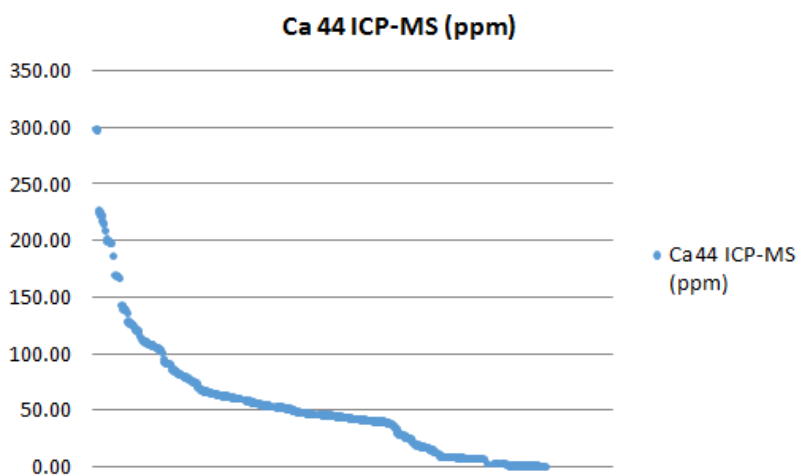
Το ασβέστιο δεν συναντάται ελεύθερο στην φύση διότι οξειδώνεται πολύ εύκολα στον αέρα. Όμως, άλατα του ασβεστίου είναι τα πλέον διαδεδομένα στο νερό. Η ημερήσια πρόσληψη ασβεστίου υπολογίζεται σε 500 με 1000 mg . Ανάλογα με τη συγκέντρωση, το πόσιμο νερό συμβάλλει από 5 έως 30% της ημερήσιας δόσης. Είναι ένα βασικό στοιχείο του πόσιμου νερού που δεν έχει αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία.

3.2.5.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

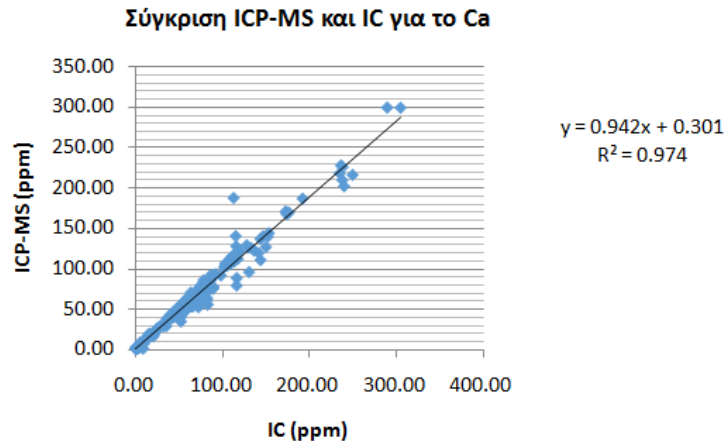
Διαθέτει τέσσερα σταθερά ισότοπα ^{1,2} : ⁴⁰Ca (96.97%), ⁴²Ca (0.647%), ⁴³Ca (0.145%) και ⁴⁴Ca (2.06%). Το ισότοπο 40 του ασβεστίου δε μελετάται λόγω της ισχυρής παρεμπόδισης που εμφανίζεται από το αργό (⁴⁰Ar⁺).² Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκαν τα ισότοπα 43 και 44 του ασβεστίου και από αυτά επιλέχθηκε το ισότοπο 44, δηλαδή αυτό με τη μεγαλύτερη φυσική αφθονία για τη διαδικασία της ποσοτικοποίησης.

3.2.5.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Στην παρούσα εργασία, για το ασβέστιο όπως και για το κάλιο, το μαγνήσιο και το νάτριο λαμβάνονται υπόψη και τα δεδομένα από τις αναλύσεις τις ιοντικής χρωματογραφίας. Αυτό συμβαίνει διότι, οι εν λόγω συγκεντρώσεις για τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι αρκετά υψηλές, δηλαδή σε επίπεδα ppm. Συνεπώς, επέρχεται κορεσμός του ανιχνευτή του ICP-MS λόγω της υψηλής συγκέντρωσης σε ασβέστιο. Αναμενόμενο αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος, είναι ο μη ικανοποιητικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων σε κάποια από τα δείγματα. Για το λόγο αυτό, γίνεται σύγκριση των δύο μεθόδων, σύμφωνα με την εικόνα 3.11. Από την κλίση της ευθείας (0.942), συνάγεται το συμπέρασμα ότι οι δύο παραπάνω μέθοδοι εμφανίζουν ικανοποιητικό βαθμό συσχέτισης, λαμβάνοντας πάντα υπόψη τα πιθανά σφάλματα. Πιο συγκεκριμένα, δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός, ότι οι διαδικασίες της παρασκευής των δειγμάτων και των προτύπων για τις αναλύσεις μέσω ICP-MS και IC, πραγματοποιήθηκαν από δύο διαφορετικούς αναλυτές. Στην Εικόνα 3.10, απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις ασβεστίου που προέκυψαν για το σύνολο των δειγμάτων.



Εικόνα 3.10: Απεικόνιση των συγκεντρώσεων ασβεστίου του συνόλου των δειγμάτων. Ο άξονας των x αντιπροσωπεύει τους κωδικούς των δειγμάτων.



Εικόνα 3.11: Σύγκριση ICP-MS και IC για το ασβέστιο.

Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το ασβέστιο, μέσω της βαθμονόμησης στο ICP-MS είναι: $Lod (Ca 44) = 75.07$ ppb, ενώ μέσω της βαθμονόμησης στην ιοντική χρωματογραφία είναι $Lod (Ca 40) = 1$ ppb.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του ασβεστίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Παρόλα αυτά, το ασβέστιο συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4, για να διερευνηθεί η πιθανή συσχέτιση του με τη *Legionella* spp.

3.2.6 Κάδμιο (Cd)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ περιλαμβάνει το κάδμιο στον κατάλογο των χημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την υγεία (Παράρτημα I, Μέρος Β) και ορίζει ως τιμή αναφοράς τα $5 \mu\text{g}/\text{l}$. Ο WHO επίσης κατατάσσει το κάδμιο στις παραμέτρους που επηρεάζουν την υγεία και ορίζει ως τιμή αναφοράς τα $3 \mu\text{g}/\text{l}$ ⁵¹.

Σημασία της παραμέτρου

Η κινητική και η απορρόφηση του καδμίου έχουν αναλυθεί λεπτομερώς. Η απορρόφηση μέσω της γαστρεντερικής οδού, επηρεάζεται από τη διαλυτότητα της σχετικής ένωσης καδμίου. Σε υγιή άτομα, απορροφάται το 3-7% του καδμίου που προσλαμβάνεται ενώ σε άτομα με ανεπάρκεια σιδήρου, το ποσοστό αυτό μπορεί να φτάσει το 15-20%. Το απορροφημένο κάδμιο εισέρχεται στην κυκλοφορία του αίματος και μεταφέρεται σε άλλα μέρη του σώματος⁵². Ιδιαίτερα προβλήματα παρουσιάζονται με τη συσσώρευση καδμίου στους νεφρούς και στους σωληνίσκους των νεφρών. Το σύμπτωμα που προκαλεί ονομάζεται πρωτεϊνουρία και εμφανίζεται σαν αυξημένη συγκέντρωση πρωτεϊνών μικρού μοριακού βάρους στα ούρα. Υπάρχουν ενδείξεις ότι μπορεί να είναι καρκινογόνο, όταν λαμβάνεται μέσω της αναπνευστικής οδού και για το λόγο αυτό το IARC το έχει κατατάξει στην κατηγορία 2Α (πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο)⁵².

Γενικές πληροφορίες

Το κάδμιο χρησιμοποιείται κυρίως σαν αντιδιαβρωτικό σε χάλυβες. Χρησιμοποιείται επίσης σε προσθετικά βαφής πλαστικών, μπαταρίες, ηλεκτρονικά στοιχεία και πυρηνικούς αντιδραστήρες. Η ρύπανση του πόσιμου νερού μπορεί να προκύψει ως αποτέλεσμα της παρουσίας καδμίου σε σωληνώσεις ή συγκολλητικές ουσίες του δικτύου ύδρευσης καθώς επίσης και από την παρουσία του σε θερμοσίφωνες, ψύκτες νερού και βρύσες. Η συγκέντρωση του καδμίου σε πόσιμα νερά που δεν έχουν υποστεί ρύπανση, είναι σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα κάτω από 1 μg/l⁵¹. Το επίπεδο του καδμίου μπορεί να είναι υψηλότερο σε περιοχές που τροφοδοτούνται με μαλακό νερό χαμηλού pH καθώς αυτό τείνει να είναι πιο διαβρωτικό σε υδραυλικά συστήματα που περιέχουν κάδμιο.

3.2.6.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

Το κάδμιο διαθέτει οκτώ ισότοπα¹⁻³: ¹⁰⁶Cd (1.25%), ¹⁰⁸Cd (0.89%), ¹¹⁰Cd (12.49%), ¹¹¹Cd (12.80%), ¹¹²Cd (24.13%), ¹¹³Cd (12.22%), ¹¹⁴Cd (28.73%), ¹¹⁶Cd (7.49%). Στην παρούσα εργασία, μελετώνται τα ισότοπα 111, 112 και 114. Στην Εικόνα 3.12, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS για τα ισότοπα του καδμίου.

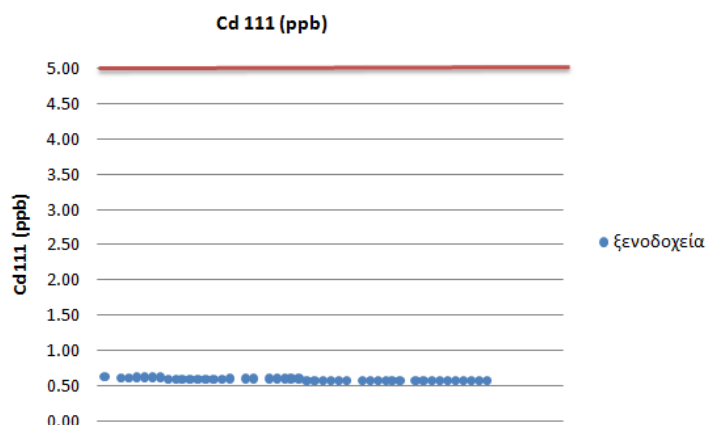
Isotope	Interference
¹¹⁰ Cd	³⁹ K ₂ ¹⁶ O ⁺
¹¹¹ Cd	⁹⁵ Mo ¹⁶ O ⁺ , ⁹⁴ Zr ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ³⁹ K ₂ ¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺
¹¹² Cd	⁴⁰ Ca ₂ ¹⁶ O ₂ , ⁴⁰ Ar ₂ ¹⁶ O ₂ , ⁹⁶ Ru ¹⁶ O ⁺
¹¹³ Cd	⁹⁶ Zr ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ca ₂ ¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ₂ ¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺ , ⁹⁶ Ru ¹⁷ O ⁺
¹¹⁴ Cd	⁹⁸ Mo ¹⁶ O ⁺ , ⁹⁸ Ru ¹⁶ O ⁺
¹¹⁶ Cd	¹⁰⁰ Ru ¹⁶ O ⁺

Εικόνα 3.12 : Πιθανές παρεμποδίσεις για τα ισότοπα του καδμίου².

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα για τα counts per second (cps), επιλέγεται το ισότοπο 111 για την ασφαλή ποσοτικοποίηση του καδμίου, καθώς παρατηρείται παρεμπόδιση για τα ισότοπα 112 και 114 του καδμίου.

3.2.6.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη καδμίου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 5 μg/l, το οποίο αντιστοιχεί σε 5 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό. Στην Εικόνα 3.13, αποτυπώνονται οι συγκεντρώσεις καδμίου για τα δείγματα από τα ξενοδοχεία. Στα δείγματα από τα νοσοκομεία και τα πλοία δεν ανιχνεύθηκε κάδμιο.



Εικόνα 3.13 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων καδμίου των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συνήθισμένες συγκεντρώσεις καδμίου είναι σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα κάτω από $1 \mu\text{g}/\text{l}^{51}$. Επομένως, οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το κάδμιο είναι: $\text{Lod} (\text{Cd } 111) = 0.19 \text{ ppb}$. Σύμφωνα με την Εικόνα 3.13, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από ξενοδοχεία είναι στην περιοχή πάνω από το όριο ανίχνευσης και έχουν παραπλήσιες τιμές για όλα τα δείγματα.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του καδμίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Λόγω του μικρού όγκου δεδομένων με ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις καδμίου, το κάδμιο δε συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4.

3.2.7 Κοβάλτιο (Co)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ όπως και ο WHO, δεν περιλαμβάνουν το κοβάλτιο στον κατάλογο των χημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την υγεία⁵³ και δεν θεσπίζουν κάποια τιμή αναφοράς.

Σημασία της παραμέτρου

Το κοβάλτιο είναι βασικό στοιχείο στον άνθρωπο, ως συστατικό της βιταμίνης B12. Ωστόσο, η βραχυπρόθεσμη έκθεση σε υψηλά επίπεδα κοβαλτίου λόγω εισπνοής, έχει ως αποτέλεσμα, αναπνευστικές δυσλειτουργίες σε ανθρώπους και ζώα. Οι αναπνευστικές επιδράσεις είναι σημαντικότερες σε περιπτώσεις μακροχρόνιας έκθεσης, με ερεθισμό του αναπνευστικού συστήματος, συριγμό, άσθμα, πνευμονία και ίνωση.

Γενικές πληροφορίες

Ο κυριότερος τρόπος έκθεσης σε κοβάλτιο για το γενικό πληθυσμό, είναι μέσω της τροφής. Η εκτιμώμενη πρόσληψη από τα τρόφιμα είναι $5\text{-}40 \mu\text{g}/\text{ημέρα}^{53}$. Γενικά, οι συγκεντρώσεις κοβαλτίου στο πόσιμο νερό είναι μικρότερες από $1\text{-}2 \mu\text{g}/\text{l}$. Ωστόσο, έχουν αναφερθεί και πολύ υψηλότερες τιμές, της τάξης των $107 \mu\text{g}/\text{l}^{54}$. Σημαντική

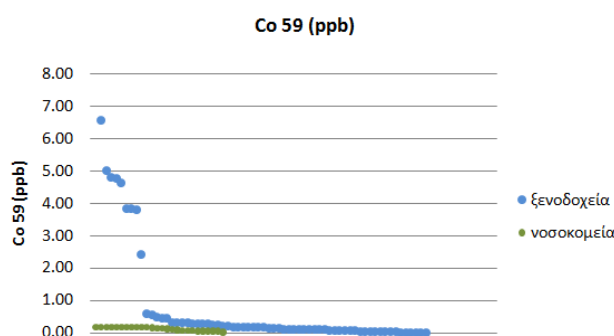
επίσης, είναι η έκθεση στο κοβάλτιο για τους εργαζόμενους στις βιομηχανίες επεξεργασίας μετάλλων.

3.2.7.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου

Το κοβάλτιο διαθέτει ένα σταθερό ισότοπο ^{1,2} : ⁵⁹Co (100% της φυσικής αφθονίας), το οποίο και μελετάται στην παρούσα εργασία.

3.2.7.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, δεν υπάρχει κάποιο όριο για τη συγκέντρωση του κοβαλτίου στο πόσιμο νερό. Στην Εικόνα 3.14, αποτυπώνονται οι συγκεντρώσεις κοβαλτίου για τα δείγματα από τα ξενοδοχεία και τα νοσοκομεία. Στα δείγματα από τα πλοία δεν ανιχνεύθηκε κοβάλτιο.



Εικόνα 3.14 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων κοβαλτίου των δειγμάτων.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συνήθισμένες συγκεντρώσεις κοβαλτίου είναι σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα μικρότερες από 1-2 µg/l. Σύμφωνα με την Εικόνα 3.14, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα νοσοκομεία εντοπίζονται κοντά στο μηδέν και πιο συγκεκριμένα στην περιοχή του ορίου ανίχνευσης: $Lod (Co\ 59)=0.87\text{ppb}$. Για την πλειοψηφία των ξενοδοχείων, οι συγκεντρώσεις κοβαλτίου είναι στην περιοχή του ορίου ανίχνευσης. Παρατηρούνται όμως και τιμές αρκετά υψηλότερες, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν στην ποιότητα του δικτύου ύδρευσης.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του κοβαλτίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Λόγω του μικρού όγκου δεδομένων με ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις κοβαλτίου, το κοβάλτιο δε συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4.

3.2.8 Χρώμιο (Cr)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/EK περιλαμβάνει το χρώμιο στο κατάλογο των χημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την υγεία (Παράρτημα Ι, Μέρος Β) και ορίζει σαν τιμή αναφοράς, τα 50 µg/l. Ο WHO, εκτιμά ότι λόγω των διαφορετικών επιπτώσεων που έχει το τρισθενές και το εξασθενές χρώμιο στην υγεία, θα έπρεπε να υπάρχουν διαφορετικά όρια για το καθένα. Όμως, οι αναλυτικές δυσκολίες και οι μεταπτώσεις από το ένα σθένος στο άλλο μέσα στο νερό, ανάλογα με τις συνθήκες, οδηγούν στον ορισμό μίας καθολικής τιμής. Προς το παρόν εκτιμάται, ότι η τιμή των 50 µg/l είναι επαρκής για την μη πρόκληση σοβαρών κινδύνων για την υγεία⁵⁵.

Σημασία της παραμέτρου

Η κύρια πηγή πρόσληψης χρωμίου είναι η τροφή. Το πόσιμο νερό, συνεισφέρει στην πρόσληψη χρωμίου όταν οι συγκεντρώσεις του ξεπερνούν τα 25μg/l. Το εξασθενές χρώμιο (Cr^{6+}) απορροφάται σε μεγαλύτερο βαθμό από το τρισθενές (Cr^{3+}) στην γαστρεντερική οδό. Το Cr^{6+} διαπερνά ταχύτατα την κυτταρική μεμβράνη σε αντίθεση με το Cr^{3+} . Το χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό, τείνει να συσσωρεύεται κυρίως στους λεμφαδένες και στους πνεύμονες και δευτερευόντως στη σπλήνα, το συκώτι και τους νεφρούς. Επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει, ότι το Cr^{6+} εισπνεόμενο είναι καρκινογόνο (καρκίνος του πνεύμονα) και για το λόγο αυτό έχει καταταχθεί από το IARC στην Κατηγορία I (καρκινογόνο για τον άνθρωπο). Αντίθετα, το μεταλλικό χρώμιο και το Cr^{3+} κατατάσσονται στην Κατηγορία 3 (δεν θεωρούνται καρκινογόνα για τον άνθρωπο) ⁵⁵.

Γενικές πληροφορίες

Το χρώμιο και τα άλατά του χρησιμοποιούνται κυρίως στα βυρσοδεψεία, στην παραγωγή καταλυτών, στα χρώματα, μυκητοκτόνα, στην βιομηχανία γυαλιού και κεραμικών και για κράματα ή επιμεταλώσεις αντιδιαβρωτικής προστασίας. Στη φύση, το χρώμιο συναντάται σαν Cr^{3+} ή σαν Cr^{6+} με την σχετική τους συγκέντρωση εξαρτώμενη από το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, την παρουσία οξειδωτικών ή αναγωγικών ενώσεων και άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους. Γενικά, τα άλατα του Cr^{6+} είναι πιο διαλυτά από του Cr^{3+} κάνοντας την διασπορά του στα υδάτινα συστήματα πιο εύκολη. Στα επιφανειακά νερά οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 1 έως 10 μg/l. Η συγκέντρωση στα επιφανειακά νερά έχει άμεση και στενή σχέση με τη βιομηχανική ρύπανση. Στα υπόγεια νερά η συγκέντρωση είναι συνήθως κάτω από 1 μg/l αν και ρηχές γεωτρήσεις σε περιοχές με σημαντική ρύπανση μπορεί να περιέχουν μέχρι και 10 μg/l. Γενικά, στο επεξεργασμένο πόσιμο νερό, οι συγκεντρώσεις καδμίου δεν υπερβαίνουν τα 9 μg/l⁵⁵.

3.2.8.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

Το χρώμιο διαθέτει τέσσερα σταθερά^{1,2} ισότοπα: ^{50}Cr (4.345% της φυσικής αφθονίας), ^{52}Cr (83.789%), ^{53}Cr (9.501 %), ^{54}Cr (2.365 %). Στη συγκεκριμένη ανάλυση μελετώνται τα δύο πιο άφθονα ισότοπα του χρωμίου, δηλαδή ^{52}Cr και ^{53}Cr . Οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS για τα ισότοπα του χρωμίου, παρουσιάζονται στην Εικόνα 3.15 .

Isotope	Interference
^{50}Cr	$^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$, $^{36}\text{S}^{14}\text{N}^+$, $^{32}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{33}\text{S}^{17}\text{O}^+$
^{52}Cr	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$ $^{34}\text{S}^{18}\text{O}^+$, $^{36}\text{S}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$
^{53}Cr	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$, $^{36}\text{S}^{17}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$
^{54}Cr	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^1\text{H}^+$, $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}^+$, $^{19}\text{F}_2^{16}\text{O}^+$

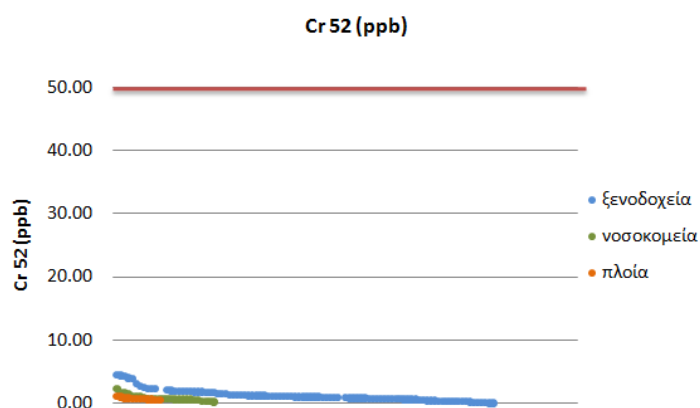
Εικόνα 3.15 : Πιθανές παρεμποδίσεις για τα ισότοπα του χρωμίου²

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, η αναλογία των δύο ισωτόπων του χρωμίου που μελετώνται θα έπρεπε να είναι: $^{52}\text{Cr}/^{53}\text{Cr} = 83.789/9.501 = 8.82$

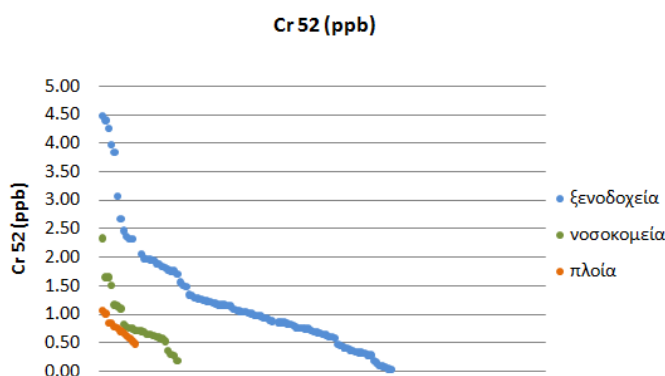
Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ανάλυσης ICP-MS (δηλαδή τα counts per second, cps) για τα ισότοπα αυτά, μπορούμε να δούμε εάν αυτή η αναλογία συμφωνεί με τα δεδομένα μας. Τιμές πάνω από αυτή τη θεωρητική τιμή υποδηλώνουν πολυατομική παρεμπόδιση στο ισότοπο 52 του χρωμίου ενώ τιμές κάτω από αυτή υποδηλώνουν πολυατομική παρεμπόδιση στο ισότοπο 53 του χρωμίου. Για το ισότοπο 53, είναι σημαντική η παρεμπόδιση από το $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, που πιθανώς δημιουργείται από το νιτρικό οξύ. Γι'αυτό και το ισότοπο 53 του χρωμίου δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση. Επομένως, χρησιμοποιείται το ισότοπο 52 για την ασφαλή ποσοτικοποίηση του χρωμίου, που είναι και το πιο άφθονο.

3.2.8.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη χρωμίου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 0.05 mg/l (ή 50 µg/l) το οποίο αντιστοιχεί σε 50 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό. Στην Εικόνα 3.16, αποτυπώνονται οι συγκεντρώσεις χρωμίου για τα δείγματα από τα ξενοδοχεία, τα νοσοκομεία και τα πλοία.



Εικόνα 3.16 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων χρωμίου των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.



Εικόνα 3.17 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων χρωμίου των δειγμάτων στην περιοχή 0-5ppb.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συνήθισμένες συγκεντρώσεις χρωμίου είναι σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα κάτω από 9 µg/l⁵⁵. Επομένως, οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα

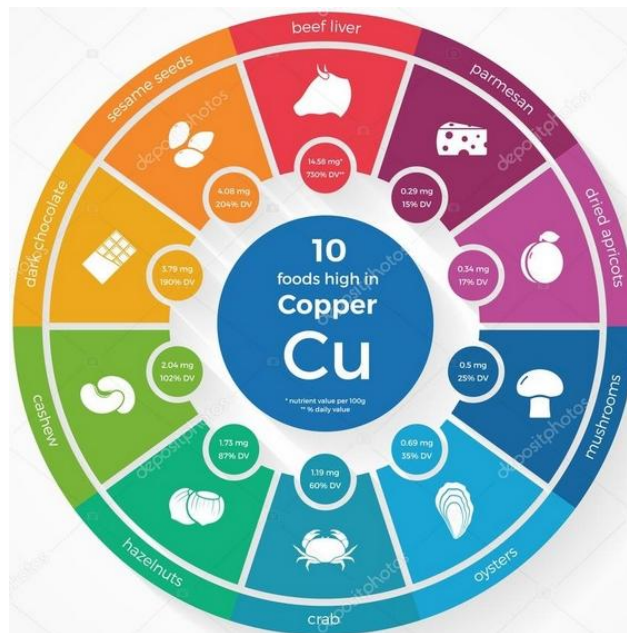
δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το χρώμιο είναι: $Lod (Cr 52)=0.70$ ppb. Σύμφωνα με την Εικόνα 3.17, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από πλοία είναι στην περιοχή του ορίου ανίχνευσης. Σε υψηλότερα επίπεδα είναι οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα νοσοκομεία και τα ξενοδοχεία, δεν μπορούν όμως να αποδοθούν σε ρύπανση του νερού, σύμφωνα πάντα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Για την εξαγωγή ενός ασφαλούς συμπεράσματος, θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν το pH του κάθε δείγματος νερού και η ποιότητα του δικτύου ύδρευσης.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του χρωμίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp., γι' αυτό δε συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4.

3.2.9 Χαλκός (Cu)

Γενικές πληροφορίες⁵

Ο χαλκός είναι ταυτόχρονα απαραίτητο ιχνοστοιχείο αλλά και ρυπαντής για το πόσιμο νερό. Είναι ένα εύπλαστο και όλκιμο μέταλλο και ένας καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Λόγω αυτών των ιδιοτήτων έχει πολλές εμπορικές χρήσεις. Χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωλήνων, βαλβίδων και εξαρτημάτων ενώ υπάρχει σε πολλά κράματα. Ο ένυδρος θειικός χαλκός ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) μερικές φορές προστίθεται στα επιφανειακά ύδατα για τον έλεγχο των φυκιών⁵. Οι ενώσεις του χαλκού μπορούν να προστεθούν σε λιπάσματα και ζωοτροφές ως θρεπτικό υλικό για την υποστήριξη της ανάπτυξης φυτών και ζώων⁵. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο πόσιμο νερό ποικίλλουν ευρέως, ενώ η κύρια πηγή αυτού είναι η διάβρωση του εσωτερικού των χαλκοσωλήνων. Τα επίπεδα χαλκού στο τρεχούμενο ή πλήρως επεξεργασμένο νερό τείνουν να είναι χαμηλά, ενώ εκείνα στα δείγματα στάσιμου νερού ή μερικώς επεξεργασμένου νερού ποικίλλουν περισσότερο και μπορούν να είναι σημαντικά υψηλότερα (συνήα >1 mg/l). Οι συγκεντρώσεις του χαλκού στο επεξεργασμένο νερό συχνά αυξάνονται κατά τη διάρκεια της διανομής, ειδικά σε συστήματα με όξινο pH ή ύδατα υψηλής περιεκτικότητας σε ανθρακικά άλατα με αλκαλικό pH. Τα τρόφιμα και το νερό είναι οι κύριες πηγές χαλκού για τον άνθρωπο στις ανεπτυγμένες χώρες⁵⁶. Τροφές με υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό είναι το μοσχαρίσιο συκώτι, τα οστρακοειδή, οι ξηροί καρποί, τα μανιτάρια κ.ά. Η κατανάλωση στάσιμου ή μερικώς επεξεργασμένου νερού από ένα σύστημα διανομής που περιλαμβάνει χάλκινες σωληνώσεις ή εξαρτήματα μπορεί να αυξήσει σημαντικά την ημερήσια ποσότητα πρόσληψης χαλκού, ειδικά στις περιπτώσεις βρεφών που πίνουν νερό βρύσης.



Εικόνα 3.18: Τρόφιμα με υψηλή περιεκτικότητα σε χαλκό (Cu).

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ ορίζει σαν τιμή αναφοράς τα 2 mg/l και κατατάσσει το χαλκό στις χημικές παραμέτρους που είναι σημαντικές για την υγεία (Παράρτημα Ι, Μέρος Β). Ο WHO τον κατατάσσει επίσης στις παραμέτρους που είναι σημαντικές για την υγεία και ορίζει σαν τιμή αναφοράς τα 2 mg/l⁵⁶. Η συγκέντρωση του χαλκού στο πόσιμο νερό κυμαίνεται από 0.005 έως 30 mg/l, κυρίως ως αποτέλεσμα της διάβρωσης του εσωτερικού των χαλκοσωλήνων. Η βάση για τη θέσπιση μιας τιμής αναφοράς για το χαλκό στο πόσιμο νερό, είναι η προστασία έναντι των οξέων γαστρεντερικών επιδράσεων του στον άνθρωπο.

Σημασία της παραμέτρου

Ο χαλκός είναι ένα βασικό μέταλλο για τον άνθρωπο. Είναι απαραίτητο σε πολλά ένζυμα. Σύμφωνα με το IPCS⁵ (International Programme on Chemical Safety), το ανώτατο όριο του αποδεκτού εύρους της στοματικής πρόσληψης για τους ενήλικες είναι αβέβαιο, στην περιοχή αρκετών αλλά όχι πολλών χιλιοστογράμμων ημερησίως (πάνω από 2 ή 3 mg)⁵⁶. Η αξιολόγηση αυτή βασίστηκε αποκλειστικά σε μελέτες γαστρεντερικών επιδράσεων από πόσιμο νερό επιμολυσμένο με χαλκό. Τα διαθέσιμα δεδομένα σχετικά με την τοξικότητα στα ζώα δεν στάθηκαν χρήσιμα για τον καθορισμό του ανώτατου αποδεκτού ορίου για τον άνθρωπο, αλλά συνέβαλαν στο σχεδιασμό ενός μοντέλου απόκρισης του ανθρώπινου οργανισμού. Τα δεδομένα σχετικά με τις γαστρεντερικές επιδράσεις του χαλκού πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή, καθώς οι επιδράσεις που παρατηρούνται επηρεάζονται από την συγκέντρωση του προσλαμβανόμενου χαλκού σε μεγαλύτερη έκταση από τη συνολική μάζα ή δόση που λαμβάνεται σε περίοδο 24 ωρών. Πρόσφατες μελέτες έχουν προσδιορίσει το όριο για τις επιδράσεις του χαλκού στην γαστρεντερική οδό από το πόσιμο νερό, αλλά εξακολουθεί να υπάρχει κάποια αβεβαιότητα σχετικά με τις μακροπρόθεσμες επιδράσεις αυτού στους

ευαίσθητους πληθυσμούς, όπως οι φορείς του γονιδίου για τη νόσο Wilson και άλλες μεταβολικές διαταραχές της ομοιόστασης του χαλκού⁵⁶.

Συμπληρωματικές παρατηρήσεις:

- Για τους ενήλικες με κανονική ομοιόσταση χαλκού, η οριακή τιμή πρέπει να επιτρέπει κατανάλωση 2 ή 3 λίτρων νερού ημερησίως, χρήση συμπληρωμάτων διατροφής καθώς και πρόσληψη χαλκού από τρόφιμα, χωρίς να υπερβαίνει το ανεκτό ανώτατο όριο πρόσληψης των 10 mg/ημέρα ή να προκαλεί ανεπιθύμητες γαστρεντερικές αποκρίσεις.
- Σε επίπεδα άνω των 2.5 mg/l, ο χαλκός προσδίδει στο νερό μια ανεπιθύμητη πικρή γεύση. Σε υψηλότερα επίπεδα, επηρεάζεται και το χρώμα του νερού.
- Στις περισσότερες περιπτώσεις όπου σωλήνες χαλκού χρησιμοποιούνται ως υδραυλικά υλικά, οι συγκεντρώσεις χαλκού θα πρέπει να είναι κάτω από την οριακή τιμή. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν ορισμένες συνθήκες, όπως πολύ όξινο περιβάλλον, που θα μπορούσαν δυνητικά να αυξήσουν τη συγκέντρωση του χαλκού στο πόσιμο νερό. Σε τέτοιες περιπτώσεις, η χρήση σωληνώσεων από χαλκό ενδέχεται να μην είναι η καταλληλότερη επιλογή.

