

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΟΥ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

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

Ηρακλής Βαρβάκης – Ειρήνη Κυριανή

ΒΟΛΟΣ 2023

**«Διακύμανση των συγκεντρώσεων του Χαλκού και του Ψευδαργύρου στα ύδατα,
κατά μήκος του κύριου υδρογραφικού τμήματος του Πηγείου ποταμού»**

**«Variation of Copper and Zinc concentrations in water along the main
hydrographic section of Pinios River»**

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

1) Κωνσταντίνος Σκόρδας, Αναπληρωτής Καθηγητής, Περιβαλλοντική Γεωχημεία, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, **Επιβλέπων**.

2) Δημήτριος Βαφείδης, Καθηγητής, Βιοποικιλότητα των Θαλάσσιων Βενθικών Ασπόνδυλων και άμεση - έμμεση χρησιμότητά τους, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, **Μέλος**.

3) Νικόλαος Νεοφύτου, Αναπληρωτής Καθηγητής, Υδατοκαλλιέργειες και Περιβάλλον, Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, Σχολή Γεωπονικών Επιστημών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, **Μέλος**.

*Σε όσους μας υποστήριξαν στα
πέντε χρόνια των σπουδών μας.*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ειλικρινείς μας ευχαριστίες σε όλους όσους συνέβαλαν στο να φέρουμε εις 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 κ. Δημήτριο Βαφείδη και κ. Νικόλαο Νεοφύτου, για τις χρήσιμες συμβουλές τους και την καθοδήγησή τους καθ' όλα τα στάδια διεκπεραίωσης της εργασίας.

Ακόμη, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον υποψήφιο Διδάκτορα κ. Κωνσταντίνο Γεωργίου για την άμεση, ανιδιοτελή βοήθειά και υπομονή του κατά το διάστημα της συγγραφής της Προπτυχιακής Διπλωματικής Εργασίας μας.

Τέλος, θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας στις οικογένειές μας και στους φίλους μας για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και προ πάντων κατανόηση και ανοχή καθ' όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μας

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας μελέτης ήταν ο προσδιορισμός και η αξιολόγηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων, Χαλκού και Ψευδαργύρου, στα νερά του ποταμού Πηνειού, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την πιθανή ρύπανση της περιοχής, καθώς και την προέλευση τους, δηλαδή φυσική ή ανθρωπογενής. Ελήφθησαν συνολικά εννιά δείγματα από εννιά διαφορετικούς σταθμούς δειγματοληψίας κατά μήκος του ποταμού Πηνειού. Η επιλογή των σημείων δειγματοληψίας καθορίστηκε από διάφορους παράγοντες όπως, η έκταση της λεκάνης απορροής του ποταμού, τα σημεία όπου εισέρχονται οι παραπόταμοι, τα σημεία όπου πιθανόν αποχετεύονται πόλεις ή χωριά και τα σημεία από όπου γίνεται είτε ύδρευση ή άρδευση υδάτων. Η ανάλυση των δειγμάτων για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων του Χαλκού και του Ψευδαργύρου, πραγματοποιήθηκε εργαστήριο Θαλάσσιας Βιολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων έδειξαν ότι η ελάχιστη τιμή για τον Χαλκό και για τον Ψευδάργυρο ήταν στην περιοχή της Γέφυρας Καλαμπάκας, 3,65 και 5,76 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα. Αντίθετα η μέγιστη τιμή για τον Χαλκό ήταν στην περιοχή του Πηνειά (10,24 $\mu\text{g L}^{-1}$) και του Ψευδαργύρου στην περιοχή Γυρτώνη με τιμή 23,97 $\mu\text{g L}^{-1}$). Οι τιμές από όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας δεν ξεπερνούσαν τα ανώτερα θεσπισμένα όρια με βάση τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας και την Οδηγία 2020/2184 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου (για Cu 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ και Zn 3000 $\mu\text{g L}^{-1}$). Εμφανίστηκε υψηλή θετική συσχέτιση μεταξύ των δύο μετάλλων και στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των σταθμών δειγματοληψιών, με τον Πηνειά να έχει την μεγαλύτερη διαφορά. Με βάση την ιεραρχική ανάλυση κλάσεων διαχωρίστηκαν οι σταθμοί σε τέσσερις στατιστικά

σημαντικές κλάσεις, πιθανότατα λόγω των γεωμορφολογικών τους χαρακτηριστικών. Τέλος κατά την σύγκριση των αποτελεσμάτων της συγκέντρωσης των μετάλλων του Πηνειού ποταμού, σε σχέση με παρόμοιες έρευνες τόσο των Εγχώριων όσο και των Παγκόσμιων ποταμών, παρατηρήθηκε πως η μέση τιμή της συγκέντρωσης του Χαλκού ($6,22 \mu\text{g L}^{-1}$) ήταν μικρότερη από αυτή της Διεθνούς βιβλιογραφίας ($7,34 \mu\text{g L}^{-1}$) και μεγαλύτερη από τα Ελληνικά ($5,48 \mu\text{g L}^{-1}$). Αντίθετα και στις δύο περιπτώσεις η μέση τιμή του Ψευδαργύρου ($12,9 \mu\text{g L}^{-1}$) ήταν μικρότερη και από τα Ελληνικά και από τα Παγκόσμια ποτάμια ($19,43 \mu\text{g L}^{-1}$ και $21,7 \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα). Οι εμφανιζόμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων στην παρούσα έρευνα, ενδέχεται να οφείλονται σε έναν συνδυασμό μεταξύ ανθρωπογενών επιδράσεων, που προκαλούσαν ρύπανση με δυνητικά τοξικά μέταλλα, όπως απόρριψη αστικών λυμάτων, βιομηχανικών αποβλήτων και γεωργικών απορροών στον ποταμό, καθώς και από τους γεωλογικούς σχηματισμούς των περιοχών.

Λέξεις Κλειδιά: Δυνητικά τοξικά μέταλλα, Χαλκός, Ψευδάργυρος, Φούρνος Γραφίτη, Πηνειός Ποταμός

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Ρύπανση Υδατικών Οικοσυστημάτων	1
1.2 Υδροσφαιρα και Νερό	2
1.3 Ποτάμια οικοσυστήματα	6
1.4 Διεργασίες στα Φυσικά Νερά και Χημισμός νερού	8
1.5 Πηγές ρύπανσης	11
1.6 Χημικά στοιχεία - Βαρέα Μέταλλα	16
1.7 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων	21
1.9 Βιοσυσσώρευση, Βιοσυγκέντρωση, Βιομεγέθυνση, Βιομεταφορά	25
1.10 Χαλκός	29
1.11 Ψευδάργυρος	30
1.12 Σκοπός Μελέτης	32
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ	33
2.1 Περιοχή Μελέτης	33
2.1.1 Γεωμορφολογικά και Εδαφολογικά Στοιχεία Θεσσαλίας.....	33
2.1.2 Γεωλογικά Στοιχεία.....	34
2.1.3 Κλιματολογικά και Υδρογραφικά Στοιχεία Θεσσαλίας.....	42
2.1.4 Πηγές Ρύπανσης Περιοχής.....	44
2.1.5 Σταθμοί Δειγματοληψίας.....	46
2.2 Διαδικασία δειγματοληψίας	48
2.3 Προπαρασκευή δείγματος	49
2.4 Ατομική Φασματομετρία - Atomic Spectrometry	50
2.4.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)	50
2.4.2 Ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής (με φούρνο γραφίτη) (GFAAS)	51
2.4.3 Ανάλυση δειγμάτων στον φούρνο γραφίτη.....	59
2.5 Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων	62
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	63
3.1 Συγκεντρώσεις δυνητικά τοξικών μετάλλων στις περιοχές δειγματοληψίας	63
3.1.1 Χαλκός	63
3.1.2 Ψευδάργυρος.....	65
3.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων και σύγκριση τιμών με τα ανώτατα επιτρεπτά όρια ...	67
3.3 Συσχέτιση μεταξύ μετάλλων και ανάλυση συσχέτισης ανά ζεύγη	75
3.4 Ιεραρχική Ανάλυση Κλάσεων	78
3.5 Σύγκριση τιμών Πηνειού ποταμού με Εγχώρια και Παγκόσμια ποτάμια	82
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	89

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΕΣ	92
5.1 Ξενόγλωσση	92
5.2 Ελληνική	109
5.3 Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία	113
6. ABSTRACT	115

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τις τελευταίες δεκαετίες καθώς η βιομηχανία αναπτύσσεται και οι αστικές περιοχές εξαπλώνονται, μεγάλες ποσότητες χημικών ουσιών απελευθερώνονται στα φυσικά οικοσυστήματα, εξαιτίας της άγνοιας ή ανευθυνότητας. Οι ουσίες αυτές στην περιβαλλοντική βιβλιογραφία, αναφέρονται ως χημικοί ρυπαντές, ενώ αποτελούν αντικείμενο σημαντικού αριθμού επιστημονικών ερευνών, εξαιτίας του γεγονότος ότι εισέρχονται στους ζώντες οργανισμούς (φυτά και ζώα) μέσω του φυσικού περιβάλλοντος (έδαφος, αέρας, νερό) και εξ ακολούθως μέσω της τροφικής αλυσίδας, στον άνθρωπο.

1.1 Ρύπανση Υδατικών Οικοσυστημάτων

Η ρύπανση των υδατικών οικοσυστημάτων αποτελεί την είσοδο ρύπων, μέσω φυσικών και μη απορροών σε υδατοσυλλογές (λίμνες, θάλασσες), ενώ χωρίζεται σε τρεις κατηγορίες, τα βιολογικής προέλευσης οργανικά υλικά και ενώσεις (αστικά λύματα-απόβλητα) (Withgott & Brennan 2016), στα ανόργανης φύσης υλικά όπως είναι τα βιομηχανικά απόβλητα (περιέχουν βαρέα μέταλλα και μεταλλοειδή, αλογονωμένες και πολυαλογονωμένες ουσίες, πετρελαιοειδή και ραδιενεργά υλικά), τα γεωργικά απόβλητα (λιπάσματα, φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα) και τέλος τα προϊόντα σύγχρονης τεχνολογίας όπως τα πλαστικά (Κλαουδάτος Σ. 2005, Bergmann et al. 2015, Bat & Özkan 2019).

Σύμφωνα με τον νόμο 1650/86 «Για την προστασία του περιβάλλοντος» (ΦΕΚ 160/A/1610-86) παρατίθενται οι εξής ορισμοί:

1. Ρύπανση: περιγράφεται η παρουσία περιβαλλοντικών ρύπων, οι οποίοι αφορούν οποιαδήποτε ουσία, θόρυβο ή ακτινοβολία σε επαρκή ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια ώστε να παρέχουν αρνητικό αντίκτυπο στην υγεία του ανθρώπου, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα φυσικά οικοσυστήματα.

2. Μόλυνση: αποτελεί έναν τύπο ρύπανσης, ο οποίος ορίζεται από την παρουσία παθογόνων μικροοργανισμών στο φυσικό περιβάλλον ή από στοιχεία που υποδηλώνουν την πιθανότητα εμφάνισής τους.
3. Υποβάθμιση: επηρεάζεται από ανθρώπινες παρεμβάσεις που προκαλούν ρύπανση ή άλλου είδους αλλαγές στο περιβάλλον και ενδέχεται να έχει δυσμενείς επιπτώσεις στην οικολογική ισορροπία, την ποιότητα ζωής και την ευημερία των κατοίκων, την ιστορική-πολιτιστική κληρονομιά και τις αισθητικές ιδιότητες.

Η ρύπανση του περιβάλλοντος, επομένως, ως έννοια εξηγεί οποιαδήποτε ζημιογόνο επίπτωση στο περιβάλλον, εξαιτίας της έντονης ανθρωπογενούς δραστηριότητας, και μπορεί να θεωρηθεί μια καταστρεπτική παρέμβαση που θίγει το παγκόσμιο οικοσύστημα, μέσω της αλλοίωσης των φυσικών στοιχείων. Σε γενικές γραμμές κάθε απόκλιση από τη φυσική σύσταση του ύδατος, αέρα και εδάφους μπορεί να χαρακτηριστεί ως ρύπανση, παρόλο που στη φύση κανένα από αυτά δεν είναι πλήρως «καθαρά» και καθιερωμένης σύστασης (Βασιλικιώτης 1989, Baumgartner 1996). Η ουσία που προκαλεί ρύπανση ονομάζεται ρύπος (Θεοδωρικός 2014), ενώ η πηγή που εκκλύει αυτές τις ουσίες καλείται ρυπαντής. Κάθε υγρή εκροή που ρυπαίνει ένα χώρο λέγεται υγρό απόβλητο ή λύμα (effluent) (Αντωνόπουλος 2010).

