

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Τμήμα Ιατρικής

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
‘Εφαρμοσμένη Δημόσια Υγεία & Περιβαλλοντική Υγιεινή’
Ποιότητα-Ασφάλεια Τροφίμων και Υδάτων & Δημόσια Υγεία

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Προσδιορισμός και Παρουσία Αλογονο-οξικών
Οξέων στο Πόσιμο Νερό**

ΣΟΦΙΑ ΖΓΕΜΠΑ
Χημικός
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

ΛΑΡΙΣΑ, 2012

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

Τμήμα Ιατρικής

Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
‘Εφαρμοσμένη Δημόσια Υγεία & Περιβαλλοντική Υγιεινή’
Ποιότητα-Ασφάλεια Τροφίμων και Υδάτων & Δημόσια Υγεία

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**Προσδιορισμός και Παρουσία Αλογονο-οξικών
Οξέων στο Πόσιμο Νερό**

ΣΟΦΙΑ ΖΓΕΜΠΑ
Χημικός
Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης

ΛΑΡΙΣΑ, 2012

Η Τριμελής Επιτροπή:

- Τσιρόπουλος Νικόλαος : Καθηγητής
Τμήμα Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής
και Αγροτικού Περιβάλλοντος
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- Τσακάλωφ Ανδρέας : Επίκουρος Καθηγητής
Τμήμα Ιατρικής
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
- Μπακέας Ευάγγελος : Επίκουρος Καθηγητής
Τμήμα Χημείας
Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΛΟΓΟΝΟ-ΟΞΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Σημαντικοί Όροι: *Χλωρίωση, αλογονοξικά οξέα, παραπροϊόντα χλωρίωσης, αέρια χρωματογραφία.*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η απολύμανση του πόσιμου νερού θεωρείται απαραίτητη για την καταπολέμηση όλων των υδατογενών νοσημάτων που προκαλούν δυνητικά θανατηφόρες ασθένειες. Η πλέον χρησιμοποιούμενη παγκοσμίως μέθοδος απολύμανσης του νερού που προορίζεται για πόση είναι μέχρι σήμερα η χλωρίωση του γιατί είναι οικονομική και εύχρηστη. Η χλωρίωση εξουδετερώνονται οι περισσότεροι παθογόνοι μικροοργανισμοί καθώς και οι δυσάρεστες οσμές και χρώσεις που πιθανόν να υπάρχουν στο ανεπεξέργαστο νερό. Το 1974 όμως, έγινε η πρώτη ανησυχητική ανακάλυψη όταν στο νερό της πόλης Σινσινάτι των Η.Π.Α ανιχνεύτηκε χλωροφόρμιο που δεν προϋπήρχε στην πηγή ύδρευσης της πόλης. Οι χημικές ενώσεις που προκύπτουν από την αντίδραση του χλωρίου με τη φυσική οργανική ύλη είναι πολλές και κάποιες από αυτές έχουν βρεθεί σε πειράματα να έχουν καρκινογόνες και μεταλλαξιογόνες ιδιότητες. Μετά από έρευνες ετών διαπιστώθηκε πιθανή θετική συσχέτιση ανάμεσα στην κατανάλωση χλωριωμένου νερού και σε αυξημένο κίνδυνο εμφάνισης καρκίνου της ουροδόχου κύστεως και διάφορων καρκίνων του εντέρου. Η πρώτη (και κυρίαρχη) κατηγορία χημικών ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν στο πόσιμο νερό ήταν τα τριαλογονομεθάνια (THMs) στα οποία ανήκει και το χλωροφόρμιο. Η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (USEPA) έχει θεσπίσει ως όριο για τη συγκέντρωση των συνολικών THMs τα 80 µg/L. Το αντίστοιχο όριο της Ευρωπαϊκής Ένωσης είναι τα 100 µg/L. Μια σημαντική κατηγορία παραπροϊόντων της χλωρίωσης είναι και τα αλογονοξικά οξέα (HAAs). Τα πέντε πιο συχνά απαντώμενα αλογονοξικά οξέα είναι το μονοχλωρο-οξικό οξύ (MCAA), το δίχλωρο-οξικό οξύ (DCAA), το τρίχλωρο-οξικό οξύ (TCAA), το μονόβρωμο-οξικό οξύ (MBAA) και το δίβρωμο-οξικό οξύ (DBAA). Από αυτά το δίχλωρο-οξικό οξύ έχει χαρακτηριστεί ως πιθανό καρκινογόνο και το τρίχλωρο-οξικό οξύ ως δυνητικά καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος έχει θεσπίσει ως όριο για τη συγκέντρωση των 5 συχνότερα απαντώμενων αλογονοξικών οξέων στο νερό τα 60 µg/L. Η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει εκδώσει ακόμη σχετική οδηγία αλλά στις περισσότερες χώρες διενεργούνται τακτικοί έλεγχοι στα συστήματα επεξεργασίας και διανομής του πόσιμου νερού και αναζητούνται τρόποι μείωσής τους.

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μέτρηση των τιμών των αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής της πόλης του Βόλου. Διενεργήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών “ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ” του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτική Χημείας και Γεωργικής Φαρμακολογίας του Τμήματος Γεωπονίας, Φυτικής Παραγωγής και Αγροτικού Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν κατά τους μήνες Μάιο και Ιούνιο του 2008 σε διάφορα σημεία του

συστήματος ύδρευσης του πολεοδομικού συγκροτήματος του Βόλου. Η μέθοδος που επιλέχθηκε για των προσδιορισμό των HAA₅ βασίστηκε στη μέθοδο 552.2 της Αμερικανικής Υπηρεσίας Προστασίας Περιβάλλοντος με μικρές παραλλαγές. Συγκεκριμένα περιλαμβάνει εκχύλιση με διαλύτη μεθυλο-τριτοταγή-βουτυλαιθέρα (MTBE), εστεροποίηση των οξέων τους αντίστοιχους μεθυλεστερες τους με την επίδραση όξινου διαλύματος μεθανόλης, απομόνωση τους με εκχύλιση και χρωματογραφικός προσδιορισμός τους σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (GC-ECD). Η μέθοδος ελέγχθηκε ως προς την ευαισθησία, την επαναληψιμότητα και την αναπαραγωγιμότητα της που βρέθηκαν ικανοποιητικές.

Συγκεκριμένα οι τιμές των συγκεντρώσεων των πέντε επικρατέστερων αλογονοξικών οξέων (HAA₅) το Μάιο κυμάνθηκαν από 16,3 µg/L έως 39,2 µg/L με μέση τιμή τα 24,2 µg/L και με το TCAA να επικρατεί με ποσοστό κατά μέσο όρο 53,47% επί του συνόλου. Τα χλωριωμένα παράγωγα αποτελούν το 72,1 % των συνολικών HAA₅ ενώ τα βρωμιωμένα το 27,9 %. Τον Ιούνιο οι συγκεντρώσεις των HAA₅ βρέθηκε να είναι υψηλότερες και κυμάνθηκαν από 16,9 µg/L έως 56,7 µg/L με μέση τιμή τα 43 µg/L. Το TCAA και πάλι επικρατεί με ποσοστό κατά μέσο όρο 46,4 %. Αύξηση παρατηρείται τον Ιούνιο και στο ποσοστό των βρωμιωμένων HAA₅ με τα χλωριωμένα παράγωγα να αποτελούν το 62,4 % των συνολικών HAA₅ ενώ τα βρωμιωμένα το 37,6 %. Η αύξηση στις τιμές των HAA₅ κατά τους καλοκαιρινούς μήνες είναι ένα συνηθισμένο φαινόμενο και οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αύξηση της θερμοκρασίας. Τα υψηλά ποσοστά των βρωμιωμένων παραγώγων θα μπορούσαν να αποδοθούν στην πιθανή παρουσία βρωμιούχων ιόντων στο ανεπεξέργαστο νερό που έχουν ανιχνευτεί στα ύδατα πολλών παραθαλάσσιων περιοχών. Το φαινόμενο εντείνεται τους καλοκαιρινούς μήνες και οφείλεται στην υφαλμύρωση του υδροφόρου ορίζοντα λόγω της λειψυδρίας και της υπεράντλησης των υπογείων κοιτασμάτων νερού. Οι συγκεντρώσεις των HAA₅ που μετρήθηκαν στο πολεοδομικό συγκρότημα του Βόλου, αν και κάτω από το όριο που έχει θεσπίσει η USEPA, αν και για τη σύντομη περίοδο της μελέτης και για τα συγκεκριμένα σημεία δειγματοληψίας βρέθηκαν να είναι κάτω από τα 60 µg/L, μπορεί να θεωρηθούν σχετικά υψηλές δεδομένου ότι η προέλευση των νερών δεν είναι από επιφανειακές αλλά από υπόγειες πηγές που συνήθως έχουν μειωμένο οργανικό φορτίο. Αν και πραγματοποιήθηκαν μεμονωμένες μετρήσεις παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των HAA₅ στα δείγματα νερού που προέρχονταν από βρύση που διέθετε σύστημα φιλτραρίσματος, παρατήρηση που είναι σύμφωνη με τα αποτελέσματα και άλλων ερευνητών. Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων (αν και αφορούσαν μικρό αριθμό δειγματοληψιών για στατιστική επεξεργασία) προέκυψε σημαντική θετική συσχέτιση των HAA₅ με το υπολειμματικό χλώριο, όπως επίσης και για τα άλλα οξέα εκτός των MCAA και DCAA.

Αυτή η εργασία ήταν μια πρώτη προσπάθεια προσδιορισμού των συγκεντρώσεων των αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό του δικτύου ύδρευσης του Βόλου. Για την εξαγωγή εμπειριστατωμένων συμπερασμάτων απαιτούνται μετρήσεις των παραπροϊόντων της χλωρίωσης (THMs και HAA₅) καθ' όλη τη διάρκεια ενός έτους καθώς και ταυτόχρονες μετρήσεις των τιμών του υπολειμματικού χλωρίου, του ολικού οργανικού άνθρακα και των βρωμιούχων ιόντων ώστε αφενός να αποκτηθεί ένα ολοκληρωμένο τοπικό και χρονικό προφίλ του δικτύου ύδρευσης της πόλης και αφετέρου να είναι δυνατή η λήψη αποφάσεων για την ανάλογη διαχείριση της διαδικασίας επεξεργασίας του συστήματος ύδρευσης για την επάρκεια της απολύμανσης του πόσιμου νερού.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	i
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ.....	ii
ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	iii

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 1
1.1 Ιστορικά στοιχεία.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 1
1.2 Επιπτώσεις της κατανάλωσης αλογονοξικών οξέων στην υγεία.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 3
2. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΑΛΟΓΟΝΟΞΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 5
2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό των αλογονοξικών οξέων στα συστήματα ύδρευσης και διανομής του πόσιμου νερού.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 5
2.2 Επιπτώσεις του οικιακού χειρισμού του νερού στις τιμές των αλογονοξικών οξέων.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 9
3. ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΛΟΓΟΝΟΞΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΧΩΡΩΝ.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 10
3.1 Παρουσία αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό της Αθήνας.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 10
3.2 Παρουσία αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό του Ηνωμένου Βασιλείου.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 11
3.3 Παρουσία αλογονοξικών οξέων σε πόσιμο νερό προερχόμενο από θερμική αφαλάτωση θαλασσινού νερού.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 12
3.4 Παρουσία αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό της Φινλανδίας.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 13
3.5 Παρουσία αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό μικρών κοινοτήτων στον Καναδά.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 14
4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΗΑAs ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 15
4.1 Αφαίρεση των πρόδρομων οργανικών ενώσεων.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 15
4.2 Μείωση της ποσότητας του απολυμαντικού.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 17
4.3 Επιλογή εναλλακτικού απολυμαντικού.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 18
4.4 Αφαίρεση των αλογονοξικών οξέων.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 20
5. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΛΟΓΟΝΟΞΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 23
5.1 Μέθοδοι προσυμπύκνωσης δείγματος.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 23
5.2 Παραγωγοποίηση.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 27
5.3 Μέθοδοι διαχωρισμού συστατικών μίγματος.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 28
5.3.1 Χρωματογραφία.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 28
5.4 Ανιχνευτικές διατάξεις.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 32
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	Σφάλμα! Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης. 35

6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	36
6.1 Δειγματοληψία-Συντήρηση δειγμάτων ...	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	36
6.2 Υλικά και όργανα	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	37
6.3 Μέτρα προφύλαξης και πρόληψης παρεμποδίσεων	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	40
6.4 Μεθοδολογία αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	41
6.5 Εκτίμηση των αποτελεσμάτων και αξιολόγηση της ανιχνευτικής μεθόδου.	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	42
7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	44
7.1 Ποιοτικός διαχωρισμός εστέρων αλογονοξικών οξέων με αέρια χρωματογραφία.	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	44
7.2 Ποσοτικός προσδιορισμός-Βαθμονόμηση χρωματογραφικού σήματος	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	45
7.3 Αξιολόγηση της μεθόδου	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	49
7.4 Επίπεδα αλογονοξικών οξέων σε δείγματα νερού του δικτύου ύδρευσης της πόλης του Βόλου.	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	51
7.5 Συσχέτιση συγκεντρώσεων HAA ₅ με το υπολειμματικό χλώριο και το pH.	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	60
8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	65
9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	69
9.1 Ελληνική βιβλιογραφία	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	69
9.2 Ξένη Βιβλιογραφία	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	69
9.3 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	72
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ	Σφάλμα!	Δεν έχει οριστεί σελιδοδείκτης.	73

Ευχαριστώ τους καθηγητές του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών “ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΔΗΜΟΣΙΑ ΥΓΕΙΑ ΚΑΙ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΥΓΙΕΙΝΗ” για την υπομονή τους και την κατανόηση που επέδειξαν στις δύσκολες οικογενειακές καταστάσεις που αντιμετώπισα και ειδικότερα τον Καθηγητή Ν. Τσιρόπουλο για την ακούραστη καθοδήγησή του και την αμέριστη συμπαράστασή του. Ευχαριστώ επίσης από καρδιάς τους θείους μου, Νικολέτα και Χρήστο Καφίδα, γιατί χωρίς τη βοήθειά τους αυτή η εργασία δεν θα είχε πραγματοποιηθεί.

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ

1. **Πίνακας 1, σελ. 36** : Θέσεις Δειγματοληψίας μείζονος περιοχής Βόλου
2. **Πίνακας 2, σελ. 39** :Θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης του αεριοχρωματογραφικού συστήματος σε σύγκριση με τις προτεινόμενες συνθήκες από τη μέθοδο USEPA 552.2.
3. **Πίνακας 3, σελ. 44** : Ακρίβεια των χρόνων ανάλυσης των αλογονο-οξικών εστέρων υπό συνθήκες επαναληψιμότητας.
4. **Πίνακας 4, σελ. 44** : Ακρίβεια των χρόνων ανάλυσης των αλογονο-οξικών εστέρων υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας.
5. **Πίνακας 5, σελ. 48** : Εξισώσεις βαθμονόμησης αλογονοξικών οξέων όπου h το ύψος της κορυφής του χρωματογραφήματος του αντίστοιχου εστέρα και C η συγκέντρωση του οξέος σε υδατικό διάλυμα.
6. **Πίνακας 6, σελ.49** : Όριο ανίχνευσης (LOD) και όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) της μεθόδου για τα πέντε αλογονοξικά οξέα.
7. **Πίνακας 7, σελ.50** : Σχετικές τυπικές αποκλίσεις της χρωματογραφικής απόκρισης για κάθε αλογονοξικό οξύ σε συνθήκες επαναληψιμότητας.
8. **Πίνακας 8, σελ.50** : Σχετικές τυπικές αποκλίσεις για κάθε αλογονοξικό οξύ σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας.
9. **Πίνακας 9, σελ.55** : Ποσοστιαία (%) επιμέρους κατανομή των αλογονοξικών οξέων κατά το στα δείγματα χλωριωμένου πόσιμου νερού από διάφορες θέσεις του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής του Βόλου κατά το Μάιο του 2008.
10. **Πίνακας 10, σελ.56** : Ποσοστιαία (%) επιμέρους κατανομή των αλογονοξικών οξέων στα δείγματα χλωριωμένου πόσιμου ύδατος από διάφορες θέσεις του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής Βόλου κατά τον Ιούνιο του 2008.
11. **Πίνακας 11, σελ.57** : Επισκόπηση των συγκεντρώσεων (μg/L) των αλογονοξικών οξέων (μέση τιμή, ελάχιστη και μέγιστη τιμή, μέση εκατοστιαία κατανομή, μέση τιμή με τη χρήση φίλτρου) στο χλωριωμένο πόσιμο νερό του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής Βόλου κατά το Μάιο του 2008.
12. **Πίνακας 12, σελ.57** : Επισκόπηση των συγκεντρώσεων (μg/L) των αλογονοξικών οξέων (μέση τιμή, ελάχιστη και μέγιστη τιμή, μέση εκατοστιαία κατανομή, μέση τιμή με τη χρήση φίλτρου) στο χλωριωμένο πόσιμο νερό του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής Βόλου κατά τον Ιούνιο του 2008.
13. **Πίνακας 13, σελ.60** : Αναλυτικά αποτελέσματα των τιμών των HAA₅, του υπολειμματικού χλωρίου και του pH κατά τη δειγματοληψία του Ιουνίου 2008.

ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

1. **Σχήμα 1, σελ. 46:** Καμπύλη βαθμονόμησης του μονοχλωρο-οξικού οξέως (MCAA).
2. **Σχήμα 2, σελ. 46:** Καμπύλη βαθμονόμησης του μονοβρωμο-οξικού οξέως (MBAA).
3. **Σχήμα 3, σελ. 47:** Καμπύλη βαθμονόμησης του διχλωρο-οξικού οξέως (DCAA).
4. **Σχήμα 4, σελ. 47:** Καμπύλη βαθμονόμησης του τριχλωρο-οξικού οξέως (TCAA).
5. **Σχήμα 5, σελ. 48:** Καμπύλη βαθμονόμησης του διβρωμο-οξικού οξέως (DBAA).
6. **Σχήμα 6, σελ. 53:** Συγκεντρώσεις των HAA₅ σε δείγματα χλωριωμένου πόσιμου ύδατος από διάφορες θέσεις του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής Βόλου κατά το Μάιο του 2008.
7. **Σχήμα 7, σελ. 54:** Συγκεντρώσεις των HAA₅ σε δείγματα χλωριωμένου πόσιμου ύδατος από διάφορες θέσεις του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής Βόλου κατά τον Ιούνιο του 2008.
8. **Σχήμα 8, σελ. 55:** Ποσοστιαία (%) επιμέρους κατανομή των HAA₅ κατά το Μάιο του 2008.
9. **Σχήμα 9, σελ. 56:** Ποσοστιαία (%) επιμέρους κατανομή των HAA₅ κατά τον Ιούνιο του 2008.
10. **Σχήμα 10, σελ. 58:** Μέση εκατοστιαία κατανομή των HAA₅ στο πόσιμο νερό της ευρύτερης περιοχής του Βόλου κατά το Μάιο του 2008.
11. **Σχήμα 11, σελ. 58:** Μέση εκατοστιαία κατανομή των HAA₅ στο πόσιμο νερό της ευρύτερης περιοχής του Βόλου κατά τον Ιούνιο του 2008.
12. **Σχήμα 12, σελ. 61:** Συσχέτιση της συγκέντρωσης του μονοχλωρο-οξικού οξέως με το υπολειμματικό χλώριο.
13. **Σχήμα 13, σελ. 62:** Συσχέτιση της συγκέντρωσης του μονοβρωμο-οξικού οξέως με το υπολειμματικό χλώριο.
14. **Σχήμα 14, σελ. 62:** Συσχέτιση της συγκέντρωσης του διχλωρο-οξικού οξέως με το υπολειμματικό χλώριο.
15. **Σχήμα 15, σελ. 63:** Συσχέτιση της συγκέντρωσης του τριχλωρο-οξικού οξέως με το υπολειμματικό χλώριο.
16. **Σχήμα 16, σελ. 63:** Συσχέτιση της συγκέντρωσης του διβρωμο-οξικού οξέως με το υπολειμματικό χλώριο.
17. **Σχήμα 17, σελ. 64:** Συσχέτιση της συγκέντρωσης των συνολικών HAA₅ με το υπολειμματικό χλώριο.
18. **Σχήμα 18, σελ. 64:** Συσχέτιση της συγκέντρωσης των συνολικών HAA₅ με το pH.

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορικά στοιχεία

Η καθιέρωση διεργασιών καθαρισμού του νερού υπήρξε ένα σημαντικό βήμα στην καταπολέμηση των υδατογενών νοσημάτων όπως η χολέρα, ο τύφος και η δυσεντερία που αποτελούσαν μια από τις σημαντικότερες αιτίες θανατηφόρων επιδημιών. Η επεξεργασία του πόσιμου νερού είναι απολύτως απαραίτητη για την εξάλειψη των βιολογικών κινδύνων και την απομάκρυνση δυσάρεστων χρωστικών και οσμών. Η εξάπλωση της απολύμανσης του πόσιμου νερού είναι μαζί με τα εμβόλια οι κυριότεροι παράγοντες μείωσης της παγκόσμιας θνησιμότητας.

Το χλώριο αποτελεί το πιο διαδεδομένο μέσο για την απολύμανση του πόσιμου νερού από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα που ξεκίνησε η χρήση έως και σήμερα γιατί είναι οικονομικό και εύχρηστο. Στην επεξεργασία του νερού χρησιμοποιείται συνήθως κάποιο υδατικό διάλυμα άλατος του υποχλωριώδους οξέος (OCI) όπως το NaOCI (χλωρίνη), διάλυμα HOCl, διάλυμα Cl₂ ή συνδυασμός τους. Το Cl₂ στα διαλύματά του αντιδρά ως εξής:



Το ανιόν OCI διαπερνά τα κυτταρικά τοιχώματα, διαχέεται στο κύτταρο και επηρεάζει την κυτταρική αναπνοή και τις ενδοκυτταρικές μεταφορές. Έχει την ικανότητα να καταστρέφει τα νουκλεϊνικά οξέα αδρανοποιώντας έτσι τους ανεπιθύμητους μικροοργανισμούς (ιούς, βακτήρια, μύκητες και άλγες).

Το 1973 όμως ο Αμερικάνος χημικός Thomas Bellar, που εργαζόταν στην Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (USEPA) ανακοίνωσε μια έρευνα που έδειχνε ότι στο δίκτυο ύδρευσης της πόλης Σινσινάτι-που υδρευόταν από τον ποταμό Οχάιο-βρέθηκε χλωροφόρμιο το οποίο απουσίαζε από το ανεπεξέργαστο νερό του κατά τα άλλα βεβαρημένου ποταμού (4). Στην ανακοίνωση αυτή προστέθηκε εκείνη του Ολλανδού επιστήμονα J. Rook που, την ίδια χρονιά, παρατήρησε χλωροφόρμιο και άλλα τριαλογονομεθάνια (Trihalomethanes, THMs) στο δίκτυο της πόλης του Ρότερνταμ (37). Έτσι ξεκίνησε από την EPA μια έρευνα σε πολλές πόλεις των ΗΠΑ που κατέληξε στο συμπέρασμα ότι στα περισσότερα δίκτυα των πόλεων βρέθηκαν τριαλογονομεθάνια που δεν προϋπήρχαν στις πηγές ύδρευσης τους, σε συγκεντρώσεις από 37 ως 150 μg/L. Διαπιστώθηκε μάλιστα ότι οι επιφανειακές πηγές ύδρευσης είχαν σαν αποτέλεσμα υψηλότερα επίπεδα χλωροφορμίου απ' ότι οι υπόγειες πηγές (4). Άρα το χλώριο που χρησιμοποιούσαν για την απολύμανση του νερού αντιδρούσε με κάποιες από τις ενώσεις που προϋπήρχαν στο νερό δίνοντας παραπροϊόντα (Chlorination By Products, CBPs) όπως το χλωροφόρμιο.

Το 1983 έγινε σαφές ότι, εκτός από τα τριαλομεθάνια, μεγάλο ποσοστό των CBPs αποτελούνταν από τα αλογονοξικά οξέα (Haloacetic acids, HAAs). Αρχικά, απομονώθηκαν τα δι- και τριχλωρο-οξικό οξύ (7) και μετά ακολούθησαν και άλλα. Μέχρι στιγμής τουλάχιστον 600-700 παραπροϊόντα της απολύμανσης του νερού (Disinfection Byproducts, DBPs) έχουν αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία προερχόμενα από όλα τα είδη απολυμαντικών που χρησιμοποιούνται (χλώριο, όζον, διοξείδιο του χλωρίου, χλωραμίνες) και από τους συνδυασμούς τους. Το μεγαλύτερο

ποσοστό των παραπροϊόντων απολύμανσης (DBPs) αποτελούν μεν τα τριαλομεθάνια (THMs) και τα αλογονοξικά οξέα (HAAs), εκτός από αυτά όμως στο πόσιμο νερό ανιχνεύονται και αλογονοαλδεΐδες, αλογονοκετόνες (HAKs), αλογονοακετονιτρίλια (HANs), χλωροπικρίνη (CP), χλωράλη (CH), αλογονοφαινόλες κ.α. Από αυτά μόνο ένα μικρό ποσοστό έχει προσδιοριστεί ποσοτικά στο πόσιμο νερό και ακόμη μικρότερο είναι το ποσοστό αυτών που έχουν μελετηθεί εκτενώς ως προς τις επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία. Υπάρχει λοιπόν μεγάλη αβεβαιότητα ως προς την ταυτότητα και τα επίπεδα των επικίνδυνων χημικών ενώσεων στις οποίες είμαστε εκτεθειμένοι καθημερινά (12).

Τα DBPs χωρίζονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες, σε πτητικά και μη πτητικά. Τα σημαντικότερα πτητικά είναι τα τριαλομεθάνια (THMs) ενώ τα σημαντικότερα μη πτητικά είναι τα αλογονοξικά οξέα (HAAs). Από αυτά τα σημαντικότερα, που ανιχνεύονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, είναι τα παρακάτω:

- | | |
|--|------------------------------|
| ▪ Μονοχλωρο-οξικό οξύ (MCAA) | ClCH₂COOH |
| ▪ Διχλωρο-οξικό οξύ (DCAA) | Cl₂CHCOOH |
| ▪ Τριχλωρο-οξικό οξύ (TCAA) | Cl₃CCOOH |
| ▪ Μονοβρωμο-οξικό οξύ (MBAA) | BrCH₂COOH |
| ▪ Διβρωμο-οξικό οξύ (DBAA) | Br₂CHCOOH |
| ▪ Τρίβρωμο-οξικό οξύ (TBAA) | Br₃CCOOH |
| ▪ Βρωμο-χλωρο-οξικό οξύ (BCAA) | BrClCHCOOH |
| ▪ Βρωμο-διχλωρο-οξικό οξύ (BDCAA) | BrCl₂CCOOH |
| ▪ Διβρωμο-χλωρο-οξικό οξύ (DBCAA) | Br₂ClCCOOH |

Από αυτά τα πέντε πρώτα είναι τα πιο διαδεδομένα και είναι γνωστά ως **HAA₅** ενώ όλα μαζί είναι γνωστά ως **HAA₉**.

Οι μέχρι στιγμής έρευνες για την επίδραση των DBPs στον άνθρωπο έχουν δείξει θετική συσχέτιση ανάμεσα στην κατανάλωση χλωριωμένου νερού και τον καρκίνο της ουροδόχου κύστεως και πιθανή συσχέτιση με καρκίνο του εντέρου και του ορθού (5, 47). Έρευνες για συσχέτιση με άλλους τύπους καρκίνου, μεταλλαξιογόνες ιδιότητες, πρόκληση προβλημάτων στην κύηση και στα βρέφη συνεχίζονται με αντικρουόμενα αποτελέσματα.

Υπό το βάρος αυτών των αποτελεσμάτων πολλές χώρες και ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) αναγκάστηκαν να θεσπίσουν όρια για τα HAAs. Ο WHO έχει θεσπίσει σαν όριο τα 50 µg/L για το DCAA και τα 100 µg/L για το TCAA.

Οποιαδήποτε πάντως παρέμβαση γίνεται στο σύστημα επεξεργασίας του νερού με σκοπό τη μείωση των DBPs πρέπει να γίνεται λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι χωρίς κάποια μέθοδο απολύμανσης του νερού οι πιθανότητες ασθένειας από το νερό είναι 1000000 φορές μεγαλύτερη απ' ότι αν στο νερό υπάρχουν ποσότητες DBPs πέρα των προτεινόμενων ορίων (50).

“Όπου οι τοπικές συνθήκες επιβάλλουν να γίνει μια επιλογή ανάμεσα σε συμμόρφωση με μικροβιολογικές οδηγίες ή με οδηγίες για τα DBPs προηγείται η συμμόρφωση με τις μικροβιολογικές παραμέτρους ακόμη και αν οι χημικές παράμετροι βρίσκονται σε υψηλότερο επίπεδο επικινδυνότητας. Δεν πρέπει να γίνονται ποτέ συμβιβασμοί στην επαρκή απολύμανση του πόσιμου νερού”.

1.2 Επιπτώσεις της κατανάλωσης αλογονοζικών οξέων στην υγεία

MCAA

- Οξεία τοξικότητα από το στόμα: 50-500 mg/kg σωματικού βάρους. Έχει αναφερθεί ο θάνατος πεντάχρονου κοριτσιού μετά την κατανάλωση ενός κουταλιού του τσαγιού καθαριστικού που περιείχε 80 % MCAA. Έχουν αναφερθεί θάνατοι και από δερματική έκθεση.
- Καρκινογένεση: **Τάξη 4 (όχι πιθανό καρκινογόνο)**. Αρκετά πειράματα δεν έδειξαν καρκινογόνο δράση. Αλλά επειδή παρουσιάστηκε σημαντική μείωση του βάρους του σώματος, του ήπατος, των νεφρών και των όρχεων με δοσοεξάρτηση, υπολογίστηκε το NOAEL στα 3.5 mg/ kg σωματικού βάρους/μέρα.
- Ισχυρά φυτοτοξικό, έχει χρησιμοποιηθεί ως παρασιτοκτόνο (10).

DCAA

- Οξεία τοξικότητα δεν έχει αναφερθεί. Αποτελεί συστατικό πολλών φαρμάκων για την αντιμετώπιση του διαβήτη και της υπερλιπιδαιμίας.
- Καρκινογένεση: **Τάξη 2A (πιθανό καρκινογόνο)**. Πειράματα έχουν δείξει δημιουργία καρκινικών όγκων και προκαρκινικών αλλοιώσεων στο συκώτι σε ποντίκια και αρουραίους. Υπάρχουν ενδείξεις και για συνεργιστικά αποτελέσματα με το TCAA. Με την κατανάλωση νερού που περιέχει 10μg/L DCAA εφ' όρου ζωής ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου υπολογίστηκε στο 10^{-5} που θεωρήθηκε αποδεκτός.
- Έχει χρησιμοποιηθεί ως εντομοκτόνο (10).

TCAA

- Έκθεση σε ατμούς και διαλύματα έχει προκαλέσει δερματικά και οφθαλμικά προβλήματα ενώ τυχαία κατάποση βλάβες στο γαστρεντερικό σύστημα.
- Καρκινογένεση: **Τάξη 2B (δυσνητικά καρκινογόνο)**. Πειράματα έχουν δείξει δημιουργία καρκινικών όγκων και προκαρκινικών αλλοιώσεων σε ποντίκια μόνο, όμως ο μηχανισμός δημιουργίας τους ίσως και να μην έχει σχέση με τον ανθρώπινο οργανισμό. Προτεινόμενο NOAEL: 30 μg/L.
- Φυτοτοξικό, έχει χρησιμοποιηθεί ως εντομοκτόνο και παρασιτοκτόνο (10).

MBAA

- Οξεία τοξικότητα από το στόμα: πολύ ισχυρή.
- Καρκινογένεση: **Τάξη 3 (αταξινόμητο λόγω έλλειψης στοιχείων)** (10) .

DBAA

- Οξεία τοξικότητα από το στόμα: μέτρια
- Καρκινογένεση: **Τάξη 3 (αταξινόμητο λόγω έλλειψης στοιχείων)** (10). Τελευταίες έρευνες (29) έχουν δείξει δημιουργία καρκινικών όγκων και προκαρκινικών αλλοιώσεων στο συκώτι σε ποντίκια, σε δόσεις μικρότερες αυτών του DCAA.

Σχετικά με την μεταλλαξιογόνο και τερατογόνο δράση των ΗΑAs στον άνθρωπο οι έρευνες συνεχίζονται και δεν υπάρχει ακόμη ξεκάθαρη εικόνα. Γενικά, η επιδημιολογική συσχέτιση ανάμεσα στην έκθεση στο χλωριωμένο νερό και στην εμφάνιση καρκίνου είναι προβληματική γιατί οποιοσδήποτε επιπλέον σχετικός κίνδυνος σε σχέση με πληθυσμούς που πίνουν ανεπεξέργαστο νερό είναι τόσο μικρός που είναι δύσκολο να υπολογιστεί. Στις περισσότερες έρευνες μέχρι στιγμής για τη συσχέτιση με κάποιους τύπους καρκίνων δεν έχει συνυπολογιστεί επαρκώς η ατομική έκθεση σε μεταβλητές όπως το κάπνισμα, η χρήση αλκοόλ, οι κακές διατροφικές συνήθειες και σε άλλους παράγοντες που έχουν αποδεδειγμένη σχέση με την εμφάνιση καρκίνου (5).

Για τα συνολικά ΗΑAs το Καναδικό Υπουργείο Υγείας (10) έχει προτείνει μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση τα 80 µg/L ενώ η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (USEPA) έχει καθιερώσει από το 1998 τα 60 µg/L μέση ετήσια τιμή με μετρήσεις τουλάχιστον ανά τρίμηνο. Σύμφωνα με μια τελευταία προσαρμογή οι τιμές δεν πρέπει να υπερβαίνουν κατά μέσο όρο τα 60 µg/L όχι στο σύνολο του δικτύου αλλά σε προβληματικά σημεία όπου παρατηρούνται συνήθως οι υψηλότερες τιμές. Στο άμεσο μέλλον το όριο έχει προταθεί να κατέβει στα 30 µg/L (EPA). Στην Ευρώπη δεν υπάρχει σχετική οδηγία αλλά οι περισσότερες χώρες διενεργούν τακτικούς ελέγχους και γίνεται προσπάθεια συμμόρφωσης με το όριο των 60 µg/L.

2. ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΠΟΥ ΕΠΗΡΕΑΖΟΥΝ ΤΗΝ ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΤΗΝ ΠΟΣΟΣΤΙΑΙΑ ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΩΝ ΑΛΟΓΟΝΟΞΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ.

2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό των αλογονοξικών οξέων στα συστήματα ύδρευσης και διανομής του πόσιμου νερού.

Το νερό είναι ένα πολύπλοκο, ζωντανό σύστημα σε μεγάλο βαθμό ανεξερεύνητο. Μόνο τώρα τελευταία, που τα προβλήματα της λειψυδρίας και της ρύπανσης έχουν επιφέρει υποβάθμιση της ποιότητας του πόσιμου νερού, γίνονται προσπάθειες βαθύτερης κατανόησης των πολύπλοκων μηχανισμών που διέπουν τη λειτουργία των υδάτινων συστημάτων. Η σύσταση του νερού που χρησιμοποιείται για την ύδρευση ενός οικισμού εξαρτάται από τις καιρικές συνθήκες που επικρατούσαν στην περιοχή τα τελευταία χρόνια όπως για παράδειγμα μια παρατεταμένη ξηρασία οδηγεί σε υποβάθμιση του υδροφόρου ορίζοντα ή έντονες βροχοπτώσεις που μπορεί να επιφέρουν εισβολή τοξικών ουσιών στους υδάτινους αποδέκτες.

Μεγάλο ρόλο παίζουν και οι ανθρώπινες δραστηριότητες στην περιοχή όπως για παράδειγμα η υπεράντληση των υπόγειων κοιτασμάτων, η υπερβολική χρήση φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων και λιπασμάτων, η αυξημένη και ανεξέλεγκτη βιομηχανική δραστηριότητα. Επιπλέον, οι συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα διανομής του νερού διαφέρουν πολύ από δίκτυο σε δίκτυο, ακόμη και σε διπλανά σημεία του ίδιου δικτύου.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν το είδος και την ποσότητα των παραπροϊόντων της απολύμανσης που σχηματίζονται είναι η ποσότητα και η σύσταση της φυσικής οργανικής ύλης που περιέχεται στο νερό της πηγής ύδρευσης, το είδος, η δόση και το σημείο προσθήκης των απολυμαντικών, η παρουσία ιόντων βρωμίου, ο χρόνος επαφής απολυμαντικού-φυσικής οργανικής ύλης (Natural Organic Matter, NOM), το pH και η θερμοκρασία.

- Η φυσική οργανική ύλη βρίσκεται σε όλα τα αποθέματα νερού του πλανήτη, κυρίως τα επίγεια. Κύριες πηγές προέλευσής της είναι η αποστράγγιση των εδαφών, η διάχυση μέσω των ιζημάτων, το πλαγκτόν και τα βακτήρια. Από αυτή προέρχονται όλες οι πρόδρομες ενώσεις σχηματισμού των HAAs. Τα υπόγεια νερά, λόγω του φυσικού φιλτραρίσματος που υφίστανται κατά τη διέλευσή τους από τα πετρώματα του υπεδάφους εμφανίζουν κατά πολύ χαμηλότερες ποσότητες οργανικής ύλης. Έτσι, αποτελούν σαφώς καλύτερη πηγή πόσιμου νερού. Σε περιοχές που η πηγή ύδρευσης είναι υπόγεια ύδατα παρατηρούνται ελάχιστες συγκεντρώσεις HAAs μετά τη χλωρίωση (55). Το αντίθετο συμβαίνει όταν στην πηγή ύδρευσης ανιχνεύονται υψηλές ποσότητες φυσικής οργανικής ύλης. Έχει παρατηρηθεί άμεση σχέση ανάμεσα σε υψηλές τιμές οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC) και σε υψηλές συγκεντρώσεις HAAs (55, 6). Σε αυτές τις περιπτώσεις η στροφή προς υπόγειες πηγές ύδρευσης ή η επεξεργασία του νερού για αφαίρεση των φυσικών οργανικών ενώσεων με κροκίδωση, καταβύθιση ή/και φιλτράρισμα επέφερε άμεση μείωση στις τιμές των HAAs (33, 26). Η φυσική οργανική ύλη αποτελείται από χουμικές ενώσεις-

χουμικά και φουλβικά οξέα- και μη χουμικές ενώσεις όπως πρωτεΐνες, αμινοξέα, σάκχαρα και πολυσακχαρίτες. Στα περισσότερα φυσικά νερά το 50 % των συνολικών υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων είναι χουμικές ενώσεις που με τη σειρά τους αποτελούνται κατά 90% από φουλβικά οξέα και μόνο 10 % από χουμικά οξέα. Τα νερά των ταμιευτήρων είναι πλουσιότερα σε διαλυμένες οργανικές ενώσεις από τα αντίστοιχα των ποταμών, λόγω της στασιμότητάς τους. Το είδος των παραπροϊόντων της απολύμανσης του νερού που σχηματίζονται καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη σύσταση της οργανικής ύλης. Ο σχηματισμός των τριαλογονομεθανίων (THMs) ευνοείται από την παρουσία αρωματικών ενώσεων. Τα χουμικά οξέα παράγουν περισσότερο DCAA και TCAA από τα φουλβικά. Μάλιστα ερευνάται η υπόθεση το TCAA να μην προέρχεται μόνο από την περαιτέρω χλωρίωση του DCAA αλλά από την οξειδωση τριχλωρο-ακέτυλο-ενώσεων με α-OH. Τα αλογονο-ακετονιτρίλια προέρχονται από αμινοξέα και παράγωγά τους και ευνοούνται από την ύπαρξη άλγης ενώ οι αλογονο-κετόνες προέρχονται περισσότερο από φουλβικά και λιγότερο από χουμικά οξέα (32).

- Τα αλογονοξικά οξέα όπως και τα τριαλογονομεθάνια δεν ανιχνεύονται σε μη χλωριωμένα νερά (55, 30). Η αύξηση της δόσης του χλωρίου οδηγεί σε αύξηση των αλογονοξικών οξέων σε αντίθεση με τα τριαλογονομεθάνια (34), με το TCAA να ευνοείται περισσότερο από αυτή την αύξηση (30). Σημαντικό ρόλο παίζει επίσης και το πότε προστίθεται το χλώριο. Στην περίπτωση μάλιστα της προ-χλωρίωσης του ανεπεξέργαστου ακόμη νερού παρατηρείται σημαντική αύξηση (έως και 25%) (36) των HAAs που οφείλεται στις αυξημένες ποσότητες οργανικών ενώσεων στο σύστημα. Η αύξηση αυτή είναι τόσο σημαντική που έχει προταθεί σα μέτρο μείωσης των παραπροϊόντων της χλωρίωσης η μετακίνηση της χλωρίωσης σε μεταγενέστερο στάδιο επεξεργασίας του νερού. Αύξηση παρατηρείται και στην περίπτωση της αναγκαστικής επαναληπτικής χλωρίωσης όταν κάποιο σημείο του δικτύου βρίσκεται πολύ μακριά και δεν διατηρούνται οι απαραίτητες ποσότητες υπολειμματικού χλωρίου (36). Επιπλέον, με την αύξηση της δόσης της χλωρίωσης, έχει παρατηρηθεί αύξηση των τριαλογονομένων παραπροϊόντων μεγαλύτερη από αυτή των μονο- και δι-χλωριωμένων παραπροϊόντων (34). Αυτό πιθανότατα οφείλεται στην κινητική των αντιδράσεων δημιουργίας των HAAs. Σύμφωνα με ένα μοντέλο που έχει προταθεί οι αντιδράσεις σχηματισμού είναι σταδιακές, δηλαδή $MCAA + Cl \rightarrow DCAA + Cl \rightarrow TCAA$. Με την αύξηση του χλωρίου λοιπόν αυξάνονται οι ποσότητες του TCAA εις βάρος των υπολοίπων (32). Με τη χρήση άλλων απολυμαντικών μειώνεται ή και εξαλείφεται μεν η δημιουργία HAAs, αλλά αυτό δε σημαίνει ότι δεν δημιουργούνται άλλα παραπροϊόντα των οποίων η επίδραση στον άνθρωπο δεν έχει ακόμη διερευνηθεί πλήρως.
- Ο χρόνος επαφής απολυμαντικού-οργανικής ύλης επηρεάζει τόσο την ποσότητα όσο και το είδος των HAAs που δημιουργούνται. Η επίδραση του χρόνου στη δημιουργία του κάθε αλογονοξικού οξέος είναι διαφορετική και εξαρτάται από την κινητική της εκάστοτε αντίδρασης δημιουργίας. Εξαιτίας της μεγάλης ποικιλίας πρόδρομων ενώσεων των HAAs είναι πολύ δύσκολο να προσδιοριστούν οι κινητικές των αντιδράσεων σχηματισμού τους. Ακολουθώντας τον γενικό κανόνα οι συγκεντρώσεις τους αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου λόγω του αυξημένου χρόνου επαφής μεταξύ του

υπολειμματικού χλωρίου και των πρόδρομων ενώσεων. Στην εργασία των Rodriguez et al. οι μεγαλύτερες τιμές HAAs παρατηρήθηκαν μετά από την παραμονή του νερού στο σύστημα επί 5 h. Με τη συνεχιζόμενη πάροδο του χρόνου όμως παρατηρείται σταδιακή μείωση στις τιμές τους που οφείλεται στην αποικοδόμησή τους (36). Η αποικοδόμηση αυτή μπορεί να είναι χημική, κυρίως αναγωγική αφαλογόνωση παρουσία μετάλλων όπως ο στοιχειακός σίδηρος (17) (από τον οποίο αποτελούνται παλιές σωληνώσεις ύδρευσης) ή ο ψευδάργυρος (που αποτελεί συστατικό της επίστρωσης σε γαλβανισμένες σωληνώσεις (49)). Η κυριότερη μείωση των συγκεντρώσεων τους όμως οφείλεται στην βιοαποικοδόμησή τους από τη βακτηριακή χλωρίδα των συστημάτων ύδρευσης. Για παράδειγμα οι Zhang et al. (55) παρατήρησαν ότι σε ένα συγκεκριμένο σύστημα διανομής οι συγκεντρώσεις των HAAs ήταν μεγαλύτερες στην πλησιέστερη ζώνη απ' ότι στη πιο απομακρυσμένη όπου επερχόταν μείωση στις τιμές των DCAA και TCAA. Σύμφωνα με μια άλλη έρευνα από τους McRae et al. στα συστήματα ύδρευσης φαίνεται να έχουν αναπτυχθεί είδη ολιγοτροφικών βακτηρίων προσαρμοσμένα στο ελάχιστο φως και στις χαμηλές συγκεντρώσεις χλωρίου και CBPs που απαντώνται στις εγκαταστάσεις επεξεργασίας και διανομής πόσιμου νερού ενώ φαίνεται να δηλητηριάζονται και να χάνουν τη δραστηρότητά τους σε αυξημένες τιμές χλωρίου αλλά και CBPs (28).

- Το pH του νερού φαίνεται να έχει διαφορετική επίδραση στο σχηματισμό κάθε αλογονοξικού οξέος. Σύμφωνα με τους Νικολάου et al. ο σχηματισμός του TCAA και του MBAA ευνοείται σε χαμηλότερα pH ο σχηματισμός του DCAA και του MCAA ευνοείται σε υψηλότερα (31). Οι Stevens et al. είχαν επισημάνει και αυτοί την αύξηση του TCAA σε χαμηλότερα pH αλλά δεν βρήκαν σημαντική επίδραση του στο σχηματισμό του DCAA (43). Αξίζει να σημειωθεί εδώ ότι στα πλαίσια της ερευνητικής εργασίας στο εργαστήριο οι τιμές του pH που εξετάστηκαν κυμαίνονταν από 4 ως 11. Στην περίπτωση όμως της έρευνας σε πραγματικές συνθήκες η επίδραση του pH είναι αμελητέα γιατί οι τιμές του μέσα σε ένα σύστημα επεξεργασίας και διανομής του νερού που λειτουργεί σωστά δεν παρουσιάζουν παρά ασήμαντες διακυμάνσεις (1).
- Η θερμοκρασία παίζει σημαντικό ρόλο στην ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων. Οι αντιδράσεις σχηματισμού των HAAs υπακούουν στο γενικό κανόνα και επιταχύνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας (31). Έτσι, παρατηρείται σαφής αύξηση των τιμών τους το καλοκαίρι (36, 54) όπως και σε περιοχές ή σημεία του δικτύου με μεγαλύτερη θερμοκρασία νερού (36). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους παρατηρούνται στους 35°C πιθανότατα γιατί σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιταχύνονται οι αντιδράσεις αποσύνθεσης κάποιων HAAs (31).
- Τα ιόντα βρωμίου απαντώνται φυσιολογικά στα περισσότερα ύδατα. Ωστόσο, η υφαλμύρωση των παράκτιων υπόγειων κοιτασμάτων νερού εξαιτίας της λειψυδρίας και της συνεχιζόμενης υπεράντλησης έχει προκαλέσει σημαντική αύξηση στις ανιχνευόμενες τιμές των ιόντων βρωμίου σε πολλές περιοχές του πλανήτη συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας. Σύμφωνα με τις έρευνες η αύξηση των βρωμιωμένων παραπροϊόντων της χλωρίωσης σε παραθαλάσσιες περιοχές είναι σημαντική (19) και προκαλεί ανησυχίες καθώς η τοξικότητα τους ενδέχεται να είναι μεγαλύτερη από αυτή των αντίστοιχων χλωροπαραγώγων

(29). Η αύξηση της συγκέντρωσης των βρωμιούχων ιόντων (Br^-) προκαλεί αύξηση του ποσοστού των βρωμο-παραγώγων σε βάρος των αντίστοιχων χλωροπαραγώγων. Ο δραστικός υποκαταστάτης στα συστήματα επεξεργασίας νερού είναι το υποβρωμιώδες οξύ (HOBr) που δημιουργείται κατά την αντίδραση μεταξύ των ιόντων χλωρίου και βρωμίου και παρουσιάζει 20 % μεγαλύτερη δραστικότητα από αυτή του HOCl . Δηλαδή είναι απαραίτητη και η παρουσία χλωρίου για τη δημιουργία των βρωμοπαραγώγων. Έτσι, το ποια είδη τελικά θα παραχθούν δεν εξαρτάται μόνο από τη συγκέντρωση των ιόντων βρωμίου αλλά από τα κλάσματα HOCl/Br^- (34), Br^-/NOM και $\text{Br}^-/\text{ελεύθερο χλώριο}$ (47).

- Όλα αυτά έχουν σαν αποτέλεσμα την έντονη εποχιακή διακύμανση των τιμών των αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό. Στα εύκρατα κλίματα, όπως της Ελλάδας, οι μεγαλύτερες τιμές τους παρατηρούνται συνήθως το καλοκαίρι και το φθινόπωρο ενώ οι χαμηλότερες το χειμώνα και την άνοιξη (12, 55, 19). Αυτό οφείλεται σε πολλούς παράγοντες με κυριότερο την υψηλή θερμοκρασία που επιταχύνει τις αντιδράσεις σχηματισμού των HAAs. Η αύξηση της θερμοκρασίας όμως προκαλεί και την αύξηση του μικροβιακού φορτίου του νερού άρα υπάρχουν μεγαλύτερες απαιτήσεις σε απολυμαντικό και αυξάνεται η δόση της χλωρίωσης. Ακόμη, λόγω της αύξησης της ζήτησης εξαιτίας της ζέστης και του τουρισμού, το νερό δεν επαρκεί και μπορεί μια περιοχή να χρησιμοποιήσει πηγές ύδρευσης με νερό χαμηλότερης ποιότητας, με μεγαλύτερες ποσότητες φυσικής οργανικής ύλης και βρωμίου και με μεγαλύτερες ανάγκες σε χλώριο. Το φθινόπωρο, εκτός από τις ακόμη υψηλές θερμοκρασίες υπάρχει μεγάλη αύξηση της οργανικής ύλης στα νερά εξαιτίας της έντονης φυλλοροής σε συνδυασμό με την έναρξη των βροχοπτώσεων. Σε περιοχές με διαφορετικό κλίμα παρατηρούνται τα ίδια φαινόμενα με μια χρονική μετατόπιση λόγω των διαφορών. Για παράδειγμα σε βόρειες περιοχές με έντονη χιονοκάλυψη οι αυξημένες τιμές παρατηρούνται την άνοιξη, όταν το λιώσιμο του χιονιού επιφέρει μεγάλη μεταφορά οργανικής ύλης στις πηγές ύδρευσης ενώ το φθινόπωρο που έχει ήδη ξεκινήσει η χιονοκάλυψη παρατηρούνται χαμηλότερες τιμές (33).

2.2 Επιπτώσεις του οικιακού χειρισμού του νερού στις τιμές των αλογονοξικών οξέων

Το νερό δεν χρησιμοποιείται μόνο για πόση. Μέσα σε ένα σπίτι το νερό θερμαίνεται, βράζεται, αποθηκεύεται ή διατηρείται στο ψυγείο. Ακόμη, μπορεί στη βρύση να χρησιμοποιείται κάποια συσκευή φιλτραρίσματος του εμπορίου. Όλες αυτές οι δραστηριότητες μπορεί να επιφέρουν μεταβολές στα επίπεδα των HAAs που χρειάζονται διερεύνηση.

Τα HAAs δεν είναι πτητικές ενώσεις, οπότε δεν παρατηρούνται απώλειες που να οφείλονται στην εξάτμισή τους και ό,τι μεταβολές παρατηρηθούν οφείλονται σε χημικές αντιδράσεις. Σε γενικές γραμμές δεν παρατηρούνται αξιοσημείωτες διακυμάνσεις στα συνολικά ποσά των HAAs με τη θέρμανση γιατί υπάρχει ισορροπία μεταξύ των αντιδράσεων διάσπασης και σχηματισμού των επιμέρους παραγώγων. Με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται αύξηση της διάσπασης των πολυαλογονωμένα παραγώγων (όπως το TCAA) ενώ στα λιγότερο αλογονωμένα παράγωγα παρατηρείται αύξηση του σχηματισμού τους (52). Σε μια ακόμη εργασία από τους Levesque et al. παρατηρήθηκε το ίδιο φαινόμενο, υπήρξε μια μέση αύξηση στις τιμές του DCAA κατά 35% και μια μέση μείωση στις τιμές του TCAA κατά 42%, οπότε στο σύνολό τους τα HAAs έμειναν πρακτικά αμετάβλητα. Η μείωση που παρατηρήθηκε ήταν σημαντική μόνο στις περιοχές που το TCAA κυριαρχούσε στις τιμές των συνολικών HAAs (22). Η διατήρηση του νερού στο ψυγείο δεν επιφέρει στατιστικά σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις των HAAs εφόσον δεν είναι πτητικές ενώσεις. Επίσης δεν παρατηρούνται μεγάλες διαφορές στις τιμές τους κατά την παραμονή τους σε δοχεία, ανοιχτά ή κλειστά, ακόμη και μετά από 48h (52, 22).

Η χρήση κάποιας συσκευής φιλτραρίσματος του νερού στο σπίτι επιφέρει σημαντικές επιπτώσεις στις τιμές των αλογονοξικών οξέων. Η μείωση που παρατηρήθηκε από τους Levesque et al. στις τιμές των DCAA και TCAA μαζί ήταν κατά μέσο όρο 72% όταν τα φίλτρα ήταν καινούργια και 60% όταν τα φίλτρα ήταν παλιά. Μάλιστα η μείωση στις τιμές του TCAA ήταν μεγαλύτερη, 76% και 61% αντίστοιχα. Σε περιοχές δηλαδή που παρουσιάζουν υψηλά ποσοστά TCAA τα φίλτρα μπορούν να επιφέρουν μεγαλύτερη μείωση στις τιμές των αλογονοξικών οξέων (22).

Τα τελευταία χρόνια ραγδαία είναι και η εξάπλωση της χρήσης εμφιαλωμένου νερού. Από πολλούς θεωρείται ως πιο υγιεινή επιλογή από το νερό της βρύσης είτε γιατί πιστεύουν ότι είναι καθαρότερο είτε γιατί απλά δεν τους αρέσει η γεύση του χλωριωμένου νερού της βρύσης. Σε μια έρευνα του 2009 ελέγχθηκαν τα νερά 50 εταιριών από όλο τον κόσμο, συμπεριλαμβανομένης και της Ευρώπης. Αν και μη αναμενόμενο, HAAs ανιχνεύθηκαν στα δείγματα 31 εταιριών, 5 από τις οποίες ήταν ευρωπαϊκές. Οι τιμές που βρέθηκαν ήταν χαμηλές, από 0,73-10,01 µg/L, με το MCAA να κυριαρχεί. Η εργασία ωστόσο δεν αναφέρει ποια από αυτά τα νερά ήταν μεταλλικά και ποια επιτραπέζια οπότε δεν μπορούμε να εξαγάγουμε λεπτομερή συμπεράσματα (1). Δεδομένης της πληθώρας των εταιριών που δραστηριοποιούνται στο χώρο αυτό στην Ελλάδα και των άσχημων συνθηκών διακίνησης και αποθήκευσης του νερού μια περαιτέρω διερεύνηση κρίνεται απαραίτητη.

3. ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΑΛΟΓΟΝΟΞΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΔΙΑΦΟΡΩΝ ΧΩΡΩΝ

Οι συγκεντρώσεις των CBPs στο πόσιμο νερό διαφόρων περιοχών του πλανήτη δεν πληροφορούν μόνο για το αν και κατά πόσο οι τιμές τους ξεπερνούν τα επιτρεπτά όρια. Η επεξεργασία των δεδομένων που προκύπτουν από τις έρευνες αυτές δίνει πολύτιμες πληροφορίες για τους παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό τους, όπως το είδος της πηγής ύδρευσης, οι διεργασίες στο σταθμό επεξεργασίας, το χρησιμοποιούμενο απολυμαντικό, οι θερμοκρασίες που επικρατούν στην περιοχή, ο χρόνος παραμονής στο δίκτυο διανομής. Αποτελούν επίσης αξιόπιστη πηγή για την αξιολόγηση μιας μεθόδου απομάκρυνσής τους, σε συνδυασμό με τις συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή και σε αναλογία με το κόστος της. Όλα αυτά τα στοιχεία απαιτούνται και για να αποφασιστεί ποιο από τα παραπροϊόντα της χλωρίωσης έχει τις κατάλληλες ιδιότητες ώστε να αποτελέσει αξιόπιστο δείκτη για τον μόνιμο έλεγχο (monitoring) του πόσιμου νερού.

3.1 Παρουσία αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό της Αθήνας

Η πόλη των Αθηνών προμηθεύεται πόσιμο νερό από 3 λίμνες, την λίμνη Υλίκη, τη λίμνη του Μαραθώνα και του Μόρνου. Η λίμνη του Μαραθώνα και ο ταμιευτήρας είναι τεχνητές λίμνες οι οποίες κατασκευάστηκαν για να καλύψουν τις συνεχώς αυξανόμενες ανάγκες της πρωτεύουσας σε νερό. Υπάρχουν τέσσερις σταθμοί επεξεργασίας του νερού με δυνατότητα παροχής 1.120.000 κυβικών μέτρων νερού την ημέρα. Το νερό που φτάνει στους σταθμούς, επειδή προέρχεται από επιφανειακές πηγές, περιέχει αρκετά μεγάλες ποσότητες φυσικής οργανική ύλης (NOM) και ακολουθεί τέσσερα στάδια επεξεργασίας:

1. Προχλωρίωση
 2. Κροκίδωση με την προσθήκη $Al_2(SO_4)_3$ και με μηχανική και υδραυλική ανάδευση.
 3. Δεξαμενή καταβύθισης: εδώ επιτυγχάνεται το 80% του καθαρισμού του.
 4. Φιλτράρισμα με φίλτρα άμμου. Εδώ απομακρύνεται και το υπόλοιπο 20% των σωματιδίων που δεν είχε καταβυθιστεί.
- Αν η προχλωρίωση δεν είναι ικανοποιητική επιπλέον χλώριο προστίθεται το νερό πριν την είσοδό του στο σύστημα διανομής (c).

Σε έρευνα των Golfinopoulos et al. για την παρουσία των DBPs στο πόσιμο νερό της πόλης των Αθηνών που διήρκεσε δύο χρόνια, το 2001 και το 2002, προσδιορίστηκαν με τη μέθοδο USEPA 552.2 τα 7 αλογονοξικά οξέα (HAA_7), τα MCAA, MBAA, DCAA, BCAA, TCAA, DBAA, και DCBAA. Από τα συνολικά DBPs που ανιχνεύτηκαν τα HAA_7 ανερχόταν σε ποσοστό 47%. Στο μεγαλύτερο ποσοστό τους αποτελούνταν από τα χλωριωμένα παράγωγα (MCAA, DCAA και TCAA), σε ποσότητες που κυμαίνονταν από 1,1 ως 61,8, από 2,3 ως 24,5 και από 3,5 ως 18,1 $\mu\text{g/L}$ αντιστοίχως (μέσες ετήσιες τιμές), ενώ τα βρωμιωμένα παράγωγα ανιχνεύτηκαν σε πολύ μικρές ποσότητες (0,07-14,8 $\mu\text{g/L}$). Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν στον σταθμό επεξεργασίας Πολύδενδρου που λαμβάνει νερό από τη φυσική λίμνη Υλίκη και πιθανότατα οφείλονται στα υψηλά ποσά οργανικού φορτίου της λίμνης. Το 2001 οι μέσες ετήσιες τιμές για τα HAA_7 ήταν από 9,16 ως 38,67 $\mu\text{g/L}$ στους σταθμούς επεξεργασίας και από

14,65 ως 40,73 $\mu\text{g/L}$ στο σύστημα διανομής. Οι αντίστοιχες τιμές για το 2002 ήταν από 19,9 ως 107,2 $\mu\text{g/L}$ και από 28,2 ως 73,6 $\mu\text{g/L}$. Σε γενικές γραμμές οι τιμές βρισκόταν μέσα στα επιτρεπτά όρια εκτός από μεμονωμένες περιπτώσεις. Οι τιμές των HAAs ήταν κατά πολύ υψηλότερες το καλοκαίρι και το φθινόπωρο ενώ ήταν χαμηλές το χειμώνα. Αυτό αποδίδεται στις υψηλές θερμοκρασίες του ελληνικού καλοκαιριού που προκαλούν αύξηση της ζήτησης, της οργανικής ύλης και του μικροβιακού φορτίου άρα και της δόσης του χλωρίου που απαιτείται για να διατηρηθεί το υπολειμματικό χλώριο αρκετό σε όλο το δίκτυο διανομής. Τα μικρότερα ποσοστά βρωμοπαραγώγων οφείλονται στην απουσία ή σχετικά μικρή παρουσία βρωμιούχων ιόντων στο ανεπεξέργαστο νερό (12).

3.2. Παρουσία αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό του Ηνωμένου Βασιλείου

Η έρευνα των Malliarou et al. πραγματοποιήθηκε με δείγματα από τρεις εταιρίες ύδρευσης της Αγγλίας στις περιοχές Α, Β και Γ. Επειδή οι περιοχές ήταν μεγάλες χρησιμοποιούνταν κάθε τύπος πηγής ύδρευσης και μεθόδου επεξεργασίας του νερού. Στην περιοχή Α μόνο υπήρχαν 160 σταθμοί επεξεργασίας, με το νερό να διανέμεται σε 300 δίκτυα ύδρευσης. Δεν μπορούν λοιπόν να ληφθούν πληροφορίες για την επίδραση του τύπου της πηγής και της επεξεργασίας του νερού στα επίπεδα των DBPs. Όλοι όμως χρησιμοποιούσαν ως τρόπο απολύμανσης τη χλωρίωση.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για των προσδιορισμό των επτά αλογονοξικών οξέων (HAA_7) ήταν η 552.2. Τα αποτελέσματα για το MCAA αποκλείστηκαν από την έρευνα λόγω προβλημάτων στον προσδιορισμό του. Σε έξι δείγματα προερχόμενα από τη μια περιοχή βρέθηκαν ποσότητες HAA_6 πάνω από 240 $\mu\text{g/L}$, ενώ το DCAA σε αυτά ήταν πάνω από 100 $\mu\text{g/L}$, αμφότερα πολύ πάνω από τα όρια της USEPA και του WHO. Και τα έξι δείγματα προερχόταν από περιοχή που υδρευόταν από επιφανειακά νερά. Γενικά οι μέσες τιμές για τα HAA_6 στην περιοχή Α ήταν 35,1 $\mu\text{g/L}$, στην περιοχή Β 94,6 $\mu\text{g/L}$ και στην περιοχή Γ 52,1 $\mu\text{g/L}$. Οι μέγιστες τιμές ήταν αντίστοιχα 82, 244 και 91 $\mu\text{g/L}$. Σε μεγαλύτερο ποσοστό (74%) ανιχνεύτηκαν το TCAA (36%) και το DCAA (38%) ενώ τα ποσοστά των βρωμιωμένων παραγώγων ήταν σαφώς μικρότερα, 5% MBAA, 7,5% DBAA, 8% BCAA, 5,5% BDCAA. Μετά από αυτά τα αποτελέσματα οι εταιρίες ύδρευσης προσπαθούν να μειώσουν τα επίπεδα των DBPs ώστε να υπάρχει συμμόρφωση με τα προβλεπόμενα όρια. Στην περιοχή Β έκλεισαν κάποιοι σταθμοί επεξεργασίας ενώ σε άλλες περιοχές οι εταιρίες πρόσθεσαν στάδια ιζηματοποίησης και φιλτραρίσματος στην επεξεργασία του νερού.

Σε πολλές χώρες έχει επικρατήσει η χρήση των τριαλομεθανίων (THMs) ως δείκτη του συνολικού ποσοστού των DBPs στο σύστημα ύδρευσης. Η έρευνα αυτή έδειξε ότι τα επίπεδά τους δεν αποτελούν καλή ένδειξη για τα επίπεδα των HAAs και άλλων DBPs. Ενώ σε δύο περιοχές φαίνεται να υπάρχει συσχέτιση μεταξύ των τιμών των THMs και των τιμών των HAAs στην τρίτη περιοχή τα επίπεδα των HAAs ήταν κατά πολύ υψηλότερα από αυτά των THMs. Ας σημειωθεί εδώ ότι στην Ευρωπαϊκή Ένωση υπάρχει κανονισμός μόνο για τα THMs, τα 100 $\mu\text{g/L}$, αλλά όχι για τα HAAs ή άλλα DBPs (26).

Σε επόμενη έρευνα, μετά τη λήψη μέτρων από τις εταιρίες ύδρευσης, αναζητήθηκαν και τα 9 HAAs σε νερά που προερχόταν από τρεις ξεχωριστές πηγές, υπόγεια κοιτάσματα,

ορεινά επιφανειακά νερά και πεδινά επιφανειακά νερά. Κανένα δείγμα, προερχόμενο είτε από τους σταθμούς επεξεργασίας είτε από διάφορα σημεία του δικτύου διανομής, δεν ήταν πάνω από τα όρια. Η μέση ετήσια συγκέντρωση των ΗΑΑ₉ για την περιοχή Α που υδρευόταν από υπόγεια νερά ήταν 0,6 μg/L με μέγιστο τα 1,9 μg/L, για την περιοχή Β (πεδινά επιφανειακά νερά) 11,9 μg/L με μέγιστο τα 20 μg/L και για την περιοχή C (ορεινά επιφανειακά νερά) 21,3 μg/L με μέγιστο τα 41 μg/L. Οι υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν και εδώ το φθινόπωρο με το καλοκαίρι να έπεται. Την άνοιξη παρατηρήθηκαν πολύ χαμηλές τιμές, μάλιστα στην περιοχή Α (υπόγεια κοιτάσματα) όλα τα δείγματα ήταν κάτω του ορίου προσδιορισμού. Τα επιμέρους ποσοστά της κάθε ένωσης ήταν διαφορετικά ανάλογα με την ποσότητα και το είδος της φυσικής οργανικής ύλης, τη συγκέντρωση των βρωμιούχων, τη δόση και της συνθήκες της χλωρίωσης. Στην περιοχή C που υδρεύεται από επιφανειακά νερά κυριαρχούσαν το TCAA (39%) και το DCAA (36%). Υψηλότερα ποσοστά των βρωμοπαραγώγων παρουσιάζονται σε συνδυασμό με υψηλότερες συγκεντρώσεις βρωμιούχων ιόντων (Br⁻). Η συσχέτιση ανάμεσα στα ΗΑAs και στα THMs ήταν πολύ υψηλή (R=0,88) όταν συνδυάστηκαν όλα τα αποτελέσματα και από τις τρεις περιοχές αλλά δεν ήταν ικανοποιητική εντός του ίδιου συστήματος διανομής (55).

3.3 Παρουσία αλογονοξικών οξέων σε πόσιμο νερό προερχόμενο από θερμική αφαλάτωση θαλασσινού νερού.

Μια εργασία μας δίνει ενδιαφέρουσες πληροφορίες για την ποιότητα του πόσιμου νερού που προέρχεται από αφαλάτωση. Το Κουβέιτ προμηθεύεται πόσιμο νερό από πέντε σταθμούς αφαλάτωσης που βρίσκονται κατά μήκος των ακτών του. Οι σταθμοί χρησιμοποιούν τη μέθοδο MSF, Multi Stage Flash Distillation, τυπική μέθοδο απόσταξης θαλασσινού νερού με τη χρήση εναλλακτών θερμότητας σε πολλαπλά στάδια. Με αυτή τη μέθοδο παράγεται το 85% του αφαλατωμένου νερού στη Γη. Σαν απολυμαντικό χρησιμοποιείται το υποχλωριώδες ιόν, τόσο πριν όσο και μετά την αφαλάτωση.

