



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ»

**Μελέτη της ποιότητας των υπόγειων υδάτων του
Θεσσαλικού κάμπου ως προς τα Βαρέα μέταλλα σε
περιοχές έντονα μέτρια και ελάχιστα ρυπασμένες με
Νιτρικά ιόντα.**

Δέσποινα Νικολάου Σεξαμπάνη

Χημικός

Αριστοτελείο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

2014



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΙΑΤΡΙΚΗΣ**



**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ»**

**Μελέτη της ποιότητας των υπόγειων υδάτων του
Θεσσαλικού κάμπου ως προς τα Βαρέα μέταλλα σε
περιοχές έντονα μέτρια και ελάχιστα ρυπασμένες με
Νιτρικά ιόντα.**

Δέσποινα Νικολάου Σεξαμπάνη

Χημικός,

Αριστοτελείο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

2014

Η τριμελής επιτροπή:

Α. Τσακάλωφ, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Ιατρικής, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας(επιβλέπων)

Κ. Σκόρδας, Λέκτορας, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος,
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Α. Παπαιωάννου, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Ιατρικών Εργαστηρίων,
Ανώτατο Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Λάρισας

*Στον αδερφό μου Σπύρο Σιαξαμπάνη,
Στρατιωτικό, για τη στήριξη του
καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών
μου.*

Μελέτη της ποιότητας των υπόγειων υδάτων του Θεσσαλικού κάμπου ως προς τα Βαρέα μέταλλα σε περιοχές έντονα μέτρια και ελάχιστα ρυπασμένες με Νιτρικά ιόντα.

Περίληψη

Σκοπός: Ο Σκοπός εκπόνησεως της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της ποιότητας των υπόγειων υδάτων επιλεγμένων αγροτικών περιοχών του θεσσαλικού κάμπου, ως προς τη περιεκτικότητα τους σε νιτρικά ιόντα (NO_3^-), φωσφορικά ιόντα (ως P_2O_5) και ως προς τα τοξικά ιχνοστοιχεία: κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr) και αρσενικό (As) και η μελέτη της πιθανής συσχέτισης της έντασης της χρήσης των λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων (Cd, Pb, Cr, As) στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Μεθοδολογία: Συλλέχτηκαν 39 δείγματα νερού γεωτρήσεως από αγροτικές περιοχές του θεσσαλικού κάμπου για χημική ανάλυση. Μετρηθήκαν οι εξής παράμετροι: νιτρικά ιόντα (NO_3^-), φωσφορικά ιόντα (ως P_2O_5) και τα τοξικά ιχνοστοιχεία: κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr) και αρσενικό (As). Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων καταδεικνύουν την ποιότητα των υπόγειων υδάτων ως προς τις αναλυθείσες παραμέτρους των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας. Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως χρησιμοποιήθηκαν ως ιχνηθέτες της έντασης της χρήσης των λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες, στη μελέτη της πιθανής συσχέτισης της έντασης της χρήσης των λιπασμάτων στις αγροτικές αυτές περιοχές με τις συγκεντρώσεις των προσδιορισθέντων τοξικών ιχνοστοιχείων στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας. Οι προσδιοριζόμενοι χημικοί παράμετροι στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως συσχετίστηκαν επίσης με το χρόνο δειγματοληψίας.

Αποτελέσματα-Συμπεράσματα: Η ποιότητα των Υπόγειων Υδάτων Άρδευσης των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας έχει ως εξής: το 41% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα το 11% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελέρ, το 25% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας και το 67% των Υπόγειων Υδάτων Άρδευσης των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-Μέγα Ευύδριο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά περιείχε νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων για τα υπόγεια ύδατα της Ευρωπαϊκής Ένωσης συμπεριλαμβανομένου και των υπόγειων υδάτων της Ελλάδας, 50 ppm, που καθορίζεται από την οδηγία 2006/118/EK [2], για τα υπόγεια ύδατα της Ευρωπαϊκής Ένωσης και την Υπουργική Απόφαση οικ. 1811/2011 για τα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4]. Επίσης, το 10% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα το 33% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελέρ και το 8% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών

περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε αρσενικό σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 10 ppb, που ορίζεται με την Υ.Α. οικ. 1811/2011[4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού- Μέγα Ευύδριο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας περιείχε αρσενικό σε συγκέντρωση μικρότερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 10 ppb, που ορίζεται με την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το 41% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα το 75% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και το 39% ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού- Μέγα Ευύδριο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας, περιείχε Κάδμιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του Καδμίου για τα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 5 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελερ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε κάδμιο σε συγκέντρωση μικρότερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του Καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 5 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το ποσοστό ρύπανσης με χρώμιο των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας έχει ως εξής: Το 8% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα το 22% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελερ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και το 9% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε χρώμιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 50 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού- Μέγα Ευύδριο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας περιείχε χρώμιο σε συγκέντρωση μικρότερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 50 ppb, που καθορίζεται με την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας δε περιείχε μόλυβδο (Pb) σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του μολύβδου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 25 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας δε περιείχε φωσφορικά ιόντα με τη μορφή πεντοξειδίου του φωσφόρου (P₂O₅) σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του πεντοξειδίου του φωσφόρου (P₂O₅) στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης, 5 ppm,

που καθορίζεται από την ΚΥΑ Υ2/2600/01, ΦΕΚ 630/20-4-07 [5] για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης. Από την ανάλυση συσχέτισης της έντασης της χρήσης των λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες, με τα τοξικά ιχνοστοιχεία: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr), στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης χρησιμοποιώντας ως δείκτες της έντασης της χρήσης λιπασμάτων, τις συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και των φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5) στα δείγματα νερού γεωτρήσεως, προκύπτει: α) αρνητική συσχέτιση των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με το τοξικό ιχνοστοιχείο αρσενικό μόνο για τα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και β) θετική συσχέτιση των φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5), με τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό (As), στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Λάρισας και του Ν. Μαγνησίας συνολικά και επίσης θετική συσχέτιση των φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5), με τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό (As), για τα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-Μέγα Ευύδριο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας. Από την ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων στα υπόγεια ύδατα για το σύνολο των αγροτικών περιοχών μελέτης και για κάθε επειμέρους αγροτική περιοχή μελέτης προκύπτει αρνητική συσχέτιση των συγκεντρώσεων του καδμίου με τις συγκεντρώσεις του χρωμίου μόνο στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Σημαντικοί όροι: Αγροτικές Δραστηριότητες, Λιπάσματα, Υπόγεια Ύδατα, Ιχνοστοιχεία, Αρσενικό, Κάδμιο, Μόλυβδος, Χρώμιο, Νιτρικά ιόντα, Φωσφορικά ιόντα,

Abstract

Purpose: The purpose of the elaboration of this thesis is to study the groundwater quality of selected rural areas of the Thessaly plain, as to the content of nitrates (NO_3^-), phosphate (as P_2O_5) and to toxic trace elements : cadmium (Cd), lead (Pb), chromium (Cr) and arsenic (As) and study the possible correlation of the intensity of the use of fertilizers in agricultural activities in the concentrations of toxic trace elements (Cd, Pb, Cr, As) in groundwater in rural areas of study Magnesia and Larissa .

Methodology: 39 water samples were collected from borehole rural areas of the Thessaly plain for chemical analysis. The following parameters were measured: nitrates (NO_3^-), phosphate (as P_2O_5) , and toxic trace elements : cadmium (Cd), lead (Pb), chromium (Cr) and arsenic (As). The results of chemical analysis show the groundwater quality with respect to the parameters analyzed in rural areas of Magnesia and Larissa. The concentrations of nitrate and phosphate in water samples taken drilling were used as tracers of intensive use of fertilizers in agricultural activities, to study the possible correlation of the intensity of use of these fertilizers in rural areas with concentrations of identified toxic trace elements in groundwater rural study of Magnesia and Larissa. The determined chemical parameters in water samples taken borehole were also associated with the sampling time.

Results - Conclusions : The quality of Groundwater Irrigation rural study of Magnesia and Larissa is as follows : 41 % of all samples taken water drilling in rural study of Magnesia and Larissa N particular, 11% of water samples taken borehole rural study areas near the settlements : Agrokipio - Stefanovikio - Armenio - Niki – Kilerer , 25 % of water samples taken borehole in rural study areas near the settlements : Velestino - Aerino- Kokkina- Perivlepto - Palaiomylos - Narthaki - Ampelia - Nikaia and 67 % of groundwater Irrigation in rural study areas near the settlements: Vasilika – Dasolofos- Sitochori - Vamvakou - Mega - Evydrio Ypereia Krini - Chara containing nitrate at a concentration greater than the highest permissible threshold concentration of nitrates to groundwater of the European Union including groundwater Greece , 50 ppm, determined by Directive 2006/118/EC [2] , the groundwater of the European Union and the Ministerial Decision oik 1811/2011 groundwater Greece [4] . Also , 10 % of all the samples taken water drilling in rural study of Magnesia and Larissa N and in particular 33 % of the samples taken water drilling in rural study areas near the settlements : : Agrokipio - Stefanovikio - Armenio - Niki – Kilerer and 8% of the samples taken water drilling in rural study areas near the settlements : Velestino - Aerino- Kokkina- Perivlepto - Palaiomylos - Narthaki -Ampelia - Nikaia of Magnesia and Larissa contained arsenic at concentrations greater than the highest permissible threshold concentration of arsenic in groundwater of Greece , 10 ppb, set by UNHCR Highlights 1811/2011 [4] . The total groundwater samples taken water in rural areas near the settlements : Vasilika – Dasolofos- Sitochori - Vamvakou - Mega - Evydrio Ypereia Krini - Chara of Larissa contained arsenic concentration is lower than the upper limit of permissible concentration of arsenic in groundwater of Greece 10 ppb, set by UNHCR Highlights 1811/2011 [4] . 41% of all samples taken water drilling in rural study of Magnesia and Larissa N and in particular 75 % of the samples taken water drilling in rural study areas near the settlements : Velestino - Aerino- Kokkina- Perivlepto - Palaiomylos - Narthaki -Ampelia - Nikaia of Magnesia and Larissa and 39% of groundwater samples taken in rural study areas near the settlements : : Vasilika – Dasolofos- Sitochori - Vamvakou - Mega Evydrio- Ypereia Krini - Chara Law Larissa

containing cadmium at concentrations greater than the upper permissible limit cadmium concentrations for groundwater Greece , 5 ppb, set by UNHCR Highlights 1811/2011 [4] . The total groundwater samples taken in rural areas near the settlements : Agropio - Stefanovikio - Armenio - Niki - Kilerer of Magnesia and Larissa containing cadmium at concentrations below the permissible upper limit cadmium concentrations in groundwater of Greece , 5 ppb, set by UNHCR Highlights 1811/2011 [4] . The rate of chromium pollution of groundwater in rural areas of study of this thesis is as follows : 8% of the total samples taken water drilling rural study of Magnesia and Larissa N and in particular 22% of the samples taken water drilling in rural study areas near the settlements : Agropio - Stefanovikio - Armenio - Niki - Kilerer of Magnesia and Larissa and 9% of the samples taken water drilling in rural study areas near the settlements : Velestino - Aerino -Kokkina - Perivlepto - Palaiomylos - Narthaki - Ampelia Nikaia of Magnesia and Larissa contained chromium at a concentration greater than the upper limit of permissible concentration of chromium in groundwater of Greece , 50 ppb, set by UNHCR Highlights 1811/2011 [4] . The total groundwater samples taken in rural areas near the settlements : Vasilika – Dasolofos- Sitochori - Vamvakou - Mega - Evydrio -Ypereia Krini - Chara of Larissa containing chromium concentration is lower than the upper permissible limit concentration of chromium in groundwater Greece , 50 ppb, set by UNHCR Highlights 1811/2011 [4] . The total groundwater samples taken in rural areas of Magnesia and Larissa does not contain lead (Pb) at a concentration greater than the upper limit of allowable concentration of lead in groundwater of Greece , 25 ppb, which is determined by the Y . A. Highlights 1811/2011 [4] . The total groundwater samples taken in rural areas of Magnesia and Larissa not containing phosphate ions to form phosphorus pentoxide (P₂O₅) at a concentration greater than the upper limit of allowable concentration of phosphorus pentoxide (P₂O₅) water sto human consumption , 5 ppm, determined by JMD Y2/2600/01 Gazette 630/20-4-07 [5] for water intended for human consumption . Correlation analysis of the intensity of the use of fertilizers in farming with the toxic trace elements : arsenic (As), cadmium (Cd), lead (Pb) and chromium (Cr), groundwater rural study using as indicators of intensity of fertilizer use , the concentrations of nitrate (NO₃⁻) and phosphate (as P₂O₅) in water samples by drilling , resulting from: a) negative correlation of nitrate (NO₃⁻) to the toxic mineral male only groundwater rural study areas near the settlements : Velestino - Aerino - Kokkina- Perivlepto - Palaiomylos - Narthaki - Ampelia Nikaia of Magnesia and Larissa and b) a positive correlation of phosphate (as P₂O₅), the toxic trace element arsenic (as), in groundwater for rural study of Larissa and Magnesia whole and also positive correlation of phosphate (as P₂O₅), the toxic trace element arsenic (As), groundwater rural study near the settlements : Vasilika – Dasolofos- Sitochori - Vamvakou - Mega - Evydrio -Ypereia Krini - Chara of Larissa . Correlation analysis of concentrations of toxic trace elements in groundwater for all rural areas of study and for each additional rural study area results in negative correlation between concentrations of cadmium to concentrations of chromium in groundwater only rural study areas near the settlements Velestino - Aerino - Kokkina- Perivlepto - Palaiomylos - Narthaki - Ampelia Nikaia of Magnesia and Larissa .

Key words: farming , Fertilizers , Groundwater , Minerals , Arsenic , Cadmium , Lead , Chromium , Nitrate , Phosphate ions.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	i
Κατάσταση Διαγραμμάτων.....	iii
Κατάσταση Σχημάτων.....	iv
Κατάσταση Εικόνων.....	vii
Κατάσταση Χαρτών.....	viii
Κατάσταση Πινάκων.....	ix

Πίνακας περιεχομένων

Περίληψη

Abstract

Περιεχόμενα

Εισαγωγή: Ο ρόλος των Υπόγειων Υδάτων στο κύκλο του Ύδατος	2
Κεφάλαιο 1: Τα υπόγεια ύδατα και τα προβλήματα της ρύπανσης τους ____	5
1.1. Ορισμοί και νομοθεσία	5
1.2. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων και οι επιπτώσεις της στη Δημόσια Υγεία 7	
1.3. Ρύποι και πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων	7
1.3.1. Φυσικές πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων	9
1.3.2. Ανθρωπογενής πηγές ρύπανσης των Υπόγειων Υδάτων	9
1.3.2.1. Η ρύπανση των Υπόγειων Υδάτων από τις Αγροτικές Δραστηριότητες	10
1.3.2.1.1. Λιπάσματα	10
1.3.2.1.1.1. Σύσταση λιπασμάτων	10
1.3.2.1.1.2. Οφέλη από τη χρήση Λιπασμάτων	10
1.3.2.1.1.3. Η επιβάρυνση των λιπασμάτων από βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή 11	
1.3.2.1.1.2. Τα λιπάσματα ως πηγή χημικής ρύπανσης των υπόγειων υδάτων 13	
1.3.2.1.1.2.1. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από νιτρικά ιόντα	15
1.3.2.1.1.2.2. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από φωσφορικά ιόντα ____	17
1.3.2.1.1.2.3. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή 18	
1. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΜΕ ΦΟΥΡΝΟ ΓΡΑΦΙΤΗ	25
2.1. Αρχές ατομικής Φασματοσκοπίας	26
2.2. Οργανολογία ατομικής απορρόφησης	27
2.2.1. Πηγές Ακτινοβολίας	27
2.2.2. Συσκευή ατομοποίησης	31
2.2.3. Μονοχρωμάτορες	33

2.2.4. Ανιχνευτές	35
2.3. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο φραδίτη ως ατομοποιητή	35
2.3.1. Παρεμποδίσεις στην ανάλυση με ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη	38
2.3.1.1. Φυσικές παρεμποδίσεις	38
2.3.1.2. Χημικές παρεμποδίσεις	39
2.3.1.3. Φασματικές παρεμποδίσεις	40
2.3.1.3.1. Τεχνικές διόρθωσης Υποβάθρου	41
2.4. Αναλυτικές μέθοδοι ποσοτικού προσδιορισμού	42
3. Περιοχή Μελέτης	44
3.1. Κλιματικές συνθήκες	44
3.2. Υδρογεωλογική δομή περιοχή μελέτης	46
3.3. Η γεωργία στο θεσσαλικό πεδίο	47
3.4. Λιπάσματα	49
4. Μεθοδολογία	51
4.1. Συλλογή δειγμάτων	51
4.1.1. Γεωγραφική κατανομή δειγμάτων	51
4.1.2. Μέθοδος δειγματοληψίας	52
4.1.3. Δελτίο Δειγματοληψίας	52
4.2. Ανάλυση δειγμάτων	52
4.2.1. Αντιδραστήρια	52
4.2.2. Αναλώσιμα	55
4.2.3. Όργανα	55
4.2.4. Βοηθητικές Συσκευές	56
4.2.5. Λοιπά βοηθητικά σκεύη	56
4.2.6. Μέθοδοι χημικής Ανάλυσης δειγμάτων νερού γεωτρήσεως	56
4.2.7. Μεθοδολογία ανάλυσης βαρέων μετάλλων με ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη	56
4.2.7.1. Προετοιμασία δειγμάτων	56
4.2.7.2. Προετοιμασία εξοπλισμού	56
4.2.7.2.1. Σκεύη	56
4.2.7.2.2. Προετοιμασία οργάνων	57
4.2.7.2.2.1. Ρυθμίσεις οργάνου	58
4.2.7.3. Διαδικασία ανάλυσης	60
4.2.7.3.1. Έλεγχος σωστής λειτουργίας οργάνου	60
4.2.7.3.2. Βαθμονόμηση οργάνου	60
4.2.7.3.3. Ανάλυση Δειγμάτων ελέγχου –Ανάλυση δείγματος νερού γεωτρήσεως	61
4.2.7.3.4. Υπολογισμοί	61

4.2.8. Μεθοδολογία ανάλυσης νιτρικών ιόντων με φασματόμετρο HANNA C 2000	61
4.2.9. Μεθοδολογία ανάλυσης φωσφορικών ιόντων με φασματόμετρο HANNA C 2000	62
4.3. Ανάλυση αποτελεσμάτων	62
4.3.1. Καταχώρηση αποτελεσμάτων	62
4.3.2. Στατιστική ανάλυση	62
5. Αποτελέσματα	64
5.1. Περιγραφικά Αποτελέσματα	64
5.1.1. Αποτελέσματα εργαστηριακών χημικών αναλύσεων	64
5.1.1.1. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωσή τους σε Νιτρικά ιόντα	67
5.1.2. Οι Συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^-) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	67
5.1.3. Οι Συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^-) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	68
5.1.4. Οι Συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^-) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	68
2.1.3.1. Οι Συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^-) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας.	69
5.1.5. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωση τους σε νιτρικά ιόντα με βάση τη σχετική νομοθεσία.	70
2.1.2. 1. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα με βάση τη σχετική νομοθεσία.	72
2.1.2. 2. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα με βάση τη σχετική νομοθεσία.	73
2.1.2. 3. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα με βάση τη σχετική νομοθεσία.	73
2.2. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωσή τους σε Φωσφορικά Ιόντα με βάση τη σχετική νομοθεσία.	74
2.2.1. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων (P_2O_5) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	75
2.2.1.1. Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων (P_2O_5) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	75

2.2.1.2. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων (ως P_2O_5) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας	76
2.2.1.3. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων (ως P_2O_5) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας.	77
2.3. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωσή τους σε αρσενικό	78
2.3.1. Οι Συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	78
2.3.1.1. Οι Συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	79
2.3.1.2. Οι Συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας	80
2.3.1. Οι Συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας	80
2.7. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των Νιτρικών Ιόντων, των φωσφορικών Ιόντων, και των Βαρέων Μετάλλων Κάδμιο, Μόλυβδο και Χρώμιο και του Μεταλλοειδούς Αρσενικού στα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.	99
2.7.1. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, ως προς το χρόνο διενέργειας της δειγματοληψίας	100
2.7.2. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των Φωσφορικών Ιόντων στα δείγματα νερού γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.	100
2.7.3. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του Αρσενικού στα δείγματα νερού γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.	101
2.7.4. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του καδμίου στα δείγματα νερού γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.	102
2.7.5. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του Μολύβδου στα δείγματα νερού γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας	103
2.7.6. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του Χρωμίου στα δείγματα νερού γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας	104
2.8. Μελέτη της πιθανής συσχέτισης των Συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων Κάδμιο (Cd), Μόλυβδο (Pb), Χρώμιο (Cr), και του Μεταλλοειδούς Αρσενικού (As) με τη Συγκέντρωση των Νιτρικών Ιόντων (NO_3^-) και Φωσφορικών Ιόντων (P_2O_5)σε Δείγματα Υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας	105
2.8.1. Ανάλυση συσχέτισης	106

2.8.1.1. Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας	106
2.8.1.2. Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας	108
2.8.1.3. Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας	110
2.8.1.4. Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας	112
2.9. Συζήτηση	115
2.10. Συμπεράσματα	119

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ ii

Παραρτήματα	xi
Παράρτημα 1: Παραμετρικές τιμές χημικού ελέγχου υπόγειων υδάτων βάση της Υ.Α. οικ. 1811/2011 - Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του άρθρου 3 της υπ αριθμ 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (2075/Β)	xi
Παράρτημα 2: Παραμετρικές τιμές χημικού ελέγχου πόσιμου νερού βάση της ΚΥΑ Υ2/2600/2001, ΦΕΚ 892 τεύχος Β', 11/07/2001 «Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης σε συμμόρφωση προς την 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 03/11/1998»,	xiii
Παράρτημα 3: Δελτίο Δειγματοληψίας Νερού Ανθρώπινης Κατανάλωσης για Χημική Ανάλυση	xv
Παράρτημα 4: Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία των ρύπων των υπόγειων υδάτων Αρσενικό (As), Κάδμιο (Cd), Χρώμιο (Cr), Μόλυβδος (Pb), Νιτρικών Ιόντων (NO_3^-) και Φωσφορικών Ιόντων (ως P205) των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας	xviii
Παράρτημα 5: . Τοξικότητα ορισμένων ιχνοστοιχείων και οι επιπτώσεις τους στην υγεία [113].	xx
Παράρτημα 6. Τα κυριότερα ορυκτά με τη μορφή των οποίων βρίσκονται τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή στη φύση [114].	xxi

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του Μεταπτυχιακού Προγράμματος Σπουδών Εφαρμοσμένη Δημόσια Υγεία και Περιβαλλοντική Υγιεινή, Ποιότητα – Ασφάλεια Υδάτων και Δημόσια Υγεία.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Α. Τσακάλωφ, Επίκουρο Καθηγητή στο Τμήμα Ιατρικής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για την συμπαράσταση και καθοδήγηση καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κ. Σκόρδα, Λέκτορα στο Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και μέλος της τριμελούς επιτροπής, για την υποστήριξη του θέματος και τη καθοδήγηση του στην υλοποίηση της διπλωματικής εργασίας.

Παράλληλα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Α. Παπαϊωάννου, Αναπληρωτή Καθηγητή στο Τμήμα Ιατρικής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας ως μέλος της τριμελούς επιτροπής αξιολόγησης.

Επιπρόσθετα, θα ήθελα να ευχαριστήσω το προσωπικό του Περιφερειακού Εργαστηρίου Δημόσιας Υγείας Θεσσαλίας και ιδιαίτερα τη κα Μ. Χατζηνίκου και το κ. Δ. Γκαγκτζή. Ιδιαίτερως την κα Μ. Χατζηνίκου, προϊσταμένη του Περιφερειακού Εργαστηρίου Δημόσιας Υγείας Θεσσαλίας, για τις πολύτιμες συμβουλές

Τέλος, Θα ήταν σημαντική παράλειψη μου να μην ευχαριστήσω των Αντώνη Κατσιούλη, Στατιστικολόγο του τμήματος Ιατρικής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας οποίος επεξεργάστηκε στατιστικά τα αποτελέσματα της ποσοτικής χημικής ανάλυσης και συγκεκριμένα την ανάλυση συσχέτισης.

Διάγραμμα 1. Μέση μηνιαία τιμή υγρασίας στο Ν. Μαγνησίας [5].	45
Διάγραμμα 2. Μέση μηνιαία τιμή Θερμοκρασίας στο Ν. Μαγνησίας [5]	45
Διάγραμμα 3. Καλλιεργήσιμη Γη ανά Περιφερειακή Ενότητα [78].	48
Διάγραμμα 4. Ποσοστιαία κάλυψη καλλιεργήσιμων εκτάσεων στην Περιφέρεια Θεσσαλίας [78].	49
Διάγραμμα 5. Κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των επιλεγμένων αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε ομάδες ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα, με βάση το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4].	71
Διάγραμμα 6. Κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών εκτάσεων πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε ομάδες ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα, με βάση το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4].	72
Διάγραμμα 7. Κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε ομάδες ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα με βάση το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4].	73
Διάγραμμα 4. Κατανομή των δειγμάτων υπόγειων υδάτων στις αγροτικές εκτάσεις πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας σε ομάδες ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα με βάση το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4].	74
Διάγραμμα 8	74
Διάγραμμα 9. Η Κατανομή των συγκεντρώσεων του αρσενικού σε δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε κατηγορίες, με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].	82
Διάγραμμα 10. Κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους σε αρσενικό σε ομάδες με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].	83
Διάγραμμα 11. Κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε ομάδες ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους σε αρσενικό με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].	83
Διάγραμμα 12. Κατανομή των συγκεντρώσεων του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή, 5 ppb, συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].	88

Διάγραμμα 13. Κατανομή των συγκεντρώσεων του καδμίου στα Υπόγεια Ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή, 5 ppb, συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].	89
Διάγραμμα 14. Κατανομή των συγκεντρώσεων του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή, 5 ppb, συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].	89
Διάγραμμα 15. Κατανομή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	97
Διάγραμμα 16. Κατανομή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	98
Διάγραμμα 17. Η Κατανομή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στις αγροτικές περιοχές πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	98

Σχήμα 1. Η ποιοτική υποβάθμιση των υπόγειων υδάτων και οι επιπτώσεις της στη Δημόσια Υγεία [15].	7
Σχήμα 2. Μοντέλο προσομοίωσης της συμπεριφοράς του Αζώτου στο έδαφος [41].	15
Σχήμα 3. Η εποχική διακύμανση των νιτρικών στο έδαφος [94 από 93] παραπλήσια είναι και η εποχική διακύμανση των νιτρικών ιόντων στα νερό με μία χρονική μετατόπιση 1,5-2 μηνών [93].	17
Σχήμα 4. Ο κύκλος του φωσφόρου στο περιβάλλον [44].	18
Σχήμα 5. Πηγές και μονοπάτια των ιχνοστοιχείων στα υπόγεια ύδατα και στον κύκλο του αστικού νερού [42].	19
Σχήμα 6. Κύρια μέρη μιας Διάταξης οργάνων φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης [70].	27
Σχήμα 7. Λυχνία Κοίλης καθόδου [72].	29
Σχήμα 8. Λυχνία Εκκένωσης χωρίς Ηλεκτρόδια [74].	30
Σχήμα 9. Διάταξη Φούρνου γραφίτη [95].	32
Σχήμα 10.) Ηλεκτρικά θερμαινόμενος σωλήνας φούρνου γραφίτη με πλατφόρμα Λ'νον [73].	33
Σχήμα 11. Εγκάρσια θερμαινόμενος Φούρνος γραφίτη με παλτφόρμα Λ'νον [72].	33
Σχήμα 12. Πρόγραμμα θερμοκρασιών φούρνου γραφίτη 1. Προθέρμανση 2. Ξήρανση 3. Πυρόλυση 4. Ατομοποίηση. 5. Καθαρισμό.	36
Σχήμα 13. Οι συγκεντρώσεις των Νιτρικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	68
Σχήμα 14. Οι Συγκέντρωσεις των Νιτρικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, των αγροτικών περιοχών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	68
Σχήμα 15. Οι Συγκέντρωσεις των Νιτρικών Ιόντων του Νερού Γεωτρήσεως στα Σημεία Δειγματοληψίας των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	69
Σχήμα 16. Η Συγκέντρωση των Νιτρικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας.	70
Σχήμα 17. Οι Συγκέντρωσεις των Φωσφορικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	75
Σχήμα 18. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, στις αγροτικές εκτάσεις πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	76
Σχήμα 19. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	77

Σχήμα 20. Οι Συγκέντρωσεις των Φωσφορικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας	77
Σχήμα 21. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου Αρσενικού στα Σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας	78
Σχήμα 22. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου αρσενικού στα σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	79
Σχήμα 23. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου Αρσενικού στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	80
Σχήμα 24. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου αρσενικού ανα Σημείο δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας.....	81
Σχήμα 25. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου Κάδμιο στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	84
Σχήμα 26. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου Καδμίου στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	85
Σχήμα 27. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου καδμίου στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	86
Σχήμα 28. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου Καδμίου στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας	87
Σχήμα 29. Οι Συγκεντρώσεις του μολύβδου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	90
Σχήμα 30. Οι Συγκέντρωσεις του μολύβδου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	91
Σχήμα 31. Οι Συγκέντρωσεις του μολύβδου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	92
Σχήμα 32. Οι Συγκεντρώσεις του μολύβδου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας.....	93

Σχήμα 33. Οι Συγκεντρώσεις του χρωμίου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	94
Σχήμα 34. Οι Συγκεντρώσεις του Χρωμίου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, στις αγροτικές περιοχές πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	94
Σχήμα 35. Οι Συγκεντρώσεις του χρωμίου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.	95
Σχήμα 36. Οι Συγκεντρώσεις του χρωμίου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευδρίο, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας.	96
Σχήμα 37. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των Νιτρικών Ιόντων στην αγροτική Περιοχή Μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, με βάση το Χρόνο Δειγματοληψίας.	100
Σχήμα 38. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των Φωσφορικών Ιόντων στη Περιοχή Μελέτης, ως προς το Χρόνο Δειγματοληψίας.	101
Σχήμα 39. Η κατανομή της συγκέντρωσης του Αρσενικού των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.	102
Σχήμα 40. Η κατανομή των συγκεντρώσεων του καδμίου στο υπόγειο νερό των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.	103
Σχήμα 41. Η κατανομή των συγκεντρώσεων του Μολύβδου στο υπόγειο νερό των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.	104
Σχήμα 42. Η κατανομή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας με το Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.	105

Κατάσταση Εικόνων

Εικόνα 1. Ο κύκλος του Ύδατος [9]	3
Εικόνα 2. Πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων [18].....	8
Εικόνα 3. Οδοί απώλειας βαρέων μετάλλων κατά και μετά την εφαρμογή των Λιπασμάτων στο έδαφος (όπου είναι συντελεστής κατανομής) [50].	K 20
Εικόνα 4. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης Θεσσαλίας [80].	46
Εικόνα 5. Φασματοφωτόμετρο Ατομικής απορρόφησης AAnalyst 800 της εταιρείας Perkin Elmer [96].	57
Εικόνα 6. Γραφίτης του οίκου Perkin Elmer με πλατφόρμα Λ΄νον [97].....	58
Εικόνα 7. Πολυστοιχειακή λυχνία κοίλης καθόδου.	58
Εικόνα 8. Ο σωστός τρόπος εισαγωγής του δείγματος σε φούρνο γραφίτη είναι η τοποθέτηση σταγόνας μικρού όγκου στο πυθμένα του φούρνου [72].....	59
Εικόνα 9. Η καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου AAnalyst 800 για το προσδιορισμό του Καδμίου σε δείγματα νερού γεωτρήσεως.	61

Κατάσταση Χαρτών

Χάρτης 1. Οι χρήσεις της γής το 2011[78]	47
Χάρτης 2. Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως των επιλεγμένων αγροτικών περιοχών.....	51

Κατάσταση Πινάκων

Πίνακας 1. Κατανομή νερού στην υδρόσφαιρα [6].....	2
Πίνακας 2. Οι συγκεντρώσεις τοξικών ιχνοστοιχείων, εκφρασμένη σε mg Kg^{-1} λιπάσματος ή σε $\text{mg Kg}^{-1}\text{-P}$ στο Λίπασμα, σε δείγματα ανόργανων Λιπασμάτων στην Ευρώπη (n=196) για το έτος 2008 [40].	12
Πίνακας 3. Ειδογέννεση και Χημεία των βαρέων μετάλλων Καδμίου (Cd) , Μολύβδου (Pb) και Χρωμίου (Cr), και του μεταλλοειδούς Αρσενικού (As) [46].....	22
Πίνακας 4. Παρασκευή Διαλυμάτων Εργασίας της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού των μετάλλων, Cd, Pb, Cr και του μεταλλοειδούς As σε δείγματα νερού γεωτρήσεως.	53
Πίνακας 5. Παρασκευή Διαλυμάτων Βαθμονόμησης από το αντιδραστήριο Trace Metals I, για τον προσδιορισμό των μετάλλων As, Cd, Pb, Cr, ορισμένης συγκέντρωσης, με κατάλληλες αραιώσεις, ορισμένων όγκων του αντίστοιχου για κάθε μέταλλο, Διαλύματος Εργασίας.	54
Πίνακας 6. Παρασκευή Διαλυμάτων Ελέγχου της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού των μετάλλων Cd, Pb, Cr, και του μεταλλοειδούς As, συγκεκριμένης συγκέντρωσης, με αραιώση ορισμένου όγκου Πρότυπου Διαλύματος Παρακαταθήκης.	55
Πίνακας 7. Πρόγραμμα θέρμανσης φούρνου γραφίτη για την ανάλυση του χρωμίου σε δείγματα νερού γεωτρήσεων	60
Πίνακας 8 Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων νερού γεωτρήσεων των Αγροτικών Περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	65
Πίνακας 9: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO ₃ -) με τις συγκεντρώσεις του πεντοξειδίου του φωσφόρου και των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	106
Πίνακας 10: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (ως P ₂ O ₅) με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.	107
Πίνακας 11 Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας	107
Πίνακας 12: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO ₃ -) με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.....	108
Πίνακας 13: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (ως P ₂ O ₅) με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	109
Πίνακας 14. Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως	

των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.....	110
Πίνακας 15: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO ₃ -) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας.....	111
Πίνακας 16: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (ως P ₂ O ₅) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας.....	111
Πίνακας 17. Ανάλυση Συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν.Λάρισας.....	112
Πίνακας 18: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO ₃ -) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευύδριο, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας	113
Πίνακας 19: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (ως P ₂ O ₅) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν.Λάρισας	113
Πίνακας 20.Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευύδριο, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν.Λάρισας.....	114

Πρόλογος

Τις τελευταίες δεκαετίες η ποιότητα των υδάτινων πόρων μεταβλήθηκε σημαντικά εξαιτίας των ανθρώπινων δραστηριοτήτων και των χρήσεων του νερού. Οι περισσότερες περιπτώσεις ρύπανσης αναπτύχθηκαν βαθμιαία, μέχρις ότου έγιναν φανερές και μετρήσιμες. Χρειάστηκε πολύς χρόνος, μέχρι να φτάσει ο άνθρωπος στην αναγνώριση των προβλημάτων ρύπανσης και ακόμη περισσότερος για να γίνουν οι απαραίτητες ρυθμίσεις και έλεγχοι.

Η περιεκτικότητα των υπόγειων υδάτων σε βαρέα μέταλλα έχει θεωρηθεί ως μεγάλης σημασίας στις μέρες μας λόγω της τοξικότητά τους και στο ότι ορισμένα από αυτά έχουν την ιδιότητα να βιοσυσσωρεύονται. Τα στοιχεία αυτά, αντίθετα με τους περισσότερους ρυπαντές, δεν είναι βιοαποικοδομήσιμα και περνούν σε ένα παγκόσμιο οίκο-βιολογικό κύκλο στον οποίο το φυσικό νερό είναι η κύρια οδός. Οι πληροφορίες για το επίπεδο συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο νερό είναι κύριος στόχος για την έρευνα για το περιβάλλον σήμερα.

Η πελώρια πλειοψηφία των προβλημάτων ποιότητας των υπόγειων υδάτων προκαλούνται από τη ρύπανση, και την υπερεκμετάλλευση ή από συνδυασμό αυτών. Τα περισσότερα προβλήματα ποιότητας των υπόγειων υδάτων είναι δύσκολο να ανακαλύπτουν και να επιλυθούν. Η λύση τους είναι συνήθως πολύ ακριβή, χρονοβόρα και όχι πάντα αποτελεσματική. Η ρύπανση του νερού είναι ουσιαστικά δύσκολο να ανακαλυφθεί επειδή μπορεί να κρύβεται κάτω από την επιφάνεια της Γής και η παρακολούθησή της κοστίζει, και είναι χρονοβόρα. Πολλές φορές η ρύπανση δεν ανακαλύπτεται μέχρι η αποκρουστική κατάσταση εμφανιστεί στους χρήστες του νερού και τότε η ρύπανση θα έχει εξαπλωθεί σε μια τεράστια έκταση.

Όλες οι δραστηριότητες που πραγματοποιούνται πάνω στο έδαφος μπορούν να προκαλέσουν τη ρύπανση των υπόγειων υδάτων, εάν συνδέονται με αστικές, βιομηχανικές ή αγροτικές δραστηριότητες. Σε μεγάλη κλίμακα, οι πηγές της ρύπανσης συγκεντρώνονται σε βιομηχανικά απόβλητα, landfills, η απόθεση χημικών στο υπέδαφος και επικίνδυνων απόβλητων, και είναι οι ευνοήστες πηγές ρύπανσης του υπόγειων υδάτων. Αυτές οι πηγές ρύπανσης μπορούν εύκολα να ανακαλυφθούν και να ρυθμιστούν αλλά το πιο δύσκολο πρόβλημα είναι συνδεδεμένο με μη σημειακές πηγές όπως η έκπλυση των αγροτοχημικών και των λιπασμάτων.

Η μόνη λύση για τις μη σημειακές πηγές ρύπανσης είναι να ενσωματώσουμε τη χρήση της Γής στη διαχείριση του νερού. Οι συνήθεις ρυπαντές των υπόγειων υδάτων είναι τα νιτρικά και φωσφορικά ιόντα και τα βαρέα μέταλλα.

Στη διπλωματική αυτή εργασία γίνεται αναφορά στις φυσικές και ανθρωπογενής πηγές ρύπανση των υπόγειων υδάτων και ειδικότερα στη ρύπανση των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών από τη χρήση λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες. Οι χημικές παράμετροι οι οποίοι προσδιορίστηκαν στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως ήταν τα νιτρικά και φωσφορικά ιόντα, τα οποία αποτελούν ιχνηθέτες της ρύπανσης των υδάτων από τα λιπάσματα [28], και τα τοξικά ιχνοστοιχεία: κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr) και το αρσενικό (As) με σκοπό τη μελέτη της ποιότητας των υπόγειων υδάτων του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τις χημικές αυτές παραμέτρους. Επιπλέον, έγινε προσπάθεια εύρεσης πιθανής συσχέτισης της έντασης της χρήσης λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες στις αγροτικές περιοχές του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, με τη ρύπανση των υπόγειων υδάτων αυτών των αγροτικών περιοχών, από τα προαναφερθέντα τοξικά ιχνοστοιχεία. Τα λιπάσματα περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ιχνοστοιχείων

λόγω της παρουσίας αυτών στις πρώτες ύλες από τις οποίες παράγονται[1,28,29,36,47,91,98-112].

Η γνώση της συσχέτισης ή μη της έντασης της χρήσης λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες με τη παρουσία των τοξικών ιχνοστοιχείων στα υπόγεια ύδατα του Ν. Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας θα οδηγούσε στη λήψη των κατάλληλων μέτρων ώστε η ρύπανση των υπόγειων υδάτων των αγροτικών αυτών περιοχών να ελαχιστοποιηθεί. Ειδική αναφορά γίνεται στη τεχνική ανάλυσης των βαρέων μετάλλων και μεταλλοειδών, τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφηση με φούρνου γραφίτη.

Ο Σκοπός εκπονήσεως της παρούσα διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της ποιότητας των υπόγειων υδάτων επιλεγμένων αγροτικών περιοχών του θεσσαλικού κάμπου ως προς τη περιεκτικότητα τους σε νιτρικά ιόντα (NO_3^-), φωσφορικά ιόντα (ως P_2O_5) και τα τοξικά ιχνοστοιχεία κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr) και το αρσενικό (As) και της εύρεσης ή όχι συσχέτισης της έντασης της χρήσης των λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες με τις συγκεντρώσεις των τοξικών αυτών ιχνοστοιχείων κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr) και αρσενικό (As) στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Γενικό Μέρος

Εισαγωγή: Ο ρόλος των Υπόγειων Υδάτων στο κύκλο του Υδατος

Το νερό είναι από τα πιο διαδεδομένα συστατικά που υπάρχουν στο πλανήτη μας και είναι το απαραίτητο συστατικό σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς. Το νερό καλύπτει τα 3/4 της επιφάνειας της Γής. Η ποσότητα του νερού στην υδρόσφαιρα είναι ίση με $1.4 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$. Από αυτή τη ποσότητα περίπου το 97,3% βρίσκεται στους ωκεανούς και τις θάλασσες ενώ το υπόλοιπο 2,7% της ποσότητας του νερού βρίσκεται στους Παγετώνες (77,2%) στα Υπόγεια Νερά (22,4%) στις Λίμνες (0,35%) και τα Ποτάμια (0,01%) και την Ατμόσφαιρα (Πίνακας 1) [6,7απο 8]. Από το σύνολο του γλυκού νερού που είναι διαθέσιμο το 98% αποτελείται από το υπόγειο νερό και το υπόλοιπο 2% αποτελεί το επιφανειακό νερό.

Πίνακας 1. Κατανομή νερού στην υδρόσφαιρα [6]

Υδρόσφαιρα (Συνολικά)	136.0	10^7 Km	
<i>Ωκεανοί</i>		10^7 Km	97.3%
<i>Παγετώνες-Πάγοι</i>	2.93	10^7 Km	
<i>Υπόγεια Νερά</i>	0.84	10^7 Km	2.7%
<i>Λίμνες-Ποταμοί</i>	0.023	10^7 Km	
<i>Ατμόσφαιρα</i>	0.013	10^7 Km	
Ετήσια εξάτμιση			
<i>Ωκεανοί</i>	0.035	10^7 Km	
<i>Έδαφος</i>	0.007	10^7 Km	
Ετήσια Βροχόπτωση			
<i>Ωκεανοί</i>	0.032	10^7 Km	
<i>Έδαφος</i>	0.010	10^7 Km	

Οι ωκεανοί, οι θάλασσες, η ατμόσφαιρα και οι ήπειροι, όπου αποθηκεύονται μεγάλες ποσότητες νερού, δεν αποτελούν ξεχωριστούς χώρους, αλλά βρίσκονται σε μια συνεχή αλληλεπίδραση. Η σχέση αυτή παριστάνεται με το κύκλο του νερού στη φύση [6](Εικόνα 1).



Εικόνα 1. Ο κύκλος του Ύδατος [9]

Το τελικό τμήμα του υδρολογικού κύκλου είναι το αυτό των υπόγειων υδάτων. Τα υπόγεια ύδατα είναι το σύνολο των υδάτων που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους, στη ζώνη κορεσμού και σε άμεση επαφή με το έδαφος ή το υπέδαφος [10]. Αν το νερό δεν εξατμίζεται και δεν απορρέει, κατασδύει στο έδαφος και προστίθεται στις ποσότητες των υπόγειων υδάτων [11 από 12].

Μέχρι πρότινος το ενδιαφέρον για τα υπόγεια ύδατα αφορούσε στη κάλυψη των αναγκών για ύδρευση αναγνωρίζοντας επίσης ότι είναι ένας σημαντικός φυσικός πόρος για την άντληση νερού για τη βιομηχανία και τη γεωργία (άρδευση). Τα υπόγεια ύδατα δεν αποτελούν μόνο μια δεξαμενή από την οποία μπορεί να αντληθεί νερό καλής ποιότητας, για διάφορες χρήσεις αλλά έχουν σημαντικότερη περιβαλλοντική αξία. Τα υπόγεια ύδατα στον υδρολογικό κύκλο αποτελούν ένα ρυθμιστικό παράγοντα στη διατήρηση των υγροτόπων και των ποταμών, ιδιαίτερα σε περιόδους ξηρασίας, γιατί εξασφαλίζουν τη μόνιμη ροή (δηλαδή το νερό που τροφοδοτεί ποταμούς καθ' όλη τη διάρκεια του έτους) των συστημάτων των επιφανειακών υδάτων. Έτσι η υποβάθμιση της ποιότητας των υπόγειων υδάτων μπορεί να επηρεάσει άμεσα τα συνδεδεμένα με αυτά υδατικά και χερσαία συστήματα, εάν η φυσική εξασθένηση των ρύπων κάτω από την επιφάνεια του εδάφους δεν είναι επαρκής [13,8].

Η έλλειψη παρακολούθησης της ποιότητας των υπόγειων υδάτων δεκάδων χιλιάδων περιοχών της Ελλάδας [14], τα οποία υπάρχει πιθανότητα να έχουν ρυπανθεί, σε συνδυασμό με την έλλειψη της πλήρους ανάλυσης της ποιότητας του νερού σε πηγάδια και πηγές, αποκλείει τη πιθανότητα αξιόπιστου προσδιορισμού της έκτασης και της σοβαρότητας της υποβάθμισης της ποιότητας του υπόγειου ύδατος, αλλά και των αντίστοιχων κινδύνων για την υγεία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος [6]. Τμήματα υπόγειων υδάτων σε σημαντικούς υδροφόρους ορίζοντες έχουν υποβαθμιστεί [14] και μπορούν να χαθούν για πάντα ως πηγές πόσιμου νερού [6]. Το πιο σημαντικό είναι ότι κάποιο τμήμα του πληθυσμού μπορεί να έχει εκτεθεί άμεσα

και έμμεσα μέσω της τροφικής αλυσίδας, σε χημική ρύπανση για άγνωστο χρονικό διάστημα [6] .

«Ο όγκος του ρυπασμένου υπόγειου νερού μπορεί να είναι μόνο ένα μικρό ποσοστό του συνολικού όγκου του φυσικού πόρου, ωστόσο ο αντίκτυπος της ρύπανσης του μπορεί να είναι πολύ μεγάλος» [6].

Ο Σκοπός εκπονήσεως της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της ποιότητας των υπόγειων υδάτων, επιλεγμένων αγροτικών περιοχών του θεσσαλικού κάμπου, ως προς τη περιεκτικότητά τους σε νιτρικά ιόντα (NO_3^-), φωσφορικά ιόντα (ως P_2O_5) και ως προς τα τοξικά ιχνοστοιχεία: κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr) και αρσενικό (As) και η μελέτη της πιθανής συσχέτισης της έντασης της χρήσης των λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες με τις συγκεντρώσεις των τοξικών αυτών ιχνοστοιχείων (Cd, Pb, Cr, As) στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Κεφάλαιο 1: Τα υπόγεια ύδατα και τα προβλήματα της ρύπανσης τους

1.1. Ορισμοί και νομοθεσία

Ως «υπόγεια ύδατα» βάσει του νόμου 3199/2003 « Προστασία και διαχείριση των υδάτων- Εναρμόνιση με την οδηγία 2000/60/Εκ του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23^{ης} Οκτωβρίου 2000», (ΦΕΚ Α 280/9.12.2003) ορίζεται:

Α) *Υπόγεια ύδατα*: είναι το σύνολο των υδάτων που βρίσκονται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους στη ζώνη κορεσμού και σε άμεση επαφή με το έδαφος και το υπέδαφος.

Σύμφωνα με την Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23/10/2000 για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων (L 327 EL 22.12.2000), ως ρύπανση και ρύπος νοείται:

Β) *Ρύπανση*: η συνέπεια ανθρώπινων δραστηριοτήτων άμεση ή έμμεση εισαγωγή, στον αέρα, το νερό ή το έδαφος ουσιών ή θερμότητας που μπορούν να είναι επιζήμια για την υγεία του ανθρώπου ή για την ποιότητα των υδατικών οικοσυστημάτων ή των χερσαίων οικοσυστημάτων που εξαρτώνται άμεσα από τα υδατικά οικοσυστήματα, συντελούν στη φθορά υλικής ιδιοκτησίας ή επηρεάζουν δυσμενώς ή παρεμβαίνουν σε λειτουργίες αναψυχής ή σε λοιπές νόμιμες χρήσεις του περιβάλλοντος

Γ) *Ρύπος*: κάθε ουσία που εμπεριέχει το κίνδυνο να προκαλέσει ρύπανση ενώ κατά τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO), «ως ρύπανση», νοείται:

Δ) *Ρύπανση*: η οποιαδήποτε μεταβολή του φυσικού περιβάλλοντος που έχει ως αποτέλεσμα την άμεση ή έμμεση φθορά της υγείας του ατόμου.

Σύμφωνα με τον ορισμό του Εθνικού συμβουλίου ερευνών των Η.Π.Α., ως ρύπανση του περιβάλλοντος νοείται:

Ε) *Ρύπανση του περιβάλλοντος*: η ανεπιθύμητη μεταβολή των φυσικών, χημικών και βιολογικών χαρακτήρων του αέρα, του εδάφους και των υδάτων.

Ως «Λίπασμα» βάση του Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 2003/2003 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 13^{ης} Οκτωβρίου 2003 σχετικά με τα λιπάσματα (EE L 304 της 21.11.2003, σ. 1) ορίζεται:

Ζ) «*λίπασμα*»: υλικό του οποίου ο κύριος προορισμός είναι να παρέχει θρεπτικά συστατικά στα φυτά·

Η νομοθεσία για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των λιπασμάτων περιλαμβάνει τα κάτωθεν άρθρα:

- Κανονισμού (ΕΚ) αριθ. 2003/2003 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 13^{ης} Οκτωβρίου 2003 σχετικά με τα λιπάσματα (EE L 304 της 21.11.2003, σ. 1).