1.2 Υδρόσφαιρα και Νερό

Η υδρόσφαιρα ονομάζεται το εξωτερικό υδάτινο περίβλημα της Γης (Θεοδόρου 2017), είναι η μεγαλύτερη περιοχή της γήινης επιφάνειας (καλύπτει περίπου $\frac{3}{4}$ της συνολικής επιφάνειας) (Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009) και αποτελείται από έναν μεγάλο αριθμό ανομοιογενών τμημάτων τους ωκεανούς, τους παγετώνες, τα υπόγεια ύδατα, τις λίμνες και τους ποταμούς καθώς και το νερό που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα (Κελεπερτζής 2010) (Πίν. 1.1), όμως αυτή η κατανομή δεν παραμένει αμετάβλητη στην

πάροδο των χρόνων. Οι διάφοροι χώροι της υδρόσφαιρας, οι οποίοι αποθηκεύουν μεγάλες ποσότητες νερού, δεν αποτελούν ξεχωριστά τμήματα αντιθέτως βρίσκονται σε συνεχόμενη αλληλεπίδραση (Κουιμτζής και συν. 1987, Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009).

Το νερό είναι το πλέον απαραίτητο στοιχείο για τη επιβίωση του ανθρώπου, των ζώων, την ανάπτυξη των φυτών, ενώ αποτελεί έναν ιδανικό διαλύτη για ένα μεγάλο μέρος υλικών του πλανήτη (Βασιλικιώτης 1989, Μητρόπουλος & Κελεπερτζής 2012, Θεοδώρου 2017). Η ποσότητα του και ο ρυθμός προσφοράς του είναι κάποιος από τους κύριους παράγοντες που καθορίζουν και κατευθύνουν το σύνολο των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων (Ψιλοβίκος 2022). Ορισμένες χρήσεις του είναι το πόσιμο νερό για ανθρώπους και ζώα, το νερό άρδευσης για τη γεωργία (Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009), ενώ τέλος υπάρχει έντονη κατανάλωση από το σύνολο της βιομηχανικής παραγωγής (Βασιλικιώτης 1989, Baumgartner 1996). Θεωρείται ο βασικός μεταφορέας θρεπτικών συστατικών και απεκκρίσεων των ζωντανών οργανισμών καθ' όλο το μήκος κυκλοφορίας του, ενώ η φυσική και χημική του κατάσταση μπορεί να επηρεάσει οποιοσδήποτε διεργασίες πραγματοποιούνται σε αυτό (Φυτιανός & ΣαμαράΚωνσταντίνου 2009). Τις περισσότερες φορές αποτελεί τελικό αποδέκτη απορριμμάτων αλλά και κάθε είδους επικίνδυνων και τοξικών ουσιών με αποτέλεσμα την συνεχόμενη επιδείνωση της ποιότητάς του (Κουιμτζής και συν. 1987, Baumgartner 1996).

Πίνακας 1.1 Επιμέρους Τμήματα Υδρόσφαιρας,
(Κουιμτζής και συν. 1987).

Τμήματα	Km ³
Υδρόσφαιρα (συνολική ποσότητα)	1,4 x 10 ⁹
Ωκεανοί	1,3 x 10 ⁹
Παγετώνες και Πάγοι	2,9 x 10 ⁷
Υπόγεια νερά	8,4 x 10 ⁶
Λίμνες και Ποτάμια	0,2 x 10 ⁶
Ατμόσφαιρα	1,3 x 10 ⁴
Βιόσφαιρα	0,6 x 10 ³

Οι Κουιμτζής και συν. (1987) και Φυτιανός (2017) αναφέρουν πως το νερό ως χημική ένωση παρουσιάζει χαρακτηριστικές φυσικές και χημικές ιδιότητες, οι οποίες έχουν μεγάλη σημασία για το περιβάλλον:

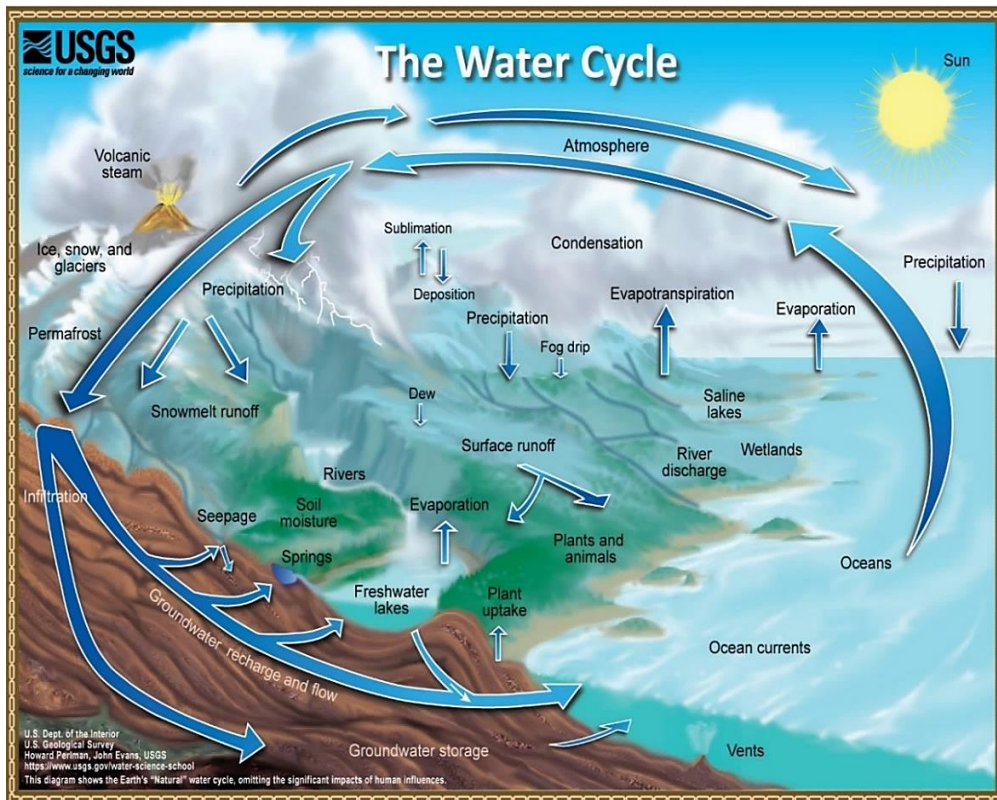
-Θερμοχωρητικότητα: Εμποδίζει τις μεγάλες θερμοκρασιακές διακυμάνσεις ανά τις εποχές.

-Λανθάνουσα θερμότητα τήξης: Αποτελεί συνέπεια της απορρόφησης ή της απελευθέρωσης λανθάνουσας θερμότητας από το νερό κοντά στο σημείο πήξης του.

-Λανθάνουσα θερμότητα εξάτμισης: Χαρακτηριστικό το οποίο δρα ρυθμιστικά στη μεταφορά θερμότητας και νερού από τις διάφορες υδατοσυλλογές, στην επιφάνεια του πλανήτη, προς την ατμόσφαιρα.

Ο Υδρολογικός κύκλος (Hydrocycle) περιγράφει την παρουσία, τη κυκλοφορία και την κατανομή του νερού κάτω και πάνω από την επιφάνεια της Γης (Εικ. 1.1) (Θεοδώρου 2017). Η κίνηση του χαρακτηρίζεται ως αέναη στο χώρο και τον χρόνο (Θεοδωρίκας 2014) μεταβάλλοντας συνεχώς την φυσική του κατάσταση από μία μορφή σε μία άλλη

(υγρή, αέρια στερεή) (Ψιλοβίκος 2016). Καθώς το νερό φτάνει στην επιφάνεια της γης με την μορφή ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων (όπως βροχή, χιόνι, χαλάζι, υγρασία) (Θεοδωρίκας 2014, Ψιλοβίκος 2022) υφίσταται μεταβολές στη μετέπειτα πορεία του (Μητρόπουλος & Κελεπερτζής 2012).



Εικόνα 1.1 Υδρολογικός Κύκλος. (Perlman & Evans, USGS 2019)

Μπορεί αρχικά να διαπερνά την επιφάνεια του εδάφους και να διεισδύει στα βαθύτερα στρώματα. Αφού πραγματοποιήσει αυτή την υπόγεια πορεία, δύναται να εκφορτιστεί προς την επιφάνεια και μέσω της επιφανειακής απορροής να οδηγηθεί στην θάλασσα όπου επανεξατμίζεται και ο κύκλος επαναλαμβάνεται (Ψιλοβίκος 2022). Ενδείκνυται επίσης να ρέει επιφανειακά και μέσω του υδρογραφικού δικτύου να καταλήγει απευθείας στις υδατοσυλλογές όπως η θάλασσα και οι λίμνες, ενώ μπορεί να επανεξατμίζεται απευθείας από την ελεύθερη επιφάνεια του υδρογραφικού συστήματος (Κελεπερτζής 2010, Θεοδωρίκας 2014). Τέλος ένα μέρος του νερού το οποίο φιλτράρεται από το

έδαφος, απορροφάται μέσω των ριζών των φυτών και αφού διαχυθεί μέσα σε αυτά τελικά αποβάλλεται και πάλι στην ατμόσφαιρα μέσω της διαπνοής από την επιφάνεια των φύλλων (Μητρόπουλος & Κελεπερτζής 2012, Ψιλοβίκος 2022).

1.3 Ποτάμια οικοσυστήματα

Το επιφανειακό νερό κυκλοφορεί στην επιφάνεια της Γης και υπολογίζεται ότι αντιστοιχεί στο 1% του πόσιμου νερού, αλλά είναι ζωτικής σημασίας για την επιβίωση και τη φυσιολογική λειτουργία των οικολογικών συστημάτων (Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009). Οι απορροές που σχηματίζονται, συγκεντρώνονται καθώς μειώνεται το υψόμετρο δημιουργώντας κατ' αυτό τον τρόπο ρέματα, ρυάκια ή μικρούς ποταμούς (Withgott & Brennan 2016). Τα παραπάνω ενδέχεται να συμπυκνούν με μεγαλύτερους ποταμούς και εν τέλει να καταλήξουν σε υδατοσυλλογές. Η οριζόντια προβολή της εδαφικής έκτασης πάνω στην οποία συγκεντρώνεται το σύνολο της απορροής μέσω ρευμάτων, ποταμών μέχρι την παροχέτευση του νερού στην θάλασσα, από τις εκβολές ή τα δέλτα, ονομάζεται λεκάνη απορροής (Ψιλοβίκος 2016). Η μορφολογία, οι γεωλογικές, τεκτονικές και οι κλιματολογικές συνθήκες που επικρατούν σε μία περιοχή καθορίζουν την πορεία που θα ακολουθήσει ένας ποταμός (Τεού 2014, Μπούρα 2015, Ψιλοβίκος & Ψιλοβίκος 2019). Σε ένα ποτάμιο σύστημα διακρίνουμε τις γεωμορφολογικές ενότητες του άνω ρου, μέσου και κάτω ρου. Ο άνω ρους αποτελεί το ορεινό τμήμα των ποταμών, περιέχει νερά που ρέουν με μεγάλες ταχύτητες ενώ οι περιοχές αυτές ονομάζονται ανάντη. Καθώς οι ποταμοί φτάνουν σε χαμηλότερα υψόμετρα φαρδαίνουν με αποτέλεσμα τα νερά να γίνονται λιγότερο ορμητικά. Ο μέσος ρους αντιστοιχεί στο κέντρο των λεκανών απορροής και χαρακτηρίζεται από ευθύγραμμες κοίτες όπου η διάβρωση του πυθμένα και η απόθεση υλικού βρίσκονται σε δυναμική ισορροπία (Τεού 2014). Τέλος ο κάτω ρους αφορά περιοχές που καλούνται

κατάντη και εμπεριέχει τις εκβολές και τα δέλτα των ποταμών (Μπούρα, 2015). Οι εκβολές των ποταμών αποτελούν ένα άλλο είδος υδάτινης μάζας, όπου τα νερά αυτών εκχύνονται στα θαλάσσια οικοσυστήματα (Baumgartner 1996, Ψιλοβίκος 2016). Η ανάμειξη αυτή του επιφανειακού νερού με το θαλασσινό προσδίδει στις εκβολές μοναδικές χημικές και βιολογικές ιδιότητες (Scoullou & Botsou 2016), ενώ τέλος οι περιοχές αυτές αποτελούν τόπο ανάπτυξης για ένα μεγάλο μέρος της θαλάσσιας ζωής (Baumgartner 1996, Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009).