3.2.9.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου

Ο χαλκός διαθέτει δύο σταθερά ^{1,2} ισότοπα με τις παρακάτω φυσικές αφθονίες: ⁶³Cu (69.17 %), ⁶⁵Cu (30.83 %). Ο προσδιορισμός του Cu είναι γενικά περίπλοκος διότι μπορεί να εμφανιστούν πολυατομικές παρεμποδίσεις με κυριότερη αυτή από το νάτριο (Na) στο ισότοπο 63 του χαλκού (⁴⁰Ar²³Na⁺)⁵⁷. Αυτό μπορεί να συμβεί σε δείγματα με υψηλή συγκέντρωση νατρίου, όπως πχ: το θαλασσινό νερό. Συνοπτικά, στην Εικόνα 3.19, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS για τα ισότοπα του χαλκού.

Isotope	Interference
⁶³ Cu	³¹ P ¹⁶ O ₂ ⁺ , ⁴⁰ Ar ²³ Na ⁺ , ⁴⁷ Ti ¹⁶ O ⁺ , ²³ Na ⁴⁰ Ca ⁺ , ⁴⁶ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ³⁶ Ar ¹² C ¹⁴ N ¹ H ⁺ , ¹⁴ N ¹² C ³⁷ Cl ⁺ , ¹⁶ O ¹² C ³⁵ Cl ⁺
⁶⁵ Cu	⁴⁹ Ti ¹⁶ O ⁺ , ³² S ¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ²⁵ Mg ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴ N ₂ ¹ H ⁺ , ³² S ³³ S ⁺ , ³² S ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ³³ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ¹² C ¹⁶ O ³⁷ Cl ⁺ , ¹² C ¹⁸ O ³⁵ Cl ⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺

Εικόνα 3.19: Πιθανές παρεμποδίσεις για τα ισότοπα του χαλκού².

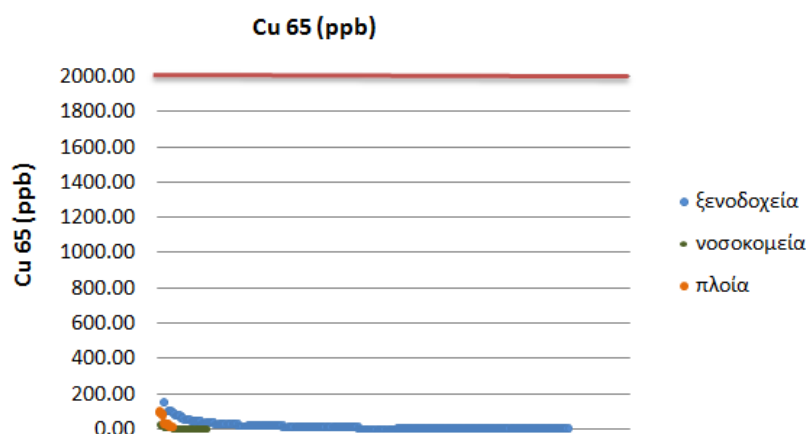
Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, η αναλογία των δύο ισοτόπων του χαλκού θα έπρεπε να είναι: ⁶³Cu/⁶⁵Cu= 69.17/30.83=2.24

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ανάλυσης ICP-MS (δηλαδή τα counts per second, cps) για τα ισότοπα αυτά, μπορούμε να δούμε εάν αυτή η αναλογία συμφωνεί με τα δεδομένα μας. Τιμές πάνω από αυτή τη θεωρητική τιμή υποδηλώνουν πολυατομική παρεμπόδιση στο ισότοπο 63 του χαλκού ενώ τιμές κάτω από αυτή υποδηλώνουν πολυατομική παρεμπόδιση στο ισότοπο 65 του χαλκού. Για τα περισσότερα δείγματα που μελετήθηκαν, οι συγκεντρώσεις νατρίου ήταν υψηλές (επίπεδα ppm),

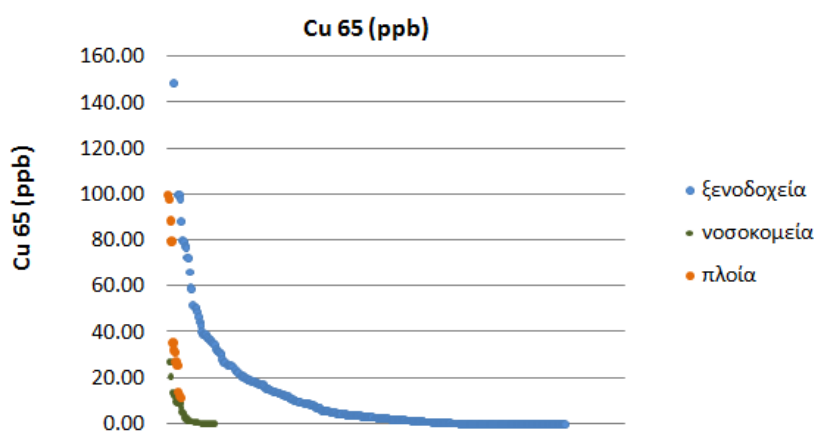
γεγονός που δημιουργεί πολυατομική παρεμπόδιση για το ισότοπο 63 του χαλκού. Επομένως, χρησιμοποιείται το ισότοπο 65 για την ασφαλή ποσοτικοποίηση του χαλκού.

3.2.9.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη χαλκού στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 2 mg/l (ή 2000 µg/l) το οποίο αντιστοιχεί σε 2000 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.20.



Εικόνα 3.20 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων χαλκού των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.



Εικόνα 3.21 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων του χαλκού στην περιοχή 0-160 ppb.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συνήθισμένες συγκεντρώσεις χαλκού είναι σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα κυμαίνονται από 0.005 έως 30 mg/l⁵⁶. Επομένως, οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το χαλκό είναι: $Lod (Cu\ 65)=0.62\ ppb$. Σύμφωνα με την Εικόνα 3.21, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από κάποια ξενοδοχεία είναι οι υψηλότερες, ενώ ακολουθούν οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα πλοία και τα νοσοκομεία, δεν μπορούν όμως να αποδοθούν σε ρύπανση του νερού, σύμφωνα πάντα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Πιθανή εξήγηση αυτής της παρατήρησης, είναι η

διάβρωση του εσωτερικού των σωληνώσεων στα συγκεκριμένα συστήματα διανομής.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν γίνει αρκετές μελέτες για τη συσχέτιση του χαλκού με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Ειδικότερα, συγκεντρώσεις χαλκού μεγαλύτερες από 50 µg/l, συνδέονται με την αναστολή της ανάπτυξής της¹⁷. Για το λόγο αυτό, ο χαλκός συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4. και μελετάται εκτενώς η συμβολή του στην αφθονία της *Legionella* spp.

3.2.10 Σίδηρος (Fe)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/EK κατατάσσει το σίδηρο στις ενδεικτικές παραμέτρους, (Παράρτημα Ι, Μέρος Γ) και ορίζει ως τιμή αναφοράς τα 200 µg/l. Ο WHO έχει υιοθετήσει το όριο των 0.3 mg/l, κατατάσσοντας επίσης το σίδηρο στις παραμέτρους που μπορεί να προκαλέσουν παράπονα των καταναλωτών⁵⁸.

Σημασία της παραμέτρου

Ο σίδηρος είναι ένα βασικό στοιχείο για τον άνθρωπο, καθώς υπάρχει στη δομή της αιμοσφαιρίνης, της βασικής πρωτεΐνης του αίματος που συμμετέχει στη μεταφορά οξυγόνου στους ιστούς. Αν και συνήθως ο σίδηρος που υπάρχει στο νερό έχει φυσική προέλευση, σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής ρύπανσης. Οι συγκεντρώσεις σιδήρου στο πόσιμο νερό είναι συνήθως χαμηλότερες από 0.3 mg/l, αλλά μπορεί να είναι υψηλότερες σε περιπτώσεις όπου: 1) η επεξεργασία δεν απομάκρυνε ικανοποιητικά τον φυσικά περιεχόμενο σίδηρο, 2) χρησιμοποιούνται άλατα σιδήρου σε διαδικασίες διαύγασης, 3) το δίκτυο διανομής αποτελείται από σιδερένιους σωλήνες οι οποίοι έχουν υποστεί διάβρωση. Η ύπαρξη δισθενούς σιδήρου μέσα στο δίκτυο διανομής διευκολύνει την ανάπτυξη σιδηροβακτηριδίων που εμφανίζονται σαν ζελατινώδεις αποθέσεις στο εσωτερικό των αγωγών⁵⁷. Όταν ο σίδηρος κατακάθεται στο εσωτερικό του δικτύου τείνει να συσσωρεύεται σαν κρούστα στα μέρη που η ροή είναι λιγότερο τυρβώδης. Όταν συμβεί μία απότομη μεταβολή στην πίεση του δικτύου και στην μεταβολή της ταχύτητας του νερού, οι επικαθίσεις αυτές αποκολλώνται από τα τοιχώματα και δημιουργούν μία έντονη καφετιά θολότητα στις βρύσες των καταναλωτών. Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων σιδήρου στο πόσιμο νερό είναι ανεπιθύμητη για λόγους αισθητικής. Αν υπάρχει σίδηρος στην δισθενή του μορφή, προσδίδει μία δυσάρεστη μεταλλική γεύση στο νερό. Η συγκέντρωση που η γεύση αυτή γίνεται αντιληπτή είναι 0.1-0.2 mg/l και στα 0.3 mg/l δεν είναι αποδεκτή από τους περισσότερους ανθρώπους⁵⁸.

Γενικές πληροφορίες

Ο σίδηρος χρησιμοποιείται ως κατασκευαστικό υλικό, μεταξύ άλλων για σωλήνες πόσιμου νερού. Τα οξειδία σιδήρου χρησιμοποιούνται ως χρωστικές ουσίες σε χρώματα και πλαστικά. Άλλες ενώσεις του, χρησιμοποιούνται ως χρωστικές τροφίμων και για τη θεραπεία της έλλειψης σιδήρου στους ανθρώπους. Διάφορα άλατα σιδήρου χρησιμοποιούνται ως πηκτικά στην επεξεργασία του νερού⁵⁸.

3.2.10.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

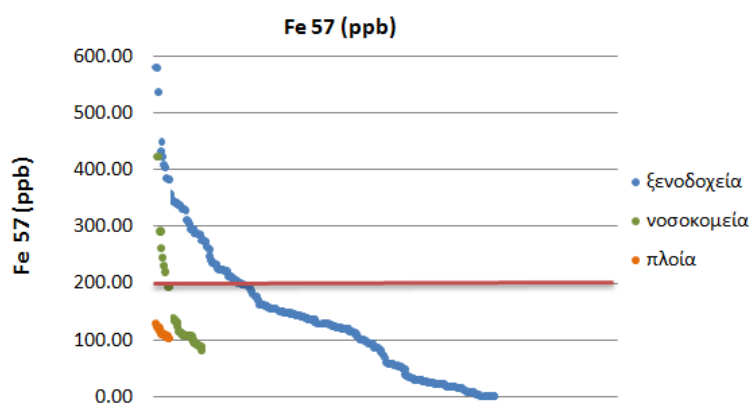
Ο σίδηρος διαθέτει τέσσερα σταθερά^{1,2} ισότοπα: ⁵⁴Fe (5.845 %), ⁵⁶Fe (91.754 %), ⁵⁷Fe (2.119%), ⁵⁸Fe (0.282%). Στην παρούσα εργασία, μελετάται μόνο το ισότοπο 57. Στην Εικόνα 3.22, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS για τα ισότοπα του σιδήρου. Το ισότοπο 56 του σιδήρου, δεν μπορεί να μελετηθεί λόγω της ισχυρής πολυατομικής παρεμπόδισης από το αργό και το οξυγόνο (⁴⁰Ar¹⁶O⁺).

Isotope	Interference
⁵⁴ Fe	³⁷ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴ N, ³⁸ Ar ¹⁵ N ¹ H ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁸ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁶ O ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁷ O ¹ H ⁺ , ³⁶ S ¹⁸ O ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁸ O ¹ H ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁷ O
⁵⁶ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁵ N ¹ H ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁸ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁷ O ¹ H ⁺ ³⁷ Cl ¹⁸ O ¹ H ⁺
⁵⁷ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁷ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁸ O ¹ H ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁹ F ⁺
⁵⁸ Fe	⁴⁰ Ar ¹⁸ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁷ O ¹ H ⁺

Εικόνα 3.22: Πιθανές παρεμποδίσεις για τα ισότοπα του σιδήρου².

3.2.10.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη σιδήρου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 200 µg/l, το οποίο αντιστοιχεί σε 200 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν αρκετά είναι εκείνα που υπερβαίνουν το όριο αυτό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.23.



Εικόνα 3.23 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων σιδήρου των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συγκεντρώσεις σιδήρου σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα κυμαίνονται από 0.005 έως 30 mg/l (δηλαδή 0.005-30 ppm)⁵⁸. Επομένως, οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το σίδηρο είναι: $Lod(Fe\ 57)=0.25\ ppb$. Αιτία αυτού είναι η πιθανή επιμόλυνση του blank, η οποία δυσχεραίνει τη δημιουργία μιας ικανοποιητικής καμπύλης βαθμονόμησης για το σίδηρο, γι' αυτό και χρησιμοποιούνται μόνο τα τρία πρότυπα (Std1, Std2, Std3). Σύμφωνα με την Εικόνα 3.23, οι συγκεντρώσεις για

τα δείγματα από κάποια ξενοδοχεία είναι οι υψηλότερες που προσδιορίστηκαν, ενώ ακολουθούν οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα νοσοκομεία και τα πλοία. Πιθανή αιτία για αυτή την παρατήρηση, είναι το δίκτυο διανομής να αποτελείται από σιδερένιους σωλήνες οι οποίοι έχουν υποστεί διάβρωση.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν γίνει αρκετές μελέτες για τη συσχέτιση του σιδήρου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Ειδικότερα, συγκεντρώσεις σιδήρου μεγαλύτερες από 42 µg/l, συνδέονται με την παρουσία της *Legionella* spp¹⁷. Για το λόγο αυτό, ο σίδηρος συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4. και μελετάται εκτενώς η συμβολή του στην αφθονία της *Legionella* spp.

3.2.11 Κάλιο (Κ)

Διεθνής νομοθεσία

Τόσο η Οδηγία 98/83/ΕΚ όσο και ο WHO δεν ορίζουν κάποιο συγκεκριμένο όριο και δεν περιλαμβάνουν το κάλιο σε κανένα κατάλογο των παραμέτρων προς έλεγχο.

Σηµασία της παραμέτρου

Το κάλιο είναι ένα σημαντικό στοιχείο για τον οργανισμό. Συνήθως, δε βρίσκεται στο πόσιμο νερό σε επίπεδα που θα μπορούσαν να προκαλέσουν ανησυχία για την υγεία των καταναλωτών. Η παρουσία του στο πόσιμο νερό σχετίζεται με τις διαδικασίες επεξεργασίας του νερού. Ειδικότερα, συχνά χρησιμοποιείται το υπερμαγγανικό κάλιο ως οξειδωτικό στην επεξεργασία νερού. Επίσης, σε ορισμένες χώρες, το χλωριούχο κάλιο χρησιμοποιείται για την αποσκλήρυνση του νερού οικιακής χρήσης, έτσι ώστε τα ιόντα καλίου να ανταλλάσσονται με ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου.

Γενικές πληροφορίες

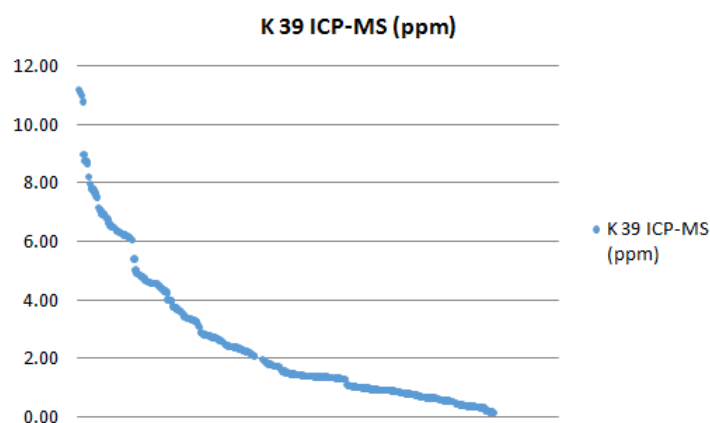
Το κάλιο έχει πρωτεύοντα ρόλο στη λειτουργία της διέγερσης των νεύρων και των μυών. Κάλιο που προσλαμβάνεται από το στόμα, απορροφάται πλήρως στην ανώτερη εντερική διαδρομή. Οι νεφρικοί μηχανισμοί ελέγχουν την ποσότητα καλίου στο σώμα και την διατήρηση της συγκέντρωσής του σε πολύ στενά όρια. Όταν η πρόσληψη του καλίου αυξάνεται, προκαλείται μία αντίστοιχη αύξηση της διούρησης ώστε το ολικό ποσό του καλίου στο σώμα να μην ξεπεράσει το κανονικό⁵⁹. Έλλειψη καλίου παρατηρείται σε ορισμένες ευάλωτες ομάδες, όπως οι ηλικιωμένοι. Η έλλειψη καλίου προκαλεί δομική και λειτουργική βλάβη των νεφρών.

3.2.11.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου

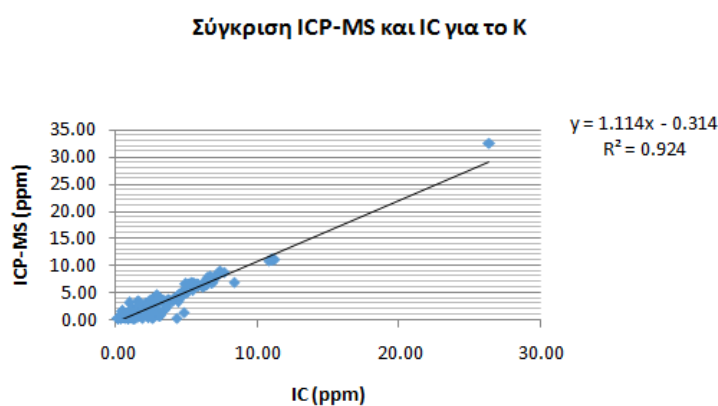
Το κάλιο διαθέτει τρία ισότοπα^{1,2}: ³⁹K (93.258 %), ⁴⁰K (0.011 %), ⁴¹K (6.73 %) εκ των οποίων σταθερά³ είναι τα ισότοπα ³⁹K και ⁴¹K. Στην παρούσα εργασία, μελετάται μόνο το ισότοπο 39 του καλίου, δηλαδή αυτό με τη μεγαλύτερη φυσική αφθονία.

3.2.11.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Στην παρούσα εργασία, για το κάλιο όπως και για το ασβέστιο, το μαγνήσιο και το νάτριο, λαμβάνονται υπόψιν και τα δεδομένα από τις αναλύσεις τις ιοντικής χρωματογραφίας. Αυτό συμβαίνει διότι, οι εν λόγω συγκεντρώσεις για τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι αρκετά υψηλές, δηλαδή σε επίπεδα ppm. Συνεπώς, επέρχεται κορεσμός του ανιχνευτή του ICP-MS, λόγω υψηλής συγκέντρωσης. Αναμενόμενο αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος, είναι ο μη ικανοποιητικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων σε κάποια από τα δείγματα. Για το λόγο αυτό, γίνεται σύγκριση των δύο μεθόδων, σύμφωνα με την Εικόνα 3.25. Από την κλίση της ευθείας (1.114), συνάγεται το συμπέρασμα ότι οι δύο παραπάνω μέθοδοι εμφανίζουν ικανοποιητικό βαθμό συσχέτισης, λαμβάνοντας πάντα υπόψιν τα πιθανά σφάλματα. Πιο συγκεκριμένα, δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός, ότι οι διαδικασίες της παρασκευής των δειγμάτων και των προτύπων για τις αναλύσεις μέσω ICP-MS και IC, πραγματοποιήθηκαν από δύο διαφορετικούς αναλυτές. Στην Εικόνα 3.24, απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις καλίου που προέκυψαν για το σύνολο των δειγμάτων.



Εικόνα 3.24 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων καλίου του συνόλου των δειγμάτων. Ο άξονας των x αντιπροσωπεύει τους κωδικούς των δειγμάτων.



Εικόνα 3.25: Σύγκριση ICP-MS και IC για το κάλιο.

Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το κάλιο μέσω της βαθμονόμησης στο ICP-MS είναι: $Lod(K\ 39)=36.17$ ppb, ενώ μέσω της βαθμονόμησης στην ιοντική χρωματογραφία είναι $Lod(K\ 39)=2$ ppb.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του καλίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Παρόλα αυτά, το κάλιο συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4, για να διερευνηθεί η πιθανή συσχέτιση του με τη *Legionella* spp.

3.2.12 Μαγνήσιο (Mg)

Διεθνής νομοθεσία

Τόσο η Οδηγία 98/83/EK όσο και ο WHO δεν ορίζουν κάποιο συγκεκριμένο όριο και δεν περιλαμβάνουν το μαγνήσιο σε κανένα κατάλογο των παραμέτρων προς έλεγχο⁵⁰.

Σημασία της παραμέτρου

Το μαγνήσιο είναι ένα βασικό στοιχείο για τον άνθρωπο. Συμμετέχει ως συμπράγοντας ενζύμων, σε 350 ένζυμα. Η ημερήσια ανάγκη σε μαγνήσιο είναι συνάρτηση του ασβεστίου, καλίου, φωσφορικών, λακτόζης και πρωτεϊνών που καταναλώνονται⁵⁰. Το 60-70% της προσλαμβανόμενης ποσότητας μαγνησίου αποβάλλεται από τους νεφρούς. Επίσης, το μαγνήσιο αποβάλλεται ταχύτατα από το σκυώτι. Σαν αποτέλεσμα είναι απίθανο, μαγνήσιο που προσλαμβάνεται με τροφή ή νερό, να συσσωρεύεται στον οργανισμό σε επαρκείς ποσότητες ώστε να γίνει τοξικό. Τοξικά συμπτώματα, έχουν παρατηρηθεί σε ασθενείς με νεφρικά προβλήματα και μειωμένη ικανότητα αποβολής μαγνησίου. Τα άλατα του μαγνησίου έχουν καθαρτική δράση σε συγκεντρώσεις πάνω από 700 mg/l, αν και ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να προσαρμοστεί. Το μαγνήσιο συνεισφέρει σημαντικά στη σκληρότητα του νερού. Επίσης, σε αρκετές περιπτώσεις προσδίδει δυσάρεστη γεύση στο νερό. Το όριο συγκέντρωσης που προκαλεί δυσάρεστη γεύση είναι τα 500 mg/l, ενώ για ορισμένα ευαίσθητα άτομα μπορεί να κατέβει στα 100 mg/l⁵⁰.

Γενικές πληροφορίες

Η κύρια πηγή λήψης μαγνησίου είναι η τροφή, κυρίως το κρέας και τροφές φυτικής προέλευσης. Η τυπική διατροφή δίνει 200-400 mg μαγνησίου την ημέρα. Η συνεισφορά του πόσιμου νερού στην πρόσληψη μαγνησίου, δεν έχει προσδιοριστεί πλήρως, καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα του δικτύου ύδρευσης αλλά και από το μεταβολισμό των υγιών ατόμων.

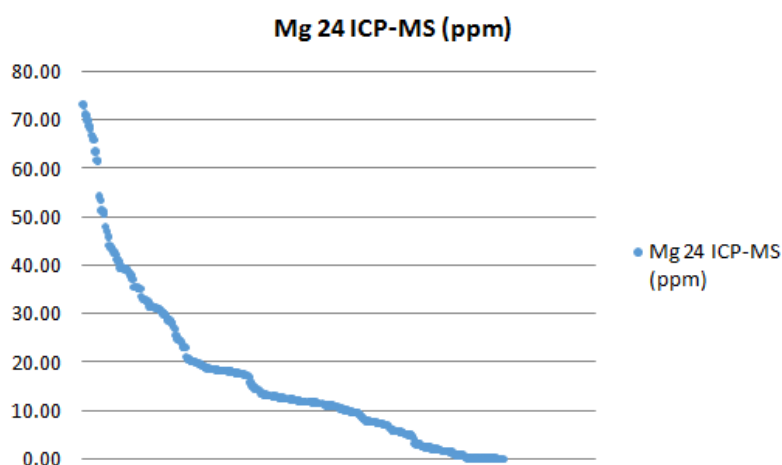
3.2.12.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου

Το μαγνήσιο διαθέτει τρία σταθερά ισότοπα^{1,2}: ²⁴Mg (78.99 %), ²⁵Mg(10.00 %), ²⁶Mg (11.01%). Στην παρούσα εργασία, μελετάται μόνο το ισότοπο 24 του μαγνησίου, δηλαδή αυτό με τη μεγαλύτερη φυσική αφθονία.

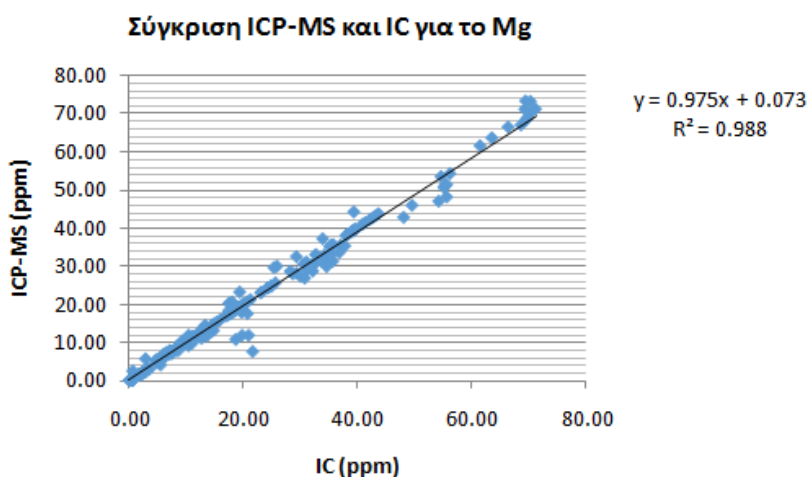
3.2.12.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Στην παρούσα εργασία, για το μαγνήσιο όπως και για το ασβέστιο, το κάλιο και το νάτριο, λαμβάνονται υπόψιν και τα δεδομένα από τις αναλύσεις τις ιοντικής χρωματογραφίας. Αυτό συμβαίνει διότι, οι εν λόγω συγκεντρώσεις για τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι αρκετά υψηλές, δηλαδή σε επίπεδα ppm. Συνεπώς, επέρχεται κορεσμός του ανιχνευτή του ICP-MS λόγω του μεγάλου όγκου δειγμάτων.

Αναμενόμενο αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος, είναι ο μη ικανοποιητικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων σε κάποια από τα δείγματα. Για το λόγο αυτό, γίνεται σύγκριση των δύο μεθόδων, σύμφωνα με την Εικόνα 3.27. Από την κλίση της ευθείας (0.975), συνάγεται το συμπέρασμα ότι οι δύο παραπάνω μέθοδοι εμφανίζουν ικανοποιητικό βαθμό συσχέτισης, λαμβάνοντας πάντα υπ'όψιν τα πιθανά σφάλματα. Πιο συγκεκριμένα, δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός, ότι οι διαδικασίες της παρασκευής των δειγμάτων και των προτύπων για τις αναλύσεις μέσω ICP-MS και IC, πραγματοποιήθηκαν από δύο διαφορετικούς αναλυτές. Στην Εικόνα 3.26, απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις μαγνησίου του συνόλου των δειγμάτων.



Εικόνα 3.26 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων μαγνησίου του συνόλου των δειγμάτων. Ο άξονας των x αντιπροσωπεύει τους κωδικούς των δειγμάτων.



Εικόνα 3.27: Σύγκριση ICP-MS και IC για το μαγνήσιο.

Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το κάλιο μέσω της βαθμονόμησης στο ICP-MS είναι: $Lod (Mg\ 24)=40.66\ \text{ppb}$, ενώ μέσω της βαθμονόμησης στην ιοντική χρωματογραφία είναι $Lod (Mg\ 24)=1\ \text{ppb}$.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του μαγνησίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Παρόλα αυτά, το μαγνήσιο συμπεριλαμβάνεται στις

μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4, για να διερευνηθεί η πιθανή συσχέτιση του με τη *Legionella* spp.

3.2.13 Μαγγάνιο (Mn)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ κατατάσσει το μαγγάνιο στις ενδεικτικές παραμέτρους (Παράρτημα Ι, Μέρος Γ), και ορίζει ως τιμή αναφοράς τα 50 µg/l. Ο WHO έχει υιοθετήσει το όριο των 0.4 mg/l, κατατάσσοντας επίσης το μαγγάνιο στις παραμέτρους που μπορεί να προκαλέσουν παράπονα των καταναλωτών⁶⁰.

Σημασία της παραμέτρου

Το μαγγάνιο είναι ένα βασικό συστατικό της διατροφής. Είναι απαραίτητο σε πολλά ένζυμα και έχει σημαντικό ρόλο σε πολλές διαδικασίες του μεταβολισμού. Κύρια πηγή μαγγανίου για τον άνθρωπο είναι η τροφή. Το κρέας και τα γαλακτοκομικά έχουν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά οι φυτικές τροφές έχουν σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις μαγγανίου. Η ποσότητα μαγγανίου που απορροφάται από τον οργανισμό εξαρτάται από την προσλαμβανόμενη και την υπάρχουσα ποσότητα αποθηκευμένη στους ιστούς⁶⁰. Δεν υπάρχουν ενδείξεις ότι το μαγγάνιο είναι καρκινογόνο ούτε ότι στο πόσιμο νερό έχει κάποια αρνητική επίδραση στον άνθρωπο. Ωστόσο, η παρουσία κολλοειδούς ή μαύρου κοκκοειδούς διοξειδίου του μαγγανίου δεν είναι αποδεκτή από τους καταναλωτές αλλά και από τις εταιρίες διανομής, γιατί τείνει να συσσωρεύεται στο δίκτυο. Για το λόγο αυτό, γίνεται προσπάθεια η συγκέντρωση μαγγανίου να μην ξεπερνά τα 10 µg/l. Άλατα μαγγανίου διαλυμένα στο νερό μπορεί να προσδώσουν δυσάρεστη μεταλλική γεύση. Γενικά, όπως έχει διαπιστωθεί στη βιβλιογραφία, οι συγκεντρώσεις που είναι αποδεκτές από τους καταναλωτές είναι μικρότερες από 50 µg/l. Κατά μέσο όρο, η συγκέντρωση μαγγανίου στο πόσιμο νερό εκτιμάται στα 10 µg/l⁶⁰.

Γενικές πληροφορίες

Οι ενώσεις του μαγγανίου είναι ευρέως διαδεδομένες στη φύση αλλά το στοιχείο αυτό συναντάται συνήθως σε μικρές συγκεντρώσεις στο νερό, συνήθως σε συνδυασμό με το σίδηρο. Η περιβαλλοντική χημεία του σιδήρου και μαγγανίου είναι παρόμοιες. Το μεταλλικό μαγγάνιο και τα άλατά του χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία. Έτσι, ορισμένες φορές η αυξημένη συγκέντρωση του μαγγανίου στο νερό μπορεί να οφείλεται σε βιομηχανική ρύπανση⁶⁰.

3.2.13.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

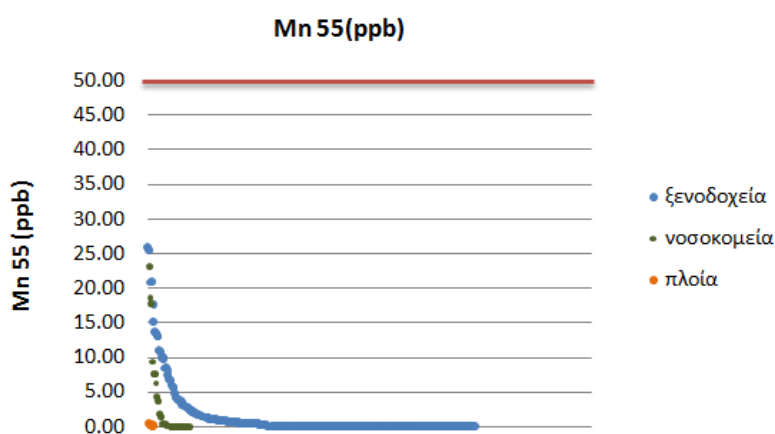
Το μαγγάνιο διαθέτει ένα σταθερό^{1,2} ισότοπο : ⁵⁵Mn (100 % της φυσικής αφθονίας), το οποίο και μελετάται στην παρούσα εργασία. Στην Εικόνα 3.28, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS για το ισότοπο του μαγγανίου.

