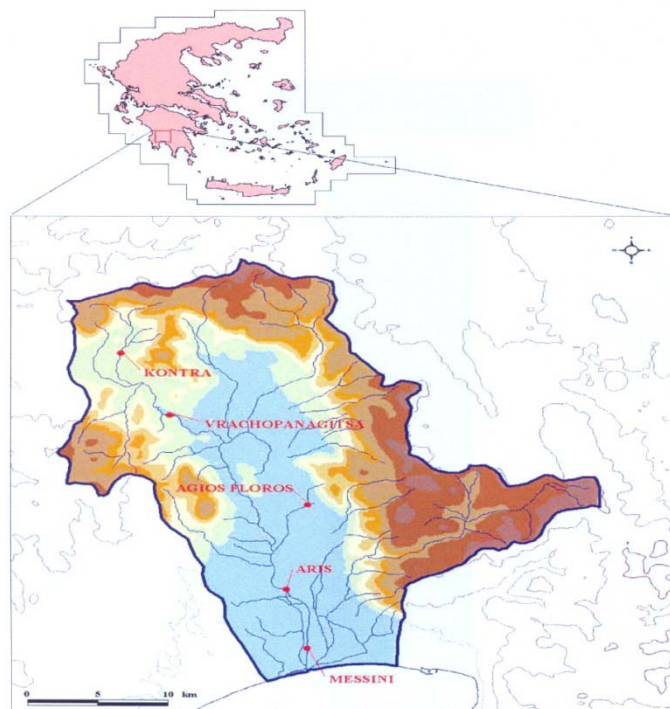


ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΣΤΟ ΤΜΗΜΑ:

«ΑΓΡΟΧΗΜΕΙΑΣ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ»

**«ΜΕΛΕΤΗ ΣΤΗΝ ΣΥΜΒΟΛΗ ΤΗΣ
ΝΙΤΡΟΥΠΙΑΝΣΗΣ ΣΕ ΜΙΑ ΛΕΚΑΝΗ
ΑΠΟΡΡΟΗΣ ΣΤΟ ΝΟΜΟ ΜΕΣΣΗΝΙΑΣ»**



Πετρεά Άννα

Επιβλέποντα Καθηγήτῃ: ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ Δ.

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2011

Περιεχόμενα

<i>Εισαγωγή.....</i>	<i>5</i>
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - Υπόγεια Νερά: Πηγές ρύπανσης.....	7
1.1. Φυσική ρύπανση.....	8
1.2 Οικιακά απόβλητα.....	8
1.3 Βιομηχανικές πηγές.....	9
1.4 Γεωργικές πηγές.....	9
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.....	11
<i>Ισχύουσα νομοθεσία σχετικά με την ποιότητα του νερού.....</i>	<i>11</i>
2.1. Κανονισμοί της οδηγίας 98/83 για την ποιότητα του πόσιμου νερού.....	11
2.2. Η οδηγία 2000/60/EC και η εναρμόνιση της Ελληνικής νομοθεσίας.....	13
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3.....	15
<i>ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ.....</i>	<i>15</i>
3.1 Φυσικές ιδιότητες του νερού.....	15
3.2 Χαρακτηριστικά ποιότητας νερού και μεθοδολογία προσδιορισμού.....	17
3.3 Φυσικά χαρακτηριστικά.....	17
3.3.1 Αγωγιμότητα.....	17
Ορισμοί-Μονάδες μέτρησης.....	18
Μέτρηση αγωγιμότητας.....	19
3.3.2 pH.....	20
Ηλεκτρομετρική μέθοδος προσδιορισμού.....	20
Μέτρηση pH.....	21
3.3.3 Σκληρότητα νερού Ορισμοί-Μονάδες μέτρησης.....	22
Συμπλοκομετρική Ογκομετρική Μέθοδος προσδιορισμού της σκληρότητας με EDTA23	
Διαδικασία προσδιορισμού του συντελεστή B.....	27
3.3.4 Ολικό στερεό υπόλειμμα (TS) 103-105 °C.....	30
Απασβέστωση και απόπλυση.....	30
Αποδολομιτοποίηση.....	30
Μέθοδος προσδιορισμού.....	31
3.4 Χημικά Χαρακτηριστικά.....	32
3.4.1 Ασβέστιο.....	32
Μεθοδολογία προσδιορισμού.....	33
Έλεγχος του pH.....	33
3.4.2 Νιτρικά Ιόντα.....	33

3.4.3 Ιόντα Χλωρίου (Cl⁻)	38
Υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά	38
3.4.4 Φωσφορικά Ιόντα	40
Προσδιορισμός του φωσφόρου με τη μέθοδο ασκορβικού οξέος.....	41
3.4.5 Ιόντα μαγνησίου	42
3.5 Μικροβιολογική εξέταση δειγμάτων.....	43
Ολικά κολοβακτήρια (total coliforms-TC):.....	44
Κοπρανώδη κολοβακτηρίδια (faecal coliforms-FC):.....	44
Διαδικασία προσδιορισμού ολικών και κοπρανωδών κολοβακτηριδίων	45
3.6 Φυσικοχημικές παράμετροι των νερών	46
Θερμοκρασία.....	46
Ενεργός οξύτητα (pH)	47
Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Redox potential)	48
Συνολικά Διαλυμένα Στερεά (T.D.S.)- Αλατότητα του υπόγειου νερού.....	49
Διαλυμένο Οξυγόνο	51
Αλκαλικότητα (Alkalinity)	51
Σκληρότητα (Hardness)	52
Ο συντελεστής προσρόφησης Νατρίου ή κίνδυνος Νατρίου (SAR)	54
Ιοντική ισχύς I (ionic strength)	56
Δείκτης κορεσμού και δείκτης σταθερότητας.....	56
Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD) ..	58
3.7. Άλλα χαρακτηριστικά του νερού	58
Θρεπτικά άλατα.....	58
Αιωρούμενα σωματίδια.....	58
Οργανικές ουσίες	59
Ραδιενέργεια του νερού	60
Οσμή και Γεύση	60
Τνες αμιάντου.....	61
3.8. Προέλευση των ιόντων.....	61
3.8.1. Κατιόντα	61
3.8.2. Ανιόντα	63
α) Χλώριο (Cl ⁻).....	64
β) Όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO ₃ ⁻)	66

γ) Νιτρικά ιόντα (NO_3^-).....	66
δ) Νιτρώδες ανιόν (NO_2^-).....	67
ε) θειικά ανιόντα (SO_4^{2-})	67
στ) Φθόριο	68
η) Φωσφορικά ιόντα.....	68
Β' ΚΕΦΑΛΑΙΟ – Υλικά και μέθοδοι	70
Περιοχή μελέτης.....	70
Γενικά.....	70
2.1 Η περίπτωση του Πάμισου ποταμού	72
Γεωλογία-έδαφος.....	72
Υδρολογία	73
2.2 Κλίμα.....	74
Α. Θερμοκρασία.....	74
Β. Βροχόπτωση	75
Γ. Υγρασία.....	76
Δ. Άνεμοι.....	77
Ε. Βιοκλίμα.....	78
Προσδιορισμός βιοκλίματος με τη μέθοδο των βιοκλιματικών ορόφων:	78
Ομβροθερμικό διάγραμμα	80
Β. Κτηνοτροφία.....	84
Γ. Αλιεία.....	85
Ζ. Άλλες ανθρωπογενείς επιδράσεις	85
2.3 Πάμισος	87
Αξιολόγηση υπάρχουσας κατάστασης.....	87
Περιβαλλοντικές – Οικολογικές επιπτώσεις από τη γεωργία	88
Περιβαλλοντικές - οικολογικές επιπτώσεις από την κτηνοτροφία.....	91
Γ' ΚΕΦΑΛΑΙΟ	93
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΣΜΟΣ –ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	93
Τρόπος Δειγματοληψίας	95
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	1011
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	101

Ευχαριστώ θερμά τους:

Δρ. Γεώργιο Παπαδόπουλο, επιβλέποντα της διπλωματικής μου εργασίας για την αμέριστη. Βοήθειά του σε όλη την διάρκεια αυτής της διπλωματικής εργασίας καθώς και για την κατανόηση που έδειξε στις δύσκολες στιγμές κατά την εκπόνησή της.

Την Ελένη Τάτση στο Εργαστήριο Ιχθυοκαλλιέργειας στο ΤΕΙ Ηγουμενίτσας για την παρουσία της κατά την μέτρηση των δειγμάτων.

Την Αντωνία Κορίκη στο Εργαστήριο Εδαφολογίας στο ΤΕΙ Καλαμάτας για την πολύτιμη βοήθεια, τις επιστημονικές υποδείξεις και για την συμπαράσταση της κατά την εκπόνηση της εργασίας αυτής.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά την οικογένειά μου, την Φωτεινή και την Μαίρη και τον Φάνη μου, για την αμέριστη ηθική συμπαράσταση.

Εισαγωγή

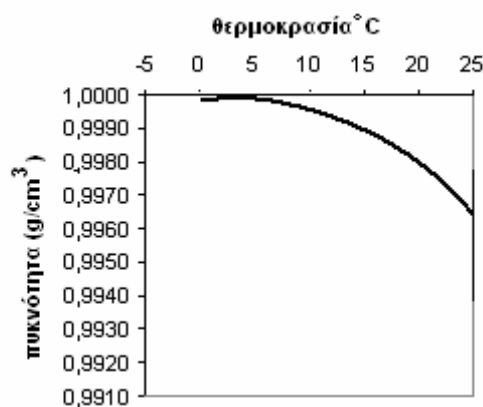
Το νερό είναι πολύ σημαντικό για την ύπαρξη ζωής στην γη και αποτελεί τον σημαντικότερο φυσικό πόρο. Επίσης, το νερό είναι ένας από τους κυριότερους παράγοντες αποσάθρωσης πετρωμάτων και σχηματισμού ιζημάτων. Περίπου το 70% της επιφάνειας του πλανήτη καλύπτεται από νερό. Οι ωκεανοί ρυθμίζουν το κλίμα και είναι βιότοποι πολλών ζωντανών οργανισμών. Το νερό συνιστά το 60% ενός δένδρου και το 50-65% του βάρους των ζωικών οργανισμών, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου.

Οι χημικές ιδιότητες του νερού και ιδιαίτερα η διαλυτική του ικανότητα είναι πολύ σημαντικές για το οικοσύστημα. Πολλά χημικά στοιχεία και χημικές ενώσεις διαλύονται στο νερό και ορισμένες από αυτές μεταφέρονται με την επίγεια και υπόγεια κίνηση του νερού σε διάφορα σημεία της επιφάνειας της γης. Με παρόμοιο τρόπο οι θρεπτικές ουσίες διαλυμένες μέσα στο νερό διέρχονται τις ρίζες και μεταφέρονται σε ολόκληρο το φυτό.

Η μεγάλη διαλυτική ικανότητα του νερού συνδέεται με τη διαβρωτική του ιδιότητα - το νερό διαβρώνει το υπόστρωμα ροής του και εμπλουτίζεται με φερτά υλικά. Ωστόσο το φαινόμενο της διάβρωσης δεν οφείλεται αποκλειστικά στη διαλυτική ικανότητα του νερού. Τόσο το νερό της βροχής, όσο και τα επιφανειακά και υπόγεια νερά δεν είναι ποτέ απόλυτα καθαρά. Κατά τη διαδρομή τους στον υδρολογικό κύκλο εμπλουτίζονται με αέριους ρύπους (π.χ. διοξείδιο του άνθρακα, οξείδια του αζώτου κ.ά.), οργανικές ενώσεις από εκτάσεις της ξηράς, ενώσεις αζώτου φωσφόρου και θείου από τις βιομηχανικές δραστηριότητες και τις γεωργικές εφαρμογές, άλατα όπως το όξινο ανθρακικό ασβέστιο, το χλωριούχο μαγνήσιο, το θειικό ασβέστιο κ.ά. Οι παραπάνω προσμίξεις σε πολλές περιπτώσεις αυξάνουν τη διαβρωτική ικανότητα του νερού.

Μία ακόμα ιδιαίτερα σημαντική ιδιότητα του νερού είναι η μεγιστοποίηση της πυκνότητάς του στους 4°C (Εικόνα 1). Μείωση της θερμοκρασίας του νερού μέχρι τους 4°C προκαλεί αύξηση της πυκνότητας και του βάρους του. Τα βαρύτερα αυτά στρώματα νερού βυθίζονται, προκαλώντας ανάμιξη των επιφανειακών στρωμάτων με τα βαθύτερα και εξισώνοντας έτσι τη θερμοκρασία στο σύνολο του όγκου μιας υδάτινης λεκάνης. Κάτω από τους 4°C η πυκνότητα του νερού μειώνεται (η πυκνότητα του νερού στην υγρή του μορφή είναι 0,99987 g/cm³, ενώ στη στερεή μορφή - πάγος -

είναι $0,9164 \text{ g/cm}^3$) με αποτέλεσμα μεγάλοι όγκοι νερού να μην παγώνουν ολοσχερώς, όταν η θερμοκρασία είναι ίση με μηδέν ή μικρότερη, αλλά μόνο επιφανειακά. Εξαιτίας του ότι ο πάγος έχει μικρότερη πυκνότητα από το νερό, αυτός επιπλέει. Αν το νερό δεν παρουσίαζε την παραπάνω ιδιαιτερότητα, τα παγωμένα στρώματα της επιφάνειας θα βυθίζονταν και τα νέα επιφανειακά στρώματα θα πάγωναν και θα βυθίζονταν επίσης. Σύντομα όλη η υδάτινη έκταση θα αποτελούσε ένα συμπαγές στρώμα πάγου όπου καμιά μορφή ζωής δεν θα μπορούσε να επιβιώσει.



Εικόνα 1. Το νερό έχει μέγιστη πυκνότητα στους 4°C .

Το νερό ως φυσικός πόρος, παρουσιάζει μερικές ιδιαιτερότητες. Κατ' αρχήν είναι ανανεώσιμος φυσικός πόρος, γιατί κάτω από ορισμένες συνθήκες είναι δυνατόν να γίνεται ετήσια ανάκτηση της ποσότητας που χρησιμοποιούμε. Επίσης παρουσιάζει κινητικότητα. Αυτό σημαίνει ότι οι διαφορετικές χρήσεις του είναι δυνατόν να γίνουν σε διαφορετικά σημεία, π.χ. σε δύο διαφορετικά σημεία ενός ποταμού και είναι αλληλοεξαρτώμενες.

Το νερό όμως σε σύγκριση με άλλους φυσικούς πόρους, δεν είναι δυνατόν να υποκατασταθεί. Τα ειδικά χαρακτηριστικά του νερού ως φυσικού πόρου καθορίζουν τις συνθήκες, κάτω από τις οποίες μπορεί να στηριχθεί η αειφόρος ανάπτυξη.

Η ισχυρή διαλυτική ικανότητα του νερού επιφέρει σε πολλές περιπτώσεις την επιβάρυνση του με βλαβερές ουσίες. *Ρύπανση* υδάτινων πόρων ονομάζεται οποιαδήποτε μεταβολή των φυσικών, χημικών και βιολογικών παραμέτρων του νερού, λόγω της παρουσίας σε αυτό ουσιών σε ποσότητα που υπερβαίνει τα φυσιολογικά όρια και οδηγεί στη γενικότερη υποβάθμιση της ποιότητάς του. Η μεταβολή αυτή μπορεί να

έχει αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο, σε άλλους ζωικούς ή φυτικούς οργανισμούς, και γενικότερα να διαταράξει την ισορροπία των οικοσυστημάτων, σε μικρή ή μεγάλη γεωγραφική κλίμακα. Οι ρύποι διαλύονται στο νερό, επιπλέουν ή κατακάθονται στον πυθμένα και προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως η άντληση πετρελαίου, η χρήση λιπασμάτων, η διοχέτευση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε υδάτινους αποδέκτες κ.α.

Το νερό θα αποτελέσει για τον επόμενο αιώνα το πιο πολύτιμο αγαθό για το ανθρώπινο είδος, μια και η αλόγιστη χρήση του μέχρι σήμερα καθώς και μεταβαλλόμενες κλιματολογικές συνθήκες το καθιστούν είδος σε ανεπάρκεια σε όλο και περισσότερα μέρη του κόσμου ενώ η διαχείρισή του μπορεί να αποτελέσει κλειδί για τον έλεγχο της εξουσίας. Έτσι ένα σημαντικό θέμα είναι και μια πιθανή διαμάχη για τη χρήση του νερού από γειτονικά κράτη. Οι αριθμοί δείχνουν ότι δε θα υπήρχε πρόβλημα νερού στον πλανήτη εάν ήταν δυνατόν να χρησιμοποιηθεί όλο το νερό που είναι διαθέσιμο. Αυτό όμως δε συμβαίνει γιατί οι ποσότητες του νερού που θεωρούνται υδάτινοι πόροι δεν είναι κατανεμημένοι στην επιφάνεια της γης σύμφωνα με την κατανομή του (παγκόσμιου) πληθυσμού. Επιπλέον, οι υδάτινοι πόροι δεν είναι ομοιόμορφα κατανεμημένοι στο χρόνο. Στις περισσότερες περιπτώσεις στη χώρα μας, η χρονική κατανομή της διαθέσιμης ποσότητας του νερού είναι αντίθετη από τη χρονική κατανομή της απαίτησής του. Σε παγκόσμιο επίπεδο το Μάρτιο 6.600 km^3 περισσότερο νερό είναι αποθηκευμένα στο έδαφος από ότι τον Οκτώβριο, έως τον Οκτώβριο 6.000 km^3 περισσότερο νερό είναι αποθηκευμένο στους ωκεανούς από ότι το Μάρτιο.

Διαφορετικές περιοχές του κόσμου αντιμετωπίζουν διαφορετικά προβλήματα σχετικά με την ύπαρξη, χρήση και έλεγχο των υδάτινων πόρων. Οι χρήσεις του νερού χαρακτηρίζουν και το είδος των προβλημάτων. Σε άλλες χώρες είναι σημαντική η χρήση για τη γεωργία (Ινδία, Κίνα), ενώ σε άλλες η χρήση για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας (Νορβηγία).

Ένα βασικό πρόβλημα για πολλές περιοχές είναι η ελλιπής γνώση των υδατικών πόρων, άμεσα διαθέσιμων και δυνητικών, καθώς και στοιχείων για την απαίτηση του νερού.

Η ύπαρξη των υδατικών πόρων καθορίζεται από ένα σύνολο στοχαστικών παραμέτρων. Χρειάζεται γνώση της διακύμανσης αυτών των παραμέτρων με τον τόπο και το χρόνο.

Οι μετρήσεις για τους υδατικούς πόρους πρέπει:

- Να έχουν την κατάλληλη γεωγραφική κατανομή και πυκνότητα.
- Να καλύπτουν μεγάλα χρονικά διαστήματα.
- Να έχουν ικανοποιητική συχνότητα.
- Να είναι ακριβείς

Η εκτίμηση της διαθεσιμότητας του νερού βασίζεται σε πληροφορίες σχετικά με τις :

- Κλιματικές συνθήκες
 - Βροχόπτωση
 - Εξάτμιση
 - Θερμοκρασία
- Την υπάρχουσα ποσότητα του νερού
 - Επιφανειακού
 - Υπόγειου
- Την ποιότητα του νερού

Η γνώση της διαθεσιμότητας του νερού οδηγεί στο σωστό σχεδιασμό για τη χρήση του υδατικού πόρου με μεθόδους που δε διαταράσσουν τη δυνατότητα της ανανέωσης και επομένως της διατήρησης του. Εάν π.χ. σχεδιάσουμε μια υδροληψία από ένα ποτάμι μεγαλύτερη από εκείνη που η ροή επιτρέπει, είναι φυσικά ζήτημα χρόνου η εμφάνιση της αδυναμίας υδροδότησης από το συγκεκριμένο ποτάμι. Αντίστοιχα στα υπόγεια νερά παρουσιάζεται το φαινόμενο της δημιουργίας ανισορροπίας είναι περισσότερο έντονο και η καταστροφή του υδάτινου πόρου μακροχρόνια.

Στη συνέχεια θα γίνει μια σύντομη αναφορά στις αρχές που διέπουν την ποιότητα των υπογείων νερών. Παρακάτω θα γίνει μια σύντομη αλλά πιο ειδική αναφορά στον τομέα της ρύπανσης του νερού και πιο συγκεκριμένα στις πηγές ρύπανσης των υπογείων νερών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - Υπόγεια Νερά: Πηγές ρύπανσης

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης των υπογείων νερών είναι:

1.1. Φυσική ρύπανση

Το φυσικό περιβάλλον μέσα από το οποίο κινείται το υπόγειο νερό επηρεάζει την ποιότητά του. Τα νερά έχουν κατά κανόνα περισσότερα ανόργανα στοιχεία από τα επιφανειακά νερά.

Τα υπόγεια νερά δεν περιέχουν συνήθως παθογόνους μικροοργανισμούς λόγω του φιλτραρίσματος που συντελείται στην ακόρεστη ζώνη του εδάφους.

Σε ξηρές περιοχές ο εμπλουτισμός των υπογείων νερών με άλατα είναι περιορισμένος. Σε περιοχές με έντονη εξάτμιση λόγω της ανύψωσης του νερού (τριχοειδή φαινόμενα) έχουμε μεγάλη απόθεση αλάτων στην επιφάνεια με αποτέλεσμα την επιτάχυνση της οξείδωσης των πετρωμάτων που με τη σειρά της ευνοεί τη μεταφορά και διάλυση στο νερό ασβεστίου και μαγνησίου. Συνεπώς έχουμε και αύξηση της σκληρότητας.

Τέλος, συχνό είναι το φαινόμενο σε παράκτιες περιοχές να έχουμε προβλήματα λόγω της διείσδυσης της θάλασσας στα υπόγεια υδροφόρα στρώματα και της εξάπλωσης του φυσικά παγιδευμένου αλμυρού νερού. Η διαδικασία αυτή επιταχύνεται με τις υπεραντλήσεις στις γεωτρήσεις, και οι συνέπειές της στην ποιότητα του εδάφους για καλλιέργειες μπορεί να είναι πολύ σοβαρές. Έντονη και παρατεταμένη διείσδυση αλμυρού νερού σε υδροφορείς και άντληση του νερού αυτού για άρδευση μπορεί να οδηγήσει σε ερημοποίηση της περιοχής.

1.2 Οικιακά απόβλητα

Μια σοβαρή πηγή μόλυνσης των υπογείων νερών είναι η υπόγεια διάθεση οικιακών υγρών αποβλήτων στους ατομικούς βόθρους. Τα πιο κοινά συστήματα διάθεσης των οικιακών αποβλήτων είναι ο συνδυασμός των σηπτικών δεξαμενών για την κατακράτηση και το χώνεμα των στερεών και οι απορροφητικοί τάφροι βαθιάς διήθησης.

Η ταφή των στερεών αποβλήτων (χωματερές) μπορεί να προκαλέσει ρύπανση με πολύ σοβαρές συνέπειες στο οικοσύστημα λόγω της έκπλυσης που προκαλεί το νερό που διέρχεται από τη μάζα των σκουπιδιών. Το νερό έκπλυσης είναι πλούσιο σε

νιτρικά ιόντα, χλωρίοντα, αμμωνιακά ιόντα, σίδηρο, μόλυβδο, χαλκό, νάτριο, αμμωνία και μια ποικιλία οργανικών ουσιών, πολλές από τις οποίες είναι πολύ τοξικοί ρύποι.

1.3 Βιομηχανικές πηγές

Οι βιομηχανίες παράγουν μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων μέσα από τις διαδικασίες παραγωγής, επεξεργασίας και ψύξης. Οι βιομηχανίες χημικών και παρόμοιων προϊόντων παράγουν απόβλητα αρκετά πιο επικίνδυνα από αυτά των άλλων βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Κυριότερο πρόβλημα που δημιουργείται είναι οι αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο νερό.

1.4 Γεωργικές πηγές

Ένα μέρος της βροχόπτωσης ή του νερού άρδευσης που εφαρμόζεται στα εδάφη διηθείται μέσω του επιφανειακού εδάφους μεταφέροντας στη μάζα του διαλυμένες ουσίες.

Επιπλέον, στοιχεία λιπασμάτων μπορούν να μεταφερθούν και να μετακινηθούν προς το υπόγειο νερό που βρίσκεται κάτω από καλλιεργούμενες εκτάσεις. Το μεγαλύτερο πρόβλημα ρύπανσης των υπογείων νερών είναι η συνεχής αύξηση των νιτρικών ιόντων σε αυτό (νιτρορύπανση). Επειδή τα αζωτούχα λιπάσματα είναι εκείνα που επιβαρύνουν τα υπόγεια νερά, είναι αναγκαίο, κατά τη χρήση τους να λαμβάνεται μέριμνα ώστε να ελέγχονται οι ποσότητες νιτρικών που προστίθενται στο έδαφος καθώς και ο τρόπος και ο χρόνος εφαρμογής τους. Με τη χρήση κατάλληλων μεθόδων μπορεί να αυξηθεί η αποτελεσματικότητα της αζωτούχου λίπανσης και να μειωθεί η ποσότητα των νιτρικών που χάνεται από το έδαφος στα υπόγεια νερά.

Τα αζωτούχα λιπάσματα είναι πολύ διαλυτά στο νερό και τα νιτρικά ιόντα είναι πολύ ευκίνητα στο έδαφος, σε αντίθεση με τα φωσφορικά ή το κάλιο, τα οποία είναι δυσκίνητα και μπορεί να μετακινηθούν εύκολα μόνο όταν το έδαφος είναι πλούσιο σε οργανική ουσία ή είναι ελαφριάς μηχανικής σύστασης. Εφ' όσον τα νιτρικά είναι ευκίνητα, είναι αντιληπτό ότι εύκολα μπορούν να εκπλυθούν με το νερό και να μεταφερθούν στα κατώτερα στρώματα. Η έκπλυση των νιτρικών από το έδαφος προς τους υπόγειους υδάτινους πόρους προκαλεί τη ρύπανσή τους με κίνδυνο να καταστεί το νερό ακατάλληλο για ύδρευση. Σύμφωνα δε με τις σχετικές Οδηγίες της (Ευρωπαϊκής

Ένωσης) το πόσιμο νερό δεν πρέπει να έχει νιτρικά περισσότερα από 50 mg/L γιατί αλλιώς θεωρείται ακατάλληλο.

Η ποσότητα του νιτρικού αζώτου που χάνεται προς τα υπόγεια ή επιφανειακά νερά εξαρτάται από τις βροχοπτώσεις και την άρδευση, την κλίση του εδάφους, τη μηχανική σύσταση, τη διηθητικότητα, το βαθμό φυτοκάλυψης καθώς και από το σύστημα διαχείρισης των καλλιεργειών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Ισχύουσα νομοθεσία σχετικά με την ποιότητα του νερού

Στη χώρα μας ο χαρακτηρισμός της ποιότητας των πόσιμων υδάτων καθορίζεται με την Κοινή Υπουργική Απόφαση, με αριθμό Υ2/2600/2001 (ΦΕΚ 892/Β/11-07-2001) «για την ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» σε συμμόρφωση προς την Οδηγία του 98/83 του Συμβουλίου των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν την Κοινή Υπουργική Απόφαση Υ2/2600/2001 θα πραγματοποιηθεί σύγκριση με τις αναλύσεις των νερών στο μοναστήρι της Αγίας Κυριακής, ώστε να διαπιστωθεί κατά πόσον τα ύδατα μπορούν να χαρακτηριστούν πόσιμα.

2.1. Κανονισμοί της οδηγίας 98/83 για την ποιότητα του πόσιμου νερού.

Η Ευρωπαϊκή οδηγία 98/83 και κατ' επέκταση η ΚΥΑ Υ2/2600/2001 αφορά την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης και σαν στόχο έχει

■ Την προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στην ρύπανση και μόλυνση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, μέσω της εξασφάλισης ότι είναι υγιεινό και καθαρό.

Στον πίνακα 2.1 αναφέρονται τα όρια που ορίζει η νομοθεσία για τη συγκέντρωση βακτηρίων στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης.

Μικροβιακή παράμετρος	Μονάδα έκφρασης αποτελεσμάτων	Παραμετρική τιμή
Escherichia coli (E.coli)	αποικίες /100 ml	0
Ολικά κολοβακτηρίδια	αποικίες /100 ml (μέθοδος μεμβρανών 37° C)	0
Κοπρανώδη κολοβακτηρίδια	αποικίες /100 ml (μέθοδος μεμβρανών 44° C)	0
Εντερόκοκκοι	αποικίες /100 ml	0

Πίνακας 2.1 Μικροβιολογικές παράμετροι στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης σύμφωνα με την Οδηγία 98/83

Πίνακας 2.2. Όρια ποιότητας πόσιμου νερού

A/a	Παράμετρος	Έκφραση των αποτελεσμάτων	Ενδεικτικό επίπεδο	Ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση	Παρατηρήσεις
1	Θερμοκρασία	°C	12	25	
	συγκέντρωση σε ιόντα				
2	υδρογόνου	μονάδα pH	6,5<pH<9,5	9,5	
3	Αγωγιμότητα	μS/cm, 20°C	400	2500	Σε αντιστοιχία με τη συγκέντρωση μεταλλοιδόντων στο δείγμα
4	Χλώριο	mg/L Cl ⁻	25	250	
5	Θειικά Ιόντα	mg/L SO ₄ ²⁻	25	250	
6	Πυρίτιο	mg/L SiO ₂			
7	Ασβέστιο	mg/L Ca ²⁺	100		
8	Μαγνήσιο	mg/L Mg ²⁺	30	50	
9	Νάτριο	mg/L Na ⁺	20	200	
10	Κάλιο	mg/L K ⁺	10	12	
11	Αργίλιο	mg/L Al ³⁺	0,05	0,2	
12	Ολική Σκληρότητα	mg/L Ca ²⁺	30 (ή 150 mg/l CaCO ₃)		Αναφέρεται σε νερά που έχουν υποστεί αποσκλήρυνση
13	Ξηρό υπόλειμμα	mg/L 180°C		1500	
14	Διαλυμένο οξυγόνο	% O ₂ κορεσμού			Τιμή κορεσμού >75% εκτός
15	Ελεύθερο διοξείδιο του άνθρακα	mg/L CO ₂			
16	Νιτρικά	mg/L NO ₃ ⁻	25	50	
17	Νιτρώδη	mg/L NO ₂ ⁻		0,5	
18	Αμμώνιο	mg/L NH ₄ ⁺	0,05	0,5	
19	Αζωτο	mg/L N		1	
20	Σίδηρος	mg/L Fe	50	200	
21	Μαγγάνιο	mg/L Mn	20	50	
22	Χαλκός	mg/L Cu	2000		
23	Ψευδάργυρος	mg/L Zn	100		
24	Φώσφορος	mg/L P ₂ O ₅	400	5000	
25	Φθόριο	mg/l F ⁻ 8-12°C 25-30 °C		1500 700	
26	Χλώριο υπολειμματικό	μg/l Cl ⁻			
27	Αργυρος	μg/l Ag		10	

2.2. Η οδηγία 2000/60/EC και η εναρμόνιση της Ελληνικής νομοθεσίας

Η Ευρωπαϊκή Οδηγία 2000/60 για τη Διαχείριση των Υδάτων εκδόθηκε στις 23 Οκτωβρίου 2000 ως αποτέλεσμα της διαπιστωμένης ανάγκης για σφαιρική αντιμετώπιση της πολιτικής του νερού στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η συγκεκριμένη Οδηγία παρουσιάζει πολλά κοινά σημεία με τα συστήματα διαχείρισης των υδατικών πόρων που εφαρμόζονται σήμερα στις ΗΠΑ, την Αυστραλία, τη Νέα Ζηλανδία καθώς και μεγάλα τμήματα της Αφρικής και της Ασίας. Οι βασικοί στόχοι της Οδηγίας είναι:

- προστασία και αναβάθμιση των υδατικών οικοσυστημάτων και των υδροβιότοπων καθώς και των χερσαίων οικοσυστημάτων σε σχέση με τις ανάγκες τους σε νερό
- προώθηση της βιώσιμης διαχείρισης του ύδατος μέσω μακροπρόθεσμης προστασίας των διαθέσιμων πόρων
- βελτίωση του υδάτινου περιβάλλοντος μέσω κατάλληλων μέτρων ελέγχου
- σταδιακή μείωση της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων
- αντιμετώπιση των επιπτώσεων πλημμύρων και ξηρασιών

Σύμφωνα με την οδηγία, η ποιότητα του νερού πρέπει να ελέγχεται, μέσω αξιόπιστων συστημάτων παρακολούθησης και με σταθερή συχνότητα μετρήσεων. Απαιτείται ο καθορισμός ειδικών χημικών και βιολογικών μεθόδων και η χρήση κατάλληλων δεικτών. Τα υπάρχοντα δίκτυα μετρήσεων, αν και αρκετά πυκνά σε μερικές περιοχές, είναι κατανεμημένα ανομοιόμορφα και μετρούν λίγες και διαφορετικές μεταβλητές, ανάλογα με τη σκοπιμότητα του κάθε δικτύου. Η συνέχεια των χρονοσειρών διακόπτεται συχνά, διότι δεν υπάρχουν εξασφαλισμένη χρηματοδότηση, συντήρηση και εξειδικευμένο προσωπικό. Κατά συνέπεια, η ποιότητα της παραγόμενης πληροφορίας είναι μειωμένη, ενώ η αδυναμία ελέγχου των μεθόδων και πρωτοκόλλων δειγματοληψίας δημιουργεί αμφιβολίες για την αξιοπιστία της. Η κατάσταση επιβαρύνεται από την διαδεδομένη πρακτική πολλών φορέων να μην χορηγούν τα αναλυτικά στοιχεία που διαθέτουν, ιδίως όταν αυτά έχουν συλλεγεί στα πλαίσια μελετών ή ερευνητικών προγραμμάτων. Η διόρθωση των ανωτέρω αδυναμιών, η οργάνωση κατάλληλων δικτύων ανά υδατική λεκάνη και η εξασφάλιση της μονιμότητας των μετρήσεων συνιστούν ένα πρόγραμμα εξαιρετικά φιλόδοξο, που η υλοποίησή του θα απαιτήσει μεγάλα κονδύλια, πολύ χρόνο και οδυνηρή αναδιάρθρωση αρμοδιοτήτων.