Οι ποταμοί μαζί με τους παραποτάμους είναι δυναμικά συστήματα και αποτελούν ενιαίο σύνολο, ένα από τα κυριότερα χαρακτηριστικά τους είναι η μεταφορά σημαντικής ποσότητας υδάτων και διαλυμένων ουσιών που προέρχονται από φυσικά και ανθρωπογενή αίτια (Sawidis 1997a, Τεού 2014, Ψιλοβίκος 2016). Οι ουσίες αυτές ονομάζονται φερτές ύλες, αποτελούνται από μεγάλες ποσότητες ιζημάτων, διαλυμένων στερεών υπολειμμάτων, αιωρούμενων σωματιδίων καθώς και οργανικές ουσίες (Withgott & Brennan 2016, Kourgia et al. 2022). Η μάζα αυτή καθώς μετακινείται υφίστανται συνεχείς χημικές, βιολογικές και φυσικές αλλαγές οι οποίες ενδέχεται να μεταβάλλουν μια περιοχή (Admiraal & Zanten 1988, Admiraal et al. 1992, Sawidis 1997a). Οι αλλαγές αυτές επηρεάζονται από παραμέτρους της μορφολογίας και υδρολογίας μιας περιοχής (Sawidis 1997a, Fytianos et al. 2002). Τέλος η σταθερότητα ενός ποταμού εξαρτάται από διάφορους εξωτερικούς παράγοντες, ενώ η κατάσταση των υδάτων σε κάθε σημείο του ποταμού αντικατοπτρίζει τις συνθήκες που επικρατούν (Pejman et al. 2009, Ψιλοβίκος 2016) αλλά και ανθρωπογενών επιδράσεων όπως οι χρήσεις γης (Psilovikos et al. 2022a).

1.4 Διεργασίες στα Φυσικά Νερά και Χημισμός νερού

Η κλιματική αλλαγή συνδυαστικά με τις διάφορες φυσικές υδρολογικές διεργασίες εμφανίζουν αντίκτυπο στην ποιότητα των υδάτων, καθώς και στα φυσικά οικοσυστήματα που εμπεριέχονται αυτά (Tziatzios et al. 2018, Malamataris et al. 2019). Αυτές οι διαδικασίες συνήθως αποτελούν αλλαγές στη ροή των ποταμών και στην συσσώρευση των επιφανειακών υδάτων σε υδατοσυλλογές, διακυμάνσεις στα ποσοστά αναπλήρωσης των υπόγειων υδροφορέων (Αλαμανός και συν. 2019, Malamataris et al. 2019), τα διάφορα φαινόμενα πλημμυρών και ξηρασίας ως επακόλουθο των αντίστοιχων μετεωρολογικών συνθηκών (βροχόπτωση, θερμοκρασιακές μεταβολές αέρα, υγρασία κ.α.) (Xafoulis et al. 2023), η διάβρωση και η μεταφορά ιζημάτων (Σκόρδας & Καντηράνης 2018). Τέλος η παγκόσμια αύξηση της θερμοκρασίας, ιδιαίτερα κατά τους θερινούς μήνες, σε συνδυασμό με τις υψηλές εισροές θρεπτικών συστατικών (κυρίως N και P) οδηγούν σε φαινόμενα ευτροφισμού (Thomson 1996, Sawidis 1997b, Fytianos et al. 2002, Θεοδώρου 2017).

Το νερό περιέχει ποικίλα διαλυμένα και αιωρούμενα συστατικά, μερικά από αυτά τελικά θα διαλυθούν ενώ άλλα θα αποτεθούν στον πυθμένα των υδατοσυλλογών (Θεοδώρου 2017). Τα στοιχεία στα φυσικά νερά ενδείκνυται να εμφανίζονται με ποικίλες μορφές όπως άλατα, ιχνοστοιχεία και αέρια, αντίστοιχα πολλά από τα μέταλλα που είναι διαλυτά στα φυσικά νερά υπάρχουν με την μορφή κατιόντων και ανιόντων. Ενώ υπάρχουν και στοιχεία που είναι πολύ αδιάλυτα κάτω από φυσικές συνθήκες και συνήθως εμφανίζονται σε σταθερές κolloειδείς ενώσεις (Kelepertzis et al. 2011). Μικροφύκη και βακτήρια που επιπλέουν στην υδάτινη στήλη καθώς και άλλοι ζωντανοί οργανισμοί εμφανίζουν την δυνατότητα να ενσωματώνουν ιχνοσυστατικά (Sawidis & Voulgaropoulos 1986, Zwolsman & van Eck 1999, Sawidis et al. 2001) ως αποτέλεσμα,

οι συγκεντρώσεις ορισμένων ιχνοστοιχείων στα νερά μπορεί να μειωθούν ορισμένες εποχές, ενώ άλλα στοιχεία μπορεί να γίνουν διαλυτά κατά τη διάρκεια της θανάτωσης και αποσύνθεσης των φυτών. Τέλος τα στοιχεία στα νερά μπορεί να είναι με μορφή ιόντων προσροφημένα σε εν αιωρήσει υλικό, ενώ το μικρό μέγεθος του σωματιδίου και η προκύπτουσα μεγάλη επιφάνεια του εν αιωρήσει υλικού, δίνουν μια υψηλή ικανότητα ανταλλαγής (Κελεπερτζής 2010).

Κάποιοι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν την ποιότητα και χημική σύσταση των υδάτων είναι οι εξής:

-Σύσταση νερού βροχής: Τα διάφορα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα περιέχουν μικρά ποσοστά Cl, SO₄, K, Mg και άλλων στοιχείων που προέρχονται από το θαλάσσιο ψεκασμό, σκόνη, ηφαιστειακές αναθυμιάσεις και βιομηχανική ρύπανση (Baumgartner 1996, Κελεπερτζής 2010, Μητρόπουλος & Κελεπερτζής 2012).

-Αντίδραση με το έδαφος και τα πετρώματα (διάβρωση, αποσάρθρωση): Όταν το νερό συναντήσει το έδαφος ή το μητρικό πέτρωμα το διαλύει και εμπλουτίζεται με κύρια στοιχεία και ιχνοστοιχεία (Αντωνόπουλος 2010, Τζούνη και συν. 2011, Kelepertzis et al. 2011, Ψιλοβίκος 2016, Σκόρδας & Καντηράνης 2018). Το ποσό του πετρώματος ή εδάφους που διαλύεται από το νερό, εξαρτάται από το διαθέσιμο χρόνο για αντίδραση, παρουσία διαλυμένου O₂, ποσότητα CO₂ και άλλων οργανικών οξέων που εμπεριέχονται σε αυτό (Κελεπερτζής 2010, Μητρόπουλος & Κελεπερτζής 2012), ενώ υποβοηθάται από γεωλογικές διεργασίες όπως οι σεισμοί και οι κατολισθήσεις (Θεοδώρου 2017). Τέλος η διάβρωση αποτελεί διαδικασία με συνέχεια στο χρόνο είτε προέρχεται από ανθρωπογενή, είτε από φυσικά αίτια (Baumgartner 1996, Post 1996).

-Ανάμειξη υδάτων: Σε διάφορα σημεία κατά μήκος της πορείας μετακίνησης τα υπόγεια και επιφανειακά νερά μπορεί να αναμειχθούν με περισσότερο αραιά νερά που προέρχονται από την επιφάνεια, πιο πυκνά νερά του υπεδάφους ή νερά από διαφορετικό χημικό περιβάλλον. Έτσι τα ποσά των ιχνοστοιχείων μεταβάλλονται λόγω αυτής της απλής ανάμειξης ή καθίζησης ορισμένων συστατικών (Scoullou & Botsou 2016).

-Προσρόφηση: Αποτελεί σημαντικό παράγοντα που επηρεάζει την αφθονία ιχνοστοιχείων στα νερά. Εξηγεί τη διαδικασία ακινητοποίησης - απομάκρυνσης των παραπάνω μέσω της προσρόφησης τους από ενώσεις σε σωματιδιακή μορφή ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) (Σκόρδας & Καντηράνης 2018) και την ιοντική ανταλλαγή με αργίλους. Η διεργασία είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα υπόγεια νερά (Κελεπερτζής 2010, Kelepertzis et al. 2017).

-Αντιδράσεις διαλυτοποίησης και ιζηματοποίησης: Συντελούν στην παρουσία των κύριων κατιόντων στα φυσικά νερά (Θεωδορίκας 2014). Το νερό όπως αναφέρθηκε προηγουμένως εμφανίζει μεγάλη διαλυτική ικανότητα ανόργανων ενώσεων, γεγονός που διευκολύνει τη μεταφορά χημικών συστατικών (Βασιλικιώτης 1989) στους τελικούς αποδέκτες.

-Συμπλοκοποίηση (Complexation): Οι αντιδράσεις σχηματισμού συμπλόκων ενώσεων είναι πολύ διαδεδομένες στα φυσικά νερά. Πραγματοποιούνται τόσο από χημικές όσο και σε βιολογικές δράσεις. Από την άλλη μεριά οι σύμπλοκες ενώσεις συμβάλλουν στη μεταφορά ιόντων από την υδατική φάση στα ιζήματα, αφού τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα μπορεί να είναι αδιάλυτα στο νερό, είτε να ροφούνται από την επιφάνεια σωματιδίων (Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009).

-Καθίζηση (Particle settling): Αποτελεί μια διαδικασία κατά την οποία η συγκέντρωση ενός στοιχείου είναι υψηλότερη από τη διαλυτότητα της αντίστοιχης ένωσης που μπορεί να σχηματίσει, με ελεύθερα ιόντα που περιέχονται στο νερό, με αποτέλεσμα την καθίζηση του στον πυθμένα (π.χ. κόκκοι άμμου ή νεκροί πλαγκτονικοί οργανισμοί) (Zwolsman & van Eck 1999). Η καθίζηση πραγματοποιείται μετά από κάποια απόσταση κατά μήκος ενός ποταμού (Ψιλοβίκος 2016).

1.5 Πηγές ρύπανσης

Ο υδρολογικός κύκλος είναι το βασικός παράγοντας της ροής ιχνοστοιχείων σε κάθε υδατικό και χερσαίο οικοσύστημα (Kabata-Pendias 2000). Οι πηγές ρύπανσης, με βάση τη μέθοδο που παροχετεύονται τα απόβλητα τους στους φυσικούς αποδέκτες (ποτάμια, λίμνες και θάλασσα), μπορούν να διακριθούν σε δύο διαφορετικούς τύπους. Στις σημειακές πηγές, τα απόβλητα εισέρχονται στα ποτάμια από ορισμένες τοποθεσίες (Post 1996, Fytianos et al. 2002, Αντωνόπουλος 2010, Παρασκευοπούλου και συν. 2015, Withgott & Brennan 2016, Argyraki et al. 2018). Στις μη σημειακές ή αλλιώς κατανεμημένες στο χώρο, οι ρύποι βρίσκονται διασκορπισμένοι στο χώρο, μεταφέρονται δια μέσου της επιφανειακής απορροής και της ροής του υπόγειο νερού στους αποδέκτες (Post 1996, Fytianos et al. 2002, Αντωνόπουλος 2010) ενώ μελετάται η αθροιστική συσχέτιση της εισόδου των ρύπων από διάφορες περιοχές ((Παρασκευοπούλου και συν. 2015, Withgott & Brennan 2016). Διάφορες ουσίες όπως ιζήματα, ζωικά απόβλητα, λιπάσματα, φυτοφάρμακα, θρεπτικά συστατικά, οργανικά απόβλητα, βαρέα μέταλλα και μικροβιακοί ρύποι μεταφέρονται μέσω αυτής της μεθόδου (Βασιλικιώτης 1989).

Οι κύριες αιτίες της ρύπανσης των υδατικών οικοσυστημάτων μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε αστικές, βιομηχανικές, γεωργικές και φυσικές πηγές. (Baumgartner 1996, Kabata-Pendias 2000) (Πίν. 1.2). Οι αστικές πηγές, εμφανίζονται ως

οι πιο συνήθεις (Κουιμτζής και συν. 1987) ενώ περιλαμβάνουν τα υγρά και στερεά απόβλητα που φτάνουν στα υδατικά συστήματα, δια μέσου των υπονόμων, είτε με την ελεύθερη επιφανειακή απορροή (Βασιλικιώτης 1989, Baumgartner 1996, Argyraki et al. 2018). Η σύνθεση των αστικών λυμάτων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως ο πιθανός διαχωρισμός του συστήματος των υπονόμων, η εισροή βιομηχανικών λυμάτων, η τοποθεσία που εγκαθίστανται ένας οικισμός, η οικονομία της περιοχής καθώς και ο τρόπος διαβίωσης των κατοίκων.

Πίνακας 1.2 Διάφορες Πηγές Ρύπανσης συνδυαστικά με τις Τοξικές Ουσίες που παράγουν και τα περιβάλλοντα που επηρεάζουν, (Connell et al. 1999).