Isotope	Interference
^{55}Mn	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+\text{H}^+$, $^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{17}\text{O}^+$, $^{36}\text{Ar}^{18}\text{O}^+\text{H}^+$ $^{38}\text{Ar}^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{37}\text{Cl}^{17}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{23}\text{Na}^{32}\text{S}^+$, $^{36}\text{Ar}^{19}\text{F}^+$

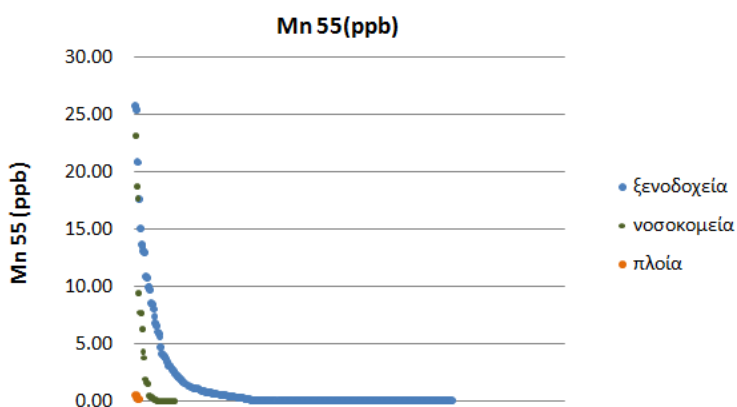
Εικόνα 3.28 : Πιθανές παρεμποδίσεις για το ισότοπο του μαγγανίου².

3.2.13.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη μαγγανίου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 50 µg/l το οποίο αντιστοιχεί σε 50 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.29.



Εικόνα 3.29 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων μαγγανίου των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.



Εικόνα 3.30: Απεικόνιση των συγκεντρώσεων μαγγανίου των δειγμάτων στην περιοχή 0-30ppb.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συγκεντρώσεις μαγγανίου δεν υπερβαίνουν τα 10 µg/l⁶⁰, εκτός από περιπτώσεις πιθανής βιομηχανικής ρύπανσης. Η πλειοψηφία των συγκεντρώσεων που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το μαγγάνιο είναι: $Lod(Mn\ 55)=0.99\text{ppb}$. Σύμφωνα με την Εικόνα 3.30, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα πλοία είναι στην περιοχή του ορίου ανίχνευσης, ενώ οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα νοσοκομεία και τα ξενοδοχεία είναι υψηλότερες. Καμία ομάδα δεδομένων δεν περιλαμβάνει

μετρήσεις πάνω από το νομοθετικό όριο. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις μαγγανίου που είναι μεγαλύτερες από 10 ppb, μπορούν να αποδοθούν σε πιθανή βιομηχανική ρύπανση, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν γίνει μελέτες για τη συσχέτιση του μαγγανίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Ειδικότερα, συγκεντρώσεις μαγγανίου μικρότερες από 6 µg/l, συνδέονται με την παρουσία της *Legionella* spp⁶¹. Ο αριθμός δειγμάτων με συγκεντρώσεις μαγγανίου πάνω από το όριο ανίχνευσης, ήταν μεγαλύτερος του 50% του συνόλου των δειγμάτων και γι' αυτό το λόγο, το μαγγάνιο δεν συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4. Η συσχέτιση του μαγγανίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp, θα εξετασθεί εκτενέστερα σε μελλοντική μελέτη.

3.2.14 Μολυβδαίνιο (Mo)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ δεν κατατάσσει το μολυβδαίνιο στις παραμέτρους που χρήζουν μελέτης. Ο WHO έχει υιοθετήσει το όριο των 0.07 mg/l για την ασφάλεια των καταναλωτών⁶².

Σημασία της παραμέτρου

Μέχρι σήμερα, δεν υπάρχουν δεδομένα σχετικά με πιθανή καρκινογένεση που μπορεί να επιφέρει η πρόσληψη μολυβδαινίου, διαμέσου της στοματικής οδού. Ωστόσο, μελέτες σε εργαζομένους σε χυτήρια μολυβδαινίου, δείχνουν ότι συγκεντρώσεις μολυβδαινίου μεγαλύτερες από 300 µg/l, έχουν ως αποτέλεσμα πονοκεφάλους, πόνους στην πλάτη και απώλεια των μαλλιών.

Γενικές πληροφορίες

Το μολυβδαίνιο χρησιμοποιείται στην κατασκευή ειδικών χαλύβων και είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας στα κράματα (σιδηρούχα και μη σιδηρούχα). Είναι επίσης, βασικό συστατικό πολλών χρωστικών, λιπαντικών αλλά και καταλυτών⁶². Τα επίπεδα μολυβδαινίου στο πόσιμο νερό, δεν υπερβαίνουν συνήθως τα 10 µg/l. Ωστόσο, σε περιοχές κοντά σε εργασίες εξόρυξης μολυβδαινίου, η συγκέντρωσή του στο τελικό επεξεργασμένο νερό μπορεί να φθάσει τα 200 µg/l⁶².

3.2.14.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

Το Μολυβδαίνιο διαθέτει επτά^{1,2} ισότοπα: ⁹²Mo (14.84%), ⁹⁴Mo (9.25%), ⁹⁵Mo (15.92%), ⁹⁶Mo (16.68%), ⁹⁷Mo (9.55%), ⁹⁸Mo (24.13%), ¹⁰⁰Mo (9.63%), εκ των οποίων σταθερά³ είναι τα ισότοπα ⁹²Mo, ⁹⁴Mo, ⁹⁵Mo, ⁹⁶Mo, ⁹⁷Mo, ⁹⁸Mo. Στην παρούσα εργασία εξετάζονται τα ισότοπα 92, 94, 95, 97 και 98. Στην Εικόνα 3.31, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS, για τα ισότοπα του μολυβδαινίου. Το ισότοπο 100 του μολυβδαινίου δεν μπορεί να μελετηθεί διότι δεν είναι σταθερό.

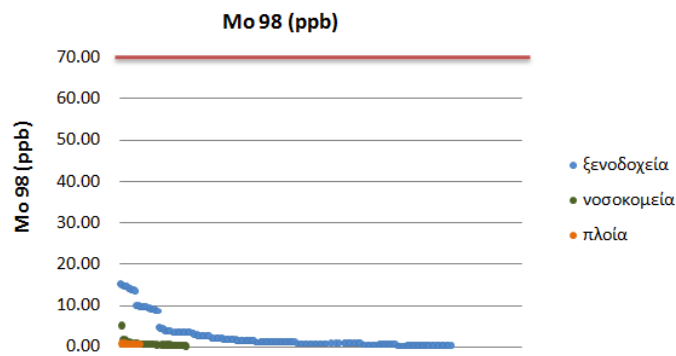
Isotope	Interference
^{94}Mo	$^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}^+$
^{95}Mo	$^{40}\text{Ar}^{39}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{79}\text{Br}^{16}\text{O}^+$
^{96}Mo	$^{39}\text{K}^{41}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{79}\text{Br}^{17}\text{O}^+$
^{97}Mo	$^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}^+\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{41}\text{K}^{16}\text{O}^+$, $^{81}\text{Br}^{16}\text{O}^+$
^{98}Mo	$^{81}\text{Br}^{17}\text{O}^+$, $^{41}\text{K}_2\text{O}^+$

Εικόνα 3.31 : Πιθανές παρεμποδίσεις για τα ισότοπα του μολυβδαινίου².

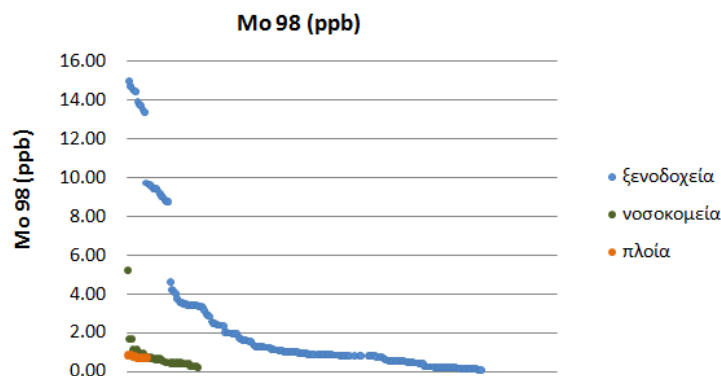
Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ανάλυσης ICP-MS (δηλαδή τα counts per second, cps) για τα ισότοπα αυτά, μπορούμε να δούμε εάν αυτή η αναλογία συμφωνεί με τα δεδομένα μας. Στην παρούσα εργασία, για την ασφαλή ποσοτικοποίηση του μολυβδαινίου, επιλέχθηκε το πιο άφθονο από τα ισότοπα που μελετήθηκαν, δηλαδή το ^{98}Mo .

3.2.14.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη μολυβδαινίου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 0.07 mg/l (ή 70 μg/l) το οποίο αντιστοιχεί σε 70 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.32.



Εικόνα 3.32: Απεικόνιση των συγκεντρώσεων μολυβδαινίου των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.



Εικόνα 3.33 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων μολυβδαινίου των δειγμάτων στην περιοχή 0-16ppb.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συγκεντρώσεις μολυβδαινίου δεν υπερβαίνουν τα 10 $\mu\text{g/l}^{62}$ (που αντιστοιχούν σε 10 rrb), εκτός από δείγματα περιοχών κοντά σε εργασίες εξόρυξης μολυβδαινίου. Η πλειοψηφία των συγκεντρώσεων που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το μολυβδαίνιο είναι: $\text{Lod (Mo)}=0.18\text{rrb}$. Σύμφωνα με την Εικόνα 3.33, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα πλοία είναι στην περιοχή του ορίου ανίχνευσης, ενώ οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα νοσοκομεία και τα ξενοδοχεία είναι οι υψηλότερες. Καμία ομάδα δεδομένων δεν περιλαμβάνει μετρήσεις πάνω από το νομοθετικό όριο. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις μολυβδαινίου που είναι μεγαλύτερες από 10 rrb, μπορούν να αποδοθούν σε πιθανή ρύπανση, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του μολυβδαινίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Παρόλα αυτά, το μολυβδαίνιο συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4, για να διερευνηθεί η πιθανή συσχέτιση του με τη *Legionella* spp.

3.2.15 Νάτριο (Na)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/EK ορίζει για το νάτριο την τιμή αναφοράς των 200 mg/l και το κατατάσσει στις ενδεικτικές παραμέτρους που Παραρτήματος I, Μέρος Γ. Ο WHO δεν προσδιορίζει κάποια τιμή αναφοράς σε σχέση με την υγεία, αλλά συνιστά ως τιμή αναφοράς τα 200 mg/l^{63} .

Σημασία της παραμέτρου

Το νάτριο είναι απαραίτητο στοιχείο σε πολλούς φυσιολογικούς μηχανισμούς του σώματος. Χρόνια υπερβολική λήψη νατρίου (πάνω από 30 gr ανά ημέρα) μπορεί να συσχετιστεί με την υπέρταση. Τα άλατα νατρίου βρίσκονται σχεδόν σε όλα τα τρόφιμα, που αποτελούν την κύρια πηγή καθημερινής έκθεσης, αλλά και στο πόσιμο νερό. Τα επίπεδα νατρίου στο πόσιμο νερό είναι συνήθως μικρότερα από 20 mg/l , αλλά μπορεί να υπερβούν σημαντικά αυτό το επίπεδο σε ορισμένες χώρες. Με βάση τα υπάρχοντα δεδομένα, δεν μπορούν να εξαχθούν συμπεράσματα σχετικά με την πιθανή συσχέτιση του νατρίου στο πόσιμο νερό με την εμφάνιση υπέρτασης. Κατά συνέπεια δεν προτείνεται καμία κατευθυντήρια τιμή για την υγεία. Ωστόσο, το νάτριο μπορεί να επηρεάσει τη γεύση του πόσιμου νερού σε επίπεδα πάνω από τα 200 mg/l^{63} .

Γενικές πληροφορίες

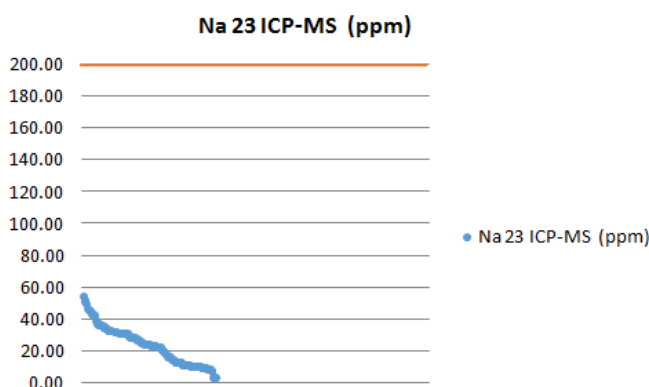
Το μεταλλικό νάτριο χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την παρασκευή συνθετικού καουτσούκ, ως ψυκτικό μέσο σε πυρηνικούς αντιδραστήρες αλλά και ως ένα μέσο μεταφοράς θερμότητας σε ηλιακές ηλεκτρικές γεννήτριες. Τα άλατα του νατρίου χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία των υδάτων κυρίως για τον έλεγχο της απολύμανσης αλλά και στη βιομηχανία χαρτιού, γυαλιού, σαπουνιού, φαρμακευτικών ουσιών και τροφίμων.

3.2.15.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου

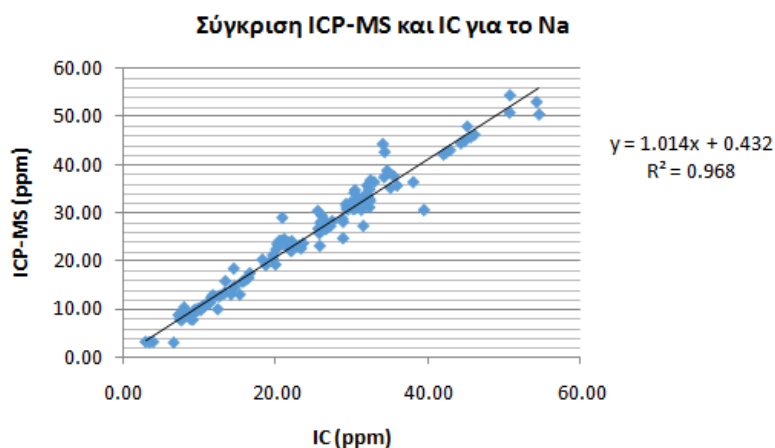
Το νάτριο διαθέτει ένα σταθερό ισότοπο ^{1,2}: ²³Na (100 % της φυσικής αφθονίας), το οποίο και μελετάται στην παρούσα εργασία.

3.2.15.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Στην παρούσα εργασία, για το νάτριο όπως και για το ασβέστιο, το κάλιο και το μαγνήσιο, λαμβάνονται υπόψιν και τα δεδομένα από τις αναλύσεις τις ιοντικής χρωματογραφίας. Αυτό συμβαίνει διότι, οι εν λόγω συγκεντρώσεις για τα δείγματα που μελετήθηκαν είναι αρκετά υψηλές, δηλαδή σε επίπεδα ppm. Συνεπώς, επέρχεται κορεσμός του ανιχνευτή του ICP-MS λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων. Αναμενόμενο αποτέλεσμα αυτού του γεγονότος, είναι ο μη ικανοποιητικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων σε κάποια από τα δείγματα. Για το λόγο αυτό, γίνεται σύγκριση των δύο μεθόδων, σύμφωνα με την Εικόνα 3.35. Από την κλίση της ευθείας (1.014), συνάγεται το συμπέρασμα ότι οι δύο παραπάνω μέθοδοι εμφανίζουν ικανοποιητικό βαθμό συσχέτισης, λαμβάνοντας πάντα υπόψιν τα πιθανά σφάλματα. Πιο συγκεκριμένα, δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός, ότι οι διαδικασίες της παρασκευής των δειγμάτων και των προτύπων για τις αναλύσεις μέσω ICP-MS και IC, πραγματοποιήθηκαν από δύο διαφορετικούς αναλυτές.



Εικόνα 3.34: Απεικόνιση των συγκεντρώσεων νατρίου του συνόλου των δειγμάτων. Η πορτοκαλί γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο. Ο άξονας των x αντιπροσωπεύει τους κωδικούς των δειγμάτων.



Εικόνα 3.35: Σύγκριση ICP-MS και IC για το νάτριο.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.34, οι συγκεντρώσεις νατρίου για το σύνολο των δειγμάτων δεν υπερβαίνουν το νομοθετικό όριο.

Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το νάτριο μέσω της βαθμονόμησης στο ICP-MS είναι: $Lod (Na\ 23)=36.49ppb$, ενώ μέσω της βαθμονόμησης στην ιοντική χρωματογραφία είναι $Lod (Na\ 23)=1ppb$.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του νατρίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Παρόλα αυτά, το νάτριο συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4, για να διερευνηθεί η πιθανή συσχέτιση του με τη *Legionella* spp.

3.2.16 Νικέλιο (Ni)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ περιλαμβάνει το νικέλιο στο κατάλογο των χημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την υγεία (Παράρτημα Ι, Μέρος Β) και ορίζει ως τιμή αναφοράς τα 20 $\mu\text{g/l}$, ενώ ο WHO ορίζει την τιμή 70 $\mu\text{g/l}$, για την προστασία των καταναλωτών.

Σημασία της παραμέτρου

Το νικέλιο είναι ένα μέτρια τοξικό στοιχείο συγκριτικά με τα άλλα μεταβατικά μέταλλα. Ωστόσο, είναι γνωστό ότι η εισπνοή νικελίου και οι ενώσεις του, μπορούν να οδηγήσουν σε σοβαρά προβλήματα του αναπνευστικού συστήματος^{64,65}. Γι' αυτό το λόγο, οι ενώσεις του νικελίου κατατάσσονται στις καρκινογόνες για τον άνθρωπο (Group 1), ενώ το μεταλλικό νικέλιο στις πιθανώς καρκινογόνες για τον άνθρωπο (Group 2B). Παρόλα αυτά, δεν υπάρχουν στοιχεία για την πιθανή καρκινογένεση διαμέσου της στοματικής οδού. Σε υδατικά διαλύματα, συναντάται σαν ένυδρο ιόν $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})^{6+}$. Η απορρόφηση του νικελίου που είναι διαλυτό στο πόσιμο νερό μπορεί να είναι 40 φορές μεγαλύτερη σε σχέση με αυτό που προσλαμβάνεται με την τροφή⁶⁵. Το νικέλιο που θα απορροφηθεί κατανέμεται σε όλα τα όργανα και κυρίως στους νεφρούς, το συκώτι και τους πνεύμονες⁶⁶.

Γενικές πληροφορίες

Η κύρια πηγή νικελίου στο πόσιμο νερό, είναι η επαφή του πόσιμου νερού με σωλήνες και εξαρτήματα του δικτύου, στα οποία υπάρχει νικέλιο. Το νικέλιο μπορεί επίσης να υπάρχει, σε ορισμένα υπόγεια ύδατα ως συνέπεια της διάλυσης από πετρώματα που φέρουν προσμίξεις νικελίου. Το νικέλιο χρησιμοποιείται κυρίως στη μεταλλική του μορφή, σε συνδυασμό με άλλα μέταλλα για τη δημιουργία κραμάτων. Τα κράματα νικελίου χαρακτηρίζονται από σκληρότητα και αντίσταση στη διάβρωση και τη θερμότητα. Το νικέλιο επίσης χρησιμοποιείται ευρέως, σε μπαταρίες, καταλύτες, σε κέρματα, καθώς και σε ορισμένα συμπληρώματα διατροφής, τα οποία μπορούν να περιέχουν πολλά μικρογραμμάρια νικελίου ανά δισκίο. Σύμφωνα με μελέτες, οι συγκεντρώσεις νικελίου στο πόσιμο νερό, κυμαίνονται στην περιοχή 2-10 $\mu\text{g/l}$, ενώ έχουν παρατηρηθεί και ακραίες τιμές της τάξης των 69 $\mu\text{g/l}$, σε περιπτώσεις βιομηχανικής ρύπανσης⁶⁶.

3.2.16.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου

Το νικέλιο διαθέτει πέντε σταθερά^{1,2} ισότοπα: ^{58}Ni (68.0769 %), ^{60}Ni (26.2231%), ^{61}Ni (1.1399 %), ^{62}Ni (3.6345 %), ^{64}Ni (0.9256 %). Στην παρούσα εργασία, μελετώνται

τα ισότοπα : 60, 61, 62. Στην Εικόνα 3.36, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS για τα ισότοπα του νικελίου.

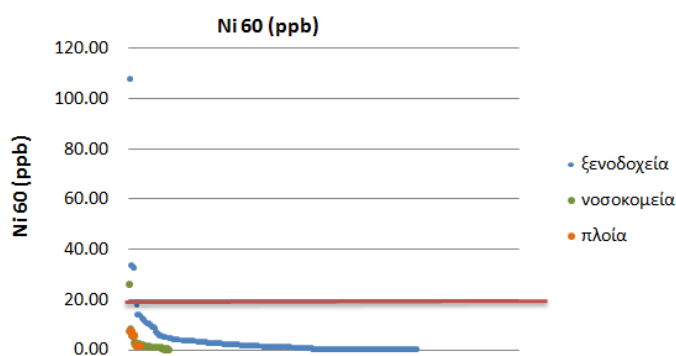
Isotope	Interference
^{58}Ni	$^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{42}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{29}\text{Si}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{23}\text{Na}^{35}\text{Cl}^+$
^{60}Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}^+$, $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$
^{61}Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{45}\text{Sc}^{16}\text{O}^+$
^{62}Ni	$^{46}\text{Ti}^{16}\text{O}^+$, $^{23}\text{Na}^{39}\text{K}^+$, $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$
^{64}Ni	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2^+$, $^{32}\text{S}_2^+$

Εικόνα 3.36 : Πιθανές παρεμποδίσεις για τα ισότοπα του νικελίου².

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ανάλυσης ICP-MS (δηλαδή τα counts per second, cps) για τα ισότοπα αυτά, παρατηρείται ότι υπάρχει παρεμπόδιση στα ισότοπα 61 και 62. Επομένως, χρησιμοποιείται το ισότοπο 60, δηλαδή αυτό με τη μεγαλύτερη φυσική αφθονία από τα ισότοπα που μελετήθηκαν, για την ασφαλή ποσοτικοποίηση του νικελίου.

3.2.16.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη νικελίου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 20 µg/l, το οποίο αντιστοιχεί σε 20 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν, ελάχιστα είναι εκείνα που υπερβαίνουν το όριο αυτό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.37.



Εικόνα 3.37: Απεικόνιση των συγκεντρώσεων νικελίου των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συγκεντρώσεις νικελίου συνήθως δεν υπερβαίνουν τα 10 µg/l⁶⁶ (που αντιστοιχούν σε 10 ppb), εκτός από περιπτώσεις όπου νερό της υδροληψίας έχει υποστεί βιομηχανική ρύπανσή περνά από πετρώματα πλούσια σε νικέλιο. Η πλειοψηφία των συγκεντρώσεων που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το νικέλιο είναι: $Lod(\text{Ni}60)=0.16\text{ppb}$. Σύμφωνα με την Εικόνα 3.37, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα πλοία είναι στην περιοχή του ορίου ανίχνευσης ενώ οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα νοσοκομεία και τα ξενοδοχεία είναι οι υψηλότερες. Οι συγκεντρώσεις νικελίου που

είναι μεγαλύτερες από 20 ppb, μπορούν να αποδοθούν σε πιθανή βιομηχανική ρύπανση, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Οι εν λόγω συγκεντρώσεις, σύμφωνα με τη Διεθνή Νομοθεσία, δεν υπερβαίνουν το ανώτατο επιτρεπτό όριο.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του νικελίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Παρόλα αυτά, το νικέλιο συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4, για να διερευνηθεί η πιθανή συσχέτιση του με τη *Legionella* spp.

3.2.17 Μόλυβδος (Pb)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ περιλαμβάνει το μόλυβδο στον κατάλογο των χημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την υγεία (Παράρτημα Ι, Μέρος Β) και ορίζει ως τιμή αναφοράς τα 10 µg/l. Την ίδια τιμή αναφοράς υιοθετεί και ο WHO⁶⁷, για την ασφάλεια των καταναλωτών.

Σηµασία της παραμέτρου

Σχετικά με το πόσιμο νερό, έχει παρατηρηθεί η χρήση ενώσεων μολύβδου σε εξαρτήματα παλιών υδραυλικών εγκαταστάσεων. Σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα, οι συγκεντρώσεις μολύβδου στο πόσιμο νερό, συνήθως δεν υπερβαίνουν τα 2 µg/l. Ωστόσο, έχουν παρατηρηθεί περιπτώσεις πόσιμου νερού με συγκεντρώσεις μολύβδου 5 µg/l και ακραίες συγκεντρώσεις (69 µg/l) σε παλιές υδραυλικές εγκαταστάσεις⁵. Η συγκέντρωση μολύβδου στο πόσιμο νερό, εξαρτάται επίσης από το χρόνο που παραμένει το νερό στάσιμο στις σωληνώσεις. Ο μόλυβδος είναι τοξικός για τον άνθρωπο, με τις πιο επιβλαβείς επιδράσεις να εντοπίζονται στο αιμοποιητικό, νευρικό και αναπαραγωγικό σύστημα⁶⁸.

Γενικές πληροφορίες

Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται στην παραγωγή κραμάτων, καλυμμάτων καλωδίων, χρωστικών, αναστολέων σκουριάς και πλαστικών σταθεροποιητών. Ο τετρααιθυλικός και ο τετραμεθυλιωμένος μόλυβδος είναι σημαντικοί, λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους ως πρόσθετα στη βενζίνη, αλλά η χρήση τους για το σκοπό αυτό έχει απαγορευτεί. Οι κύριες πηγές έκθεσης σε μόλυβδο είναι τα τρόφιμα, το νερό, η σκόνη, το χώμα και η βενζίνη με μόλυβδο⁶⁸. Σύμφωνα με το IARC, ο μόλυβδος κατατάσσεται ως πιθανώς καρκινογόνος για τον άνθρωπο (Group 2B: possibly carcinogenic to humans), ενώ οι ανόργανες ενώσεις του μολύβδου (Group 2A: probably carcinogenic to humans) εμφανίζουν επαρκή στοιχεία καρκινογένεσης σε πειραματόζωα.

3.2.17.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

Διαθέτει τέσσερα σταθερά^{1,2} ισότοπα: ²⁰⁴Pb (1.4%), ²⁰⁶Pb (24.1%), ²⁰⁷Pb (22.1%), ²⁰⁸Pb (52.4%). Στην παρούσα εργασία, μελετώνται τα τρία πιο άφθονα ισότοπα (206, 207, 208). Στην Εικόνα 3.38, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS για τα ισότοπα του μολύβδου.

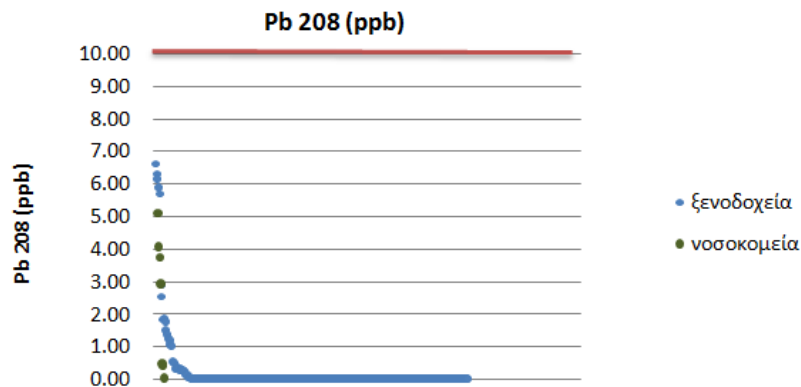
Isotope	Interference
^{206}Pb	$^{190}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$
^{207}Pb	$^{191}\text{Ir}^{16}\text{O}^+$
^{208}Pb	$^{192}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$

Εικόνα 3.38: Πιθανές παρεμποδίσεις για τα ισότοπα του μολύβδου².

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ανάλυσης ICP-MS (δηλαδή τα counts per second, cps) για τα ισότοπα αυτά, παρατηρείται ότι υπάρχει παρεμπόδιση στα ισότοπα 206 και 207. Επομένως, χρησιμοποιείται το ισότοπο 208, δηλαδή το πιο άφθονο από αυτά που μελετήθηκαν, για την ασφαλή ποσοτικοποίηση του μολύβδου.

3.2.17.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη μολύβδου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 10 μg/l, το οποίο αντιστοιχεί σε 10 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.39.



Εικόνα 3.39: Απεικόνιση των συγκεντρώσεων μολύβδου των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συγκεντρώσεις μολύβδου συνήθως δεν υπερβαίνουν τα 5 μg/l⁶⁷ (που αντιστοιχούν σε 5 ppb), εκτός από περιπτώσεις παλιών εγκαταστάσεων. Η πλειοψηφία των συγκεντρώσεων που προέκυψαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το μολύβδο είναι: $Lod(\text{Pb } 208) = 0.31 \text{ ppb}$. Οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα πλοία ήταν μη ανιχνεύσιμες ενώ σύμφωνα με την Εικόνα 3.39, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα από τα νοσοκομεία και τα ξενοδοχεία είναι οι υψηλότερες είναι στην περιοχή πάνω από το όριο ανίχνευσης, χωρίς ωστόσο να υπερβαίνουν το νομοθετικό όριο.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του μολύβδου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με το ότι δεν προέκυψε ικανοποιητικός αριθμός δειγμάτων, με συγκεντρώσεις μολύβδου πάνω από το όριο ανίχνευσης, συνέβαλαν ώστε ο μολύβδος να μην συμπεριληφθεί στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4.

3.2.18 Σελήνιο (Se)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ περιλαμβάνει το σελήνιο στον κατάλογο των χημικών παραμέτρων που επηρεάζουν την υγεία (Παράρτημα Ι, Μέρος Β) και ορίζει ως τιμή αναφοράς, τα 10 µg/l. Ο WHO ορίζει επίσης την τιμή 10 µg/l, προκειμένου να υπάρχει προστασία από μακροχρόνια έκθεση⁶⁹.

Σηµασία της παραµέτρου

Το σελήνιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο. Οι περισσότερες υδατοδιαλυτές ενώσεις του σεληνίου απορροφώνται εύκολα στην γαστρεντερική οδό. Το στοιχειακό σελήνιο και το σουλφίδιο του σεληνίου απορροφώνται ελάχιστα. Μετά την απορρόφηση των υδατοδιαλυτών ενώσεων του σεληνίου από τον οργανισμό, αυτές μεταφέρονται ταχύτατα στα περισσότερα όργανα, αλλά κυρίως στα νεφρά, το συκώτι και τη σπλήνα. Εκτός από το σουλφίδιο του σεληνίου, το σελήνιο και οι ενώσεις του δεν θεωρούνται καρκινογόνες. Γενικά, δεν έχουν παρατηρηθεί κλινικά συμπτώματα λόγω της πρόσληψης σεληνίου από το πόσιμο νερό⁶⁹.

Γενικές πληροφορίες

Η συγκέντρωση του σεληνίου στα υπόγεια και επιφανειακά νερά, κυμαίνεται από 0.06 έως 400 µg/l⁶⁹. Στο πόσιμο νερό, οι συγκεντρώσεις σεληνίου συνήθως δεν υπερβαίνουν τα 10 µg/l, εκτός από περιπτώσεις από περιπτώσεις υδροδότησης που βρίσκονται κοντά σε εδάφη πλούσια σε σελήνιο⁶⁹. Τέτοια εξαίρεση αποτελεί, μία περιοχή της Κίνας, πλούσια σε σελήνιο που η συγκέντρωση στο πόσιμο νερό ήταν στην περιοχή 50-160 µg/l. Η τροφή θεωρείται ότι είναι η κύρια πηγή σεληνίου. Τρόφιμα όπως, το κρέας, τα θαλασσινά και τα δημητριακά, αποτελούν τις σημαντικότερες πηγές σεληνίου για τον άνθρωπο. Η συμβολή του πόσιμου νερού στην πρόσληψη σεληνίου για τον άνθρωπο, εκτιμάται πολύ μικρότερη από αυτή των τροφίμων.

3.2.18.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

Το σελήνιο διαθέτει έξι^{1,2} ισότοπα : ⁷⁴Se (0.89%), ⁷⁶Se (9.37%), ⁷⁷Se (7.63%), ⁷⁸Se (23.77%), ⁸⁰Se (49.61%), ⁸²Se (8.73%) εκ των οποίων σταθερά³, είναι τα ισότοπα ⁷⁴Se, ⁷⁶Se, ⁷⁷Se, ⁷⁸Se, ⁸⁰Se. Από αυτά μελετώνται τα ισότοπα 77, 78 και 82. Στην Εικόνα 3.40, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεµποδίσεις που µπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση µέσω ICP-MS, για τα ισότοπα του σεληνίου.

