



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Διακύμανση των συγκεντρώσεων Αρσενικού και Μολύβδου, στα
ύδατα, κατά μήκος του κύριου υδρογραφικού τμήματος του Πηνειού
ποταμού»**

ΤΑΤΣΙΟΥ ΕΙΡΗΝΗ
ΧΑΤΖΗΜΠΥΡΟΥ ΝΑΤΑΛΙΑ

ΒΟΛΟΣ 2023

«Διακύμανση των συγκεντρώσεων Αρσενικού και Μολύβδου, στα ύδατα, κατά μήκος του κύριου υδρογραφικού τμήματος του Πηνειού ποταμού»

«Variation of arsenic and lead concentrations in water along the main hydrographic section of Pinios River»

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή :

1. Κωνσταντίνος Σκόρδας, Καθηγητής, Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος (Επιβλέπων καθηγητής)

2. Νικόλαος Νεοφύτου, Αναπληρωτής Καθηγητής, Υδατοκαλλιέργειες και Περιβάλλον, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, (Μέλος)

3. Δημήτριος Βαφείδης, Καθηγητής, Βιοποικιλότητα των Θαλάσσιων Βενθικών Ασπονδύλων και άμεση – έμμεση χρηστικότητα τους, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, (Μέλος)

Στις οικογένειές μας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ειλικρινείς μας ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στο να φέρουμε σε πέρας την παρούσα Προπτυχιακή Διπλωματική Εργασία. Ιδιαίτερα θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Επιβλέποντα της εργασίας αυτής, κ. Κωνσταντίνο Σκόρδα για την πολύτιμη βοήθειά του και τη διαρκή υποστήριξή του, τόσο κατά τη διεξαγωγή του πειράματος όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας, καθώς και τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής μας, αποτελούμενη από τους Νικόλαο Νεοφύτου και Δημήτρη Βαφείδη, για τις χρήσιμες συμβουλές τους και την καθοδήγησή τους καθ' όλα τα στάδια διεκπεραίωσης της εργασίας.

Ακόμη, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον κ. Κωνσταντίνο Γεωργίου για την άμεση και ανιδιοτελή βοήθειά του, καθώς και για την αμέριστη συμπαράστασή τους κατά τη διάρκεια του πειράματος. Τέλος, θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στις οικογένειές μας για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και προ πάντων κατανόηση και ανοχή καθ' όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μας.

Περίληψη

Στη σύγχρονη εποχή θεωρείται πρωταρχικής σημασίας ο έλεγχος της ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων, που προκαλείται λόγω της αύξησης του πληθυσμού και της ραγδαίας ανάπτυξης της βιομηχανίας, καθώς απειλείται τόσο το περιβάλλον όσο και η ανθρώπινη υγεία. Μια από τις κύριες πηγές ρύπανσης των επιφανειακών υδάτων είναι τα βαρέα μέταλλα, λόγω της ικανότητάς τους να παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Αντικείμενο της παρούσας πτυχιακής εργασίας είναι ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων δύο βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα του Αρσενικού και του Μόλυβδου κατά μήκος του ποταμού Πηνειού προκειμένου να διαπιστωθεί η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας. Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε τον Ιούλιο του 2020 σε εννέα σημεία κατά μήκος του Πηνειού. Οι αναλύσεις των δειγμάτων έγιναν με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS) και ειδικότερα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη (GFAAS). Ειδικότερα, στην εισαγωγή αναλύεται ο ορισμός των βαρέων μετάλλων, τα χαρακτηριστικά του νερού και των υδρογραφικών συστημάτων καθώς και τα υδατικά οικοσυστήματα. Το επόμενο τμήμα της εργασίας περιγράφει την Περιοχή μελέτης, τον τρόπο δειγματοληψίας και τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων. Στη συνέχεια, επεξηγούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τις αναλύσεις των δειγμάτων και συγκρίνονται τόσο μεταξύ τους όσο και με επιπρόσθετες πληροφορίες που συγκεντρώθηκαν από έρευνες με κεντρικό άξονα τα δύο υπό μελέτη στοιχεία. Τέλος, αναφέρονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα. Οι τιμές των αναλυθέντων δειγμάτων βρίσκονται εντός των ορίων που θεσπίζει η νομοθεσία του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας. Υψηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίστηκαν σε περιοχές με έντονη Βιομηχανική δραστηριότητα καθώς και ΧΑΔΑ (Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων), ΧΥΤΑ (Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων), Λατομεία, ΕΕΑ (Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων) και Κτηνοτροφικές μονάδες.

Λέξεις κλειδιά: Αρσενικό, Μόλυβδος, Πηνειός ποταμός, Βαρέα μέταλλα, Ατομική Απορρόφηση

Abstract

In modern times, controlling pollution of water systems, caused by population growth and rapid industrial development, is of paramount importance, as it threatens both the environment and human health. One of the main sources of surface water pollution is heavy metals, due to their ability to remain in the environment for long periods of time. The aim of this thesis is to determine the concentrations of two heavy metals, namely Arsenic and Lead, along the Pinios River in order to determine the variation of concentrations between sampling points. Sample collection was carried out in July 2020 at nine sites along the Pinios River. The samples were analysed using the Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) method and in particular the Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GFAAS) technique was used. In particular, the introduction discusses the definition of heavy metals, the characteristics of water and hydrographic systems and aquatic ecosystems. The next part of the paper describes the study area, the sampling method and the determination of heavy metals. The results obtained from the analyses of the samples are then explained and compared both with each other and with additional information gathered from surveys focusing on the two elements under study. Finally, the conclusions drawn from the results are reported. The values of the analysed samples are within the limits established by the World Health Organisation legislation. Higher concentrations were found in areas of intense industrial activity as well as in landfills, quarries, and waste water treatment plants and livestock farms.

Key words: Arsenic, Lead, Pinios River, Heavy metals, Atomic Absorption

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή.....	1
1.1 Βαρέα μέταλλα.....	1
1.1.1 Πηγές βαρέων μετάλλων και διάκριση πηγών ρύπανσης	5
1.1.2 Βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον.....	9
1.1.3 Η εκτίμηση της ρύπανσης στους ποταμούς και στις εκβολές τους.....	11
1.1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τις επιπτώσεις στο περιβάλλον	12
1.1.5 Αρσενικό (As)	13
1.1.6 Μόλυβδος (Pb).....	17
1.2 Ο Υδρολογικός Κύκλος	21
1.2.1 Γενικά	21
1.2.2 Ποιότητα νερού	24
1.3 Υδατικά οικοσυστήματα	25
1.3.1 Κλιματική αλλαγή και οικολογική ποιότητα στα υδατικά οικοσυστήματα	26
1.3.2 Διαχείριση υδατικών πόρων.....	30
1.4 Ποτάμια συστήματα	31
1.5 Σκοπός.....	36
2. Υλικά και μέθοδοι	38
2.1 Περιοχή μελέτης.....	38
2.1.1 Γεωμορφολογία.....	38
2.1.2 Κλίμα περιοχής μελέτης.....	42
2.1.3 Γεωλογία περιοχής μελέτης	43
2.2 Δειγματοληψία	46
2.3 Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων	48
2.3.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS).....	53
2.3.2 Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (GFAAS).....	55
2.4 Προσδιορισμός χημικών στοιχείων.....	58
3. Αποτελέσματα - Συζήτηση	61
3.1 Αρσενικό	61
3.2 Μόλυβδος.....	64
3.3 Σύγκριση μετρήσεων αρσενικού και μολύβδου.....	68
3.3 Σύγκριση με τιμές από άλλες έρευνες.....	70
4. Συμπεράσματα.....	82

5. Βιβλιογραφία	86
Ελληνική βιβλιογραφία.....	86
Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία.....	89
<i>Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία</i>	<i>93</i>

1. Εισαγωγή

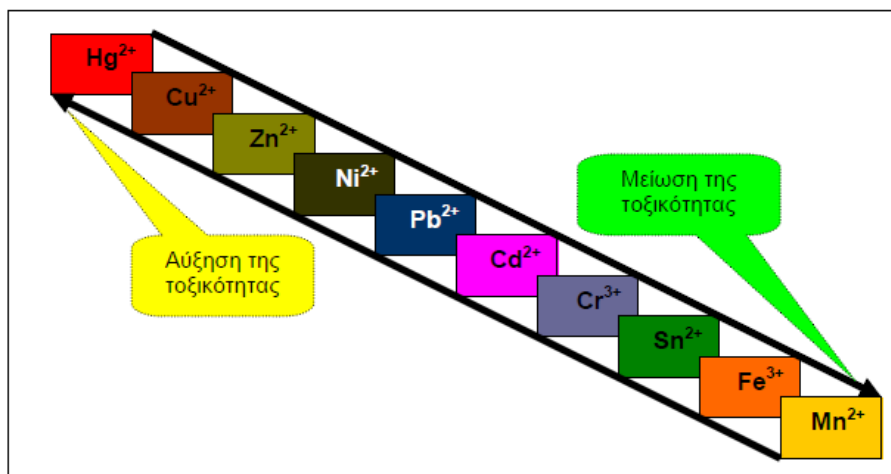
1.1 Βαρέα μέταλλα

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται χημικά στοιχεία με ατομικό αριθμό (Z) μεγαλύτερο από 20 (Mason, 1991), ενώ κατά άλλους συγγραφείς αυτά με πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0 \text{ g/cm}^3$ (Förstner & Wittman, 1983). Εξαιρέση αποτελούν τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες (Duffus, 2002). Σε αυτά ανήκουν ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το κάδμιο, το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο κ.α. Παρατηρούνται κυρίως στα θαλάσσια συστήματα, με μικρές, συνήθως, συγκεντρώσεις (της τάξης του $\mu\text{g/l}$ ή ng/l στα νερά και mg/kg στα ιζήματα). Για το λόγο αυτό, τα κατατάσσουμε στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων.

Τα βαρέα μέταλλα, ως φυσικά στοιχεία συναντώνται παντού στο περιβάλλον, με φυσικές συγκεντρώσεις υποβάθρου κυρίως στα εδάφη, ιζήματα, ζωντανούς οργανισμούς και στο νερό. Λόγω της αυξημένης ρύπανσης των μετάλλων οι τιμές των συγκεντρώσεών τους πλέον είναι αρκετά αυξημένες. Κάποια βαρέα μέταλλα (ψευδάργυρος, χαλκός, χρώμιο, σίδηρος, μαγγάνιο) είναι απαραίτητα σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και συναντώνται σε όλους τους θαλάσσιους οργανισμούς ως απαραίτητο συστατικό των ενζυμικών τους συστημάτων, καθώς εξασφαλίζουν την ομαλή ανάπτυξη των μικροοργανισμών και ανήκουν στα «μικροθρεπτικά» ή «απαραίτητα ιχνοστοιχεία» (Θ. Κουϊμτζής; Κ. Φυτιανός; Κ. Σαμαρά-Κωνσταντίνου; Δ. Βουτσά, 2004). Είναι μικρό ή μάκρο θρεπτικά στοιχεία απαραίτητα για τη διατήρηση της καλής κατάστασης της υγείας του ανθρώπου ή και άλλων οργανισμών. Αν υπάρχει περίσσεια ή ανεπάρκεια ενός ή και παραπάνω από αυτά τα στοιχεία με την πάροδο του

χρόνου ένας οργανισμός μπορεί να αναπτύξει μια ανώμαλη κατάσταση, ασθένεια ή ακόμη και να καταλήξει. Αν οι τιμές των βαρέων μετάλλων υπερβούν το όριο αυτό τότε θεωρούνται τοξικά.

Υπάρχουν κάποια στοιχεία για τα οποία δεν είναι γνωστή η βιοχημική λειτουργία τους και για το λόγο αυτό ονομάζονται «μη απαραίτητα» ή και «τοξικά», αναλόγως τη συγκέντρωσή τους (Förstner & Wittman, 1983). Δεν προκαλούν προβλήματα εάν εκλείψουν από τη διατροφή. Η λήψη αυτών των μετάλλων μπορεί να μην έχει καμία επίδραση στους οργανισμούς εφόσον βιοαποβάλλεται χωρίς να βιοσυσσωρεύεται ή να παρεμβαίνει στις βιοχημικές και οργανικές λειτουργίες. Η βιοσυσσώρευση μη απαραίτητων δυνητικά τοξικών μετάλλων μπορεί να υποβαθμίσει σταδιακά, την κατάσταση της υγείας ενός οργανισμού με την έναρξη και την ανάπτυξη των συμπτωμάτων μιας χρόνιας ασθένειας. Μη απαραίτητα μέταλλα και μεταλλοειδή και τα χημικά τους είδη που προκαλούν προβλήματα υγείας συσσωρεύονται σε διαφορετικά όργανα. Αυτά είναι τα As, Cd, Hg, Pb, Pu, Sb, Tl και U. Η σειρά τοξικότητάς τους αρχίζοντας από το πιο τοξικό και καταλήγοντας στο λιγότερο τοξικό, είναι η ακόλουθη: Hg^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cd^{+2} , As^{+3} , Cr^{+3} , Sn^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} .

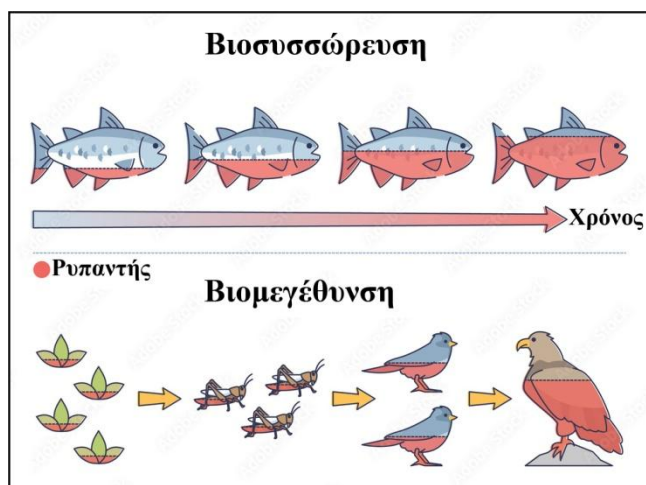


Εικόνα 1.1: Σειρά τοξικότητας ορισμένων βαρέων μετάλλων (Πηγή: Νταρακάς, 2010)

Χαρακτηριστικό της δράσης των βαρέων μετάλλων είναι ότι δε μπορούν να διασπαστούν από τους οργανισμούς (μη βιοδιασπώμενες ουσίες). Λόγω αυτού, συσσωρεύονται στους κορυφαίους καταναλωτές, καθιστώντας τα ιδιαίτερα τοξικά. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται «βιομεγέθυνση» και αφορά και τον άνθρωπο, αφού συνήθως και αποτελεί τον τελευταίο κρίκο σε πολλές τροφικές αλυσίδες (Γιαννοπούλου & Εταιρίδου, 2005). Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων συσχετίζεται με τη βιομεγέθυνση και τη βιοσυσσώρευση.

Με τον όρο «βιοσυσσώρευση» εννοούμε το φαινόμενο κατά το οποίο η συγκέντρωση μη μεταβολιζόμενων χημικών ουσιών αυξάνεται κατά την πρόοδο της τροφικής αλυσίδας προς την κορυφή. Πάνω από ένα κρίσιμο όριο συγκέντρωσης αυτές οι ουσίες γίνονται τοξικές. Η βιοσυσσώρευση επιτυγχάνεται όταν ένας οργανισμός απορροφά μία ουσία πιο γρήγορα από ότι μπορεί να τη μεταβολίσει. Το φαινόμενο έχει πολλή μεγάλη σημασία για τον άνθρωπο, καθώς αυτός βρίσκεται συνήθως στο τελευταίο καταναλωτικό επίπεδο (Alexander, 1999).

Ο όρος «βιοσυγκέντρωση» αναφέρεται στη διαδικασία κατά την οποία μία χημική ουσία συσσωρεύεται στη βιομάζα (IUPAC, 1993). Η επίδραση που έχει ένα μέταλλο στο θαλάσσιο οικοσύστημα εξαρτάται κυρίως από την βιοδιαθεσιμότητά του, δηλαδή τις μορφές με τις οποίες μπορεί να προσληφθεί από τους οργανισμούς (Σκόρδας & Καντηράνης, 2018). Τόσο η βιοσυσσώρευση όσο και η βιομεγέθυνση μπορούν να οδηγήσουν σε συσσώρευση τοξικών μετάλλων σε έναν οργανισμό με αποτέλεσμα να βλάψουν οργανισμούς που βρίσκονται σε υψηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας.



Εικόνα 1.2: Απεικόνιση βιοσυσσώρευσης και βιομεγέθυνσης

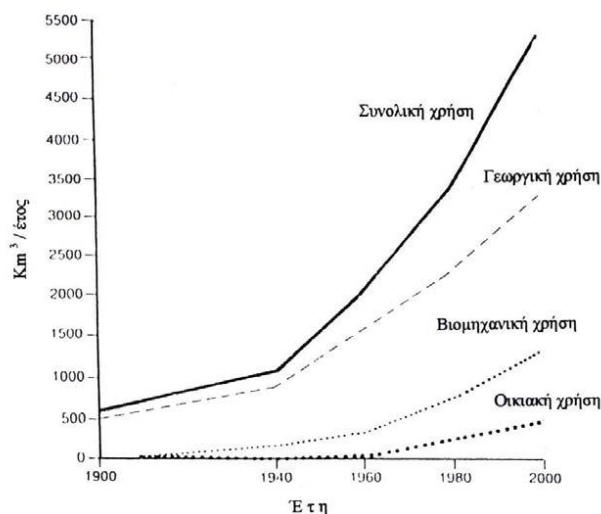
(https://stock.adobe.com/gr_en/images/bioaccumulation-vs-biomagnification-toxic-poisoning-process-outline-diagram-labeled-educational-environmental-danger-chain-with-nature-organisms-fish-and-birds-contamination-vector-illustration/477118579)

Κάποια από αυτά είναι τοξικά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Προκειμένου να εξεταστεί η συμπεριφορά των βαρέων μετάλλων σε ένα σύστημα λαμβάνεται υπόψη ότι: (1) η τοξική επίδραση που εμφανίζουν ορισμένα βαρέα μέταλλα έχει μεγάλη διάρκεια στο περιβάλλον, (2) κάποια βαρέα μέταλλα έχουν την δυνατότητα να μετατραπούν από χαμηλής τοξικότητας σε υψηλής τοξικότητας υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, (3) η βιοσυσσώρευση των βαρέων μετάλλων παρεμποδίζει τις φυσιολογικές δραστηριότητες και θέτει δυνητικά σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον, (4) ένα μέταλλο έχει την ικανότητα να αλλάζει μορφή και σθένος (οξειδωτική κατάσταση) κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες αλλά δεν μπορεί να βιοαποδομηθεί, (5) το είδος του μετάλλου παίζει καθοριστικό ρόλο, καθώς ορισμένα μέταλλα έχουν τοξική επίδραση ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (Wang and Chen, 2006). Η μακροχρόνια ρύπανση των εδαφών με βαρέα μέταλλα, έχει επιβλαβείς επιπτώσεις στην μικροβιακή δραστηριότητα, και ειδικότερα στην μικροβιακή αναπνοή

και ενζυμική δραστηριότητα (Szili-Kovács et al., 1999; Holtan-Hartwig et al., 2002; Begonia et al., 2004). Η υψηλή αστικοποίηση και η μεγάλη ανάπτυξη της βιομηχανίας σε παγκόσμιο επίπεδο, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των επιπέδων της ρύπανσης του αέρα, του εδάφους καθώς και του νερού (Martin et al., 2006).

1.1.1 Πηγές βαρέων μετάλλων και διάκριση πηγών ρύπανσης

Τα βαρέα μέταλλα που συναντώνται στο περιβάλλον είναι αποτέλεσμα φυσικών και ανθρωπογενών πηγών. Οι φυσικές πηγές μετάλλων στη θάλασσα είναι η αποσάθρωση των παράκτιων εδαφών (Τζούνη, 2011), η ατμοσφαιρική σκόνη και οι ηφαιστειακές εκρήξεις ή οι υδροθερμικές πηγές (Tchounwou et al. 2012). Περιλαμβάνουν τη ρύπανση που προέρχονται από το νερό των βροχών στα υγροτοπικά περιβάλλοντα, τη διαρροή του υπόγειου νερού και την υδρόβια ζωή των ποταμών. Σε περιπτώσεις μικρών παροχών, η συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων στα υδατορρέυματα αυξάνεται και μπορεί να καταστεί επιζήμια σε διάφορους χρήστες του νερού.



Εικόνα 1.3: Χρήση του νερού κατά τον 20ο αιώνα (www.fao.org)

Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν δραστηριότητες που στοχεύουν στην κατεργασία των ορυκτών και την παραλαβή μετάλλων, καθώς και αγροτικά υλικά, η καύση ορυκτών καυσίμων και τα ηλεκτρονικά εξαρτήματα. Τα αγροτικά υλικά αποτελούν μη σημειακή πηγή μετάλλων. Τα μέταλλα μπορούν να συναντηθούν ως προσμίξεις σε λιπάσματα (Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn), σε ζιζανιοκτόνα (Cu, As, Hg, Pb, Mn Zn), σε συντηρητικά ξύλου (Cu, As, Cr), απόβλητα μονάδων χοιροτροφίας και εκτροφής πουλερικών (Cu, As, Zn), σε compost και κοπριές (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn, As), σε ιλύ αποχετεύσεων (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn κ.α.) αλλά και από τη διάβρωση μεταλλικών αντικειμένων (μεταλλικές οροφές και φράχτες). Κάποια από τα μέταλλα, που προκύπτουν ως ρύποι από την ανάφλεξη καυσίμων, είναι τα: Pb, Cd, Zn, As, Cu, Mn. Π.χ. από την καύση βενζίνης, που περιέχει πρόσθετα μολύβδου παράγονται σωματίδια μολύβδου. Κάποια μέταλλα επίσης μπορεί να συσσωρευτούν στην τέφρα, οπότε μπορεί και πάλι να μεταφερθούν με τον αέρα ή εκπλένονται από την τέφρα εκεί, όπου παράγεται. Η βιομηχανική δραστηριότητα (μεταλλουργία, διυλιστήρια, εργοστάσια πετροχημείας, λιπασμάτων, παραγωγής ενέργειας και μπαταριών) αποτελεί μια από τις σοβαρότερες πηγές ρύπανσης σε βαρέα μέταλλα ανθρωπογενούς προέλευσης.

Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά υδάτινα οικοσυστήματα αποτελεί μια από τις κύριες μορφές ρύπανσης. Οι πηγές ρύπανσης των υδατικών πόρων και των οικοσυστημάτων, διακρίνονται σε τέσσερις κατηγορίες. Στις αστικές, τις βιομηχανικές, τις γεωργικές και τις φυσικές πηγές (Αντωνόπουλος, 2010). Οι αστικές περιλαμβάνουν κυρίως τα απόβλητα των αστικών περιοχών που φτάνουν στους αποδέκτες είτε μέσω των υπονόμων, είτε με την ελεύθερη επιφανειακή απορροή. Η σύνθεσή τους εξαρτάται κυρίως από το δίκτυο αποχέτευσης, την εισροή ή όχι βιομηχανικών λυμάτων, τη γεωγραφική θέση του οικισμού, την οικονομία κ.α. Στις

βιομηχανικές πηγές, περιλαμβάνονται τα λύματα που μπορούν εύκολα να ελεγχθούν και να υποστούν επεξεργασία καθαρισμού. Τα λύματα αυτά προέρχονται από την ψύξη και μεταβάλλουν την θερμοκρασία των αποδεκτών χωρίς να είναι απαραίτητα ρυπασμένα, το πλύσιμο των πρώτων υλών, των προϊόντων και των χώρων παραγωγής, την υγιεινή των εργαζομένων, την παραγωγική διαδικασία και την επιφανειακή απορροή των χώρων της βιομηχανίας. Στις γεωργικές πηγές ανήκουν τα παράγωγα των καλλιεργειών και τα απόβλητα των ζώων.

Πίνακας 1.1: Πηγές ρύπανσης για αρσενικό και μόλυβδο στο περιβάλλον (σε τόνους)

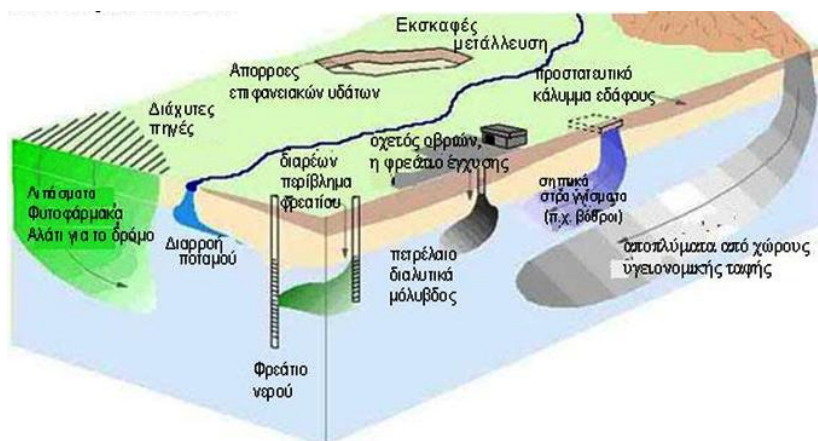
Στοιχεία/Πηγές ρύπανσης	Αρσενικό	Μόλυβδος
Φυσικές πηγές	8598	20944
Ανθρωπογενείς πηγές	20723	366347

Πριν από την βιομηχανική επανάσταση οι εκπομπές μόλυβδου στα νερά υπολογίζονται σε 1115.000τόνους/ετησίως, ενώ τα τελευταία 200 χρόνια οι εκπομπές είναι περίπου 300.000 τόνοι ετησίως (Harrison, 1981).

Μία άλλη σημαντική διάκριση των πηγών ρύπανσης, αφορά τον τρόπο με τον οποίο παροχετεύονται τα απόβλητά τους στους αποδέκτες και διακρίνονται σε σημειακές και μη σημειακές πηγές. Οι σημειακές πηγές, είναι αυτές όπου τα απόβλητα παροχετεύονται στον αποδέκτη από τις εξόδους των υπονόμων ή των στραγγιστικών αγωγών, δηλαδή ο εντοπισμός τους γίνεται σημειακά όπως είναι τα αστικά λύματα, τα θερμοηλεκτρικά εργοστάσια, οι παραπόταμοι, οι βιομηχανίες, τα λύματα ζώων από στάβλους (Fytianos et al. 2002, Αντωνόπουλος 2010, Argyraki et al. 2018). Στις μη σημειακές πηγές, προκύπτουν όταν οι ρύποι που είναι διάσπαρτοι στο χώρο,

μεταφέρονται με την επιφανειακή απορροή του νερού και με την κίνηση του υπόγειου νερού στους αποδέκτες (Fytianos et al. 2002, Αντωνόπουλος 2010), όπως η επιφανειακή και η υπόγεια στράγγιση εδαφών, η επιφανειακή απορροή από οικισμούς, η μεταλλεία που μεταφέρουν υλικά όπως είναι τα ιζήματα, τα απόβλητα ζώων, τα λιπάσματα, τα φυτοφάρμακα, τα θρεπτικά στοιχεία, τα οργανικά απόβλητα και οι μικροβιακοί ρύποι (Βασιλικιώτης 1989).

Άλλος ένας τρόπος διάκρισης των ρύπων έχει να κάνει με τον «φυσικό αυτοκαθαρισμό» ενός οικοσυστήματος, δηλαδή την ικανότητά του να αποικοδομεί, να αφομοιώνει τα απόβλητα, έτσι ώστε να ανακτά την αρχική του ποιότητα. Έτσι προκύπτουν άλλες δύο κατηγορίες: στους συντηρητικούς ρύπους (conservative), δηλαδή τους ρύπους όπου η χημική τους σύσταση δεν μεταβάλλεται (π.χ. τα χλωριόντα, τα βαρέα μέταλλα, οι οργανοχλωριωμένοι υδρογονάνθρακες της χημικής βιομηχανίας) και στους μη συντηρητικούς (non-conservative), δηλαδή σε αυτούς που η σύστασή τους μεταβάλλεται έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία (η αμμωνία, τα ανθρακούχα οργανικά, τα βαρέα μέταλλα) (Ψιλοβίκος, 2016).