Η νομοθεσία για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των υπόγειων υδάτων περιλαμβάνει τα κάτωθεν άρθρα:

- Νόμος 3199/2003 « Προστασία και διαχείριση των υδάτων- Εναρμόνιση με την οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23^{ης} Οκτωβρίου 2000», (ΦΕΚ Α 280/9.12.2003)
- Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23/10/2000 για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων (L 327 EL 22.12.2000),

- Οδηγία 2006/118/EK του Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 12^{ης} Δεκεμβρίου 2006 σχετικά με τη προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση,
- Οδηγία 91/676/ΕΟΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991 για την προστασία των υδάτων από τη νιτρορύπανση γεωργικής προέλευσης (ΕΕ L 375 της 31.12.1991, σ. 1)
- ΥΑ 1811/2011 “ Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του Άρθρου 3 της υπ’ αριθμ.: 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (Β’ 2075) ” (ΦΕΚ 3322 /Β/ 30.12.2011)

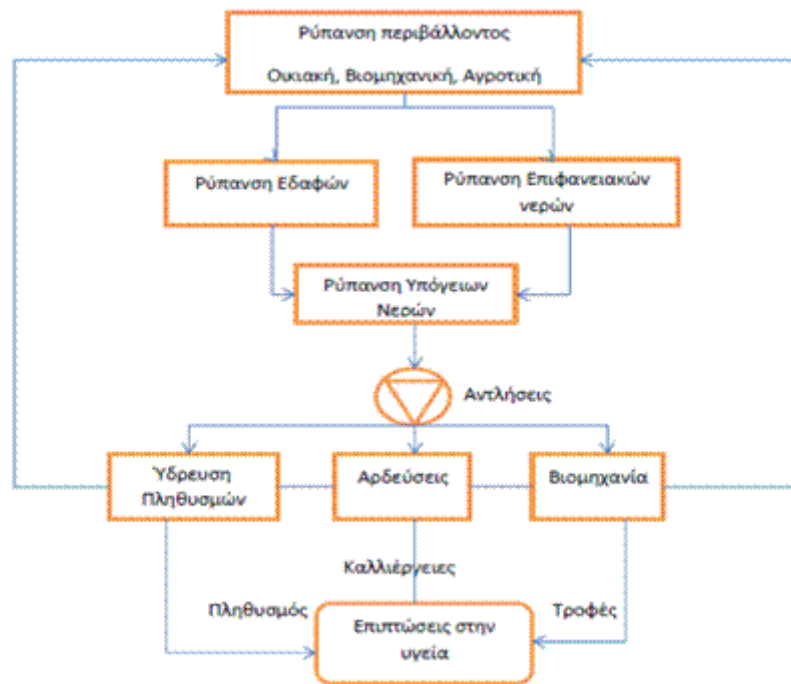
Η οδηγία πλαίσιο για τα ύδατα, 2000/60/EK, για τη θέσπιση πλαισίου κοινοτικής δράσης στο τομέα της πολιτικής των υδάτων, με τη οποία η Ελλάδα εναρμονίστηκε με το Νόμο 3199/2003, η οδηγία 2006/118/EK για τη προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση, και η οδηγία 91/676/ΕΟΚ για τη προστασία των υπόγειων υδάτων από τη νιτρορύπανση γεωργικής προέλευσης η οποία εναρμονίστηκε με την εθνική νομοθεσία μέσω της ΚΥΑ 161601335/1997 (ΦΕΚ Β’ -519/25-6-1997), παρέχουν τα μέσα για τη διαχείριση και τη προστασία των υπόγειων υδροφόρων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση. Η νομοθεσία αποσκοπεί στην διαφύλαξη των υπόγειων υδάτινων πόρων πιο αποτελεσματικά, διατηρώντας παράλληλα τις σημαντικές για την ανθρωπότητα χρήσεις της Γής όπως η γεωργία, η δασοκομία, η αστική ανάπτυξη και η βιομηχανία.

Συμφώνα με τη οδηγία 2006/118/EK, τα κράτη μέλη της ευρωπαϊκής ένωσης πρέπει να εξετάζουν το ενδεχόμενο ορισμού ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση των ρύπων αρσενικό, κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος, αμμώνιο, χλωριούχα ιόντα, θειικά ιόντα, τριχλωροαιθυλένιο, τετραχλωροαιθυλένιο καθώς και την ανώτερη αποδεκτή τιμή της αγωγιμότητας των υπόγειων υδάτων [2]. Η Ελλάδα από το Δεκέμβριο του 2011, με την Υ.Α. οικ. 1811/2011 - *Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του άρθρου 3 της υπ αριθμ 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (2075/Β)* ορίζει τις ανώτερες αποδεκτές τιμές για τη συγκέντρωση των ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης στα υπόγεια ύδατα οι οποίοι αναφέρονται στο «Στοιχειώδης κατάλογος ρύπων και των δεικτών τους στα υπόγεια ύδατα» της οδηγίας 2006/118/EK και επιπλέον ορίζει την ανώτερη αποδεκτή τιμή για το χρώμιο στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας. Συμφώνα με την Υ.Α. οικ. 1811/2011 τα ανώτερα επιτρεπτά όρια των παραμέτρων νιτρικά ιόντα (NO₃⁻), αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr) και το μόλυβδο (Pb) για τα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας τίθεται στα 50 mg/l, 10, 5, 50 και 25 μg/l αντίστοιχα [4].

Η ευρωπαϊκή ένωση, με την νομοθεσία για τα λιπάσματα, Νο 2003/2003 [37] αναφέρει ότι τα βαρέα μέταλλα δε πρέπει να προστίθενται εκ προσθέσεως στα απλά λιπάσματα νιτρικού αμμωνίου με υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο ενώ τυχόν επιβάρυνση των λιπασμάτων αυτών από τη διαδικασία παραγωγής τους με ίχνη βαρέων μετάλλων δε θα πρέπει να υπερβαίνει το όριο που καθορίζεται από την ευρωπαϊκή επιτροπή. Η ευρωπαϊκή επιτροπή καθορίζει όριο περιεκτικότητας των λιπασμάτων αυτών για το χαλκό ίσο με 10 mg/Kg, τον οποίο αναφέρει στη κατηγορία βαρέα μέταλλα, και δε καθορίζει ανώτερα επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων στα ανόργανα λιπάσματα [37].

1.2. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων και οι επιπτώσεις της στη Δημόσια Υγεία

Οι επιζήμιες συγκεντρώσεις επιβλαβών ρύπων στα υπόγεια ύδατα πρέπει να αποτρέπονται, να προλαμβάνονται ή να μειώνονται, για την προστασία του περιβάλλοντος ως συνόλου και της ανθρώπινης υγείας ειδικότερα[2] (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Η ποιοτική υποβάθμιση των υπόγειων υδάτων και οι επιπτώσεις της στη Δημόσια Υγεία [15].

Η ρύπανση του περιβάλλοντος (αστική, βιομηχανική αγροτική) οδηγεί στη απόθεση των ρύπων στην επιφάνεια του εδάφους και στα επιφανειακά ύδατα. Η μετακίνηση των ρύπων από την επιφάνεια του εδάφους και από τα ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα στα υπόγεια ύδατα, προκαλεί τη ποιοτική υποβάθμιση τους. Τα ρυπασμένα υπόγεια ύδατα αντλούνται και χρησιμοποιούνται για να καλύψουν τις ανάγκες ύδρευσης του πληθυσμού, για τη κάλυψη των αναγκών σε νερό των βιομηχανιών και την κάλυψη των αναγκών άρδευσης των καλλιεργειών με τελικό άμεσο και έμμεσο αποδέκτη των ρύπων των υπόγειων υδάτων τον άνθρωπο άμεσα μέσω της τροφικής αλυσίδας νερό-άνθρωπος και έμμεσα μέσω της τροφικής αλυσίδας νερό-τροφή-άνθρωπος, θέτοντας σε κίνδυνο τη Δημόσια υγεία.

1.3. Ρύποι και πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων

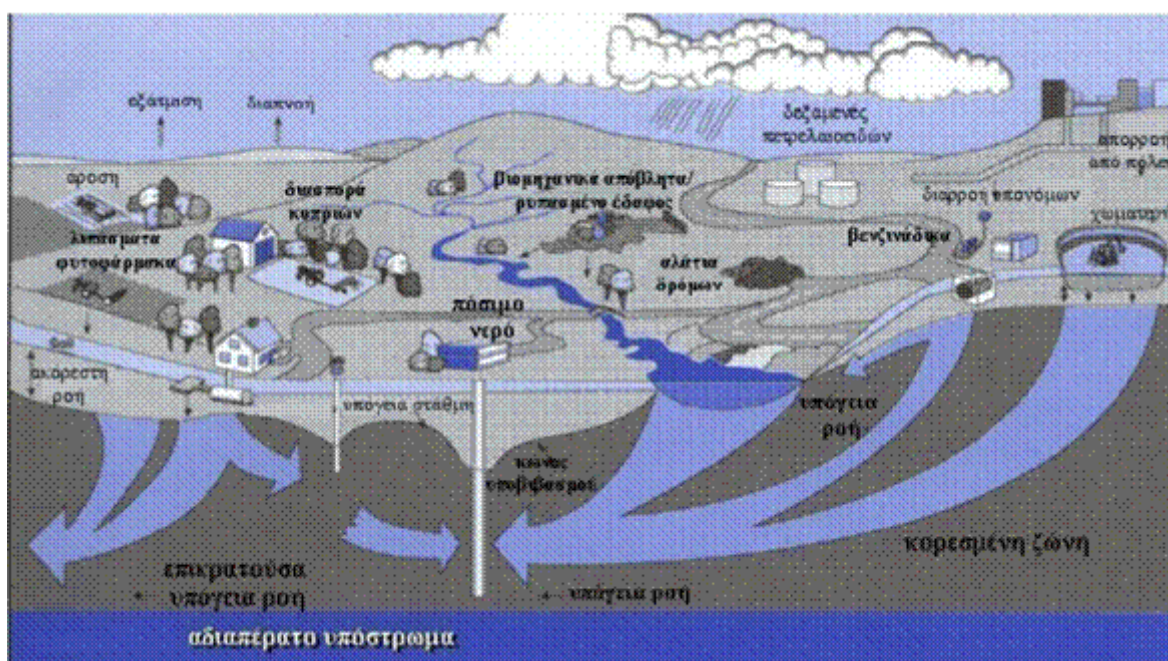
Οι πιο συνηθισμένοι ρυπαντές, που με διάφορους τρόπους καταλήγουν στα νερά είναι [125]:

- 1) Βαρέα μέταλλα (Hg, Pd, Cd κ.ά.)
- 2) Τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN- κ.ά.)

- 3) Ανόργανες ενώσεις (NO_3^- , PO_4^{3-} , NO_2^- κ.ά.)
- 4) Οργανικές ενώσεις (φαινόλες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, χρώματα βαφής, προϊόντα πετρελαίου κ.ά.).
- 5) Ραδιενεργές ουσίες
- 6) Παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια και ιοί)

Ποιοτική υποβάθμιση των νερών συμβαίνει επίσης λόγω θερμικής αλλοίωσης από νερά ψύξης των βιομηχανιών και από υφαλμύριση του γλυκού νερού στους παράκτιους υδροφόρους ορίζοντες.

Οι πιο συχνοί ανόργανοι χημικοί ρύποι που απαντιούνται στα υπόγεια ύδατα είναι τα νιτρικά, τα χλωριούχα και τα θειικά ιόντα, τα οξέα και τα βαρέα μέταλλα [17]. Οι ρύποι στα υπόγεια ύδατα προέρχονται από φυσικές πηγές, ανθρωπογενής πηγές και από τον συνδυασμό αυτών των πηγών (Εικόνα 2).



Εικόνα 2. Πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων [18].

1.3.1. Φυσικές πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων

Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων επηρεάζεται από το φυσικό περιβάλλον μέσα στο οποίο αυτά κινούνται. Ειδικότερα, η ποιότητα των υπόγειων υδάτων εξαρτάται από το ιστορικό της επαφής του νερού με την ατμόσφαιρα, την επιφάνεια του εδάφους, την ορυκτολογική και φυσική σύνθεση των εδαφικών στρωμάτων και από το χρόνο που αυτά βρίσκονται σε επαφή με το νερό. Επιπρόσθετα η ποιότητα των υπόγειων υδάτων εξαρτάται και από τη ταχύτητα κίνησης του ύδατος στο εδαφικό προφίλ και τους υπόγειους υδροφορείς, με τη βραδεία κίνηση του ύδατος να έχει ως αποτέλεσμα την οξείδωση των πετρωμάτων, τη διαλυτοποίηση και την απελευθέρωση των συστατικών τους στα υπόγεια ύδατα και γενικά από τη γεωλογία και τις επικρατούσες κλιματολογικές συνθήκες (ξηρά, ημιξηρα κλίματα, βροχόπτωση) αυτού, καθώς και τη ποιότητα του ύδατος επανατροφοδότησης των υπόγειων υδάτων[17,19].

Τα υπόγεια ύδατα που έρχονται σε επαφή με τα ορυκτολογικά συστατικά των πετρωμάτων και των εδαφών μπορεί να διαλυτοποιήσουν και να εμπλουτισθούν μ' ένα ευρύ φάσμα ενώσεων όπως το μαγνήσιο, το ασβέστιο τα χλωριούχα άλατα, ορισμένα τα τοξικά ιχνοστοιχεία και ορυκτά όπως είναι ο αμίαντος[18, 20].

Ορισμένοι υδροφόροι ορίζοντες έχουν υψηλή φυσική συγκέντρωση διαλυμένων στοιχείων όπως το αρσενικό, το βόριο και το σελήνιο[18, 20].

Η επίδραση αυτών των φυσικών πηγών ρύπανσης στη ποιότητα των υπόγειων υδάτων εξαρτάται από το τύπο του ρύπου, τη συγκέντρωση του και τη φυσική πηγή από την οποία προέρχεται [18, 20]

1.3.2. Ανθρωπογενής πηγές ρύπανσης των Υπόγειων Υδάτων

Ο άνθρωπος μέσω των δραστηριοτήτων του προκαλεί ρύπανση των υπόγειων υδάτων. Οι ανθρωπογενής πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων μπορεί να είναι σημειακές ή μη σημειακές. Στις σημειακές πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων περιλαμβάνονται η διάθεση στερεών και υγρών αποβλήτων στο έδαφος και στο υπέδαφος από τις βιομηχανίες, τις βιοτεχνίες, τις μονάδες επεξεργασίας αστικών λυμάτων και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, τους χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Χ.Υ.Τ.Α.) και τις κτηνοτροφικές μονάδες, τη διοχέτευση χημικών ή άλλων αποβλήτων σε γεωτρήσεις έκχυσης και άλλες πηγές όπως τα σηπτικά συστήματα. Οι μη σημειακές ή διάχυτες πηγές ρύπανσης, οι οποίες προκαλούν τη κατανομή των ρύπων σε μια μεγάλη περιοχή περιλαμβάνουν μεταξύ άλλων τις

αγροτικές δραστηριότητες, κυρίως μέσω της χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων και της υπεράντλησης των υπόγειων υδάτων [17,18].

1.3.2.1. Η ρύπανση των Υπόγειων Υδάτων από τις Αγροτικές Δραστηριότητες

Οι αγροτικές δραστηριότητες προκαλούν ρύπανση των υπόγειων υδάτων. Οι γεωργικές πηγές διάχυτης ρύπανσης των υπόγειων υδάτων είναι τα χρησιμοποιούμενα λιπάσματα, φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και η κοπριά από τα ζώα [20].

1.3.2.1.1. Λιπάσματα

Με τον γενικό όρο λίπασμα αναφέρεται οποιαδήποτε ουσία, φυσική ή τεχνητά παρασκευασμένα, βελτιώνει την ανάπτυξη και την παραγωγικότητα των φυτών. Τα λιπάσματα ενισχύουν τη φυσική περιεκτικότητα του εδάφους σε ορισμένα χημικά στοιχεία είτε αναπληρώνουν τις ποσότητες αυτών των στοιχείων που απορροφήθηκαν από φυτά προηγούμενων γενεών [22].

1.3.2.1.1.1. Σύσταση λιπασμάτων

Η λίπανση των εδαφών αυξάνει την αποδοτικότητα των καλλιεργειών και τη ποιότητα των αγροτικών προϊόντων. Τα λιπάσματα είναι μίγματα από ανόργανα και οργανικά συστατικά, τα οποία χρειάζονται τα φυτά για να αναπτυχθούν. Τα κύρια θρεπτικά συστατικά των λιπασμάτων είναι το άζωτο (N), ο φώσφορος (P) και το κάλιο (K) ενώ στα δευτερεύοντα σε σημασία συστατικά των λιπασμάτων που χρησιμοποιούνται από τα φυτά ως θρεπτικά συστατικά είναι τα στοιχεία S, Mg, Ca, Na, και τα μικροθρεπτικά συστατικά B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn. Όλες οι παραπάνω θρεπτικές ουσίες είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη των φυτών [23].

1.3.2.1.1.2. Οφέλη από τη χρήση Λιπασμάτων

Τα λιπάσματα παρέχουν θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη των καλλιεργούμενων φυτών και την εξασφάλιση της υψηλής απόδοσης της καλλιέργειας σε τελικό προϊόν. Το άζωτο αποτελεί συστατικό των αμινοξέων, που είναι οι ακρογωνιαίοι δομικοί λίθοι των πρωτεϊνών και έτσι είναι στοιχείο απαραίτητο για την ανάπτυξη τόσο των φυτών, όσο και των ζώων. Τα ζώα και τα φυτά δεν μπορούν να αφομοιώσουν το ατμοσφαιρικό στοιχειακό άζωτο, με εξαίρεση κάποια βακτηρίδια (συμβιωτικά) που το κάνουν αυτό, λειτουργώντας στις ρίζες ορισμένων φυτών, διότι ο τριπλός δεσμός

που συνδέει τα άτομα του αζώτου στο διατομικό μόριο του στοιχειακού αζώτου είναι πολύ ισχυρός, ώστε να διασπασθεί, και μετά να αφομοιωθεί από τους διάφορους οργανισμούς. Επειδή στην τροφική αλυσίδα τα ζώα παίρνουν το άζωτο από τα φυτά και εκείνα από το έδαφος, προέκυψε πολύ νωρίς η ανάγκη για την κάλυψη των διατροφικών αναγκών του συνεχώς αυξανόμενου πληθυσμού να εμπλουτισθεί το έδαφος σε άζωτο- και όχι μόνο. Την ανάγκη αυτή καλύπτουν τα λιπάσματα [23] διότι είναι ένας από τους λίγους τρόπους με τους οποίους οι γεωργοί μπορούν να επηρεάσουν τις φυσικές διαδικασίες που καθορίζουν την ανάπτυξη των φυτών.

Η χρήση λιπασμάτων αύξησε δραματικά την παγκόσμια φυτική παραγωγή: Υπολογίζεται ότι ενώ ένα εκτάριο καλλιεργήσιμης έκτασης παρήγαγε τροφή για 1,9 άτομα το 1908, η παραγωγικότητα αυτή αυξήθηκε στα 4,8 άτομα το 2008. Ένα μεγάλο ποσοστό των γεωργών παγκοσμίως, το 40%, στηρίζεται στη χρήση λιπασμάτων για την παραγωγή τους. Τα λιπάσματα είναι επίσης σημαντικά για την καλλιέργεια φυτών από τα οποία παράγονται βιοκαύσιμα και βιοενέργεια [27].

1.3.2.1.1.3. Η επιβάρυνση των λιπασμάτων από βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή

Υπάρχει μια αυξανόμενη ανησυχία για την εμφάνιση των τοξικών ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον σε συγκεντρώσεις που μπορεί να είναι επιβλαβείς για την υγεία των ανθρώπων και των ζώων. Η βιομηχανία των λιπασμάτων θεωρείται δυνητική πηγή βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον [25,26 από 24]. Η παρουσία τοξικών ιχνοστοιχείων στα λιπάσματα οφείλεται στο ότι οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται για τη παραγωγή των λιπασμάτων περιέχουν τοξικά ιχνοστοιχεία καθώς και στην εφαρμοζόμενη διαδικασία παραγωγής των λιπασμάτων [28]. Η πρώτη ύλη για τη παραγωγή λιπάσματος είναι κάθε υλικό που περιέχει θρεπτικά συστατικά για τα φυτά, και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρώτη ύλη για τη παραγωγή λιπάσματος Δεν υπάρχει πρότυπο πρωτόκολλο ή/και κατάλογος πρώτων υλών από τις οποίες τα λιπάσματα μπορούν να παραχθούν [29]. Εκτός λοιπόν από τα πιστοποιημένα θρεπτικά συστατικά για τα φυτά, τα λιπάσματα μπορούν να περιέχουν ιχνοστοιχεία τα οποία μπορούν εισαχθούν στα εδάφη [30,31,32 απο29].

Η παρουσία των τοξικών ιχνοστοιχείων στα ανόργανα λιπάσματα έχει επιβεβαιωθεί από πολλούς ερευνητές [47,98-112] και οργανισμούς [33,34,35 από 36]. Ωστόσο υπάρχει διαφοροποίηση στη περιεκτικότητα των διάφορων τύπων λιπασμάτων σε

τοξικά ιχνοστοιχεία. Η περιεκτικότητα των απλών λιπασμάτων αζώτου (N), φωσφόρου (P) και καλίου (K) σε τοξικά ιχνοστοιχεία ποικίλει και για το αρσενικό κυμαίνεται από 2.18-321.55 mg Kg⁻¹, για το κάδμιο 0.03-11.5 mg Kg⁻¹, για το μόλυβδο από 1.39 έως 48.72 mg Kg⁻¹ και για το χρώμιο από 0.8 έως 190 mg Kg⁻¹. Η περιεκτικότητα των σύνθετων λιπασμάτων σε τοξικά ιχνοστοιχεία επίσης ποικίλει και για το αρσενικό κυμαίνεται από 3.01-282.0 mg Kg⁻¹, κάδμιο 0.04-9.30 mg Kg⁻¹, μόλυβδο 0-24.36 mg Kg⁻¹ και χρώμιο από 27 έως 178 mg Kg⁻¹ [91].

Πολλά λιπάσματα και κυρίως τα φωσφορικά λιπάσματα περιέχουν ποικίλες συγκεντρώσεις τοξικών ιχνοστοιχείων όπως F, As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Ni και Pb (Πίνακας 2). Τα φωσφορικά πετρώματα και τα λιπάσματα που παράγονται από αυτά καθώς και τα συμπληρώματα μικροθρεπτικών συστατικών μπορεί να είναι ρυπασμένα με αρσενικό (As), κάδμιο (Cd) και μόλυβδο (Pb) ([31, 38, 39 από 29]. Οι συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr) και αρσενικό (As) στα Φωσφορικά λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη παρουσιάζονται στο Πίνακα 2 [29 από 40].

Πίνακας 2. Οι συγκεντρώσεις τοξικών ιχνοστοιχείων, εκφρασμένη σε mg Kg⁻¹ λιπάσματος ή σε mg Kg⁻¹-P στο Λίπασμα, σε δείγματα ανόργανων Λιπασμάτων στην Ευρώπη (n=196) για το έτος 2008 [40].

		Cd	Pb	Cr (mg Kg ⁻¹)	As	P ₂ O ₅ (g Kg ⁻¹)
σε mg Kg ⁻¹ Λιπάσματος	Μέση τιμή	7.4	2.9	89.5	7.6	194
	Διάμεσος τιμή	5.0	2.1	56.2	5.7	156
σε mg Kg ⁻¹ P στο Λίπασμα	Μέση τιμή	82.7	55.3	100	123	-
	Διάμεσος τιμή	87.1	25.7	837	64.9	-

Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται επιβλαβή για το περιβάλλον [28] και έτσι πολλές χώρες έχουν θέση ανώτατα όρια στη περιεκτικότητα των λιπασμάτων σε βαρέα μέταλλα. Η ευρωπαϊκή ένωση, με την νομοθεσία για τα λιπάσματα, Νο 2003/2003 [37] αναφέρει ότι τα βαρέα μέταλλα δε πρέπει να προστίθενται εκ προσθέσεως στα απλά λιπάσματα νιτρικού αμμωνίου με υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο ενώ τυχόν επιβάρυνση των λιπασμάτων αυτών από τη διαδικασία παραγωγής τους με ίχνη

βαρέων μετάλλων δε θα πρέπει να υπερβαίνει το όριο που καθορίζεται από την ευρωπαϊκή επιτροπή. Η ευρωπαϊκή επιτροπή καθορίζει όριο περιεκτικότητας των λιπασμάτων αυτών για το χαλκό ίσο με 10 mg/Kg, τον οποίο αναφέρει στη κατηγορία βαρέα μέταλλα, και δε καθορίζει ανώτερα επιτρεπτά όρια βαρέων μετάλλων στα ανόργανα λιπάσματα [37].

1.3.2.1.1.2. Τα λιπάσματα ως πηγή χημικής ρύπανσης των υπόγειων υδάτων

Οι κύριες μη σημειακές ανθρωπογενής πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων στις αγροτικές περιοχές είναι τα χρησιμοποιούμενα λιπάσματα και φυτοφάρμακα. Η υπερβολική χρήση λιπασμάτων, αζώτου (N), φωσφόρου (P) και καλίου (K) και φυτοφαρμάκων στις αγροτικές δραστηριότητες, με σκοπό την ενίσχυση της παραγωγής των καλλιεργούμενων εκτάσεων τους, για την κάλυψη των αναγκών σε αγροτικά προϊόντα του ταχέως αναπτυσσόμενου πληθυσμού, της τεχνολογίας αλλά και το μεγαλύτερο κέρδος, αποτελούν δυνητικό κίνδυνο ρύπανσης του περιβάλλοντος.

Τα κύρια θέματα που σχετίζονται με τη ρύπανση του περιβάλλοντος από τους ρύπους που περιέχονται στα χρησιμοποιούμενα Λιπάσματα είναι [126]:

- Ο ευτροφισμός των υδάτων
- Η συσσώρευση τους στο έδαφος και οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις τους στην απόδοση και τη ποιότητα των καλλιεργούμενων προϊόντων
- Τη πρόσληψη αυτών από τα φυτά και η περιεκτικότητα των τοξικών ιχνοστοιχείων στις ζωοτροφές και στη διαίτα του ανθρώπου
- Πιθανές αρνητικές επιπτώσεις στη χλωρίδα του εδάφους (micro flora)
- Την άμεση έκθεση του ανθρώπου μέσω της επαφής και της κατάποσης
- Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από ανόργανες ενώσεις και τοξικά ιχνοστοιχεία και η απώλεια αυτών ως πηγή πόσιμου νερού [1,28].

Επιπλέον, η αλόγιστη χρήση λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες προκαλεί την οξίνιση των εδαφών στο οποία εφαρμόζονται. Η οξίνιση του εδάφους είναι σημαντικός παράγοντας ελευθέρωσης κατιόντων στο εδαφικό διάλυμα, όπως ο σίδηρος, το αργίλιο, το μαγγάνιο και τα βαρέα μέταλλα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της ρυθμιστικής ικανότητας του εδάφους, άρα και της ικανότητας ανάκαμψης [127].

Οι ρύποι του περιβάλλοντος αποτίθενται στο έδαφος. Η κινητοποίηση ή ακινητοποίηση των ρύπων του περιβάλλοντος στο έδαφος εξαρτάται από τις ιδιότητες του εδάφους και του υπεδάφους, τις ιδιότητες και την ειδογέννηση του ρύπου και τις φυσικοχημικές και τις βιοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος. Ειδικότερα, Οι ρυπαντές μεταφέρονται στο σύστημα ροής των υπόγειων υδάτων με την επίδραση της υδραυλικής κλίσης και την υδροδυναμική διασπορά. Η διάδοση των ρύπων επηρεάζεται από τις φυσικοχημικές τους ιδιότητες, που καθορίζουν την κινητικότητα και τη διάχυση τους. Οι ρύποι κινούμενοι στην ακόρεστη ζώνη, αλληλεπιδρούν με το έδαφος μέσω των μηχανισμών της προσρόφησης και της απορρόφησης και της ιοντανταλλαγής. Οι ανωτέρω μηχανισμοί επηρεάζονται από τις συνθήκες του περιβάλλοντος (θερμοκρασία, υγρασία, pH, πίεση, παρουσία καταλυτών κ.ά), την ορυκτολογική σύσταση του εδάφους και τη χημική σύσταση των ρυπαντών. Οι μηχανισμοί αυτοί δεν έχει απεριόριστες δυνατότητες μείωσης του εφαρμοζόμενου ρυπαντικού φορτίου, γιατί υπόκεινται σε κορεσμό με συνέπεια την εξασθένηση της δράσης τους.

Ειδικότερα, η λίπανση των εδαφών προκαλεί αύξηση των λιπασματικών στοιχείων στο έδαφος. Η συχνότητα εφαρμογής των λιπασμάτων στο έδαφος καθορίζει και τα επίπεδα των ιχνοστοιχείων σε αυτό. Όσο πιο συχνά ένα λίπασμα εφαρμόζεται στο έδαφος τόσο πιο υψηλά μπορεί να είναι τα επίπεδα των ιχνοστοιχείων που συσσωρεύονται στα καλλιεργήσιμα εδάφη με τη πάροδο του χρόνου. Σε περιοχές χρόνιας εντατικής καλλιέργειας, τα ιχνοστοιχεία όπως το αρσενικό, το κάδμιο και ο μόλυβδος μπορούν να επηρεάσουν τη ποιότητα του εδάφους, να εισέλθουν στη τροφική αλυσίδα και να επηρεάσουν αρνητικά την υγεία του ανθρώπου [29].

Τα συστατικά των λιπασμάτων, από την επιφάνεια του εδάφους μπορούν να μετακινηθούν προς τα υπόγεια ύδατα που βρίσκετε κάτω από τις καλλιεργούμενες εκτάσεις, εκτός από τη περίπτωση των αργιλωδών εδαφών, στα οποία η διήθηση του νερού είναι περιορισμένη [17]. Οι ρύποι από την επιφάνεια του εδάφους κατασδύουν με το νερό άρδευσης και τη βροχόπτωσης στους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες [17] και οι ρύποι που αποτίθενται ή καταλήγουν (π.χ. μέσω της επιφανειακής απορροής) στα επιφανειακά νερά διηθούνται στο υπέδαφος και ρυπαίνουν τους υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες.

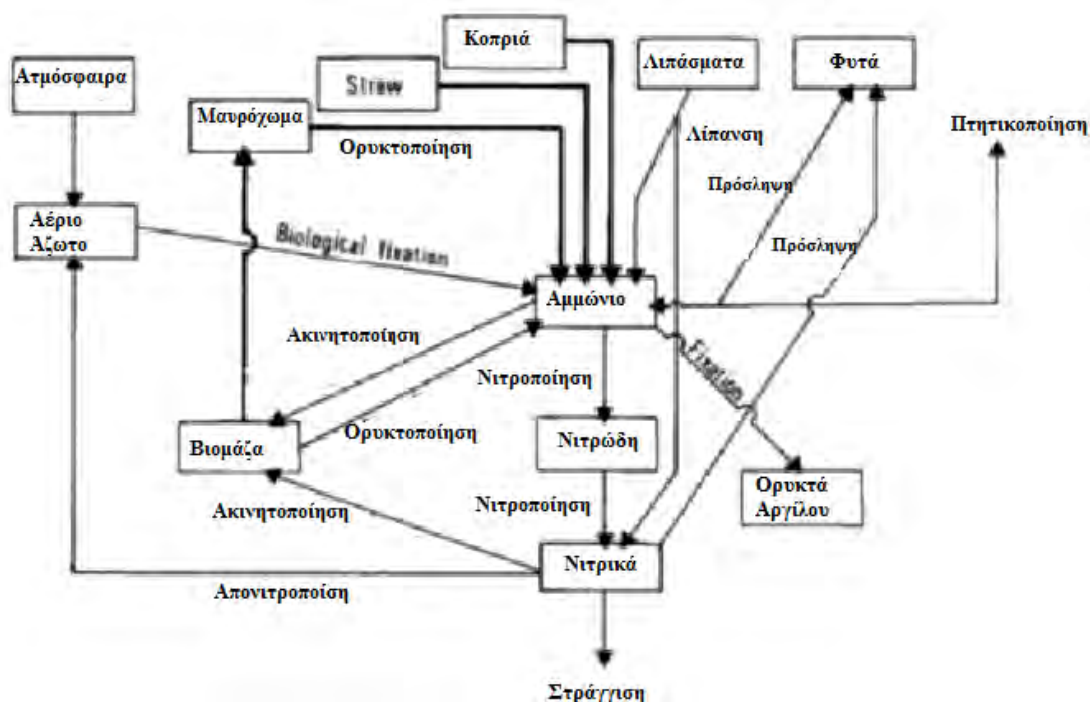
Επιπλέον, το νερό της επιστρεφόμενης αρδευτικής ροής αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης των υπόγειων υδάτων, ειδικά στις περιοχές, όπου εφαρμόζεται εντατική

άρδευση γιατί είναι εμπλουτισμένο σε άλατα, οποία προστίθενται με τη διαδικασία της διάλυσης των αλάτων από το έδαφος των αγροτικών εκτάσεων κατά την άρδευση [17]. Επικρατούντα ιόντα στην επιστρεφόμενη αρδευτικής ροή είναι τα ιόντα Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , και HCO_3^- [21].

Ως κύριοι ιχνηθέτες για την ανίχνευση της ρύπανση του περιβάλλοντος από τα λιπάσματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα κύρια συστατικά των λιπασμάτων όπως η συγκέντρωση σε νιτρικά ιόντα και φωσφορικά ιόντα και η αναλογία Νατρίου/Καλίου (Na/K) η οποία είναι σταθερή με τιμή 0,04 [28].

1.3.2.1.1.2.1. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από νιτρικά ιόντα

Ποιοτικά οι πιο επιβλαβείς ρύποι για την υγεία του ανθρώπου από τη γεωργία είναι τα νιτρικά ιόντα, τα οποία, λόγω του ότι είναι μονοσθενικά ιόντα, είναι αρκετά ευκίνητα ακόμη και σε κοκκώδη εδάφη [17] και με μεγάλη ευκολία μεταφέρονται με το νερό που διηθείται από το έδαφος, μέσω της ακόρεστης ζώνης του εδάφους και της υπόγειας ροής στους υπόγειους υδροφορείς [18]. Η χρήση λιπασμάτων ανόργανου αζώτου και η οργανική ύλη, στις αγροτικές δραστηριότητες αποτελούν τη κύρια διάχυτη πηγή των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών προκαλώντας την υποβάθμιση της ποιότητας τους [42] (σχήμα 2).



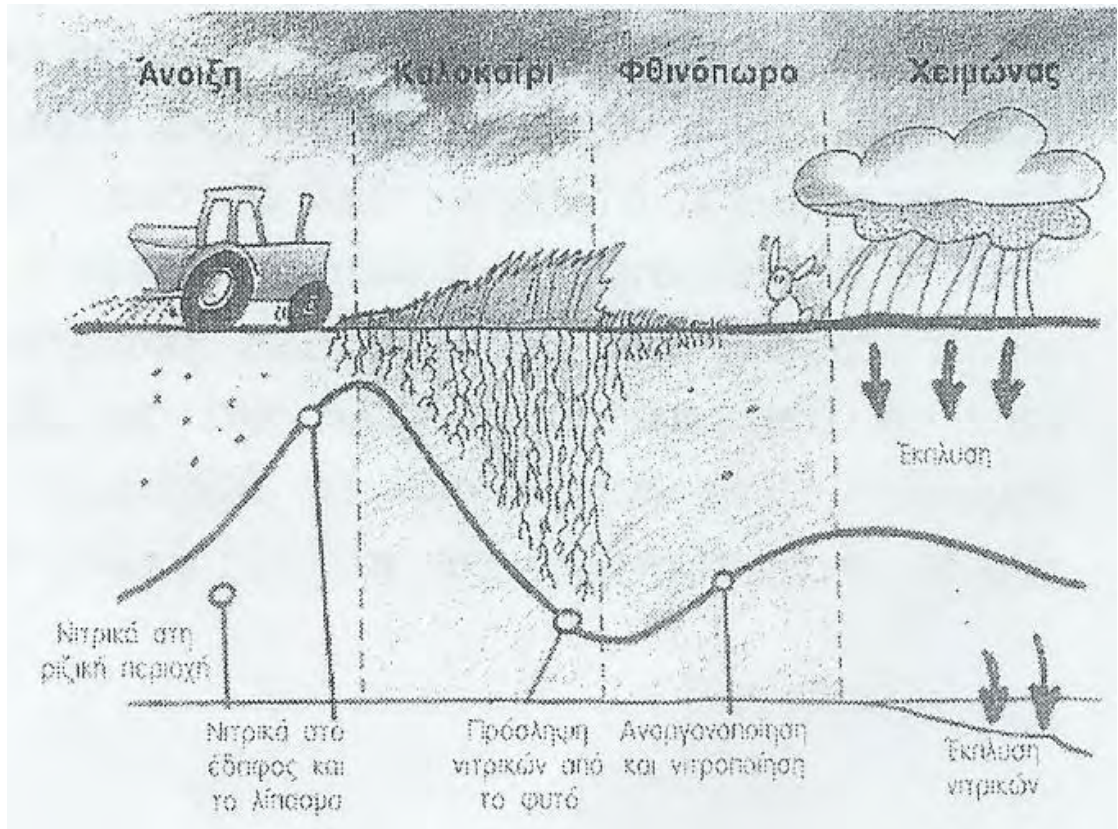
Σχήμα 2. Μοντέλο προσομοίωσης της συμπεριφοράς του Αζώτου στο έδαφος [41].

Η υπερβολική λίπανση των εδαφών, μπορεί να προκαλέσει την έκπλυση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα αν και ακόμη και με την ορθολογική εφαρμογή της λίπανσης των εδαφών η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα είναι επίσης υψηλή [42]. Επιπλέον τα ζωικά απόβλητα που ενσωματώνονται στο έδαφος και τα οργανικά υπολείμματα των καλλιεργειών που παραμένουν στο έδαφος μετά τη συγκομιδή, υφίστανται ανοργανοποίηση και νιτροποίηση από τα βακτήρια. Σε όλα τα καλλιεργούμενα εδάφη, η εφαρμοζόμενη άρωση καταστρέφει τις φυσικά δημιουργούμενες αερόβιες συνθήκες και βοηθά στο σχηματισμό των νιτρικών ιόντων [42]. Η διήθηση του νερού άρδευσης και βροχόπτωσης, προκαλεί τη μεταφορά, με την υπόγεια ροή του ύδατος, των νιτρικών ιόντων στην κορεσμένη ζώνη του εδάφους διαμέσου της ακόρεστης ζώνης του εδάφους.

Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν την κίνηση των νιτρικών ιόντων προς τα υπόγεια ύδατα είναι η ποσότητα των λιπασμάτων που εφαρμόζεται, η εδαφική διαπερατότητα και η ταχύτητα διήθησης του νερού [17]. Τα νιτρικά ιόντα παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα, δεν προσροφούνται στα σωματίδια του εδάφους και μπορούν να εκπλυθούν από το έδαφος και να ρυπάνουν ακόμη και τους πιο βαθύς υδροφορείς [42]. Έτσι, η ποσότητα των νιτρικών που διηθείται δια μέσου του εδάφους εξαρτάται από το τύπο του εδάφους και την στάθμη του υπόγειου ύδατος. Σε εδάφη με φτωχή στράγγιση και υψηλή υπόγεια στάθμη ύδατος, μεγάλο μέρος των νιτρικών που εκπλένετε από αυτά χάνεται σαν αέριο άζωτο με την διαδικασία της απονιτροποίησης ενώ οι στραγγιστικοί αγωγοί που βρίσκονται κάτω από τα καλά στραγγισμένα εδάφη, συγκεντρώνουν περίπου τη μισή ποσότητα των νιτρικών ιόντων.

Ο χρόνος εμφάνισης των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα εξαρτάται από το χρόνο εφαρμογής του λιπάσματος στο έδαφος. Στην Ελλάδα ο χρόνος λίπανσης των εδαφών ποικίλει ανάλογα με το είδος της καλλιέργειας. Η λίπανση των εδαφών για τις καλλιέργειες των σιτηρών πραγματοποιείται κυρίως τους μήνες Οκτώβριο και Νοέμβριο και επίσης στις αρχές τις Άνοιξης. Ενώ η λίπανση των εδαφών για τις ανοιξιάτικες καλλιέργειες πραγματοποιείται με τη σπορά την άνοιξη.

Η εποχική διακύμανση των νιτρικών στο έδαφος παρουσιάζεται στο Σχήμα 3 παραπλήσια είναι και η εποχική διακύμανση των νιτρικών ιόντων στα νερό με μία χρονική μετατόπιση 1,5-2 μηνών [93].



Σχήμα 3. Η εποχική διακύμανση των νιτρικών στο έδαφος [94 από 93] παραπλήσια είναι και η εποχική διακύμανση των νιτρικών ιόντων στα νερό με μία χρονική μετατόπιση 1,5-2 μηνών [93].

1.3.2.1.1.2.2. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από φωσφορικά ιόντα

Η απελευθέρωση του φωσφόρου στο περιβάλλον είναι μεν κατά ένα μικρό ποσοστό αποτέλεσμα φυσικών γεωλογικών διεργασιών αλλά κυρίως είναι αποτέλεσμα των μακροχρόνιων επεμβάσεων των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Στις κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές αύξησης του φωσφόρου στο περιβάλλον συγκαταλέγονται οι αυξημένες ποσότητες φωσφόρου στις μονάδες επεξεργασίας αποβλήτων από τα υγρά αστικά και βιομηχανικά απόβλητα, από οργανικά λύματα, από κτηνοτροφικές και γεωργικές μονάδες καθώς και από την αυξανόμενη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων στα καλλιεργούμενα εδάφη [43].



Σχήμα 4. Ο κύκλος του φωσφόρου στο περιβάλλον [44].

Ο φώσφορος από το έδαφος προσλαμβάνεται από τα φυτά, χρησιμοποιείται από τα ζώα που τρέφονται με τα φυτά, και επιστρέφει στο έδαφος με την αποσύνθεση των οργανικών υπολειμμάτων των καλλιεργειών και τις κοπριάς των ζώων (σχήμα 4). Η αποσύνθεση των οργανικών υπολειμμάτων των καλλιεργειών απελευθερώνει το φώσφορο στο έδαφος, ως ανόργανο φώσφορο ο οποίος τελικά ή θα ενσωματωθεί σε πιο σταθερά οργανικά υλικά ή/και θα γίνει μέρος της οργανικής ύλης του εδάφους. Η ανοργανοποίηση του φωσφόρου των οργανικών υλικών απο μικροοργανισμούς απελευθερώνει τα ανόργανα φωσφορικά άλατα και τα καθιστά διαθέσιμα [44].

Ο φώσφορος αλληλεπιδρά με τα στοιχεία του εδάφους και έτσι η ποσότητα του φωσφόρου που εκπλένεται από τα εδάφη είναι μικρή. Ειδικότερα σε όξινα εδάφη η κινητικότητα του φωσφόρου μειώνεται γιατί ο φώσφορος αντιδρά με τη μορφή των ορθοφωσφορικών με συστατικά του εδάφους όπως ο σίδηρος και το αλουμίνιο και σχηματίζει αδιάλυτες στο νερό ενώσεις. Σε αλκαλικά εδάφη ο φώσφορος καθιζάνει ως φωσφορικό ασβέστιο και συγκρατείται στα σωματίδια του αργιλώδους εδάφους που είναι κορεσμένα σε ασβέστιο. Ο φώσφορος ωστόσο όταν βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα στο έδαφος μπορεί να ρυπάνει το ρηχό υπόγειο νερό [43].

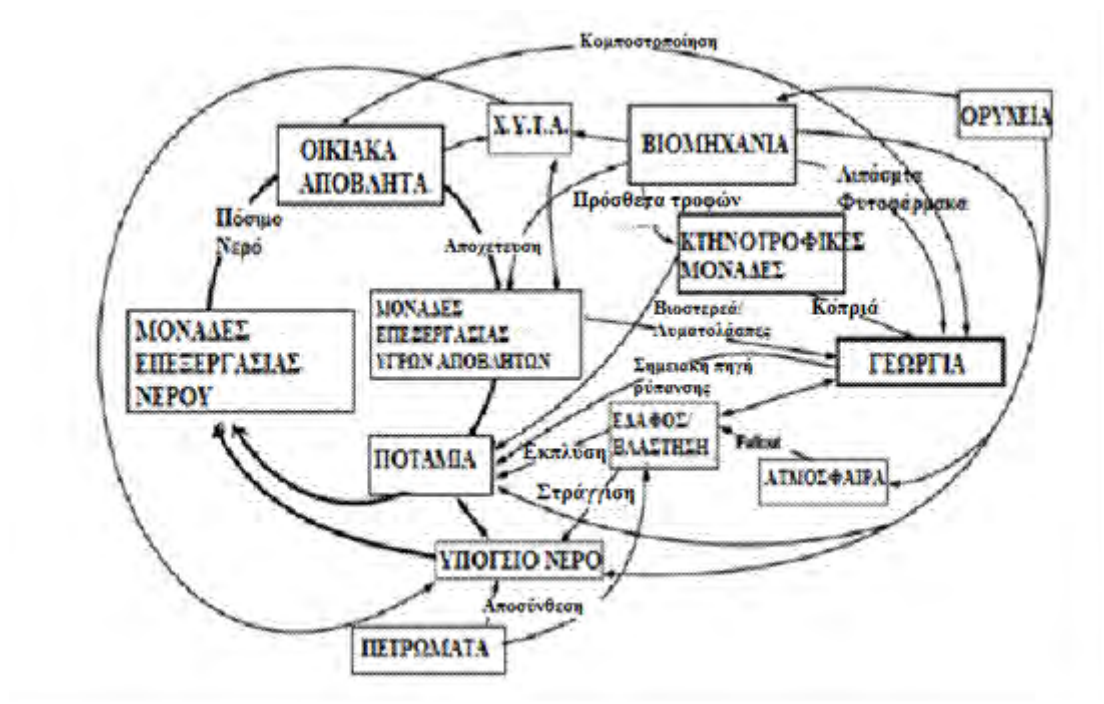
1.3.2.1.1.2.3. Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή

Ο όρος βαρέα μέταλλα είναι ένας γενικός περιληπτικός όρος που αναφέρεται στην ομάδα των μετάλλων και μεταλλοειδών με ατομική πυκνότητα μεγαλύτερη από 4000

kgm⁻³ ή με ατομική πυκνότητα πέντε φορές μεγαλύτερη από τη πυκνότητα του νερού [45 από 46].

Ορισμένα βαρέα μέταλλα, σε χαμηλές συγκεντρώσεις αποτελούν μικροθρεπτικές ουσίες για τους ζωντανούς οργανισμούς, ενώ σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να οδηγήσουν σε δηλητηρίαση των ζωντανών οργανισμών [46]. Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να είναι κινητά στο έδαφος ανάλογα με τις ιδιότητες του εδάφους (π.χ. το pH του εδάφους) και την ειδογέννεση τους (Πίνακας 3). Έτσι, ένα μέρος της ολικής μάζας των βαρέων μετάλλων από το έδαφος μπορεί να εισέλθει στον υδροφόρο ορίζοντα και να γίνει βιοδιαθέσιμη στους ζωντανούς οργανισμούς [47,48].

Τα βαρέα μέταλλα στα υπόγεια ύδατα προέρχονται από φυσικές και από ανθρωπογενείς πηγές (σχήμα 5).



Σχήμα 5. Πηγές και μονοπάτια των ιχνοστοιχείων στα υπόγεια ύδατα και στον κύκλο του αστικού νερού [42].

Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από ιχνοστοιχεία είναι η διάθεση των απόβλητων των βιομηχανιών στο περιβάλλον, η διάθεση απόβλητων από μονάδες επεξεργασίας υγρών αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων στο περιβάλλον, τα στραγγίσματα των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (X.Y.T.A), τα ορυχεία, οι κτηνοτροφικές μονάδες και η γεωργία [17 , 49].

Πηγές διάχυτου εμπλουτισμού των αγροτικών εδαφών με βαρέα μέταλλα αποτελούν τα ανόργανα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στις αγροτικές δραστηριότητες [50].

Οι δυνητικοί οδοί απώλειας των τοξικών στοιχείων από τα λιπασμένα εδάφη είναι η διάβρωση και η έκπλυση των εδαφών, οι απώλειες μέσω των παραγόμενων αγροτικών προϊόντων η εξάτμιση και η διήθηση (Εικόνα 3).



Εικόνα 3. Οδοί απώλειας βαρέων μετάλλων κατά και μετά την εφαρμογή των Λιπασμάτων στο έδαφος (όπου K είναι συντελεστής κατανομής) [50].

Το ποσοστό απώλειας κάθε ιχνοστοιχείου των λιπασμάτων κατά και μετά τη λίπανση των εδαφών, με κάθε οδό μεταφοράς τους από το έδαφος, διαφέρει μεταξύ των διάφορων ιχνοστοιχείων. Για π.δ. η απώλεια στην ατμόσφαιρα του μεταλλοειδούς αρσενικού είναι πιθανότατα σημαντική αλλά όχι για το κάδμιο και το μόλυβδο. Οι απώλειες μέσω τις συγκομιδής είναι πιθανός σημαντική για το κάδμιο αλλά ασήμαντη για το μόλυβδο [50].

Ειδικότερα τα ιχνοστοιχεία από το έδαφος των αγροτικών περιοχών εισέρχονται και ρυπαίνουν τα υπόγειο ύδατα είτε άμεσα μέσω της διήθησης του νερού άρδευσης και βροχόπτωσης που έχει ρυπανθεί με τοξικά ιχνοστοιχεία από την επιφάνεια του εδάφους (με διάλυση, με μεταφορά σωματιδίων που έχουν προσροφημένα τοξικά ιχνοστοιχεία) είτε έμμεσα από τη διείσδυση του επιφανειακού νερού το οποίο

προηγούμενος έχει ρυπανθεί από τα ιχνοστοιχεία του εδάφους της γεωργίας μέσω της επιφανειακής απορροής [17].

Η ρύπανση των υπόγειων υδάτων από ιχνοστοιχεία εξαρτάται και από τις χημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος ενώ ζωτικής σημασίας στη μεταφορά των ρύπων από το έδαφος στο νερό είναι τα χαρακτηριστικά της ροής των υπόγειων υδάτων όπως είναι η ταχύτητα του υπόγειου υγρού, η μηχανική διασπορά και η μοριακή διάχυση. Οι χημικές διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στο έδαφος εξαρτώνται από τις ιδιότητες του εδάφους και του υπεδάφους και από τη φύση και την ειδογέννεση των ρύπων [49,53 από 46] (πίνακας 3).

Μια ποικιλία αντιδράσεων στο περιβάλλον του εδάφους μπορούν να επηρεάσουν την ειδογέννεση και τη κινητικότητα των βαρέων μετάλλων στο έδαφος [51]. Τα βαρέα μέταλλα συσσωρεύονται στο έδαφος σε διάφορες μορφές: διαλυτές στο νερό, ανταλλάξιμες, συνδεδεμένα με οργανικές ενώσεις, με οξείδια, με οργανικά υπολείμματα και σε άλλες μορφές. Τα μέταλλα που περιέχονται στις εν λόγω μορφές έχουν διαφορετικά επίπεδα κινητικότητας [52,60,61]. Τα υδατοδιαλυτά και τα ανταλλάξιμα κλάσματα των ιχνοστοιχείων εύκολα απελευθερώνονται στο περιβάλλον, ενώ τα υπόλοιπα κλάσματα παραμένουν σταθερά κάτω από φυσικές συνθήκες. Η κινητικότητα και η διαθεσιμότητα των ιχνοστοιχείων ελέγχονται από πολλές χημικές και βιοχημικές διαδικασίες, όπως είναι η καθίζηση- διάλυση, η προσρόφιση-εκρόφιση, η συμπλοκοποίηση-αποσυμπλοκοποίηση, και τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις. Όλες αυτές οι διαδικασίες δεν επηρεάζουν την κινητικότητα κάθε στοιχείου με τον ίδιο τρόπο, αλλά όλες αυτές οι διαδικασίες επηρεάζονται από τις ιδιότητες του εδάφους και τις βιολογικές διεργασίες που συμβαίνουν σε αυτό [52]. Έτσι, οι ιδιότητες του εδάφους όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το pH, η σύσταση του σε οργανική ύλη, σε οξείδια του μαγγανίου και του σιδήρου και η μικροβιακή του σύσταση επηρεάζουν τη κινητικότητα στο έδαφος και τη διαθεσιμότητα των στοιχείων στις καλλιέργειες.