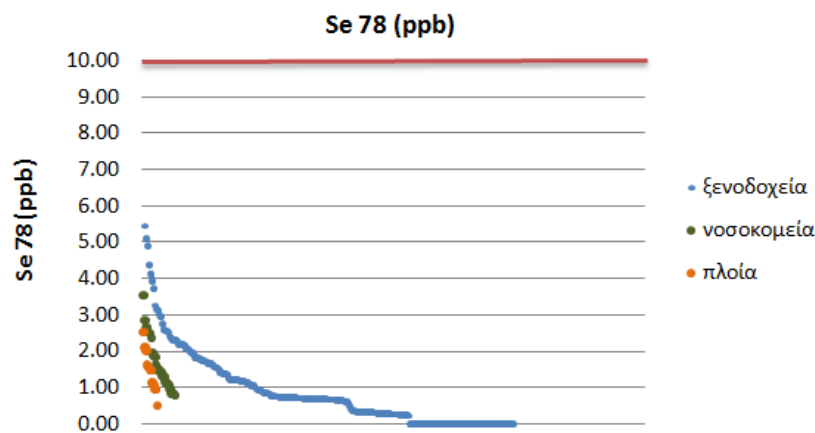
Isotope	Interference
⁷⁴ Se	³⁷ Cl ³⁷ Cl ⁺ , ³⁶ Ar ³⁸ Ar ⁺ , ³⁸ Ar ³⁶ S ⁺ , ⁴⁰ Ar ³⁴ S ⁺
⁷⁶ Se	⁴⁰ Ar ³⁶ Ar ⁺ , ³⁸ Ar ³⁸ Ar ⁺
⁷⁷ Se	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ , ³⁶ Ar ⁴⁰ Ar ¹ H ⁺ , ³⁸ Ar ₂ ¹ H ⁺ , ¹² C ¹⁹ F ¹⁴ N ¹⁶ O ₂ ⁺
⁷⁸ Se	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺ , ³⁸ Ar ⁴⁰ Ca ⁺
⁸⁰ Se	⁴⁰ Ar ₂ ⁺ , ³² S ¹⁶ O ₃ ⁺

Εικόνα 3.40: Πιθανές παρεμπόδισεις για τα ισότοπα του σεληνίου².

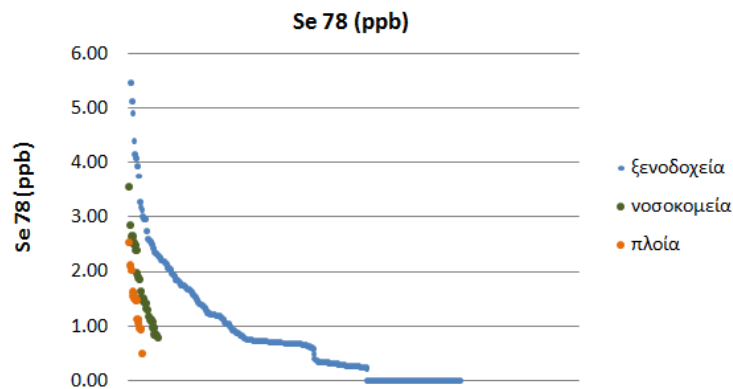
Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ανάλυσης ICP-MS (δηλαδή τα counts per second, cps) για τα ισότοπα αυτά, παρατηρείται ότι υπάρχει παρεμπόδιση στα ισότοπα 77 και 82. Επομένως, χρησιμοποιείται το ισότοπο 78, δηλαδή το πιο άφθονο από αυτά που μελετήθηκαν, για την ασφαλή ποσοτικοποίηση του σεληνίου.

3.2.18.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη σεληνίου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 10 µg/l, το οποίο αντιστοιχεί σε 10 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.41.



Εικόνα 3.41 : Απεικόνιση των συγκεντρώσεων σεληνίου των δειγμάτων. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.



Εικόνα 3.42: Απεικόνιση των συγκεντρώσεων σεληνίου των δειγμάτων στην περιοχή 0-6ppb.

Σε συστήματα διανομής πόσιμου νερού, οι συγκεντρώσεις σεληνίου συνήθως δεν υπερβαίνουν τα 10 µg/l⁶⁹ (που αντιστοιχούν σε 10 ppb), εκτός από περιπτώσεις από περιπτώσεις υδροδότησης που βρίσκονται κοντά σε εδάφη πλούσια σε σελήνιο. Οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι σε συμφωνία με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το σελήνιο είναι: $Lod(Se\ 78)=0.96\ ppb$. Για τις τρεις ομάδες δειγμάτων που μελετήθηκαν, σύμφωνα με την Εικόνα 3.42, η πλειοψηφία των συγκεντρώσεων κυμαίνεται στην περιοχή πάνω από το όριο ανίχνευσης.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του σεληνίου με την ανάπτυξη της *Legionella spp.* Παρόλα αυτά, το σελήνιο συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4, για να διερευνηθεί η πιθανή συσχέτιση του με τη *Legionella spp.*

3.2.19 Θάλιο (Tl)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ δεν κατατάσσει το θάλιο σε κανένα από τους καταλόγους των παραμέτρων του προς έλεγχο (Παράρτημα Ι) και ο WHO δεν έχει θεσπίσει κάποια τιμή αναφοράς.

Σημασία της παραμέτρου

Το θάλιο είναι ένα ιχνοστοιχείο που εμφανίζεται σε μικρές ποσότητες σε μεταλλεύματα που περιέχουν θείο και ορυκτά καλίου. Η παρουσία του στο περιβάλλον προκύπτει από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η τήξη μετάλλων, καθώς και ο χειρισμός και η επεξεργασία των αποβλήτων της μεταλλουργικής βιομηχανίας. Γενικά, το θάλιο εμφανίζει οξεία τοξικότητα για τους έμβιους οργανισμούς⁷⁰.

3.2.19.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισοτόπου

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα ισότοπα 203 και 205 του θαλίου και για την ποσοτικοποίηση επιλέχθηκε το πιο άφθονο από αυτά, δηλαδή το ισότοπο ²⁰⁵Tl. Με βάση την καμπύλη βαθμονόμησης για το ισότοπο αυτό, προέκυψε το όριο ανίχνευσης: $Lod (Tl\ 205) = 0.53\ ppb$.

3.2.19.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Από τα δείγματα που μελετήθηκαν, κανένα δεν εμφανίζει συγκέντρωση θαλίου μεγαλύτερη από το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης. Συνεπώς, δε γίνεται κάποια περαιτέρω επεξεργασία των αποτελεσμάτων αυτών και δε λαμβάνονται υπόψη στη στατιστική ανάλυση που ακολουθεί στην ενότητα 3.4. Βιβλιογραφικά, δεν εντοπίζεται κάποια συσχέτιση του θαλίου με την ύπαρξη της *Legionella spp.* στο πόσιμο νερό. Οι αμελητέες συγκεντρώσεις θαλίου στα δείγματα που μελετήθηκαν λειτουργούν θετικά για την ποιότητα του νερού, καθώς λειτουργεί τοξικά για τον άνθρωπο.

3.2.20 Ουράνιο (U)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ δεν κατατάσσει το Ουράνιο σε κανένα από τους καταλόγους των παραμέτρων του Παραρτήματος Ι προς έλεγχο. Ο WHO έχει υιοθετήσει το όριο των 0.015 mg/l (ή 15 µg/l)⁷¹.

Σημασία της παραμέτρου

Μέχρι σήμερα, δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα σχετικά με την καρκινογένεση λόγω του ουρανίου σε ανθρώπους και πειραματόζωα. Η νεφρίτιδα είναι η κύρια επίδραση του ουρανίου στον άνθρωπο. Παρόλα αυτά, λίγες πληροφορίες είναι

διαθέσιμες σχετικά με τις χρόνιες επιπτώσεις στην υγεία λόγω της έκθεσης του ανθρώπου σε ουράνιο.

Γενικές πληροφορίες

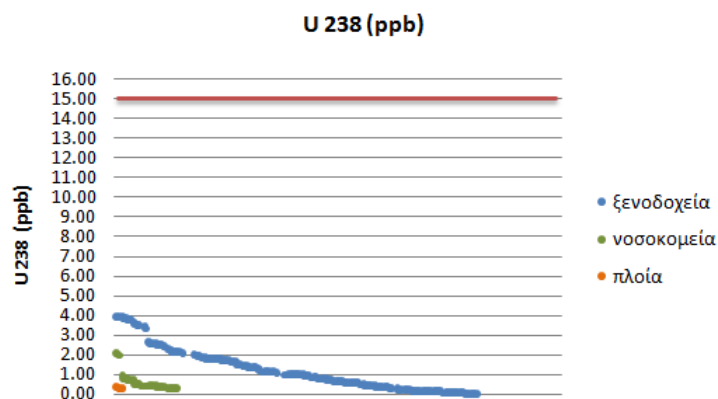
Το ουράνιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση, εμφανίζεται σε γρανίτες και διάφορα άλλα ορυκτά. Υπάρχει στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της έκλυσης από φυσικές αποθέσεις, τις εκπομπές από την πυρηνική βιομηχανία, την καύση άνθρακα και άλλων καυσίμων και τη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων που περιέχουν ουράνιο. Η πρόσληψη ουρανίου μέσω του πόσιμου νερού είναι συνήθως χαμηλή. Τα επίπεδα εμφάνισης στο πόσιμο νερό είναι γενικά μικρότερα από 1 mg/l⁷¹ (που αντιστοιχούν σε 1 ppb), ωστόσο έχουν παρατηρηθεί και ακραίες τιμές σε κάποιες παλαιότερες μελέτες (700 mg/l). Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποιος συσχετισμός της *Legionella* spp. με την ύπαρξη ουρανίου στο νερό.

3.2.20.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

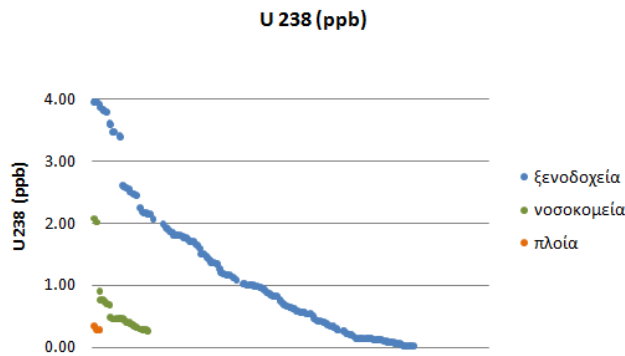
Το μόνο ισότοπο του ουρανίου που μπορεί να εντοπιστεί στο πόσιμο νερό είναι το ²³⁸U γι' αυτό και στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε αυτό το ισότοπο.

3.2.20.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Στην παρούσα εργασία, δεν εντοπίστηκαν δείγματα τα οποία να υπερβαίνουν το ανώτατο επιτρεπτό όριο, σύμφωνα με την Εικόνα 3.43. Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για το ουράνιο, είναι: $Lod(U\ 238) = 0.26\ ppb$. Παρατηρείται ότι, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα των πλοίων εντοπίζονται στην περιοχή του ορίου ανίχνευσης και θεωρούνται αμελητέες. Οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα των νοσοκομείων και των ξενοδοχείων είναι υψηλότερες, χωρίς ωστόσο να υπερβαίνουν το επιτρεπτό όριο, σύμφωνα με την Εικόνα 3.43.



Εικόνα 3.43: Συγκεντρώσεις ουρανίου στα δείγματα που μελετήθηκαν. Η κόκκινη γραμμή αναπαριστά το νομοθετικό όριο.



Εικόνα 3.44: Συγκεντρώσεις ουρανίου στα δείγματα που μελετήθηκαν (στην κλίμακα 0-4.5ppb).

Βιβλιογραφικά, οι συγκεντρώσεις ουρανίου στο πόσιμο νερό ποικίλλουν (0.05-4.21 $\mu\text{g/l}$)⁷¹. Επομένως, οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν από την ανάλυση είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία⁷¹. Για τις τρεις ομάδες δειγμάτων που μελετήθηκαν, σύμφωνα με την Εικόνα 3.44, η πλειοψηφία των συγκεντρώσεων κυμαίνεται στην περιοχή 0.0-4 ppb.

Βιβλιογραφικά, δεν έχει εντοπιστεί κάποια συσχέτιση του ουρανίου με την ανάπτυξη της *Legionella* spp. Παρόλα αυτά, το ουράνιο συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4, για να διερευνηθεί η πιθανή συσχέτιση του με τη *Legionella* spp.

3.2.21 Ψευδάργυρος (Zn)

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ δεν κατατάσσει τον ψευδάργυρο σε κανένα από τους καταλόγους των παραμέτρων (Παράρτημα Ι) προς έλεγχο. Ο WHO έχει υιοθετήσει το όριο των 3 mg/l (ή 3000 $\mu\text{g/l}$) κατατάσσοντας τον ψευδάργυρο στις παραμέτρους που μπορεί να προκαλέσουν παράπονα των καταναλωτών⁷².

Σημασία της παραμέτρου

Ο ψευδάργυρος είναι ένα βασικό μέταλλο για τον άνθρωπο, απαραίτητο σε διάφορα ένζυμα⁷². Συμπτώματα έλλειψης ψευδαργύρου έχουν παρατηρηθεί στα ζώα και σε ανθρώπους. Η συνιστώμενη ημερήσια δόση για τους ενήλικες είναι 15-22 mg . Αναφορές δηλητηριάσεων από κατάποση ψευδαργύρου είναι ασυνήθιστες και συγκρινόμενες με άλλα μέταλλα ο ψευδάργυρος είναι σε μεγάλο βαθμό μη τοξικός. Ο ψευδάργυρος προσδίδει στο νερό μία στυπτική γεύση και σε συγκεντρώσεις πάνω από 3000 $\mu\text{g/l}$ μπορεί να αφήσει ένα λιπαρόφιλμ μετά τον βρασμό⁷².

Γενικές πληροφορίες

Η ημερήσια λήψη σε ψευδάργυρο εκτιμάται σε 5-22 mg . Γενικά, οι τροφές πλούσιες σε πρωτεΐνες όπως το κρέας και το ψάρι, περιέχουν υψηλά ποσά ψευδαργύρου (10-50 mg ανά κιλό βάρους), ενώ τα λαχανικά, τα φρούτα και τα δημητριακά περιέχουν συνήθως μικρότερες ποσότητες (5 mg ανά κιλό βάρους). Στο θαλασσινό και το φυσικό νερό η συγκέντρωση του ψευδαργύρου κυμαίνεται 1-10 $\mu\text{g/l}$, ενώ στο πόσιμο νερό μπορεί να είναι μεγαλύτερη από 40 $\mu\text{g/l}$ ⁷².

3.2.21.1 Έλεγχος ισοτοπικής αναλογίας και επιλογή ισότοπου

Ο ψευδάργυρος εμφανίζει πέντε σταθερά^{1,2} ισότοπα με τις παρακάτω φυσικές αφθονίες: ⁶⁴Zn (48.63 %), ⁶⁶Zn (27.90 %), ⁶⁷Zn (4.10 %), ⁶⁸Zn (18.75 %), ⁷⁰Zn (0.62 %). Από αυτά μελετώνται τα τέσσερα πιο άφθονα. Στην Εικόνα 3.45, παρουσιάζονται οι πιθανές παρεμποδίσεις που μπορούν να εμφανιστούν στην ανάλυση μέσω ICP-MS, για τα ισότοπα του ψευδαργύρου.

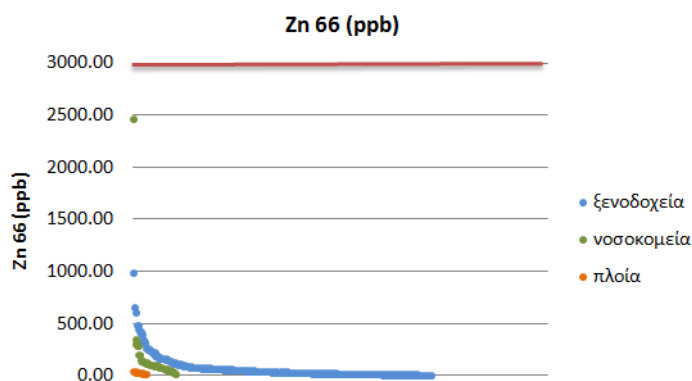
Isotope	Interference
⁶⁴ Zn	³² S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ⁴⁸ Ti ¹⁶ O ⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺ , ⁴⁸ Ca ¹⁶ O ⁺ , ³² S ₂ ⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴ N ₂ ⁺
⁶⁶ Zn	⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³³ S ¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺ , ³² S ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺ , ³² S ¹⁷ O ₂ ⁺ , ³³ S ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ³² S ³⁴ S ⁺ , ³³ S ₂ ⁺
⁶⁷ Zn	³⁵ Cl ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³³ S ³⁴ S ⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺ , ³² S ¹⁶ O ¹⁸ O ¹ H ⁺ , ³³ S ³⁴ S ⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ³³ S ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺ , ³² S ¹⁷ O ¹⁸ O ⁺ , ³³ S ¹⁷ O ₂ ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁶ O ₂ ⁺
⁶⁸ Zn	³⁶ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ₂ ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ³⁴ S ₂ ⁺ , ³⁶ Ar ³² S ⁺ , ³⁴ S ¹⁷ O ₂ ⁺ , ³³ S ¹⁷ O ¹⁸ O ⁺ , ³² S ¹⁸ O ₂ ⁺ , ³² S ³⁶ S ⁺
⁷⁰ Zn	³⁵ Cl ³⁵ Cl ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁷ O ¹⁸ O ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ³⁴ S ¹⁸ O ₂ ⁺ , ³⁶ S ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺ , ³⁶ S ¹⁷ O ₂ ⁺ , ³⁴ S ³⁶ S ⁺ , ³⁶ Ar ³⁴ S ⁺ , ³⁸ Ar ³² S ⁺

Εικόνα 3.45 : Πιθανές παρεμποδίσεις για τα ισότοπα του ψευδαργύρου².

Χρησιμοποιώντας τα δεδομένα της ανάλυσης ICP-MS (δηλαδή τα counts per second, cps) για τα ισότοπα αυτά, μπορούμε να δούμε εάν αυτή η αναλογία συμφωνεί με τα δεδομένα μας. Μελετώνται όλες οι πιθανές αναλογίες και παρατηρείται παρεμπόδιση στα ισότοπα 67 και 68, οπότε αποκλείονται από τη διαδικασία της ποσοτικοποίησης. Κατόπιν μελετώνται οι αναλογίες για τα ισότοπα 64 και 66 και επιλέγεται το ισότοπο 66 δεδομένου ότι παρουσιάζει τις λιγότερες πιθανές παρεμποδίσεις, για την ασφαλή ποσοτικοποίηση του ψευδαργύρου (⁶⁶Zn/⁶⁴Zn= 27.90/48.63=0.57).

3.2.21.2 Αποτελέσματα ποσοτικοποίησης

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο για την ύπαρξη ψευδαργύρου στο πόσιμο νερό ορίζεται στα 3mg/l (ή 3000 μg/l), το οποίο αντιστοιχεί σε 3000 ppb. Από τα δείγματα νερού που μελετήθηκαν κανένα δεν υπερβαίνει το όριο αυτό, σύμφωνα με την Εικόνα 3.46.



Εικόνα 3.46: Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στα δείγματα που μελετήθηκαν. Η κόκκινη γραμμή αναπαριστά το νομοθετικό όριο.

Το υπολογιζόμενο όριο ανίχνευσης για τον ψευδάργυρο, είναι: $Lod(Zn\ 66)=4.54$ ppb. Παρατηρείται ότι, οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα των πλοίων εντοπίζονται στην περιοχή του ορίου ανίχνευσης και θεωρούνται αμελητέες. Οι συγκεντρώσεις για τα δείγματα των νοσοκομείων και των ξενοδοχείων είναι υψηλότερες, χωρίς ωστόσο να υπερβαίνουν το επιτρεπτό όριο. Βιβλιογραφικά, οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο πόσιμο νερό ποικίλλουν και μπορεί να είναι μεγαλύτερες από $40\mu\text{g}/\text{l}^{72}$, (που αντιστοιχούν σε 40 ppb). Στην παρούσα εργασία, δεν εντοπίστηκαν δείγματα τα οποία να υπερβαίνουν το ανώτατο επιτρεπτό όριο και οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν από την ανάλυση, είναι σε συμφωνία με τη βιβλιογραφία⁷².

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία¹⁷, συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μικρότερες από 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ (που αντιστοιχούν σε 100 ppb), έχουν ως αποτέλεσμα την αναστολή της ανάπτυξης της *Legionella* spp. Στην παρούσα εργασία, αυτή η παρατήρηση επιβεβαιώνεται. Ωστόσο, παρατηρούνται μηδενικές τιμές της *Legionella* spp. και σε δείγματα με υψηλότερες από 100 $\mu\text{g}/\text{l}$ συγκεντρώσεις ψευδαργύρου^{17,73}. Γι' αυτό το λόγο, ο ψευδάργυρος συμπεριλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4.

3.3 Αγωγιμότητα

Διεθνής νομοθεσία

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ περιλαμβάνει την αγωγιμότητα στον κατάλογο των ενδεικτικών παραμέτρων (Παράρτημα Ι, Μέρος Γ) και θεωρεί ως αποδεκτό όριο την τιμή 2500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (20°C), κυρίως για την ελαχιστοποίηση των λειτουργικών προβλημάτων. Ο WHO δεν ορίζει καμία τιμή για την παράμετρο αυτή.

Σημασία της παραμέτρου

Η παράμετρος αυτή δίνει ένα μέτρο της συγκέντρωσης των διαλυμένων αλάτων στο νερό. Ως εκ τούτου, δεν μπορεί να συνδεθεί άμεσα με την υγεία. Επομένως, μπορεί να θεωρηθεί μόνο σαν μία σημαντική λειτουργική παράμετρος.

Γενικές πληροφορίες

Το νερό που διέρχεται μέσα από ασβεστόλιθους, που αποτελούν την πλειοψηφία των ελληνικών βουνών, διαλύει σημαντική ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) που συντελεί στην αύξηση της αγωγιμότητας. Έτσι, το νερό των γεωτρήσεων ή και χειμάρρων παρουσιάζει αγωγιμότητα συνήθως πάνω από 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Η αγωγιμότητα του πόσιμου νερού είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων. Κυρίως όμως, εξαρτάται από τη συγκέντρωση των κατιόντων νατρίου, καλίου και ασβεστίου που περιέχει το πόσιμο νερό. Επίσης, ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας είναι, οι διαδικασίες που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία του πόσιμου νερού.

Αποτελέσματα:

Με το εργαστηριακό αγωγιμόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις της αγωγιμότητας, πραγματοποιείται απευθείας αναγωγή της μετρούμενης αγωγιμότητας, στην αντίστοιχη τιμή στους 25°C . Η τιμή που προκύπτει αποτελεί την πειραματική τιμή αγωγιμότητας ($G_{\text{πειρ}}$). Κατόπιν, χρησιμοποιείται η σταθερά της κυψέλης, για τη μετατροπή αυτής της τιμής, στην τιμή της ειδικής αγωγιμότητας ($G_{\text{ειδ}}$) σύμφωνα με τη σχέση:

$$G_{\text{ειδ}} = k * G_{\text{πειρ}} \quad (1)$$

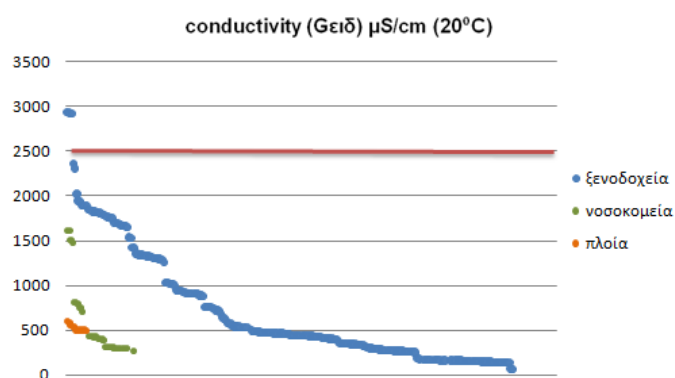
Όπου k: η σταθερά της κυψέλης ($k=0.94$)

Και $G_{\text{πειρ}}$ και $G_{\text{ειδ}}$ σε μονάδες: $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Για τη σύγκριση των τιμών που προκύπτουν από την εξίσωση (1) με το νομοθετικό όριο, χρησιμοποιείται η σχέση:

$$\text{Conductivity} (20^\circ\text{C}) = [(1 + 0.02 * (20 - 25)) * \text{Conductivity} (25^\circ\text{C})] \quad (2)$$

Με βάση τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξίσωση (2), δημιουργείται το διάγραμμα της Εικόνας 3.47, στο οποίο απεικονίζονται οι τιμές της αγωγιμότητας για τα δείγματα που μελετήθηκαν (ξενοδοχεία, νοσοκομεία, πλοία).



Εικόνα 3.47: Τιμές αγωγιμότητας για τα δείγματα που μελετήθηκαν. Η κόκκινη γραμμή αντιπροσωπεύει το νομοθετικό όριο.

Όπως φαίνεται στην Εικόνα 3.47, ελάχιστες είναι οι τιμές που υπερβαίνουν το νομοθετικό όριο. Τις υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας εμφανίζουν τα ξενοδοχεία, ακολουθούν τα νοσοκομεία, ενώ οι χαμηλότερες τιμές εντοπίζονται στα πλοία.

Βιβλιογραφικά, έχει βρεθεί ότι η αφθονία της *Legionella* spp, επηρεάζεται από την αγωγιμότητα του νερού. Ειδικότερα, σε δείγματα νερού στα οποία υπήρχε παρουσία της *Legionella* spp, οι τιμές της αγωγιμότητας ήταν 796.6 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ενώ σε δείγματα νερού στα οποία δεν εντοπίστηκε *Legionella* spp, οι τιμές της αγωγιμότητας ήταν υψηλότερες⁷³.

Για το λόγο αυτό, η αγωγιμότητα περιλαμβάνεται στις μεταβλητές της στατιστικής ανάλυσης στην ενότητα 3.4, ώστε να διερευνηθεί πιθανή συσχέτισή της με την ύπαρξη της *Legionella* spp.

3.4 Ανάλυση Κυρίων Συνιστωσών - Principal Component Analysis (PCA)

Θεωρητικό υπόβαθρο στατιστικής ανάλυσης

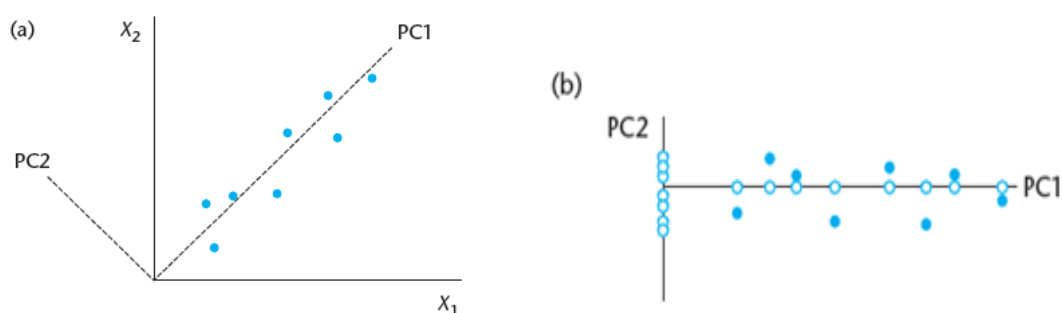
Ένα πρόβλημα με τα δεδομένα πολλαπλών μεταβλητών είναι ότι η ποσότητα των πληροφοριών μπορεί να δυσχεραίνει την ανάλυσή τους⁴⁰. Πολύ συχνά υπάρχει κάποια συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών οπότε ορισμένες από τις πληροφορίες είναι περιττές. Ο στόχος πολλών μεθόδων ανάλυσης πολλών μεταβλητών είναι η μείωση των δεδομένων. Η Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών (PCA) επινοήθηκε το 1901 από τον Pearson⁷⁴ και είναι μία από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους για τη διερεύνηση συσχετίσεων μεταξύ των πειραματικών δεδομένων δειγμάτων διαφορετικών κατηγοριών ή ομάδων. Σκοπός της μεθόδου είναι να εξάγει την μέγιστη δυνατή χρήσιμη πληροφορία από ένα σύνολο δεδομένων, να ελαττώσει τον αριθμό των διαστάσεων ενός αναλυτικού προβλήματος, να απλοποιήσει την περιγραφή των δεδομένων και να αναλύσει την δομή των παρατηρήσεων και των μεταβλητών⁷⁵. Η μέθοδος "Principal Component Analysis (PCA)" είναι μια τεχνική για τη μείωση της ποσότητας των δεδομένων όταν υπάρχει συσχέτιση μεταξύ τους. Αξίζει να τονιστεί ότι, η τεχνική δεν είναι χρήσιμη αν οι μεταβλητές δεν συσχετίζονται. Η ιδέα πίσω από την PCA είναι να βρεθούν οι συνιστώσες Z_1, Z_2, \dots, Z_n που είναι γραμμικοί συνδυασμοί των αρχικών μεταβλητών που περιγράφουν κάθε δείγμα, X_1, X_2, \dots, X_n όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4.1 :

$$\begin{aligned}Z_1 &= a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + a_{13}X_3 + \dots + a_{1n}X_n \\Z_2 &= a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + a_{23}X_3 + \dots + a_{2n}X_n \\&\text{etc.}\end{aligned}$$

Εικόνα 3.4.1: Συνιστώσες Z_1, Z_2 κλπ.⁴⁰

Οι συντελεστές, a_{11}, a_{12} κ.λ.π. επιλέγονται έτσι ώστε οι νέες μεταβλητές, σε αντίθεση με τις αρχικές μεταβλητές, να μην συσχετίζονται μεταξύ τους⁴⁰. Η δημιουργία ενός νέου συνόλου μεταβλητών με αυτόν τον τρόπο μπορεί να φανεί μια άσκοπη άσκηση δεδομένου ότι λαμβάνονται οι νέες μεταβλητές αντί των αρχικών και, συνεπώς, δεν μειώνεται το ποσό των δεδομένων. Ωστόσο, τα κύρια

στοιχεία επιλέγονται επίσης έτσι ώστε το πρώτο κύριο συστατικό (PC1) ή Z1, να αντιπροσωπεύει το μεγαλύτερο μέρος της διακύμανσης (variance) στο σύνολο των δεδομένων, το δεύτερο (PC2) ή Z2, να αντιπροσωπεύει την αμέσως επόμενη μεγαλύτερη διακύμανση (variance) κ.ο.κ. Η δεύτερη συνιστώσα υπολογίζεται ώστε να είναι ορθογωνική ως προς την πρώτη και να περιγράφει τη μέγιστη δυνατή διασπορά. Επομένως, όταν υπάρχει σημαντική συσχέτιση, ο αριθμός των χρήσιμων PCs (principal components) είναι πολύ μικρότερος από τον αριθμό των αρχικών μεταβλητών. Η εικόνα 3.4.2, απεικονίζει τη μέθοδο όταν υπάρχουν μόνο δύο μεταβλητές και επομένως μόνο δύο κύριες συνιστώσες. Στην εικόνα 3.4.2 (α), οι κύριες συνιστώσες παρουσιάζονται από τις διακεκομμένες γραμμές, οι οποίες είναι κάθετες μεταξύ τους, ενώ η εικόνα 3.4.2 (β), παρουσιάζει τα σημεία που αναφέρονται σε αυτούς τους δύο νέους άξονες και τις προβολές τους σε αυτούς. Στο παράδειγμα αυτό, ο άξονας PC1 αντιπροσωπεύει την πλειονότητα της διακύμανσης (variation). Η εικόνα 3.4.2, δείχνει ότι η PCA είναι ισοδύναμη με την περιστροφή των αρχικών αξόνων με τέτοιο τρόπο, ώστε ο PC1 να είναι στην κατεύθυνση της μέγιστης διακύμανσης, αλλά με τη γωνία μεταξύ των δύο αξόνων αμετάβλητη. Ως αποτέλεσμα, τα δεδομένα μπορούν να αναπαρασταθούν μόνο σε δύο διαστάσεις αντί των αρχικών n διαστάσεων.



Εικόνα 3.4.2: α) Διάγραμμα στο οποίο παρουσιάζονται οι δύο συνιστώσες PC1 και PC2, για τις δύο μεταβλητές X_1 και X_2 . β) Σημεία που αναφέρονται στους κύριους άξονες των συνιστωσών \bullet : υποδηλώνει τα σημεία, \circ : υποδηλώνει τις προβολές τους στους άξονες⁴⁰.

Οι κύριες συνιστώσες PC1 και PC2 λαμβάνονται από τον πίνακα “covariance matrix”. Ο όρος *covariance matrix* είναι ένα μέτρο της από κοινού διακύμανσης δύο μεταβλητών. Σε μαθηματική ορολογία, οι κύριες συνιστώσες είναι τα “eigenvectors” από τον πίνακα *covariance matrix* και η τεχνική για την εύρεσή τους ονομάζεται *eigenanalysis*. Για κάθε συνιστώσα προκύπτει μια τιμή, η οποία καλείται ως *eigenvalues* και δίνει την ποσότητα του συνόλου των δεδομένων που εξηγείται από τη συνιστώσα αυτή.