Εικόνα 1.4: Συνήθεις πηγές ρύπανσης (<http://kireas.org/smf/index.php?topic=683.0>)

1.1.2 Βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον

Ο μόλυβδος, το κάδμιο, ο υδράργυρος, ο ψευδάργυρος και το αρσενικό λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους αλλά και της τοξικότητας που παρουσιάζουν θεωρούνται τα πιο επικίνδυνα μέταλλα για την υγεία του ανθρώπου. Τα βαρέα μέταλλα δε διαλύονται στο νερό και μπορούν να περάσουν στον άνθρωπο μέσω των τροφικών αλυσίδων, επηρεάζοντας την υγεία του. Η πρόσληψη των βαρέων μετάλλων απειλεί την υγεία των οργανισμών που τρέφονται από τα υψηλότερα τροφικά επίπεδα λόγω της βιοσυσώρευσης ορισμένων μετάλλων που φθάνουν σε κρίσιμες τοξικές συγκεντρώσεις στα υγρά του σώματος, στους ιστούς και σε συγκεκριμένα όργανα. Ο βιοχημικός μηχανισμός της τοξικής δράσης τους σχετίζεται με την ισχυρή συγγένεια των ιόντων αυτών των μετάλλων με το θείο.

Στα επιφανειακά υδάτινα συστήματα τα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή διαλυτών αλάτων ή αιωρούμενων σωματιδίων. Τα στοιχεία αυτά με το χρόνο συγκεντρώνονται στα ιζήματα των ποταμών, των λιμνών και των παράκτιων περιοχών. Σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων εντοπίζονται σήμερα σε θαλάσσια, ποτάμια και λιμναία ιζήματα.

Η παρουσία των μετάλλων και των ενώσεών τους στο περιβάλλον δεν περιορίζονται μόνο στις περιοχές με ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αλλά όπως συμβαίνει και με άλλους ρύπους, αυτά μπορούν να μεταφερθούν και σε μεγαλύτερες αποστάσεις (Thornton, 1996; Holdgate, 1979).

Αναγνωρίζονται τρεις γενικές διεργασίες κατανομής: ατμοσφαιρική διασπορά, διασπορά λόγω βαρύτητας και ποτάμια διασπορά. Στην τελευταία, το νερό που ρέει αποτελεί τον κύριο παράγοντα υπεύθυνο για την εξέλιξη του αναγλύφου και τα

αποσαθρωμένα πετρώματα παρέχουν διαλυμένα και εν αιωρήσει υλικά που μεταφέρουν οι ποταμοί. Τοξικά βαρέα μέταλλα και ενώσεις τους εισέρχονται στο ρέον νερό των ποταμών και με τη σειρά τους καταστρέφουν τα υδάτινα οικοσυστήματα. Τα βαρέα μέταλλα χρήζουν ιδιαίτερης προσοχής λόγω του ότι, αυτά και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τους περισσότερους ρύπους, δεν αποικοδομούνται με φυσικές διεργασίες στο νερό και έτσι παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα (Κρομμύδα, 2015).

Κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης, ορισμένα χημικά στοιχεία διαλύονται και μεταφέρονται στο νερό των ποταμών και των υπογείων υδάτων, ενώ κάποια άλλα διαλυτοποιούνται και ανασυνδυάζονται, για να σχηματίσουν νέα ορυκτά κατά τη δημιουργία του εδάφους. Άλλα στοιχεία περιέχονται σε ορυκτά που είναι ανθεκτικά στη χημική αποσάθρωση και παραμένουν σε σταθερές μορφές ως συστατικά του εδάφους. Τα ανθεκτικά ορυκτά, μαζί με τα άλλα ορυκτά του εδάφους και τα οργανικά συστατικά, υπόκεινται σε διάβρωση από το νερό, τον άνεμο ή τον πάγο και μεταφέρονται στα περιβάλλοντα απόθεσης. Με αυτή τη διαδικασία τα χημικά στοιχεία μεταφέρονται στα αποθετικά περιβάλλοντα ή υδάτινα σώματα με τη δράση του νερού, του ανέμου και του πάγου δια μέσω της επιφανειακής απορροής της διαδρομής του υπόγειου νερού και των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων.

Η σύνθεση των χερσαίων νερών επηρεάζεται από την επαφή τους με τα ανώτερα στρώματα του φλοιού. Η αποσάθρωση των πετρωμάτων για τον σχηματισμό των εδαφών επηρεάζει και τη συγκέντρωση των μετάλλων στο νερό. Τα γεωχημικά αποτυπώματα στα εδάφη και στα ύδατα μπορούν να τροποποιηθούν μέσω διαφόρων διεργασιών, όπως είναι η βροχόπτωση, θερμοκρασία, ατμοσφαιρική εναπόθεση και

απορροή (Ψιλοβίκος, 2016). Η χημική σύσταση τόσο του νερού, όσο και του εδάφους μπορεί να μεταβληθεί εξαιτίας διαφόρων χημικών επιδράσεων. Ειδικότερα μπορεί να επιτευχθεί μέσω αλλαγών στην τιμή του pH, στο δυναμικό οξειδοαναγωγής, στην προσρόφιση, απορρόφιση και εκρόφιση από τα αιωρούμενα σωματίδια, αλλά και λόγω βιολογικών παραγόντων, όπως είναι η μικροβιακή δραστηριότητα και η πρόσληψη μετάλλων από τα υδρόβια φυτά (Ψιλοβίκος, 2020).

Αναγνωρίζονται τρεις γενικές διεργασίες κατανομής: ατμοσφαιρική διασπορά, διασπορά λόγω βαρύτητας και ποτάμια διασπορά. Στην τελευταία, το νερό που ρέει αποτελεί τον κύριο παράγοντα υπεύθυνο για την εξέλιξη του αναγλύφου και τα αποσαθρωμένα πετρώματα παρέχουν διαλυμένα και εν αιωρήσει υλικά που μεταφέρουν οι ποταμοί. Τοξικά βαρέα μέταλλα και ενώσεις τους εισέρχονται στο ρέον νερό των ποταμών και με τη σειρά τους καταστρέφουν τα υδάτινα οικοσυστήματα. Τα βαρέα μέταλλα χρίζουν ιδιαίτερης προσοχής λόγω του ότι, αυτά και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τους περισσότερους ρύπους, δεν ανοικοδομούνται με φυσικές διεργασίες στο νερό και έτσι παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα (Κρομμύδα, 2015).

1.1.3 Η εκτίμηση της ρύπανσης στους ποταμούς και στις εκβολές τους

Η εισαγωγή άχρηστων προϊόντων στους ποταμούς και στις εκβολές τους, ειδικά σε ποταμούς βιομηχανικών και πληθυσμιακών κέντρων (π.χ. βόρειας Αμερικής, Ευρώπης και Ιαπωνίας) οδηγεί σε σημαντική αύξηση της ρύπανσης από μέταλλα (Κατωπόδης, 2018). Αναμένονται μεγάλοι εμπλουτισμοί μετάλλων όπως Pb, Hg, Cd, Zn, και Cu στο περιβάλλον. Πολλά από τα μέταλλα αυτά είναι τοξικά και παρατηρείται

αύξηση πάνω από τις κανονικές τιμές σε δείγματα νερού από ρυπασμένους ποταμούς για τα μέταλλα αυτά (Υψηλάντη, 2012)

Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την διερεύνηση των βαρέων μετάλλων στο νερό ποικίλουν ανάλογα με τον σκοπό της έρευνας. Αυτές οι μέθοδοι κυμαίνονται από την ανίχνευση της συγκέντρωσης των μετάλλων σε διάφορα δείγματα ως την εξέταση τοξικότητας των διαλυμένων βαρέων μετάλλων.

1.1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν τις επιπτώσεις στο περιβάλλον

Η κινητικότητα, η διασπορά, η εναπόθεση και η συγκέντρωση στοιχείων που προέρχονται από τα ορυκτά τα οποία σχηματίζουν τα πετρώματα και τα μεταλλεύματα επηρεάζονται από αρκετούς παράγοντες, και κατά συνέπεια επηρεάζεται και η επίδρασή τους στην ικανότητα επιβίωσης ενός φυσικού περιβάλλοντος.

Εκτός από τις χημικές παραμέτρους όπως η διαλυτότητα, η συγκέντρωση και η κατανομή των στοιχείων περιλαμβάνονται επίσης παράγοντες όπως το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η θερμοκρασία, η αλατότητα, το μέγεθος των σωματιδίων, η ορυκτολογία, η προσρόφηση και βιοσυσσώρευση.

Η ξαφνική παρουσία ενός μεταλλικού συστατικού μπορεί να προκαλέσει την προσωρινή εξουδετέρωση ενός ποτάμιου οικοσυστήματος. Μερικές φορές, τοξικά μέταλλα μπορούν να απελευθερωθούν μαζί με μη μεταλλικά στοιχεία σε ρυάκια και ποτάμια. Ανάλογα με την αραίωση και την διάχυση των μετάλλων και την επακόλουθη απόφαση, μπορεί να καθοριστεί ο βαθμός στον οποίο βλάπτεται το οικοσύστημα. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα δυνητικά τοξικά μέταλλα μπορεί να έχουν μακροχρόνιο

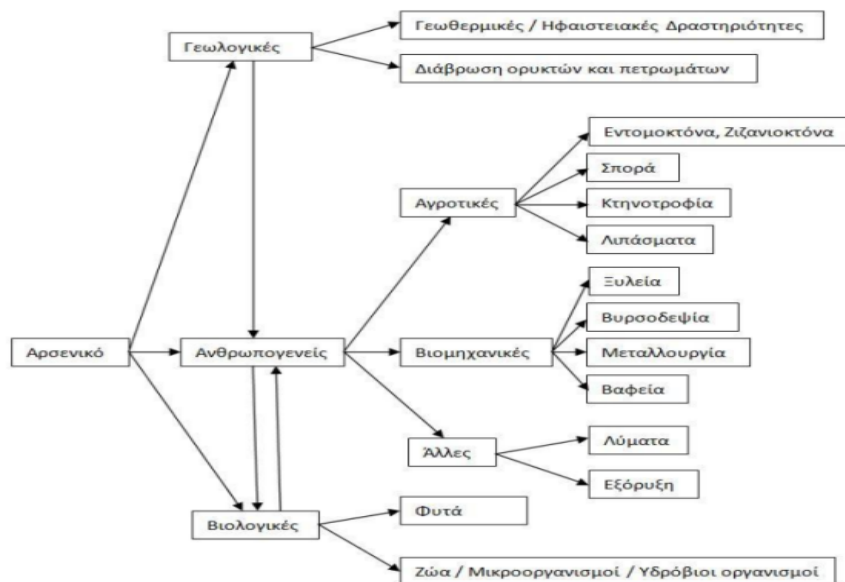
αντίκτυπο στη βιωσιμότητα ενός οικοσυστήματος σε σύγκριση με τα ιχνοστοιχεία ρύπους.

Προκειμένου να αντιμετωπιστούν διάφορα προβλήματα των οικοσυστημάτων έχουν καθιερωθεί διάφορες τεχνικές και τεχνολογίες αποκατάστασης των περιβαλλοντικών προβλημάτων με αποτέλεσμα αυτά να εξαλείφονται ολοκληρωτικά ή να «φέρνουν» τις τιμές του προβλήματος σε ανεκτά όρια.

1.1.5 Αρσενικό (As)

Το αρσενικό είναι ένα μεταλλοειδές χημικό στοιχείο, που ανήκει στην VA ομάδα του περιοδικού συστήματος. Συμβολίζεται ως As και έχει ατομικό αριθμό 33. Η πυκνότητά του είναι $5,70 \text{ g/cm}^3$, το σημείο βρασμού του είναι 613°C και το σημείο τήξης του $816,8^\circ\text{C}$. Βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, τα εδάφη, τα πετρώματα, τα φυσικά ύδατα και τους οργανισμούς (Smedley and Kinniburgh, 2002). Θεωρείται σαν ένα από τα πιο κοινά στοιχεία του στερεού φλοιού της γης και μπορεί να μεταφερθεί στο περιβάλλον με τη βοήθεια του νερού. Στον άνθρωπο, συμμετέχει σε μια σειρά βιοχημικών διεργασιών. Θεωρείται πως είναι χρήσιμο για τον οργανισμό σε μικρές δόσεις (12 έως 40 μg), ενώ η προτεινόμενη ελάχιστη συνιστώμενη ποσότητα για τον άνθρωπο παραμένει άγνωστη. Είναι αρκετά τοξικό και η έκθεση σε αυτό ή στις ενώσεις του επιφέρει σοβαρές παθήσεις στον άνθρωπο (αναπνευστικές, καρδιακές, οφθαλμολογικές, νευρολογικές, γαστρεντερικές). Η σοβαρότητα δε των επιπτώσεων εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση όσο και από τη χημική μορφή του αρσενικού, με δόσεις των 1000 έως 2000 μg ανά κιλό βάρους σώματος μπορεί να προκαλέσουν το θάνατο (Σκληβανιώτη, 2015). Η βιοδιαθεσιμότητα, η τοξικότητα και η κινητικότητα του αρσενικού στο υπέδαφος επηρεάζεται ιδιαίτερα από φυσικοχημικές παραμέτρους

όπως το pH, το κανονικό δυναμικό οξειδοαναγωγής, τα αργιλικά ορυκτά, η οργανική ύλη, τα οξείδια σιδήρου, τα οξείδια μαγγανίου και η υγρασία (Bakhat et al. 2019, Lee et al. 2015).



Εικόνα 1.5: Πηγές αρσενικού σε εδάφη και ύδατα (Mahimairaja et al. 2005)

Η χημεία του αρσενικού θεωρείται πολύπλοκη, ενώ εμφανίζεται τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες μορφές (στοιχειακή, τρισθενούς και πεντασθενούς αρσενικού), οι οποίες διαφέρουν στο βαθμό τοξικότητάς τους.

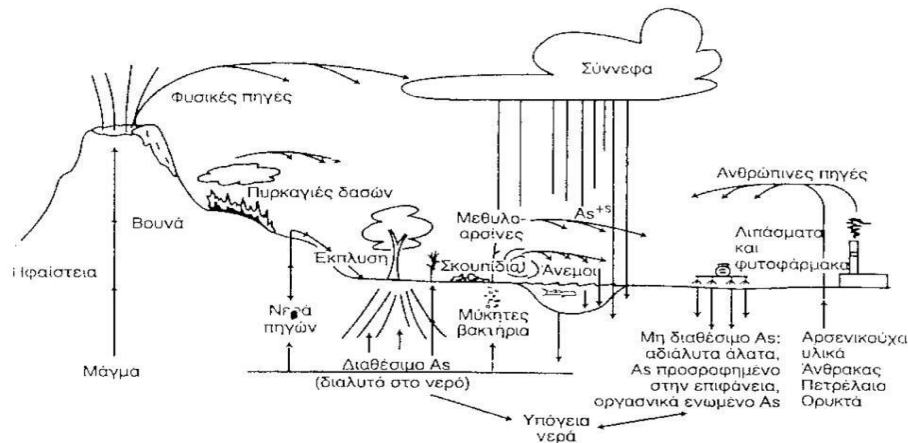
Πίνακας 1.2: Ιδιότητες των ενώσεων του αρσενικού που συναντώνται στη φύση (Δούλγερης , 2007)

A/A	Χημικός τύπος	Φυσική κατάσταση	Χρώμα	Οσμή	Διαλυτότητα
Ενώσεις τρισθενικού αρσενικού					
1	As ₂ S ₃	Σκόνη	Κιτρινοκόκκινο	-	Διαλυτό σε ζεστό άλκαλι, οξύ, αιθανόλη
2	AsCl ₃	Υγρό	Άχρωμο	Έντονη	Διαλυτό σε αιθανόλη, αιθέρα, και πυκνά οξέα

3	As_2O_3	Σκόνη	Λευκό	Άοσμο	Διαλυτό στο νερό και τις αλκοόλες
4	$CuHAsO_3$	Σκόνη	Κιτρινοπράσινο	Άοσμο	Διαλυτό στο νερό, αλκοόλη, αμμωνία
5	$AsGa$	Στερεό κρυσταλλικό (κυβικό)	Σκούρο γκρι	-	Διαλυτό πολύ στο νερό και στην αλκοόλη
6	$NaAsO_2$	Σκόνη	Λευκό γκριζωπό	-	Πολύ διαλυτό στο νερό, ελαφρώς στην αλκοόλη
7	$KH(AsO_2)_2$	Σκόνη	Λευκό	-	Διαλυτό στο νερό, ελαφρώς διαλυτό στην αλκοόλη

A/A	Χημικός τύπος	Φυσική κατάσταση	Χρώμα	Οσμή	Διαλυτότητα
Ενώσεις πεντασθενούς αρσενικού					
1	As_2O_5	Σκόνη υγροσκοπ.	Άχρωμο	-	Διαλυτό στο νερό
2	$Ca_3(AsO_4)_2$	Σκόνη άμορφη	Άχρωμο	-	Ελαφρώς διαλυτό στο νερό, διαλυτό στα οξέα
3	$PbHAsO_4$	Σκόνη κρυσταλλική	Άχρωμο	-	Ελαφρώς διαλυτό στο ζεστό νερό, διαλυτό στο HNO_3 και στο $NaOH$
4	Na_3AsO_4	Σκόνη	Άχρωμο	Άοσμο	Πολύ διαλυτό στο νερό, στον αιθέρα, ελαφρώς στην αλκοόλη
5	KH_2AsO_4	Σκόνη κρυσταλλική	Λευκό	-	Διαλυτό στο κρύο νερό, πολύ διαλυτό στο ζεστό νερό, στο οξύ, στη γλυκερόλη και αμμωνία

Το αρσενικό είναι ένα ιχνοστοιχείο το οποίο βρίσκεται ευρέως καταναμημένο στη φύση και εμφανίζεται διασκορπισμένο στο περιβάλλον ως απόρροια ανθρώπινων δραστηριοτήτων (Υψηλάντη, 2012).



Εικόνα 1.6: Βιογεωχημικός κύκλος του αρσενικού στη φύση

(<http://eureka.lib.teithe.gr:8080/bitstream/handle/10184/4142/MPATSIAS%20ANTWNI>

<OS%20,%20KATSAVRIAS%20EYAGGELOS%20.pdf?sequence=1>)

Οι συγκεντρώσεις αρσενικού στα ύδατα ποικίλουν μεταξύ των υδάτινων σωμάτων (Sarkar and Paul 2016). Σύμφωνα με τις οδηγίες του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (Π.Ο.Υ), το προτεινόμενο όριο αρσενικού στο πόσιμο νερό είναι 0,01 mg/L, ενώ οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στα υπόγεια ύδατα κυμαίνονται από 0,5 έως 5000 mg/L και επηρεάζονται ιδιαίτερα από τα ορυκτολογικά χαρακτηριστικά των υπόγειων υδροφορέων (Sarkar and Paul 2016, Singh et al. 2014). Όσον αφορά τα επιφανειακά ύδατα, δηλαδή τα ποτάμια, τις λίμνες και τους χείμαρρους, η διακύμανση των συγκεντρώσεων του αρσενικού είναι μεταξύ 0,15 – 0,45 μg/L και εξαρτώνται από την πηγή, τη διαθεσιμότητα και την γεωχημεία της λεκάνης απορροής. η άρδευση που πραγματοποιείται από ρυπασμένα υπόγεια και επιφανειακά ύδατα συνεισφέρει στη ρύπανση των εδαφών (Islam et al. 2018). Σύμφωνα με τις οδηγίες του Π.Ο.Υ. για την άρδευση, το επιτρεπόμενο όριο του αρσενικού στο νερό είναι 0,10 mg/L (Singh et al. 2014). Οι βασικές φυσικές αιτίες των πολύ υψηλών συγκεντρώσεων αρσενικού στα

ποτάμια και τις θάλασσες είναι οι γεωθερμικές πηγές, η ρύπανση υπόγειων υδάτων και η εξάτμιση (Shakoor et al. 2017, Singh et al. 2014).

Η τοξικότητα του αρσενικού και των συνεπαγόμενων επιδράσεων του στην υγεία είναι συνδεδεμένη με τις συγκεντρώσεις του στο πόσιμο νερό, όπου αυτές είναι μεγαλύτερες από 10 µg/L (Basu et al. 2014). Οι επιπτώσεις από τις τοξικές ουσίες αρσενικού στον ανθρώπινο και στους λοιπούς ζωντανούς οργανισμούς είναι δύο ειδών: η οξεία και η χρόνια τοξικότητα. Η πρώτη περιγράφει τις επιπτώσεις οποιασδήποτε τοξικής ουσίας η οποία εμφανίζεται από βραχυπρόθεσμη έκθεση, ενώ η δεύτερη τις επιπτώσεις που εμφανίζονται από μακροπρόθεσμη έκθεση. Η ήπια έκθεση σε αρσενικό (<5 mg) είναι πιθανό να προκαλέσει διάρροια, εμετούς και πόνους στην κοιλιακή χώρα οι οποίοι μπορούν να αντιμετωπιστούν χωρίς θεραπευτική αγωγή εντός 12 ωρών σε αντίθεση με την έντονη έκθεση η οποία μπορεί να προκαλέσει χρόνιες ασθένειες όπως είναι ο καρκίνος καθώς και προβλήματα στο δέρμα, την καρδιά και το νευρικό σύστημα επειδή δεν συνεισφέρει καθόλου η λειτουργία του μεταβολισμού (Podgorski and Berg 2020, Sarkar and Paul 2016, Butcher 2009).

1.1.6 Μόλυβδος (Pb)

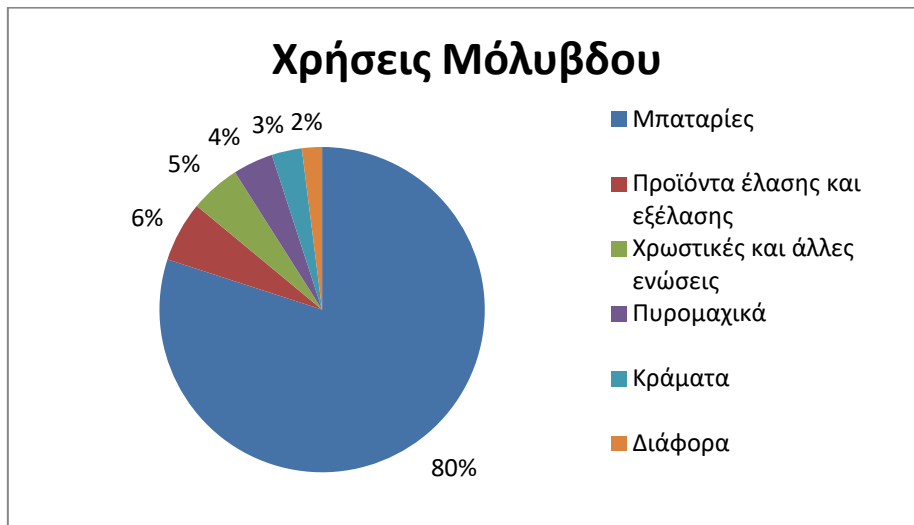
Ο μόλυβδος είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο, που ανήκει στην IVα ομάδα του περιοδικού συστήματος. Συμβολίζεται ως Pb και έχει ατομικό αριθμό 82. Πρόκειται για ένα μαλακό, στιλπνό, ελατό και όλκιμο μέταλλο, η πυκνότητά του είναι 11,34 g/cm³, το σημείο βρασμού του είναι 1.740°C και το σημείο τήξης του 327,5°C. Οι εκπομπές μολύβδου από φυσικές δραστηριότητες στην ατμόσφαιρα (1979 - 1984) εκτιμήθηκαν περίπου στα $8.9-54.1 \times 10^9$ g/έτος. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές

υπολογίζονται δύο με τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τις φυσικές (Φακριάδης, 2003). Μεγάλο ποσοστό βρίσκεται σε μεταλλική μορφή, σε συσσωρευτές, σε ελάσματα και σωλήνες, ανακτάται και ανακυκλώνεται, αλλά ο περισσότερος μόλυβδος που χρησιμοποιείται με μορφή ενώσεων χάνεται στο περιβάλλον.

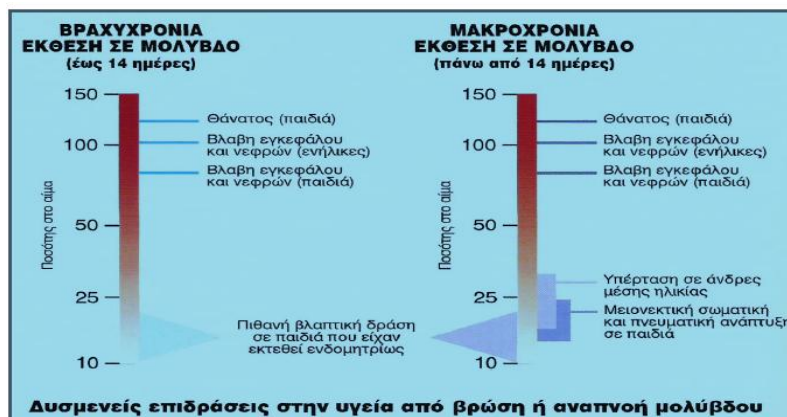
Ο μόλυβδος που συναντάται στα ύδατα προέρχεται από διάφορες πηγές, κυρίως ατμοσφαιρικής και γεωλογικής προέλευσης (Υψηλάντη, 2012). Στα ποτάμια νερά υπάρχουν μεγάλες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του μολύβδου που αποδίδονται σε πολλές μεταβλητές (ημερήσια και εποχιακή μεταβολή της ροής του νερού, μεταβολή του pH και Eh, θερμοκρασίας, παράνομες τοπικές εκφορτώσεις εκροών, κ.λ.π.). Η συγκέντρωση του μολύβδου στα φυσικά νερά φτάνει έως και 5 μg/l. Διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες καθώς επίσης και η εξόρυξη διάφορων μεταλλευμάτων, είναι οι κύριες πηγές ρύπανσης του νερού με Pb. Δεν έχει κανένα βιολογικό ρόλο στους ζώντες οργανισμούς. Η ρύπανση των υδάτινων όγκων με μόλυβδο θα έχει δυσμενείς συνέπειες για την παράκτια βιομηχανία ψαριών καθώς και για τη χρήση των όγκων αυτών σαν παροχών πόσιμου νερού. Σύμφωνα με την υπηρεσία περιβαλλοντικής προστασίας της Αμερικής, η ανώτερη επιτρεπτή συγκέντρωση μολύβδου στο πόσιμο νερό, έχει καθοριστεί στα 0,015 mg/L (U.S.EPA, 1991).

Ο μόλυβδος συγκαταλέγεται μεταξύ των πιο τοξικών για τον ανθρώπινο οργανισμό, βαρέων μετάλλων. Μπορεί να ανιχνευτεί στο πόσιμο νερό, στο έδαφος αλλά και στον αέρα, λόγω της αυξανόμενης χρήσης του στη βιομηχανία. Το ανθρώπινο σώμα μπορεί να υποστεί σοβαρές και μόνιμες βλάβες μετά από χρόνια ή οξεία έκθεση στον μόλυβδο (Μόρτογλου, 2000). Τόσο ο μόλυβδος όσο και το κάδμιο ανήκουν στα στοιχεία εκείνα που αποτελούν πιθανό πρόβλημα με τη βιοσυσσώρευση τους στον άνθρωπο και τελικά την πιθανή πρόκληση τοξικότητας (Υψηλάντη, 2012).

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις οφείλονται κυρίως σε απόβλητα βιομηχανιών, ορυχείων και στη διάβρωση μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Αυξημένες είναι επίσης οι χρήσεις μόλυβδου για την παραγωγή μπαταριών, χρωστικών και κραμάτων. (Νούσιου, 2009). Λόγω της προσθήκης μόλυβδου στη βενζίνη υπάρχουν μεγάλες ποσότητες τετρααιθυλιούχου μόλυβδου στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 1.7: Χρήσεις του Pb σε διάφορες εφαρμογές, διεθνώς το 2003 (International Lead and Zinc Study group (ILZSG), 2006)



Εικόνα 1.8: Δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία από βρώση ή αναπνοή μολύβδου (Μόρτογλου, 2000)

Εδώ και πολλά χρόνια μελετώνται οι επιπτώσεις του μόλυβδου στην υγεία του ανθρώπου, καθώς υπήρξαν δηλητηριάσεις από την κατανάλωση πόσιμου νερού, το οποίο προήλθε από διάβρωση των μολύβδινων υδραυλικών εγκαταστάσεων. Ως απόρροια αυτών των μελετών (Βάσση & Παπαδάκη, 2009) εγκαταλείφτηκε η χρήση των μολύβδινων σωλήνων για το νερό και απαγορεύτηκε η χρήση χρωμάτων που έχουν ως βάση τον μόλυβδο. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας η παραμετρική τιμή για την συγκέντρωσή του είναι 10 μg/l.