Η εφαρμογή της Οδηγίας προγραμματίζεται να ολοκληρωθεί σε 15 έτη (2015). Ωστόσο τα πρώτα τέσσερα χρόνια (μέχρι το 2004) αποτέλεσαν μια καθοριστική περίοδο καθώς στο διάστημα αυτό θα έπρεπε να έχουν ολοκληρωθεί μια σειρά δράσεων, όπως η εναρμόνιση της σχετικής ελληνικής νομοθεσίας με την Οδηγία. Ο καθορισμός φορέων διαχείρισης, ο προσδιορισμός υδρολογικών περιφερειών με αναφορά στις περιβαλλοντικές πιέσεις, ο προσδιορισμός πολιτικής τιμολόγησης του ύδατος, ο καθορισμός ποιοτικών στόχων για το υδάτινο περιβάλλον, κ.α.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

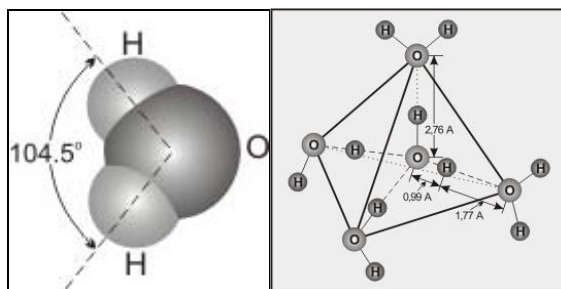
ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΝΕΡΩΝ

3.1 Φυσικές ιδιότητες του νερού

Το νερό είναι μια ουσία άχρωμη, άοσμη, άγευστη και υγρή σε κανονικές συνθήκες. Αποτελεί το 70% του ανθρώπινου σώματος και είναι το απαραίτητο συστατικό για τη λειτουργία των κυττάρων, συμμετέχοντας σε όλες τις βιοχημικές διεργασίες. Τα φυτά από το νερό αποσπούν το υδρογόνο για τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης.

Κάθε μόριο νερού αποτελείται από δύο άτομα υδρογόνου και ένα άτομο οξυγόνου. Το νερό στην πραγματικότητα είναι μίγμα μορίων νερού με διαφορετικό μοριακό βάρος. Τα τρία ισότοπα του υδρογόνου (^1H , ^2H , ^3H) και τα τρία ισότοπα του οξυγόνου (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O) δημιουργούν 18 πιθανούς συνδυασμούς ισotόπων νερού. Ο χημικός δεσμός που συγκρατεί το μόριο είναι ομοιοπολικός, δηλαδή κάθε άτομο υδρογόνου μοιράζεται το ελεύθερο ηλεκτρόνιό του με τα ηλεκτρόνια της στοιβάδας σθένους του οξυγόνου. Η γωνία μεταξύ δύο δεσμών είναι $104,5^\circ$ και η απόσταση του δεσμού O-H ανέρχεται σε $0,96 \text{ \AA}$ (Σχ. 3.1). Παρ' όλο που το μόριο του νερού είναι ηλεκτρικά ουδέτερο, συμπεριφέρεται σαν δίπολο λόγω ασύμμετρης κατανομής των φορτίων.

Η πολικότητα που εμφανίζει το μόριο του νερού είναι πολύ σημαντική ιδιότητα και υπεύθυνη για πολλές ιδιότητες του νερού, καθώς και τον τρόπο που αντιδρά με το περιβάλλον. Το μόριο του νερού είναι κατάλληλο να σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου και εμφανίζει υψηλή διηλεκτρική σταθερά, που είναι ίση περίπου με 81. Η διπολική ροπή έχει διεύθυνση κάθετη στην ευθεία που ενώνει τα δύο υδρογόνα με σημείο εφαρμογής το οξυγόνο.



Σχήμα 3.1: Το μόριο του νερού και σύνδεση μορίων του με δεσμούς υδρογόνου.

Μια άλλη χαρακτηριστική ιδιότητα του νερού είναι η μεγάλη **διαλυτική του ικανότητα**, που οφείλεται στη μεγάλη διηλεκτρική σταθερά του, καθώς και στην πολικότητα των μορίων του. Έτσι το νερό είναι ένας καλός διαλύτης των ηλεκτρολυτών και των οργανικών ενώσεων με δεσμό υδρογόνου και κακός διαλύτης των μη πολικών ενώσεων. Διαλύει μια μεγάλη ποικιλία συστατικών από απλά άλατα μέχρι ορυκτά και πετρώματα. Παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στη χημική αποσάθρωση των πετρωμάτων όπου, μαζί με φυσικές και βιολογικές διεργασίες συμβάλλει στο σχηματισμό εδαφών.

Το νερό είναι η μοναδική από τις συνηθισμένες ενώσεις που στη στερεή μορφή του (πάγος) είναι ελαφρύτερη από την υγρή (πυκνότητα πάγου σε 0 °C ίση με 0,91659 kg/L και πυκνότητα υγρού σε 0°C ίση με 0,99980 kg/L), με αποτέλεσμα την επίπλευση των πάγων και τη διατήρηση της υδρόβιας πανίδας. Η πυκνότητα του νερού επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, την ατμοσφαιρική πίεση και την παρουσία διαφόρων ουσιών (άλατα, οργανικά υπολείμματα κ.ά). Η θερμότητα εξάερωσης είναι 9720 cal/mol και αντιστοιχεί στην ενέργεια για να σπάσουν οι δεσμοί υδρογόνου. Η θερμοκρασία πήξης (0 °C) ελαττώνεται και η θερμοκρασία βρασμού (100 °C σε 1 atm) αυξάνεται αν το νερό περιέχει διαλυμένα συστατικά. Επιπλέον, το μόριο του νερού εμφανίζει μεγάλη επιφανειακή τάση.

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

3.2 Χαρακτηριστικά ποιότητας νερού και μεθοδολογία προσδιορισμού

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται τα χαρακτηριστικά ποιότητας του νερού και δίνεται αναλυτικά η μεθοδολογία προσδιορισμού τους .

Τα φυσικά χαρακτηριστικά που εξετάσαμε ήταν:

1. pH
2. Αγωγιμότητα
3. Θερμοκρασία
4. Ολική σκληρότητα (σε mg CaCO₃ /L)
5. Ολικό ξηρό υπόλειμμα(TS-105° C)

Τα χημικά χαρακτηριστικά που εξετάσαμε ήταν:

6. Ιόντα Χλωρίου (σε mg Cl⁻/L)
7. Ιόντα μαγνησίου (σε mg Mg²⁺/L)
8. Ιόντα ασβεστίου (εκφρασμένα mg Ca⁺⁺/L και mg/L CaCO₃)
9. Νιτρικά ιόντα (σε mg NO₃⁻/L)
10. Φωσφορικά PO₄⁻³ (σε mg/L)
11. Θεϊκά ιόντα (έγινε μια ενδεικτική μέτρηση για να δούμε τα ενδεικτικά επίπεδα στα οποία κυμαίνονται οι συγκεντρώσεις θεϊκών)

Επίσης έγινε μικροβιολογικός έλεγχος:

12. Έλεγχος ολικών κολοβακτηριδίων
13. Έλεγχος κοπρανώδων κολοβακτηριδίων

3.3 Φυσικά χαρακτηριστικά

3.3.1 Αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα εκφράζει την ικανότητα ενός διαλύματος να επιτρέπει την διέλευση του ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτή η ικανότητα εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, την ολική τους συγκέντρωση καθώς και από την θερμοκρασία. Διαλύματα των περισσότερων ανόργανων ενώσεων είναι σχετικά καλοί αγωγοί ενώ αντίθετα οργανικές ουσίες που δεν διύστανται σε υδατικά διαλύματα παρουσιάζουν μικρή αγωγιμότητα.

Ορισμοί-Μονάδες μέτρησης

1. Η αγωγιμότητα ενός υλικού μπορεί να εκφραστεί με το αντίστροφο της αντίστασης, R :

$$G = \frac{1}{R}$$

όπου η αντίσταση μετράται σε Ω και η αγωγιμότητα σε Ω^{-1} (συχνά αναφέρεται σε mho). Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος μετράται με χρήση δύο χημικά αδρανών ηλεκτροδίων. Για να αποφεύγεται η πόλωση μεταξύ των επιφανειών των ηλεκτροδίων η μέτρηση της αγωγιμότητας γίνεται με ένα μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό σήμα.

Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος είναι ανάλογη της επιφάνειας A του ηλεκτροδίου και αντιστρόφως ανάλογη της μεταξύ τους απόστασης l .

$$G = k \cdot \frac{A}{l}$$

Η σταθερά αναλογίας k καλείται «ειδική αγωγιμότητα» και είναι μια χαρακτηριστική ιδιότητα του διαλύματος. Οι μονάδες του k είναι $1/\Omega\text{-cm}$ ή mho/cm ανά εκατοστό. Η συνήθης μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας είναι το $\mu\text{mho/cm}$.

Στο Διεθνές Σύστημα Μονάδων (SI) αντίστοιχο του Ω είναι το Siemens (S) και η ειδική αγωγιμότητα μετράται σε mS/m . $1 \text{ mS/m} = 10 \mu\text{mhos/cm}$, και $1 \mu\text{S/cm} = 10^{-3} \text{ mS/cm}$ ενώ 1 dS/m είναι ίσο με $1 \mu\text{mhos/cm}$.

Η ισοδύναμη αγωγιμότητα Λ ενός δείγματος είναι η αγωγιμότητα ανά μονάδα συγκέντρωσης. Καθώς η συγκέντρωση τείνει στο μηδέν, το Λ τείνει σε μια σταθερά που αναφέρεται σαν Λ_0 . Η ισοδύναμη αγωγιμότητα Λ αποτελεί ποσοτικό δείκτη της συμμετοχής ενός ιόντος στη συνολική αγωγιμότητα του διαλύματος, στο οποίο βρίσκεται. Η τιμή της για κάθε είδος ιόντων σε ένα διάλυμα εκφράζει την αγωγιμότητα διαλύματος που περιέχει ένα γραμμοισοδύναμο από το ιόν αυτό σε κυψελίδα όπου τα ηλεκτρόδια απέχουν 1 cm . Η ισοδύναμη αγωγιμότητα δίνεται από τη σχέση.

$$\Lambda = 0,001k/\text{concentration}$$

Όπου οι μονάδες των Λ , k , και της συγκέντρωσης είναι $\text{mho-cm}^2/\text{ισοδύναμο}$, $\mu\text{mho/cm}$, και ισοδύναμο/L αντίστοιχα.

Μέτρηση αγωγιμότητας

Η μέτρηση της αγωγιμότητας γίνεται με ειδικά όργανα γνωστά ως αγωγιμόμετρα. Τα όργανα αυτά μετρούν την αντίσταση του διαλύματος ή την τάση του εναλλασσομένου ρεύματος. Τα αγωγιμόμετρα συνήθως αποτελούνται από μια πηγή εναλλασσομένου ρεύματος, γέφυρα Wheatstone και ηλεκτρόδιο αγωγιμότητας.

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα σε αντίθεση με την αγωγιμότητα των μετάλλων αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η εξάρτηση της ειδικής αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία επιτάσσει οι μετρήσεις των άγνωστων διαλυμάτων να γίνονται στην ίδια θερμοκρασία με τις μετρήσεις των προτύπων διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται για τη βαθμονόμηση του αγωγιμόμετρου. Επίσης, η παρουσίαση των αποτελεσμάτων πρέπει να συνοδεύεται από τη θερμοκρασία, στην οποία έγιναν οι μετρήσεις για να μπορούν αυτά να έχουν νόημα.

Κατά τη μέτρηση της αγωγιμότητας πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη βάση στα παρακάτω:

1. Πριν από οποιαδήποτε μέτρηση διασφαλίζουμε την ορθότητα λειτουργίας του οργάνου με βαθμονόμηση. Αυτό γίνεται με τη μέτρηση ειδικών προτύπων διαλυμάτων (στο εργαστήριο πραγματοποιήθηκε χρήση προτύπου 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στους 20°C) ελέγχοντας έτσι το κατά πόσον η ένδειξη του οργάνου συμφωνεί με την τιμή της αγωγιμότητας για το συγκεκριμένο πρότυπο σε καθορισμένες πάντα συνθήκες μέτρησης. Αν η ένδειξη του οργάνου βρίσκεται εκτός της τιμής $G \pm$ ανοχή αγωγιμότητας που φέρει το πρότυπο γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου με χρήση σειράς κατάλληλων προτύπων.
2. Ακολούθως μεταφέρεται μία ποσότητα από το δείγμα σε απολύτως καθαρό ποτήρι βρασμού.
3. Πριν την μέτρηση το ηλεκτρόδιο του αγωγιμόμετρου εκπλένεται με απιονισμένο νερό και απομακρύνεται στη συνέχεια η περιττή υγρασία με ελαφρύ τίναγμα.
4. Κατά τη μέτρηση της αγωγιμότητας μαζί με την εισαγωγή του ηλεκτροδίου εισάγεται στο δείγμα και ο αισθητήρας καταγραφής της θερμοκρασίας.

Η ανώτατη παραδεκτή τιμή αγωγιμότητας για το πόσιμο νερό όπως αυτή ορίζεται στο (ΦΕΚ 892/Β/11-07-2001) είναι τα 2.500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ στους 20° C.

3.3.2 pH

Η μέτρηση του pH αποτελεί μια από τις σημαντικότερες και βασικότερες μετρήσεις κατά την εξέταση της ποιότητας του πόσιμου νερού. Σε δεδομένη θερμοκρασία το pH δείχνει πόσο όξινο ή αλκαλικό είναι ένα διάλυμα .

Το pH εκφράζει τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου σε ένα υδατικό διάλυμα και η τιμή του εξαρτάται από τη θερμοκρασία του διαλύματος.

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

Με το pH μετράται η οξύτητα ή η αλκαλικότητα του διαλύματος όμως τιμές pH μικρότερες του 7 δείχνουν μια τάση προς την οξύτητα, ενώ τιμές pH μεγαλύτερες του 7 δείχνουν μια τάση προς την αλκαλικότητα. Το αποσταγμένο νερό έχει pH=7.

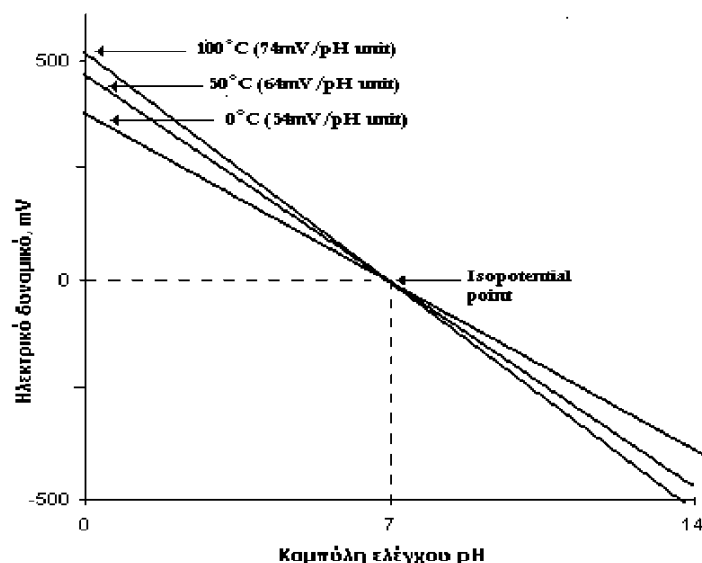
$$pH = -\log_{10} [H^+] = -\log^{-7} = 7$$

Τα περισσότερα φυσικά νερά έχουν pH από 4-9.

Ηλεκτρομετρική μέθοδος προσδιορισμού

Αρχή μεθόδου: Η βασική αρχή του ηλεκτρομετρικού προσδιορισμού του pH βασίζεται στον προσδιορισμό της ενεργότητας των ιόντων υδρογόνου ποτενσιομετρικά, με τη χρήση ενός ηλεκτροδίου αναφοράς και ενός μέτρησης. Τα σύγχρονα ηλεκτρόδια pH περιλαμβάνουν το ηλεκτρόδιο αναφοράς και το ηλεκτρόδιο μέτρησης σε ένα στέλεχος, και ονομάζονται συνδυασμένα ηλεκτρόδια.

Το pH προκύπτει από την ηλεκτρεγερτική δύναμη (διαφορά δυναμικού) που δημιουργείται ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια και επηρεάζεται από τη θερμοκρασία, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 3.1.



Διάγραμμα 3.1 Απόκριση τυπικού ηλεκτροδίου pH συναρτήσει της θερμοκρασίας [12].

Μέτρηση pH

Κατά την διαδικασία μέτρησης του pH ακολουθούμε την ίδια διαδικασία όπως και στη μέτρηση της αγωγιμότητας.

Κατά τη μέτρηση του pH πρέπει να δίνουμε ιδιαίτερη βάση στα παρακάτω:

1. Πριν από οποιαδήποτε μέτρηση διασφαλίζουμε την ορθότητα των μετρήσεων του οργάνου με βαθμονόμηση. Αυτό γίνεται με τη μέτρηση ειδικών προτύπων διαλυμάτων (στο εργαστήριο κάναμε χρήση προτύπων 4.01 και 7.00 στους 20°C της κλίμακας του pH) ελέγχοντας έτσι το κατά πόσον η ένδειξη του οργάνου συμφωνεί με την τιμή pH του προτύπου σε καθορισμένες πάντα συνθήκες μέτρησης. Αν η ένδειξη του οργάνου βρίσκεται εκτός της τιμής pH που φέρουν τα πρότυπα, γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου με βάση τα καθορισμένα πρότυπα που φέρει στο λογισμικό το συγκεκριμένο όργανο.
2. Μεταφέρουμε μία ποσότητα από το δείγμα σε απολύτως καθαρό ποτήρι βρασμού.
3. Το ηλεκτρόδιο υάλου πριν την εισαγωγή του στο δείγμα εκπλύνεται με απιονισμένο νερό και απομακρύνεται στη συνέχεια η περιττή υγρασία με ελαφρύ τίναγμα του οργάνου.
4. Κατά τη μέτρηση του pH μαζί με το ηλεκτρόδιο υάλου εισάγεται στο δείγμα και ο αισθητήρας θερμοκρασίας. Έτσι το όργανο κάνει τις απαραίτητες διορθώσεις

σύμφωνα με την θερμοκρασία που επηρεάζει την μέτρηση του pH όπως δείχνει το σχήμα 3.1.

Παρεμποδίσσεις:

Το ηλεκτρόδιο υάλου δεν επηρεάζεται από το χρώμα, τη θολερότητα, τα κολλοειδή διαλύματα και τις οξειδωτικές ουσίες που υπάρχουν στα διαλύματα. Αντίθετα η επικάλυψη του ηλεκτροδίου με ελαιώδεις ουσίες ή και αιωρούμενα στερεά μπορεί να επηρεάσει την τιμή μέτρησης του pH. Αυτή η επικάλυψη μπο ρεί να απομακρυνθεί με ελαφρό στέγνωμα ή και πλύσιμο του ηλεκτροδίου με απορρυπαντικό και ξέβγαλμα του ηλεκτροδίου με απιονισμένο νερό. Εφόσον απαιτείται γίνεται και επιπρόσθετη έκλυση του ηλεκτροδίου με διάλυμα αραιού υδροχλωρικού οξέος.

3.3.3 Σκληρότητα νερού

Ορισμοί-Μονάδες μέτρησης

Παλαιότερα, η σκληρότητα ύδατος οριζόταν σαν ένα μέτρο της ικανότητάς του να κόβει τον αφρό του σαπουνιού. Ο αφρός «κόβει» κυρίως από τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου. Ολική σκληρότητα ορίζουμε το άθροισμα των συγκεντρώσεων ασβεστίου και μαγνησίου μαζί εκφρασμένες σε mg/L ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3). Η πόση μέτρου (σε σκληρότητα) νερού δεν φαίνεται να ευθύνεται για τη συσσώρευση πετρών στα νεφρά.

Τα επιφανειακά νερά έχουν συνήθως χαμηλή σκληρότητα, ενώ τα υπόγεια, που έρχονται σε μεγαλύτερη επαφή με πετρώματα, παρουσιάζουν αρκετά μεγαλύτερη λόγω της μεγαλύτερης διάλυσης των ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου.

Σκληρό θεωρείται το νερό που περιέχει μεγάλες ποσότητες αλάτων, κυρίως του ασβεστίου και του μαγνησίου με ανθρακικά (CO_3^{2-}) ή όξινα ανθρακικά (διττανθρακικά, HCO_3^-) ιόντα ή ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Μέταλλα που συμβάλλουν στην σκληρότητα είναι τα Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} , και HCO_3^- . Η ολική σκληρότητα του νερού μετριέται σε: γερμανικούς βαθμούς (Od) ή σε γαλλικούς βαθμούς (Of) ή σε mg/L CaO ή σε mg/L CaCO_3 , με την αντιστοιχία: **1 Od=10mg/L CaO=17,8 mg/L CaCO_3 =1.78 Of**. Στον πίνακα 3.1 βλέπουμε τη διάκριση του νερού όσον αφορά τη σκληρότητα του με βάση την κλίμακα γερμανικών βαθμών.

Πίνακας 3.1 Χαρακτηρισμός του νερού με βάση τη σκληρότητα.

<u>Κλίμακα Γερμανικών βαθμών (Od)</u>
0-4 πολύ μαλακό
4-8 μαλακό
8-12 μετρίως σκληρό
12-18 αρκετά σκληρό
18-30 σκληρό
<u>>30 πολύ σκληρό</u>

Όταν αναφερόμαστε στη σκληρότητα τη διακρίνουμε σε ολική, ανθρακική, και μη ανθρακική. Η ολική σκληρότητα έχει αριθμητική τιμή, ίση με το άθροισμα της ανθρακικής και μη ανθρακικής σκληρότητας.

Η ανθρακική σκληρότητα αντιστοιχεί στην παροδική σκληρότητα και η μη ανθρακική στη μόνιμη ή παραμένουσα σκληρότητα. Η παροδική σκληρότητα οφείλεται στην ύπαρξη διττανθρακικών ιόντων στο νερό, τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν με βρασμό σύμφωνα με τη γενική εξίσωση:

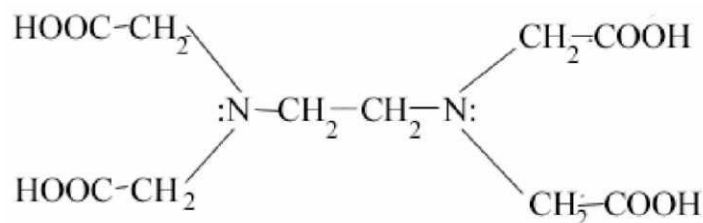


Η μόνιμη σκληρότητα οφείλεται στην ύπαρξη των ιόντων Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} . Η σκληρότητα αυτή δε μειώνεται με βρασμό του νερού.

Όταν η σκληρότητα αριθμητικά είναι ίση ή και μικρότερη της διττανθρακικής αλκαλικότητας όλη η σκληρότητα χαρακτηρίζεται σαν ανθρακική ενώ η μη ανθρακική δεν συμμετέχει.

Συμπλοκομετρική Ογκομετρική Μέθοδος προσδιορισμού της σκληρότητας με EDTA

Το αιθυλενοδιάμινο-τετραοξικό οξύ (EDTA) και τα άλατα του αποτελούν διαλυτές ενώσεις στο νερό. Ο συντακτικός τύπος του EDTA παρουσιάζεται στο σχήμα 3.2.



Σχήμα 3.2. Συντακτικός τύπος του αιθυλενοδιάμινο-τετραοξικού οξέος (EDTA).

Με το σύμβολο του EDTA υποδηλώνονται όχι μόνο τα αδιάστατα μόρια του οξέος αλλά και τα ανιόντα που προκύπτουν από τον ιονισμό του. Το τετρασθενές ανιόν του EDTA, Y^{4-} δρα ως εξασχιδής υποκαταστάτης. Η σύνδεση του Y^{4-} με ένα μεταλλοϊόν γίνεται με τα δύο άτομα αζώτου και τα τέσσερα καρβοξυλικά οξυγόνα, τα οποία διαθέτουν από ένα αδέσμευτο ζεύγος ηλεκτρονίων το καθένα, και τα οποία συνεισφέρουν για τον σχηματισμό δοτικών ομοιοπολικών δεσμών.

Η σχεδόν κατά αποκλειστικότητα χρησιμοποίηση του EDTA στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις οφείλεται στα ειδικά πλεονεκτήματα αυτού έναντι των άλλων αμινοπολυκαρβονικών οξέων, (τα οποία συνήθως χρησιμοποιούνται σε ειδικές περιπτώσεις). Τα κυριότερα πλεονεκτήματα του EDTA είναι:

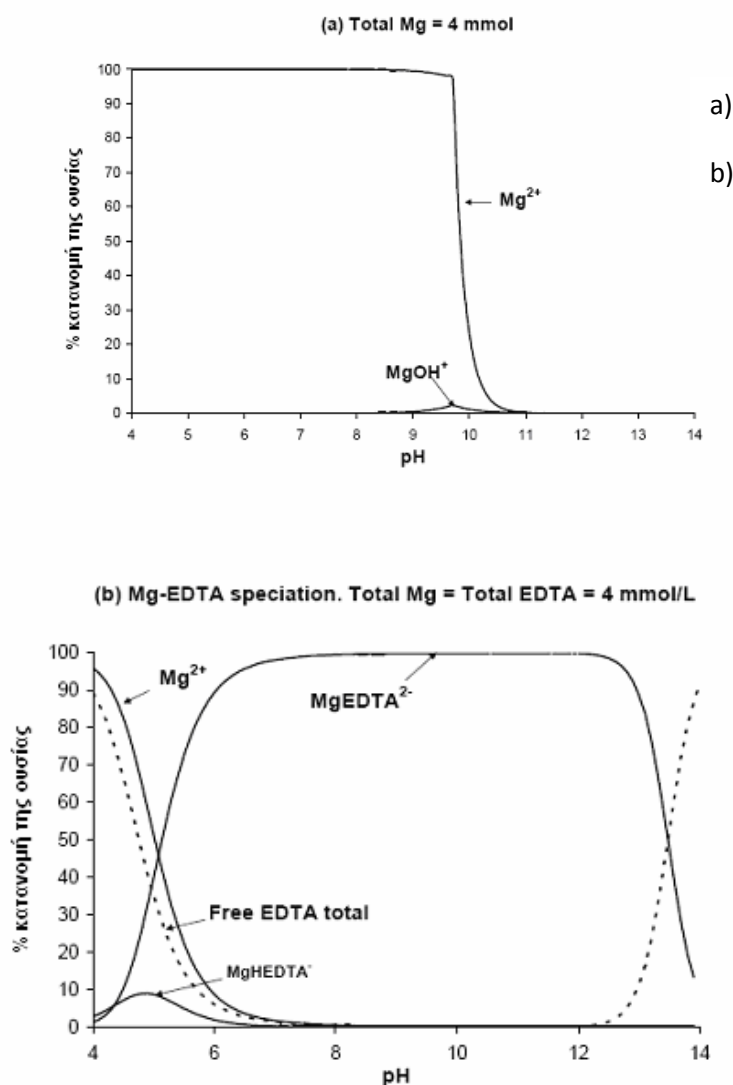
1. Το τετρασθενές ανιόν του EDTA, Y^{4-} , σχηματίζει πολύ σταθερά σύμπλοκα με τα περισσότερα μεταλλοϊόντα σε αναλογία 1:1. Μάλιστα πολλά από τα σύμπλοκα είναι τόσο σταθερά, ώστε δεν παρουσιάζουν τις χαρακτηριστικές αντιδράσεις των απλών κατιόντων.
2. Επειδή οι τιμές των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων μετάλλου-EDTA (M-EDTA) κυμαίνονται μεταξύ ευρύτατων ορίων για τα διάφορα μεταλλοϊόντα, είναι δυνατόν να επιτευχθεί κάποια εκλεκτικότητα με έλεγχο του pH, στο οποίο εκτελείται η ογκομέτρηση. Έτσι τα μεταλλοϊόντα κατατάσσονται σε τρεις ομάδες ανάλογα τις τιμές των σταθερών σχηματισμού των συμπλόκων τους με EDTA.

- Τα μεταλλοϊόντα της πρώτης ομάδας που μπορούν να ογκομετρηθούν σε όξινα διαλύματα (pH 1-4) είναι:
- Τα μεταλλοϊόντα της δεύτερης ομάδας που μπορούν να ογκομετρηθούν σε ασθενώς όξινα έως και ουδέτερα διαλύματα (pH 4-7),

- Τα μεταλλοϊόντα της τρίτης ομάδας που συμπλοκοποιούνται σε αλκαλικό περιβάλλον (pH 8-11),

3. Όλα τα σύμπλοκα ιόντα του EDTA με μεταλλοϊόντα είναι ευδιάλυτα και, ως εκ τούτου, δεν προκύπτουν σφάλματα εξαιτίας συγκαθιζήσεως.

Στο σχήμα 3.3 παρουσιάζονται τα δύο διαγράμματα κατανομής των ιόντων Mg^{2+} και των ενώσεων Mg/EDTA σαν συνάρτηση του pH. Στην πρώτη περίπτωση απουσιάζει το EDTA ενώ στην δεύτερη περίπτωση βλέπουμε τη κατανομή παρουσίας 4 mmol/L EDTA.



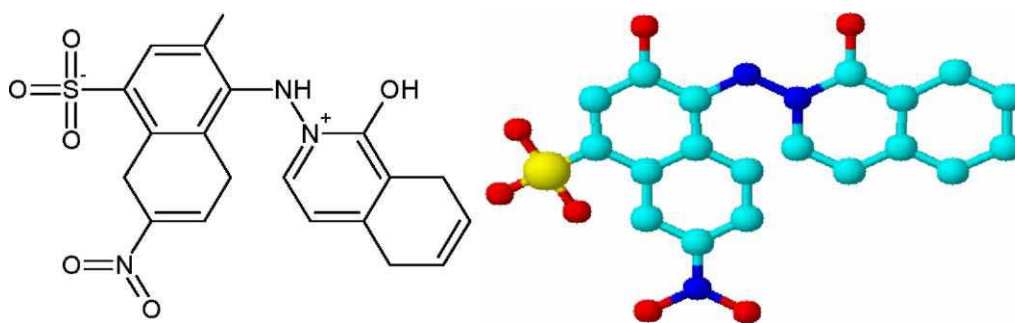
Σχήμα 3.3: Κατανομή Mg^{2+} και ενώσεων Mg/EDTA σαν συνάρτηση του pH σε ένα διάλυμα που περιέχει (a) 4 mmol Mg, (b) 4 mmol Mg και 4 mmol EDTA.

Παρατηρούμε πως ο σχηματισμός του μαγνησιακού άλατος EDTA MgEDTA^{2-} εμποδίζει το σχηματισμό του δυσδιάλυτου $(\text{MgOH})_{2(s)}$ στην περιοχή $\text{pH}=10$.

Επιλέγουμε η ανάλυση να γίνεται στην περιοχή αυτή του pH ($\text{pH}=10\pm 0,1$) σαν συμβιβασμό μεταξύ της ιδιότητας των συμπλόκων του EDTA να γίνονται πιο σταθερά με την αύξηση του pH και της ανάγκης να εμποδίσουμε την καθίζηση των μεταλλοίωντων (Ca^{+2} και Mg^{+2}), τα οποία και θέλουμε να προσδιορίσουμε.

4. Διατίθεται στο εμπόριο σε ικανοποιητικό βαθμό καθαρότητας και σε προσιτή τιμή ενώ δίνει ευδιάκριτα τελικά σημεία ογκομετρήσεως. Το τελικό σημείο στις συμπλοκομετρικές ογκομετρήσεις δίδεται κυρίως με τη χρήση μεταλλοχρωμικών δεικτών.