Οι Dowdy and Volk (1983) πρότειναν ότι η κινητοποίηση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος θα μπορούσε να συμβεί σε εδάφη αμμώδη, όξινα, με χαμηλή περιεκτικότητα σε οργανικής ύλη υπό συνθήκες υψηλής ποσότητας βροχόπτωσης ή άρδευσης [62 από 52]. Τα αργιλώδη εδάφη συγκρατούνε ισχυρά τα βαρέα μέταλλα , όπως το Pb και το μεταλλοειδές αρσενικό (As) σε συνθήκες χαμηλής βροχόπτωσης ενώ τα αμμώδη εδάφη και η υψηλή βροχόπτωση επιτρέπουν την κίνηση των βαρέων μετάλλων προς τα υπόγεια ύδατα [63].

Πίνακας 3. Ειδογέννηση και Χημεία των βαρέων μετάλλων Καδμίου (Cd) , Μολύβδου (Pb) και Χρωμίου (Cr), και του μεταλλοειδούς Αρσενικού (As) [46].

Βαρέα Μέταλλα και Μεταλλοειδή	Ειδογέννηση και Χημεία	Όρια Συγκέντρωσης	Αναφορές
Μόλυβδος (Pb)	Ο Pb απαντάται σε 0 και + 2 οξειδωτική κατάσταση. Ο δισθενής μόλυβδος είναι η πιο κοινή και δραστική μορφή του μολύβδου. Χαμηλής διαλυτότητας ενώσεις σχηματίζονται με συμπλοκοποίηση του με ανόργανα και οργανικά ligands. Οι πρωταρχικές διαδικασίες οι οποίες επηρεάζουν τη τύχη του μολύβδου στο έδαφος περιλαμβάνουν την απορρόφηση, την ιοντανταλλαγή, καταβύθιση και τη συμπλοκοποίηση με τη προσρόφηση στην οργανική ύλη. Σε υδατικές μάζες αρκετά όξινες, που έρχονται σε επαφή με «αδιάλυτες» ενώσεις του μολύβδου, μπορεί να προκύψουν επικίνδυνες συγκεντρώσεις Pb ⁺² .	Στην επιφάνεια του εδάφους στις αγροτικές περιοχές: 7-20 ppm Επίπεδα στο έδαφος: μέχρι 300 ppm USEPA, Μέγιστο Επιτρεπτό όριο (MCL): 0,015 ppm Οδηγία 98/83/EK στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης: 10 ppb Υπουργική Απόφαση Υ.Α. οικ. 1811/2011 ΦΕΚ Β 3322: Ανώτερη αποδεκτή τιμή στα Υπόγεια Ύδατα της Ελλάδας 25 ppb	[54,49, 55, 56,57 από 46] [4,5]
Χρώμιο (Cr)	Το Cr απαντάται σε 0, +6 και +3 οξειδωτική κατάσταση. Το εξασθενές χρώμιο είναι η κυρίαρχη και τοξική μορφή του χρωμίου στους ρηχούς υδροφόρους ορίζοντες. Κύρια είδη Cr(VI) περιλαμβάνονται στο χρωμικό (CrO ²⁻ ₄) και διχρωμικό (Cr ₂ O ²⁻ ₇) (ειδικά Ba ²⁺ , Pb ²⁺ και Ag ⁺). Το Cr(III) είναι η επικρατούσα μορφή του Cr σε χαμηλό PH (<4), το Cr(IV) μπορεί να αναχθεί σε Cr(III) από τα οργανικά υλικά του εδάφους, από τα ιόντα S ²⁻ και Fe ²⁺ κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η έκπλυση του Cr(IV) αυξάνεται με την αύξηση του	Φυσιολογική Συγκέντρωση στο υπόγειο νερό: <0.001 ppm Θανατηφόρα Δόση: 1-2 gr USEPA, Μέγιστο Επιτρεπτό όριο (MCL): 0,1 ppm Οδηγία 98/83/EK στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης: 50 ppb Υπουργική Απόφαση Υ.Α. οικ. 1811/2011 ΦΕΚ Β 3322: Ανώτερη αποδεκτή τιμή στα Υπόγεια Ύδατα της Ελλάδας 50 ppb	[56,58 από 46] [4,5]

Κάδμιο (Cd)	<p>PH του εδάφους. Το Cd απαντάται σε 0 και +2 οξειδωτική κατάσταση. Το υδροξείδιο ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) και το ανθρακικό (CdCO_3) κάδμιο είναι κύριες ενώσεις του καδμίου σε υψηλό PH ενώ το Cd^{+2} και τα υδατικά θειούχα είδη κυριαρχούν σε χαμηλό PH(<8). Το κάδμιο κατακρημνίζεται με τη παρουσία φωσφορικών, αρσενικού, χρωμικού, θειούχων κ.λ.π. Η κινητικότητα του χρωμίου εμφανίζεται σε στη περιοχή PH 4.5-5.5</p>	<p>USEPA, Μέγιστο Επιτρεπτό όριο ([56,59 από 46] <i>MCL</i>): 0,005 ppm [4,5] Οδηγία 98/83/EK στο νερό ανθρώπινης κατανάλωση: 5 ppb Υπουργική Απόφαση Υ.Α. οικ. 1811/2011 ΦΕΚ Β 3322:Ανώτερη αποδεκτή τιμή στα Υπόγεια Ύδατα της Ελλάδας: 5 ppb</p>
Αρσενικό (As)	<p>Το As απαντάται στις οξειδωτικές καταστάσεις -3, 0, +3, +5. Σε αερόβιες συνθήκες η επικρατούσα μορφή είναι η As(V), συνήθως στη μορφή του αρσενικούχου (AsO_4)³⁻. Συμπεριφέρεται ως χηλική ένωση και συγκαθιζάνει με ή απορροφάται σε οξυ-υδροξείδια του σιδήρου υπό όξινες συνθήκες. Κάτω από αναγωγικές συνθήκες, η μορφή As(III) κυριαρχεί ως αρσενίτη (AsO_3)⁻³, η οποία είναι διαλυτή στο νερό και η οποία μπορεί να προσροφηθεί /συγκαθιζάνει με θειούχα μέταλλα.</p>	<p>USEPA, Μέγιστο Επιτρεπτό όριο ([54.56 από 46] <i>MCL</i>): 0,01 ppm [4,5] WHO Μέγιστο Επιτρεπτό όριο (<i>MCL</i>): 0,01 ppm Οδηγία 98/83/EK στο νερό ανθρώπινης κατανάλωση: 10 ppb Υπουργική Απόφαση 29826/2011 ΦΕΚ Β 3254: Ανώτερη αποδεκτή τιμή στα Υπόγεια Ύδατα της Ελλάδας: 10 ppb</p>

Στη παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η ποιότητα των υπόγειων υδάτων επιλεγμένων αγροτικών περιοχών μελέτης του Θεσσαλικού κάμπου ως προς τα Νιτρικά ιόντα (NO_3^-), τα Φωσφορικά Ιόντα (P_2O_5), τα βαρέα μέταλλα Κάδμιο (Cd), Μόλυβδο (Pb) και Χρώμιο (Cr) και το μεταλλοειδές Αρσενικό (As). Επίσης εξετάστηκε η πιθανή συσχέτιση της έντασης της χρήσης λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες με τη συγκέντρωση των τοξικών ιχνοστοιχείων Κάδμιο (Cd), Μόλυβδο (Pb), Χρώμιο (Cr) και Αρσενικό (As) στα υπόγεια υδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Η φασματοσκοπία είναι ένας γενικός όρος που αναφέρεται στην αλληλεπίδραση διάφορων τύπων ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με την ύλη.

Με τον όρο ατομική φασματοσκοπία εννοούνται όλες οι ενόργανες τεχνικές χημικής ανάλυσης οι οποίες βασίζονται στην αλληλεπίδραση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας με το άτομο.

Οι μέθοδοι ατομικής φασματοσκοπίας είναι από τις πιο διαδεδομένες αναλυτικές μεθόδους στην ενόργανη περιβαλλοντική ανάλυση αλλά και γενικότερα τη χημεία, τη βιοχημεία συμπεριλαμβανόμενης και της κλινικής ανάλυση [64].

Οι ατομικές φασματοσκοπικές τεχνικές ανάλυσης στηρίζονται στο γεγονός ότι τα φάσματα των ατόμων σε αντίθεση με αυτά των μορίων, έχουν μορφή οξείας γραμμής εύρους μικρότερο από 0.01 nm (0.002 -0.005 nm), σε συνδυασμό με το ότι κάθε στοιχείο έχει το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα με αποτέλεσμα τη μικρή πιθανότητα αλληλοεπικάλυψης των φασματικών γραμμών διαφορετικών στοιχείων του ίδιου δείγματος [66].

Η αρχή των ατομικών φασματοσκοπικών τεχνικών περιλαμβάνει την ατομοποίηση του δείγματος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και το προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων με τεχνικές μέτρηση της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας απορρόφησης, εκπομπής ή του φθορισμού στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του κάθε στοιχείου.

Ανάλογα με το είδος της ακτινοβολίας που μετράται, οι φασματοσκοπικές τεχνικές διακρίνονται σε φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy AAS), φασματοσκοπία ατομικής εκπομπής (Atomic Emission Spectroscopy AES) και φασματοσκοπία φθορισμού (Atomic Fluorescence spectroscopy AFS). Η διαδικασία διέγερσης και αποδιέγερσης του ηλεκτρονίου στη θεμελιώδη κατάσταση λαμβάνει χώρα και στα τρία είδη της ατομικής φασματοσκοπίας [65, 66].

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης, ανάλογα με τη μέθοδο ατομοποίησης, διακρίνεται σε:

- Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα, όταν χρησιμοποιείτε η φλόγα ως μέσο ατομοποίησης
- Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με φούρνο γραφίτη ή ηλεκτροθερμική ατομοποίηση, όταν χρησιμοποιείται ο φούρνος γραφίτη ως μέσο ατομοποίησης

- Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με χημική ατομοποίηση-σχηματισμό υδριδίων όταν χρησιμοποιείται η γεννήτρια υδριδίων ως μέσο ατομοποίησης
- Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με πλάσμα ραδιοσυχνοτήτων όταν χρησιμοποιείται πλάσμα ραδιοσυχνοτήτων ως μέσο ατομοποίησης.

Οι ατομικές φασματοσκοπικές τεχνικές ανάλυσης χαρακτηρίζονται από υψηλή ευαισθησία, μεγάλη ταχύτητα και ευκολία στην ανάλυση. Επιπρόσθετα παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα και μέτριο κόστος του αναλυτικού οργάνου. Για τους λόγους αυτούς βρίσκονται στις πρώτες θέσεις των κυριότερων αναλυτικών τεχνικών για συγκεντρώσεις της τάξης των ppm και ppb [63,66, 67, 68,69]

2.1. Αρχές ατομικής Φασματοσκοπίας

Η ατομική φασματοσκοπία βασίζεται στη κβαντική θεωρία κυρίως στα εξής δύο σημαντικά αξιώματα της κβαντικής θεωρίας :

A) τα άτομα, τα ιόντα και τα μόρια βρίσκονται σε καθορισμένες ενεργειακές καταστάσεις και ότι το άτομο, το ιόν και το μόριο μπορεί να απορροφήσει ή να εκπέμψει ακτινοβολία συγκεκριμένης ποσότητας ενέργειας, μόνο όταν το άτομο, το ιόν ή το μόριο έχει δυο ενεργειακές τουλάχιστον στάθμες που διαφέρουν κατά το συγκεκριμένο ποσό ενέργειας (κβάντο) ίσο με το γινόμενο $\Delta E = h \cdot \nu$.

B) η συχνότητα ν και το μήκος κύματος λ της απορροφούμενης ή εκπεμπόμενης ακτινοβολίας από τα άτομο, ιόν ή μόριο σχετίζεται με τη διαφορά των ενεργειών των δυο ενεργειακών καταστάσεων του ατόμου, ιόντος ή μορίου. Η διαφορά ενέργειας μεταξύ των δύο ηλεκτρονιακών καταστάσεων, του σωματιδίου δίνεται από τη σχέση:

$$|E_2 - E_1| = h \cdot \nu \text{ (σχέση 1)}$$

Όπου:

- E_1 , η ενέργεια της ηλεκτρονικής κατάστασης του ατόμου πριν την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας
- E_2 , η ενέργεια της ηλεκτρονικής κατάστασης του ατόμου μετά την απορρόφηση ή εκπομπή ακτινοβολίας
- h , η σταθερά του Planck

Η σχέση 1 με αντικατάσταση όπου $\nu = c / \lambda$ (σχέση 2), ($c = \lambda \cdot \nu$) μετατρέπεται σε:

$$|E_2 - E_1| = h \cdot c / \lambda \text{ (σχέση 3)}$$

Όπου:

- λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που εκπέμπεται ή απορροφάται
- ν η συχνότητα της ακτινοβολίας που εκπέμπεται ή απορροφάται
- c η ταχύτητα του φωτός

Από τη σχέση αυτή γίνεται αντιληπτό ότι κάθε ένα στοιχείο του περιοδικού πίνακα απορροφά ή εκπέμπει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος.

Στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης η απορρόφηση ακτινοβολίας ακολουθεί το νόμο των Lambert-Beer's, κατά των οποίου η απορρόφηση ακτινοβολίας από τα άτομα ενός αναλύτη σε ένα δείγμα είναι ευθέως ανάλογη της συγκέντρωσης του αναλύτη στο δείγμα.

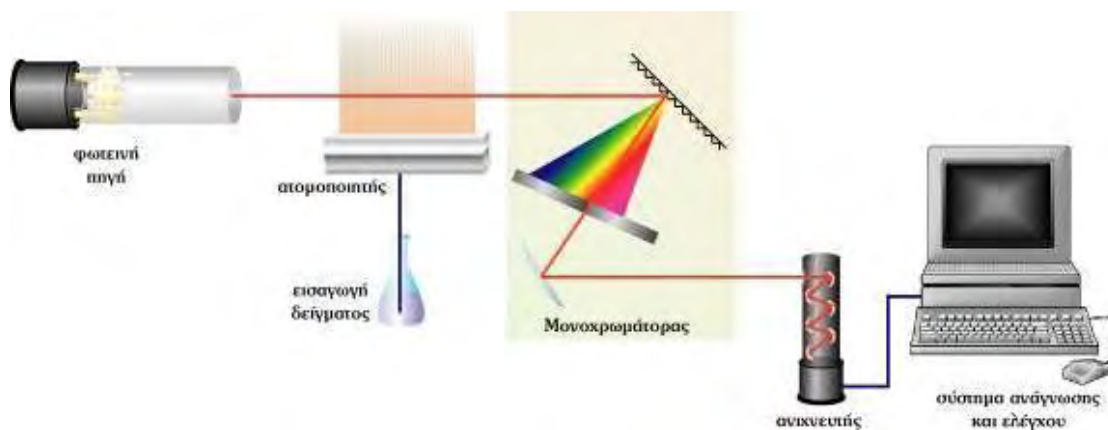
$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \text{ (σχέση 5)}$$

Όπου:

- A η Ατομική απορρόφηση
- ϵ συντελεστής απορρόφησης
- b πάχος του μέσου απορρόφησης
- c η συγκέντρωση των ατόμων του αναλύτη στο δείγμα

2.2. Οργανολογία ατομικής απορρόφησης

Κάθε φασματόμετρο αποτελείται από τέσσερα κυρίως μέρη: τη πηγή ακτινοβολίας, τη συσκευή ατομοποίησης, τον ανιχνευτή, και το σύστημα καταγραφής δεδομένων. Στο σχήμα 6 παρατίθεται η διάταξη των οργάνων της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης



Σχήμα 6. Κύρια μέρη μιας Διάταξης οργάνων φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης [70].

2.2.1. Πηγές Ακτινοβολίας

Η ιδανική πηγή ακτινοβολίας πρέπει να έχει δύο βασικές ιδιότητες [64]:

- στενές φασματικές γραμμές έτσι ώστε να μπορεί να εκπέμπει σε πιο στενή περιοχή μήκους κύματος από το φάσμα των στοιχείων που θα αναλυθεί με αποτέλεσμα τη μικρή αλληλοεπικάλυψη των φασματικών γραμμών των διαφόρων στοιχείων του δείγματος και την αποφυγή σημάτων των παρεμποδιστών. Επίσης η χρήση πηγής με στενές γραμμές διευρύνει τη

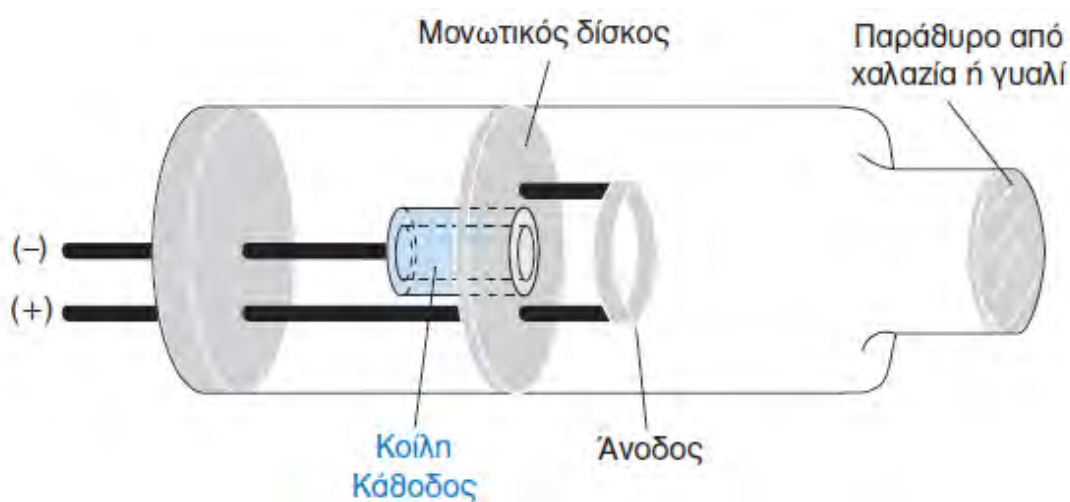
περιοχή γραμμικής απόκρισης του οργάνου σε σύγκριση με μια πηγή ευρέως φάσματος και αυξάνει την ευαισθησία της ανάλυσης.

- Υψηλές εντάσεις το σωστό μήκος κύματος. Η πηγή ακτινοβολίας θα πρέπει να είναι ιδιαίτερα φωτεινή τόσο φωτεινή τουλάχιστον όσο το μέλαν σώμα στη θερμοκρασία του ατομοποιητή. Η αύξηση της έντασης της πηγής ακτινοβολίας πραγματοποιείται με την αύξηση της έντασης του ρεύματος. Ωστόσο, η αύξηση της έντασης του ρεύματος θα οδηγήσει σε αύξηση του πλάτους της φασματικής γραμμής και τελικά μείωση της ευαισθησίας της ανάλυσης. Κατά συνέπεια, απαιτείται συνδυασμός έντασης ρεύματος και πλάτους γραμμής. Επίσης απαιτείται προσεκτικός έλεγχος της έντασης του ρεύματος λειτουργίας της λυχνίας σε σχέση με τη διάρκεια ζωής του λαμπτήρα. Στοιχεία τα οποία εύκολα πτητικοποιούνται όπως είναι ο Hg, το Cd, το Βί, ο Ag, μπορούν να μεταφέρεται ταχέως από την κάθοδο προς τα τοιχώματα του γυάλινου κυλίνδρου της πηγής της ακτινοβολίας, εάν η κάθοδος υπερβεί μια ορισμένη θερμοκρασία. Η διάρκεια ζωής του λαμπτήρα μειώνεται σημαντικά υπό από αυτές τις συνθήκες.

Για τη παραγωγή φασματικών γραμμών χρησιμοποιούνται οι λυχνίες κοίλης καθόδου (HCL) και οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (EDL).

Λυχνίες κοίλης καθόδου. Οι λυχνίες κοίλης καθόδου αποτελούνται από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και τη κάθοδο. Η κάθοδος είναι κατασκευασμένη από το μέταλλο που πρόκειται να προσδιοριστεί. Τα ηλεκτρόδια περιβάλλονται από γυάλινο περίβλημα, το οποίο φέρει παράθυρο από χαλαζία στο ένα άκρο. Οι λυχνίες κοίλης καθόδου περιέχουν εσωτερικά καθαρό μονοατομικό αέριο (για την αποφυγή παραγωγής μοριακών συνεχών φασμάτων), συνήθως Ne ή Ar, σε πίεση 130 – 700 Pa (1- 5 Torr). Όταν ανάμεσα στην άνοδο και τη κάθοδο εφαρμοστεί υψηλή διαφορά δυναμικού, το αέριο πλήρωσης ionίζεται και τα θετικά φορτισμένα ιόντα επιταχύνονται προς τη κάθοδο και συγκρούονται με αυτή. Η σύγκρουση των θετικά φορτισμένων ιόντων με τη κάθοδο έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση των ατόμων του στοιχείου της καθόδου στην αέρια φάση. Τα περισσότερα άτομα του στοιχείου στην αέρια φάση βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση και με την εκπομπή φωτονίων επανέρχονται στη βασική κατάσταση. Η συχνότητα της ακτινοβολίας που εκπέμπεται είναι ίδια με τη συχνότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται από τα άτομα του προσδιοριζόμενου συστατικού στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη. Η φασματική γραμμή που παράγεται έχει μικρό εύρος, χωρίς διεύρυνση λόγω φαινομένου Doppler και έτσι ισχύει ο νόμος του Beer [64]. Η διαχωριστική ικανότητα των φασματικών γραμμών είναι 0.050 ή μικρότερη και επίσης στη περίπτωση επικάλυψης των φασματικών γραμμών πρέπει ή να αφαιρέσουμε την ουσία που παρεμποδίζει ή να μεταβάλουμε τον αναλύτη ή να επιλέξουμε άλλο μήκος ακτινοβολίας απορρόφησης. Έπειτα, τα άτομα του στοιχείου της καθόδου τα οποία βρίσκονται στην αέρια φάση συμπυκνώνονται και εναποτίθενται πάνω στη κάθοδο και ένα μικρό μέρος αυτών στα τοιχώματα της λυχνίας, καταστρέφοντας αυτήν. Για κάθε στοιχείο απαιτείται διαφορετική λυχνία, ενώ υπάρχουν και πολυστοιχειακές λυχνίες. Οι πολυστοιχειακές λυχνίες έχουν το μειονέκτημα της μειωμένης

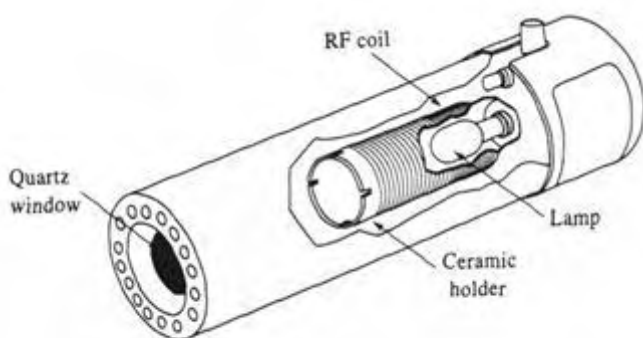
ευαισθησίας ωστόσο ο χρόνος ανάλυσης περιορίζεται στο μισό. Οι κυριότερες πολυστοιχειακές λυχνίες φέρουν τους εξής συνδυασμούς: Ca-Mg-Al-Fe-Cu-Mn, Cu-Zn-Pb-Sn, Cr-Co-Cu-Fe-Mn-Ni. Άλλη κατηγορία λυχνιών κοίλης καθόδου είναι οι λυχνίες κοίλης καθόδου υψηλής έντασης. Στις λυχνίες κοίλης καθόδου υψηλής έντασης επιτυγχάνεται διέγερση μεγαλύτερου ποσοστού ατόμων από ότι στη συμβατική HCL, οπότε οι γραμμές συντονισμού που εκπέμπονται είναι 30 -40 φορές πιο έντονες. Οι λυχνίες αυτές αποτελούνται από δυο ζεύγη ηλεκτροδίων. Το ένα ζεύγος ηλεκτροδίων είναι όμοιο με αυτό των συμβατικών λυχνιών κοίλης καθόδου και το βοηθητικό ζεύγος ηλεκτροδίων το οποίο είναι επικαλυμμένο με άλας αλκαλιμετάλλου. Η ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος στο κύριο ζεύγος ηλεκτροδίων διατηρείται χαμηλή, ώστε να περιορίζεται ο αριθμός των ατόμων μέσα στη λυχνία. ενώ η διέγερση των ατόμων που βρίσκονται στην αέρια φάση επιτυγχάνεται με το βοηθητικό ζεύγος ηλεκτροδίων. Έτσι το ποσοστό των διεγερμένων ατόμων αυξάνεται. Οι λυχνίες κοίλης καθόδου υψηλής έντασης έχουν το μειονέκτημα ότι απαιτούν για τη λειτουργία τους δεύτερη μονάδα παροχής ισχύος για το ζεύγος των βοηθητικών ηλεκτροδίων. Οι λυχνίες κοίλης καθόδου υψηλής έντασης χρησιμοποιούνται κυρίως στην ατομική φασματοσκοπία φθορισμού. Οι λυχνίες κοίλης καθόδου προθερμαίνονται για μεγάλο χρονικό διάστημα, ώστε η ένταση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας να σταθεροποιηθεί. Τόσο η ευαισθησία του προσδιορισμού όσο και το όριο ανίχνευσης επομένως εξαρτάται από την ηλικία του λαμπτήρα και τον τρόπο λειτουργίας της. Η διάρκεια ζωής της λυχνίας κοίλης καθόδου ορίζεται σε mA ώρες (mAh). Και κυμαίνεται κυρίως από 5000-10000 mAh. Οι συνθήκες λειτουργίας που συνιστώνται από τους κατασκευαστές προσφέρουν συνήθως την καλύτερη δυνατή αναλογία σήματος προς θόρυβο, αλλά συχνά δεν είναι ιδανικές για τη διάρκεια ζωής τους [65,66,71] (σχήμα 7).



Σχήμα 7. Λυχνία Κοίλης καθόδου [72]

Λυχνίες Εκκένωσης χωρίς Ηλεκτρόδια (EDL). Οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (Σχήμα 8) αποτελούνται από ένα χαλαζιακό σωλήνα που περιέχει μικρή ποσότητα του στοιχείου ή αλογονούχου άλατος του στοιχείου. Τα άτομα των στοιχείων σχηματίζονται στην αέρια φάση εξαιτίας του συνδυασμού της χαμηλής

πίεσης του περιβάλλοντος της λυχνίας και της υψηλής τάσης ατμών των στοιχείων. Ο χαλαζιακός σωλήνας περιέχει αδρανές αέριο, συνήθως Ar σε πίεση 0.1 – 5 torr (συνήθως 0.3 – 3). Έπειτα, ο χαλαζιακός σωλήνας κλείνει αεροστεγώς και τοποθετείται σε κοιλότητα γεννήτριας μικροκυμάτων (2450 HZ, 200 W). Η εκκένωση του χαλαζιακού σωλήνα λαμβάνει χώρα λόγω επιτάχυνσης των ιόντων και των ηλεκτρονίων από το εναλλασσόμενο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, έτσι ώστε να μην είναι απαραίτητη η παρουσία ηλεκτροδίων. Η εφαρμογή του πεδίου των μικροκυμάτων προκαλεί διέγερση των ατόμων που βρίσκονται στην αέρια κατάσταση, τα οποία καθώς επανέρχονται στη βασική κατάσταση ή σε χαμηλότερες ενεργειακές καταστάσεις εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία, η οποία διέρχεται από το διαφανές τμήμα της κοιλότητας. Οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια έχουν μεγαλύτερη ευαισθησία από τις λυχνίες HCL διότι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία των λυχνιών εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (ECD) είναι 10 φορές πιο έντονη από αυτή των λυχνιών HCL, προσφέρουν καλύτερη πιστότητα και χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, προτιμούνται για τις αναλύσεις στις οποίες ο θόρυβος είναι υψηλός λόγω της αδύναμης ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τις λυχνίες HCL. Επίσης η διάρκεια ζωής των λυχνιών ECD είναι μεγαλύτερη από αυτή των λυχνιών HCL ενώ απαιτείται ξεχωριστή μονάδα παροχής ισχύος στις λυχνίες ECD. Οι λυχνίες ECD βρίσκουν εφαρμογή στο προσδιορισμό των εξής στοιχείων: As, Bi, Cd, Cs, Ge, Hg, K, P, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Te, Ti και Zn. Η λυχνία EDL θα πρέπει να λειτουργεί στις συνιστώμενες συνθήκες. Έως 10% κάτω από το συνιστώμενο ρεύματος ή ρεύμα μπορεί να χρησιμοποιηθεί με μία νέα λάμπα ED. Καθώς ο αριθμός των ωρών λειτουργίας της αύξησης, η ένταση του εκπεμπόμενου σταδιακά μειώνεται και αυτό μπορεί να αντισταθμιστεί από μία αυξημένη ισχύ ρεύματος. Αυτό δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τις συνιστώμενες τιμές κατά περισσότερο από 20%, ώστε να μην καταστρέψει το λαμπτήρα. Η διάρκεια ζωής των ED λαμπτήρων είναι μεγαλύτερη από εκείνη των λυχνιών κοίλης καθόδου, συνήθως κατα τουλάχιστον 1000 ώρες λειτουργίας [65,6671,73].



Σχήμα 8. Λυχνία Εκκένωσης χωρίς Ηλεκτρόδια [74].

Λυχνίες Βαθμωτής Θερμοκρασίας (TGL). Οι λυχνίες βαθμωτής θερμοκρασίας με ηλεκτρική θέρμανση μετατρέπουν το στοιχείο σε ατμό ατομικής κατάστασης με επακόλουθη διέγερση των ατόμων με ρεύμα υψηλής σχετικά έντασης (περίπου 0.5 A

) και εκπομπή ακτινοβολίας στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος του στοιχείου της λυχνίας. Οι λυχνίες βαθμωτής θερμοκρασίας χρησιμοποιούνται για τα στοιχεία με φασματική γραμμή μικρότερη από 200 nm. Η ένταση της ακτινοβολίας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτή που προέρχεται από τις EDL [66].

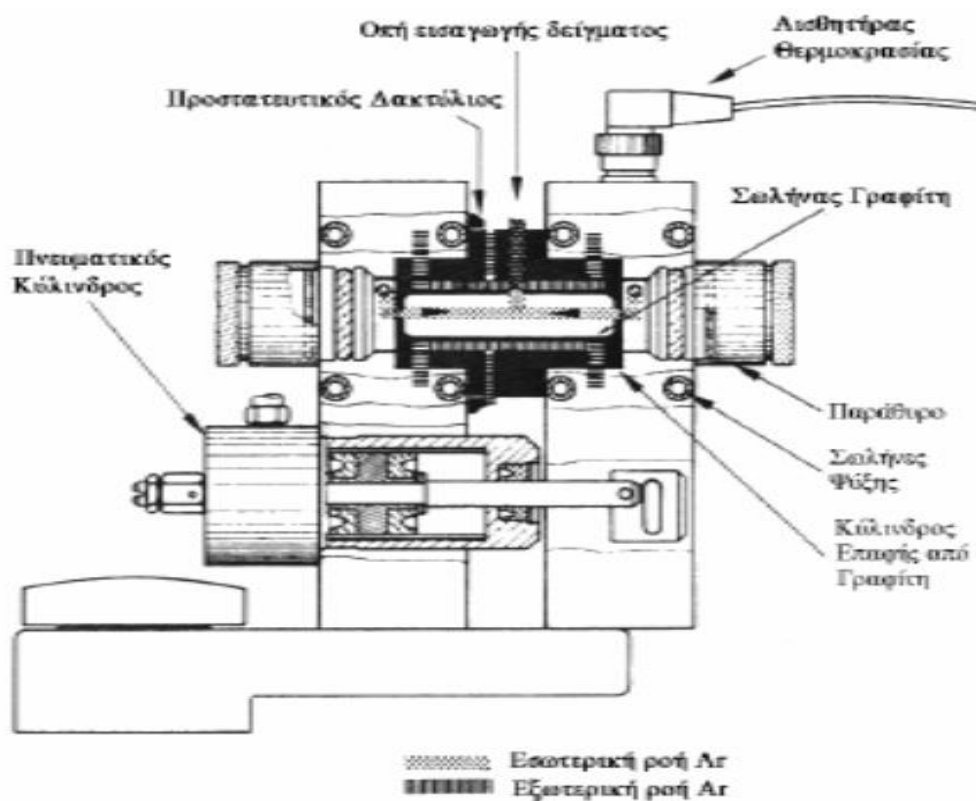
2.2.2. Συσκευή ατομοποίησης

Στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης το νέφος ατόμων δημιουργείται με τη παροχή στο δείγμα θερμικής ενέργειας ικανής να διασπάσει τις χημικές ενώσεις σε άτομα. Το στάδιο της ατομοποίησης καθορίζει την διακριτική ικανότητα, την ευαισθησία και την επαναληψιμότητα της μεθόδου καθώς επίσης και το είδος των παρεμποδίσεων, για το λόγο αυτό αποτελεί το πιο κρίσιμο στάδιο στην ατομική φασματοσκοπία.

Ως συσκευή ατομοποίησης μπορεί να χρησιμοποιηθεί:

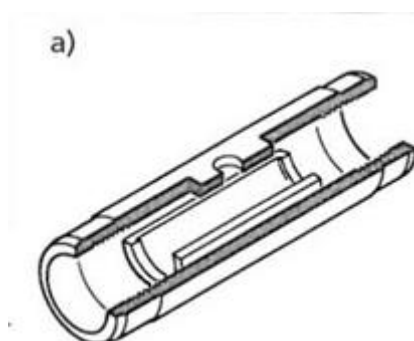
- Η φλόγα
- Φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη
- Χημική ατομοποίηση- σηματοσμός υδριδίων
- Πλάσμα ραδιοσυχνότητας

Η πιο προηγμένη μέχρι στιγμής και ευρέως χρησιμοποιούμενη υψηλής ευαισθησίας τεχνική ατομική απορρόφησης είναι η ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη (Σχήμα 9).



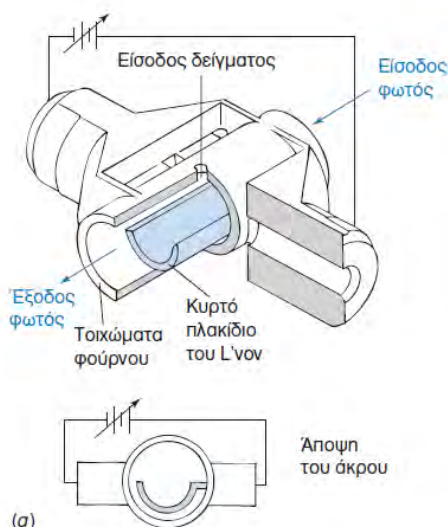
Σχήμα 9. Διάταξη Φούρνου γραφίτη [95].

Η κεφαλή αποτελείται από ένα κοίλο κύλινδρο γραφίτη τοποθετημένου οριζόντια κατά μήκος της διαδρομής της φωτεινής δέσμης, ο οποίο εσωτερικά καλύπτεται από πυρολυτικό γραφίτη. Ο σωλήνας γραφίτη είναι ένας ηλεκτρικός αντιστάτης, ένα μέσον για να συγκρατεί το δείγμα και να περιέχει τα άτομα μέσα σε ένα μικρό μέρος της φωτεινής δέσμης. Ο σωλήνας συνήθως είναι περίπου 20 έως 30 mm σε μήκος και 4-6 mm σε διάμετρο (Σχήμα 10) [73].



Σχήμα 10.) Ηλεκτρικά θερμαινόμενος σωλήνας φούρνου γραφίτη με πλατφόρμα L'von [73].

Ωστόσο, όταν η θέρμανση του φούρνου γραφίτη πραγματοποιείται με εφαρμογή τάσης μόνο στα άκρα του, παρατηρείτε το φαινόμενο της ανομοιόμορφης θέρμανσης κατά μήκος του, ακόμη και όταν περιέχει τη πλατφόρμα L' Von. το πρόβλημα αυτό αντιμετωπίζεται με τη χρήση εγκάρσια θερμαινόμενους φούρνους γραφίτη (Transversely Heated Graphite Furnace, THGF) οι οποίοι φέρουν επίσης πλατφόρμα L' Von (σχήμα 11). Με τη χρήση των φούρνων THGF, επιτυγχάνετε εκτός από την ομοιόμορφη θέρμαση και η σημαντική μείωση των φαινομένων μνήμης.



Σχήμα 11. Εγκάρσια θερμαινόμενος Φούρνος γραφίτη με παλτφόρμα L'von [72].

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία έγινε χρήση των μεθόδων ατομοποίησης των ατόμων των στοιχείων αρσενικού, καδμίου μολύβδου και χρωμίου με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης φούρνου ηλεκτρικά θερμαινόμενου γραφίτη.

2.2.3. Μονοχρωμάτορες

Οι μονοχρωμάτορες είναι συσκευές που επιλέγουν και απομονώνουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία με το επιθυμητό μήκος κύματος από ένα σύνολο ηλεκτρομαγνητικών ακτινοβολιών με ποικίλα μήκη κύματος, οι οποίες εκπέμπονται από τη πηγή ακτινοβολίας ή από το προς ανάλυση δείγμα. Ορισμένες από αυτές τις ηλεκτρομαγνητικές ακτινοβολίες προέρχονται από το αέριο πληρώσεως της λυχνίας κοίλης καθόδου καθώς και φασματικές γραμμές εκπομπής των διάφορων συστατικών του δείγματος [75].

Στα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης για την επιλογή και την απομόνωση της κύριας αναλυτικής φασματικής γραμμής του στοιχείου χρησιμοποιούνται φράγματα περιθλαστικά ή κλιμακωτά. Τα περιθλαστικά φράγματα

είναι ανακλαστικές επιφάνειες με πολυάριθμες χαραγές που χρησιμοποιούν τη σχέση για την ανάλυση της φωτεινής δέσμης, υποθέτοντας ότι η γωνία ανάμεσα στη προσπίπτουσα ακτινοβολία και στις δέσμες που έχουν περιθλαστεί είναι μικρή. Τα κλιμακωτά φράγματα αντί να χρησιμοποιούν μεγάλο αριθμό χαραγών για την επίτευξη υψηλής διακριτικής ικανότητας, αυξάνουν τη γωνία χαραγής και τη τάξη, ώστε κάνοντας τη ίδια υπόθεση που αναφέρθηκε στα περιθλαστικά η σχέση περιθλασης τροποποιείται: Τα κλιμακωτά φράγματα μπορούν να χρησιμοποιηθούν τόσο στα φασματοφωτόμετρα ατομικής εκπομπής, όσο και ατομικής απορρόφησης παρέχοντας υψηλή ευαισθησία και χαμηλό όριο ανίχνευσης. Πρίσματα επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν, αλλά δε προτιμώνται πλέον λόγω μειονεκτημάτων που παρουσιάζουν στην ανάλυση του φωτός.

Οι μονοχρωμάτορες είναι δύο γενικών τύπων. Ο ένας τύπος χρησιμοποιεί μια εσχάρα για να διαχωρίσει την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στα επιμέρους μήκη κύματος και ο άλλος τύπος χρησιμοποιεί το πρίσμα για αυτό το σκοπό. Παλαιότερα χρησιμοποιούνταν τα πρίσματα ενώ στα σύγχρονα όργανα ως μονοχρωμάτορες χρησιμοποιούνται ανακλαστικές επιφάνειες, τα περιθλαστικά φράγματα. Τα περιθλαστικά φράγματα είναι φθηνότερα από τα πρίσματα και κάνουν δυνατό το σχεδιασμό περισσότερο σύνθετων οργάνων. Σε ένα τυπικό περιθλαστικό φράγμα, η ακτινοβολία εισέρχεται στο μονοχρωμάτωρα δια μέσου ενός στενού ορθογώνιου ανοίγματος ή σχισμής (slit). Η ακτινοβολία στη συνέχεια ευθυγραμμίζεται από ένα κοίλο κάτοπτρο και παράγεται μια παράλληλη δέσμη που χτυπά στην επιφάνεια ενός φράγματος περιθλασης. Αποτέλεσμα γωνιακής διασποράς από περίθλαση οποία εμφανίζεται στην περιθλαστική επιφάνεια. Τα διαχωρισμένα πια μήκη κύματος εστιάζονται σε ένα άλλο κοίλο κάτοπτρο πάνω στο εστιακό επίπεδο του μονοχρωμάτορα. Με περιστροφή του φράγματος το επιθυμητό μήκος κύματος εστιάζεται στη σχισμή εξόδου. Εάν ένας ανιχνευτής βρίσκεται στη σχισμή εξόδου του μονοχρωμάτορα και το φράγμα περιστρέφεται έτσι ώστε μια από τις γραμμές του φάσματος να σαρώνεται ολόκληρη κατά μήκος της σχισμής από $\lambda - \Delta\lambda$ έως $\lambda + \Delta\lambda$, όπου $\Delta\lambda$ είναι μια μικρή διαφορά μήκος κύματος, η έξοδος του ανιχνευτή παίρνει σχήμα κορυφής Gaussian. Το αποτελεσματικό εύρος ζώνης του μονοχρωμάτορα εξαρτάται από το μέγεθος και τη ποιότητα του μέσου διασποράς, το πλάτος της σχισμής και το εστιακό μήκος του μονοχρωμάτορα. Ένας υψηλής ποιότητας μονοχρωμάτορας έχει ένα αποτελεσματικό εύρος ζώνης των μερικών δεκάτων του νανομετρου ή λιγότερο στην υπεριώδη/ ορατή περιοχή. Το αποτελεσματικό εύρος ζώνης που είναι ικανοποιητικό για της περισσότερες ποσοτικές εφαρμογές είναι περίπου 1- 20 nm.

Πολλοί μονοχρωμάτορες είναι εξοπλισμένοι με ρυθμιζόμενες σχισμές ώστε να επιτρέπουν κάποιον έλεγχο επί του εύρους ζώνης. Μια στενή σχισμή μειώνει αποτελεσματικά το εύρος ζώνης, αλλά επίσης μειώνει την ισχύ της προσερχόμενης ακτινοβολίας. Έτσι το ελάχιστο πρακτικό εύρος ζώνης ίσως ορίζεται από την ευαισθησία του ανιχνευτή. Μια στενή σχισμή που μειώνει αποτελεσματικά τα εύρη ζώνης μπορεί να περιορίζεται από την ευαισθησία του ανιχνευτή. Για την ποιοτική

χημική ανάλυση, οι στενές σχισμές και το ελάχιστο αποτελεσματικό εύρος ζώνης απαιτείται εάν ένα φάσμα αποτελείται από ένα στενές κορυφές. Για την ποσοτική χημική ανάλυση, από την άλλη πλευρά, ευρύτερες σχισμές επιτρέπουν λειτουργία του συστήματος του ανιχνευτή με μικρότερη ενίσχυση σήματος, η οποία με τη σειρά της παρέχει μεγαλύτερη αναπαραγωγικότητα της απόκρισης.

2.2.4. Ανιχνευτές

Το έργο ενός ανιχνευτή είναι να μετατρέψει την ακτινοβολία σε ένα ηλεκτρικό σήμα. Το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο εργαλείο για τον σκοπό αυτό είναι ένας φωτοπολλαπλασιαστής. Ως ανιχνευτές στις φασματοσκοπικές μεθόδους ανάλυσης χρησιμοποιούνται οι φωτοπολλαπλασιαστές, φωτογραφικές πλάκες, φωτοεπαγωγικοί ανιχνευτές, παράταξη φωτοδιόδων, ενώ σε ορισμένες τεχνικές μπορούν να χρησιμοποιηθούν και πιο εξειδικευμένοι ανιχνευτές όπως φασματογράφοι μάζας (MS) και μετασχηματιστές Fourier [66].

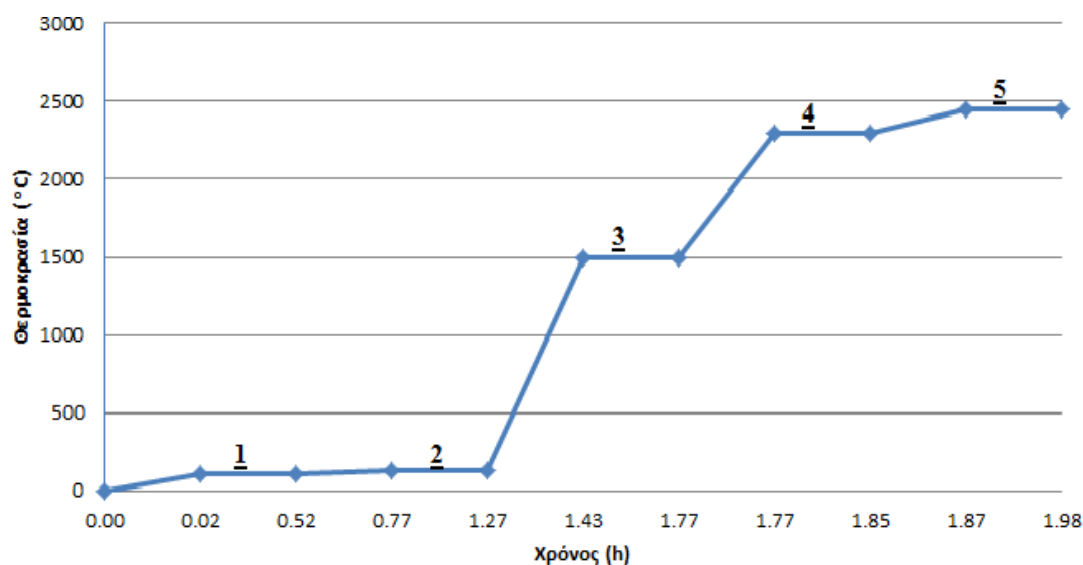
Ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενος ανιχνευτής στη φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης είναι ο φωτοπολλαπλασιαστής. Ο φωτοπολλαπλασιαστής είναι ένας ανιχνευτής που μετατρέπει χαμηλής έντασης φωτεινές δέσμες σε ισχυρά ηλεκτρικά σήματα. Ο φωτοπολλαπλασιαστής αποτελείται από ένα σωλήνα στον οποίο εκπέμπονται ηλεκτρόνια από μια φωτοευαίσθητη και αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, όταν σε αυτή πέσει ακτινοβολία ορατού ή υπεριώδους. Τα ηλεκτρόνια σταδιακά επιταχύνονται καθώς πέφτουν σε θετικά φορτισμένες επιφάνειες. Αυτά τα αυξανόμενης κινητικής ενέργειας ηλεκτρόνια προκαλούν την εκπομπή περισσότερων ηλεκτρονίων. Η διεργασία αυτή επαναλαμβάνεται ώστε τελικά συλλέγονται περισσότερα από 10^6 ηλεκτρόνια για κάθε φωτόνιο που προσπίπτει στην αρχική θετικά φορτισμένη επιφάνεια [66]. Το ρεύμα εξόδου από ένα φωτοπολλαπλασιαστή μετατρέπεται σε μία τάση και ενισχύεται δίδοντας ένα αναλυτικό σήμα. Ο συνδυασμός του φωτοπολλαπλασιαστή και ενισχυτή θα πρέπει να παρέχει γραμμική απόκριση του σήματος προς την ένταση της ακτινοβολίας επί τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους [73].

2.3. Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο φραδίτη ως ατομοποιητή

Στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φούρνο ηλεκτρικά θερμαινόμενο γραφίτη, ως ατομοποιητή του δείγματος χρησιμοποιείτε μια πλατφόρμα από γραφίτη πάνω στην οποία εγχύεται το δείγμα και θερμαίνετε ηλεκτρικά, οπότε αναπτύσσονται ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες έχουν ως αποτέλεσμα την ατομοποίηση του δείγματος στο εσωτερικό του φούρνου από τον οποίο διέρχετε μονοχρωματική ακτινοβολία και η οποία απορροφάται από τα άτομα του αναλύτη. Από το πόσο της απορροφούμενης ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και μετά από κατάλληλη βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα διαλύματα είναι δυνατή η εξαγωγή ποσοτικών αποτελεσμάτων για τη συγκεντρωση του ανάλυτη στο αναλυόμενο δείγμα.

Γενικά, στους ηλεκτροθερμικούς ατομοποιητές, λίγα μικρόλιτρα (μL) του δείγματος εγχύονται ποσοτικά στο σωλήνα γραφίτη με μικροπιπέτα ή αυτόματο δειγματολήπτη, συνήθως διαμέσου μιας οπής που βρίσκεται στο κέντρο του τοιχώματος του σωλήνα γραφίτη, εξατμίζονται σε χαμηλή θερμοκρασία και έπειτα πυρολύονται σε σχετικά υψηλότερη θερμοκρασία στον ηλεκτρικά θερμαινόμενο σωλήνα γραφίτη. Μετά τη πυρόλυση η ένταση του ρεύματος αυξάνεται γρήγορα σε ορισμένες εκατοντάδες αμπέρ, το οποίο προκαλεί την αύξηση της θερμοκρασίας περίπου μεταξύ 2000° και 3000°C και η ατομοποίηση του δείγματος πραγματοποιείται σε μια περίοδο λίγων मिलिदευτερολέπτων του δευτερολέπτου [65].

Ειδικότερα, μετά την εισαγωγή του δείγματος σε πλατφόρμα τοποθετημένη στον ηλεκτροθερμικό ατομοποιητή, ένα πρόγραμμα θέρμανσης του φούρνου γραφίτη (Σχήμα 12) ξεκινά και το δείγμα ακολουθεί τα τρία κύρια στάδια θέρμανσης (2. Ξήρανση, 3. Πυρόλυση, 4. Ατομοποίηση) μέχρι τελικά ο αναλύτης να αποσυντεθεί σε άτομα και να λάβει χώρα το φαινόμενο της ατομικής απορρόφησης [66,71], ενώ εφαρμόζεται και ένα στάδιο προθέρμανσης του δείγματος πριν το στάδιο της ξήρανσης του δείγματος (στάδιο 1) και ένα στάδιο καθαρισμού του φούρνου γραφίτη (στάδιο 5).



Σχήμα 12. Πρόγραμμα θερμοκρασιών φούρνου γραφίτη 1. Προθέρμανση 2. Ξήρανση 3. Πυρόλυση 4. Ατομοποίηση 5. Καθαρισμό.

1. & 2. Το στάδιο ξήρανσης, το δείγμα θερμαίνεται για 20 με 30 δευτερόλεπτα στους 110°C έως 130°C για την εξάτμιση οποιουδήποτε διαλύτη ή εξαιρετικά πτητικού συστατικού της μήτρας [66,71]. Η χρήση ράμπας θερμοκρασίας παρέχει ένα μεταβλητό χρονικό διάστημα κατά το οποίο η θερμοκρασία ξήρανσης αυξάνεται μέχρι τη τελική θερμοκρασία ξήρανσης. Το δείγμα παραμένει στη τελική αυτή θερμοκρασία ξήρανσης μέχρις ότου η ξήρανση του ολοκληρωθεί. Η θερμοκρασία ξήρανσης του δείγματος είναι

αρκετά χαμηλή με σκοπό τη αποφυγή πιτσιλίσματος του δείγματος το οποίο θα οδηγήσει σε κακή αναλυτική ακρίβεια. Η εσωτερική ροή αερίου διατηρείται στη μέγιστη προεπιλεγμένη τιμή της, συνήθως 250- 300 ml/min για το καθαρισμό των συστατικών του δείγματος και την απομάκρυνση τους [76].