Ο μόλυβδος έχει δημιουργήσει αρκετά περιβαλλοντικά προβλήματα, καθώς οι εφαρμογές του είναι πολλές τόσο στην παλαιότερη όσο και στη σύγχρονη τεχνολογία. Οι χρήσεις του είναι αυξημένες διότι χρησιμοποιείται ως υλικό για την κατασκευή συσσωρευτών, για την προστασία των καλωδίων (Chettri et al. 1998, Sawidis and Reiss 1995).

Οι ανόργανες ενώσεις του μόλυβδου είναι λιγότερο τοξικές σε σχέση με τις οργανικές ενώσεις του (Υψηλάντη. 2012). Από την καύση της βενζίνης ο οργανικός μόλυβδος μετασχηματίζεται σε ανόργανο, ο οποίος με τη σειρά του απορροφάται από το πεπτικό σύστημα αλλά και μέσω της αναπνοής.

Η τοξικότητα των μετάλλων είναι δυνατόν να προκαλέσει τεράστια προβλήματα. Για το λόγο αυτό η Ευρωπαϊκή Ένωση με την Οδηγία 76/464/ΕΟΚ του 1976 διαχωρίζει τα μέταλλα σε δύο λίστες, τη μαύρη και τη γκρίζα. Το πρόγραμμα δράσεως της Ευρωπαϊκής Κοινότητας στον περιβαλλοντικό τομέα προβλέπει έναν αριθμό μέτρων για την προστασία των γλυκών και των θαλασσίων υδάτων από συγκεκριμένους ρύπους. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η αποτελεσματική προστασία του υδάτινου περιβάλλοντος της Ευρωπαϊκής Κοινότητας, κρίθηκε απαραίτητη η

σύνταξη ενός πρώτου καταλόγου, που θα ονομάζεται κατάλογος I (Γκρίζα Λίστα) και θα περιέχει ορισμένες μεμονωμένες ουσίες οι οποίες θα επιλεγθούν κυρίως με γνώμονα την τοξικότητά τους, την ανθεκτικότητά τους στο περιβάλλον και την ικανότητά τους να βιοσυσσωρεύονται, εκτός από τις ουσίες που είναι βιολογικώς αβλαβείς ή που μετατρέπονται γρήγορα σε ουσίες βιολογικώς αβλαβείς. Συντάχθηκε, επίσης, ένας δεύτερος κατάλογος, που ονομάζεται κατάλογος II (Μαύρη Λίστα). Περιέχει ουσίες οι οποίες αποφέρουν επιβλαβή αποτελέσματα στο υδάτινο περιβάλλον τα οποία όμως μπορούν να περιορισθούν σε μία ορισμένη περιοχή και εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά και τη θέση των υδάτων. Στην Μαύρη Λίστα ανήκει το κάδμιο, ενώ στην Γκρίζα Λίστα ο ψευδάργυρος, χαλκός, νικέλιο, χρώμιο και μόλυβδος.

Η αποβολή τέτοιων ουσιών θα πρέπει να υπόκειται σε προηγούμενη άδεια που να καθορίζει τους κανόνες απορρίψεως καθώς επίσης θα πρέπει να εξαλειφθεί η ρύπανση που προκαλείται από την αποβολή διαφόρων επικινδύνων ουσιών που αναφέρονται στον κατάλογο I.

1.2 Ο Υδρολογικός Κύκλος

1.2.1 Γενικά

Το υλικό στην υδρόσφαιρα βρίσκεται σε τρεις φάσεις: διαλυμένο υλικό, εν αιωρήσει υλικό στο νερό και ιζήματα εν αποθέσει. Εκτός από τους κύριους τύπους νερού, και άλλες κατηγορίες είναι σημαντικές, όπως το πόσιμο νερό, το βιομηχανικό, το νερό των καταιγίδων καθώς και τα εσωτερικά ύδατα. Ορισμένα από τα νερά αυτά είναι σημαντικές πηγές ρύπανσης βαρέων μετάλλων στην υδρόσφαιρα. Σε σχέση με τη μάζα τους, τα ιζήματα που συνοδεύονται με το νερό είναι οι κύριοι φορείς των βαρέων στοιχείων στην υδρόσφαιρα.

Η κίνηση του νερού πραγματοποιείται στους ωκεανούς, παραπόταμους, λίμνες και ποταμούς και επιτρέπει ανάμειξη. Η κυκλοφορία του νερού γίνεται κυρίως από την ηλιακή ενέργεια, και απαντά στην επιφάνεια όπου η ανάμειξη ενεργοποιείται από τους ανέμους και στο βαθύτερο νερό όπου η κυκλοφορία επηρεάζεται από την εξάτμιση και την ψυχρότητα του νερού.

Ο υδρολογικός κύκλος περιγράφει την παρουσία και την κυκλοφορία του νερού πάνω και κάτω από την επιφάνεια της Γης, καθώς επίσης και την κατανομή του. Η κίνηση του νερού της Γης είναι αέναη στον χώρο και τον χρόνο μεταβάλλοντας συνεχώς τη φυσική του κατάσταση από τη μία μορφή στην άλλη (υγρή, αέρια, στερεή) (Ψιλοβίκος, 2016).

Το νερό που πέφτει στην επιφάνεια της γης υφίσταται σημαντικές μεταβολές τόσο στην χημική του σύσταση όσο και στην μετέπειτα πορεία του. Το νερό, απορροφάται από το έδαφος ή ρέει στην επιφάνεια του εδάφους κατευθείαν σε κάποιο ποταμό ή λίμνη και η πορεία αυτή ονομάζεται επιφανειακή απορροή. Ένα μέρος του νερού διεισδύει σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους, φτάνοντας τελικά σε κάποιο υδροφόρο ορίζοντα και το νερό τότε χαρακτηρίζεται ως υπόγειο. Το νερό των κατακρημνισμάτων δεν ρέει αποκλειστικά στο υδρογραφικό δίκτυο των ποταμών και των λιμνών, αλλά διαπερνά το έδαφος με τη λειτουργία της διήθησης και σχηματίζει το υπόγειο νερό. Τα υπόγεια νερά κινούνται λόγω υδροστατικής πίεσης ώσπου τελικά χύνονται στη θάλασσα ή σε κάποιο ποταμό ή λίμνη (Ψιλοβίκος, 2016). Ένα άλλο μέρος του υπόγειου νερού οδηγείται βαθύτερα και εμπλουτίζει τους υπόγειους υδροφορείς, οι οποίοι μπορούν να αποθηκεύσουν τεράστιες ποσότητες νερού για μεγάλα χρονικά διαστήματα.

Οι χαμηλές θερμοκρασίες συντελούν, ώστε μέρος της μάζας των υδρατμών να συμπυκνώνεται και να σχηματίζει τα σύννεφα, τα οποία με τα ρεύματα του αέρα μετακινούνται γύρω από την υδρόγειο. Όσον αφορά τις βροχοπτώσεις, αυτές δημιουργούνται όταν τα ανοδικά ρεύματα αέρα ανεβάζουν τους υδρατμούς στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας, τα οποία είναι ψυχρότερα από την επιφάνεια της Γης. Η μεγαλύτερη ποσότητα κατακρημνισμάτων καταλήγει άμεσα στους ωκεανούς και ένα επίσης σημαντικό μέρος της καταλήγει έμμεσα ως επιφανειακή απορροή, κυρίως μέσω του υδρογραφικού δικτύου των ποταμών (Ψιλοβίκος, 2020). Η επιφανειακή απορροή μπορεί ακόμη να καταλήξει στις λίμνες, που αποτελούν μαζί με τους ποταμούς, τις κυριότερες αποθήκες γλυκού νερού. Μέρος του νερού αυτού εκφορτίζεται προς τα επιφανειακά υδάτινα σώματα, τους ωκεανούς και σε θέσεις στην επιφάνεια της Γης, σχηματίζοντας πηγές.



Εικόνα 1.9: Υδρολογικός κύκλος

(<http://ga.water.usgs.gov/edu/watercyclegreek.html#condensation>)

1.2.2 Ποιότητα νερού

Η ποιότητα νερού χαρακτηρίζεται ως καλή ή κακή, αναλόγως από τη χρήση για την οποία προορίζεται αυτό (Ψιλοβίκος, 2016). Καλής ποιότητας νερό θεωρείται αυτό που μπορεί να ικανοποιήσει τις βιολογικές ανάγκες των εκτρεφόμενων οργανισμών και ταυτόχρονα τις απαιτήσεις των καταναλωτών για υγιεινά προϊόντα έτσι ώστε το τελικό προϊόν της εκτροφής να μπορεί να διατεθεί χωρίς κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Όταν γίνεται λόγος για την ποιότητα του νερού, αναφερόμαστε σε διάφορα χαρακτηριστικά που δείχνουν την κατάσταση του σε σχέση με την ενέργεια (τη μορφή θερμότητας ή ραδιενεργού ακτινοβολίας), τα αιωρούμενα ή διαλυμένα υλικά και με τους οργανισμούς που περιέχονται σε αυτό. Τα βιοχημικά, τα μικροβιολογικά και ο χημισμός, αποτελούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού (Ψιλοβίκος, 2016). Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού ταξινομούνται σε οργανοληπτικά, φυσικοχημικά και βιολογικά.

1. Οργανοληπτικά: θολότητα, χρώμα, γεύση, οσμή, φως.
2. Φυσικοχημικά: θερμοκρασία, ενεργός οξύτητα (pH), δυναμικό οξειδοαναγωγής (REDOX), ηλεκτρική αγωγιμότητα του νερού (ECw), διαλυμένα αέρια (οξυγόνο – O, διοξείδιο του άνθρακα – CO₂, μεθάνιο – CH₄, υδρόθειο - H₂S), οργανικές κι ανόργανες χημικές ενώσεις, θρεπτικά άλατα, τα οποία είναι ενώσεις του άνθρακα, του αζώτου και του φωσφόρου, καθώς επίσης τοξικές ουσίες, ραδιενεργές ουσίες και θερμική ρύπανση. Συμπεριλαμβάνονται και οι δείκτες ποιότητας του νερού, δηλαδή η σκληρότητα, τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) και η σχέση προσροφημένου νατρίου (SAR).
3. Βιολογικά: φυτοπλαγκτόν, μακρόφυτα, φυτοβένθος, έντομα, ζωοπλαγκτόν, αμφίβια, ιχθυοπανίδα και μικροοργανισμοί (βακτήρια, μύκητες, μικρόβια, ιοί). Σε μεγάλες συγκεντρώσεις, παρατηρούνται φαινόμενα ευτροφισμού, τα οποία

οφείλονται στην έκρηξη της άνθισης φυτοπλαγκτού (algal bloom) η οποία με τη σειρά της οδηγεί σε έλλειψη του διαλυμένου O_2 , και προβλήματα γεύσης και οσμών, τα οποία μεταβάλλουν την αισθητική κατάσταση των υδάτων.

Ο χημισμός του νερού μπορεί να επηρεαστεί και από κάποιους άλλους παράγοντες, όπως είναι η επίδραση των αργίλων, του περιβάλλοντος αλλά και το κλίμα και οι γεωλογικές επιδράσεις. Ειδικότερα, οι άργιλοι κολλοειδούς μεγέθους που βρίσκονται στο νερό επιδρούν στον χημισμό του νερού ανεξάρτητα από την συγκέντρωσή τους. Οι συγκεντρώσεις εξαρτώνται από το pH, τη θερμοκρασία και την πίεση. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ιχνοστοιχείων των φυσικών υδάτινων συστημάτων συνδέεται συνήθως με το διασπαρμένο φορτίο του νερού, το μεγαλύτερο του οποίου είναι άργιλοι. Σχετικά με την επίδραση του περιβάλλοντος, παρόλο που η χημική σύσταση των υδάτων εξαρτάται από διάφορες διαδικασίες και αρχές, η αλληλεπίδραση των παραπάνω διαδικασιών με το ανθρωπογενές περιβάλλον είναι αυτή που καθορίζει το χημισμό των φυσικών συστημάτων. Τόσο το κλίμα όσο και οι γεωλογικές επιδράσεις, επηρεάζουν τις φυσικές και χημικές διαδικασίες που ελέγχουν την αποσάθρωση των πετρωμάτων, οι οποίες με τη σειρά τους καθορίζουν το pH, το περιεχόμενο O_2 , το δυναμικό οξειδοαναγωγής κλπ του υδάτινου περιβάλλοντος. Τα ρέματα που ρέουν σε περιοχές υγρών τροπικών δασών έχουν πολύ χαμηλότερο περιεχόμενο σε στερεά συστατικά, σε αντίθεση με αυτά που ρέουν σε ερημικό ή εβαποριτικό περιβάλλον.

1.3 Υδατικά οικοσυστήματα

Η πρακτική της περιβαλλοντικής διαχείρισης, η οποία περιλαμβάνει τη διαχείριση των φυσικών πόρων, συνδέεται άμεσα με την έννοια της αειφορίας.

Υπάρχουν τρία κρίσιμα ζητήματα που καθορίζουν την οικολογική κατάσταση των υδάτινων συστημάτων: ο ευτροφισμός, η υφαλμύρωση και οι πιέσεις από τα υδραυλικά-αρδευτικά έργα (Ψιλοβίκος, 2016). Για την αξιολόγηση της κατάστασης των επιφανειακών υδάτων στην περιοχή μελέτης χρησιμοποιούνται τρία βασικά κριτήρια. Πρώτον, η συγκέντρωση των θρεπτικών συστατικών είναι ουσιαστικός παράγοντας καθώς συνδέεται με τον ευτροφισμό, ο οποίος έχει επιδεινωθεί από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Δεύτερον, η αγωγιμότητα, η οποία σχετίζεται με τη συγκέντρωση των διαλυτών στερεών και τη θερμοκρασία, είναι σημαντική καθώς υποδηλώνει τη μετάβαση ενός υδατικού συστήματος από γλυκό νερό σε υφάλμυρο/αλμυρό νερό. Τέλος, οι υδραυλικές παρεμβάσεις και τα αρδευτικά έργα επιβάλλουν σημαντικές αλλαγές στην υδρολογία, τη γεωμορφολογία και την ποιότητα του νερού της περιοχής.

1.3.1 Κλιματική αλλαγή και οικολογική ποιότητα στα υδατικά οικοσυστήματα

Η κλιματική αλλαγή, εκτός από τις επιπτώσεις που εμφανίζει στη διαθεσιμότητα και τη ζήτηση των υδατικών πόρων από ποσοτικής πλευράς, επηρεάζει σε τεράστιο βαθμό και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού και την οικολογική ποιότητα των υδατικών οικοσυστημάτων. Μία από τις σοβαρότερες επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής και τις σπουδαιότερες απειλές, είναι η επιδείνωση του φαινομένου του ευτροφισμού στα υδατικά οικοσυστήματα. Οι βασικές επιπτώσεις του έχουν να κάνουν με τα εξής:

- 1) Αύξηση της Φυτικής Βιομάζας
- 2) Μεταβολή της Σύνθεσης των Ειδών
- 3) «Κινητοποίηση» της Εμφάνισης Φυτοπλαγκτικών Ανθίσεων Νερού
- 4) Μείωση της Βιοποικιλότητας

5) Ελάττωση του Διαθέσιμου Διαλυμένου Οξυγόνου

6) Παρουσία Οσμών

7) Αισθητική Υποβάθμιση των Οικοσυστημάτων (Κάγκαλου κ.ά., 2012).

Η ταπείνωση της στάθμης του νερού σε λίμνες και ποτάμια εξαιτίας:

α) Αυξημένης Εξάτμισης,

β) Μείωσης των Βροχοπτώσεων,

γ) Ανεπάρκειας των Υπόγειων Υδατικών Αποθεμάτων και

δ) Αυξανόμενης Πίεσης για Κάλυψη των Αναγκών από Επιφανειακά Υδατικά Αποθέματα (Ταμιευτήρες),

Η επίδραση των θρεπτικών αλάτων στην ποιότητα του νερού αυξάνεται ανάλογα με τη θερμοκρασία, ενώ οι απαιτούμενες συγκεντρώσεις θρεπτικών για μετάβαση σε oligότροφη κατάσταση είναι μικρότερες στις θερμότερες κλιματικές ζώνες (Romo et al., 2004). Οι πιθανές επιπτώσεις, εκτός από άμεσες, είναι και έμμεσες μέσω των αλληλεπιδράσεων με άλλες θεμελιώδεις αβιοτικές και βιοτικές παραμέτρους. Τα τροφικά πλέγματα μπορεί να επηρεαστούν και από την αυξημένη εισροή αλλόχθονου οργανικού υλικού μέσω ποταμών ως αποτέλεσμα κλιματικών αλλαγών.

Οι διαδικασίες επανοξυγόνωσης του νερού των εσωτερικών υδάτων, εξαρτώνται από τη μεταβολή της πυκνότητας του νερού, η οποία με τη σειρά της εξαρτάται άμεσα από τη θερμοκρασία του. Από την άλλη μεριά, η αύξηση της συγκέντρωσης των θρεπτικών αλάτων, οδηγεί σε περαιτέρω ελάττωση της συγκέντρωσης του οξυγόνου με αρνητικές επιπτώσεις, ιδιαίτερα στη βενθική βιοποικιλότητα.

Σε ό,τι αφορά την ιχθυοπανίδα των εσωτερικών υδάτων, είναι περισσότερο ευαίσθητη στην κλιματική αλλαγή σε σχέση με την αντίστοιχη των θαλάσσιων υδάτων,

εξαιτίας του γεγονότος ότι τα εσωτερικά νερά και κυρίως οι λίμνες εμφανίζουν μεγαλύτερη τρωτότητα σε φαινόμενα ευτροφισμού και αυτοκαθαρίζονται πιο δύσκολα σε σχέση με τα θαλάσσια ύδατα, τουλάχιστον για την περιοχή της Μεσογείου. Στα περισσότερα είδη το υψόμετρο και κατ' επέκταση η θερμοκρασία, είναι που καθορίζει τα τοπικά και βιογεωγραφικά όρια των πληθυσμών (Κάγκαλου κ.α., 2012). Σε ότι αφορά τις κυριότερες οικογένειες των ειδών της ελληνικής ιχθυοπανίδας εσωτερικών νερών, έχει γίνει μία κατάταξη από τους Οικονόμου κ.ά. (2007) όπου για τα ποτάμια συγκεκριμένα, δίνονται οι ζώνες των τριών τύπων: Α) Πέστροφας, Β) Πέστροφας Μπριάννας και Γ) Ορεινών Κυπρινοειδών σε συνδυασμό με τα υδρομορφολογικά χαρακτηριστικά, όπως:

- α) Απόσταση από την Πηγή,
- β) Υψόμετρο.
- γ) Κλίση,
- δ) Θερμοκρασία,
- ε) Μέσο Βάθος,
- στ) Υπόστρωμα,
- ζ) Ροή κ.ά. (Ψιλοβίκος, 2014)

Πιθανή αύξηση της θερμοκρασίας, δύναται να προκαλέσει μεταβολή στην εξάπλωση των ειδών τόσο σε τοπική κλίμακα (μετακίνηση ειδών από χαμηλότερα σε μεγαλύτερα υψόμετρα) όσο και παγκόσμια (μετατόπιση ειδών σε μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη και εξαφάνιση από χαμηλότερα), όσο και εξελικτικό πλεονέκτημα στα είδη που προτιμούν θερμότερα νερά σε σχέση με αυτά που προτιμούν ψυχρότερα. Για παράδειγμα, μείωση της παροχής νερού ή αύξηση της θερμοκρασίας, θα μπορούσε να προκαλέσει σταδιακή μετάβαση από τον τύπο Α στους τύπους Β και Γ που

αποτελούνται από είδη που προτιμούν θερμότερα νερά (Ψιλοβίκος, 2014). Εκτός από τις αρνητικές επιπτώσεις της αύξησης της θερμοκρασίας στους ιχθυοπληθυσμούς, θα μπορούσε να αναφερθεί και μία θετική, η οποία επικεντρώνεται στη γρήγορη σωματική αύξηση και την υψηλή ταχύτητα στη μετατρεψιμότητα της τροφής, στοιχεία που αυξάνονται ανάλογα με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού (Brander, 2007).

Η διαθεσιμότητα των επιφανειακών υδατικών πόρων επηρεάζεται λόγω των μεταβολών της κατακρήμνισης, οι οποίες επιφέρουν αντίστοιχες μεταβολές στον όγκο και τη χρονική περίοδο των ποτάμιων απορροών και λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας και των θερμών ημερών του έτους, που οδηγούν με τη σειρά τους σε παρατεταμένες περιόδους ξηρασίας, ειδικότερα στις Μεσογειακές περιοχές. Οι δύο παραπάνω λόγοι, σε συνδυασμό με την πληθυσμιακή αύξηση, έχουν ως αποτέλεσμα την αναπόφευκτη αύξηση της ζήτησης του νερού για όλες τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως άρδευση, υδροηλεκτρική παραγωγή και ύδρευση καθώς και η οικολογική παροχή. Η αρδευτική περίοδος ξεκινάει νωρίτερα χρονικά και τελειώνει αργότερα λόγω της αυξημένης θερμοκρασίας, που συνεπάγεται αυξημένη εξατμισοδιαπνοή και απαιτήσεις σε νερό. Η κατανάλωση ενέργειας κατά την άνοιξη και το φθινόπωρο παραμένει σταθερή, ενώ κατά τη διάρκεια του θέρους κάθε αύξηση της θερμοκρασίας του αέρα μεταφράζεται σε αύξηση της κατανάλωσης ισχύος κυρίως λόγω της χρήσης των κλιματιστικών. Στην περίπτωση της ύδρευσης, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, η αύξηση της θερμοκρασίας που έχει παρατηρηθεί στην περιοχή της Μεσογείου, έχει ως αποτέλεσμα την κατανάλωση μεγαλύτερων ποσοτήτων νερού αλλά και περικοπές διάθεσης ύδατος στο καταναλωτικό κοινό, σε συνδυασμό με περικοπές στην ηλεκτροδότηση σε ημέρες έντονου καύσωνα, κατά τις ώρες αιχμής λειτουργίας των υδροηλεκτρικών εγκαταστάσεων. Η οικολογική παροχή ορίζεται ως η

ποσότητα του νερού που παρέχεται σε έναν ποταμό, υγρότοπο ή παράκτια ζώνη με σκοπό τη διατήρηση των οικοσυστημάτων και των οφελών που απορρέουν από αυτά, σε περιοχές όπου συναντώνται ανταγωνιστικές χρήσεις νερού και ρυθμιζόμενες παροχές (Dyson et al., 2003). Η έννοια της οικολογικής παροχής εισάγει περιορισμούς στη λειτουργία των ταμιευτήρων, οι οποίοι έχουν να κάνουν με τη διαχείριση του απολήψιμου δυναμικού τους.

1.3.2 Διαχείριση υδατικών πόρων

Ο όρος «Διαχείριση Υδατικών Πόρων», όπως ορίστηκε από την Επιτροπή Προβλημάτων Ύδατος της Οικονομικής Επιτροπής για την Ευρώπη του ΟΗΕ (United Nations Economic Commission for Europe), «περιλαμβάνει το σύνολο των μέσων και των μέτρων διά των οποίων επιδιώκονται:

1. Η ικανοποίηση, ποσοτικά και ποιοτικά, των σημερινών αναγκών σε νερό υπό τους καλύτερους δυνατούς οικονομικούς όρους.
2. Η πρόβλεψη εξασφάλισης νερού για τις ανάγκες των μελλοντικών γενεών.
3. Η μέριμνα διατήρησής τους σε επίπεδα που να εξασφαλίζουν την προστασία του φυσικού περιβάλλοντος.
4. Η μέριμνα διατήρησης της ισορροπίας των οικοσυστημάτων».

Η πολιτική Διαχείρισης των Υδατικών Πόρων συμβάλλει στην ικανοποίηση των αναγκών σε Ύδρευση, Άρδευση, Βιομηχανία και Ενέργεια, ενώ ταυτόχρονα συμβάλει στη Διατήρηση της ποιότητας και της ποσότητας των υδατικών πόρων και του φυσικού περιβάλλοντος σε επιθυμητή κατάσταση. Η πολιτική αυτή, με βάση και όσα προέκυψαν στη Διεθνή Διάσκεψη για το Νερό και το Περιβάλλον που αναφέρθηκε παραπάνω

(ICWE, Δουβλίνο 1992), μπορεί να λάβει χώρα Ολοκληρωμένα, σύμφωνα με τις αρχές της Οριζόντιας και Κάθετης Ολοκλήρωσης. Από τη μία πλευρά, η Οριζόντια Ολοκλήρωση αφορά τον συνδυασμό, τον συντονισμό και τη συνοχή των δράσεων και στόχων στις διάφορες κατηγορίες χρήσεων του νερού (Αστική, Γεωργική, Βιομηχανική, Ενεργειακή και Περιβαλλοντική).

1.4 Ποτάμια συστήματα

Ένα σύνολο επιφανειακών ρευμάτων νερού (ποταμών, χειμάρρων κλπ), που συνδέονται μεταξύ τους με καθορισμένο τρόπο και δημιουργούν συγκεκριμένους τύπους απορροής, λέγεται υδρογραφικό δίκτυο (Ψιλοβίκος, 2020). Ο τρόπος σύνδεσης των υδάτινων ρευμάτων και ο τύπος απορροής, είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού των νόμων της κίνησης των ρευστών και των γεωλογικών χαρακτηριστικών της συγκεκριμένης περιοχής πάνω στην οποία κυλούν (Ψιλοβίκος, 2020).

Σύμφωνα με την Οδηγία 2000/60, «Λεκάνη Απορροής Ποταμού, ορίζεται ως η οριζόντια προβολή της εδαφικής έκτασης από την οποία συγκεντρώνεται το σύνολο της απορροής μέσω διαδοχικών ρευμάτων, ποταμών και πιθανώς λιμνών και παροχετεύεται στη θάλασσα με ενιαίο στόμιο ποταμού, εκβολές ή δέλτα». Στο χαμηλότερο υψόμετρο κάθε λεκάνης, μπορεί να υπάρχει ένα στόμιο το οποίο να καταλήγει σε μια άλλη λεκάνη είτε εσωτερική (λίμνη), είτε εξωτερική (θάλασσα).

Κατά τη διάρκεια μιας βροχόπτωσης που τροφοδοτεί μια κοίτη, αποσπάται «φερτό υλικό» το οποίο μέσω της ροής του νερού μεταφέρεται προς τα χαμηλότερα σημεία της λεκάνης απορροής. Το φαινόμενο αυτό λαμβάνει χώρα είτε κατά μήκος τους υδρογραφικού δικτύου, είτε καταλήγει στους τελικούς αποδέκτες όπως είναι οι

λίμνες (φυσικές και τεχνητές) και οι θάλασσες. Σύμφωνα με τα παραπάνω, κρίνεται αναγκαίο να λαμβάνονται υπόψη οι διάφοροι μηχανισμοί απόσπασης, μεταφοράς και απόθεσης φερτών υλικών καθώς και η ενσωμάτωση και η συγκέντρωση τοξικών, μολυσματικών και θρεπτικών ουσιών στα φερτά υλικά, με σκοπό την συστηματική μελέτη των υδατορρευμάτων. Για τον λόγο αυτό από το 2008 από τον οργανισμό ASCE (Sedimentation Engineering) έχει καθιερωθεί ο όρος «sedimentation» ο οποίος περιλαμβάνει όλες τις παραπάνω διεργασίες και αναφέρεται τόσο στο νερό όσο και στα φερτά υλικά (Δερμίσσης, 2010). Τα εξωτερικά όρια μιας λεκάνης απορροής καθορίζονται από τον υδροκρίτη, μια νοητή γραμμή που συνδέει τα υψηλότερα σημεία της γης και αποτελεί τα φυσικά όρια διαχωρισμού της επιφανειακής απορροής προς διάφορες κατευθύνσεις καθώς διαχωρίζει τη ροή των όμβριων υδάτων (Ψιλοβίκος, 2016). Από τη μάζα του νερού της βροχής που συγκεντρώνεται και απορρέει από μια λεκάνη απορροής, ένα μέρος των υδάτων δεν απομακρύνεται από τη λεκάνη απορροής σαν απορροή, αλλά ως απώλεια μάζας και ισούται με τη διαφορά μάζας του νερού της βροχής μείον του νερού της απορροής.