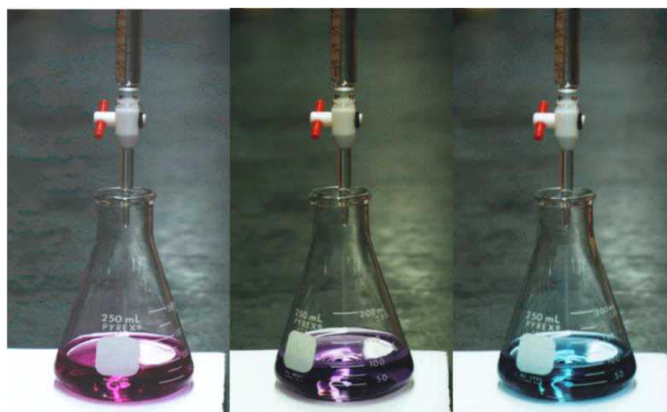
Οι μεταλλοχρωμικοί δείκτες είναι οργανικές ενώσεις, που σχηματίζουν χημικά σύμπλοκα με τα μεταλλοϊόντα, τα οποία έχουν διαφορετικό χρώμα από το χρώμα του ελεύθερου δείκτη. Για να είναι αποτελεσματικοί οι μεταλλοχρωμικοί δείκτες στον προσδιορισμό του τελικού σημείου της ογκομέτρησης πρέπει οι σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων τους με τα υπό προσδιορισμό μεταλλικά ιόντα να είναι πολύ μικρότερες από τις αντίστοιχες σταθερές σχηματισμού των συμπλόκων των ιόντων με το EDTA. Για τον προσδιορισμό της ολικής σκληρότητας στο εργαστήριο έγινε χρήση δείκτη Eriochrome Black T (εικόνα 2).



Εικόνα 2. Το μέλαν εριόχρωμα T (Eriochrome Black T) ($\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_7\text{S}_1$)

Όταν μια συγκεκριμένη ποσότητα δείκτη όπως το Eriochrome Black T προστεθεί σε ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει $\text{Ca}^{+2} + \text{Mg}^{+2}$ σε αλκαλικό pH ($\text{pH}=10\pm 0,1$), το διάλυμα χρωματίζεται κόκκινο, το οποίο είναι το χρώμα του μεταλλοχρωμικού δείκτη Eriochrome Black T όταν είναι συμπλοκοποιημένος με

μέταλλα. Τη σταθεροποίηση του pH στο 10 την επιτυγχάνουμε με χρήση ρυθμιστικού διαλύματος αμμωνίας-χλωριούχου αμμωνίου ($\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$) 10%. Όταν το EDTA προστεθεί ογκομετρικά μέσω πρότυπου διαλύματος 0,01M, συμπλοκοποιούνται και το Ca και το Mg και όταν όλα τα κατιόντα συμπλοκοποιηθούν το διάλυμα γίνεται μπλε, (το χρώμα του ελεύθερου δείκτη). Οι διαδοχικές αλλαγές χρώματος του δείκτη Eriochrome Black T παρουσιάζονται στην εικόνα 3.



Εικόνα 3. Διαδοχικές αλλαγές χρώματος του δείκτη Eriochrome Black T κατά την ογκομέτρηση μεταλλοίωντων με δ/μα EDTA.

Υπολογισμοί

Η ολική σκληρότητα σε ισοδύναμο CaCO_3 ($\text{mg CaCO}_3/\text{L}$) υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο:

$$\text{CaCO}_3 \text{ mg/L} = \frac{A \cdot B}{\text{mL}_{\text{δείγματος}}} \cdot 10^3 \quad (\text{εξίσωση 1})$$

Όπου:

A, mL πρότυπου διαλύματος EDTA 0,01 M που καταναλώθηκαν κατά την τιτλοδότηση
B, mg CaCO_3 που αντιστοιχούν σε 1,00 mL πρότυπου διαλύματος EDTA.

Διαδικασία προσδιορισμού του συντελεστή B

Ο συντελεστής B ουσιαστικά αντιστοιχίζει στο πρότυπο διάλυμα EDTA μια συγκέντρωση CaCO_3 σε mg/L και στην πραγματικότητα μπορεί να διορθώσει τυχόν απόκλιση της ονομαστικής συγκέντρωσης του διαλύματος EDTA από την πραγματική. Για αυτό ο συντελεστής B πρέπει να προσδιορίζεται κάθε φορά που παρασκευάζουμε

καινούργιο πρότυπο διάλυμα EDTA, ή ακόμη και αν το διάλυμα EDTA έχει τιτλοδοτηθεί, επαναλαμβάνεται η διαδικασία αν αυτό έχει αποθηκευτεί για μεγάλο χρονικό διάστημα.

Παρασκευάζουμε πρότυπο διάλυμα 1,0 mg/ml CaCO_3 με χρήση 0,500 gr CaCO_3 (ξηραμένο για 2,5 ώρες στους 105°C) και διάλυση του σε 0,50 L απιονισμένο νερό. Στη συνέχεια το βράζουμε για να απομακρυνθεί το CO_2 και αφού κρυώσει προσθέτουμε λίγες σταγόνες δείκτη ερυθρό του μεθυλίου και συμπληρώνουμε απιονισμένο νερό έως τα 500 mL για να αναπληρώσουμε την ποσότητα νερού που εξατμίστηκε κατά το βρασμό. Το πρότυπο αυτό διάλυμα χρησιμοποιείται για την παρασκευή δύο άλλων προτύπων διαλυμάτων με συγκεντρώσεις 0,5 mg/mL και 0,1 mg/mL.

Τα πρότυπα αρχικά έχουν βαθύ κόκκινο χρώμα. Στη συνέχεια με τη μεταβολή του pH στο 10 (προσθήκη αμμωνίας) χρωματίζεται πορτοκαλί ενώ κατά το πέρας της ογκομέτρησης γίνονται μπλε σκούρο.

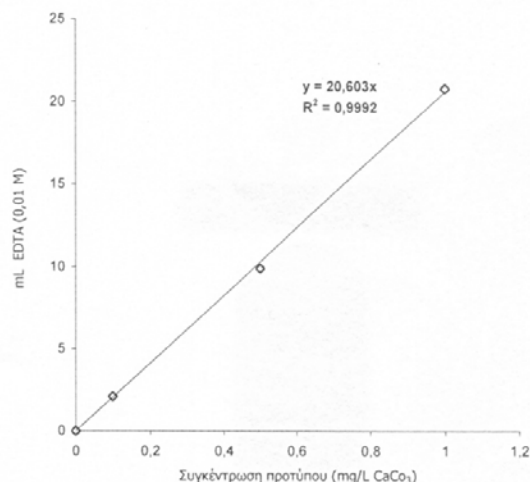
Στη συνέχεια κάνουμε ογκομέτρηση στα τρία προαναφερθέντα πρότυπα όπως ακριβώς και στα δείγματα νερού. Τελικά με χάραξη καμπύλης αναφοράς (mg/L CaCO_3 – mg) πρότυπου διαλύματος EDTA 0,01M) προκύπτει ο συντελεστής B:

$$B = k / \text{mL Προτύπου}$$

Όπου k: κλίση της ευθείας που προκύπτει

Πίνακας 3.2 Πίνακας τιμών καμπύλης ογκομέτρησης πρότυπου διαλύματος ανθρακικού ασβεστίου με 0,01M διάλυμα EDTA.

Συγκέντρωση προτύπου διαλύματος ανθρακικού ασβεστίου (mg/L)	mL προτύπου διαλύματος EDTA (0,01M)
0,1	2,1
0,5	9,9
1	20,8



Σχήμα 3.6. Καμπύλη ογκομέτρησης προτύπου διαλύματος ανθρακικού ασβεστίου με διάλυμα 0,01 M EDTA.

Υπολογισμοί

Στους προσδιορισμούς που πραγματοποιήθηκαν κατά την εκπόνηση αυτής της εργασίας, ο συντελεστής B υπολογίσθηκε σε $B=1,025$, όπως προκύπτει από τις τιμές του πίνακα 3.2 και διαγράμματος 3.6.

Παρατηρήσεις

- Ο θεωρητικός συντελεστής B για συμπλοκομετρικό διάλυμα EDTA 0.01 M είναι $B=1$, δηλαδή 1 mL EDTA συμπλοκοποιεί 1 mg CaCO₃ (ή αντίστοιχα 0,4008 mg Ca⁺). Η απόκλιση της πειραματικής τιμής του συντελεστή B από την θεωρητική, οφείλεται κατά μεγάλη πιθανότητα σε απόκλιση της πραγματικής συγκέντρωσης του διαλύματος EDTA από την θεωρητική (0,01 M). Έτσι για τη μείωση του ποσοστού σφάλματος (σφάλμα τιτλομετρικής ανάλυσης), είναι απαραίτητο να χαράσσεται η καμπύλη προσδιορισμού του συντελεστή B τουλάχιστον όταν έχουμε παρασκευάσει νέο διάλυμα EDTA .
- Τα ιόντα μαγνησίου, Mg²⁺, απαιτείται να είναι παρόντα στο διάλυμα για την επίτευξη ενός σαφούς σημείου αλλαγής χρώματος. Σε αντίθετη περίπτωση η αλλαγή χρώματος δεν είναι σαφής και το σφάλμα που βαρύνει τον προσδιορισμό

αυξάνει. Σε τέτοια περίπτωση προστίθεται, συμπλοκομετρικά ουδέτερο μαγνησιακό άλας EDTA σε ελάχιστη ποσότητα. Αυτό αυξάνει τη συγκέντρωση των ιόντων μαγνησίου επιβάλλει όμως την πραγματοποίηση λευκού προσδιορισμού.

3.3.4 Ολικό στερεό υπόλειμμα (TS) 103-105 °C

Με τον όρο στερεά ή στερεό υπόλειμμα εννοούμε την περιεκτικότητα ενός δείγματος νερού σε σωματίδια.

Οι φυσικοί αποδέκτες δέχονται μεγάλες ποσότητες στερεών, τα οποία προέρχονται κυρίως από τη φυσική αποσάθρωση του εδάφους και των διαφόρων πετρωμάτων καθώς και από τα υγρά απόβλητα. Οι μηχανισμοί που συμβάλλουν στον εμπλουτισμό του νερού σε στερεά είναι:

Απασβέστωση και απόπλυση

Περιλαμβάνει τον μηχανισμό απόπλυσης και διάλυσης του ορυκτού ασβεστίτη (CaCO_3) από τα πετρώματα και τη μεταφορά του στο νερό.

- Ασβεστικό νερό: Προέρχεται από ασβεστιτικούς σχιστόλιθους, έχει χαμηλή συγκέντρωση σε SO_4^{2-} και χαμηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Αποδολομιτοποίηση

Λαμβάνει χώρα σε καρστικούς υδροφόρους ορίζοντες από ασβεστόλιθους και δολομιτικούς ασβεστόλιθους αλλά σε συνδυασμό με γυψούχα πετρώματα.

Το υπόγειο νερό στις περισσότερες περιπτώσεις βρίσκεται σε ισορροπία ως προς τον ασβεστίτη (CaCO_3) και το δολομίτη ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$).

Τα ενδεικτικά μεγέθη των διάφορων κατηγοριών στερεών είναι:

- Αιωρούμενα διαμέτρου 0,1-10 μm .
- Κolloειδή διαμέτρου 1 nm-0,1 μm .
- Διαλυμένα διαμέτρου 0,2 nm. -1 nm.

Επιπτώσεις:

- Σε αρκετές περιπτώσεις μεταφέρουν σε προσροφημένη κατάσταση διάφορες τοξικές ουσίες που είναι δυνατόν να είναι επιβλαβείς για την ανθρώπινη υγεία.

Μέθοδος προσδιορισμού

Η μέθοδος προσδιορισμού περιλαμβάνει το σύνολο των διαλυμένων και μη διαλυμένων (αιωρούμενων) στο νερό ουσιών. Αρχικά μεταφέρεται στο ζυγό στεγνή κωνική φιάλη της οποίας η μάζα προσδιορίζεται με ακρίβεια χιλιοστού του γραμμαρίου (M_1). Ακολούθως μεταφέρεται στη φιάλη ποσότητα δείγματος (80 mL στην πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε στην εργασία αυτή. Γίνεται ζύγιση στο ζυγό της μάζας κωνικής φιάλης + δείγματος (M_2) και ακολούθως μεταφέρεται στο φούρνο για ξήρανση στους 105 °C για 24 ώρες. Στη συνέχεια γίνεται ξανά ζύγιση της φιάλης (M_3). Η ίδια μέθοδος μπορεί να εφαρμοστεί και για ξήρανση σε άλλες θερμοκρασίες. Η αύξηση του βάρους της φιάλης μετά την ξήρανση μας δίνει την εκατοστιαία περιεκτικότητα σε στερεό υπόλειμμα.

Υπολογισμοί

Η εκατοστιαία περιεκτικότητα σε στερεό υπόλειμμα προκύπτει από τη σχέση

$$\% \text{ κ.β στερεό υπόλειμμα (TS)} = \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \cdot 100\%$$

όπου M_3 : Μάζα φιάλης μετά την ξήρανση στους 105° για 24 ώρες
 M_2 : Μάζα φιάλης + δείγματος νερού
 M_1 : Μάζα κενής φιάλης

Ενώ

$$(TS) \text{ στερεό υπόλειμμα σε mg/L} = (TS) \% \text{ κ.β στερεό υπόλειμμα} \cdot 10^4$$

Για τη μείωση του ποσοστού σφάλματος της μεθόδου γίνεται ξήρανση πριν την αρχική ζύγιση M_1 για 1 ώρα της κενής φιάλης και στη συνέχεια τοποθετείται στον ξηραντήρα για να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μέτρηση της μάζας της κενής φιάλης M_1 γίνεται αμέσως μετά την απομάκρυνσή της από τον ξηραντήρα για να μην έχο υμε σφάλμα στη μέτρηση της μάζας από την υγρασία στα τοιχώματά της. Φροντίζουμε η φιάλη να μην είναι θερμή κατά τη ζύγιση καθώς η ανοδική κίνηση του

θερμού αέρα στα εξωτερικά τοιχώματα της φιάλης μπορεί να επηρεάσει τη μέτρησή μας.

Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθείται και κατά την αφαίρεση της φιάλης από τον φούρνο μετά την ξήρανση.

Δεν υπάρχει άμεση επαφή των χεριών ή άλλου μέρους του σώματος με τις φιάλες ξήρανσης γιατί ακόμα και η λιπαρότητα του δέρματος μπορεί να επηρεάσει τη μέτρηση σε μια μέθοδο που στηρίζεται σε μεταβολές ακόμα και σε λίγα χιλιοστά του γραμμαρίου.

Οι μετρήσεις μάζας σε όλα τα στάδια της μεθόδου προσδιορισμού πρέπει απαραίτητα να γίνονται στον ίδιο ζυγό για απαλοιφή ενός πιθανού συστηματικού σφάλματος που βαρύνει το ζυγό.

3.4 Χημικά Χαρακτηριστικά

3.4.1 Ασβέστιο

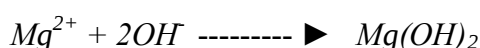
Το ασβέστιο είναι ένα στοιχείο, που εντοπίζεται σε κάθε δείγμα νερού και συνήθως μάλιστα, στη μεγαλύτερη αναλογία σε σχέση με τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία. Συνδέεται άμεσα με την φυσική σύσταση του νερού και ενώνεται με όξινα ανθρακικά και ανθρακικά ανιόντα, δίνοντας τα επικρατέστερα άλατα που συναντώνται στο πόσιμο νερό, στα οποία οφείλεται εν μέρει η σκληρότητα. Ωστόσο, από την ισχύουσα υγειονομική διάταξη δεν υπάρχει κάποιο ανώτατο επιτρεπτό όριο για το ασβέστιο παρά μόνο ενδεικτικό επίπεδο (100 mg/L) γύρω στο οποίο κυμαίνονται οι διάφορες τιμές συγκεντρώσεων. Το γεγονός ότι δεν έχει επιβληθεί ανώτατη επιτρεπόμενη τιμή για την ποσότητα του ασβεστίου δηλώνει πως δεν συντρέχει κανένας λόγος ανησυχίας για την ανθρώπινη υγεία, από την πιθανή και μεμονωμένη υπερβολική αύξηση του ασβεστίου σε ορισμένα νερά που προορίζονται για κατανάλωση. Το ασβέστιο που περιέχεται στο πόσιμο νερό βρέθηκε, από προγενέστερες μελέτες, να παρουσιάζει μια ευεργετική αντιτοξική συμπεριφορά, δεδομένου ότι αποτρέπει - μέσω μιας αντίδρασης - την απορρόφηση και κατά συνέπεια βοηθά στη μείωση των επιβλαβών επιπτώσεων τοξικών στοιχείων όπως είναι το κάδμιο και ο μόλυβδος. Εντούτοις, αυτή η προστατευτική ιδιότητα του ασβεστίου, είναι περιορισμένη ποσοτικά, γεγονός που σημαίνει ότι η αποτελεσματική δράση του στοιχείου ενδεχομένως και να εκλείψει για μεγάλες ποσότητες επιβλαβών ουσιών.

Μεθοδολογία προσδιορισμού

Ο προσδιορισμός των ιόντων Ca πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο ογκομέτρησης με 0,01 M EDTA (όπως περιγράφεται στο 3.1.3) σε pH 12. Πιο συγκεκριμένα όγκος δείγματος 50 ml μεταφέρεται σε κωνική φιάλη και σε αυτήν προστίθεται διάλυμα δείκτη Calcon. Στη συνέχεια με αραιό διάλυμα NaOH 0,05 M μεταβάλλουμε το pH στο 12. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, το EDTA σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με τα περισσότερα από τα μεταλλοϊόντα. Γι' αυτό, η εκλεκτικότητα του είναι σχεδόν μηδαμινή, όσον αφορά τον προσδιορισμό ενός κατιόντος σε μείγμα κατιόντων (το πρόβλημα της ογκομετρήσεως ενός μεταλλοϊόντος παρουσία άλλων μεταλλοϊόντων είναι ανάλογο προς το πρόβλημα του προσδιορισμού ενός οξέος σε μείγμα οξέων). Η εκλεκτικότητα μπορεί να βελτιωθεί με μια από τις παρακάτω μεθόδους.

Έλεγχος του pH.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι και η ογκομέτρηση των ιόντων ασβεστίου σε διάλυμα που περιέχει και ιόντα μαγνησίου. Η ογκομέτρηση είναι εφικτή με ρύθμιση του pH σε τιμές >12 και δείκτη calcon ή murexide ή καλσεΐνη. Σε αυτή την τιμή του pH τα ιόντα Mg δεσμεύονται από τα υδροξύλια (σε περίσσεια) προς σχηματισμό του δυσδιάλυτου άλατος $Mg(OH)_2$ σύμφωνα με την αντίδραση.



Είναι λοιπόν κατανοητό ότι το δυσδιάλυτο άλας $Mg(OH)_2$ δεν παρεμβαίνει στην αντίδραση συμπλοκοποίησης κατά την προσθήκη του EDTA και έτσι γίνεται εφικτός ο προσδιορισμός του ασβεστίου στο διάλυμα μας.

3.4.2 Νιτρικά Ιόντα

Ο πιο διαδεδομένος ρυπαντής που αναγνωρίζεται στο υπόγειο νερό, είναι το διαλυμένο άζωτο με τη μορφή της νιτρικής ρίζας (NO_3^-). Η μεγάλη διάδοσή του οφείλεται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αγροτικές ή βιομηχανικές και την

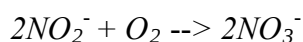
απόρριψη, (επιφανειακή ή υπόγεια), λυμάτων, κοπράνων ζώων και άλλων αζωτούχων ρυπαντών στο περιβάλλον.

Το άζωτο στο υπόγειο νερό προέρχεται γενικά, από πηγές αζώτου που βρίσκονται στην επιφάνεια του εδάφους, στην εδαφική ζώνη ή και σε ρηχές υπεδαφικές ζώνες όπου θάβονται απόβλητα πλούσια σε άζωτο. Εμπλουτισμός των επιφανειακών νερών με αζωτούχες ενώσεις προέρχεται από

- ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα
- τη δέσμευση ατμοσφαιρικού αζώτου στο νερό (ηλεκτρική ή φωτοχημική δέσμευση με κατανάλωση ενέργειας που προέρχεται από τις ηλεκτρικές εκκενώσεις).
- από τους μηχανισμούς διάβρωσης και απόπλυσης των εδαφών της λεκάνης απορροής, με τα υπόγεια και τα επιφανειακά νερά.
- Παντός είδους απόβλητα που εισρέουν στο νερό.
- Από μικροβιακές δράσεις.

Χωρίς τέτοιους εμπλουτισμούς σε άζωτο, οι μέγιστες συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 10 ως 1000 mg/l.

Οι ρηχοί υδροφόροι ορίζοντες σε πολύ υδροπερατά υλικά ή σε ρηγματωμένα πετρώματα, δίνουν υπόγειο νερό πλούσιο σε NO_3^- , γιατί το νερό των υδροφόρων αυτών περιέχει υψηλή συγκέντρωση διαλυμένου οξυγόνου. Τα NO_3^- είναι η σταθερή μορφή του αζώτου σε οξειδωτικό περιβάλλον. Ο μηχανισμός δημιουργίας της νιτρικής ρίζας (νιτροποίηση) φαίνεται στις παρακάτω αντιδράσεις, οι οποίες πραγματοποιούνται με τη βοήθεια βακτηρίων.



Η πρώτη αντίδραση καταλύεται από το βακτήριο *nitrosomonas* και η δεύτερη από το βακτήριο *nitrobacter*.

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.3) μπορούμε να δούμε κάποια χαρακτηριστικά των νιτρικών ιόντων που αφορούν τις συνήθεις τιμές συγκέντρωσης στο πόσιμο νερό, την πηγή προέλευσης και την επίδραση που μπορούν να έχουν στον ανθρώπινο οργανισμό.

Πίνακας 3.3. Προέλευση, όρια ασφάλειας και επιδράσεις των νιτρικών ιόντων στο νερό.

Συστατικό	Κύρια προέλευση	Συνήθης τιμή συγκέντρωσης στο νερό σε mg/l	Επίδραση
Νιτρική ρίζα (NO_3^-)	Ατμόσφαιρα, υπολείμματα χλωρίδας, λιπάσματα, ζωικά περιττώματα	Συνήθως <10	Μείωση O_2 διαλυμένου στο νερό. Ευτροφισμός. Καρκινογόνα. Περιεκτικότητα >100 mg/L δίνει πικρή γεύση στο νερό και δημιουργεί διαταραχές στη φυσιολογία του οργανισμού. Νερό από ρηχά πηγάδια, με περιεκτικότητα >45 mg/L έχει αναφερθεί ότι προκαλεί μεθαιμοσφαιριναιμία στα βρέφη (κυάνωση βρεφών). Η ασθένεια εμφανίζεται και στους ενήλικους στην περίπτωση έλλειψης ενός ενζύμου που οδηγεί στην αναγωγή των νιτρικών σε νιτρώδη.

Η συγκέντρωση νιτρικών ιόντων στο πόσιμο νερό δεν πρέπει να ξεπερνά τα 50 mg/L.

Μέθοδος προσδιορισμού

Η μέθοδος προσδιορισμού που εφαρμόστηκε είναι η φασματομετρία μοριακής απορρόφησης στην περιοχή του υπεριώδους.

Η μέθοδος στηρίζεται στην απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας από το δείγμα σε μήκος κύματος 220 nm. Σε αυτό το μήκος κύματος τα NO_3^- παρουσιάζουν μέγιστη απορρόφηση. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται μόνο για δείγματα με μικρή περιεκτικότητα σε οργανική ουσία.

Για την άρση των παρεμποδίσεων εκτός από τη μέτρηση της απορρόφησης στα 220 nm γίνεται και μέτρηση της απορρόφησης στα 275 nm. Η απορρόφηση σε αυτό το μήκος κύματος δεν επηρεάζεται από τη συγκέντρωση νιτρικών επειδή το νιτρικό ιόν NO_3^- δεν απορροφά στα 275 nm. Η οργανική ουσία όμως, που μπορεί να υπάρχει στο δείγμα, καθώς και άλλες παρεμποδίζουσες ουσίες, όπως ενώσεις του σιδήρου, απορροφούν και σε αυτό το μήκος κύματος και έτσι η μέτρηση της απορρόφησης της

υπεριώδους ακτινοβολίας σε αυτό το μήκος κύματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη διόρθωση των μετρήσεων μας.

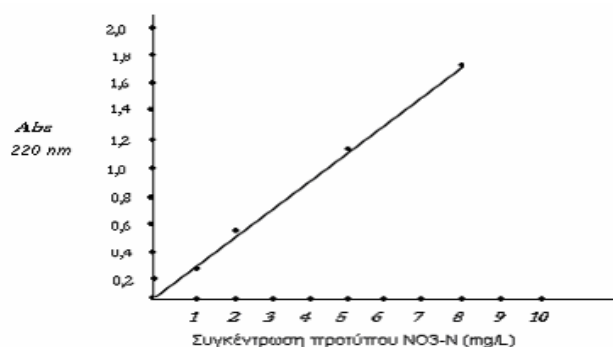
Στο εργαστήριο παρασκευάσαμε πρότυπα των 0, 1, 2, 5 και 8 ppm νιτρικού αζώτου ($\text{NO}_3\text{-N}$) με χρήση στερεού KNO_3 , το οποίο είχε ξηρανθεί για 2 ώρες στους 105°C και διατηρήθηκε στον ξηραντήρα. Γίνεται διάλυση 0,361 g KNO_3 σε 500 mL απιονισμένο νερού και προκύπτει πρότυπο διάλυμα 100 ppm $\text{NO}_3\text{-N}$. Με διαδοχικές αραιώσεις 1:12,5, 1:20, 1:50, και 1:100 προκύπτουν τα πρότυπα των 8, 5, 2 και 1 ppm αντίστοιχα.

Η μέγιστη συγκέντρωση προτύπων επιλέχθηκε να είναι 8 ppm επειδή διαπιστώθηκε ότι πρότυπα άνω των 10 ppm δεν ακολουθούν το νόμο των Lambert Beer και δεν δίνουν γραμμική μεταβολή της απορρόφησης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση.

Από τις μετρήσεις της απορρόφησης στα 220 nm και στα 275nm στα παραπάνω πρότυπα διαλύματα (Πίνακας 3.4), προκύπτει η καμπύλη αναφοράς του σχήματος 3.6

<i>Πρότυπο $\text{NO}_3\text{-N}$</i>	<i>Abs (220nm)</i>	<i>Abs (275nm)</i>
0	0,000	0,000
1	0,270	0,000
2	0,562	0,000
5	1,157	0,000
8	1,726	0,000

Πίνακας 3.4. Τιμές της απορρόφησης στα 220nm και στα 275nm των προτύπων διαλυμάτων $\text{NO}_3\text{-N}$.



Σχήμα 3.7. Καμπύλη αναφοράς που προκύπτει από τις τιμές του πίνακα 3.4.

Υπολογισμοί:

Από την παραπάνω καμπύλη προκύπτει μια εξίσωση:

$$x=4.13 \cdot y$$

Όπου x: αντιστοιχούμε τιμές συγκέντρωσης NO₃-N σε mg/L και στο y τιμές απορρόφησης.

Τόσο στα πρότυπα διαλύματα όσο και στα άγνωστα δείγματα για την τελική τιμή απορρόφησης ισχύει.

$$B=A-2Z \quad (2)$$

Όπου:
B: Τελική τιμή απορρόφησης
A: Η απορρόφηση στα 220 nm
Z: Η απορρόφηση στα 275 nm

Στη συνέχεια ανάγουμε τις τιμές συγκέντρωσης NO₃-N που προκύπτουν από τον πιο πάνω τύπο και τη βοήθεια της καμπύλης αναφοράς σε τιμές συγκέντρωσης NO₃⁻. Στον πίνακα 3.5 παρουσιάζονται αποτελέσματα από την εφαρμογή της μεθόδου σε μία σειρά δειγμάτων νερού. Αυτό γίνεται αν πολλαπλασιάσουμε τη συγκέντρωση νιτρικού αζώτου NO₃-N με το συντελεστή 4,42 που είναι το πηλίκο της μάζας ενός μορίου NO₃ (62 g/mole) προς τη μάζα ενός ατόμου αζώτου (Ατομικό βάρος N=14).

Δείγμα	Abs _{220nm}	Abs _{275nm}	B _{NO3-N}	C _{NO3-N} mg/L	C _{NO3} mg/L
d1	0,193	0,007	0,179	0,739	1,48
d2	0,114	0,000	0,114	0,471	0,94
d3	0,148	0,012	0,124	0,512	1,02
d4	1,156	0,010	1,136	4,691	9,38
d5	0,176	0,013	0,150	0,619	1,24
d6	0,122	0,008	0,106	0,438	0,88
d7	0,221	0,004	0,213	0,879	1,76
d8	0,141	0,019	0,103	0,425	0,85
d9	0,256	0,001	0,254	1,049	2,10
d10	0,093	0,003	0,087	0,359	0,72

d11	0,200	0,000	0,200	0,826	1,65
d12	0,121	0,000	0,121	0,499	10,00
d13	0,162	0,002	0,158	0,652	1,48
d14	0,114	0,000	0,114	0,471	0,94

Όπου:

Abs_{220nm} , Abs_{275nm} : η απορρόφηση του δείγματος στο αντίστοιχο μήκος κύματος.

B_{NO3-N} : Η νέα τιμή απορρόφησης που προκύπτει σύμφωνα με τη σχέση (2)

C_{NO3-N} : Η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου που προκύπτει από τις νέες τιμές απορρόφησης B_{NO3-N} και τη σχέση (1)(καμπύλη αναφοράς)

C_{NO3} mg/L: Η τελική συγκέντρωση σε νιτρικά ιόντα

3.4.3 Ιόντα Χλωρίου (Cl⁻)

Υδρογεωλογικά χαρακτηριστικά

Οι χρονικές μεταβολές της συγκέντρωσης των χλωριόντων τόσο στο βρόχινο όσο και στο υπόγειο νερό είναι πολύ σημαντικές και η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν δείκτης εμπλουτισμού των υδροφορέων. Επίσης η συγκέντρωση των ιόντων χλωρίου αποτελεί μια ασφαλή τεχνική για τη διάκριση της προέλευσης του υπογείου νερού.

Τα ιόντα του χλωρίου (Cl⁻) είναι απαραίτητα για την ισορροπία των ηλεκτρολυτών και των άλλων βασικών ιόντων στους ζωντανούς οργανισμούς. Εξαιτίας της παραλαβής και απόρριψης χλωρίου από όλα τα ζώα, τα Cl⁻ βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις σε λύματα και αποτελούν ένα σημαντικό δείκτη για τη μόλυνση των υδάτων. Τα Cl⁻ δίνουν μια αλμυρή γεύση στο νερό, η οποία μπορεί να γίνει αισθητή σε συγκεντρώσεις γύρω στα 250 ppm εάν το συνοδευτικό κατιόν είναι το Na⁺, ενώ εάν το συνοδευτικό κατιόν είναι ασβέστιο ή μαγνήσιο, η αλμυρή γεύση γίνεται αισθητή σε συγκεντρώσεις υψηλότερες από 1000 ppm.

Πίνακας 3.6. Προέλευση, όρια και επιδράσεις των ιόντων χλωρίου στο νερό.

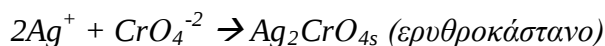
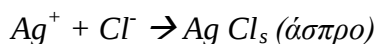
Συστατικό	Κύρια προέλευση	Συνήθης τιμή συγκέντρωσης στο νερό σε	Επίδραση
Χλώριο (Cl ⁻)	Ιζηματογενή	Συνήθως <10 σε υγρές	Όταν η συγκέντρωση ξεπερνά τα 100 mg/l το νερό παίρνει αλμυρή γεύση. Πολύ υψηλότερες
	πετρώματα, κυρίως «εβαπορίτες».	περιοχές, ενώ στις ξηρές περιοχές ξεπερνά τα 1000.	

Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή οδηγία η συγκέντρωση Cl^- στα πόσιμα νερά δεν πρέπει να ξεπερνά τα 200 mg/l.

Μέθοδος προσδιορισμού

Η μέθοδος προσδιορισμού που εφαρμόσαμε για τον προσδιορισμό των ιόντων Cl^- είναι η ογκομετρική μέθοδος Mohr.