Στόχοι της PCA:

Οι στόχοι της PCA είναι ⁷⁵:

1. Να εξαχθούν οι πιο σημαντικές πληροφορίες από ένα πίνακα δεδομένων.
2. Να μειωθεί το μέγεθος του συνόλου δεδομένων διατηρώντας μόνο αυτές τις σημαντικές πληροφορίες.
3. Να απλοποιηθεί η περιγραφή του συνόλου των δεδομένων.
4. Να αναλυθεί η δομή των παρατηρήσεων και των μεταβλητών.

Προκειμένου να επιτευχθούν αυτοί οι στόχοι, η PCA υπολογίζει νέες μεταβλητές που ονομάζονται κύριες συνιστώσες (principal components) και λαμβάνονται ως γραμμικοί συνδυασμοί των αρχικών μεταβλητών.

Για τον έλεγχο των σχέσεων μεταξύ συνεχών μεταβλητών χρησιμοποιούνται οι “Μη παραμετρικοί συντελεστές συσχέτισης” οι οποίοι⁷⁶:

- α. αξιολογούν την ένταση (ισχύ) της γραμμικής σχέσης μεταξύ δυο τυχαίων συνεχών μεταβλητών
- β. δεν απαιτούν την κανονική κατανομή των παρατηρήσεων
- γ. δεν απαιτούν την ισότητα των διασπορών

Οι πιο σημαντικοί είναι:

- α. ο συντελεστής συσχέτισης **Spearman**, σύμβολο r_s ($-1 \leq r_s \leq 1$)
- β. ο συντελεστής συσχέτισης **Pearson**, σύμβολο r ($-1 \leq r \leq 1$)

Τόσο ο συντελεστής συσχέτισης Spearman (r_s), όσο και ο συντελεστής συσχέτισης Pearson (r), μπορούν να πάρουν τιμές: $-1 \leq r_s, r \leq 1$

Τιμές r , r_s :

- α) κοντά στις ακραίες τιμές (-1 και +1), δηλώνουν την ισχυρή γραμμική συσχέτιση μεταξύ των μεταβλητών
- β) τιμές κοντά στο 0, δηλώνουν την απουσία γραμμικής συσχέτισης μεταξύ των μεταβλητών
- γ) θετικές τιμές υποστηρίζουν την θετική συσχέτιση (positively correlated)
- δ) αρνητικές τιμές υποστηρίζουν την αρνητική συσχέτιση (negatively correlated)⁷⁶.

Οι συντελεστές συσχέτισης Pearson (r) και Spearman (r_s), διαφέρουν στο ότι ο τελευταίος (Spearman) είναι λιγότερο ευαίσθητος σε ακραίες τιμές σε σχέση με τον πρώτο (Pearson).

Μέθοδος

Από τις αναλύσεις μέσω ICP-MS, προέκυψαν οι συγκεντρώσεις των στοιχείων που αναφέρθηκαν στην ενότητα 3.2. Για τις ανάγκες της στατιστικής ανάλυσης, χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα για τα στοιχεία : Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Βα και U. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα της αγωγιμότητας και οι μετρήσεις από την ιοντική χρωματογραφία για τα ανιόντα : Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} και τα οξαλικά, καθώς επίσης οι τιμές της σκληρότητας και των κατιόντων NH_4^+ . Τέλος, χρησιμοποιήθηκαν και οι τιμές της θερμοκρασίας των δειγμάτων.

Σύμφωνα πάντα με τη βιβλιογραφία⁷⁷, πραγματοποιήθηκε μετασχηματισμός όλων των παραπάνω δεδομένων, με τη χρήση της εξίσωσης:

$$y = \log(x+1) \quad (1)$$

όπου x: η τιμή κάθε παραμέτρου στις μονάδες που αναφέρθηκαν στην ενότητα 3.2.

Στη συνέχεια, πραγματοποιήθηκε κανονικοποίηση των μετασχηματισμένων δεδομένων μέσω της εξίσωσης:

$$[y - \text{AVERAGE}(y) / \text{STDEV}(y)] \quad (2)$$

Όπου y: τα δεδομένα από τη σχέση (1).

Αυτή η διαδικασία πραγματοποιείται για να ελαχιστοποιηθεί η επίδραση των ακραίων τιμών κάθε ομάδας, στο σύνολο των παρατηρήσεων.

Με τη χρήση του λογισμικού "*Statistican.7.0 (StatSoftInc)*" γίνεται η επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τη σχέση (2). Για να διερευνηθεί η σχέση των παραμέτρων που μελετήθηκαν στο πειραματικό μέρος (συγκεντρώσεις μετάλλων, συγκεντρώσεις ανιόντων, αγωγιμότητα, ιόντα αμμωνίου, σκληρότητα, θερμοκρασία) με την ύπαρξη της *Legionella spp.*, πραγματοποιήθηκαν οι παρακάτω αναλύσεις:

- 1) Ο υπολογισμός των συντελεστών Spearman για όλες τις παραμέτρους σε σχέση με τη *Legionella spp.*
- 2) PCA στα κανονικοποιημένα δεδομένα (με βάση την εξίσωση 2 παραπάνω) για όλες τις παραμέτρους αλλά και για καθεμία από τις παρακάτω τρεις ομάδες χωριστά:
 - 1^η ομάδα: μέταλλα
 - 2^η ομάδα: ανιόντα
 - 3^η ομάδα: αγωγιμότητα, ιόντα αμμωνίου, σκληρότητα, θερμοκρασία.

Στο σημείο αυτό, αξίζει να σημειωθεί ότι τα διαγράμματα που προέκυψαν από τη στατιστική ανάλυση PCA για το σύνολο των παραμέτρων ήταν αρκετά πολύπλοκα, γι' αυτό και αναφέρονται μόνο στο ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ. Στην παράγραφο "Αποτελέσματα και συζήτηση" που ακολουθεί, μελετώνται οι PCA για τις τρεις ομάδες που αναφέρθηκαν παραπάνω για το σύνολο των δειγμάτων, τα ξενοδοχεία, τα νοσοκομεία και τα πλοία.

Αποτελέσματα και συζήτηση:

- **Συντελεστές συσχέτισης Spearman:**

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού των συντελεστών Spearman με στατιστικά σημαντικές διαφορές και όριο εμπιστοσύνης >95% ($p < 0.05$ ή 5%) φαίνονται στις παρακάτω εικόνες:

Πίνακας 3.4.1: Spearman correlation για την *Legionella* spp. και τις παραμέτρους που μελετήθηκαν. Οι τιμές με κόκκινο χρώμα είναι οι στατιστικά σημαντικές ($p < 0.05$)

	Variable	Σύνολο δειγμάτων	Ξενοδοχεία	Νοσοκομεία	Πλοία
		Total <i>Legionella</i> spp. (cfu/l)	Total <i>Legionella</i> spp. (cfu/l)	Total <i>Legionella</i> spp. (cfu/l)	Total <i>Legionella</i> spp. (cfu/l)
Group I	Na	0.16	0.24	-0.27	
	Mg	0.23	0.31	-0.28	0.64
	Al	0.09	0.21	0.16	-0.50
	K	-0.03	0.01	-0.28	0.27
	Ca	0.28	0.35	-0.12	0.26
	Fe	0.35	0.38	0.17	0.38
	Ni	-0.05	0.02	-0.22	-0.24
	Cu	-0.11	-0.08	0.08	-0.67
	Zn	0.05	0.04	-0.09	0.38
	Se	0.02	0.07	0.02	-0.03
	Mo	0.00	-0.01	0.13	-0.15
	Ba	0.27	0.33	0.11	0.30
	U	0.47	0.52	0.11	0.36
	Group II	Cl	0.22	0.15	0.50
Br		0.41	0.42	-0.60	
NO3		0.17	0.12	-0.10	
HPO4		-0.13	-0.07	1.00	
SO4		0.26	0.20	0.40	
Oxalates		-0.08	-0.05	-0.20	
Group III	conductivity	0.08	0.15	-0.08	0.34
	NH4	-0.02	-0.14	-0.50	
	Hardness	0.27	0.22	0.30	
	temp	0.06	0.14	0.18	-0.56

Για τον υπολογισμό των συντελεστών Spearman, εξετάστηκε το σύνολο των παραμέτρων σε σχέση με την ύπαρξη της *Legionella* spp. Με βάση τους συντελεστές Spearman γίνεται η συσχέτιση της “Total *Legionella* spp.” με τις μεταβλητές που μελετήθηκαν. Οι τιμές με κόκκινο χρώμα είναι αυτές για τις οποίες εντοπίστηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση με την ύπαρξη της *Legionella* spp. Για τις υπόλοιπες τιμές, δε βρέθηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση με τη *Legionella* spp. και πιθανή αιτία αυτού είναι ο μεγάλος αριθμός δειγμάτων με μηδενικές τιμές της *Legionella* spp. Το γεγονός αυτό είναι θετικό για την ποιότητα του εκάστοτε δείγματος αλλά παρεμποδίζει τη στατιστική ανάλυση. Οι θετικές τιμές των συντελεστών Spearman υποδηλώνουν ότι με αύξηση του εκάστοτε παράγοντα παρατηρείται ταυτόχρονη αύξηση της *Legionella* spp. ενώ οι αρνητικές τιμές των συντελεστών Spearman υποδηλώνουν ότι με αύξηση του εκάστοτε παράγοντα παρατηρείται ταυτόχρονη μείωση της *Legionella* spp.

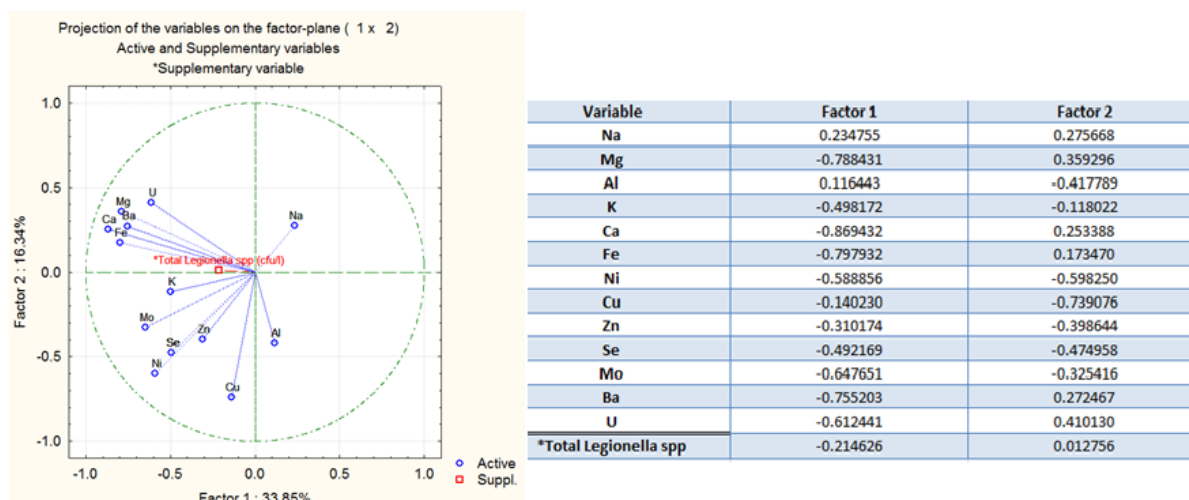
Κατόπιν, έγινε στατιστική ανάλυση PCA για καθεμία από τις 4 περιπτώσεις ώστε να εντοπιστεί η συσχέτιση του κάθε παράγοντα με την ύπαρξη της *Legionella* spp.

1) Σύνολο δειγμάτων (ξενοδοχεία, νοσοκομεία, πλοία)

α) PCA για τα μέταλλα:

Στην εικόνα 3.4.3, οι στήλες Factor 1 και Factor 2 αποτελούν τις κύριες συνιστώσες PC1 και PC2, δηλαδή τους άξονες του διαγράμματος της εικόνας 3.4.3. Και οι δύο παράγοντες προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί των μεταβλητών (variables) της εικόνας 3.4.3. Στην εικόνα 3.4.3, ο παράγοντας *Factor 1* αντιπροσωπεύει το 33.85% του συνόλου της διακύμανσης (variation) και ο κάθετος σε αυτόν *Factor 2*, το 16.34% του συνόλου της διακύμανσης. Οι τιμές Factor 1 και Factor 2 για κάθε μεταβλητή, αποτελούν τις συντεταγμένες κάθε σημείου στο νέο σύστημα αξόνων της εικόνας 3.4.3. Κατ’ αυτό τον τρόπο, προκύπτει το διάγραμμα της PCA στην

εικόνα 3.4.3 στο οποίο με κόκκινο χρώμα είναι η παράμετρος “*Total Legionella spp.*”, το οποίο περιγράφει το 50.19% της διασποράς των μεταβλητών.

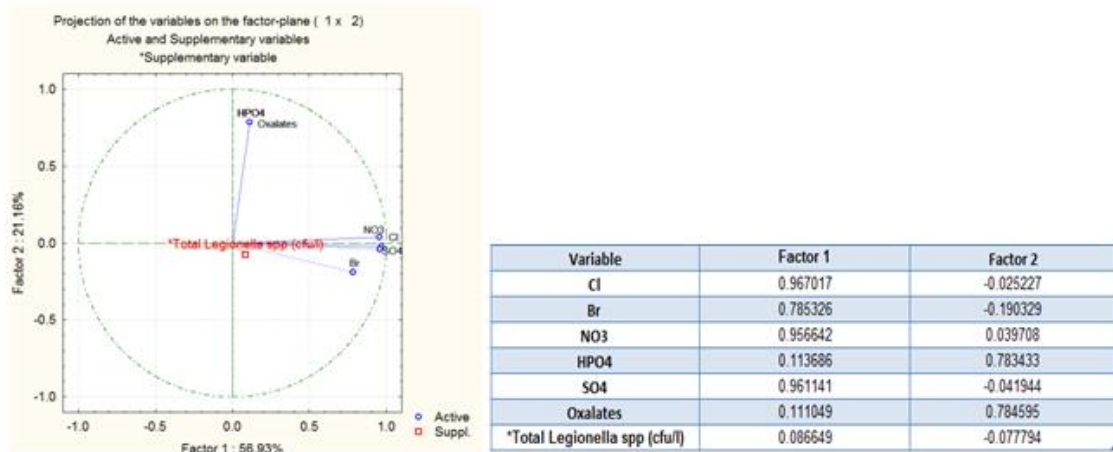


Εικόνα 3.4.3: PCA για το σύνολο των δειγμάτων με τα μέταλλα

Από τις αναλύσεις Spearman (πίνακας 3.4.1) και PCA (εικόνα 3.4.3), προκύπτει ότι η αφθονία της *Legionella spp* αυξάνει με την αύξηση του Mg, Ca, Fe, Ba και U. Ωστόσο, οι συντελεστές τόσο της συσχέτισης Spearman όσο και της PCA έχουν χαμηλή τιμή κάτι που υποδηλώνει ότι δεν είναι ισχυρές οι συσχετίσεις αυτές.

β) PCA για τα ανιόντα:

Στην εικόνα 3.4.4, οι στήλες Factor 1 και Factor 2 αποτελούν τις κύριες συνιστώσες PC1 και PC2, δηλαδή τους άξονες του διαγράμματος της εικόνας 3.4.4. Και οι δύο παράγοντες προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί των μεταβλητών (variables) της εικόνας 3.4.4. Στην εικόνα 3.4.4, ο παράγοντας *Factor 1* αντιπροσωπεύει το 56.93% του συνόλου της διακύμανσης (variation) και ο κάθετος σε αυτόν *Factor 2*, το 21.16% του συνόλου της διακύμανσης. Οι τιμές Factor 1 και Factor 2 για κάθε μεταβλητή, αποτελούν τις συντεταγμένες κάθε σημείου στο νέο σύστημα αξόνων της εικόνας 3.4.4. Κατ’ αυτό τον τρόπο, προκύπτει το διάγραμμα της PCA στην εικόνα 3.4.4 στο οποίο με κόκκινο χρώμα είναι η παράμετρος “*Total Legionella spp.*”, το οποίο περιγράφει το 78.09% της διασποράς των μεταβλητών.

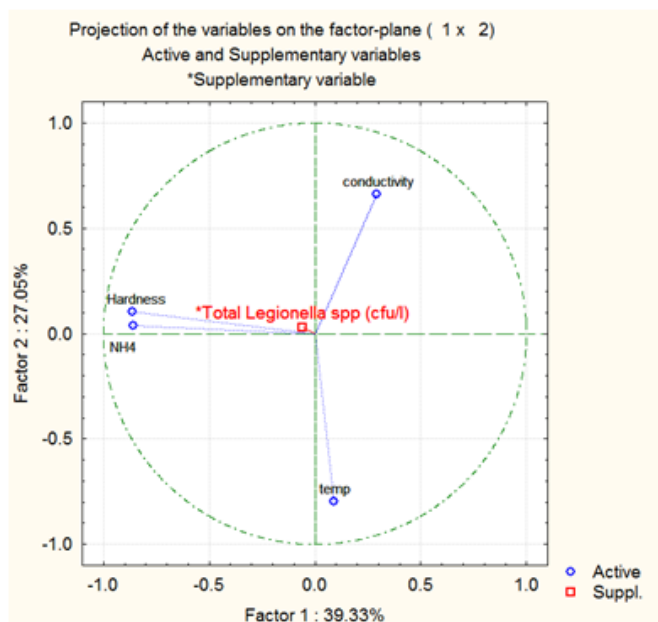


Εικόνα 3.4.4: PCA για το σύνολο των δειγμάτων με τα ανιόντα

Από τις αναλύσεις Spearman (πίνακας 3.4.1) και PCA (εικόνα 3.4.4), προκύπτει ότι η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει με την αύξηση του Cl^- , Br^- , NO_3^- και SO_4^{2-} . Ωστόσο, οι συντελεστές τόσο της συσχέτισης Spearman όσο και της PCA έχουν χαμηλή τιμή κάτι που υποδηλώνει ότι δεν είναι ισχυρές οι συσχετίσεις αυτές.

γ) PCA για την τρίτη ομάδα:

Στην εικόνα 3.4.5, οι στήλες Factor 1 και Factor 2 αποτελούν τις κύριες συνιστώσες PC1 και PC2, δηλαδή τους άξονες του διαγράμματος της εικόνας 3.4.5. Και οι δύο παράγοντες προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί των μεταβλητών (variables) της εικόνας 3.4.5. Στην εικόνα 3.4.5, ο παράγοντας *Factor 1* αντιπροσωπεύει το 39.33% του συνόλου της διακύμανσης (variation) και ο κάθετος σε αυτόν *Factor 2*, το 27.05% του συνόλου της διακύμανσης. Οι τιμές Factor 1 και Factor 2 για κάθε μεταβλητή, αποτελούν τις συντεταγμένες κάθε σημείου στο νέο σύστημα αξόνων της εικόνας 3.4.5. Κατ' αυτό τον τρόπο, προκύπτει το διάγραμμα της PCA στην εικόνα 3.4.5 στο οποίο με κόκκινο χρώμα είναι η παράμετρος "*Total Legionella* spp.", το οποίο περιγράφει το 66.38% της διασποράς των μεταβλητών.



Variable	Factor 1	Factor 2
conductivity	0.292211	0.659981
NH4	-0.856554	0.036550
Hardness	-0.863714	0.104276
temp	0.089768	-0.796297
*Total Legionella spp (cfu/l)	-0.057774	0.028241

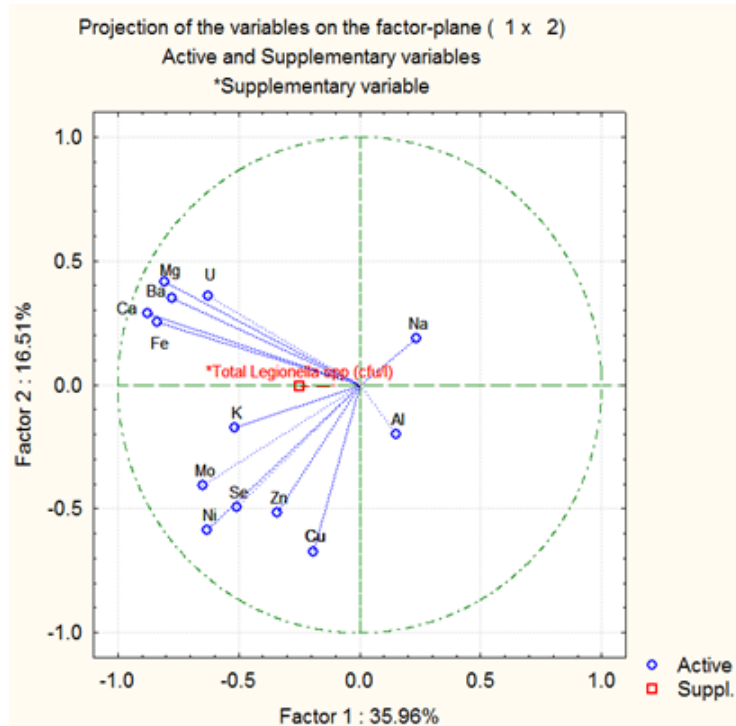
Εικόνα 3.4.5: PCA για το σύνολο των δειγμάτων με την τρίτη ομάδα

Από τις αναλύσεις Spearman (πίνακας 3.4.1) και PCA (εικόνα 3.4.5), προκύπτει ότι η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει με την αύξηση της σκληρότητας. Ωστόσο, οι συντελεστές τόσο της συσχέτισης Spearman όσο και της PCA έχουν χαμηλή τιμή κάτι που υποδηλώνει ότι δεν είναι ισχυρές οι συσχετίσεις αυτές.

2) Ξενοδοχεία:

α) PCA για μέταλλα:

Στην εικόνα 3.4.6, οι στήλες Factor 1 και Factor 2 αποτελούν τις κύριες συνιστώσες PC1 και PC2, δηλαδή τους άξονες του διαγράμματος της εικόνας 3.4.6. Και οι δύο παράγοντες προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί των μεταβλητών της εικόνας 3.4.6. Στην εικόνα 3.4.6, ο παράγοντας *Factor 1* αντιπροσωπεύει το 35.96% του συνόλου της διακύμανσης (variation) και ο κάθετος σε αυτόν *Factor 2*, το 16.51% του συνόλου της διακύμανσης. Οι τιμές Factor 1 και Factor 2 για κάθε μεταβλητή, αποτελούν τις συντεταγμένες κάθε σημείου στο νέο σύστημα αξόνων της εικόνας 3.4.6. Κατ' αυτό τον τρόπο, προκύπτει το διάγραμμα της PCA στην εικόνα 3.4.6 στο οποίο με κόκκινο χρώμα είναι η παράμετρος "*Total Legionella* spp.", το οποίο περιγράφει το 52.47% της διασποράς των μεταβλητών.



Variable	Factor 1	Factor 2
Na	0.236182	0.187375
Mg	-0.804036	0.416217
Al	0.150174	-0.198160
K	-0.517090	-0.174034
Ca	-0.875153	0.287407
Fe	-0.836899	0.254687
Ni	-0.628997	-0.587235
Cu	-0.191632	-0.671469
Zn	-0.339881	-0.517345
Se	-0.509067	-0.494821
Mo	-0.646726	-0.404750
Ba	-0.774752	0.347633
U	-0.625286	0.357231
*Total Legionella spp	-0.248589	-0.005612

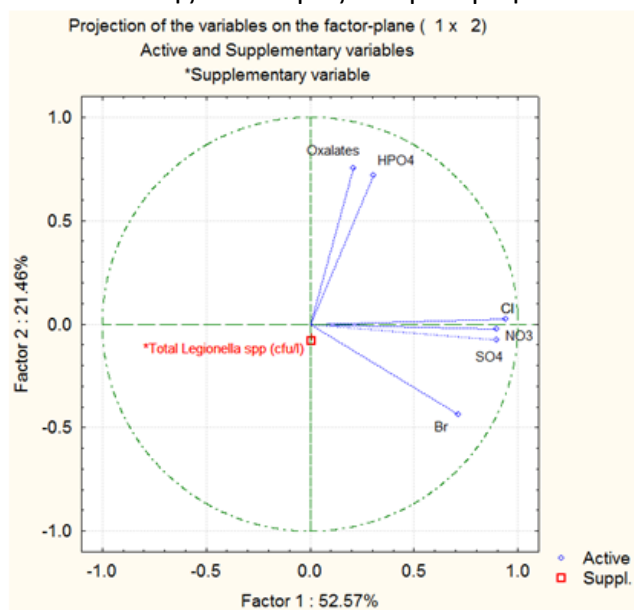
Εικόνα 3.4.6: PCA για τα ξενοδοχεία με τα μέταλλα

Από τις αναλύσεις Spearman (πίνακας 3.4.1) και PCA (εικόνα 3.4.6), προκύπτει ότι η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του Mg, Ca, Fe, Ba και U. Ωστόσο, οι συντελεστές τόσο της συσχέτισης Spearman όσο και της PCA έχουν χαμηλή τιμή κάτι που υποδηλώνει ότι δεν είναι ισχυρές οι συσχετίσεις αυτές.

β) PCA για ανιόντα:

Στην εικόνα 3.4.7, οι στήλες Factor 1 και Factor 2 αποτελούν τις κύριες συνιστώσες PC1 και PC2, δηλαδή τους άξονες του διαγράμματος της εικόνας 3.4.7. Και οι δύο παράγοντες προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί των μεταβλητών της εικόνας 3.4.7. Στην εικόνα 3.4.7, ο παράγοντας *Factor 1* αντιπροσωπεύει το 52.57% του συνόλου της διακύμανσης (variation) και ο κάθετος σε αυτόν *Factor 2*, το 21.46% του συνόλου της διακύμανσης. Οι τιμές Factor 1 και Factor 2 για κάθε μεταβλητή, αποτελούν τις συντεταγμένες κάθε σημείου στο νέο σύστημα αξόνων της εικόνας 3.4.7. Κατ' αυτό τον τρόπο, προκύπτει το διάγραμμα της PCA στην εικόνα 3.4.7 στο

οποίο με κόκκινο χρώμα είναι η παράμετρος “*Total Legionella spp.*”, το οποίο περιγράφει το 74.03% της διασποράς των μεταβλητών.



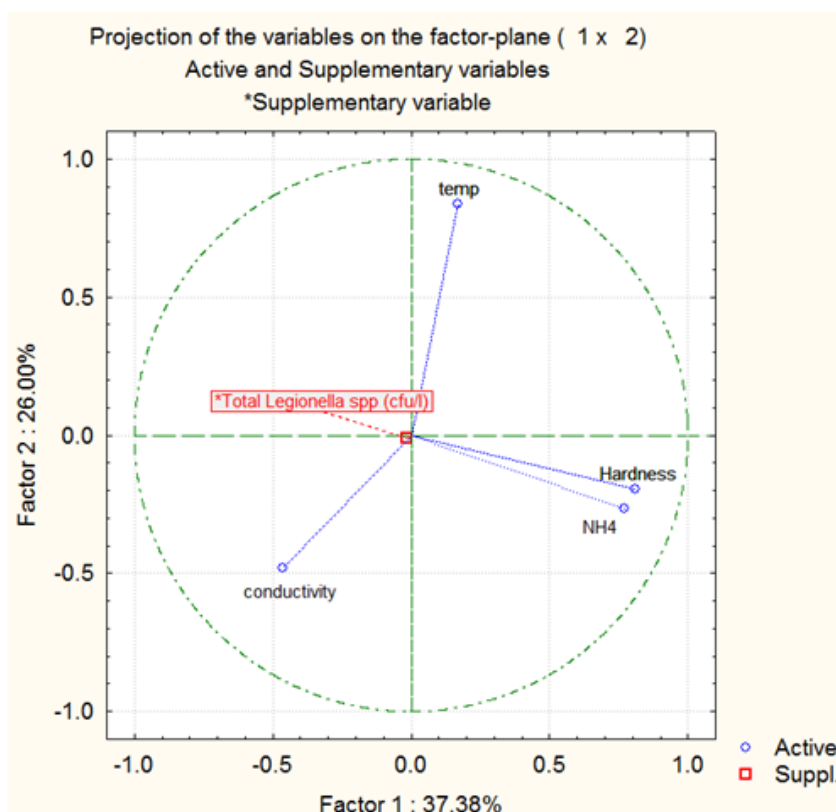
Variable	Factor 1	Factor 2
Cl	0.943211	0.024086
Br	0.713278	-0.437958
NO3	0.899965	-0.023280
HPO4	0.304613	0.719921
SO4	0.899261	-0.075256
Oxalates	0.210510	0.755294
*Total Legionella spp (cfu/l)	0.006912	-0.080563

Εικόνα 3.4.7: PCA για τα ξενοδοχεία με τα ανιόντα

Από τις αναλύσεις Spearman (πίνακας 3.4.1) και PCA (εικόνα 3.4.7), προκύπτει ότι η αφθονία της *Legionella spp* αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του Cl⁻, Br⁻, και SO₄²⁻. Ωστόσο, οι συντελεστές τόσο της συσχέτισης Spearman όσο και της PCA έχουν χαμηλή τιμή κάτι που υποδηλώνει ότι δεν είναι ισχυρές οι συσχετίσεις αυτές.

γ) PCA για την τρίτη ομάδα:

Στην εικόνα 3.4.8, οι στήλες Factor 1 και Factor 2 αποτελούν τις κύριες συνιστώσες PC1 και PC2, δηλαδή τους άξονες του διαγράμματος της εικόνας 3.4.8. Και οι δύο παράγοντες προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί των μεταβλητών της εικόνας 3.4.8. Στην εικόνα 3.4.8, ο παράγοντας *Factor 1* αντιπροσωπεύει το 37.38% του συνόλου της διακύμανσης (variation) και ο κάθετος σε αυτόν *Factor 2*, το 26.00% του συνόλου της διακύμανσης. Οι τιμές Factor 1 και Factor 2 για κάθε μεταβλητή, αποτελούν τις συντεταγμένες κάθε σημείου στο νέο σύστημα αξόνων της εικόνας 3.4.8. Κατ' αυτό τον τρόπο, προκύπτει το διάγραμμα της PCA στην εικόνα 3.4.8 στο οποίο με κόκκινο χρώμα είναι η παράμετρος “*Total Legionella spp.*”, το οποίο περιγράφει το 63.38% της διασποράς των μεταβλητών.



Variable	Factor 1	Factor 2
conductivity	-0.465197	-0.481479
NH4	0.770211	-0.265662
Hardness	0.810965	-0.196277
temp	0.167218	0.836078
*Total Legionella spp (cfu/l)	-0.013479	-0.010224

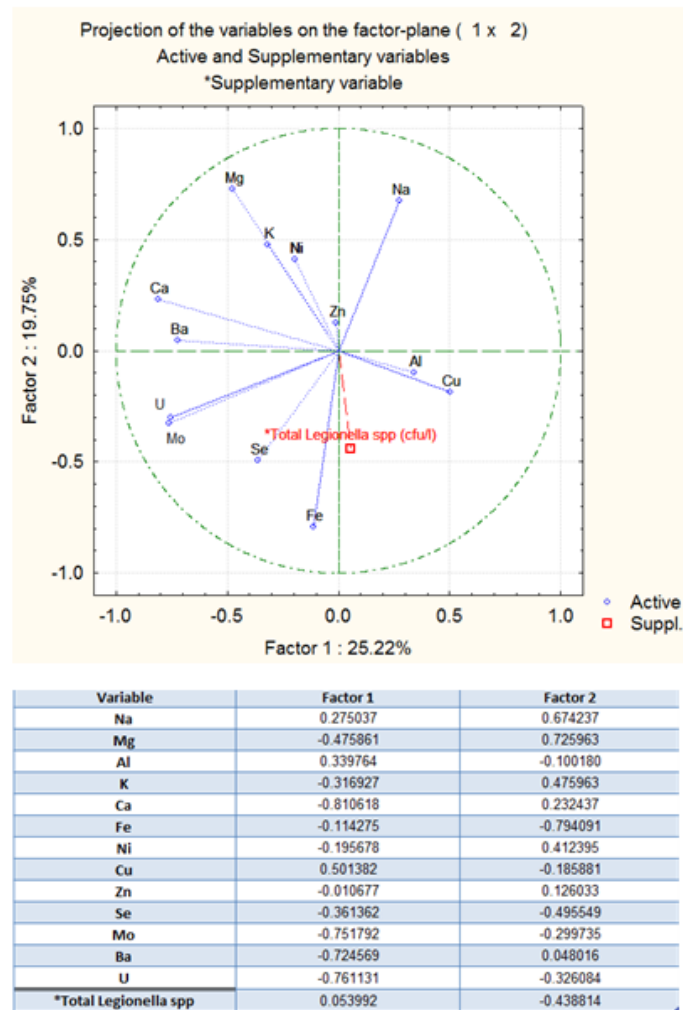
Εικόνα 3.4.8: PCA για τα ξενοδοχεία με την τρίτη ομάδα

Από τις αναλύσεις Spearman (πίνακας 3.4.1) και PCA (εικόνα 3.4.8), προκύπτει ότι η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει με την αύξηση της σκληρότητας και με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, οι συντελεστές τόσο της συσχέτισης Spearman όσο και της PCA έχουν χαμηλή τιμή κάτι που υποδηλώνει ότι δεν είναι ισχυρές οι συσχετίσεις αυτές.