Στην έρευνα αυτή με τη μέθοδο 552.2 προσδιορίστηκαν και τα 9 ΗΑAs με τα ΗΑA₅ να αποτελούν το 95% των συνολικών ΗΑAs. Ένα 8% των δειγμάτων βρέθηκε να ξεπερνάει το όριο των 60 μg/L. Τα περισσότερα δείγματα με τις υψηλές τιμές προέρχονταν από σταθμούς αφαλάτωσης που προμηθεύονται νερό από θαλάσσια περιοχή πολύ κοντά στο κυριότερο λιμάνι του Κουβέιτ σε αντίθεση με τους άλλους σταθμούς. Λόγω της μεγάλης κυκλοφορίας των πλοίων το νερό αυτό περιέχει σαφώς μεγαλύτερο οργανικό φορτίο. Τα επιμέρους ποσοστά των ΗΑA₅ ήταν: TCAA 43%, MCAA 23%, MBAA 22%, DBAA 9%, DCAA 4%. Συνολικά το ποσοστό των βρωμοπαραγώγων ανέρχεται σε 31%. Βρωμιούχα ιόντα ανιχνεύτηκαν σε ένα 11,7% των δειγμάτων με υψηλότερη τιμή τα 4,76 mg/L. Παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση ανάμεσα στην ποσότητα του υπολειμματικού χλωρίου και τα επίπεδα των ΗΑA₅ ενώ δεν παρατηρήθηκε καμία συσχέτιση με την τιμή του pH. Τέλος παρατηρήθηκε και εδώ μεγάλη αύξηση στις τιμές τους κατά τους μήνες Ιούνιο-Δεκέμβριο που, για τα κλιματικά δεδομένα του Κουβέιτ, αντιστοιχούν σε καλοκαίρι και φθινόπωρο.

Επιπλέον μετρήσεις διενεργήθηκαν και σε εμφιαλωμένα νερά από 51 διαφορετικές εταιρίες από όλο τον κόσμο, και σε βρύσες που έφεραν συσκευή φιλτραρίσματος. Από τις 51 μάρκες εμφιαλωμένου νερού που αναλύθηκαν στις 31 ανιχνεύτηκαν HAAs αλλά σε χαμηλές τιμές που κυμαινόταν από 0,73 ως 10,01 µg/L. Ωστόσο, επειδή δεν δίνονται περισσότερες λεπτομέρειες για τον τύπο των εμφιαλωμένων νερών (επιτραπέζια, φυσικά, πηγής) δεν μπορούμε να εξαγάγουμε περισσότερα συμπεράσματα. Η χρήση φίλτρων άνθρακα στις βρύσες διαπιστώθηκε ότι επέφερε σημαντική μείωση στις τιμές των HAAs (1).

3.4 Παρουσία αλογονοζικών οξέων στο πόσιμο νερό της Φινλανδίας

Στη Φινλανδία η έρευνα για τα παραπροϊόντα της απολύμανσης του νερού ξεκίνησε από τα μέσα της δεκαετίας του 1980. Επειδή βρέθηκαν υψηλά ποσά THMs και παρατηρήθηκε έντονη μεταλλαξιογόνος ικανότητα του πόσιμου νερού λήφθηκαν εγκαίρως μέτρα για τη μείωση τους. Στην έρευνα των Nissinen et al. αναλύθηκε πόσιμο νερό από 35 σταθμούς επεξεργασίας κατά τα έτη 1994 και 1995. Από αυτούς το 70 % χρησιμοποιούσε ως πηγή ύδρευσης επιφανειακά νερά (ποτάμια ή λίμνες) και οι υπόλοιποι υπόγεια νερά ή υπόγεια νερά τεχνητώς ανατροφοδοτημένα. Η επεξεργασία των επιφανειακών νερών ήταν η συνηθισμένη: κροκίδωση – επίπλευση – καταβύθιση – φιλτράρισμα. Ως κροκιδωτικός παράγοντας χρησιμοποιούνταν $Al_2(SO_4)_3$ ή χλωριούχο πολυαλουμίνιο (PolyAluminium Chloride, PAC). Τα κλασικά φίλτρα άμμου έχουν αρχίσει να αντικαθιστούνται από φίλτρα ενεργού άνθρακα (Granular Activated Carbon, GAC). Ως μέσο απολύμανσης οι σταθμοί χρησιμοποιούσαν $NaOCl$, Cl_2 , όζον (O_3), χλωραμίνη (NH_2Cl), οξείδιο του χλωρίου (ClO_2) ή κάποιο συνδυασμό τους. Όλοι οι σταθμοί που χρησιμοποιούσαν όζον στη προαπολύμανση χρησιμοποιούσαν χλωραμίνη για υπολειμματική δράση. Ο προσδιορισμός έγινε για τα έξι κυριότερα HAAs. Οι συγκεντρώσεις των Br^- ήταν κάτω του ορίου ανίχνευσης εκτός από 3 σταθμούς. Στους σταθμούς που χρησιμοποιούσαν όζον, φίλτρα GAC και χλωραμίνη ανιχνεύτηκαν πολύ χαμηλές ποσότητες HAA_6 . Οι σταθμοί που χρησιμοποιούσαν τη χλωρίωση είχαν υψηλές ποσότητες με δείγματα από 8 σταθμούς να υπερβαίνουν το όριο των 60 µg/L (ποσοστό 33% των σταθμών που υδρεύονται από επιφανειακά νερά). Τα HAA_6 αποτελούνταν κυρίως από τα DCAA (μέσο ποσοστό 35%) και TCAA (49%). Δηλαδή τα χλωριωμένα παράγωγα αποτελούσαν πάνω από το 85% των συνολικών HAA_6 πράγμα απολύτως λογικό δεδομένης της απουσίας βρωμιούχων ιόντων. Οι συγκεντρώσεις των HAA_6 ήταν σε γενικές γραμμές υψηλότερες το καλοκαίρι αν και δεν υπάρχει κάποια εξήγηση για τις χαμηλές συγκεντρώσεις τους μήνες Μάιο και Οκτώβριο. Σε αυτή την έρευνα βρέθηκε υψηλή συσχέτιση των συγκεντρώσεων των HAA_6 με αυτές των άλλων DBPs που μελετήθηκαν. Ακόμη, χρησιμοποιώντας κάποια συγκεκριμένα μοντέλα υπολογισμού της μεταλλαξιογόνου ικανότητας του πόσιμου νερού βρέθηκε υψηλή θετική συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις του TCAA υποδεικνύοντας πιθανή χρησιμότητά του ως δείκτη για την πρόληψη των κινδύνων από τα DBPs. Στη Φινλανδία, με τη μείωση στη χρήση της προχλωρίωσης και τα υπόλοιπα μέτρα που είχαν ήδη ξεκινήσει να εφαρμόζονται από τη δεκαετία του '90 παρατηρήθηκε σαφής μείωση στην μεταλλαξιογόνο και καρκινογόνο ικανότητα του πόσιμου νερού. Η μεγάλη μείωση που παρατηρήθηκε στις συγκεντρώσεις των HAAs και των THMs οφείλεται και στην αλλαγή της προέλευσης του νερού, από τη χρήση επιφανειακών νερών σε ποσοστό 45% στη χρήση υπόγειων (φυσικών ή/και τεχνητώς ανατροφοδοτημένων) νερών σε ποσοστό 55% (33).

3.5 Παρουσία αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό μικρών κοινοτήτων στον Καναδά

Η έρευνα πραγματοποιήθηκε κατά το φθινόπωρο του 2000 σε 11 μικρές αγροτικές κοινότητες με πληθυσμό 60-2300 άτομα. Πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός των συγκεντρώσεων μόνο των τριών χλωροπαραγώνων (HAA₃) σύμφωνα με τη μέθοδο 552.2 ενώ έγινε και προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και THMs. Οι μέσες τιμές των HAA₃ κυμάνθηκαν από 2,3 έως 290 μg/L. Σε 7 από τις 11 κοινότητες (ποσοστό 64%) οι μέσες συνολικές συγκεντρώσεις των HAA₃ υπερέβαιναν από λίγο έως πολύ το όριο των 60 μg/L στο σταθμό επεξεργασίας ή/και στο δίκτυο διανομής. Σε μια περίπτωση μάλιστα η ελάχιστη τιμή που ανιχνεύτηκε ήταν 190 μg/L και η μέγιστη 350 μg/L. Πολύ υψηλές συγκεντρώσεις βρέθηκαν και για τα THMs, που επίσης ξεπερνούσαν τα θεσπισμένα όρια και κυμαίνονταν από 4,9 έως 270 μg/L. Οι τιμές του ολικού οργανικού άνθρακα βρέθηκαν και αυτές πολύ αυξημένες, από 5,7 έως 15 mg/L. Η εξήγηση που δόθηκε ήταν ότι οι μικρές κοινότητες δεν διαθέτουν σταθμούς επεξεργασίας του νερού κατάλληλα εξοπλισμένους ούτε εξειδικευμένο προσωπικό που θα πραγματοποιήσει τους απαραίτητους ελέγχους. Η ποιότητα του ανεπεξέργαστου νερού ήταν άγνωστη αφού δεν πραγματοποιούνταν κανένας έλεγχος. Όλοι οι σταθμοί ύδρευσης χρησιμοποιούσαν τη χλωρίωση για την απολύμανση του νερού χωρίς να έχει προηγηθεί κάποια μέθοδος απομάκρυνσης της φυσικής οργανικής ύλης. (6)

Αυτή η έρευνα υποδεικνύει ότι το βασικότερο βήμα για τη βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού είναι οι τακτικοί έλεγχοι που θα καταδεικνύουν το όποιο πρόβλημα εγκαίρως και θα οδηγούν στη λήψη μέτρων που καλύτερα να προλαμβάνουν παρά να θεραπεύουν τις όποιες παρεκτροπές.

4. ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΛΕΓΧΟΥ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΗΑAs ΣΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ

Αν σε κάποια περιοχή το πόσιμο νερό εισέρχεται στο σύστημα διανομής χωρίς τη σωστή επεξεργασία και δεν υπάρχει συστηματικός έλεγχος της ποιότητάς του είναι πάρα πολύ εύκολο οι τιμές των παραπροϊόντων της απολύμανσης του νερού να ξεφύγουν ακόμη και πολύ πάνω από τα επιτρεπτά όρια, σε επίπεδα επικίνδυνα για τη δημόσια υγεία. (6, 26). Είναι απαραίτητο να γίνονται τακτικά οι κατάλληλες αναλύσεις και να ελέγχονται όλες οι παράμετροι που επηρεάζουν την ποιότητά του. Στην περίπτωση που εντοπίζεται κάποιο πρόβλημα πρέπει να λαμβάνονται τα απαραίτητα μέτρα που θα οδηγήσουν στην επίλυσή του ή ακόμη καλύτερα στην πρόληψή του.

Η μείωση των ΗΑAs στο πόσιμο νερό μπορεί να επιτευχθεί με πολλούς τρόπους:

- Αφαίρεση των πρόδρομων οργανικών ενώσεων.
- Μείωση της ποσότητας του χρησιμοποιούμενου απολυμαντικού
- Χρήση εναλλακτικού απολυμαντικού
- Αφαίρεση των ΗΑAs

4.1 Αφαίρεση των πρόδρομων οργανικών ενώσεων.

α) Αλλαγή της πηγής προέλευσης του νερού.

Τα υπόγεια κοιτάσματα και οι φυσικές πηγές είναι η ιδανική πηγή προέλευσης πόσιμου νερού γιατί αυτό το νερό, περνώντας μέσα από διαδοχικά στρώματα ορυκτών, κυρίως ασβεστολιθικών, υφίσταται φυσικό φιλτράρισμα και είναι απαλλαγμένο από οργανικό φορτίο και παθογόνους μικροοργανισμούς. Σε αυτή την περίπτωση δεν χρειάζεται καν απολύμανση πριν τη χρήση του. Όπως αναφέρεται σε διάφορες εργασίες όταν η πηγή ύδρευσης είναι από υπόγεια νερά, ακόμη και αν χρησιμοποιηθεί χλώριο ως απολυμαντικό, οι τιμές των ΗΑAs είναι από πολύ χαμηλές ως μηδενικές (55).

Δεδομένης όμως της λειψυδρίας που ταλαιπωρεί μεγάλες περιοχές του πλανήτη, συμπεριλαμβανομένης και της χώρας μας, αυτή η λύση δεν είναι συνήθως εφικτή. Λόγω της υπεράντλησης των υπόγειων κοιτασμάτων για γεωργική χρήση ο υδροφόρος ορίζοντας έχει υποχωρήσει σημαντικά με αποτέλεσμα να εισέρχεται σε αυτόν θαλάσσιο νερό (υφαλμύρωση). Η υφαλμύρωση, φαινόμενο εντονότερο το καλοκαίρι λόγω έλλειψης βροχοπτώσεων, έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των βρωμιούχων ιόντων που επιφέρει με τη σειρά της αύξηση του ποσοστού των βρωμιωμένων DBPs. Επιπλέον, η αλόγιστη χρήση φυτοπροστατευτικών σκευασμάτων και λιπασμάτων και η ανεξέλεγκτη απόρριψη στο περιβάλλον βιομηχανικών αποβλήτων έχει επιφέρει μεγάλη υποβάθμιση των υπόγειων κοιτασμάτων νερού.

β) Αφαίρεση της Φυσικής Οργανικής Ύλης.

Όλα τα νερά, ειδικά τα επιφανειακά, περιέχουν μεγάλες ποσότητες οργανικών ενώσεων διαλυμένων αλλά και αιωρούμενων υπό τη μορφή κολλοειδούς. Για τη βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού επιβάλλεται η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου πριν από οποιαδήποτε άλλη κατεργασία. Οι περισσότεροι σταθμοί επεξεργασίας του πόσιμου νερού χρησιμοποιούν ακόμη τις συμβατικές μεθόδους, δηλαδή ένα συνδυασμό κροκιδώσης, επίπλευσης, ιζηματοποίησης, διήθησης και χημικής οξειδωσης. Αυτές οι μέθοδοι είναι δοκιμασμένες, αξιόπιστες και οικονομικά συμφέρουσες.

- Η κροκιδώση επιτυγχάνεται με τη χρήση ειδικών κροκιδωτικών όπως το θειικό αργίλιο $Al_2(SO_4)_3$, ο χλωριούχος σίδηρος $FeCl_3$ ή τελευταία κάποια πολυμερή όπως το πολύ-χλωριούχο αλουμίνιο και με την ανάδευση του νερού σε ειδικές δεξαμενές. Η ανάδευση είναι μηχανική ή/και υδραυλική και γίνεται σε δύο στάδια, ένα έντονο κατά το οποίο προκαλείται συσσωμάτωση των κολλοειδών σωματιδίων (coagulation) και ένα ήπιο κατά το οποίο αυξάνεται το μέγεθος των συσσωματωμάτων (flocculation).
- Κατόπιν το σύστημα αφήνεται να ηρεμήσει και το μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων απομακρύνεται με επίπλευση και ιζηματοποίηση.
- Τα μικρότερα σωματίδια και οι διαλυμένες ενώσεις δεν έχουν απομακρυνθεί οπότε επιβάλλεται η διήθηση (φιλτράρισμα). Τα κλασσικά φίλτρα που χρησιμοποιούνται είναι άμμου ή/και ανθρακίτη.
- Ένα ισχυρό οξειδωτικό χρησιμοποιείται για την απολύμανση του νερού και την απομάκρυνση του μικροβιακού φορτίου. Στους περισσότερους σταθμούς χρησιμοποιείται η χλωρίωση γιατί είναι αποτελεσματική και πολύ οικονομική.

Τα τελευταία χρόνια, με την ανακάλυψη όλο και περισσότερων παραπροϊόντων της απολύμανσης του νερού και την επιτακτική ανάγκη μείωσής τους, έχουν προταθεί και εξετάζονται ως προς την αποτελεσματικότητά τους πολλές καινούργιες μέθοδοι απομάκρυνσης μεγαλύτερου κλάσματος της φυσική οργανικής ύλης.

- **Φίλτρα ενεργού άνθρακα, Granular Activated Carbon (GAC).**

Τα φίλτρα αυτά έχουν την ικανότητα να αφαιρούν μέσω της προσρόφησης ένα μεγάλο εύρος υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων αλλά και τα THMs, τα HAAs, και άλλες ενώσεις που προσδίδουν άσχημη οσμή και γεύση ή είναι τοξικές. Παρουσιάζουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα που εξαρτάται από την ποιότητα του νερού και την προκατεργασία του. Η αποτελεσματικότητά τους έχει αποδειχθεί, ωστόσο η χρήση τους απαιτεί συχνούς ελέγχους γιατί εμφανίζουν φαινόμενα εκρόφησης (2).

- **Μικροδιήθηση, ουλτραδιήθηση, νανοδιήθηση, αντίστροφη ώσμωση.**

Πρόκειται για διήθηση με τη χρήση ειδικών μεμβρανών με πολύ μικρούς πόρους οι οποίες επιτρέπουν τη διόδο πολύ μικρών μορίων ενώ αποκλείουν τα μεγαλύτερα. Η διαφορά μεταξύ τους είναι στο μέγεθος των πόρων της

μεμβράνης και στο μέγεθος των σωματιδίων που διέρχονται. Οι πόροι μιας μεμβράνης μικροδιήθησης είναι από 0,1 ως 10 μm. Στην ουλτραδιήθηση οι πόροι της μεμβράνης είναι ακόμη μικρότεροι. Η νανοδιήθηση ακολουθεί με μεμβράνες των οποίων οι πόροι έχουν μέγεθος της τάξης του 1 nm. Στην αντίστροφη ώσμωση ο διαλύτης περνάει μέσα από τη μεμβράνη μέσω της άσκησης υψηλής πίεσης ενώ μεγαλομόρια και ιόντα αποκλείονται. Και στην νανοδιήθηση απαιτείται εφαρμογή εξωτερικής πίεσης αλλά μικρότερης, πράγμα που μειώνει το κόστος. Η αντίστροφη ώσμωση χρησιμοποιείται κυρίως στην αφαλάτωση του θαλασσινού νερού.

Αυτές οι μέθοδοι έχουν άριστα αποτελέσματα στην αφαίρεση μεγάλου ποσοστού των ανεπιθύμητων ενώσεων από το πόσιμο νερό οπότε παρέχουν νερό υψηλής ποιότητας. Επιπλέον έχουν την ικανότητα να συγκρατούν και πολλούς μικροοργανισμούς όπως για παράδειγμα τα σπόρια του *Cryptosporidium* και της *Giardia*, ελαχιστοποιώντας έτσι τη χρήση απολυμαντικών. Έρευνες έχουν δείξει μείωση του διαλυμένου οργανικού άνθρακα σε ποσοστό 30% έως και 70-85% (41) ανάλογα με το είδος της μεμβράνης και τη σύσταση του νερού.

Τα μειονεκτήματα αυτών των μεθόδων είναι η μικρή διάρκεια ζωής των μεμβρανών, το κόστος λειτουργίας τους που είναι αρκετά υψηλό και το έντονο πρόβλημα των απορριμμάτων που δημιουργούνται όπου όλες οι τοξικές ενώσεις που κατακρατήθηκαν βρίσκονται σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις (46).

4.2 Μείωση της ποσότητας του απολυμαντικού

Μείωση της ποσότητας των παραπροϊόντων της χλωρίωσης παρατηρείται και όταν η χλωρίωση δεν γίνεται άπαξ και εξ' αρχής αλλά διαμοιράζεται σε περισσότερα στάδια. Όπως είναι λογικό, η μεταφορά της χλωρίωσης σε μεταγενέστερο στάδιο μειώνει το χρόνο επαφής του χλωρίου με τη φυσική οργανική ύλη μειώνοντας τις ποσότητες και τα είδη των ενώσεων που δημιουργούνται. Αν η χλωρίωση μεταφερθεί μετά το στάδιο της κροκίδωσης έχουμε μεγάλη μείωση της διαθέσιμης οργανικής ύλης αλλά μπορεί να έχουμε δυσάρεστες επιπτώσεις σε άλλους τομείς της επεξεργασίας του νερού. Απαιτείται σωστή μελέτη της ακολουθίας των σταδίων επεξεργασίας του νερού και μείωση της ποσότητας του απολυμαντικού που χρησιμοποιείται σε κάθε στάδιο ώστε να επιφέρουμε σημαντική μείωση στις ποσότητες των DBPs. Για ακόμη καλύτερα αποτελέσματα μπορεί να προστεθεί κοκκιώδης ενεργός άνθρακας πριν από κάθε εφαρμογή απολυμαντικού, μειώνοντας έτσι την ποσότητα της διαθέσιμης οργανικής ύλης. Η χλωρίωση μπορεί να εφαρμοστεί στο τέλος, για τη διατήρηση επαρκούς ποσότητας υπολειμματικού χλωρίου σε όλο το δίκτυο παροχής. (11)

4.3 Επιλογή εναλλακτικού απολυμαντικού

Απολυμαντικά τα οποία μπορούν να αντικαταστήσουν τις ενώσεις του χλωρίου στην διαδικασία της απολύμανσης του νερού υπάρχουν πολλά. Τα κυριότερα που έχουν δοκιμαστεί και χρησιμοποιούνται σε πολλές περιοχές είναι οι χλωραμίνες, το όζον, το διοξείδιο του χλωρίου και η υπεριώδης ακτινοβολία (UV).

➤ Χλωραμίνες (NH_2Cl , NHCl_2 , NCl_3)

Η χρήση των χλωραμινών ως απολυμαντικού αυξήθηκε τα τελευταία χρόνια γιατί με αυτές περιορίζεται σημαντικά η δημιουργία τριαλογονομεθανίων (THMs), για τα οποία υπάρχουν περιοριστικοί νόμοι στις περισσότερες χώρες (συμπεριλαμβανομένης και της EU). Με τη χρήση χλωραμινών περιορίζεται σημαντικά όχι μόνο η δημιουργία των THMs αλλά και των HAAs και μερικών ακόμη χλωριωμένων DBPs. Όσον αφορά ειδικά τα HAA₅, σε σταθμούς που χρησιμοποιούν χλωραμίνες εμφανίζονται σαφώς μειωμένα αν και έχει παρατηρηθεί η αύξηση των διαλογονωμένων παραγώγων πράγμα που μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα στις περιοχές που υπάρχει όριο για το κάθε ένα χωριστά (13). Ωστόσο δεν περιορίζεται η δημιουργία άλλων DBPs, πολλά εκ των οποίων δεν έχουν ταυτοποιηθεί ακόμη. Ανάμεσα στα DBPs που δημιουργούνται με τη χρήση χλωραμινών είναι και πολλά αζωτούχα (N-DBPs) κάποια εκ των οποίων όπως το χλωριούχο κυάνιο (CNCl) έχει διαπιστωθεί ότι είναι άκρως κυτταροτοξικά και γονιδιοτοξικά. Ακόμη, παρατηρήθηκε η αύξηση των ιωδιωμένων DBPs, όταν προϋπάρχει ιώδιο στο νερό, για τα οποία υπάρχουν ενδείξεις ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη τοξικότητα από τα χλωριωμένα DBPs (15). Οι χλωραμίνες δεν προστίθενται αυτούσιες αλλά δημιουργούνται μέσα στο νερό με την προσθήκη πρώτα του χλωρίου και κατόπιν της αμμωνίας. Ο χρόνος που μεσολαβεί μέχρι την προσθήκη της αμμωνίας είναι πολύ σημαντικός γιατί συχνά είναι αρκετός για να δημιουργηθούν και όλα τα χλωριωμένα DBPs. Οι χλωραμίνες έχουν βέβαια το προτέρημα της διατήρησης υπολειμματικής δράσης όπως και το χλώριο αλλά είναι 2000 και 100.000 φορές λιγότερο δραστικές σε σχέση με το χλώριο ως προς την αδρανοποίηση του E.coli και των ροτα-ιών (double stranded RNA viruses) αντίστοιχα. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας δεν συνιστά την χρήση τους σαν μοναδικό απολυμαντικό παράγοντα (50).

➤ Όζον

Το όζον είναι το πιο αποτελεσματικό απολυμαντικό για όλα τα είδη μικροοργανισμών. Δρα ως ισχυρό οξειδωτικό με αποτέλεσμα να παρουσιάζονται πολλά παραπροϊόντα όπως φορμαλδεΐδη και άλλες αλδεΐδες, υπεροξείδιο του υδρογόνου, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα και, αν υπάρχουν βρωμιούχα ιόντα στο νερό, αύξηση των βρωμοπαραγώγων όπως βρωμικά ιόντα (BrO_3^-), βρωμομεθάνια, βρωμο-οξικά οξέα κ.α. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας έχει θεσπίσει όρια για τα βρωμικά ιόντα και τη φορμαλδεΐδη. Κάποια από αυτά τα παραπροϊόντα έχουν γνωστή μεταλλαξιογόνο και καρκινογόνο δράση. Επίσης, επειδή οι ενώσεις που προκύπτουν από την οξείδωση των διαλυτών οργανικών ενώσεων από το όζον είναι βιοδιασπώμενες λειτουργούν σαν τροφή για την ανάπτυξη μικροοργανισμών στο σύστημα διανομής. Τα μειονεκτήματα της χρήσης του όζοντος είναι η έλλειψη υπολειμματικής δράσης, οι περιορισμένες πληροφορίες για την τοξικότητα των παραπροϊόντων του και το υψηλό κόστος του.

Τελευταίες έρευνες δείχνουν πολύ υποσχόμενα αποτελέσματα όσον αφορά στη χρήση του όζοντος σε συνδυασμό με κάποια από τις νεώτερες μεθόδους διήθησης όπως η ουλτραδιήθηση (20). Το νερό που προκύπτει είναι υψηλής ποιότητας και παρατηρείται μεγάλη μείωση στα ποσά όχι μόνο των HAAs και THMs αλλά και των αλδευδών, των κετονών και των οξέων. Πάντα όμως πρέπει να ακολουθεί προσθήκη χλωρίου ή χλωραμινών έτσι ώστε να διατηρείται η υπολειμματική δράση σε όλο το δίκτυο διανομής. Αυτές οι μέθοδοι, όσο επιτυχημένες κι αν είναι, παραμένουν απλησίαστες από οικονομικής άποψης για τις περισσότερες χώρες συμπεριλαμβανομένης και της Ελλάδας.

➤ Διοξειδίο του χλωρίου

Το ClO₂ είναι ισχυρό οξειδωτικό και εκρηκτικό οπότε η παραγωγή του γίνεται στο σημείο χρήσης του. Από την αντίδρασή του με τις υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις δεν σχηματίζονται HAAs και THMs αλλά κυρίως χλωριούχα, χλωριώδη και χλωρικά ιόντα. Ακόμη, όπως και οι χλωραμίνες, φαίνεται να ευνοεί τη δημιουργία ιωδοπαραγώγων των οποίων οι τοξικότητες είναι υπό εκτίμηση. Σε σταθμούς που δέχονται νερά με υψηλή περιεκτικότητα σε ιώδιο (που συνοδεύεται από ακόμη υψηλότερες τιμές βρωμίου) συνίσταται να αποφεύγεται η χρήση του (18).

Είναι πιο αποτελεσματικό από το χλώριο στην αδρανοποίηση των κυστών της Giardia αλλά λιγότερο αποτελεσματικό στο E.coli και στους ροτα-ιούς. Όρια έχουν προταθεί από τον WHO μόνο για τα χλωριώδη ιόντα, στα 200 μg/L, είναι όμως μια εκτίμηση, δεν υπάρχουν θεσπισμένα όρια. Η USEPA έχει θέσει το όριο για τα χλωριώδη στο 1,0 mg/L. Γενικά, τα παραπροϊόντα του διοξειδίου του χλωρίου δεν έχουν μελετηθεί επαρκώς. Λόγω της γρήγορης διάσπασής του σε υδατικά διαλύματα δεν διαθέτει υπολειμματική δράση. Είναι και αυτό ακριβό, αν και λιγότερο από το όζον (50).

➤ Υπεριώδης ακτινοβολία (UV)

Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται λάμπες που εκπέμπουν υπεριώδη ακτινοβολία για την αδρανοποίηση των επιβλαβών μικροοργανισμών. Καλύτερα αποτελέσματα επιτυγχάνονται με ακτινοβολία μήκους κύματος από 250 έως 270 nm. Με αυτό τον τρόπο αδρανοποιούνται οι περισσότεροι ιοί, κύστες και σπόρια. Επειδή είναι μια φυσική διεργασία δεν απαιτείται η χρήση χημικού απολυμαντικού έτσι εξαιρείται η ανάγκη μεταφοράς, διαχείρισης και φύλαξης επικίνδυνων χημικών ουσιών και κυρίως έχει σαν αποτέλεσμα την απουσία DBPs από το πόσιμο νερό. Είναι εύκολη στη χρήση, απαιτείται λιγότερος χρόνος επαφής και ο εξοπλισμός καταλαμβάνει λιγότερο χώρο. Χρειάζεται ωστόσο προσοχή κατά τη χρήση της γιατί υπάρχουν μικροοργανισμοί οι οποίοι εμφανίζουν μηχανισμούς επιδιόρθωσης των βλαβών τους ειδικά στο σκοτάδι του δικτύου διανομής. Είναι λοιπόν απαραίτητο να ακολουθεί η εφαρμογή κάποιου απολυμαντικού με υπολειμματική δράση. Το κόστος της δεν είναι τόσο χαμηλό όσο της χλωρίωσης αλλά, αν τα ποσοστά των DBPs είναι πάνω από τα όρια, το κόστος είναι πολύ μικρότερο από αυτό της οποιασδήποτε μεθόδου απομάκρυνσής τους. Η εφαρμογή της σε ήδη υπάρχοντες σταθμούς επεξεργασίας δεν είναι εύκολη γιατί απαιτούνται αρκετές μετατροπές που να εξασφαλίζουν την διαύγεια του νερού και την ροή του με τέτοιο τρόπο ώστε να μεγιστοποιείται η επαφή κάθε σημείου του με την ακτινοβολία για επαρκή χρόνο (b).

4.4 Αφαίρεση των αλογονοζικών οξέων

Από τη στιγμή που σε κάποια περιοχή διαπιστωθούν αυξημένα ποσοστά HAAs είναι προτιμότερο να βελτιωθούν οι συνθήκες επεξεργασίας του νερού και, αν είναι δυνατόν, να αλλάξει η πηγή προέλευσής του. Αν αυτό δεν είναι δυνατόν υπάρχουν μέθοδοι απομάκρυνσής τους από το πόσιμο νερό αλλά οι περισσότερες είναι ακόμη υπό διερεύνηση ή δεν είναι εύκολα εφαρμόσιμες ή είναι οικονομικά ασύμφορες για χρήση σε μεγάλη κλίμακα.

- Φιλτράρισμα (διήθηση)
- Βιοδιάσπαση
- Φωτοδιάσπαση
- Επίδραση μετάλλων
- Ηλεκτροκαταλυτική αποχλωρίωση

- **Φιλτράρισμα**

Όλες οι μέθοδοι διήθησης που χρησιμοποιούνται για την αφαίρεση της οργανικής ύλης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και για την αφαίρεση των HAAs από το πόσιμο νερό μετά τη δημιουργία τους. Φίλτρα ενεργού άνθρακα κυκλοφορούν στο εμπόριο και για οικιακή χρήση, είναι οικονομικά και ιδιαίτερα επιτυχή στη μείωση της συγκέντρωσης των HAAs όπως βλέπουμε στην (1) και όπως διαπιστώσαμε και στην παρούσα εργασία. Τελευταία έχουν αρχίσει να κυκλοφορούν στην αγορά συστήματα όλων των μεθόδων διήθησης για οικιακή χρήση. Κάποια είναι ακριβά τόσο στην εγκατάστασή τους όσο και στη λειτουργία τους οπότε δεν συνίστανται για μεμονωμένες οικίες, χρησιμοποιούνται ωστόσο σε συμπλέγματα κατοικιών, ξενοδοχειακές εγκαταστάσεις κλπ. Υπάρχουν όμως και οικονομικότερες λύσεις που εξασφαλίζουν υψηλής ποιότητας νερό. Τα μειονεκτήματα, αν μπορεί κάποιος να ανταποκριθεί στο κόστος, είναι τα εξής:

- Η ασφαλής για το περιβάλλον απόρριψη της μεμβράνης της συσκευής διήθησης που είναι κορεσμένη με υψηλές συγκεντρώσεις επικίνδυνων χημικών ενώσεων και παθογόνους μικροοργανισμούς. Αν και σε κάποιες χώρες υπάρχει πρόβλεψη για τη διαχείριση απορριμμάτων υψηλής τοξικότητας σε πολλές δυστυχώς τέτοια πρόβλεψη δεν υπάρχει.
- Σε όλες τις μεμβράνες διήθησης μπορεί να επέλθει δηλητηρίαση και κορεσμός τους ακόμη και πριν την ημερομηνία λήξης. Αυτό οδηγεί στην εκρόφηση από τη μεμβράνη πολλών επικίνδυνων ουσιών και μικροοργανισμών που περνούν στο πόσιμο νερό. Σε έναν σταθμό επεξεργασίας νερού διενεργούνται συχνοί έλεγχοι που εξασφαλίζουν την άμεση λήψη μέτρων. Στο σπίτι όμως δεν υπάρχει τρόπος επιβεβαίωσης της καλής λειτουργίας της μεμβράνης σε καθημερινή βάση.

➤ **Βιοδιάσπαση**

Σε αντίθεση με άλλα DBPs σε πολλά συστήματα διανομής του νερού με την πάροδο του χρόνου οι συγκεντρώσεις των HAAs μειώνονται. Αρκετοί μελετητές παρατήρησαν ότι υπάρχουν είδη βακτηρίων που μεταβολίζουν αερόβια τα HAAs ακόμη και σαν τη

μοναδική πηγή άνθρακα και ενέργειας (28). Αυτός ο μηχανισμός εικάζεται ότι είναι η σημαντικότερη διεργασία μείωσής τους και μπορεί να βοηθήσει αποτελεσματικά στον έλεγχο τους μέσα στο σύστημα διανομής. Τα βακτήρια που επιζούν στα συστήματα ύδρευσης είναι μοναδικά λόγω του ολιγοτροφικού, σκοτεινού περιβάλλοντος και της παρουσίας χλωρίου. Γι' αυτό έγιναν πειράματα όπου χρησιμοποιήθηκαν καλλιέργειες εμπλουτισμού από νερό διαφόρων σημείων του δικτύου ύδρευσης. Έχουν απομονωθεί διάφορα είδη βακτηρίων που διασπών τα HAAs κάποια εκ των οποίων απαντώνται μόνο στα συστήματα ύδρευσης, ειδικά σε biofilm που δημιουργούνται στα τοιχώματα των σωλήνων (14). Κάποια από αυτά είναι τόσο προσαρμοσμένα στο ολιγοτροφικό αυτό περιβάλλον που εμφανίζουν αναστολή της λειτουργίας τους σε υψηλότερες συγκεντρώσεις HAAs και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις χλωρίου (28). Ως εκ τούτου η διάσπαση που παρατηρείται σε πολλά ενεργά φίλτρα μετά την πάροδο κάποιου χρόνου οφείλεται στη δράση αυτών των βακτηρίων. Η έρευνα συνεχίζεται με σκοπό την αποσαφήνιση της δράσης τους ώστε να επιτυγχάνεται καλύτερος έλεγχος των βακτηρίων μέσα στο σύστημα διανομής του νερού (14).