Αρχή μεθόδου: Σε ουδέτερο ή ελαφρά αλκαλικό περιβάλλον (pH 8,3) και παρουσία δείκτη χρωμικού καλίου γίνεται ποσοτική καταβύθιση των χλωριόντων, με σχηματισμό χλωριούχου αργύρου και χρωμικού αργύρου. Ο χλωριούχος άργυρος έχει καταβυθιστεί ποσοτικά όταν αρχίζει να εμφανίζεται το κόκκινο χρώμα του χρωμικού αργύρου. Διάλυμα το οποίο περιέχει ιόντα Cl^- ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα AgNO_3 χρησιμοποιώντας μικρή ποσότητα K_2CrO_4 ως δείκτη. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την διάρκεια της ογκομετρήσεως είναι:



Εκτέλεση προσδιορισμού:

Στην αρχή εκτελούμε ένα λευκό προσδιορισμό (μάρτυρα) ως εξής :

Σε κωνική φιάλη των 250 mL προσθέτουμε 25 mL απιονισμένο νερό και 1 mL K_2CrO_4 2%. Στη συνέχεια ογκομετρείται το τυφλό με διάλυμα AgNO_3 0,01M που προστίθεται σε σταγόνες και συνεχίζεται η ογκομέτρηση μέχρις ότου να εμφανιστεί το κεραμιδί χρώμα. Η κατανάλωση αυτή του πρότυπου διαλύματος του AgNO_3 οφείλεται στην ύπαρξη ιόντων χλωρίου στο νερό και στα σκεύη που χρησιμοποιούνται και πρέπει να αφαιρείται κάθε φορά από τον καταναλισκόμενο όγκο διαλύματος AgNO_3 . Η συνήθης τιμή του λευκού - τυφλού μάρτυρα είναι 0,2-0,3 mL Cl^- ανά 25 ml απιονισμένο νερό. Κατόπιν προχωράμε στην ογκομέτρηση του δείγματος όπως περιγράφεται παρακάτω:

Σε κωνική φιάλη των 250 ml προσθέτουμε 25 ml δείγματος και 25 ml απιονισμένο νερό. Στο διάλυμα προστίθεται πρότυπο 1 ml K_2CrO_4 2% και το διάλυμα

ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα νιτρικού αργύρου (AgNO_3) 0,1 M αναδεύοντας το συνεχώς έως να εμφανιστεί κεραμιδί χρώμα. Εκτελούνται τουλάχιστον δύο προσδιορισμοί και από το μέσο όρο υπολογίζεται η περιεκτικότητα του δείγματός σε ιόντα χλωρίου.

Υπολογισμοί:

Ο τύπος που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του χλωρίου είναι:

$$\text{mg_Cl}^-/\text{L} = \frac{(A-B) \cdot N \cdot 35450}{C}$$

Όπου : A= mL πρότυπου διαλύματος AgNO_3 που καταναλώθηκαν για το δείγμα

B= mL πρότυπου διαλύματος AgNO_3 που καταναλώθηκαν για το λευκό

N= η κανονικότητα του διαλύματος AgNO_3

C= mL δείγματος

3.4.4 Φωσφορικά Ιόντα

Στα επιφανειακά νερά και στα υγρά απόβλητα ο φώσφορος απαντάται σε πολλές μορφές, πιο συχνά με τη μορφή ορθοφωσφορικών (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}) και πολυφωσφορικών ιόντων ($(\text{PO}_3)_6^{3-}$), ως οργανικός φώσφορος και ως δεσμευμένος σε οργανικές ενώσεις.

Η παρουσία του φωσφόρου στα επιφανειακά νερά, οφείλεται σε πολλές πηγές, φυσικής ή και ανθρωπογενούς προέλευσης. Πολλά από τα χρησιμοποιούμενα απορρυπαντικά, οικιακής ή και βιομηχανικής χρήσης περιέχουν πολυφωσφορικά ιόντα για την αποσκλήρυνση του νερού. Έτσι λύματα και απόβλητα καταλήγουν στους επιφανειακούς αποδέκτες, επιβαρυνμένα με σημαντικές ποσότητες φωσφόρου. Τα φωσφορούχα λιπάσματα που εφαρμόζονται στις καλλιέργειες, δεν δεσμεύονται ποσοτικά από τα φυτά ή το έδαφος και έτσι, οι εκπλύσεις εδαφών περιέχουν και αυτές σημαντικά φορτία φωσφόρου. Ο οργανικός φώσφορος δημιουργείται κυρίως από βιολογικές διαδικασίες. Οργανικός φώσφορος περιέχεται στα περιττώματα και υπολείμματα τροφών και συνεπώς στα λύματα. Φώσφορος υπάρχει ακόμα, στα ιζήματα λιμνών, λιμνοθαλασσών και κλειστών θαλάσσιων κόλπων και στη βιολογική ύλη (προέρχεται από τον βιολογικό καθαρισμό των λυμάτων) υπό τη μορφή ανόργανων αλάτων ή δεσμευμένος σε οργανικές ενώσεις.

Ο φώσφορος είναι βασικό στοιχείο για την ανάπτυξη των οργανισμών και η έλλειψή του μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη της πρωτογενούς παραγωγής, σε μια υδατική μάζα. Σε περιπτώσεις όπου ο φώσφορος είναι περιοριστικός παράγοντας, η διοχέτευση επεξεργασμένων ή ανεπεξέργαστων λυμάτων, κτηνοτροφικών αποβλήτων, εκπλύσεων γεωργικών εδαφών ή ορισμένων βιομηχανικών αποβλήτων μπορεί να προκαλέσει την υπέρμετρη ανάπτυξη φωτοσυνθετικών, υδρόβιων φυκών ή μακρόφυτων που με τη σειρά τους προκαλούν ευτροφισμό.

Στη φύση, τα πολυφωσφορικά ιόντα βαθμιαία, υδρολύονται στο νερό προς σταθερές ομάδες ορθοφωσφορικών. Επίσης, ο δεσμευμένος σε οργανικές ενώσεις φώσφορος, με τη δράση βακτηρίων, αποικοδομείται με τελικό προϊόν τα φωσφορικά ιόντα.

Προσδιορισμός του φωσφόρου με τη μέθοδο ασκορβικού οξέος

Σε όξινο περιβάλλον, το μολυβδαινικό αμμώνιο και το τρυγικό κάλιο αντιμονύλιο αντιδρούν με τα ορθοφωσφορικά και σχηματίζουν φωσφορο-μολυβδαινικό σύμπλοκο του αντιμονίου. Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των φωσφορικών.

Αντιδραστήριο Α. Παρασκευάζεται με διάλυση 12 g μολυβδαινικού αμμωνίου σε 250 mL νερού. Στη συνέχεια διαλύονται 0,29089g τρυγικού καλιοαντιμονυλίου σε 100 mL νερού. Τα δύο αυτά διαλύματα μεταφέρονται ποσοτικά και διαλύονται σ' ένα λίτρο διαλύματος H_2SO_4 5N και αφού αναμιχθούν καλά, αραιώνονται μέχρι όγκο 2L με νερό.

Αντιδραστήριο Β. Παρασκευάζεται με διάλυση 1,056 gr ασκορβικού οξέος σε 200mL αντιδραστηρίου Α.

Διαδικασία προσδιορισμού

Σε ογκομετρική φιάλη των 50mL φέρονται 10mL δείγματος και με προσθήκη μιας ορισμένης ποσότητας H_2SO_4 , 5N ρυθμίζεται το pH στην τιμή ~5. Η απαιτούμενη ποσότητα του διαλύματος H_2SO_4 , 5N που είναι απαραίτητη για τη ρύθμιση του pH, μπορεί να βρεθεί με μια δοκιμή σ' ένα άλλο δείγμα 10mL δείγματος με τη βοήθεια δείκτη νιτροφαινόλης. Στη συνέχεια προστίθενται αποσταγμένο νερό μέχρι τα 40mL,

8mL από το αντιδραστήριο B και η φιάλη συμπληρώνεται μέχρι τη χαραγή με νερό και ανακινείται καλά. Μετά 10 λεπτά μετρείται η ένταση του χαρακτηριστικού μπλε χρώματος που σχηματίζεται με φασματοφωτόμετρο και σε μήκος κύματος 882nm . Την επιτάχυνση της εκδήλωσης του χρώματος επιφέρει η παρουσία του αντιμονίου. Το μπλε χρώμα παραμένει σταθερό για 24 ώρες.

Παρασκευάζουμε πρότυπα διαλύματα φωσφόρου 0,2 ppm, 0,4ppm, 0,6ppm, 0,8ppm, 1,0ppm με χρήση ξηρού KH_2PO_4 . Συμπεριφερόμαστε στα πρότυπα όπως ακριβώς και στα δείγματα εκτελώντας τη διαδικασία ανάπτυξης χρώματος. Έστω τα παρακάτω ζεύγη τιμών που αναφέρονται στις συγκεντρώσεις των προτύπων διαλυμάτων και στις ενδείξεις του οργάνου (Πίνακας 3.7).

Πίνακας 3.7. Ένταση απορρόφησης προτύπων διαλυμάτων φωσφόρου στα 882nm

<i>Συγκέντρωση P σε ppm</i>	<i>Απορρόφηση οργάνου</i>
0	0
0,2	0,165
0,4	0,324
0,6	0,490
0,8	0,640
1,0	0,775

Από τις τιμές της συγκέντρωσης του φωσφόρου και της απορρόφησης στα 882nm κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς και υπολογίζεται η καμπύλη $y=ax+b$ που προκύπτει. Συγκρίνοντας την απορρόφηση του άγνωστου διαλύματος με την καμπύλη αναφοράς που προκύπτει από τον πίνακα 3.7, βρίσκουμε τη συγκέντρωση σε φώσφορο του άγνωστου διαλύματος.

3.4.5 Ιόντα μαγνησίου

Το μαγνήσιο έχει ατομικό αριθμό 12, ατομικό βάρος 24,30 και σθένος 2. Η μέση συγκέντρωση του στον εδαφικό φλοιό της γης είναι 2,1% κ.β. , στα επιφανειακά νερά 4 mg/L, και στα υπόγεια νερά μεγαλύτερη από 5 mg/L. Το μαγνήσιο απαντάται συχνά στα ορυκτά μαγνησίτη και δολομίτη. Στα υδατικά διαλύματα υπάρχει κυρίως με μορφή κατιόντων Mg^{2+} . Η ισορροπία της αντίδρασης με την ανθρακική ρίζα είναι πιο περίπλοκη σε σχέση με την αντίστοιχη ισορροπία του ασβεστίου. Τα άλατα μαγνησίου

συμβάλλουν στην σκληρότητα του νερού, και με τη θέρμανση καθιζάνουν δημιουργώντας ίζημα (πουρί) σε σωληνώσεις.

Το μαγνήσιο είναι ένα απαραίτητο στοιχείο στη χλωροφύλλη και στα ερυθρά αιμοσφαίρια. Μερικά άλατα του μαγνησίου μπορεί να είναι τοξικά κατά την κατάποση ή εισπνοή. Συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 125mg/L μπορούν να έχουν και καθαρτική ή διουρητική δράση. Το ενδεικτικό επίπεδο συγκέντρωσης στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης είναι τα 30mg/L, ενώ η ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση είναι τα 50mg/L.

Μέθοδος προσδιορισμού

Το μαγνήσιο προσδιορίζεται μέσω της διαφοράς μεταξύ ολικής σκληρότητας και συγκέντρωσης ασβεστίου σε mg CaCO₃ /L σύμφωνα με τη παρακάτω σχέση.

$$Mg \text{ Mg/L} = [\text{Ολική Σκληρότητα (mg CaCO}_3 \text{ /L)} - \text{συγκέντρωση Ca}^{2+} \text{ (ως mg CaCO}_3 \text{ /L)}] * 0,243$$

Ο προσδιορισμός της ολικής σκληρότητας και της συγκέντρωσης του ασβεστίου ως CaCO₃ έχουν αναφερθεί στα κεφάλαια 3.1.3 και 3.2.1 αντίστοιχα.

3.5 Μικροβιολογική εξέταση δειγμάτων

Με τον όρο μικροβιολογική εξέταση νερού εννοείται ο εντοπισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός των μικροοργανισμών που περιέχονται σε ένα δείγμα νερού και οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται για το σκοπό αυτό. Η μικροβιολογική εξέταση συνήθως περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των παθογόνων μικροοργανισμών για τον άνθρωπο και τα ζώα γιατί υπάρχουν σημαντικά μεθοδολογικά προβλήματα για τον προσδιορισμό του συνόλου των μικροοργανισμών που μπορεί να περιέχει ένα δείγμα νερού που προέρχεται από το περιβάλλον.

Σκοπός της μικροβιολογικής εξέτασης του νερού, είναι η εξέταση του βαθμού μόλυνσης των υδάτων από λύματα ή και κτηνοτροφικά απόβλητα και ο έλεγχος της καταλληλότητας του νερού για διάφορες χρήσεις όπως π.χ ύδρευση και κολύμβηση. Ο έλεγχος αυτός γίνεται με συγκεκριμένη μεθοδολογία και τεχνικές που σκοπό έχουν τον εντοπισμό της παρουσίας και τον προσδιορισμό της πυκνότητας μικροοργανισμών που είναι δείκτες κοπρικής μόλυνσης ή έχουν παθογόνο δυναμικό.

Στην παρούσα εργασία η έναρξη της μικροβιολογικής εξέτασης των δειγμάτων γινόταν αμέσως μετά τη συλλογή τους. Σε ορισμένες περιπτώσεις όταν δεν ήταν δυνατή η ολοκλήρωση της διαδικασίας μικροβιακού ελέγχου τα δείγματα συντηρούνταν για χρονικό διάστημα όχι μεγαλύτερο των 12 ωρών στους 4°C.

Ολικά κολοβακτήρια (total coliforms-TC):

Η ομάδα των ολικών κολοβακτηρίων περιλαμβάνει αερόβια και προαιρετικά αναερόβια gram-αρνητικά βακτήρια που ζυμώνουν την λακτόζη στους 35°C σε 48 ώρες με παραγωγή αερίου. Ανήκουν στην οικογένεια των εντεροβακτηρίων που περιλαμβάνει τα είδη *E.coli*, *citrobacter*, *Klebsiella*, *Enterobacter*. Επειδή μερικά στελέχη της ομάδας αυτής δεν βρίσκονται μόνο στην εντερική χλωρίδα, αλλά μπορούν να βρεθούν και στο περιβάλλον (έδαφος κτλ), η παρουσία τους δε σημαίνει αποκλειστικά κοπρανώδη προέλευση, αλλά δείχνει ύπαρξη βακτηρίων που δεν ανήκουν στη φυσική χλωρίδα του νερού, δηλαδή τα βακτήρια αυτά έχουν εξωγενή προέλευση.

Τα ολικά κολοβακτηρίδια απομονώνονται εύκολα και εξαιτίας του μεγαλύτερου χρόνου επιβίωσης τους από τους οργανισμούς που είναι υπεύθυνοι για την μετάδοση διαφόρων ασθενειών, αποτελούν έναν πολύ χρήσιμο δείκτη για την πιθανή παρουσία εντερικών παθογόνων βακτηρίων και ιών στο νερό.

Συμπερασματικά, ένα νερό που είναι απαλλαγμένο από ολικά κολοβακτηρίδια είναι αυτόματα απαλλαγμένο από βακτήρια που μεταδίδουν επιδημίες όπως τυφώδη πυρετό, δυσεντερία και χολέρα.

Κοπρανώδη κολοβακτηρίδια (faecal coliforms-FC):

Περιλαμβάνονται είδη που ζουν αποκλειστικά στο έντερο του ανθρώπου και των θερμόαιμων ζώων. Τα κοπρανώδη κολοβακτήρια περιέχονται σε μεγάλους αριθμούς, της τάξεως των εκατομμυρίων, στα περιττώματα, λύματα και κτηνοτροφικά απόβλητα. Τα κοπρανώδη κολοβακτήρια, ταξινομικά ανήκουν στην οικογένεια *Enterobacteriaceae* που περιλαμβάνει και το είδος *Escherichia coli*. Η παρουσία κοπρανωδών κολοβακτηριδίων στο νερό αποτελεί σαφή ένδειξη κοπρανώδους επιμόλυνσης, χωρίς όμως να καθιστά το νερό υγειονομικά επικίνδυνο εάν δεν έχει ανιχνευθεί και η παρουσία συγκεκριμένων παθογόνων παραγόντων.

Διαδικασία προσδιορισμού ολικών και κοπρανώδων κολοβακτηριδίων

Οι διαδικασίες προσδιορισμού των ολικών και κοπρανώδων κολοβακτηριδίων περιλαμβάνουν κοινά στάδια για αυτό και περιγράφονται μαζί.

1. Με μια αποστειρωμένη λαβίδα παίρνουμε ένα αποστειρωμένο φίλτρο και το τοποθετούμε πάνω στη βάση της αποστειρωμένης μαγνητικής χοάνης της συσκευής διήθησης.

Προσαρμόζουμε την χοάνη στη συσκευή διήθησης, ανοίγουμε την αντλία και διηθούμε πρώτα ένα δείγμα αποστειρωμένου νερού 30mL, το οποίο θα χρησιμοποιήσουμε για τις αραιώσεις των δειγμάτων.

Όταν έχει περάσει όλο το δείγμα του αποστειρωμένου νερού από το φίλτρο (πριν στεγνώσει εντελώς το φίλτρο) σταματάμε την διήθηση και τοποθετούμε το φίλτρο πάνω σε ένα τριβλίο με θρεπτικό υλικό M-FC Broth with Rosolic Acid (Gelman Laboratory PN 4302). Το φίλτρο αυτό το χρησιμοποιούμε σαν μάρτυρα για τον έλεγχο του αποστειρωμένου νερού.

2. Με μια αποστειρωμένη λαβίδα (την οποία βουτάμε πρώτα σε αιθανόλη, μετά την περνάμε πάνω από φλόγα και περιμένουμε να σβήσει) παίρνουμε ένα αποστειρωμένο φίλτρο και το τοποθετούμε πάνω στη βάση της αποστειρωμένης μαγνητικής χοάνης της συσκευής διήθησης.

Προσαρμόζουμε την χοάνη στη συσκευή διήθησης, ανοίγουμε την αντλία και διηθούμε 200 mL δείγματος. Προσέχουμε έτσι ώστε να ρίχνουμε το δείγμα στα τοιχώματα και όχι στο κέντρο του μαγνητικού ποτηριού, για να αποφύγουμε τυχόν καταστροφή του φίλτρου.

3. Ξεπλένουμε τη μαγνητική χοάνη με 30 mL απιονισμένο νερό.
4. Τοποθετούμε το φίλτρο στο αντίστοιχο τριβλίο το οποίο περιέχει θρεπτικό υλικό M-Fc Broth with Rosolic Acid (Gelman Laboratory PN 4302) και στο οποίο έχει σημειωθεί σαφώς η ταυτότητα του δείγματος.
5. Τα M-Fc Broth with Rosolic Acid (Gelman Laboratory PN 4302) τριβλία για τα θερμοανθεκτικά κοπρανώδη κολοβακτήρια τα επωάζουμε στους 44.5°C για 22-24 ώρες, ενώ τα τριβλία για ολικά κολοβακτηρίδια τα επωάζουμε στους 35°C επίσης για 22-24 ώρες.

6. Αφού πραγματοποιηθεί η καταμέτρηση των αποικιών, τα αποτελέσματα πρέπει να εκφράζονται σε αποικίες/100mL δείγματος (cfu/100 mL). Έτσι πρέπει να γνωρίζουμε την ποσότητα του δείγματος που διηθήσαμε έτσι ώστε να μπορέσουμε να κάνουμε τις αναγωγές σε cfu/100 mL δείγματος. Έστω ότι πήραμε 20 mL δείγματος, το αραιώσαμε 1:5 με προσθήκη 80 mL νερό και μετά την επώαση μετρήσαμε 12 αποικίες. Το αποτέλεσμα πρέπει να εκφραστεί σε αποικίες/100 mL. Με αναγωγή προκύπτει μια συγκέντρωση 12 cfu/20 mL ή $5 \cdot 12$ cfu/100 mL δηλαδή 60 cfu/ 100 ml.

3.6 Φυσικοχημικές παράμετροι των νερών

Οι κυριότερες παράμετροι του υπόγειου νερού είναι:

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

Κύρια ιόντα: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , K^{+} , HCO_3^{-} , SO_4^{2-} , Cl^{-} , NO_3^{-} .

Δευτερεύοντα ιόντα: Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , NH_4^{+} , F^{-} , CO_3^{2-} , Al^{3+} κ.α.

Βαρέα μέταλλα: Pb^{2+} , Cr^{6+} , Hg^{2+} , As^{3+} , Cd^{2+} κ.α.

Θρεπτικές ενώσεις του N, P

Πρωτεΐνες, Οργανικές ενώσεις, Αέρια (O_2 , N_2 , H_2S , NH_3 , CH_4)

Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία των υπόγειων νερών καθορίζεται κυρίως από τη θερμοκρασία των πετρωμάτων, τα οποία τα περιβάλλουν. Οι θερμοκρασίες του υπόγειου νερού τείνουν να παραμείνουν σταθερές, εκτός από τα επιφανειακά νερά που παρουσιάζουν διακυμάνσεις ως αποτέλεσμα των μεταβολών της ηλιακής ενέργειας πάνω στην επιφάνεια της γης (βλ. παράγραφο 2.2). Η θερμοκρασία του υπόγειου νερού επηρεάζεται και από τις μεταβολές της πιεζομετρικής επιφάνειας του υδροφορέα.

Κατά την ανάμειξη θερμού και ψυχρού νερού με θερμοκρασίες T_θ και T_ψ με όγκους v_θ , v_ψ , ισχύει αντίστοιχα:

$$V_{\text{mix}} \cdot T_{\text{mix}} = V_{\theta} \cdot T_{\theta} + V_{\psi} \cdot T_{\psi} \text{ και } V_{\text{mix}} = V_{\theta} + V_{\psi} = 100\%$$

Λύνοντας ως προς V_{θ} υπολογίζεται ο όγκος του θερμού νερού (%) στο μείγμα:

$$V_{\theta} = \frac{(T_{\text{mix}} - T_{\psi}) 100}{(T_{\theta} - T_{\psi})}$$

Ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC)

Το καθαρό νερό δεν είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Η αύξηση της ποσότητας των διαλυμένων αλάτων και η αύξηση της θερμοκρασίας συνεπάγονται και αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, γι' αυτό η μέτρησή της πρέπει να γίνεται σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (συνήθως 25°C). Έτσι η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνδέεται άμεσα με την ποσότητα και τη φύση των διαλυμένων ηλεκτρολυτών. Το ενδεικτικό επίπεδο της αγωγιμότητας στο πόσιμο νερό είναι 400 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Αυξημένη αγωγιμότητα υποδηλώνει αυξημένες ποσότητες αλάτων, που ανάλογα με τη φύση τους και τη συγκέντρωσή τους μπορεί να δημιουργήσουν προβλήματα υγείας.

Κατά την ανάμειξη δύο νερών με διαφορετικές τιμές EC ισχύει:

$$EC_{\text{mix}} = EC_1 \cdot x + EC_2 \cdot (1-x),$$

όπου: EC_{mix} είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του μείγματος που προκύπτει, EC_1 , EC_2 οι αγωγιμότητες των νερών που αναμείχθηκαν και x = το ποσοστό ανάμειξης του ενός νερού στο μείγμα (βλ. εφαρμογή 3.3).

Ενεργός οξύτητα (pH)

Ενεργός οξύτητα είναι η συγκέντρωση των ιόντων H_3O^+ που περιέχεται στο διάλυμα και εκφράζεται με το pH, δηλαδή με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης των ιόντων H_3O^+ . Ο προσδιορισμός του pH γίνεται χρωματομετρικά και ηλεκτρομετρικά.

Το pH του υπόγειου νερού καθορίζεται από τις διάφορες χημικές αντιδράσεις και ισορροπίες μεταξύ των διαλυμένων ιόντων μέσα σε αυτό. Το pH που οφείλεται στην παρουσία του CO_2 αποτελεί το pH ισορροπίας ή pH_s κορεσμού. Αν το pH του νερού είναι μικρότερο από το pH κορεσμού τότε το νερό έχει μεγάλη διαλυτική

ικανότητα και μπορεί να διαλύσει το CaCO_3 . Στην αντίθετη περίπτωση το διάλυμα είναι κορεσμένο και αποθέτει το CaCO_3 .

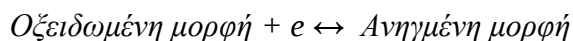
Το pH των νερών γενικά μειώνεται όσο η υδάτινη μάζα ενηλικιώνεται. Μια νέα υδάτινη μάζα είναι συνήθως αλκαλική ($\text{pH} > 7$) και σιγά-σιγά με τον χρόνο γίνεται όξινη ($\text{pH} < 7$). Αυτό οφείλεται κυρίως στη συγκέντρωση οργανικού υλικού, που εκλύει (CO_2) όταν αποσυντίθεται.

Η όξινη βροχή (acid rain) που οφείλεται στην έκλυση οξειδίων (CO_2 , NO_x) από την καύση υδρογονανθράκων και τη μετατροπή τους σε οξέα στην ατμόσφαιρα (H_2SO_4 , HNO_3), συμβάλλει στη μείωση του pH και στη δημιουργία **όξινων υπόγειων νερών**.

Το pH του νερού του υπεδάφους είναι σημαντικός παράγοντας αποσάθρωσης. Όξινο περιβάλλον ευνοεί την αφαίρεση Fe και Al από τα μητρικά ορυκτά, καθώς και τη συγκέντρωση του SiO_2 . Το pH επίσης μπορεί να μειωθεί από την οξείδωση της αμμωνίας, που προέρχεται από τη χρήση της κοπριάς σαν λίπασμα, καθώς και την οξείδωση των πυριτών (FeS_2).

Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (Redox potential)

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) ενός υδατικού διαλύματος μπορεί να υπολογισθεί από την εξίσωση του Nerst. Μετράται με ευαίσθητα ηλεκτρόδια και εξαρτάται από τη θέση ισορροπίας της αντίδρασης:

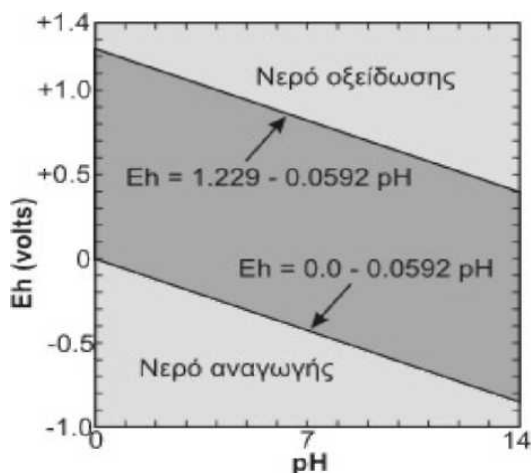


Η θέση της ισορροπίας εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις του οξειδωτικού και του αναγωγικού σώματος. Το πιο άφθονο και ισχυρό οξειδωτικό στη φύση είναι το οξυγόνο και το ισχυρότερο αναγωγικό θεωρείται το υδρογόνο.

Η μεταβολή του pH στο περιβάλλον προκαλεί σημαντική μεταβολή της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής, λόγω της συμμετοχής των ιόντων OH^- στις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Γνωρίζοντας τις τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής σε συνάρτηση με το pH, είναι δυνατός ο προσδιορισμός των μορφών με τις οποίες βρίσκεται ένα χημικό στοιχείο σε ένα συγκεκριμένο φυσικό περιβάλλον.

Στο Σχήμα 3.4 φαίνεται η σχέση Eh-pH και διακρίνονται περιοχές όπου το νερό οξειδώνεται σε O_2 και περιοχές όπου ανάγεται σε H_2 . Επίσης η κατανομή των H_2S , CH_4 , Fe^{2+} και άλλων ενώσεων καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του Eh.

Με τη βοήθεια του Eh ενός υδάτινου περιβάλλοντος είναι δυνατόν να



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα Eh-pH.

υπολογισθούν με ακρίβεια οι συγκεντρώσεις ιόντων ή ενώσεων στο περιβάλλον αυτό.

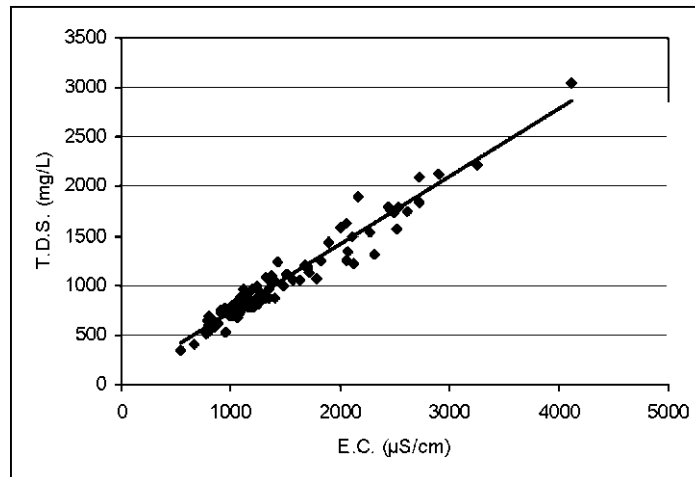
Στην επιφάνεια της θάλασσας το $Eh=+0,3$ (οξειδωτικό περιβάλλον), λόγω εμπλουτισμού με αέρα και κοντά στον πυθμένα $Eh=-0,6$ (αναγωγικό περιβάλλον), λόγω περίσσειας οργανικού υλικού και έλλειψης οξυγόνου (Θεοδωρίκας, 1997). Χαμηλό Eh συμβάλλει στη διατήρηση οργανικής ύλης σ' ένα ίζημα. Στην ξηρά, άφθονη οργανική ύλη υπάρχει στον πυθμένα λιμνών και ελών και στη θάλασσα σε κλειστούς κόλπους με περιορισμένη κυκλοφορία νερού και απουσία αδρόκοκκων κλαστικών υλικών.

Συνολικά Διαλυμένα Στερεά (T.D.S.)- Αλατότητα του υπόγειου νερού

Η παρουσία αλάτων στο υπόγειο νερό σχετίζεται με το είδος των πετρωμάτων στα οποία κινείται, τον χρόνο παραμονής, την ταχύτητα ροής κ.λπ.

Το T.D.S. εκφράζει τη συνολική συγκέντρωση των διαλυμένων στο νερό αλάτων, χωρίς να περιλαμβάνονται τα αιωρούμενα ιζήματα, τα κολλοειδή και τα διαλυμένα αέρια. Δηλαδή το T.D.S. αποτελεί ένα δείκτη μεταλλικότητας (αλατότητας) και συνδέεται με την ηλεκτρική αγωγιμότητα (EC) με τις σχέσεις (Σχ. 3.5):

$$T.D.S. (ppm) \sim 0.65 (EC) (\mu S/cm) \text{ και } T.D.S. (meq/L) \sim 0.01 (EC) (\mu S/cm)$$



Σχήμα 3.5: Γραφική παράσταση T.D.S. (mgr/L) σε συνάρτηση με την EC (μS/cm) από δείγματα νερού του παράκτιου αλλουβιακού υδροφορέα του Νομού Κορινθίας.

Αν οι τιμές του T.D.S. κυμαίνονται μεταξύ 0-1.000 mg/L το νερό είναι **γλυκό** (fresh), μεταξύ 1.000-10.000 mg/L θεωρείται **υφάλμυρο** (brackish), μεταξύ 10.000-100.000 mg/L **αλμυρό** (salt or saline) και για τιμές μεγαλύτερες των 100.000 mg/L **υπεραλμυρό** (brine).

Για τον υπολογισμό του T.D.S. προστίθενται οι τιμές όλων των ιόντων, ενώ ο Hownslow (1995) προτείνει την κάτωθι αναλυτική έκφραση για το T.D.S.:

$$T.D.S. = \text{Σύνολο ιόντων} + SiO_2 - (0,5082 \times HCO_3^-)$$

Το T.D.S μπορεί να επηρεασθεί από τη διείσδυση της θάλασσας, την εξάτμιση του νερού και τη διάλυση ορυκτής ύλης. Το πλεόνασμα του αρδευτικού νερού που διηθείται στον υδροφόρο αυξάνει το T.D.S. Μεγάλες τιμές αλατότητας απαντώνται σε υδροφόρους ξηρών περιοχών και σε λεκάνες με κακή στράγγιση.

Στις παράκτιες περιοχές τα αερομεταφερόμενα άλατα αποτελούν μια σημαντική πηγή αλατότητας των υπόγειων νερών. Εγκλωβισμένα αλμυρά νερά εντοπίζονται σε περιοχές ιζηματογενών αποθέσεων (badlands).

Τα υπόγεια νερά έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις διαλυμένων αλάτων από τα επιφανειακά, λόγω φόρτισης με άλατα από τη διάλυση των πετρωμάτων. Η αλατότητα είναι μεγαλύτερη σε περιοχές, όπου η κίνηση του νερού είναι μικρότερη και σε ξηρές περιοχές με ασήμαντη έπλυση από τη βροχή. Γενικά, η αλατότητα αυξάνει με το βάθος.

Με απόσταξη παρασκευάζεται το **αποσταγμένο νερό**, το οποίο δεν περιέχει καθόλου διαλυμένα άλατα. Με κατάλληλη επεξεργασία παρασκευάζεται το

απιονισμένο νερό, από το οποίο έχουν αφαιρεθεί ιόντα που είναι δυνατόν να δημιουργήσουν προβλήματα κατά τη χρήση του (συνήθως είναι απαλλαγμένο από ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου).

Διαλυμένο Οξυγόνο

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

Γενικά η περιεκτικότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό εξαρτάται από:

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

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

Αλκαλικότητα (Alkalinity)

Η αλκαλικότητα είναι ένα μέτρο της ικανότητας των νερών να εξουδετερώνουν ορισμένη ποσότητα υδρογονοκατιόντων. Η εξουδετέρωση αυτή οφείλεται στην παρουσία των ιόντων OH^- , CO_3^{2-} και HCO_3^- . Επιπλέον δρουν οι συζυγείς βάσεις του φωσφορικού και πυριτικού οξέος. Η παρουσία οργανικής ύλης μπορεί να έχει

σημαντική επίδραση στον καθορισμό της αλκαλικότητας των υπόγειων νερών. Τα χλωριούχα, θειϊκά και νιτρικά ιόντα δεν συμβάλλουν στην αλκαλικότητα.