Πηγές	Εμπλεκόμενες Ομάδες Τοξικών Ουσιών	Περιβάλλοντα που επηρεάζονται
Εξατμίσεις Μηχανοκίνητων Οχημάτων, Παραγωγή Ηλεκτρικής Ενέργειας και Βιομηχανικά Απόβλητα στην Ατμόσφαιρα	Μόλυβδος και άλλα τοξικά μέταλλα, CO, αρωματικοί υδρογονάνθρακες και υδρογονάνθρακες, διοξειδίο του θείου, PCDDs, PCDFs, PCBs	Άνθρωπος και λοιπά Φυσικά Χερσαία Οικοσυστήματα
Αποχετευτικό Δίκτυο	Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες, Υδρογονάνθρακες, Χλωρουδρογονάνθρακες, Τοξικά Μέταλλα, Επιφανειοδραστικές Ουσίες	Υδατικά Οικοσυστήματα
Επιφανειακή Απορροή Βροχοπτώσεων	Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες, Υδρογονάνθρακες, Μόλυβδος και άλλα Τοξικά Μέταλλα	Υδατικά Οικοσυστήματα
Βιομηχανικά Απόβλητα στους Υδροφορείς	Οξέα, Τοξικά Μέταλλα, Άλατα, Υδρογονάνθρακες, PCDDs, PCDFs, PCBs	Υδατικά Οικοσυστήματα
Αστικά και Βιομηχανικά Απόβλητα στα Εδάφη	Τοξικά Μέταλλα, Άλατα, Υδρογονάνθρακες, PCDDs, PCDFs, PCBs	Άνθρωπος και λοιπά Φυσικά Χερσαία Οικοσυστήματα
Αγροτικές Βιομηχανίες	Χλωρουδρογονάνθρακες, Οργανοφωσφορικά Κατάλοιπα	Άνθρωπος, λοιπά Φυσικά Χερσαία και Υδατικά Οικοσυστήματα

Στις βιομηχανικές πηγές περιλαμβάνονται τα διάφορου τύπου απόβλητα τις παραγωγικής διαδικασίας και μπορούν να ομαδοποιηθούν στις παρακάτω κατηγορίες (Αντωνόπουλος 2010):

1. Λύματα που προέρχονται από τις δραστηριότητες υγιεινής των εργαζομένων, είναι παρόμοια με τα αστικά και συνήθως διοχετεύονται στους ίδιους υπονόμους.

2. Λύματα του νερού ψύξης, συνήθως είναι σχετικά καθαρά αλλά αυξάνουν τη θερμοκρασία των αποδεκτών (Baumgartner 1996). Σε ορισμένες περιπτώσεις εμφανίζονται αυξημένες συγκεντρώσεις αλάτων και αντισκωριακών πρόσθετων ουσιών, με αποτέλεσμα να απαιτείται ειδική προεργασία πριν διατεθούν στους αποδέκτες.

3. Λύματα των χώρων της βιομηχανίας με διαφορετικούς σε είδος και ποσότητα ρύπους τα οποία μεταφέρονται μέσω της επιφανειακής απορροής.

Οι γεωργικές πηγές περιλαμβάνουν τα διάφορα χημικά λιπάσματα, φυτοφάρμακα (Sawidis 1997b, Bellos et al. 2004) καθώς και τα απόβλητα των ζώων (Freitas & Burr 1996), ο συγκεκριμένος τύπος ρύπανσης καλείται αλλιώς και διάχυτη ρύπανση (Τεού 2014). Με τη συνεχόμενη καλλιέργεια των αγροτικών εκτάσεων, απομακρύνονται μεγάλες ποσότητες θρεπτικών συστατικών και στοιχείων (Mg, S, Fe, N, P, K, Ca κ.α.) καθιστώντας το έδαφος άγονο και ακατάλληλο για τις χρήσεις του. Για αυτό το λόγο οι παραγωγοί χρησιμοποιούν συμπληρωματικές ουσίες, πλούσιες σε θρεπτικά, τα λεγόμενα λιπάσματα (fertilizers). Εμφανίζονται με διάφορες μορφές όπως τα κοπροχώματα (composts), οι λυματολάσπες (sewage sludge) καθώς και χημικά με υψηλές περιεκτικότητες σε οργανικά υλικά τα οποία αποικοδομούνται στο έδαφος προσδίδοντας θρεπτικά σε ιοντικές μορφές (Thomson 1996). Το απορρέον νερό καθώς κινείται στην επιφάνεια και στους υπόγειους υδροφορείς, παρασύρει τις περιττές ποσότητες ουσιών στο στραγγιστικό δίκτυο και έπειτα στις υδατοσυλλογές (Sawidis 1997b, Kabata-Pendias 2000, Αντωνόπουλος 2010, Παρασκευοπούλου και συν. 2015, Sidiropoulos et al. 2018, Ψιλοβίκος 2022).

Η ρύπανση από φυσικές πηγές αναφέρεται στο απορρέον νερό από βροχοπτώσεις μεγάλης έντασης, όπου στην πορεία του διαβρώνει τα εδάφη και συμβάλλει στην έκλυση μεγάλων ποσοτήτων οργανικού και ανόργανου υλικού (Post 1996, Σκόρδας & Καντηράνης 2018), το οποίο εντέλει εναποτίθεται σε όλο το μήκος της πορείας (Psilovikos et al. 2022a, Psilovikos et al. 2022b). Σε περιόδους μικρών παροχών, η συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων στα υδατορέματα αυξάνει και μπορεί να καταστεί επιζήμια (Αντωνοπουλος 2010). Με τη διαρροή του υπογείου νερού μεταφέρεται πλήθος χημικών συστατικών που είναι διαλυμένα στο εδαφικό αυτό νερό και στους γεωλογικούς σχηματισμούς (Skordas et al. 2012), ενώ αυτού του τύπου ρύπανση εξαρτάται από τις γεωλογικές και κλιματικές συνθήκες μιας περιοχής. Στα ποτάμια οικοσυστήματα η εισαγωγή ρύπων σε ένα σημείο ενδέχεται να παρουσιάσει προβλήματα στις κατάντη περιοχές, αντίστοιχα οι δραστηριότητες που συμβαίνουν καθ' όλο το μήκος της υδρολογικής λεκάνης επηρεάζουν την ποιότητα του νερού σε άλλες περιοχές της λεκάνης (Páll et al. 2013). Τα υδατορέματα συνδέονται με τις λίμνες, τους υγροτόπους, τις θάλασσες και τα υπόγεια νερά με βάση υδρολογικά, οικολογικά και κοινωνικοοικονομικά χαρακτηριστικά. Οι εκβολές των ποταμών όπως προαναφέρθηκε είναι δυναμικά συστήματα στα οποία τα διάφορα αιωρούμενα συστατικά μεταφέρονται από τα ποτάμια (ρύποι ή/και φυσικά συστατικά) (Baumgartner 1996, Τεού 2014) και υπόκεινται σε μια σειρά διεργασιών πριν καταλήξουν στην θάλασσα (Παρασκευοπούλου και συν. 2015, Scoullos & Botsou 2016). Η ανάμειξη αυτή του επιφανειακού νερού με το θαλασσινό, δίνει στα νερά των εκβολών μοναδικές χημικές (Σκόρδας & Καντηράνης 2018) και βιολογικές ιδιότητες (Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009). Οι περιοχές χαρακτηρίζονται από διαφορετικό βαθμό αλατότητας, ενώ επηρεάζονται από τις παλίρροιες και τα ρεύματα των ποταμών (Scoullos & Botsou 2016), αποτελούν επίσης

συστήματα υψηλής παραγωγικότητας και μεγάλης ποικιλίας ενδιαιτημάτων, φυτών και ζώων. Υποφέρουν από τις ποικίλες δραστηριότητες που αναπτύσσονται στην υδρολογική λεκάνη (π.χ. αγροτικές εκτάσεις) και από την έντονη εκβιομηχάνιση στις περιοχές γύρω από τις όχθες των ποταμών (Jiann et al. 2005).

Η σημασία κάθε ρύπου για τις περιβαλλοντικές επιστήμες συνδέεται άμεσα με τη τοξικότητά τους στον ανθρώπινο οργανισμό. Σύμφωνα με τον [Αντωνόπουλο \(2010\)](#) οι διάφοροι ρύποι μπορούν να ομαδοποιηθούν σε δύο κατηγορίες, όπως παρατηρείται στον Πίνακα 1.3.

Πίνακας 1.3 Διάκριση ρύπων ανάλογα με την τοξικότητά τους, οι πιο επικίνδυνες στην Μαύρη λίστα και οι λιγότερο επικίνδυνες στην Γκρίζα λίστα, (Αντωνόπουλος 2010).

ΜΑΥΡΗ ΛΙΣΤΑ	ΓΚΡΙΖΑ ΛΙΣΤΑ
Οργανοαλογονούχες ουσίες και παράγωγα που μπορούν να σχηματίσουν από τις ουσίες αυτές στο υδατικό περιβάλλον.	Τα παρακάτω μέταλλα και οι ενώσεις τους: Αντιμόνιο, Άργυρος, Αρσενικό, Βανάδιο, Βάριο, Βηρύλλιο, Βόριο, Θάλιο, Κασσίτερος, Κοβάλτιο, Μόλυβδος, Μολυβδαίνιο, Νικέλιο, Ουράνιο, Σελήνιο, Τελλούριο, Τιτάνιο, Χαλκός, Χρώμιο, Ψευδάργυρος.
Οργανοφωσφορικές ενώσεις.	Βιοκτόνα και τα παράγωγα που δεν εμφανίζονται στην πρώτη λίστα.
Οργανικές ενώσεις του κασίτερου.	Ουσίες που έχουν κακή επίδραση στη γεύση/ οσμή των προϊόντων κατανάλωσης.
Ουσίες που η καρκινογόνος δράση τους εμφανίζεται στο υδατικό περιβάλλον.	Τοξικές ή εμμένουσες ουσίες του πυριτίου και ουσίες που δημιουργούνται στο νερό, περιβάλλοντας αυτές που είναι βιολογικά βλαβερές ή μετατρέπονται μέσα στο νερό σε βλαβερές ενώσεις.
Υδράργυρος και οι ενώσεις του.	Ανόργανες ενώσεις του φωσφόρου και στοιχειακού φωσφόρου.
Κάδμιο και οι ενώσεις του.	Μη εμμένουσα ανόργανα λάδια και υδρογονάνθρακες πετρελαίου.
Ανόργανα λάδια και υδρογονάνθρακες πετρελαίου.	Κυανούχα και φθοριούχα.
Εμμένουσες συνθετικές ουσίες.	Ουσίες που επηρεάζουν αρνητικά το ισοζύγιο του οξυγόνου, όπως η αμμωνία και τα νιτρώδη.

1.6 Χημικά στοιχεία - Βαρέα Μέταλλα

Ο φλοιός (crust) αποτελεί την εξωτερική ζώνη του στερεού τμήματος της Γης, είναι ανομοιογενής τόσο οριζόντια όσο και κάθετα (Μητρόπουλος & Κελεπερτζής 2012, Φιλιππίδης & Μέλφος 2012). Το πάχος του στις ηπειρωτικές περιοχές κυμαίνεται από 20-60km ενώ στις ωκεάνιες περιοχές είναι πολύ μικρότερο (πάχος 6-7km) (Φυτίκας & Ανδρίτσος 2016). Οι βασικές κατηγορίες πετρωμάτων από τις οποίες υπολογίζεται πως αποτελείται είναι, ιζήματα και ιζηματογενή πετρώματα στην επιφάνεια, γρανιτικό υλικό στο ανώτερο τμήμα του ηπειρωτικού φλοιού (πάχος~10km), βασαλτικό (αμφιβολιτικό) – γρανιτικό μείγμα στο ενδιάμεσο τμήμα (πάχος~20km) και τέλος, βασαλτικό υλικό (μαφικός γρανουλίτης) στο κατώτερο τμήμα του ηπειρωτικού και ωκεάνιου φλοιού (πάχος~10km) (Φιλιππίδης & Μέλφος 2012, Θεοδωρίκας 2014, Misra 2018). Τα ιζηματογενή (δευτερογενή) πετρώματα εξαπλώνονται πάνω από το εκρηξιγενές υπόβαθρο και καταλαμβάνουν το 75% της επιφάνειας (Κελεπερτζής 2010), ενώ σχηματίζονται από υλικά αποσάθρωσης διαφόρων πετρωμάτων (Σκόρδας & Καντηράνης 2018). Στα επιφανειακά στρώματα του στερεού φλοιού της γης τα οξείδια (Περιέχουν ιόντα όπως ανθρακικά, πυριτικά κ.α.) υπερισχύουν, λόγω της μεγάλης αφθονίας του O₂ (47% καθαρό βάρος) (Μητρόπουλος & Κελεπερτζής 2012), αλλά και της έντονης συγγένειας αυτού με τα περισσότερα στοιχεία (Παρασκευοπούλου 2009).