3. Το στάδιο πυρόλυσης, εφαρμόζεται μια ενδιάμεση θερμοκρασία (συχνά 500° C) όπου εξατμίζονται και πυρολύονται επιλεκτικά τα υψηλού σημείου ζέσης συστατικά της μήτρας, ανόργανα και οργανικά, τα οποία διασπώνται και απανθρακώνονται. Τα τελευταία μπορεί να είναι λίπη ή έλαια. Πολλές φορές στο στάδιο αυτό τα συστατικά μετατρέπονται σε διαφορετική χημική κατάσταση Έτσι η μήτρα του δείγματος μετατρέπεται σε λιγότερο πολύπλοκη. Απώλειες του αναλύτη μπορούν να συμβούν εάν η θερμοκρασία πυρόλυσης είναι πολύ υψηλή ή εφαρμόζεται για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η εσωτερική ροή αερίου διατηρείται στη τιμή 250- 300 ml/min για το καθαρισμό των συστατικών του δείγματος και την απομάκρυνση τους. Σε ορισμένα είδη δείγματος το αέριο της εσωτερικής ροής μπορεί να αλλάξει (σε αέρα ή οξυγόνο) κατά τη διάρκεια του σταδίου πυρόλυσης με σκοπό να συμβάλει και αυτό στην αποσύνθεση και διάσπαση των συστατικών του δείγματος [66,71,76].
4. Στο στάδιο ατομοποίησης, εφαρμόζεται η μέγιστη και η βέλτιστη ισχύς με στόχο την αύξηση της θερμοκρασίας όσο γίνεται πιο γρήγορα μέχρι την επιλεγμένη θερμοκρασία ατομοποίησης ή στη μέγιστη θερμοκρασία του φούρνου [66,71] Ο αναλύτης διασπάται και εξατμίζεται σε ελεύθερα άτομα ώστε να δημιουργηθεί το νέφος ατόμων. Το νέφος ατόμων απορροφά την διερχόμενη μέσα από αυτό, ακτινοβολία. Η απορρόφηση της εφαρμοζόμενης ακτινοβολίας αρχικά αυξάνεται και καθώς τα άτομα στη συνέχεια εξέρχονται από το σωλήνα γραφίτη, η απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα άτομα μειώνεται, σχηματίζοντας έτσι μια κορυφή απορρόφησης. Το ύψος της κορυφής ή το ολοκλήρωμα του εμβαδού της κορυφής χρησιμοποιείται ως αναλυτικό σήμα στο ποσοτικό προσδιορισμό του στοιχείου του αναλύτη. Το παροδικό σήμα απορρόφησης πρέπει να μετρηθεί γρήγορα. Στο στάδιο αυτό ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας παίζει σημαντικό ρόλο. Όσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός αύξησης της θερμοκρασίας τόσο μεγαλύτερο ποσοστό ατόμων ατομοποιείται συμβάλλοντας στην επίτευξη της βέλτιστης ευαισθησίας. Συνήθως χρησιμοποιείται ακαριαία άνοδος της θερμοκρασίας και για το λόγο αυτό οι χρόνοι της ράμπας θερμοκρασιών ελαχιστοποιούνται [66,71,76]. Η εσωτερική ροή αερίου μειώνεται ή διακόπτεται με στόχο την αύξηση του χρόνου παραμονής του νέφους ατόμων στο φούρνο γραφίτη και κατά συνέπεια την αύξηση της ευαισθησίας και την μείωση της επίδρασης κάποιων παρεμποδίσεων. Η χρήση μίας υπερβολικά μεγάλης θερμοκρασίας ατομοποίησης θα πρέπει να αποφεύγεται διότι ο χρόνος παραμονής του αναλύτη στο φούρνο γραφίτη θα μειωθεί και έτσι θα μειωθεί και η ευαισθησία. Επιπλέον η χρήση υψηλών θερμοκρασιών ατομοποίησης οδηγεί στη μείωση της διάρκειας ζωής του φούρνου γραφίτη [76]

5. Στάδιο καθαρισμού φούρνου γραφίτη, στο στάδιο αυτό ο φούρνος γραφίτη θερμαίνεται σε πολύ υψηλότερες θερμοκρασίες στις οποίες απομακρύνονται τα υπολείματα του υποστρώματος και προετοιμάζεται ο γραφίτης για την επόμενη ανάλυση [66,76].

Συχνά παρεμβάλλονται προαιρετικά ένα στάδιο ψύξης πριν το στάδιο ατομοποίησης και ένα στάδιο ψύξης μετά το στάδιο καθαρισμού. Το στάδιο ψύξης πριν από το στάδιο ατομοποίησης δίνει τη δυνατότητα στο κατά μήκος θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη να μεγιστοποιήσει το ποσοστό θέρμανσης του και να επεκτείνει την ισοθερμική ζώνη εντός του σωλήνα αμέσως μετά από τη θέρμανση του με συνέπεια τη βελτίωση της ευαισθησίας και τη μείωση της ουράς της κορυφής απορρόφησης (άρα και του χρόνου μέτρησης του σήματος απορρόφησης). Το στάδιο ψύξης μετά το καθαρισμό επιτρέπει στο φούρνο να επιστρέψει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν από την εισαγωγή του επόμενου δείγματος [76].

Η επιλογή των συνθηκών θερμοκρασίας, ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας, χρόνου παραμονής της θερμοκρασίας, ροής αδρανούς αερίου και διόρθωσης υποβάθρου σήματος ελέγχονται από υπολογιστή [66].

Η χρήση του φούρνου γραφίτη εμφανίζει μια σειρά από μειονεκτήματα τα οποία περιλαμβάνουν [70]:

- Η σχετική επαναληψιμότητα κυμαίνεται σε ποσοστό από 5 – 10 % έναντι του 1% εμφανίζουν οι τεχνικές με φλόγα ή πλάσμα.
- Η αναλυτική περιοχή είναι πολύ στενή και συνήθως μικρότερη από δύο τάξεις μεγέθους συγκέντρωσης
- Είναι περισσότερο ακριβός σε σχέση με τη φλόγα

Για το λόγο αυτό η τεχνική ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη χρησιμοποιείται όταν απαιτούνται πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης και δε μπορεί να επιτευχθεί προσδιορισμός με τις τεχνικές της φλόγα ή του πλάσματος.

2.3.1. Παρεμπόδισεις στην ανάλυση με ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη

Ένα σημαντικό πρόβλημα του προσδιορισμού του αναλύτη σε διάφορες μήτρες, αποτελεί το γεγονός ότι τη τεχνική ET-AAS (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry) υπόκειται σε μεγάλο αριθμό παρεμπόδισεων. Οι παρεμπόδισεις αυτές κυρίως είναι φυσικές, χημικές και φασματικές. Για το λόγο αυτό απαιτείται βελτιστοποίηση όλων των παραμέτρων της ανάλυσης πριν αυτή χρησιμοποιηθεί σε αναλύσεις ρουτίνας.

2.3.1.1. Φυσικές παρεμπόδισεις

Οι φυσικές παρεμποδίσεις οφείλονται στις ιδιότητες του δείγματος, κυρίως του διαλύτη (ιξώδες, πυκνότητα, επιφανειακή τάση, τάση ατμών) όπου είναι διαλυμένο το δείγμα και επηρεάζουν το σχήμα ή τη θέση του δείγματος στο εσωτερικό της κυψελίδας καθώς και στην απότομη αύξηση της θερμοκρασίας και προκαλούν μεταβολές στην απορρόφηση. Οι παρεμποδίσεις αυτές περιορίζονται σημαντικά με τη χρήση του εμβαδού της καμπύλης απορρόφησης καθώς και την ισόθερμη λειτουργία του φούρνου. Οι ιδιότητες αυτές επηρεάζουν την ακρίβεια και την επαναληψιμότητα της μέτρησης.

Η μεταβολή της θερμοκρασίας του διαλύματος επιδρά σε όλη τη πορεία της μέτρησης, καθώς μεταβάλλει τις τιμές των φυσικών ιδιοτήτων που αναφέρθηκαν. Η τάση ατμών επηρεάζει τη ταχύτητα εξάτμισης του διαλύτη και το ποσοστό ατομοποίησης. Για την αντιμετώπιση των φυσικών παρεμποδίσεων απαιτείται όλα τα διαλύματα πρότυπα και λευκά και τα άγνωστα δείγματα να έχουν τις ίδιες φυσικές ιδιότητες.

2.3.1.2. Χημικές παρεμποδίσεις

Οι χημικές παρεμποδίσεις προκαλούνται από οποιοδήποτε συστατικό του δείγματος το οποίο ελαττώνει το ποσοστό ατομοποίησης του προσδιοριζόμενου συστατικού μέσω χημικής αντίδρασης. Στις χημικές παρεμποδίσεις που στην ατομική απορρόφηση με φούρνο γραφίτη συγκαταλέγονται οι παρεμποδίσεις στη στερεά φάση (επιφάνεια γραφίτη), οι παρεμποδίσεις την αέρια φάση (φάση ατομοποίησης), ο σχηματισμός στερεών δύστηκτων ενώσεων, ο σχηματισμός σταθερών πτητικών ενώσεων. Οι χημικές παρεμποδίσεις εμφανίζονται τόσο κατά τη πυρόλυση όσο και κατά την ατομοποίηση. Οι χημικές παρεμποδίσεις ελέγχονται με τη προσεκτική επιλογή του προγράμματος θερμοκρασιών της ατομικής απορρόφησης φούρνου γραφίτη, με την απομάκρυνση της μήτρας με διαχωρισμό (π.χ. με εκχύλιση) και με STPF συνθήκες, με συνδυασμό πλατφόρμας και χημικών τροποποιητών.

Οι συνθήκες STPF περιλαμβάνουν την ατομοποίηση από πλατφόρμα L'νον (ή THGA), ταχύτατα ψηφιακά ηλεκτρονικά για τη καταγραφή του σήματος ατομικής απορρόφησης, ποσοτική ανάλυση με μέτρηση του εμβαδού του σήματος, προσθήκη χημικών τροποποιητών, χρήση υψηλής ποιότητας πυρολιτικού γραφίτη για μείωση αλληλεπίδρασης των αναλυόμενων μετάλλων με τον άνθρακα, μέγιστη ταχύτητα θέρμανσης στο στάδιο της ατομοποίησης, χρήση αδρανούς αερίου Ar και διακοπή της ροής του κατά την ατομοποίηση και η διόρθωση υποβάθρου με τη βοήθεια του φαινομένου Zeeman [77].

Τεχνική τροποποίησης του υποστρώματος του δείγματος. Εφαρμόζεται για την άρση των χημικών παρεμποδίσεων κυρίως στην τεχνική ηλεκτροθερμικής ατομοποίησης και περιλαμβάνει τη προσθήκη σε περίσσεια, κατάλληλου αντιδραστήριου τροποποίησης της μήτρας (matrix modifier). Το αντιδραστήριο αυτό τροποποιεί τη χημική μορφή ή/και τις φυσικές ιδιότητες του στοιχείου ή του

υποστρώματος με συνέπεια τη καθυστέρηση της εξάτμισης του προσδιοριζόμενου συστατικού, μέχρις ότου αποτεφρωθούν τα συστατικά του υποστρώματος.

Αν η διαδικασία της πυρόλυσης ήταν 100% αποτελεσματική και όλο το υπόστρωμα του δείγματος μπορούσε να απομακρυνθεί στο στάδιο της πυρόλυσης τότε δε θα υπήρχε υπόβαθρο απορρόφησης καθώς τα συστατικά του δείγματος τα οποία προκαλούν την απορρόφηση υποβάθρου θα είχαν απομακρυνθεί πριν από το στάδιο της ατομοποίησης [76]. Τα άτομα του αναλύτη δε πρέπει να χαθούν κατά τη διάρκεια του σταδίου της πυρόλυσης. Ως εκ τούτου η θερμοκρασία πυρόλυσης και η αποτελεσματικότητα του σταδίου της πυρόλυσης περιορίζονται από τη θερμοκρασία στη οποία τα άτομα του αναλύτη χάνονται. Ο βαθμός πληρότητας της αφαίρεσης της μήτρας θα εξαρτηθεί από τη σχετική μεταβλητότητα των συστατικών του υποστρώματος και του αναλύτη. Είναι επιθυμητό η μήτρα να είναι περισσότερο ευμετάβλητη από τον αναλύτη έτσι ώστε το μεγαλύτερο μέρος της να απομακρυνθεί σε θερμοκρασία πυρόλυσης στην οποία ο αναλύτης δε χάνεται. Οι σχετικές μεταβλητότητες της μήτρας και του αναλύτη ελέγχονται με μια διαδικασία γνωστή ως τροποποίηση μήτρας. Στην τροποποίηση μήτρας ένα αντιδραστήριο γνωστό ως τροποποιητής μήτρας προστίθεται στο δείγμα. Ο τροποποιητής μήτρας επιλέγεται είτε για να αυξήσει τη μεταβλητότητα της μήτρας είτε για να μειώσει την αστάθεια του αναλύτη. Η χρήση μικτών τροποποιητών όπως το παλλάδιο σε συνδυασμό με το νιτρικό μαγνήσιο συνίσταται για πολλούς προσδιορισμούς με φούρνο γραφίτη. Οι μικτή τροποποιητές μπορούν να παρέχουν ανώτερα αποτελέσματα με μια ποικιλία διαφορετικών στοιχείων.

2.3.1.3. Φασματικές παρεμποδίσεις

Οι φασματικές παρεμποδίσεις αναφέρονται στην αλληλοεπικάλυψη του σήματος του αναλύτη με σήματα απορρόφησης ή εκπομπής που οφείλονται στο υπόστρωμα του δείγματος (στοιχεία ή μόρια) ή με σήματα που οφείλονται στο φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη. Οι φασματικές παρεμποδίσεις προέρχονται επίσης και από προϊόντα τα οποία προκαλούν ευρεία απορρόφηση ή από σωματίδια που σκεδάζουν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία απορρόφησης και οδηγούν σε θετικά σφάλματα όπως π.χ. οι παρεμποδίσεις που οφείλονται στα αέρια καύσης και οι οποίες αιρούνται με τη χρήση τυφλού δείγματος. Το εύρος των γραμμών εκπομπής των πηγών ακτινοβολίας είναι μικρό και έτσι η φασματικές παρεμποδίσεις, λόγω αλληλοεπικάλυψης του σήματος, είναι σπάνια. Το πρόβλημα των φασματικών παρεμποδίσεων είναι σημαντικότερο όταν λαμβάνει χώρα η απορρόφηση ή ο σκεδασμός της ακτινοβολίας από το υπόστρωμα του δείγματος γεγονός που οδηγεί σε θετικά σφάλματα [66].

Ο φούρνος γραφίτη εκπέμπει ακτινοβολία μέλανος σώματος. Οι φασματικές παρεμποδίσεις εκπομπής ακτινοβολίας μέλανος σώματος από το φούρνο θερμαινόμενου γραφίτη υφίστανται όταν η ακτινοβολία μέλανος σώματος του γραφίτη φθάνει στον ανιχνευτή του οργάνου. Οι φασματικές αυτές παρεμποδίσεις εκπομπής εκδηλώνονται με αυξημένο σήμα θορύβου του οργάνου, το οποίο υποβαθμίζει την απόδοση της ανάλυσης. Επίσης, οι φασματικές παρεμποδίσεις εκπομπής εκδηλώνονται ορισμένες φορές με τη εμφάνιση ακονόνιστου σήματος κατά την ατομοποίηση, ως αποτέλεσμα της τύφλωσης του ανιχνευτή από την ακτινοβολία του μέλανος σώματος. Η εκπομπή ακτινοβολίας μέλανος σώματος από το φούρνο

είναι συνεχής με μέγιστη ένταση στην εγγυς υπέρυθη περιοχή. Αρα τα στοιχεία που προσδιορίζονται στην έγγυς υπέρυθη περιοχή είναι ιδιαίτερα ευάλωτα στις παρεμβολές των εκπομπών αυτών.

Οι παρεμποδίσσεις εκπομπών ελέγχονται κυρίως μέσω του οπτικού σχεδιασμό του οργάνου . Έτσι, μειώνεται το ύψος της σχισμής του μονοχρωμάτωρα, ο φούρνος γραφίτη ευθυγραμμίζεται έτσι ώστε ο ανιχνευτής να βλέπει μέσα στο φούρνο αλλά όχι στα τοιχώματα αυτού, τα παράθυρα του φούρνου και ο ίδιος ο φούρνος καθαρίζονται με σκοπό να αποφευχθεί ο σκεδασμός της ακτινοβολίας μέλανος σώματος από τα υπάρχοντα σωματίδια και τελικά η ακτινοβολία να φθάσει στον ανιχνευτή [76].

2.3.1.3.1. Τεχνικές διόρθωσης Υποβάθρου

Η απορρόφηση υποβάθρου καλύπτει μια ευρεία ζώνη απορρόφησης και έτσι η πιθανότητα επικάλυψης με το επιθυμητό μήκος κύματος του αναλύτη είναι σημαντική. Τεχνικές για τον έλεγχο της απορρόφησης υποβάθρου πρέπει να εφαρμόζονται για όλες σχεδόν της διαδικασίες ανάλυση με ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη. Αυτές οι τεχνικές περιλαμβάνουν τη μείωση της απορρόφησης του υποβάθρου μέσω της επεξεργασίας του δείγματος και τεχνικές οπτικής διόρθωσης υποβάθρου. Οι τεχνικές διόρθωσης της επίδρασης υποβάθρου περιλαμβάνουν α) χρήση πηγής συνεχούς φάσματος β) εφαρμογή του φαινομένου Zeeman γ) τροποποίηση του μήκους κύματος καθώς επίσης και δ) τη τεχνική Smith – Hieftje. Η επίδραση του υποβάθρου μπορεί επίσης να περιοριστεί με α) ελάττωση του όγκου του δείγματος β) με αύξηση της θερμοκρασίας του σταδίου θερμικής προκατεργασίας του δείγματος, στο βαθμό που επιτρέπει η θερμοκρασία ατομοποίηση του στοιχείου που πρόκειται να προσδιοριστεί [66,76].

Διόρθωση Υποβάθρου Σήματος με Πηγή Συνεχούς Φάσματος. Η συνεχής διόρθωση υποβάθρου εφαρμόζεται με τη χρήση μιας συνεχής πηγής να μετρά τη συνεισφορά του υποβάθρου στο ολικό σήμα της μέτρησης. Έπειτα ένα ηλεκτρονικό σύστημα αυτόματα αφαιρεί την ανεπιθύμητη απορρόφηση υποβάθρου, παρέχοντας ως αποτέλεσμα μια διόρθωση υποβάθρου ατομικής απορρόφησης. Τα περισσότερα συστήματα συνεχής πηγής διόρθωσης υποβάθρου μπορούν να συνδυαστούν με ατομικής απορρόφησης σήματα υποβάθρου πάνω από 2 μονάδες απορρόφησης. Ωστόσο για καλύτερα αναλυτικά αποτελέσματα θα πρέπει η απορρόφηση υποβάθρου να διατηρείται κάτω από το 0,5 – 1 μονάδες ατομικής απορρόφησης. σε υψηλότερα επίπεδα απορρόφησης υποβάθρου αυξάνεται ο θόρυβος του οργάνου και έχουμε μικρότερη αναλυτική ακρίβεια και πιστότητα [66,76].

Τεχνική τροποποίησης Μήκος κύματος και επιλογή άλλου μήκους κύματος: Καθώς ο βαθμός απορρόφησης του υποβάθρου εξαρτάται από το μήκος κύματος, μια εναλλακτική τεχνική για την ελαχιστοποίηση της απορρόφησης υποβάθρου είναι να χρησιμοποιηθεί ένα διαφορετικό μήκος κύματος απορρόφησης όπου αυτό υπάρχει και φυσικά να το επιτρέπει και η ευαισθησία. Ως γενικός κανόνας η απορρόφηση υποβάθρου είναι μεγαλύτερη σε χαμηλότερα μήκη κύματος

Μέγεθος Δείγματος. Η μεταβολή του όγκου του δείγματος συμβάλει επίσης στη μεταβολή της απορρόφησης υποβάθρου, όταν η ευαισθησία δε περιορίζεται. Μεγαλύτερος όγκος δείγματος περιέχει μεγαλύτερο αριθμό ατόμων του αναλύτη και ως εκ τούτου μπορεί να βελτιώσει τη ικανότητα ανίχνευσης χαμηλότερων συγκεντρώσεων του αναλύτη. Ωστόσο, μεγαλύτερες ποσότητες δείγματος περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες υποστρώματος. Όταν η υψηλή απορρόφηση υποβάθρου περιορίζει τη ποιότητα της ανάλυσης είναι συχνά επιθυμητό να μειωθεί το μέγεθος του δείγματος, μειώνοντας έτσι τη μάζα των συστατικών του υποστρώματος μειώνοντας έτσι αντίστοιχα και την απορρόφηση του υποβάθρου.

Τροποποίηση σταδίου ατομοποίησης. Μια άλλη διαδικασία που μπορεί να ελαχιστοποιήσει τις επιπτώσεις της απορρόφησης υποβάθρου περιλαμβάνει τη τροποποίηση του σταδίου ατομοποίησης. Για π.δ. θα μπορούσε κάποιος να χρησιμοποιήσει μια διαφορετική θερμοκρασία ατομοποίησης με σκοπό να απομακρυνθούν τα συστατικά του δείγματος που συμβάλουν στην απορρόφηση υποβάθρου πριν την ατομοποίηση του αναλύτη.

2.4. Αναλυτικές μέθοδοι ποσοτικού προσδιορισμού

Οι μετρήσεις στην ενόργανη ανάλυση είναι σχετικές και απαιτούν τη βαθμονόμηση των χρησιμοποιούμενων οργάνων. Η βαθμονόμηση των οργάνων επιτυγχάνεται με πρότυπα διαλύματα. Οι κυριότερες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η εξωτερική βαθμονόμηση πολλών σημείων, εσωτερική βαθμονόμηση ενός σημείου με προσθήκη προτύπου:

α) **Εξωτερική βαθμονόμηση πολλών σημείων-καμπύλη βαθμονόμησης.** Η καμπύλη αναφοράς είναι η παράσταση της αναλυτικής παραμέτρου (P) ως προς τη συγκέντρωση ή τη ποσότητα συστατικού των προτύπων διαλυμάτων, είτε γραφικά σε ειδικούς χάρτες (χιλιοστομετρικούς ή ημιλογαριθμικούς), είτε υπολογιστικά με τη μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων. Τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιούνται στη κατασκευή της καμπύλης αναφοράς θα πρέπει να είναι παρόμοιας σύστασης με τα διαλύματα των δειγμάτων (ιονική ισχύς, pH, παρουσία διάφορων ουσιών, ιζώδες, κ.λ.π.) στη χρήσιμη αναλυτική περιοχή και έπειτα μετρούνται οι τιμές τη αναλυτικής παραμέτρου και κατασκευάζεται η καμπύλη αναφοράς.

Η ισχύς της καμπύλης αναφοράς είναι συνήθως περιορισμένης χρονικής διάρκειας, η μέτρηση των αγνώστων δε πρέπει να καθυστερεί και μάλιστα τα πρότυπα θα πρέπει να μετριούνται ανάμεσα στα άγνωστα. Η χρήση των καμπυλών αναφοράς που κατασκευάστηκαν σε προηγούμενες ημέρες μπορεί να οδηγήσει σε λανθασμένα αναλυτικά αποτελέσματα αν δεν ελέγχεται με διαλύματα ελέγχου κάθε φορά που πρόκειται να χρησιμοποιηθεί

Ειδικό Μέρος

3. Περιοχή Μελέτης

Η περιφέρεια Θεσσαλίας έχει έκταση 14.037 Km² (50% ορεινή- ημιορεινή & 50% πεδινή) με πληθυσμό 730.730 κατοίκους, και πυκνότητα 52,06 κάτοικοι ανά τετραγωνικό χιλιόμετρο [78].

Ο Ν. Λάρισας και ο Ν. Μαγνησίας βρίσκονται στο ανατολικό τμήμα της Θεσσαλίας και Συνορεύουν βόρεια με τους νομούς Πιερίας και Κοζάνης, δυτικά με τους Νομούς Γρεβενών, Τρικάλων και Καρδίτσας, νότια με το Νομό Φθιώτιδας, ενώ βρέχεται ανατολικά από το Αιγαίο Πέλαγος.

Συγκεκριμένα, ο Ν. Λάρισας είναι ένας από τους τέσσερις νομούς της Θεσσαλίας και είναι ο δεύτερος σε έκταση νομός της χώρας. Έχει έκταση 5.381 τ.χλμ. και πραγματικό πληθυσμό 284.420 κατοίκους (απογραφή 2011). Πρωτεύουσα του νομού είναι η ομώνυμη πόλη της Λάρισας. Διοικητικά αποτελείται από πέντε επαρχίες: Αγιάς, Φαρσάλων, Ελασσόνας, Λάρισας και Τιρνάβου [79].

Ο Ν. Μαγνησίας έχει έκταση 2.636 τ.χλμ. και πληθυσμό 208.500 κατοίκους (απογραφή 2011). Πρωτεύουσα του νομού είναι η πόλη της Βόλου. Διοικητικά αποτελείται από τρεις επαρχίες: Βόλου, Αλμυρού και Σκοπέλου [79]

Η περιοχή μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί τμήμα του Θεσσαλικού Κάμπου. Συγκεκριμένα η περιοχή μελέτης αφορά σημεία δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων από τις αγροτικές περιοχές των Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα σημεία δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο -Αρμένιο-Νίκη-Κιλελερ-, Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού- Μέγα Ευύδριο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη- -Χαρά του Ν. Λάρισας και Μαγνησίας.

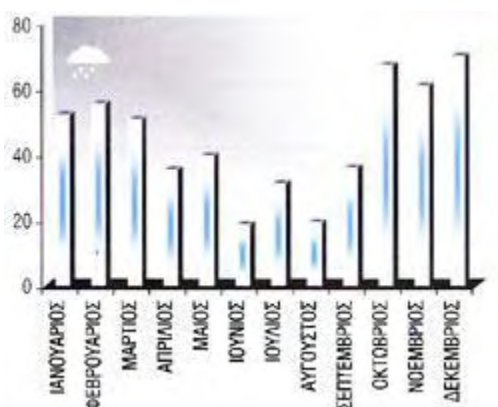
3.1. Κλιματικές συνθήκες

Το κλίμα της Θεσσαλίας αν και κατατάσσεται στο μεσογειακό, έχει χαρακτηριστικά που προσομοιάζουν με εκείνα του ηπειρωτικού κλίματος.

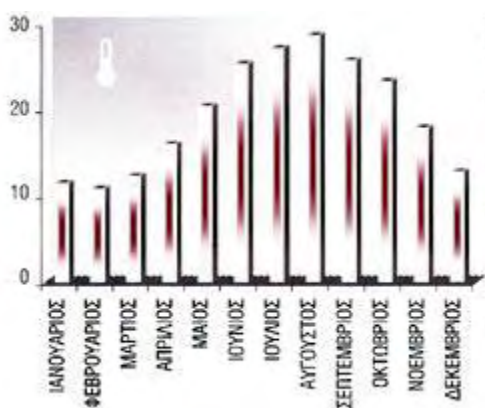
Η μέση ετήσια θερμοκρασία κυμαίνεται από 15,4 έως 15,8° C, με μέση μέγιστη να φθάνει τους 33,2° C τον Ιούλιο και τη μέση ελάχιστη τους -0,4° C τον Ιανουάριο. Οι πιο θερμοί μήνες είναι ο Ιούλιος και ο Αύγουστος ενώ οι πιο ψυχροί μήνες είναι ο Ιανουάριος ο Φεβρουάριος και ο Δεκέμβριος. Οι παγετοί είναι συχνοί και εμφανίζονται κατά τη περίοδο Νοεμβρίου-Απριλίου. Η μέση ετήσια σχετική υγρασία του αέρα κυμαίνεται από 62 έως 68%. Οι μήνες Ιούνιος και Ιούλιος έχουν τις μικρότερες τιμές, ενώ οι μήνες Δεκέμβριος και Ιανουάριος έχουν τις μεγαλύτερες τιμές. Η μέση ένταση των ανέμων δεν είναι ιδιαίτερα υψηλή και κυμαίνεται από 0 έως 1,0 m/sec [80]

Το κλίμα του νομού Λάρισας έχει βασικά τα στοιχεία του ηπειρωτικού κλίματος της πεδινής περιοχής της Θεσσαλίας, με ετήσιο θερμομετρικό εύρος άνω των 22°C. Η μέση ετήσια θερμοκρασία στις πεδινές περιοχές κυμαίνεται μεταξύ 16 και 17°C. Το καλοκαίρι είναι εξαιρετικά θερμό, με τη μέγιστη θερμοκρασία στην πόλη της Λάρισας να έχει αγγίξει τους 45°C. Οι βροχές είναι λιγότερες στο εσωτερικό πεδινό τμήμα (400-600χιλιοστά) και περισσότερες στα παράκτια τμήματα (1.000 χιλιοστά) [81, 82].

Ο νομός Μαγνησίας ανήκει στην κλιματική περιοχή της Βόρειας Ελλάδας, η οποία περιλαμβάνει το εσωτερικό της Ηπείρου, της Θεσσαλίας, της Μακεδονίας και της Θράκης. Το κλίμα της περιοχής αυτής αποτελεί μετάβαση από το Μεσογειακό προς το Ηπειρωτικό και χαρακτηρίζεται από μεγάλο ετήσιο εύρος θερμοκρασίας, περίπου 20 °C, κανονικότερη κατανομή βροχοπτώσεων και μείωση της ξηρής περιόδου σε 1-2 μήνες. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι μέση μηνιαία θερμοκρασία με μέγιστη τον μήνα Αύγουστο και ελάχιστη τιμή το μήνα Φεβρουάριο και η μέση μηνιαία υγρασία του νομού με μέγιστη τους μήνες Δεκέμβριο και Οκτώβριο και ελάχιστη τιμή τον Ιούνιο. [5].



Διάγραμμα 1. Μέση μηνιαία τιμή υγρασίας στο Ν. Μαγνησίας [5].



Διάγραμμα 2. Μέση μηνιαία τιμή θερμοκρασίας στο Ν. Μαγνησίας [5]

3.2. Υδρογεωλογική δομή περιοχή μελέτης

Η λεκάνη της Θεσσαλίας είναι μια πεδινή περιοχή της Κεντρικής Ελλάδας, με έκταση περίπου 4.520 km². Η περιοχή της Θεσσαλίας διαβρέχεται από τους ποτάμους Πηνειό με μόνιμη ροή και Τιταρήσιο με χειμαρρώδη ροή. Στις συγκεντρωμένες επιφανειακές απορροές θα πρέπει να προστεθούν και οι παραπόταμοι του Πηνειού: Πάμισος, Πορταϊκός, Πληούρης, Καλέντζης, Σοφαδίτης και Ενιπέας. Οι κύριοι υδρολιθολογικοί σχηματισμοί εντός των οποίων αναπτύσσεται η υπόγεια υδροφορία της περιοχής της Θεσσαλίας είναι οι καρστικοί σχηματισμοί, οι οποίοι αποτελούνται από αβεστόλιθους και μάρμαρα και των οποίων το πάχος εδαφοκάλυψης είναι πολύ μικρό έως ανύπαρκτο με συνέπεια οι περιοχές επιφανειακής ανάπτυξης τους είναι ιδιαίτερα επιδεικτικές σε ρύπανσης και οι οποίοι έχουν συντελεστή διαπερατότητας που κυμαίνεται από 45-65% και οι προσχωματικοί σχηματισμοί οι οποίοι αποτελούνται κυρίως από αλουβιακές αποθέσεις και πλευρικούς κώνους κορημάτων, στο εσωτερικό των σχηματισμών αυτών αναπτύσσεται η κύρια υπόγεια υδροφορία του θεσσαλικού χώρου, η οποία σήμερα εκμεταλλεύεται από μεγάλο αριθμό γεωτρήσεων, ο συντελεστή διαπερατότητας των προσχωματικών σχηματισμών είναι 3-15%. Επίσης υπάρχουν και οι σχηματισμοί «Τριτογενή κροκαλοπάγη- Ψαμίτες» από τους οποίους σχηματίζεται η μεσοθεσσαλική λοφώδη πλευρά, έχουν μικρό υπόγειο υδατικό δυναμικό σε σύγκριση με αυτό των αλουβιακών σχηματισμών και οι οποίοι χωρίζουν τη θεσσαλική λεκάνη σε δύο υπολεκάνες, τη Δυτική και την Ανατολική (Εικόνα 4) [80]. Αυτές είναι οι δύο κύριες μεμονωμένες υδρολογικές λεκάνες που περιέχουν υδροφόρους ορίζοντες με υψηλό υδατικό δυναμικό.



Εικόνα 4. Απλοποιημένος γεωλογικός χάρτης Θεσσαλίας [80].

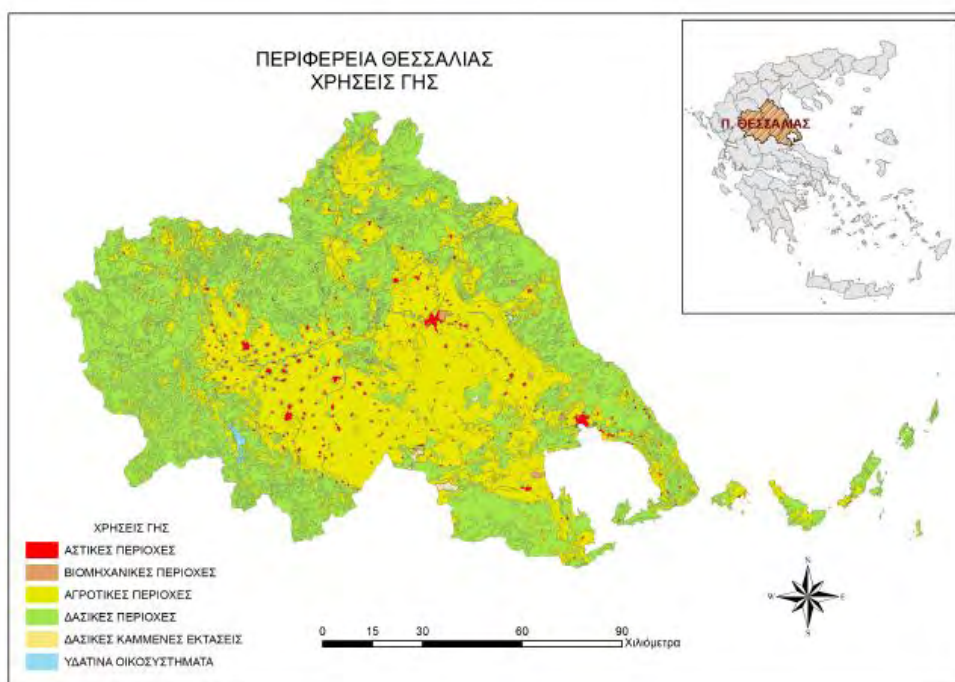
«Η περιοχή της Θεσσαλίας ανήκει σε τέσσερις γεωλογικές ζώνες (Πελαγονική, Αξιού, περιοδοπική, Σερβομακεδονική). Τα κυριότερα πετρώματα που απαντώνται

στο γεωγραφικό διαμέρισμα είναι ασβεστόλιθοι, οι δολομίτες, οι γρανίτες, οι οφιόλιθοι, οι αμφιβολίτες και οι γνευσιοί, οι οφθαλμογνευσιοί και οι σχιστόλιθοι με ενστρώσεις μαρμάρων (μεταμορφωμένα πετρώματα), καθώς και άργιλοι, αργιλοπηλοί, άμμοι, κροκαλοπάγη και κοκκινοχώματα. Από ανατολικά προς τα δυτικά του γεωγραφικού διαμερίσματος της Θεσσαλίας εμφανίζεται η γεωλογική ενότητα Όσσα, η Πελαγονική Ζώνη, η Υποπελαγονική ζώνη και η ζώνη της Πίνδου [6]. Τα κυριότερα πετρώματα που απαντώνται στη περιοχή είναι φυλλίτες, δολομίτες, γνεύσιοι, σχιστόλιθοι, αμφιβολίτες, φλύσχης, κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι και μάρμαρα» [84].

3.3. Η γεωργία στο θεσσαλικό πεδίο

Η Θεσσαλία αντιπροσωπεύει το 6.8% του πληθυσμού της χώρας και του 6,2% του Ακαθάριστου Εθνικού Προϊόντος (Α.Ε.Π.). Η συμμετοχή του πρωτογενή τομέα της Θεσσαλίας στο ΑΕΠ της χώρας ισούται με 13,7% από το οποίο το 67% προέρχεται από την περιφερειακή ενότητα της Λάρισας και το 13% από την περιφερειακή ενότητα της Μαγνησίας. [80,86]

Η χρήση της Γής στη Θεσσαλία παρουσιάζεται στο παρακάτω χάρτη (χάρτης 1) και είναι κυρίως αγροτικές και δασικές περιοχές.



Χάρτης 1. Οι χρήσεις της γής το 2011[78]

Από το σύνολο της έκτασης της Γής αρδεύονται περίπου 44,30% [78].

Ο αγροτικός τομέας είναι βασικός τροφοδότης σε μια σειρά προϊόντων και υπηρεσιών ιδιαίτερης σημασίας για τη βιομηχανία τροφίμων & ποτών, αποτελεί

κινητήριο μοχλό στη μεταποίηση και συνεισφέρει με τα προϊόντα του στο εξωτερικό εμπορικό ισοζύγιο της χώρας. Σημαντική είναι και η απασχόληση στον αγροτικό τομέα μεταξύ όλων των κλάδων οικονομικής δραστηριότητας. Το 22,9% των κατοίκων απασχολείται στη γεωργία, κτηνοτροφία, δασοκομία και αλιεία [78]

Έχει γίνει πλέον αντιληπτό απ' όλους ότι η ανάπτυξη της γεωργίας είναι μονόδρομος για την αύξηση του ΑΕΠ, για την μείωση της ανεργίας, για την τόνωση του εμπορίου που θα βοηθήσουν τη χώρα να βγει από την οικονομική κρίση [78]

Αναλυτικότερα, οι καλλιεργήσιμες εκτάσεις της Θεσσαλίας αντιπροσωπεύουν το 12,68% καλλιεργήσιμης έκτασης της χώρας από το οποίο ο νομός Λάρισας κατέχει τη μεγαλύτερο ποσοστό καλλιεργήσιμης έκτασης ,48%, και ακολουθούν η Καρδίτσα η Μαγνησία και τα Τρίκαλα με ποσοστό καλλιεργήσιμης έκτασης 22%, 18% και 12% αντίστοιχα (Διάγραμμα 3)[78].



Διάγραμμα 3. Καλλιεργήσιμη Γη ανά Περιφερειακή Ενότητα [78].

Οι κυριότερες καλλιέργειες της Θεσσαλίας είναι: Το σκληρό σιτάρι αποτελεί την πρώτη σε έκταση καλλιέργεια στη Θεσσαλία σε ποσοστό 30% και ακολουθούν το βαμβάκι, τα λοιπά σιτηρά, και οι ζωοτροφές σε ποσοστό καλλιεργήσιμης έκτασης 28%,11%, και 7% αντίστοιχα. Στην 5η θέση βρίσκεται η ελιά με (8%) εκ του οποίου το 72,95% καλλιεργείται στη Μαγνησία. Το καλαμπόκι βρίσκεται στην 6η θέση με ποσοστό 8%. και στην 7η οι ξηροί καρποί με κέλυφος σε ποσοστό 3%. Όγδοη καλλιέργεια σε έκταση είναι τα κηπευτικά (2%) στα οποία πρωτοστατεί η Μαγνησία με (51,46%), ενώ την 9η θέση καταλαμβάνουν οι αμπελώνες (1%) με το μεγαλύτερο μέρος τους να εκτίνεται στο Ν. Λάρισας (56,68%.) και Καρδίτσας (23,82%.) (Διάγραμμα 4) [86, 87].

Διάγραμμα 5. Ποσοστιαία κάλυψη καλλιεργήσιμων εκτάσεων στην Π. Θεσσαλίας



Διάγραμμα 4. Ποσοστιαία κάλυψη καλλιεργήσιμων εκτάσεων στην Περιφέρεια Θεσσαλίας [78].

Στην Θεσσαλία υπάρχουν αρκετές εκτάσεις καλυπτόμενες από εδάφη με οριακή παραγωγικότητα. Τέτοια εδάφη απαντώνται κυρίως σε περιοχές της αποξηραμένης λίμνης Κάρλας και σε διάφορες θέσεις στο νομό Λάρισας, Καρδίτσας και Τρικάλων. Για την αύξηση της παραγωγικότητας τους απαιτείται ο εμπλουτισμός τους με θρεπτικά συστατικά. Οι κυριότεροι λόγοι που συνέβαλαν στην αύξηση της κατανάλωσης αζωτούχων και φωσφορικών λιπασμάτων οφείλονται στην επέκταση των αρδευόμενων καλλιεργειών (κυρίως καλαμπόκι, βαμβάκι και οπωροκηπευτικά) σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος λιπάσματος λόγω επιδότησης [80].

3.4. Λιπάσματα

Η χημική ρύπανση του φυσικού περιβάλλοντος από τις γεωργικές καλλιέργειες είναι κυρίως μέσω της χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Η αγροτική ρύπανση στην Ελλάδα είναι αρκετά σημαντική λόγω της αυξανόμενης χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Σε ορισμένες περιοχές υπάρχουν σημαντικά προβλήματα. Ήδη με την Οδηγία 91/676/ΕΟΚ και 91/27/ΕΟΚ η χώρα μας είναι υποχρεωμένη να περιορίσει την ρύπανση από τον αγροτικό τομέα (νιτρικά) με σκοπό να προστατεύσει ευαίσθητους οικότυπους και οικοσυστήματα. Με τις οδηγίες αυτές τίθενται διάφοροι περιορισμοί σε κτηνοτροφικές δραστηριότητες, χρήσης κόπρου και αζωτούχων λιπασμάτων κλπ.[90]

Οι ανάγκες σε λιπάσματα έχουν μεταβληθεί λόγω των καλλιεργειών και ποικιλιών υψηλών αποδόσεων, της αύξησης των αρδευόμενων εκτάσεων, στην εγκατάλειψη της αμειψισποράς προς όφελος των μονοκαλλιεργειών και των επιδοτήσεων των λιπασμάτων που κράτησαν τις τιμές σε χαμηλά επίπεδα. Από μελέτες φαίνεται ότι η υπερλίπανση και τα υψηλά επίπεδα κατανάλωσης παρατηρούνται στις εντατικές

καλλιέργειες. Το Υπ. Γεωργίας χρειάζεται να επιταχύνει την εφαρμογή του Κώδικα Ορθής Γεωργικής Πρακτικής σε εναρμόνιση με την Οδηγία 91/676/ΕΟΚ για την προστασία των υδάτων από τα νιτρικά άλατα. Αλλά συγχρόνως απαιτούνται και άλλες δράσεις που θα περιορίσουν την γεωργική ρύπανση του εδάφους και των νερών.

Βάσει εκτιμήσεων της διεθνούς ένωσης Βιομηχανικών Λιπασμάτων (IFA, International Fertilizers. Association – IFA), η συνολική κατανάλωση λιπασμάτων στην Ελλάδα το 2012 ήταν 500.000 τόνοι θρεπτικών στοιχείων το 2010 650.000 τόνοι και το 2009 708.000 τόνοι. Η χρήση των Λιπασμάτων στην Ελλάδα το 2012 μειώθηκε κατά 23,08 % σε σχέση με το 2010 και κατά 29,38 % σε σχέση με το 2009 [88]

Ο Ευρωπαϊκός Σύνδεσμος Βιομηχανιών Λιπασμάτων - Fertilizers Europe, συμπέρανε σε μελέτη του ότι στην Ελλάδα η έλλειψη ρευστότητας θα οδηγήσει σε ελαφριά μείωση και ορθολογικότερη χρήση των λιπαινόμενων εκτάσεων στην επόμενη δεκαετία. [89]

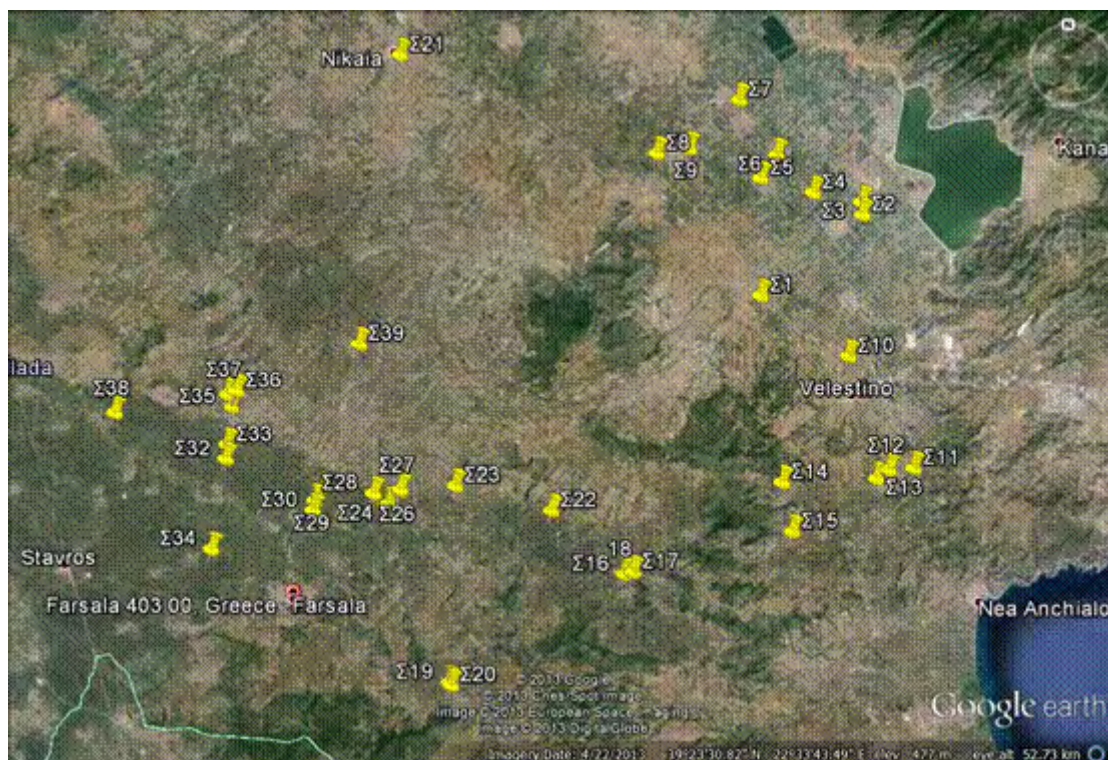
4. Μεθοδολογία

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τη συλλογή, ανάλυση των δειγμάτων, καταχώρηση και ανάλυση των αποτελεσμάτων παρουσιάζεται αναλυτικά στις παρακάτω ενότητες.

4.1. Συλλογή δειγμάτων

4.1.1. Γεωγραφική κατανομή δειγμάτων

Οι δειγματοληψίες νερού άρδευσης πραγματοποιήθηκαν σε αγροτικές περιοχές της Περιφερειακής Ενότητα Θεσσαλίας. Συγκεκριμένα επιλέχθηκαν γεωτρήσεις νερού άρδευσης από τις αγροτικές περιοχές του Ν. Λάρισας και του Ν. Μαγνησίας της περιφέρειας Θεσσαλίας λόγω των αυξημένων αγροτικών δραστηριοτήτων, και τη καλιέργια εποχικών φυτών (βαμβάκι, σιτηρά, κηπευτικά, αραβόσιτος) που χρίζουν λίπανση των εδαφών. Στο χάρτη 2 απεικονίζονται τα σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως της παρούσας μελέτης. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε σε χρονικό διάστημα 2 μηνών (Απρίλιος έως Μάιος 2012).



Χάρτης 2. Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως των επιλεγμένων αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Ο χρόνος δειγματοληψίας επιλέχτηκε η άνοιξη του 2012 διότι δεν υπάρχουν μελέτες της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων του Θεσσαλικού κάμπου από τα τοξικά χημικά Κάδμιο (Cd), Μόλυβδο (Pb), Χρώμιο (Cr) και Αρσενικό (As) την

άνοιξη σε συνδυασμό με το γεγονός ότι οι εποχικές καλλιέργειες απαιτούν λίπανση των εδαφών με τη σπορά την άνοιξη.

4.1.2. Μέθοδος δειγματοληψίας

Η μέθοδος δειγματοληψίας που ακολουθήθηκε ήταν αυτή του διαθέσιμου δείγματος κατά την οποία επιλέχθηκαν γεωτρήσεις για τη λήψη δειγμάτων υπόγειου ύδατος οι οποίες είτε λειτουργούσαν ή ο ιδιοκτήτης τους ήταν πρόθυμος να θέσει τη γεώτρηση του σε λειτουργία την ώρα της επίσκεψής μας στις περιοχές μελέτης.

Τα δείγματα νερού γεωτρήσεως για χημική ανάλυση συλλέχτηκαν σε γυάλινες φιάλες των 500ml.

Η μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο έγινε εντός 24 ωρών και τα δείγματα μεταφέρθηκαν με ισοθερμικό ψυγείο. Κάθε φιάλη είχε ετικέτα στην οποία αναγραφόταν ο αριθμός δείγματος δειγματολήπτη, το όνομα του ιδιοκτήτη της γεώτρησης, η ημερομηνία και το σημείο δειγματοληψίας.

Οι αναλύσεις των δειγμάτων για τα τοξικά ιχνοστοιχεία έγιναν με το όργανο AAnalyst 800 της εταιρείας Perkin Elmer και του Φασματομέτρο Hanna C200 για το προσδιορισμό των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως. Στη συνέχεια τα αποτελέσματα μεταφέρθηκαν στο excel για να εξαχθούν τα περιγραφικά στοιχεία και τα Σχήματα της παρούσας Διπλωματικής μελέτης.

Όσον αφορά τη δημιουργία των χαρτών, χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή Google Earth, και δημιουργήθηκε ο χάρτης 2 «Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως των επιλεγμένων αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας».

4.1.3. Δελτίο Δειγματοληψίας

Για κάθε σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως άρδευσης συμπληρώθηκε δελτίο δειγματοληψίας το οποίο συνόδευε τα δείγματα μέχρι το εργαστήριο.

(i) Δελτίο Δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως για χημική ανάλυση

Στο δελτίο αυτό καταγράφονται οι παρακάτω πληροφορίες: υπηρεσία δειγματοληψίας, ονομασία υγειονομικού ενδιαφέροντος, ονομασία αντικειμένου, τοποθεσία, στοιχεία επικοινωνίας, ημερομηνία και ώρα δειγματοληψίας, προέλευση νερού γεωτρήσεως, τρόπος μεταφοράς δείγματος, αριθμός δείγματος δειγματολήπτη, σημείο δειγματοληψίας, pH, θερμοκρασία (°C), παρατηρήσεις/συμπεράσματα, ημερομηνία και ώρα αποστολής δείγματος και ο αρμόδιος δειγματοληψίας (Παράρτημα 3).