Τα διάφορα νερά που προέρχονται από την ατμόσφαιρα (νερά βροχοπτώσεων/χιονοπτώσεων), οδηγούνται μέσω ενός υδρογραφικού δικτύου στην έξοδο της λεκάνης απορροής. Τα ύδατα που βρίσκονται πάνω στην επιφάνεια της γης αποτελούν τον σημαντικότερο παράγοντα διάβρωσης καθώς, προτού φτάσει στις εκβολές, συγκεντρώνεται στα παραπάνω τμήματα του υδρογραφικού δικτύου δημιουργώντας νέες λεκάνες και κοιλάδες, μέσω των φερτών υλικών που μεταφέρει. Ο σχηματισμός και η εξέλιξη ενός υδρογραφικού δικτύου επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως είναι:

•Κλίμα: Οι σημαντικότεροι κλιματικοί παράγοντες είναι το ετήσιο ύψος βροχοπτώσεων, η μέση θερμοκρασία αέρα και η διεύθυνση και ένταση ανέμων. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν την ποσότητα του νερού που εισέρχεται στη λεκάνη καθώς και την συμπεριφορά των επιφανειακών γεωλογικών σχηματισμών.

•Γεωλογία: Ανάλογα με το είδος του πετρώματος που επικρατεί στην κάθε περιοχή η επίδραση της γεωλογίας είναι διαφορετική

- i. Στα ιζηματογενή πετρώματα, το υδρογραφικό δίκτυο εμφανίζεται σε όλη την έκταση του πετρώματος.
- ii. Στα κρυσταλλικά πετρώματα, το υδρογραφικό δίκτυο ακολουθεί τις τεκτονικές γραμμές (ρήγματα, πτυχές).
- iii. Στα μεταμορφωμένα πετρώματα (ανάλογα με το είδος της μεταμόρφωσης και την τεκτονική καταπόνηση που έχουν υποστεί).
- iv. Στα καρστικά πετρώματα στα οποία εμφανίζονται υποτυπώδη και ατελή υδρογραφικά δίκτυα, παρατηρείται διάλυση ασβεστόλιθων και τελικά υπόγεια αποστράγγιση και απορροή.

•Κατακρημνίσματα (μέγεθος, συχνότητα, ραγδιότητα)

•Φύση, διεύθυνση και κλίση των πετρωμάτων

•Τεκτονικά αίτια (ρήγματα)

•Πρόσφατη γεωμορφολογική ιστορία της λεκάνης απορροής

•Ανθρωπογενείς επεμβάσεις και χρήσεις γης

Στον παρακάτω πίνακα δίδονται επίσης οι περιεκτικότητες των ιχνοστοιχείων στα ποτάμια νερά. Το ολικό ποσό των διαλυμένων συστατικών που μεταφέρονται κάθε έτος στους ωκεανούς από τους ποταμούς υπολογίζεται ότι είναι 3.905×10^{12} kg περίπου.

Πίνακας 1.3: Μέση συγκέντρωση ιχνοστοιχείων στα ποτάμια νερά.

Στοιχείο	Συγκέντρωση
F	< 1 µg/g
Br	0.2 µg/g
I	2 ng/g
V	< 1 ng/g
Ni	10 ng/g
Cu	10 ng/g
B	13 ng/g
Rb	1 ng/g
Ba	50 ng/g
Zn	10 ng/g
Pb	1-10 ng/g
U	1 ng/g

Σύμφωνα με το Παράρτημα II της Οδηγίας 2000/60, αναφέρεται ο όρος «Τυπολογία Ποταμού». Ο όρος αυτός αφορά το διαχωρισμό των ποταμών, με βάση τα υδρομορφολογικά τους χαρακτηριστικά. Διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες, σύμφωνα με τον τύπο του υψομέτρου (υψηλός, μέσου υψομέτρου, πεδινός), του μεγέθους βάσει της υδρολογικής λεκάνης (μικρός, μέτριος, μεγάλος, πολύ μεγάλος) και με τη γεωλογία (ασβεστολιθικός, πυριτικός, οργανικός) (Ψιλοβίκος, 2020).

Τα ποτάμια επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την μορφολογία της επιφάνειας των ηπείρων λόγω της δυνατότητάς τους να μεταφέρουν φερτά υλικά στην ξηρά καθώς έχουν την δυνατότητα να σχηματίζουν πολύπλοκα δίκτυα με ρεύματα, μικρά και μεγάλα τα οποία ονομάζονται κανάλια (Ψιλοβίκος, 2020). Κάθε ποτάμιο σύστημα έχει τη δική του μορφή και συμπεριφορά. Τα συστήματα αυτά μπορούν να έχουν μικρές ή

μεγάλες διαφορές μεταξύ τους, οι οποίες μπορούν να εντοπιστούν εντός ενός συστήματος, σε διαφορετικά τμήματα ενός ποταμού. Αυτό συμβαίνει επειδή δεν επικρατούν οι ίδιες συνθήκες μεταφοράς και συμπεριφοράς από σημείο σε σημείο, από την πηγή μέχρι και τις εκβολές του. Αξίζει να σημειωθεί ότι ένα ποτάμι δεν μεταφέρει μόνο τα υλικά από ένα μέρος σε ένα άλλο, αλλά μια ποσότητα των υλικών αυτών τα αποθέτει είτε μέσα είτε έξω από την κοίτη του. Με τον τρόπο αυτό, σχηματίζονται διάφορες αποθέσεις που παρουσιάζουν είτε μεγάλη είτε μικρή ποικιλία ανάλογα με την ποικιλία που εμφανίζει το ποτάμι. Έτσι, ανάλογα με το σχήμα, καθώς και με άλλους χαρακτήρες που αποκτά ένα ποτάμι μπορεί να διακριθεί ως ευθύγραμμο, πλεξοειδές ή μαιανδρικό ποτάμι.

Ανεξάρτητα από το είδος των αποθέσεων που γίνονται στα ποτάμια η κατανομή τους από τα βουνά προς τις πεδιάδες, τις λίμνες και τις θάλασσες χωρίζεται σε διάφορες ζώνες. Αναλυτικότερα, την ανώτερη ζώνη, δηλαδή στα σημεία που ξεκινά η έξοδος των ποταμών από τα βουνά, λαμβάνει χώρα η απόθεση των χονδρόκοκκων υλικών σε μορφή βεντάλιας. Η ζώνη αυτή ονομάζεται ζώνη αλλουβιακών ριπιδίων και περιλαμβάνει χονδρόκοκκα, γωνιώδη, αταξινόμητα υλικά που μεταφέρθηκαν από ρεύματα έλξης, από δεβριτικές ροές και από λασποροές και αποτέθηκαν σε μορφή ριπιδίων με πλευρική και κατακόρυφη κάλυψη. Επιφανειακά η κλίση των υλικών ελαττώνεται, ενώ η πλευρική κίνηση της κοίτης των ποταμών γίνεται πυκνότερη από τα υψηλότερα προς τα χαμηλότερα σημεία. Το πάχος των υλικών μπορεί να είναι μεγάλο εάν η περιοχή απόθεσης βυθίζεται. Ακολουθεί η κεντρική ζώνη που βρίσκεται στα τμήματα των κοιλάδων και των πεδιάδων που εμφανίζουν μικρή κλίση. Η ζώνη αυτή ονομάζεται ζώνη πεδιάδων πλημμυρών και χαρακτηρίζεται από τη δράση πλεξοειδών ποταμών (μπορεί και μαιανδρών) που υπερχειλίζουν και πλημμυρίζουν τη γύρω πεδινή

περιοχή. Στη ζώνη αυτή επικρατούν οι αποθέσεις κοίτης και υπερχειλίσης με χονδρόκοκκο και λεπτόκοκκο υλικό. Τέλος εντοπίζεται η κατώτερη ζώνη η οποία αποτελεί την επιφάνεια των παράκτιων πεδιάδων όπου η πορεία του ποταμού είναι μαιανδρική ενώ οι αλλαγές πορείας και οι αποκοπές βρόγχων είναι συχνές. Στα σημεία αυτά εντοπίζονται στρώματα άμμου τα οποία εναλλάσσονται με στρώματα ιλύος και αργίλου.

Το Δέλτα είναι γλωσσοειδείς αποθέσεις υλικού που μεταφέρθηκε από τα ποτάμια και αποτέθηκε είτε σε χερσαίο περιβάλλον είτε σε υδάτινο ρηχό περιβάλλον, μπροστά στους χώρους των εκβολών στα ρηχά των λεκανών και μοιάζουν με τα ριπίδια είτε τα αλλουβιακά είτε τα υποθαλάσσια αλλά διαφέρουν στα υλικά, στις δυναμικές συνθήκες και στις εξελικτικές διαδικασίες. Οι παράγοντες που επηρεάζουν το σχηματισμό τους και οι δυναμικές συνθήκες που καθορίζουν την εξέλιξή τους είναι διάφοροι. Κυρίαρχο ρόλο παίζουν η συμπεριφορά των ποταμών καθώς και οι συνθήκες που επικρατούν στην λεκάνη απορροής. Ακολουθεί το είδος των πετρωμάτων η τεκτονική τους καταπόνηση και το επιφανειακό ανάγλυφο στο χώρο της λεκάνης απορροής. Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τον σχηματισμό των δέλτα είναι: η τεκτονική συμπεριφορά, το κλίμα, ο άνεμος και οι παράκτιες συνθήκες και δραστηριότητες.

1.5 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν να διαπιστωθεί η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων μεταξύ των σημείων, να ελεγχθούν τα τμήματα του Πηνειού με τις υψηλότερες επιβαρύνσεις και η σύγκρισή τους με παγκόσμια αποτελέσματα, καθώς και

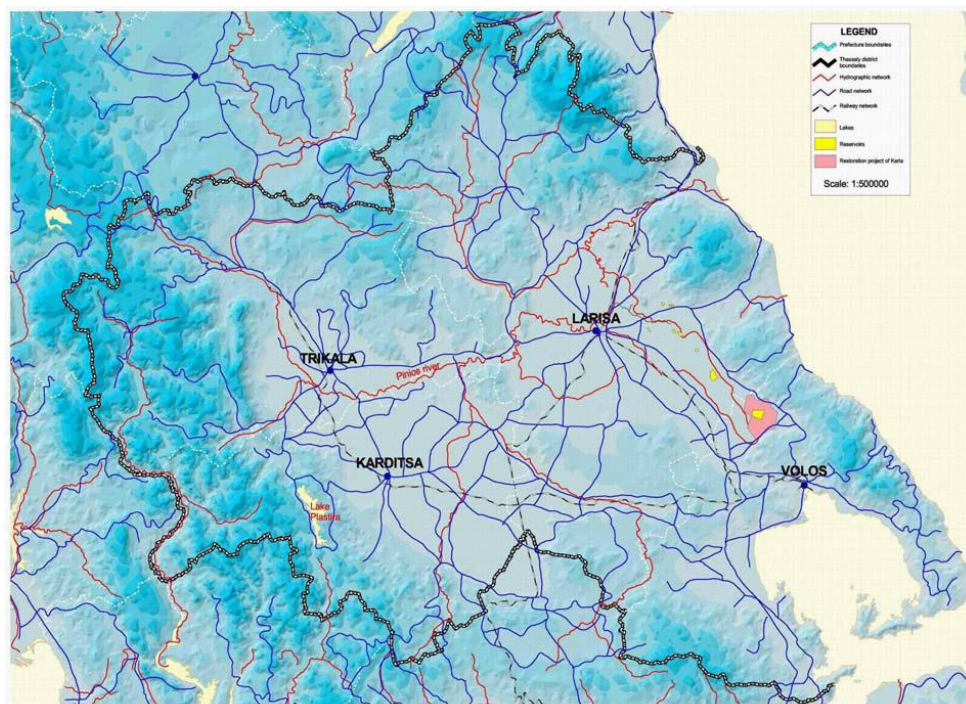
με τα ανώτατα αποδεκτά όρια της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες κατά μήκος του κύριου υδρογραφικού τμήματος του Πηνειού ποταμού σε εννέα (9) σημεία για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων αρσενικού και μολύβδου.

2. Υλικά και μέθοδοι

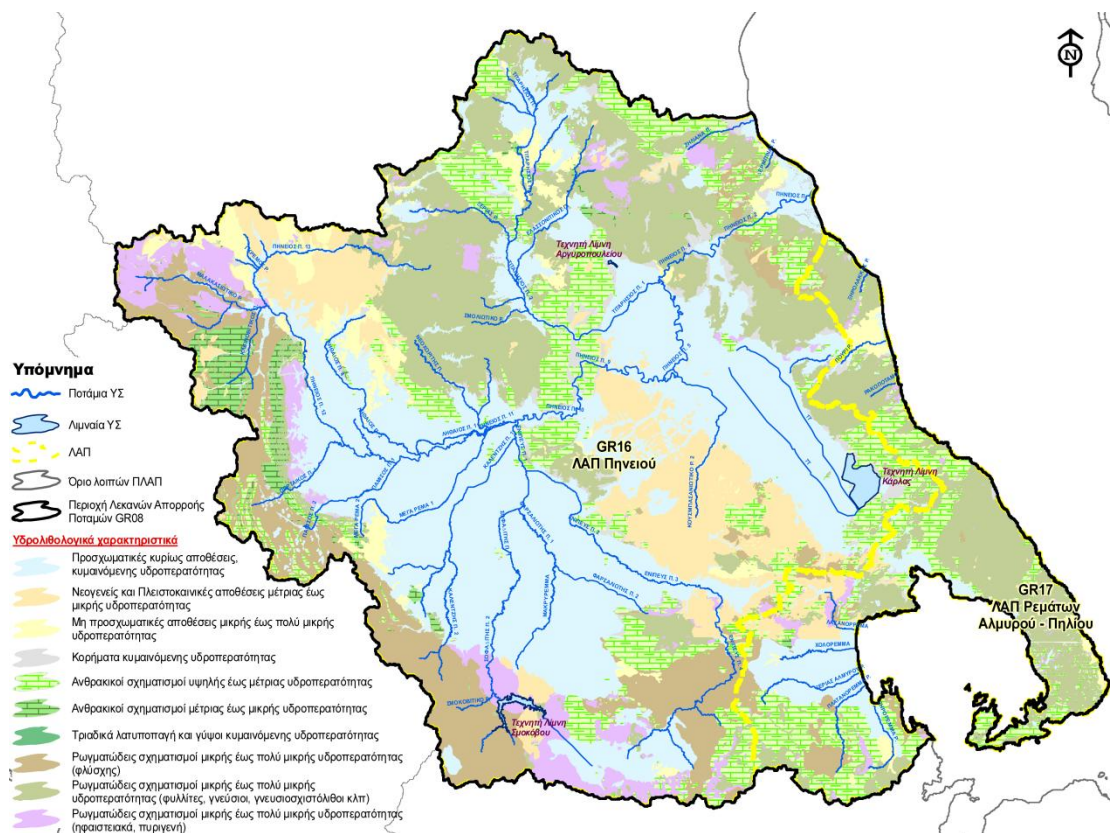
2.1 Περιοχή μελέτης

2.1.1 Γεωμορφολογία

Η Περιφέρεια Θεσσαλίας, που αποτελεί το 10,6% της συνολικής έκτασης της Ελλάδας, βρίσκεται στο κεντροανατολικό τμήμα της ηπειρωτικής χώρας. Αποτελείται από τέσσερις νομούς: Καρδίτσας, Λάρισας, Μαγνησίας και Τρικάλων. Η Θεσσαλία συνορεύει με τη Δυτική και Κεντρική Μακεδονία στα βόρεια, τη Στερεά Ελλάδα στα νότια, την Ήπειρο στα δυτικά και το Αιγαίο Πέλαγος στα ανατολικά. Σύμφωνα με την Εθνική Στατιστική Υπηρεσία, το 36,0% του εδάφους της Θεσσαλίας είναι πεδινό, το 17,1% είναι ημιορεινό και το 44,9% ορεινό. Η τοπογραφία της περιοχής είναι τέτοια που τα ψηλά βουνά, συμπεριλαμβανομένου του Ολύμπου και της Πίνδου, δημιουργούν τη λεκάνη απορροής του Πηνειού ποταμού, ο οποίος ρέει από τα δυτικά προς τα ανατολικά μέσω της Θεσσαλίας και καταλήγει στο Αιγαίο Πέλαγος.



Εικόνα 2.1: Υδατικό διαμέρισμα Θεσσαλίας (Tsouni et al. 2003)



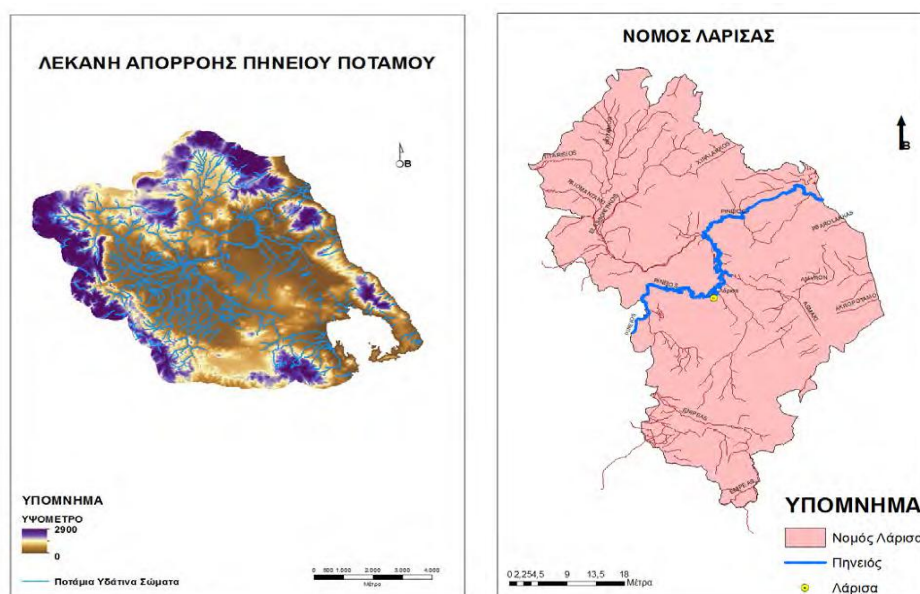
Εικόνα 2.2: Υδρολιθολογικός χάρτης Υδατικού Διαμερίσματος Θεσσαλίας

(Πηγή: ΥΠΕΚΑ, 2014)

Ο Πηνειός είναι ένας από τους μεγαλύτερους ελληνικούς ποταμούς, με μήκος 205 km και λεκάνη απορροής 9.500 km². Είναι ο τρίτος σε μήκος ποταμός της Ελλάδας, μετά τον Αλιάκμονα και τον Αχελώο. Ο Πηνειός πηγάζει από τις δυτικές πλαγιές της νότιας Πίνδου, στα όρια των νομών Ιωαννίνων και Τρικάλων. Οι βόρειοι παραπόταμοί του περιλαμβάνουν τον Τιταρήσιο, τον Νεοχωρήτη, τον Ληθαίο και το Μουργκάνι, ενώ οι δυτικοί παραπόταμοί του περιλαμβάνουν τον Μαλακασιώτη, τον Κλεινοβίτικο, τον Πορταϊκό και τον Πάμισο. Ο Αχελώος διασχίζει επίσης τη δυτική ορεινή περιοχή της Θεσσαλίας, αλλά δεν συμβάλλει στη λεκάνη απορροής του

Πηνειού. Στη νότια πλευρά της Θεσσαλίας, ο Πηνειός δέχεται τα νερά των παραποτάμων Φαρσαλιώτη, Σοφαδίτη, Ενιπέα, Καλετζή και Καράμπαλη.

Η λεκάνη απορροής του ποταμού Πηνειού καλύπτει τα 10.700 χλμ² και το συνολικό του μήκος φτάνει τα 216 χλμ., κατατάσσοντας τον ως τον τρίτο μεγαλύτερο ποταμό της χώρας βάση του μήκους του. Σχηματίζεται κυρίως από δύο ρέματα, το πρώτο είναι το ρέμα Μαλακασιώτικου, που πηγάζει από τον Λάκμο στην Πίνδο, και το δεύτερο είναι το ρέμα Μουργκάνι, το οποίο ξεκινά από την Αντιχάσια.



Εικόνα 2.3: Η λεκάνη απορροής του ποταμού και ο νομός Λάρισας (Λέλλης, 2014)

Ο Πηνειός περνά τα στενά της Καλαμπάκας και καταλήγει στον κάμπο της Θεσσαλίας με κατεύθυνση από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Έπειτα διαπερνά την κοιλάδα των Τεμπών μεταξύ του Κισσάβου και του Ολύμπου και εκβάλλει στο Αιγαίο πέλαγος με το Δέλτα του να βρίσκεται κοντά στο Στόμιο. Επίσης στον Πηνειό καταλήγουν και άλλοι μεγάλοι ποταμοί, όπως είναι ο Πορταϊκος, ο Τιταρήσιος, ο Ενιπέας, ο Καλέτζης, ο Πάμισος, το Μουργκάνι και ο Σοφαδίτικος, καθώς και νερά που

έρχονται από τον Ταυρωπό στην περιοχή της Καρδίτσας. Ο ποταμός Πηνειός δέχεται μεγάλες πιέσεις λόγω των πολυετών αντλήσεων και της ρύπανσης, ενώ ταυτόχρονα η ποιότητα του νερού επιδεινώνεται αναπόφευκτα λόγω της σημαντικής μείωσης των θερινών ροών.

Ο Πηνειός χαρακτηρίζεται από πλούσια βιοποικιλότητα, τόσο στην πανίδα του όσο και στην χλωρίδα του. Όσον αφορά το θαλάσσιο οικοσύστημα του Πηνειού, στο ποτάμι εντοπίζονται 29 είδη ψαριών με τα κυριότερα από αυτά να είναι το γλήνι (*Tinca tinca*), ο γουλιανός (*Silurus glanis*), το θεσσαλόσιρκο (*Alburnus thessalicus*), το τσιρώνι (*Rutilus rutilus*), η σαρδελομάνα (*Alosa fallax*), το βαβούκι (*Rhodeus meridionalis*), το χέλι (*Anguilla anguilla*), η πεταλούδα (*Carassius gibelio*), η τούρνα (*Esox lucius*), η χρυσοβελονίτσα (*Sabanejewia balcanica*), το αγκαθερό (*Gasterosteus gymnourus*), ο φεροκωβιός (*Gobio feraeensis*), ο Θεσσαλογωβιός (*Knipowitschia thessala*), κ.α. Επίσης, στον Πηνειό συναντώνται και κάποια είδη αμφιβίων (σαλαμάνδρες, κοινοί τρίτωνες, πρασινόφρυνοι, δεντροβάτραχοι, γραιοβάτραχοι, λιμνοβάτραχοι και κιτρινομπομπίνες) και ερπετών (βαλτοχελώνες, κονάκια, ποταμοχελώνες, τρανόσαυρες, αβλέφαρους, κυρτοδάκτυλους, σαΐτες, λαφιάτες, σαπίτες, λιμνόφιδα νερόφιδα, και οχιές). Σχεδόν σε όλη την έκταση του ποταμού εντοπίζονται πληθυσμοί βιδρών.

Όσο για την πλούσια ορνιθοπανίδα, περιλαμβάνει δεκάδες είδη, ανάλογα με την περιοχή, όπως μπούφοι, φίδαετοί, ξεφτέρια, πετρίτες, βραχοκικκίνεζα και σφηκιάρηδες κοντά στις εκβολές υπάρχουν καλαμόκιρκοι, ενώ σε όλο το μήκος του συναντά κανείς αετογερακίνες, κικκινέζια, σαΐνια, γερακίνες, λιβαδόκιρκους, δεντρογέρακα, βαλτόκιρκους κ.α. Στα χωράφια που βρίσκονται κοντά στο ποτάμι ζούνε

σταχτοτσικνιάδες, κάργιες, αργυροτσικνιάδες, λευκοί πελαργοί, και χαβαρόνια. Τα δάση κοντά στην Καλαμπάκα είναι ενδιαιτήματα που φιλοξενούν αρκούδες, λύκους, αγριόγατες και ζαρκάδια. Άλλα είδη που μπορούν να εντοπισθούν σε περιοχές από τις οποίες περνά ο Πηνειός είναι οι αγριόχοιροι, οι αλεπούδες, οι ασβοί, τα κουνάβια, οι νυφίτσες, οι σκίουροι και οι δεντρομυωξοί.

Ο ποταμός καλύπτεται ως επί το πλείστον από μεγάλα παραποτάμια δάση ιτιάς, λεύκας, πλατάνου, σκλήθρου, σφενδάμου και πικροδάφνης, με δάση ελάτης και δρυός σε μεγαλύτερα υψόμετρα. Τα δάση κοντά στις εκβολές του ποταμού Πηνειού, Στις όχθες του ποταμού και στους λόφους υπάρχουν φυτά όπως η *Lysimachia atropurpurea*, το *Damasonium alisma*, ο λευκός κρίνος *Lilium candidum*, το *Sedum cepaea*, το *Sedum dasyphyllum*, το αγριόσκορδο *Allium heldreichii*, η καμπανούλα *Campanula thessala*, το κυκλάμινο *Cyclamen hederifolium*, το υδρόφιλο *Spirodela polyrhiza*, οι ορχιδέες *Himantoglossum caprinum* κ.ά.

2.1.2 Κλίμα περιοχής μελέτης

Η περιοχή που μελετάται έχει μεσογειακό κλίμα στην ανατολική πλευρά, ενώ η κεντρική και η δυτική πλευρά έχουν ηπειρωτικό κλίμα με δύο παραλλαγές ανάλογα με το ανάγλυφο - ορεινό ή πεδινό. Υπάρχουν σημαντικές διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ των εποχών λόγω των κρύων χειμώνων και των ζεστών καλοκαιριών. Ο Ιανουάριος, ο Φεβρουάριος και ο Δεκέμβριος είναι οι πιο κρύοι μήνες, ενώ ο Ιούλιος και ο Αύγουστος είναι οι θερμότεροι. Η βροχόπτωση είναι σχετικά υψηλή στα δυτικά της λεκάνης απορροής του ποταμού, μειώνεται στις πεδινές περιοχές και αυξάνεται ξανά στις ορεινές ανατολικές περιοχές. Οι πιο υγροί μήνες είναι από τον Οκτώβριο έως τον

Ιανουάριο και οι πιο ξηροί είναι ο Ιούλιος και ο Αύγουστος. Οι ετήσιες βροχοπτώσεις είναι κατά μέσο όρο 700 χιλιοστά στη Θεσσαλία, αλλά είναι άνισα κατανεμημένες στο χώρο και στο χρόνο. Η κεντρική λεκάνη έχει ετήσια βροχόπτωση 400-500mm, ενώ η ορεινή περιοχή δέχεται 1300-1500mm. Η συννεφιά κυμαίνεται από 4 έως 5 βαθμούς ετησίως, με τις υψηλότερες τιμές στα δυτικά και τις χαμηλότερες στα ανατολικά. Η μέση σχετική υγρασία κυμαίνεται από 67 έως 72%. Η κατεύθυνση του ανέμου που επικρατεί ποικίλλει ανάλογα με την τοποθεσία.

Πίνακας 2.1: Χρήσεις γης στη λεκάνη του Πηνειού

Υδρολογική λεκάνη	Δάσος	Βοσκότοπος	Καλλιέργειες	Γυμνή Βραχώδης	Αστική	Ύδατα	ΣΥΝΟΛΟ
Πηνειού	370043	92021	149225	5096	6986	1969	625340

2.1.3 Γεωλογία περιοχής μελέτης

Η περιοχή της Θεσσαλίας χωρίζεται κυρίως σε τρεις γεωτεκτονικές ζώνες που εκτείνονται από τη Δύση προς την Ανατολή. Οι ζώνες αυτές είναι γνωστές ως Πελαγονικές και Υποπελαγονικές ζώνες, που αποτελούν μέρος των εσωτερικών Ελληνίδων, και ζώνη Πίνδου, που είναι μέρος των εξωτερικών Ελληνίδων. Αυτές οι γεωτεκτονικές ζώνες αναφέρονται και ως «ελληνικές ζώνες». Επιπλέον, η περιοχή της Θεσσαλίας περιλαμβάνει τη Ενότητα Όσσας, τα μολασσικά ιζήματα της Μεσοελληνικής Τάφρου στο δυτικό τμήμα της θεσσαλικής πεδιάδας, ένα μικρό τμήμα της ζώνης Γαβρόβου-Τρίπολης και σύγχρονα Τεταρτογενή και Νεογενή ιζήματα στο πεδινό τμήμα της περιοχής.