3) Νοσοκομεία:

α) PCA για μέταλλα:

Στην εικόνα 3.4.9, οι στήλες Factor 1 και Factor 2 αποτελούν τις κύριες συνιστώσες PC1 και PC2, δηλαδή τους άξονες του διαγράμματος της εικόνας 3.4.9. Και οι δύο παράγοντες προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί των μεταβλητών στην αριστερή πλευρά της εικόνας 3.4.9. Στην εικόνα 3.4.9, ο παράγοντας *Factor 1* αντιπροσωπεύει το 25.22% του συνόλου της διακύμανσης (variation) και ο κάθετος σε αυτόν *Factor 2*, το 19.75% του συνόλου της διακύμανσης. Οι τιμές Factor 1 και Factor 2 για κάθε μεταβλητή, αποτελούν τις συντεταγμένες κάθε σημείου στο νέο σύστημα αξόνων της εικόνας 3.4.9. Κατ' αυτό τον τρόπο, προκύπτει το διάγραμμα της PCA στην εικόνα 3.4.9 στο οποίο με κόκκινο χρώμα είναι η παράμετρος "*Total Legionella* spp.", το οποίο περιγράφει το 44.97% της διασποράς των μεταβλητών.

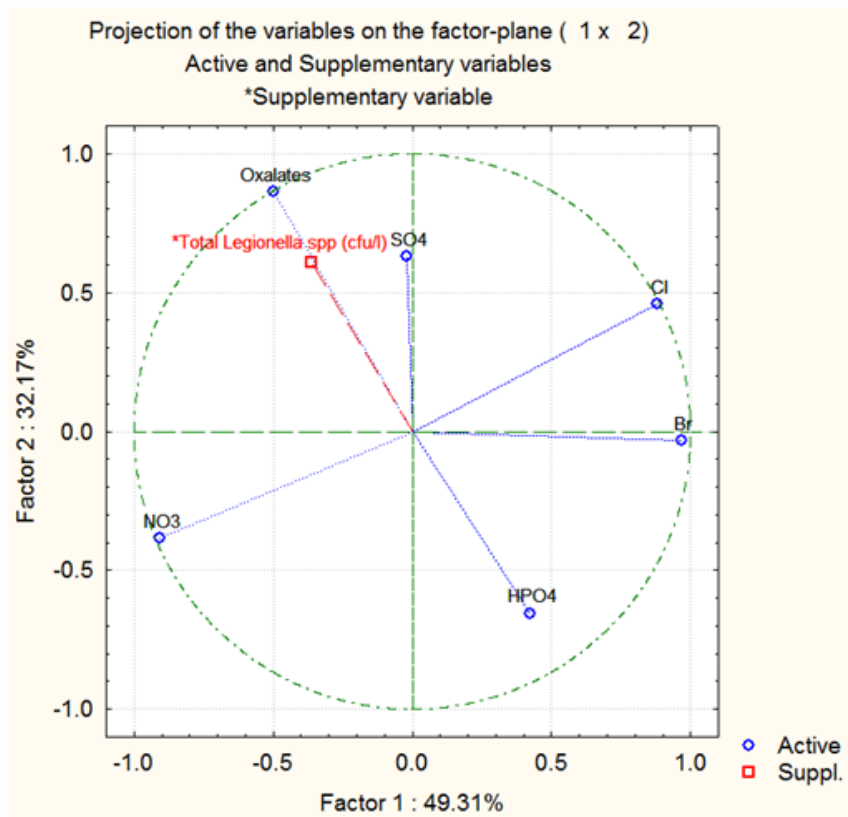


Εικόνα 3.4.9: PCA για τα νοσοκομεία με τα μέταλλα

Από τις αναλύσεις Spearman (πίνακας 3.4.1) δεν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών που μελετήθηκαν με την αφθονία της *Legionella* spp στα νοσοκομεία. Στην PCA (εικόνα 3.4.9), φαίνεται ότι η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει με την μείωση της συγκέντρωσης του Na και Mg και με την αύξηση της συγκέντρωσης του Fe. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι ο αριθμός των δειγμάτων ήταν μικρός και οι συντελεστές που βρέθηκαν είναι χαμηλοί.

β) PCA για ανιόντα:

Στην εικόνα 3.4.10, οι στήλες Factor 1 και Factor 2 αποτελούν τις κύριες συνιστώσες PC1 και PC2, δηλαδή τους άξονες του διαγράμματος της εικόνας 3.4.10. Και οι δύο παράγοντες προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί των μεταβλητών της εικόνας 3.4.10. Στην εικόνα 3.4.10, ο παράγοντας *Factor 1* αντιπροσωπεύει το 49.31% του συνόλου της διακύμανσης (variation) και ο κάθετος σε αυτόν *Factor 2*, το 32.17% του συνόλου της διακύμανσης. Οι τιμές Factor 1 και Factor 2 για κάθε μεταβλητή, αποτελούν τις συντεταγμένες κάθε σημείου στο νέο σύστημα αξόνων της εικόνας 3.4.10. Κατ' αυτό τον τρόπο, προκύπτει το διάγραμμα της PCA στην εικόνα 3.4.10 στο οποίο με κόκκινο χρώμα είναι η παράμετρος "*Total Legionella spp.*", το οποίο περιγράφει το 81.48% της διασποράς των μεταβλητών.



Variable	Factor 1	Factor 2
Cl	0.879100	0.460524
Br	0.966235	-0.033568
NO3	-0.906835	-0.385026
HPO4	0.424370	-0.654237
SO4	-0.021994	0.631061
Oxalates	-0.499064	0.861711
*Total Legionella spp (cfu/l)	-0.362680	0.608099

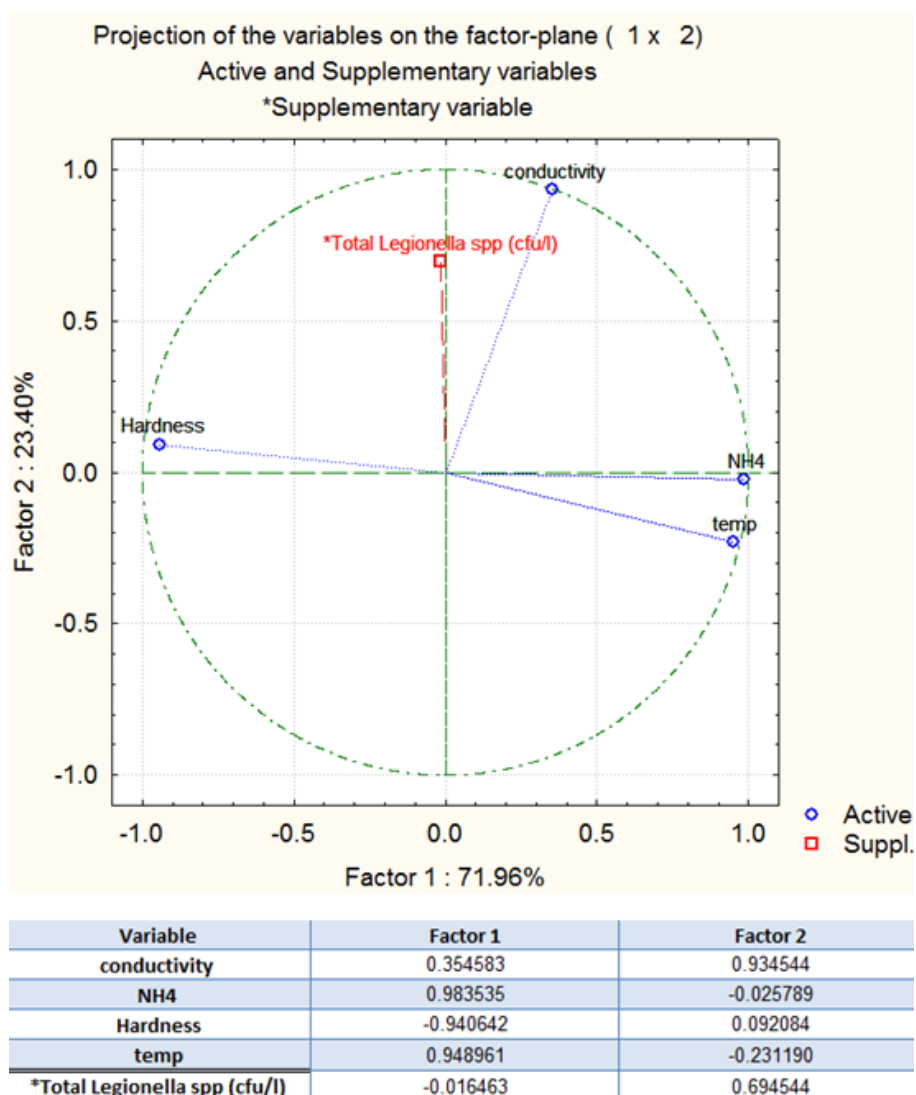
Εικόνα 3.4.10: PCA για τα νοσοκομεία με τα ανιόντα

Από τις αναλύσεις Spearman (πίνακας 3.4.1) δεν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών που μελετήθηκαν με την αφθονία της *Legionella* spp στα νοσοκομεία. Στην PCA (εικόνα 3.4.10), φαίνεται ότι η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης του NO_3^- και με την μείωση της συγκέντρωσης του Cl^- , Br^- και HPO_4^{2-} . Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι ο αριθμός των δειγμάτων ήταν μικρός και οι συντελεστές που βρέθηκαν είναι χαμηλοί.

γ) PCA για την τρίτη ομάδα:

Στην εικόνα 3.4.11, οι στήλες Factor 1 και Factor 2 αποτελούν τις κύριες συνιστώσες PC1 και PC2, δηλαδή τους άξονες του διαγράμματος της εικόνας 3.4.11. Και οι δύο παράγοντες προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί των μεταβλητών στην αριστερή πλευρά της εικόνας 3.4.11. Στην εικόνα 3.4.11, ο παράγοντας *Factor 1* αντιπροσωπεύει το 71.96% του συνόλου της διακύμανσης (variation) και ο κάθετος σε αυτόν *Factor 2*, το 23.40% του συνόλου της διακύμανσης. Οι τιμές Factor 1 και Factor 2 για κάθε μεταβλητή, αποτελούν τις συντεταγμένες κάθε σημείου στο νέο σύστημα αξόνων της εικόνας 3.4.11. Κατ' αυτό τον τρόπο, προκύπτει το διάγραμμα

της PCA στην εικόνα 3.4.11 στο οποίο με κόκκινο χρώμα είναι η παράμετρος “*Total Legionella spp.*”, το οποίο περιγράφει το 95.36% της διασποράς των μεταβλητών.



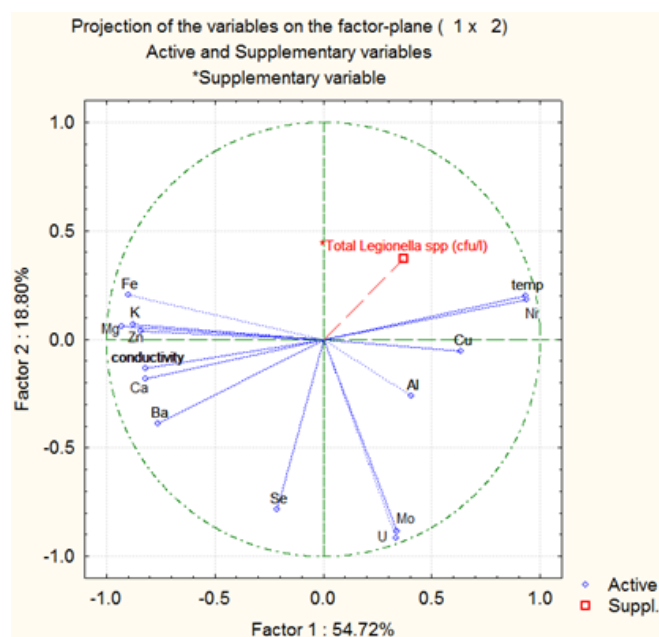
Εικόνα 3.4.11: PCA για το σύνολο των δειγμάτων με την τρίτη ομάδα

Από τις αναλύσεις Spearman (πίνακας 3.4.1) δεν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών που μελετήθηκαν με την αφθονία της *Legionella spp.* στα νοσοκομεία. Στην PCA (εικόνα 3.4.11), φαίνεται ότι η αφθονία της *Legionella spp.* αυξάνει με την αύξηση της αγωγιμότητας. Ωστόσο πρέπει να ληφθεί υπ’ όψιν ότι ο αριθμός των δειγμάτων ήταν μικρός και οι συντελεστές που βρέθηκαν είναι χαμηλοί.

4)Πλοία:

Στην περίπτωση των πλοίων, λόγω του ότι υπήρχε μικρός όγκος δειγμάτων και ελλείψεις στα δεδομένα της ιοντικής χρωματογραφίας για Na^+ , Cl^- , Br^- , Oxalates, NH_4^+ , NO_3^- και σκληρότητα, χρησιμοποιήθηκαν οι μεταβλητές που αναγράφονται στην εικόνα 3.4.12 για τη δημιουργία ενός μοντέλου PCA για όλες τις παραμέτρους. Στην εικόνα 3.4.12, οι στήλες Factor 1 και Factor 2 αποτελούν τις κύριες συνιστώσες

PC1 και PC2, δηλαδή τους άξονες του διαγράμματος της εικόνας 3.4.1. Και οι δύο παράγοντες προκύπτουν ως γραμμικοί συνδυασμοί των μεταβλητών της εικόνας 3.4.1. Στην εικόνα 3.4.12, ο παράγοντας *Factor 1* αντιπροσωπεύει το 54.72% του συνόλου της διακύμανσης (variation) και ο κάθετος σε αυτόν *Factor 2*, το 18.80% του συνόλου της διακύμανσης. Οι τιμές *Factor 1* και *Factor 2* για κάθε μεταβλητή, αποτελούν τις συντεταγμένες κάθε σημείου στο νέο σύστημα αξόνων της εικόνας 3.4.12. Κατ' αυτό τον τρόπο, προκύπτει το διάγραμμα της PCA στην εικόνα 3.4.12 στο οποίο με κόκκινο χρώμα είναι η παράμετρος "*Total Legionella spp.*", το οποίο περιγράφει το 73.52% της διασποράς των μεταβλητών.



Variable	Factor 1	Factor 2
Mg	-0.927530	0.059363
Al	0.407124	-0.260033
K	-0.874769	0.070426
Ca	-0.820490	-0.181973
Fe	-0.898762	0.204806
Ni	0.939070	0.184363
Cu	0.635856	-0.056209
Zn	-0.843297	0.036391
Se	-0.212845	-0.785134
Mo	0.337154	-0.915428
Ba	-0.760705	-0.387451
U	0.338902	-0.882699
conductivity	-0.817094	-0.133852
temp	0.933665	0.200464
*Total Legionella spp (cfu/l)	0.369420	0.371053

Εικόνα 3.4.12: PCA για τα πλοία με όλες τις παραμέτρους

Από τις αναλύσεις Spearman (πίνακας 3.4.1) προέκυψε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του Mg και τη μείωση του Cu υπάρχει αύξηση της αφθονίας της *Legionella spp* στα πλοία. Ωστόσο, στην PCA (εικόνα 3.4.12) φαίνεται ότι η αφθονία της *Legionella spp* αυξάνει με την μείωση της συγκέντρωσης του K, Ca, Fe, Zn, Se, Mo, Ba, U και της αγωγιμότητας και την αύξηση της συγκέντρωσης του Ni και της θερμοκρασίας. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι ο αριθμός των δειγμάτων ήταν μικρός και οι συντελεστές που βρέθηκαν είναι χαμηλοί.

Συμπερασματικά, το μοντέλο για τα πλοία λαμβάνοντας πάντα υπ' όψιν το μικρό όγκο δειγμάτων και την απουσία των μεταβλητών που αναφέρθηκαν, παρουσιάζει ικανοποιητική απεικόνιση του συνόλου της διασποράς των μεταβλητών.

Συμπεράσματα

- 1) Για το σύνολο των δειγμάτων:
 - Σύμφωνα με τους συντελεστές Spearman και την ανάλυση PCA, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει με την αύξηση του Mg, Ca, Fe, Ba, U, Cl, Br, NO₃, SO₄ καθώς και με την αύξηση της σκληρότητας, για την περίπτωση της μελέτης του συνόλου των δειγμάτων. Ωστόσο, οι συντελεστές τόσο της συσχέτισης Spearman όσο και της PCA έχουν χαμηλές τιμές κάτι που υποδηλώνει ότι δεν είναι ισχυρές αυτές οι συσχετίσεις.
- 2) Για τα δεδομένα των ξενοδοχείων :
 - Σύμφωνα με τους συντελεστές Spearman και την ανάλυση PCA, συνάγεται το συμπέρασμα ότι η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει με την αύξηση του Mg, Ca, Fe, Ba, U, Cl, Br, SO₄ καθώς και με την αύξηση της σκληρότητας και της θερμοκρασίας, για την περίπτωση της μελέτης των δειγμάτων από τα ξενοδοχεία. Ωστόσο, οι συντελεστές τόσο της συσχέτισης Spearman όσο και της PCA έχουν χαμηλές τιμές κάτι που υποδηλώνει ότι δεν είναι ισχυρές αυτές οι συσχετίσεις.
- 3) Για τα δεδομένα των νοσοκομείων:
 - Από τις αναλύσεις Spearman δεν προέκυψαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ των μεταβλητών που μελετήθηκαν σε σχέση με την αφθονία της *Legionella* spp. Σύμφωνα με την PCA, φαίνεται ότι η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης των Fe, NO₃ και με την αύξηση της αγωγιμότητας. Επίσης, με τη μείωση της συγκέντρωσης των Na, Mg, Cl, Br και HPO₄ η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι ο αριθμός των δειγμάτων ήταν μικρός και οι συντελεστές που βρέθηκαν είναι χαμηλοί.
- 4) Για τα δεδομένα των πλοίων:
 - Από τις αναλύσεις Spearman, προέκυψε ότι στατιστικά σημαντικές είναι οι τιμές που αφορούν τη συσχέτιση της *Legionella* spp με το Mg και το Cu. Ειδικότερα, με την αύξηση της συγκέντρωσης του Mg και τη μείωση της συγκέντρωσης του Cu υπάρχει αύξηση της αφθονίας της *Legionella* spp. Η τιμή του συντελεστή για το μαγνήσιο είναι θετική και δηλώνει ισχυρά γραμμική συσχέτιση αυτού με τη *Legionella* spp. Ωστόσο, δεν μπορεί να εξαχθεί ένα συμπέρασμα διότι τα δεδομένα για πλοία είναι λίγα (12) και οι θετικές τιμές της *Legionella* spp. μόνο δύο. Το ίδιο ισχύει και για τον αρνητικό συντελεστή του χαλκού, ο οποίος θεωρητικά δηλώνει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του χαλκού επιδρά αρνητικά στην ανάπτυξη της *Legionella* spp.
 - Σύμφωνα με την PCA, φαίνεται ότι η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνει με την μείωση της συγκέντρωσης του K, Ca, Fe, Zn, Se, Mo, Ba, U και της αγωγιμότητας και με την αύξηση της συγκέντρωσης του Ni και της θερμοκρασίας.
- 5) Σύμφωνα με όλα τα παραπάνω δεδομένα, για να εξαχθεί ένα ασφαλές συμπέρασμα, θα πρέπει να ληφθούν υπ' όψιν οι στατιστικά σημαντικές τιμές των

συντελεστών Spearman καθώς και τα δεδομένα της PCA. Επομένως, με βάση τα δεδομένα για το σύνολο των δειγμάτων και για τα ξενοδοχεία προκύπτουν τα εξής:

- Με την αύξηση των συγκεντρώσεων Mg, Ca, Fe, Ba, U, Cl, Br, SO₄ και σκληρότητας, η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνεται. Δεδομένου ότι τα δείγματα με μετρήσιμες τιμές της *Legionella* spp ήταν λίγα, η παραπάνω παρατήρηση μπορεί να αποτελέσει μία ένδειξη για το πώς μεταβάλλεται η αφθονία της *Legionella* spp στα δείγματα που μελετήθηκαν.

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ IV - Συμπεράσματα

- Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε πολυστοιχειακή ανάλυση δειγμάτων πόσιμου νερού με τη χρήση του ICP-MS.
- Η μέθοδος ανάλυσης που εφαρμόστηκε είναι γρήγορη, αξιόπιστη, με χαμηλά όρια ανίχνευσης και παρέχει τη δυνατότητα ταυτόχρονης παρακολούθησης των επιθυμητών ισοτόπων των στοιχείων που μελετώνται.
- Μελετήθηκαν είκοσι (20) διαφορετικά στοιχεία (Ag, Al, Mn, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Tl, U, Zn, Fe).
- Τα στοιχεία, κάδμιο (Cd) και άργυρος (Ag), ανιχνεύθηκαν μόνο στα δείγματα νερού από τα ξενοδοχεία.
- Τα στοιχεία, μόλυβδος (Pb) και κοβάλτιο (Co), ανιχνεύθηκαν μόνο στα δείγματα νερού από τα ξενοδοχεία και τα νοσοκομεία.
- Το θάλιο (Tl) δεν ανιχνεύθηκε σε καμία κατηγορία δειγμάτων νερού.
- Τα υπόλοιπα στοιχεία ανιχνεύονται και στις τρεις κατηγορίες δειγμάτων νερού.
- Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις αγωγιμότητας όλων των δειγμάτων νερού.
- Πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση PCA και ανάλυση των συντελεστών Spearman για τη συσχέτιση της *Legionella spp* με τις ακόλουθες παραμέτρους :
Α) Στοιχεία: Na, Mg, Al, K, Ca, Fe, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ba, U
Β) Ανιόντα: Cl, Br, NO₃, SO₄, HPO₄ και Oxalates.
Γ) Αγωγιμότητα, σκληρότητα, θερμοκρασία και των κατιόντα NH₄.

Από την παραπάνω στατιστική ανάλυση προέκυψαν τα εξής:

- Για την περίπτωση της μελέτης του συνόλου των δειγμάτων, η αφθονία της *Legionella spp* αυξάνει με την αύξηση του Mg, Ca, Fe, Ba, U, Cl, Br, NO₃, SO₄ καθώς και με την αύξηση της σκληρότητας. Ωστόσο, οι συντελεστές τόσο της συσχέτισης Spearman όσο και της PCA έχουν χαμηλές τιμές, κάτι που υποδηλώνει ότι δεν είναι ισχυρές αυτές οι συσχετίσεις.
- Για την περίπτωση της μελέτης των δειγμάτων από τα ξενοδοχεία, η αφθονία της *Legionella spp* αυξάνει με την αύξηση του Mg, Ca, Fe, Ba, U, Cl, Br, SO₄ καθώς και με την αύξηση της σκληρότητας και της θερμοκρασίας. Ωστόσο, οι συντελεστές τόσο της συσχέτισης Spearman όσο και της PCA έχουν χαμηλές τιμές, κάτι που υποδηλώνει ότι δεν είναι ισχυρές αυτές οι συσχετίσεις.
- Για τα δείγματα από τα νοσοκομεία, η αφθονία της *Legionella spp* αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης των Fe, NO₃ και με την αύξηση της αγωγιμότητας καθώς επίσης, με τη μείωση της συγκέντρωσης των Na, Mg, Cl, Br και HPO₄. Ωστόσο, πρέπει να ληφθεί υπ' όψιν ότι ο αριθμός των δειγμάτων ήταν μικρός και οι συντελεστές που βρέθηκαν είναι χαμηλοί.
- Για τα δείγματα από τα πλοία, από τις αναλύσεις Spearman προκύπτει ότι, με την αύξηση της συγκέντρωσης του Mg και τη μείωση της συγκέντρωσης του Cu υπάρχει αύξηση της αφθονίας της *Legionella spp*. Σύμφωνα με την PCA, φαίνεται ότι η αφθονία της *Legionella spp* αυξάνει με την μείωση της συγκέντρωσης του K, Ca, Fe, Zn, Se, Mo, Ba, U και της αγωγιμότητας και με την αύξηση της συγκέντρωσης του Ni και της θερμοκρασίας.

Συνοπτικά, με την αύξηση των συγκεντρώσεων Mg, Ca, Fe, Ba, U, Cl, Br, SO₄ και σκληρότητας, η αφθονία της *Legionella* spp αυξάνεται. Δεδομένου ότι τα δείγματα με μετρήσιμες τιμές της *Legionella* spp ήταν λίγα, η παραπάνω παρατήρηση μπορεί να αποτελέσει μία ένδειξη για το πώς μεταβάλλεται η αφθονία της *Legionella* spp στα δείγματα που μελετήθηκαν.

Μελλοντικοί στόχοι

Στην παρούσα εργασία, μελετήθηκε η συσχέτιση διαφόρων φυσικοχημικών παραμέτρων με την ύπαρξη της *Legionella* spp σε δείγματα νερού. Από τα δεδομένα της στατιστικής ανάλυσης που πραγματοποιήθηκε, εξήχθησαν τα παραπάνω συμπεράσματα. Για την περαιτέρω έρευνα και βελτίωση της μεθόδου, θα ήταν χρήσιμη η μελέτη της επίδρασης αυτών των παραγόντων στο χώρο του εργαστηρίου. Ειδικότερα, θα ήταν χρήσιμη η μελέτη της αφθονίας της *Legionella* spp με μεταβολή των συγκεντρώσεων των μετάλλων και των ανιόντων καθώς και με μεταβολές της θερμοκρασίας, για το κάθε δείγμα ξεχωριστά. Κατ' αυτό τον τρόπο, θα μπορεί να εξαχθεί ένα ασφαλές συμπέρασμα για την επίδραση του κάθε παράγοντα στην αφθονία της *Legionella* spp.

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ V - Βιβλιογραφία

1. Audi, G. & Wapstra, A. H. Table of Isotopic Masses and Natural Abundances. *Nucl. Phys. A* **565**, 1–65 (1993).
2. May, T. W. & Wiedmeyer, R. H. A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *At. Spectrosc.* **19**, 150–155 (1998).
3. Rosman, K. J. R. & Taylor, P. D. P. Commission on atomic weights and isotopic abundances- Isotopic Compositions of the Elements,1997 (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **70**, 217–235 (1998).
4. Patil. P.N, Sawant. D.V, D. R. . Physico-chemical parameters for testing of water- A review. *Int. J. Environ. Sci.* **3**, 1194–1207 (2012).
5. World Health Organization. Guidelines for Drinking-water Quality,Third Edition. in **1**, (2008).
6. Fewtrell, L. Drinking-Water Nitrate, Methemoglobinemia, and Global Burden of Disease : A Discussion. *Environ. Health Perspect.* **112**, 1371–1374 (2004).
7. Papadakis, A., Chochlakis, D. & Sandalakis, V. Legionella spp . Risk Assessment in Recreational and Garden Areas of Hotels. 1–15 doi:10.3390/ijerph15040598
8. Montagna, M. T. *et al.* Control and prevention measures for legionellosis in hospitals: A cross-sectional survey in Italy. *Environ. Res.* **166**, 55–60 (2018).
9. Principe, L., Tomao, P. & Visca, P. Legionellosis in the occupational setting. *Environ. Res.* **152**, 485–495 (2017).
10. Prussin, A. J., Schwake, D. O. & Marr, L. C. Ten Questions Concerning the Aerosolization and Transmission of Legionella in the Built Environment. *Build Environ.* **123**, 684–695 (2018).
11. Cunha, B. A., Burillo, A. & Bouza, E. Legionnaires' disease. *Infect. Dis. Div.* **387**, 376–385 (2016).
12. World Health Organization. Legionella and the Prevention of Legionellosis. in *Emerging Infectious Diseases* **14**, (2007).
13. Andrea Farnham & Lisa Alleyne, Daniel Cimini, and S. B. Legionnaires' Disease, Incidence and Risk Factors. *Emerg. Infect. Dis.* **20**, 1795–1802 (2014).
14. Barker, K. A., Whitney, E. A., Blake, S. & Berkelman, R. L. A Review of Guidelines for the Primary Prevention of Legionellosis in Long-Term Care Facilities. *J. Am. Med. Dir. Assoc.* **16**, 832–836 (2015).
15. Berjeaud, J. *et al.* Legionella pneumophila: The Paradox of a Highly Sensitive Opportunistic Waterborne Pathogen Able to Persist in the Environment. *Front. Microbiol.* **7**, 1–16 (2016).