4.2. Ανάλυση δειγμάτων

4.2.1. Αντιδραστήρια

Για την εκτέλεση του πειραματικού μέρους χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια:

- Υπερκάθαρο νερό.

- Πυκνό Νιτρικό οξύ.
- Trace Metals I-100 ppm Cr, As, Pb και 25 ppm Cd του οίκου Perkin Elmer.
- $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{MgNO}_3$ του οίκου Perkin Elmer
- $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ του οίκου Perkin Elmer
- Nitrate pillows Hanna
- Phosphate Low range Hanna
- **ΠΡΟΤΥΠΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΠΑΡΑΚΑΤΑΘΗΚΣ**
- Gfaas mixed Standard-5 ppm Cd, 100 ppm Pb, 20 ppm Cr του οίκου Perkin Elmer
- **ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ**
- Διάλυμα εργασίας 100 ppb Cr.
50ml του διαλύματος παρακαταθήκης Cr, προστέθηκαν σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη των 50ml, αραιώθηκαν με υπερκάρθαιο νερό μέχρι την χαραγή και παρασκευάστηκε το διάλυμα εργασίας των 100ppb Cr.
- Διάλυμα εργασίας 100 ppb Pb.
50ml του διαλύματος παρακαταθήκης Pb, προστέθηκαν σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη των 50ml, αραιώθηκαν με υπερκάρθαιο νερό μέχρι την χαραγή και παρασκευάστηκε το διάλυμα εργασίας των 100ppb Pb
- Διάλυμα εργασίας 100 ppb As.
50ml του διαλύματος παρακαταθήκης As, προστέθηκαν σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη των 50ml, αραιώθηκαν με υπερκάρθαιο νερό μέχρι την χαραγή και παρασκευάστηκε το διάλυμα εργασίας των 100ppb As.
- Διάλυμα εργασίας 25 ppb Cd
50ml του διαλύματος παρακαταθήκης Cd, προστέθηκαν σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη των 50ml, αραιώθηκαν με υπερκάρθαιο νερό μέχρι την χαραγή και παρασκευάστηκε το διάλυμα εργασίας των 25 ppb Cd.

Πίνακας 4. Παρασκευή Διαλυμάτων Εργασίας της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού των μετάλλων, Cd, Pb, Cr και του μεταλλοειδούς As σε δείγματα νερού γεωτρήσεως.

Στοιχείο	C προτύπου Παρακαταθήκης (ppm)	V Διαλύματος παρακαταθήκης (μl)	V τελικός Διαλύματος Εργασίας (ml)	C Διαλύματος Εργασίας (ppb)
As	100	50	50	100
Cd	25	50	50	25
Pb	100	50	50	100
Cr	100	50	50	100

➤ **ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΒΑΘΜΟΝΟΜΗΣΗΣ**

Για τη κατασκευή της καμπύλης βαθμονόμησης του οργάνου, παρασκευάζονται τα εξής διαλύματα βαθμονόμησης:

- Διαλύματα βαθμονόμησης με συγκέντρωση σε χρώμιο 5,10, και 25 ppb
- Διαλύματα βαθμονόμησης με συγκέντρωση σε μόλυβδο 5,10, 25 και 50 ppb
- Διαλύματα βαθμονόμησης με συγκέντρωση σε αρσενικό 5,10, 25 και 50 ppb
- Διαλύματα βαθμονόμησης με συγκέντρωση σε κάδμιο 2,4,8 και 10 ppb

Η Παρασκευή Διαλυμάτων Βαθμονόμησης από το αντιδραστήριο Trace Metals I, για τον προσδιορισμό των μετάλλων As, Cd, Pb, Cr, ορισμένης συγκέντρωσης, με κατάλληλες αραιώσεις, ορισμένων όγκων του αντίστοιχου για κάθε μέταλλο, Διαλύματος Εργασίας παρουσιάζονται στο Πίνακα.

Ενδεικτικά η Παρασκευή του διαλύματος βαθμονόμησης 5 ppb Cr έχει ως εξής:

0.5 ml του διαλύματος εργασίας Cr, προστέθηκαν σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη των 10ml, αραιώθηκαν με υπερκάθαρο νερό μέχρι την χαραγή και παρασκευάστηκε το διάλυμα Βαθμονόμησης των 5 ppb Cr.

Πίνακας 7.

Πίνακας 5. Παρασκευή Διαλυμάτων Βαθμονόμησης από το αντιδραστήριο Trace Metals I, για τον προσδιορισμό των μετάλλων As, Cd, Pb, Cr, ορισμένης συγκέντρωσης, με κατάλληλες αραιώσεις, ορισμένων όγκων του αντίστοιχου για κάθε μέταλλο, Διαλύματος Εργασίας.

Στοιχείο	C Διαλύματος Εργασίας (ppb)	V Διαλύματος εργασίας (ml)	V τελικός Διαλύματος βαθμονόμησης (ml)	C Διαλύματος βαθμονόμησης (ppb)
As	100	0.5	10	5
	100	1	10	10
	100	2.5	10	25
	100	5	10	50
Cd	25	0.8	10	2
	25	1.6	10	4
	25	3.2	10	8
	25	4	10	10
Pb	100	0.5	10	5
	100	1	10	10
	100	2.5	10	25
	100	5	10	50
Cr	100	0.5	10	5
	100	1	10	10
	100	2.5	10	25
	100	5	10	50

➤ Διαλύματα ελέγχου

- Διάλυμα ελέγχου GFAAS 20 ppb Cr
- Διάλυμα ελέγχου GFAAS 10 ppb Pb
- Διάλυμα ελέγχου GFAAS 10 ppb As

- Διάλυμα ελέγχου GFAAS 5 ppb Cd

Η Παρασκευή Διαλυμάτων Ελέγχου της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού των μετάλλων Cd, Pb, Cr, και του μεταλλοειδούς As, συγκεκριμένης συγκέντρωσης, με αραιώση ορισμένου όγκου Διαλύματος εργασίας παρουσιάζεται στο Πίνακα.

Ενδεικτικά η Παρασκευή του διαλύματος ελέγχου 20 ppb Cr έχει ως εξής:

10 ml του διαλύματος εργασίας Cr, προστέθηκαν σε γυάλινη ογκομετρική φιάλη των 10ml, αραιώθηκαν με υπερκάθαρο νερό μέχρι την χαραγή και παρασκευάστηκε το διάλυμα ελέγχου των 20 ppb Cr.

Πίνακας 6. Παρασκευή Διαλυμάτων Ελέγχου της αναλυτικής διαδικασίας προσδιορισμού των μετάλλων Cd, Pb, Cr, και του μεταλλοειδούς As, συγκεκριμένης συγκέντρωσης, με αραιώση ορισμένου όγκου Πρότυπου Διαλύματος Παρακαταθήκης.

<i>Στοιχείο</i>	<i>C προτύπου Διαλύματος Εργασίας (ppb)</i>	<i>V Διαλύματος εργασίας (ml)</i>	<i>V τελικός Διαλύματος ελέγχου (ml)</i>	<i>C Διαλύματος ελέγχου (ppb)</i>
<i>As</i>	100	1	10	10
<i>Cd</i>	5	10	10	5
<i>Pb</i>	100	1	10	10
<i>Cr</i>	20	10	10	20

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας ήταν αναλυτικώς καθαρά και προμηθεύτηκαν από τους οίκους Merck, Perkin Elmer και Hanna.

4.2.2. Αναλώσιμα

- Φίλτρα διήθησης 0,45 mm
- Ρύγχη
- Falcon 50 ml
- Falcon 10 ml
- Γυάλινες ογκομετρικές φιάλες των 10 και 50 ml και 100 ml Class A
- Γυάλινο σιφώνιο των 10 ml, Class A
- Γυάλινες Κυψελίδες HANNA με βιδωτό καπάκι
- φερον αέριο Αργό υψηλής καθαρότητας (99,996%).

4.2.3. Όργανα

- AAnalyst 800 με αυτόματο δειγματολήπτη της εταιρείας Perkin Elmer
- Φασματοφωτόμετρο HANNA C 200
- Πολυστοιχειακή λάμπα κοίλης καθόδου Co-Cr-Cu-Mn-Ni
- Λάμπα EDL-Pb
- Λάμπα EDL-Cd

- Λάμπα As
- Πιπέτες Gilson σταθερού όγκου των 50μL και μεταβλητού όγκου 200- 1000 μL

4.2.4. Βοηθητικές Συσκευές

- Αντλία Κενού
- Συσκευή Διήθησης Διαλυτών
- Συσκευή παραγωγής υπέρ-καθαρού νερού.
- Ισόθερμο δοχείο Ψύξης
- Παγοκυστες

4.2.5. Λοιπά βοηθητικά σκεύη

- Γυάλινα δοχεία δειγματοληψίας με πλαστικό πώμα χωρητικότητας 500 ml.

4.2.6. Μέθοδοι χημικής Ανάλυσης δειγμάτων νερού γεωτρήσεως

Στις επόμενες παραγράφους του παρόντος κεφαλαίου παρουσιάζονται αναλυτικά οι διαδικασίες ανάλυσης που εφαρμόστηκαν στα πλαίσια της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας.

4.2.7. Μεθοδολογία ανάλυσης βαρέων μετάλλων με ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη

4.2.7.1. Προετοιμασία δειγμάτων

Τα δείγματα νερού γεωτρήσεων συλλέχθηκαν σε γυάλινο δοχείο δειγματοληψίας με πλαστικό πώμα χωρητικότητας 500 ml και αρχικώς οξινίστηκαν με διάλυμα νιτρικού οξέος 0,2 % για την άρση πιθανών παρεμποδίσεων, ώστε το pH να ρυθμιστεί στο 1-2 μονάδες pH. Κατά προτίμηση τα δείγματα νερού γεωτρήσεων αναλύονταν άμεσα. Στις περιπτώσεις που απαιτούνταν αποθήκευση των δειγμάτων, αυτά συντηρούνταν σε ψυγείο στους $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ έως και 28 ημέρες (ISO 5667-3:2006).

Τα Δείγματα νερού γεωτρήσεων, με συγκέντρωση του αναλυτή πέραν από τη περιοχή γραμμικότητας της καμπύλης βαθμονόμησης αραιώθηκαν. Η αραιώση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με προσθήκη κατάλληλης ποσότητας δείγματος σε Falcon και γέμισμα με οξινισμένο νερό έως το κατάλληλο όγκο.

Τα δείγματα νερού γεωτρήσεων με εμφάνιση θολότητας ή/και αιωρούμενων στερεών δεηθήκαν αρχικά από ηθμό 0.45 μm, στη συσκευή διήθησης διαλυτών.

4.2.7.2. Προετοιμασία εξοπλισμού

4.2.7.2.1. Σκεύη

Όλα τα γυάλινα και πλαστικά δοχεία και σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν, πλύθηκαν αρχικά με νερό της βρύσης, στη συνέχεια με απιονισμένο νερό, παρέμειναν για 4 ώρες σε διάλυμα νιτρικού οξέος 0,2% και ξεπλύθηκαν με υπερ-κάθαρο νερό.

4.2.7.2.2. Προετοιμασία οργάνων

Το φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης AAnalyst 800 του οίκου Perkin Elmer, με διορθωτή υποβάθρου σήματος Zeeman, με αυτόματο δειγματολήπτη AS-71, με μονάδα ψύξης χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραματικών αναλύσεων (Εικόνα 5). Ως ατομοποιητής χρησιμοποιήθηκε πυρολυτικός εγκάρσιος φούρνος θερμαινόμενου γραφίτη του οίκου Perkin Elmer με πλατφόρμα L'von (Εικόνα 6) και ως πηγή ακρινοβολίας Μονοστοιχειακές λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια για το As, Cd και για τον Pb, και πολυστοιχειακή λυχνία κοίλης καθόδου για το Cr (Εικόνα 7).



Εικόνα 5. Φασματοφωτόμετρο Ατομικής απορρόφησης AAnalyst 800 της εταιρείας Perkin Elmer [96].



Εικόνα 6. Γραφίτης του οίκου Perkin Elmer με πλατφόρμα Λ'νον [97].



Εικόνα 7. Πολυστοιχειακή λυχνία κοίλης καθόδου.

4.2.7.2.2.1. Ρυθμίσεις οργάνου

Η τεχνική του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη αποτελεί μονοστοιχειακή αναλυτική τεχνική, για το λόγο αυτό το όργανο ρυθμίζεται διαδοχικά για την ανάλυση κάθε στοιχείου.

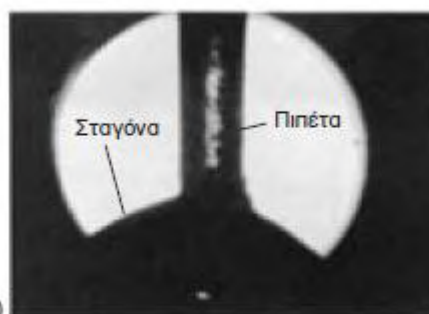
Το όργανο ατομικής απορρόφησης AAnalyst 800 τίθεται σε λειτουργία και ακολουθεί η ρύθμιση:

- Της έντασης της λυχνίας κοίλης καθόδου και των λυχνιών εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια. Οι λυχνίες κοίλης καθόδου θα πρέπει να προθερμαίνονται για μία ώρα (1h) και οι πολυστοιχειακές για 30 λεπτά (30

min) και να γίνεται έλεγχος της σταθερότητας της ενέργειας της λυχνίας πριν από την έναρξη των μετρήσεων.

- Του βραγχίονα του αυτόματου δειγματολήπτη τόσο καθ' ύψος όσο και κατά τους άξονες x και y.

Η διαδικασία πραγματοποιείται προκειμένου να εισέρχεται το στέλεχος έκχυσης κανονικά στην οπή του εισαγωγής δείγματος του φούρνου θερμαινόμενου γραφίτη και να φτάνει στο κατάλληλο ύψος ώστε να μπορεί να απορρίπτεται το σύνολο του αναρροφούντος υγρού στο εσωτερικό χωρίς απώλειες (Εικόνα 8).



Εικόνα 8. Ο σωστός τρόπος εισαγωγής του δείγματος σε φούρνο γραφίτη είναι η τοποθέτηση σταγόνας μικρού όγκου στο πυθμένα του φούρνου [72].

Ειδικότερα στη μέθοδο για το κάθε στοιχείο που αναλύεται ρυθμίζονται:

- Το μήκος κύματος της ανάλυσης
- Το slit
- Ο σχετικός θόρυβος
- Η ευαισθησία της ανάλυσης
- Ο αριθμός και η συγκέντρωση των διαλυμάτων βαθμονόμησης που θα χρησιμοποιηθούν
- Η γραμμικότητα της καμπύλης βαθμονόμησης
- Ο χημικός τροποποιητής που χρησιμοποιείται
- Η θερμοκρασία κάθε σταδίου ανάλυσης, ο χρόνος μεταβολής της και ο χρόνος διατήρησης της

Ένα ενδεικτικό πρόγραμμα θέρμανσης φούρνου γραφίτη δίνετε στο πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 7). Η παροχή του Ar ρυθμίστηκε στα 250 ml min^{-1} ενώ κατά το στάδιο ατομοποίησης η ταχύτητα του μηδενίζονταν.

Πίνακας 7. Πρόγραμμα θέρμανσης φούρνου γραφίτη για την ανάλυση του χρωμίου σε δείγματα νερού γεωτρήσεων

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Μεταβολής (s)	Χρόνος διατήρησης (s)	Ροή αερίου (ml min ⁻¹)
Προθέρμανση	110	1	30	250
Ξήρανση	130	15	30	250
Πυρόλυση	1500	10	20	250
Ατομοποίηση	2300	0	5	0
Καθαρισμός	2450	1	7	250

4.2.7.3. Διαδικασία ανάλυσης

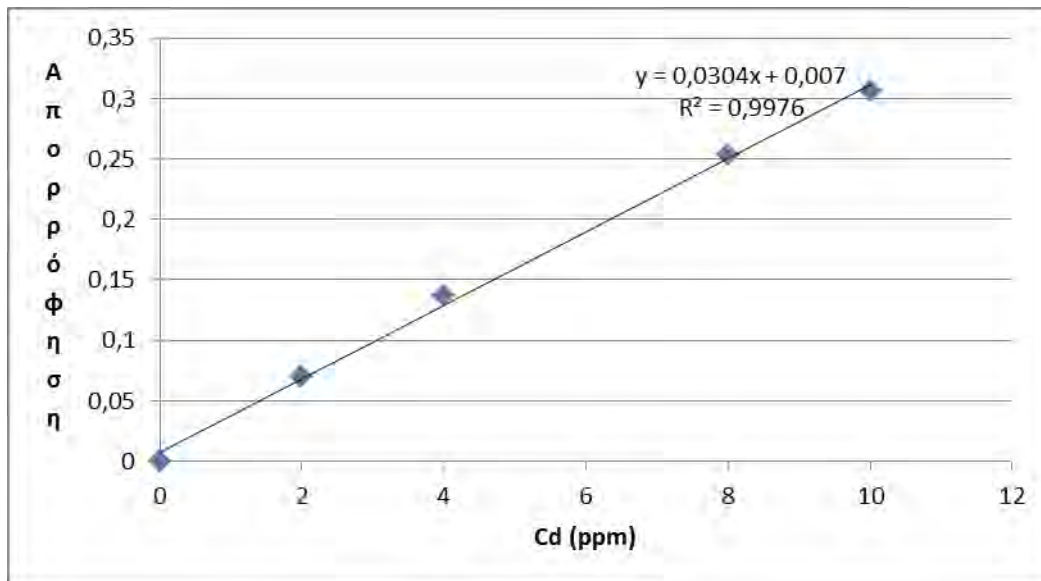
4.2.7.3.1. Έλεγχος σωστής λειτουργίας οργάνου

Κάθε φορά και πριν την έναρξη της βαθμονόμησης του οργάνου ελέγχετε η σωστή λειτουργία αυτού με τον προσδιορισμό της απορρόφησης διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης (χαρακτηριστική συγκέντρωση). Η πειραματικά προσδιοριζόμενη τιμή απορρόφησης του διαλύματος θα πρέπει να βρίσκετε εντός των ορίων που ορίζει ο κατασκευαστής του οργάνου.

4.2.7.3.2. Βαθμονόμηση οργάνου

10 μl από κάθε διάλυμα βαθμονόμησης καθώς και 5 μl από το χημικό τροποποιητή εγχύονται κάθε φορά στο φούρνο γραφίτη μέσω του αυτόματου δειγματολήπτη, και εφαρμόζοντας το πρόγραμμα θέρμανσης. Η μέτρηση της απορρόφησης κάθε διαλύματος βαθμονόμησης πραγματοποιούνται εις διπλούν. Κατασκευάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης για κάθε στοιχείο που αναλύετε με άξονα y τη μέση τιμή των διπλών μετρήσεων της απορρόφησης κάθε διαλύματος βαθμονόμησης, από τα άτομα του αναλύτη της ακτινοβολίας της πηγής και στον άξονα x τη συγκέντρωση των χρησιμοποιούμενων κάθε φορά, διαλυμάτων βαθμονόμησης.

Ενδεικτικά στην εικόνα που ακολουθεί (Εικόνα 9) παρουσιάζεται η καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου AAnalyst 800 για το προσδιορισμό του Καδμίου σε δείγματα νερού γεωτρήσεων και ο συντελεστής συσχέτισης.



Εικόνα 9. Η καμπύλη βαθμονόμησης του οργάνου AAAnalyst 800 για το προσδιορισμό του Καδμίου σε δείγματα νερού γεωτρήσεως.

4.2.7.3.3. Ανάλυση Δειγμάτων ελέγχου – Ανάλυση δείγματος νερού γεωτρήσεως

Ακολουθεί η ανάλυση του δείγματος ελέγχου. Η πειραματικά ευρισκόμενη τιμή συγκέντρωσης του δείγματος ελέγχου θα πρέπει να βρίσκεται εντός των ορίων ελέγχου.

Έτσι, 10 μl δείγματος καθώς και 5 μl από το χημικό τροποποιητή εγχύονται κάθε φορά στο φούρνο γραφίτη μέσω του αυτόματου δειγματολήπτη, και εφαρμόζονται το πρόγραμμα θέρμανσης για το συγκεκριμένο αναλύτη.

4.2.7.3.4. Υπολογισμοί

Η συγκέντρωση του αναλύτη δίδεται αυτόματα από το όργανο AAAnalyst 800

4.2.8. Μεθοδολογία ανάλυσης νιτρικών ιόντων με φασματοόμετρο HANNA C 2000

1. Μηδενισμός του οργάνου

6 ml δείγματος τοποθετούνται στη Γυάλινη κυψελίδα HANNA και το όργανο μηδενίζεται πιέζοντας το κουμπί ZERO.

2. Μέτρηση δείγματος

Στην κυψελίδα με το προς ανάλυση δείγμα ρίχνουμε τη σκόνη από ένα φακελάκι Nitrate pillows Hanna και αναδεύουμε έντονα για 10s και ήπια για τα επόμενα 50 s. Πατάμε το κουμπί timer και ακολουθεί αναμονή για 4:30 min. Με το πέρας το χρόνου πατάμε το κουμπί read και καταγράφουμε την ένδειξη του οργάνου.

3. Υπολογισμός

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων (ppm) ισούται με το γινόμενο της ένδειξης του οργάνου με το συντελεστή 4,43.

$$C_{N-NO_3} \text{ (mg/l)} = 4.43 * \text{Ένδειξη του οργάνου}$$

4.2.9. Μεθοδολογία ανάλυσης φωσφορικών ιόντων με φασματόμετρο HANNA C 2000

1. Μηδενισμός του οργάνου

10 ml δείγματος τοποθετούνται στη Γυάλινη κυψελίδα της HANNA και το όργανο μηδενίζεται πιέζοντας το κουμπί ZERO.

2. Μέτρηση δείγματος

Στην κυψελίδα με το προς ανάλυση δείγμα ρίχνουμε τη σκόνη από ένα φακελάκι Phosphate pillows Hanna και αναδεύουμε έντονα μέχρι τη διάλυση της σκόνης. Πατάμε το κουμπί timer και ακολουθεί αναμονή για 3:30 min. Με το πέρας το χρόνου πατάμε το κουμπί read και καταγράφουμε την ένδειξη του οργάνου.

3. Υπολογισμός

Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων (ppm) ως πεντοξείδιο του φωσφόρου (P_2O_5) ισούται με το γινόμενο της ένδειξης του οργάνου με το συντελεστή 0.747.

$$C_{P_2O_5} \text{ (mg/l)} = 0.747 * \text{Ένδειξη του οργάνου}$$

4.3. Ανάλυση αποτελεσμάτων

4.3.1. Καταχώρηση αποτελεσμάτων

Όλα τα στοιχεία που συλλέχτηκαν από τα Δελτία Δειγματοληψίας, και τα αποτελέσματα των ποσοτικών χημικών αναλύσεων κωδικοποιήθηκαν και καταγράφηκαν σε βάση δεδομένων του Excel.

4.3.2. Στατιστική ανάλυση

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζεται η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων για τα δείγματα νερού γεωτρήσεως που συλλέχθηκαν για το προσδιορισμό των νιτρικών ιόντων των φωσφορικών ιόντων και των τοξικών ιχνοστοιχείων αρσενικό, κάδμιο, μολυβδος και χρώμιο.

Στην περιγραφική ανάλυση παρουσιάζονται τα χημικά χαρακτηριστικά των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως και της δειγματοληψίας. Οι ποσοτικές μεταβλητές παρουσιάζονται ως η μέση τιμή, η διάμεσος, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης των χημικών αυτών παραμέτρων στο νερό γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Ο συντελεστής συσχέτισης του Spearman εφαρμόστηκε για τη διερεύνηση συσχετίσεων μεταξύ των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων και των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων.

Ένα αποτέλεσμα θεωρήθηκε στατιστικά σημαντικό όταν η τιμή του p-value ήταν μικρότερη του 0.05 και 0.001 (p-value=0.05 & 0.001).

Η στατιστική επεξεργασία των δεδομένων πραγματοποιήθηκε με το στατιστικό πακέτο SPSS 15.0.

5. Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρατίθενται τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Ο στόχος της παρούσας μελέτης είναι μελέτη της ποιότητας των υπόγειων υδάτων επιλεγμένων αγροτικών περιοχών του θεσσαλικού κάμπου ως προς τη περιεκτικότητα τους σε νιτρικά ιόντα (NO_3^-), φωσφορικά ιόντα (ως P_2O_5) και τα τοξικά ιχνοστοιχεία κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr) και το αρσενικό (As) και της πιθανής συσχέτισης της έντασης της χρήσης των λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες με τις συγκεντρώσεις των τοξικών αυτών ιχνοστοιχείων κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr) και αρσενικό (As) στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας. Ως γνωστό τα λιπάσματα που περιέχουν νιτρικά και φωσφορικά ιόντα περιέχουν και βαρέα μέταλλα και εκφράζονται επιφυλάξεις ότι τα λιπάσματα μπορούν να είναι πηγές ρύπανσης των υπόγειων υδάτων με βαρέα μέταλλα [28]. Ως ιχνηθέτες της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από τα χρησιμοποιούμενα στις αγροτικές δραστηριότητες λιπάσματα, χρησιμοποιήθηκαν τα νιτρικά και φωσφορικά ιόντα [28]. Επιπλέον μελετήθηκε η μεταβολή της συγκέντρωσης κάθε αναλυθέντα ρύπου στο υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο διενέργειας της δειγματοληψίας.

5.1. Περιγραφικά Αποτελέσματα

5.1.1. Αποτελέσματα εργαστηριακών χημικών αναλύσεων

Συνολικά συλλέχτηκαν δείγματα νερού γεωτρήσεων για χημική ανάλυση από 39 γεωτρήσεις άρδευσης του Ν. Μαγνησίας και Ν. Λάρισας. Από κάθε σημείο δειγματοληψίας συλλέχτηκε ένα δείγμα νερού γεωτρήσεως για ποσοτική χημική ανάλυση ως προς τις χημικές παραμέτρους: νιτρικά ιόντα (NO_3^-) και φωσφορικά ιόντα (με τη μορφή P_2O_5) και τα τοξικά ιχνοστοιχεία κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb), χρώμιο (Cr) και το αρσενικό (As). Τα αποτελέσματα των χημικών εργαστηριακών αναλύσεων παρατίθενται στο Πίνακα 8.

Συνολικά συλλέχτηκαν **39** δείγματα νερού γεωτρήσεως από τα οποία τα 9 ήταν από τη δειγματοληψία νερού γεωτρήσεως που διενεργήθηκε στην αγροτική περιοχή πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη στις 05/04/2012, τα 12 ήταν από δειγματοληψία νερού γεωτρήσεως που διενεργήθηκε στην αγροτική περιοχή πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Нарθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας τα οποία λήφθηκαν στις 19/04/2012, και τα 18 ήταν από δειγματοληψία νερού γεωτρήσεως που διενεργήθηκε στην αγροτική περιοχή πλησίον των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευίδριο, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά τα οποία λήφθηκαν στις 14/05/2012.

Τα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ομαδοποιήθηκαν σε τρεις ομάδες με βάση την περιοχή δειγματοληψίας και το χρόνο δειγματοληψίας. Έτσι η πρώτη ομάδα περιλαμβάνει 9 δείγματα υπόγειων υδάτων τα οποία λήφθηκαν από γεωτρήσεις των

Αγροτικών Εκτάσεων πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη, από την τα οποία λήφθηκαν στις 05/04/2012, η δεύτερη ομάδα περιλαμβάνει 12 δείγματα νερού γεωτρήσεως τα οποία λήφθηκαν από γεωτρήσεις σε Αγροτικές Εκτάσεις πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας στις 19/04/2012, και η τρίτη ομάδα περιλαμβάνει δείγματα νερού γεωτρήσεως τα οποία λήφθηκαν από γεωτρήσεις σε Αγροτικές Εκτάσεις, πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευιδρίο, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά στις 14/05/2012.

Η στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων των εργαστηριακών αναλύσεων, η εξαγωγή των περιγραφικών στατιστικών και των σχημάτων και των διαγραμμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε αρχικά για το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, και έπειτα για κάθε ομάδα δειγμάτων νερού γεωτρήσεως.

Για τη μελέτη της ποιότητα των υπόγειων υδάτων των επιλεγμένων αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τα νιτρικά (NO_3^{2-}) και φωσφορικά ιόντα (ως P_2O_5) και τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) συγκρίθηκαν τα αποτελέσματα της ποσοτικής χημικής ανάλυσης των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως, για κάθε επιμέρους αγροτική περιοχή μελέτης αλλά και για το σύνολο των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, με τα ανώτερα επιτρεπτά όρια των χημικών αυτών παραμέτρων στην Εθνική και Ευρωπαϊκή Νομοθεσία και εξάχθηκαν το ποσοστό ρύπανσης των υπόγειων υδάτων των αγροτικών αυτών περιοχών, με κάθε μια από τις εν λόγω χημικές παραμέτρους. Για τη μελέτη της εύρεσης πιθανής συσχέτισης της έντασης της χρήσης λιπασμάτων στις αγροτικές περιοχές μελέτης με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) χρησιμοποιήθηκαν ως ιχνηθέτες της έντασης της χρήσης λιπασμάτων οι συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^{2-}) και φωσφορικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα (ως P_2O_5) [28]. Σε κάθε ομάδα δειγμάτων νερού γεωτρήσεως αλλά και για το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως, μελετήθηκε η πιθανότητα συσχέτισης των ποσοτικών αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) με τα ποσοτικά αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης για τα : (i) Νιτρικά ιόντα (NO_3^-) και (ii) τα φωσφορικά ιόντα (ως P_2O_5), χρησιμοποιώντας τον συντελεστή συσχέτισης spearman

Πίνακας 8 Τα αποτελέσματα των εργαστηριακών αναλύσεων νερού γεωτρήσεων των Αγροτικών Περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Περιοχή Μελέτης	ΣΗΜΕΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	NO_3 (ppm)	P_2O_5 (ppm)	As (ppb)	Cd (ppb)	Cr (ppb)	Pb (ppb)
1 ^η *** Ημερ. Δειγμ. 05.04.20 12	Σ1-ΑΓΡΟΚΗΠΙΟ	<LOQ	0,08	6,09	2,4	<LOQ	1,66
	Σ2-ΣΤΕΦΑΝΟΒΕΙΚΙΟ 1*	4,43	0,18	58,26	1,31	1,11	5,72
	Σ3-ΣΤΕΦΑΝΟΒΕΙΚΙΟ 2*	27,91	0,38	57,77	0,38	<LOQ	0,84
	Σ4-ΣΤΕΦΑΝΟΒΕΙΚΙΟ 3*	65,12	0,44	5,69	0,52	30,29	0,84
	Σ5-ΑΡΜΕΝΙΟ 1*	22,6	0,39	3,58	1,24	58,08	0,92
	Σ6-ΑΡΜΕΝΙΟ 2*	47,84	0,51	15,5	<LOQ	26,52	2,68
	Σ7-ΝΙΚΗ	23,48	0,11	3,65	1,17	88,88	1,96

	Σ8-ΚΙΛΕΛΕΡ 1*	9,3	0,04	0,95	<LOQ	10,37	1,39
	Σ9-ΚΙΛΕΛΕΡ 2*	17,28	0,08	0,88	0,13	2,42	2,86
2 ^η *** Ημερ. Δειγμ. 19.04.20 12	Σ10-ΒΕΛΕΣΤΙΝΟ	5,32	0,07	9,45	24,48	1,48	4,97
	Σ11-ΑΕΡΙΝΟ 1*	44,3	0,19	15,3	3,48	22,12	1,94
	Σ12-ΑΕΡΙΝΟ 2*	4,43	0,04	7,87	36,37	0,65	3,19
	Σ13-ΑΕΡΙΝΟ 3*	42,53	0,14	4,58	15,43	65,56	1,42
	Σ14-ΚΟΚΚΙΝΑ	7,04	0,19	1,98	1,19	39,41	4,04
	Σ15-ΠΕΡΙΒΛΕΠΤΟ	55,38	0,2	0,74	20,36	4,59	1,55
	Σ16-ΠΑΛΑΙΟΜΥΛΟΣ 1*	33,67	0,13	1,04	6,54	2,59	2,27
	Σ17-ΠΑΛΑΙΟΜΥΛΟΣ 2*	22,59	0,25	3,52	4,62	1,52	2,07
	Σ18-ΠΑΛΑΙΟΜΥΛΟΣ 3*	44,3	0,46	1,09	17,76	5,14	3,75
	Σ19-ΝΑΡΘΑΚΙ	73,98	0,19	1,09	31,66	<LOQ**	1,53
	Σ20-ΑΜΠΕΛΙΑ	153,28	0,13	<LOQ**	40,18	1,13	5,88
Σ21-ΑΜΠΕΛΙΑ ΝΙΚΑΙΑ	46,52	0,14	1,23	35,32	3,26	1,16	
3 ^η *** Ημερ. Δειγμ. 14.05.20 12	Σ22-ΒΑΣΙΛΙΚΑ	66	0,1	0,91	7,15	1,38	0,44
	Σ23-ΔΑΣΟΛΟΦΟΣ	179,86	0,1	0,69	1,39	<LOQ**	3,03
	Σ24-ΣΙΤΟΧΩΡΟ 1*	77,08	0,07	<LOQ**	0,92	<LOQ**	1,67
	Σ25-ΣΙΤΟΧΩΡΟ 2*	27,47	0,11	<LOQ**	2,38	<LOQ**	1,67
	Σ26-ΣΙΤΟΧΩΡΟ 3*	2,22	0,37	1,11	<LOQ	<LOQ**	1,86
	Σ27-ΣΙΤΟΧΩΡΟ 4*	93,03	0,14	0,73	4,51	1,6	0,89
	Σ28-ΣΙΤΟΧΩΡΟ 5*	124,93	0,26	0,75	0	2,51	4,55
	Σ29-ΒΑΜΒΑΚΟΥ 1*	37,21	0,05	<LOQ**	3,64	10,7	4,95
	Σ30-ΒΑΜΒΑΚΟΥ 2*	108,09	0,1	<LOQ**	6,44	25,97	6,92
	Σ31-ΒΑΜΒΑΚΟΥ 3*	30,57	0,05	0,65	1,56	11,7	7,14
	Σ32-ΜΕΓΑ ΕΝΥΔΡΙ 1*	50,5	0,08	0,71	27,44	0,96	15,92
	Σ33-ΜΕΓΑ ΕΝΥΔΡΙ 2*	44,74	0,06	<LOQ	6,39	3,5	4,21
	Σ34-ΜΕΡΙΑΔΕΣ	61,58	0,08	0,98	<LOQ **	<LOQ**	1,75
	Σ35-ΚΡΗΝΗ 1*	114,29	0,16	0,81	67,16	<LOQ**	0,29
	Σ36-ΚΡΗΝΗ 2*	116,07	0,2	0,8	15,98	<LOQ**	4,76
	Σ37-ΚΡΗΝΗ 3*	38,1	0,09	<LOQ**	3,52	1,49	<LOQ **
	Σ38-ΥΠΕΡΕΙΑ	51,33	0,14	0,93	2,94	9,96	12,53
	Σ39-ΧΑΡΑ	169,23	0,13	0,66	5,47	<LOQ**	4,77

*1,2,3,4,5,6 σημαίνει διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεων σε αγροτικές περιοχές πλησίον ίδιου οικισμού

**LOQ όριο ποσοτικοποίησης το οποίο για το Αρσενικό, το χρώμιο και το μόλυβδο ισούται με 0,60 ppb, για το Κάδμιο ισούται με 0,10 ppb, και για τα Νιτρικά Ιόντα ισούται με 2,04 ppb,

*** **1^η Περιοχή Μελέτης:** Υπόγεια ύδατα στις Αγροτικών Εκτάσεων πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελερ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας & του Ν. Λάρισας **2^η Περιοχή Μελέτης** Υπόγεια ύδατα των Αγροτικών Εκτάσεων πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περιβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας & του Ν. Λάρισας, **3^η Περιοχή Μελέτης:** Υπόγεια ύδατα των Αγροτικών Εκτάσεων πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευιδρίο, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά. του Ν. Λάρισας.

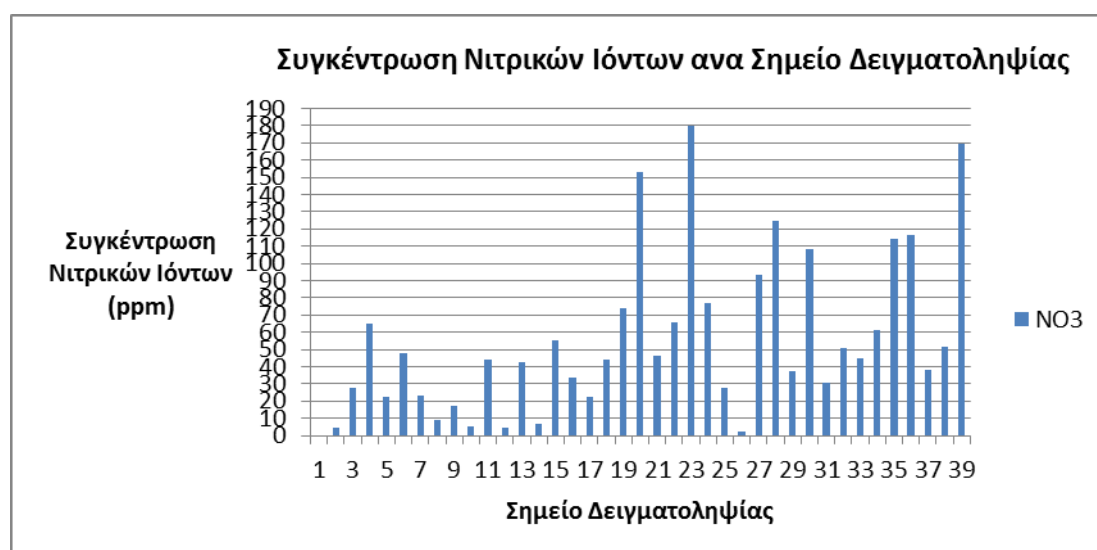
5.1.1.1. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωσή τους σε Νιτρικά ιόντα

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στο νερό γεωτρήσεων από αγροτικές περιοχές αποτελεί σύμφωνα με πολλές μελέτες, δείκτη της ρύπανσης αυτού από λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στις αγροτικές δραστηριότητες [28].

Έτσι, ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεων του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εύρεση και την εκτίμηση του ποσοστού ρύπανσης των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας από τα χρησιμοποιημένα στις αγροτικές δραστηριότητες, λιπάσματα.

5.1.2. Οι Συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^-) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως από τα σημεία δειγματοληψίας, της παρούσας μελέτης (Σ1-39) των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας κυμάνθηκε από <2,04 έως 179, 86 ppm (Διάμεσος: 44.3 ppm, Διακύμανση: 2152.414 ppm²) (Σχήμα 15). Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων ήταν 179.86 ppm στο σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ23 και η ελάχιστη τιμή <2.04 ppm στο σημείο δειγματοληψία νερού γεωτρήσεως Σ1. Τα επίπεδα νιτρικών ιόντων που μετρήθηκαν στα σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ4-15-19-20-22-23-24-27-28-30-32-34-35-36-28-39 ήταν σημαντικά αυξημένα και πάνω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο της Ευρωπαϊκής οδηγίας 2006/118/EK για τη προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση [2 και της Υ.Α. οικ. 1811/2011 - Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του άρθρου 3 της υπ αριθμ 39626/2208/E130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (2075/B) στα υπόγεια Ύδατα της Ελλάδας[4].



Σχήμα 13. Οι συγκεντρώσεις των Νιτρικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

5.1.3. Οι Συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^-) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων από τα σημεία δειγματοληψίας, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας (Σ1-9) παρουσίασε σημαντική διακυμάνση ανά σημείο δειγματοληψίας (διακύμανση 431.006 ppm²) (Σχήμα 16). Η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων ήταν 65.12 ppm στο σημείο δειγματοληψίας Σ4 και η ελάχιστη τιμή <2.04 ppm στο σημείο δειγματοληψίας Σ1. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των συγκεκριμένων αγροτικών περιοχών μελέτης ήταν 24.22 ppm και η διάμεσος τιμή 22.60 ppm. Συγκεκριμένα, τα επίπεδα νιτρικών ιόντων που μετρήθηκαν στο σημείο δειγματοληψίας Σ4 ήταν πάνω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο της Ευρωπαϊκής οδηγίας 2006/118/EK για τη προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση [2], και της Υ.Α. οικ. 1811/2011 - Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του άρθρου 3 της υπ αριθμ 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (2075/Β) στα υπόγεια Ύδατα της Ελλάδας[4].



Σχήμα 14. Οι Συγκέντρωσεις των Νιτρικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, των αγροτικών περιοχών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

5.1.4. Οι Συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^-) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων που προσδιορίστηκε στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως από τα σημεία δειγματοληψίας, της παρούσας μελέτης (Σ10-21) κυμάνθηκε από 4.43 ppm στο σημείο δειγματοληψίας Σ12 έως 153.28 ppm στο σημείο δειγματοληψίας Σ20 και παρουσιάζει σημαντική διακύμανση ανάμεσα στα σημεία δειγματοληψίας (Μέση: τιμή 44.445 ppm, Διάμεσος: 43.415 ppm, Διακύμανση: 1633.62 ppm²) (Σχήμα 17). Συγκεκριμένα, τα επίπεδα νιτρικών ιόντων που μετρήθηκαν στο σημείο δειγματοληψίας Σ15, Σ19, Σ20 ήταν πάνω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο, 50 ppm, της Ευρωπαϊκής οδηγίας 2006/118/EK για τη προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση [2], και της Υ.Α. οικ. 1811/2011 - Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του άρθρου 3 της υπ αριθμ 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (2075/Β) στα υπόγεια Ύδατα της Ελλάδας[4].



Σχήμα 15. Οι Συγκέντρωσεις των Νιτρικών Ιόντων του Νερού Γεωτρήσεως στα Σημεία Δειγματοληψίας των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεπτινό-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

2.1.3.1. Οι Συγκεντρώσεις των νιτρικών (NO_3^-) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας.

Η συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας (Σ22-39) παρουσίασε σημαντική διακύμανση ανά σημείο δειγματοληψίας (Διακύμανση: 2445.90 ppm²) (Σχήμα 18). Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων ήταν 179.86 ppm στο σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ23 και η ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης νιτρικών

ιόντων 2.22 ppm στο σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ26. Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των συγκεκριμένων αγροτικών περιοχών μελέτης ήταν 77.35 ppm και η διάμεσος τιμή 63.79 ppm. Συγκεκριμένα, τα επίπεδα νιτρικών ιόντων που μετρήθηκαν στα σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ22, Σ23, Σ24, Σ27,Σ28, Σ30, Σ32, Σ34, Σ35,Σ36,Σ38 και Σ39 ήταν πάνω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, της Ευρωπαϊκής οδηγίας 2006/118/EK για τη προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση [2], και της Υ.Α. οικ. 1811/2011 - Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του άρθρου 3 της υπ αριθμ 39626/2208/E130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (2075/B) στα υπόγεια Ύδατα της Ελλάδας[4].

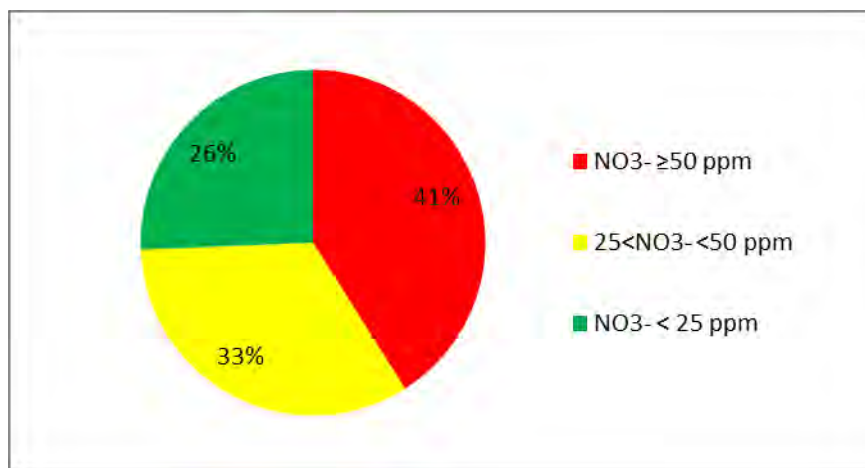


Σχήμα 16. Η Συγκέντρωση των Νιτρικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχορο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας

5.1.5. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωσή τους σε νιτρικά ιόντα με βάση τη σχετική νομοθεσία.

Με στόχο την εύρεση του ποσοστού της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας από νιτρικά ιόντα, πραγματοποιήθηκε η διάκριση των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειου ύδατος ως προς τη τιμή της συγκέντρωσής τους σε νιτρικά ιόντα και η ταξινόμησή τους στις εξής κατηγορίες: ελάχιστα (0-25ppm), μέτρια (25-50 ppm) και έντονα ρυπασμένα από νιτρικά ιόντα (> 50 ppm) δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης. Οι κατηγορίες ταξινόμησης των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως οριοθετήθηκαν με βάση τα 50 ppm τα οποία αποτελούν το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα βάση της Ευρωπαϊκής οδηγίας 2006/118/EK για τη προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση [2], και της Υ.Α. οικ. 1811/2011 - Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του άρθρου 3 της υπ αριθμ 39626/2208/E130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (2075/B) [4]. Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των επιλεγμένων αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

σε ομάδες ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα, με βάση το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4]

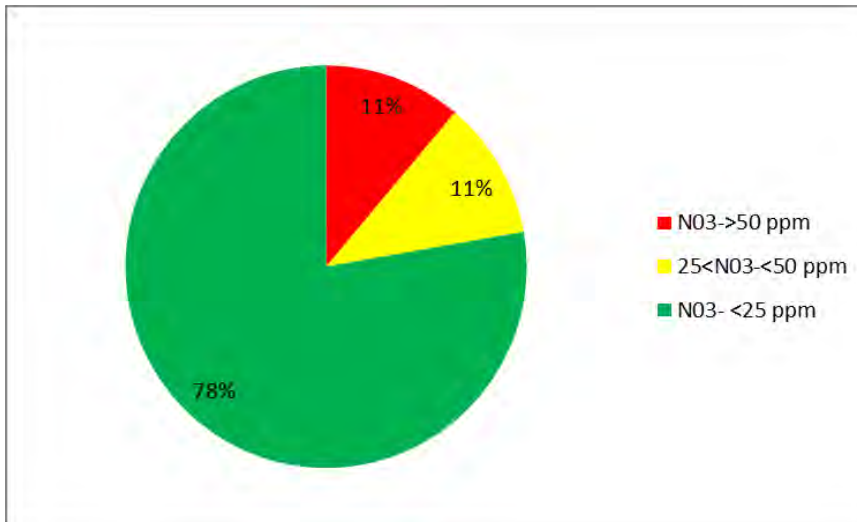


Διάγραμμα 5. Κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των επιλεγμένων αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε ομάδες ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα, με βάση το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4].

Από τη παραπάνω κατηγοριοποίηση των δειγμάτων προκύπτει ότι το 41 % των ληφθέντων δειγμάτων του νερού γεωτρήσεων από τις αγροτικές περιοχές Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας εμφάνισε συγκέντρωση νιτρικών ιόντων πάνω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 50 ppm, της ευρωπαϊκής ένωσης [2] και της Ελλάδας [4] για τη συγκέντρωση σε νιτρικά ιόντα των υπόγειων υδάτων., το 33% % των ληφθέντων δειγμάτων του νερού γεωτρήσεων από τις αγροτικές περιοχές του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας εμφάνισε συγκέντρωση νιτρικών ιόντων μεταξύ 25-50 ppm, ενώ το 26% των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως περιείχε νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση μικρότερη από 25 ppm.

Παρατηρείται λοιπόν πως από τα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, το μεγαλύτερο ποσοστό (41%) υπερέβαινε το το ανώτερο επιτρεπτό όριο, 50 ppm, συγκέντρωσης νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης.

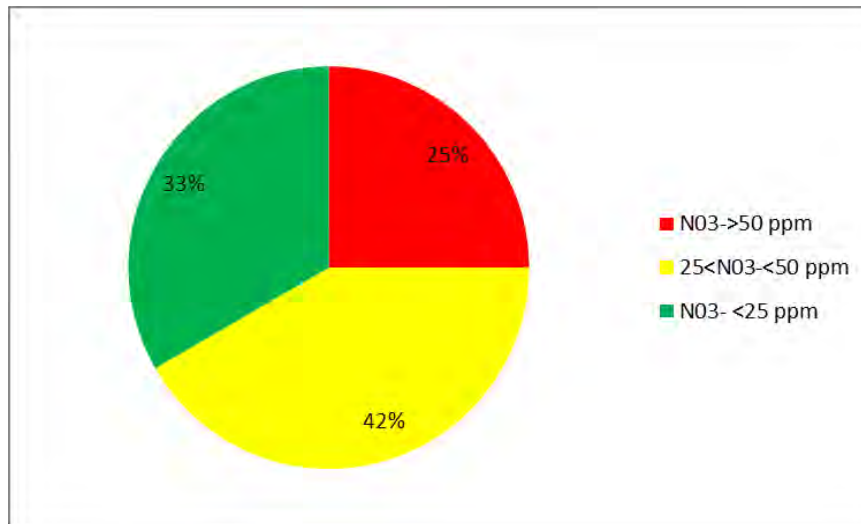
2.1.2. 1. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα με βάση τη σχετική νομοθεσία.



Διάγραμμα 6. Κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών εκτάσεων πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε ομάδες ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα, με βάση το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4].

Το 78% των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως περιείχε νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση κάτω από τα 25 ppm, το 11% των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως περιείχε νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση μεταξύ 25-50 ppm ενώ το 11% των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας μετρήθηκε πάνω από το νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, 50 ppm [2,4].

2.1.2. 2. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα με βάση τη σχετική νομοθεσία.

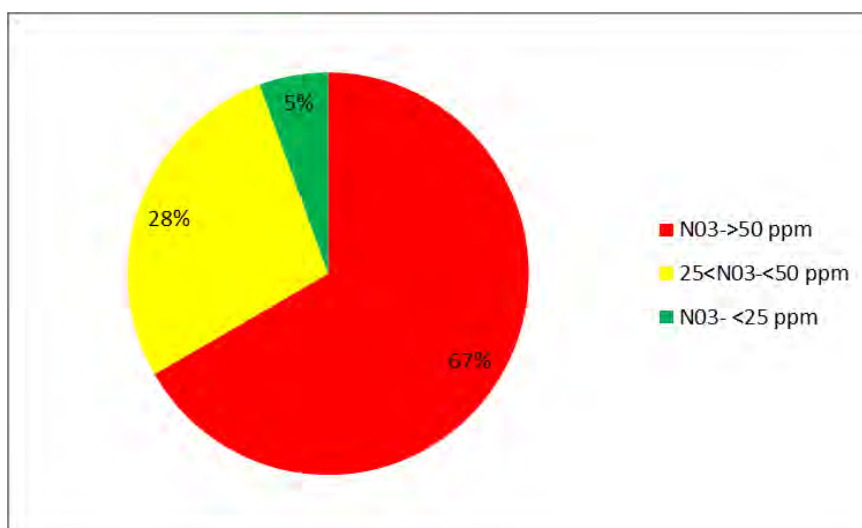


Διάγραμμα 7. Κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε ομάδες ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα με βάση το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4].