Οι Φιλιππίδης και Μέλφος (2012) αναφέρουν ότι τα χημικά στοιχεία, με βάση τη γεωχημική τους συμπεριφορά και την τάση κατανομής τους, μπορούν να χωριστούν σε τέσσερις καταστάσεις τηγμάτων, : τα σιδηρόφιλα, τα χαλκόφιλα, τα λιθόφιλα και τα ατμόφιλα (Εικ.1.2). Σιδηρόφιλα (όπως Co, Ni, Cr, Mn, Mo, Au, Rh, Pd, Ir κ.α.) καλούνται τα στοιχεία που δημιουργούν ενώσεις πιο εύκολα με τον σίδηρο, ενώ δυσκολότερα με το οξυγόνο και το θείο. Είναι ιδιαίτερα άφθονα στον πυρήνα της Γης. Τα χαλκόφιλα στοιχεία ονομάζονται αυτά που εμφανίζουν μεγάλη συγγένεια με το θείο, ενώ οι ενώσεις τους παρουσιάζουν τάση διάλυσης σε τήγματα σουλφιδίων (π.χ. Cu, Zn, Ag, Pb, Bi, Hg, Cd).

1	2	13	14	15	16	17	18										
1 H	2 He																
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne										
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar										
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn			
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

Λανθανίδες
Ακτινίδες

ΥΠΟΜΝΗΜΑ
Λιθόφιλα Σιδηρόφιλα Χαλκόφιλα Ατμόφιλα Πολύ σπάνια

Εικόνα 1.2 Χωρισμός χημικών στοιχείων σύμφωνα με τη γεωχημική τους συμπεριφορά και την τάση κατανομής τους. (Φιλιππίδης και Μέλφος 2012).

Λιθόφιλα (όπως Na, K, Al, Mg, Ca, Zr κ.α.) καλούνται τα στοιχεία που έχουν ισχυρή συγγένεια με το οξυγόνο ενώ οι ενώσεις τους εμφανίζουν τάση να διαλύονται σε πυριτικά τείγματα. Συναντώνται περισσότερο με τη μορφή οξειδίων, συνήθως συγκεντρώνονται σε πετρογενετικά ορυκτά τόσο του φλοιού όσο και του ανώτερου μανδύα της Γης. Τέλος

ατιμόφιλα (όπως O, N, H, He, Ar, Xe) χαρακτηρίζονται τα στοιχεία που υπό κανονικές συνθήκες εμφανίζονται σε αέρια μορφή στην ατμόσφαιρα της Γης.

Ένας όρος, που χρησιμοποιείται στην περιβαλλοντική βιβλιογραφία, διακρίνοντας μια κατηγορία μετάλλων - μεταλλοειδών τα οποία συμβάλλουν στην ρύπανση του περιβάλλοντος, συνδέονται με την πιθανή τοξικότητα και τις δυσμενείς επιπτώσεις αυτών στους οργανισμούς, είναι τα «βαρέα μέταλλα» (Ali & Khan 2018b) ή δυνητικά τοξικά μέταλλα (Σκόρδας & Καντηράνης 2018). Βασίζεται κυρίως στα μέταλλα που εμφανίζουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου (Φυτιανός 2017, Θεοδώρου 2017) και στοιχειακή μάζα μεγαλύτερη από 5 gcm^{-3} (Ali & Khan 2018a), στη θέση τους στον περιοδικό πίνακα και τέλος στις βιοχημικές δράσεις τους όταν βρίσκονται εντός των οργανισμών (Βλαχώνης 1997).

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν φυσικά συστατικά του υδατικού περιβάλλοντος (Παρασκευοπούλου και συν. 2015, Skordas et al. 2016, Tzempelikou et al. 2021), αν και μερικές φορές βρίσκονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Τουλάχιστον 11 φαίνεται να είναι βιολογικά απαραίτητα για τους υδρόβιους οργανισμούς (Heath 1990, Skordas & Kelepertsis 2005, Παρασκευοπούλου και συν. 2015), σε μικρές ποσότητες, και ονομάζονται ιχνοστοιχεία (Fe, Co, Zn, Cr, Ni, Cu, Mo, Sn, V, Mn, Se) (Κουιμτζής και συν. 1987, Φυτιανός 2017, Σκόρδας & Καντηράνης 2018, Tzempelikou et al. 2021), συγκεκριμένα ο Fe αποτελεί βασικό συστατικό της αιμοσφαιρίνης και διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις βιοχημικές διεργασίες (Bryan et al. 1980, Furness & Rainbow 1990, Heath 1990). Αντιθέτως πολλά από αυτά όχι μόνο δεν είναι απαραίτητα για τη ζωή, αλλά δρουν βλαβερά και επικίνδυνα για τους οργανισμούς (Hg, Pb, Cd κ.α.) (Κουιμτζής και συν. 1987, Skordas & Kelepertsis 2005, Σκόρδας & Καντηράνης 2018, Skordas et al. 2022). Θεωρείται ότι αποτελούν μερικούς από τους πιο τοξικούς και επικίνδυνους ρύπους

του περιβάλλοντος, αφού, τόσο τα ίδια τα βαρέα μέταλλα όσο και οι διάφορες ενώσεις που σχηματίζουν, είναι μη αποικοδομήσιμα μέσω φυσικοχημικών διεργασιών εντός του νερού (Georgiou et al. 2021), παραμένοντας έτσι για αρκετά μεγάλο διάστημα στο περιβάλλον (Κουιμτζής και συν. 1987, Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009, Skordas et al. 2014, Φυτιανός 2017, Karaouzas et al. 2021, Skordas et al. 2022). Τα περισσότερα ιχνοστοιχεία και ειδικότερα τα βαρέα μέταλλα, δεν εμφανίζονται ως διαλυτές μορφές για μεγάλο χρονικό διάστημα στα νερά (Kabata-Pendias 2000).

Μπορούν να διακριθούν σε τρεις κατηγορίες ως προς την συμπεριφορά τους στο υδάτινο περιβάλλον. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν μέταλλα (π.χ. Li) με συντηρητική συμπεριφορά, σχετίζονται δηλαδή στενά με τις μεταβολές αλατότητας ενώ συμπεριφέρονται ουσιαστικά παρόμοια με τα φυσικά συστατικά του νερού. Εμφανίζονται συνήθως σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις λόγω ότι δεν βρίσκονται σε μεγάλα ποσοστά στα πετρώματα (υλικά εμπλουτισμού). Η δεύτερη κατηγορία αποτελείται από μέταλλα (π.χ. Cd) τα οποία παρέχουν θετική συσχέτιση με διάφορα ιόντα όπως φωσφορικά, πυριτικά και νιτρικά, όσον αφορά την κατανομή τους. Η κατηγορία αυτή περιέχει όχι μόνο εκείνα τα στοιχεία που λαμβάνουν μέρος σε μεταβολικές διεργασίες αλλά και εκείνα που συσχετίζονται με το οργανικό υλικό (Kelepertzis et al. 2021). Τα μέταλλα αυτά χαρακτηρίζονται και ως ανακυκλούμενα (recycled). Η τελευταία κατηγορία μετάλλων περιλαμβάνει τα στοιχεία (π.χ. Al) τα οποία δεν έχουν συντηρητική συμπεριφορά και παρουσιάζουν μικρό χρόνο παραμονής στα φυσικά νερά, λόγω αυτού οι συγκεντρώσεις τους μειώνονται εκτενώς καθώς η απόσταση από την πηγή αυξάνεται. Η ταχύτερη προσρόφηση αυτών σε αιωρούμενο σωματιδιακό υλικό εξαιτίας διαφόρων οξειδωτικών και υδρολυτικών διεργασιών μπορεί να εξηγήσει και τον μικρότερο χρόνο παραμονής αυτών στο νερό. (Whitfield & Turner 1987).

Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να προέρχονται από φυσικές πηγές όπως γεωλογικές και γεωχημικές διεργασίες (Nikolaou et al. 2014, Castritsi-Catharios et al. 2014, Botsou et al. 2019), τεκτονικές δραστηριότητες, διεργασίες αποσάθρωσης πετρωμάτων (Τζούνη και συν. 2011) και απόπλυσης χερσαίων εδαφών (Kourgia et al. 2022) καθώς και από την υποθαλάσσια και μη ηφαιστιογενή δραστηριότητα (Tchounwou et al. 2014, Παρασκευοπούλου και συν. 2015, Θεοδόρου 2017). Αντίθετα στα υδατικά οικοσυστήματα, εμφανίζονται υψηλές συγκεντρώσεις αυτών, εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (Nikolaou et al. 2014, Botsou et al. 2019), όπως η καύση ορυκτών πόρων, η απόθεση βιομηχανικών (Πίν. 1.4) και οικιακών λυμάτων (Argyrazi et al. 2018) (μεγάλα ποσά Cu, Pb, Zn, Ag και Cd) (Förstner & Wittmann 1983), από τη χρήση υφαλοχρωμάτων και ουσιών ελέγχου βιοεπίστρωσης (antifouling) (Dalman et al. 2006, Castritsi-Catharios et al. 2014) καθώς και από την εκτεταμένη γεωργική παραγωγή (λιπάσματα, φυτοφάρμακα). Η μεταφορά των ρύπων αυτών, στο νερό, γίνεται μέσω εναπόθεσης ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων και της επιφανειακής απορροής (Aydin et al. 2017, Botsou et al. 2019). Τέλος η ύπαρξη απορρυπαντικών στα αστικά λύματα, προκαλεί αύξηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που προσκολλώνται σε αυτά, λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς τους σε ένζυμα (Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009, Φυτιανός 2017).

Μετά την είσοδο των βαρέων μετάλλων στην υδάτινη στήλη υπόκεινται σε διάφορες διεργασίες που καθορίζουν την συγκέντρωσή τους, όπως είναι η διασπορά, η καθίζηση, η προσρόφιση και η απορρόφιση (Tessier & Cambell 1991, Georgiou et al. 2021) που περιεγράφηκαν προηγουμένως. Η διαλυτότητα τους στο νερό εξαρτάται από παράγοντες όπως το pH, ο τύπος και η αρχική συγκέντρωση των ενώσεων που μπορούν αντιδράσουν ή να συνδεθούν μαζί τους καθώς και από τις συνθήκες οξειδοαναγωγής

(Leckie & James 1974, Binqiu et. al. 1987, Skordas & Kelepertsis 2005, Tzempelikou et al. 2021).

Πίνακας 1.4 Βιομηχανικές διεργασίες παράλληλα με τα είδη των βαρέων μετάλλων που παράγουν. (Επεξεργασμένος πίνακας από Ντουγκλέρη 2020).

ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ	ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ
Βιομηχανία εξόρυξης μετάλλων	Al, As, Cd, Hg, Mn, Mo, Pb, Pd
Ηλεκτρική βιομηχανία	Ag, As, Be, Bi, Cd, Cr, Cu, Hg, In, Pb
Χημική βιομηχανία	Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, Os, Pb, Sn, Ta, Ti, Zn
Βιομηχανία βαφών και χρωστικών	Al, As, Cd, Cu, Fe, Pb, Sb, Tl, Ti
Βιομηχανία μελανιού	Co, Cu, Fe, Hg, Ni
Βιομηχανία κεραμικών/πορσελάνης	As, Cr, Sb
Βιομηχανία κραμάτων	Be, Ga, In, Os, Pd, Ta
Τυπογραφία	Ba, Cr, Os, Pb, Ti, Zn
Φωτογραφία	Ag, Au, Cd, Cr, Mo, Pb
Βιομηχανία γυαλιού	As, Ba, Co, Ni, Ti
Βιομηχανία χαρτιού	Al, Cr, Cu, Hg, Pd, Sb, Ta, Ti
Βυρσοδεξία	Al, As, Ba, Cr, Cu, Fe, Hg, Zn
Φαρμακευτική βιομηχανία	Al, As, Cd, Cr, Fe, Ga, Hg, Pb, Ni, Zn
Υφαντουργία	Al, Ag, Ba, Cd, Cu, Fe, Hg, Os, Ni, Sb
Βιομηχανία πυρηνικής τεχνολογίας	Ba, Cd, In
Βιομηχανία λιπασμάτων	Al, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pd, Ni, Zn
Παραγωγή γλωροαλκαλίων	Al, As, Cd, Cr, Fe, Hg, Mn, Pd, Sn, Zn
Διυλιστήρια πετρελαίου	Al, As, Cd, Cr, Fe, Ga, Hg, Pb, Ni, Zn

1.7 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων

Η τοξικότητα αποτελεί την ικανότητα μιας ουσίας, στην συγκεκριμένη περίπτωση των βαρέων μετάλλων, να επηρεάζει τις ζωτικές – βιολογικές λειτουργίες ενός ζωντανού οργανισμού (Υψηλάντη 2012, Skordas et al. 2022). Η τοξικότητα των μετάλλων, στα υδατικά οικοσυστήματα, εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως η μορφή του μετάλλου (Ζωτιάδης 2004, Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009, Skordas et al. 2014), η αντίστοιχη φύση του μεταλλικού ιόντος καθώς και οι τάσεις ανταγωνισμού ή συνέργειας μεταξύ αυτών για συμπλοκοποίηση (Ζωτιάδης 2004, Jiann et al. 2005, Παρασκευοπούλου και συν. 2015). Άλλες συνιστώσες είναι η φυσιολογία των

οργανισμών, καθώς και οι χημικές μορφές των μετάλλων που επηρεάζονται από το φως, τη θερμοκρασία, την αλατότητα, το pH και, τέλος, το είδος της αντίδρασης που μετράται (οξεία τοξικότητα, βιοσυσώρευση, διάφοροι τύποι χρόνιων επιδράσεων κ.λπ.) (Bryan 1976, Cambell et al. 1988, Υψηλάντη 2012). Η τοξικότητα από αυτές τις ουσίες μπορεί να γίνει εμφανής κατά τη συνεχή έκθεση για παρατεταμένες χρονικές περιόδους (Florea & Busselberg 2006) ή ακόμη και από τη βιοσυσώρευση χαμηλών περιεκτικοτήτων κατά τη διάρκεια μιας χρονικής περιόδου. Η επίδραση της πρόληψης ζευγών μετάλλων, σε τοξικά επίπεδα μπορεί να ενταθεί, εάν τα μέταλλα δρουν συνεργατικά διαταράσσοντας τις φυσιολογικές λειτουργίες του. Αντιθέτως άλλα ζεύγη μετάλλων, που εισέρχονται σε κάποιον οργανισμό ενδέχεται να δράσουν και ανταγωνιστικά όπως το ζεύγος As-Se. Τέλος για τους περισσότερους ζωικούς οργανισμούς η πρόσληψη Zn μπορεί να αναστείλει την πρόσληψη Cd μέσω της εντερικής απορρόφησης, προστατεύοντας τους κατ' αυτόν τον τρόπο από την τοξικότητα με Cd (Σκόρδας & Καντηράνης 2018).

Στα ελληνικά ο ορισμός «Speciation» περιγράφεται ως διάκριση μορφών των μετάλλων και αναλύει τις διαφορετικές μορφές (ανόργανη ή οργανική, διαλυτή ή σωματιδιακή, απαλλαγμένη από ιόντα ή σε σύμπλοκα και τέλος εάν βρίσκονται προσροφημένα ή ενσωματωμένα στο ίζημα) που βρίσκονται αυτά στα υδατικά οικοσυστήματα (Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009). Εμπλέκεται με χαρακτηριστικά όπως η σκληρότητα νερού, η ποιότητα και ποσότητα της οργανικής ύλης, το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής καθώς και με την κατάσταση σθένους ενός μετάλλου (Jiann et al. 2005, de Paiva Magalhães et al. 2015). Παρουσιάζονται κατά κόρον δύο διαφορετικές προσεγγίσεις: Πρώτον η οργανομεταλλική διάκριση μεταξύ των μορφών, η οποία διακρίνει μεταξύ οργανικών και ανόργανων μορφών που έχουν διαφορετική τοξικότητα, κινητικότητα και άλλες ιδιότητες (μέταλλα όπως Pb, Hg, Sn).

Και δεύτερον η ανόργανη διάκριση μορφών, κατά την οποία διακρίνονται οι διαφορετικές οξειδωτικές βαθμίδες ενός χημικού στοιχείου (μέταλλα όπως Cr, As, Se, Sb) (Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009). Συγκεκριμένα για την περίπτωση του χαλκού, η ιοντική του μορφή φαίνεται να είναι πιο τοξική (Morrisey et al. 1996). Η οργανική ύλη ενισχύει την κατακράτηση βαρέων μετάλλων στα ιζήματα, ενώ με τη μείωση του pH, ο ανταγωνισμός των ιόντων H^+ με μεταλλικά ιόντα, για θέσεις σύνδεσης, αυξάνεται με αποτέλεσμα την απελευθέρωση περισσότερων ελεύθερων μεταλλικών ιόντων στο νερό (Zahra et al. 2014).

Από περιβαλλοντική άποψη, δύο παράγοντες έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ταξινόμηση των στοιχείων, η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα, όπου η τελευταία καθορίζει το βαθμό ευκολίας με τον οποίο ενδείκνυται να προσβληθούν οι οργανισμοί. Με βάση τα παρακάτω κριτήρια, τα μέταλλα μπορούν να ταξινομηθούν ως μη επικίνδυνα, τοξικά αλλά αρκετά αδιάλυτα ή σπάνια, καθώς και διαθέσιμα και (Ζωτιάδης 2004). Ως επέκταση της προηγούμενης ταξινόμησης, σύμφωνα με τους Nieboer και Richardson (1980), είναι και η παρουσία των ιόντων των στοιχείων, τα οποία χαρακτηρίζονται ως πολύ τοξικά, ενδιάμεσης και χαμηλής τοξικότητας (Πίν. 1.5).

Πίνακας 1.5 Τοξικότητά ιόντων μετάλλων. (Επεξεργασμένος πίνακας από Αρβανίτης 2006)

A. Πολύ Τοξικά:	Au^+ , Ag^+ , Tl^+ , Cu^+ , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+4} , Bi^{+3}
B. Ενδιάμεσης Τοξικότητας:	Cd^{+2} , Pb^{+2} , Sn^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Ni^{+2} , Cr^{+2} , Ti^{+2} , Zn^{+2} , V^{+2} , Sb , As , Sn^{+4} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ga^{+3}
Γ. Χαμηλής Τοξικότητας:	Ba^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} , Sc^{+3} , σπάνιες γαίες

1.8 Εδάφη και Ιζήματα

Τα εδάφη και τα ιζήματα αποτελούν συνήθως μείγματα ποικίλων συστατικών, περιέχουν διαφορετικά είδη ορυκτών, κατανεμημένα μεταξύ των διαφορετικών φάσεων (μορφές

ισχυρών και μη μεταλλικών ιόντων, σουλφίδια και θειικά ιόντα, οξείδια, υδροξείδια, φωσφορικά ανιόντα και οργανομεταλλικά στοιχεία) καθώς και οργανικά υπολείμματα (Rosental et al. 1986). Η σύσταση αυτών ελέγχεται από τη σύσταση του παρεχόμενου υλικού. Εμφανίζουν στενή σύνδεση μεταξύ χημικών και βιολογικών διεργασιών των υδάτινων και μη οικοσυστημάτων και αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι για τη διατήρηση της οικολογικής ακεραιότητας (Islam et al. 2018). Τα ιζήματα των υδατικών οικοσυστημάτων λειτουργούν ως μια δεξαμενή αποθήκευσης (reservoir) βαρέων μετάλλων (Τζούνη και συν. 2011, Scoullou & Botsou 2016, Argyraki et al. 2018, Georgiou et al. 2021) αφού η πλειονότητα αυτών (έως και 90%) παγιδεύονται τόσο από τα αιωρούμενα σωματίδια όσο και από τα συστατικά των ιζημάτων (Bryan 1980, Zheng et al. 2008, Du et al. 2012, Karaouzas et al. 2021), καθιστώντας τα πολύ σημαντικό δείκτη για την μελέτη της κατάστασης μίας περιοχής (Tsagaris et al. 2013, Islam et al. 2018). Διάφοροι φυσικοχημικοί παράγοντες που χαρακτηρίζουν μία περιοχή (π.χ. θερμοκρασία, διαλυμένο οξυγόνο, pH, αλατότητα και κατανομή μεγέθους σωματιδίων κόκκων) επηρεάζουν τη συσσώρευση μετάλλων που περνούν από τη στήλη νερού στο ίζημα (Morrisey et al. 1996, Kelepertzis et al. 2012, Culha et al. 2016, Φυτιανός 2017, Botsou et al. 2019), ενώ οι συγκεντρώσεις τους εμφανίζονται 10 έως 100 φορές υψηλότερες από εκείνες της παρακείμενης υδάτινης στήλης (Bryan 1980, Ahmed et al. 2018), χωρίς όμως να είναι σταθερές (Ψιλοβίκος Α. & Ψιλοβίκος Α. 2019). Γενικά, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων βρίσκονται σε περιοχές όπου συσσωρεύονται τα λεπτότερα ιζήματα και οι ποσότητες οργανικής ύλης είναι υψηλότερες. Για τον καθορισμό της σχετικής διαθεσιμότητας των μετάλλων, της ικανότητάς τους να επηρεάζουν τις βιοκοινότητες και της συμμετοχής τους σε αντιδράσεις και μετασχηματισμούς, η κατανομή των μετάλλων στις διάφορες φάσεις του ιζήματος αποτελεί σημαντική

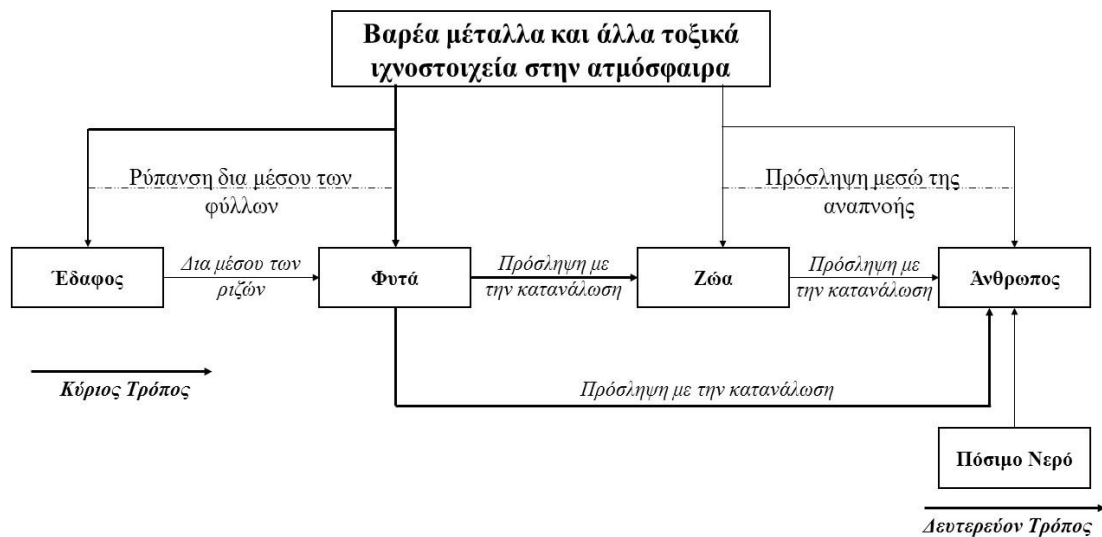
μεταβλητή (Rosental et al. 1986). Πιθανές αλλαγές στην σύνθεση και στους φυσικοχημικούς παράγοντες της παρακείμενης υδάτινης στήλης (Georgiou et al. 2021), είναι δυνατόν να προκαλέσουν μεταφορά των μετάλλων στη διαλυτή ή στην αιωρούμενη φάση τους αντίστοιχα, καθιστώντας έτσι τα ιζήματα και πιθανές πηγές ρύπων (Παρασκευοπούλου 2009, Scoullou & Botsou 2016, Botsou et al. 2019).

Στα ιζήματα τα μέταλλα κρίνονται ως γεωχημικά αδρανή σε ζητήματα ρύπανσης και εμφανίζονται σε διάφορες μορφές (Kelepertzis et al. 2012). Μπορούν να βρεθούν ως κύρια συστατικά πυριτικών ή άλλων ορυκτών σε ιζήματα όπως ο μαγνητίτης και ο χρωμίτης μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα. Μπορούν να προσροφώνται από τη στήλη του νερού μέσω ιοντοανταλλαγής και να προστίθενται σε λεπτόκοκκα ιζηματογενή υλικά με υψηλή ενεργό επιφάνεια (άργιλος). Σε οξυγονωμένα συστήματα, καθιζάνουν σε συνδυασμό με υδροξείδια σιδήρου ή μαγγανίου και ανθρακικά άλατα μέσω μηχανισμών συν-ιζηματογένεσης. (Σκόρδας και συν. 2011). Συναντώνται σε μορφή ασθενώς ή ισχυρώς προσροφημένων μεταλλικών ιόντων, ανθρακικών ενώσεων, θειικών, θειούχων, οξειδίων, υδροξειδίων, φωσφορικών και οργανομεταλλικών ενώσεων (Van Valin & Morse 1982, Σκόρδας και συν. 2011). Ενώ τέλος μπορούν να βρίσκονται ενωμένα με σουλφίδια στα ιζήματα (Basaran et al. 2009), ως υπολείμματα κλαστικών κόκκων και προϊόντων διαγένεσης, με τον σιδηροπυρίτη (FeS_2) να είναι η πιο άφθονη μορφή, λόγω συμπλοκοποίησης και εγκλωβισμού (Förstner & Wittmann 1983, Φυτιανός 2017).