Σκληρότητα (Hardness)

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

Ο προσδιορισμός της σκληρότητας έχει μεγάλη σημασία γιατί αποτελεί κριτήριο καταλληλότητας για πολλές χρήσεις των νερών γιατί δείχνει την τάση για σχηματισμό ανθρακικών επικαθήσεων στους λέβητες και τις ψυκτικές δεξαμενές, την ικανότητα δέσμευσης σαπώνων και χρωμάτων κ.ά (Μήτρακας, 2001). Η σκληρότητα του πόσιμου νερού μεταξύ των άλλων συνδέεται και με την υγεία του ανθρώπου και συγκεκριμένα σχετίζεται με καρδιακές παθήσεις.

Η σκληρότητα διακρίνεται σε:

- α) **Παροδική ή ανθρακική** σκληρότητα που προέρχεται από την παρουσία όξινων ανθρακικών αλάτων του Ca^{2+} και Mg^{2+} δηλαδή $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ και $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Τα άλατα αυτά προέρχονται από τη διάλυση αλάτων Ca^{2+} και Mg^{2+} , που υπάρχουν στα διάφορα πετρώματα ή στο έδαφος μέσα από τα οποία διέρχεται το νερό. Η διάλυση αυτή διευκολύνεται από το CO_2 που ελευθερώνεται από τη βακτηριακή δράση σε οργανικές ουσίες του εδάφους ή προσλαμβάνεται από την ατμόσφαιρα. Όταν το νερό θερμανθεί τα άλατα αυτά αποσυντίθεται στα αντίστοιχα ανθρακικά και πέφτουν ως ίζημα.
- β) **Μόνιμη σκληρότητα ή μη ανθρακική** που προέρχεται από την παρουσία αλκαλικών γαιών, ενωμένων με το θειϊκό ιόν, το ιόν χλωρίου και το νιτρικό ιόν. Η κύρια πηγή των θειϊκών ιόντων είναι η οξειδωση του σιδηροπυρίτη, εκτός και αν συμβαίνει απόθεση εβαποριτών.
- γ) **Ολική σκληρότητα (Total Hardness)**: Είναι το άθροισμα της ανθρακικής και της μόνιμης σκληρότητας. Εκφράζεται σε ισοδύναμο CaCO_3 (mgr/L), αλλά και σε βαθμούς σκληρότητας.

Ο Γαλλικός βαθμός ισοδυναμεί με 10mg/L CaCO_3 και ο Γερμανικός βαθμός ισοδυναμεί με 17,86mg/L $(\text{HCO}_3)_2$.

Η ολική σκληρότητα (TH) δίνεται από τη σχέση: $TH=2,50Ca+4,1Mg$ αν οι περιεκτικότητες των ιόντων είναι εκφρασμένες σε mg/L και $TH=50 (Ca+Mg)$ αν είναι εκφρασμένες σε meq/L.

Η περιοχή μεταξύ 15-20 γαλλικών βαθμών χαρακτηρίζουν πολύ καλό νερό από άποψη σκληρότητας. Η μηδενική σκληρότητα, η παντελής δηλαδή έλλειψη ασβεστίου και μαγνησίου δεν είναι επιθυμητή. Η μεγάλη σκληρότητα προκαλεί ελαφρά διάρροια σε όσους πίνουν για πρώτη φορά, ενώ η συνεχής εξωτερική του χρήση προκαλεί ερεθισμό στο δέρμα. Επίσης καταστρέφει τα υφάσματα και φθείρει τις συσκευές. Τα νερά με βάση τη σκληρότητα ταξινομούνται όπως φαίνεται στον Πίν. 3.2.

Η ολική αλκαλικότητα ισούται με $Alk=0,81967 HCO_3^-$ (mg/L).

Στην περίπτωση που η αλκαλικότητα είναι μεγαλύτερη από την ολική σκληρότητα τότε η μη ανθρακική σκληρότητα (μόνιμη) είναι μηδέν και η ολική σκληρότητα ισούται με την ανθρακική σκληρότητα (παροδική). Αν η αλκαλικότητα είναι μικρότερη από την ολική σκληρότητα τότε η παροδική σκληρότητα είναι ίση με την αλκαλικότητα και η μόνη είναι η διαφορά της αλκαλικότητας από την ολική σκληρότητα.

<i>Ισοδύναμο $CaCO_3$ (mg/L)</i>	<i>Γαλλικοί βαθμοί</i>	<i>Χαρακτηρισμός του νερού</i>
0-100	0-10	Μαλακό
101-200	10-20	Μέτρια σκληρό
201-300	20-30	Σκληρό
>300	>30	Πολύ σκληρό

Πίνακας 3.2.: Ταξινόμηση των νερών με βάση τη σκληρότητα.

Η αποσκλήρυνση του νερού (βλ. επεξεργασία νερού, παράγραφο 9.5) γίνεται με χημικές διαδικασίες (ιζηματοποίηση), με αντίστροφη όσμωση, ηλεκτροδιάλυση ή με περιορισμένη εξάτμιση, καθώς και με χρήση ιοντοανταλλακτών (ρητίνες ή ζεόλιθοι).

Στον Πίνακα 3.3 που ακολουθεί προσδιορίζονται οι κυριότερες παράμετροι του πόσιμου νερού, όπως καθορίζονται με βάση τη νομοθεσία της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Πίνακας 3.3: Ενδεικτικές παράμετροι του πόσιμου νερού (Οδηγία 98/83/EK του Συμβουλίου της 3^{ης} /11/1998)

α/α	Παράμετρος	Μονάδα έκφρασης αποτελεσμάτων	Παραμετρική τιμή*
1	Ιόντα υδρογόνου	μονάδα pH	6.5≤pH≤9.5
2	Αγωγιμότητα	μS/cm	2500
3	Χλωριούχα άλατα	mg/L	250
4	Θειικά άλατα	mg/L	250
5	Νάτριο	g/L	200
6	Αργίλιο	mg/L	200
7	Νιτρικά άλατα	mg/L	50
8	Νιτρώδη άλατα	mg/L	0,50
9	Βρώμικα άλατα	mg/L	10
10	Κυανιούχα άλατα	mg/L	50
11	Αμμώνιο	mg/L	0,50
12	Φθοριούχα άλατα	mg/L	1,5
13	Σίδηρος	mg/L	200
14	Μαγγάνιο	mg/L	50
15	Χαλκός	mg/L	2,0
16	Αρσενικό	μg/L	10
17	Χρόμιο	μg/L	50
18	Υδράργυρος	μg/L	1,0
19	Μόλυβδος	μg/L	10
20	Νικέλιο	μg/L	20
21	Κάδμιο	μg/L	5,0

*Η παραμετρική τιμή, με βάση την Οδηγία 98/83/EK, αναφέρεται στη συγκέντρωση καταλοίπων μονομερούς στο νερό, όπως υπολογίζεται σύμφωνα με τις προδιαγραφές περί μεγίστης μετανάστευσης εκ του αντιστοίχου πολυμερούς, όταν βρίσκεται σε επαφή με το νερό.

Ο συντελεστής προσρόφησης Νατρίου ή κίνδυνος Νατρίου (SAR)

Ο συντελεστής προσρόφησης νατρίου (Sodium Adsorption Ratio) ισούται με:

$$SAR = \frac{Na}{\sqrt{\frac{Ca+Mg}{2}}}$$

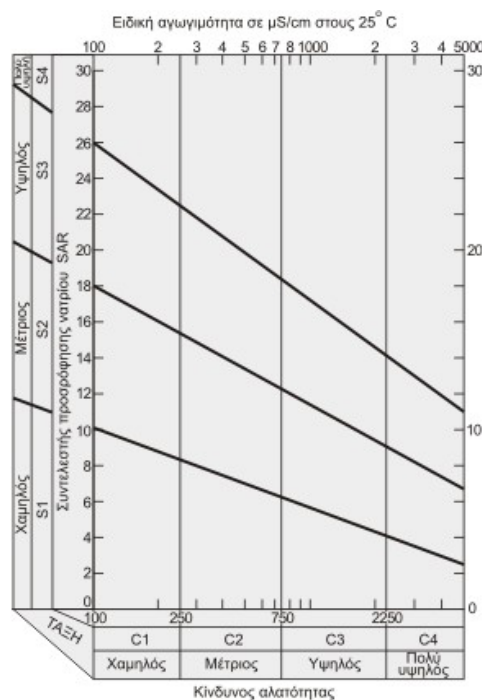
όπου οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι εκφρασμένες σε meq/L.

Ο συντελεστής προσρόφησης νατρίου αποτελεί ένα βασικό κριτήριο της καταλληλότητας ενός νερού για άρδευση. Το νάτριο δημιουργεί αποκροκίδωση του εδάφους, προκαλώντας μείωση του αερισμού και της περατότητας του εδάφους. Για ηλεκτρική αγωγιμότητα 750 μS/cm, τιμές του SAR<6 υποδηλώνουν μικρό κίνδυνο

νατρίου, 6-12 μέσο κίνδυνο νατρίου, 12-18 μεγάλο κίνδυνο νατρίου και τιμές $SAK > 18$ πολύ μεγάλο κίνδυνο νατρίου.

Μια ταξινόμηση των αρδευτικών νερών βασισμένη στο SAK και την ηλεκτρική αγωγιμότητα προτάθηκε σε διάγραμμα από το U.S. Salinity Laboratory ή διάγραμμα Richards. (Σχ. 3.6).

Στο Σχ. 3.7 παρουσιάζεται το διάγραμμα ταξινόμησης αρδευτικών νερών με βάση το βαθμό αλκαλίωσης Νατρίου (διάγραμμα Wilcox).



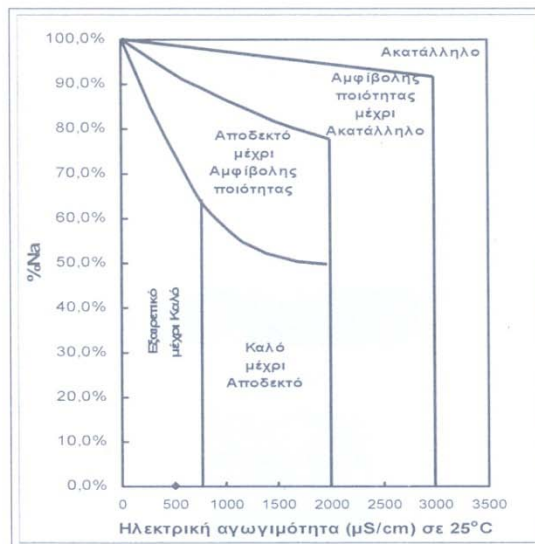
Σχήμα 3.6: Διάγραμμα ταξινόμησης αρδευτικών νερών.

Η **περιεκτικότητα σε νάτριο** (βαθμός αλκαλίωσης) εκφράζεται σαν ποσοστό επί τοις εκατό (Na%) από τη σχέση:

$$Na(\%) = (Na + K) \cdot 100 / (Ca + Mg + Na + K)$$

όπου όλες οι συγκεντρώσεις είναι εκφρασμένες σε meq/L.

Η διαβρωτική ικανότητα του νερού ή η ικανότητα απόθεσης αλάτων, κυρίως $CaCO_3$ παίζει σημαντικό ρόλο στις χρήσεις του και εξαρτάται από τη θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο, την ταχύτητα ροής του νερού και το pH. Τα βακτήρια επίσης δρουν καταλυτικά επιταχύνοντας τις χημικές αντιδράσεις.



Σχήμα 3.7: Διάγραμμα ταξινόμησης με βάση το βαθμό αλκαλίων Na (διάγραμμα Wilcox).

Ιοντική ισχύς I (ionic strength)

Η ιοντική ισχύς είναι ένα μέτρο της ολικής συγκέντρωσης των ιόντων και υπολογίζεται από τον τύπο: $I=0,5 \sum M_i Z_i^2$ όπου M_i είναι η μοριακή συγκέντρωση (mol/L) του i -οστού ιόντος και Z_i είναι το φορτίο του. Οι Domenico & Schwartz (1990) αναφέρουν ότι το γλυκό νερό έχει ιοντική ισχύ $I<0,005$.

Δείκτης κορεσμού και δείκτης σταθερότητας

Ο δείκτης κορεσμού SI ή **Langelier** (Saturation index) χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των παραμέτρων που συμβάλλουν στη διάβρωση ή την απόθεση ασβεστίτη ή γύψου ή δολομίτη από το νερό στους σωλήνες μεταφοράς.

Η γενική μορφή του δείκτη κορεσμού είναι: $SI=pH-pH_s$

όπου pH =το μετρούμενο pH του νερού και pH_s =το pH κορεσμού.

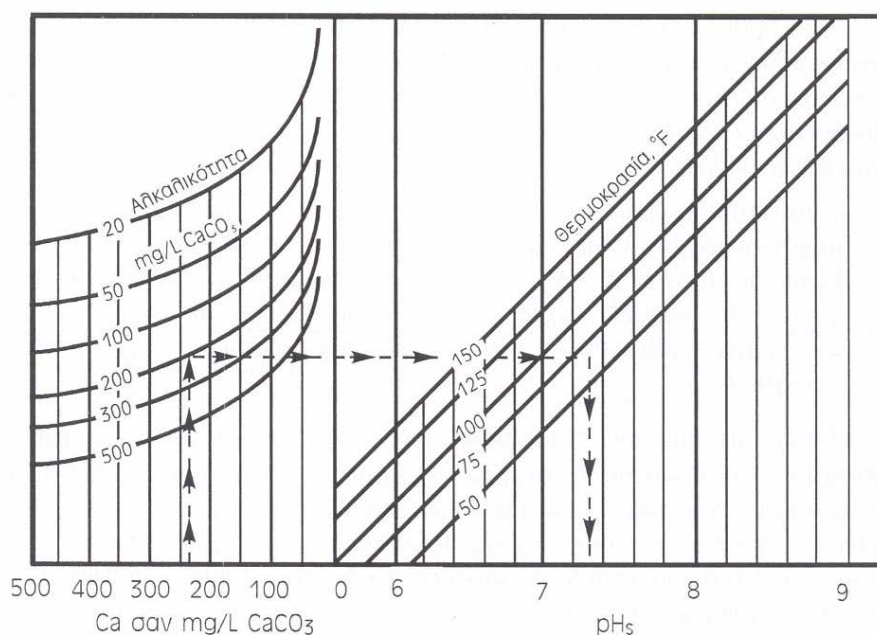
Για τον ασβεστίτη: $SI=\log ([Ca^{2+}][CO_3^{2-}])/K$,

Όπου: $[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$ το γινόμενο ενεργότητας και K η σταθερά ισορροπίας.

Θετικές τιμές του δείκτη κορεσμού δηλώνουν την τάση του νερού για απόθεση CaCO_3 , ενώ οι αρνητικές την τάση να διαλύει CaCO_3 .

Ο Ryznar πρότεινε τον **δείκτη σταθερότητας StI** (Stability Index) που δίνεται από τη σχέση: $StI = 2pH - pH_s$. Τιμές του StI μεγαλύτερες από 7 δηλώνουν διαβρωτικό νερό. Όταν ο δείκτης StI είναι μικρότερος από 7, το νερό έχει την τάση να αποθέτει άλατα.

Στο Σχ. 3.8 παρουσιάζεται το νομόγραμμα Langelier, από το οποίο προκύπτει η τιμή του δείκτη, αν γνωρίζουμε τη σκληρότητα, την αλκαλικότητα, τη θερμοκρασία του νερού και το pH. Π.χ. αν η σκληρότητα Ca είναι 240 mg/L/ CaCO_3 , η αλκαλικότητα 190 mg/L, η θερμοκρασία 70 °F και το pH=6,8 από το διάγραμμα προκύπτει $pH_s=7,3$ και συνεπώς ο δείκτης κορεσμού είναι: $SI = pH - pH_s = 6,8 - 7,3 = -0,5$ υποδηλώνοντας διαβρωτικό νερό.



Σχήμα 3.8: Προσδιορισμός του δείκτη Langelier (Kemmer 1988, από Μήτρακα 2001).

Η προσθήκη πολυμερών οργανικών μορίων αναστέλλει το σχηματισμό κρυστάλλων CaCO_3 και αποτελεί τη φθηνότερη και αποτελεσματικότερη μέθοδο ελέγχου των αποθέσεων CaCO_3 , CaSO_4 και $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Η προσθήκη επίσης διαφόρων συμπλοκοποιητών μειώνει το ρυθμό απόθεσης του CaCO_3 , γιατί δεσμεύουν τα Ca^{2+} σε ευδιάλυτα σύμπλοκα.

Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο (BOD)- Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

BOD₅ είναι η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται από τους μικροοργανισμούς για τη βιολογική αποικοδόμηση των οργανικών ενώσεων που περιέχονται στα νερά, σε διάστημα 5 ημερών και σε θερμοκρασία 20°C. Οι τιμές του BOD δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για την ολική φόρτιση των νερών με οργανικές ενώσεις.

COD είναι η ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται για τη χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων, οι οποίες βρίσκονται στα νερά.

3.7. Άλλα χαρακτηριστικά του νερού

Θρεπτικά άλατα

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

Το άζωτο βρίσκεται στο νερό με διάφορες μορφές: αέριο σε διάλυση, αμμωνία (ως NH_4^+ ή NH_4OH), NO_3^- , NO_2^- , οργανικό άζωτο.

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

Αιωρούμενα σωματίδια

Λόγω της διάλυσης και της αποσάθρωσης των πετρωμάτων το νερό μεταφέρει αιωρούμενα σωματίδια, πολλές φορές μη ορατά με γυμνό μάτι. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες (ρύπανση με απόβλητα) συμβάλλουν στην επιπλέον δημιουργία αιωρούμενων. Όσον αφορά τα αιωρούμενα βιολογικής προέλευσης αυτά είναι κυρίως

βακτήρια και άλγη. Η παρουσία των αιωρούμενων στο νερό μειώνει τη διαύγειά του, λόγω διάχυσης του φωτός. Λειτουργούν δε ως μέσο προσρόφησης διαφόρων επιβλαβών συστατικών π.χ. βαρέων μετάλλων, οργανικών ουσιών κ.λπ. και για το λόγο αυτόν παίζουν σημαντικό ρόλο στο γεωχημικό και βιολογικό κύκλο.

Η μέτρηση των αιωρούμενων γίνεται με τη **θολότητα** σε μονάδες θολότητας. Η θολότητα είναι η ιδιότητα του νερού να προκαλεί διάχυση και απορρόφηση του φωτός, χωρίς να επιτρέπει τη διέλευσή του (Μήτρακας, 2001).

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

Οργανικές ουσίες

Οι οργανικές ουσίες προέρχονται είτε από φυσικές διαδικασίες, είτε από ανθρωπογενείς. Οι φυσικές οργανικές ενώσεις στο νερό προέρχονται από τις διαδικασίες αποδόμησης προϊόντων φυτικής και ζωικής προέλευσης (χουμικά συστατικά).

Οργανικές ουσίες από ανθρώπινες δραστηριότητες είναι αυτές που προέρχονται από την επεξεργασία του νερού π.χ. αλογονούχες οργανικές ενώσεις μετά τη χλωρίωση του νερού, ή ρύπανση (απορρυπαντικά, αρωματικές ενώσεις κ.λπ.). Τις τελευταίες δεκαετίες η εντατική χρήση φυτοφαρμάκων είχε ως αποτέλεσμα τη ρύπανση του υπόγειου νερού με οργανικές ενώσεις. Οι οργανοχλωριωμένες ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως εντομοκτόνα, δεν είναι εύκολα αποδομήσιμες και αποτελούν πηγή ρύπανσης των υπόγειων νερών.

Οι φαινόλες ($\text{O}_6\text{H}_5\text{OH}$) χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία φαρμάκων, χρωμάτων κ.λπ. και βρίσκονται στα υγρά απόβλητα των ελαιοεργείων. Η ρύπανση του υπόγειου νερού, που προορίζεται για πόσιμο, με φαινόλες είναι επικίνδυνη για τη δημόσια υγεία γιατί με τη χλωρίωση του νερού σχηματίζονται χλωροφαινόλες, που είναι τοξικές και καρκινογόνες. Σαν ανώτατη επιτρεπτή συγκέντρωση φαινολών στο πόσιμο νερό έχει ορισθεί το 1 mg/L.

Πολλές φορές οι οργανικές ουσίες εισέρχονται στο νερό μετά από διαρροές ή ατυχήματα (π.χ. διαρροή πετρελαιοειδών) ή μετά τη διάλυση των πλαστικών σωλήνων

(διάλυση μονομερούς από τη μάζα του πολυμερούς πλαστικού) στα δίκτυα μεταφοράς νερού. Για τον προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων συνήθως προσδιορίζεται το σύνολο αυτών μετρώντας τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC) και τα ολικά οργανικά αλογόνα (TOX).

Ραδιενέργεια του νερού

Η ραδιενέργεια του νερού είναι φυσική ή ανθρώπινης προέλευσης. Η φυσική προέρχεται από τα ραδιενεργά στοιχεία που υπάρχουν στη γη ή δημιουργούνται από το βομβαρδισμό της ατμόσφαιρας με κοσμική ακτινοβολία.

Τα δύο κυριότερα ραδιενεργά ισότοπα που υπάρχουν στο νερό είναι το τρίτιο (^3H), άνθρακας-14 (^{14}C) και το κάλιο-40 (^{40}K). Το τρίτιο παράγεται κατά την επίδραση της κοσμικής ακτινοβολίας στο οξυγόνο και υδρογόνο της ατμόσφαιρας, οπότε παράγονται μόρια νερού με τρίτιο στο μόριό τους. Παρόμοια δημιουργείται και το ισότοπο ^{14}C και το παραγόμενο CO_2 εγκλωβίζεται στο νερό. Το ισότοπο ^{40}K παράγεται από τον φλοιό της γης.

Ο άνθρακας-14 χρησιμοποιείται για τη χρονολόγηση υλικών που περιέχουν άνθρακα (ξύλο, φυτά) και το τρίτιο για τη χρονολόγηση νερών.

Οι Βουδούρης και Fleet (1995) από τον προσδιορισμό της ηλικίας του υπόγειου νερού του υδροφορέα της Βιομηχανικής περιοχής Πατρών, με τη χρήση ισοτόπων τριτίου προέκυψε ότι αυτή είναι παλαιότερη από 40 χρόνια (3 δείγματα) και σε άλλα 2 δείγματα η ηλικία ανέρχεται σε 300 και 600 χρόνια, αντίστοιχα.

Στη φυσική ραδιενέργεια συμβάλλουν τα ραδιενεργά ισότοπα του ουρανίου-238, θορίου-232 και ουρανίου-235 και τα προϊόντα διάσπασής τους ράδιο-228 και ράδιο-226.

Τα ανθρώπινης προέλευσης ραδιενεργά ισότοπα προέρχονται κυρίως από τη χρήση των πυρηνικών όπλων, καθώς και τα ραδιενεργά φάρμακα και καύσιμα. Η παρουσία ραδιενεργών ισοτόπων στο νερό τα καθιστά ακατάλληλα για πόση, γιατί προκαλούν γενετικές μεταλλάξεις και τερατογενέσεις.

Οσμή και Γεύση

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

Το σύνολο των διαλυμένων αλάτων (TDS) είναι ένας δείκτης για τη γεύση του νερού. Αν οι τιμές του είναι μικρές (<1000 mg/L), η γεύση του νερού είναι καλή. Αν οι τιμές είναι μεγάλες, που υποδηλώνουν υφάλμυρα νερά το νερό έχει «γλυφή» γεύση.

Σημαντικό ρόλο στη γεύση και οσμή του νερού παίζουν και οι μέθοδοι επεξεργασίας του. Η χρήση π.χ. χλωρίου ως απολυμαντικό δημιουργεί παράγωγες ενώσεις κατά την αντίδρασή του με τα οργανικά συστατικά του νερού (π.χ. χλωροφαινόλες), οι οποίες έχουν διάφορες οσμές. Η παρουσία υδρόθειου (H₂S) σε περιεκτικότητα >0,1 mg/L στο νερό, δημιουργεί δυσάρεστη οσμή (σαν κλούβιο αυγό). Το υδρόθειο προέρχεται από την αναγωγήθειικών ιόντων σε αναερόβιες συνθήκες.

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

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

Ίνες αμιάντου

Ο αμιάντος είναι επικίνδυνος κυρίως όταν εισπνέεται και η συσσώρευση αμιάντου στον οργανισμό μπορεί να προκαλέσει καρκίνο. Κατά τη μεταφορά του νερού με αμιαντοσωλήνες αυτό φθείρει το εσωτερικό των αγωγών. Έτσι οι παραγόμενες ίνες αμιάντου παρασύρονται και συγκεντρώνονται στο πόσιμο νερό. Για προληπτικούς λόγους πρέπει να αντικαθίστανται οι αμιαντοσωλήνες από τα δίκτυα ύδρευσης.

Το ίδιο τοξικό είναι το οξείδιο του πυριτίου, όταν ακολουθεί την αναπνευστική οδό, γνωστή ως πυριτίωση, καθώς και το χρώμιο και το νικέλιο.

3.8. Προέλευση των ιόντων

3.8.1. Κατιόντα

α) Ασβέστιο - Μαγνήσιο

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

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

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

β) Νάτριο-Κάλιο

Τα αλκάλια Na και K συνδέουν την παρουσία τους με τους αστρίους. Το μεν νάτριο στον αλβίτη ($NaAlSi_3O_8$), το δε κάλιο στο ορθόκλαστο και στον μικροκλινή ($KAlSi_3O_8$). Το Na απαντά επίσης στους νατριούχους αμφιβόλους (γλαυκοφανή) και στον αλίτη (NaO_1) και το K στον συλβίνη (KCl). Το κάλιο σχετίζεται επίσης και με καλιούχα λιπάσματα. Η παρουσία των αλκαλίων σχετίζεται και με τη διείδυση της θάλασσας σε παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες ή με αερομεταφερόμενα σταγονίδια από τη θάλασσα.

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

γ) Ολικός Σίδηρος

Στα νερά ο σίδηρος συναντάται με τη δισθενή και την τρισθενή μορφή του. Προέρχεται από μαγματικά πετρώματα, οξείδια (αιματίτης, λειμονίτης, μαγνητίτης), σουλφίδια (σιδηροπυρίτης, FeS_2), ανθρακικά ορυκτά (σιδηρίτης, FeCO_3).

Τα επιφανειακά νερά έχουν τον σίδηρο με την τρισθενή μορφή, ενώ αντίθετα μερικά υπόγεια νερά περιέχουν ιόντα δισθενούς σιδήρου, λόγω έλλειψης οξυγόνου. Όταν τα νερά αυτά οξυγονωθούν οι δισθενείς ενώσεις του σιδήρου οξειδώνονται προς τρισθενείς και κατακρημνίζονται, προσδίδοντας καφέ-κόκκινο χρώμα. Καλά οξυγονωμένα επιφανειακά νερά σε φυσιολογικές συνθήκες δεν περιέχουν σχεδόν καθόλου διαλυμένο σίδηρο. Ο σίδηρος απαντάται σε υπόγεια νερά της Βορειο-Δυτικής Πελοποννήσου (Αχαΐα, Ηλεία) και των νομών Κιλκίς, Θεσσαλονίκης, Χαλκιδικής κ.α., από αίτια που οφείλονται σε γεωλογικούς παράγοντες (Αντωνάκος & Νίκας, 2005, Mattas et al., 2006). Συγκεκριμένα η παρουσία οξειδίων του σιδήρου στον φλύσχη της ζώνης Γαβρόβου-Τρίπολης αποδίδεται στην ανάδυση και αποσάθρωση των ασβεστολίθων, λατεριτών και βωξιτών που έδωσαν υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου και που τροφοδότησαν στη συνέχεια τη λεκάνη στην οποία σχηματιζόταν ο φλύσχος του Άνω Ηωκαίνου. Οι υψηλές περιεκτικότητες Fe στα υπόγεια νερά του κεντρικού τμήματος της πεδιάδας της Δράμας συνδέονται με τα περιβάλλοντα στρώματα λιγνίτη και της βακτηριακής θειο-αναγωγής του Fe (Πανίλας κ.ά, 1999).

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

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

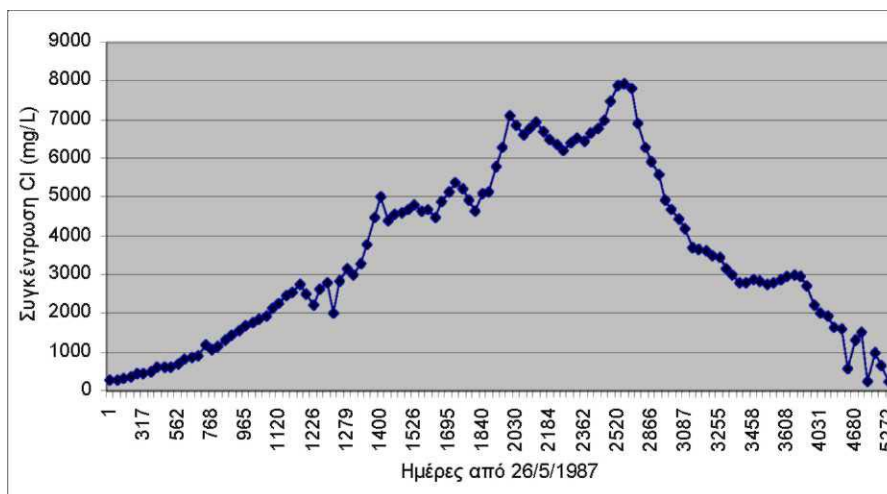
3.8.2. Ανιόντα

α) Χλώριο (Cl^-)

Κύρια προέλευση είναι τα ιζηματογενή πετρώματα, που περιέχουν αργιλικά ορυκτά θαλάσσιας γένεσης, καθώς και οι εβαπορίτες. Άλλη πηγή αποτελεί η διείσδυση της θάλασσας στους παράκτιους υδροφόρους. Στις βιομηχανικές περιοχές αύξηση του Cl^- προέρχεται από την καύση των πλαστικών και τα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια.

Τα χλωριούχα ιόντα συμβάλλουν στη διατήρηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας των ερυθρών αιμοσφαιρίων και στην παραγωγή του υδροχλωρικού οξέος στο στομάχι. Επιθυμητό όριο συγκέντρωσης των χλωριόντων στο πόσιμο νερό είναι 25 mg/L και το ανώτατο 250 mg/L. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το νερό γίνεται γλυφό και ορισμένες επιδημιολογικές μελέτες αναφέρουν ότι προκαλούνται καρδιαγγειακά προβλήματα.

Το ελεύθερο χλώριο χρησιμοποιείται για την απολύμανση του νερού, αλλά έχει παρενέργειες, λόγω των παράγωγων ενώσεων που δημιουργούνται (βλ. παράγραφο 9.5). Στο Σχήμα 3.9 φαίνεται η μεταβολή της περιεκτικότητας των χλωριόντων από τον παράκτιο αλλουβιακό υδροφορέα της λεκάνης του ποταμού Γλαύκου Αχαΐας. Σε περιόδους ξηρασίας (1989-1992) και υπερεκμετάλλευσης του υδροφορέα η περιεκτικότητα των χλωριόντων αυξήθηκε σημαντικά.



Σχήμα 3.9: Μεταβολή της περιεκτικότητας Cl^- (mg/L) υπόγειου νερού από τον υδροφορέα της λεκάνης του Γλαύκου, Αχαΐας. (στοιχεία από Βουδούρη, 1995, Μανδηλαρά, 2005).

Να σημειωθεί ότι η αλατότητα του βρόχινου νερού στις νησιωτικές και παράκτιες περιοχές είναι υψηλότερη σε σύγκριση με τις περιοχές στην ενδοχώρα, γιατί οι υγρές

αέριες μάζες πάνω από τη θάλασσα μεταφέρουν και σταγονίδια (sea spray) πλούσια σε άλατα. Η απόθεση αυτών των αλάτων με τη βροχόπτωση επιδρά σημαντικά στη χημική σύσταση των υπόγειων νερών των νησιών (Dazzy et al, 1997, Lambrakis et al, 2000).

Το χλώριο χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του εμπλουτισμού των υπόγειων υδροφορέων. Εάν θεωρηθεί ότι τα χλωριόντα είναι συντηρητικά ιόντα και η μοναδική πηγή προέλευσής τους στα υπόγεια νερά είναι η βροχόπτωση ή τα αερομεταφερόμενα σταγονίδια, το ισοζύγιο της μάζας των χλωριόντων σε μια λεκάνη μπορεί να εκφρασθεί:

$$P [Cl]_p = E [Cl]_e + R [Cl]_r + S [Cl]_s$$

όπου: $[Cl]_p$, $[Cl]_e$, $[Cl]_r$, και $[Cl]_s$ είναι οι συγκεντρώσεις χλωριόντων στη βροχόπτωση (P), στο νερό που εξατμίζεται (E), το νερό εμπλουτισμού R (ποιότητα υπόγειου νερού) και στο νερό της επιφανειακής απορροής (S), αντίστοιχα.