Η Πελαγονική ζώνη αποτελείται από κρυσταλλοσχιστόδη πετρώματα της Παλαιοζωικής εποχής του ηπειρωτικού φλοιού της παλαιάς Κιμμερικής ηπείρου. Αργότερα προστέθηκαν και ανώτερα ανθρακοφόρα γρανιτικά σώματα. Στη συνέχεια, ιζήματα και ανθρακικά πετρώματα από την Περιοδική Τριασική-Ιουρασική εποχή αποτέθηκαν στην κορυφή της ζώνης, μαζί με οφιολιθικές μάζες από τις ωκεάνιες λεκάνες της Τηθύος. Η ζώνη αποτελείται από διάφορους σχηματισμούς όπως επικλυσιογενή ιζήματα, οφιόλιθους, ανθρακικά καλύμματα, μετακλασικές αλληλουχίες, γρανίτες και κρυσταλλικούς σχιστόλιθους. Η υποπελαγονική ζώνη χαρακτηρίζεται από μεγάλες οφιολιθικές μάζες και σχιστοκερατολιθικό σχηματισμό. Αντιπροσωπεύει τη οφιολιθική συρραφή της παλαιάς ωκεάνιας περιοχής δυτικά του ηπειρωτικού τεμαχίου της Πελαγονίας. Η ζώνη αποτελείται από παλαιοζωικά πετρώματα της Πελαγονικής και ιζηματογενή ή ημι-μεταμορφωμένα πετρώματα Παλαιοζωικής ηλικίας. Στη ζώνη υπάρχουν επίσης τριτογενή ιζήματα, ιουρασικοί ασβεστόλιθοι, σχιστοκερατολιθικοί σχηματισμοί, οφιολιθικά σώματα και λατεριτικά κοιτάσματα σιδηρονικελίου. Τέλος, υπάρχουν επίσης ιζήματα από κατακλυσμό του Μεσο-Ανω Κρητιδικού και υστερικά ιζήματα τύπου μελάσας στη Μεσοελληνική Τάφρο.

Το «Ελληνικό Ευγεοσύγκλινο» του Μεσοζωικού είναι ο κοινός όρος που χρησιμοποιείται για τη ζώνη Όλωνος - Πίνδου, η οποία μαζί με την Υποπελαγονική ζώνη αντιπροσωπεύει τον κατεστραμμένο ωκεανό της Νεοτηθύος. Από το τέλος του Κρητιδικού έως το Ηώκαινο - Πρώιμο Ολιγόκαινο, στην περιοχή της Πίνδου εναποτέθηκαν ψαμμίτες, μάργες, κροκάλες και ασβεστόλιθοι, δημιουργώντας τον κύριο «δευτερο φλύσχη της Πίνδου», χαρακτηριστικό της Ελλάδας. Ο "Σχηματισμός Σχιστοκερατόλιθου" αποτελείται από ιζήματα βαθέων υδάτων, συμπεριλαμβανομένων κερατολίθων, ραδιολαριτών, αργίλων, ψαμμιτών, πελαγικών πυριτικών ασβεστόλιθων

και ίασπιων, που εναποτέθηκαν στην Τάφρο της Πίνδου καθ' όλη την Ιουρασική περίοδο.

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που διακρίνονται στη Θεσσαλία περιλαμβάνουν πρόσφατα χαλαρά ιζήματα, τα οποία καλύπτουν τα πεδινά και μπορούν να έχουν πάχος πάνω από 200 μέτρα (Αντωνίου, 2010). Αυτά τα ιζήματα αποτελούνται κυρίως από άμμο, άργιλο, κροκάλες, χαλίκι και άργιλο. Υπάρχουν επίσης νεογενή/μολασσικά τριτογενή ιζήματα, τα οποία συνήθως απαντώνται με τη μορφή ψαμμίτη, ασβεστόλιθου, μάρμας, κροκάλων, αργίλου και άμμου και συνήθως είναι αρκετά συνεκτικά. Επιπλέον, οι οφιόλιθοι, που είναι βασικά ή υπερβασικά πυριγενή πετρώματα όπως δουνίτες, σερπεντινίτες, χαρτζβουργίτες και διορίτες, βρίσκονται σε μεγάλες ποσότητες, ιδιαίτερα στη δυτική περιοχή. Αυτά τα πετρώματα είναι γνωστά για το πρασινωπό τους χρώμα, που είναι η πηγή του ονόματός τους, και συχνά συνδέονται με την ανοργανοποίηση του χρωμίτη.

Οι ασβεστόλιθοι και τα μάρμαρα είναι ανθρακικά πετρώματα που βρίσκονται στο αλπικό υπόβαθρο και έχουν υποστεί ελαφρά μεταμόρφωση μέσω της ανακρυστάλλωσης. Είναι ιδιαίτερα περιζήτητα για λατομεία στην περιοχή. Οι φλύσχηδες είναι κλαστικοί ιζηματογενείς σχηματισμοί που απαντώνται στις ζώνες της Πίνδου και της Υποπελαγονικής ζώνης που αποτελούνται από εναλλασσόμενους ψαμμίτες, αργίλους και αργιλικούς σχιστόλιθους, που βρίσκονται κυρίως στις ορεινές περιοχές της Πίνδου. Οι σχιστόλιθοι είναι μεταμορφωμένα πετρώματα που απαντώνται στο αλπικό υπόβαθρο της ζώνης Πελαγονίου, που αποτελούνται κυρίως από σχιστόλιθους, φυλλίτες και γενέσιους. Βρίσκονται κυρίως στις περιοχές του Ολύμπου, της Ελασσόνας και του Πηλίου. Μέσα στα σχιστολιθικά πετρώματα της Πελαγονικής ζώνης απαντώνται συχνά γνησικοί γρανίτες (όξινα πλουτωνικά πετρώματα), με τον

γρανίτη Δεσκάτη να είναι ο πιο εκτεταμένος. Ο Κωτούλας (2001) κατηγοριοποίησε τα πετρώματα με βάση κριτήρια όπως ο τύπος, ο βαθμός έντασης, η έκταση και ο συνδυασμός των πλημμυρικών φαινομένων για να διευκολυνθεί η έκφραση συμπερασμάτων. Οι πλημμυρικοί-πετρολογικοί σχηματισμοί που προέκυψαν περιλαμβάνουν ασβεστολιθικούς, φλύσχη, σχιστόλιθους, κρυσταλλικούς πυριγενείς, νεογενείς και αλλουβιακούς σχηματισμούς. Αυτοί οι σχηματισμοί περιλαμβάνουν διάφορους τύπους πετρωμάτων όπως ασβεστόλιθους, δολομίτες, κερατόλιθους, γνεύσιους, γρανίτες, σερπεντινίτες, αμφιβολίτες, πρασινίτες, βασάλτες, διορίτες, άμμους, άργιλους, μάργες, λιθόστρωτα, λασπόλιθους και καλλιεργούμενα εδάφη που βρίσκονται σε προσχωσιγενή, πεδιάδα ή σεμί -πεδινές περιοχές.

2.2 Δειγματοληψία

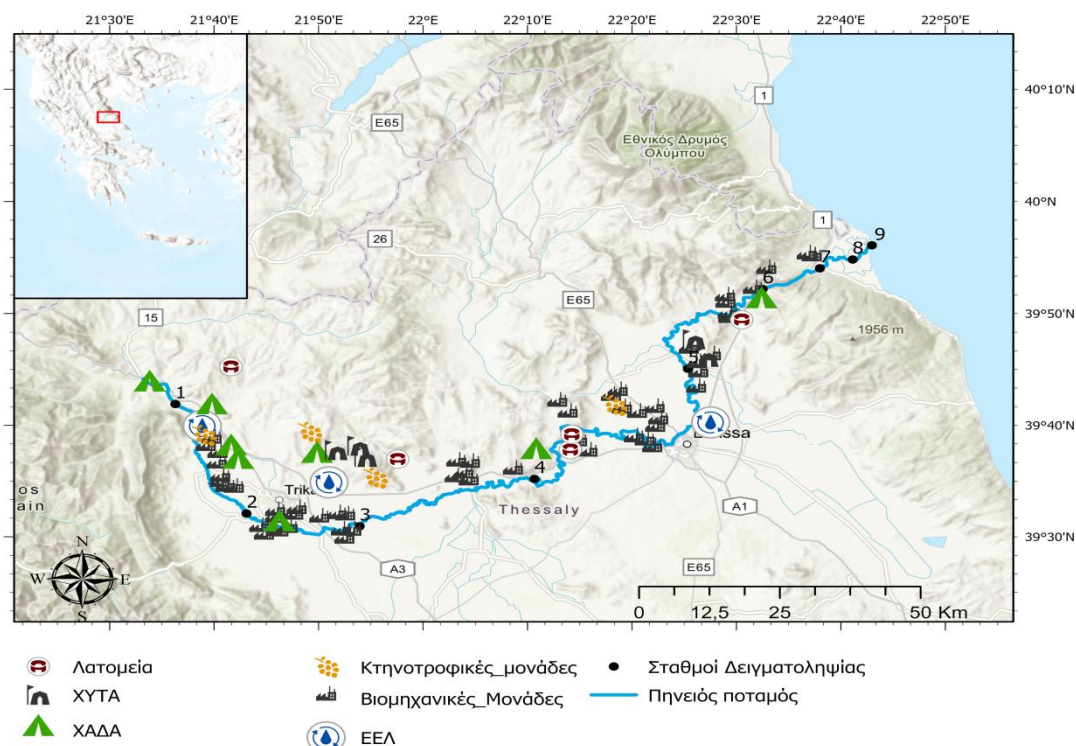
Τον Ιούλιο του 2020 πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία των υδάτων κατά μήκος του ποταμού σε εννέα σταθμούς δειγματοληψίας. Ο σκοπός της δειγματοληψίας ήταν ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων από τα δείγματα ώστε να δοθεί μία πιο πλήρης εικόνα της κατάστασης που επικρατεί στα ύδατα του ποταμού.

Κατά την διάρκεια της συλλογής των δειγμάτων γινόταν αποτύπωση των συντεταγμένων σε κάθε σημείο δειγματοληψίας με τη χρήση φορητού GPS (Garmin etrex touch 35). Έγινε προσπάθεια να αποφευχθεί η συλλογή οργανικής ύλης όπως φυτά, έντομα κλπ. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικές φιάλες του 1 L. Έπειτα στα δείγματα προστέθηκαν άμεσα 3 ml διαλύματος HNO_3 1:1 σε $\text{pH} < 2$ σε κάθε φιάλη

με σκοπό να οξινιστεί κάθε δείγμα, δηλαδή να αποτραπεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών και να περιοριστεί η απορρόφηση και η καθίζηση των ιχνοστοιχείων, επιτυγχάνοντας την καλύτερη διατήρηση τους μέχρι να μεταφερθούν και να αναλυθούν στο εργαστήριο.

Πίνακας 2.2: Συντεταγμένες των σημείων δειγματοληψίας

A/A	Περιοχή Δειγματοληψίας	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος
1	Γέφυρα Καλαμπάκα	21,6046840°E	39,6984371°N
2	Γέφ. Βαλαμάνδριο	21,7184557°E	39,5349583°N
3	Γέφ. Γλίνοσ	21,8989087°E	39,5157140°N
4	Πηνειάς	22,1778002°E	39,5864882°N
5	Γυρτώνη	22,4226520°E	39,7511435°N
6	Γέφ. Αγ. Παρασκευή	22,5419339°E	39,8697547°N
7	Γέφ. Εθν. Οδού	22,6331023°E	39,9007744°N
8	Παλαιόπυργος	22,6853786°E	39,9138534°N
9	Φλοίσβος-Εκβολές	22,7159942°E	39,9348182°N



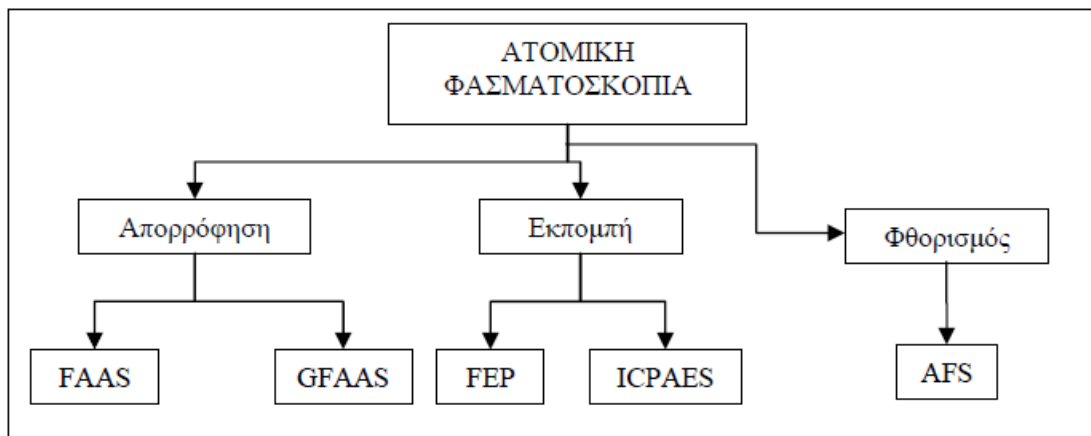
Εικόνα 2.4: Απεικόνιση των σταθμών δειγματοληψίας

Για την απεικόνιση των σταθμών δειγματοληψίας κατά μήκος του Πηνειού, αλλά και της απεικόνισης πηγών ρύπανσης πλησίον του (ΧΥΤΑ, ΧΑΔΑ, κλπ) έγινε χρήση του προγράμματος Γεωγραφικών Πληροφοριακών Συστημάτων (GIS). Η χαρτογραφική απεικόνιση των δεδομένων, πραγματοποιήθηκε με την βοήθεια του ArcGIS Pro, που αποτελεί τη νέα έκδοση του λογισμικού GIS. Το λογισμικό αυτό, χρησιμοποιείται τόσο για την συλλογή και επεξεργασία όσο και για την ανάλυση και αποθήκευση πληροφοριών με γεωγραφική διάσταση.

2.3 Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων

Ο όρος ατομική φασματοσκοπία προσδιορίζει ένα σύνολο φασματοσκοπικών τεχνικών ανάλυσης οι οποίες στηρίζονται στην αλληλεπίδραση ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Η ατομική φασματοσκοπία βασίζεται στην

ατομοποίηση δείγματος σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες και τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων με μέτρηση είτε της απορρόφησης, είτε της εκπομπής, είτε του φθορισμού στο χαρακτηριστικό μήκος κύματος κάθε στοιχείου (Λιοδάκης 2003). Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy, AAS) πρωτοεμφανίστηκε στην Αυστραλία το 1955 από τον Walsh και τους συνεργάτες του και στηρίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης της ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος από τα άτομα των στοιχείων ενός υπό μελέτη δείγματος. Πρόκειται για μια εύκολη τεχνική για τον υπολογισμό των στοιχείων σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις και για την μελέτη πολλών δειγμάτων. Χρησιμοποιείται σε διάφορους τομείς, όπως στην περιβαλλοντική χημική ανάλυση, στον έλεγχο τροφίμων, στη γεωλογία, στην πετροχημεία, στη μεταλλουργία και στην ανάλυση βιομηχανικών προϊόντων (Λιοδάκης 2003).



Εικόνα 2.5: Τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας.

Τα τμήματα από τα οποία αποτελείται το φασματόμετρο είναι δύο: το μηχανικό τμήμα παραγωγής ατόμων από το δείγμα και το οπτικό τμήμα στο οποίο γίνεται η απορρόφηση της εξωτερικής πηγής ακτινοβολίας. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι

η εξής: Αρχικά, το δείγμα που προορίζεται για ανάλυση υποβάλλεται σε ατομοποίηση, παίρνει δηλαδή τη μορφή ατόμων. Για να φτάσει σε αυτή τη μορφή, το υγρό δείγμα αναρροφάται στον εκνεφωτή και μετατρέπεται σε σταγόνες. Τα σταγονίδια μετά από μια σειρά απωλειών εισέρχονται στη φλόγα. Τα άτομα που δημιουργούνται στη φλόγα, από τα οποία, ένα μέρος βρίσκονται στη θεμελιώδη τους κατάσταση, διαπερνούν την οπτική δέσμη της πηγής ακτινοβολίας και διεγείρονται. Η απορρόφησή των ατόμων καταγράφεται μέσω ενός συστήματος μονοχρωμάτορα και ανιχνευτή και η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του στοιχείου που προσδιορίζουμε. Ο πιο συνηθισμένος τρόπος ατομοποίησης είναι με τη φλόγα για συγκεντρώσεις της τάξεως των mg/Kg (ppm). Η θερμοκρασία της φλόγας ποικίλει ανάλογα με το είδος του καυσίμου και του οξειδωτικού που χρησιμοποιείται με το συνηθέστερο συνδυασμό να είναι το μείγμα ακετυλένιου και αέρα, ώστε να η θερμοκρασία να φτάνει μέχρι 2550°C. Θεμελιώδης απαίτηση είναι η εισαγωγή του δείγματος στη φλόγα με σταθερό και ομοιόμορφο τρόπο (Λιοδάκης 2003, Αργυράκη 2007).

Τα αφόρτιστα άτομα που είναι σε μορφή ατμού, έχουν την τάση να απορροφούν φωτόνια φωτός που η ενέργειά τους είναι κατάλληλη ώστε να διεγείρουν τα ηλεκτρόνια της εξωτερικής στοιβάδας με αποτέλεσμα να μεταβαίνουν από μια χαμηλή ενεργειακή κατάσταση σε μια άλλη με υψηλότερη ενέργεια. Η φυσική κατάσταση κατά την οποία το άτομο περικλείει την λιγότερη δυνατή ενέργεια, είναι η πιο σταθερή και καλείται «θεμελιώδης κατάσταση». Στην ατομική απορρόφηση, δημιουργείται η φασματική γραμμή του στοιχείου που μελετάμε σε μια πηγή (λάμπα) και διαπερνά μέσω του εξαερωθέντος δείγματος. Το απορροφούμενο μήκος κύματος επιτρέπει την αναγνώριση του στοιχείου και το ποσοστό του φωτός που απορροφάται αποτελεί μέτρηση της

συγκέντρωσης του στοιχείου στην πορεία του φωτός. Καθώς ο αριθμός των ατόμων που συμμετέχουν στο νέφος αυξάνεται, αυξάνεται και το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται. Η χρήση ειδικών πηγών ακτινοβολίας και η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος στη δέσμη επιτρέπει ακόμα τον προσδιορισμό μετάλλων παρουσία και άλλων στοιχείων (Μαυρομάτης, 2003). Διαλυμένα δείγματα μπορεί να εξατμισθούν στη φλόγα όπου σχηματίζεται ο ατμός των ατόμων, ή στερεά ή υγρά μπορεί να θερμανθούν σε ένα φούρνο και οι ατμοί περνούν στην πορεία του φωτός. Η ατομική απορρόφηση, που χρησιμοποιεί διαλυμένα δείγματα, αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιημένη αναλυτική μέθοδο, καθώς τα όρια ανίχνευσης για τα περισσότερα στοιχεία είναι χαμηλά, μπορεί να προσδιορίσει αρκετά στοιχεία σε ένα διάλυμα και αποτελεί ένα οικονομικό όργανο. Τα όργανα AAS, βασίζονται σε διάφορες μεθόδους για να ψεκάσουν και να εισαγάγουν το δείγμα στην οπτική πορεία μιας δέσμης φωτός και να απομακρυνθούν διάφορες ουσίες που μπορεί να περιέχονται στο διάλυμα. Το διάλυμα του δείγματος ψεκάζεται με τη μορφή σπρέι μέσα σε μια φλόγα.

Στο δείγμα δεσμεύεται θερμική ενέργεια, η οποία διασπά τις ενώσεις σε ελεύθερα άτομα και δημιουργείται το νέφος το οποίο είναι απαραίτητο για τις μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης. Τα άτομα των υπό μελέτη στοιχείων παραμένουν στη θεμελιώδη κατάσταση με αποτέλεσμα να απορροφούν ακτινοβολία με συγκεκριμένο μήκος κύματος που προέρχεται από μια πηγή.

Ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα παρακάτω βασικά μέρη:

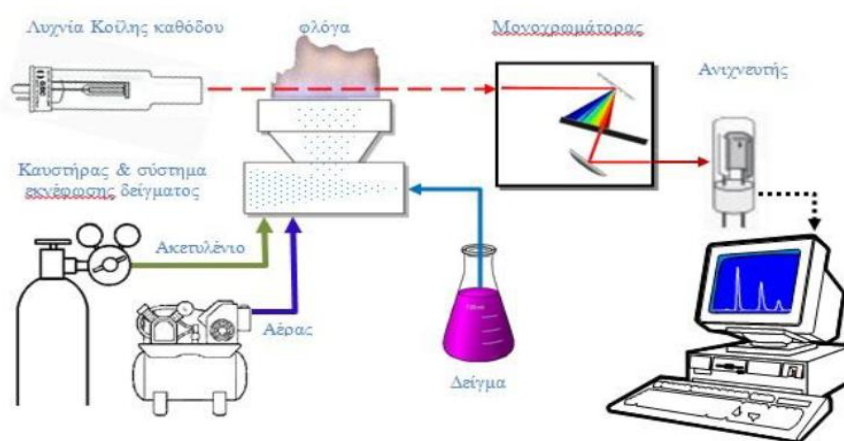
➤ Την πηγή η οποία εκπέμπει ατομικό φάσμα ενός ή περισσότερων στοιχείων

➤ Τον ατομοποιητή (φούρνος γραφίτη ή φλόγα). Η φλόγα αποτελείται από ένα μίγμα αερίων που δημιουργείται στον καυστήρα. Σε αυτήν διοχετεύεται το δείγμα μέσω συστήματος αναρρόφησης, ατομοποιείται και απορροφά την διερχόμενη δέσμη φωτός. Στο φούρνο γραφίτη εισάγεται το δείγμα, αποφεφρώνεται και μετά ατομοποιείται υπό συγκεκριμένες συνθήκες.

➤ Τον μονοχρωμάτορα ο οποίος διαχωρίζει το χαρακτηριστικό μήκος κύματος του υπό μελέτη στοιχείου από τα υπόλοιπα.

➤ Έναν ανιχνευτή ο οποίος παράγει ρεύμα ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας που δέχεται.

➤ Την συσκευή που ενισχύει και επεξεργάζεται το σήμα και στέλνει τα αποτελέσματα σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 1996).



Εικόνα 2.6: Διάταξη ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectroscopy - AAS)

(Μαυρομάτης, 2003)

Υπάρχουν δύο βασικές μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται στην ατομική απορρόφηση, οι οποίες βασίζονται στην διαφορετική τεχνική ατομοποίησης, ο φούρνος

γραφίτη και η φλόγα. Οι δύο μέθοδοι μπορούν να καλύψουν ένα μεγάλο εύρος μέτρησης.



Εικόνα 2.7: Αρχή της ατομικής απορρόφησης (Ηλιάδης, Λαμπαδάρης, Νταναβάρας, 2017)

2.3.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα αναπτύχθηκε το 1950. Η «φλόγα» είναι ένας απλός, φθηνός και εύχρηστος ατομοποιητής, η οποία δημιουργεί ένα σταθερό περιβάλλον για την ατομική απορρόφηση. Αρχικά, στα φασματοόμετρα φλόγας χρησιμοποιείται ένας καυστήρας προανάμειξης, όπου το δείγμα και το οξειδωτικό αναμειγνύονται πριν την εισαγωγή τους και στη συνέχεια το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στον εκνεφωτή. Έπειτα, καθώς το υγρό εξέρχεται από τον τριχοειδή διασπάται σε πολύ μικρά σταγονίδια (περίπου 10 μm), όπου με την σειρά τους κατευθύνονται σε ένα γυάλινο σφαιρίδιο, όπου εκεί διασπώνται σε μικρότερα σωματίδια. Η δημιουργία των μικρών σταγόνων ονομάζεται εκνέφωση ή ατμοποίηση. Από το υγρό δείγμα ο εκνεφωτής δημιουργεί ένα αερόλυμα. Ο όρος αερόλυμα αναφέρεται ως το λεπτόκοκκο αιώρημα υγρού (ή στερεού) σε ένα αέριο. Το καύσιμο, οι

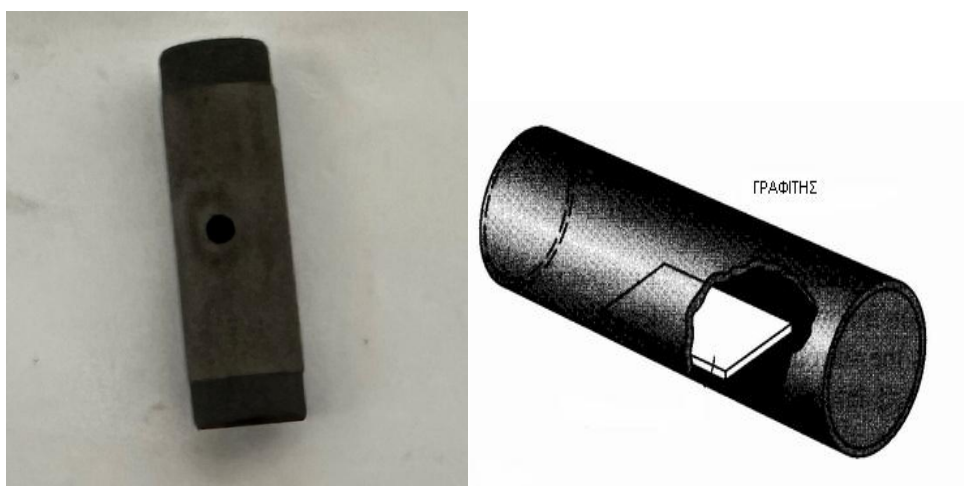
σταγόνες και το οξειδωτικό μέσω διαφραγμάτων επιταχύνουν τη μίξη και εμποδίζουν τη διέλευση των μεγάλων σταγόνων. Το εναπομείναν υγρό συλλέγεται στο κάτω μέρος του θαλάμου εκνέφωσης και ρέει εκτός του οργάνου. Το αερόλυμα που φτάνει τελικά στη φλόγα αποτελείται από το 5% του αρχικού δείγματος. Τα οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι ο αέρας και το υποξείδιο του αζώτου, ενώ ως καύσιμα το ακετυλένιο, το προπάνιο και το υδρογόνο, με τον πιο συνηθισμένο συνδυασμό να αποτελεί η φλόγα αέρα – ακετυλενίου, με θερμοκρασία 2126,85- 2426,85°C. Για να γίνει η ατμοποίηση πρώτα ελέγχεται πόσο θερμή είναι η φλόγα από το σημείο ζέσεως, προκειμένου να μπορέσει να πραγματοποιηθεί αυτή η διαδικασία. Κατά συνέπεια, χρησιμοποιείται ο συνδυασμός ακετυλενίου-υποξειδίου του αζώτου. Τα σταγονίδια εξατμίζονται καθώς εισέρχονται στη φλόγα και έπειτα εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα, και διασπάται σε άτομα (Harris, 2011). Με αυτόν τον τρόπο αναλύονται περιεχόμενα της τάξεως >1ppm.



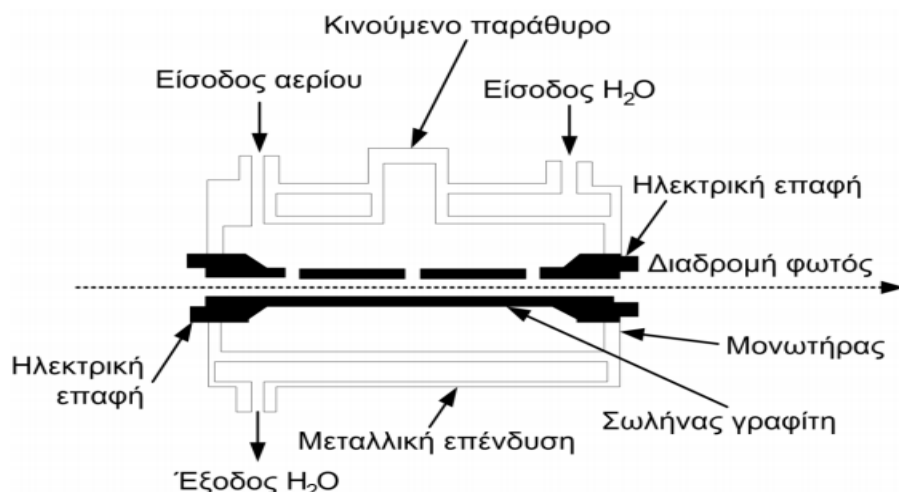
Εικόνα 2.8: Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Ηλιάδης, Λαμπαδάρης, Νταναβάρης, 2017).