1.9 Βιοσυσσώρευση, Βιοσυγκέντρωση, Βιομεγέθυνση, Βιομεταφορά

Τα δυνητικά τοξικά μέταλλα, τα οποία απελευθερώνονται από φυσικές και μη πηγές, ακολουθούν τρεις βασικές διαδρομές κατά τις οποίες ενδέχεται να εισχωρήσουν στους ζωντανούς οργανισμούς (Είκ.1.3). Η πρώτη διαδρομή πραγματοποιείται απευθείας μέσω της ατμόσφαιρας ή εμμέσως μέσω ατμοσφαιρικών εναποθέσεων στο έδαφος και στα

ύδατα. Η δεύτερη διαδρομή είναι μέσω του πόσιμου νερού καθώς και των υδάτων που χρησιμοποιούνται για την άρδευση των καλλιεργειών, ενώ τέλος, η τρίτη διαδρομή λαμβάνει χώρα στο σύμπλεγμα ατμόσφαιρα-νερό-έδαφος δια μέσου της τροφικής αλυσίδας (Σκόρδας & Καντηράνης, 2018).



Εικόνα 1.3: Δίοδοι μεταφοράς βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών ουσιών, μέχρι την πιθανή πρόσληψη τους από τον άνθρωπο.

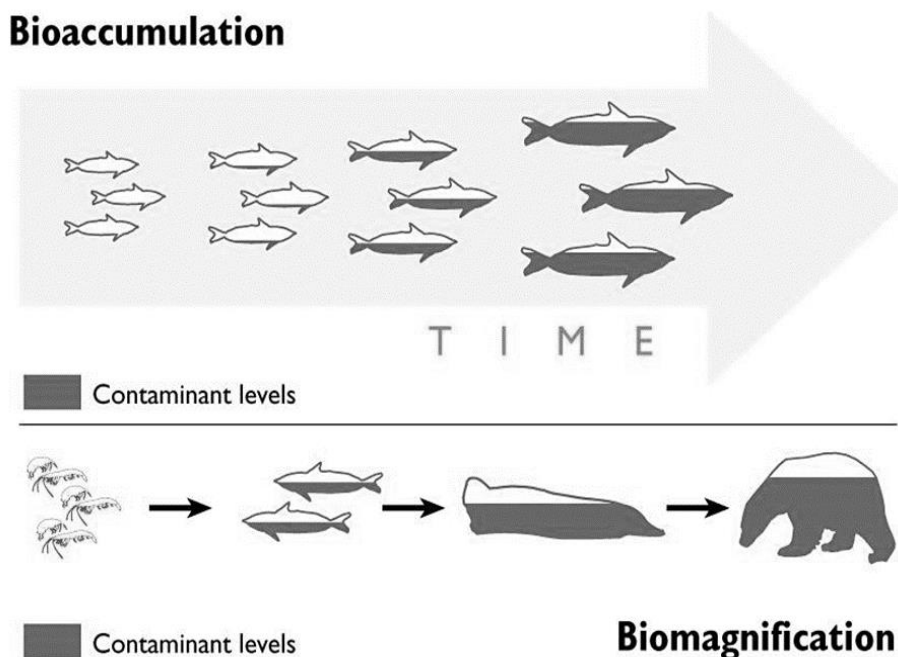
Σύμφωνα με τον [Bryan \(1980\)](#), οι μηχανισμοί πρόσληψης μετάλλων επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τις αλληλεπιδράσεις ενός οργανισμού με το περιβάλλον του, τις ενεργειακές απαιτήσεις και τη θέση του στην τροφική αλυσίδα, ενώ ο ρυθμός απορρόφησης των μετάλλων επηρεάζεται επίσης από τη μεταβολή των φυσικοχημικών παραγόντων. Μέταλλα ενδέχεται να προσλαμβάνονται και παθητικά, ακόμα και όταν εμπεριέχονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλον ([Furness & Rainbow 1990](#), [Yilmaz 2003](#), [Yilmaz et al. 2007](#)). Εν συνεχεία ακολουθούνται διάφορες βιολογικές διεργασίες, οι οποίες μεταβάλλουν τις συγκεντρώσεις των δυνητικά τοξικών μετάλλων στους οργανισμούς, όπως περιγράφονται παρακάτω.

Η βιοσυσσώρευση (bioaccumulation) αναφέρεται στην ικανότητα των υδρόβιων οργανισμών να απορροφούν βαρέα μέταλλα από το περιβάλλον με οποιονδήποτε μέσο (Εικ. 1.5) (Streit 1992, Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009, Skordas et al. 2014, Withgott & Brennan 2016). Ο όρος «βιοσυσσώρευση» χρησιμοποιείται με δύο τρόπους, πρώτον για να περιγράψει μια δυναμική διαδικασία παθητικής - ενεργητικής πρόσληψης και συγκέντρωσης ενός στοιχείου ή μιας ένωσης μέσα σε έναν οργανισμό, κατά δεύτερον, με μία στατική έννοια, δηλαδή μια επί του παρόντος υψηλή συγκέντρωση ως αποτέλεσμα προηγούμενων διεργασιών συσσώρευσης. Μπορεί να διακριθεί σε "άμεση βιοσυσσώρευση" (direct bioaccumulation) από το νερό και το ίζημα και σε "έμμεση βιοσυσσώρευση" (indirect bioaccumulation) διαμέσου της τροφής τους (Barron 2002, Spacie et al. 2003, Blowes et al. 2014, Τεού 2014). Η βιοσυσσώρευση ποικίλει από μέταλλο σε μέταλλο και από οργανισμό σε οργανισμό (Φυτιανός 2017). Η έκταση κατά την οποία μια ουσία συσσωρεύεται στον άνθρωπο ή οποιοδήποτε άλλο ζώντα οργανισμό εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο αποβάλλεται από την πηγή (Φυτιανός & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 2009).

Η βιοσυγκέντρωση (bioconcentration) είναι η πρόσληψη και κατακράτηση μιας ουσίας σε έναν οργανισμό εξ ολοκλήρου με αναπνοή από το νερό, στα υδάτινα οικοσυστήματα (Spacie et al. 2003) ή από τον αέρα, στα χερσαία οικοσυστήματα (Alexander 1999). Μερικές φορές χρησιμοποιείται συνώνυμα και υποδηλώνει την άμεση πρόσληψη χημικών ουσιών από το περιβάλλον (μέσω ριζών για τα φυτά, βραγχίων για τα ψάρια κ.λπ.). Ο όρος όμως αποκλείει τη συσσώρευση διαμέσου της τροφής (Streit 1992). Σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν πληροφορίες σχετικά με τον τύπο της υδατικής φάσης, ο όρος "βιοσυγκέντρωση" θα πρέπει να χρησιμοποιείται με ιδιαίτερη προσοχή. (Μπόμπορη 1996).

Ο ορισμός της βιομεγέθυνσης, είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των χημικών καταλοίπων στους ιστούς ενός οργανισμού κυρίως ως αποτέλεσμα της διατροφικής συσσώρευσης (Εικ.1.5) (Withgott & Brennan 2016). Από τα χαμηλότερα προς τα υψηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας, οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων αυξάνονται (Barron 2002). Η βιοσυγκέντρωση και η βιοσυσσώρευση συνδυάζονται και περιγράφουν την βιομεγέθυνση (Macek 1980).

Βιομεταφορά (biotransference) αναφέρεται η διαδικασία μεταφοράς των μετάλλων ανάμεσα στους διαδοχικούς κρίκους της τροφικής αλυσίδας (Μπόμπορη 1996), ενώ το φαινόμενο της βιοδιαθεσιμότητας, το οποίο επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη χημική μορφή του μετάλλου που βρίσκεται στο περιβάλλον, είναι όταν μόνο ένα μέρος της συνολικής ποσότητας ή συγκέντρωσης μιας χημικής ουσίας είναι διαθέσιμο για βιολογική δράση (Σκόρδας & Καντηράνης 2018). Η βιοδιαθεσιμότητα των βαρέων μετάλλων που σχετίζονται με ιζήματα καθορίζονται από την παρουσία θέσεων ικανών για τη δέσμευση αυτών στο ίζημα (Hoffman et al. 1995).



Εικόνα 1.3 Σχηματική απεικόνιση διαδικασιών βιοσυσσώρευσης και βιομεγέθυνσης, (Julie van der Hoop, 2013).

1.10 Χαλκός

Παρόλο που η επιφανειακή οξείδωση των θειούχων ορυκτών έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση Cu^{+2} , ο χαλκός (Cu) είναι ένα μέτρια άφθονο στοιχείο στο φλοιό και συνδέεται κυρίως με το θείο (S) σε ορυκτά όπως ο χαλκοπυρίτης (CuFeS_2). Εμπεριέχεται σε μεγάλο αριθμό ορυκτών, (Rader et al. 2019) ενώ τα πιο γνωστά ορυκτά είναι κυπρίτης (Cu_2O), ο χαλκοσίνης (Cu_2S), ο μαλαχίτης (CuCO_3) κ.α. Δεδομένου ότι χρησιμοποιείται σε τόσες πολλές βιομηχανικές διεργασίες, συμπεριλαμβανομένων των επιμεταλλώσεων, των σωληνουργιών, των συρματοουργιών και των ηλεκτρικών καλωδίων από χαλκό και ορείχαλκο, μπορεί να θεωρηθεί πως έχει ευρύ φάσμα εφαρμογών στην καθημερινή ζωή (Patterson et al. 1998, Κοκκόρης 2014), στην κατασκευή εναλλακτών, στα διυλιστήρια πετρελαίου, ναυπηγεία, βιομηχανίες χημικών προϊόντων, λιπασμάτων κ.α. (Taylor 1995, Grossel 2012). Τα ποτάμια τον μεταφέρουν σε υδατοσυλλογές όπου συνήθως βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή μέσα σε πλέγματα ενώσεων. Σε κλειστούς κόλπους και παράκτια ύδατα, στη συνέχεια, βυθίζεται κυρίως ως ίζημα ενώ διαφορετικά παραμένει αιωρούμενο (Μπόμπορη 1994). Ο χαλκός όμως μπορεί να υπάρχει στο φυσικό νερό σε μια μεγάλη ποικιλία φυσικοχημικών μορφών (Cu^+ , CuOH^+ ή CuSO_4 καθώς και δεσμευμένος με οργανική ύλη) (Rader et al. 2019), πολλά από τα οποία είναι χαμηλής βιοδιαθεσιμότητας και/ή τοξικότητας ενώ μια σχετικά χαμηλή συγκέντρωση οργανικών συμπλεκτικών παραγόντων μπορεί να δεσμεύσει αποτελεσματικά όλο τον διαθέσιμο χαλκό (Allen et al. 1993, Taylor 1995, Κόκκορης 2015). Η συγκέντρωση του χαλκού στο νερό δείχνει μεγάλες διακυμάνσεις από τόπο σε τόπο, σημαντικές ποσότητες, κατά κύριο λόγο συσσωρεύονται σε φυτοπλαγκτονικούς οργανισμούς με δύο βασικούς μηχανισμούς, της προσρόφησης από την παρακείμενη υδάτινη στήλη και της ενδοκυτταρικής πρόσληψης (Καραβόλτσος και συν. 2001, Castritsi-Catharios et al. 2014). Αντίθετα μεγάλο μέρος της

περίσσειας του χαλκού που εισέρχεται σε παράκτια περιβάλλοντα θα ενσωματωθεί εντέλει με τα ιζήματα (Morrisay 1996).