Από τα 12 ληφθέντα δείγματα νερού άρδευσης, το 33% περιείχε νιτρικά ιόντα σε συγκεντρώσεις κάτω από 25 ppm, το 42% περιείχε νιτρικά ιόντα σε συγκεντρώσεις κάτω μεταξύ 25 και 50 ppm ενώ 25% των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων περιέχουν νιτρικά ιόντα πάνω από το νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο, 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4].

2.1.2. 3. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα με βάση τη σχετική νομοθεσία.

Το 67 % των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων στις αγροτικές εκτάσεις πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας, μετρήθηκε πάνω από το νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4]. Το 25 % των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως περιείχε νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση μεταξύ 25 και 50 ppm, ενώ μόλις το 5% αυτών περιείχε νιτρικά ιόντα κάτω από 25 ppm (Διάγραμμα 4).



Διάγραμμα 4. Κατανομή των δειγμάτων υπόγειων υδάτων στις αγροτικές εκτάσεις πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας σε ομάδες ως προς συγκέντρωσης τους σε νιτρικά ιόντα με βάση το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppm, για τη συγκέντρωση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης, [2,4]. Διάγραμμα 8

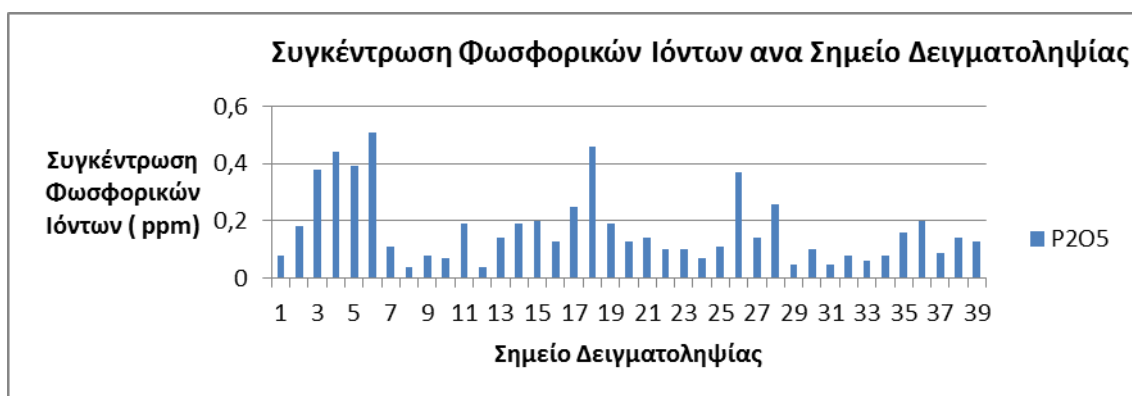
2.2. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωσή τους σε Φωσφορικά Ιόντα με βάση τη σχετική νομοθεσία.

Η συγκέντρωση των Φωσφορικών ιόντων σε νερό γεωτρήσεων σε αγροτικές περιοχές αποτελεί σύμφωνα με πολλές μελέτες, δείκτη της ρύπανσης αυτού από λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στις αγροτικές δραστηριότητες [28].

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των Φωσφορικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεων του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εκτίμηση της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων από φωσφορικά ιόντα στις αγροτικές περιοχές μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και κατ' επέκταση στην εκτίμηση της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης από τα λιπάσματα που χρησιμοποιούνται στις αγροτικές δραστηριότητες. Η ευρωπαϊκή ένωση και η Ελλάδα δεν έχουν καθορίσει ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στα Υπόγεια Ύδατα της Επικράτειάς τους, για το λόγο αυτό ως ανώτερο όριο συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στο υπόγεια ύδατα, χρησιμοποιήθηκε το ανώτερο όριο συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων με τη μορφή πεντοξειδίου του φωσφόρου, P_2O_5 , 5 ppm, όπως καθορίζεται από την ΚΥΑ Υ2/2600/01, ΦΕΚ 892/11-7-2001 για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης [5].

2.2.1. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων (ως P_2O_5) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Η συγκέντρωση των φωσφορικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα υπόγειου ύδατος από κάθε σημείο δειγματοληψίας της παρούσας μελέτης των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, δεν υφίσταται σημαντική διακύμανση (Διακύμανση: 0.015 ppm^2) από σημείο δειγματοληψίας σε σημείο δειγματοληψίας. Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων στα δείγματα υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν 0.17 ppm και η διάμεσος τιμή ήταν 0.13 ppm . Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων ως πεντοξείδιο του φωσφόρου ήταν 0.51 ppm στο σημείο δειγματοληψίας Σ6 και η ελάχιστη τιμή ήταν τα 0.04 ppm στα σημεία δειγματοληψίας Σ8 και Σ12. Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 19) απεικονίζεται η μετρηθείσα συγκέντρωση των φωσφορικών Ιόντων στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως από κάθε σημείο δειγματοληψίας των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και Ν. Λάρισας.



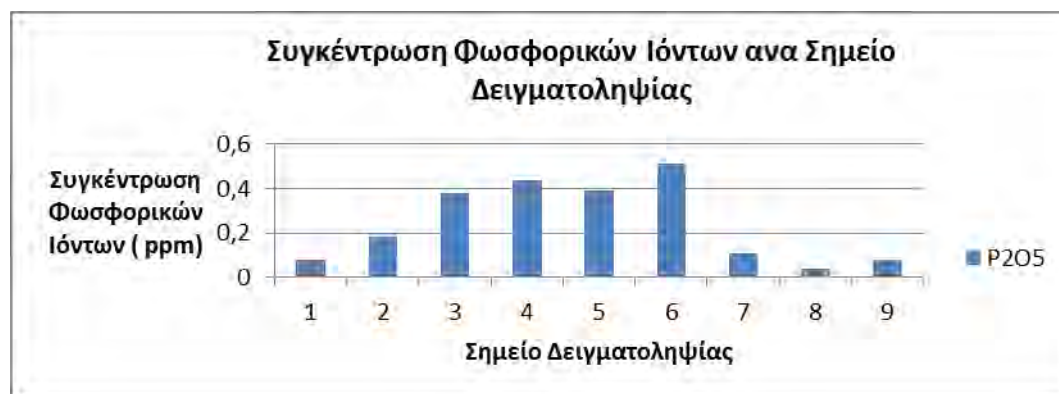
Σχήμα 17. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων εκφρασμένες ως πεντοξείδιο του φωσφόρου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας δεν υπερέβαιναν το ανώτερο επιτρεπτό όριο, $5 \text{ ppm } P_2O_5$, της ΚΥΑ Υ2/2600/01 για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης [5].

2.2.1.1. Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων (ως P_2O_5) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων από κάθε σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως της παρούσας μελέτης, δεν υφίσταται σε σημαντική διακύμανση (Διακύμανση: 0.03 ppm^2) από σημείο δειγματοληψίας σε σημείο δειγματοληψίας. Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5) στα δείγματα υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν 0.25 ppm και η διάμεσος τιμή ήταν 0.18 ppm . Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5) ήταν

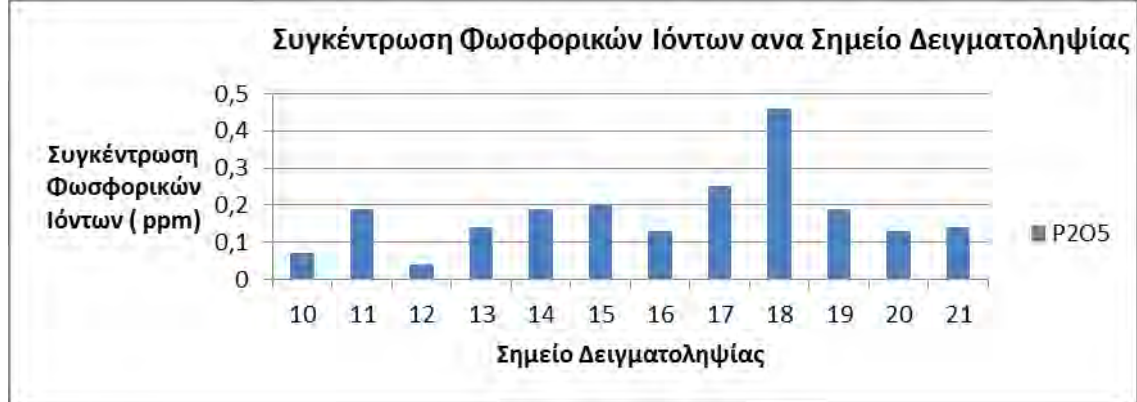
0.51 ppm στο σημείο δειγματοληψίας Σ6 και η ελάχιστη τιμή ήταν τα 0.04 ppm στα σημεία δειγματοληψίας Σ8. Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 20) απεικονίζεται η μετρηθείσα συγκέντρωση των φωσφορικών Ιόντων (ως P_2O_5) στα ληφθέντα δείγματα από τα σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως των αγροτικών εκτάσεων πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.



Σχήμα 18. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, στις αγροτικές εκτάσεις πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

2.2.1.2. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων (ως P_2O_5) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων από κάθε σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας δεν υφίσταται σε σημαντική διακύμανση (Διακύμανση: $0.01 \text{ mg}^2/\text{l}^2$) από σημείο δειγματοληψίας σε σημείο δειγματοληψίας. Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5) στα δείγματα υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν 0.18ppm και η διάμεσος τιμή ήταν 0.165 ppm. Η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων ως πεντοξείδιο του φωσφόρου ήταν 0.46 ppm στο σημείο δειγματοληψίας Σ18 και η ελάχιστη τιμή ήταν τα 0.04 ppm στο σημείο δειγματοληψίας Σ12. Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 21) απεικονίζεται η συγκέντρωση των φωσφορικών Ιόντων (ως P_2O_5) σε κάθε σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.



Σχήμα 19. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

2.2.1.3. *Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων (ως P_{205}) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας.*

Οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων από κάθε σημείο δειγματοληψίας των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησιον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας κυμάνθηκε από 0.05 ppm στα σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ29, Σ31 έως 0.37 ppm στο σημείο δειγματοληψίας Σ26 (Διακύμανση: 0.01 ppm²). Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων στα δείγματα υπόγειου και η διάμεσος τιμή ήταν 0.10 ppm. Στο σχήμα που ακολουθεί (Σχήμα 22) απεικονίζεται η μετρηθείσα συγκέντρωση των Φωσφορικών Ιόντων στα ληφθέντα δείγματα από κάθε σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας.



Σχήμα 20. Οι Συγκεντρώσεις των Φωσφορικών Ιόντων στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας

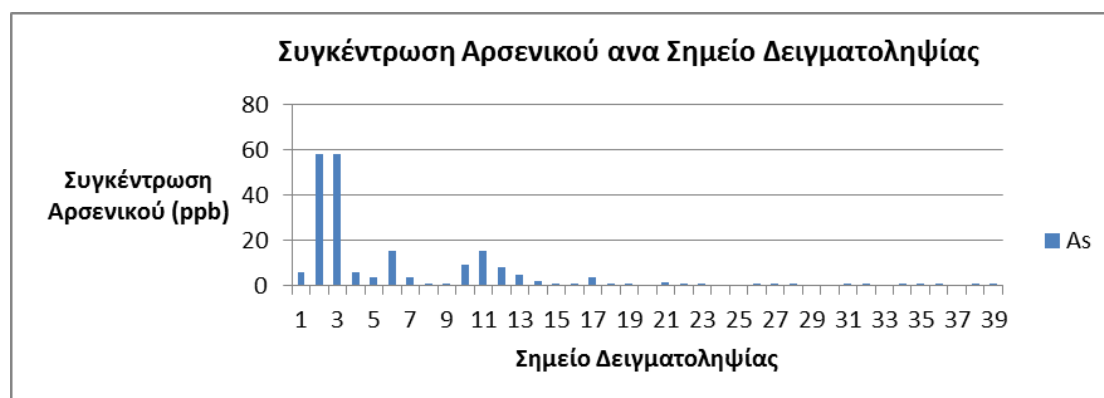
Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεων από τις αγροτικές περιοχές του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας εμφάνισαν συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων ως πεντοξείδιο του φωσφόρου, κάτω από το νομοθετικά θεσπισμένο ανώτερο επιτρεπτό όριο για τα φωσφορικά ιόντα (ως P_{205}) των 5 ppm σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/11-7-2001, για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης [5].

2.3. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωσή τους σε αρσενικό

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του τοξικού ιχνοστοιχείου αρσενικού στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεων του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας πραγματοποιήθηκε με σκοπό την μελέτη της ποιότητας των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το αρσενικό και της πιθανής συσχέτισης του με τις συγκεντρώσεις των νιτρικών και των φωσφορικών ιόντων και κατ' επέκταση με τη χρήση Λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες.

2.3.1. Οι Συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Τα εργαστηριακά αποτελέσματα των μετρήσεων των συγκεντρώσεων του τοξικού ιχνοστοιχείου Αρσενικού στο υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα (Σχήμα 23). Η διακύμανση των συγκεντρώσεων του αρσενικού στο υπόγειο νερό της περιοχής μελέτης ισούται με 167.17 ppb^2 . Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του Αρσενικού ήταν 5.44 ppb , και η διάμεσος τιμή 0.95 ppb . Η μέγιστη μετρηθείσα τιμή της συγκέντρωσης του Αρσενικού ήταν 58.26 ppb στο σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ2 και η ελάχιστη τιμή της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης ήταν $<0.6 \text{ ppb}$ στα σημεία δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων Σ20, Σ24, Σ25, Σ29, Σ30, Σ33 και Σ37.



Σχήμα 21. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου Αρσενικού στα Σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Παρατηρείται ότι τα δείγματα νερού γεωτρήσεως των σημείων δειγματοληψίας Σ2 και Σ3 παρουσιάζουν συγκέντρωση αρσενικού πολύ υψηλότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα νερού γεωτρήσεως, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι τα σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ2 και Σ3 αποτελούν γειτονικές γεωτρήσεις άρδευσης σε μικρή απόσταση μεταξύ τους και ότι χρησιμοποιούνταν την εποχή της δειγματοληψίας για την άρδευση αραβοσίτου και βαμβακιού αντίστοιχα. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι ο ιδιοκτήτης της γεώτρησης Σ3 είναι επίσης ιδιοκτήτης της γεώτρησης Σ4 και ότι η γεώτρηση Σ3 χρησιμοποιούνταν για την άρδευση καλλιέργειας βαμβακιού ίδιας εποχής σποράς με τη καλλιέργεια βαμβακιού που αρδευόταν από την γεώτρηση Σ4.

2.3.1.1. Οι Συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Τα αποτελέσματα της ποσοτικής χημικής ανάλυσης της συγκέντρωσης του τοξικού ιχνοστοιχείου Αρσενικού σε κάθε σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας κυμάνθηκε από 0.88 ppb στα σημεία δειγματοληψία νερού γεωτρήσεως Σ9 έως 58.26 ppb στο σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ2 (Μέση τιμή: 5.69 ppb, Διάμεσος: 16.93 , Διακύμανση 498,.83 ppb²) Τα επίπεδα αρσενικού που μετρήθηκαν στα σημεία δειγματοληψίας Σ2,Σ3 και Σ4 ήταν πάνω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, για τη συγκέντρωση του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4] (Σχήμα 10).



Σχήμα 22. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου αρσενικού στα σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας Παρατηρείται ότι τα δείγματα νερού γεωτρήσεως των σημείων δειγματοληψίας Σ2 και Σ3 παρουσιάζουν συγκέντρωση αρσενικού πολύ υψηλότερη σε σχέση με τα υπόλοιπα δείγματα νερού γεωτρήσεως, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι τα σημεία δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ2 και Σ3 αποτελούν γειτονικές γεωτρήσεις άρδευσης σε μικρή απόσταση μεταξύ τους και ότι χρησιμοποιούνταν την εποχή της δειγματοληψίας για την άρδευση αραβοσίτου και βαμβακιού αντίστοιχα. Επίσης αξίζει να σημειωθεί ότι ο ιδιοκτήτης της γεώτρησης Σ3 είναι επίσης ιδιοκτήτης της γεώτρησης Σ4 και ότι η γεώτρηση Σ3 χρησιμοποιούνταν για την άρδευση καλλιέργειας βαμβακιού ίδιας εποχής σποράς με τη καλλιέργεια βαμβακιού που αρδευόταν από την γεώτρηση Σ4. Συνεπώς οι τιμές της συγκέντρωσης του αρσενικού στα σημεία δειγματοληψίας Σ2 και Σ3 υποδηλώνουν σημειακή πηγή του αρσενικού στο νερό των γεωτρήσεων Σ2 και Σ3 όπως είναι η γεωλογία της περιοχής και όχι σε διάχυτες πηγές του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών όπως είναι τα χρησιμοποιούμενα λιπάσματα στις αγροτικές δραστηριότητες..

2.3.1.2. Οι Συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Τα αποτελέσματα των ποσοτικών χημικών μετρήσεων της συγκέντρωσης του τοξικού ιχνοστοιχείου αρσενικού σε κάθε σημείο δειγματοληψίας των Υπόγειων Υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα 25. Η διακύμανση των Συγκεντρώσεων του αρσενικού στα Υπόγεια Ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ισούται με $s^2=21.34$ ppb². Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του Αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των συγκεκριμένων αγροτικών περιοχών μελέτης ήταν 4.02 ppb, και η διάμεσος τιμή 1.605 ppb. Η μέγιστη μετρηθείσα τιμή της συγκέντρωσης του Αρσενικού ήταν 15.3 ppb στο σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ11 και η ελάχιστη τιμή της συγκέντρωσης του αρσενικού ήταν 0 ppb στο σημείο δειγματοληψίας υπόγειου νερού Σ20. Η συγκέντρωση του αρσενικού στο σημείο δειγματοληψίας Υπόγειου Ύδατος, Σ11 ήταν πάνω από το νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο των 10ppb, της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].



Σχήμα 23. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου Αρσενικού στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

2.3.1. Οι Συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συγκέντρωσης του τοξικού ιχνοστοιχείου αρσενικού και η σύγκριση των συγκεντρώσεων του, σε κάθε σημείο δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας παρουσιάζονται στο παρακάτω Σχήμα 26. Η διακύμανση των αποτελεσμάτων ήταν

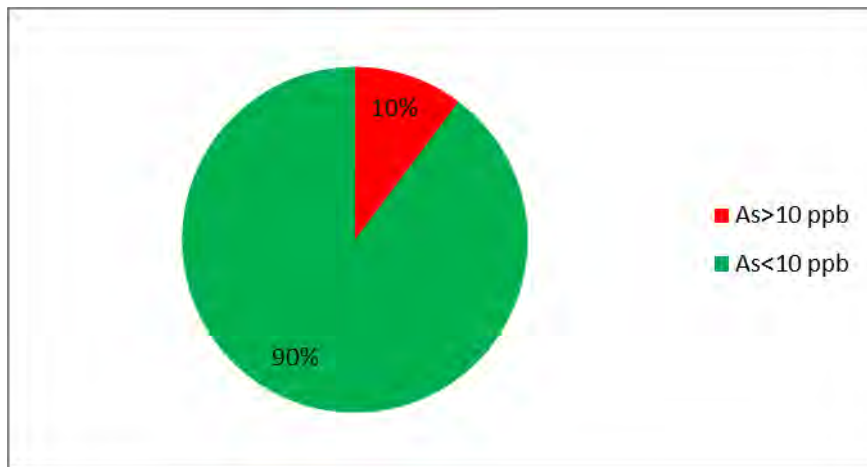
0.075 ppb². Η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του Αρσενικού στις αγροτικές περιοχές μελέτης Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας περιοχή μελέτης ήταν 0.64 ppb, η διάμεσος τιμή 0.7 ppb, η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του Αρσενικού ήταν 1.11 ppb στο σημείο δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως Σ26 και η ελάχιστη τιμή της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα των συγκεκριμένων αγροτικών περιοχών μελέτης ήταν < 0.6 ppb στα σημεία δειγματοληψίας υπόγειου νερού Σ24, Σ25, Σ29, Σ30, Σ33 και Σ37. Σε κανένα σημείο δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων, η συγκέντρωση του αρσενικού δεν ήταν πάνω από το νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο των 10 ppb, της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].



Σχήμα 24. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου αρσενικού ανα Σημείο δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας

2.3.3. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε Αρσενικό με βάση τη σχετική νομοθεσία.

Με στόχο την εύρεση του ποσοστού ρύπανσης των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας από αρσενικό, τα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ομαδοποιήθηκαν με βάση τη μετρηθείσα συγκέντρωσή τους σε αρσενικό ως προς το νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4], στις εξής κατηγορίες: α) δείγματα υπόγειων υδάτων με συγκέντρωση αρσενικού κάτω από το ισχύον νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο παρουσίας του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα (As<10 ppb), β) δείγματα υπόγειων υδάτων με συγκέντρωση αρσενικού πάνω από το ισχύον νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο παρουσίας του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα (As>10 ppb). Η κατανομή των συγκεντρώσεων του αρσενικού στα ληφθέντα δείγματα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης απεικονίζεται στο Διάγραμμα 9.

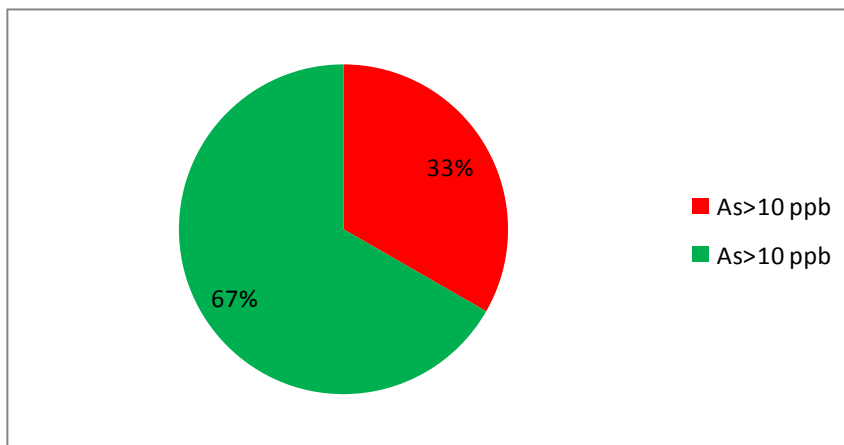


Διάγραμμα 9. Η Κατανομή των συγκεντρώσεων του αρσενικού σε δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε κατηγορίες, με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

Το 10 % των δειγμάτων νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας μετρήθηκε πάνω από το νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο, 10 ppb της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4] ενώ το 90% των δειγμάτων νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε αρσενικό σε συγκέντρωση μικρότερη από τα 10 ppb.

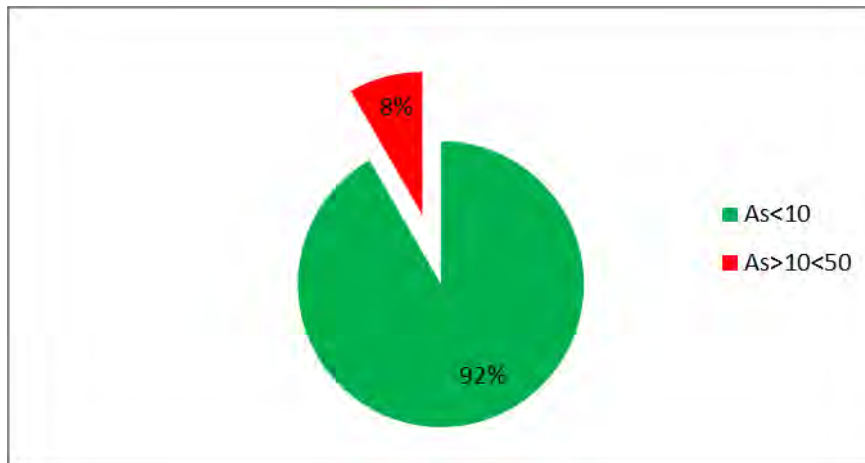
2.3.3.1. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε αρσενικό με βάση τη σχετική νομοθεσία.

Το 67% των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως που λήφθηκαν από τις αγροτικές περιοχές πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε αρσενικό σε συγκέντρωση κάτω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 10 ppb για τα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και γενικότερα της Ευρώπης [4] ενώ το 33 % των δειγμάτων νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών του Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας μετρήθηκε πάνω από το νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο, 10 ppb της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας και της Ευρώπης [4](Διάγραμμα 10).



Διάγραμμα 10. Κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ανάλογα με τη συγκέντρωση τους σε αρσενικό σε ομάδες με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

2.3.3.2. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε αρσενικό με βάση τη σχετική νομοθεσία.



Διάγραμμα 11. Κατανομή των δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε ομάδες ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους σε αρσενικό με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

Το 8 % των δειγμάτων νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας μετρήθηκε πάνω την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4] ενώ το 90% των δειγμάτων περιείχε αρσενικό σε συγκέντρωση μικρότερη από νομοθετικό όριο των 10 ppb (Διάγραμμα 11).

2.3.3.3. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε αρσενικό με βάση τη σχετική νομοθεσία.

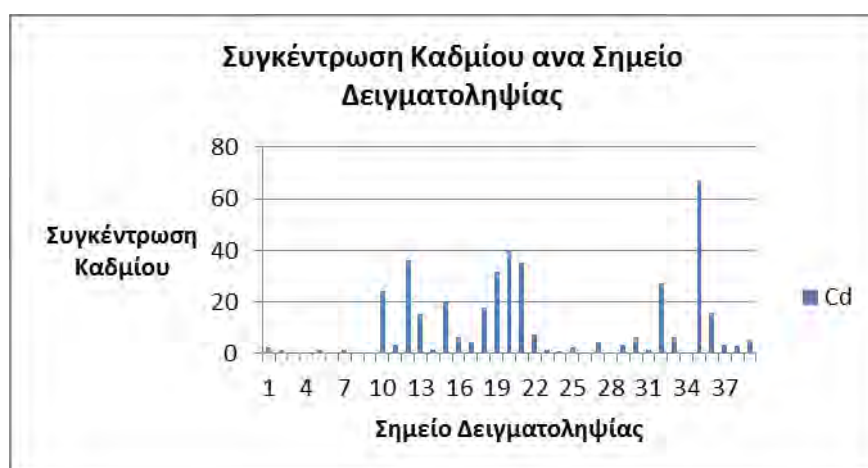
Το 100 % των δειγμάτων νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας μετρήθηκε πάνω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, της συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

2.4. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν.Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε Κάδμιο

Η μέτρηση της συγκέντρωσης του καδμίου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεων της περιοχής μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας πραγματοποιήθηκε με σκοπό την μελέτη της ποιότητας του νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το τοξικό ιχνοστοιχείο κάδμιο και τη πιθανή συσχέτιση της έντασης της χρήσης των λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες με τη συγκέντρωση του καδμίου στα δείγματα νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης.

2.4.1. Οι Συγκέντρωσεις του καδμίου στα σημεία δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Με σκοπό τη σύγκριση των μετρηθείσων τιμών της συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης κατασκευάστηκε το Σχήμα 27 της συγκέντρωσης του καδμίου ανά σημείο δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων για το σύνολο των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας .



Σχήμα 25. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου Κάδμιο στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Η διακύμανση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ισούται με 222.46 ppb². Ο μέσος όρος των τιμών του καδμίου ήταν 10.30 ppb και η διάμεσος τιμή ήταν 3.52 ppb. Η μέγιστη τιμή των συγκεντρώσεων του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών

περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν 67,16 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ35 και η ελάχιστη τιμή της συγκέντρωσης του καδμίου ήταν <0.10 ppb στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων από τα σημεία δειγματοληψίας Σ6, Σ8, Σ26, Σ28 και Σ34. Στα σημεία δειγματοληψίας Σ10, Σ12, Σ13, Σ15, Σ16, Σ18, Σ19, Σ20, Σ21, Σ22, Σ30, Σ32, Σ33, Σ35, Σ36 και Σ39 η συγκέντρωση του καδμίου μετρήθηκε πάνω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο 5 ppb, της συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

2.4.1.1. Οι Συγκέντρωσεις του καδμίου στα σημεία δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Με σκοπό την διαγραμματική απεικόνιση των αποτελεσμάτων των μετρηθείσων τιμών των συγκεντρώσεων του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και τη σύγκριση των τιμών των συγκεντρώσεων του καδμίου στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως κατασκευάστηκε το σχήμα (Σχήμα 28) των συγκεντρώσεων του καδμίου ανά σημείο δειγματοληψίας της παρούσας αγροτικής περιοχής μελέτης.



Σχήμα 26. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου Καδμίου στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας
Η διακύμανση των συγκεντρώσεων του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ισούται με 0.62 ppb². Ο μέσος όρος των τιμών του καδμίου ήταν 0.81 ppb και η διάμεσος τιμή ήταν 0.52 ppb. Η μέγιστη τιμή των συγκεντρώσεων του καδμίου στα ληφθέντα δείγματα υπόγειου ύδατος των συγκεκριμένων αγροτικών περιοχών μελέτης ήταν 2.4 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ1. Η ελάχιστη τιμή της συγκέντρωσης του καδμίου ήταν <0.1 ppb στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων στα σημεία δειγματοληψίας Σ6, και Σ8. Σε κανένα σημείο δειγματοληψίας υπόγειου ύδατος, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν.

Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, η συγκέντρωση του καδμίου δε μετρήθηκε πάνω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 5 ppb, της Εθνικής και Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για τη συγκέντρωση του Καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

2.4.1.2. Οι Συγκέντρωσεις του καδμίου στα σημεία δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαίας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των μετρηθείσων τιμών της συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης κατασκευάστηκε το Σχήμα 28, της συγκέντρωσης του καδμίου ανά σημείο δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαίας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

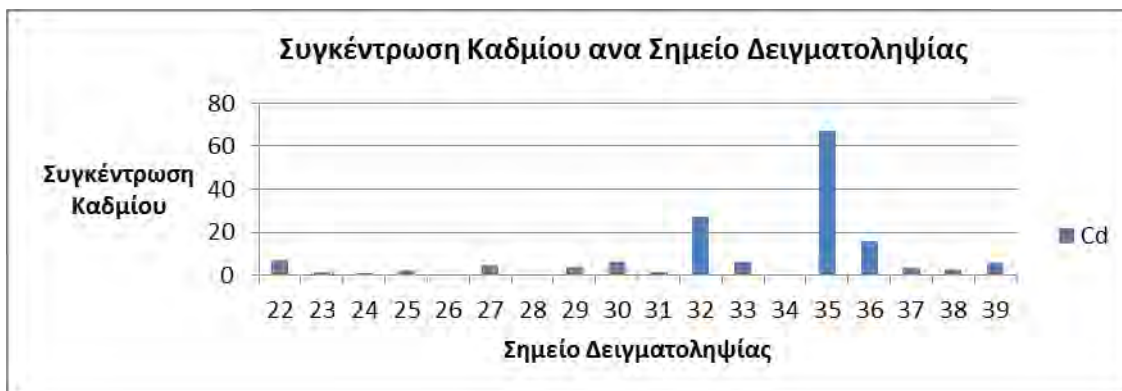


Σχήμα 27. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχνοστοιχείου καδμίου στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαίας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Η διακύμανση των τιμών του καδμίου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαίας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν ίση με 194.1676 ppb^2 . Ο μέσος όρος των τιμών του καδμίου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως ήταν 19.78 ppb και η διάμεσος τιμή ήταν 19.06 ppb. Η μέγιστη τιμή της συγκέντρωσης του καδμίου στα ληφθέντα δείγματα υπόγειου ύδατος ήταν 40.18 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ20 και η ελάχιστη τιμή ήταν 1.19 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ14. Στα σημεία δειγματοληψίας Σ10, Σ12, Σ13, Σ15, Σ16, Σ18, Σ19, Σ20 και Σ21, η συγκέντρωση του καδμίου μετρήθηκε πάνω από ανώτερο επιτρεπτό όριο 5 ppb για το υπόγεια ύδατα της Ελλάδα [4].

2.4.1.2. Οι Συγκέντρωσεις του καδμίου στα σημεία δειγματοληψίας υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων των μετρηθείσων τιμών της συγκέντρωσης του καδμίου στα δείγματα υπόγειου ύδατος που λήφθηκαν από τα Σημεία δειγματοληψίας των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας παρουσιάζεται στο Σχήμα 16.

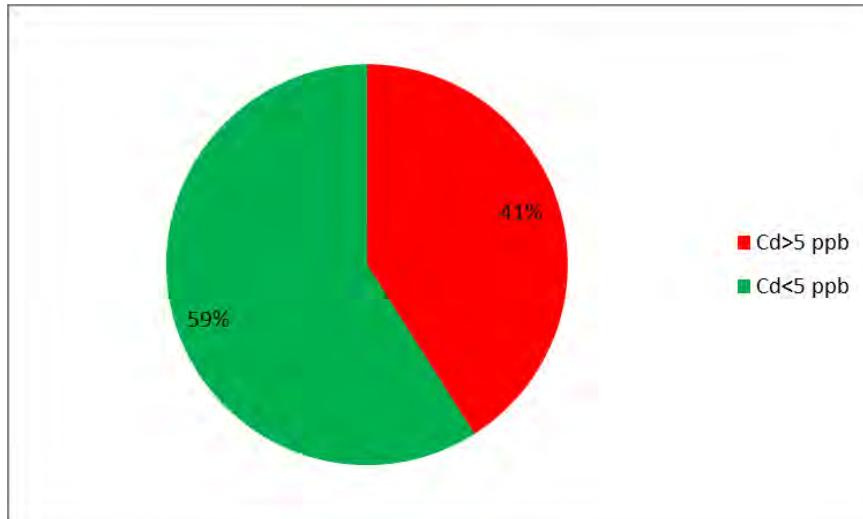


Σχήμα 28. Οι Συγκεντρώσεις του τοξικού ιχθυοστοιχείου Καδμίου στα Σημεία δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας

Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις του καδμίου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως εμφάνισαν διακύμανση ίση με 257.50 ppb^2 . Ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων του καδμίου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως ήταν 8.72 ppb και η διάμεσος τιμή ήταν 3.58 ppb . Η μέγιστη τιμή των συγκεντρώσεων του καδμίου ήταν 67.16 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ35 και η ελάχιστη τιμή της συγκέντρωσης του καδμίου ήταν $< 0,10 \text{ ppb}$ στα ληφθέντα δείγματα υπόγειου ύδατος από τα σημεία δειγματοληψίας Σ26, Σ28 και Σ34. Στα σημεία δειγματοληψίας Σ22, Σ30, Σ32, Σ33, Σ35, Σ36 και Σ39 η συγκέντρωση του καδμίου μετρήθηκε πάνω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 5 ppb , της συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

2.4.1. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε Κάδμιο με βάση τη σχετική νομοθεσία.

Με στόχο την εύρεση του ποσοστού ρύπανσης των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας από κάδμιο, τα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων ομαδοποιήθηκαν με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή 5 ppb , της συγκέντρωσης του Καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4], στις εξής κατηγορίες: α) δείγματα υπόγειων υδάτων με συγκέντρωση καδμίου κάτω από το ισχύον νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο παρουσίας του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας ($\text{Cd} < 5 \text{ ppb}$), β) δείγματα υπόγειων υδάτων με συγκέντρωση καδμίου πάνω από το ισχύον νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας ($\text{Cd} > 5 \text{ ppb}$) (Διάγραμμα 12).



Διάγραμμα 12. Κατανομή των συγκεντρώσεων του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή, 5 ppb, συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

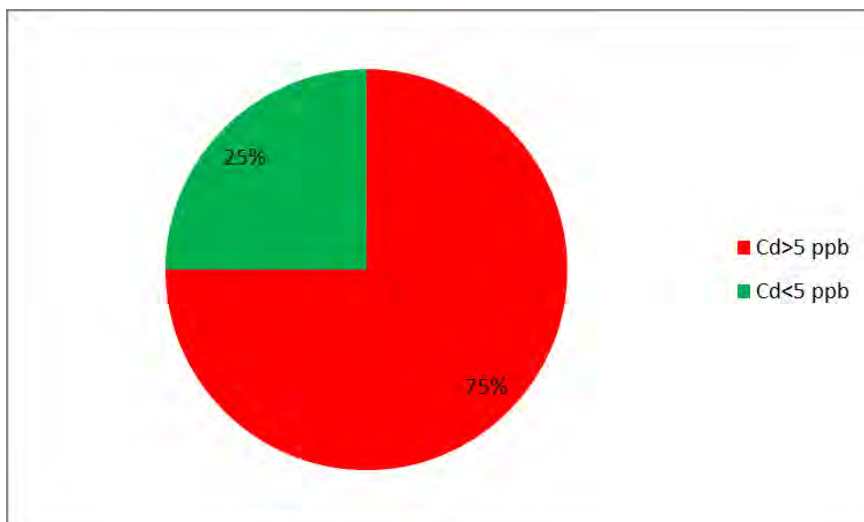
Το 41 % των δειγμάτων του νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε κάδμιο σε συγκέντρωση πάνω την ανώτερη αποδεκτή τιμή 5 ppb, της συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4] ενώ το 59% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε κάδμιο σε συγκέντρωση κάτω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 5 ppb .

2.4.1.1. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωσή τους σε Κάδμιο με βάση τη σχετική νομοθεσία.

Το 100% των τιμών των συγκεντρώσεων του καδμίου που μετρήθηκαν σε δείγματα νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν κάτω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή, 5 ppb, συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

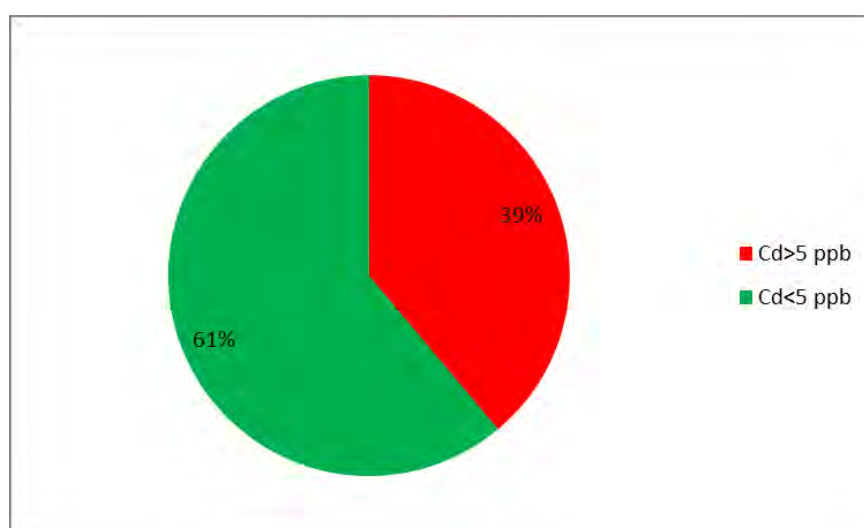
2.4.1.2. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσή τους σε Κάδμιο με βάση τη σχετική νομοθεσία.

Το 75% των δειγμάτων του νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε κάδμιο σε συγκέντρωση πάνω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 5 ppb συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4] ενώ μόλις το 25% των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως περιείχε κάδμιο κάτω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 5 ppb συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].



Διάγραμμα 13. Κατανομή των συγκεντρώσεων του καδμίου στα Υπόγεια Ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή, 5 ppb, συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

2.4.1.3. *Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε Κάδμιο με βάση τη σχετική νομοθεσία.*



Διάγραμμα 14. Κατανομή των συγκεντρώσεων του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή, 5 ppb, συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

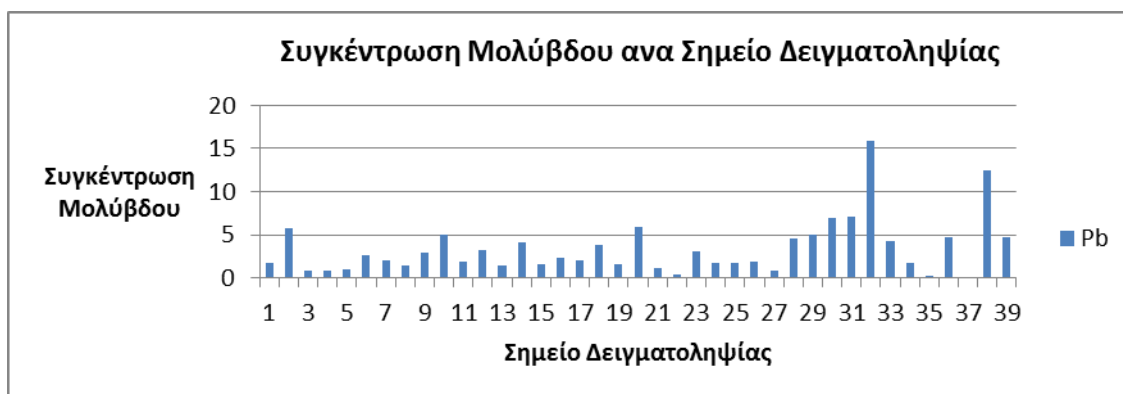
Το 61% των δειγμάτων του νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας περιείχε κάδμιο σε συγκέντρωση κάτω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, της συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4]. Το 39% των δειγμάτων του νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας περιείχε κάδμιο σε συγκέντρωση πάνω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 10 ppb, της συγκέντρωσης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

2.5. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωσή τους σε μόλυβδο

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του μολύβδου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη μελέτη της ποιότητας του νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το μόλυβδο και τη πιθανή συσχέτιση της συγκέντρωσης του μολύβδου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών αυτών περιοχών με την ένταση της χρήσης Λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες.

2.5.1. Οι Συγκέντρωση του μολύβδου ανά σημείο δειγματοληψίας υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Η συγκέντρωση του μολύβδου που μετρήθηκε στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων από σημεία δειγματοληψίας, σε αγροτικές περιοχές του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, της παρούσας μελέτης (Σ1-39) παρουσίασε διακύμανση ανά σημείο δειγματοληψίας ίση με 10.13 ppb². Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης του μολύβδου ήταν 15.92 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ32 και η ελάχιστη τιμή <0.6 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ37, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του μολύβδου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν 3.34 ppb και η διάμεσος τιμή 2.07 ppb. Σε κανένα δείγμα υπόγειου ύδατος δε προσδιορίστηκε συγκέντρωση μολύβδου πάνω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 25 ppb, της συγκέντρωσης του μολύβδου για τα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4]. Στο παρακάτω σχήμα (Σχήμα 31) παρατίθενται οι συγκεντρώσεις του μολύβδου σε δείγματα υπόγειων υδάτων που λήφθηκαν από τα σημεία δειγματοληψίας των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.



Σχήμα 29. Οι Συγκεντρώσεις του μολύβδου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

2.5.1.1. *Οι Συγκέντρωσεις του μολύβδου ανά σημείο δειγματοληψίας υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας*

Η συγκέντρωση του μολύβδου που μετρήθηκε στα ληφθέντα δείγματα υπόγειου ύδατος από τα σημεία δειγματοληψίας, της παρούσας μελέτης (Σ1-9) κυμάνθηκε από 0.84 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ4 έως 5.72 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ 2. (Μέση τιμή: 2.10 ppb , Διάμεσος: 1.66 ppb , Διακύμανση: 2.412 ppb²) . Κανένα δείγμα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας δεν εμφάνισε συγκέντρωση μολύβδου πάνω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 25 ppb, της συγκέντρωσης του μολύβδου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4]. Στο Σχήμα 32 που ακολουθεί παρατίθενται οι συγκεντρώσεις του μολύβδου ανά σημείο δειγματοληψίας δείγματος υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.



Σχήμα 30. Οι Συγκέντρωσεις του μολύβδου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

2.5.1.2. *Οι Συγκέντρωσεις του μολύβδου ανά σημείο δειγματοληψίας υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαίας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.*

Οι συγκέντρωσεις του μολύβδου στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νικαίας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας (Σ10-21), παρουσίασε διακύμανση ανά σημείο δειγματοληψίας ίση με 2.37 ppb². Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης του μολύβδου ήταν 5.88 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ20 και η ελάχιστη τιμή 1.42 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ13, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του μολύβδου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως της περιοχής μελέτης ήταν 2.81ppb και η διάμεσος τιμή 2.17 ppb (Σχήμα 33). Συγκεκριμένα, κανένα από τα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών

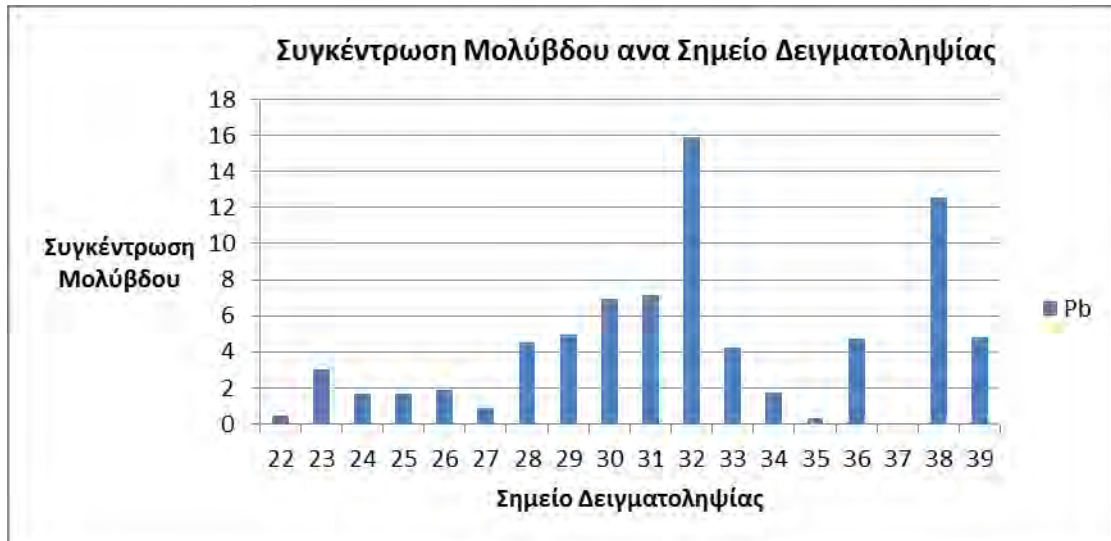
περιοχών μελέτης δεν εμφάνισε συγκέντρωση μολύβδου πάνω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο 25 ppb, για τη συγκέντρωση του μολύβδου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].



Σχήμα 31. Οι Συγκέντρωσεις του μολύβδου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

2.5.1.3. *Οι Συγκέντρωσεις του μολύβδου ανά σημείο δειγματοληψίας υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας*

Η συγκέντρωση του μολύβδου στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων από τα σημεία δειγματοληψίας, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας(Σ22-39) κυμάνθηκε από < 0.6 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ37εώς 15.92 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ32 (Μέση τιμή: 4.31ppb, Διάμεσος 3.62 ppb, Διακύμανση: 17.95 ppb²). Συγκεκριμένα, κανένα από τα δείγματα νερού γεωτρήσεως δεν υπερέβαινε το ανώτερο όριο της νομοθεσίας για τα υπόγεια ύδατα, 25 ppb. Στο Σχήμα 34 που ακολουθεί παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα του προσδιορισμού της συγκέντρωσης του μολύβδου στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων και η σύγκριση αυτών ανά σημείο δειγματοληψίας των περιοχών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας



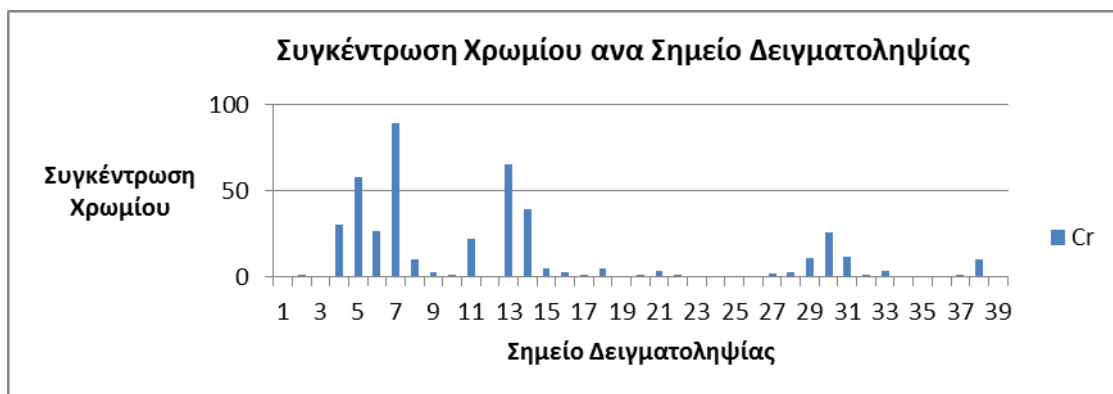
Σχήμα 32. Οι Συγκεντρώσεις του μολύβδου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας

2.6. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς τη συγκέντρωσή τους σε χρώμιο

Η ποσοτική χημική ανάλυση των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας πραγματοποιήθηκε με σκοπό τη ένδειξη πιθανής ρύπανσης του νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας από χρώμιο και την εύρεση της πιθανής συσχέτισης του με την ένταση της χρήσης Λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες.

2.6.1. Οι Συγκεντρώσεις του Χρωμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

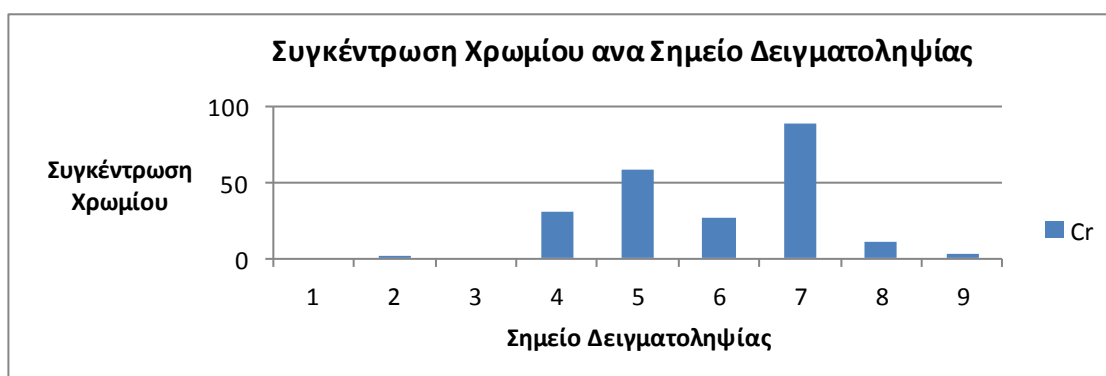
Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων από τα σημεία δειγματοληψίας (Σ1-39) των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας κυμάνθηκε από < 0.60 ppb, στα σημεία δειγματοληψίας Σ1,Σ19,Σ23,Σ24,Σ25,Σ26,Σ34,Σ35,Σ36,Σ39 έως ήταν 88,88 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ7 (Μέση τιμή: 11.24 ppb, Διάμεσος: 1.6 ppb, Διακύμανση: 409.18 ppb²)(Σχήμα 21).