Θεωρώντας ασήμαντες τις ποσότητες χλωριόντων που μετακινούνται με την εξατμισοδιαπνοή και εισέρχονται από τη διάλυση των πετρωμάτων, τότε η ανωτέρω εξίσωση μπορεί να γραφεί: $P [Cl]_p = R [Cl]_r + S [Cl]_s$

Λύνοντας ως προς τον εμπλουτισμό R προκύπτει η κάτωθι εξίσωση:

$$R = \frac{P [Cl]_p - S [Cl]_s}{[Cl]_r}$$

Εφαρμογή της ανωτέρω μεθόδου έγινε στη λεκάνη Κορησού Νομού Καστοριάς με ετήσιο ύψος βροχόπτωσης $P=560$ mm και επιφανειακή απορροή $S=20\%$ της βροχής για το υδρολογικό έτος 2004-05 (Βουδούρης κ.ά, 2005). Με βάση τις χημικές αναλύσεις δειγμάτων νερού από τη βροχή, τον ποταμό και δείγματα υπόγειου νερού την ανωτέρω χρονική περίοδο προέκυψαν οι εξής τιμές για την περιεκτικότητα χλωριόντων:

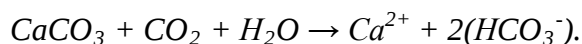
Cl^- βροχής= $1,6$ mg/L, Cl^- ποταμού= $2,2$ mg/L, Cl^- υπόγειου νερού= $5,3$ mg/L.

Αντικαθιστώντας τις ανωτέρω τιμές στην εξίσωση προκύπτει ότι ο εμπλουτισμός του υδροφορέα ανέρχεται σε $122,5$ mm ετησίως ή $21,4\%$ του ετήσιου ύψους βροχόπτωσης.

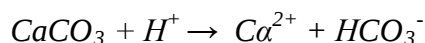
Οι Kitching κ.ά. (1980) θεωρούν ότι, η κύρια πηγή λάθους στην εκτίμηση του εμπλουτισμού με τη μέθοδο αυτή, οφείλεται στο μη ακριβή προσδιορισμό της περιεκτικότητας των ιόντων Cl^- στη βροχή. Το λάθος αυτό πολλές φορές ανέρχεται έως και 25% της πραγματικής τιμής.

β) Οξίνα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-)

Είναι το επικρατέστερο ανιόν στα γλυκά υπόγεια νερά. Προέρχεται από το CO_2 της ατμόσφαιρας και το ελευθερούμενο στο έδαφος κατά την οργανική αποσύνθεση, σύμφωνα με την αντίδραση:



Επίσης προέρχονται από τη διάλυση των ανθρακικών πετρωμάτων από το νερό:

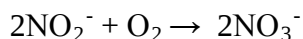
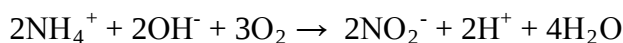


Είναι σημαντικό ιόν για την ανθρώπινη υγεία γιατί ρυθμίζει το pH του οργανισμού σε κατάλληλες τιμές. Υπάρχουν και φυσικά ανθρακούχα νερά (π.χ. ΣΟΥΡΩΤΗ) που περιέχουν σε μεγάλες περιεκτικότητες HCO_3 και CO_2 . Οι σόδες αντίθετα προέρχονται από τα κοινά νερά με προσθήκη CO_2 και NaHCO_3 . Το CO_2 προσδίδει στο νερό ευχάριστες ιδιότητες.

γ) Νιτρικά ιόντα (NO_3^-)

Τα νιτρικά ιόντα είναι το τελικό προϊόν της φυσικής αποσύνθεσης οργανικών αζωτούχων ενώσεων, όπως φυτικής και ζωικής πρωτεΐνης. Μπορεί να προέρχεται από ζωικά περιττώματα, λιπάσματα ή προηγούμενη χρήση του νερού από τον άνθρωπο.

Η οξείδωση του ιόντος NH_4^+ που προκύπτει από την αποσύνθεση πραγματοποιείται σε δύο στάδια με τη βοήθεια μικροοργανισμών:

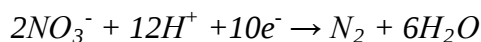


Μεγάλη περιεκτικότητα σε νιτρικό ανιόν υποδηλώνει την παρουσία βιολογικών ρύπων ή επίδραση ή ανάμειξη με νερά άρδευσης από λιπαινόμενες γαίες. Το ανώτατο όριο συγκέντρωσης νιτρικών στο πόσιμο νερό έχει καθορισθεί σε 50 mg/L, ενώ το επιθυμητό όριο είναι 25 mg/L.

Αυξημένες περιεκτικότητες σε νιτρικά ιόντα προκαλούν βλάβες στον οργανισμό. Συγκεκριμένα κατηγορούνται για την πρόκληση διαφόρων μορφών καρκινογένεσης (τα αδρανή νιτρικά μετατρέπονται σε δραστικά νιτρώδη στον οργανισμό, τα οποία μπορεί να δώσουν καρκινογόνα παράγωγα όπως οι νιτροζαμίνες) και για την κοινά ονομαζόμενη ασθένεια των "μπλέ παιδιών" (νεώτερες επιδημιολογικές έρευνες το

αμφισβητούν). Τα νιτρικά είναι ένα πρόβλημα που θα ενταθεί στο μέλλον από την αλόγιστη χρήση λιπασμάτων. Άμεσα απαιτείται ο έλεγχος και η ορθολογικοποίηση της γεωργίας με εφαρμογή των κανόνων ορθής γεωργικής πρακτικής, καθώς και η προώθηση εναλλακτικών μορφών καλλιέργειας.

Η κύρια διαδικασία απομάκρυνσης των νιτρικών είναι η αναγωγή τους, σύμφωνα με την αντίδραση (βλ. παράγραφο 9.3):



Οι κύριες αναγωγικές ουσίες H_2S , CH_4 , Fe^{2+} βρίσκονται διαλυμένες στο νερό σε μικρή αναλογία σε σχέση με τα νιτρικά και έτσι καθίσταται αδύνατη η πλήρης αναγωγή των νιτρικών. Έτσι η αναγωγή των νιτρικών ή απονίτρωση (denitrification) στους υδροφόρους επιτυγχάνεται από οργανική ύλη, παρουσία βακτηρίων με τελικό προϊόν την αμμωνία.

δ) Νιτρώδες ανιόν (NO_2^-)

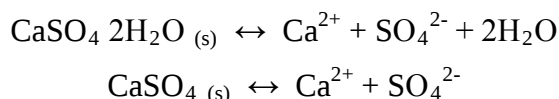
Εμφανίζεται ως ένα ενδιάμεσο στάδιο της βιολογικής ανασύνθεσης από ενώσεις που περιέχουν οργανικό άζωτο και είναι εξαιρετικά ασταθές. Η αμμωνία μετατρέπεται κάτω από αερόβιες συνθήκες σε νιτρώδη με τη βοήθεια βακτηριδίων.

Η παρουσία νιτρωδών αλλά και αμμωνίας υποδηλώνει ρύπανση από λύματα. Σαν ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση νιτρωδών έχουν ορισθεί τα 0,1 mg/L.

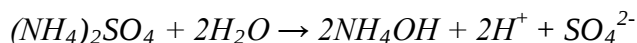
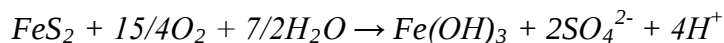
Στα επιφανειακά νερά η παρουσία των νιτρωδών ιόντων είναι περιορισμένη γιατί οξειδώνονται σε νιτρικά με την παρουσία φωτός και βακτηριδίων.

ε) Θειικά ανιόντα (SO_4^{2-})

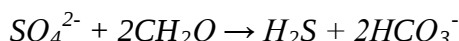
Κύρια προέλευση των θειικών ανιόντων είναι η διάλυση της γύψου και του ανυδρίτη, η χρήση θειικών λιπασμάτων τύπου $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, καθώς και η οξείδωση θειούχων ενώσεων (πυριτών), που εμφανίζονται σε αργίλικα πετρώματα, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Η παραγωγή θειικών ανιόντων από σουλφίδια και θεικό αμμώνιο γίνεται σύμφωνα με τις κάτωθι αντιδράσεις:

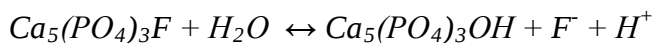


Σε μεγάλες περιεκτικότητες θεικών ιόντων το νερό δρα ως καθαριστικό. Περιεκτικότητα όμως μεγαλύτερη από 250 mg/L σε θειικά ιόντα καθιστά τη χρήση των νερών προβληματική για πόση (προσδίδει γεύση) και βιομηχανική χρήση. Γενικά το θείο και οι ενώσεις του ευθύνονται για τα προβλήματα οσμών και διαβρώσεων. Παρουσία οργανικής ύλης τα SO_4^{2-} μπορεί να αναχθούν, κυρίως σε υδρόθειο (H_2S), το οποίο υδρόθειο έχει δυσάρεστη οσμή και διαβρώνει τους αγωγούς μεταφοράς νερού:



στ) Φθόριο

Βρίσκεται στα υπόγεια νερά με μορφή φθοριούχων αλάτων και είναι διαβρωτικό και τοξικό. Προέρχεται από τη μετατροπή φθοροαπατίτη σε υδροξυαπατίτη:



Σε συγκέντρωση μέχρι 1 mg/L είναι ωφέλιμο, γιατί προλαμβάνει την τερηδόνα των δοντιών και συντελεί στην καλύτερη ανάπτυξη της αδαμαντίνης. Σε μεγαλύτερη συγκέντρωση αποτίθεται στα δόντια, προκαλώντας κηλίδες και παραμόρφωση (fluorosis). Συγκεντρώσεις F στο νερό μεγαλύτερες από 5 mg/L το καθιστούν ακατάλληλο προς πόση. Η φθορίωση του νερού, που γίνεται στις δεξαμενές ύδρευσης, χρησιμοποιώντας διάφορα φθοριούχα άλατα αποσκοπεί στο να αποκτήσει την επιθυμητή συγκέντρωση του 1 mg/L.

η) Φωσφορικά ιόντα

Βρίσκονται στο υπόγειο νερό, ανάλογα με την τιμή του pH με διάφορες μορφές: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Η παρουσία τους σχετίζεται και με τη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων στη γεωργία, καθώς τη ρύπανση από αστικά λύματα. Μαζί με τα νιτρικά αποτελούν τους σπουδαιότερους παράγοντες δημιουργίας φαινομένων ευτροφισμού.

Σαν ανώτατη παραδεκτή συγκέντρωση φωσφορικών στο νερό θεωρούνται τα 5mg/L, ενώ σαν ενδεικτικό τα 0,4mg/L.

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

σελήνιο, το χρώμιο, το μαγγάνιο, το λίθιο, ο ψευδάργυρος ο χαλκός, το βάριο, το κάδμιο κ. ά.

Δεν έχει διαπιστωθεί ευεργετική δράση, αντίθετα είναι επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία γιατί προκαλούν βλάβες, τα ιχνοστοιχεία αργίλιο (προκαλεί την ασθένεια Alzheimer), άργυρος (προκαλεί σε μεγάλες περιεκτικότητες αποχρωματισμό του δέρματος και των μαλλιών), βηρύλλιο (θεωρείται καρκινογόνο) και ο υδράργυρος (προκαλεί βλάβες στα νεφρά, στον εγκέφαλο, οπτικές διαταραχές κ.ά).

Β΄ ΚΕΦΑΛΑΙΟ – Υλικά και μεθόδους

Περιοχή μελέτης

Γενικά

Η Ελλάδα είναι μικρή σε έκταση χώρα (131957 km^2) με έντονο ανάγλυφο, περιορισμένη ενδοχώρα και μεγάλο ανάπτυγμα ακτών. Ο έντονος οριζόντιος και κατακόρυφος διαμελισμός σε συνδυασμό με τη δομή και τη διάταξη των πετρωμάτων, ευθύνονται για τη δημιουργία πολλών μικρών υδατορεμάτων με χειμαρρική κυρίως ροή, επιφανειακή απορροή μικρής διάρκειας, αυξημένη κατείσδυση και συχνά πλημμυρικά φαινόμενα. Αποτέλεσμα της ιδιόμορφης αυτής γεωμορφολογικής διάρθρωσης του ελλαδικού χώρου είναι και η πολυδιάσπαση του χώρου σε μικρές λεκάνες απορροής, με μικρούς ποταμούς (ΥΠ. ΑΝ 2003).

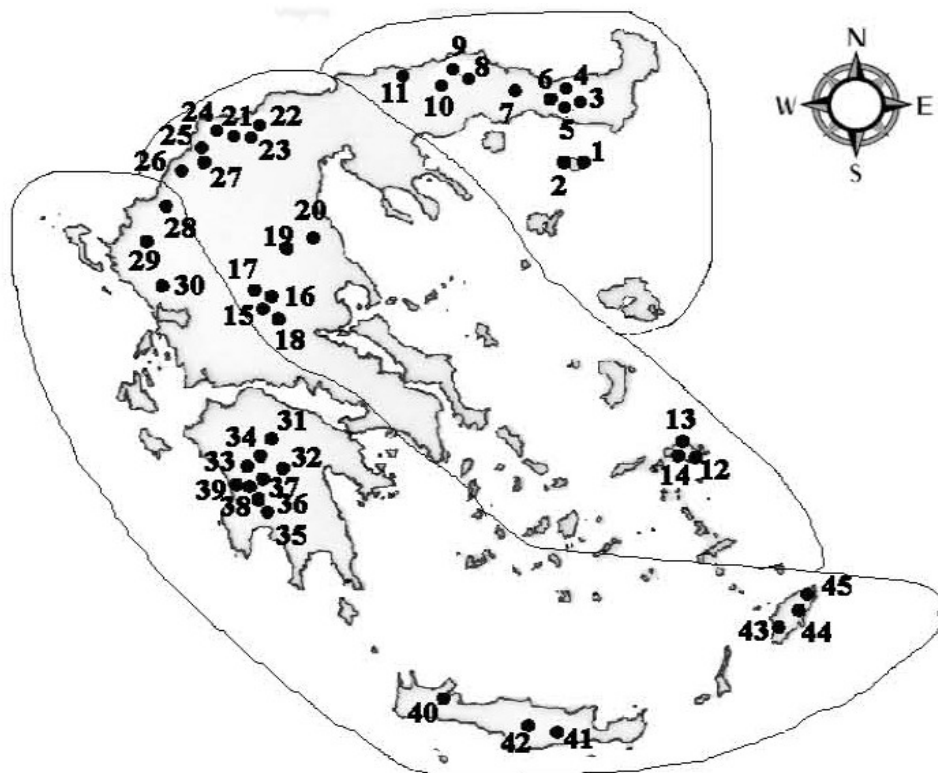
Ονομάζουμε **Υδρολογική Λεκάνη (Λεκάνη Απορροής)** το γεωγραφικό τομέα που αποστραγγίζεται από ένα υδρογραφικό δίκτυο, δηλαδή από ένα ρεύμα νερού με το σύνολο των παραποτάμων του, από τις πηγές ως τη θάλασσα. Η λεκάνη απορροής οριοθετείται και διακρίνεται από τις γειτονικές λεκάνες απορροής από μία γραμμή που καθορίζει την κατανομή των υδάτων, τον υδροκρίτη, ενώ η επιφάνεια της και η ποσότητα του νετού καθορίζουν εν μέρει τον όγκο των συλλεγόμενων νερών και την παροχή των ρευμάτων που την τροφοδοτούν (<http://river.bio.auth.gr>).

Ο Σκουλικίδης (1993) διέκρινε τρεις ομάδες ποταμών στον ελλαδικό χώρο (Εικ.1). Για τη διάκριση αυτή χρησιμοποιήθηκαν ως ταξινομικά κριτήρια το μέγεθος και το μέσο υψόμετρο της λεκάνης απορροής καθώς και γεωλογικά, υδρολογικά και χημικά στοιχεία. Έτσι, τα ποτάμια της Ελλάδας διακρίθηκαν στις παρακάτω τρεις ομάδες:

- Ποτάμια της βορειοανατολικής Ελλάδας: μεσαίο μέγεθος λεκάνης απορροής ($100\text{-}1000 \text{ km}^2$), μέση τιμή υψομέτρου ($200\text{-}800 \text{ m}$), κυριαρχία πυριτικών πετρωμάτων.
- Ποτάμια της κεντρικής και βόρειας Ελλάδας: μεγάλο μέγεθος λεκάνης απορροής ($1000\text{-}10.000 \text{ km}^2$), μέση τιμή υψομέτρου ($200\text{-}800 \text{ m}$), κυριαρχία πυριτικών πετρωμάτων.

- Ποτάμια της δυτικής Ελλάδας: μεσαίο μέγεθος λεκάνης απορροής (100-1000km²) μέση τιμή υψομέτρου (200-800m), κυριαρχία ασβεστολιθικών πετρωμάτων.

Η παραπάνω ομαδοποίηση των ελληνικών ποταμών είναι αυτή που ακολουθήθηκε και στα πλαίσια του προγράμματος **AQUEM** στην Ελλάδα (Hering & al. 2004).

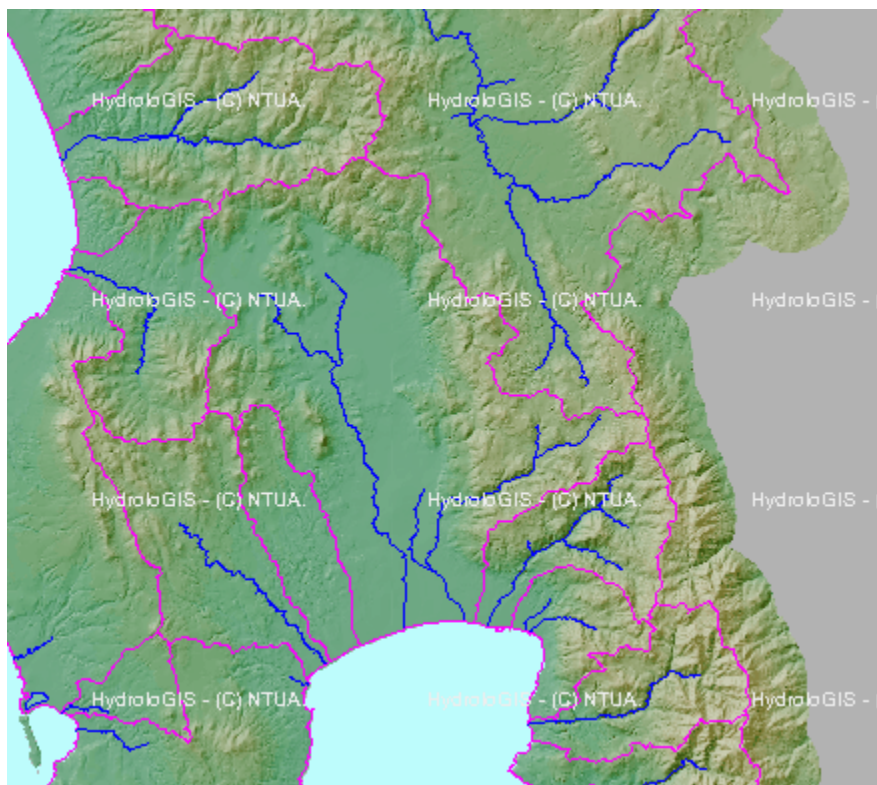


Εικόνα 1: Οι τρεις ομάδες ποταμών της Ελλάδας και οι σταθμοί των δειγματοληψιών του προγράμματος AQUEM.

Επιπλέον, ο ελλαδικός χώρος διαιρείται συμβατικά σε 14 **υδατικά διαμερίσματα**. Κάθε υδατικό διαμέρισμα είναι ένα σύνολο λεκανών απορροής με κατά το δυνατόν όμοιες υδρολογικές – υδρογεωλογικές συνθήκες. Στην Εικόνα 1 παρουσιάζονται τα υδατικά διαμερίσματα, με τον Κωδικό Αριθμό τους (Κ.Α.), στα οποία ανήκουν οι λεκάνες απορροής των ποταμών που μελετήθηκαν καθώς και οι νομοί που περιλαμβάνει το κάθε διαμέρισμα. Οι νομοί κάθε διαμερίσματος διακρίνονται σε τρεις κατηγορίες: (α) σε αυτούς των οποίων η έκταση περιλαμβάνεται ολόκληρη στο υδατικό διαμέρισμα, (β) σε αυτούς των οποίων το μεγαλύτερο μέρος της έκτασης τους (>50%) περιλαμβάνεται στο υδατικό διαμέρισμα, και (γ) σε αυτούς των οποίων

περιλαμβάνεται το μικρότερο μέρος της έκτασης τους (<50%). Οι τρεις αυτές κατηγορίες αντιστοιχούν στις στήλες 3, 4 και 6. Στις στήλες 5 και 7 αναφέρεται σε ποιά άλλα διαμερίσματα περιλαμβάνεται μέρος του νομού (ΥΠ.ΑΝ 2003).

2.1 Η περίπτωση του Πάμισου ποταμού



Εικόνα 2: Χάρτης της λεκάνης απορροής του Πάμισου.

Γεωλογία-έδαφος

Η λεκάνη απορροής του Πάμισου ανήκει στην ισοπική ζώνη Γαβρόβου-Τριπόλεως και στην ευρύτερη περιοχή της Λεκάνης της Κάτω Μεσσηνίας. Η τελευταία αναπτύσσεται στο νότιο τμήμα του μεγάλου τεκτονικού βυθίσματος Καλαμάτας-Κυπαρισσίας, που έχει πληρωθεί από διάφορες αποθέσεις και ιζήματα ως επί το πλείστον θαλάσσιας προέλευσης.

Στην πεδιάδα του Πάμισου κυριαρχούν ολοκαινικές ποτάμιες αποθέσεις. Πρόκειται για ιζήματα κοίτης, όχθης και πεδιάδας πλημμυρίδας. Το αδρομερές υλικό (κροκαλολατύπες) εντοπίζεται στην κοίτη, ενώ το λεπτότερο (αργιλοαμμώδεις) υλικό στο πλημμυρικό πεδίο. Γενικά πρόκειται για χαλαρά έως μετρίως συνεκτικά ιζήματα. Επίσης, αναπτύσσονται και θαλάσσιες αποθέσεις Πλειστοκαινικής ηλικίας, οι οποίες συνιστώνται από άμμο και κροκαλοπαγή.

Στις πηγές του ποταμού, στο χωριό Άγιος Φλώρος, εμφανίζονται ασβεστολιθικά πετρώματα διαφόρων ηλικιών (κρητιδικοί και παλαιοκαινικοί/ανωηωκαινικοί ασβεστόλιθοι). Σημαντική έκταση καλύπτει και ο Ολιγοκαινικός φλύσχης, ο οποίος είναι αδιαίρετος, με εναλλαγές μαργών, ψαμμιτών με ενστρώσεις ή φακούς ασβεστόλιθων και κροκαλοπαγών (ΙΓΜΕ 1983, Παπαζησίμου 1995, Σιγαλός 2003, ΥΠ.ΑΝ 2003).

Υδρολογία

Στον Άγιο Φλώρο σχηματίζεται ένα χαρακτηριστικό μέτωπο καρστικών πηγών, που αναβλύζουν στην επαφή των ασβεστόλιθων της ενότητας Τρίπολης με τις αλλουβιακές και θαλάσσιες μεταλπικές αποθέσεις στο ανατολικό περιθώριο της λεκάνης της Μεσσηνίας.

Το μέτωπο των πηγών έχει μήκος περίπου 1Km και βρίσκεται κατά μήκος ενός περιθωριακού ρήγματος διεύθυνσης ΒΒΔ-ΝΝΑ. Οι επιμέρους πηγές παρουσιάζονται να απέχουν υψομετρικά μεταξύ τους με μια διαφορά περίπου 15m. Οι πηγές που βρίσκονται στα ψηλότερα σημεία εκφορτίζονται κατευθείαν μέσα από τους ασβεστόλιθους, ενώ αυτές στα χαμηλότερα σημεία αναβλύζουν μέσα από τις αλλουβιακές αποθέσεις που τροφοδοτούνται πλευρικά από τους ασβεστόλιθους. Χαρακτηρίζονται σαν μόνιμες πηγές, καθώς έχουν ροή ολόκληρη τη διάρκεια του έτους και η μέση παροχή τους φτάνει μέχρι και 20.000m³ την ώρα ή ακόμη περισσότερο, ανάλογα με την ποσότητα των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων στην υδρογεωλογική λεκάνη τροφοδοσίας. Μια μέση τιμή παροχής των πηγών κατά τους θερινούς μήνες είναι τα 11.000 m³ την ώρα (πρόσφατα στοιχεία της Δ/σης Γεωργίας και Κτηνοτροφίας Μεσσηνίας, Τμήμα Εγγείων Βελτιώσεων και Υδροοικονομίας). Η υδρομάστευση των πηγών γίνεται μέσω μιας συλλεκτήριας τάφρου μήκους 1Km, πλάτους 2-8m και βάθους 0,5-4m.

Το νερό από τις πηγές του Πάμισο υποσυγκεντρώνεται στην συλλεκτήριο τάφρο απορρέει στη συνέχεια επιφανειακά διαρρέοντας τη λεκάνη της Κάτω Μεσσηνίας με διεύθυνση προς τα νότια. Ο Πάμισος εκβάλει στον Μεσσηνιακό κόλπο και η μέση κλίση της κοίτης του ποταμού είναι περίπου 0,15% (Παπαζησίμου 1995, Σιγαλός 2003, ΥΠ.ΑΝ 2003).

2.2 Κλίμα

Το κλίμα της περιοχής σε γενική εκτίμηση είναι χερσαίο μεσογειακό με χαρακτηριστικά θαλάσσιου. Η θερμοκρασία δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές μεταξύ μέγιστου και ελάχιστου (μόλις 15,9 °C), ενώ παρατηρείται μια θερινή-ξηρή περίοδος. Τα μετεωρολογικά στοιχεία της περιοχής έχουν συγκεντρωθεί από το Μ.Σ. Καλαμάτας (Γεωγραφικό πλάτος 37° 04' Β, Γεωγραφικό μήκος 22° 00' Α).

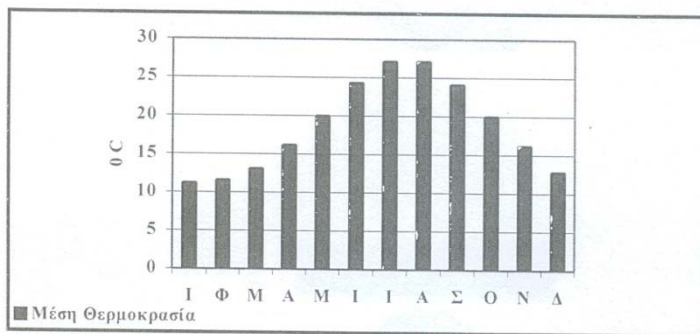
Α. Θερμοκρασία

Ο θερμότερος μήνας στην περιοχή είναι ο Ιούλιος (27,1 °C) ενώ ο ψυχρότερος είναι ο Ιανουάριος (11,2°C). Το μέσο ετήσιο θερμοκρασιακό εύρος είναι 15,9°C. Η μέση μέγιστη θερμοκρασία που έχει σημειωθεί στην περίοδο 1956-1991 είναι 31,7°C (Αύγουστος) ενώ η μέση ελάχιστη είναι 6,4°C (Ιανουάριος-Φεβρουάριος). Σε απόλυτες τιμές η μέγιστη θερμοκρασία στην ίδια περίοδο σημειώθηκε τον μήνα Ιούνιο (43,0°C) ενώ η ελάχιστη τον μήνα Δεκέμβριο (-4°C) (Πίνακας 1, σχήμα 1).

Πίνακας 1 : Διακύμανση θερμοκρασίας (°C) Μ.Σ. Καλαμάτας περιόδου 1956-1991

Περίοδος	Μέση θερμοκρασία (°C)	Μέση Μέγιστη θερμοκρασία (°C)	Μέση ελάχιστη θερμοκρασία(°C)
Ιανουάριος	11,2	16,4	6,4
Φεβρουάριος	11,6	16,8	6,4
Μάρτιος	13,1	18,1	7,6
Απρίλιος	16,2	20,4	9,7
Μάιος	20,0	24,3	12,8
Ιούνιος	24,3	28,6	16,4
Ιούλιος	27,1	31,5	18,8
Αύγουστος	27,1	31,7	19,0
Σεπτέμβριος	24,1	29,3	16,9
Περίοδος	Μέση θερμοκρασία	Μέση μέγιστη θερμοκρασία	Μέση ελάχιστη θερμοκρασία(°C)

	(°C)	(°C)	
Οκτώβριος	20,0	26,1	14,2
Νοέμβριος	16,2	22,4	11,1
Δεκέμβριος	12,8	18,1	8,3
Έτος	18,6		



Σχήμα 1: Μέσες μηνιαίες θερμοκρασίες.

Β. Βροχόπτωση

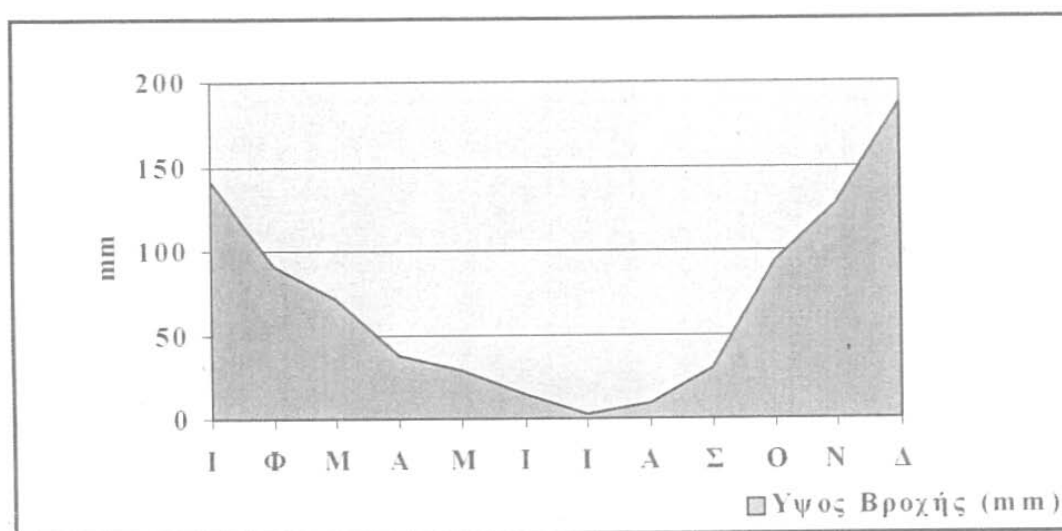
Το ολικό ύψος βροχής ανά μήνα για την περιοχή παρουσιάζεται στον Πίνακα 2 και στο Σχήμα 2.

Το ολικό ετήσιο ύψος νετού ανέρχεται στα 832,9mm. Ο ξηρότερος μήνας είναι ο Ιούλιος (2,4mm) και ο υγρότερος ο Δεκέμβριος (187,4mm). Στον Πίνακα 2 δίνονται και τα στοιχεία μέσου και μέγιστου ύψους νετού για τη χρονική περίοδο 1956-1991.

Περίοδος	Συνολικό ύψος βροχόπτωσης (mm)	Μέγιστο ύψος 24ώρου (mm)
Ιανουάριος	141,3	202
Φεβρουάριος	91,0	46,7
Μάρτιος	71,1	59,8
Απρίλιος	37,8	59,4
Μάιος	28,3	51,4
Ιούνιος	14,6	48,0
Ιούλιος	2,4	15,5
Αύγουστος	8,9	40,0
Περίοδος	Συνολικό ύψος βροχόπτωσης (mm)	Μέγιστο ύψος 24ώρου (mm)
Σεπτέμβριος	30,1	75,3

Οκτώβριος	92,9	105,6
Νοέμβριος	127,1	87,8
Δεκέμβριος	187,4	77,6
Έτος	832,9	

Πίνακας 2: Ύψος βροχόπτωσης (mm) Μ.Σ. Καλαμάτας περιόδου 1956-1991.



Σχήμα 2 : Ολικό ύψος βροχής.

Γ. Υγρασία

Η σχετική υγρασία παρουσιάζει μέγιστο το μήνα Δεκέμβριο (74%), ενώ σε υψηλά επίπεδα διατηρείται τους μήνες από Οκτώβριο μέχρι Απρίλιο με τιμές από 70%. Χαμηλότερη τιμή παρατηρείται το μήνα Ιούλιο ίση με 61% (Πίνακας 3).