➤ Φωτοδιάσπαση

Τα περισσότερα HAAs διασπώνται με φωτολυτικές και φωτοκαταλυτικές διεργασίες ακόμη και στους 15 °C παρουσία TiO_2 . Η ταχύτητα της διάσπασης είναι ανάλογη του αριθμού των αλογόνων που περιέχει η ένωση (αν και παρατηρούνται παρεκκλίσεις στην περίπτωση των μικτών HAAs) και η διάσπαση είναι πλήρης με κύρια προϊόντα τα HX και CO_2 . Διαλυμένα ιόντα όπως Na^+ παρεμποδίζουν την κατάλυση ενώ η θολερότητα και τα αιωρούμενα στερεά δεν επιτρέπουν την εισχώρηση της ακτινοβολίας σε βάθος. Έτσι αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί από ορισμένους μόνο σταθμούς επεξεργασίας που πληρούν τις προϋποθέσεις (24).

➤ Επίδραση μετάλλων

Δεδομένου ότι σε πολλά δίκτυα ύδρευσης οι σωληνώσεις είναι ακόμη μεταλλικές η επίδραση των μετάλλων στην διάσπαση των HAAs έχει αποτελέσει αντικείμενο μελέτης. Ο μεταλλικός σίδηρος (Fe^0) έχει αποδειχθεί ότι προκαλεί αφαλογόνωση των τρι- και δι-αλογονοξικών οξέων. Το βρώμιο αφαιρείται ευκολότερα απ' ό τι το χλώριο ενώ το TBAA αφαλογονώνεται προς οξικό οξύ. Γενικά, όσο πιο υποκατεστημένο είναι το οξύ τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της αντίδρασης. Έτσι από τα HAAs που περιέχουν χλώριο το τελικό προϊόν είναι MCAA και ιόντα αλογόνου ενώ από τα βρωμο-οξικά οξέα παράγεται Br^- , οξικό οξύ αλλά και MBAA. Αυτό είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον γιατί ένα από τα υλικά κατασκευής σωληνώσεων ύδρευσης είναι ο χυτοσίδηρος αν και στις διαβρωμένες σωληνώσεις ο σίδηρος έχει καταστεί ανενεργός. Ακόμη, αν και μειώνονται σημαντικά τα πιο καρκινογόνα TCAA και DCAA, το MCAA παραμένει οπότε η μελέτη συνεχίζεται με την αναζήτηση κάποιου καταλύτη όπως Pd ή Ni που θα οδηγήσει στην πλήρη αποχλωρίωση του(17),

Ένα άλλο υλικό που χρησιμοποιείται ευρέως στην κατασκευή σωληνώσεων είναι γαλβανισμένο ατσάλι. Το ατσάλι καλύπτεται από ένα στρώμα ψευδαργύρου που εμποδίζει τη διάβρωση. Ο ψευδάργυρος (Zn) φαίνεται να επιδρά στα HAAs με τρόπο παρόμοιο με αυτόν του σιδήρου. Από τα βρωμο-οξικά οξέα το τελικό προϊόν είναι οξικό οξύ και Br^- ενώ από τα χλωρο-οξικά οξέα παράγεται Cl^- και MCAA. Και πάλι το

βρώμιο αφαιρείται ευκολότερα και η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη του αριθμού των αλογόνων στο μόριο (49).

Συμπερασματικά, το υλικό κατασκευής των σωληνώσεων (Fe, Zn) παίζει ρόλο στην μείωση κάποιων HAAs στο σύστημα διανομής αλλά δεν προκαλεί πλήρη αφαλογόνωση τους προς αβλαβή προϊόντα. Οι μελέτες συνεχίζονται αλλά δεν έχουν μέχρι στιγμής καταλήξει σε κάποια συσκευή ή σε ένα υλικό που θα έχει εμπορική αξία.

➤ Ηλεκτροκαταλυτική αφαλογόνωση

Οι πιο «καθαρές» μέθοδοι που έχουν δοκιμαστεί για τη μείωση των HAAs στο νερό είναι οι ηλεκτρολυτικές που στοχεύουν στην διάσπαση των δεσμών άνθρακα-αλογόνου και την μετατροπή των HAAs σε ακίνδυνο οξικό οξύ. Αυτή η διάσπαση μπορεί να επιτευχθεί είτε με ηλεκτρο-οξειδωση είτε με ηλεκτρο-αναγωγή. Στην πρώτη περίπτωση οι οξειδωτικές αντιδράσεις οδηγούν στην δημιουργία ελεύθερων ριζών που μπορούν να δημιουργήσουν πλήθος ανεπιθύμητων ενώσεων. Οι καθοδικές διεργασίες δεν δημιουργούν ανεπιθύμητα παραπροϊόντα αλλά επειδή η αναγωγική αφαλογόνωση λαμβάνει χώρα σε πολύ αρνητικά δυναμικά προκαλείται ταυτόχρονα ηλεκτρόλυση του νερού με παραγωγή άφθονου H_2 . Οπότε αναζητήθηκαν καταλύτες οι οποίοι μπορούν να επιφέρουν την επιθυμητή αναγωγή σε χαμηλότερα δυναμικά.

Βιοκαταλύτες όπως αιμοσφαιρίνη καθηλωμένη σε νανοηλεκτρόδια άνθρακα μελετήθηκαν και έδωσαν καλά αποτελέσματα οδηγώντας σε μείωση των χλωροπαραγώγων σε ποσοστά 40% για το TCAA και 31% για το DCAA σε 100 min. Υπάρχουν όμως προβλήματα όσον αφορά στην καθήλωση των ενζύμων και στη διατήρηση της δραστικότητάς τους. (23)

Καλύτερα αποτελέσματα φαίνεται να έχει η χρήση καθόδου από ενεργό άργυρο (activated silver) με πορώδη επιφάνεια χωρίς την ανάγκη χρήσης διαλυτών. Σε 3 h αναφέρεται σχεδόν πλήρης αποχλωρίωση των τριών χλωροπαραγώγων και μετατροπή τους στο ασφαλές οξικό οξύ. Από κάποια πρώτα πειράματα ανάλογη φαίνεται να είναι και η συμπεριφορά των βρωμοπαραγώγων (54).

Δοκιμάστηκε επίσης ο συνδυασμός ηλεκτρόλυσης (κάθοδος χάλυβα, άνοδος PbO_2) με υπέρηχους υψηλής συχνότητας (850 kHz) με υποσχόμενα αποτελέσματα. Διαπιστώθηκε ότι οι υπέρηχοι υψηλής συχνότητας βελτίωσαν την ταχύτητα διάσπασης του δεσμού C-Cl και μείωσαν την ταχύτητα καταστροφής των ηλεκτροδίων χωρίς την προσθήκη οπουδήποτε χημικού στο διάλυμα της ηλεκτρόλυσης. Η κινητική των αντιδράσεων όμως χρειάζεται βελτίωση οπότε οι έρευνες συνεχίζονται (9).

Σε αυτές τις μεθόδους το μεγαλύτερο πρόβλημα είναι το κόστος γιατί οι απαιτήσεις της ηλεκτρόλυσης σε ενέργεια είναι μεγάλες. Παρ' όλα τα προβλήματα υπάρχει ήδη ενδιαφέρον από εταιρίες για την ανάπτυξη συστημάτων υπερήχων υψηλής συχνότητας για τη βιομηχανία.

5. ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΚΥΡΙΟΤΕΡΩΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΓΙΑ ΤΟΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟ ΤΩΝ ΑΛΟΓΟΝΟΞΙΚΩΝ ΟΞΕΩΝ

Ο προσδιορισμός των αλογονοξικών οξέων στο πόσιμο νερό γίνεται με πολλές μεθόδους οι οποίες αποτελούνται γενικά από τα εξής στάδια:

- Προσυμπύκνωση και απομόνωση των προς ανάλυση ενώσεων. Αυτό συνήθως επιτυγχάνεται με την κατάλληλη εκχύλιση αν και έχουν προταθεί και άλλοι τρόποι.
- Χημική μετατροπή των ενώσεων σε παράγωγά τους που εμφανίζουν τις κατάλληλες ιδιότητες για τον προσδιορισμό τους
- Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός τους με τη χρήση της κατάλληλης χρωματογραφικής μεθόδου.

5.1 Μέθοδοι προσυμπύκνωσης δείγματος

Η πληθώρα των προς ανάλυση παραπροϊόντων της χλωρίωσης του νερού σε συνδυασμό με τις πολύ χαμηλές τους συγκεντρώσεις, της τάξης των ppm ή ακόμη και ppb, έκανε εξ' αρχής δύσκολο τον αναλυτικό προσδιορισμό τους. Επιπλέον, το πόσιμο νερό περιέχει μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων και ανόργανων ιόντων που δημιουργούν παρεμποδίσεις σε όλα τα στάδια της ανάλυσης, είτε αλληλεπιδρώντας χημικά με τις προς ανάλυση ενώσεις είτε εμποδίζοντας την λήψη ενός καθαρού και ευανάγνωστου φάσματος. Παρουσιάστηκε λοιπόν εξ' αρχής η επιτακτική ανάγκη χρησιμοποίησης μιας μεθόδου προεμπλουτισμού των προς ανάλυση δειγμάτων πριν την περαιτέρω ανάλυσή τους.

α) Εκχύλιση

Η κυριότερη μέθοδος προεμπλουτισμού μιας ουσίας είναι η εκχύλιση. Η εκχύλιση είναι μια μέθοδος διαχωρισμού ενώσεων που βασίζεται στην διαφορετική κατανομή κάθε ουσίας ανάμεσα σε δύο φάσεις που δεν αναμιγνύονται. Ο συντελεστής κατανομής μιας ουσίας σε δύο φάσεις είναι απλά το κλάσμα της συγκέντρωσης της ουσίας στη μια φάση προς τη συγκέντρωσή της στην άλλη φάση. Όσο μεγαλύτερος είναι συντελεστής κατανομής μιας ουσίας ανάμεσα σε δύο φάσεις τόσο πιο αποτελεσματική είναι η μεταφορά της ουσίας από τη μία φάση στην άλλη όταν οι φάσεις έρθουν σε επαφή. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται η απομάκρυνση από το μίγμα άλλων ενώσεων που παρεμποδίζουν την ανάλυση και η συγκέντρωση των μικροποσοτήτων της ουσίας από το μεγάλο όγκο της μιας φάσης σε μικρό όγκο της άλλης φάσης.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι εκχύλισης ανάλογα με τη φυσική κατάσταση των φάσεων. Έτσι, έχουμε εκχύλιση στερεής- υγρής φάσης, υγρής-υγρής, υγρής-αέριας κ.ο.κ. Οι επιλογή των φάσεων γίνεται ανάλογα με τις ιδιότητες των ουσιών που θέλουμε να διαχωρίσουμε (III, 13-14).

➤ **Εκχύλιση υγρού-υγρού (solvent extraction)**

Βασίζεται στην απλή αρχή «τα όμοια διαλύουν όμοια». Εάν για παράδειγμα μια πολική ένωση έρθει σε επαφή με δύο διαλύτες, έναν πολικό και έναν μη πολικό θα κατανεμηθεί σχεδόν κατ' ολοκληρία στον πολικό. Επιλέγοντας τον κατάλληλο διαλύτη είναι δυνατόν να έχουμε σχεδόν πλήρη μεταφορά μιας ένωσης σε αυτόν ενώ ενώσεις που παρεμποδίζουν την ανάλυση παραμένουν στην άλλη φάση. Ταυτοχρόνως, χρησιμοποιώντας μικρότερο όγκο διαλύτη από αυτόν του προς ανάλυση δείγματος επιτυγχάνεται και η απαραίτητη συμπύκνωση (II, 247). Στην περίπτωση των HAAs η μέθοδος USEPA 552.2 χρησιμοποιεί μία εκχύλιση υγρού-υγρού με διαλύτη τον MTBE (μεθυλο-τριτοταγή βουτυλαιθέρα) και οξινισμένο διάλυμα δείγματος και κατόπιν μια επανεκχύλιση με υδατικό διάλυμα ανθρακικού νατρίου, αφού προηγηθεί το στάδιο της εστεροποίησης. Και οι δύο αυτές εκχυλίσεις εφαρμόζονται στην περίπτωση που πρόκειται να ακολουθήσει αέρια χρωματογραφία. (45).

➤ **Εκχύλιση κλειστού κυκλώματος (Closed-loop stripping analysis, CLSA)**

Μια παλαιότερη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση των DBPs εκχύλιση κλειστού κυκλώματος. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή οι ενώσεις εκχυλίζονται από ένα λίτρο νερού με τη βοήθεια μιας συσκευής που παρέχει ένα ανακυκλοφορούμενο ρεύμα αέρα και παγιδεύονται σε μια ειδική κάψουλα με φίλτρο ενεργού άνθρακα. Μετά ακολουθεί εκχύλιση των ενώσεων από την κάψουλα σε έναν όγκο της τάξης των 20 μL επιτυγχάνοντας έτσι έναν παράγοντα συμπύκνωσης 50.000:1 που είναι επαρκής για τον ποσοτικό προσδιορισμό ακόμη και ενώσεων που ανιχνεύονται σε επίπεδα ppb. Αν και αρχικά η μέθοδος είχε προταθεί από την USEPA για τον προσδιορισμό πολλών DBPs, συμπεριλαμβανομένων και των HAAs αποδείχθηκε όχι τόσο αποτελεσματική και αντικαταστάθηκε από την εκχύλιση στερεής φάσης (SPE) και τη μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME). Η χρήση της σταμάτησε μετά το 1999 (b).

➤ **Εκχύλιση στερεής φάσης-υγρού (Solid-Phase Extraction, SPE)**

Σε αυτόν τον τύπο εκχύλισης η κατανομή της ουσίας γίνεται μεταξύ μιας στερεής και μιας υγρής φάσης. Υπάρχει και εδώ όπως και στη χρωματογραφία μεγάλη δυνατότητα επιλογής της κατάλληλης στερεής φάσης όπως διοξείδιο του πυριτίου (silica), τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου και συνθετικών πολυμερών. Η χρησιμοποίηση του χημικά τροποποιημένου διοξειδίου του πυριτίου και η δυνατότητα χρήσης των συνθετικών πολυμερών σε ακραία όξινα ή βασικά pH έχει βελτιώσει σημαντικά την εκλεκτικότητα και την ικανότητα για εκχύλιση δίνοντας ταυτόχρονα ένα δείγμα σχετικά καθαρό για περαιτέρω ανάλυση με υγρή ή αέρια χρωματογραφία (III, 39). Όπου είναι δυνατόν αυτός ο τύπος εκχύλισης έχει αντικαταστήσει την παραδοσιακή υγρού-υγρού εξαιτίας του χαμηλότερου κόστους, της δυνατότητας χρήσης της on-line και της μεγαλύτερης ασφάλειας για τον αναλυτή και το περιβάλλον που οφείλεται στη μείωση της ποσότητας του απαιτούμενου (συχνά τοξικού) διαλύτη (34).

Η μέθοδος USEPA 552.1 πρότεινε την SPE σε αντικατάσταση της εκχύλισης υγρού-υγρού που χρησιμοποιούνταν μέχρι τότε. Παρ' όλα τα πλεονεκτήματά της όμως η χρήση της SPE δεν επεκτάθηκε γιατί πολλές έρευνες ανέφεραν ότι οι ανακτήσεις στην περίπτωση των HAAs δεν ήταν ικανοποιητικές. Αυτό οφείλεται σε ισχυρές παρεμποδίσεις από ανόργανα ιόντα, ειδικά από τα θειικά SO_4^{2-} και στο γεγονός ότι η εστεροποίηση, που γίνεται με διάλυμα 10% θειικό οξύ σε μεθανόλη επί 1h υπό πίεση, δεν επιτυγχάνει καλή επαναληψιμότητα για κάποια HAAs και προκαλεί γρήγορο εκφυλισμό της χρωματογραφικής στήλης. Έτσι, μετά από μελέτες, προέκυψε η επικρατούσα μέχρι σήμερα μέθοδος 552.2 στην οποία τα ανόργανα ιόντα που παρεμποδίζουν απομακρύνονται κατά την πρώτη εκχύλιση ενώ μετά την εστεροποίηση ακολουθεί μια επανεκχύλιση που αποσκοπεί στην εξουδετέρωση της οξύτητας (25).

➤ Μικροεκχύλιση στερεής φάσης, Solid-Phase Microextraction (SPME)

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) δεν πρέπει να συγχέεται με την εκχύλιση στερεής φάσης (SPE). Αν και προέρχεται από αυτή οι δύο μέθοδοι έχουν σημαντικές διαφορές. Στην εκχύλιση στερεής φάσης απαιτείται μεγαλύτερη προσροφητική επιφάνεια ενώ μετά απαιτείται η εκρόφηση με εκχύλιση των προς ανάλυση ουσιών με την επίδραση της κατάλληλης υγρής φάσης (κατάλληλα επιλεγμένοι διαλύτες). Στην SPME το δείγμα προσροφάται άμεσα, κατά τη δειγματοληψία, στη στερεή φάση που είναι μια πολύ μικρή ινώδης επιφάνεια ή ένας μικρός σωλήνας καλυμμένοι με το κατάλληλο προσροφητικό υλικό. Κατόπιν ο σωλήνας ή η ίνα με το δείγμα εισάγεται απευθείας στην διάταξη αέριας χρωματογραφίας όπου και επιτυγχάνεται η θερμική εκρόφηση του ή επαναδιαλύεται στον κατάλληλο οργανικό διαλύτη κατά την είσοδο της στην HPLC. Έτσι, η SPME ενσωματώνει σε ένα βήμα δειγματοληψία, εκχύλιση, προεμπλουτισμό και εισαγωγή στη χρωματογραφική διάταξη. Εμφανίζει πολλά πλεονεκτήματα γιατί είναι εύκολη και απλή, μπορεί να γίνει κατευθείαν στο πεδίο ακόμη κι από μη ειδικευμένους δειγματολήπτες, βελτιώνει σημαντικά τα όρια της εκάστοτε ανάλυσης φτάνοντας για κάποιες ουσίες τα ppt (parts per trillion) ενώ μειώνει ή και εκμηδενίζει τη χρήση διαλυτών. Τα δε δείγματα μετά από αυτή τη διαδικασία μπορούν να συντηρηθούν πριν αναλυθούν για αρκετές μέρες χωρίς απώλειες των πτητικών συστατικών (α).

Για τον προσδιορισμό των HAAs η SPME χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία (GC) και ανιχνευτή ΙΤ/MS. Στην περίπτωση αυτή αντί για μεθυλίωση προτιμάται αιθυλίωση σε ισχυρά όξινες συνθήκες η οποία δίνει πτητικότερους εστέρες με καλύτερους συντελεστές διαχωρισμού πάνω στην ίνα. Στην περίπτωση όμως της ανάλυσης πόσιμου νερού αν χρησιμοποιείται εξωτερική βαθμονόμηση παρουσιάζονται προβλήματα στον προσδιορισμό των HAAs που οφείλονται κυρίως στην επίδραση του υποστρώματος. Για να έχει συγκρίσιμη επαναληψιμότητα και ακρίβεια με την μέθοδο USEPA 552.2 πρέπει να χρησιμοποιείται βαθμονόμηση με χρήση εσωτερικού προτύπου (38, 39). Λόγω των προβλημάτων αυτών αυτή η μέθοδος δεν κατάφερε να εκτοπίσει την 552.2 η οποία επικρατεί μέχρι στιγμής.

➤ **Supported Liquid Membrane Extraction, SLME**

Σαν παραλλαγή της στερεής φάσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην εκχύλιση μια υγρή μεμβράνη η οποία αποτελείται από ένα νημάτιο από μικροπορώδες υλικό όπως το πολυπροπυλένιο το οποίο βυθίζεται σε μεμβρανώδες υγρό όπως ο διεξυλαιθέρας. Το υγρό συγκρατείται από τους πόρους μέσω τριχοειδών φαινομένων. Η μεμβράνη στερεώνεται με κάποιο μηχανισμό στο διάλυμα του δείγματος και με κατάλληλες ρυθμίσεις του pH οι προς ανάλυση ουσίες προσροφώνται στη μεμβράνη και μεταφέρονται σε διάλυμα με διαφορετικό pH όπου και εκχυλίζονται. Η μέθοδος αυτή έχει αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση των HAAs ακολουθούμενη από HPLC (21).

β) Εξάτμιση σε φούρνο μικροκυμάτων

Όταν τα δείγματα προς ανάλυση είναι υδατικά διαλύματα η χρήση της εξάτμισης σαν μέθοδο προσυμπύκνωσης του δείγματος έρχεται σαν πρώτη επιλογή. Εφόσον τα HAAs δεν είναι πτητικά στους 100°C, έχει προταθεί σαν κατάλληλη μέθοδος η εξάτμιση του δείγματος σε φούρνο μικροκυμάτων σε μεσαία προς χαμηλή ισχύ για 10 min. Έτσι, ο όγκος του δείγματος μειώνεται από τα 20 mL στα 2 mL επιτυγχάνοντας ικανοποιητική προσυμπύκνωση. Οι ανακτήσεις ήταν εξαιρετικές για τις περισσότερες ουσίες εκτός από το DCAA και το TCAA. Για την ικανοποιητική ανάκτηση αυτών επιβάλλεται η αύξηση του pH του δείγματος στο 10,5 με την προσθήκη NaOH 1M. Όμως με αυτή τη μέθοδο δεν επιτυγχάνεται ο δεύτερος στόχος του προεμπλουτισμού ενός δείγματος που είναι η απομάκρυνση ενώσεων όπως τα διάφορα ανόργανα ιόντα τα οποία μάλιστα βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις και προκαλούν παρεμποδίσεις στα μετέπειτα στάδια διαχείρισης του δείγματος (34).

5.2 Παραγωγοποίηση

Επειδή τα αλογονο-οξικά οξέα είναι ασταθή σε υψηλές θερμοκρασίες που είναι συνηθισμένες στις περισσότερες χρωματογραφικές μεθόδους έγινε εξ' αρχής εμφανές ότι για τον ακριβή προσδιορισμό τους είναι απαραίτητο να προηγηθεί η μετατροπή τους σε κάποιο πιο σταθερό παράγωγό τους. Συνήθως μετατρέπονται σε κάποιον εστέρα τους όπως:

- Σε μεθυλεστέρες με την επίδραση διαλύματος θειικού οξέος σε μεθανόλη. Αυτή η μέθοδος είναι η πιο διαδεδομένη γιατί τα χρησιμοποιούμενα διαλύματα δεν είναι τοξικά ενώ οι μεθυλεστέρες που προκύπτουν είναι και σταθεροί στις υψηλές θερμοκρασίες και αρκετά πτητικοί ώστε να μπορούν μετά να προσδιοριστούν με αέρια χρωματογραφία. Είναι η προτεινόμενη μέθοδος από την Αμερικάνικη Υπηρεσία προστασίας του Περιβάλλοντος (USEPA method 552.2) και μέχρι πρόσφατα ήταν η επικρατέστερη παγκοσμίως (45).
- Σε μεθυλεστέρες με την επίδραση διαζωμεθανίου. (53, 33) Αυτή η μέθοδος είναι παλαιότερη (1998) και έχει πλέον εγκαταληφθεί οριστικά διότι το διαζωμεθάνιο είναι τοξικό, καρκινογόνο και εκρηκτικό.
- Σε αιθυλεστέρες με την επίδραση αιθανόλης σε ισχυρά όξινο περιβάλλον όταν προηγείται μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία (38, 39).
- Σε προπυλεστέρες με την επίδραση προπανόλης για τον προσδιορισμό τους σε περιβαλλοντικά δείγματα όπως βροχή (35) και σε μικροσωματίδια στην ατμόσφαιρα (3).
- Σε όξινα ανιλίδια με την επίδραση 2,4 διφθορο-ανιλίνης για τον προσδιορισμό τους στην ατμόσφαιρα (27).

5.3 Μέθοδοι διαχωρισμού συστατικών μίγματος

5.3.1 Χρωματογραφία

Η χρωματογραφία είναι γενικά μια μέθοδος διαχωρισμού των συστατικών ενός μίγματος χημικών ενώσεων. Τα προς διαχωρισμό συστατικά κατανέμονται ανάμεσα σε δύο φάσεις, μια σταθερή και μια κινητή. Ο διαχωρισμός επιτυγχάνεται εξαιτίας των διαφορετικών ταχυτήτων με τις οποίες τα συστατικά κινούνται κατά μήκος της στατικής φάσης. Οι διαφορετικές ταχύτητες οφείλονται σε διαφορές σε κάποιες φυσικοχημικές ιδιότητες των συστατικών όπως η διαλυτότητα, η πτητικότητα, η προσροφητική ικανότητα, το φορτίο, το μέγεθος και το σχήμα των μορίων τους.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι χρωματογραφίας ανάλογα με το είδος των ιδιοτήτων στις οποίες βασίζεται ο διαχωρισμός, όπως χρωματογραφία προσρόφησης, κατανομής, ιονανταλλαγής, μοριακής διήθηση. Κάθε ένας από τους παραπάνω τύπους περιλαμβάνει διαφορετικές μεθόδους ανάλογα με τη φύση και τη μορφή της στατικής και της κινητής φάσης. Η στατική φάση μπορεί να είναι μια στήλη πληρωμένη με το κατάλληλο υλικό ή ένα φύλλο διηθητικού χαρτιού ή μια πλάκα με την κατάλληλη επίστρωση. Έτσι έχουμε αντιστοίχως την χρωματογραφία στήλης, χαρτιού ή λεπτής στοιβάδας. Η κινητή φάση μπορεί να είναι υγρή ή αέρια οπότε έχουμε αντιστοίχως την υγρή ή την αέρια χρωματογραφία. Η επιλογή της κατάλληλης χρωματογραφικής μεθόδου γίνεται ανάλογα με τις ιδιότητες των προς διαχωρισμό ενώσεων. Οι επικρατέστερες χρωματογραφικές μέθοδοι σήμερα είναι η αέρια χρωματογραφία (**Gas Chromatography, GC**), η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (**High Performance Liquid Chromatography, HPLC**) και η χρωματογραφία Ιονανταλλαγής (**Ion Chromatography, IC**) (II, 269-271).

Μετά το διαχωρισμό τους οι ενώσεις οδηγούνται σε έναν ανιχνευτή. Ο ανιχνευτής επιλέγεται με βάση κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητες των ενώσεων και πρέπει να δίνει τη δυνατότητα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού τους. Οποιαδήποτε φυσικοχημική ιδιότητα που διαφοροποιεί τα συστατικά ενός μίγματος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή της κατάλληλης ανιχνευτικής διάταξης. Οι κυριότεροι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (**Electron Capture Detector, ECD**), ο φασματογράφος μάζας (**Mass Spectrometer, MS**) και ο ανιχνευτής αγωγιμότητας (**Contactless Conductivity Detector, CCD**) (III, 356).

Με την ανάπτυξη, ιδίως μετά τα μέσα της δεκαετίας του '80, αυτών των ανιχνευτών και των κατάλληλων υπολογιστικών συστημάτων τα οποία μπορούσαν να επεξεργάζονται αυτόματα τα εμβαδά των κορυφών που προκύπτουν από αυτούς επήλθε μια πραγματική επανάσταση στην αναλυτική χημεία. Πλέον οποιαδήποτε ένωση μπορεί να ανιχνευθεί με σχετική ευκολία ακόμη κι αν βρίσκεται σε συγκεντρώσεις όπως ppm ή ppb. Αν η ένωση δεν μπορεί να προσδιοριστεί άμεσα με κάποια από αυτές τις μεθόδους, τότε μετατρέπεται σε κάποιο παράγωγο της το οποίο να είναι εύκολα ανιχνεύσιμο.

α) Αέρια χρωματογραφία (Gas Chromatography, GC)

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται ευρέως για τον διαχωρισμό πτητικών ουσιών οι οποίες παρουσιάζουν ικανοποιητική τάση ατμών στη θερμοκρασία της ανάλυσης. Στην αέρια χρωματογραφία τη στατική φάση αποτελούν δύο είδη στηλών: στήλες πλήρωσεως ή τριχοειδείς στήλες. Το υλικό πλήρωσης των στηλών είναι κάποιο χημικά αδρανές στερεό, ειδικά κατασκευασμένο ώστε να προσφέρει την μέγιστη δυνατή επιφάνεια διεπαφής, με ομοιόμορφη σύσταση, αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και ίδιες ιδιότητες σε όλη την επιφάνειά του.

Τώρα πλέον χρησιμοποιούνται αποκλειστικά οι τριχοειδείς (capillary) στήλες επειδή έχουν πολύ μεγαλύτερη διαχωριστική ικανότητα. Είναι κατασκευασμένες από καθαρή ύαλο πυριτίου, έχουν σχήμα σπειράματος για να καταλαμβάνουν το μικρότερο δυνατό χώρο. Έχουν μήκος από 6 ως 300 m, εσωτερική διάμετρο 250μm και τα εσωτερικά τους τοιχώματα είναι καλυμμένα με το κατάλληλο υλικό πλήρωσης. Τα πιο συνηθισμένα υλικά πλήρωσης είναι τα πολυμερή σιλοξάνια με διάφορους υποκαταστάτες που ρυθμίζουν την πολικότητα της φάσης. Σαν βάση ξεκινάμε από το μη πολικό πολυδιμεθυλο-σιλοξάνιο το οποίο γίνεται τόσο πιο πολικό όσο αυξάνεται το ποσοστό των φαινολικών υποκαταστατών του πολυμερούς. Η κινητή φάση είναι κάποιο αδρανές αέριο, το λεγόμενο φέρον αέριο, όπως He, Ar, N₂, H₂. Η επιλογή του φέροντος αερίου γίνεται κυρίως με βάση τον ανιχνευτή που διαθέτουμε. Κάθε συστατικό εξερχόμενο της στήλης οδηγείται μέσω του φέροντος αερίου σε έναν ανιχνευτή ο οποίος διαπιστώνει την ταυτότητα του καθώς και την συγκέντρωση αυτού στο φέρον αέριο (III, 333).

Η μέθοδος USEPA 552.2 συνδυάζει την αέρια χρωματογραφία με έναν ανιχνευτή ECD (GC/ECD) και αποτελεί μέχρι σήμερα την πιο διαδεδομένη μέθοδο για την ανάλυση και των 9 HAAs. Αν και υπάρχουν κάποια προβλήματα, ειδικά με τα τριαλογονωμένα HAAs που αποσυντίθενται σε κάποιο βαθμό στις υψηλές θερμοκρασίες, παρουσιάζει τον καλύτερο συνδυασμό ακρίβειας, επαναληψιμότητας και χαμηλών ορίων ανίχνευσης. Μπορεί επίσης να συνδυαστεί με φασματογράφο μάζας (GC/MS) οπότε έχουμε τα εξής πλεονεκτήματα: μεγαλύτερη ευαισθησία για το MCAA, λιγότερες χρωματογραφικές παρεμποδίσεις, και μείωση του χρόνου ανάλυσης (53).

β) Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

Στην HPLC η στατική φάση είναι και πάλι μια στήλη που περιέχει το κατάλληλο υλικό ανάλογα με τις ενώσεις που θέλουμε να διαχωρίσουμε. Συνήθως χρησιμοποιείται πορώδες διοξείδιο του πυριτίου (silica gel) ή δεσμευμένο διοξείδιο του πυριτίου. Το δεσμευμένο διοξείδιο του πυριτίου παρασκευάζεται ως εξής: στις επιφανειακές υδροξυλομάδες μπορούμε να δεσμεύσουμε χημικά διάφορες ομάδες δημιουργώντας έτσι ένα μεγάλο εύρος παραγώγων ανάλογα με το διαχωρισμό που επιθυμούμε. Αυτά τα υλικά αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες, υψηλές πιέσεις, σε pH που κυμαίνονται από 2 ως 7,5 και είναι συμβατά με τους περισσότερους οργανικούς και ανόργανους διαλύτες. Με την ανάπτυξη ωστόσο της τεχνολογίας των πολυμερών υπάρχει πλέον και η δυνατότητα επιλογής κάποιου κατάλληλου πολυμερούς. Αυτές οι στήλες έχουν μικρότερη μηχανική αντοχή και διαχωριστική ικανότητα αλλά μπορούν να λειτουργήσουν σε pH από 1 έως 14.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες HPLC, η χρωματογραφία κανονικής φάσης (Normal Phase Chromatography, NP) και η χρωματογραφία αντίστροφης φάσης (Reverse Phase Chromatography, RP). Στην χρωματογραφία κανονικής φάσης χρησιμοποιείται πολική στατική φάση και μη πολική κινητή φάση. Οι προς ανάλυση ουσίες συγκρατούνται στην στατική φάση μέσω των πολικών αλληλεπιδράσεων και εκλούνται από αυτή με την επίδραση της κατάλληλης κινητής φάσης ξεκινώντας από το λιγότερο πολικό συστατικό. Προτιμάται για την ανάλυση ουσιών χαμηλής και μεσαίας πολικότητας και υψηλής διαλυτότητας σε μη πολικούς διαλύτες (άρα δεν εφαρμόζεται σε υδροδιαλυτά δείγματα). Στην χρωματογραφία αντίστροφης φάσης η στατική φάση είναι μη πολική και η κινητή είναι πολική. Τα προς διαχωρισμό συστατικά προσροφώνται στη στατική φάση και εκλούνται με την επίδραση της πολικής κινητής ξεκινώντας από το πιο πολικό. Είναι ενδεδειγμένη για ουσίες υψηλής έως μεσαίας πολικότητας. Η αντίστροφης φάσης HPLC αποτελεί πλέον το ευρύτερα χρησιμοποιούμενο είδος υγρής χρωματογραφίας (III, 171, 187).