Σχήμα 33. Οι Συγκεντρώσεις του χρωμίου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

2.6.1. 1. Οι Συγκεντρώσεις του Χρωμίου ανά σημείο δειγματοληψίας υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Ο μέσος όρος των τιμών του χρωμίου στα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν 24.25 ppb, η διάμεσος τιμή 10.37, η μέγιστη τιμή ήταν 88,88 ppb στο Σημείο δειγματοληψίας Σ7 και η ελάχιστη τιμή <0.6 ppb στο νερό γεώτρησης των σημείων δειγματοληψίας Σ1 και Σ7. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων της συγκέντρωσης του χρωμίου σε δείγματα νερού γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση ($s^2 = 964.38 \text{ ppb}^2$) ανά σημείο δειγματοληψίας (Σχήμα 22).



Σχήμα 34. Οι Συγκεντρώσεις του Χρωμίου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, στις αγροτικές περιοχές πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

2.6.1.2. Οι Συγκεντρώσεις του Χρωμίου ανά σημείο δειγματοληψίας υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά

Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων από τα σημεία δειγματοληψίας, της παρούσα μελέτης των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας(Σ10-21) παρουσίασε σημαντική διακύμανση ανά σημείο δειγματοληψίας (διακύμανση $s^2= 417.50 \text{ ppb}^2$) (Σχήμα 23).

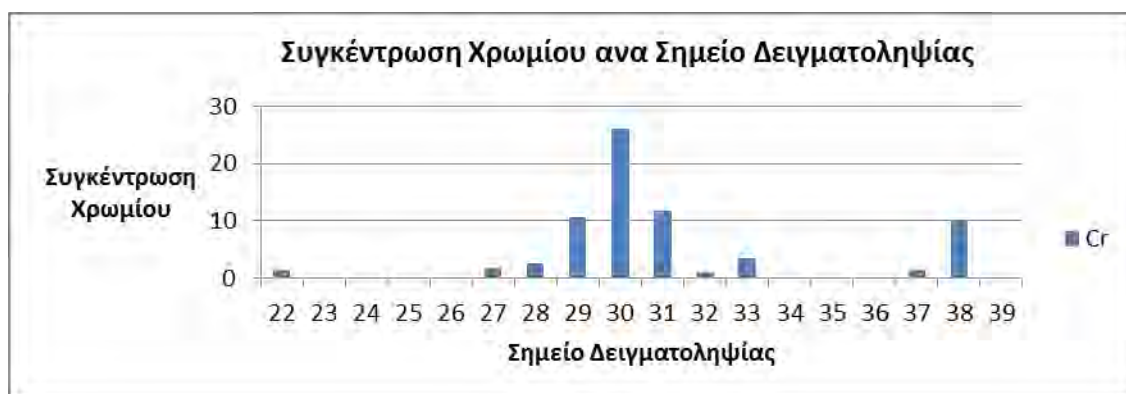


Σχήμα 35. Οι Συγκεντρώσεις του χρωμίου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης του χρωμίου ήταν 65.56 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ13 και η ελάχιστη τιμή 0.65 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ19, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως της περιοχής μελέτης ήταν 12.31 ppb και η διάμεσος τιμή 2.93 ppb. Συγκεκριμένα, τα επίπεδα χρωμίου που μετρήθηκαν στο σημείο δειγματοληψίας Σ13 ήταν πάνω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο 50 ppb της συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδα [4],

2.6.1.3. Οι Συγκεντρώσεις του Χρωμίου ανά σημείο δειγματοληψίας υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας

Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας (Σ22-39) παρουσίασε διακύμανση ανά σημείο δειγματοληψίας (διακύμανση $s^2= 44.86 \text{ ppb}^2$) (Σχήμα 24).

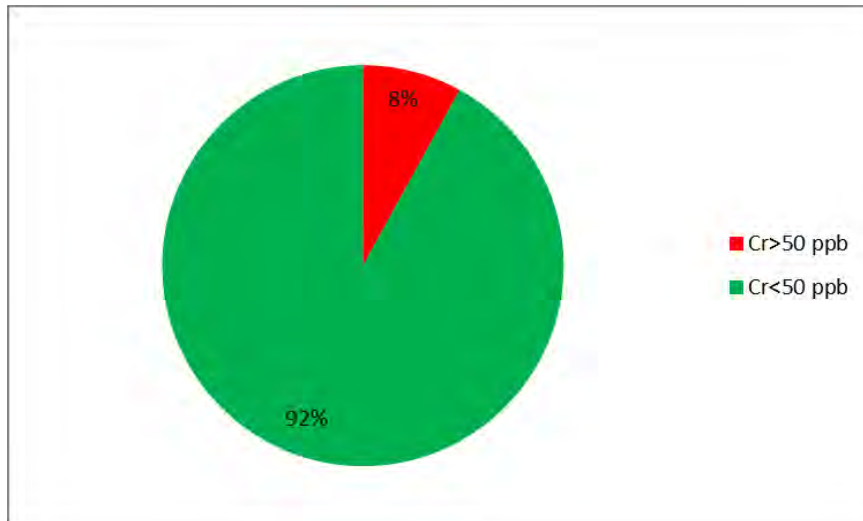


Σχήμα 36. Οι Συγκεντρώσεις του χρωμίου στα Σημεία Δειγματοληψίας Νερού Γεωτρήσεως, της παρούσας μελέτης, των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευδρίο, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας.

Η μεγαλύτερη τιμή συγκέντρωσης του χρωμίου ήταν 25.97 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ32 και η ελάχιστη τιμή < 0.60 ppb στο σημείο δειγματοληψίας Σ37, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως της περιοχής μελέτης ήταν 4.01 ppb και η διάμεσος τιμή 1.17 ppb. Συγκεκριμένα, τα επίπεδα χρωμίου που μετρήθηκαν στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευδρίο, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας δεν υπερέβαιναν την ανώτερη αποδεκτή τιμή 50 ppb, για τη συγκέντρωση του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

2.6.2. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε Χρώμιο με βάση τη σχετική νομοθεσία.

Με σκοπό την εύρεση του ποσοστού ρύπανσης από χρώμιο των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης τα δείγματα νερού γεωτρήσεως από τις αγροτικές εκτάσεις του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ταξινομήθηκαν σε δύο κατηγορίες με βάση την ανώτερη αποδεκτή τιμή 50 ppb, της συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4]: 1^η κατηγορία) δείγματα νερού γεωτρήσεως με συγκέντρωση Cr<50 ppb 2^η κατηγορία) δείγματα νερού γεωτρήσεως με συγκέντρωση Cr>50 ppb.

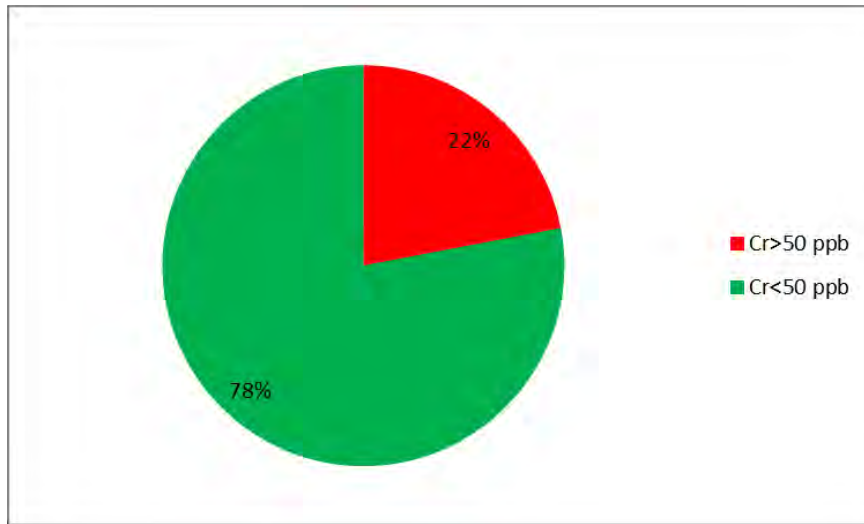


Διάγραμμα 15. Κατανομή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Όπως παρατηρείται από το Διάγραμμα 15 το 8% των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας έχει συγκέντρωση χρωμίου πάνω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 50 ppb, της συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4] ενώ το 92% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως περιείχε χρώμιο σε συγκέντρωση κάτω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο.

2.6.2.1. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε Χρώμιο με βάση τη σχετική νομοθεσία.

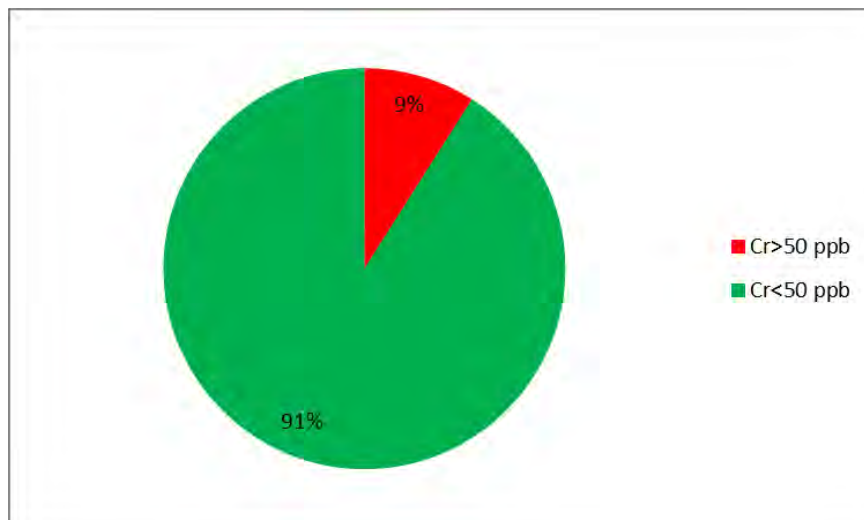
Με στόχο την εύρεση του ποσοστού της ρύπανσης των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας από χρώμιο, τα δείγματα υπόγειων υδάτων ομαδοποιήθηκαν ως προς τη συγκέντρωσή τους σε χρώμιο με βάση το ισχύον νομοθετικά ανώτερο επιτρεπτό όριο της συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 50 ppb[4].



Διάγραμμα 16. Κατανομή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Το 22% των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας έχει συγκέντρωση χρωμίου πάνω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 50 ppb, της συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4] ενώ το 78% των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων περιείχε χρώμιο σε συγκέντρωση κάτω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 50 ppb.

2.6.2.2. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς συγκέντρωσης τους σε Χρώμιο με βάση τη σχετική νομοθεσία.



Διάγραμμα 17. Η Κατανομή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στις αγροτικές περιοχές πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα το 9% των δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-

Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας έχει συγκέντρωση χρωμίου πάνω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 50 ppb, της συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4], ενώ το 91% των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων περιείχε χρώμιο σε συγκέντρωση κάτω από το ανώτερο επιτρεπτό όριο των 50 ppb.

2.6.2.3. Η ποιότητα των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας προς τη συγκέντρωσή τους σε Χρώμιο με βάση τη σχετική νομοθεσία

Το σύνολο των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας περιείχε χρώμιο σε συγκέντρωση κάτω από την ανώτερη αποδεκτή τιμή 50 ppb, της συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4].

2.7. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των Νιτρικών Ιόντων, των φωσφορικών Ιόντων, και των Βαρέων Μετάλλων Κάδμιο, Μόλυβδο και Χρώμιο και του Μεταλλοειδούς Αρσενικού στα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.

Τα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ομαδοποιήθηκαν με βάση το χρόνο διενέργειας κάθε δειγματοληψίας με στόχο την εύρεση πιθανής συσχέτισης της συγκέντρωσης των Νιτρικών Ιόντων, των Φωσφορικών Ιόντων, και των Βαρέων Μετάλλων Κάδμιο, Μόλυβδο και Χρώμιο και του Μεταλλοειδούς Αρσενικού με το χρόνο δειγματοληψίας. Η διενέργεια της δειγματοληψίας νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας πραγματοποιήθηκε τον Απρίλιο και το Μάιο της Άνοιξης του 2012, σε τρεις διαφορετικές χρονικές φάσεις, οι οποίες διαφέρουν μεταξύ τους κατά περίπου 20 ημερολογιακές ημέρες. Έτσι, η λήψη δειγμάτων υπόγειων υδάτων από την πρώτη από τις αγροτικές περιοχές μελέτης Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Νίκη και Κιλελέρ διενεργήθηκε στις αρχές Απριλίου του ημερολογιακού έτους 2012 και συγκεκριμένα στις 05.04.2012, η δειγματοληψία υπόγειων υδάτων από τις αγροτικές περιοχές μελέτης Βελεστίνο-Αερινό-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας διενεργήθηκε στα μέσα Απριλίου του έτους 2012, και συγκεκριμένα στις 19/04/2012 και η δειγματοληψία νερού γεωτρήσεως από τις αγροτικές περιοχές μελέτης Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας έλαβε χώρα στα μέσα Μαΐου του έτους 2012, και συγκεκριμένα στις 14/05/2012.

2.7.1. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, ως προς το χρόνο διενέργειας της δειγματοληψίας



Σχήμα 37. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των Νιτρικών Ιόντων στην αγροτική Περιοχή Μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, με βάση το Χρόνο Δειγματοληψίας.

Η μέση τιμή της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων που μετρήθηκε στα δείγματα υπόγειου ύδατος που συλλέχθηκαν από τα σημεία δειγματοληψίας παρουσίασε σημαντική διακύμανση μεταξύ των τριών διαφορετικών χρόνων διενέργειας της δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα η μέση τιμή των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια του Μαΐου ήταν αυξημένη, συγκριτικά με τη μέση τιμή της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων των δειγμάτων υπόγειου ύδατος, τα οποία συλλέχτηκαν κατά την διάρκεια των προηγούμενων δύο δειγματοληψιών, που πραγματοποιήθηκαν στις 5 και 19 Απριλίου (Σχήμα 26). Στα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεων παρατηρείτε αύξηση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων με το χρόνο δειγματοληψίας που πιθανόν να σχετίζεται με τη σταδιακή αύξηση της χρήσης των νιτρικών λιπασμάτων στη περιοχή για την κάλυψη των αναγκών σε θρεπτικά συστατικά των φυτών που καλλιεργούνται στη περιοχή μελέτης τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο.

2.7.2. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων των Φωσφορικών Ιόντων στα δείγματα νερού γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.

Τα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ομαδοποιήθηκαν με βάση το χρόνο δειγματοληψίας

με στόχο την εύρεση πιθανής διακύμανσης της συγκέντρωσης των Φωσφορικών ιόντων με το χρόνο δειγματοληψίας (Σχήμα 27).



Σχήμα 38. Η μεταβολή της συγκέντρωσης των Φωσφορικών Ιόντων στη Περιοχή Μελέτης, ως προς το Χρόνο Δειγματοληψίας.

Σχήμα 40.

Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων ανά ημερομηνία διενέργειας της δειγματοληψίας στα δείγματα των υπόγειων υδάτων της περιοχής μελέτης δεν παρουσιάζουν αυξημένη διακύμανση ($s^2 = 0.00242 \text{ mg}^2/\text{l}^2$). Από το διάγραμμα παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων στα Υπόγεια Ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας από τον Απρίλιο μέχρι το Μάιο. Η τιμή του συντελεστή γραμμικής συσχέτισης της μέσης τιμής των φωσφορικών ιόντων με το χρόνο δειγματοληψίας $r^2 = 0.993$ υποδηλώνει τη συσχέτιση των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων με το χρόνο δειγματοληψίας.

2.7.3. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του Αρσενικού στα δείγματα νερού γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.

Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις σε αρσενικό των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως από κάθε σημείο δειγματοληψίας των περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ταξινομήθηκαν ως προς το χρόνο λήψης κάθε ομάδας δειγμάτων υπόγειου ύδατος, με σκοπό την λήψη πληροφοριών σχετικές με τη μεταβολή των συγκεντρώσεων του αρσενικού σε δείγματα υπόγειου ύδατος της περιοχής μελέτης με το χρόνο δειγματοληψίας.



Σχήμα 39. Η κατανομή της συγκέντρωσης του Αρσενικού των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.

Στις αρχές του μήνα Απριλίου παρατηρούνται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του αρσενικού στο υπόγειο νερό των περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, με μέση τιμή 16.93 ppb, στα μέσα Απριλίου η μέση συγκέντρωση του αρσενικού στα δείγματα νερού γεωτρήσεως της περιοχής μελέτης μειώνεται σημαντικά στα 3.99 ppb ενώ το Μάιο οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στο υπόγειο νερό της περιοχής μελέτης είναι χαμηλές με μέση τιμή συγκέντρωσης Αρσενικού τα 0.54 ppb. Γενικά, παρατηρείτε σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης του αρσενικού στα δείγματα υπόγειων υδάτων της περιοχής μελέτης με το χρόνο δειγματοληψίας.

2.7.4. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του καδμίου στα δείγματα νερού γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας.

Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις του καδμίου στο υπόγειο νερό των περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ομαδοποιήθηκαν ως προς το χρόνο λήψης των δειγμάτων υπόγειου ύδατος με στόχο τη μελέτη και την λήψη στοιχείων για τη μεταβολή των συγκεντρώσεων του ρύπου αυτού ως προς το χρόνο, στο νερό των γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας (Σχήμα 42).



Σχήμα 40. Η κατανομή των συγκεντρώσεων του καδμίου στο υπόγειο νερό των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας

Στις αρχές του μήνα Απριλίου, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε κάδμιο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν χαμηλή και ίση με 0.79 ppb. Στα μέσα Απριλίου η μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε κάδμιο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειου νερού της περιοχής μελέτης ήταν 19.78 ppb και στα μέσα Μαΐου η μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε κάδμιο των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως ήταν 8.72 ppb. Οι συγκεντρώσεις του καδμίου σε δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών δε συσχετίζεται με το χρόνο δειγματοληψίας.

2.7.5. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του Μολύβδου στα δείγματα νερού γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας

Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις του μολύβδου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας ομαδοποιήθηκαν ως προς το χρόνο δειγματοληψίας με στόχο τη μελέτη και την λήψη στοιχείων για τη μεταβολή των συγκεντρώσεων του ρύπου αυτού ως προς το χρόνο, στο νερό των γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας (Σχήμα 43).



Σχήμα 41. Η κατανομή των συγκεντρώσεων του Μολύβδου στο υπόγειο νερό των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας

Στις αρχές του μήνα Απριλίου, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε μόλυβδο των δειγμάτων υπόγειου νερού της περιοχής μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν χαμηλή και ίση με 2.10 ppb. Στα μέσα Απριλίου η μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε κάδμιο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειου νερού της περιοχής μελέτης ήταν 2.81 ppb και στα μέσα Μαΐου η μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε κάδμιο των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως ήταν 4.30 ppb. Η μέση συγκέντρωση του μολύβδου στα Υπόγεια Ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης αυξάνεται με το χρόνο δειγματοληψίας.

2.7.6. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του Χρωμίου στα δείγματα νερού γεωτρήσεως του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας

Οι μετρηθείσες συγκεντρώσεις του χρωμίου στο υπόγειο νερό των περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ομαδοποιήθηκαν ως προς το χρόνο λήψης των δειγμάτων υπόγειου ύδατος με στόχο τη μελέτη και την λήψη στοιχείων για τη μεταβολή των συγκεντρώσεων του ρύπου αυτού ως προς το χρόνο, στο νερό των γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης (Σχήμα 31).



Σχήμα 42. Η κατανομή των συγκεντρώσεων του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας με το Ν. Λάρισας ως προς το χρόνο δειγματοληψίας

Στις αρχές του μήνα Απριλίου, η μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε χρώμιο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειου νερού της περιοχής μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας ήταν ίση με 24.19 ppb. Στα μέσα Απριλίου η μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε χρώμιο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειου ύδατος των αγροτικών περιοχών μελέτης ήταν 12.29 ppb και στα μέσα Μαΐου η μέση τιμή των συγκεντρώσεων σε κάδμιο των δειγμάτων νερού γεωτρήσεως ήταν 3.38 ppb. Η μεταβολή των συγκεντρώσεων του χρωμίου σε δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας παρουσιάζει μείωση με το χρόνο δειγματοληψίας.

2.8. Μελέτη της πιθανής συσχέτισης των Συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων Κάδμιο (Cd), Μόλυβδο (Pb), Χρώμιο (Cr), και του Μεταλλοειδούς Αρσενικού (As) με τη Συγκέντρωση των Νιτρικών Ιόντων (NO_3^-) και Φωσφορικών Ιόντων (P_2O_5) σε Δείγματα Υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Η μελέτη της συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων κάδμιο (Cd), Μόλυβδο (Pb), Χρώμιο (Cr), και Αρσενικού (As) με τη Συγκέντρωση των Νιτρικών Ιόντων (NO_3^-) και Φωσφορικών Ιόντων (P_2O_5) σε Δείγματα Υπόγειων Υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας πραγματοποιήθηκε με στόχο την ένδειξη της πηγής προέλευσης τοξικών αυτών ιχνοστοιχείων στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας. Πιο συγκεκριμένα, αναζητήθηκε ένδειξη κοινής

προέλευσης των τοξικών ιχνοστοιχείων κάδμιο (Cd), Μόλυβδο (Pb), Χρώμιο (Cr), και Αρσενικού (As), με τα νιτρικά ιόντα και τα φωσφορικά ιόντα στα Υπόγεια Ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας του Ν. Λάρισας.

2.8.1. Ανάλυση συσχέτισης

2.8.1.1. Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Στον Πίνακα 9 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Για το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας (N=39):

Παρατηρούμε πως οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης Spearman δεν υποδηλώνουν συσχέτιση των νιτρικών ιόντων με τα τοξικά ιχνοστοιχεία μόλυβδο, χρώμιο και κάδμιο καθώς οι τιμές του συντελεστή είναι $<0,3$. Παρουσιάζεται όμως ασθενής αρνητική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων και των συγκεντρώσεων του αρσενικού ($r=-0,523$) που είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική ($p\text{-value} = 0,001$).

Πίνακας 9: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με τις συγκεντρώσεις του πεντοξειδίου του φωσφόρου και των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

	NO_3^- (ppm)		
	Συντελεστής συσχέτισης	p-value	N
Αρσενικό (As) (ppb)	-0.523(**)	0,001	39
Κάδμιο (Cd) (ppb)	0.253	0,121	39
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	0,029	0,859	39
Χρώμιο (Cr) (ppb)	0.175	0,288	39
Φωσφορικά (P_2O_5) (ppm)	0.144	0,383	39

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

Στον Πίνακα 10 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5) με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Για το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας (N=39), παρατηρούμε πως οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης Spearman δεν υποδηλώνουν συσχέτιση του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τα τοξικά ιχνοστοιχεία μόλυβδο, χρώμιο και κάδμιο

στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας καθώς οι τιμές του συντελεστή είναι <0,3.. Παρουσιάζεται όμως **θετική συσχέτιση** μεταξύ της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων και των συγκεντρώσεων του αρσενικού ($r=0,421$) στο νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας, που είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική (p -value: = 0,008).

Πίνακας 10: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

	$P_2O_5(ppm)$		
	Συντελεστής συσχέτισης	p-value	N
Αρσενικό (As) (ppb)	0.421(**)	0,008	39
Κάδμιο (Cd) (ppb)	-0.110	0,504	39
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	0,230	0,160	39
Χρώμιο (Cr) (ppb)	0.147	0,373	39
Νιτρικά ιόντα (NO_3^-) (ppm)	0.144	0,383	39

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

Στον Πίνακα 11 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: *αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας* χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Παρατηρούμε πως δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: *αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας* καθώς οι τιμές του p- value είναι μεγαλύτερες από το επίπεδο σημαντικότητας 0.01 και 0.05.

Πίνακας 11 Ανάλυση συσχέτισης συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Παράμετρος	Αρσενικό (As) (ppb)		Κάδμιο (Cd) (ppb)		Χρώμιο (Cr) (ppb)		Μόλυβδος (Pb) (ppb)		N
	rho	p-value	rho	p-value	rho	p-value	rho	p-value	
Αρσενικό (As) (ppb)	1	0	-0.167	0.31	0.18	0.272	-0.213	0.192	39
Κάδμιο (Cd) (ppb)	-0.167	0.31	1	0	-0.143	0.386	0.1	0.543	39
Χρώμιο (Cr) (ppb)	0.18	0.272	-0.143	0.386	1	0	0.077	0.642	39

Μόλυβδος (Pb) (ppb)	-0.213	0.192	0.1	0.543	0.077	0.642	1	0	39
----------------------------	--------	-------	-----	-------	-------	-------	---	---	----

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

rho: Correlation Coefficient Spearman.

2.8.1.2. Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Στον Πίνακα 12 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Για τα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας που ληφθηκαν στις 05/04/2012 (N=9):

Παρατηρούμε πως οι τιμές συντελεστή συσχέτισης Spearman υποδηλώνουν ασθενής συσχέτιση των νιτρικών ιόντων με τα τοξικά ιχνοστοιχεία μόλυβδο, χρώμιο και κάδμιο καθώς οι τιμές του συντελεστή είναι $>0,3$ που ωστόσο δεν είναι στατιστικά σημαντική (p-value: = 0.222, 0.185, 0.213 αντιστοίχα). Παρουσιάζεται όμως ισχυρή θετική συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων και των συγκεντρώσεων του πεντοξειδίου του φωσφόρου ($r=-0,762$), στα νερα γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης, που είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική (p-value: = 0,017).

Πίνακας 12: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman

	NO_3^- (ppm)		
	Συντελεστής συσχέτισης	p-value	N
Αρσενικό (As) (ppb)	0,083	0,831	9
Κάδμιο (Cd) (ppb)	0,460	0,213	9
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	0,452	0,222	9
Χρώμιο (Cr) (ppb)	0,485	0,185	9

Φωσφορικά (P₂O₅) (ppm)	0,762 (*)	0,017	9
---	-----------	-------	---

*Correlation is signification at the 0.05 level (2-tailed)

Στον Πίνακα 13 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων (ως P₂O₅) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των πλησίον οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Παρατηρούμε πως οι τιμές συντελεστή συσχέτισης Spearman δεν υποδηλώνουν συχέτιση του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τα τοξικά ιχνοστοιχεία μόλυβδο και κάδμιο καθώς οι τιμές του συντελεστή είναι <0,3. Παρουσιάζεται όμως ασθενής θετική συσχέτιση μεταξύ της συγκεντρώσεως των του πεντοξειδίου του φωσφόρου και των συγκεντρώσεων του αρσενικού (r=-0.460), στα νερα γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης, που δεν είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική (p-value: = 0,213).

Πίνακας 13: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (ως P₂O₅) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

	P ₂ O ₅ (ppm)		
	Συντελεστής συσχέτισης	p-value	N
Αρσενικό (As) (ppb)	0.460	0,213	9
Κάδμιο (Cd) (ppb)	-0.050	0,898	9
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	-0.244	0.527	9
Χρώμιο (Cr) (ppb)	0.332	0,383	9
Νιτρικά ιόντα (NO₃⁻) (ppm)	0.762(*)	0,017	9

** Correlation is signification at the 0.01 level (2-tailed)

*Correlation is signification at the 0.05 level (2-tailed)

Στον Πίνακα 14 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Παρατηρούμε πως δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας καθώς οι τιμές του p- value είναι μεγαλύτερες από το επίπεδο σημαντικότητας 0.01 και 0.05.

Πίνακας 14. Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Αγροκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελέρ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Παράμετρος	Αρσενικό (As) (ppb)		Κάδμιο (Cd) (ppb)		Χρώμιο (Cr) (ppb)		Μόλυβδος (Pb) (ppb)		N
	rho	p-value	rho	p-value	rho	p-value	rho	p-value	
Αρσενικό (As) (ppb)	1	0	0.326	0.391	-0.435	0.242	0.059	0.881	9
Κάδμιο (Cd) (ppb)	0.326	0.391	1	0	-0.134	0.73	0.05	0.898	9
Χρώμιο (Cr) (ppb)	-0.435	0.242	-0.134	0.73	1	0	-0.097	0.805	9
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	0.059	0.881	0.05	0.898	-0.097	0.805	1	0	9

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

2.8.1.3. Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας

Στον Πίνακα 15 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Για τα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας που ληφθηκαν στις 19/04/2013 (N=12):

Παρατηρούμε πως οι τιμές συντελεστή συσχέτισης Spearman υποδηλώνουν ασθενής συσχέτιση των νιτρικών ιόντων με τα τοξικά ιχνοστοιχεία μόλυβδος και κάδμιο καθώς οι τιμές του συντελεστή είναι $>0,3$ που ωστόσο δεν είναι στατιστικά σημαντική (p-value: = 0,318, 0.285, αντιστοίχα). Παρουσιάζεται όμως ασθενής **αρνητική συσχέτιση** μεταξύ της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων και των συγκεντρώσεων του αρσενικού ($r=-0.658$), στα νερά γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης, Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας που είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική (p-value: = 0.020).

Πίνακας 15: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας

	NO_3^- (ppm)		
	Συντελεστής συσχέτισης	p-value	N
Αρσενικό (As) (ppb)	-0.658(*)	0.020	12
Κάδμιο (Cd) (ppb)	0.336	0.285	12
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	-0.315	0,318	12
Χρώμιο (Cr) (ppb)	-0.067	0,837	12
Φωσφορικά (P_2O_5) (ppm)	0.326	0.302	12

*Correlation is signification at the 0.05 level (2-tailed)

Στον Πίνακα 16 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Παρατηρούμε πως οι τιμές συντελεστή συσχέτισης Spearman δεν υποδηλώνουν συχέτιση του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό και μόλυβδο καθώς οι τιμές του συντελεστή είναι $<0,3$. Παρουσιάζεται όμως ασθενής θετική συσχέτιση μεταξύ τις συγκέντρωσεις του πεντοξειδίου του φωσφόρου και των συγκεντρώσεων του χρωμίου ($r=0.410$), που δεν είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική (p-value: = **0,186**) και ασθενής αρνητική συσχέτιση μεταξύ τις συγκέντρωσεις του πεντοξειδίου του φωσφόρου και των συγκεντρώσεων του καδμίου ($r=-0.498$), που δεν είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική (p-value: = **0.099**) .

Πίνακας 16: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας

	P_2O_5 (ppm)		
	Συντελεστής συσχέτισης	p-value	N
Αρσενικό (As) (ppb)	-0.202	0.529	12
Κάδμιο (Cd) (ppb)	-0.498	0.099	12
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	-0.254	0.425	12
Χρώμιο (Cr) (ppb)	0.410	0,186	12
Νιτρικά ιόντα (NO_3^-) (ppm)	0.326	0.302	12

** Correlation is signification at the 0.01 level (2-tailed)

*Correlation is signification at the 0.05 level (2-tailed)

Στον Πίνακα 17 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως

των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν.Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Παρατηρούμε πως υπάρχει ασθενής αρνητική **συσχέτιση** μεταξύ των συγκεντρώσεων του χρωμίου και των συγκεντρώσεων του καδμίου ($r = -0.685$), που είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική ($p\text{-value} = 0.014$) για το νερό γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας, ενώ δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: **αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας** καθώς οι τιμές του $p\text{-value}$ είναι μεγαλύτερες από το επίπεδο σημαντικότητας 0.01 και 0.05.

Πίνακας 17. Ανάλυση Συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν.Λάρισας

Παράμετρος	Αρσενικό (As) (ppb)		Κάδμιο (Cd) (ppb)		Χρώμιο (Cr) (ppb)		Μόλυβδος (Pb) (ppb)		N
	rho	p-value	rho	p-value	rho	p-value	rho	p-value	
Αρσενικό (As) (ppb)	1	0	-0.305	0.336	0.182	0.571	-0.063	0.846	12
Κάδμιο (Cd) (ppb)	-0.305	0.336	1	0	0.685*	0.014	0.056	0.863	12
Χρώμιο (Cr) (ppb)	0.182	0.571	0.685*	0.014	1	0	-0.224	0.484	12
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	-0.063	0.846	0.056	0.863	-0.224	0.484	1	0	12

** Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed)

*Correlation is significant at the 0.05 level (2-tailed)

2.8.1.4 Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) και του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τις συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας

Στον Πίνακα 18 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: **αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδος (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας** χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Για τα ληφθέντα δείγματα νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν.Μαγνησίας και του Ν.Λάρισας που ληφθηκαν στις 19/04/2013 (N=12):

Παρατηρούμε πως οι τιμές συντελεστή συσχέτισης Spearman δεν υποδηλώνουν συσχέτιση των νιτρικών ιόντων με τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό, μόλυβδο, κάδμιο και χρώμιο καθώς οι τιμές του συντελεστή είναι $<0,3$. Παρουσιάζεται ασθενής **Θετική συσχέτιση** μεταξύ της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων και των συγκεντρώσεων του πεντοξειδίου του φωσφόρου ($r=0.365$), στα νερα γεωτρήσεων των αγροτικών περιοχών μελέτης, πλησίον των οικισμών: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευύδριο, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας που δεν είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική ($p\text{-value} = 0.137$).

Πίνακας 18: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων (NO_3^-) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευύδριο, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν. Λάρισας

	$\text{NO}_3^- (\text{ppm})$		
	Συντελεστής συσχέτισης	p-value	N
Αρσενικό (As) (ppb)	0.151	0.137	18
Κάδμιο (Cd) (ppb)	0.206	0.413	18
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	-0.041	0,871	18
Χρώμιο (Cr) (ppb)	-0.238	0,342	18
Φωσφορικά (P_2O_5) (ppm)	0.365	0.137	18

*Correlation is signification at the 0.05 level (2-tailed)

Στον Πίνακα 19 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των **φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών** μελέτης πλησίον των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν.Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Παρατηρούμε πως οι τιμές συντελεστή συσχέτισης Spearman δεν υποδηλώνουν συσχέτιση του πεντοξειδίου του φωσφόρου με τα τοξικά ιχνοστοιχεία κάδμιο και μόλυβδο καθώς οι τιμές του συντελεστή είναι $<0,3$. Παρουσιάζεται όμως ασθενής **αρνητική συσχέτιση** μεταξύ τις συγκέντρωσεις του πεντοξειδίου του φωσφόρου και των συγκεντρώσεων του χρωμίου ($r=-0.351$), που δεν είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική ($p\text{-value} = 0,154$) και ασθενής **θετική συσχέτιση** μεταξύ τις συγκέντρωσεις του πεντοξειδίου του φωσφόρου και των συγκεντρώσεων του αρσενικού ($r=0.593$), που είναι ωστόσο στατιστικά σημαντική ($p\text{-value} = 0.009$).

Πίνακας 19: Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων (ως P_2O_5) με της συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν.Λάρισας

	$\text{P}_2\text{O}_5 (\text{ppm})$		
--	-------------------------------------	--	--

	Συντελεστής συσχέτισης	p-value	N
Αρσενικό (As) (ppb)	0.593(**)	0.009	18
Κάδμιο (Cd) (ppb)	0.003	0.990	18
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	-0.197	0.434	18
Χρώμιο (Cr) (ppb)	-0.351	0,154	18
Νιτρικά ιόντα (NO₃⁻) (ppm)	0.365	0.137	18

** Correlation is signification at the 0.01 level (2-tailed)

*Correlation is signification at the 0.05 level (2-tailed)

Στον Πίνακα 20 συσχετίζονται οι συγκεντρώσεις των τοξικών ιχνοστοιχείων: *αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών* μελέτης πλησίον των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν.Λάρισας χρησιμοποιώντας το συντελεστή συσχέτισης Spearman.

Παρατηρούμε πως δεν υπάρχει στατιστικά σημαντική συσχέτιση των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: *αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών* μελέτης πλησίον των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν.Λάρισας καθώς οι τιμές του p- value είναι μεγαλύτερες από το επίπεδο σημαντικότητας 0.01 και 0.05.

Πίνακας 20.Ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων: *αρσενικό (As), κάδμιο (Cd), μόλυβδο (Pb) και χρώμιο (Cr) του νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών* μελέτης των οικισμών Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ευδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά του Ν.Λάρισας

Παράμετρος	Αρσενικό (As) (ppb)		Κάδμιο (Cd) (ppb)		Χρώμιο (Cr) (ppb)		Μόλυβδος (Pb) (ppb)		N
	rho	p-value	rho	p-value	rho	p-value	rho	p-value	
Αρσενικό (As) (ppb)	1	0	-0.093	0.715	-0.317	0.2	-0.083	0.743	18
Κάδμιο (Cd) (ppb)	-0.093	0.715	1	0	0.105	0.679	0.05	0.845	18
Χρώμιο (Cr) (ppb)	-0.317	0.2	0.105	0.679	1	0	0.467	0.051	18
Μόλυβδος (Pb) (ppb)	-0.083	0.743	0.05	0.845	0.467	0.051	1	0	18

** Correlation is signification at the 0.01 level (2-tailed)

*Correlation is signification at the 0.05 level (2-tailed)

2.9. Συζήτηση

Η ποιότητα των Υπόγειων Υδάτων Άρδευσης των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας έχει ως εξής:

Ως προς τις συγκεντρώσεις των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων σε νιτρικά ιόντα το 41% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα το 11% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελέρ που λήφθηκαν στις 5/4/2013, το 25% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας που λήφθηκαν στις 19/4/2013, και το 67% των Υπόγειων Υδάτων Άρδευσης των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-Μέγα Ευυδρίο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά που λήφθηκαν στις 14/5/2013, περιείχε νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων για τα υπόγεια ύδατα της Ευρωπαϊκής Ένωσης συμπεριλαμβανομένου και των υπόγειων υδάτων της Ελλάδας, 50 ppm, που καθορίζεται από την οδηγία 2006/118/EK [2], για τα υπόγεια ύδατα της Ευρωπαϊκής Ένωσης και την Υπουργική Απόφαση οικ. 1811/2011 για τα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4]. Η αυξητική αυτή τάση των νιτρικών ιόντων ανά ημερομηνία δειγματοληψίας σε συνδυασμό με το ότι τα νιτρικά ιόντα, τα οποία, λόγω του ότι είναι μονοσθενικά ιόντα, είναι αρκετά ευκίνητα ακόμη και σε κοκκώδη εδάφη [17] και με μεγάλη ευκολία μεταφέρονται με το νερό που διηθείται από το έδαφος, μέσω της ακόρεστης ζώνης του εδάφους και της υπόγειας ροής στους υπόγειους υδροφορείς [18] οδηγεί στο ότι η αυξητική τάση των νιτρικών ιόντων πιθανώς να σχετίζεται με την εποχική διακύμανση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στο έδαφος και την εποχική διακύμανση των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα. Η αυξητική τάση της χρήσης λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες κατά το χρόνο δειγματοληψίας έχει ως συνέπεια την αυξητική τάση της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα με το χρόνο δειγματοληψίας, (από τον μήνα Απρίλιο προς το μήνα Μάιο) της παρούσας διπλωματικής εργασίας (σχήμα 26).

Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας δε περιείχε φωσφορικά ιόντα με τη μορφή πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5) σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του πεντοξειδίου του φωσφόρου (P_2O_5) στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης, 5 ppm, που καθορίζεται από την ΚΥΑ Υ2/2600/01, ΦΕΚ 630/20-4-07 [5] για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις του φωσφόρου δικαιολογούνται από το ότι σε όξινα εδάφη η κινητικότητα του φωσφόρου μειώνεται γιατί ο φώσφορος αντιδρά με τη μορφή των ορθοφωσφορικών με συστατικά του εδάφους όπως ο σίδηρος και το αλουμίνιο και σχηματίζει αδιάλυτες στο νερό ενώσεις. Σε αλκαλικά εδάφη ο φώσφορος καθιζάνει ως φωσφορικό ασβέστιο και συγκρατείται στα σωματίδια του αργιλώδους εδάφους που είναι κορεσμένα σε ασβέστιο. Ο φώσφορος ωστόσο όταν βρίσκεται σε υψηλά επίπεδα στο έδαφος μπορεί να ρυπάνει το ρηχό υπόγειο νερό [43]. Η συγκέντρωση του ασβεστίου στα εδάφη μειώνει τη κινητικότητα των φωσφορικών ιόντων που αποτίθενται στα εδάφη, προς τα υπόγεια ύδατα [123].

Ως προς αρσενικό, το 10% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα το 33% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελέρ και το 8% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε αρσενικό σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 10 ppb, που ορίζεται με την Υ.Α. οικ. 1811/2011[4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων Υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-ΜέγαΕνυδρί-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας περιείχε αρσενικό σε συγκέντρωση μικρότερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 10 ppb, που ορίζεται με την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4].

Ως προς το κάδμιο Το 41% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα το 75% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και το 39% ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-Μέγα Ευδρίο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας, περιείχε Κάδμιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του Καδμίου για τα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 5 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων Υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε κάδμιο σε συγκέντρωση μικρότερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 5 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4].

Το ποσοστό ρύπανσης με χρώμιο των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας έχει ως εξής: Το 8% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα το 22% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελέρ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και το 9% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε χρώμιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 50 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-ΜέγαΕνυδρί-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας περιείχε χρώμιο σε συγκέντρωση μικρότερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 50 ppb, που καθορίζεται με την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4].

Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας δε περιείχε μόλυβδο (Pb) σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του μολύβδου στα

υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 25 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4].

Με σκοπό την εύρεση της πιθανής συσχέτισης της έντασης της χρήσης λιπασμάτων, με τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο και μόλυβδο στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης, πραγματοποιήθηκε ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των νιτρικών και των φωσφορικών ιόντων με τις συγκεντρώσεις των τοξικών αυτών ιχνοστοιχείων στα υπόγεια ύδατα του συνόλου των αγροτικών περιοχών μελέτης και για κάθε επιμέρους μελετηθήσα αγροτική περιοχή μελέτης. Ως ιχνηθέτες της έντασης της χρήσης των λιπασμάτων στις αγροτικές περιοχές χρησιμοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις των νιτρικών και φωσφορικών ιόντων στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης[28].

Στο σύνολο των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης η ανάλυση συσχέτισης των νιτρικών ιόντων με τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο και μόλυβδο δεν έδειξε συσχέτιση των νιτρικών ιόντων με τα τοξικά αυτά ιχνοστοιχεία. Από την ανάλυση συσχέτισης των νιτρικών ιόντων με τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο και μόλυβδο σε κάθε επιμέρους αγροτική περιοχή μελέτης προκύπτει αρνητική συσχέτιση των νιτρικών ιόντων μόνο με το τοξικό ιχνοστοιχείο αρσενικό και μόνο για τα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο-Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Στο σύνολο των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης η ανάλυση συσχέτισης των φωσφορικών ιόντων με τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο και μόλυβδο έδειξε θετική συσχέτιση των φωσφορικών ιόντων μόνο με το μεταλλοειδές αρσενικό, ενώ δεν έδειξε συσχέτιση των φωσφορικών ιόντων με τα τοξικά ιχνοστοιχεία κάδμιο, χρώμιο και μόλυβδο. Από την ανάλυση συσχέτισης των των φωσφορικών ιόντων με τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο και μόλυβδο σε κάθε επιμέρους αγροτική περιοχή μελέτης προκύπτει θετική συσχέτιση των φωσφορικών ιόντων μόνο με το τοξικό ιχνοστοιχείο αρσενικό και μόνο για τα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-Μέγα Ευιδρίο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας.

Η ανάλυση συσχέτισης μεταξύ των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο και μόλυβδο στο σύνολο των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης δεν έδειξε συσχέτιση των συγκεντρώσεων των τοξικών αυτών στοιχείων στα υπόγεια ύδατα του συνόλου αγροτικών περιοχών μελέτης. Από την ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων στα υπόγεια ύδατα κάθε επιμέρους αγροτικής περιοχής μελέτης προκύπτει αρνητική συσχέτιση των συγκεντρώσεων του καδμίου με τις συγκεντρώσεις του χρωμίου μόνο στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

Η κινητικότητα του αρσενικού εξαρτάται από την οξειδωτική του κατάσταση, τη διαλυτότητα του αρσενικού από τα ορυκτά στο υπάρχον εύρος pH και αγωγιμότητας, και τη σύσταση του νερού στον υδροφόρο ορίζοντα όσον αφορά την παρουσία προσροφητικών παραγόντων. Η κινητικότητα του αρσενικού στο περιβάλλον αυξάνεται με την μείωση του pH και της αγωγιμότητας ως σημαντικοί παράγοντες που ελέγχουν την ενδογένεση του αρσενικού [115].

Παρά το γεγονός ότι η φυσική προέλευση του αρσενικού είναι εύλογη, οι ανθρωπογενείς πηγές και κυρίως η συμβολή των λιπασμάτων δε μπορεί να αποκλειστεί για πολλούς λόγους. Πρώτον παρά το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων συσχετίζονται αρνητικά με τις συγκεντρώσεις του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα στις αγροτικές περιοχές μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας αυτό δεν αποκλείει τη κοινή προέλευση αυτών των ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Η κινητικότητα και η τύχη των νιτρικών ιόντων και του αρσενικού καθορίζονται από διαφορετικές συνθήκες. Σύμφωνα με την αλληλουχία τη οξειδοαναγωγής η αναγωγή των νιτρικών ιόντων λαμβάνει χώρα πριν την αναγωγή των οξειδίων του σιδήρου. Στη πραγματικότητα η ίδια η αναγωγή μπορεί να εκτελεσθεί από τα ορυκτά του δισθενούς σιδήρου [116 από 115]. Κάτω από αερόβιες συνθήκες τα νιτρικά ιόντα είναι πολύ συντηρητικά ιόντα, ενώ το αρσενικό ακινητοποιείται σε μεγάλο βαθμό τουλάχιστον σε ένα ουδέτερο εύρος pH. Οι Kim et al. (2009), αναφέρουν ότι σε περιοχές με καλή διαπερατότητα επιφανειακών ιζημάτων η εισαγωγή νιτρικών μπορεί να περιορίσει τη συγκέντρωση του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα [117 από 115] και δεύτερον το είδος της καλλιέργειας και το ποσοστό αναγωγής των νιτρικών ιόντων από αυτή, επιδρά στη συγκέντρωση του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα που βρίσκονται κάτω από την καλλιεργούμενη με αυτή αγροτική έκταση. Όταν τα νιτρικά ιόντα ανάγονται από την καλλιέργεια, τότε το αρσενικό κινητοποιείται προς τα υπόγεια ύδατα [124 από 115].

Η χρήση χημικών λιπασμάτων στις αγροτικές δραστηριότητες επιδρά στη κινητικότητα του αρσενικού από το έδαφος στα υπόγεια ύδατα [118]. Το αρσενικό στα λιπάσματα έχει ανιχνευτεί σε συγκεντρώσεις υψηλές και ειδικότερα στα φωσφορικά λιπάσματα [119, 120, 28, 121, 123]. Το αρσενικό που περιέχεται στα λιπάσματα μπορεί να κινητοποιηθεί από το έδαφος που λιπαίνεται προς τα υπόγεια ύδατα [123]. Η χρήση λιπασμάτων φωσφόρου μπορεί να αυξήσει τη κινητικότητα του αρσενικού λόγω της ανταλλαγής των φωσφορικών ιόντων με το AsO_4 . Τα φωσφορικά ιόντα παρουσιάζουν χαμηλή κινητικότητα προς τα υπόγεια ύδατα η οποία μειώνεται με τη παρουσία κατιόντων ασβεστίου [119, 122]. Ωστόσο όταν τα φωσφορικά ιόντα αποτίθενται σε μεγάλη περίσσεια στα εδάφη είναι δυνατόν να εισέλθουν στα υπόγεια ύδατα [43]. Έτσι, η έλλειψη συσχέτισης του αρσενικού με τα φωσφορικά ιόντα στα ληφθέντα δείγματα υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελερ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ύπαρξη θετικής συσχέτισης του αρσενικού με τις συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων στις αγροτικές περιοχές μελέτης πλησίον των οικισμών:Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-Μέγα Ευδρίο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας αντικατροπτίζει τις διαφορετικές ιδιότητες των εδαφών ανά περιοχή (π.χ. pH, σύσταση σε κατιόντα ασβεστίου), τις διαφορετικές ποσότητες λιπασμάτων που χρησιμοποιήθηκαν για τη λίπανση των καλλιεργειών (οι οποίες επηρεάζουν εν μέρει μαζί με το είδος της καλλιέργειας, τη περίσσεια των φωσφορικών ιόντων στο έδαφος) ενώ αποκλειστικά η θετική συσχέτιση του αρσενικού με τις συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων στις αγροτικές περιοχές μελέτης πλησίον των οικισμών:Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-Μέγα Ευδρίο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας δηλώνει

ότι οι συγκεντρώσεις των ρύπων αυτοί δεν αποτελούν ανεξάρτητα μεγέθη στα υπόγεια ύδατα.

Η αρνητική συσχέτιση του καδμίου με τα τις συγκεντρώσεις χρωμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας σε συνδυασμό με το ότι α) το κάδμιο διαλυτοποιείται σε χαμηλές τιμές ΡΗ (όξιμες συνθήκες στα εδάφη) ενώ το χρώμιο διαλυτοποιείται σε υψηλές τιμές ΡΗ (αλκαλικές συνθήκες στα εδάφη) β) η εφαρμογή λιπασμάτων στα εδάφη, προκαλεί την οξίνιση τους, γ) ότι δεν υπάρχει συσχέτιση των φωσφορικών και νιτρικών ιόντων με το κάδμιο ή/ και το χρώμιο στη συγκεκριμένη περιοχή μελέτης συμπεραίνουμε ότι τα λιπάσματα δρουν ως συμπαράγοντας τις εμφάνισης του καδμίου στα υπόγεια ύδατα. Η κύρια πηγή του καδμίου στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας θα πρέπει να αναζητηθεί πιθανότατα στην γεωλογία της συγκεκριμένης περιοχής μελέτης. Δεν μπορούν να εξαχθούν ωστόσο ασφαλή συμπεράσματα για τη προέλευση των ιχνοστοιχείων κάδμιο και χρώμιο, στα υπόγεια ύδατα (φυσικές πηγές ή ανθρωπογενείς).