16. CH. HADJICHRISTODOULOU et al. Evaluation of standardized scored inspections for Legionnaires' disease prevention , during the Athens 2004 Olympics. *Epidemiol. Infect.* **134**, 1074–1081 (2006).
17. Borella, P. *et al.* Legionella Infection Risk from Domestic Hot Water. *Emerg. Infect. Dis.* **10**, 457–464 (2004).
18. Edition, T. & First, I. T. H. E. Guidelines for Drinking-water Quality. **1**, (2008).
19. Skoog, D. A., Holler, F. J. & Nieman, T. A. *Principles of Instrumental Analysis, Fifth Edition.* (1998).
20. ThermoScientific. Ion Chromatography, Municipal Water Analysis, Applications Summary. (2013). doi:10.1016/B978-0-12-415807-8.00008-0
21. Coskun, O. Separation Tecniques: Chromatography. *North. Clin. Istanbul* **3**, 156–160 (2016).
22. Acikara, Ö. B. Ion-Exchange Chromatography and Its Applications. in *InTech* (2013). doi:10.5772/55744
23. Χατζηιωάννου Π.Θ., Κ. Α. Μ. *Ενόργανη Ανάλυση.* (2005).
24. Elmer, P. The 30-Minute Guide to ICP-MS. *ICP-Mass Spectrometry* 1–8
25. Aceto, M. *The Use of ICP-MS in Food Traceability. Advances in Food Traceability Techniques and Technologies: Improving Quality Throughout the Food Chain* (Elsevier Ltd, 2016). doi:10.1016/B978-0-08-100310-7.00008-9
26. Bulska, E. & Wagner, B. Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **374**, (2016).
27. ΕΦΗΜΕΡΙΔΑ ΤΗΣ ΚΥΒΕΡΝΗΣΕΩΣ, Τεύχος Β' 3282/19.09.2017.
28. Beauchemin, D. Environmental Analysis by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* **29**, 560–592 (2010).
29. Bulska, E. & Wagner, B. Quantitative aspects of inductively coupled plasma mass spectrometry. *Philos. Trans. R. Soc.* **374**, 1–18 (2016).
30. Pröfrock, D. & Prange, A. Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for quantitative analysis in environmental and life sciences: A review of challenges, solutions and trends. *Appl. Spectrosc.* **66**, 843–868 (2012).
31. Thomas, R. A Beginner' s Guide to ICP-MS,Part IX— Mass Analyzers: Collision/Reaction Cell Technology. *Spectroscopy* **17**, 4 (2002).
32. Bosnak, C. P. The Analysis of Drinking Waters by U . S . EPA Method 200 . 8 Using the NexION 300D ICP-MS in Standard , Collision and Reaction Modes. 1–9 (2007).
33. Wilschefski, S. C. & Baxter, M. R. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clin. Biochem. Rev.* **40**, 115–

- 133 (2019).
34. Thomas, R. A Beginner's Guide to ICP-MS. **16**, 1–9 (2001).
 35. Michael Krachler, Rafael Alvarez-Sarandes, S. V. W. Challenges in the quality assurance of elemental and isotopic analyses in the nuclear domain benefitting from high resolution ICP-OES and sector field ICP-MS. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **304**, 1201–1209 (2015).
 36. Thomas, R. A Beginner's Guide to ICP-MS, Part X — Detectors. *Spectroscopy* **17**, 4 (2002).
 37. Thomas, R. A Beginner's Guide to ICP-MS, Part II: The Sample-Introduction System. *Spectroscopy* **16**, 56–60 (2001).
 38. Thomas, R. A Beginner's Guide to ICP-MS, Part I. *Spectroscopy* **16**, 38–55 (2001).
 39. Data, R. & Import, D. Performance Check. 1–2 (2014).
 40. Miller, J. N. M. J. C. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry, Sixth Edition*. Pearson Education Limited **46**, (2010).
 41. Moore, R., Richards, G. & Story, A. Electrical conductivity as an indicator of water chemistry and hydrologic process. *Watershed Manag. Bull.* **11**, 25–29 (2008).
 42. Σαριδάκης, Γ & Χανιωτάκης, Ν. Αναλυτική Χημεία Ι & ΙΙ, Ασκήσεις εργαστηρίων. (Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης).
 43. Manual Εργαστηριακού Αγωγιμομέτρου BC 407.
 44. World Health Organization, W. H. O. Silver in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. **2**, 7 (2003).
 45. WHO. *Silver as a drinking-water disinfectant*. World Health Organization (2018).
 46. Driscoll, C. T. A Procedure for the Fractionation of Aqueous Aluminum in Dilute Acidic Waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **16**, 267–283 (1984).
 47. (WHO), W. H. O. Aluminium in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Heal. criteria other Support. Inf.* **2**, (2003).
 48. Letterman, R. D. & Driscoll, C. T. Survey of Residual Aluminum in Filtered Water. *Am. Water Work. Assoc.* **80**, 154–158 (1988).
 49. Barium in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. **2**, (1996).
 50. Cotruvo J, Bartram J, E. Calcium and Magnesium in Drinking-water. *World*

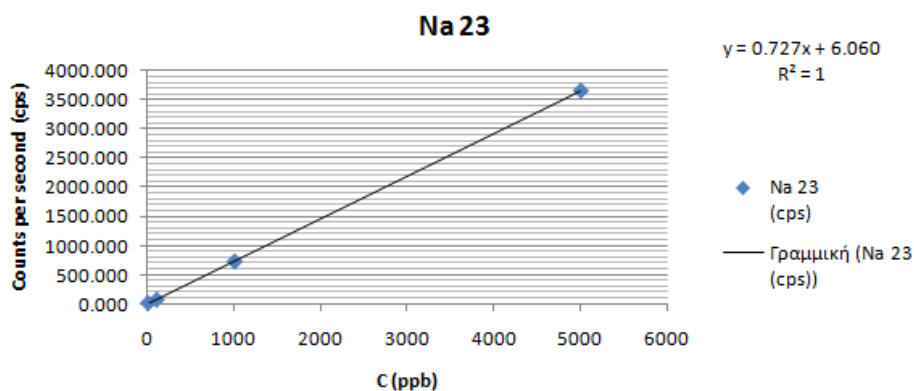
- Heal. Organ.* 1–194 (2009).
51. WHO. Cadmium in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water. *Heal. criteria other Support. Inf.* 8 (2011).
 52. U.N. Report: Final review of scientific information on cadmium. *Environment Programme, Chemicals Branche DTIE* (2010).
 53. WALLACE, W. E. *Cobalt Compounds. Rare Earth Intermetallics* (1973). doi:10.1016/b978-0-12-732850-8.50015-5
 54. Toxicological Profile for Cobalt. *Agency Toxic Subst. Dis. Regist. (ATSDR), Public Heal. Serv. U.S. Dep. Heal. Hum. Serv. Atlanta, GA.* (1992).
 55. WHO. Chromium in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. **2**, (2003).
 56. WHO. Copper in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Heal. criteria other Support. Inf.* (2004).
 57. Hsiung, C. S., Andrade, J. D., Costa, R. & Ash, K. O. Minimizing interferences in the quantitative multielement analysis of trace elements in biological fluids by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Clin. Chem.* **43**, 2303–2311 (1997).
 58. (WHO), W. H. O. Iron in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Heal. criteria other Support. Inf.* **2**, 7 (2003).
 59. WHO. Potassium in drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Heal. criteria other Support. Inf.* **2**, 12 (2009).
 60. (WHO), W. H. O. Manganese in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Geneva* (2011).
 61. Rakić, A. & Štambuk-Giljanović, N. Physical and chemical parameter correlations with technical and technological characteristics of heating systems and the presence of Legionella spp. in the hot water supply. *Environ. Monit. Assess.* **188**, 1–12 (2016).
 62. WHO. Molybdenum in Drinking-water Background, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. **2**, 7 (2003).
 63. WHO. Sodium in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Heal. criteria other Support. Inf.* **2**, 7 (2003).
 64. Sun, Z., Liang, P., Ding, Q. & Cao, J. Determination of trace nickel in water samples by cloud point extraction preconcentration coupled with graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Hazard. Mater.* **137**, 943–946

- (2006).
65. Nielsen, G. D. *et al.* Absorption and retention of nickel from drinking water in relation to food intake and nickel sensitivity. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **154**, 67–75 (1999).
 66. WHO. Nickel in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Heal. criteria other Support. Inf.* **22** (2005).
 67. World Health Organization, W. H. O. Lead in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. **2011**
 68. Papanikolaou, N. C., Hatzidaki, E. G., Belivanis, S., Tzanakakis, G. N. & Tsatsakis, A. M. Lead toxicity update . A brief review. *Med Sci Monit* **11**, 329–336 (2005).
 69. WHO. Selenium in Drinking-water Background, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Heal. criteria other Support. Inf.* **14** (2011).
 70. Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H. & Heumann, K. *Handbook of Elemental Speciation II-Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health.* **3**, (2005).
 71. World Health Organization. Uranium in Drinking-water. *Heal. criteria other Support. Inf.* (2005).
 72. WHO. Zinc in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. *Heal. criteria other Support. Inf.* **2**, 7 (2003).
 73. LeCANN, K. K. and P. Identification of Environmental Factors Involved in Legionella Development. *Int. J. Interdiscip. Multidiscip. Stud.* **2**, 120–127 (2014).
 74. Pearson K. Pearson, K. 1901. On lines and planes of closest fit to systems of points in space. *Philos. Mag.* **2**, 559–572 (1901).
 75. Abdi, H. & Williams, L. J. *Principal component analysis. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics* **2**, (2010).
 76. Μαργαρίτης, Α. Μη - Παραμετρικές Στατιστικές Δοκιμασίες , Αρχές Βιοστατιστικής και Βιοπληροφορικής. (2018).
 77. Sofoulaki, K. *et al.* Metals and elements in sardine and anchovy: Species specific differences and correlations with proximate composition and size. *Sci. Total Environ.* **645**, 329–338 (2018).

6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ VI - Παραρτήματα

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι - Καμπύλες βαθμονόμησης από την ανάλυση μέσω ICP-MS

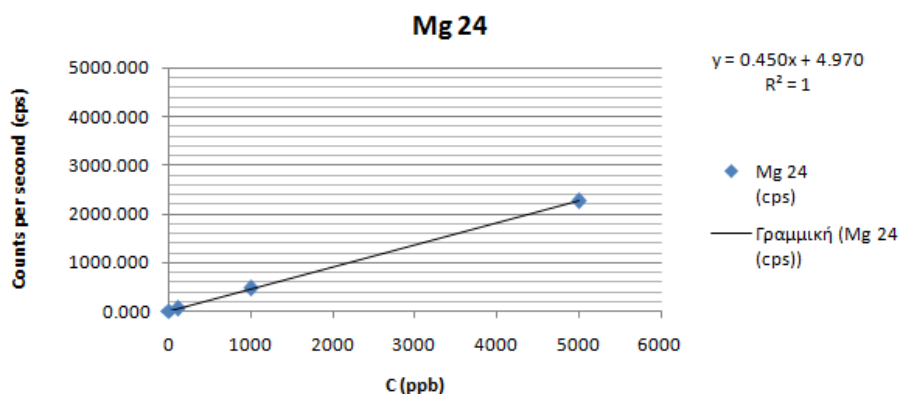
Καμπύλη βαθμονόμησης ²³Na



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
<i>Στατιστικά παλινδρόμησης</i>								
Πολλαπλό R	0.999991144							
R Τετράγωνο	0.999982289							
Προσαρμοσμένο R Τετράγ	0.999973433							
Τυπικό σφάλμα	8.850195569							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	8844673.561	8844673.561	112921.353	8.8556E-06			
Υπόλοιπο	2	156.6519232	78.3259616					
Σύνολο	3	8844830.213						
	Συντελεστής	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	6.060372576	5.521248741	1.097645272	0.386859729	-17.69564339	29.81638854	-17.69564339	29.81638854
Μεταβλητή X 1	0.7275874	0.002165196	336.0377256	8.8556E-06	0.718271315	0.736903484	0.718271315	0.736903484

Lod (Na 23)=36.49ppb

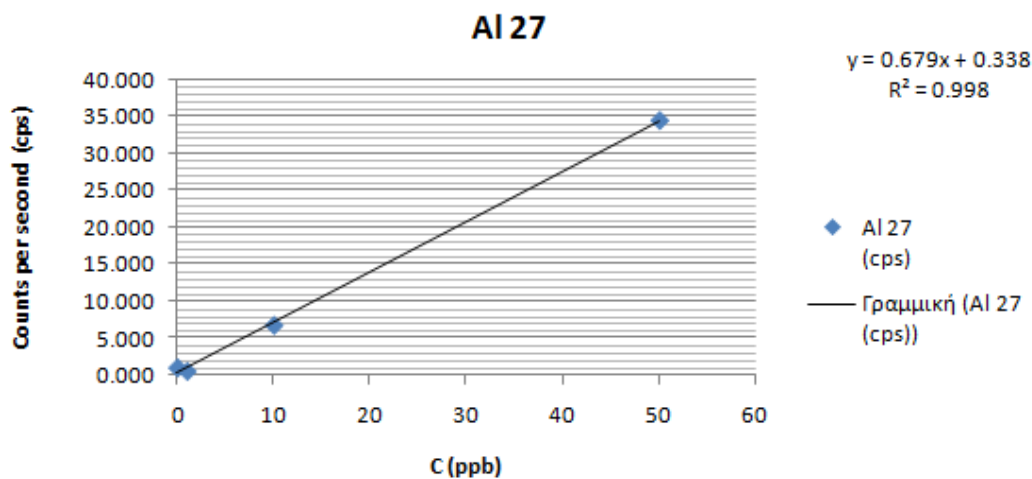
Καμπύλη βαθμονόμησης ²⁴Mg



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
Στατιστικά παλινδρόμησης								
Πολλαπλό R	0.999989008							
R Τετράγωνο	0.999978015							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999967023							
Τυπικό σφάλμα	6.109130248							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	3395172.233	3395172	90971.02	1.09923E-05			
Υπόλοιπο	2	74.64294478	37.32147					
Σύνολο	3	3395246.876						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	4.970388184	3.811218343	1.304147	0.32208	-11.42796082	21.36873719	-11.42796082	21.36873719
Μεταβλητή X 1	0.450790931	0.001494595	301.614	1.1E-05	0.444360206	0.457221656	0.444360206	0.457221656

Lod (Mg 24)=40.66ppb

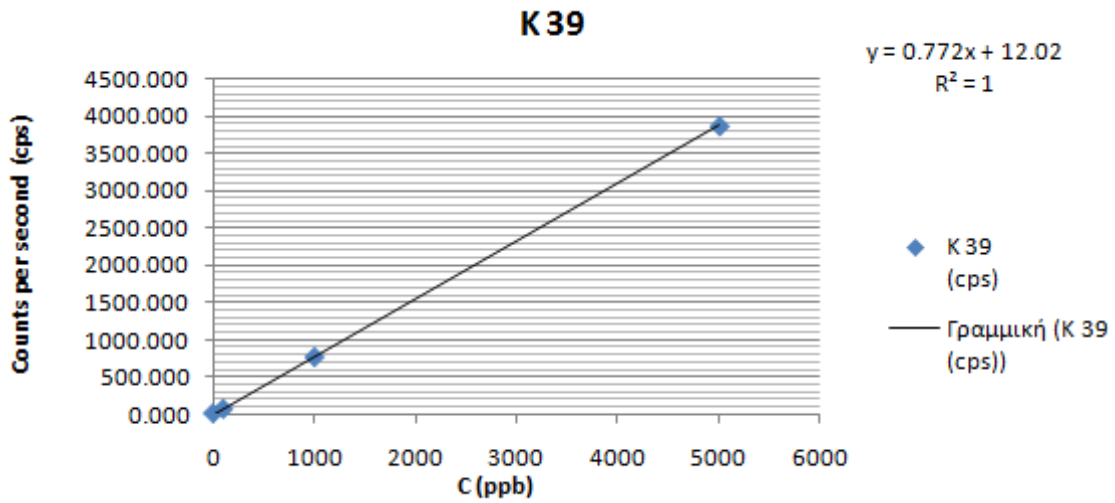
Καμπύλη βαθμονόμησης ²⁷Al



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
Στατιστικά παλινδρόμησης								
Πολλαπλό R	0.999461493							
R Τετράγωνο	0.998923276							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.998384914							
Τυπικό σφάλμα	0.644659966							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	771.1151691	771.1151691	1855.486693	0.000538507			
Υπόλοιπο	2	0.831172945	0.415586472					
Σύνολο	3	771.9463421						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	0.338083293	0.402175071	0.840637119	0.48903536	-1.392336373	2.068502958	-1.392336373	2.068502958
Μεταβλητή X 1	0.679366126	0.015771571	43.07536062	0.000538507	0.611506531	0.74722572	0.611506531	0.74722572

Lod (Al 27)=2.85ppb

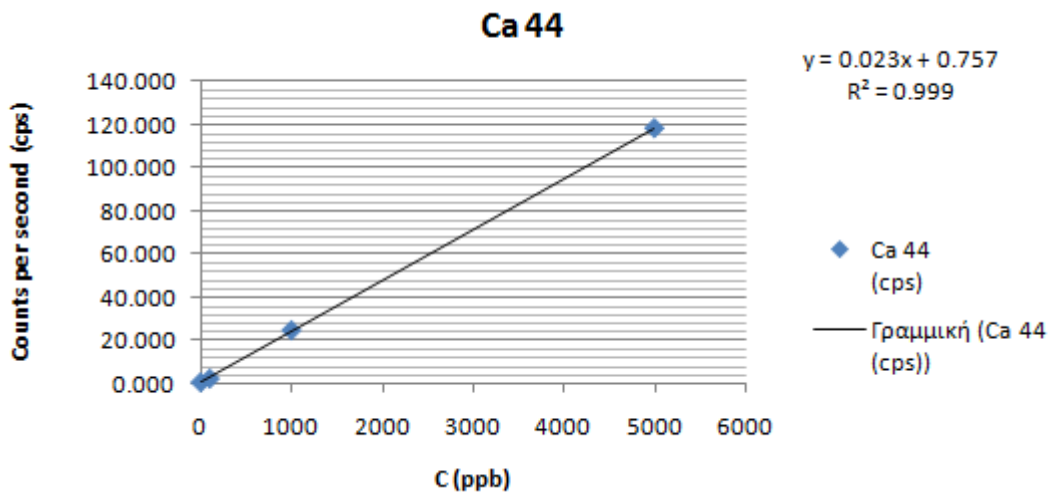
Καμπύλη βαθμονόμησης ³⁹K



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
<i>Στατιστικά παλινδρόμησης</i>								
Πολλαπλό R	0.999991298							
R Τετράγωνο	0.999982597							
Προσαρμοσμένο R Τετρ	0.999973895							
Τυπικό σφάλμα	9.311936173							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	9964906.684	9964906.68	114919.4	8.70164E-06			
Υπόλοιπο	2	173.4243106	86.7121553					
Σύνολο	3	9965080.108						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	12.02268028	5.809308447	2.06955447	0.174359	-12.97275656	37.01811713	-12.97275656	37.01811713
Μεταβλητή X 1	0.772290839	0.00227816	338.997603	8.7E-06	0.762488707	0.782092971	0.762488707	0.782092971

Lod (K 39)=36.17ppb

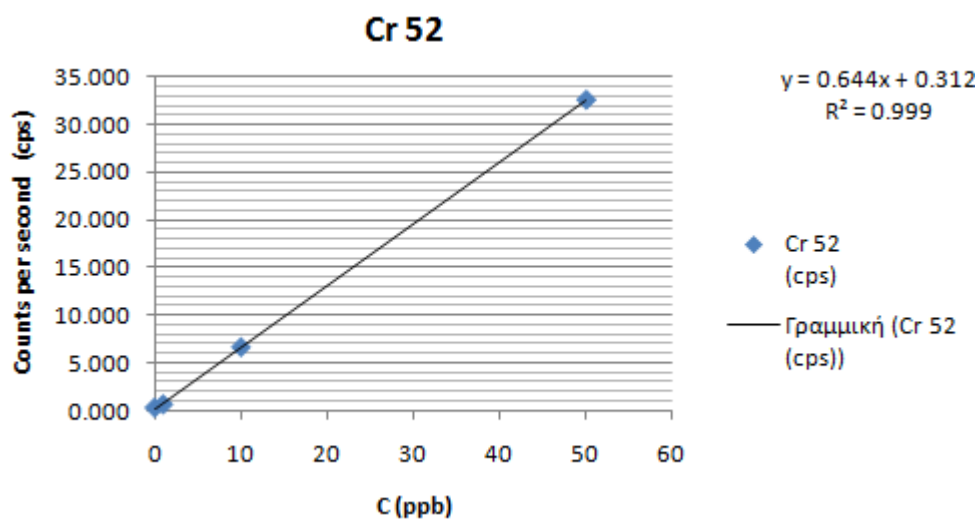
Καμπύλη βαθμονόμησης ⁴⁴Ca



ΈΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
Στατιστικά παλινδρόμησης								
Πολλαπλό R	0.999962528							
R Τετράγωνο	0.999925058							
Προσαρμοσμένο R Τετ	0.999887587							
Τυπικό σφάλμα	0.589361978							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F				
Παλινδρόμηση	1	9269.066609	9269.067	26685.28	3.74717E-05			
Υπόλοιπο	2	0.694695083	0.347348					
Σύνολο	3	9269.761304						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχ	0.757404593	0.367677082	2.059972	0.175581	-0.824582207	2.339391393	-0.824582207	2.339391393
Μεταβλητή Χ 1	0.02355387	0.000144187	163.3563	3.75E-05	0.022933483	0.024174257	0.022933483	0.024174257

Lod (Ca 44)=75.07ppb

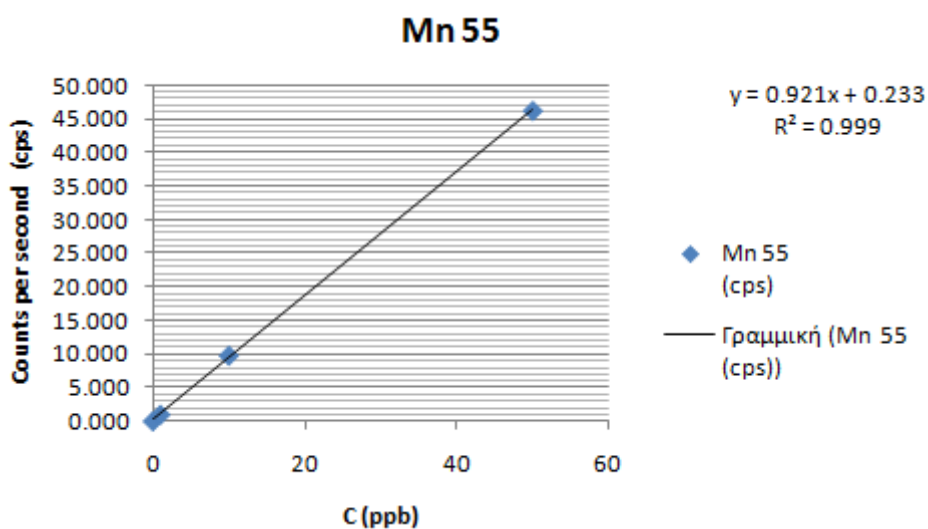
Καμπύλη βαθμονόμησης ⁵²Cr



ΈΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
Στατιστικά παλινδρόμησης								
Πολλαπλό R	0.999967071							
R Τετράγωνο	0.999934143							
Προσαρμοσμένο R Τ	0.999901214							
Τυπικό σφάλμα	0.151121963							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F				
Παλινδρόμηση	1	693.5098562	693.5099	30366.69	3.29292E-05			
Υπόλοιπο	2	0.045675695	0.022838					
Σύνολο	3	693.5555319						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την α	0.312293931	0.094278362	3.312467	0.080311	-0.093353122	0.717940985	-0.093353122	0.717940985
Μεταβλητή Χ 1	0.644273968	0.003697191	174.2604	3.29E-05	0.62836624	0.660181696	0.62836624	0.660181696

Lod (Cr 52)=0.70ppb

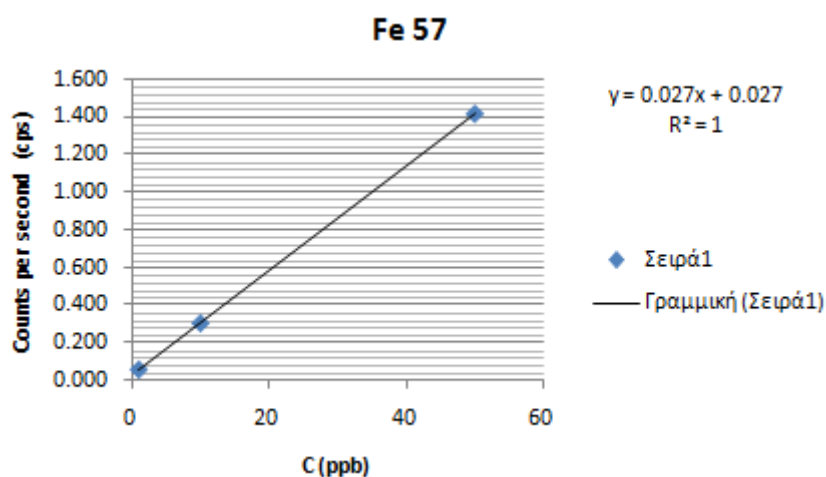
Καμπύλη βαθμονόμησης ⁵⁵Mn



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
Στατιστικά παλινδρόμησης								
Πολλαπλό R	0.99993524							
R Τετράγωνο	0.999870483							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999805725							
Τυπικό σφάλμα	0.303022402							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	1417.743441	1417.743441	15440.031	6.47604E-05			
Υπόλοιπο	2	0.183645152	0.091822576					
Σύνολο	3	1417.927086						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	0.23336488	0.189042382	1.234457994	0.3423946	-0.580018842	1.046748602	-0.580018842	1.046748602
Μεταβλητή X 1	0.921177005	0.007413427	124.2579223	6.476E-05	0.889279605	0.953074406	0.889279605	0.953074406

Lod (Mn 55)=0.99ppb

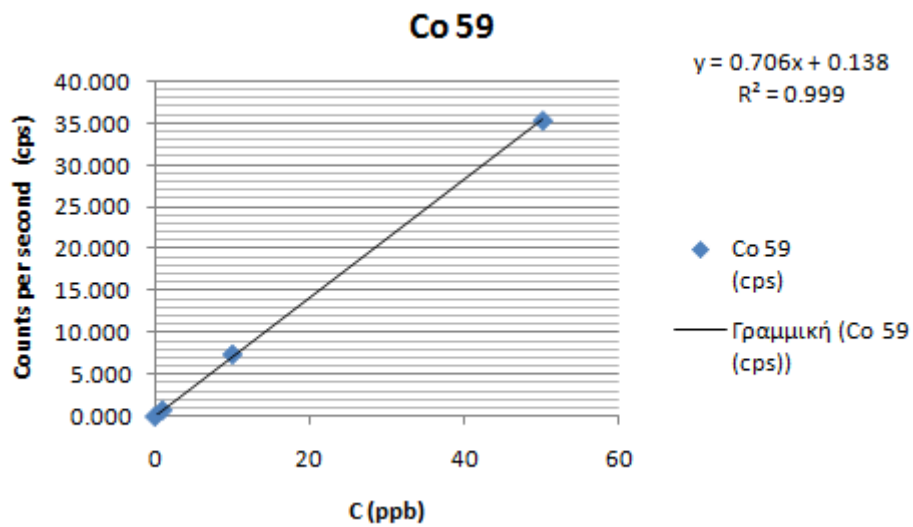
Καμπύλη βαθμονόμησης ⁵⁷Fe



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
Στατιστικά παλινδρόμησης								
Πολλαπλό R	0.999997521							
R Τετράγωνο	0.999995042							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999990084							
Τυπικό σφάλμα	0.002279913							
Μέγεθος δείγματος	3							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	1.048414642	1.04841	201696	0.001417527			
Υπόλοιπο	1	5.19801E-06	5.2E-06					
Σύνολο	2	1.04841984						
	Συντελεστής	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταμένη επί την αρχή	0.02734098	0.001819919	15.0232	0.04231	0.004216718	0.050465242	0.004216718	0.050465242
Μεταβλητή X 1	0.027758159	6.18077E-05	449.105	0.00142	0.026972818	0.028543501	0.026972818	0.028543501

Lod (Fe 57)=0.25 ppb

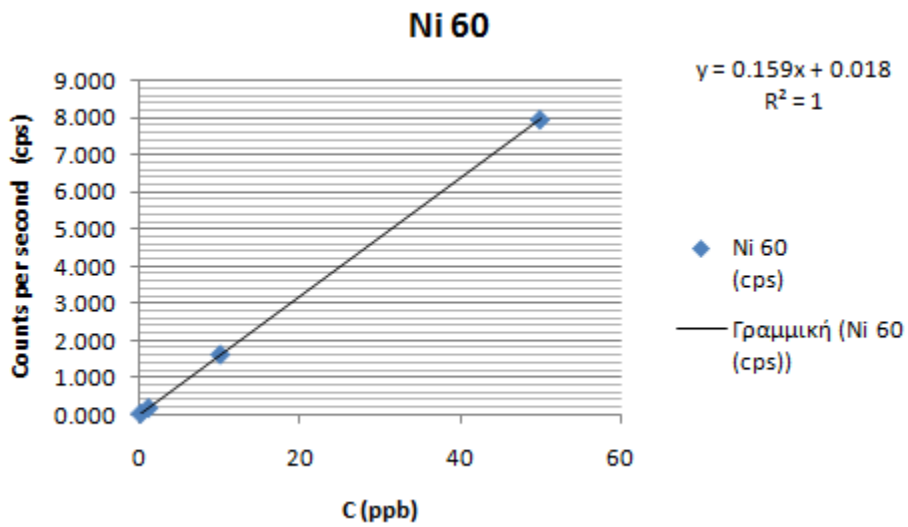
Καμπύλη βαθμονόμησης ⁵⁹Co



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
Στατιστικά παλινδρόμησης								
Πολλαπλό R	0.999949456							
R Τετράγωνο	0.999898915							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999848373							
Τυπικό σφάλμα	0.205263233							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	833.5316226	833.5316	19783.35	5.05437E-05			
Υπόλοιπο	2	0.084265989	0.042133					
Σύνολο	3	833.615886						
	Συντελεστής	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταμένη επί την αρχή	0.138499412	0.128054726	1.081564	0.392512	-0.412475602	0.689474426	-0.412475602	0.689474426
Μεταβλητή X 1	0.706326183	0.005021754	140.6533	5.05E-05	0.68471932	0.727933046	0.68471932	0.727933046

Lod (Co 59)=0.87ppb

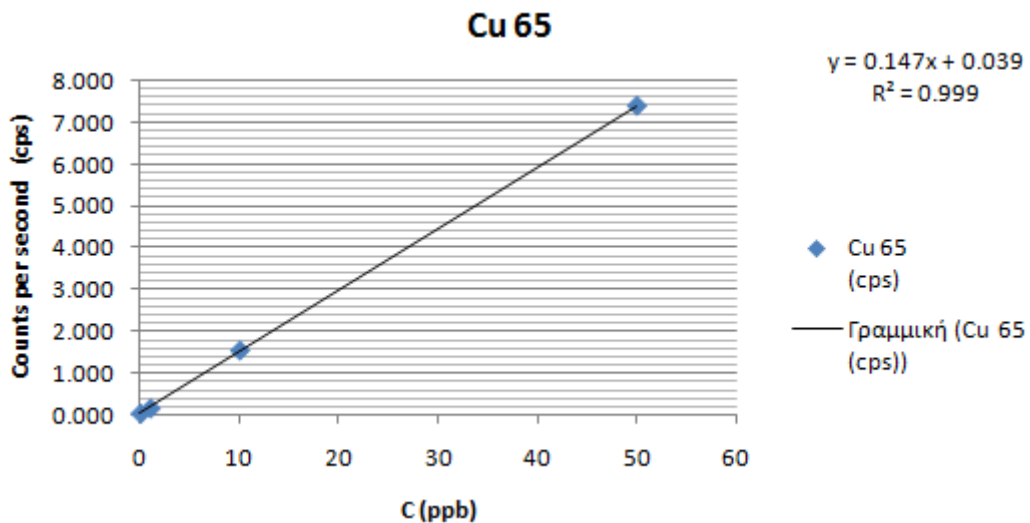
Καμπύλη βαθμονόμησης ⁶⁰Ni



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
<i>Στατιστικά παλινδρόμησης</i>								
Πολλαπλό R		0.999998402						
R Τετράγωνο		0.999996804						
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο		0.999995205						
Τυπικό σφάλμα		0.008219802						
Μέγεθος δείγματος		4						
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	42.27499575	42.275	625692.4	1.59823E-06			
Υπόλοιπο	2	0.00013513	6.76E-05					
Σύνολο	3	42.27513088						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	0.01862563	0.005127974	3.632162	0.068143	-0.00343826	0.040689521	-0.00343826	0.040689521
Μεταβλητή X 1	0.159069183	0.000201097	791.0072	1.6E-06	0.158203933	0.159934434	0.158203933	0.159934434

Lod (Ni 60)=0.16ppb

Καμπύλη βαθμονόμησης ⁶⁵Cu

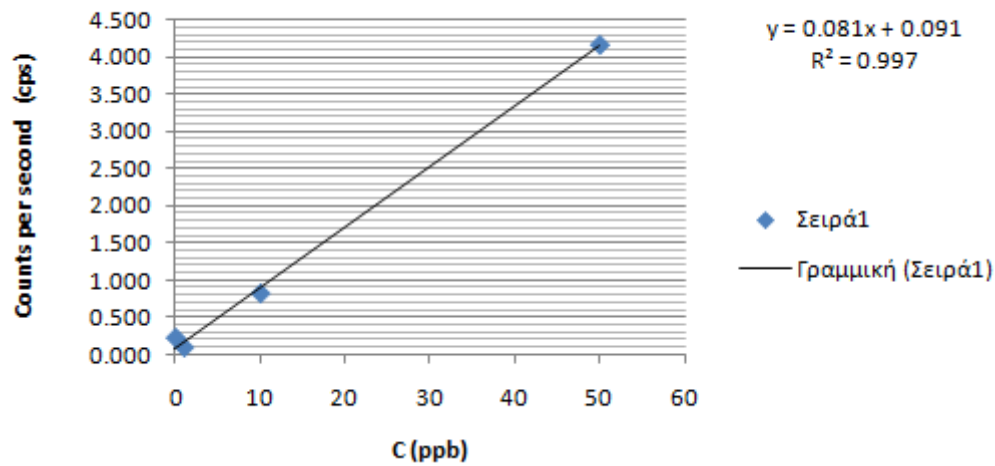


ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
<i>Στατιστικά παλινδρόμησης</i>								
Πολλαπλό R	0.999974659							
R Τετράγωνο	0.99994932							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999923979							
Τυπικό σφάλμα	0.030282723							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	<i>βαθμοί ελευθερίας</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Σημαντικότητα F</i>			
Παλινδρόμηση	1	36.18740115	36.1874	39460.95	2.53405E-05			
Υπόλοιπο	2	0.001834087	0.000917					
Σύνολο	3	36.18923524						
	<i>Συντελεστές</i>	<i>Τυπικό σφάλμα</i>	<i>t</i>	<i>τιμή-P</i>	<i>Κατώτερο 95%</i>	<i>Υψηλότερο 95%</i>	<i>Κατώτερο 95.0%</i>	<i>Υψηλότερο 95.0%</i>
Τεταγμένη επί την αρχή	0.039599191	0.018892062	2.096076	0.171034	-0.041686792	0.120885175	-0.041686792	0.120885175
Μεταβλητή X 1	0.147171245	0.000740865	198.6478	2.53E-05	0.143983559	0.15035893	0.143983559	0.15035893

Lod (Cu 65)=0.62ppb

Καμπύλη βαθμονόμησης ⁶⁶Zn

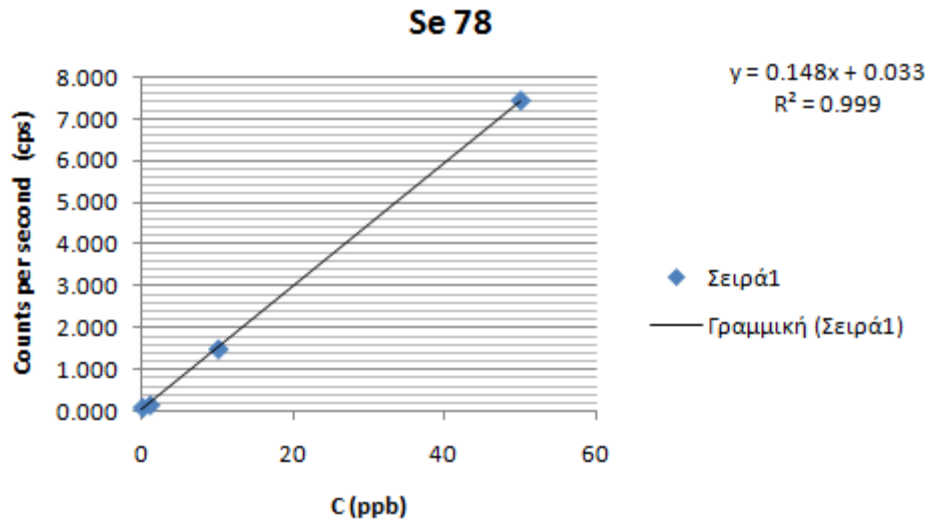
Zn 66



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
<i>Στατιστικά παλινδρόμησης</i>								
Πολλαπλό R	0.998629576							
R Τετράγωνο	0.997261029							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.995891544							
Τυπικό σφάλμα	0.123133538							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	<i>βαθμοί ελευθερίας</i>	<i>SS</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>Σημαντικότητα F</i>			
Παλινδρόμηση	1	11.04089233	11.04089	728.2013	0.001370424			
Υπόλοιπο	2	0.030323736	0.015162					
Σύνολο	3	11.07121607						
	<i>Συντελεστές</i>	<i>Τυπικό σφάλμα</i>	<i>t</i>	<i>τιμή-P</i>	<i>Κατώτερο 95%</i>	<i>Υψηλότερο 95%</i>	<i>Κατώτερο 95.0%</i>	<i>Υψηλότερο 95.0%</i>
Τεταγμένη επί την αρχή	0.091185474	0.076817612	1.187039	0.357094	-0.239334034	0.421704982	-0.239334034	0.421704982
Μεταβλητή X 1	0.081291727	0.003012455	26.98521	0.00137	0.068330178	0.094253277	0.068330178	0.094253277