Η HPLC έχει προταθεί για την ανάλυση των HAAs από πολύ παλιά. Χρησιμοποιήθηκε κυρίως RP-HPLC για την ανάλυση έξι HAAs. Οι ανιχνευτές που ακολουθούν είναι συνήθως φασματοσκοπίας υπεριώδους (UV) ή ανιχνευτής αγωγιμότητας (CCD). Όμως τα όρια ανίχνευσης των μεθόδων ήταν πολύ υψηλά για να χρησιμοποιηθούν στον τακτικό έλεγχο του πόσιμου νερού. Επιπλέον, μπορούσαν να προσδιοριστούν μόνο τα 6 από αυτά. Τελευταίες έρευνες όμως έδειξαν ότι τα 3 HAAs BDCAA, DBCAA και TBAA αποτελούν ένα σημαντικό ποσοστό των συνολικών HAAs και δεν πρέπει να αγνοούνται. Ο συνδυασμός μικροεκχύλισης μεμβράνης (SLME) με HPLC-UV προτάθηκε για τον προσδιορισμό και των 9 HAAs. Χωρίς το στάδιο παραγωγοποίησης και με το συνολικό χρόνο προγράμματος για την HPLC να είναι μόνο 15min, ο χρόνος ανάλυσης μειώνεται κατά πολύ (75min σε σύγκριση με τις 3h που διαρκεί η μέθοδος USEPA 552.2) και τα όρια ανίχνευσης είναι ίδια ή και χαμηλότερα από αυτά της μεθόδου 552.2. Πρόβλημα όμως δημιουργείται και πάλι με το MCAA του οποίου το όριο ανίχνευσης είναι αρκετά υψηλό (2,69 μg/L) για να χρησιμοποιηθεί σε αναλύσεις πόσιμου νερού. Επιπλέον παρατηρήθηκαν χρωματογραφικές παρεμποδίσεις στις κορυφές που οφειλόταν είτε σε ακαθαρσίες της μεμβράνης είτε σε άγνωστες αιτίες (21).

γ) Ιοντική χρωματογραφία (Ion Chromatography, IC)

Με τον όρο ιοντική χρωματογραφία εννοούμε όλους τους τύπους υγρής χρωματογραφίας όταν η στατική φάση είναι φορτισμένη. Η IC χρησιμοποιείται ευρύτατα για το διαχωρισμό ηλεκτρικά φορτισμένων ενώσεων. Εφ' όσον τα HAAs είναι ασθενή οξέα η ιοντική χρωματογραφία αποτελεί εξαιρετική επιλογή για την ανάλυση τους. Κυριότερο πλεονέκτημά της είναι ότι δεν απαιτείται παραγωγοποίηση και προσυγκέντρωση του δείγματος οπότε μειώνει σημαντικά το χρόνο ανάλυσης. Ακόμη, δίνει τη δυνατότητα ταυτόχρονου προσδιορισμού και κάποιων ανόργανων ιόντων που είναι πολύ σημαντικά στο σχηματισμό των HAAs (34).

Υπάρχουν διάφοροι τύποι όπως Χρωματογραφία Ιονανταλλαγής (Ion Exchange Chromatography, **IEXC**), Ιοντικού Αποκλεισμού (Ion Exclusion Chromatography, **IEC**) και Ιοντικής Αλληλεπίδρασης (Ion Interaction Chromatography, **IIC**). Υπάρχει μεγάλο εύρος ουσιών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν στατική φάση αναλόγως με το φορτίο των ενώσεων που θέλουμε να διαχωρίσουμε. Έτσι μπορούμε να επιλέξουμε μεταξύ ισχυρών και ασθενών όξινων ή ισχυρών και ασθενών βασικών στερεών φάσεων. Ακόμη υπάρχουν και εξειδικευμένοι ιονανταλλάκτες που δεσμεύουν εκλεκτικά μόνο συγκεκριμένα ιόντα (III, 239).

Στη χρωματογραφία ιονανταλλαγής η στερεή φάση αντικαθιστά τα ιόντα της με τα ιόντα του προς ανάλυση διαλύματος που έτσι δεσμεύονται σε αυτή. Η δέσμευση αυτή όμως δεν είναι μόνιμη. Μετά το πέρασμα του δείγματος περνάει από τη στήλη η κατάλληλα επιλεγμένη κινητή (υγρή) φάση που ονομάζεται εκλουστικό διάλυμα το οποίο αποδεσμεύει τα ιόντα από τη στήλη, ξεκινώντας φυσικά από τους ασθενέστερους ηλεκτρολύτες οι οποίοι είναι και χαλαρότερα δεσμευμένοι και τελειώνοντας με τους ισχυρότερους ηλεκτρολύτες. Ο πλήρης διαχωρισμός των ιόντων του μίγματος επιτυγχάνεται με τον αυστηρό έλεγχο της σύστασης του εκλουστικού διαλύματος (ρύθμιση pH, παρουσία ειδικών ligands, κ.α.). Τη σύσταση του εκλουστικού διαλύματος μπορούμε να τη μεταβάλλουμε και κατά τη διάρκεια της ανάλυσης, επιτυγχάνοντας έτσι καλύτερο διαχωρισμό των προς ανάλυση ενώσεων (II, 281).

Η IC χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα για την ανάλυση και των 9 HAAs, συχνά ταυτόχρονα με ανόργανα ιόντα όπως Cl^- , BrO_3^- κ.α. γιατί δεν απαιτείται να προηγηθεί το χρονοβόρο στάδιο της παραγωγοποίησης Έγιναν πολλές μελέτες με τη χρήση διάφορων στηλών και εκλουστικών διαλυμάτων οι οποίες όμως δεν ήταν πλήρως επιτυχείς (34).

Σε παλιότερη εργασία των Lopez-Avila et al. αναφέρονται εξαιρετικά αποτελέσματα για όλα τα HAAs αλλά η μέθοδος περιλαμβάνει πολλά βήματα, πολλαπλές μικροεκχυλίσεις με διάφορους διαλύτες, πέρασμα από μια στήλη εμπλουτισμού των ανιόντων και ένα πολύπλοκο εκλουστικό πρόγραμμα 12 σταδίων που διαρκεί πάνω από 60 min. Τα όρια ανίχνευσης για τα HAAs κυμαίνονται στα εντυπωσιακά 0,05-1,1 $\mu\text{g/L}$ (25). Ωστόσο η χρήση της μεθόδου δεν επεκτάθηκε πιθανότατα γιατί ενώ δεν εξοικονομεί καθόλου χρόνο σε σχέση με την 552.2 απαιτεί μεγάλες ποσότητες διαλυτών.

Η χρωματογραφία ιοντικού αποκλεισμού (IEC) λειτουργεί αντίθετα απ' ό τι στην περίπτωση της ιονανταλλαγής. Δεν λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ιονανταλλαγής αλλά

ηλεκτροστατικές απώσεις. Η στατική φάση είναι ισχυρά ιοντική και εμποδίζει τους ισχυρούς ηλεκτρολύτες να εισέλθουν, έτσι εκλούνται πρώτοι ενώ οι ασθενέστεροι έπονται και οι μη ιονικές ενώσεις εξέρχονται τελευταίες. Επειδή ο ακριβής μηχανισμός κατακράτησης από τη στήλη είναι εξαιρετικά πολύπλοκος (μπορεί να συμμετέχουν ιοντικές αλληλεπιδράσεις, στερεοχημικοί αποκλεισμοί, σχηματισμοί συμπλόκων, προσροφήσεις κ.α.) ποικίλλει σημαντικά από ένωση σε ένωση και η μέθοδος έχει εξαιρετική διαχωριστική ικανότητα (III, 274). Η IEC υπήρξε ανέκαθεν πολύ καλή επιλογή για το διαχωρισμό ασθενών υδρόφιλων καρβοξυλικών οξέων όπως είναι και τα HAAs. Προτάθηκε λοιπόν από πολύ νωρίς για τον προσδιορισμό τους. Όμως η χρήση ισχυρά όξιων εκλουστικών μειώνει σημαντικά την ευαισθησία του αγωγιμομετρικού ανιχνευτή στα ασθενή οξέα όπως τα HAAs. Αν και ερευνητές προσπάθησαν να βρουν λύση στο πρόβλημα, με επιλογή άλλων κινητών φάσεων μέχρι στιγμής δεν έχουν επιλυθεί όλα τα πρακτικά προβλήματα ώστε να γενικευτεί η χρήση της μεθόδου (34).

Η ιοντική χρωματογραφία αλληλεπίδρασης (IC) είναι στην ουσία μια μορφή RP-HPLC στην οποία χρησιμοποιείται μία αμφολυτική ένωση στην κινητή φάση η οποία προσροφάται πάνω στη στερεή φάση και επιτρέπει τη δέσμευση ιονικών ενώσεων που αλλιώς δεν θα διαχωριζόταν (III, 281). Σε συνδυασμό με ανιχνευτή CCD η μέθοδος εξετάστηκε για τον προσδιορισμό των HAAs, η επιλογή όμως του κατάλληλου συνδυασμού στερεάς φάσης - αμφολύτη αποδείχθηκε προβληματική (40).

Συμπερασματικά, όλες σχεδόν οι μέθοδοι IC έχουν δοκιμαστεί στην ανάλυση των HAAs γιατί, ειδικά σε σχέση με τη μέθοδο 552.2, είναι πιο απλές στην εφαρμογή τους και μειώνουν κατά πολύ το χρόνο ανάλυσης και την χρησιμοποιούμενη ποσότητα διαλυτών. Ωστόσο, η χρήση τους στον τακτικό έλεγχο του πόσιμου νερού δεν επικράτησε γιατί έχουν ακόμη υψηλά όρια ανίχνευσης σε σχέση με τις συνήθειες συγκεντρώσεις των HAAs στο πόσιμο νερό και είναι πιο επιρρεπείς σε χρωματογραφικές παρεμποδίσεις σε σχέση με την GC.

5.4 Ανιχνευτικές διατάξεις

Όλες αυτές οι μέθοδοι διαχωρισμού μιγμάτων δεν θα είχαν καμία αξία στην αναλυτική χημεία αν δεν υπήρχαν οι κατάλληλες συσκευές οι οποίες θα μπορούσαν να προσδιορίσουν επακριβώς το είδος και την ποσότητα ή τη συγκέντρωση των ουσιών που εξέρχονται από τη διάταξη διαχωρισμού. Αναπτύχθηκε λοιπόν μια μεγάλη ποικιλία ανιχνευτικών συσκευών οι οποίες συνδέονται αμέσως μετά τη συσκευή διαχωρισμού και προσδιορίζουν τις προς ανάλυση ενώσεις ποιοτικά και ποσοτικά.

α) Ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD)

Ο ανιχνευτής αυτός συνδυάζεται πάντα με την αέρια χρωματογραφία γιατί για να λειτουργήσει απαιτείται οι ουσίες να βρίσκονται στην αέρια φάση. Ο ECD βασίζεται στη σύλληψη ηλεκτρονίων που προέρχονται από τα μόρια των προς ανίχνευση ουσιών. Αποτελείται από ένα θάλαμο ιονισμού μέσα στον οποίο βρίσκονται δύο οπλισμοί που

συνδέονται με μια σταθερή πηγή. Η αγωγιμότητα μέσα στο θάλαμο εξασφαλίζεται από μια σταθερή πηγή ηλεκτρονίων. Σαν πηγή ακτινοβολίας β είναι συνήθως τρίτιο προσροφημένο σε έλασμα τιτανίου ή έλασμα ραδιενεργού ^{63}Ni . Εάν από τον ανιχνευτή περνάει μόνο το αδρανές φέρον αέριο αποκαθίσταται ρεύμα σταθερής και γνωστής έντασης. Όταν όμως το φέρον αέριο περιέχει την προς ανάλυση ένωση τα μόρια της συλλαμβάνουν τα ηλεκτρόνια και προκαλούν πτώση της έντασης του ρεύματος (III, 363). Η πτώση της έντασης είναι ανάλογη της ποσότητας της προς ανάλυση ουσίας. Φυσικά αυτός ο ανιχνευτής μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ενώσεων που περιέχουν ηλεκτρονιόφιλες ομάδες ή στοιχεία όπως O, S, $-\text{NO}_2$ και, όπως στην περίπτωση των HAAs, αλογόνα. Ο ανιχνευτής αυτός σε συνδυασμό με αέρια χρωματογραφία (GC/ECD) αποτελεί μέρος της επικρατούσας αναλυτικής μεθόδου για τον προσδιορισμό των HAAs (45).

β) Φασματογράφος μάζας (Mass spectrometer, MS)

Αυτή η μέθοδος βασίζεται στην γνωστή αρχή της φυσικής: φορτισμένα σώματα όταν βρεθούν μέσα σε ηλεκτρομαγνητικό πεδίο εκτελούν κυκλική κίνηση με ακτίνα ανάλογη του λόγου της μάζας ως προς το φορτίο τους. Οι προς ανάλυση ενώσεις ιοντίζονται, συνήθως με βομβαρδισμό με δέσμη ηλεκτρονίων και τα ιόντα που προκύπτουν επιταχύνονται αρχικά σε ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια εισέρχονται σε μαγνητικό πεδίο όπου εκτρέπονται και διαχωρίζονται. Δεδομένου ότι τα ιόντα είναι συνήθως απλά φορτισμένα ($z=1$) και η ακτίνα της τροχιάς τους προσδιορίζεται με μεγάλη ακρίβεια, μπορούμε εύκολα να βρούμε τη μάζα τους.

Από την κατασκευή του πρώτου φασματογράφου μάζας για μετρήσεις ακριβείας το 1919 μέχρι σήμερα η εξέλιξη της χρωματογραφίας μάζας ήταν τεράστια και αποτελεί σημαντικό εργαλείο της αναλυτικής χημείας. Στις μέρες μας υπάρχει ένα μεγάλο εύρος επιλογής συσκευών όπως φασματογράφοι αρνητικών ή θετικών ιόντων, απλής ή διπλής εστίασης, διαδοχικής φασματοσκοπίας μάζας (MS/MS), φασματοσκοπία παγίδας ιόντων (Ion Trap, IT/MS) κ.α. Έτσι μπορούν να επιτευχθούν ποιοτικοί και ποσοτικοί προσδιορισμοί μεγάλης ακριβείας (I, 154-166). Ο ανιχνευτής αυτός συνδυάζεται συνήθως με την αέρια χρωματογραφία επειδή πριν την είσοδό τους στο φασματογράφο μάζας οι ουσίες είναι καλύτερα να βρίσκονται στην αέρια κατάσταση (GC/MS). Αποτελεί τη δεύτερη επικρατέστερη επιλογή για τον προσδιορισμό των HAAs μετά τον ECD.

Τελευταίες εξελίξεις στη φασματοσκοπία μαζών αποτελούν οι μέθοδοι **ElectroSpray Ionization ESI/MS** και **Inductively Coupled Plasma ICP/MS**. Στη μέθοδο ESI/MS το υγρό προς ανάλυση δείγμα διασκορπίζεται με ηλεκτροψεκασμό και σχηματίζεται ένα πολύ λεπτό αεροζόλ. Για την καλύτερη επιτυχία του ιονισμού και της διασποράς προστίθενται στο μίγμα κάποιοι ισχυρά πτητικοί διαλύτες όπως η μεθανόλη καθώς και ενώσεις που βελτιώνουν την αγωγιμότητα. Στην ανάλυση των HAAs έχει χρησιμοποιηθεί μετά από υγρή (LC) (16) και ιοντική (IC) (34) χρωματογραφία με εξαιρετικά αποτελέσματα. Παρ' όλη την εξαιρετική της ευαισθησία και εκλεκτικότητα η μέθοδος δεν μπορεί να εξαπλωθεί γιατί πρόκειται για πολύ καινούργια τεχνολογία η οποία είναι ακόμη πολύ ακριβή.

Η μέθοδος ICP/MS είναι η πιο πρόσφατη τεχνολογική εξέλιξη στον τομέα. Για τον ιοντισμό των προς ανάλυση ενώσεων χρησιμοποιείται πλάσμα που περιέχει επαρκείς ποσότητες ιόντων και ηλεκτρονίων (Inductively coupled plasma) ώστε να καταστήσει το οποιοδήποτε αέριο ηλεκτρικά αγώγιμο. Η μέθοδος έχει συνδυαστεί με IC με αρκετή επιτυχία αλλά είναι ακόμη πολύ καινούργια και δεν έχει δοκιμαστεί. Είναι ακόμη μια τεχνολογία απλησίαστη οικονομικά από ένα μέσο εργαστήριο (34).

γ) Ανιχνευτής αγωγιμότητας (Contactless Conductivity Detector, CCD)

Πρόκειται για τον πιο απλό από τους ανιχνευτές. Ο αισθητήρας του δεν είναι παρά δύο ηλεκτρόδια τοποθετημένα σε μία κατάλληλη κυψελίδα που επιτρέπει τη συνεχή ροή του προς ανάλυση διαλύματος μετά την έξοδό του από τη διάταξη διαχωρισμού των συστατικών του. Συνήθως ακολουθεί την ιοντική χρωματογραφία αλλά έχει χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση των HAAs και μετά από την τριχοειδή ηλεκτροφόρηση. Τα δύο ηλεκτρόδια είναι έτσι διευθετημένα ώστε να αποτελούν την άγνωστη αντίσταση (καλύτερα εμπέδηση εφ' όσον επιβάλλεται η χρήση εναλλασσόμενου ρεύματος) μιας γέφυρας Wheatstone. Όταν τα ιόντα διέρχονται από τη συσκευή η ηλεκτρική εμπέδηση αλλάζει ευθέως ανάλογα με την συγκέντρωσή τους. Αυτή η μεταβολή καταγράφεται μέσω της γέφυρας από τον υπολογιστή (III, 370).

δ) Φασματοσκοπικές μέθοδοι ανίχνευσης

Πρόκειται για τις πιο συνηθισμένες ανιχνευτικές διατάξεις. Βασίζονται στην ιδιότητα των χημικών ενώσεων να απορροφούν την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σε συγκεκριμένο, για κάθε ένωση, μήκος κύματος. Η ελάττωση της απορρόφησης είναι ανάλογη της συγκέντρωσης της ένωσης στο διάλυμα. Ανάλογα με το μήκος κύματος έχουμε φασματοσκοπία υπεριώδους (UV), ορατού (Vis) ή υπερύθρου (IR). Πολλά ανόργανα ιόντα αλλά και οργανικά οξέα απορροφούν ακτινοβολία στην περιοχή του υπεριώδους. Ο ανιχνευτής UV είναι απλός στη χρήση, σχετικά φθηνός και βρίσκεται σε κάθε χημικό εργαστήριο. Ο μόνος περιορισμός στη χρήση του είναι να μην εμφανίζουν απορρόφηση στο ίδιο μήκος κύματος άλλα ιόντα είτε του υποστρώματος, είτε των διαλυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την επεξεργασία του δείγματος (I, 42).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑΣ

6.1 Δειγματοληψία-Συντήρηση δειγμάτων

Τα δείγματα νερού συλλέγονται σε γυάλινες φιάλες των 50 mL με βιδωτά καπάκια επικαλυμμένα με τεφλόν (teflonated caps). Πριν από την έναρξη της δειγματοληψίας σε κάθε φιάλη γίνεται προσθήκη 5 mg κρυσταλλικό χλωριούχο αμμώνιο (NH_4Cl) το οποίο δεσμεύει το υπολειμματικό χλώριο στα δείγματα ώστε να μη συνεχίζονται οι αντιδράσεις οξειδωτικής χλωρίωσης της NOM.

Πριν τη λήψη του δείγματος αφαιρείται από το σημείο της δειγματοληψίας (π.χ. τη βρύση) οποιαδήποτε συσκευή φιλτραρίσματος ή αερισμού του νερού για την αποφυγή δημιουργίας φυσαλίδων και συνεπακόλουθης παραποίησης των αποτελεσμάτων. Το νερό αφήνεται να τρέξει για 3-5 min ή μέχρι να σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία του. Κατόπιν ακολουθεί η μέτρηση του pH και του υπολειμματικού χλωρίου με τη φορητή συσκευή. Οι φιάλες πληρώνονται με νερό μέχρι επάνω με προσοχή ώστε να μη γίνει υπερχειλίση, πωματίζονται καλά και ανακινούνται μέχρι να διαλυθεί το NH_4Cl . Τα δείγματα μεταφέρονται με φορητό ψυγείο γρήγορα στο εργαστήριο όπου φυλάσσονται στο ψυγείο μέχρι την εκχύλισή τους εντός 24 ωρών, αν και σύμφωνα με μελέτες τα δείγματα στο ψυγείο διατηρούνται σταθερά ως και δύο εβδομάδες.

Η εργασία περιλαμβάνει δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια του Μαΐου και του Ιουνίου σε επιλεγμένα σημεία του δικτύου ύδρευσης της μείζονος περιοχής Βόλου. Πραγματοποιήθηκαν επίσης και μετρήσεις σε βρύσες οι οποίες έφεραν συσκευή φιλτραρίσματος του νερού, χωρίς την αφαίρεση του φίλτρου, τόσο τον Μάιο όσο και τον Ιούνιο, για τη διακρίβωση της χρηστικότητας των φίλτρων στην μείωση των τιμών των HAAs.

Πίνακας 1: Θέσεις Δειγματοληψίας μείζονος περιοχής Βόλου.

Θέσεις Δειγματοληψίας	Σημεία Δειγματοληψίας
Θ1	Άγιος Νικόλαος
Θ2	Άγιος Κωνσταντίνος
Θ3	Ν. Δημητριάδα-Ορμινίου
Θ4	Κρίτση
Θ5	Πάρκο ΜΕΤΚΑ
Θ6	Πανεπιστήμιο(οδός Φυτόκου)
Θ7	Εργαστήρια ΔΕΥΑΜΒ
Θ8	Άγιος Γεώργιος Ιωλκού
Θ9	Αγία Βαρβάρα
Θ10	Άγιος Σπυρίδωνας
Θ11	Βώκος-Σαμπάναγας
Θ12	Δεξαμενή Γηροκομείου
Θ13	Δεξαμενή ΚΕΤΕ
Θ14	Αλυκές Βόλου
Θ15	Α' ΒΙΠΕ
Θ16	Β' ΒΙΠΕ

6.2 Υλικά και όργανα

Πρότυπα διαλύματα

- Μονόγλωρο-οξικού οξέος σε μεθανόλη, MCAA (Chem Service, 99,5%)
 - Δίγλωρο-οξικού οξέος σε μεθανόλη, DCAA (Chem Service, 98%)
 - Τρίγλωρο-οξικού οξέος σε μεθανόλη, TCAA (Chem Service, 99%)
 - Μονόβρωμο-οξικού οξέος σε μεθανόλη, MBAA (Chem Service, 99,5%)
 - Δίβρωμο-οξικού οξέος σε μεθανόλη, DBAA (Chem Service, 99%)
- Όλα τα διαλύματα ήταν συγκέντρωσης 1gr/ml

Διαλύτες

- Ακετόνη, CH₃OCH₃ (Analytical reagent, Lab-scan, 99,8%)
- Μεθανόλη, CH₃OH (Analytical Reagent, Lab-Scan, 99,8%)
- Μεθυλο-τριτοταγής βουτυλαιθέρας, MTBE (GC Grade, Merck)
- Ύδωρ (HPLC Gradient grade, Fisher Scientific)
- Απιονισμένο ύδωρ (Millipore super-Q)

Αντιδραστήρια

- Ανθρακικό νάτριο, Na₂CO₃ (Fluka, Switzerland, 99%)
- Θεϊκό νάτριο Na₂SO₄, άνυδρο (Fluka, Switzerland, 99%)
- Θεϊκό οξύ H₂SO₄, (Panreac, Spain, v/v > 95%)
- Ένυδρος θεϊκός χαλκός, CuSO₄·5H₂O (Fluka, Switzerland, 99%)
- Χλωριούχο αμμώνιο, NH₄Cl (Fluka, Switzerland, 99%)

Διαλύματα

- Μεθανολικό διάλυμα H₂SO₄ 10%. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται πάντα στην παρασκευή των διαλυμάτων του θεϊκού οξέος. Το διάλυμα παρασκευάζεται σε ογκομετρική φιάλη των 50 mL μέσα σε παγόλουτρο με αργή (στάγδην) προσθήκη του H₂SO₄ στη μεθανόλη γιατί η διαδικασία είναι ισχυρά εξώθερμη.
- Κορεσμένο διάλυμα Na₂CO₃ σε νερό. Μέσα σε μια ογκομετρική φιάλη των 100mL προστίθεται Na₂CO₃ σε νερό αναμιγνύοντας καλά και επαναλαμβάνοντας μέχρι να επιτευχθεί κορεσμός.

Όργανα και συσκευές

Για την παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων, την εκχύλιση και την παραγωγopoίηση των αλογονοξικών οξέων καθώς και για τις μετρήσεις πεδίου και εργαστηρίου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω σκεύη και όργανα:

- Φορητός αναλυτής HANNA για τη μέτρηση του pH και του υπολειμματικού χλωρίου
- Εργαστηριακός ζυγός ακριβείας (Kern ALS 220-4)
- Υδατόλουτρο υπερήχων θερμοστατούμενο (Transsonic 460/H, ELSA)
- Οριζόντιος αναδευτήρας (Edmund Bühler Swip, KS-10)
- Γυάλινες φιάλες δειγματοληψίας 50 mL με πώμα με επίστρωση τεφλόν
- Βιδωτοί δοκιμαστικοί σωλήνες με πώμα με επίστρωση τεφλόν
- Σιφώνια πλήρωσης των 2, 5 και 10 mL
- Ογκομετρικοί κύλινδροι των 5 και 10 mL
- Ογκομετρικές φιάλες των 50 και 100 mL
- Γυάλινες πιπέτες Pasteur μιας χρήσης
- Μικροσύριγγες των 25, 50, 100, 250 μ L
- Πυριαντήριο
- Απαγωγός εστία

Για τον προσδιορισμό των εστέρων των αλογονοξικών οξέων χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας της Hewlett-Packard συνδεδεμένο με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD). Ο διαχωρισμός των εντάσεων πραγματοποιήθηκε με χρωματογραφική στήλη τύπου BPX 5% Phenylpolysiloxane Capillary 30m \times 220 μ m \times 0,25 μ m. Η καταγραφή και η επεξεργασία του σήματος έγινε σε Η/Υ με το πρόγραμμα Chem Station. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου ήταν οι ακόλουθες:

- Εγχυτής δείγματος σε λειτουργία «splitless».
- Θερμοκρασία εγχυτή 220 °C.
- Όγκος έγχυσης δείγματος 1 μ L.
- Θερμοκρασία ανιχνευτή 300 °C.
- Αέρια ανιχνευτή: άζωτο N₂ (60 mL/ min), make up He (5 mL/ min).
- Φέρον αέριο ήλιο He, με ροή 1,7 mL/ min.

Πίνακας 2: Θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης του αεριοχρωματογραφικού συστήματος σε σύγκριση με τις προτεινόμενες συνθήκες από τη μέθοδο USEPA 552.2.

Αεριοχρωματογραφική Παράμετρος	Τιμή παραμέτρου κατά EPA 552.2	Τιμή παραμέτρου παρούσας μεθόδου
Θερμοκρασία εισαγωγή	250°C	220°C
Θερμοκρασία ανιχνευτή	300°C	300°C
Αρχική θερμοκρασία Στήλης	45°C	40°C
Χρόνος παραμονής στην αρχική θερμοκρασία	6 min	10 min
Ρυθμός αύξησης Θερμοκρασίας	3°C/min	2.5°C/min
Θερμοκρασία στήλης (Ramp1)	95°C	65°C
Χρόνος παραμονής στην Θερμοκρασία	-	10 min
Ρυθμός αύξησης Θερμοκρασίας	3°C/min	10°C/min
Θερμοκρασία στήλης (Ramp2)	116°C	85°C
Χρόνος παραμονής στην Θερμοκρασία	-	8 min
Ρυθμός αύξησης Θερμοκρασίας	20°C/min	20°C/min
Θερμοκρασία στήλης (Ramp3)	200°C	205°C
Χρόνος παραμονής στην Θερμοκρασία	-	8 min
Τελική θερμοκρασία στήλης (Post Run)	-	210°C
Συνολικός χρόνος προγράμματος	-	45 min

6.3 Μέτρα προφύλαξης και πρόληψης παρεμποδίσεων

- Χρωματογραφικές παρεμποδίσεις μπορούν να προκληθούν από προσμίξεις και ακαθαρσίες στους διαλύτες, στα αντιδραστήρια και στα σκεύη. Είναι λοιπόν απαραίτητη η χρήση υψηλής καθαρότητας διαλυτών και αντιδραστηρίων. Κάθε καινούργιο δοχείο διαλύτη πρέπει να ελέγχεται πριν χρησιμοποιηθεί. Αν κριθεί απαραίτητο πρέπει να αποσταχθεί ξανά ο διαλύτης.
- Όλα τα σκεύη πρέπει να καθαρίζονται εξονυχιστικά. Αμέσως μετά τη λήξη του πειράματος ξεπλένονται ενδελεχώς με το διαλύτη που χρησιμοποιήθηκε τελευταίως. Ακολουθεί πλύσιμο με ζεστό νερό και απορρυπαντικό και πολύ καλό ξέπλυμα με νερό, διάλυμα 1:9 υδροχλωρικό οξύ: νερό (για τη δέσμευση τυχόν υπολειμμάτων αλκάλιων που αντιδρούν με τα HAAs) και τέλος με απιονισμένο νερό. Κατόπιν τοποθετούνται να στεγνώσουν σε πυριαντήριο στους 400° C για μια ώρα εκτός φυσικά από τα ογκομετρικά όργανα και όσα δεν αντέχουν αυτή τη θερμοκρασία.
- Καλό είναι ανάμεσα στα δείγματα να ξεπλένονται όλα τα σκεύη όπως οι σύριγγες ώστε να αποφευχθεί η επιμόλυνση ενός δείγματος από το άλλο.
- Είναι επίσης απαραίτητο σε καθημερινή βάση να ελέγχεται η καθαρότητα όλων των σκευών και των αντιδραστηρίων υπό τις συνθήκες εργασίας με την ανάλυση εργαστηριακών λευκών δειγμάτων.
- Καθώς η τοξικότητα και η πρόκληση καρκινογένεσης δεν έχει αποσαφηνιστεί ακριβώς για όλα τα HAAs και για τον διαλύτη MTBE, επιβάλλεται ο χειρισμός τους σαν δυνητικά επικίνδυνες για την υγεία. Οι εργασίες όλες γίνονται σε απαγωγό φορώντας πλαστικά γάντια.

6.4 Μεθοδολογία αναλυτικής μεθόδου προσδιορισμού

Για τον προσδιορισμό των αλογονοξικών οξέων σε δείγματα πόσιμου ύδατος επιλέχθηκε η μέθοδος 552.2 της Αμερικάνικης Υπηρεσίας Περιβάλλοντος (US EPA 552.2) με μικρές παραλλαγές κατά την προσαρμογή της στο εργαστήριο. Η μέθοδος βασίζεται στην εστεροποίησή τους με όξινο διάλυμα μεθανόλης και κατόπιν στον προσδιορισμό των σχηματιζόμενων μεθυλεστέρων τους με αέρια χρωματογραφία τριχοειδούς στήλης με ανιχνευτή δέσμευσης ηλεκτρονίων (GC-ECD). Η όλη διαδικασία γίνεται στα στάδια που περιγράφονται παρακάτω:

Εκχύλιση Υγρού-Υγρού

1. 20 ml δείγματος τοποθετούνται σε δοκιμαστικό σωλήνα με βιδωτό πώμα. Το διάλυμα οξινίζεται με προσθήκη 2 ml π. H_2SO_4 με $\text{pH} < 0.5$ και ανακίνηση για 2 min.
2. Προσθήκη 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ για τον κυανό χρωματισμό της υδάτινης στοιβάδας και την ευκολότερη παραλαβή της οργανικής στοιβάδας.
3. Προσθήκη 8 g Na_2SO_4 για αύξηση της ιονικής ισχύος του υδατικού διαλύματος που έχει ως αποτέλεσμα τον καλύτερο διαχωρισμό των φάσεων και την μεγαλύτερη κατανομή των HAAs στον οργανικό διαλύτη. Η ανακίνηση πρέπει να έχει ως αποτέλεσμα την εξαφάνιση οποιουδήποτε ιζήματος. Το διάλυμα πρέπει να είναι διαυγές.
4. Προσθήκη του οργανικού διαλύτη (8 mL MTBE) για την εκχύλιση.
5. Ανάδευση επί 15'. Η ανάδευση πρέπει να είναι αργή και σταθερή, χωρίς δημιουργία φυσαλίδων. Το διάλυμα κατόπιν αφήνεται να ηρεμήσει για 5 min.
6. Παραλαβή 1,5 ml της οργανικής φάσης όπου κατανέμονται τα HAAs.

Εστεροποίηση με CH_3OH σε όξινο περιβάλλον

7. Στο εκχύλισμα προστίθενται 0,5 ml διαλύματος 10% H_2SO_4 σε CH_3OH . Η προσθήκη του μεθανολικού διαλύματος του θειικού οξέος έχει ως αποτέλεσμα την μεθυλίωση των αλογονο-οξικών οξέων και τη μετατροπή τους στους αντίστοιχους μεθυλεστέρες. Η αντίδραση της μεθυλίωσης απαιτεί θέρμανση σε υδατόλουτρο στους 50°C για 2 h. Κατόπιν τα φιαλίδια αφαιρούνται και αφήνονται να ψυχθούν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
8. 2 ml υδατικού διαλύματος Na_2CO_3 προστίθενται στάγδην με σκοπό την εξουδετέρωση της οξύτητας. Τα φιαλίδια ανακινούνται προσεκτικά, ανοίγοντας συνεχώς τα πώματα για εκτόνωση των παραγόμενων αερίων (κατά την αντίδραση εξουδετέρωσης παράγεται διοξείδιο του άνθρακα που πρέπει να απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα αλλιώς υπάρχει κίνδυνος αφρισμού, υπερχειλίσης και εκτίναξης του πώματος. Περιμένουμε να ηρεμήσει εντελώς το διάλυμα και να διαχωριστούν οι δύο φάσεις ώστε να είναι διαυγείς, καθαρές και σαφώς διακριτές .
9. 1ml της οργανικής στοιβάδας μεταφέρεται προσεκτικά σε φιαλίδιο χρωματογραφίας και εισάγεται στον αυτόματο δειγματολήπτη της συσκευής για τη χρωματογραφική έγχυση.