2.3.2 Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (GFAAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης αποτελεί μέθοδο αναφοράς καθώς μας δίνει την δυνατότητα να προσδιορίσουμε ιχνοστοιχεία. Σε περίπτωση που τα ιχνοστοιχεία βρίσκονται σε διαλύματα της τάξης των $\mu\text{g/l}$, χρησιμοποιείται η τεχνική με φούρνο γραφίτη, που πρωτοεμφανίστηκε στις αρχές του 1970 και προσδίδει μεγαλύτερη ακρίβεια από αυτή της φλόγας. Είναι φούρνοι θερμαινόμενου γραφίτη (GF) ή φούρνοι ράβδων άνθρακα, δηλαδή κατασκευές με μεγάλη αντοχή στη θερμοκρασία που χρησιμοποιούνται για την δημιουργία ελεύθερων ατόμων. Τα όρια ανίχνευσης στην AAS εξαρτώνται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ατομοποιητή καθώς και το χημικό υπόβαθρο του δείγματος. Ο φούρνος γραφίτη είναι ένας μικρός κύλινδρος με μια μικρή οπή στο κέντρο για την είσοδο του δείγματος. Ο γραφίτης είναι καθαρός άνθρακας, ο οποίος ως αδρανές υλικό δεν επηρεάζει τις μετρήσεις, αλλά παρουσία οξυγόνου καίγεται και καταστρέφεται. Για να αποφευχθεί αυτό, όλη η κεφαλή του καυστήρα βρίσκεται μέσα σε ατμόσφαιρα ευγενούς αερίου, όπως είναι το Αργό (Ar).



Εικόνες 2.9: Φούρνος γραφίτη (Προσωπικό αρχείο, Τσόγκας Γ., 2007)



Εικόνα 2.10: Σύστημα ατομοποίησης με φούρνο γραφίτη (Pecsok et al.,1980)

Επειδή σε κάθε νέα μέτρηση η θερμοκρασία του συστήματος πρέπει να επανέλθει από πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($>2500^{\circ}\text{C}$), στους 40°C , μέσα στον εξαχνωτή βρίσκεται ένα κατάλληλο κλειστό σύστημα ψύξης που βασίζεται στη κυκλοφορία του νερού. Σε ορισμένα συστήματα βρίσκεται μια κάμερα στο εσωτερικό του συστήματος με σκοπό την παρακολούθηση της ανάλυσης. Κατά την καύση αναπτύσσονται θερμοκρασίες ως και 3000°C με μέγιστη ταχύτητα ανόδου $2000^{\circ}\text{C}/\text{sec}$. Η διαδικασία ανάλυσης ενός δείγματος απαιτεί περισσότερο χρόνο από εκείνο της φλόγας. Αυτή η μέθοδος πλεονεκτεί της τεχνικής με την φλόγα επειδή απαιτείται μικρότερος όγκος δείγματος και εξασφαλίζει μεγαλύτερη αναλυτική ευαισθησία. Για την διεξαγωγή της ανάλυσης χρησιμοποιείται μια πολύ μικρή ποσότητα αραιωμένου δείγματος. Για το λόγο αυτό είναι απαραίτητη η χρήση ενός αυτόματου δειγματολήπτη ο οποίος τοποθετεί το δείγμα στη περιοχή του φούρνου. Η θέρμανση του φούρνου ξεχωρίζει το προς ανάλυση στοιχείο από τα υπόλοιπα και η δέσμη της ακτινοβολίας που διαπερνά μέσα από τον φούρνο εξασφαλίζει τον προσδιορισμό του περιεχομένου του (VanLoon, 1985).

Η χρήση του φούρνου γραφίτη γίνεται ως εξής:

1. Στάδιο ξήρανσης: Προκειμένου να απομακρυνθεί ο διαλύτης, το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο. Η διαδικασία πραγματοποιείται αργά και ομοιόμορφα ώστε να μην εκτιναχθεί το δείγμα εκτός του φούρνου. Η θερμοκρασία κυμαίνεται από 100 – 120°C.

2. Στάδιο πυρόλυσης: Στο στάδιο αυτό πραγματοποιείται εξαέρωση ανόργανων και οργανικών συστατικών, καθώς και ο διαχωρισμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου από τα υπόλοιπα συστατικά. Η θερμοκρασία που εφαρμόζεται εξαρτάται από την πτητικότητα του υπό μελέτη στοιχείου. Η πυρόλυση δεν γίνεται σε μεγάλες θερμοκρασίες και εκτεταμένο χρόνο ώστε να μην απομακρυνθούν τα προσδιοριζόμενα στοιχεία.

3. Στάδιο ατμοποίησης: Δημιουργούνται άτομα του στοιχείου υπό την μορφή ατμού, ώστε να επιτευχθεί ατομική απορρόφηση. Η θερμοκρασία αυξάνει μέχρι να διασπαστούν τα εξαιρούμενα μοριακά στοιχεία. Η θερμοκρασία δεν πρέπει να ξεπερνά κάποια όρια, γιατί μπορεί να υπάρξει απώλεια ατόμων λόγω διάχυσης και διαστολής του αερίου (Welz, 1985).

4. Στάδιο καθαρισμού: Στο τελευταίο στάδιο η θερμοκρασία στο φούρνο φτάνει στο μέγιστο ενώ ταυτόχρονα υπάρχει ροή του προστατευτικού αερίου προκειμένου να απομακρυνθούν τυχόν υπολειπόμενα σωματίδια. Συνήθως ακολουθείται ένα στάδιο ψύξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την εισαγωγή νέου δείγματος.



Εικόνα 2.12: Τράπεζα τοποθέτησης δειγμάτων (Προσωπικό αρχείο)

2.4 Προσδιορισμός χημικών στοιχείων

Για τα δείγματα που συλλέχθηκαν χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι της φασματομετρίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Atomic Absorption Spectrometry, AAS) στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Γεωχημείας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος ώστε να προσδιοριστούν τα μέταλλα.

Τα μέταλλα που αναλύθηκαν στην ατομική απορρόφηση είναι ο μόλυβδος (Pb) και το αρσενικό (As). Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των διαλυμένων δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια της πρότυπης καμπύλης, αφού πρώτα πραγματοποιήθηκε η βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα γνωστής συγκέντρωσης και με το τυφλό δείγμα. Ο φασματογράφος ήταν προγραμματισμένος να λαμβάνει 3 μετρήσεις απορρόφησης για κάθε δείγμα, δίνοντας έτσι το μέσο όρο των μετρήσεων. Τα αποτελέσματα δίνονται

με βάση τη καμπύλη βαθμονόμησης σε mg/l. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης του οίκου Perkin Elmer τύπου AAnalyst 400.



Εικόνα 2.13: Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer (AAnalyst 400)

(Προσωπικό αρχείο)



Εικόνα 2.14: Φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer (AAAnalyst 400)

(Προσωπικό αρχείο)

Στη συνέχεια τα αποτελέσματα από τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν σε στατιστικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν μέσω των προγραμμάτων Microsoft Excel, Minitab και JMP. Μέσω αυτών υπολογίστηκαν οι μέγιστες και ελάχιστες τιμές, οι μέσοι όροι, οι μέσες τιμές και τα τυπικά σφάλματα για κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Με την βοήθεια του Excel δημιουργήθηκαν ραβδογράμματα, ιστογράμματα, ενώ μέσω του JMP υπολογίστηκε ο βαθμός συσχέτισης των δύο μετάλλων και σχεδιάστηκαν τα διαγράμματα συσχέτισης καθώς και τα δενδρογράμματα των συγκεντρώσεων μεταξύ των σταθμών για κάθε στοιχείο ξεχωριστά.

3. Αποτελέσματα - Συζήτηση

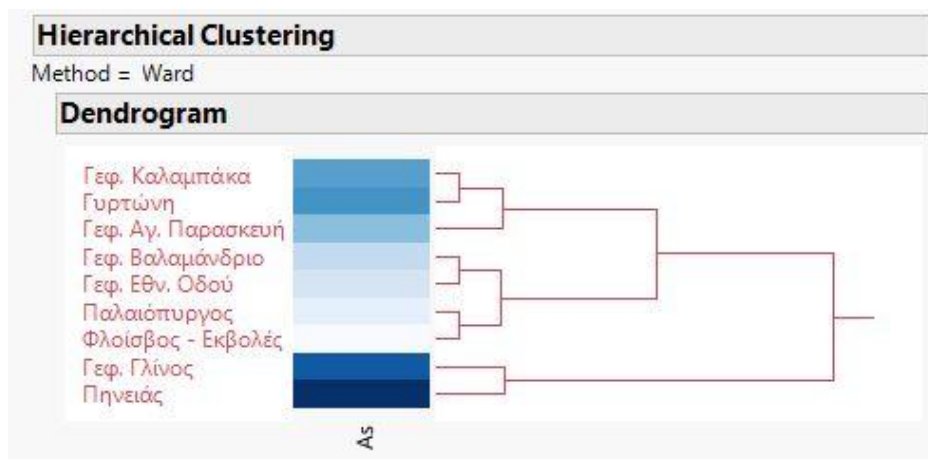
3.1 Αρσενικό

Στην παρούσα μελέτη έγινε η ανάλυση εννέα δειγμάτων, τα οποία προήλθαν από τα ύδατα κατά μήκος του Πηνειού ποταμού. Όσον αφορά το Αρσενικό, το ανώτατο αποδεκτό όριο είναι ίσο με 10 $\mu\text{g/l}$ και παρατηρήθηκε πως κανένα δείγμα δεν υπερέβη τα όρια αυτά, όπως διαπιστώνεται και στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα για το αρσενικό η μέγιστη συγκέντρωση υπολογίστηκε στα 0,016 $\mu\text{g/l}$ στην Πηνειάδα ενώ η ελάχιστη υπολογίστηκε στα 0,001 $\mu\text{g/l}$ στις εκβολές του Φλοίσβου, ενώ ο μέσος όρος της συγκέντρωσης του αρσενικού για τα εννέα σημεία είναι 0,0069 $\mu\text{g/l}$. Τα περισσότερα φυσικά νερά περιέχουν αρσενικό σε συγκεντρώσεις άνω των 5 $\mu\text{g/l}$. Σύμφωνα με μελέτη των Fytianos και Christophoridis (2004), το νερό της βρύσης ορισμένων μικρών πόλεων στην κεντρική Μακεδονία, στη Βόρεια Ελλάδα, και συγκεκριμένα στα Κύμια, Μάλγαρα και Χαλάστρα, περιέχει αρσενικό μέχρι 24 $\mu\text{g/l}$. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις το πόσιμο νερό προέρχεται από τοπικές πηγές υπόγειων υδάτων.

Πίνακας 3.1: Οι μετρήσεις του αρσενικού στα σημεία δειγματοληψίας

		As ($\mu\text{g/l}$)
Σταθμοί	Σημεία Δειγματοληψίας	Μετρήσεις
Σταθμός 1	Γέφ. Καλαμπάκα	0,008
Σταθμός 2	Γέφ. Βαλαμάνδριο	0,004
Σταθμός 3	Γέφ. Γλίνος	0,013
Σταθμός 4	Πηνειάς	0,016
Σταθμός 5	Γυρτώνη	0,009
Σταθμός 6	Γέφ. Αγ. Παρασκευή	0,006

Σταθμός 7	Γέφ. Εθν. Οδού	0,003
Σταθμός 8	Παλαιόπυργος	0,002
Σταθμός 9	Φλοίσβος-Εκβολές	0,001
Ανώτατα αποδεκτά όρια		10



Σχήμα 3.1: Διακύμανση συγκεντρώσεων αρσενικού

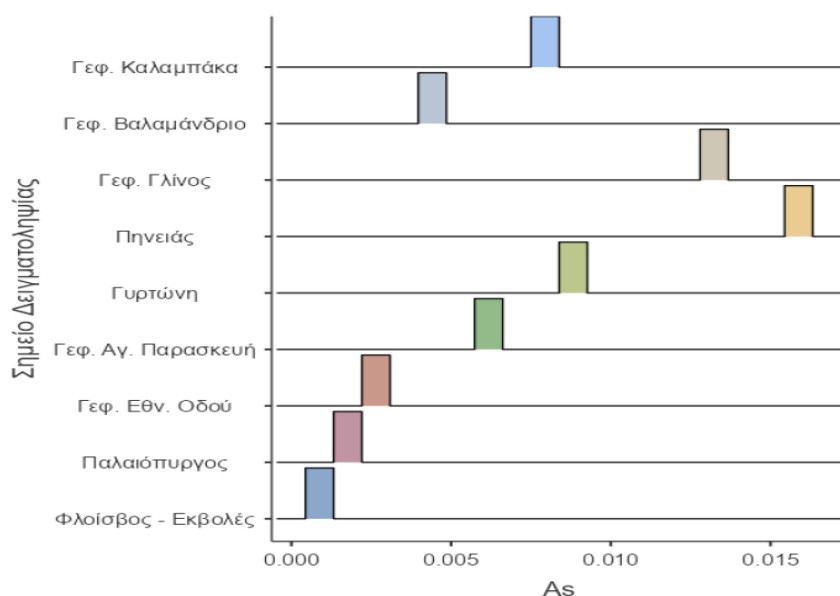
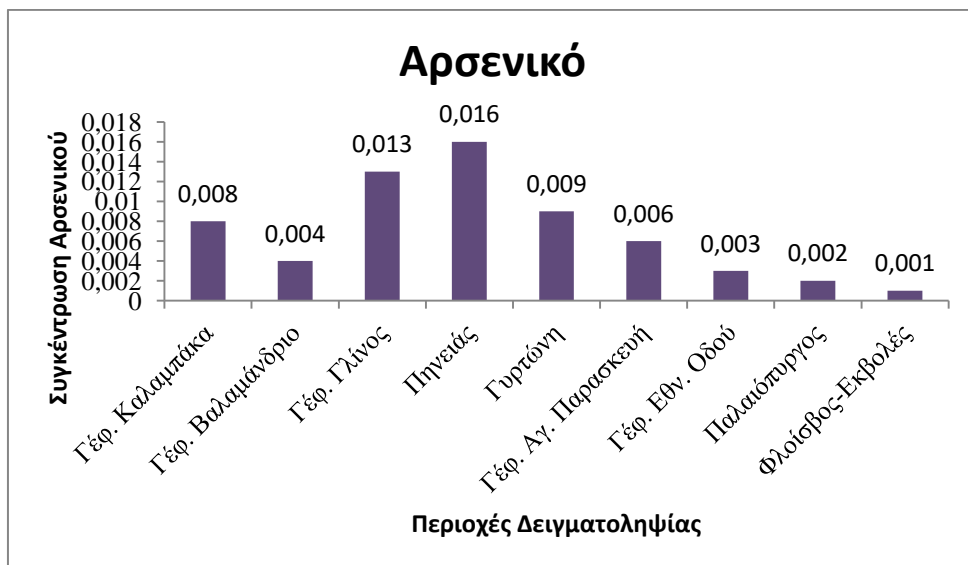
Οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του αρσενικού μεταξύ των σταθμών είναι αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων που λαμβάνουν χώρα στα σημεία δειγματοληψίας. Υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στην Γέφυρα Γλίνος, στην Πηνειάδα, και στη Γυρτώνη. Οι περιοχές αυτές χαρακτηρίζονται από έντονη βιομηχανική δραστηριότητα. Ειδικότερα για την γέφυρα Γλίνος εκτός από τις Βιομηχανικές μονάδες επιβαρύνεται από την παρουσία Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων, Κτηνοτροφικών μονάδων καθώς και Χώρων Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων. Στη περιοχή της Πηνειάδας όπου εντοπίστηκε και η μεγαλύτερη συγκέντρωση αρσενικού, εντοπίζεται ένας από τους Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων καθώς και κάποια Λατομεία. Στη Γυρτώνη, πέρα από τις Βιομηχανικές μονάδες, παρατηρούνται και κάποιοι Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων.

Χαμηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στη Γέφυρα Εθνικής Οδού, στον Παλαιόπυργο και στις Εκβολές Φλοίσβου. Στη Γέφυρα της Εθνικής Οδού παρατηρείται μια Βιομηχανική μονάδα, ενώ στον Παλαιόπυργο και στις Εκβολές Φλοίσβου δεν υπάρχει βιομηχανική δραστηριότητα.

Πίνακας 3.2: Περιγραφικά στατιστικά για αρσενικό

Περιγραφική στατιστική	N	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος όρος	Διάμεσος	Τυπική απόκλιση	Τυπικό σφάλμα
As	9	0,016	0,001	0,00689	0,00600	0,00511	0,00170

Μέσω στατιστικής ανάλυσης υπολογίστηκαν η ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή καθώς και ο μέσος όρος, η τυπική απόκλιση και το τυπικό σφάλμα των συγκεντρώσεων. Θεωρείται πως το αρσενικό είναι χρήσιμο για τον οργανισμό σε μικρές δόσεις, ενώ η προτεινόμενη ελάχιστη συνιστώμενη ποσότητα για τον άνθρωπο παραμένει άγνωστη. Η σοβαρότητα δε των επιπτώσεων εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση όσο και από τη χημική μορφή του αρσενικού, με δόσεις των 1000 έως 2000 μg ανά κιλό βάρους σώματος μπορεί να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις (Σκληβανιώτη 2015).



Σχήμα 3.2: Μετρήσεις αρσενικού στα σημεία δειγματοληψίας

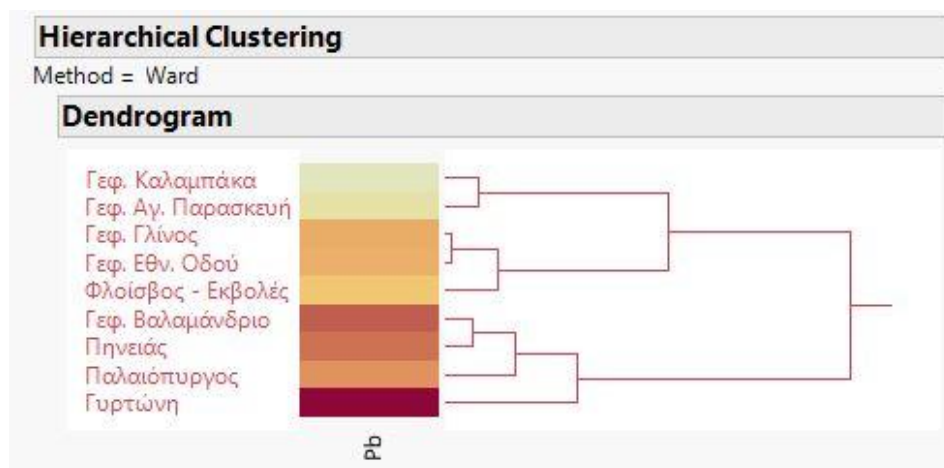
3.2 Μόλυβδος

Για το Μόλυβδο παρατηρήθηκε πως κανένα δείγμα δεν υπερέβη τα ανώτατα αποδεκτά όρια (50 $\mu\text{g/l}$), όπως διαπιστώνεται και στον παρακάτω πίνακα. Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν η ελάχιστη (2,69 $\mu\text{g/l}$) και η μέγιστη (8,37 $\mu\text{g/l}$) τιμή καθώς και ο μέσος όρος (5,53 $\mu\text{g/l}$), η τυπική απόκλιση (1,85) και το τυπικό σφάλμα (0,62 $\mu\text{g/l}$) των

συγκεντρώσεων του στοιχείου του μολύβδου, με τις ίδιες στατιστικές αναλύσεις που χρησιμοποιήθηκαν και για το αρσενικό.

Πίνακας 3.3: Οι μετρήσεις του μολύβδου στα σημεία δειγματοληψίας

		Pb (μg/l)
Σταθμοί	Σημεία Δειγματοληψίας	Μετρήσεις
Σταθμός 1	Γέφ. Καλαμπάκα	2,69
Σταθμός 2	Γέφ. Βαλαμάνδριο	7,24
Σταθμός 3	Γέφ. Γλίνοσ	5,39
Σταθμός 4	Πηνειάς	6,84
Σταθμός 5	Γυρτώνη	8,37
Σταθμός 6	Γέφ. Αγ. Παρασκευή	3,19
Σταθμός 7	Γέφ. Εθν. Οδού	5,29
Σταθμός 8	Παλαιόπυργος	6,13
Σταθμός 9	Φλοίσβος-Εκβολές	4,65
Ανώτατα αποδεκτά όρια		50



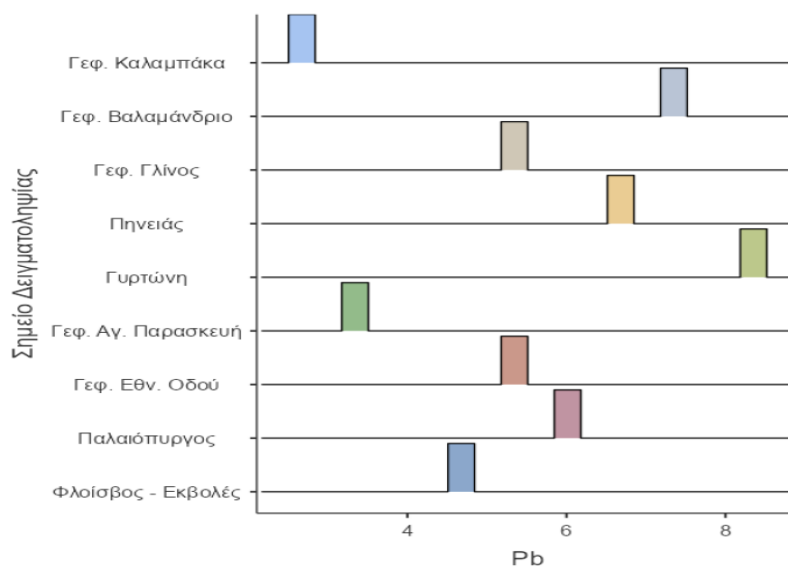
Σχήμα 3.4: Διακύμανση συγκεντρώσεων μολύβδου

Οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων του μόλυβδου μεταξύ των σταθμών είναι αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων που λαμβάνουν χώρα στα σημεία δειγματοληψίας. Υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στην Γέφυρα Βαλαμανδρίου (7,24 μg/l), στην Πηνειάδα (6,84 μg/l), και στη Γυρτώνη (8,37 μg/l). Οι περιοχές αυτές χαρακτηρίζονται από έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω. Ειδικότερα για την γέφυρα Βαλαμανδρίου παρατηρούνται οι περισσότερες Βιομηχανικές μονάδες, σε σχέση με τους υπόλοιπους σταθμούς δειγματοληψίας. Επιβαρύνεται επίσης από την παρουσία Χώρων Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων και Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων. Στη περιοχή της Πηνειάδας, εντοπίζεται ένας από τους Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων καθώς και κάποια Λατομεία. Στη Γυρτώνη, όπου εντοπίστηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση μόλυβδου, πέρα από τις Βιομηχανικές μονάδες, παρατηρούνται και κάποιοι Χώροι Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων.

Χαμηλότερες συγκεντρώσεις εντοπίζονται στη Γέφυρα Καλαμπάκας (2,69 μg/l), στη Γέφυρα Αγίας Παρασκευής (3,19 μg/l) και στις Εκβολές Φλοίσβου (4,65 μg/l). Στη Γέφυρα Καλαμπάκας παρατηρούνται Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων και στην ευρύτερη περιοχή παρατηρούνται Λατομεία και Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων. Στη Γέφυρα Αγίας Παρασκευής υπάρχουν κάποιες Βιομηχανικές μονάδες, Λατομεία καθώς και Χώροι Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων. Στις Εκβολές Φλοίσβου, όπως αναφέρθηκε και για το αρσενικό, δεν υπάρχει βιομηχανική δραστηριότητα.

Πίνακας 3.4: Περιγραφικά στατιστικά για μόλυβδο

Περιγραφική στατιστική	N	Μέγιστη τιμή	Ελάχιστη τιμή	Μέσος όρος	Διάμεσος	Τυπική απόκλιση	Τυπικό σφάλμα
Pb	9	8,37	2,69	5,53222	5,39000	1,85265	0,61755



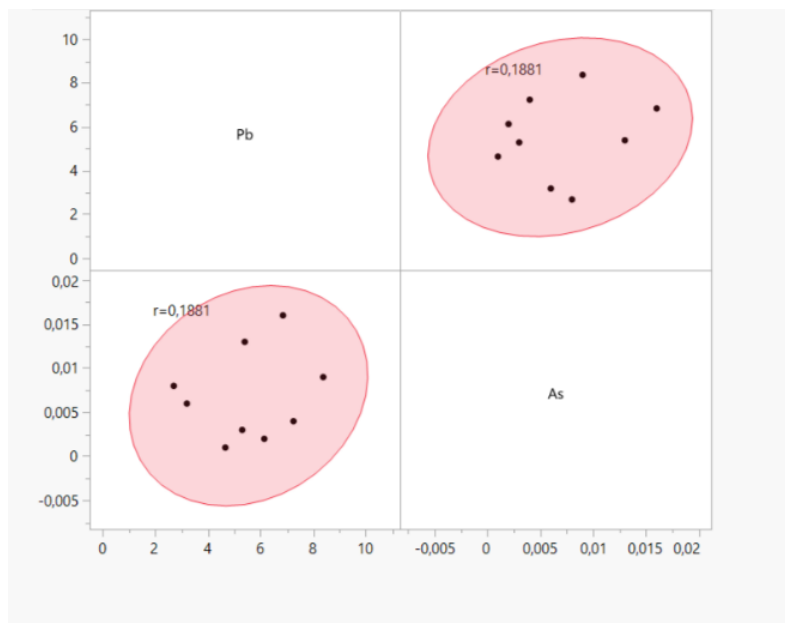
Σχήμα 3.5: Μετρήσεις μολύβδου στα σημεία δειγματοληψίας

3.3 Σύγκριση μετρήσεων αρσενικού και μολύβδου

Με βάση τον παρακάτω πίνακα διαπιστώνουμε πως με βάση τον συντελεστή συσχέτισης, τα δύο στοιχεία μεταξύ τους εμφανίζουν μια υποτυπώδη συσχέτιση, χωρίς αυτό να δηλώνει ότι τα στοιχεία αυτά εξαρτώνται αποκλειστικά το ένα από το άλλο.