Lod(Zn 66)=4.54ppb

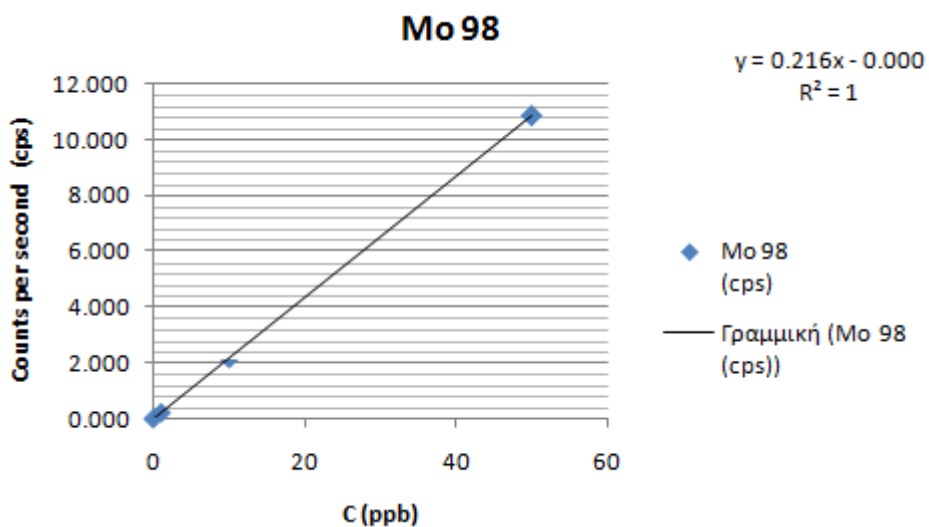
Καμπύλη βαθμονόμησης ⁷⁸Se



ΈΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
<i>Στατιστικά παλινδρόμησης</i>								
Πολλαπλό R		0.999938146						
R Τετράγωνο		0.999876296						
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο		0.999814443						
Τυπικό σφάλμα		0.047599489						
Μέγεθος δείγματος		4						
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	36.62653226	36.62653	16165.57733	6.18541E-05			
Υπόλοιπο	2	0.004531423	0.002266					
Σύνολο	3	36.63106369						
Συντελεστές								
	Συντελεστής	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	0.033220201	0.029695233	1.118705	0.37959741	-0.094548074	0.160988476	-0.094548074	0.160988476
Μεταβλητή X1	0.148061507	0.001164519	127.1439	6.18541E-05	0.143050987	0.153072028	0.143050987	0.153072028

Lod (Se 78)= 0.96 ppb

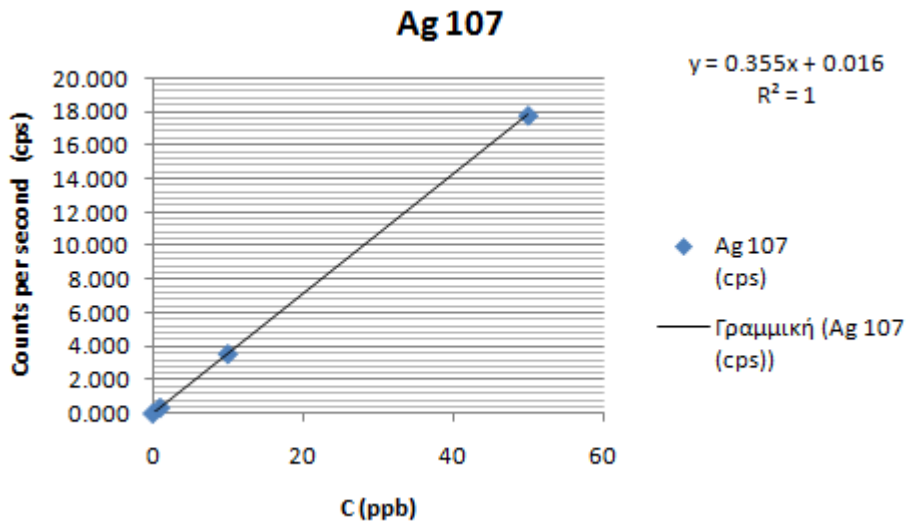
Καμπύλη βαθμονόμησης ⁹⁸Mo



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
<i>Στατιστικά παλινδρόμησης</i>								
Πολλαπλό R	0.99999791							
R Τετράγωνο	0.999995819							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999993729							
Τυπικό σφάλμα	0.012804119							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	78.42922435	78.42922	478386.1	2.09036E-06			
Υπόλοιπο	2	0.000327891	0.000164					
Σύνολο	3	78.42955224						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	-0.000267261	0.007987928	-0.03346	0.976348	-0.034636541	0.03410202	-0.034636541	0.03410202
Μεταβλητή X 1	0.216662238	0.000313252	691.6546	2.09E-06	0.215314423	0.218010053	0.215314423	0.218010053

Lod (Mo 98)=0.18ppb

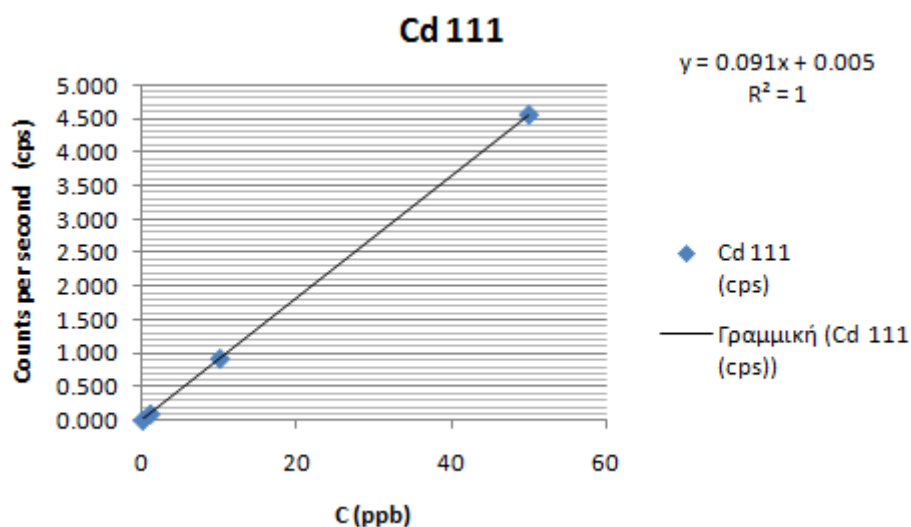
Καμπύλη βαθμονόμησης ¹⁰⁷Ag



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
<i>Στατιστικά παλινδρόμησης</i>								
Πολλαπλό R	0.99999998							
R Τετράγωνο	0.99999996							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.99999939							
Τυπικό σφάλμα	0.002067383							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	211.5004239	211.5004	49484506	2.02083E-08			
Υπόλοιπο	2	8.54815E-06	4.27E-06					
Σύνολο	3	211.5004325						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	0.016775984	0.00128975	13.00716	0.005859	0.011226639	0.02232533	0.011226639	0.02232533
Μεταβλητή X 1	0.355795037	5.05784E-05	7034.522	2.02E-08	0.355577416	0.356012659	0.355577416	0.356012659

Lod (Ag 107)=0.02ppb

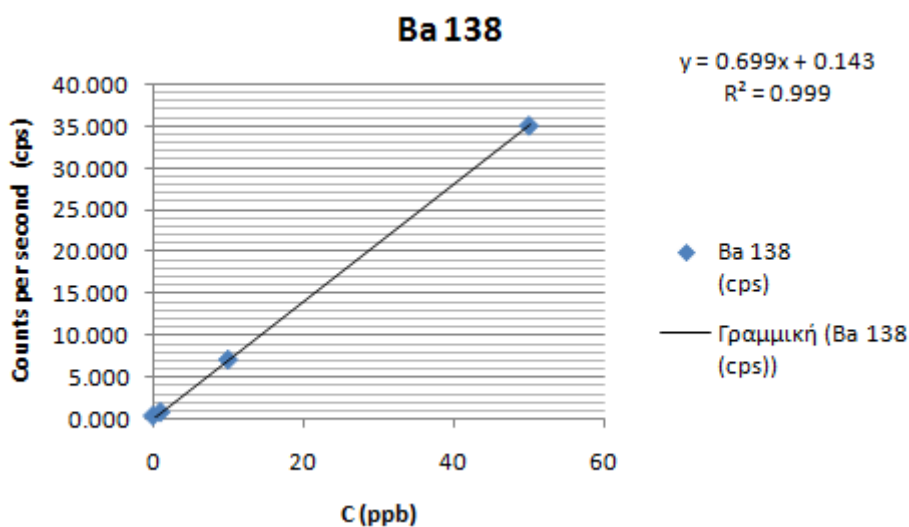
Καμπύλη βαθμονόμησης ¹¹¹Cd



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
<i>Στατιστικά παλινδρόμησης</i>								
Πολλαπλό R	0.999997626							
R Τετράγωνο	0.999995252							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999992879							
Τυπικό σφάλμα	0.00574531							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	13.90512115	13.90512	421257.6	2.37384E-06			
Υπόλοιπο	2	6.60172E-05	3.3E-05					
Σύνολο	3	13.90518717						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	0.005010784	0.003584247	1.398002	0.296981	-0.010410987	0.020432554	-0.010410987	0.020432554
Μεταβλητή X 1	0.091228735	0.000140559	649.0436	2.37E-06	0.09062396	0.09183351	0.09062396	0.09183351

Lod (Cd 111)=0.19ppb

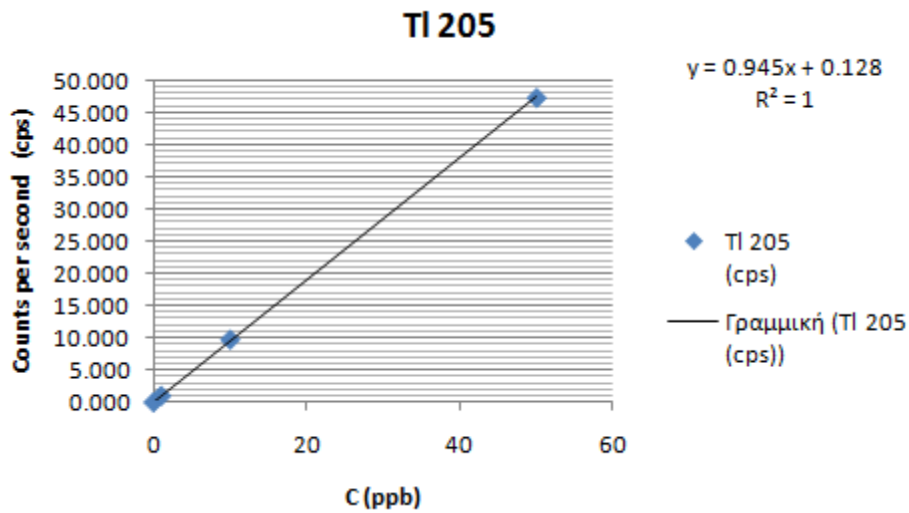
Καμπύλη βαθμονόμησης ¹³⁸Ba



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
Στατιστικά παλινδρόμησης								
Πολλαπλό R	0.999972201							
R Τετράγωνο	0.999944403							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999916604							
Τυπικό σφάλμα	0.150785219							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	817.8417547	817.8418	35970.93586	2.77991E-05			
Υπόλοιπο	2	0.045472365	0.022736					
Σύνολο	3	817.8872271						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	0.143173964	0.094068283	1.522022	0.267424402	-0.26156919	0.547917118	-0.26156919	0.547917118
Μεταβλητή X 1	0.699646885	0.003688952	189.6601	2.77991E-05	0.683774604	0.715519166	0.683774604	0.715519166

Lod (Ba 138)=0.65ppb

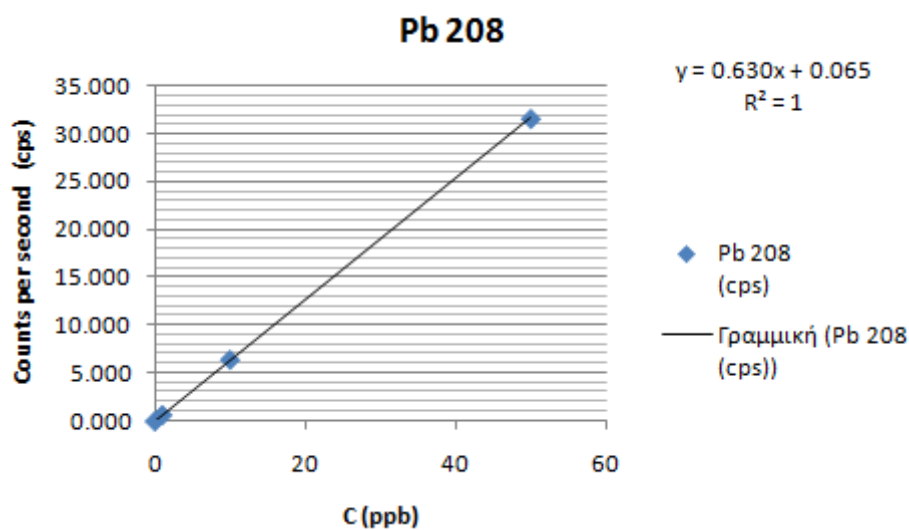
Καμπύλη βαθμονόμησης ²⁰⁵Tl



ΕΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
Στατιστικά παλινδρόμησης								
Πολλαπλό R	0.999981019							
R Τετράγωνο	0.999962039							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999943059							
Τυπικό σφάλμα	0.168319977							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	1492.618754	1492.619	52683.85789	1.89806E-05			
Υπόλοιπο	2	0.056663229	0.028332					
Σύνολο	3	1492.675417						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	0.128266949	0.105007449	1.221503	0.346338115	-0.323543638	0.580077536	-0.323543638	0.580077536
Μεταβλητή X 1	0.945189116	0.004117939	229.5296	1.89806E-05	0.927471054	0.962907178	0.927471054	0.962907178

Lod (Tl 205)=0.53ppb

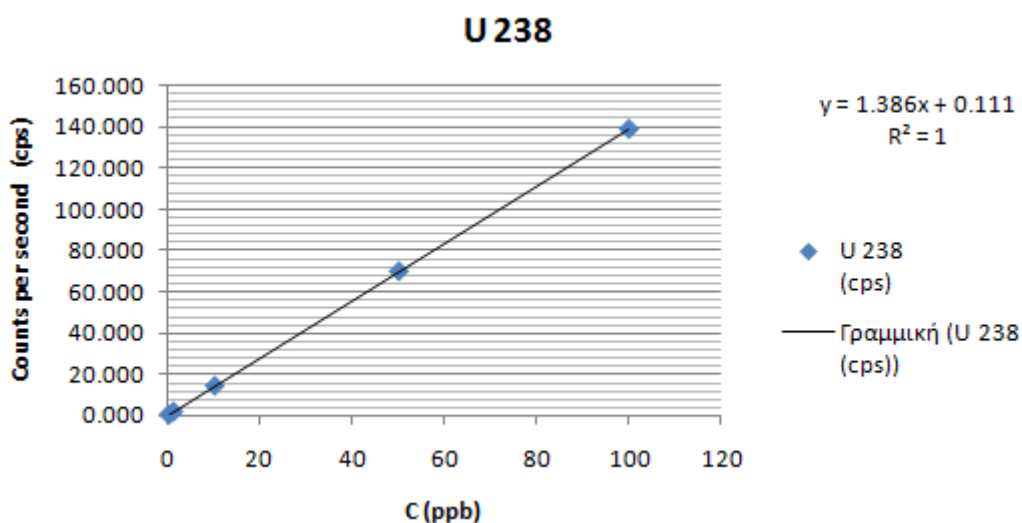
Καμπύλη βαθμονόμησης ²⁰⁸Pb



ΈΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ								
Στατιστικά παλινδρόμησης								
Πολλαπλό R	0.999993572							
R Τετράγωνο	0.999987143							
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999980715							
Τυπικό σφάλμα	0.065326405							
Μέγεθος δείγματος	4							
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ								
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F			
Παλινδρόμηση	1	663.8490508	663.8491	155557.8	6.42842E-06			
Υπόλοιπο	2	0.008535078	0.004268					
Σύνολο	3	663.8575858						
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%
Τεταγμένη επί την αρχή	0.065497934	0.040754278	1.607143	0.24927	-0.109853571	0.24084944	-0.109853571	0.24084944
Μεταβλητή X 1	0.630345903	0.001598207	394.4082	6.43E-06	0.623469373	0.637222433	0.623469373	0.637222433

Lod (Pb 208)=0.31ppb

Καμπύλη βαθμονόμησης ²³⁸U



ΈΞΟΔΟΣ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΟΣ									
Στατιστικά παλινδρόμησης									
Πολλαπλό R	0.999998449								
R Τετράγωνο	0.999996898								
Προσαρμοσμένο R Τετράγωνο	0.999995863								
Τυπικό σφάλμα	0.121441505								
Μέγεθος δείγματος	5								
ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗΣ									
	βαθμοί ελευθερίας	SS	MS	F	Σημαντικότητα F				
Παλινδρόμηση	1	14260.86905	14260.87	966967.1	2.31927E-09				
Υπόλοιπο	3	0.044244117	0.014748						
Σύνολο	4	14260.9133							
	Συντελεστές	Τυπικό σφάλμα	t	τιμή-P	Κατώτερο 95%	Υψηλότερο 95%	Κατώτερο 95.0%	Υψηλότερο 95.0%	
Τεταγμένη επί την αρχή	0.111647451	0.070790725	1.577148	0.21286	-0.11364023	0.336935132	-0.11364023	0.336935132	
Μεταβλητή X 1	1.386643154	0.001410129	983.3449	2.32E-09	1.382155495	1.391130814	1.382155495	1.391130814	

Lod (U 238)=0.26ppb

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ II - Spearman correlation για την *Legionella* spp. και τις παραμέτρους που μελετήθηκαν

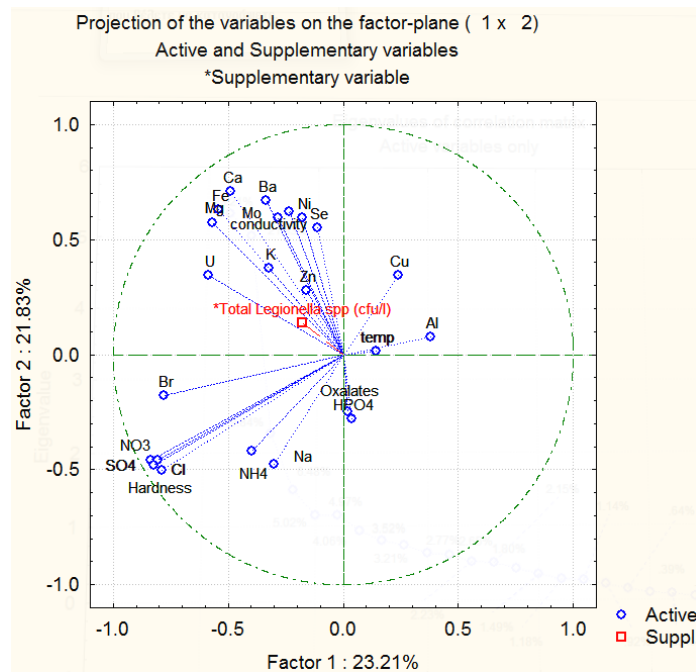
Οι τιμές με κόκκινο χρώμα είναι οι στατιστικά σημαντικές ($p < 0.05$).

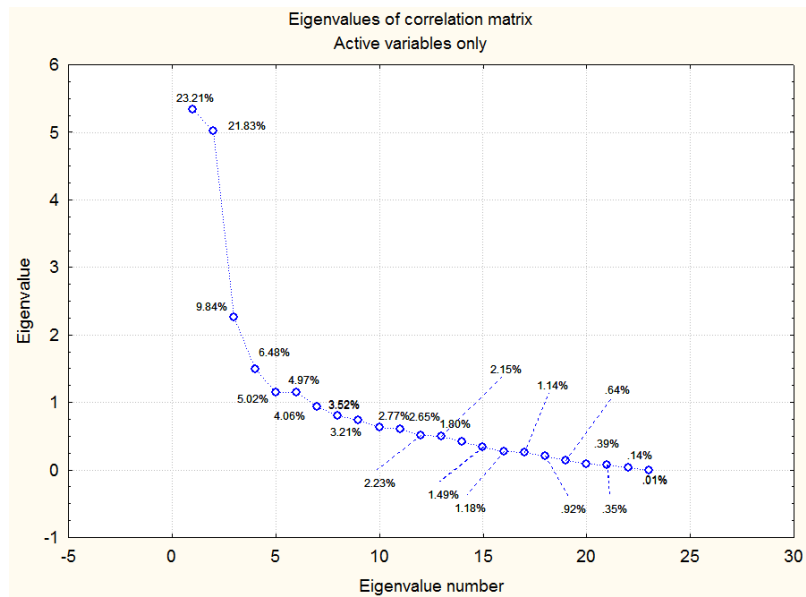
	Variable	Σύνολο δειγμάτων	Ξενοδοχεία	Νοσοκομεία	Πλοία
		Total Legionella spp. (cfu/l)	Total Legionella spp. (cfu/l)	Total Legionella spp. (cfu/l)	Total Legionella spp. (cfu/l)
Group I	Na	0.16	0.24	-0.27	
	Mg	0.23	0.31	-0.28	0.64
	Al	0.09	0.21	0.16	-0.50
	K	-0.03	0.01	-0.28	0.27
	Ca	0.28	0.35	-0.12	0.26
	Fe	0.35	0.38	0.17	0.38
	Ni	-0.05	0.02	-0.22	-0.24
	Cu	-0.11	-0.08	0.08	-0.67
	Zn	0.05	0.04	-0.09	0.38
	Se	0.02	0.07	0.02	-0.03
	Mo	0.00	-0.01	0.13	-0.15
Group II	Ba	0.27	0.33	0.11	0.30
	U	0.47	0.52	0.11	0.36
	Cl	0.22	0.15	0.50	
	Br	0.41	0.42	-0.60	
	NO3	0.17	0.12	-0.10	
	HPO4	-0.13	-0.07	1.00	
	SO4	0.26	0.20	0.40	
Group III	Oxalates	-0.08	-0.05	-0.20	
	conductivity	0.08	0.15	-0.08	
	NH4	-0.02	-0.14	-0.50	
	Hardness	0.27	0.22	0.30	
	temp	0.06	0.14	0.18	-0.56

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III - PCA Statistical Analysis

- 1) PCA για το σύνολο των δειγμάτων με όλες τις παραμέτρους

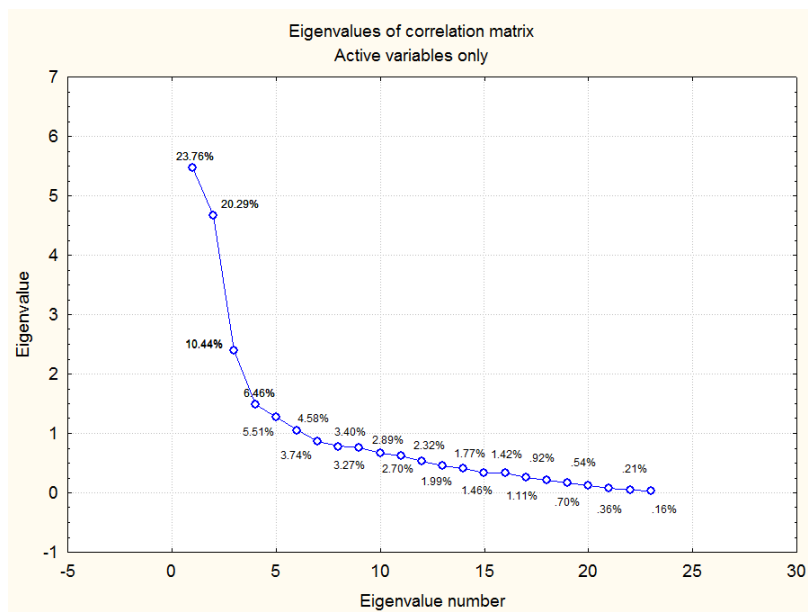
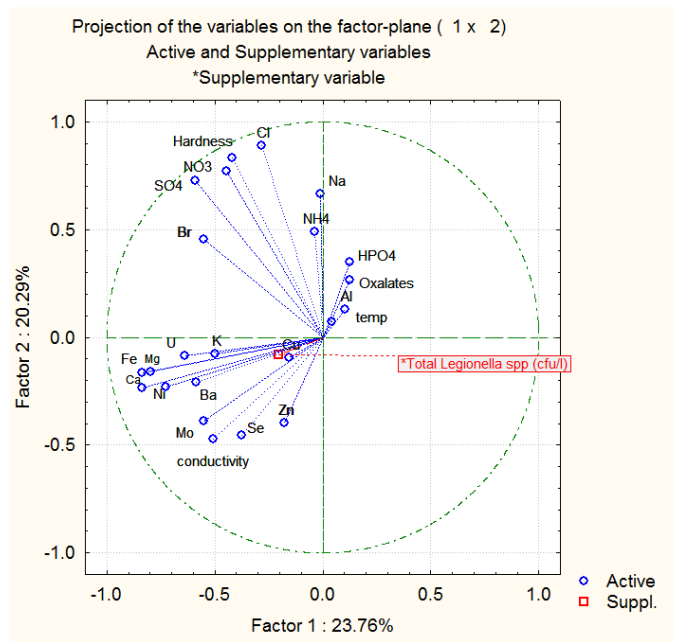
Variable	Factor 1	Factor 2
Na	-0.298659	-0.474713
Mg	-0.566738	0.575665
Al	0.379905	0.076695
K	-0.324655	0.374451
Ca	-0.488314	0.709785
Fe	-0.540742	0.631866
Ni	-0.177665	0.594727
Cu	0.238198	0.346303
Zn	-0.158577	0.280427
Se	-0.112180	0.550063
Mo	-0.283893	0.595089
Ba	-0.334399	0.670045
U	-0.588149	0.344101
conductivity	-0.232933	0.622376
NH4	-0.398691	-0.420815
Cl	-0.785974	-0.500635
Br	-0.778558	-0.177582
NO3	-0.837284	-0.458791
HPO4	0.036054	-0.279727
SO4	-0.803884	-0.457926
Oxalates	0.017858	-0.247755
Hardness	-0.823299	-0.480572
temp	0.142237	0.013813
*Total Legionella spp	-0.179180	0.138356





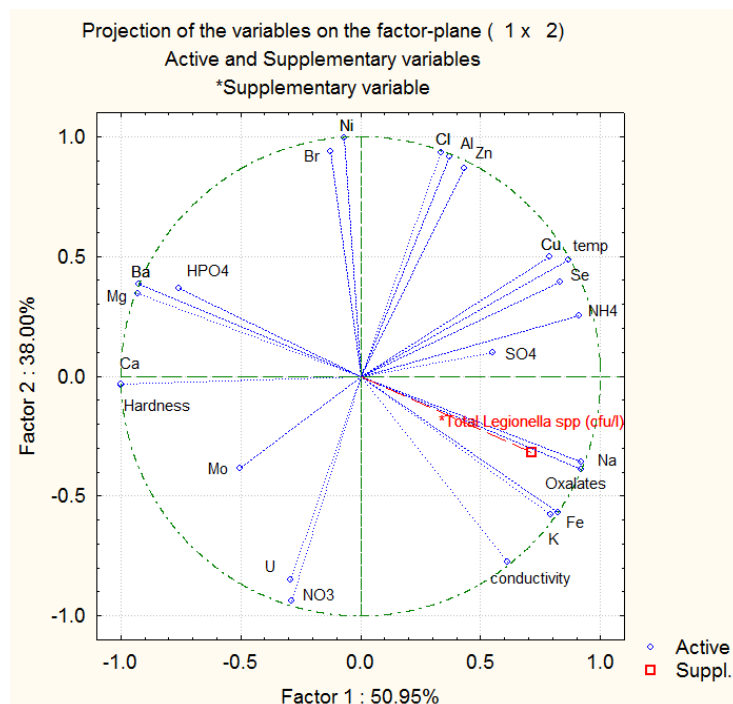
2) PCA για τα ξενοδοχεία με όλες τις παραμέτρους

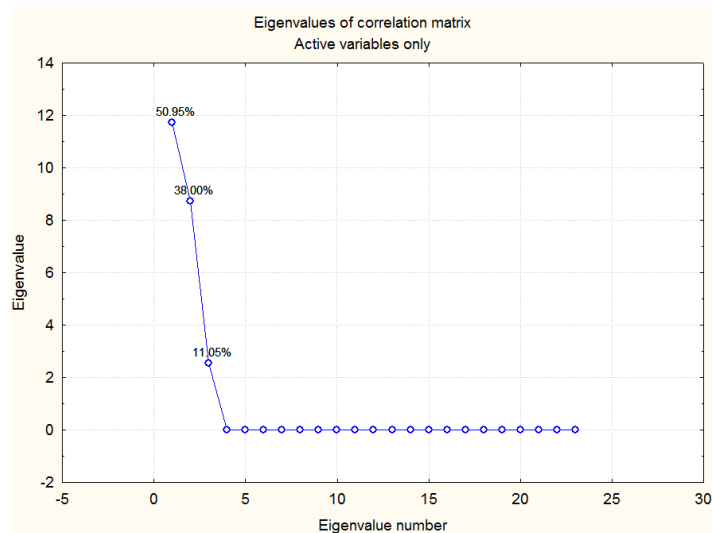
Variable	Factor 1	Factor 2
Na	-0.010376	0.665021
Mg	-0.795376	-0.157659
Al	0.104496	0.128659
K	-0.497296	-0.074968
Ca	-0.838531	-0.235893
Fe	-0.835080	-0.165003
Ni	-0.586803	-0.207321
Cu	-0.156045	-0.094356
Zn	-0.175872	-0.398401
Se	-0.377097	-0.455708
Mo	-0.549066	-0.388821
Ba	-0.725777	-0.231247
U	-0.638789	-0.086297
conductivity	-0.505173	-0.471048
NH4	-0.036250	0.489663
Cl	-0.285225	0.888131
Br	-0.551304	0.453051
NO3	-0.444120	0.770525
HPO4	0.126028	0.348222
SO4	-0.589308	0.725538
Oxalates	0.126163	0.265015
Hardness	-0.417607	0.831550
temp	0.042216	0.071691
*Total Legionella spp	-0.204125	-0.081054



3) PCA για τα νοσοκομεία με όλες τις παραμέτρους

Variable	Factor 1	Factor 2
Na	0.918757	-0.356077
Mg	-0.927272	0.345282
Al	0.371569	0.917115
K	0.792696	-0.575784
Ca	-0.996965	-0.034874
Fe	0.821452	-0.570168
Ni	-0.066361	0.994679
Cu	0.786292	0.497286
Zn	0.430521	0.865767
Se	0.831668	0.393436
Mo	-0.502019	-0.384529
Ba	-0.922667	0.384306
U	-0.292312	-0.848878
conductivity	0.611583	-0.775864
NH4	0.910534	0.251253
Cl	0.335227	0.935778
Br	-0.127029	0.940095
NO3	-0.285629	-0.938951
HPO4	-0.758621	0.367869
SO4	0.551281	0.097476
Oxalates	0.921197	-0.388740
Hardness	-0.999382	-0.031705
temp	0.866579	0.484721
*Total Legionella spp	0.713209	-0.316650





Συντομογραφίες

ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP-OES	Inductively coupled plasma-optical emission stectrometry
FAAS	Furnace atomic absorption spectrometry
IPCS	International Programme on Chemical Safety
IARC	International Agency for Research on Cancer
WHO	World Health Organization
ppm	parts per million
ppb	parts per billion
lod	limit of detection
cps	counts per second
IS	Internal Standard
std	standard
C	Concentration