6.5 Εκτίμηση των αποτελεσμάτων και αξιολόγηση της ανιχνευτικής μεθόδου.

Σε κάθε στάδιο μιας μεθόδου προσδιορισμού ελλοχεύει ο κίνδυνος σφαλμάτων, τυχαίων και συστηματικών. Για την έγκαιρη εύρεση και αντιμετώπισή τους παράλληλα με την ανάλυση των δειγμάτων αναλύονται κάθε φορά και:

- Τυφλό δείγμα αντιδραστηρίων (reagent blank). Περιέχει μόνο τους διαλύτες και τα αντιδραστήρια και έχει υποστεί όλη την πειραματική διαδικασία.
- Δείγμα μάρτυρα (control sample). Πρόκειται για ένα δείγμα που δεν περιέχει ούτε ίχνος από την προς εξέταση ουσία. Στην περίπτωση μας χρησιμοποιήθηκε ύδωρ ποιότητας HPLC.
- Φορτισμένα δείγματα (spiked samples). Πρόκειται για δείγματα τεχνητά, που περιέχουν γνωστή ποσότητα των προς ανάλυση ουσιών.

Όσο διαδεδομένη κι αν είναι μια μέθοδος προσδιορισμού είναι απαραίτητος ο συνεχής έλεγχος και η αξιολόγηση της από τον αναλυτή σε καθημερινή βάση. Ο έλεγχος αυτός γίνεται μελετώντας τα εξής στοιχεία:

- Την **ορθότητα (accuracy)** της μεθόδου. Ο έλεγχος αυτός γίνεται με πειράματα ανάκτησης, αναλύοντας φορτισμένα δείγματα και συγκρίνοντας την ποσότητα της ουσίας που ανιχνεύεται με αυτή που είχε προστεθεί. Εκφράζεται ως ποσοστό %, με τα αποδεκτά εύρη ανάκτησης να κυμαίνονται συνήθως από 70 ως 110 %.
- Την **ακρίβεια (precision)** των αποτελεσμάτων. Ο έλεγχος αυτός βασίζεται στην επαναληψιμότητα και την αναπαραγωγιμότητα. Η επαναληψιμότητα (repeatability) είναι η ικανότητα να επιτυγχάνονται παρόμοια αποτελέσματα από τον ίδιο αναλυτή κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Για τον έλεγχο αυτό πρέπει να γίνουν τουλάχιστον 3-5 ίδιες επαναλήψεις των πειραμάτων ανάκτησης. Η επαναληψιμότητα εκτιμάται ως η % σχετική τυπική απόκλιση (RSD). Η αναπαραγωγιμότητα (reproducibility) είναι η ικανότητα να επιτυγχάνονται κατά το δυνατόν παρόμοια αποτελέσματα σε μεγάλο χρονικό διάστημα (1-3 εβδομάδες) ακόμη και από διαφορετικούς αναλυτές ή και διαφορετικά εργαστήρια. Εκφράζεται ως την % σχετική τυπική απόκλιση (RSD) των αποτελεσμάτων.
- Τη **γραμμικότητα του ανιχνευτή**. Όλοι οι ανιχνευτές είναι απαραίτητο να ελέγχονται ως προς το εύρος των συγκεντρώσεων των προσδιοριζόμενων ουσιών στο οποίο η απόκριση τους είναι ανάλογη της πραγματικής συγκέντρωσης των ουσιών στο δείγμα. Για το λόγο αυτό λαμβάνονται τα χρωματογραφήματα γνωστών συγκεντρώσεων των ουσιών και χαράσσεται η καμπύλη αναφοράς του χρωματογραφικού σήματος.
- Το **όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD)**. Είναι η ελάχιστη συγκέντρωση αναλύτη στο δείγμα η οποία μπορεί να ανιχνευθεί ποιοτικά. Το όριο αυτό προσδιορίζεται από την καμπύλη βαθμονόμησης του ανιχνευτή. Δείγματα της

χαμηλότερης συγκέντρωσης της καμπύλης αναλύονται από 5-10 φορές. Ως όριο ανίχνευσης ορίζεται το τριπλάσιο των τυπικών αποκλίσεων των μετρήσεων αυτών. Πρακτικά, μπορούμε να θεωρήσουμε ως όριο ανίχνευσης την ποσότητα του συστατικού που μας δίνει σήμα τριπλάσιο από το θόρυβο του χρωματογραφικού σήματος. Σημειωτέον ότι εάν ο ανιχνευτής δεν έχει απόκριση για κάποια ουσία στο δείγμα αυτό δεν σημαίνει και ότι δεν υπάρχει. Έτσι, δεν χρησιμοποιείται ποτέ ο όρος «μηδενική συγκέντρωση» αλλά «μη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση» της ουσίας στο δείγμα.

- Το όριο **ποσοστικοποίησης** (Limit of Quantization, **LOQ**). Είναι η ελάχιστη συγκέντρωση αναλύτη στο δείγμα που απαιτείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό του. Προσδιορίζεται και αυτό από την καμπύλη βαθμονόμησης του ανιχνευτή ως το δεκαπλάσιο των ανωτέρω τυπικών αποκλίσεων. Πρακτικά, θεωρούμε ως όριο ποσοστικοποίησης την ποσότητα του συστατικού που μας δίνει σήμα δεκαπλάσιο από το θόρυβο του χρωματογραφικού σήματος.

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7.1 Ποιοτικός διαχωρισμός εστέρων αλογονοξικών οξέων με αέρια χρωματογραφία.

Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός των εστέρων των αλογονοξικών οξέων με το σύστημα GC-ECD ήταν ικανοποιητικός και απουσίαζαν χρωματογραφικές παρεμποδίσεις που θα εμπόδιζαν την ποσοτικοποίηση των κορυφών.

Η ταυτοποίηση των εστέρων των HAA₅ στα χρωματογραφήματα του συστήματος GC-ECD πραγματοποιήθηκε με βάση το χρόνο κατακράτησής τους. Οι χρόνοι κατακράτησης των εστέρων στις εφαρμοζόμενες χρωματογραφικές συνθήκες παρουσιάζονται στους Πίνακες 3 και 4.

Πίνακας 3: Ακρίβεια των χρόνων ανάσχεσης των αλογονο-οξικών εστέρων υπό συνθήκες επαναληψιμότητας.

Ένωση	Χρόνος ανάσχεσης (Μέση τιμή) (sec) n=5	Τυπική απόκλιση (SD)	Σχετική τυπική απόκλιση (RSD%)
MCAA	5,14	0,004	0,09
MBAA	10,48	0,005	0,05
DCAA	11,39	0,003	0,03
TCAA	17,57	0,003	0,02
DBAA	23,05	0,001	0,01

Πίνακας 4: Ακρίβεια των χρόνων ανάσχεσης των αλογονο-οξικών εστέρων υπό συνθήκες αναπαραγωγιμότητας.

Ένωση	Χρόνος ανάσχεσης (Μέση τιμή)(sec) n=10	Τυπική απόκλιση (SD)	Σχετική τυπική απόκλιση (RSD%)
MCAA	5,15	0,012	0,24
MBAA	10,48	0,014	0,13
DCAA	11,40	0,012	0,11
TCAA	17,58	0,008	0,05
DBAA	23,05	0,005	0,02

Η μελέτη της επαναληψιμότητας των χρόνων ανάσχεσης κατά τη διάρκεια μιας ημέρας και της αναπαραγωγιμότητας σε χρονικό διάστημα πέντε ημερών πραγματοποιήθηκε με τη λήψη των χρωματογραφήματων των εστέρων που προέκυψαν από εστεροποίηση

πρότυπων διαλυμάτων των αλογονο-οξικών οξέων για εύρος συγκεντρώσεων από 1 έως 100 ng/mL.

Από τα αποτελέσματα που δίνονται στους Πίνακες 3 και 4 προκύπτει ότι η πιστότητα του χρόνου ανάσχεσης τόσο σε συνθήκες επαναληψιμότητας (κατά τη διάρκεια της ίδιας ημέρα, με της ίδιες πειραματικές συνθήκες και από τον ίδιο αναλυτή) όσο και σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας (υπό της ίδιες συνθήκες, από τον ίδιο αναλυτή σε διάστημα πέντε ημερών) είναι ικανοποιητική και για τις πέντε ενώσεις. Για τον προσδιορισμό των κορυφών των ενώσεων στα ληφθέντα χρωματογραφήματα ετέθη ως αποδεκτό παράθυρο χρόνου η περιοχή «αριθμητική μέση τιμή χρόνου ανάσχεσης ± τυπική απόκλιση αυτού» Η διακύμανση των τιμών ανάσχεσης ελεγχόταν καθημερινά και σε περίπτωση τιμών εκτός ορίων ακολουθούσε διερεύνηση τυχόν αναλυτικών προβλημάτων.

7.2 Ποσοτικός προσδιορισμός-Βαθμονόμηση χρωματογραφικού σήματος

Για τη βαθμονόμηση του αεριοχρωματογραφικού συστήματος ακολουθήθηκε η τεχνική των εξωτερικών προτύπων και κατασκευάστηκαν, με τη χρήση πρότυπων διαλυμάτων, καμπύλες βαθμονόμησης της μορφής:

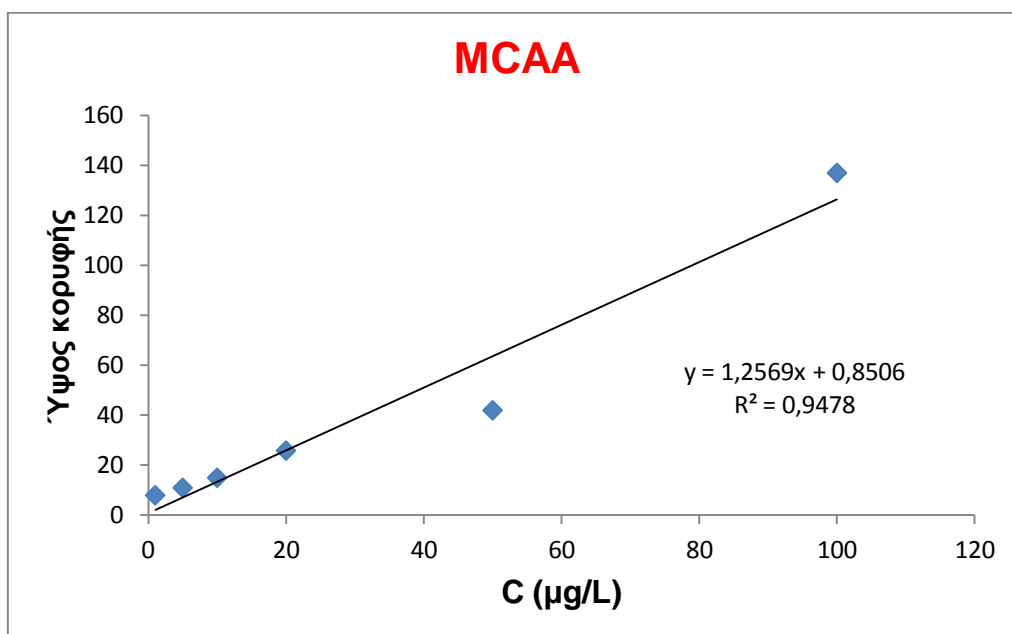
$$y = aC + b$$

Όπου y: το ύψος της εκάστοτε κορυφής, a: η κλίση της ευθείας, C: η συγκέντρωση σε $\mu\text{g/L}$ και b: η τεταγμένη επί την αρχή.

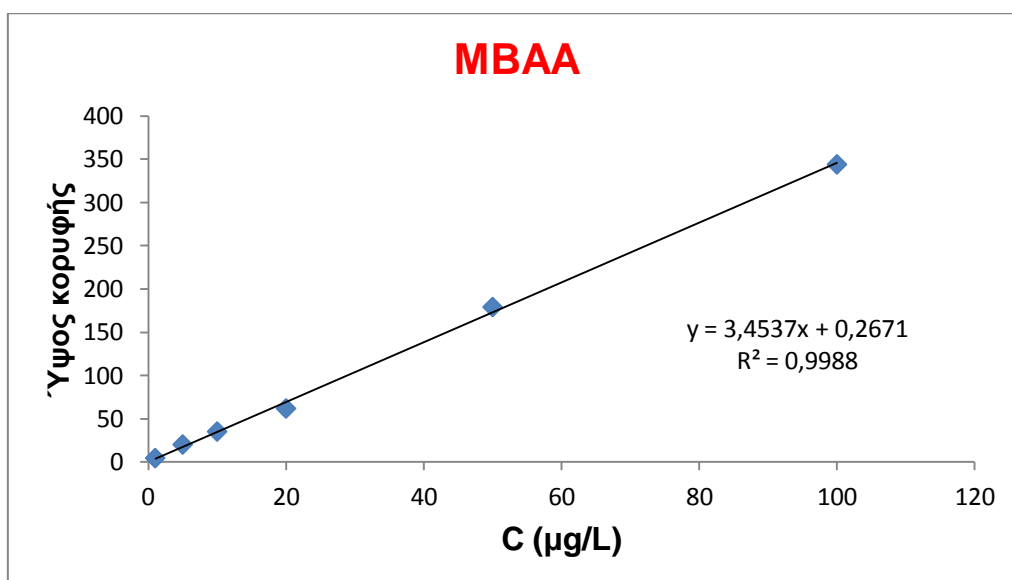
Επειδή για κάποια από τα HAAs η μεθυλίωση δεν είναι 100% πλήρης είναι προτιμότερο για την κατασκευή της εξίσωσης βαθμονόμησης στην ανάλυση άγνωστων δειγμάτων να χρησιμοποιούνται τα λεγόμενα «procedural standards». Αυτό σημαίνει ότι είναι καλύτερο να χρησιμοποιηθούν πρότυπα διαλύματα οξέων σε νερό αναλυτικώς καθαρό στα οποία να εφαρμόζεται εξ' αρχής όλη η αναλυτική διαδικασία. Έτσι αναπληρώνεται η λιγότερο από 100 % μετατροπή των οξέων στους αντίστοιχους εστέρες τους. Οι αποδόσεις της αντίδρασης μεθυλίωσης έχει βρεθεί να επηρεάζουν σημαντικά την ακρίβεια και την ορθότητα της μεθόδου, ειδικά σε χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων των HAAs. (45, 8)

Έτσι, για την καμπύλη βαθμονόμησης κάθε ένωσης χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα των οξέων συγκέντρωσης 1, 5, 10, 20, 50, 100 ng/ml που εστεροποιήθηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία που έχει περιγραφεί, διαχωρίστηκαν με αέρια χρωματογραφία και καταγράφηκαν οι κορυφές των αντίστοιχων εστέρων.

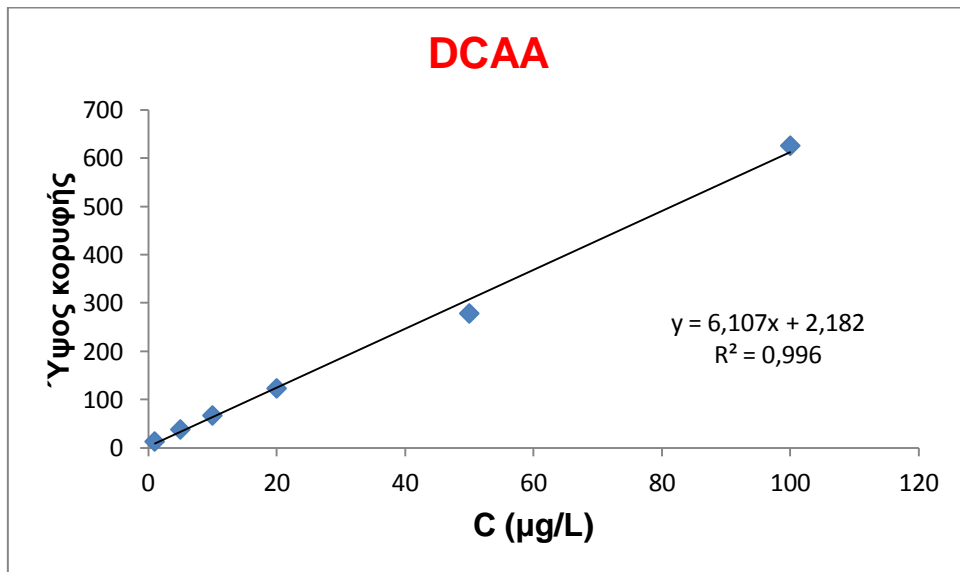
Από τις εξισώσεις των καμπύλων βαθμονόμησης προσδιορίστηκαν η κλίση και η τεταγμένη επί την αρχή και ελέγχθηκαν η επαναληψιμότητα και η αναπαραγωγιμότητα των αποτελεσμάτων. Οι καμπύλες βαθμονόμησης του MCAA, του MBAA, του DCAA, του TCAA και του DBAA δίνονται στα σχήματα 1-5:



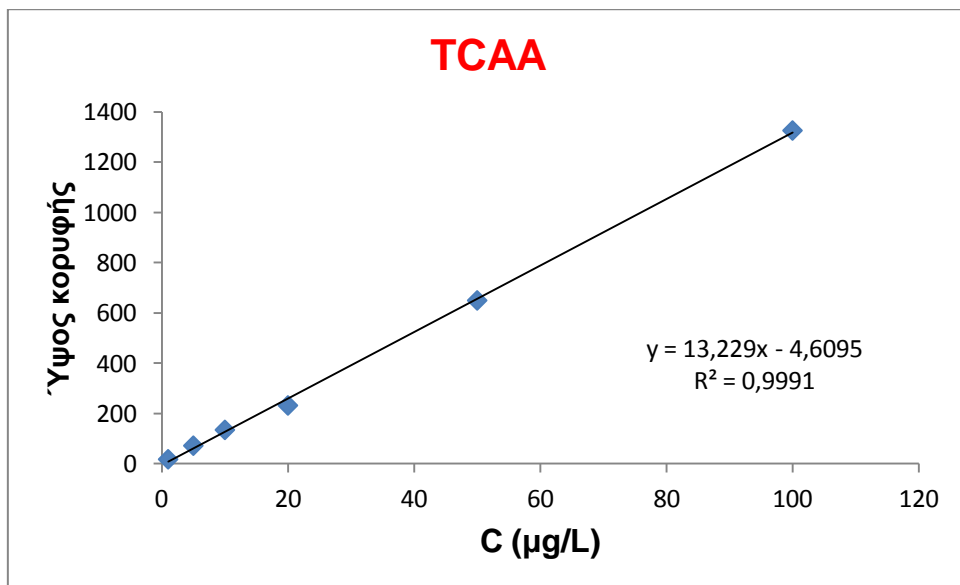
Σχήμα 1: Καμπύλη βαθμονόμησης του μονοχλωρο-οξικού οξέως (MCAA).



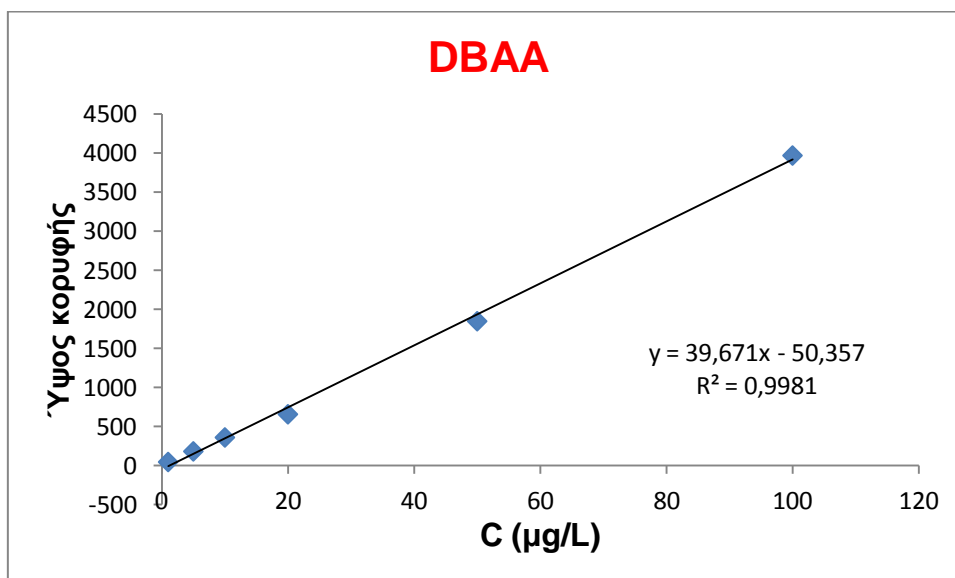
Σχήμα 2: Καμπύλη βαθμονόμησης του μονοβρωμο-οξικού οξέως (MBAA).



Σχήμα 3: Καμπύλη βαθμονόμησης του διχλωρο-οξικού οξέως (DCAA).



Σχήμα 4: Καμπύλη βαθμονόμησης του τριχλωρο-οξικού οξέως (TCAA).



Σχήμα 5: Καμπύλη βαθμονόμησης του διβρωμο-οξικού οξέως (DBAA).

Πίνακας 5: Εξισώσεις βαθμονόμησης αλογονοξικών οξέων όπου h το ύψος της κορυφής του χρωματογραφήματος του αντίστοιχου εστέρα και C η συγκέντρωση του οξέος σε υδατικό διάλυμα.

Ένωση	Εξισώσεις βαθμονόμησης Αλογονοξικών οξέων	Συντελεστής συσχέτισης r
MCAA	$h = 1,256C + 0,85$	0,973
MBAA	$h = 3,453C + 0,267$	0,999
DCAA	$h = 6,107C + 2,182$	0,998
TCAA	$h = 13,22C - 4,609$	0,999
DBAA	$h = 39,67C - 50,35$	0,999

Από την κλίση των καμπυλών προκύπτει ότι το MCAA παρουσιάζει τη μικρότερη ευαισθησία, γεγονός που έρχεται σε συμφωνία και με άλλες εργασίες οι οποίες αναφέρουν προβλήματα στον προσδιορισμό του, όπως οι Malliarou et al. (26), Kou et al. (21), Sarzanini et al., (40). Τη μεγαλύτερη ευαισθησία εμφανίζουν τα DCAA, TCAA και DBAA, όπως είναι αναμενόμενο λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητάς τους σε αλογόνα.

7.3 Αξιολόγηση της μεθόδου

α) Υπολογισμός ορίων ανίχνευσης των αλογονοξικών εστέρων

Ο προσδιορισμός των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου για τα ΗΑΑ₅ πραγματοποιήθηκε με βάση την απόκλιση (για n=10) που εμφάνισε το χρωματογραφικό σήμα στην χαμηλότερη συγκέντρωση της καμπύλης βαθμονόμησης (1,0 µg/L). Υπολογίστηκε η τυπική απόκλιση των υψών των κορυφών του χρωματογραφήματος για κάθε ΗΑΑ και ως όριο ανίχνευσης (LOD) ορίστηκε το τριπλάσιο των αντίστοιχων τυπικών αποκλίσεων ενώ ως όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) ορίστηκε το δεκαπλάσιο αυτών. Τα αποτελέσματα ελέγχθηκαν με έγχυση στο χρωματογραφικό σύστημα μικτών διαλυμάτων στα επίπεδα των ορίων ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των οξέων της μελέτης και διαπιστώθηκε ότι οι αντίστοιχες κορυφές διακρίνονται σαφώς από το θόρυβο του χρωματογραφήματος.

Πίνακας 6: Όριο ανίχνευσης (LOD) και όριο ποσοτικοποίησης (LOQ) της μεθόδου για τα πέντε αλογονοξικά οξέα.

Ένωση	LOD(µg/L)	LOQ (µg/L)
MCAA	0,84	2,8
MBAA	0,34	1,2
DCAA	0,30	0,98
TCAA	0,60	1,9
DBAA	1,04	3,2

β) Ακρίβεια της μεθόδου

Η ακρίβεια της μεθόδου ελέγχθηκε με πειράματα επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας. Για την επαναληψιμότητα ελήφθησαν, κατά τη διάρκεια μιας ημέρας, χρωματογραφήματα από ένα πλήθος πέντε πρότυπων υδατικών διαλυμάτων που περιείχαν μίγμα των HAA₅ συγκέντρωσης 10 µg/L το κάθε ένα. Κατόπιν υπολογίστηκαν η τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση (RSD %) των υψών των κορυφών. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7: Σχετικές τυπικές αποκλίσεις της χρωματογραφικής απόκρισης για κάθε αλογονοξικό οξύ σε συνθήκες επαναληψιμότητας.

n=5	RSD % (σε μια ημέρα)				
Συγκέντρωση (µg/L)	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA
10	3,71	1,64	3,14	9,54	7,4

Για τον έλεγχο της αναπαραγωγιμότητας παρόμοιες μετρήσεις λαμβάνονταν καθ' όλη τη διάρκεια μιας εβδομάδας και υπολογίστηκε η σχετική τυπική απόκλιση (RSD %) των υψών των κορυφών που αντιστοιχούσαν στους εστέρες των HAA₅. Η παραγωγή έγινε σε πρότυπα διαλύματα των οξέων για εύρος συγκεντρώσεων από 1-100µg/L. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Σχετικές τυπικές αποκλίσεις για κάθε αλογονοξικό οξύ σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας.

n=10	RSD % (σε μια εβδομάδα)				
Συγκέντρωση (µg/L)	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA
1	7,40	5,50	5,10	4,46	4,04
5	5,97	1,22	7,11	3,49	4,34
10	3,94	4,86	3,97	9,89	12,64
50	5,27	2,48	4,13	10,42	13,14
100	2,02	1,52	1,72	9,84	3,43

Παρατηρούμε ότι οι τιμές των σχετικών τυπικών αποκλίσεων είναι για το MCAA $\leq 7,5$ %, για το MBAA $\leq 5,5$ %, για το DCAA $\leq 7,11$ %, για το TCAA $\leq 10,42$ % και για το DBAA $\leq 13,14$ % τόσο σε συνθήκες επαναληψιμότητας όσο και σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η μέθοδος παρουσιάζει ικανοποιητική ακρίβεια.

7.4 Επίπεδα αλογονοξικών οξέων σε δείγματα νερού του δικτύου ύδρευσης της πόλης του Βόλου.

Επίπεδα αλογονο-οξικών οξέων

Στα Σχήματα 6 και 7 και στους πίνακες 11 και 12 παρουσιάζονται τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των αλογονο-οξικών οξέων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα νερού από διαφορετικές θέσεις δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της περιοχής του Βόλου για τους μήνες Μάιο και Ιούνιο, αντίστοιχα.

Οι συγκεντρώσεις των πέντε αλογονο-οξικών οξέων την περίοδο του Μαΐου 2008 (Σχήμα 6, Πίνακας 11) κυμάνθηκαν από 16,3 έως 39,2 $\mu\text{g/L}$ με μέση τιμή 39,2 $\mu\text{g/L}$. Παρατηρούμε ότι επικρατούν τα πολυαλογονωμένα παράγωγα με πρώτο το TCAA ακολουθούμενο από το DBAA. Οι συγκεντρώσεις του MCAA είναι πολύ χαμηλές εκτός από την περίπτωση ενός δείγματος στο οποίο η εικόνα αντιστρέφεται με το MCAA να κυριαρχεί και το TCAA να βρίσκεται πολύ χαμηλά, εκτός ορίου ποσοτικοποίησης. Τα επίπεδα των HAA₅ που παρατηρήθηκαν είναι σαφώς χαμηλότερα από την τιμή των 60 $\mu\text{g/L}$, που έχει θεσπιστεί ως όριο για το πόσιμο νερό από την USEPA.

Τον Ιούνιο (Σχήμα 7, Πίνακας 12) οι συγκεντρώσεις των αλογονοξικών οξέων παρουσιάζουν αύξηση και από 16,9 έως 56,7 $\mu\text{g/L}$ με μέση τιμή 56,7 $\mu\text{g/L}$. Η συνολική εικόνα είναι ίδια με αυτή του Μαΐου, με επικράτηση των πολυαλογονωμένων παραγώγων και ειδικότερα του TCAA. Τα επίπεδα των HAA₅ είναι για το μήνα Ιούνιο οριακά χαμηλότερα από το όριο των 60 $\mu\text{g/L}$. Σημειώνεται ωστόσο ότι το όριο που έχει θεσπίσει η USEPA αναφέρεται σε ετήσιες μέσες τιμές συγκεντρώσεων (με τουλάχιστον τριμήνες δειγματοληψίες) και όχι σε μεμονωμένες μετρήσεις στις οποίες μπορεί να παρατηρηθούν μεγάλες διακυμάνσεις εξαιτίας τις ευμετάβλητης φύσης των συνθηκών που διέπουν τα συστήματα ύδρευσης.

Η αύξηση των συγκεντρώσεων των HAAs κατά τους καλοκαιρινούς και φθινοπωρινούς μήνες είναι ένα φαινόμενο που έχει παρατηρηθεί από το σύνολο των ερευνητών και αναφέρεται σε πάρα πολλές εργασίες (19, 26, 55, 1). Το φαινόμενο είναι πολυπαραγοντικό. Οφείλεται κατά κύριο λόγο στην αύξηση της θερμοκρασίας που επιταχύνει τις αντιδράσεις σχηματισμού των HAAs αλλά και στην έντονη εισροή φυσικής οργανικής ύλης (NOM) στους υδάτινους αποδέκτες λόγω της φυλλοροής του καλοκαιριού και του φθινοπώρου και των βροχοπτώσεων του φθινοπώρου. Το καλοκαίρι, εξαιτίας του συνδυασμού της αυξημένης ζήτησης, της υψηλής θερμοκρασίας και της μεγαλύτερης ποσότητας NOM, τα συστήματα ύδρευσης των πόλεων αναγκάζονται να αυξήσουν αρκετά και τη δόση της χλωρίωσης για τη διατήρηση επαρκούς ποσότητας υπολειμματικού χλωρίου ακόμη και στα ακραία σημεία του δικτύου.

Εκατοστιαία κατανομή αλογονο-οξικών οξέων

Στον Πίνακα 9 και στο Σχήμα 8 παρουσιάζεται αναλυτικά η εκατοστιαία κατανομή των επιμέρους οξέων στο σύνολο των ΗΑΑ₅ που προσδιορίστηκαν στα δείγματα νερού από διαφορετικές θέσεις δειγματοληψίας του δικτύου ύδρευσης της περιοχής του Βόλου για το μήνα Μάιο. Παρατηρούμε ότι το ΤCAA κυριαρχεί με ποσοστό 53,5 % ενώ έπονται το DBAA με 21,1 %, το MCAA με 10,6%, το DCAA με 8,04% και τέλος το MBAA με ποσοστό 6,8%. Συνολικά τα χλωριωμένα παράγωγα αποτελούν το 72,1 % των ΗΑΑ₅ ενώ τα βρωμιωμένα το 27,9 % .

Το μήνα Ιούνιο (Πίνακας 10, Σχήμα 9) η εκατοστιαία κατανομή διαφοροποιείται λίγο. Το ΤCAA κυριαρχεί με ποσοστό 46,4 % και έπεται το DBAA με 24,1 %, αλλά μετά ακολουθεί το MBAA με ποσοστό 13,6%, το MCAA με 11,8% και τέλος το DCAA με 4,2 %. Το ποσοστό των βρωμιωμένων παραγώγων καταγράφει αύξηση, με τα χλωριωμένα παράγωγα να αποτελούν το 62,4 % των συνολικών ΗΑΑ₅ ενώ τα βρωμιωμένα το 37,6 %.