2.10. Συμπεράσματα

Η ποιότητα των Υπόγειων Υδάτων Άρδευσης των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας έχει ως εξής: το 41% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα το 11% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελερ, το 25% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας και το 67% των Υπόγειων Υδάτων Άρδευσης των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-Μέγα Ευύδριο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά περιείχε νιτρικά ιόντα σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων για τα υπόγεια ύδατα της Ευρωπαϊκής Ένωσης συμπεριλαμβανομένου και των υπόγειων υδάτων της Ελλάδας, 50 ppm, που καθορίζεται από την οδηγία 2006/118/EK [2], για τα υπόγεια ύδατα της Ευρωπαϊκής Ένωσης και την Υπουργική Απόφαση οικ. 1811/2011 για τα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας [4]. Επίσης, το 10% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και ειδικότερα το 33% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελερ και το 8% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε αρσενικό σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό

όριο συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 10 ppb, που ορίζεται με την Υ.Α. οικ. 1811/2011[4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού- Μέγα Ευύδριο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας περιείχε αρσενικό σε συγκέντρωση μικρότερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του αρσενικού στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 10 ppb, που ορίζεται με την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το 41% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν Λάρισας και ειδικότερα το 75% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και το 39% ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού- Μέγα Ευύδριο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας, περιείχε Κάδμιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του Καδμίου για τα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 5 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελερ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε κάδμιο σε συγκέντρωση μικρότερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του Καδμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 5 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το ποσοστό ρύπανσης με χρώμιο των υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας έχει ως εξής: Το 8% του συνόλου των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν Λάρισας και ειδικότερα το 22% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Αγροκήπιο-Στεφανοβίκειο-Αρμένιο-Νίκη-Κιλελερ του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας και το 9% των ληφθέντων δειγμάτων νερού γεωτρήσεως των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας περιείχε χρώμιο σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 50 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών πλησίον των οικισμών: Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού- Μέγα Ευύδριο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας περιείχε χρώμιο σε συγκέντρωση μικρότερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του χρωμίου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 50 ppb, που καθορίζεται με την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας δε περιείχε μόλυβδο (Pb) σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του μολύβδου στα υπόγεια ύδατα της Ελλάδας, 25 ppb, που καθορίζεται από την Υ.Α. οικ. 1811/2011 [4]. Το σύνολο των ληφθέντων δειγμάτων υπόγειων υδάτων των αγροτικών περιοχών του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας δε περιείχε φωσφορικά ιόντα με τη μορφή πεντοξειδίου του φωσφόρου (P₂O₅) σε συγκέντρωση μεγαλύτερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης του πεντοξειδίου του φωσφόρου (P₂O₅) στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης, 5 ppm, που καθορίζεται από την ΚΥΑ Υ2/2600/01, ΦΕΚ 630/20-4-07 [5] για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης. Η ανάλυση συσχέτισης των αποτελεσμάτων των ποσοτικών χημικών αναλύσεων έδειξε αρνητική συσχέτιση των νιτρικών ιόντων

(NO₃⁻) με το τοξικό ιχνοστοιχείο αρσενικό και μόνο για τα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας. και θετική συσχέτιση των φωσφορικών ιόντων (ως P₂O₅), με τα τοξικά ιχνοστοιχεία αρσενικό (As), στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Λάρισας και του Ν. Μαγνησίας συνολικά και επιπλέον μόνο για τα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών: Βασιλικά-Δασόλοφος-Σιτόχωρο-Βαμβακού-Μέγα Ευιδρίο-Μεριάδες-Υπέρεια-Κρήνη-Χαρά του Ν. Λάρισας. Από την ανάλυση συσχέτισης των συγκεντρώσεων των τοξικών ιχνοστοιχείων στα υπόγεια ύδατα για το σύνολο των αγροτικών περιοχών μελέτης και για κάθε επειμέρους αγροτική περιοχή μελέτης προκύπτει αρνητική συσχέτιση των συγκεντρώσεων του καδμίου με τις συγκεντρώσεις του χρωμίου μόνο στα υπόγεια ύδατα των αγροτικών περιοχών μελέτης πλησίον των οικισμών Βελεστίνο-Αερίνο-Κοκκίνα-Περίβλεπτο- Παλαιόμυλος-Ναρθάκι-Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] **Keskin Tülay Ekemen, (2010).** «Nitrate and heavy metal pollution resulting from agricultural activity: a case study from Eskipazar (Karabuk, Turkey)» **Environ Earth Sci** 61, pp. 703–721
- [2] **Οδηγία 2006/118/ΕΚ,** «Οδηγία 2006/118/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 2006 σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση.» Διαθέσιμο ON LINE <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2006:372:0019:0019:EL:PDF> ανακτήθηκε στις 13/08/2013.
- [3] **Οδηγία 91/676/ΕΟΚ,** «Οδηγία 91/676/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 1991 σχετικά με την προστασία των υδάτων από τη νιτρορρύπανση γεωργικής προέλευσης.» Διαθέσιμο ON LINE. <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=IL2uv6sc2wo%3D&tabid=250&language=el-GR> ανακτήθηκε στις 13/08/2013.
- [4] **Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας Αριθμός Φύλλου 3322, Τεύχος Δεύτερο, Υπουργική Απόφαση 1811/2011 ΦΕΚ Β 3322** «Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα» σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του Άρθρου 3 της υπ. αριθμ.: 39626/2208/Ε130/2009 ΚΥΑ (Β' 2075), 30 Δεκεμβρίου 2011 Διαθέσιμο ON LINE. <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=ykohkbZiY%2f8%3d&tabid=508&language=el-GR> ανακτήθηκε στις 13/08/2013.
- [5] **Οδηγία 98/83/ΕΚ.,** «Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» Διαθέσιμο ON LINE. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:1998:330:0032:0054:EL:PDF> ανακτήθηκε στις 13/08/2013.
- [6] **Φυτιανός Κ., Σαμαρά-Κωσταντίνου Κ. 2009,** *Χημεία περιβάλλοντος*, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Εκδόσεις UNIVERSITY STUDIO PRESS, 2009, Θεσσαλονίκη Σελ
- [7] **Μποναζούντας Μ. (1999),** *Επιλεγμένα Θέματα Διαχείρισης του Περιβάλλοντος*, Αθήνα: Μουσείο Γουλανδρή Φυσική Ιστορία.
- [8] **Μιλοβάνοβιτς Μιμόζα, 2004** *Διαχείριση Υδάτινων Πόρων και Περιβαλλοντικά Προβλήματα στην υδρογραφική Λεκάνη του Ποταμού Αζιού.* Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Τμήμα Οικιακής Οικονομίας και οικολογίας Αθήνα 2004 Διαθέσιμο on Line <<<http://estia.hua.gr:8080/dspace/bitstream/123456789/626/1/milovanovits.pdf>>> ανακτήθηκε στις 14/08/2013
- [9].<http://ga.water.usgs.gov/edu/watercyclegreek.html> Ανακτήθηκε στις 14/08/2013
- [11] **Κοδοσάκης Δ. 1992,** *Διαχείριση Φυσικών πόρων και ενέργειας*, Εκδόσεις Σταμούλης Πειραιάς
- [12] **Χολέβα Ελένη, 2007,** *Η Γνώμη των κατοίκων του Δήμου Νέσσωνας για το Πόσιμο Νερό.* Χαροκόπειο Πανεπιστήμιο Τμήμα Οικιακής Οικονομίας και Οικολογίας Αθήνα Διαθέσιμο on Line <http://estia.hua.gr:8080/dspace/bitstream/123456789/236/1/Ptychiaki20.pdf> ανακτήθηκε στις 14/08/2013.

- [13] **European Commission.** Διαθέσιμο OnLine <http://ec.europa.eu/environment/water/water-framework/groundwater/pdf/brochure/el.pdf> ανακτήθηκε στις 14/08/2013
- [14] **Μιμίκου Μ. και Φωτοπούλου Π. 2004** Σημειώσεις στο μεταπτυχιακό μάθημα << Υδατικό Περιβάλλον και Ανάπτυξη, Εθνικό Μετσόβιο Διεπιστημονικό-Διατμηματικό πρόγραμμα ΠΜΣ: Περιβάλλον και Ανάπτυξη Πανεπιστήμιο Αθήνα
- [15] **Φυτιανός Κ. 2008,** *Η ρύπανση των Υπόγειων νερών.* Διαθέσιμο On Line <http://library.certh.gr/libfiles/PDF/EL-PAPYR-3407-RYPANSH-TON-YPOGEION-NERON-by-FYTIANOS-in-ECOCITY-HMERIDA-THESS-15-MAY-2008-PPT-27.pdf> Ανακτήθηκε στις 25/07/2013
- [16] Σκορδας Κ. 2009, Σημειώσεις Μεταπτυχιακού Μαθήματος «Η ρύπανση της υδρόσφαιρας» Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας. Τμήμα Ιατρικής ΜΠΣ: Εφαρμοσμένη Δημόσια Υγεία και Περιβαλλοντική Υγιεινή, Λάρισα 2009
- [17]. **ΑΝΤΩΝΟΠΟΥΛΟΣ Β., 2001.,** Ποιότητα και Ρύπανση Υπογείων Νερών, Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 2001
- [18] **Σαχινίδης Σ.,** *Ρύπανση των επιφανειακών και υπόγειων νερών Πηγές, Συμπεριφορά και τύχη των ρύπων.* Διαθέσιμο ON LINE <http://blogs.sch.gr/sachinidi/files/2012/09/sax112233.pdf> Ανακτήθηκε στις 03/08/2013
- [19] <http://users.ntua.gr/kavvadas/Books/Env%20Geotechnics/Ch-1-2.pdf> ανακτήθηκε στις 12/08/2013
- [20] **Lenntech.,** *Water Treatment Solution, Sources of groundwater pollution.* Διαθέσιμο On Line <http://www.lenntech.com/groundwater/pollution-sources.htm> ανακτήθηκε στις 14/08/2013
- [21] http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA_5.pdf Ανακτήθηκε στις 12/08/2013
- [22] Encyclopædia Britannica Online. Encyclopædia Britannica Διαθέσιμο on Line <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/205346/fertilizer> . Ανακτήθηκε στις 29/07/2013
- [23] **Χατζησπύρου Σ. Σικαλίδης Κ. 2005,** *Σημειώσεις Βιομηχανική Ανόργανη Χημεία.* Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Πολυτεχνική Σχολή Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Τομέας Χημείας, Θεσσαλονίκη Διαθέσιμο On Line http://www.cheng.auth.gr/jm/images/lectures/2011/Biom_anorg_Xim.pdf ανακτήθηκε στις 03/08/2013
- [24] **Serpil Savci, 2012,** «*An Agricultural Pollutant: Chemical Fertilizer*», **International Journal of Environmental Science and Development**, Vol. 3, No. 1, pp 77-80 February 2012, Διαθέσιμο online <http://www.ijesd.org/papers/191-X30004.pdf> . Ανακτήθηκε στις 03/08/2013
- [25] **FAO, (March, 2009).** *ResourceSTAT-Fertilizer.* Food and Agriculture Organization of the United Nations. Διαθέσιμο Online:<http://faostat.fao.org/site/575/DesktopDefault.aspx?PageID=575#anchor>, ανακτήθηκε στις 12.03.2009
- [26] **Sönmez İ., Kaplan M. and Sönmez S., 2007,** "An investigation of seasonal changes in nitrate contents of soils and irrigation waters in greenhouses located in Antalya-Demre region". **Asian Journal Of Chemistry**, vol. 19:7 pp. 5639-5646, 2007.
- [27] Βικιπαίδεια, Λιπάσμα Διαθέσιμο OnLine <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9B%CE%AF%CF%80%CE%B1%CF%83%CE%BC%CE%B1> ανακτήθηκε στις 03/08/2013

- [28] **Otero N., Vitoria L., Soler A., Canals A., (2005).** «Fertiliser characterisation: Major, trace and rare earth elements». *Applied Geochemistry* 20 (2005), pp. 1473–1488
- [29] **Wentao Jiao, Weiping Chen, Andrew C. Chang, Albert L. Page, 2012** «Environmental risks of trace elements associated with long-term phosphate fertilizers applications: A review» Review Article **Environmental Pollution**, Volume 168, , Pages 44-53 September 2012
- [30] **Mortvedt J.J. (1996)** «Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers» **Fert. Res.**, 43, pp. 55–61
- [31] **McLaughlin M.J., Tiller K.G., Naidu R., Stevens D.P. (1996),** «Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers» **Aust. J. Soil Res.**, 34 pp. 1–54
- [32] **Westfall D.G., Mortvedt J.J., Peterson G.A., Gangloff W.J. (2005)** «Efficient and environmentally safe use of micronutrients in agriculture» **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, 36, pp. 169–182
- [33] **US EPA 1999.** *Background Report on Fertilizer Use, Contaminants, and Regulations*, Office of Pollution Prevention and Toxics, January 1999, EPA 747-R-98-003 Διαθέσιμο On Line: <http://www.epa.gov/oppt/pubs/fertilizer.pdf>
- [34] **CDFR 2004.** «Evaluation of Heavy Metals & Dioxin in Inorganic Commercial Fertilizers and California Cropland Soils», California Department of Food and Agriculture, December 2004.
- [35] **WSDA 2007.** Summary of Metals Analyses of Fertilizer Products Conducted by the Washington State Department of Agriculture, January 2007 to Current.
- [36] **Minnesota Department of Health,2008,** Screening Evaluation of Heavy Metals in Inorganic Fertilizers. February 2008 Διαθέσιμο On Line: <http://www.health.state.mn.us/divs/eh/risk/studies/fertrpt08.pdf> ανακτήθηκε στις 03/08/2013.
- [37] **REGULATION (EC) No 2003/2003 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 13 October 2003** relating to fertilisers. Διαθέσιμο On Line: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:304:0001:0001:EN:PDF>. Ανακτήθηκε στις 03/08/2013
- [38]. Raven and Loeppert, **1997 K.P. Raven, R.H. Loeppert** Heavy metals in the environment: heavy metal composition of fertilizers and soil amendments *J. Environ. Qual.*, 26 (1997), pp. 551–557
- [39] Luo et al., 2009, **L. Luo, Y.B. Ma, S.Z. Zhang, D.P. Wei, Y.G. Zhu** An inventory of trace element inputs to agricultural soils in China *J. Environ. Manage.*, 90 (2009), pp. 2524–2530
- [40]. **Nziguheba, Generose Smolders, Erik** Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries *Science of the total environment*. 2008 Feb. 1, v. 390, no. 1
- [41] **Joy Tivy Applied Geography (1987),** 7, 93- 113 Nutrient cycling in agroecosystems Department of Geography and Topographic Science, University of Glasgow, Glasgow, G12 8QQ, Scotland
- [42] **Balderacchi, M., Benoit, P., Cambier, P., Eklo, O. M., Gargini, A., Gemitzi, A., . . . Trevisan, M. (2013).** Groundwater pollution and quality monitoring approaches at the european level. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 43(4), 323-408. Retrieved from www.scopus.com

- [43]. **Κορίνα Ν. Α.-Κ., 2006.**, Διδακτορική Διατριβή., Ανάκτηση ανόργανων φωσφορικών από υδατικά διαλύματα., Τμήμα Χημικών Μηχανικών Πανεπιστημίου Πατρών Εργαστήριο Ανόργανης και Αναλυτικής Χημείας Ερευνητικό Ινστιτούτο Χημικής Μηχανικής και Χημικών Διεργασιών Υψηλών Θερμοκρασιών
- [44] **Busman Lowell, Lamb John, Randall Gyles, Rehm George, and Schmitt Michael, 2002** THE NATURE OF PHOSPHORUS IN SOILS PHOSPHORUS IN THE AGRICULTURAL ENVIRONMENT, UNIVERSITY OF MINNESOTA/EXTENSION, Διαθέσιμο on Line:
<http://www.extension.umn.edu/distribution/cropsystems/dc6795.html> ανακτήθηκε στις 03/08/2013.
- [45]. **Garbarino J.R., H. Hayes, D. Roth, R. Antweider, T.I. Brinton, H. Taylor** Contaminants in the Mississippi river U. S. Geological Survey Circular, Virginia, U.S.A (1995) 1133
- [46] **Hashim M.A., Mukhopadhyay Soumyadeep, Sahu Jaya Narayan, Sengupta Bhaskar** Review, Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater Journal of Environmental Management 92 (2011) 2355-2388
- [47]. **Alloway BJ (1990)** Cadmium. In: Alloway BJ (ed) Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London, pp 100–124
- [48] **Santona Laura, Castaldi Paola, Melis Pietro, 2006**, Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. Journal of Hazardous Materials, Volume 136, Issue 2, 21 August 2006, Pages 324-329
- [49] **Evanko C.R., Dzombak D.A., 1997**, Remediation of Metals-contaminated Soils and Groundwater, Technology Evaluation Report, TE-97-01 Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA (1997)
- [50] **Curtis Lawrence R. And Smith Brian W. 2002**, Heavy Metal in Fertilizers: Considerations for Setting Regulations In Oregon. Department of Environmental and Molecular Toxicology Oregon State University Corvallis, Oregon 2002. Διαθέσιμο On Line <http://www.oregon.gov/ODA/PEST/docs/pdf/fertheavymet.pdf> ανακτήθηκε στις 13/08/2013.
- [51] **Μεγαδούκα Γ. Δ. 2011.**, Προσδιορισμός και στατιστική επεξεργασία βιοδιαθέσιμων βαρέων μετάλλων σε επιβαρυνμένα εδάφη της περιοχής Βάρης – Κορωπίου. Σύγκριση των αποτελεσμάτων με αντίστοιχα άλλης περιοχής της Αττικής. Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών Τομέας Γεωλογικών Επιστημών και Ατμοσφαιρικού Περιβάλλοντος, Αθήνα Διαθέσιμο On Line: http://dspace.aua.gr/xmlui/bitstream/handle/10329/4041/Megadouka_D.pdf?sequence=1 ανακτήθηκε στις 14/08/2013
- [52] **He ZL, Yang XE, Stoffella PJ 2005**, Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. J Trace Elem Med Biol 19:125–140
- [53] **Allen J.P., Torres I.G., 1991.**, Physical separation techniques for contaminated sediment N.N. Li (Ed.), Recent Developments in Separation Science, CRC Press, West Palm Beach, FL (1991)
- [54] **Bodek I., Lyman W.J., Reehl W.F., Rosenblatt D.H. 1988.**, Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods Pergamon Press, Elmsford, NY (1988)
- [55] **Hammer M.J., Hammer M.J.J. 2004.**, Water Quality, Water and Waste Water Technology (fifth ed.) Prentice-Hall, New Jersey (2004) pp. 139–159
- [56] **Smith L.A., Means J.L., Chen A., Alleman B., Chapman C.C., Tixier J.S., Brauning S.E.J., Gavaskar A.R., Royer M.D. 1995.**, Remedial Options for Metals-contaminated Sites Lewis Publishers, Boca Raton, FL (1995)

- [57]. **WHO, 2000.** Hazardous Chemicals in Human and Environmental Health: a Resource Book for School, College and University Students, in: Organisation, W.H. (Ed.), Geneva
- [58]. **Lenntech, 2004.**, Water Treatment Lenntech, Rotterdamseweg, Netherlands (Lenntech Water Treatment and Air Purification)
- [59]. **Matthews P.J., Davis R.D. 1984.** Control of metal application rates from sewage sludge utilization in agriculture Critical Reviews in Environmental Control, 14 (1984), pp. 199–250
- [60] **Moore PA Jr, Daniel TC, Gilmour JT, Shreve BR, Edwards DR, Wood BH (1998)** Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminum sulfate. J Environ Qual 27:9–92
- [61] **Sims JT, Kline JS (1991)** Chemical fractionation and plant uptake of heavy metals in soils amended with cocomposed sewage sludge. J Environ Qual 20:95–387
- [62] **Dowdy RH, Volk VV (1983)** Movement of heavy metals in soils. In: Nelsen DW (ed) Chemical mobility and reactivity in soil systems, SSSA Spec. Publ. 11. Madison, pp 40–227
- [63] **Shomar, B. H., Müller, G., & Yahya, A. (2005).** Geochemical features of topsoils in the gaza strip: Natural occurrence and anthropogenic inputs. Environmental Research, 98(3), 372-382. Retrieved from www.scopus.com
- [64]. **Δεληγιαννάκης Ι., Χελά Δ., Κωνσταντίνου Ι., 2010,** Ενόργανη Περιβαλλοντική Ανάλυση, Εκδ. Τζιόλα, ISBN 978-960-418-233-6, Θεσσαλονίκη,
- [65]. **Skoog A. Douglas, West M. Donald, Holler F. James, 1996,** Fundamentals of Analytical Chemistry 7th Ed. Sanders College Publishing
- [68]. **Lajunen L. H. J.,** Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, Cambridge, England: Royal Society of Chemistry, 1992
- [69]. **Ingle J. D. Jr. and Crouch S. R.,** Spectrochemical Analysis, Chapters 7-11. Englewood Cliffs, NJ: Prentice- Hall, 1988
- [70] **Δαυτσής Ι. Εμμανουήλ, 2007,** Διδακτορική Διατριβή, Ανάπτυξη Μεθόδων Προσδιορισμού Ιόντων Μετάλλων & Μορφών Τους Συμπλεγμένων Με Βιομόρια, Με Τεχνικές Της Ατομικής Φασματομετρίας & Χρήση Χημειομετρικών Μεθόδων Βελτιστοποίησης, Θεσσαλονίκη
- [71]. **Dean A. John,** Analytical Chemistry Handbook, Eds McGraw-Hill, Inc. ISBN 0-07-016197-6 1995
- [72] Booth P.K.,” Improvements in Method Development for Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy”, Am. Lab. February 1995 p. 48X., Διαθέσιμο On Line:
<http://www.cup.gr/Files/files/chapters/xhmikh%20analysi%20II.pdf> ανακτήθηκε στις 17/07/2013.
- [73]. **Schlemrder Gerhard, Radziuk Bernard 1999,** Analytical graphite furnace atomic absorption spectrometry: a laboratory guide
- [74] Διαθέσιμο On Line:<http://www.monzir-pal.net/Instrumental%20Analysis/Lectures/Lecture%201-20/L16.htm> ανακτήθηκε στις 06/09/2013.
- [75]. Atomic Absorption Διαθέσιμο On http://vedyadhara.ignou.ac.in/wiki/images/d/d8/Unit_9_Atomic_Absorption.pdf).
- [76]. **Beaty D. Richard and Kerber D. Jack, 1993,** Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometr, Second Edition, The Perkin-Elmer Corporation, Norwalk, CT, U.S.A.

- [77]. http://www.chem.uoa.gr/courses/instrumental2/Spectro/11h-12h_SPECTR.pdf
- [78]. **Ελληνική Δημοκρατία, Περιφέρεια Θεσσαλίας, 2011.**, Καλάθι Προϊόντων Περιφέρειας Θεσσαλίας., Επιχειρησιακό Σχέδιο Καλάθι Θεσσαλικών Προϊόντων. Διαθέσιμο on line: <http://www.pthes.gov.gr/data/anakoin/2012/an138a.pdf> Ανακτήθηκε στις 28/08/2013
- [79]Βικιπαιδεία., Νομός Λάρισας., Νομός Μαγνησίας., Διαθέσιμο On Line: <http://el.wikipedia.org/wiki/Λάρισα> Ανακτήθηκε στις 28/08/2013.
- [80] **Εφημερίδα της Κυβερνήσεως της Ελληνικής Δημοκρατίας Αριθμός Φύλλου 1422, Τεύχος Δεύτερο**, Πρόγραμμα δράσης για το Θεσσαλικό πεδίο που έχει χαρακτηριστεί ως ευπρόσβλητη ζώνη από την νιτρορύπανση γεωργικής προέλευσης σύμφωνα με το άρθρο 2 της 19652/1906/1999 (ΦΕΚ Β 1575/Β'), 22 Οκτωβρίου 2001. Διαθέσιμο ON LINE. <http://www.ypeka.gr/LinkClick.aspx?fileticket=QrQcvJnNw9M%3D&tabid=250&language=el-GR> στις 13/08/2013.
- [81]. Δημόκριτο Πανεπιστήμιο Θράκης, Λάρισα <http://diocles.civil.duth.gr/links/home/database/larissa/pr32ge.pdf> ανακτήθηκε 05/04/2013
- [82] Βικιπαιδεία Λάρισα Διαθέσιμο on Line: <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9B%CE%AC%CF%81%CE%B9%CF%83%CE%B1#.CE.9A.CE.BB.CE.AF.CE.BC.CE.B1> ανακτήθηκε στις 03/09/2013.
- [83] Ενημέρωση Ευαισθητοποίηση του κοινού σε θέματα διαχείρισης Στερεών Αποβλήτων - Περιοχή Δράσης Βόλος., Διαθέσιμο On Line: <http://volos.eedsa.gr/Contents.aspx?CatId=30> ανακτήθηκε στις 06/06/2013
- [84] **WWF, ΕΛΛΑΣ, 2012.**, Η Ελλάδα τότε & τώρα, Διαχρονική Χαρτογράφηση των καλύψεων της Γης 1987-2007. Διαθέσιμο On Line: http://www.wwf.gr/forests/pdfs/atlas/ATLAS_WWF_BOOK_12.2012_WEB%20%5BMAPs_04_THESSALIA%5D.pdf ανακτήθηκε στις 04/09/2013)
- [85] **Μουντράκης Δ. 1983.** Η γεωλογική δομή της βόρειας Πελαγονικής ζώνης και η γεωτεχνική εξέλιξη των Εσωτερικών Ελληνίδων. Πραγματεία για Υψηγασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
- [86] **Ελληνική Στατιστική Αρχή.**, 2012 Η Ελλάδα με αριθμούς., Πειραιάς Διαθέσιμο On Line: http://www.statistics.gr/portal/page/portal/ESYE/BUCKET/General/ELLAS_IN_NU MBERS_GR.pdf ανακτήθηκε στις 03/08/2012
- [87]**Εφημερίδα Ελευθερία. 2013**, Η γεωργική ταυτότητα της Θεσσαλίας., Διαθέσιμο On Line:<http://www.eleftheria.gr/index.asp?cat=37&aid=48501#.Uh5DjRvwnC0> ανακτηθηκε στις 28/08/2013)
- [88] **Εφημερίδα Αγροτική Ευκαιρία.**, 2013.,Ο αγρότης (πάλι) σε δίλημμα., Διαθέσιμο On Line: <http://koufopoulou.files.wordpress.com/2013/04/ceb1ceb3cf81cebfcf84ceb9cebaceb7-ceb5cf85cebaceb1ceb9cf81ceb9ceb1-25-1-2013-cf84ceb5cf8dcf87cebfcf82-24cebfcf82.pdf> ανακτήθηκε στις 19/06/2013
- [89] [agrotypos.gr](http://www.agrotypos.gr), 2013., Σε φθίνουσα Πορεία η χρήση Λιπασμάτων στη χώρα μας., Διαθέσιμο On Line: <http://www.agrotypos.gr/index.asp?mod=articles&id=77673> ανακτήθηκε 03/08/2013
- [90] **ΥΠΕΧΩΔΕ 1995.** Η Ελλάδα. Οικολογικό και Πολιτισμικό Απόθεμα. Δεδομένα, δράσεις, προγράμματα για την προστασία του περιβάλλοντος. Αθήνα.
- [91] **N SENESI and M POLEMIO 1981.**, Trace elements addition to soils by application of NPK fertilizers. Fertilizer Research 2:289-302 (1981) 0167-

1731/81/0024-0289 €;02.10. Martinus Nifhoff/Dr W. Junk Publishers, The Hague. Printed in the Netherlands. Institute of Agricultural Chemistry, University of Bari, Via Amendola 165]A, Bari 70126, Italy Διαθέσιμο OnLine: <http://link.springer.com/content/pdf/10.1007%2FBF01050200.pdf> ανακτήθηκε στις 08/09/2013.

[93] Σακκάς Ι., «Μέτρηση της νιτρορύπανσης σε υπόγεια νερά στη περιοχή της Λάρισας», Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας Τμήμα Βόλος

[94] Λιακατά, Α.(2006)., « Διερεύνηση της εποχικότητας της νιτρορύπανσης πόσιμου νερού σε Περιοχές του Ν. Λάρισας», Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Σχολή Τεχνολογικών Επιστημών, Τμήμα Μηχανικών χωροταξίας και περιφερειακής Ανάπτυξης, ΠΜΣ, Βόλος.

[95] http://trams.chem.uoa.gr/docs/01_AAS.pdf ανακτήθηκε στις 19/08/2013

[96] Perkin Elmer MultimediaGallery,Perkin Elmer for the Best Διαθέσιμο OnLine <http://www.perkinelmer.de/AboutUs/PressRoom/MultimediaGallery/default.xhtml> ανακτηθηκε στις 03/08/2013

[97]. Pekin Elmer for the best. Graphite Furnace Tubes and Supplies for AAnalyst 800 Spectrometer. Διαθέσιμο online:<http://www.perkinelmer.com/Catalog/Category/ID/Graphite%20Furnace%20Tubes%20and%20Supplies%20for%20AAAnalyst%20800%20Spectrometer> ανακτήθηκε στις 03.08/2013

[98]. Fergusson JE (1990) The heavy elements: chemistry, environmental impact, and health effects. Pergamon Press, New York

[99]. Herrero TC, Martin LFL (1993) Evaluation of cadmium levels in fertilized soils. Bull Environ Contam Toxicol 50:61–68

{100}. Mermut AR, Jain JC, Song L, Kerrich R, Kozak L, Jana S (1996) Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan Canada. J Environ Qual 25:845–853

[101]. Mermut AR, Jain JC, Song L, Kerrich R, Kozak L, Jana S (1996) Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan Canada. J Environ Qual 25:845–853

[102]. Moon JW, Moon HS, Woo NC, Hahn JS, Won JS, Song Y, Lin X, Zhao Y (1999) Evaluation of heavy metal contamination and implication of multiple sources from Hunchun basin, northeastern China. Environ Geol 39:1039–1052

[103]. Kaçaroğlu F (1991) Eskişehir Ovası yeraltısuyu kirliliği i incelemesi (the investigation of the groundwater pollution in the Eskişehir plain). Ph.D. theses, Graduate School of Natural and Applied Sciences, University of Hacettepe, Ankara, Turkey

[104]. Kaçaroğlu F (1997) Impacts of human activities on groundwater quality of an alluvial aquifer: a case study of the Eskişehir Plain, Turkey. Hydrogeol J 5:60–70

[105]. Kumbur H, Özsoy HD, Özzer Z (2008) Mersin İli'nde tarımsal alanlarda kullanılan kimyasalların su kalitesi üzerine etkilerinin belirlenmesi (Determination of the effects of chemicals used in agricultural area on water quality in Mersin Province). C, ev-Kor Ekoloji 68:54–58

[106]. Alloway BJ (1995) Heavy metals in soils. Blackie Academic and Professional, London

[107]. Mikayilov FD, Acar B (1998) Toprak ekosistemlerinde kirlenmelerin mekanizmasının incelenmesi ve modellenmesi (Investigation and modelling of contaminant's movement processes within the soil ecosystems). C, ev Kor 28:20–23

- [108] Sen E (1996) Bursa Nilüfer ve Ayvalı Havzalarındaki kaynak suyunda UV tekniği ile nitrat konsantrasyonu (Nitrate concentration with UV technic on spring water in Nilüfer and Ayvalı Basin of Bursa). Uludag University, I. Uludag environmental engineering symposium, June 24–26, Bursa, Turkey
- [109]. Yüksel S, Nalbantçılar MT, Balkaya N (1997) Groundwater contamination in the Region of Samsun (Turkey). In: Proceeding of the international symposium on geology and environment _Ilyas Y (ed) _Istanbul, pp 409–416
- [110] Arslan G, Akkaya C., (2001) Basic problems in groundwater sources and interactions between surface and groundwater. Groundwater's and environment symposium, 21–23 March, Izmir, pp 45–54
- [111]. Nouri J, Mahvi AH, Babaei AA, Jahed GR, Ahmadpour E (2006) Investigation of heavy metals in groundwater. Pak J Biol Sci 9:377–384
- [112]. Nouri, J., Mahvi, A. H., Jahed, G. R., & Babaei, A. A. (2008). Regional distribution pattern of groundwater heavy metals resulting from agricultural activities. Environmental Geology, 55(6), 1337-1343. Retrieved from www.scopus.com
- [113]. Αβραμίδου Σ., 2012, «Μελέτη της κατανομής απαραίτητων και τοξικών ιχνοστοιχείων σε νωπά, τηγανητά και ψητά ψάρια και θαλασσινά», Μεταπτυχιακή Διατριβή, ΧΑΡΟΚΟΠΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟΤΜΗΜΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΔΙΑΙΤΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ, Αθήνα 2012
- [114]. Αρβανίτης Λ. 2006, «Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς». Μεταπτυχιακή Διατριβή., Πανεπιστήμιο Πάτρας Σχολή Θετικών Επιστημών Τμήμα Γεωλογίας ΜΠΣ Γεωεπιστήμες και Περιβάλλον, Πάτρα 2006. Διαθέσιμο On Line: [http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/960/1/Nimertis_Arvanitis\(g\).pdf](http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/960/1/Nimertis_Arvanitis(g).pdf) ανακτήθηκε στις 13/08/2013
- [115].Andrade A.I.A.S.S., Stigter T.Y., 2013, The distribution of arsenic in shallow alluvial groundwater under agricultural land in central Portugal: Insights from multivariate geostatistical modeling, Science of the Total Environment 449 (2013) 37–51
- [116]. Appelo CAJ, Postma D. Geochemistry, groundwater and pollution. 2nd ed. A.A. Balkema Publishers; 2005.
- [117]. Kim K, Moon JT, Kim SH, Ko KS. Importance of surface geologic condition in regulating As concentration of groundwater in the alluvial plain. Chemosphere 2009;77: 478–84.
- [118]. Zahid A, Hassan MQ, Balke K-D, Flegr M, Clark DW. Groundwater chemistry and occurrence of arsenic in the Meghna floodplain aquifer, southeastern Bangladesh. Environ Geol 2008;54:1247–60.
- [119]. Campos V. Arsenic in groundwater affected by phosphate fertilizers at São Paulo, Brazil. Environ Geol 2002;42:83–7.

- [120]. Achryya SK. Arsenic levels in groundwater from Quaternary alluvium in the Ganga Plain and the Bengal Basin, Indian subcontinent: insights into influence of stratigraphy. *Gondwana Res* 2005;8:55–66.
- [121]. Farooqi A, Masuda H, Kusakabe M, Naseem M, Firdous N. Distribution of highly arsenic and fluoride contaminated groundwater from east Punjab, Pakistan, and the controlling role of anthropogenic pollutants in the natural hydrological cycle. *Geochem J* 2007;41:213–34.
- [122]. Smedley PL, Kinniburgh DG. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl Geochem* 2002;17:517–68.
- [123]. Griffioen J. Extent of immobilisation of phosphate during aeration of nutrient-rich, anoxic groundwater. *J Hydrol* 2007;320:359–69.
- [124]. Andrade AIASS, Stigter TY. Multi-method assessment of nitrate and pesticide contamination in shallow alluvial groundwater as a function of hydrogeological setting and land use. *Agric Water Manag* 2009;96:1751–65.
- [125]. <http://www.eoearth.org/view/article/51cbeea57896bb431f699572/>,
http://www.geo.auth.gr/courses/ggg/ggg887e/PDF/XYTA_5.pdf
- [126]. <http://tnau.ac.in/eagri/eagri50/SSAC222/lec18.pdf>.
- [127]. <http://labrsgis.web.auth.gr/images/sampleddata/parks/stories/K3-Degradation.doc>

Παράρτημα

Παράρτημα 1: Παραμετρικές τιμές χημικού ελέγχου υπόγειων υδάτων βάση της Υ.Α. οικ. 1811/2011 - Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του άρθρου 3 της υπ αριθμ 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (2075/Β)

Ορίζονται τα ακόλουθα ποιοτικά πρότυπα υπόγειων υδάτων σύμφωνα με το Παράρτημα Ι της ΚΥΑ με αριθμ.: 39626/2208/Ε130/2009 (Β' 2075):

ΡΥΠΟΣ	ΠΟΙΟΤΙΚΑ ΠΡΟΤΥΠΑ
Νιτρικά Άλατα	50 mg/l
Δραστικές ουσίες φυτοφαρμάκων (συμπεριλαμβάνονται αντίστοιχοι μεταβολίτες, προϊόντα αποικοδόμησης και αντιδράσεων) ¹	0,1 µg/l 0,5 µg/l (συνολικό ²)

1.Ως «φυτοφάρμακα», νοούνται τα φυτοπροστατευτικά προϊόντα και τα βιοκτόνα, όπως ορίζονται αντίστοιχα στις σχετικές διατάξεις της κείμενης εθνικής και κοινοτικής νομοθεσίας.

2.Ως «συνολικό», νοείται το άθροισμα όλων των επιμέρους φυτοφαρμάκων που ανιχνεύονται και προσδιορίζονται ποσοτικά κατά τη διαδικασία παρακολούθησης, συμπεριλαμβανομένων σχετικών προϊόντων μεταβολισμού, προϊόντων αποδόμησης και προϊόντων αντίδρασης.

Ορίζονται ανώτερες αποδεκτές τιμές και δείκτες ρύπανσης, σύμφωνα με το Άρθρο 3 της παρούσας Απόφασης, για τις ακόλουθες ουσίες που ενδέχεται να απαντούν στη φύση ή/και να είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων:

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΑΝΩΤΕΡΗ ΑΠΟΔΕΚΤΗ ΤΙΜΗ
pH	6,50-9,50
Αγωγιμότητα	2500µS/cm
Αρσενικό	10 µg/l
Κάδμιο	5 µg/l
Μόλυβδος	25 µg/l
Υδράργυρος	1,0µg/l
Νικέλιο	20µg/l
Ολικό χρώμιο	50µg/l
Αργίλιο	200µg/l
Αμμώνιο	0,50 mg/l
Νιτρώδη	0,50mg/l

Χλωριούχα ιόντα	250 mg/l
Θειικά ιόντα	250 mg/l
Άθροισμα Τριχλωροαιθυλένιου και Τετραχλωροαιθυλένιου	10 µg/l

Παράρτημα 2: Παραμετρικές τιμές χημικού ελέγχου πόσιμου νερού βάση της ΚΥΑ Υ2/2600/2001, ΦΕΚ 892 τεύχος Β', 11/07/2001 «Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης σε συμμόρφωση προς την 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 03/11/1998»,

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα
Αργίλιο	200	μg/l
Αμμώνιο	0,50	mg/l
Χλωριούχα	250	mg/l
Clostridium perfringens (συμπεριλαμβανομένων των σπόρων)	0	Αριθμός / 100 ml
Χρώμα	Αποδεκτό για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Αγωγιμότητα	2500	μS cm ⁻¹ στους 20 ^o C
Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου	≥ 6,5 και ≤ 9,5	Μονάδες pH
Σίδηρος	200	μg/l
Μαγγάνιο	50	μg/l
Οσμή	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Οξειδωσιμότητα	5,0	mg/l O ₂
Θειικά	250	mg/l
Νάτριο	200	mg/l
Γεύση	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Αριθμός αποικιών σε 22 °C και 37 °C	Άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Κολοβακτηριοειδή	0	Αριθμός / 100 ml
Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	Άνευ ασυνήθους μεταβολής	
Υπολειμματικό χλώριο		mg/l
Θολότητα	Αποδεκτή στους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής	

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα
Ακρυλαμίδιο	0,10	μg/l
Αντιμόνιο	5,0	μg/l
Αρσενικό	10	μg/l
Βενζόλιο	1,0	μg/l
Βενζο-α-πυρένιο	0,010	μg/l
Βόριο	1,0	mg/l
Βρωμικά	10	μg/l
Κάδμιο	5,0	μg/l
Χρόμιο	50	μg/l
Χαλκός	2,0	mg/l
Κυανιούχα	50	μg/l
1,2 -διγλωροαιθάνιο	3,0	μg/l
Επιγλωρυδρίνη	0,10	μg/l
Φθοριούχα	1,5	mg/l
Μόλυβδος	10	μg/l
Υδράργυρος	1,0	μg/l
Νικέλιο	20	μg/l
Νιτρικά	50	mg/l
Νιτρώδη	0,50	mg/l
Παρασιτοκτόνα	0,10	μg/l
Σύνολο παρασιτοκτόνων	0,50	μg/l
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	0,10	μg/l
Σελήνιο	10	μg/l
Τετραγλωροαιθάνιο και Τριγλωροαιθάνιο	10	μg/l
Ολικά τριαλογονομεθάνια	100	μg/l
Βινυλογλωρίδιο	0,50	μg/l

Παράρτημα 3: Δελτίο Δειγματοληψίας Νερού Ανθρώπινης Κατανάλωσης για Χημική Ανάλυση



Ταχ. Διεύθυνση : Παπακυριαζή 22 – Λάρισα
Ταχ. Κώδικας : 41221
Τηλέφ. : 2410-565013
Τηλεομοιοτυπία / fax : 2410-565051
Ηλεκ. Διεύθυνση / e-mail : Pedy_larissas@keelpno.gr

Αρ. πρωτ. :
Αρ. δείγμα. Εργ. :

ΔΕΛΤΙΟ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΝΕΡΟΥ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗΣ ΚΑΤΑΝΑΛΩΣΗΣ ΓΙΑ ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ

(Σύμφωνα με την ΚΥΑ Υ2/2600/2001, όπως αυτή τροποποιήθηκε με την ΚΥΑ 38295/07)

Υπηρεσία Δειγματοληψίας:		
Διεύθυνση :		
Αρ. πρωτ.:		
Όνομασία Αντικειμένου Υγειονομικού Ενδιαφέροντος:		
Κωδικός δειγματοληψίας:	Κωδικός Αντικειμένου:	
Όνομασία Αντικειμένου:	Διεύθυνση:	Τηλ.:
Δήμος/Δ.Δ./Κοινότητα:		
Όνοματεπώνυμο υπεύθυνου ατόμου:		

Εάν η δειγματοληψία έγινε από Δήμο ή Κοινότητα παρακαλώ αναφέρετε:

Δήμος/Δ.Δ./Κοινότητα:

Συνολικά υδρευόμενος πληθυσμός:

A. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

- Ημερομηνία δειγματοληψίας: Ώρα :
- Η δειγματοληψία έγινε από: Δίκτυο ύδρευσης, Πηγή, Πηγάδι, Γεώτρηση, Υδατοδεξαμενή
- Εάν η δειγματοληψία έγινε από δίκτυο ύδρευσης, προέλευση του νερού είναι:
 Δίκτυο ΕΥΔΑΠ Δίκτυο ΔΕΥΑ Πηγή Πηγάδι Γεώτρηση
 Μεικτό, προσδιορίστε:
 Άλλο, προσδιορίστε:

B. ΥΓΕΙΟΝΟΜΙΚΗ ΑΝΑΓΝΩΡΙΣΗ

- Εάν η προέλευση του νερού είναι πηγή, πηγάδι ή γεώτρηση παρακαλώ προσδιορίστε:
 - Η προστασία της πηγής υδροδότησης είναι: Επαρκής, Ανεπαρκής, Καμία
 - Το άμεσο περιβάλλον σε ακτίνα 30 m είναι: Κατοικημένο, Ακατοικητό
 - Η απόσταση από εστία μόλυνσης (βόθρο, κομητήριο κ.τ.λ.) είναι: m
- Γίνεται απολύμανση του νερού: Ναι Όχι
- Ποια μεθοδολογία απολύμανσης χρησιμοποιείται: Χλώριο, Ηλεκτρόλυση, UV ακτινοβολία,
 Άλλο, προσδιορίστε:

Το δείγμα μεταφέρθηκε με: Ισόθερμο δοχείο υπό ψύξη
 Άλλο, προσδιορίστε:

ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ:

Αρ. πρωτ.:

Παράμετροι για τις οποίες ζητείται ανάλυση:

ρΗ - ΑΡΗΑ 4500-H ⁺ <input type="checkbox"/>	Αγωγιμότητα - ΑΡΗΑ 2510-B <input type="checkbox"/>	Αλκαλικότητα - ΑΡΗΑ 2320-B <input type="checkbox"/>	Χλωριόντα - ΑΡΗΑ 4500 Cl ⁻ - B <input type="checkbox"/>
Σκληρότητα- ΑΡΗΑ 2340-C <input type="checkbox"/>	Ασβέστιο- ΑΡΗΑ 3500 Ca- B ⁺ <input type="checkbox"/>	Μαγνήσιο - ΑΡΗΑ 3500 Mg-B <input type="checkbox"/>	

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΕΠΙΤΟΠΙΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΩΝ

Αριθμός δείγματος δειγματολήπτη	Σημείο λήψης δείγματος	Υπολειμματική απολυμαντική ουσία (mg/L)	ρΗ	Θερμοκρασία (°C)	Φυσιολογική οσμή	Φυσιολογική γεύση	Φυσιολογικό χρώμα	Αριθμός δείγματος εργαστηρίου (*)

Παρατηρήσεις:

Ημερομηνία αποστολής :

Ωρα :

Αρμόδιος δειγματοληψίας

Όνοματεπώνυμο:

Ιδιότητα:

Υπογραφή:

Αρμόδιος παραλαβής δειγμάτων (*)

Ημερομηνία παραλαβής:

Ωρα :

Όνοματεπώνυμο:

Υπογραφή:

(*): Συμπληρώνονται από το Εργαστήριο μετά την παραλαβή των δειγμάτων

E-09-16/1/31-01-2011

2 / 2

Παράρτημα 4: Περιγραφικά στατιστικά στοιχεία των ρύπων των υπόγειων υδάτων Αρσενικό (As), Κάδμιο (Cd), Χρώμιο (Cr), Μόλυβδος (Pb), Νιτρικών Ιόντων (NO₃⁻) και Φωσφορικών Ιόντων (ως P₂₀₅) των αγροτικών περιοχών μελέτης του Ν. Μαγνησίας και του Ν. Λάρισας

Πειοχή Δειγματοληψίας	Παράμετρος	Μέσος (ppm/ppb)	Τυπικό σφάλμα ppm/ppb	Διάμεσος (ppm/ppb)	Διακύμανση ppm ² /ppb ²	Ελάχιστο (ppm/ppb)	Μέγιστο (ppm/ppb)	Πλήθος
Συνολική περιοχή μελέτης N=39	NO ₃	54.99025641	7.429003685	44.3	2152.413734	1.02	179.86	39
	P ₂ O ₅	0.17	0.019895137	0.13	0.015436842	0.04	0.51	39
	As	5.438205128	2.070391126	0.95	167.1742572	0.3	58.26	39
	Cd	10.29948718	2.38831077	3.52	222.457105	0.05	67.16	39
	Cr	11.23564103	3.239096061	1.6	409.1779884	0.3	88.88	39
	Pb	3.340769231	0.509580466	2.07	10.12721781	0.29	15.92	39
1 ^η *** Ημερ. Δειγμ. 05.04.2012	NO ₃	24.33111111	6.920225479	22.6	431.0056861	1.02	65.12	9
	P ₂ O ₅	0.245555556	0.060830162	0.18	0.033302778	0.04	0.51	9
	As	16.93	7.896471082	5.69	561.1883	0.88	58.26	9
	Cd	0.805555556	0.262969744	0.52	0.622377778	0.05	2.4	9
	Cr	24.25222222	10.35146806	10.37	964.3760194	0.3	88.88	9
	Pb	2.096666667	0.517783739	1.66	2.4129	0.84	5.72	9
2 ^η *** Ημερ. Δειγμ.	NO ₃	44.445	11.66768527	43.415	1633.618555	4.43	153.28	12
	P ₂ O ₅	0.1775	0.030627899	0.165	0.011256818	0.04	0.46	12

14.05.2012	<i>As</i>	4.015833333	1.333433401	1.605	21.33653561	0.3	15.3	12
	<i>Cd</i>	19.7825	4.022516762	19.06	194.1676932	1.19	40.18	12
	<i>Cr</i>	12.3125	5.898444726	2.925	417.4998023	0.3	65.56	12
	<i>Pb</i>	2.814166667	0.444732569	2.17	2.373444697	1.16	5.88	12
3 ^η *** Ημερ. Δειγμ.	<i>NO₃</i>	77.35	11.6569074	63.79	2445.902824	2.22	179.86	18
	<i>P₂O₅</i>	0.127222222	0.019076824	0.1	0.006550654	0.05	0.37	18
19.04.2012	<i>As</i>	0.640555556	0.06441528	0.7	0.074687908	0.3	1.11	18
	<i>Cd</i>	8.724444444	3.78229002	3.58	257.5029203	0.05	67.16	18
	<i>Cr</i>	4.009444444	1.578591552	1.17	44.8551232	0.3	25.97	18
	<i>Pb</i>	4.313888889	0.998561102	3.62	17.94823693	0.29	15.92	18

1^η Περιοχή Μελέτης: Υπόγεια ύδατα των Αγροτικών Εκτάσεων των οικισμών: Αγοκήπιο, Στεφανοβίκειο, Αρμένιο, Κιλελερ, Νίκη του Ν. Μαγνησίας & του Ν. Λάρισας **2^η Περιοχή Μελέτης** Υπόγεια ύδατα των Αγροτικών Εκτάσεων: Βελεστίνο, Αερινό, Κοκκίνα, Περίβλεπτο, Παλαιόμυλος, Ναρθάκι, Αμπελιά, Αμπελιά Νίκαιας του Ν. Μαγνησίας & του Ν. Λάρισας , **3^η Περιοχή Μελέτης:** Υπόγεια ύδατα των Αγροτικών Εκτάσεων: Βασιλικά, Δασόλοφος, Σιτόχωρο, Βαμβακού, Μέγα Ενυδρί, Μεριάδες, Κρήνη, Υπέρεια, Χαρά. του Ν. Λάρισας.

Παράρτημα 5: . Τοξικότητα ορισμένων ιχνοστοιχείων και οι επιπτώσεις τους στην υγεία [113].

Τοξικότητα ιχνοστοιχείων	
Στοιχείο	Χρόνιες επιπτώσεις στην υγεία
As	Δερματικές κακώσεις, αύξηση αρτηριακής πίεσης, βλάβες σε αγγεία, καρκίνος δέρματος και ουροδόχου κύστεως, καρκίνος πνεύμονα.
Cd	Βλάβες πνευμόνων, ασθένεια νεφρών, εύθραυστα οστά. Πιθανώς καρκινογόνο για τον άνθρωπο.
Pb	Νήπια και παιδιά: καθυστέρηση της φυσικής ή διανοητικής ανάπτυξης, μειωμένη δυνατότητα συγκέντρωσης και ικανότητα εκμάθησης. Ενήλικες: βλάβες στα νεφρά και στο νευρικό, ενδοκρινικό, και αναπαραγωγικό σύστημα
Cr	Καρκίνος πνευμόνων, ηπατικές και νεφρικές βλάβες, αλλεργικές δερματίτιδες, πιθανές βλάβες DNA

Παράρτημα 6. Τα κυριότερα ορυκτά με τη μορφή των οποίων βρίσκονται τα βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή στη φύση [114].

Cd : CdS εξαγωνικό σύστημα (γρηνοκίτης), CdS μετασταθής μορφή στο κυβικό σύστημα, CdCO ₃ σταβίτης, CdO μοντεπονίτης, CdSe καδμοσεληνίτης
Cr : FeO.Cr ₂ O ₃ χρωμίτης, PbCrO ₄ κροκοίτης
Pb : PbS γαληνίτης, PbCO ₃ κεροσίτης, PbCrO ₄ κροκοίτης, PbMoO ₄ βουλφενίτης, PbWO ₄ στολτσιίτης, PbSO ₄ αγγλεσίτης, 5PbS.2Sb ₂ S ₃ βουλανζερίτης
As: βρίσκεται συνήθως σε μη σιδηρούχα μεταλλεύματα όπως χαλκός, μόλυβδος, ψευδάργυρος, χρυσός και ουράνιο. Το αρσενικό είναι ένα κύριο συστατικό του ορισμένων μεταλλευμάτων (για παράδειγμα στον εναργίτης) και εμφανίζεται ως ίχνη προσμίξεων σε άλλα.