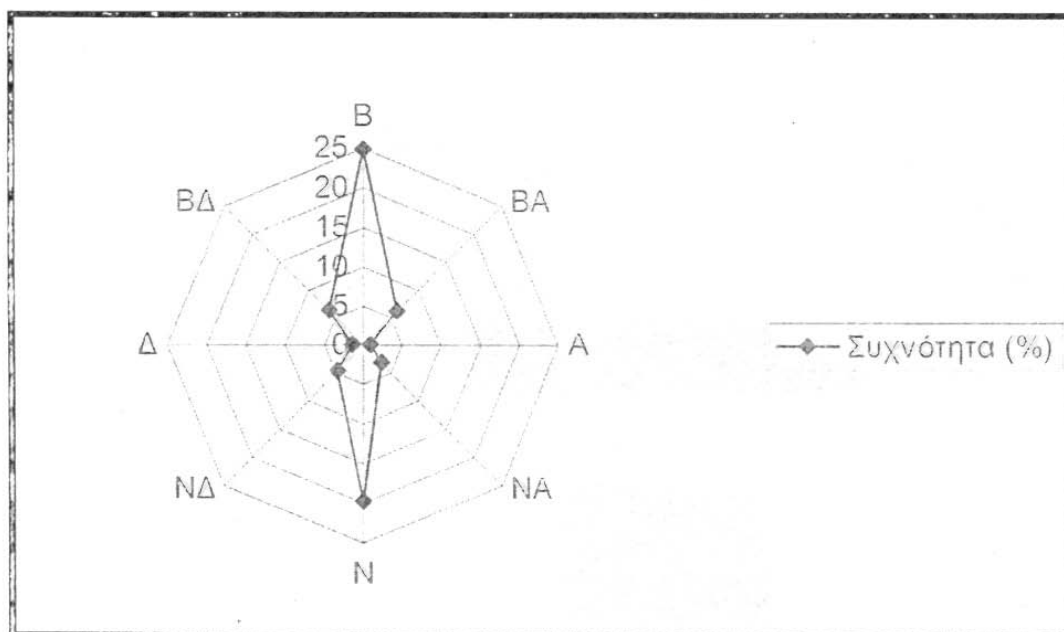
ΜΗΝΕΣ	Σχετική υγρασία (%)
Ιανουάριος	72
Φεβρουάριος	71
Μάρτιος	72
Απρίλιος	70

Μαΐος	69
Ιούνιος	64
Ιούλιος	61
Αύγουστος	63
Σεπτέμβριος	67
Οκτώβριος	70
Νοέμβριος	72
Δεκέμβριος	74
ΕΤΟΣ	69

Πίνακας 3: Σχετική υγρασία (%) Μ.Σ. Καλαμάτας κατά την περίοδο 1956-1991.

Δ. Άνεμοι

Οι επικρατέστεροι άνεμοι στην περιοχή είναι οι βόρειοι, και οι νότιοι και ακολουθούν οι βορειοανατολικοί οι βορειοδυτικοί, οι νοτιοδυτικοί και νοτιοανατολικοί (Σχήμα 4). Οι υπόλοιπες διευθύνσεις ανέμων σπανίζουν με συχνότητα κάτω, του 1,5%.



Σχήμα 4: Ποσοστιαία Αναλογία Ανέμων (Σιγαλός 2003).

Ε. Βιοκλίμα

Ο προσδιορισμός του βιοκλίματος, δηλαδή της βιολογικής έκφρασης του κλίματος, γίνεται με βάση τη θερμοκρασία και τις υδατικές συνθήκες, αφού αυτοί είναι οι κλιματικοί παράγοντες που επηρεάζουν κυρίως την ανάπτυξη και την εξάπλωση των φυτών.

Προσδιορισμός βιοκλίματος με τη μέθοδο των βιοκλιματικών ορόφων:

Για τον υπολογισμό του βιοκλιματικού ορόφου χρησιμοποιήθηκε το ομβροθερμικό πηλίκιο Q_2 του Emburger.

$$Q_2 = 1000P / \{[(M + m)/2] (M - m)\} \quad \text{σχέση 1}$$

Όπου: P: η ετήσια βροχόπτωση σε mm.

M: ο μέσος όρος των μέγιστων θερμοκρασιών του θερμότερου μήνα σε απόλυτους βαθμούς ($-273,2^\circ\text{C} = 0^\circ\text{K}$).

m: ο μέσος όρος των ελάχιστων θερμοκρασιών του ψυχρότερου μήνα, επίσης σε απόλυτους βαθμούς.

Με βάση τις τιμές του Q_2 και την τιμή του m, ο Emburger συνέταξε το βιοκλιματικό διάγραμμα για τη μεσογειακή περιοχή (σχήμα 4), το οποίο υποδιαιρείται σε χαρακτηριστικές ζώνες, ώστε ο βαθμός ξηρότητας να αυξάνεται όσο ελαττώνεται η τιμή του Q_2 . Οι ζώνες αυτές που ορίζονται από τις καμπύλες αποτελούν τους βιοκλιματικούς ορόφους ή βιοκλίματα:

1. Πολύ ξηρό (ερημικό) κλίμα (Σαχαρινό)

2. Ξηρό

3. Ημίξηρο

4. Ύψυγρο

5. Υγρό

6. Υπέρυγρο

7. Μεσογειακό κλίμα ορέων

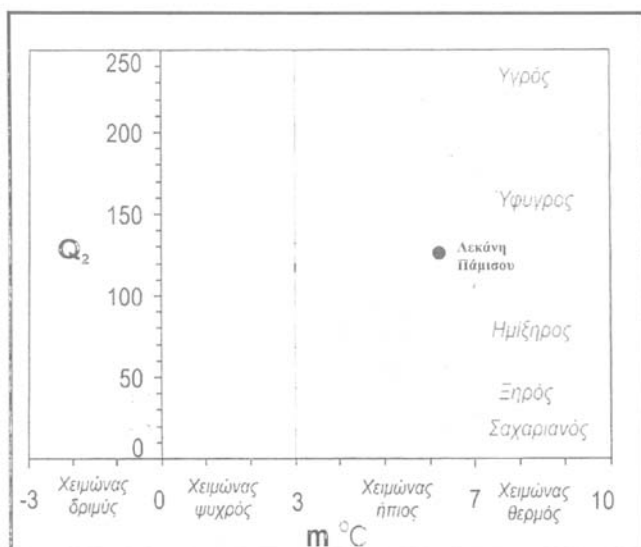
Οι κατακόρυφες ευθείες διαχωρίζουν κάθε βιοκλιματικό όροφο σε υποόροφο, λαμβάνοντας υπόψη το μέσο όρο των ελάχιστων θερμοκρασιών του ψυχρότερου μήνα

m °C:

1. Χειμώνας θερμός για $m > 7$ °C
2. Χειμώνας ήπιος για 3 °C $< m < 7$ °C
3. Χειμώνας ψυχρός για 0 °C $< m < 3$ °C
4. Χειμώνας δριμύς για -10 °C $< m < 0$ °C
5. Χειμώνας πολύ δριμύς για m °C < -10 °C

Το πηλίκο $(M+m)/2$ εκφράζει τη βιολογική μέση θερμοκρασία γιατί οι ακραίες θερμοκρασίες επηρεάζουν τη βλάστηση. Επίσης η διαφορά $M-m$ δείχνει το εύρος του κλίματος και έμμεσα εκφράζει και τον παράγοντα της εξάτμισης. Η τιμή του m °C προσδιορίζει την ένταση του ψύχους που επικρατεί σε μια περιοχή κατά τη χειμερινή περίοδο.

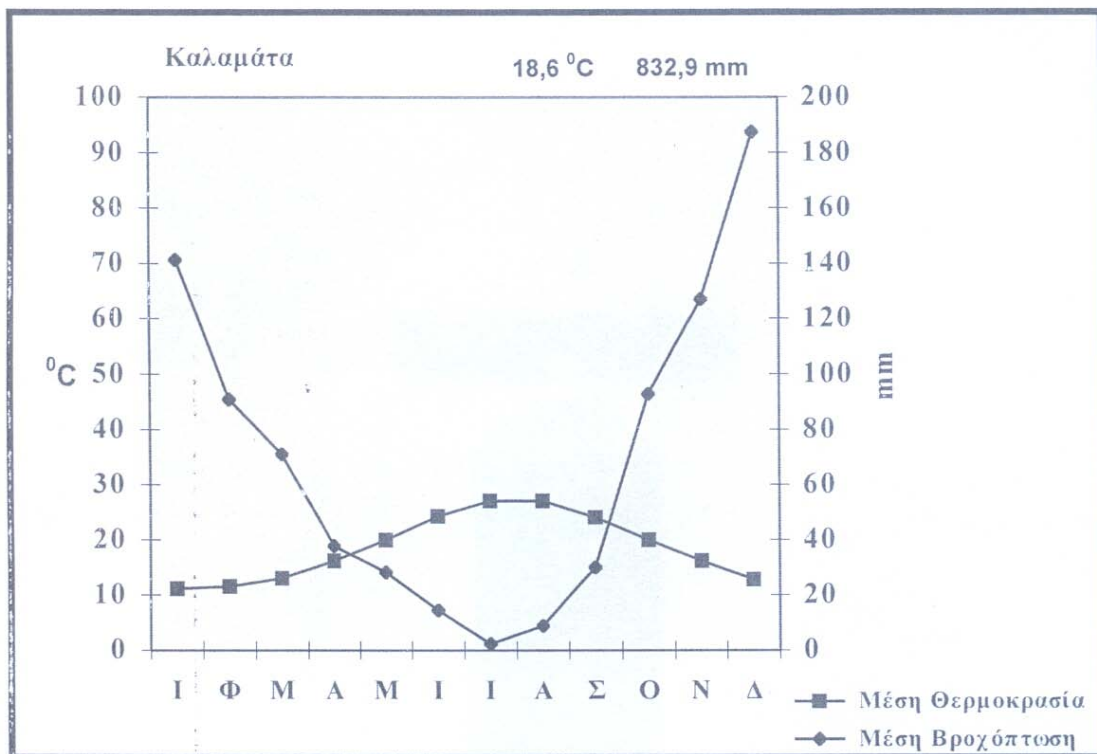
Σύμφωνα με τους Πίνακες 1 και 2 για την περιοχή μελέτης (λεκάνη απορροής του Πάμισου) ο μέσος όρος των μέγιστων θερμοκρασιών του θερμότερου μήνα είναι $M=304,7^{\circ}\text{K}$ ($M=31,7^{\circ}\text{C}$) και ο μέσος όρος των ελάχιστων θερμοκρασιών του ψυχρότερου μήνα είναι $m= 279,4$ °K ($m=6,4$ °C). Με βάση τη σχέση 1 η τιμή του ομβροθερμικού πηλίκου Q_2 είναι $Q_2=112,15$. Σύμφωνα με το κλιματικό διάγραμμα του Emberger (Σχήμα 4) η περιοχή μελέτης ανήκει στον ύφυγρο βιοκλιματικό όροφο ($Q_2=112,15$) με ήπιο χειμώνα ($m=6,4$ °C).



Σχήμα 4: Κλιματικό διάγραμμα του Emberger.

Ομβροθερμικό διάγραμμα

Από το Ομβροθερμικό διάγραμμα κατά Gaussen (Σχήμα 5) προκύπτει ότι η περιοχή μελέτης χαρακτηρίζεται από μια περίοδο ξηρασίας που εκτείνεται από τον Απρίλιο έως τον Σεπτέμβριο.



Σχήμα 5: Ομβροθερμικό διάγραμμα κατά Gaussen.

Οι καλλιέργειες καταλαμβάνουν το μεγαλύτερο μέρος της κοιλάδας του Πάμισου και σε πολλές θέσεις επεκτείνονται μέχρι τις όχθες του ποταμού. Ειδικότερα οι γεωργικές εκμεταλλεύσεις της περιοχής μελέτης δίνονται από τον πίνακα 4, από όπου φαίνεται ότι στην περιοχή μελέτης επικρατούν εκτάσεις με καλαμπόκι, καθώς και κηπευτικά, μπουστάνια, δεντροκαλλιέργειες και καλλιέργειες μηδικής (Εικ. 1, 2, 3).

Πίνακας 4: Κατανομή Καλλιεργειών στην περιοχή μελέτης (Δ/νη Γεωργίας και Κτηνοτροφίας Μεσσηνίας, Τμήμα Εργείων Βελτιώσεων και Υδροοικονομίας, 1999)

ΑΡΔΕΥΘΕΙΣΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ		ΞΕΡΙΚΕΣ ΚΑΛΛΙΕΡΓΕΙΕΣ	
Είδος καλλιέργειας	Στρέμματα	Είδος καλλιέργειας	Στρέμματα
Βαμβάκι	-	Σιτηρά	300
Ρύζι	-	Καπνός	-
Μηδική	2700	Ψυχανθή	-
Καπνός	-	Δενδροκαλ/ργειες	6300
Τεύτλα	-	Χέρσα	6300
Καλαμπόκι	9200	Λοιπές Καλ/ργειες	300
Ελιές	900		
Λοιπές δενδρ/ργειες	800		
Αμπέλια	200		
Κηπ/κα μπουστάνια	7600		
Λοιπές Καλ/ργειες	700		

Η επέκταση των καλλιεργειών δημιούργησε αυξημένες ανάγκες σε νερό για άρδευση. Στη περιοχή λειτουργούν δύο αρδευτικά δίκτυα που κατασκευάστηκαν το 1970. Το κλειστό αρδευτικό δίκτυο ζώνης Αγίου Φλώρου, που εξυπηρετεί μία έκταση 16.000 στρεμμάτων και τροφοδοτείται εξ' ολοκλήρου από τις πηγές του Αγίου Φλώρου, και το ανοιχτό αρδευτικό δίκτυο διωρύγων Ά ζώνης Πάμισου. Το τελευταίο εξυπηρετεί μία έκταση 30.000 στρεμμάτων, η οποία εκτείνεται ανατολικά της πόλης της Καλαμάτας. Το δίκτυο αυτό χωρίζεται σε δύο ξεχωριστά τμήματα, τα οποία τροφοδοτούνται από δύο φράγματα. Το πρώτο βρίσκεται στον ποταμό Άρη και τροφοδοτεί το βόρειο τμήμα της περιοχής, ενώ το δεύτερο βρίσκεται στον ποταμό Πάμισο και τροφοδοτεί το υπόλοιπο τμήμα. Δεν πρόκειται για φράγματα συγκέντρωσης του νερού, αλλά εκτροπής του. Στην περιοχή που βρίσκεται το φράγμα του Πάμισου, το πλάτος του ποταμού είναι 35m. Υπάρχουν 4 θυροφράγματα μήκους 8m το καθένα, τα οποία στηρίζονται σε ενδιάμεσες κολώνες. Το ύψος των θυροφραγμάτων είναι 4m. Τα θυροφράγματα είναι ανοιχτά καθ' όλη τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου. Κατεβαίνουν από τον Απρίλιο μέχρι το Σεπτέμβριο για να ανεβάσουν τη στάθμη του ποταμού κατά 1m περίπου ώστε το νερό να μπαίνει και στις διώρυγες για την άρδευση των καλλιεργειών (Εικόνα 4).



Εικόνα 1: Γεωργικές καλλιέργειες στις όχθες του Πάμισου.



Εικόνα 2: Καλλιέργειες με καλαμπόκια και ελαιώνες στις όχθες του Πάμισου.

Εικόνα 3: Γεωργικές καλλιέργειες στις όχθες του Πάμισου.



Εικόνα 4: Το φράγμα του Πάμισου

B. Κτηνοτροφία

Η συμμετοχή της κτηνοτροφίας στη διαμόρφωση του αγροτικού εισοδήματος στο νομό Μεσσηνίας είναι 10%. Το ποσοστό αυτό είναι πολύ χαμηλό σε σχέση με εκείνο της χώρας που φτάνει το 28% περίπου.

Τα κύρια εκτρεφόμενα ζώα στην περιοχή μελέτης είναι τα πουλερικά, τα αιγοειδή, τα προβατοειδή και βοοειδή (Εικόνα 5, 6, ενώ στην περιοχή γίνεται εκτροφή κουνελιών και παραγωγή μελιού (κυψέλες μελισσών) (Σιγαλός, 2003).



Εικόνα 5: Βόσκηση βοοειδών στις όχθες του Πάμισου.



Εικόνα 6: Κτηνοτροφία στις όχθες του Πάμισου.

Γ. Αλιεία

Αν και ο νομός Μεσσηνίας έχει δυνατότητες ανάπτυξης της αλιείας, αυτή όχι μόνο δεν έχει αναπτυχθεί, αλλά αντίθετα έχει περιοριστεί τα τελευταία χρόνια. Στην περιοχή μελέτης, στις πηγές του Πάμισου, στο χωριό Άγιος Φλώρος, λειτουργεί ένα ιχθυοτροφείο πέστροφας (Εικόνα 7). Παρόλο που το ιχθυοτροφείο υπάρχει στην περιοχή πολλά χρόνια, δεν έχει ακόμα πραγματοποιηθεί Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων που να αφορά τη λειτουργία του.



Εικόνα 7: Ιχθυοτροφείο πέστροφας στις πηγές του Αγίου Φλώρου.

Ζ. Άλλες ανθρωπογενείς επιδράσεις

Σε όλη την έκταση της πεδιάδας του Πάμισου γίνεται αλόγιστη διάθεση και απόρριψη απορριμμάτων. Το πρόβλημα είναι ιδιαίτερα έντονο στις εκβολές, όπου κατά μήκος της κοίτης του ποταμού βρίσκεται ο καταυλισμός αθίγγανων. Σε πολλά σημεία οι όχθες του ποταμού έχουν μετατραπεί σε σκουπιδότοπους, με αποτέλεσμα να αποτελούν εστίες μόλυνσης και να μειώνουν την αισθητική του τοπίου (Εικόνα 8).

Η παρόχθια βλάστηση έχει μειωθεί σημαντικά στην περιοχή και εξαιτίας της

αυθαίρετης δόμησης. Επίσης, στην περιοχή έχουν σημειωθεί και περιστατικά πυρκαγιών που περιόρισαν ακόμα περισσότερο τη φυσική βλάστηση του ποταμού.

Σημαντική πηγή ρύπανσης στην περιοχή αποτελούν και οι διάφορες διάσπαρτες βιομηχανικές μονάδες και κυρίως τα ελαιουργεία, τα οποία δεν τηρούν τους όρους διάθεσης των αποβλήτων τους.

Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι πολύ κοντά στον ποταμό Πάμισο, κατά μήκος της δυτικής όχθης του, έξω από την πόλη της Μεσσήνης, βρίσκεται το Αεροδρόμιο της Καλαμάτας, η λειτουργία του οποίου επιβαρύνει το περιβάλλον (λύματα, αέρια ρύπανση, ηχορύπανση).



Εικόνα 8: Σκουπιδότοπος στις όχθες του ποταμού.

2.3 Πάμισος

Αξιολόγηση υπάρχουσας κατάστασης

Η μελέτη της παρόχθιας βλάστησης του Πάμισου αποδεικνύει ότι πρόκειται για ένα έντονα διαταραγμένο ποτάμιο οικοσύστημα. Η ποικιλία βιοτόπων που χαρακτηρίζει τα παρόχθια οικοσυστήματα απουσιάζει από την περιοχή. Κατά μήκος του ποταμού εμφανίζονται λίγοι τύποι οικοτόπων, σχηματίζονται μόνο καλαμώνες (72A0), στοές με *Salix alba* και *Populus alba* (92A0), καθώς και η φυσική ευτροφική λίμνη (3150) με την φυτοκοινότητα *Nymphaeetum albae* στις πηγές. Αν συγκρίνουμε τον κάτω ρου του Πάμισου με το πρότυπο του κάτω ρου των ποταμών της Πελοποννήσου, είναι εμφανής η απουσία σημαντικών τύπων οικοτόπων που εμφανίζονται σε άλλα ποτάμια της Πελοποννήσου όπως τα μεσογειακά αλίπεδα (1410), οι μεσογειακοί λειμώνες υψηλών χόρτων και βούρλων (6420), οι Θερμομεσογειακές παραποτάμιες στοές (92D0) και τα δάση ανατολικής πλατάνου (92C0).

Αλλά και οι λίγοι τύποι οικοτόπων που παρατηρούνται στην περιοχή χαρακτηρίζονται από φυτοκοινότητες με φτωχή χλωριδική σύνθεση. Συνολικά έχουν καταγραφεί μόνο 53 διαφορετικά είδη φυτών που ανήκουν σε 31 διαφορετικές οικογένειες. Από τη σύνθεση της φυτοκοινότητας 92A011 (*Salicetum alba*) στον κάτω ρου απουσιάζουν είδη όπως το *Alnus glutinosa*, *Salix amplexicaulis*, *Salix alba*, *Platanus orientalis*, *Clematis flammula*, *Clematis vitalba*, *Humulus lupulus*, *Tamus communis*, *Rosa canina*, *Plantago major* κ.α., τα οποία εμφανίζονται στον κάτω ρου των ποταμών της Πελοποννήσου (σύμφωνα με το πρότυπο). Ακόμα πιο φτωχή είναι η σύνθεση της φυτοκοινότητας 72A011 (*Phragmites australis* comm.) στον κάτω ρου όπου με μόλις 6 διαφορετικά είδη απέχει σημαντικά από τη σύνθεση της 72A011 όπως παρουσιάζεται στο πρότυπο.

Όλα τα παραπάνω αποτελούν αναμφισβήτητα συνέπειες των αλλοιώσεων που έχουν υποστεί τα παρόχθια οικοσυστήματα στην περιοχή από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Οι κυριότερες αιτίες υποβάθμισης είναι η επέκταση των καλλιεργούμενων εκτάσεων, η ανεξέλεγκτη βόσκηση και η απόρριψη σκουπιδιών και τα απόβλητα των ελαιουργείων.

Περιβαλλοντικές – Οικολογικές επιπτώσεις από τη γεωργία

Η ανεξέλεγκτη επέκταση των καλλιεργειών σε βάρος της φυσικής βλάστησης της περιοχής είχε ως αποτέλεσμα η παρόχθια βλάστηση να έχει περιοριστεί σε πολύ στενές λουρίδες κατά μήκος του ποταμού. Σε πολλά σημεία υπάρχουν υπολείμματα παρόχθιου δάσους, μικρές συστάδες με ιτιές ή μεμονωμένα πλατάνια, ενώ αλλού κυριαρχούν αποκλειστικά εκτενείς γεωργικές εκτάσεις που φτάνουν κοντά στην κοίτη του ποταμού. Η δραματική μείωση της παρόχθιας βλάστησης κάνει τις όχθες του ποταμού περισσότερο ευάλωτες στη διάβρωση και αυξάνει τον κίνδυνο των πλημμύρων. Επιπλέον, η άσκηση της γεωργίας και των εγγειοβελτιωτικών έργων, ο περιορισμός των φυσικών βιοτόπων και η κατατεμάχισή τους, μετέβαλλαν τη χλωριδική σύνθεση της περιοχής καθώς αναπτύχθηκαν περισσότερο και σε μεγαλύτερη έκταση τα διάφορα νιτρόφιλα είδη. Είδη όπως τα *Galium aparine*, *Epilobium hirsutum*, *Calystegia sepium*, *Dittricia viscosa* που αναπτύσσονται ιδιαίτερα στις όχθες του Πάμισου χαρακτηρίζονται ως υποχρεωτικά νιτρόφιλα είδη, αποτελούν δείκτες ευτροφίας των εδαφών και έντονων ανθρωπογενών επιδράσεων.

Με την εφαρμογή της γεωργίας, δημιουργούνται ρύποι, που συσσωρεύονται στην επιφάνεια του εδάφους και στη συνέχεια, με τις βροχές ή απ' ευθείας καταλήγουν στους υδατικούς αποδέκτες.

Τα χαρακτηριστικά της γεωργικής ρύπανση είναι τα εξής:

- Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι διάχυτη, μη σημειακή,
- διακόπτεται λόγω ισχυρής εξάρτησης από τη βροχή,
- προέρχεται από εκτεταμένες περιοχές,
- ανταποκρίνεται ισχυρά στις εδαφοκλιματικές συνθήκες,
- είναι δύσκολη η μέτρηση του ρυπαντικού φορτίου που καταλήγει στον τελικό αποδέκτη.

Οι ρύποι που προέρχονται από μια λεκάνη απορροής με έντονη αγροτική δραστηριότητα μπορούν να καταλήξουν στον τελικό αποδέκτη με διάφορους τρόπους: α) μαζί με το νερό απορροής, β) προσροφημένοι στα φερτά υλικά, γ) με έκπλυση στο υδροφόρο στρώμα και μεταφορά στον τελικό αποδέκτη, δ) με τον άνεμο.

Γενικά, οι ρύποι που σχετίζονται με την γεωργική ρύπανση είναι τα ιζήματα και

τα θρεπτικά στοιχεία, τα φυτοφάρμακα, τα βαρέα μέταλλα και οι παθογόνοι μικροοργανισμοί που μπορεί να αποτελέσουν απειλή για τον άνθρωπο και για τον υδρόβιο βιόκοσμο. Αυτά που ιδιαίτερα φαίνεται να προκαλούν τη μεγαλύτερη ρύπανση είναι το άζωτο (N) και ο φώσφορος (P), που περιέχονται στα λιπάσματα, καθώς και τα φυτοφάρμακα (Γεράκης 1990, Γεωργιάδης 1994).

Η εισροή ιζημάτων καθώς και θρεπτικών στοιχείων στους υδατικούς αποδέκτες είναι ένα φυσικό φαινόμενο. Οι γεωργικοί χειρισμοί επιταχύνουν και ενισχύουν το φυσικό αυτό φαινόμενο, με αποτέλεσμα την αλλοίωση και υποβάθμιση των υδάτινων οικοσυστημάτων π.χ. ευτροφισμός. Το άζωτο είναι υπεύθυνο για τη ρύπανση του πόσιμου νερού και συμβάλλει στη δημιουργία ευτροφισμού, ενώ ο φώσφορος είναι τις περισσότερες φορές ο κύριος υπεύθυνος του φαινομένου του ευτροφισμού.

Οι καλλιεργητικοί χειρισμοί που θεωρούνται κατεξοχήν υπεύθυνοι για την απομάκρυνση ιζημάτων και θρεπτικών ουσιών από τα αγροοικοσυστήματα και τη μεταφορά τους στα υδροτοπικά οικοσυστήματα είναι η κατεργασία του εδάφους και η εφαρμογή χημικών λιπασμάτων. Σε μη αρδευόμενα αγροοικοσυστήματα η μεταφορά θρεπτικών γίνεται μόνο μέσω του νερού της βροχής (απορρέον ή διηθούμενο), ενώ στα αρδευόμενα μπορεί να γίνεται και μέσω του στραγγίζοντος αρδευτικού νερού.

Περισσότερο επικίνδυνα για το ποτάμιο οικοσύστημα θεωρούνται τα διάφορα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται στις γεωργικές καλλιέργειες. Στην πλειονότητα τους τα γεωργικά φάρμακα είναι σύνθετες χημικές ουσίες ξένες ως προς τις ουσίες που υπάρχουν στη φύση. Σε αντίθεση με τα χημικά λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα παρασκευάζονται όχι για να τρέφουν οργανισμούς αλλά για την καταπολέμηση βακτηρίων, μυκήτων, οργανισμών που φωτοσυνθέτουν και ζώων διαφόρων ταξινομικών κατηγοριών. Κάθε γεωργικό φάρμακο χρησιμοποιείται για ένα ή περισσότερα είδη της ίδιας ταξινομικής κατηγορίας, αν και υπάρχουν γεωργικά φάρμακα που καλύπτουν περισσότερες κατηγορίες. Η τοξικότητα τους στο βιόκοσμο του υδάτινου οικοσυστήματος μπορεί να είναι οξεία ή και χρόνια. Η χρόνια τοξικότητα είναι δύσκολο να εντοπιστεί και να μελετηθεί. Επιπλέον, τα γεωργικά φάρμακα για να αποβούν ζημιογόνα δεν χρειάζεται να εισέλθουν στο υδροτοπικό σύστημα. Οι υγρότοποι και άρα και τα ποτάμια οικοσυστήματα, είναι ανοιχτά συστήματα των οποίων πολλά είδη ζώων (πουλιά, αμφίβια, θηλαστικά, έντομα) χρησιμοποιούν για τροφοληψία και τα γειτονικά οικοσυστήματα.

Αξιοσημείωτες είναι οι επιδράσεις των φυτοφαρμάκων στην άγρια πανίδα και κυρίως στην ορνιθοπανίδα. Κάθε χρόνο αναφέρονται στην Ελλάδα μαζικοί θάνατοι πουλιών. Ίσως η συχνότερη αιτία είναι η δηλητηρίαση τους από δολώματα (σπόροι ανακατεμένοι με δηλητήρια) που ρίχνονται στα χωράφια για την καταπολέμηση των τρωκτικών. Τα σποροφάγα πουλιά πεθαίνουν αμέσως ενώ τα αρπακτικά πουλιά εξολοθρεύονται έμμεσα με την κατανάλωση δηλητηριασμένων τρωκτικών. Μια έμμεση απειλή για τα άγρια πουλιά είναι και η υποβάθμιση του βιοτόπου τους που προκαλείται από τη γεωργική ρύπανση. Είναι γεγονός ότι πολλά είδη πουλιών είναι πολύ ευαίσθητα σε απότομες αλλοιώσεις του ενδιαιτήματός τους (Γεράκης 1990).

Στην πεδιάδα του Πάμισου έχουν παρατηρηθεί είδη άγριας ορνιθοπανίδας όπως τα: *Egretta alba* (Ασπροτσικνιάς), *Merops apiaster* (Μελισσουργός), *Motacilla alba* (Σουσουράδα), *Alauda arvensis* (Σιταρήθρα), *Luscinia megarhynchos* (Αηδώνι) (Σιγάλος 2003).

Από την άλλη, η πιθανή παρουσία υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στα υπόγεια νερά, ως αποτέλεσμα της διήθησης του επιφανειακού ύδατος, αποτελεί απειλή για τη δημόσια υγεία σε περίπτωση χρήσης των νερών αυτών για ύδρευση.

Τέλος, βαριά μέταλλα και βακτήρια, που ενδεχομένως περιέχονται στα απόβλητα κτηνοτροφικών εγκαταστάσεων και οικισμών, μπορούν να εισέλθουν στο υδάτινο οικοσύστημα αν τα απόβλητα αυτά χρησιμοποιηθούν για λίπανση των αγρών.

Σημαντικές είναι και οι επιπτώσεις του φράγματος στο ποτάμιο οικοσύστημα. Μετά την κατασκευή του φράγματος η ροή του ποταμού έγινε ρυθμιζόμενη. Η μη συνεχόμενη αυτή ροή επηρεάζει τη ζωή των οργανισμών που ζουν στην κοίτη του ποταμού κατάντη του φράγματος, εμποδίζει τη μετακίνηση των ψαριών από τα ανάντη στα κατάντη, προκαλεί αλλοιώσεις στα διάφορα παρόχθια οικοσυστήματα, ενώ δημιουργεί ανωμαλίες στην ισορροπία γλυκού και αλμυρού νερού στο χώρο των εκβολών του ποταμού. Ακόμα, καθώς τα φράγματα παγιδεύουν το νερό, παγιδεύουν ταυτόχρονα και μεγάλες ποσότητες κλαστικού υλικού, ελαχιστοποιώντας έτσι τις τιμές ιζηματογένεσης στις εκβολές. Διάφορες μελέτες έχουν αποδείξει ότι η ρύθμιση της ροής των ποταμών με φράγματα έχει σημαντικές επιπτώσεις στη μεταφορά και εναπόθεση των φερτών υλικών, αλλά και στην κατανομή και αφθονία των μακροφύτων και είναι υπεύθυνη για φαινόμενα ευτροφισμού (Nilsson & al. 1997, Hughes 2003, Bernez & al. 2004).

Σύμφωνα με τους Ψιλοβόκο και Χαχαμίδου (1987), ο Πάμισος σχηματίζει στις εκβολές του δέλτα τοξοειδούς – λοβοειδούς τύπου. Οι έντονες όμως ανθρωπογενείς επιδράσεις και κυρίως η ανεξέλεγκτη επέκταση των καλλιεργειών, τα εγγειοβελτιωτικά έργα και η διευθέτηση της κοίτης του ποταμού έχουν περιορίσει και αλλοιώσει δραματικά την έκταση και τα χαρακτηριστικά του παλιού δέλτα. Σήμερα πλέον, στις εκβολές του ποταμού, η παράκτια περιοχή αποτελεί ένα τόξο εκτεινόμενο Α-Δ, χωρίς θίνες και δέλτα.

Περιβαλλοντικές - οικολογικές επιπτώσεις από την κτηνοτροφία.

Οι υγροτοπικές περιοχές λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών που τις διακρίνουν ανέκαθεν ήταν πόλος έλξης για τα ζώα και τους κτηνοτρόφους.

Τα παρόχθια οικοσυστήματα ως υγρότοποι παρουσιάζουν κάποια ιδιαίτερα χαρακτηριστικά σε βοσκότοποι που τους διαφοροποιούν σε σχέση με τους ορεινούς βοσκότοπους. Τέτοια χαρακτηριστικά είναι:

1. Η ποιότητα, ποσότητα και ποικιλότητα της βοσκήσιμης ύλης.
2. Η διαθεσιμότητα νερού και η εύκολη πρόσβαση σ' αυτό.
3. Η ομαλότητα του εδάφους.
4. Η θερμική κάλυψη.

Τα χαρακτηριστικά αυτά είναι εμφανή γύρω από θέσεις γλυκού νερού (παρυδάτινες ζώνες), όπου η αυξημένη υγρασία του εδάφους, η μεγαλύτερη συγκέντρωση οργανικής ουσίας και αργίλου αυξάνουν σημαντικά την παραγωγικότητα σε βιομάζα, άρα και σε βοσκήσιμη ύλη, η οποία επίσης παραμένει πράσινη για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Η ύπαρξη βοσκήσιμης ύλης, πλούσιας σε πρωτεΐνες και άλλα θρεπτικά στοιχεία, μαζί με την παρουσία νερού βοηθούν τα ζώα να ανταπεξέλθουν καλύτερα κατά τη διάρκεια της δύσκολης παρατεταμένης ξηροθερμικής περιόδου.