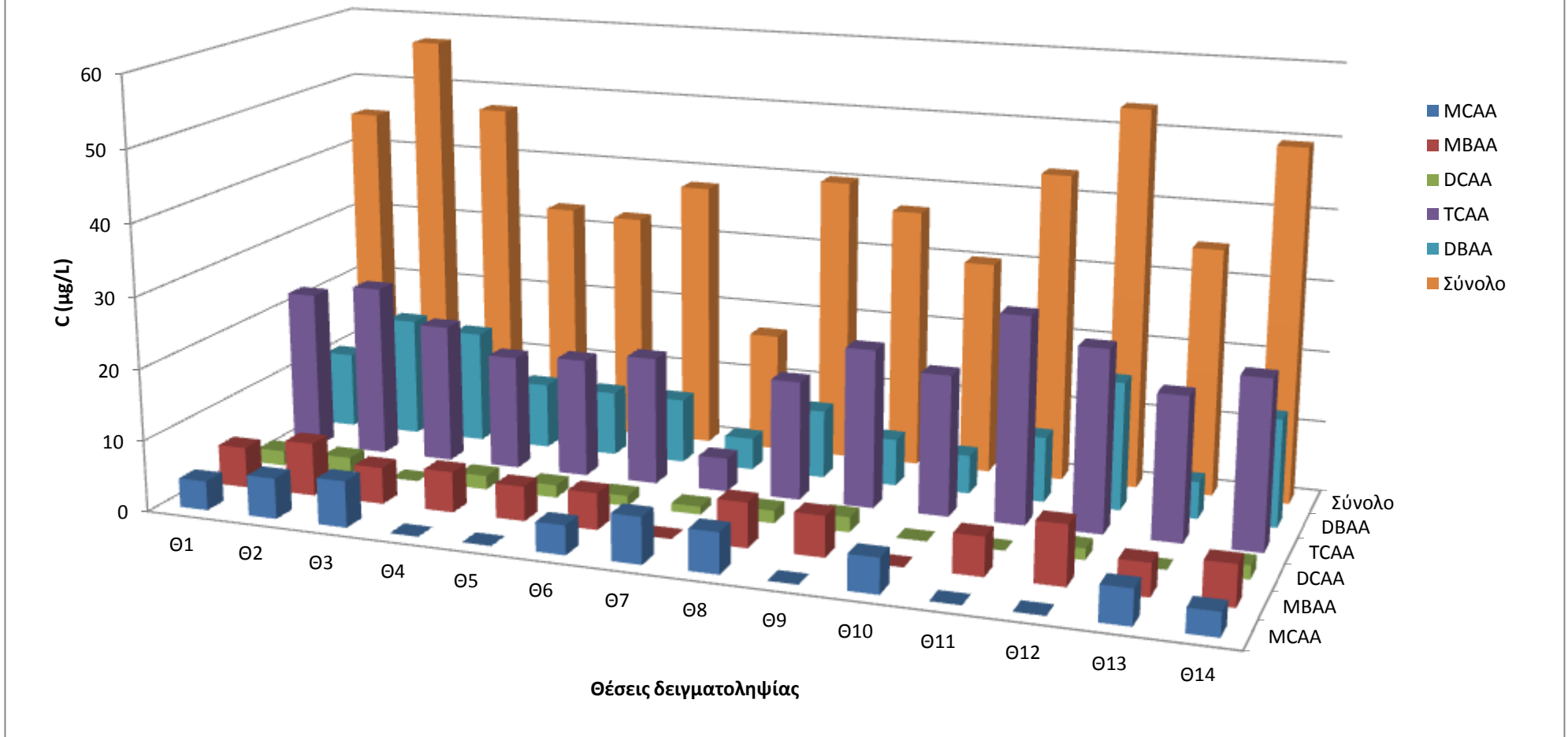
Το ποσοστό των βρωμιωμένων παραγώγων επί του συνόλου των αλογονοξικών οξέων είναι σημαντικό, ιδιαίτερα όπως καταγράφηκε για το μήνα Ιούνιο, και οδηγεί σε υποψίες για την παρουσία βρωμιούχων ιόντων και μάλιστα σε ικανές συγκεντρώσεις (19, 32, 47). Ο υδροφόρος ορίζοντας του Βόλου, εφόσον πρόκειται για παραθαλάσσια πόλη, βρίσκεται εκτεθειμένος στο πρόβλημα της υφαλμύρωσης των υπογείων υδάτων που έχει σαν συνέπεια την αυξημένη παρουσία βρωμιούχων ιόντων στα υπόγεια νερά. Δεδομένης της ιδιαιτερότητας αυτής η παρουσία και η διαχείριση της παρουσίας των βρωμιωμένων οξικών οξέων που παρατηρήθηκε στα νερά χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Τα επίπεδα βρωμιωμένων παραγώγων που καταγράφηκαν στα νερά του δικτύου ύδρευσης του Βόλου για την περίοδο των μετρήσεων συνάδουν με τα αποτελέσματα περιοχών που υδρεύονται από νερά με υψηλή περιεκτικότητα σε βρωμιούχα ιόντα. Συγκεκριμένα, στην Κωνσταντινούπολη τα βρωμιωμένα ΗΑAs αποτελούν το 45% του συνόλου στην περιοχή που υδρεύεται με νερό από τη λίμνη Buyukcekmece , η οποία παρουσιάζει υψηλά επίπεδα βρωμιούχων ιόντων καθόσον υφίσταται εισροή θαλασσινού νερού λόγω του χαμηλού της υψομέτρου (47). Υψηλά επίπεδα βρωμιούχων έχουν ανιχνευτεί στο ανεπεξέργαστο νερό σε παραθαλάσσιες περιοχές της Ελλάδας (π.χ. στο Ηράκλειο και την Αλεξανδρούπολη) και οδηγούν σε αυξημένα ποσοστά βρωμιωμένων παραπροϊόντων χλωρίωσης (CBPs). Συγκεκριμένα σε παραθαλάσσιες περιοχές προσδιορίστηκαν βρωμιούχα σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1 mg/L με μεγαλύτερη τιμή τα 4,02 mg/L στην πόλη του Ηρακλείου (19). Αυτές οι τιμές είναι παραπλήσιες με τιμές περιοχών που χρησιμοποιούν αφαλατωμένο θαλασσινό νερό, όπως το Κουβέιτ. Σύμφωνα με την εργασία των Al-Mudhaf et al. (1) σε αφαλατωμένο νερό η υψηλότερη τιμή βρωμιούχων ήταν 4,75 mg/L και τα ποσοστά των βρωμοπαραγώγων στο δίκτυο ύδρευσης ήταν κατά μέσο όρο 31%. Σε περιοχές της Ευρώπης, όπως η Αγγλία, που δεν αντιμετωπίζουν προβλήματα ξηρασίας και υφαλμύρωσης του υδροφόρου ορίζοντα και δεν παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις βρωμιούχων, τα MBAA και DBAA αποτελούν το 12,5 % των ΗΑΑ₅ (26). Στη Φινλανδία επίσης το ποσοστό των ΤCAA και DCAA υπερβαίνει το 84% των ΗΑΑ₆ (33).



Σχήμα 6: Συγκεντρώσεις των HAA₅ σε δείγματα χλωριωμένου πόσιμου ύδατος από διάφορες θέσεις του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής Βόλου κατά το Μάιο του 2008.

Συγκεντρώσεις HAA₅ -Ιούνιος 2008



Σχήμα 7: Συγκεντρώσεις των HAA₅ σε δείγματα χλωριωμένου πόσιμου ύδατος από διάφορες θέσεις του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής Βόλου κατά τον Ιούνιο του 2008.

Πίνακας 9: Ποσοστιαία (%) επιμέρους κατανομή των αλογονοξικών οξέων κατά το στα δείγματα χλωριωμένου πόσιμου νερού από διάφορες θέσεις του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής του Βόλου κατά το Μάιο του 2008.

Περιοχή	Ποσοστό % επί του συνόλου των ΗΑΑ ₅				
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA
Θ1(4/5)	2,23	5,52	4,86	67,42	19,96
Θ1(26/5)	4,64	5,37	4,58	65,50	19,91
Θ2(4/5)	4,53	6,85	10,35	48,02	30,25
Θ2(26/5)	6,24	5,36	6,59	53,06	28,74
Θ5(4/5)	<LOQ	10,79	18,80	42,16	<28,25
Θ5(26/5)	8,38	8,58	14,02	42,40	26,62
Θ6(4/5)	5,21	8,15	8,93	64,37	13,34
Θ6(26/5)	4,19	9,03	8,92	47,47	30,39
Θ8(4/5)	7,76	8,09	11,29	55,49	17,36
Θ8(26/5)	77,32	<LOQ	7,22	<LOQ	<15,45
Μέση τιμή	10,62	6,75	8,04	53,47	21,11



Σχήμα 8: Ποσοστιαία (%) επιμέρους κατανομή των ΗΑΑ₅ κατά το Μάιο του 2008.

Πίνακας 10: Ποσοστιαία (%) επιμέρους κατανομή των αλογονοξικών οξέων στα δείγματα χλωριωμένου πόσιμου ύδατος από διάφορες θέσεις του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής Βόλου κατά τον Ιούνιο του 2008.

Περιοχή	Ποσοστό % επί του συνόλου των ΗΑΑ ₅				
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA
Θ1	9,06	12,62	4,63	49,72	23,96
Θ3	10,05	13,15	3,99	42,94	29,87
Θ4	13,74	10,87	<LOQ	41,58	<33,81
Θ5	<LOQ	17,26	5,84	48,79	<28,11
Θ6	<LOQ	14,90	5,45	51,55	<28,09
Θ7	10,83	13,56	3,81	47,67	24,12
Θ8	38,48	<LOQ	6,62	28,09	<26,81
Θ9	14,17	15,66	4,41	41,72	24,05
Θ10	<LOQ	15,57	5,72	60,70	<18,01
Θ11	16,25	<LOQ	<LOQ	65,66	<18,09
Θ13	<LOQ	12,46	<LOQ	66,49	<21,04
Θ14	<LOQ	15,59	3,01	47,71	<33,69
Θ15	14,06	13,08	<LOQ	57,92	<14,94
Θ16	6,67	11,52	3,90	47,54	30,37
Μέση τιμή	11,8	13,57	4,19	46,36	24,08



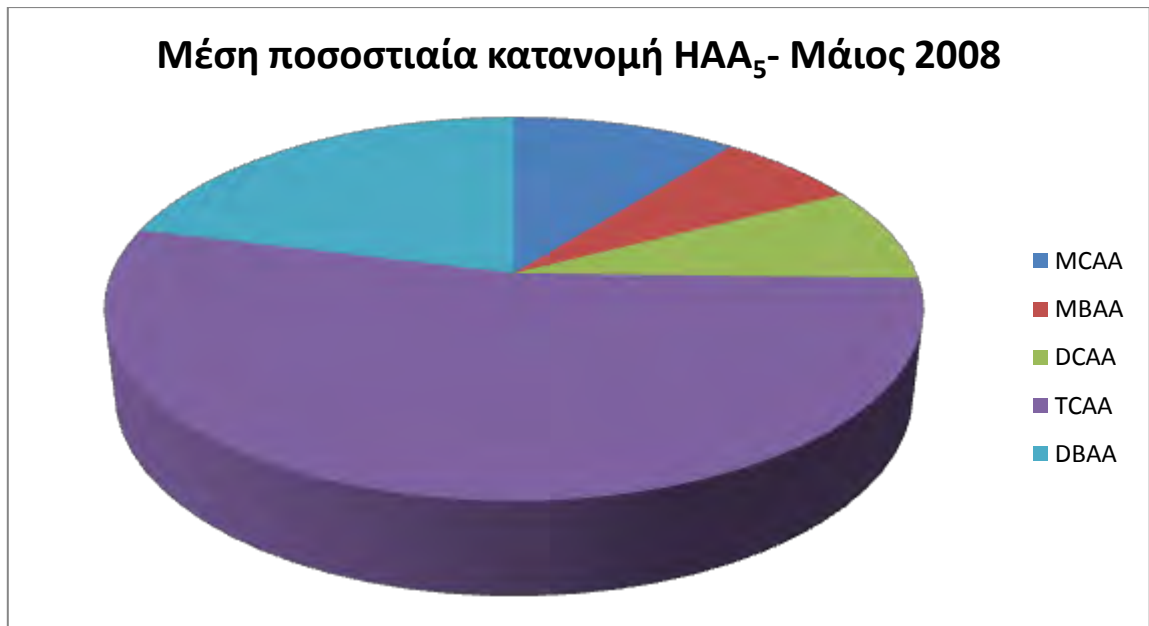
Σχήμα 9: Ποσοστιαία (%) επιμέρους κατανομή των ΗΑΑ₅ κατά τον Ιούνιο του 2008.

Πίνακας 11: Επισκόπηση των συγκεντρώσεων (µg/L) των αλογονοξικών οξέων (μέση τιμή, ελάχιστη και μέγιστη τιμή, μέση εκατοστιαία κατανομή, μέση τιμή με τη χρήση φίλτρου) στο χλωριωμένο πόσιμο νερό του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής Βόλου κατά το Μάιο του 2008.

Περίοδος Μαΐου	C(µg/L)					
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA	Σύνολο
Μέση τιμή	2,57	1,63	1,94	12,94	5,11	24,20
Μέγιστο	13,71	2,10	3,35	25,67	7,80	39,19
Ελάχιστο	0,85	1,07	1,28	7,51	2,17	16,30
Μέση % κατανομή	10,62	6,75	8,04	53,47	21,11	100
Μέση τιμή με φίλτρο	<LOQ	<LOQ	1,1	4,61	<LOQ	<5,71

Πίνακας 12 : Επισκόπηση των συγκεντρώσεων (µg/L) των αλογονοξικών οξέων (μέση τιμή, ελάχιστη και μέγιστη τιμή, μέση εκατοστιαία κατανομή, μέση τιμή με τη χρήση φίλτρου) στο χλωριωμένο πόσιμο νερό του δικτύου ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής Βόλου κατά τον Ιούνιο του 2008.

Περίοδος Ιουνίου	C(µg/L)					
	MCAA	MBAA	DCAA	TCAA	DBAA	Σύνολο
Μέση τιμή	5,07	5,83	1,80	19,94	10,35	43,01
Μέγιστο	6,49	8,32	2,26	28,94	17,98	56,66
Ελάχιστο	3,30	4,56	1,12	4,74	4,52	16,86
Μέση % κατανομή	11,8	13,57	4,19	46,36	24,08	100
Μέση τιμή με φίλτρο	5,69	<LOQ	1,94	5,34	<LOQ	<12,97



Σχήμα 10: Μέση εκατοστιαία κατανομή των ΗΑΑ₅ στο πόσιμο νερό της ευρύτερης περιοχής του Βόλου κατά το Μάιο του 2008.



Σχήμα 11: Μέση εκατοστιαία κατανομή των ΗΑΑ₅ στο πόσιμο νερό της ευρύτερης περιοχής του Βόλου κατά τον Ιούνιο του 2008.

Σχολιασμός ορισμένων μεμονωμένων αποτελεσμάτων

Στο πλαίσιο των μετρήσεων των συγκεντρώσεων των ΗΑAs ελήφθησαν και δείγματα νερού προερχόμενα από βρύσες στο ίδιο κτίριο που διέθεταν συσκευή φιλτραρίσματος του νερού. Αν και οι δειματοληψίες αυτές ήταν λίγες, μεμονωμένες και όχι συστηματικές (καθόσον η χρήση των φίλτρων δεν είναι αρκετά διαδεδομένη) παρατηρήθηκε σε όλες τις περιπτώσεις της μελέτης μας ότι εμφανίστηκε διαφοροποίηση στο συνολικό φορτίο των αλογονο-οξικών οξέων στα δείγματα με και χωρίς φίλτρο. Στα δείγματα νερού που ελήφθησαν με τη χρήση του φίλτρου παρατηρήθηκαν μειωμένες τιμές αφενός σε σχέση με τη μέση τιμή των συνολικών ΗΑAs, της τάξης του 76 % το Μάιο και 70 % τον Ιούνιο, αλλά και σε σχέση με τις τιμές των ΗΑAs των δειγμάτων νερού από το ίδιο κτίριο που ελήφθησαν χωρίς τη μεσολάβηση του φίλτρου.

Τα αποτελέσματα αυτά, αν και χωρίς επαρκή αριθμό δειγμάτων, συμφωνούν με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών που παρατήρησαν μείωση στην περιοχή του Quebec, στον Καναδά, όπου με τη χρήση απλών οικιακών φίλτρων παρατηρήθηκε στις συγκεντρώσεις των συνολικών ΗΑAs μείωση κατά μέσο όρο 72% όταν τα φίλτρα ήταν καινούργια. Για το TCAA συγκεκριμένα η μείωση ήταν 76 % ενώ ήταν χαμηλότερη για το DCAA (68%) (22). Διαφαίνεται ότι και με τα απλά φίλτρα του εμπορίου παρατηρείται μείωση των συγκεντρώσεων των αλογονο-οξικών οξέων και πιθανώς και άλλων οργανικών ρύπων στο νερό, γεγονός που ενθαρρύνει τη στροφή που παρατηρείται παγκοσμίως προς ανακάλυψη καινούργιων και ακόμη πιο αποτελεσματικών μεθόδων φιλτραρίσματος.

7.5 Συσχέτιση συγκεντρώσεων ΗΑΑ₅ με το υπολειμματικό χλώριο και το pH.

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται συνολικά οι τιμές των επιπέδων των αλογονο-οξικών οξέων, του pH και του υπολειμματικού χλωρίου στο πεδίο τη στιγμή της δειγματοληψίας που αφορούν την περίοδο του Ιουνίου.

Πίνακας 13: Αναλυτικά αποτελέσματα των τιμών των ΗΑΑ₅, του υπολειμματικού χλωρίου και του pH κατά τη δειγματοληψία του Ιουνίου 2008.

Περιοχή	MCAA (μg/L)	MBAA (μg/L)	DCAA (μg/L)	TCAA (μg/L)	DBAA (μg/L)	ΗΑΑ ₅ (μg/L)	Υπολ. Cl (mg/L)	pH
Θ1	4,10	5,71	2,10	22,51	10,85	45,27	0,17	7,71
Θ3	5,69	7,45	2,26	24,33	16,92	56,65	0,57	7,83
Θ4	6,49	5,14	<LOQ	19,64	15,96	47,23	0,52	7,49
Θ5	<LOQ	5,71	1,94	16,16	9,31	33,12	0,25	7,66
Θ7	4,10	5,14	1,44	18,05	9,13	37,86	0,43	7,62
Θ8	6,49	<LOQ	1,12	4,74	4,52	16,86	0,17	8,27
Θ9	5,69	6,29	1,77	16,76	9,66	40,18	0,19	7,58
Θ10	<LOQ	5,71	2,10	22,28	6,61	36,71	0,19	7,52
Θ11	4,90	<LOQ	<LOQ	19,79	5,45	30,14	0,15	7,6
Θ12	4,10	9,19	2,43	46,41	16,29	78,42	0,99	7,71
Θ13	<LOQ	5,43	<LOQ	28,94	9,16	43,52	0,23	7,45
Θ14	<LOQ	8,32	1,61	25,46	17,98	53,37	0,48	8,02
Θ15	4,90	4,56	<LOQ	20,17	5,20	34,82	0,2	7,73
Θ16	3,30	5,71	1,94	23,57	15,06	49,58	0,17	7,96

Στα Σχήματα 12-17 παρουσιάζεται η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των επιμέρους και των συνολικών ΗΑΑ₅ με το υπολειμματικό χλώριο που μετρήθηκε επί του πεδίου. Από τους συντελεστές συσχέτισης r που προκύπτουν σε κάθε περίπτωση παρατηρούμε τη θετική ή αρνητική συσχέτιση ανάμεσα στις τιμές του υπολειμματικού χλωρίου και τις συγκεντρώσεις των αλογονο-οξικών οξέων αλλά και τη σημαντικότητα της συσχέτισης. Ισχυρά σημαντική θετική συσχέτιση παρουσιάζει το σύνολο των αλογονοοξικών οξέων ΗΑΑ₅ με συντελεστή συσχέτισης $r = 0,82$. Από τα μεμονωμένα αλογονοοξικά οξέα τη μεγαλύτερη συσχέτιση με το υπολειμματικό χλώριο εμφανίζουν τα TCAA ($r = 0,71$ με $R^2=0,504$), MBAA ($r = 0,62$ με $R^2=0,386$) και DBAA ($r = 0,68$ με $R^2=0,465$), ενώ χαμηλή μη σημαντική συσχέτιση εμφανίζουν τα MCAA ($r = 0,11$ με $R^2=0,012$) και το DCAA ($r = 0,3$ με $R^2=0,093$). Η αύξηση στις συγκεντρώσεις του TCAA με την αύξηση του χλωρίου έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (32).

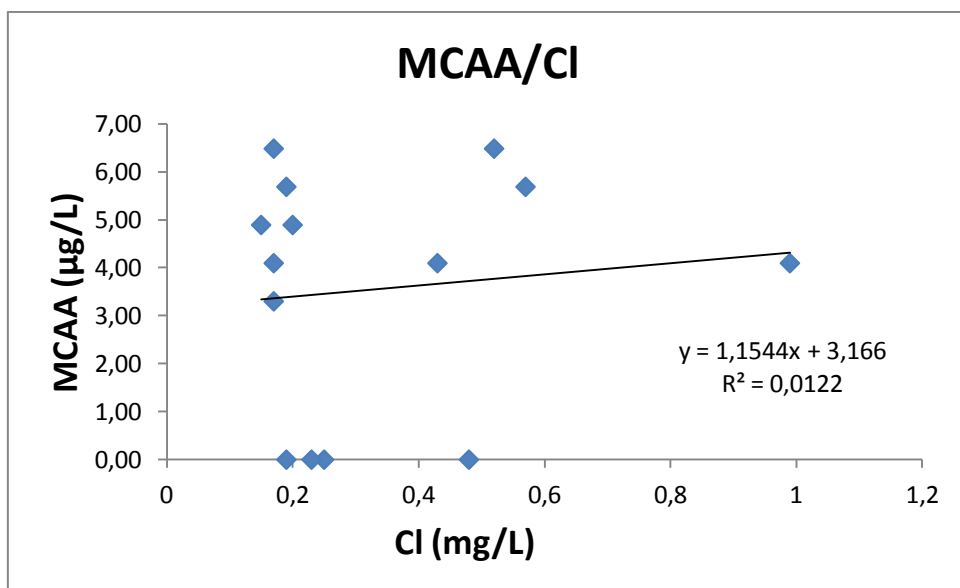
Η εξήγηση στη διαφορετική συμπεριφορά των μονο- και διχλωρο- οξικών οξέων σε σχέση με το τριχλωρο- οξικό οξύ έγκειται στο μηχανισμό που έχει προταθεί για την αντίδραση σχηματισμού των αλογονο-οξικών οξέων, η οποία είναι διαδοχική:



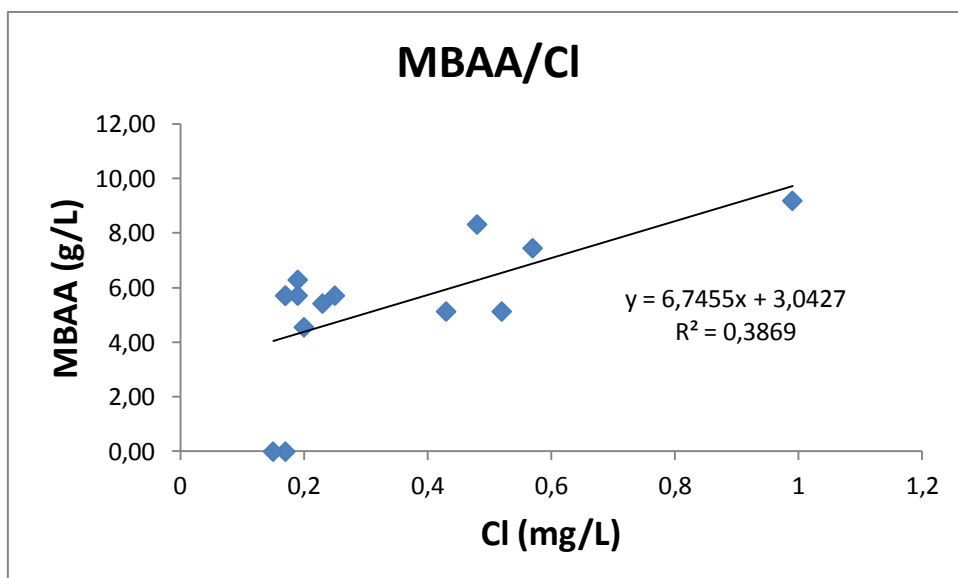
Το ποια παράγωγα θα επικρατήσουν εξαρτάται από την αναλογία Cl/NOM. Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό σε περίπτωση παρουσίας περισσειας χλωρίου σε σχέση με τη φυσική οργανική ύλη (NOM) τα πολυαλογονωμένα παράγωγα θα υπερτερούν των μονοαλογονωμένων, όπως ακριβώς παρατηρήσαμε σε αυτή την εργασία. Έτσι εξηγείται γιατί τα επίπεδα του TCAA εμφανίζονται να είναι υψηλότερα των MCAA και DCAA. Όταν υπάρχει περισσεια χλωρίου και έλλειψη NOM η αντίδραση προχωράει προς τα δεξιά με αποτέλεσμα να μειώνονται οι συγκεντρώσεις των μονο και διχλωρο – οξικών οξέων και να αυξάνεται αυτή του τριχλωρο- οξικού οξέος. Ωστόσο, για να υπάρχει πλήρης εικόνα της κατάστασης θα έπρεπε να διενεργηθούν ταυτόχρονα με τον προσδιορισμό των αλογονο-οξικών και μετρήσεις για τα ποσά του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα δείγματα του πόσιμου νερού του δικτύου τις ίδιες ημέρες.

Η θετική συσχέτιση (Σχήματα 13 και 16) των βρωμιωμένων HAAs με το υπολειμματικό χλώριο ($r = 0,62$ για το MBAA και $r = 0,68$ για το DBAA), αν και φαίνεται αρχικά παράξενη εξηγείται με βάση το μηχανισμό που έχει προταθεί για το σχηματισμό των βρωμο-οξικών οξέων σύμφωνα με τον οποίο το ιόν του Br^- οξειδώνεται πρώτα από το HOCl προς HOBr , το οποίο και είναι ο δραστικός υποκαταστάτης της βρωμίωσης. Όπως έχει προταθεί ο σχηματισμός των βρωμοπαράγωγων δεν εξαρτάται λοιπόν μόνο από τη συγκέντρωση των βρωμιούχων ιόντων που υπάρχουν στα προς χλωρίωση νερά αλλά από την αναλογία HOCl/Br^- (47).

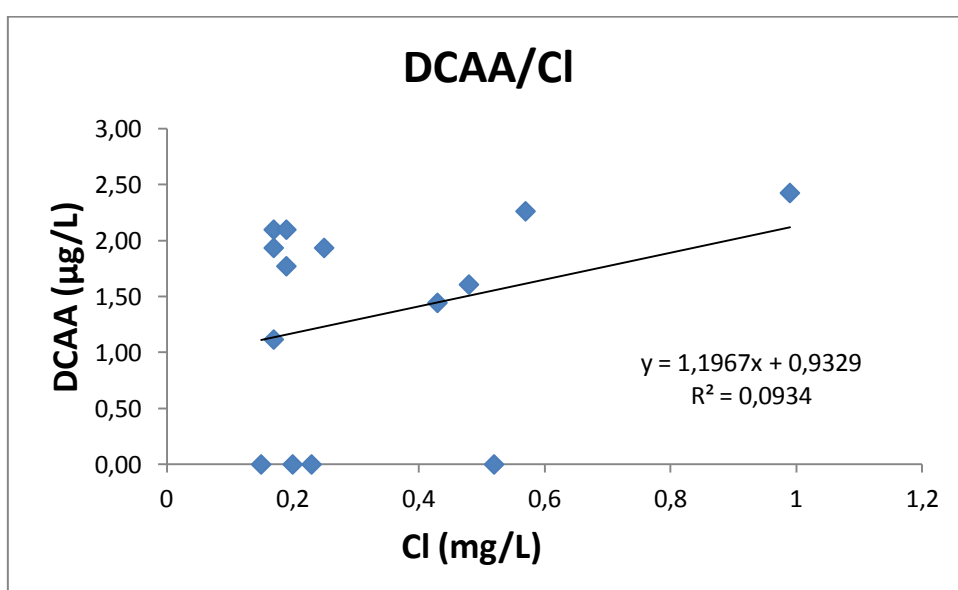
Στο Σχήμα 18 η χαμηλή τιμή του συντελεστή συσχέτισης ($r = 0,05$ με $R^2 = 0,002$) δείχνει ότι οι τιμές του pH του νερού στο δίκτυο της ύδρευσης (μετρημένες επίσης επί του πεδίου) δεν επηρεάζουν σημαντικά τις συγκεντρώσεις των HAAs. Επειδή, όμως η διακύμανση των τιμών του pH ήταν πολύ μικρή δεν μπορούμε να καταλήξουμε σε κάποιο εμπειριστατωμένο συμπέρασμα.



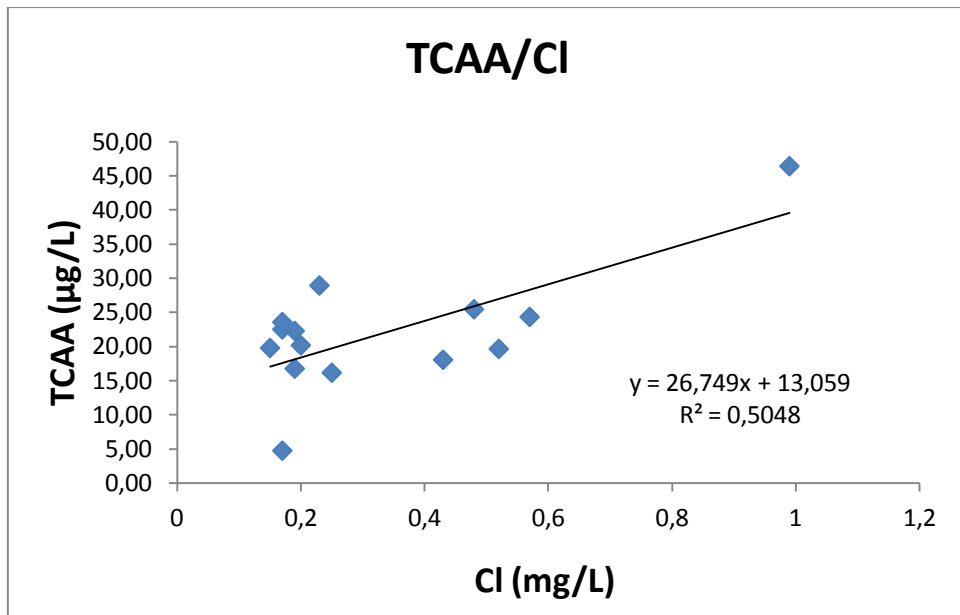
Σχήμα 12: Συσχέτιση της συγκέντρωσης του μονοχλωρο-οξικού οξέος με το υπολειμματικό χλώριο.



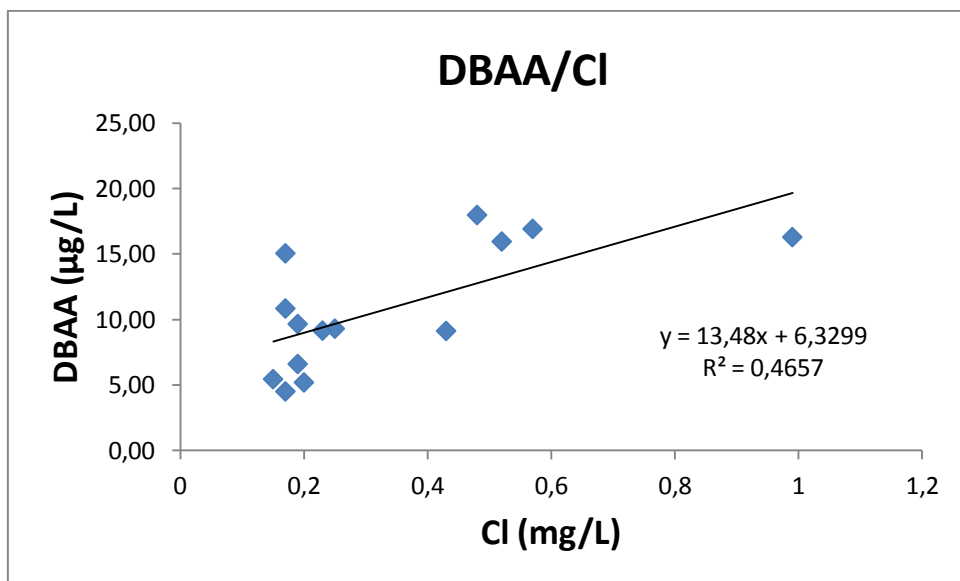
Σχήμα 13: Συσχέτιση της συγκέντρωσης του μονοβρωμο-οξικού οξέως με το υπολειμματικό χλώριο.



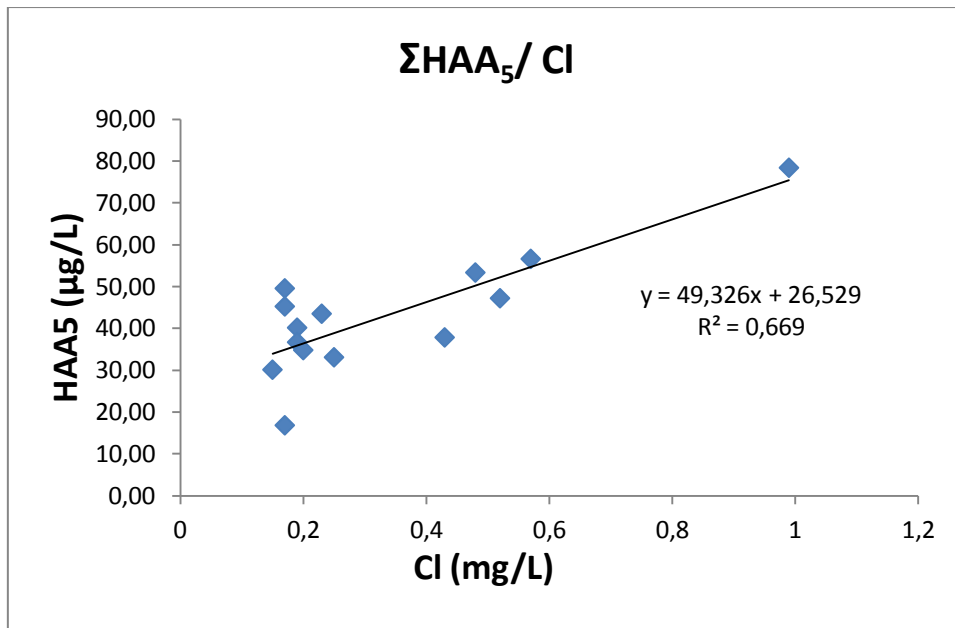
Σχήμα 14: Συσχέτιση της συγκέντρωσης του διχλωρο-οξικού οξέως με το υπολειμματικό χλώριο.



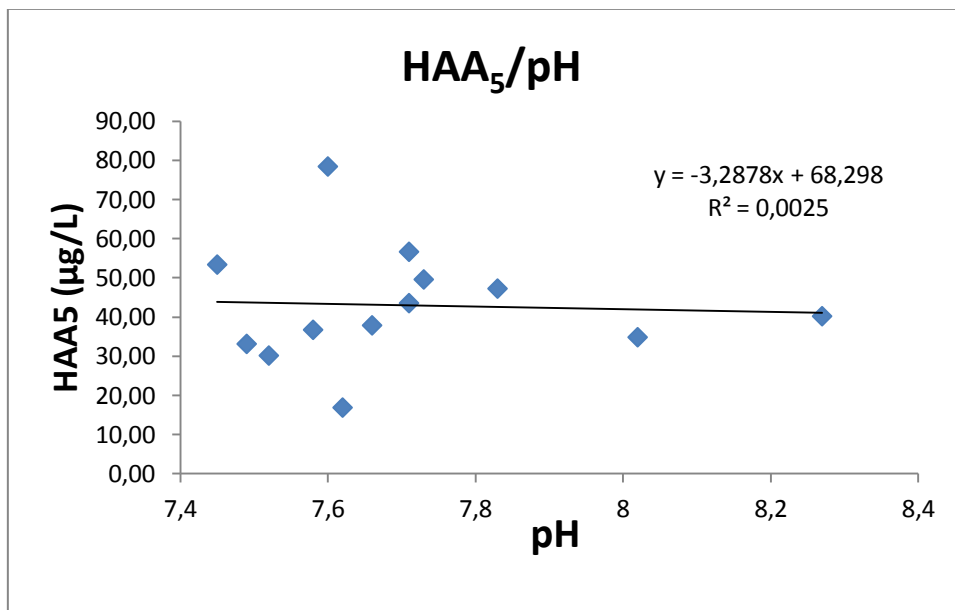
Σχήμα 15: Συσχέτιση της συγκέντρωσης του τριχλωρο-οξικού οξέως με το υπολειμματικό χλώριο.



Σχήμα 16: Συσχέτιση της συγκέντρωσης του διβρωμο-οξικού οξέως με το υπολειμματικό χλώριο.