Πίνακας 3.6: Συντελεστής συσχέτισης μεταξύ αρσενικού-μολύβδου

Συντελεστής συσχέτισης		As	Pb
Pb	Pearsons r		-
	Df		-
	Τιμή p		-
As	Pearsons r	-	0,188
	Df	-	7
	Τιμή p	-	0,628



Σχήμα 3.7: Συσχέτιση Αρσενικού και Μολύβδου

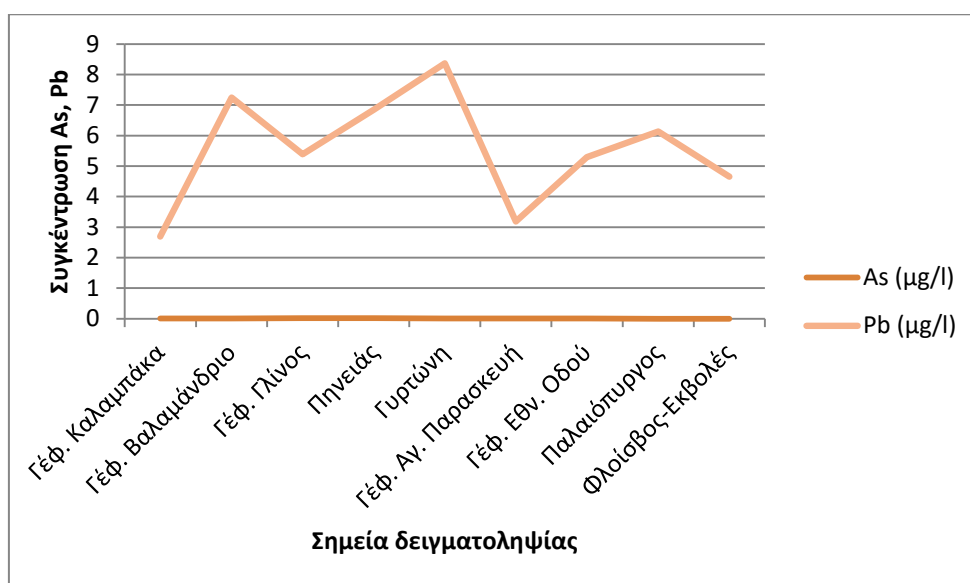
Στο παραπάνω διάγραμμα απεικονίζονται οι συσχετίσεις του Αρσενικού και του Μολύβδου ως προς τις περιοχές δειγματοληψίας που προέκυψαν από την στατιστική ανάλυση μέσω του προγράμματος JMP. Από το Σχήμα 3.5 συμπεραίνουμε πως, σύμφωνα με τον συντελεστή r (βαθμός συσχέτισης) ο οποίος εμφανίζει θετικό πρόσημο, τα δύο μέταλλα συσχετίζονται μεταξύ τους αλλά σε χαμηλό βαθμό δηλαδή η παρουσία του ενός επηρεάζει την παρουσία του άλλου. Ο μόλυβδος και το αρσενικό μπορούν να συσχετιστούν με διάφορους τρόπους λόγω της συχνής εμφάνισής τους στο περιβάλλον και παρόμοιων οδών έκθεσης (Kouroutou et al. 2012). Μπορούν να εισέλθουν στους οργανισμούς μέσω διαφόρων οδών. Μια κοινή οδός έκθεσης και για τα δύο μέταλλα είναι η κατάποση μολυσμένων τροφίμων, νερού ή εδάφους. Ο μόλυβδος και το αρσενικό μπορούν συχνά να βρεθούν μαζί σε περιοχές με περιβαλλοντική ρύπανση. Οι βιομηχανικές δραστηριότητες, η εξόρυξη και η χρήση ορισμένων φυτοφαρμάκων μπορούν να απελευθερώσουν τόσο μόλυβδο όσο και αρσενικό στον αέρα, το έδαφος και τις πηγές νερού. Η συσχέτιση μεταξύ μόλυβδου και

αρσενικού επηρεάζεται από συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, πηγές μόλυνσης και οδούς έκθεσης.

Πίνακας 3.7: Σύγκριση ζεύγους αρσενικού και μολύβδου

Σύγκριση ζεύγους των δύο χημικών στοιχείων		statistic	df	p
Pb	As	8,95	8	< 0,001

Με βάση τα στοιχεία του παρακάτω πίνακα διαπιστώνουμε πως οι συγκεντρώσεις των δύο βαρέων μετάλλων, δεν εμφανίζουν τις ίδιες τιμές μεταξύ τους όπως φαίνεται και από τον αριθμό που αντιστοιχεί στον συντελεστή p.



Σχήμα 3.8: Συγκεντρώσεις Αρσενικού και Μολύβδου (μg/l)

3.3 Σύγκριση με τιμές από άλλες έρευνες

Η περιεκτικότητα του αρσενικού στο νερό μελετήθηκε από τους Ferguson και Gavis το 1972. Το 1971 ο Durum και οι συνεργάτες του μελέτησαν τα νερά των ποταμών στις ΗΠΑ και βρέθηκε ότι το 80% των δειγμάτων περιείχε λιγότερο από 10 μg/l αρσενικό. Στη Γερμανία πραγματοποιήθηκε μελέτη από τους Quentin και Winkler το 1974 για την ύπαρξη αρσενικού σε ποταμό και σε λίμνη και διαπιστώθηκε ότι, στον ποταμό η μέση περιεκτικότητα σε αρσενικό ήταν 3 μg/l και στη λίμνη 4 μg/l. Στα ποτάμια της Χιλής εντοπίστηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις αρσενικού από τον Borgono και τους συνεργάτες του το 1977, οι οποίοι αναφέρουν ότι ο μέσος όρος αρσενικού είναι 800 μg/l. Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τον Lenvik και οι συνεργάτες του το 1978 στη Νορβηγία εντοπίστηκαν χαμηλές τιμές αρσενικού.

Πίνακας 3.8: Παγκόσμιες συγκεντρώσεις αρσενικού και μόλυβδου

Χώρες/ Μέταλλα	ΗΠΑ (1971)	Χιλή (1977)	Κίνα (2022)	Αίγυπτος (2005)	Νιγηρία (2020)	Φιλιππίνες (2020)	Ελλάδα (2020)	Γερμανία (1974)	Τουρκία (2019)
As	<10	800	41,5	-	-	4,52	0,0069	3	1,45
Pb	-	-	11,4	56,6	0,218	24,1	5,5322	-	0,0131

Οι Fytianos et al. το 1983 πραγματοποίησαν μια μελέτη κατά την οποία ελήφθησαν δύο δείγματα μηνιαίως, σε διάστημα ενός χρόνου, από διάφορα ποτάμια και λίμνες της Βορείου Ελλάδας. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις αναλύσεις για τον μόλυβδο στον ποταμό Αλιάκμονα εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα. Ο Αλιάκμονας στα χρόνια που ακολούθησαν επιλέχθηκε ως πηγή υδροδότησης για τη Θεσσαλονίκη. Οι μετρήσεις των βαρέων μετάλλων έγιναν με τη βοήθεια ατομικής απορρόφησης Perkin Elmer, εξοπλισμένη με φούρνο Graphite 76 B.

Πίνακας 3.9: Συγκέντρωση μολύβδου (g/l) στον Αλιάκμονα (Fytianos et al., 1983)

Μόλυβδος	Μετρήσεις
Χαμηλότερη τιμή	18,77
Μέση τιμή	24,90
Υψηλότερη τιμή	32,80

Σε δύο δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν στα νερά του ποταμού Αχέροντα στις 20 Ιουνίου και στις 10 Οκτωβρίου 2009, αντίστοιχα, υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις δειγμάτων σε βαρέα μέταλλα. Επιλέχθηκαν συνολικά έξι (6) σημεία – σταθμοί κατά μήκος του ποταμού. Το εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων του διαλυτού Pb στα δείγματα ύδατος, της δειγματοληψίας του Ιουνίου κυμάνθηκε από 5,29 $\mu\text{g l}^{-1}$ έως 15,48 $\mu\text{g l}^{-1}$ με μέση τιμή τα 10,14 $\mu\text{g l}^{-1}$. Αντίστοιχα για τη δειγματοληψία του Οκτωβρίου η ελάχιστη τιμή βρέθηκε ίση με 3,86 $\mu\text{g l}^{-1}$, η οποία καταγράφηκε στο Καστρί (σταθμός 6), και η μέγιστη όπου είναι ίση με 19,47 $\mu\text{g l}^{-1}$ εντοπίστηκε στο Αλώνι Σκιαδά (σταθμός 2). Η μέση τιμή των δειγματοληψιών του Οκτωβρίου ήταν 12,82 $\mu\text{g l}^{-1}$. Η συγκέντρωση του Pb στους περισσότερους σταθμούς παρατηρήθηκε υψηλότερη της τιμής που ορίζεται από την νομοθεσία για το πόσιμο νερό (10 $\mu\text{g l}^{-1}$) (98/83/EK), με μεγαλύτερες τιμές στους σταθμούς 2, 3, 5 (Αλώνι Σκιαδά, Σερζιανα, 3 χλμ από Γλυκη) της δεύτερης δειγματοληψίας, προσεγγίζοντας και το όριο της συγκέντρωσης για τα νερά χρήσης σε ιχθυοκαλλιέργειες (σταθμός 2, 5) (Πάσχος, 2004). Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε διάχυτες (μη σημειακές) πηγές ρύπανσης, όπως διαβρώσεις εδαφών, εκπτώσεις δρόμων και γεωργικών καλλιεργειών.

Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Affy D. και Amaal M. στο Νείλο το 2022, μετρήθηκαν τα ποσοστά του μολύβδου. Ο Νείλος αποτελεί κύρια πηγή

υδροδότησης της Αιγύπτου με τις δύο διακλαδώσεις του να εμφανίζουν μεγάλο ποσοστό ρύπανσης καθημερινά τόσο λόγω των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων (Othman et al., 2021). Η περιοχή που μελετήθηκε ήταν η Rosetta Branch, μια από τις δύο διακλαδώσεις του Νείλου. Λήφθηκαν συνολικά 10 δείγματα από τα ύδατα του ποταμού τα οποία μελετήθηκαν και προέκυψε πως ο μέσος όρος του μόλυβδου ήταν 56,57 $\mu\text{g/l}$.

Σε δύο δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν στα νερά του ποταμού Αχέροντα στις 20 Ιουνίου και στις 10 Οκτωβρίου 2009, αντίστοιχα, προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις δειγμάτων σε βαρέα μέταλλα. Επιλέχθηκαν έξι (6) σημεία – σταθμοί κατά μήκος του ποταμού. Το εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων του διαλυτού Pb στα δείγματα ύδατος, της δειγματοληψίας του Ιουνίου κυμάνθηκε από 5,29 $\mu\text{g l}^{-1}$ έως 15,48 $\mu\text{g l}^{-1}$ με μέση τιμή τα 10,14 $\mu\text{g l}^{-1}$. Στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου η ελάχιστη τιμή (3,86 $\mu\text{g l}^{-1}$) καταγράφηκε στο Καστρί (σταθμός 6), και η μέγιστη (19,47 $\mu\text{g l}^{-1}$) στο Αλώνι Σκιαδά (σταθμός 2). Η μέση τιμή των δειγματοληψιών του Οκτωβρίου ήταν 12,82 $\mu\text{g l}^{-1}$. Η συγκέντρωση του Pb στους περισσότερους σταθμούς είναι υψηλότερη της οριζόμενης από την νομοθεσία για το πόσιμο νερό (10 $\mu\text{g l}^{-1}$) (98/83/EK), με μεγαλύτερες τιμές στους σταθμούς 2, 3, 5 (Αλώνι Σκιαδά, Σερζιανα, 3 χλμ από Γλυκη) της δεύτερης δειγματοληψίας, προσεγγίζοντας και το όριο της συγκέντρωσης για τα νερά χρήσης σε ιχθυοκαλλιέργειες (σταθμός 2, 5) (Πάσχος, 2004). Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε διάχυτες (μη σημειακές) πηγές ρύπανσης, όπως διαβρώσεις εδαφών, εκπλύσεις δρόμων και γεωργικών καλλιεργειών.

Σε έρευνα που έλαβε χώρα το 2018 από τους Yasemin Leventeli και Fusun Yalcin μελετήθηκαν οι ποταμοί Ατζάι και Κουμλούκα της Τουρκίας για τις περιεκτικότητές τους τόσο σε αρσενικό όσο και σε μόλυβδο. Στο Ατζάι μελετήθηκε η

περιοχή δυτικά από τον κόλπο της Αττάλειας, μεταξύ του φράγματος Alakir και της γέφυρας Alakir. Και για τους δύο ποταμούς η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τον Μάιο του 2018, όπου συλλέχθηκαν δείγματα από 48 περιοχές, με βάση τις χρήσεις της γης στην περιοχή που μελετήθηκε. Από τα δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν τα 5 δεν μπόρεσαν να αναλυθούν, ενώ τα υπόλοιπα έδωσαν αποτελέσματα για αρσενικό και μόλυβδο, των οποίων οι μέσοι όροι αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα.

Στην Αφρική και συγκεκριμένα στον ποταμό Καλαγκό στην Νιγηρία οι Fredrick Oghenebrorie Ugbede, Bruno Chudy Aduo , Onyinyechi Nnenna Ogbonna και Ogechi Chinelo Ekoh μελέτησαν τα επίπεδα διάφορων ραδιενεργών και βαρέων μετάλλων μεταξύ αυτών και του μόλυβδου. Κατά την διάρκεια του πειράματος το οποίο δημοσιεύτηκε το 2020, συλλέχθηκαν δέκα δείγματα νερού κατά μήκος του ποταμού. Παρόλο που γύρω από τον ποταμό υπάρχει έντονη εξορυκτική δραστηριότητα, η μέση τιμή του μόλυβδου ήταν ίση με 0,22 μg/l.

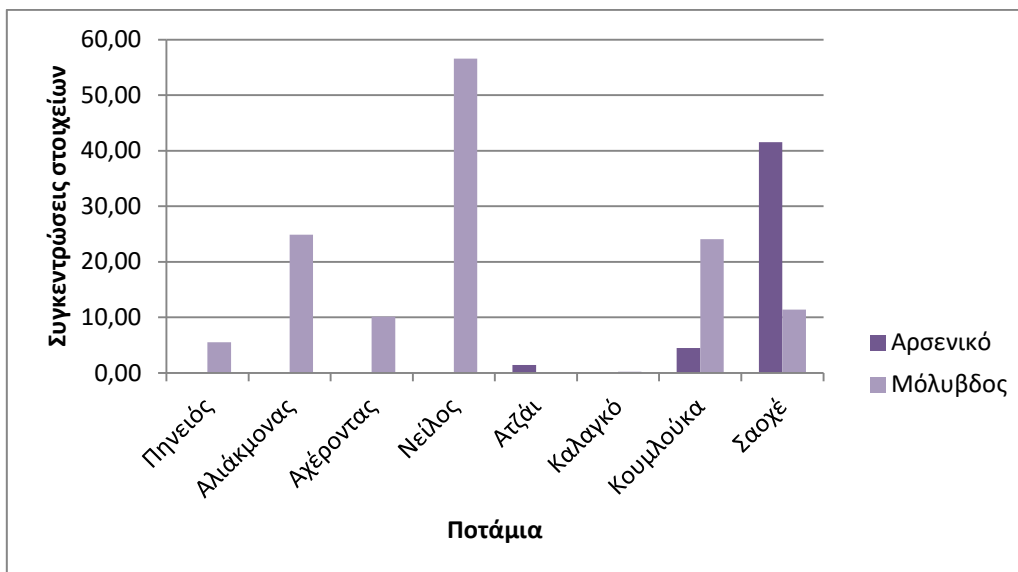
Στη περίπτωση ενός από τους ποταμούς της Κίνας, έπειτα από μελέτη που διεξάχθηκε από τους Zhilong Meng, Xinru Bai και Xiuli Tang αποδείχτηκε πως ο ποταμός Σαοχέ παρουσιάζει ένα μεγάλο πρόβλημα ρύπανσης. Συγκεκριμένα ο ποταμός παρόλο που αποτελεί μέρος που διάφορες βιομηχανίες ρίχνουν τα λύματα τους, οι τοπικές κοινότητες χρησιμοποιούν το νερό για τις ανάγκες των κατοίκων αφού θεωρείται πόσιμο. Κατά την διάρκεια του πειράματος, το οποίο διεξάχθηκε για τους μήνες Οκτώβριο, Νοέμβριο, Δεκέμβριο, συλλέχθηκαν δείγματα νερού από οκτώ περιοχές κατά μήκος του ποταμού. Μετά από την εργαστηριακή και την στατιστική ανάλυση των δειγμάτων αποδείχθηκε πως με την πάροδο του χρόνου τα επίπεδα ρύπανσης του ποταμού να αυξάνονται με τις μέσες τιμές του αρσενικού και του μόλυβδου να είναι 41,51 μg/l και 11,38 μg/l αντίστοιχα.

Πίνακας 3.10: Παγκόσμιες συγκεντρώσεις αρσενικού και μόλυβδου

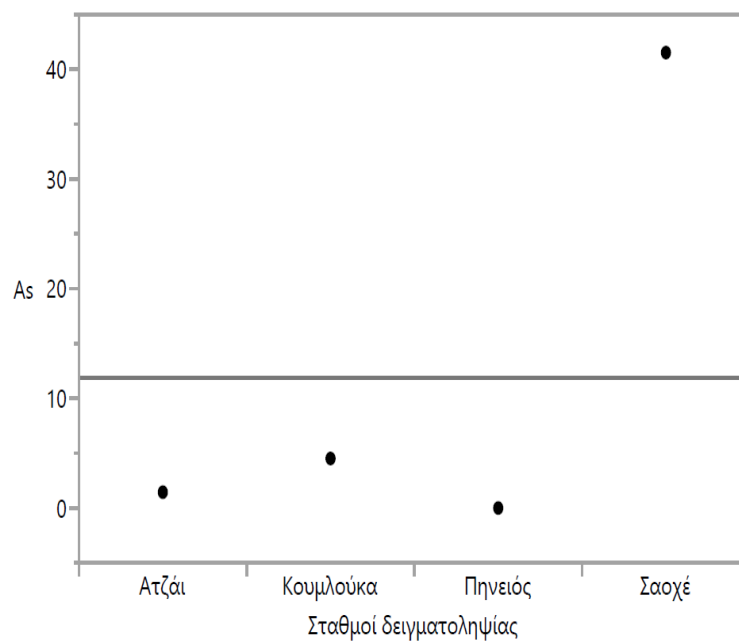
Ποτάμια	Στοιχείο	
	Αρσενικό	Μόλυβδος
Πηνειός	0,0069	5,53
Αλιάκμονας	-	24,90
Αχέροντας	-	10,14
Νείλος	-	56,57
Ατζάι	1,45	0,01
Καλαγκό	-	0,22
Κουμλούκα	4,52	24,08
Σαοχέ	41,51	11,38

Με βάση τους μέσους όρους που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα, παρατηρούμε πως ο ποταμός Σαοχέ εμφανίζει την μεγαλύτερη συγκέντρωση αρσενικού ενώ ο Πηνειός τη μικρότερη. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο Σαοχέ έχει μεγαλύτερη έκταση και καλύπτει μεγαλύτερο αριθμό αναγκών τόσο σε βιομηχανικό επίπεδο όσο και στις καθημερινές δραστηριότητες των κατοίκων που ζουν στις γύρω περιοχές.

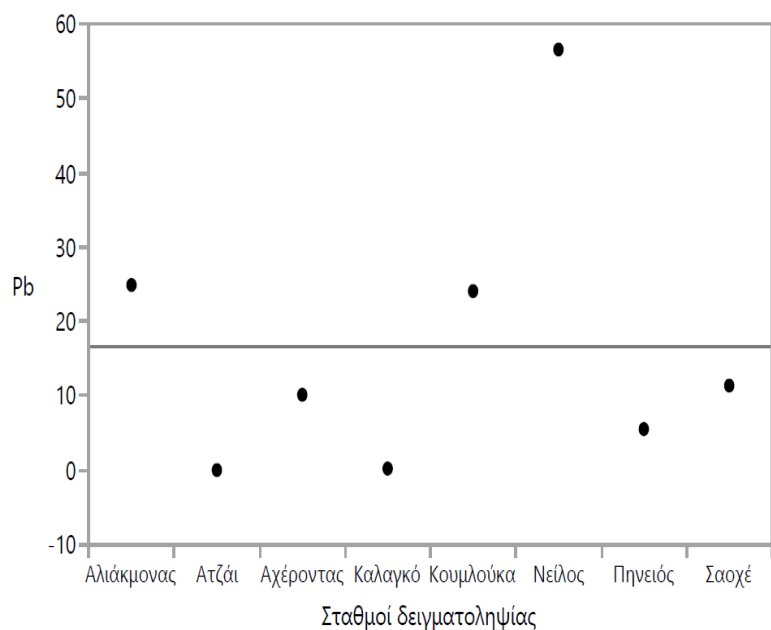
Στην περίπτωση του Μόλυβδου, ο Νείλος εμφανίζει πολύ υψηλότερη συγκέντρωση σε σχέση με τον Πηνειό, με τιμές 56,57 $\mu\text{g/l}$ και 5,53 $\mu\text{g/l}$ αντίστοιχα. Το αποτέλεσμα αυτό προκύπτει από την καθημερινή ρύπανση που λαμβάνει χώρα στον ποταμό Νείλο από αστικά και βιομηχανικά λύματα.



Σχήμα 3.9: Παγκόσμιες συγκεντρώσεις Αρσενικού και Μολύβδου



Σχήμα 3.10: Συσχέτιση Αρσενικού από παγκόσμιες έρευνες



Σχήμα 3.11: Συσχέτιση Μολύβδου από παγκόσμιες έρευνες

Πίνακας 3.11: Συνολική συγκέντρωση As, Pb (μg/l) παγκόσμιων ποταμών και λιμνών για τις δεκαετίες 1970-2010

Δεκαετίες	Μέταλλα (Μέση τιμή ± τυπικό σφάλμα)	
	As	Pb
1970	-	9,38 ± 4,60
1980	1,31 ± 0,16	93,57 ± 90,45
1990	19	257,62 ± 52,97
2000	7,43 ± 1,59	57,39 ± 18,91
2010	317,74 ± 195,96	116,13 ± 25,84

Στον παραπάνω πίνακα αναγράφονται οι τιμές αρσενικού και μολύβδου που ανιχνεύτηκαν σε διάφορα ποτάμια και λίμνες ανά τον κόσμο. Οι ακραίες τιμές για το αρσενικό μετρήθηκαν κατά την δεκαετία του 2010 εξαιτίας των έντονων φαινομένων

διάβρωσης καθώς και της εναπόθεσης αποβλήτων, ενώ για τον μόλυβδο κατά την διάρκεια της δεκαετίας του 1990 λόγω της αυξημένης εξορυκτικής και βιομηχανικής δραστηριότητας. Σύμφωνα με την μελέτη των Zhou Qiaoqiao, Yang Nan, Li Youzhi, Ren Bo, Ding Xiaohui, Bian Hualin και Yao Xin, οι οποίοι μελέτησαν τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων τόσο με την πάροδο του χρόνου (Πίνακας 3.7) όσο και με βάση τις Ηπείρους (Πίνακας 3.8), παρατηρήθηκε πως με την πάροδο του χρόνου η ρύπανση στα ποτάμια και τις λίμνες αποτελεί προϊόν συνδυασμού βαρέων μετάλλων σε αντίθεση με παλαιότερα που συνήθως προέρχονταν από ένα μόνο μέταλλο.

Πίνακας 3.12: Συνολική συγκέντρωση As, Pb ($\mu\text{g/l}$) παγκόσμιων ποταμών και λιμνών για πέντε ηπείρους

Ήπειροι	Μέταλλα (Μέση τιμή \pm τυπικό σφάλμα)	
	As	Pb
Αφρική	33,46 \pm 13,35	83,83 \pm 22,50
Ασία	178,30 \pm 112,25	92,70 \pm 17,35
Ευρώπη	18,54 \pm 4,60	14,31 \pm 3,58
Βόρεια Αμερική	0,33	163,28 \pm 163,28
Νότια Αμερική	-	332,93 \pm 196,14

Στην συνέχεια, βάση του παραπάνω πίνακα διαπιστώνουμε πως η Ασία παρουσιάζει μεγάλες συγκεντρώσεις Αρσενικού λόγω της έντονης βιομηχανικής δραστηριότητας καθώς και των έντονων καιρικών φαινομένων που προκαλούν διάβρωση διαφόρων πετρωμάτων, ενώ στην περίπτωση του μόλυβδου η Αμερική εμφανίζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε σχέση με τις υπόλοιπες ηπείρους. Αυτό

οφείλεται στην έντονη εξορυκτική δραστηριότητα που παρατηρείται στην περιοχή καθώς και των μεγάλων συγκεντρώσεων λιπασμάτων που χρησιμοποιούνται ανά χρόνο καθιστώντας τα μία από τις μεγαλύτερες πηγές ρύπανσης της.

Πίνακας 3.13: Ανώτατο αποδεκτό όριο As, Pb ($\mu\text{g/l}$) ποταμών και λιμνών σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (Π.Ο.Υ.) και την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (USEPA)

Όρια	Μέταλλα	
	As	Pb
Π.Ο.Υ	10	10
USEPA	10	15

Και στους δύο πίνακες παρατηρούνται αυξημένα επίπεδα αρσενικού και μόλυβδου που τις περισσότερες φορές ξεπερνούν τα όρια που έχουν δοθεί από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας και την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ.

Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας θεσπίζει όρια για τα βαρέα μέταλλα μέσω μιας διαδικασίας. Η διαδικασία αυτή περιλαμβάνει επιστημονική ανασκόπηση, αξιολόγηση κινδύνου και διαβούλευση με εμπειρογνώμονες. Ο Π.Ο.Υ. μπορεί να προσεγγίσει τον υπολογισμό των ορίων για τα βαρέα μέταλλα μέσω της παρακάτω διαδικασίας:

1. Ανασκόπηση επιστημονικών στοιχείων: Διεξάγεται μια ολοκληρωμένη ανασκόπηση της διαθέσιμης επιστημονικής βιβλιογραφίας, ερευνητικών μελετών και δεδομένων τα οποία σχετίζονται με τα βαρέα μέταλλα. Η ανασκόπηση αυτή έχει ως

στόχο την κατανόηση των τοξικολογικών ιδιοτήτων, των τρόπων έκθεσης και των επιπτώσεων στην υγεία του ανθρώπου.

2. Τοξικολογική αξιολόγηση: με βάση τα επιστημονικά στοιχεία, πραγματοποιείται τοξικολογική αξιολόγηση για τον προσδιορισμό των πιθανών κινδύνων που προκαλεί η έκθεση στα βαρέα μέταλλα. Αυτό περιλαμβάνει την αξιολόγηση του τρόπου με τον οποίο αντιδρά ένας οργανισμός όταν εκτίθεται σε ορισμένες ποσότητες, την κατανόηση των μηχανισμών τοξικότητας καθώς και τον εντοπισμό ευαίσθητων πληθυσμών ή ευάλωτων ομάδων.

3. Αξιολόγηση έκθεσης: Προκύπτει από το συνδυασμό διαφόρων πηγών δεδομένων και μελετών παρακολούθησης. Αξιολογούνται τα επίπεδα και τα πρότυπα έκθεσης των βαρέων μετάλλων, σε διαφορετικούς πληθυσμούς και περιβάλλοντα. Για να γίνει αυτό εξετάζονται πηγές έκθεσης όπως τρόφιμα, νερό, αέρας και επαγγελματικά περιβάλλοντα.

4. Χαρακτηρισμός κινδύνου: Περιλαμβάνει την τοξικολογική αξιολόγηση και την αξιολόγηση της έκθεσης. Μέσω της ποσοτικοποίησης της πιθανότητας και της σοβαρότητας των δυσμενών επιπτώσεων στην υγεία, με βάση τα επίπεδα έκθεσης και την εξέταση παραγόντων όπως η διάρκεια και η συχνότητα έκθεσης, χαρακτηρίζεται ο κίνδυνος που σχετίζεται με την έκθεση σε βαρέα μέταλλα.

5. Διαβούλευση και συμβολή εμπειρογνομόνων: Με σκοπό να λάβει πρόσθετες πληροφορίες, να συγκεντρώσει διαφορετικές προοπτικές και να επικυρώσει διάφορες αξιολογήσεις, ο Π.Ο.Υ συμμετέχει σε διαβουλεύσεις με τις εθνικές αρχές, τους επιστημονικούς εμπειρογνώμονες και τους σχετικούς ενδιαφερόμενους φορείς. Με τον τρόπο αυτό διασφαλίζεται η ενημέρωση των ορίων από ένα ευρύ φάσμα εκτιμήσεων.

6. Καθορισμός ορίων και κατευθυντήριων γραμμών: Με βάση όλα τα παραπάνω διατυπώνει κατευθυντήριες γραμμές και πρότυπα για τα βαρέα μέταλλα. Οι κατευθυντήριες γραμμές καθορίζουν τα μέγιστα επιτρεπόμενα όρια για βαρέα μέταλλα σε διάφορα υλικά, όπως τρόφιμα, νερό ή αέρα, για την προστασία της ανθρώπινης υγείας και την πρόληψη δυσμενών επιπτώσεων.

Οι συγκεκριμένες μεθοδολογίες μπορεί να διαφέρουν ανάλογα με τα εν λόγω βαρέα μέταλλα και την προβλεπόμενη εφαρμογή των κατευθυντήριων γραμμών (π.χ. περιβαλλοντική, επαγγελματική ή ασφάλεια τροφίμων).

4. Συμπεράσματα

Για την παρούσα πτυχιακή καταβλήθηκε μια προσπάθεια προκειμένου να ανιχνευθούν τα επίπεδα αρσενικού και μόλυβδου σε ορισμένα σημεία του Πηνειού, η οποία είχε ως απόρροια τη διεξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων. Συλλέχθηκαν εννέα δείγματα κατά μήκος του ποταμού. Σκοπός ήταν να γίνει κατανοητό το πρόβλημα της ρύπανσης του Πηνειού από τα συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα αλλά και οι επιπτώσεις που προκαλούν στο περιβάλλον. Ιδιαίτερη προσοχή δόθηκε στην τοξικότητα που εμφανίζουν τα βαρέα μέταλλα.