Επίσης, η ποικιλία της βλάστησης, η ομαλότητα του εδάφους και η θερμική κάλυψη που προσφέρεται από τη συνήθως υψηλή βλάστηση, κάνουν τις θέσεις αυτές ελκυστικές για τα ζώα και ιδιαίτερα για τα βοοειδή.

Τα πλεονεκτήματα αυτά είναι από παλιά γνωστά στους κτηνοτρόφους οι οποίοι συνηθίζουν να εγκαθιστούν τις στάνες τους μέσα ή κοντά στις παρυδάτινες ζώνες συμβάλλοντας έτσι στην υπερβόσκηση και την υποβάθμιση της βλάστησης

(Γεωργιάδης 1994).

Η κτηνοτροφία επηρεάζει το ποτάμιο οικοσύστημα με πολλούς τρόπους, οι επιδράσεις της όμως εξαρτώνται κυρίως από την ένταση της βόσκησης. Μπορούν δε, να διακριθούν σε τέσσερεις τομείς του περιβάλλοντος:

- στη βλάστηση,
- στους πληθυσμούς της άγριας πανίδας,
- στην ποιότητα του νερού,
- στη σταθερότητα των όχθων.

Η βλάστηση είναι αυτή που απειλείται άμεσα με μείωση της κάλυψης, με αλλαγές στη σύνθεση των ειδών καθώς αυξάνεται ο ανταγωνισμός ορισμένων φυτών, μέχρι και με πλήρη αφανισμό της. Η βλάστηση όμως είναι ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά του παρόχθιου οικοσυστήματος, αφού εκτός από το ρόλο της στον ενεργειακό κύκλο και την ανακύκλωση των θρεπτικών στοιχείων, ρυθμίζει τη θερμοκρασία του νερού, γεγονός ιδιαίτερα σημαντικό για την ιχθυοπανίδα της περιοχής, μειώνει την παραγωγή και μεταφορά φερτών υλικών και θρεπτικών στοιχείων, σταθεροποιεί τις όχθες και προστατεύει το έδαφος από τη διάβρωση.

Επιπλέον, η σταθερότητα των όχθων συχνά καταστρέφεται από το ποδοπάτημα των ζώων, καθώς αυτά συναθροίζονται στις όχθες για να πιούν νερό.

Η πανίδα των παρόχθιων βιοτόπων και ιδιαίτερα οι πληθυσμοί των πουλιών, επηρεάζονται άμεσα, κυρίως οι πληθυσμοί εκείνων που φωλιάζουν στο έδαφος και που οι φωλιές τους συχνά καταπατούνται από τα ζώα ή ενοχλούνται κατά την περίοδο της αναπαραγωγής.

Σημαντικός επίσης είναι ο ρόλος της βόσκησης στην ποιότητα του νερού, αφού μπορεί να επηρεάσει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του και να επιδράσει στο μικροβιακό φορτίο. Οι εκκρίσεις των ζώων δίπλα ή και μέσα στις όχθες προσθέτουν αζωτούχες και φωσφορούχες ουσίες καθώς και παθογενή βακτήρια. Η αύξηση πάντως του μικροβιακού φορτίου δεν αποτελεί σημαντική πηγή κινδύνου. Εκείνο που έχει σημασία, είναι η μείωση του διαλυμένου οξυγόνου και η υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας που είναι τοξική (Γεωργιάδης 1994, Γεράκης 1990).

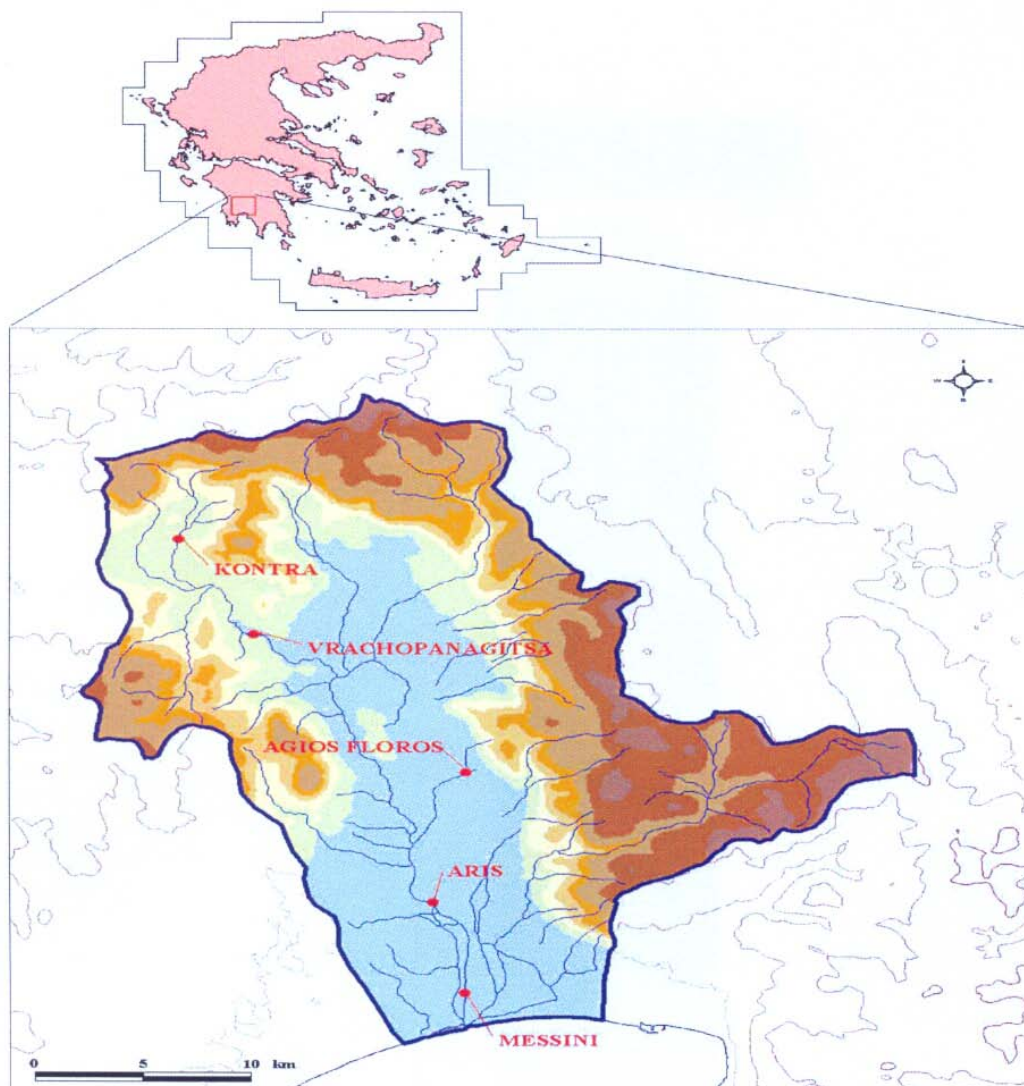
Γ' ΚΕΦΑΛΑΙΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΣΜΟΣ –ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε ο ποταμός Πάμισος της Ν. Δ. Πελοποννήσου στο νομό Μεσσηνίας, έχει τις πηγές του στις δυτικές απολήξεις του Ταϋγέτου, στην Κοινότητα του Αγ. Φλώρου, το μήκος του είναι 22 km και εκβάλλει στον Μεσσηνιακό Κόλπο δυτικά της Καλαμάτας. Η γενική διεύθυνση ροής του υπόγειου νερού είναι περίπου B-N προς τη θαλάσσια περιοχή του κόλπου της Καλαμάτας. Οι πηγές του Αγίου Φλώρου βρίσκονται σε απόσταση περίπου 16 km από την ακτή και σε απόλυτο υψόμετρο περίπου +15 m.

Σύμφωνα με την κατάταξη κατά Koppen, το κλίμα της περιοχής ανήκει στον Csa κλιματικό τύπο, είναι δηλαδή εύκρατου τύπου, με ξηρό καλοκαίρι και θερμοκρασία που υπερβαίνει τους 26.5° C κατά το θερμότερο μήνα.

Συγκεντρώθηκαν από σχετική βιβλιογραφία πληροφορίες σχετικά με τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της λεκάνης απορροής του ποταμού (γεωγραφική θέση, τοπογραφία, γεωλογικές, υδρολογικές και κλιματολογικές συνθήκες). Πραγματοποιήθηκαν επίσης επανειλημμένες επισκέψεις στα σημεία δειγματοληψίας του Πάμισου όπου έγινε επιτόπια φωτογράφιση των οικοτόπων καθώς και συλλογή δείγματος του νερού. Ο Πάμισος αποτελεί χαρακτηριστικό παράδειγμα διαταραγμένου ποτάμιου οικοσυστήματος λόγω των έντονων ανθρωπογενών επιδράσεων. Ακολούθησε ανάλυση και επεξεργασία των δεδομένων, και διαγραμματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων. Μελετήθηκαν ξεχωριστά τρεις γεωμορφολογικές ενότητές του όπως παρουσιάζονται στην παρακάτω εικόνα.



Λεκάνη απορροής του ποταμού Πάμισου.

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ
Φεβρουάριος 2008	Πρώτο Σημείο : Άγιος Φλώρος
Μάρτιος 2008	Δεύτερο Σημείο : Άρις (φράγμα)
Απρίλιος 2008	Τρίτο σημείο : Μεσσήνη
Μάιος 2008	
Ιούνιος 2008	

Τρόπος Δειγματοληψίας

Ιδιαίτερη σημασία αποδόθηκε στη δειγματοληψία του νερού. Το δείγμα φροντίσαμε να είναι αντιπροσωπευτικό του νερού που αξιολογείται και λάβαμε μέτρα κατά των πιθανοτήτων αλλοίωσης που ενδεχόμενα μπορεί να προκληθεί μέχρι του χρόνου της ανάλυσης του.

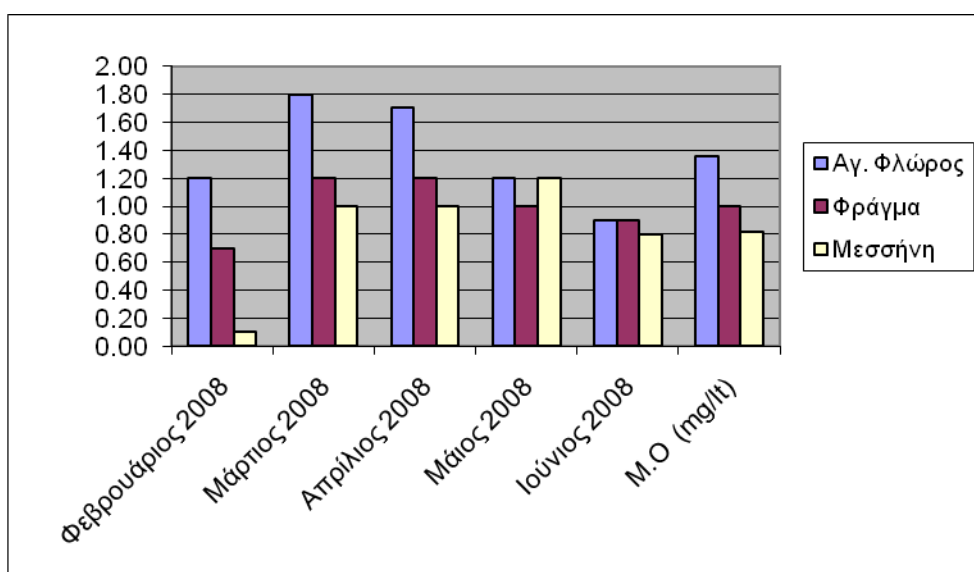
Τα δείγματα διατηρήθηκαν σε ψύξη και σε δοχείο απαλλαγμένο από υπολείμματα άλλων συστατικών.

Η διαδικασία ανάλυσης πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Χημικής ανάλυσης του Τμήματος Ιχθυοκομίας - Αλιείας Ηγουμενίτσας του ΤΕΙ Ηπείρου.

Τα δείγματα αναλύθηκαν ταυτοχρόνως για κάθε παράμετρο ώστε να αποφευχθούν τυχόν αλλοιώσεις λόγω παραμονής εκτός ψυγείου.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων καθώς και η σχηματική απεικόνιση της πορείας των συγκεντρώσεων των ιόντων στο χρόνο έχουν ως εξής:

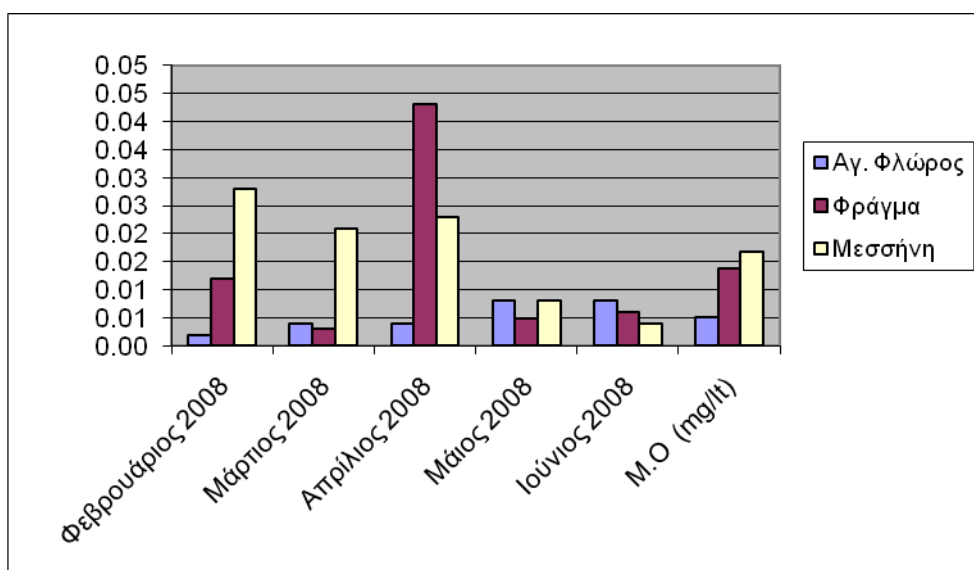
<i>Συγκέντρωση νιτρικών ιόντων mg/l</i>			
<i>Ημερομηνίες</i>	<i>Αγ. Φλώρος</i>	<i>Φράγμα</i>	<i>Μεσσήνη</i>
Φεβρουάριος 2008	1.20	0.70	0.10
Μάρτιος 2008	1.80	1.20	1.00
Απρίλιος 2008	1.70	1.20	1.00
Μάιος 2008	1.20	1.00	1.20
Ιούνιος 2008	0.90	0.90	0.80
M.O (mg/l)	1.36	1.00	0.82



Σχήμα 2: Χρονική μεταβολή ιόντων νιτρικών στα σημεία δειγματοληψίας

Διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις νιτρικών, βασικού δείκτη ρύπανσης των υδάτων με θρεπτικά στοιχεία κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά επίπεδα, παρόμοιες με εκείνες που αφορούν τους ποταμούς που χαρακτηρίζονται ως καθαροί. Δεν εμφανίζονται πηγές ρύπανσης που θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν ως σημειακές. Τα δείγματα στο σημείο του Αγ. Φλώρου, το πρώτο σημείο ανάντι στον ρού του ποταμού έχει σταθερά στο χρόνο υψηλότερες τιμές νιτρικών. Αυτό πιθανόν να οφείλεται στις γύρω γεωργικές εκτάσεις και στην υψηλότερη στραγγιστική ικανότητα των εδαφών λόγω της σύστασής του υς. Επίσης, η διακύμανση στο χρόνο, μεταξύ μηνών της βροχερής και της ξηρής περιόδου δεν είναι αξιολογήσιμη. Σε κάθε περίπτωση, οι συγκεντρώσεις είναι τόσο χαμηλές που δεν μπορεί να τεθεί θέμα νιτρορύπανσης του ποταμού.

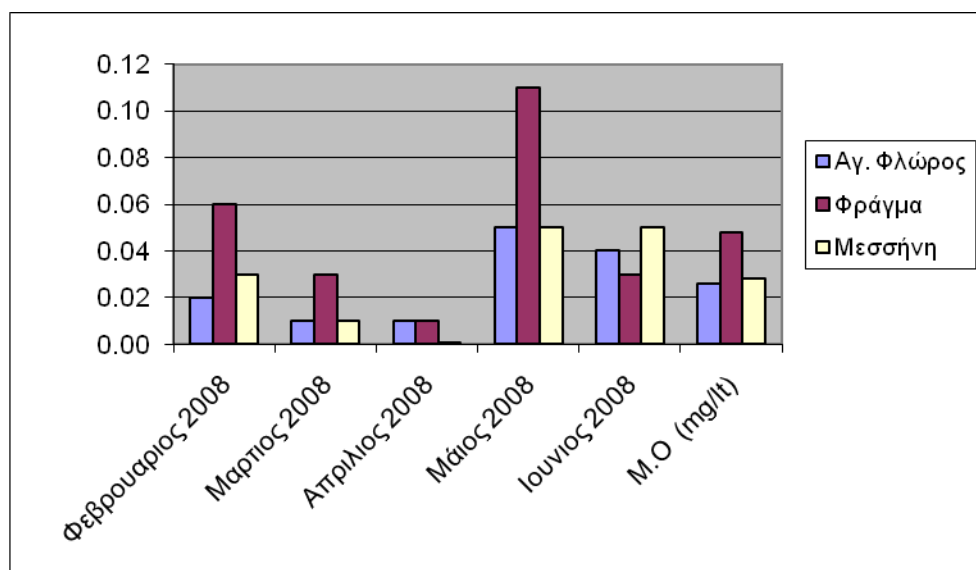
<i>Συγκέντρωση νιτρωδών ιόντων (mg/l)</i>			
Ημερομηνίες	Αγ. Φλώρος	Φράγμα	Μεσσήνη
Φεβρουάριος 2008	0.00	0.01	0.03
Μάρτιος 2008	0.00	0.00	0.02
Απρίλιος 2008	0.00	0.04	0.02
Μάιος 2008	0.01	0.01	0.01
Ιούνιος 2008	0.01	0.01	0.00
M.O (mg/l)	0.01	0.01	0.02



ΣΧΗΜΑ 3: Χρονική μεταβολή νιτρώδη ιόντων στα σημεία δειγματοληψίας.

Τα νιτρώδη ιόντα, ασταθής φάση και ενδιάμεσος σταθμός κατά τη μετατροπή νιτρικών προς αμμωνιακά ιόντα βρίσκονται σε μηδενικά ή ασήμαντα επίπεδα χωρίς διαφοροποιήσεις τόσο μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας όσο και στο χρόνο.

<i>Αμμωνιακά ιόντα mg/l</i>			
Ημερομηνίες	Αγ. Φλώρος	Φράγμα	Μεσσήνη
Φεβρουάριος 2008	0.02	0.06	0.03
Μάρτιος 2008	0.01	0.03	0.01
Απρίλιος 2008	0.01	0.01	0.00
Μάιος 2008	0.05	0.11	0.05
Ιούνιος 2008	0.04	0.03	0.05
Μ.Ο (mg/l)	0.03	0.05	0.03

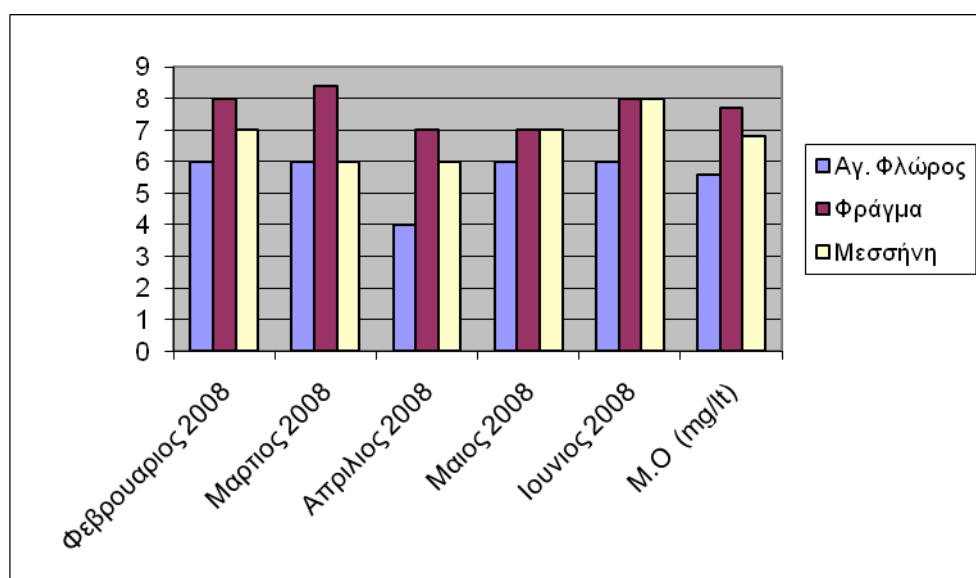


ΣΧΗΜΑ 4: Χρονική μεταβολή αμμωνιακών ιόντων στα σημεία δειγματοληψίας.

Τα αμμωνιακά κατιόντα σπανίως βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα νερά των ποταμών λόγω της υψηλής συγκράτησής τους από το αργίλλο χημικό σύμπλοκο των εδαφών. Εξαίρεση αποτελούν συνήθως οι σημειακές πηγές ρύπανσης κυρίως από κτηνοτροφικές μονάδες.

Οι συγκεντρώσεις γενικά κρίνονται σαν πολύ χαμηλές. Η εμφανιζόμενη και στα τρία σημεία σχετική αύξηση τους κατά τους θερινούς μήνες κρίνεται ως φυσιολογική και συνδέεται πιθανότητα με τη μικρή αύξηση της θερμοκρασίας του νερού και τις μικρές μικροβιακού κυρίως χαρακτήρα μετατροπές που επιφέρει στις μορφές των ιόντων του αζώτου.

<i>Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων mg/l</i>			
Ημερομηνίες	Αγ. Φλώρος	Φράγμα	Μεσσήνη
Φεβρουάριος 2008	0.04	0.03	0.01
Μάρτιος 2008	0.00	0.01	0.01
Απρίλιος 2008	0.00	0.03	0.02
Μάιος 2008	0.01	0.02	0.02
Ιούνιος 2008	0.01	0.12	0.01
M.O (mg/l)	0.01	0.04	0.01

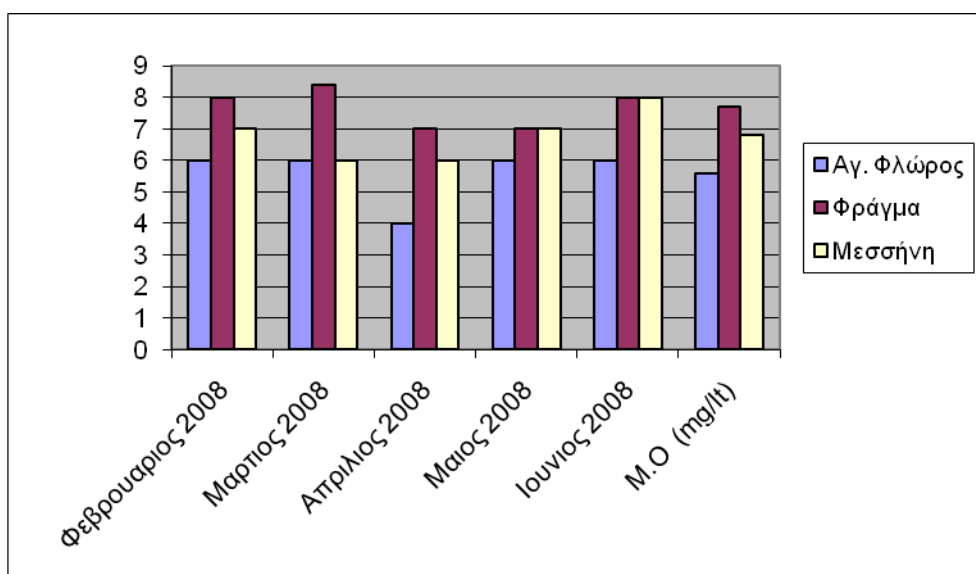


ΣΧΗΜΑ 5: Χρονική μεταβολή φωσφορικών ιόντων στα σημεία δειγματοληψίας.

Τα φωσφορικά προϊόντα, τον σημαντικό μαζί με τα νιτρικά παράγοντα θρεπτικής ρύπανσης βρέθηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα χωρίς εποχιακή διακύμανση και διαφορές μεταξύ των θέσεων δειγματοληψίας. Με βάση το γεγονός ότι τα γεωργικά εδάφη της περιοχής είναι αλλουβιακά και προέρχονται από υψηλότερα κείμενους ιζηματογενείς πετρογραφικούς σχηματισμούς, η παρουσία ιόντων ασβεστίου ή και Ανθρακικού ασβεστίου συμβάλλει στην ισχυρή συγκράτηση των φωσφορικών ιόντων στο έδαφος. Η παρατηρούμενη υψηλότερη συγκέντρωση στο δείγμα του φράγματος τον Ιούνιο, προφανώς οφείλεται σε τυχαία πρόσκαιρη ρυπαντική πηγή.

<i>Συγκέντρωση Ιόντων CL mg/l</i>			
Ημερομηνίες	Αγ. Φλώρος	Φράγμα	Μεσσήνη
Φεβρουάριος 2008	6	8	7
Μάρτιος 2008	6	8.4	6
Απρίλιος 2008	4	7	6
Μάιος 2008	6	7	7
Ιούνιος 2008	6	8	8
M.O (mg/l)	5.6	7.68	6.8
Όρια συγκέντρωσης Cl-: Πόσιμο νερό: μέσος όρος 25 ppm Ανώτατο όριο: 200 ppm Νερό άρδευσης: 0-30 meq/L, 0-1063 ppm			

ΣΧΗΜΑ 1: ΧΡΟΝΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΙΟΝΤΩΝ ΧΛΩΡΙΟΥ ΣΤΑ ΣΗΜΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ



Τέλος, τα χλωρίοντα κυμαίνονται σε σταθερά επίπεδα στο χώρο και το χρόνο που δεν υπερβαίνουν τα επίπεδα ακόμα και των εμφιαλωμένων ή μεταλλικών νερών.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο Πάμισος ποταμός, παρά το γεγονός ότι διέρχεται μέσα από μια λεκάνη απορροής με καλλιέργειες που δέχονται υψηλές ποσότητες θρεπτικών στοιχείων (όπως π.χ. το καλαμπόκι), δεν μπορεί να χαρακτηριστεί σαν ένα ποτάμι επιβαρυνμένο με θρεπτικά στοιχεία. Παρά το γεγονός ότι το πειραματικό μέρος πραγματοποιήθηκε σε μικρό χρονικό εύρος, οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις που διαπιστώθηκαν οδηγούν στο συμπέρασμα ότι οι πηγές ρύπανσης με θρεπτικά στοιχεία δεν είναι διαρκείς. Είναι πιθανό, σε μια συστηματική και μακροχρόνια δειγματοληψία, να διαπιστωθούν στιγμιαίες ή και σημειακές επιβαρύνσεις είτε μετά από μαζικές λιπάνσεις, είτε από κτηνοτροφικές μονάδες. Όμως, από τη σκοπιά της έκλυσης και εμπλουτισμού σε θρεπτικά στοιχεία, ο Πάμισος αποτελεί ένα διαχειρίσιμο οικοσύστημα.

Θεωρούμε απαραίτητα την εγκατάσταση και συστηματική λειτουργία ενός δικτύου δειγματοληψίας και ανάλυσης κατά μήκος της λεκάνης απορροής ή σημειακές πηγές ρύπανσης, ώστε να υιοθετηθούν τα κατάλληλα μέτρα για την προστασία των ποταμών.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. “Understanding Lake Ecology” – Lake Ecology overview – Chapter 1, 2nd edition, McGraw-Hill Co. New York, USA, <http://wow.nrri.umn.edu/wow/under/primer/> - Προσαρμογή από το ΚΠΕ Καστοριάς. Ιανουάριος 2005
2. Λέκκας, Θ. Περιβαλλοντική Μηχανική 1, Διαχείριση Υδάτινων Πόρων, Κόσμος ΕΠΕ, 1996.
3. Γεωργηλάς, Θ., Γεωλόγος, εργολήπτης δημοσίων έργων, αποτελέσματα δοκιμαστικής άντλησης σταθερής παροχής στην γεώτρηση της Μονής Αγίας Κυριακής.
4. Βουτσής, Ε., Αειφόρος διαχείριση των υδάτων της περιοχής της Μονής Αγίας Κυριακής, Διπλωματική εργασία. Πολυτεχνείο Κρήτης-Τμήμα Μηχ. Περιβάλλοντος, Χανιά 2006.
5. Λιόνης Μ., Περγλέρος Β. Υδρογεωλογική μελέτη Κάμπου Χανίων , ΤΕΕ/ΤΔΚ, 2002.
6. Φασουλάς, Μ., «Εθελοντισμός και Περιβάλλον» Σεμινάριο με θέμα τα Λευκά Όρη, Οικολογική Πρωτοβουλία Χανίων, Χανιά Φεβρουάριος 2004.
7. Βοζινάκης Κωνσταντίνος., Γεωλόγος, Διεύθυνση Εγγείων Βελτιώσεων, Ν. Α. Χανίων.
8. Συμβούλιο Ε.Ε., Οδηγία 98/83 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, Επίσημη Εφημερίδα Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, 1998.
9. Συμβούλιο Ε.Ε., Οδηγία 2000/60, Κοινοτική πολιτική στο τομέα των υδάτων, 2000.
10. «2000/60/Ευ Οδηγία πλαίσιο για τα νερά», Ημερίδα: Εναρμόνιση με την ελληνική πραγματικότητα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδατικών Πόρων, Υδραυλικών και Θαλάσσιων Έργων, Αθήνα 22 Μαΐου 2002.
11. Λυδάκης-Σημαντήρης Ν., Γενική Χημεία & Ενόργανη Ανάλυση Θέματα &Εργαστηριακές Ασκήσεις. Εκδόσεις Τζιόλα, Χανιά 2007.
12. Standard Methods for the examination of water and wastewater, 19th ed., (Clesceri, Greenberg, Eaton, eds), American Public Health Associaton, 1995.
13. Ζανάκη, Κ. Έλεγχος ποιότητας νερού, 2^η έκδοση. Εκδόσεις Ιων, 2001

14. Σαμιός, Σ. Το νερό και η ποιότητά του, 2001.
- 15" http://www.gov.calgary.ab.ca/cww/water_quality/water_hardness, Ιανουάριος 2005
16. Χατζιωάννου, Θ.Π., Καλοκαιρινός, Α.Κ. Ποταμιά, Τ. Ποσοτική ανάλυση, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2003.
17. Sawyer, C.N., McCarty, P.L., and G.F.Parkin, Chemistry for Environmental Engineering, 3rd Ed., McGraw Hill, 1994
18. Butler, J.N., Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach, Addison Welsey, 1964
19. Morel, F. M., Hering J. Principles of Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, 1993
20. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Environmental Protection Agency, 1983.
21. Snoeyink, V.L., Jenkins, D. Water Chemistry, John Wiley & Sons, 1980.
22. Stumm, W., Morgan, J.J., Aquatic Chemistry, 2nd Edition, Wiley-Interscience, 1981.
23. Καλλέργη, Γ.Α. Εφαρμοσμένη περιβαλλοντική υδρογεωλογία, έκδοση Β', Εκδόσεις Τεχνικού Επιμελητηρίου Ελλάδος, 2000.
24. Κολοβός, Ν. Φωτίου, Ε. Διερεύνηση και αξιολόγηση ποιότητας των εμφιαλωμένων νερών, Δελτίο της Ελληνικής Γεωλογικής Εταιρίας τ. XXXVI, Πρακτικά 10^{ου} Διεθνούς Συνεδρίου. Σ.2087-2093, Θεσσαλονίκη, Απρίλιος 2004.
25. Pankow, J.F., Aquatic Chemistry Concepts, Lewis Publishers, 1991.
26. Σινάνης, Κ., Εργαστηριακές ασκήσεις εδαφολογίας, ΤΕΙ Κρήτης, Ηράκλειο, 1997.
27. Αντωνόπουλος, Ζ. Ποιότητα και ρύπανση υπογείων νερών. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2001.
28. Deaton, M. Winebrake, J. Dynamic Modelling of Environmental Systems. Springer. New York, 2000.
29. Hannon, B. Ruth, M. Dynamic Modelling. Springer-Verlag, 1994.
30. Richmond, B. Stella – An introduction to systems thinking. HPS, 2001.
31. Δομή αναγνωριστικής μελέτης ανόρυξης υδρογεώτρησης, κεφάλαιο 3, ΑΠΘ τομέας Γεωλογίας. <http://www.geo.auth.gr/881/>, Ιανουάριος 2007
32. Μιχάλης Ι. Καββαδάς, ΕΜΠ, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών - Τομέας Γεωτεχνικής. Σημειώσεις υδρογεωλογίας, Εκπαιδευτικό υλικό προσβάσιμο από, <http://www.civil.ntua.gr/~kavvadas/Books/Env%20Geotechnics/Ch-3.pdf>, 2006