Σχήμα 17: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των συνολικών ΗΑΑ₅ με το υπολειμματικό χλώριο.



Σχήμα 18: Συσχέτιση της συγκέντρωσης των συνολικών ΗΑΑ₅ με το pH.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η απολύμανση του πόσιμου νερού είναι απολύτως απαραίτητη για τη καταπολέμηση των μικροοργανισμών που είναι υπεύθυνοι για μια πληθώρα υδατογενών ασθενειών. Η πιο συνηθισμένη μέθοδος απολύμανσης του πόσιμου νερού είναι η χλωρίωση του. Πολλά είναι όμως και τα παραπροϊόντα της χλωρίωσης (CBPs), χημικές ενώσεις που προέρχονται από την αντίδραση του χλωρίου με τη φυσική οργανική ύλη (NOM) που υπάρχει σε όλα τα νερά. Κάποια από αυτά τα παραπροϊόντα, όπως και τα αλογονοξικά οξέα, έχουν χαρακτηριστεί ως πιθανόν επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (WHO) έχει θεσπίσει ως όριο τα 50 mg/l για το διχλωρο-οξικό οξύ (DCAA) και τα 100 mg/l για το τριχλωρο-οξικό οξύ (TCAA), ενώ η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος τα 60 µg/L για το σύνολο των πέντε αλογονοξικών οξέων (HAA₅). Η Ευρωπαϊκή Ένωση δεν έχει προχωρήσει ακόμη στη θέσπιση κάποιων ορίων αλλά στις περισσότερες χώρες διενεργούνται έλεγχοι των επιπέδων των HAA₅ ώστε να διαχειριστεί ανάλογα η διαδικασία της επεξεργασίας του προοριζόμενου προς πόση νερού.

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των αλογονοξικών οξέων στο νερό του συστήματος ύδρευσης της πόλης του Βόλου που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο αυτής της εργασίας η αναλυτική μέθοδος που εφαρμόστηκε βασίστηκε στη μέθοδο 552.2 της USEPA με μικρές παραλλαγές προσαρμοσμένη στις συνθήκες του εργαστηρίου. Συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με μεθυλο-τριτοταγή βουτυλαιθέρα (MTBE), εστεροποίηση των οξέων στους αντίστοιχους μεθυλεστέρες τους με όξινο διάλυμα μεθανόλης, απομόνωσή τους με εκχύλιση και χρωματογραφικός προσδιορισμός τους σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή σύλληψης ηλεκτρονίων (GC-ECD). Η μέθοδος που εφαρμόστηκε ελέγχθηκε ως προς τη γραμμικότητα, την επαναληψιμότητα και την αναπαραγωγικότητα της που κρίθηκαν ικανοποιητικές. Τα όρια προσδιορισμού της μεθόδου για τα πέντε αλογονοξικά οξέα κυμάνθηκαν από 0,30 έως 3,2 µg/L και κρίνονται ικανοποιητικά. Η ευαισθησία της μεθόδου ελέγχθηκε από τις κλίσεις των καμπύλων βαθμονόμησης των HAA₅ με το μονοχλωρο-οξικό οξύ (MCAA) να εμφανίζει τη μικρότερη ευαισθησία. Γενικά παρατηρούμε ότι η ευαισθησία βελτιώνεται όσο αυξάνεται η περιεκτικότητα σε αλογόνο και το μοριακό βάρος των HAA₅, φαινόμενο που έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (26). Οφείλεται είτε στις χαμηλότερες αποδόσεις των αντιδράσεων μεθυλίωσης των μονοαλογονομένων παραγώγων, είτε στην απώλειά τους με την εκπομπή CO₂ κατά την εξουδετέρωση της οξύτητας στο τελευταίο στάδιο της ανάλυσης (8), είτε στη χαμηλότερη απόκριση του ανιχνευτή ECD λόγω της χαμηλής περιεκτικότητας της ουσίας σε αλογόνο (53). Σε δεύτερο στάδιο καλό θα ήταν η αξιολόγηση της μεθόδου που εφαρμόστηκε να ολοκληρωθεί με τον έλεγχο και της ορθότητας της είτε με τη χρήση και πρότυπων διαλυμάτων των εστέρων των HAA₅, είτε με τη χρήση εσωτερικών προτύπων.

Οι συγκεντρώσεις των συνολικών αλογονο-οξικών οξέων στο πόσιμο νερό του δικτύου ύδρευσης του Βόλου κατά το μήνα Μάιο παρουσίασαν ελάχιστη τιμή τα 16,3 µg/L και μέγιστη τα 39,2 µg/L, με μέση τιμή τα 24,2 µg/L. Από τα 5 HAA₅ το TCAA επικρατεί με ποσοστό συμμετοχής κατά μέσο όρο 53,5% επί του συνόλου και έπονται κατά φθίνουσα σειρά τα DBAA(21,1%) > MCAA(10,6%) > DCAA(8%) > MBAA(6,8%). Τα χλωριωμένα παράγωγα αποτελούν το 72,1 % των συνολικών HAA₅ ενώ τα βρωμιωμένα το 27,9%. Παρατηρούμε επίσης ότι υπερτερούν σημαντικά τα πολυαλογονωμένα

παράγωγα με ποσοστό 82,6 % έναντι του 17,4 % των μονοαλογονοπαραγώγων. Τα επίπεδα αυτά των HAA₅ είναι σαφώς χαμηλότερα από την τιμή των 60 µg/L, που έχει θεσπιστεί ως όριο για το πόσιμο νερό από την USEPA.

Τον μήνα Ιούνιο οι συγκεντρώσεις των HAA₅ παρουσίασαν αύξηση, με ελάχιστη τιμή 16,86 µg/L και μέγιστη 56,66 µg/L. Η μέση τιμή για τον Ιούνιο ήταν 43,01 µg/L. η εκατοστιαία κατανομή αλλάζει λίγο. Το TCAA και πάλι επικρατεί με ποσοστό κατά μέσο όρο 46,4 % ακολουθούμενο από το DBAA (24,1%) αλλά μετά ακολουθεί το MBAA με ποσοστό 13,6% και τέλος το MCAA (11,8%) και το DCAA με 4,2%. Τα πολυαλογονωμένα παράγωγα υπερτερούν και πάλι σημαντικά με ποσοστό 74,6 % έναντι του 25,4% των μονοαλογονοπαραγώγων. Το ποσοστό των βρωμιωμένων παραγώγων αυξάνεται, με τα χλωριωμένα παράγωγα να αποτελούν το 62,4 % των συνολικών HAA₅ ενώ τα βρωμιωμένα το 37,6 %. Οι τιμές των συνολικών HAA₅ είναι οριακά κάτω από το όριο των 60 µg/L. Εδώ πρέπει να τονίσουμε ότι το όριο των 60 µg/L αναφέρεται σε μέσες ετήσιες τιμές από μετρήσεις ληφθείσες τουλάχιστον ανά τρίμηνο στα σημεία του δικτύου τα οποία έχουν την τάση να εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές. Χρειάζεται εντατικότερη παρακολούθηση με συχνότερες μετρήσεις πριν να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα.

Η αύξηση στη μέση τιμή του συνόλου των αλογονοξικών οξέων ανάμεσα στις μετρήσεις του Μαΐου και του Ιουνίου ήταν της τάξης του 43%, παρόλο που η χρονική απόσταση μεταξύ των δειγματοληψιών ήταν μικρή. Η αύξηση των συγκεντρώσεων των HAA₅ το καλοκαίρι και το φθινόπωρο σε σχέση με το χειμώνα και την άνοιξη έχει παρατηρηθεί παγκοσμίως και έχει αναφερθεί από πολλούς ερευνητές (19, 26, 55). Πολλοί παράγοντες ευθύνονται για αυτό το φαινόμενο, με κυρίαρχο την αύξηση της θερμοκρασίας που επιταχύνει τις αντιδράσεις σχηματισμού των HAA₅. Ακόμη, λόγω της φυλλοροής του καλοκαιριού και του φθινοπώρου και των βροχοπτώσεων του φθινοπώρου, αυτές τις εποχές είναι εντονότερη και η εισροή φυσικής οργανικής ύλης (NOM) στους υδάτινους αποδέκτες. Το καλοκαίρι, εξαιτίας του συνδυασμού της αυξημένης ζήτησης, της υψηλής θερμοκρασίας και της μεγαλύτερης ποσότητας NOM στις πηγές προέλευσης του νερού, τα συστήματα ύδρευσης των πόλεων αναγκάζονται να αυξήσουν αρκετά και τη δόση της χλωρίωσης για τη διατήρηση επαρκούς ποσότητας υπολειμματικού χλωρίου μέχρι τα ακραία σημεία του δικτύου. Επιπροσθέτως, λόγω της λειψυδρίας, το φαινόμενο της εισροής θαλασσινού νερού στα υπόγεια κοιτάσματα νερού είναι εντονότερο με αποτέλεσμα την αύξηση των βρωμιούχων ιόντων και συνακολούθως και των βρωμιωμένων παραγώγων όπως παρατηρήθηκε και στην παρούσα εργασία.

Από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων (αν και αφορούσαν μικρό αριθμό δειγματοληψιών) προέκυψε σημαντική θετική συσχέτιση των HAA₅ με το υπολειμματικό χλώριο, όπως επίσης και για τα άλλα οξέα εκτός των MCAA και DCAA. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί να εξηγηθεί από την αντίδραση που έχει προταθεί για τον μηχανισμό σχηματισμού των αλογονοξικών οξέων:



Το ποια θα είναι τα είδη των αλογονοξικών οξέων που σχηματίζονται εξαρτάται λοιπόν από την αναλογία Cl/NOM. Σύμφωνα με αυτό το μηχανισμό σε περίπτωση παρουσίας περίσσειας χλωρίου σε σχέση με τη φυσική οργανική ύλη (NOM) τα πολυαλογονωμένα παράγωγα θα υπερτερούν των μονοαλογονωμένων, όπως ακριβώς παρατηρήσαμε σε αυτή την εργασία. Έτσι εξηγείται γιατί τα ποσοστά του TCAA είναι κατά πολύ

μεγαλύτερα των MCAA και DCAA όπως επίσης και γιατί δεν παρατηρείται σημαντική συσχέτιση των MCAA και DCAA με τις τιμές του υπολειμματικού χλωρίου. Όταν υπάρχει περίσσεια χλωρίου και έλλειψη NOM η αντίδραση προχωράει προς τα δεξιά με αποτέλεσμα να μειώνονται οι τιμές τους. Ωστόσο, για να μπορούμε να αποφανθούμε κατηγορηματικά, θα έπρεπε να διενεργηθούν ταυτόχρονα μετρήσεις για τα ποσά του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) στα δείγματα του πόσιμου νερού του δικτύου του Βόλου τις ίδιες ημέρες.

Η θετική συσχέτιση των βρωμιωμένων HAAs με το υπολειμματικό χλώριο, ενώ αρχικά φαίνεται παράξενη, εξηγείται βάσει του μηχανισμού που έχει προταθεί για τη δημιουργία τους. Σύμφωνα με αυτόν το ιόν του Br^- οξειδώνεται πρώτα από το HOCl προς HOBr το οποίο και είναι ο δραστικός υποκαταστάτης της βρωμίωσης. Η δημιουργία των βρωμοπαραγώγων δεν εξαρτάται λοιπόν μόνο από την ποσότητα του βρωμιούχων αλλά από την αναλογία HOCl/Br⁻ (47).

Όσον αφορά την παρουσία των βρωμοπαραγώγων μεταξύ των πέντε αλογονο-οξικών οξέων παρατηρούμε ότι τα επίπεδα τους, τόσο ως προς τις συγκεντρώσεις, αλλά και ως ποσοστά συμμετοχής τους επί του συνόλου των HAA₅, συμφωνούν με τα επίπεδα περιοχών που υδρεύονται από νερά με υψηλή περιεκτικότητα σε βρωμιούχα ιόντα. Για παράδειγμα στην Κωνσταντινούπολη τα βρωμιωμένα HAAs αποτελούν το 45% του συνόλου στην περιοχή που υδρεύεται με νερό που παρουσιάζει υψηλά ποσά βρωμιούχων ιόντων γιατί η λίμνη από την οποία προέρχεται υφίσταται εισροή θαλασσινού νερού λόγω του χαμηλού της υψομέτρου. Υψηλά ποσά βρωμιούχων έχουν ανιχνευτεί και σε παραθαλάσσιες περιοχές της Ελλάδας και οδηγούν σε αυξημένα ποσοστά βρωμιωμένων παραπροϊόντων χλωρίωσης (CBPs) (19, 55). Παρόμοιες τιμές έχουν παρατηρηθεί σε περιοχές που χρησιμοποιούν αφαλατωμένο θαλασσινό νερό όπως το Κουβέιτ ενώ σε περιοχές της Ευρώπης όπως η Αγγλία, που δεν αντιμετωπίζουν προβλήματα ξηρασίας και υφαλμύρωσης του υδροφόρου ορίζοντα και δεν παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις βρωμιούχων, τα MBAA και DBAA αποτελούν μόνο το 12,5 % των HAA₅ (26) ενώ στη Φινλανδία το ποσοστό των TCAA και DCAA υπερβαίνει το 84% των HAA₆ (33). Αν και δεν ήταν στο στόχο της εργασίας να μετρηθούν τα βρωμιούχα και ως εκ τούτου δεν υπάρχουν στοιχεία για τα επίπεδά τους στα νερά που προορίζονται για την ύδρευση της πόλης, το ποσοστό των βρωμιωμένων παραγώγων είναι υψηλό, ειδικά τον Ιούνιο, και οδηγεί σε υποψίες ότι η συγκέντρωση των βρωμιούχων ιόντων στο νερό της ύδρευσης του Βόλου είναι αυξημένη ειδικά τους καλοκαιρινούς και τους πρώτους φθινοπωρινούς μήνες. Ο υδροφόρος ορίζοντας του Βόλου, εφόσον πρόκειται για παραθαλάσσια πόλη, βρίσκεται εκτεθειμένος στο πρόβλημα της υφαλμύρωσης των υπογείων υδάτων. Δεδομένων των συνεπειών αυτού του φαινομένου, το θέμα χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

Σημειώνεται ότι από την επεξεργασία των αποτελεσμάτων δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ του pH και των τιμών των HAAs, αλλά η διακύμανση των τιμών του pH ήταν πολύ μικρή οπότε δεν μπορούμε να καταλήξουμε σε κάποιο εμπειριστατικό συμπέρασμα.

Ακόμη πρέπει να επισημανθεί η σημαντική μείωση που παρατηρήθηκε στις τιμές των HAA₅ όταν στη βρύση χρησιμοποιούνταν φίλτρο. Οι μετρήσεις ήταν μεμονωμένες αλλά τα αποτελέσματα χαρακτηριστικά, αφού η παρατηρούμενη μείωση ήταν της τάξης του 70-76 %. Παρόλο που ο αριθμός των δειγμάτων δεν ήταν επαρκής τα αποτελέσματα

συμφωνούν με τα ευρήματα άλλων ερευνητών, όπως για παράδειγμα στην περίπτωση μετρήσεων στην περιοχή του Quebec, στον Καναδά, όπου με τη χρήση απλών οικιακών φίλτρων παρατηρήθηκε στις συγκεντρώσεις των συνολικών HAAs μείωση κατά μέσο όρο 72% όταν τα φίλτρα ήταν καινούργια.(22).

Το πολεοδομικό συγκρότημα του Βόλου υδρεύεται κυρίως από υπόγεια νερά και όχι επιφανειακά, οπότε το νερό θεωρείται υψηλής ποιότητας και δεν υφίσταται άλλη επεξεργασία πλην της χλωρίωσης στη δεξαμενή συγκέντρωσης. Η δόση της χλωρίωσης ρυθμίζεται έτσι ώστε να καλύπτεται η επάρκεια της απολύμανσης του πόσιμου νερού σε όλο το δίκτυο. Οι συγκεντρώσεις των αλογονοξικών οξέων που μετρήθηκαν το δίμηνο της μελέτης, αν και κάτω από το όριο που έχει θεσπίσει η USEPA, ήταν σχετικά υψηλές για δίκτυο ύδρευσης που τροφοδοτείται από υπόγεια νερά, αφού συνήθως σε περιοχές που υδρεύονται από υπόγεια νερά πολλά από τα HAAs βρίσκονται σε πολύ χαμηλές έως και μη ανιχνεύσιμες ποσότητες (55). Αυτή η εργασία βέβαια δεν αποτελεί παρά μια πρώτη και σύντομη προσπάθεια μέτρησης των συγκεντρώσεων των αλογονοξικών οξέων στο σύστημα ύδρευσης της ευρύτερης περιοχής του Βόλου. Για να έχουμε μια ολοκληρωμένη εικόνα απαιτείται ένα ετήσιο πρόγραμμα παρακολούθησης των τιμών των αλογονοξικών οξέων και άλλων παραπροϊόντων απολύμανσης, όπως τα τριαλονομεθάνια (THMs), σε συνδυασμό με ταυτόχρονες μετρήσεις του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και των συγκεντρώσεων των βρωμιούχων (Br⁻) στα προς επεξεργασία νερά. Δεδομένου ότι οι υδροφόροι ορίζοντες υποβαθμίζονται ταχύτατα παγκοσμίως, ο τακτικός έλεγχος και η βελτίωση της ποιότητας του πόσιμου νερού πρέπει να αποτελεί κύριο μέλημα των αρχών μιας περιοχής.

Σε κάθε περίπτωση δεν πρέπει να υποβαθμίζεται ποτέ η επάρκεια της απολύμανσης του πόσιμου νερού που οφείλει να αποτελεί την πρώτη προτεραιότητα. Ο κίνδυνος ασθένειας που οφείλεται στη μη απολύμανση του πόσιμου νερού έχει υπολογιστεί να είναι 1000000 φορές μεγαλύτερος από αυτόν ασθένειας σχετιζόμενης με την κατανάλωση παραπροϊόντων χλωρίωσης. Σύμφωνα με τις οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (51):

“Όπου οι τοπικές συνθήκες επιβάλλουν να γίνει μια επιλογή ανάμεσα σε συμμόρφωση με μικροβιολογικές οδηγίες ή με οδηγίες για τα DBPs προηγείται η συμμόρφωση με τις μικροβιολογικές παραμέτρους ακόμη και αν οι χημικές παράμετροι βρίσκονται σε υψηλότερο επίπεδο επικινδυνότητας. Δεν πρέπει να γίνονται ποτέ συμβιβασμοί στην επαρκή απολύμανση του πόσιμου νερού.”

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

9.1 Ελληνική βιβλιογραφία

- I. Αλεξάνδρου Νικόλαος, “Γενική Οργανική Χημεία, Δομή- Φάσματα- Μηχανισμοί”, Εκδόσεις Ζήτη 1992,
- II. Κουϊμτζής Θεμιστοκλής, “Ενόργανη Χημική Ανάλυση”, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 1985,
- III. Παπαδογιάννης Ι.Ν., “Διαχωριστικές Τεχνικές στην Ενόργανη Χημική Ανάλυση”, Σιμώνη-Χατζηπάντου Ο.Ε., 1992,

9.2. Ξένη Βιβλιογραφία

1. Al-Mudhaf H.F., Abu-Shady A.I., Selim M.I., Alsharifi F.A., “Survey of Haloacetic Acids in Household Drinking Water Produced from Thermal Desalination in Kuwait”, **Open Environmental Sciences** (2009) 3, 66-78.
2. Babi K.G., Koumenides K.M., Nikolaou A.D., Makri C.A., Tzoumerkas F.K., Lekkas T.D., “Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption”, **Desalination** 210 (2007) 215–224.
3. Bakeas E.B., Economou A.G., Siskos P.A., “Determination of Chloroacetates in Atmospheric Particulate Matter”, **Environ. Sci. Technol.** (2003) 37, 2336-2339.
4. Bellar T.A., Lichtenberg J.J., Kroner R.C., “The occurrence of organohalogenes in chlorinated drinking waters”, **J. AWWA**, 66 (1974) 703-706.
5. Cantor K.P., “Drinking water and cancer”, **Cancer Causes and Control**, 1997, 8, pp. 292-308.
6. Charrois J.W., Graham D., Hrudehy S.E., Froese K.L., “Disinfection by-products in small Alberta community drinking-water supplies”, **Journal of Toxicology and Environmental Health Part A**, 67:1797–1803, 2004.
7. Christman R.F., Norwood D.L., Millington D.S., Johnson J.D., “Identity and yields of major halogenated products of aquatic fulvic acid chlorination”, **Environ. Sci. Technol.**, 17 (10), (1983), 625-628.
8. Domino M.M., Pepich B.V., Munch D.J., Fair P.S., “Optimizing the determination of haloacetic acids in drinking waters” **Journal of Chromatography A** 1035 (2004) 9–16
9. Esclapez M.D., Tudela I., Diez-Garcia M.I., Saez V., Rehorek A., Bonete P., Gonzalez-Garcia J., “Towards the complete dechlorination of chloroacetic acids in water by sonoelectrochemical methods: Effect of the anodic material on the degradation of trichloroacetic acid and its by-products”, **Chemical Engineering Journal** 197(2012) 231–241.
10. Federal-Provincial-Territorial Committee on drinking water, Health Canada, “Haloacetic Acids in drinking water”, July 2006.
11. Ghomsheh S.M., Soltanieh M., Mosavi M., “Overview of the separation and removal of haloacetic acids in drinking water”, **Advances in waste management**, ISSN: 1790-5095, ISBN: 978-960-474-190-8, pp 25-31.

12. **Golfinopoulos S., Nikolaou A.**, “*Survey of disinfection by-products in drinking water in Athens, Greece*”, **Desalination** 176 (2005) 13-24.
13. **Goslan E.H., Krasner S.W., Bower M., Rocks S.A., Holmes P., Levy L.S., Parsons S.A.**, “*A comparison of disinfection by-products found in chlorinated and chloraminated drinking waters in Scotland*”, **Water Research** 43(2009) 4698–4706.
14. **Grigorescu A.S., LaPara T. M., Hozalski R.M.**, “*Biodegradation of haloacetic acids and potential applicability to drinking water treatment*”, **Rom. J. Biochem.** 47, 2(2010)165–177.
15. **Guanghai H., Reckhow D.A.**, “*Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants*”, **Water Research**, 41,8 (2007), 1667-1678.
16. **Hashimoto S., Otsuki A.**, “*Simultaneous Determination of Haloacetic Acids in Environmental Waters using Electrospray Ionization Liquid Chromatography Mass Spectrometry*”, **Journal of High Resolution Chromatography** Vol. 21, pp 55-58, January 1998.
17. **Hozalski R.M., Zhang L., Arnold W.A.**, “*Reduction of Haloacetic Acids by Fe^0 : Implications for Treatment and Fate*”, **Environ. Sci. Technol.** 35 (2001) 2258-2263
18. **Hua G., Reckhow D.A.**, “*Comparison of disinfection byproduct formation from chlorine and alternative disinfectants*”, **Water Research** 41 (2007) 1667 – 1678.
19. **Kampioti A., Stephanou E.**, “*The impact of bromide on the formation of neutral and acidic disinfection by-products (DBPs) in Mediterranean chlorinated drinking water*”, **Water Research** 36 (2002) 2596–2606.
20. **Karnik B.S., Davies S.H., Baumann M.J., Masten S.J.**, “*The effects of combined ozonation and filtration on disinfection by-product formation*”, **Water Research** 39 (2005) 2839–2850.
21. **Kou D., Wang X., Mitra S.**, “*Supported liquid membrane microextraction with high-performance liquid chromatography–UV detection for monitoring trace haloacetic acids in water*”, **Journal of Chromatography A** 1055 (2004) 63–69.
22. **Levesque S., Rodriguez M.J., Serodes, Beaulieu C., Proulx F.**, “*Effects of indoor drinking water handling on trihalomethanes and haloacetic acids*”, **Water Research** 40 (2006) 2921-2930.
23. **Li Y., Cao H., Zhang Y.**, “*Electrochemical dechlorination of chloroacetic acids (CAAs) using hemoglobin-loaded carbon nanotube electrode*”, **Chemosphere** 63 (2006) 359–364.
24. **Lifongo L.L., Bowden D.J., Brimblecombe P.**, “*Photodegradation of haloacetic acids in water*”, **Chemosphere** 55 (2004) 467–476.
25. **Lopez-Avila V., Van de Goorb T., Gas B., Coufal P.**, “*Separation of haloacetic acids in water by capillary zone electrophoresis with direct UV detection and contactless conductivity detection*”, **Journal of Chromatography A** 993 (2003) 143–152.
26. **Malliarou E., Collins C., Graham N., Nieuwenhuijsen M.J.**, “*Haloacetic acids in drinking water in the United Kingdom*”, **Water Research** 39 (2005) 2722–2730.
27. **Martin J.W., Mabury S.A., Wong C.S., Noventa F., Solomon K.R., Alae M., Muir D.G.**, “*Airborne haloacetic acids*”, **Environ. Sci. Technol.** (2003), 37, 2889- 2897.

28. **McRae B.M., LaPara T.M., Hozalski R.M.**, “*Biodegradation of haloacetic acids by bacterial enrichment cultures*”, **Chemosphere** 55 (2004) 915–925.
29. **Melnick R.L., Nyska A., Foster P.M., Roycroft J.H., Kissling G.E.**, “*Toxicity and carcinogenicity of the water disinfection byproduct, dibromoacetic acid, in rats and mice*”, **Toxicology** 230 (2007) 126–136.
30. **Nikolaou A.D., Golfinopoulos S.K., Arhonditsis G.B., Kolovoyiannis V., Lekkas T.D.**, “*Modeling the formation of chlorination by-products in river waters of different quality*”, **Chemosphere** 55 (2004) 409–420.
31. **Nikolaou A.D., Golfinopoulos S.K., Lekkas T.D., Arhonditsis G.B.**, “*Factors affecting the formation of organic by-products during water chlorination: a bench scale study*”, **Water, Air, and Soil Pollution** 159: 357–371 (2004).
32. **Nikolaou A.D., Lekkas T.D.**, “*The role of Natural Organic Matter during formation of chlorination by-products: A review*”, **Acta hydrochim. hydrobiol.** 29(2001)2-3, 63–77.
33. **Nissinen T.K., Miettinen I.T., Martikainen P.J., Vartiainen T.**, “*Disinfection by-products in Finnish drinking waters*”, **Chemosphere** 48 (2002) 9–20.
34. **Paull B., Barron L.**, “*Using ion chromatography to monitor haloacetic acids in drinking water: a review of current technologies*”, **Journal of Chromatography A** 1046 (2004) 1–9
35. **Reimann S., Grob K., Frank H.**, “*Chloroacetic Acids in Rainwater*”, **Environ. Sci. Technol.**, (1996) 30, 2340-2344.
36. **Rodriguez M.J., Serodes J.B., Levallois P.**, “*Behavior of trihalomethanes and haloacetic acids in a drinking water distribution system*”, **Water Research** 38 (2004) 4367–4382.
37. **Rook J.J.**, “*Formation of haloforms during chlorination of natural water*”, **Water Treat. Exam.**, 23 (1974) 234-243.
38. **Sarrion M.N., Santos F.J., Galceran M.T.**, “*In Situ Derivatization/Solid-Phase Microextraction for the Determination of Haloacetic Acids in Water*”, **Analytical Chemistry**, (2000) 72, 4865-487.
39. **Sarrion M.N., Santos F.J., Galceran M.T.**, “*Solid-phase microextraction coupled with gas chromatography–ion trap mass spectrometry for the analysis of haloacetic acids in water*”, **Journal of Chromatography A**, 859 (1999) 159–171.
40. **Sarzanini C., Bruzzoniti M.C., Mentasti E.**, “*Preconcentration and separation of haloacetic acids by ion chromatography*”, **Journal of Chromatography A**, 850 (1999) 197–211.
41. **Sentana I., Rodríguez M., Sentana E., M'Birek C., Prats D.**, “*Reduction of disinfection by-products in natural waters using nanofiltration membranes*”, **Desalination**, 250 (2010) 702–706.
42. **Singer P.C., Cowman G.A.**, “*Effect of Bromide ion on haloacetic acid speciation resulting from chlorination and chloramination of aquatic humic substances*”, **Environmental Science and Technology**, (1996) 30, 16-24.
43. **Stevens, A.A., Moore, L.A., Miltner, R.J.**, “*Formation and control of non-trihalomethane disinfection by-products.*”, **J. Am. Water Works Assoc.**, 81, (1989) 54–60.
44. **Tung H., Xie Y. F.**, “*Association between haloacetic acid degradation and heterotrophic bacteria in water distribution systems*”, **Water Research**, 43 (2009) 971–978.
45. **United States Environmental Protection Agency (USEPA)**, “*Determination of haloacetic acids in drinking water by liquid-liquid extraction, derivatization and*

- gas chromatography with electron capture detection*”, National Exposure Research Laboratory, **Office of Research and Development**, Method 552.2.
46. **US Department of the interior, Bureau of reclamation**, “*DBPs fact sheet*”
 47. **Uyak V., Toroz I.**, “*Investigation of bromide ion effects on disinfection by-products formation and speciation in an Istanbul water supply*”, **Journal of Hazardous Materials**, 149 (2007) 445–451.
 48. **Villanueva C.M., Cantor K.P., Grimalt J.O., Malats N., Silverman D., Tardon A., et al.**, “*Bladder cancer and exposure to water disinfection by-products through ingestion, bathing, showering and swimming in pools*”, **Am. J. Epidemiol.**, (2007),165:148-156.
 49. **Wang W., Zhu L.**, “*Effect of zinc on the transformation of haloacetic acids (HAAs) in drinking water*”, **Journal of Hazardous Materials** 174 (2010) 40–46.
 50. **World Health Organization**, “*Disinfectants and disinfection by-products*”, WHO Seminar pack for drinking water quality.
 51. **World Health Organization**, “*Guidelines for Drinking-Water Quality*”, 1993.
 52. **Wu W.W., Benjamin M.M., Korshin G.V.**, “*Effects of thermal treatment on halogenated disinfection by-products in drinking water*”, **Water Research** Vol. 35, No.15 (2001) 3545–3550.
 53. **Xie Y.**, “*Analyzing haloacetic acids using gas chromatography/mass spectrometry*”, **Water Research** Vol. 35, No. 6 (2001) 1599–1602.
 54. **Xu Y.H., Zhang H., Chu C.P., Ma C.A.**, “*Dechlorination of chloroacetic acids by electrocatalytic reduction using activated silver electrodes in aqueous solutions of different pH*”, **Journal of Electroanalytical Chemistry** 664 (2012) 39–45.
 55. **Zhang Y., Collins C., Graham N., Templeton M.R., Huang J., Nieuwenhuijsen M.**, “*Speciation and variation in the occurrence of haloacetic acids in three water supply systems in England*”, **Water and Environment Journal** 24 (2010) 237–245.

9.3 Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

- a. <http://www.chromatographyonline.com>
- b. <http://www.epa.gov>
- c. <http://www.eydap.gr>

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ

DBPs	: Disinfection By Products, Παραπροϊόντα Απολύμανσης
CBDs	: Chlorination By Products, Παραπροϊόντα Χλωρίωσης
HAAS	: Haloacetic Acids, Αλογονοξικά οξέα
MCAA	: Monochloroacetic acid, Μονοχλωροξικό οξύ
DCAA	: Dichloroacetic acid, Διχλωροξικό οξύ,
TCAA	: Trichloroacetic acid, Τριχλωροξικό οξύ
MBAA	: Monobromoacetic acid, Μονοβρωμοξικό οξύ
DBAA	: Dibromoacetic acid, Διβρωμοξικό οξύ
THMs	: Trihalomethanes, Τριαλογονομεθάνια
MTBE	: Methyl-tert-butyl-ether, Μεθυλο-τριτοταγής-βουτυλαιθέρας
NOM	: Natural Organic Matter, Φυσική Οργανική Ύλη
TOC	: Total Organic Carbon, Ολικός Οργανικός Άνθρακας
DOC	: Dissolved Organic Carbon, Διαλυμένος Οργανικός Άνθρακας
USEPA	: United States Environmental Agency, Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος
WHO	: World Health Organization, Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας
GAC	: Granular Activated Carbon, Κοκκιώδης Ένεργός Άνθρακας
UV	: UltraViolet Radiation, Υπεριώδης Ακτινοβολία
IR	: InfraRed Radiation, Υπέρυθρη ακτινοβολία
SPE	: Solid Phase Extraction, Εκχύλιση Στερεής Φάσης
SPME	: Solid Phase MicroExtraction, Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης
SLME	: Supported Liquid Membrane Extraction, Υγρή Εκχύλιση Υποστηριζόμενης Μεμβράνης
CLSA	: Closed Loop Stripping Analysis, Εκχύλιση Κλειστού κυκλώματος
HPLC	: High Performance Liquid Chromatography, Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης
GC	: Gas Chromatography, Αέρια Χρωματογραφία
IC	: Ion Chromatography, Ιοντική Χρωματογραφία
IEXC	: Ion Exchange Chromatography, Χρωματογραφία Ιονανταλλαγής
IEC	: Ion Exclusion Chromatography, Χρωματογραφία Ιοντικού Αποκλεισμού
IIC	: Ion Interaction Chromatography, Χρωματογραφία Ιοντικής Αλληλεπίδρασης
ECD	: Electron Capture Detector, Ανιχνευτής Σύλληψης Ηλεκτρονίων
MS	: Mass Spectrometer, Φασματογραφία Μαζών
ESI/MS	: ElectroSpray Ionization Mass Spectrometer, Φασματογραφία Μαζών με Ηλεκτροψεκασμό
IT /MS	: Ion Trap Mass Spectrometer, Φασματογραφία Μαζών Ιοντικής παγίδας
ICP /MS	: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer
CCD	: Contactless Conductivity Detector, Ανιχνευτής Αγωγιμότητας
CZE	: Capillary Zone Electrophoresis, Τριχοειδής Ηλεκτροφόρηση Ζώνης
LOD	: Limit of Detection, Όριο Ανίχνευσης
LOQ	: Limit of Quantization, Όριο Ποσοτικοποίησης
SD	: Standard Deviation, Τυπική Απόκλιση
RSD	: Relative Standard Deviation, Σχετική Τυπική Απόκλιση
NOAEL	: No Observed Adverse Effect Limit, Επίπεδο Μη Παρατηρήσιμης Δυσμενούς Επίδρασης