- Η υψηλότερη συγκέντρωση αρσενικού μετρήθηκε στα 0,016 $\mu\text{g/l}$ στην Πηνειάδα, ενώ η χαμηλότερη συγκέντρωση ήταν 0,001 $\mu\text{g/l}$ στις εκβολές Φλοίσβου. Η μέση συγκέντρωση αρσενικού για τα εννέα σημεία δειγματοληψίας υπολογίστηκε σε 0,0069 $\mu\text{g/l}$. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα φυσικά νερά περιέχουν αρσενικό σε συγκεντρώσεις άνω των 5 $\mu\text{g/l}$.
- Σε διάφορες μελέτες που έγιναν στην Κεντρική Μακεδονία, στη Βόρεια Ελλάδα, βρέθηκαν συγκεντρώσεις αρσενικού έως 24 $\mu\text{g/l}$ σε νερό βρύσης από μικρές πόλεις που τροφοδοτούνται από τοπικές πηγές υπόγειων υδάτων.
- Οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων αρσενικού μεταξύ των σταθμών δειγματοληψίας αποδόθηκαν στις διάφορες δραστηριότητες που λαμβάνουν χώρα στις αντίστοιχες περιοχές. Υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν σε περιοχές με έντονη βιομηχανική δραστηριότητα όπως η γέφυρα του Γλίνου, η

Πηνειάδα και η Γυρτώνη. Αυτές οι περιοχές επιβαρύνθηκαν επίσης από την παρουσία Μονάδων Επεξεργασίας Λυμάτων, Μονάδων Κτηνοτροφίας και Χώρων Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων. Χαμηλότερες συγκεντρώσεις αρσενικού βρέθηκαν στη γέφυρα της Εθνικής Οδού, στον Παλαιόπυργο και στις Φλοίσβου, όπου δεν υπήρχε βιομηχανική δραστηριότητα.

- Όπως και στην περίπτωση του αρσενικού, οι συγκεντρώσεις μολύβδου ποικίλλουν μεταξύ των σταθμών δειγματοληψίας λόγω των διαφορετικών δραστηριοτήτων σε κάθε περιοχή. Υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στη γέφυρα Βαλαμανδρίου, στην Πηνειάδα και στη Γυρτώνη, οι οποίες χαρακτηρίστηκαν από έντονη βιομηχανική δραστηριότητα, Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων και Χώρους Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων. Αντίθετα, χαμηλότερες συγκεντρώσεις μολύβδου βρέθηκαν στη γέφυρα της Καλαμπάκας, στη γέφυρα της Αγίας Παρασκευής και στις εκβολές Φλοίσβου. Οι περιοχές του Παλαιόπυργου, των γεφυρών της Εθνικής Οδού και του Γληνού παρουσίασαν επίσης βιομηχανικές μονάδες, κτηνοτροφικές μονάδες, Χώρους Ανεξέλεγκτης Διάθεσης Απορριμμάτων και οι συγκεντρώσεις μολύβδου κυμαίνονταν από 5,29 $\mu\text{g/l}$ έως 6,13 $\mu\text{g/l}$.
- Η ρύπανση που χαρακτηρίζει το οικοσύστημα του Πηνειού και τους παραποτάμους του, δεν εμπνέει ιδιαίτερη ανησυχία διότι οι τιμές των βαρέων μετάλλων βρίσκονται σε χαμηλά επίπεδα και μεταξύ ανεκτών ορίων σε σύγκριση με άλλα ποτάμια. Οι αυξημένες τιμές βαρέων μετάλλων δικαιολογούνται λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων του αστικού

- συγκροτήματος, καθώς ο ποταμός διασχίζει την αστική περιοχή της Λάρισας.
- Η ανάλυση συσχέτισης έδειξε μια στοιχειώδη συσχέτιση μεταξύ αρσενικού και μολύβδου, υποδηλώνοντας ότι η παρουσία τους επηρεάζεται μεταξύ τους αλλά δεν εξαρτάται αποκλειστικά. Και τα δύο μέταλλα βρίσκονται συνήθως στο περιβάλλον και μπορούν να εισέλθουν σε οργανισμούς μέσω διαφόρων οδών, συμπεριλαμβανομένης της κατάποσης μολυσμένων τροφίμων, νερού ή εδάφους. Οι βιομηχανικές δραστηριότητες, η εξόρυξη και η χρήση φυτοφαρμάκων μπορούν να απελευθερώσουν τόσο μόλυβδο όσο και αρσενικό στο περιβάλλον, συμβάλλοντας στη σύνδεσή τους σε μολυσμένες περιοχές.
 - Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης με προηγούμενες έρευνες, συμπεραίνουμε ότι οι συγκεντρώσεις αρσενικού και μολύβδου στον Πηνειό ποταμό ήταν σχετικά χαμηλές. Μελέτες που διεξήχθησαν σε διάφορες χώρες και περιοχές ανέφεραν διαφορετικά επίπεδα αυτών των βαρέων μετάλλων σε πηγές νερού. Η παρουσία αρσενικού σε ποτάμια και λίμνες έχει τεκμηριωθεί, με συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 3 $\mu\text{g/l}$ στη Γερμανία έως 800 $\mu\text{g/l}$ σε ποτάμια της Χιλής. Ομοίως, οι συγκεντρώσεις μολύβδου έχουν δείξει σημαντική διακύμανση, με τιμές κάτω από τα όρια της νομοθεσίας για το πόσιμο νερό που παρατηρούνται στον Πηνειό ποταμό.
 - Η συνεχής παρακολούθηση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στις πηγές νερού είναι ζωτικής σημασίας για τη διασφάλιση της ασφάλειας και της ευημερίας των γύρω οικοσυστημάτων και των ανθρώπινων πληθυσμών. Πρέπει

να καταβληθούν προσπάθειες για την ελαχιστοποίηση της απελευθέρωσης βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον και την εφαρμογή κατάλληλων μέτρων μετριασμού σε περιοχές με υψηλή βιομηχανική δραστηριότητα ή πιθανές πηγές μόλυνσης. Προστατεύοντας τους υδάτινους πόρους από τη ρύπανση από βαρέα μέταλλα, μπορούμε να διασφαλίσουμε την υγεία τόσο των οικοσυστημάτων όσο και των κοινοτήτων που βασίζονται σε αυτές τις ζωτικές πηγές νερού.

Περαιτέρω έρευνα κρίνεται αναγκαία προκειμένου να διερευνηθούν οι παράγοντες οι οποίοι προκαλούν την εισροή των δυνητικά τοξικών μετάλλων, και ειδικότερα του μόλυβδου και του αρσενικού, στον Πηνειό καθώς και η μεταβολή των συγκεντρώσεων τους, σύμφωνα με την εποχικότητα, με σκοπό την διασφάλιση της ποιότητας του ποταμού με την πάροδο των χρόνων. Προκειμένου να ολοκληρωθεί αυτή η προσέγγιση είναι απαραίτητη η πραγματοποίηση αναλύσεων στην υδάτινη στήλη σε πιο τακτά χρονικά διαστήματα αλλά και η επέκταση των αναλύσεων αυτών. Με τον παραπάνω τρόπο μπορεί να καταστεί δυνατή μια ολοκληρωμένη καταγραφή αλλά και ερμηνεία των διεργασιών οι οποίες λαμβάνουν χώρα τόσο σε χωρική όσο και σε χρονική κλίμακα.

5. Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

1. Αντωνίου, Σ. Ε. (2010). Επίδραση φυσικής οργανικής ύλης (HA) στη σταθερότητα και διαλυτότητα στερεών φάσεων μεταλλοϊόντων (M (III), M (IV), M (VI)).
2. Αντωνόπουλος Β., 2010, Υδραυλική Περιβάλλοντος & Ποιότητα Επιφανειακών Υδάτων. Κεφάλαιο 14.
3. Βασιλικιώτης Γ. (1989) «Χημεία Περιβάλλοντος», University Studio Press, 2^η Έκδοση
4. Βάσση, Παπαδάκη (2009). «Προσδιορισμός Βαρέων Μετάλλων Μόλυβδου (Pb), Μαγγανίου (Mn), Σιδήρου (Fe) και Αρσενικού (As) σε πόσιμο Νερό του νομού Τρικάλων» Προπτυχιακή εργασία. Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
5. Γιαννοπούλου Ε., Εταιρίδου Κ., 2005, Χρήση Προσοροφητικών Υλικών Μικρού Κόστους για την Απομάκρυνση Cd και Cu, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη
6. Γκαλημάνα Ζ. (2018) «Προσδιορισμός ανόργανου αρσενικού σε τρόφιμα φυτικής προέλευσης με φασματομετρία ατομικής μάζας σε επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα αργού (ICP - MS)» Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης. ΕΚΠΑ
7. Δημητριάδης Γεώργιος (2012) «Βαρέα μέταλλα και άλλα τοξικά στοιχεία στα ιζήματα της λίμνης Κάρλα». Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
8. Δερμίσσης Βασίλειος Δ. (2010) Διευθετήσεις υδατορεμμάτων. Σελ: 5-116.
9. Δουλγέρης Χ., (2007), «Προσδιορισμός συγκεντρώσεων αρσενικού σε υπόγεια ύδατα της ευρύτερης περιοχής Θεσσαλονίκης»
10. Ηλιάδης Μ., Λαμπαδάρης Γ., Νταναβάρας Ν., 2017, «Περιεχόμενο Χαλκού, Μολύβδου και Ψευδαργύρου στη *Cymodocea Nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια λιβάδια της Συκιάς Χαλκιδικής και Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας». Προπτυχιακή εργασία. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
11. Κάγκαλου Ι., Κορμάς Κ., Λασπίδου Χ., (2012), «Εκτίμηση της πίεσης ευτροφισμού στην υπο-ανασύσταση λίμνη Κάρλα: Είναι εφικτή η "καλή οικολογική κατάσταση" μέχρι το 2015;», 2^ο κοινό συνέδριο ΕΥΕ-ΕΕΔΥΠ, Πάτρα, 11-13 Οκτωβρίου
12. Κατωπόδης (2018) «Περιβάλλον και υγεία, Διαχείριση περιβαλλοντικών θεμάτων με επιπτώσεις στην υγεία». Πρόγραμμα μεταπτυχιακών Σπουδών. ΕΚΠΑ Ιατρική.
13. Κελεπερτζής Α. Ε. (date) Εφαρμοσμένη Γεωχημεία, Κεφ:13 (μέρος Α), 3,4,5 (μέρος Β)

14. Κουϊμτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Βουτσά Δ., Έλεγχος ρύπανσης περιβάλλοντος, Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη, 2004.
15. Κρομμυδα Κ., (2015). Συσσώρευση βαρέων μετάλλων σε καρπούς και φύλλα νερατζιάς. Χανιά.
16. Κ.Υ.Α. 39626/2208/Ε130/2009: Καθορισμός μέτρων για την προστασία των υπόγειων νερών από την ρύπανση και την υποβάθμιση, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2006/118/ΕΚ «σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από την ρύπανση και την υποβάθμιση», του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 2006».
17. Κ.Υ.Α. 1811/2011: Ορισμός ανώτερων αποδεκτών τιμών για τη συγκέντρωση συγκεκριμένων ρύπων, ομάδων ρύπων ή δεικτών ρύπανσης σε υπόγεια ύδατα, σε εφαρμογή της παραγράφου 2 του Άρθρου 3 της υπ' αριθμ.: 39626/2208/Ε130/2009 κοινής υπουργικής απόφασης (Β' 2075).
18. Κ.Υ.Α. 145116/2011: Καθορισμός μέτρων, όρων και διαδικασιών για την επαναχρησιμοποίηση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων και άλλες διατάξεις.
19. Κ.Υ.Α. 67322/2017: Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης σε συμμόρφωση προς τις διατάξεις της Οδηγίας 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης, της 3ης Νοεμβρίου 1998 όπως τροποποιήθηκε με την Οδηγία (ΕΕ) 2015/1787 (L260, 7.10.2015).
20. Κ.Υ.Α. 39626/2208/Ε130/2009: Καθορισμός μέτρων για την προστασία των υπόγειων νερών από την ρύπανση και την υποβάθμιση, σε συμμόρφωση με τις διατάξεις της οδηγίας 2006/118/ΕΚ «σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από την ρύπανση και την υποβάθμιση», του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 12ης Δεκεμβρίου 2006».
21. Λέλλης Μιχαήλ (2014) Διερεύνηση των υδάτων του Πηνειού ποταμού και επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων του νομού Λάρισας με την εφαρμογή φυσικοχημικών και οικοτοξικολογικών αναλύσεων. Μεταπτυχιακή εργασία. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
22. Μπασιώτης Ι., 2016, ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΥΛΙΚΩΝ ΜΕ ΣΥΓΧΡΟΝΕΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΚΑΙ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ. Διδακτορική Διατριβή. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
23. Μόρτογλου Τ. & Μόρτογλου Κ., Διατροφή από το σήμερα για το αύριο, Τόμος Ι, Εκδόσεις Γιαλλέλη, Αθήνα 2002.
24. Νούσιου Δ. (2009) «Μελέτη ρύπανσης των εδαφών και της βλάστησης από μόλυβδο στην «παλιά» και «νέα» εθνική οδό του Ν. Χανίων», Χανιά.
25. Νταράκας Ε. (2010) Σημειώσεις: Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Διεργασίες Επεξεργασίας Νερού, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη.
26. Νταράκας, Ε., 2014. Ποιοτικά χαρακτηριστικά και διεργασίες επεξεργασίας νερού. Θεσσαλονίκη.

27. Νταρακάς Ε. (2010) Σημειώσεις: Διαεργασίες Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη
28. ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.
29. ΟΔΗΓΙΑ 2006/118/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 12ης Δεκεμβρίου 2006 σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση.
30. ΟΔΗΓΙΑ 98/83/ΕΚ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.
31. ΟΔΗΓΙΑ 2006/118/ΕΚ ΤΟΥ ΕΥΡΩΠΑΪΚΟΥ ΚΟΙΝΟΒΟΥΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΥΜΒΟΥΛΙΟΥ της 12ης Δεκεμβρίου 2006 σχετικά με την προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση.
32. Παντελίδης Θεόδωρος Π. (2010) Προσδιορισμός επιπέδων βαρέων μετάλλων στα νερά του ποταμού Αχέροντα με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Εκτίμηση καταλληλότητας για χρήση σε υδατοκαλλιέργειες”. Διπλωματική εργασία. Τ.Ε.Ι. Ηπείρου.
33. Πιτσογιάννη Ουρανία (2022) «Επιβάρυνση σε βαρέα μέταλλα των επιφανειακών υδάτων των κύριων παραποτάμων του Πηνειού ποταμού». Μεταπτυχιακή εργασία. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
34. Τζούνη Ανθούλα (2011) «Βαρέα μέταλλα και άλλα τοξικά στοιχεία στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας». Μεταπτυχιακή Διπλωματική εργασία. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
35. ΥΠΕΚΑ, (2012). Στρατηγική Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων του Σχεδίου Διαχείρισης της Λεκάνης Απορροής Ποταμού (Υδατικού Διαμερισματος) Θεσσαλίας. Κατάρτιση Σχεδίων Διαχείρισης των Λεκανών Απορροής Ποταμών των Υδατικών Διαμερισμάτων Θεσσαλίας, Ηπείρου και Δυτικής Στερεάς Ελλάδας, σύμφωνα με τις Προδιαγραφές της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ, κατ’ εφαρμογή του Ν. 3199/2003 και του Π.Δ. 51/2007, Αθήνα
36. Υψηλάντη Όλγα, 2012, «Βαρέα μέταλλα σε υγρά απόβλητα. Η περίπτωση του υδραργύρου, του καδμίου και του μολύβδου». Πτυχιακή εργασία. Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτηλίνη. Σελ: 109.
37. Φακριάδης Γ., (2003), «Κατανομή 5 μετάλλων σε ιστούς αρπακτικών πουλιών», Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Πτυχιακή Εργασία
38. Ψιλοβίκος Άρης (2020) Υδατικοί πόροι, Κεφ: 2,3,4,5,6,7.
39. Ψιλοβίκος, Α., & Χαχαμίδου, Ε. (2016). Συμβολή στην έρευνα των Ολοκαινικών ελληνικών δέλτα.
40. Ψιλοβίκος Α., 2014. Οικουδραυλική. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Τζιόλα. σ. 307-412

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

1. Abdel-Satar, A.M. (2005) “Water quality assessment of River Nile from Idfo to Cairo. Egyptian Journal of Aquatic Research”, 31:200-223.
2. Aduo B.C., Ekoh O.C., Ogbonna O.N., Ugbede F.O., (2020), “Natural radionuclides, heavy metals and health risk assessment in surface water of Ngalagu river dam with statistical analysis”, Scientific African, 439:5.
3. Afify D. G. Al-Afify, Amaal M. Abdel-Satar, (2022), “Heavy Metal Contamination of the River Nile Environment, Rosetta Branch, Egypt”, Water Air Soil Pollut, 233: 302.
4. Alexander M., (1999), «Biodegradation and Bioremediation»
5. Argyraki A., Kelepertzis E., Botsou F., Paraskevopoulou V., Katsikis I., Trigoni M. (2018), «Environmental availability of trace elements CPb, Cd, Zn, Cu) in soil from urban, suburban, rural and mining areas of Attica, Hellas», Journal of
6. Geochemical Exploration, pp. 201-2013
7. Bai Xinru, Meng Zhilong, Tang Xiulu, (2022), “Short-Term Assessment of Heavy Metals in SurfaceWater from Xiaohe River Irrigation Area, China: Levels, Sources and Distribution”, Taiyuan Normal University, 14:1273.
8. Bakhat, H.F., Zia, Z., Abbas, S., Hammad, H.M., Shah, G.M., Khalid, S., Shahid, N., Sajjad, M., Fahad, S., (2019), “Factors controlling arsenic contamination and potential remediation measures in soil – plant systems”, Groundwater for Sustainable Development, Volume: 9, Article: 100263.
9. Basu, A., Saha, D., Saha, R., Ghosh, T., Saha, B., (2014), “A review on sources, toxicity and remediation technologies for removing arsenic from drinking water”, Research on Chemical Intermediates, Volume: 40 (2), pp: 447 – 485.
10. Begonia MT, Begonia GB, Miller G, Gilliard D , Young C (2004), “Phosphatase Activity and Populations of Microorganisms from Cadmium and Lead Contaminated soils”, Bull. Environ. Contam. Toxicol., 73: 1025-1032.
11. Borgoño, J. M., Vicent, P., Venturino, H., & Infante, A. (1977). “Arsenic in the drinking water of the city of Antofagasta: epidemiological and clinical study before and after the installation of a treatment plant”, Environmental Health Perspectives, 19, 103-105.
12. Brander, (2007), “Global fish production and climate change”
13. Chettri M. K., Cook C. M., Vardaka E., Sawidis T. and Lanaras T. (1998), “The effect of Cu, Zn, and Pb on the chlorophyll content of the lichens *Cladonia convoluta* and *Cladonia rangiformis*”. Environ. Exper. Bot. 39: 1 - 10.
14. Duffus, J.H. (2002) “Heavy Metal-A Meaningless Term? Pure and Applied Chemistry”, 74:793-807.
15. Durum, W. H., Hem, J. D., & Heidel, S. G. (1971), “Reconnaissance of selected minor elements in surface waters of the United States”, October 1970 (Vol. 643). US Department of the Interior.
16. Dyson et al., (2003), “The essentials of environmental flow”
17. Essington Michael E. (2015), “Soil and Water Chemistry”, pp: 290-297, 469-471.

18. Ferguson, J. F., & Gavis, J. (1972), "A review of the arsenic cycle in natural waters", *Water research*, 6(11), 1259-1274.
19. Förstner U., Wittmann G.T.W. (1983), «Metal pollution in the aquatic environment», Springer-Verlag, Berlin, p 476 .
20. Fytianos K., Siumka A., Zachariadis G., Beltsios S. (2002), «Assessment of the Quality Characteristics of Pinios River, Greece», *Water, Air, and Soil Pollution*, pp 317-329
21. Harrison R., (1981), «Chemical associations of lead, cadmium, copper and zinc in street dusts and roadside soils», *Environ. Sci. Technol.*, pp. 1378-1383
22. Hay, G. W., James, J. H., & Vanloon, G. W. (1985), "Solubilization effects of simulated acid rain on the organic matter of forest soil; preliminary results". *Soil science*, 139(5), 422-430.
23. Holdgate M.W., (1979), "A Perspective of environmental pollution", Cambridge University Press
24. Holtan-Hartwig L, Bechmann M, Høyås TR, Linjordet R, Bakken LR (2002), "Heavy Metals tolerance of Soil denitrifying Communities: N2O Dynamics". *Soil Biol. Biochem.*, 34: 1181-1190.
25. International Lead and Zinc Study group (ILZSG), 2006.
26. Islam, M.M., Karim, M.R., Zheng, X., Li, X., (2018). "Heavy metal and metalloid pollution of soil, water and foods in Bangladesh: A critical review". *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Volume: 15.
27. Kouroutou, P., Kales, S., Hadjistavrou, K., & Linos, A. (2012). "The effects of occupational heavy metal exposure on morbidity and mortality". *Archives of Hellenic Medicine/Arheia Ellenikes Iatrikes*, 29(1).
28. Lee, H., Kim, D., Kim, J., Ji, M.K., Han, Y.S., Park, Y.T., Yun, H.S., Choi, J., (2015). "As (III) and As (V) removal from the aqueous phase via adsorption onto acid mine drainage sludge (AMDS) alginate beads and goethite alginate beads". *Journal of Hazardous Materials*, Volume: 292, pp. 146 – 154.
29. Lenvik, K., Steinnes, E., & Pappas, A. C. (1978). "Contents of some heavy metals in Norwegian rivers". *Hydrology Research*, 9(3-4), 197-206.
30. Leventeli Yasemin, Yalcin Fusun (2021) "Data analysis of heavy metal content in riverwater: multivariate statistical analysis and inequality expressions". *Journal of Inequalities and Applications*, 14:17-19.
31. Leventeli, Y., Yalcin, F. (2019) «Heavy metal pollution index (HPI) in surface water between Alakır Dam and Alakır Bridge», *Antalya-Turkey. Kahramanmaraş Sutcu Imam University Journal of Engineering Sciences*, 22:125–131.
32. Mahimairaja, S., Bolan, N.S., Adriano, D.C., Robinson, B., (2005). "Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings". *Advances in Agronomy*, Volume: 86, pp. 1 – 82.
33. Martin J. A. R., Arias M. L. and Corbi' J. M. G., (2006), "Heavy metals contents in agricultural topsoils in the Ebro basin (Spain), Application of the multivariate geostatistical methods to study spatial variations", *Environmental Pollution*, 144(3): 1001–1012.

34. Mason C. F. (1991) "Biology of freshwater pollution." John Wiley and Sons, New York, p 351.
35. Mavromatis, V., Gautier, Q., Bosc, O., & Schott, J. (2013). "Kinetics of Mg partition and Mg stable isotope fractionation during its incorporation in calcite". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 114, 188-203.
36. Pandey Lalit K., Park Jihae C., Son Dae Hee D., Kim Wonky E., Islam Saiful F., Choi Soveon G., Lee Hojun G., Han Taejum C.G. (2019). "Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015". *Science of the Total Environment*, 651:323–333.
37. Podgorski, J., Berg, M., (2020). "Global threat of arsenic in groundwater". *Science*, Volume: 368 (6493), pp. 845 – 850.
38. Quentin, K. E., & Winkler, H. A. (1974). "Occurrence and determination of inorganic water pollution in fresh water from surface and depth". *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde, Infektionskrankheiten und Hygiene. Erste Abteilung Originale. Reihe B: Hygiene, Präventive Medizin*, 158(6), 514-523.
39. Sarkar, A., Paul, B., (2016). "The global menace of arsenic and its conventional remediation – A critical review". *Chemosphere*, Volume: 158, pp: 37 – 49.
40. Sawidis T. and Reiss H. – D. (1995). "Effects of heavy metals on pollen tube growth and ultrastructure". *Protoplasma*, 185: 113 – 122.
41. Secretariat, I. C. W. E. (1992). "The Dublin statement on water and sustainable development". In *International Conference on Water and the Environment*, Dublin, Ireland.
42. Shakoor et al. (2017), "Human health implications, risk assessment and remediation of As-contaminated water: A critical review".
43. Siegel R. Frederic (2002), "Περιβαλλοντική Γεωχημεία των Δυνητικά τοξικών μετάλλων".
44. Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M., (2014). "Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review". *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Volume: 112, pp: 247 – 270.
45. Skordas Konstantinos, Karapanagiotidis Ioannis T, Neofitou Nikos, Neogitou Christos (2008), "Hydrogeochemistry of the major ions and quality of groundwater of the hydrological basin of Amyros river, Larisa region, Thessaly-Greece". Article.
46. Skordas, K., and Kelepertsis, A. (2005). "Soil contamination by toxic metals in the cultivated region of Agia, Thessaly, Greece. Identification of sources of contamination". *Environ. Geol.* 48, 615–624.
47. Skordas K., Papastergios G., Kantiranis N., Fillipidis A., (2018) «Element Content of apple leaves from central Greece – Potential sources and interrelations», *Fresenius Env. Bulletin*, pp: 8244-8252
48. Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) "A Review of the Source, Behavior and Distribution of Arsenic in Natural Waters". *Applied Geochemistry*, 17, 517-568

49. Szili-Kovács T., Török K., Tilston E., Hopkins D., (1999), «Promoting microbial immobilization of soil nitrogen during restoration of abandoned agricultural fields by organic additions», *Biology and fertility of Soils*, pp 823-828
50. Tchounwou P., Yedjou C., Patiolla A., Sutton D., (2012), «Heavy Metal Toxicity and the Environment», *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology*, pp. 133-164
51. Thornton I., Jung M. (1996), “Heavy Metal contamination of soils and plants in the vicinity of a lead-zinc mine, Korea”, *Applied Geochemistry*, pp. 53-59
52. Tsouni A., Koutsoyiannis D., Kontoes C., Mamassisi N., Elias P. (2003) “Application of satellite – based methods for estimating evapotranspiration in Thessalian plain, Greece”. *GS-AGU-EUG Joint Assembly, Nice, France*
53. Ugbede, F. O., Aduo, B. C., Ogbonna, O. N., & Ekoh, O. C. (2020). “Natural radionuclides, heavy metals and health risk assessment in surface water of Nkalagu river dam with statistical analysis”. *Scientific African*, 8, e00439.
54. United Nations Environment Programme World Meteorological Organization, (1992), “International Conference on Water and the Environment: Development Issues for the 21st century, Dublin”.
55. USEPA (United States Environmental Protection Agency) (2002) “A Guidance Manual to Support the Assessment of Contaminated Sediments in Freshwater Ecosystems”. Volume I, II, III, IV. EPA 05-B02-001-B.
56. USEPA, (2000). “Technologies and costs for removal of Arsenic from drinking water.”
57. USEPA (United States Environmental Protection Agency): *Drinking water requirements for States and Public Water Systems, Chemical Contaminant Rules* (2009).
58. Wang, J. and Chen, C. (2006) “Biosorption of Heavy Metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a Review”. *Biotechnology Advances*, 24, 427-451.
59. Welz, B., & Melcher, M. (1985). “Decomposition of marine biological tissues for determination of arsenic, selenium, and mercury using hydride-generation and cold-vapor atomic absorption spectrometries”. *Analytical chemistry*, 57(2), 427-431.
60. WHO (World Health Organization): *Guidelines for drinking water quality*, 4th edn. incorporating the first addendum, pp. 1–631. World Health Organization, Geneva (2017).
61. Zhou Qiaoqiao, Yang Nan, Li Youzhi, Ren Bo, Ding Xiaohui, Bian Hualin, Yao Xin (2020) «Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017». *Global Ecology and Conservation*, 22:925.

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

www.fao.org

<http://eureka.lib.teithe.gr:8080/bitstream/handle/10184/4142/MPATSIAS%20ANTWNIOS%20,%20KATSAVRIAS%20EYAGGELOS%20.pdf?sequence=1>

<http://ga.water.usgs.gov/edu/watercyclegreek.html#condensation>

https://stock.adobe.com/gr_en/images/bioaccumulation-vs-biomagnification-toxic-poisoning-process-outline-diagram-labeled-educational-environmental-danger-chain-with-nature-organisms-fish-and-birds-contamination-vector-illustration/477118579

<http://kireas.org/smf/index.php?topic=683.0>