Ο χαλκός βρίσκεται στα πετρώματα που συγκροτούν το φλοιό της Γης σε διάφορες συγκεντρώσεις (Πίν. 1.6). Ο χαλκός είναι πολύ τοξικός για τους υδρόβιους οργανισμούς, γι' αυτό και μερικά υφαλοχρώματα (antifouling paints) πλοίων περιέχουν χαλκό (σε μορφή Cu_2O) με στόχο τη «θανάτωση» των οργανισμών που προσκολλώνται στην επιφάνεια αυτών (Castritsi-Catharios et al. 2014). Η τοξική δράση του χαλκού προκύπτει από μηχανισμούς καταστροφής και δηλητηρίασης των κύριων ενζύμων καθώς και από την εξασθένηση της ωσμωρυθμιστικής ικανότητας (ιοντοανταλλαγής) των βραγχίων των υδρόβιων οργανισμών (Κλαουδατος Κ. 2005, McIntyre et al. 2008). Τέλος αποτελεί βασικό συστατικό της αιμοκυανίνης στα ασπόνδυλα ενώ εμφανίζεται σε πολλά ένζυμα (Θεοδωρικός 2014), το σημαντικότερο των οποίων είναι η κυτοχρωμική οξειδάση, τέλος λαμβάνει χώρα στον μεταβολισμό των φαινολικών ενώσεων, στο σχηματισμό χρωστικών ή και ως μεταφορικό στοιχείο για το O_2 (Μπόμπορη 1994, Tchounwou et al. 2014).

1.11 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι το 23ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της Γης (Naito et al. 2010), απαντάται σε διάφορα ορυκτά, τα κυριότερα από τα οποία είναι ο σφαλερίτης (Sphalerite, ZnS), ο σμιςθονίτης (Smithsonite, $ZnCO_3$) και ο ζυγκίτης (Zincite, ZnO) και έχει τη δυνατότητα σχηματισμού ποικιλίας ενώσεων με οργανικές αλλά και με ανόργανες ομάδες (Μπόμπορη 1994, Κόκκορης 2014). Στον Πίνακα 1.6 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του μετάλλου σε διάφορα πετρώματα. Ενώ τα ευδιάλυτα χλωριούχα και θειικά άλατα του ψευδαργύρου τείνουν να υδρολύονται σε υδροξείδιο του ψευδαργύρου και ανθρακικό ψευδάργυρο, τα οξείδια, τα ανθρακικά και τα θειικά άλατα του

ψευδαργύρου είναι λίγο διαλυτά στο νερό. Η επιφανειακή τους οξείδωση απελευθερώνει Zn^{+2} με αποτέλεσμα να μπορούν να σχηματιστούν ανθρακικά και πυριτικά ορυκτά (Παρασκευοπούλου 2009). Έχει ένα ευρύ φάσμα βιομηχανικών χρήσεων και εφαρμογών, όπως η μεταλλουργία, η επιμετάλλωση (γαλβανισμός), η προστατευτική επίστρωση σιδήρου και χάλυβα (Μεγαδούκα 2016), η κατασκευή κραμάτων, η παραγωγή χαρτιού κ.λπ. (Kourgia et al., 2022). Επιπλέον, βρίσκεται σε σημαντικές ποσότητες στα φωσφορικά λιπάσματα και στα βιομηχανικά απόβλητα. Ο Zn χρησιμοποιείται επίσης στα φρένα και τα ελαστικά των αυτοκινήτων (Legret & Pagotto 2006, Hogstrand 2012, Kourgia et al. 2022). Σύμφωνα με τους Tsushima et al. (2010), τα αστικά απόβλητα και οι έντονα βιομηχανοποιημένες περιοχές έχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις Zn. Τα γεωργικά απόβλητα και τα απόβλητα από βιολογική επεξεργασία αποτελούν επίσης σημαντικές πηγές (Dean et al. 2007, Naito et al. 2010). Σύμφωνα με τον Θεοδωρίκος (2014), όλοι οι ζωντανοί οργανισμοί χρειάζονται ψευδάργυρο, καθώς βρίσκεται σε περισσότερα από 300 ένζυμα, όπως η αλκαλική φωσφατάση και η καρβοξυλική ανυδράση. (Μεγαδούκα 2016), εμπλέκεται στην πρόσληψη του σαλικυλικού οξέος, στο μεταβολισμό των νουκλεϊκών οξέων και στην κυτταρική διαίρεση (Μπόμπορη 1994), αλλά οι υψηλές συγκεντρώσεις του μπορεί να είναι εξαιρετικά τοξικές για την υδρόβια ζωή.

Πίνακας 1.6 Μέση φυσική περιεκτικότητα μετάλλων (ppm) Cu, Zn σε πετρώματα, (Επεξεργασμένος πίνακας από Σκόρδας & Καντηράνης 2018).

Στοιχείο	Πετρώματα - Ιζήματα				Ποτάμια
	Γρανίτης	Βασάλτης	Σχιστολίθος	Ασβεστόλιθος	
Cu (ppm)	20	94	50	4	7
Zn (ppm)	50	118	85	20	20

1.12 Σκοπός Μελέτης

Σκοπός της παρούσας προπτυχιακής διατριβής είναι η διερεύνηση της διακύμανσης των βαρέων μετάλλων, χαλκού (Cu) και ψευδαργύρου (Zn), στα ύδατα εννέα σταθμών δειγματοληψίας, κατά μήκος του κύριου υδρογραφικού τμήματος του Πηνειού ποταμού. Η σύγκριση τους με τα ανώτατα αποδεκτά όρια που παραθέτει ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας και τέλος η συλλογή βιβλιογραφίας από μελέτες τόσο στον Ελλαδικό χώρο όσο και Παγκόσμια και ο σχολιασμός των αποτελεσμάτων αυτών.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Περιοχή Μελέτης

2.1.1 Γεωμορφολογικά και Εδαφολογικά Στοιχεία Θεσσαλίας

Η Θεσσαλία καταλαμβάνει το κεντρικό τμήμα της ηπειρωτικής Ελλάδας και αποτελεί αυτόνομη διοικητική περιφέρεια, έχει συνολική έκταση 14.036 km² (10,6% της συνολικής έκτασης της χώρας) (Sawidis 1997a, Loukas 2010). Απαρτίζεται από τους νομούς Λαρίσης, Μαγνησίας, Καρδίτσας, Τρικάλων και αποτελεί τη μεγαλύτερη πεδινή έκταση της χώρας (Kamberis et al. 2012) μετά τον Μακεδονικό Κάμπο (Σιδέρη 2016). Γενικότερα η πεδιάδα της Θεσσαλίας αποτελεί μία κλειστή λεκάνη που περιβάλλεται περιμετρικά από όρη. Βόρεια από τα Αντιχάσια, δυτικά από την οροσειρά της Πίνδου, νότια από το όρος Όθρυς και ανατολικά από τον Όλυμπο και Όσσα (Sawidis 1997a, Bellos & Sawidis 2005, Migiros et al. 2011). Η Θεσσαλία διαιρείται, από τους λεγόμενους κεντρικούς λόφους, σε δύο μικρότερες πεδιάδες, της Καρδίτσας και της Λάρισας (Kamberis et al. 2012). Η οικονομία της Θεσσαλίας, λόγω της μεγάλης πεδινής επιφάνειας (4.141.640 στρ. καλλιεργήσιμης γης) (Ελληνική Στατιστική Αρχή 2019), στηρίζεται σε μεγάλο βαθμό στη γεωργία, με κυριότερα προϊόντα παραγωγής τα σιτηρά, το βαμβάκι, τις κτηνοτροφικές καλλιέργειες, το καλαμπόκι, τα οπωροφόρα δέντρα, τα λαχανικά και τα αμπέλια (Loukas 2010, Psomas et al. 2016, Tsaboula et al. 2019). Η Θεσσαλική πεδιάδα περιβάλλεται από ψηλά βουνά, λόγω της εδαφικής διαμόρφωσης της περιοχής αυτής, δημιουργείται η λεκάνη απορροής του ποταμού Πηνειού. Από τα δυτικά προς τα ανατολικά, ο Πηνειός ποταμός διασχίζει σχεδόν ολόκληρη την περιοχή πριν εκβάλει στο Αιγαίο Πέλαγος. (Kamberis et al. 2012) στις εκβολές του Θερμαϊκού Κόλπου (Fytianos et al. 2002).

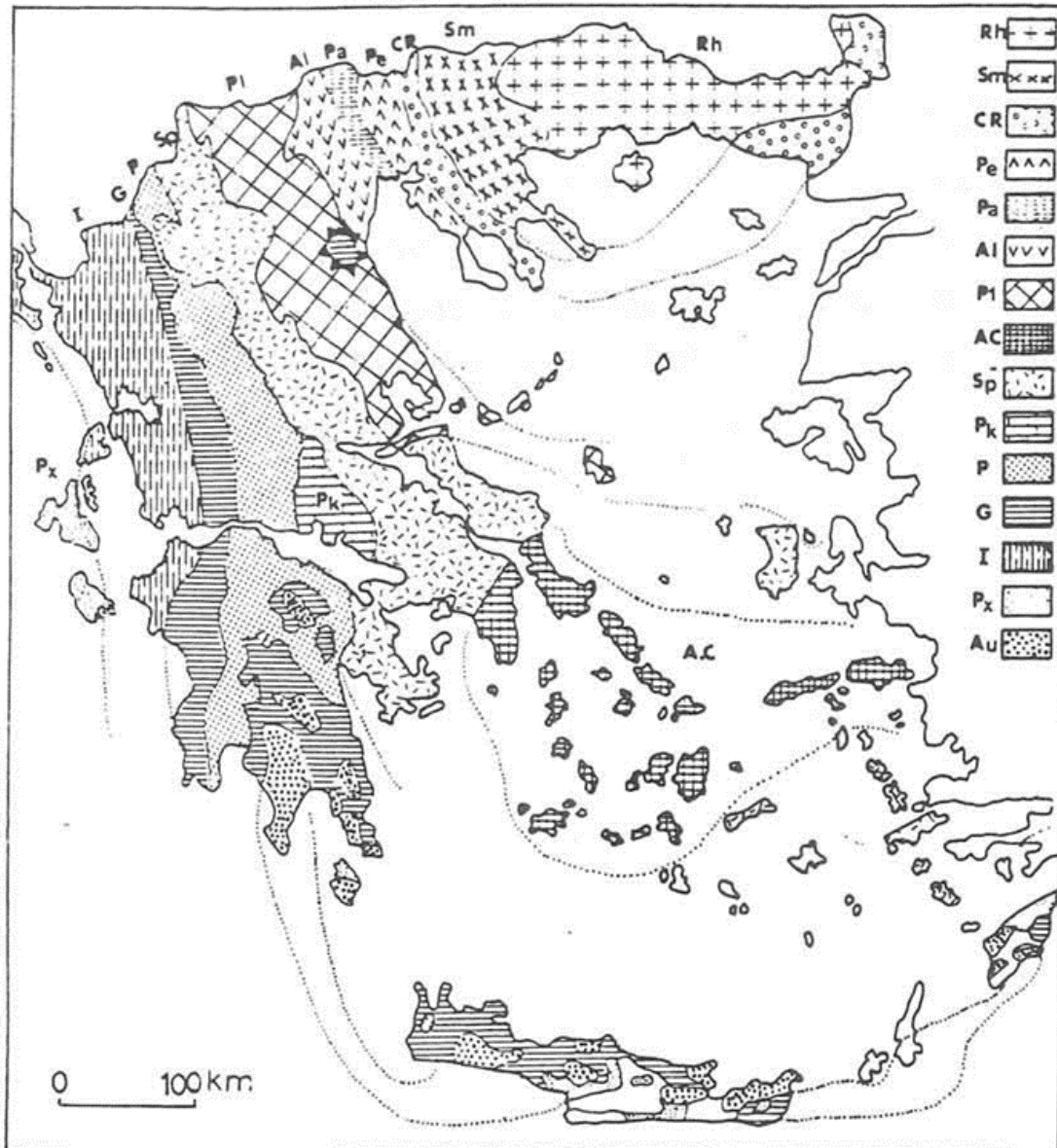
Ο Πηνειός με μήκος 205 km είναι ένα από τα μεγαλύτερα ελληνικά ποτάμια (Bellos & Sawidis 2005, Migiros et al. 2011), με τη λεκάνη απορροής του να έχει συνολική έκταση 9.500 km² (Fytianos et al. 2002, Αντωνόπουλος 2010, Υ.ΠΕ.ΚΑ 2017). Επιπλέον, έρχεται στην τρίτη θέση μεταξύ των ποταμών της Ελλάδας πίσω από τον Αλιάκμονα (297 χλμ.) και τον Αχελώο (220 χλμ.) ενώ πηγάζει από τις δυτικές πλαγιές της Πίνδου στη νότια Ελλάδα, κοντά στους νομούς Τρικάλων και Ιωαννίνων. Η μέση παροχή κατά προσέγγιση είναι 103 m³ s⁻¹ (Fytianos et al. 2002, Bellos & Sawidis 2005, Αντωνόπουλος 2010), με αρκετά μεγάλες διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια του έτους, ειδικότερα μεταξύ Χειμώνα και Καλοκαιριού. Ο Τιταρήσιος, ο Νεοχωρίτης, ο Ληθαίος και ο παραπόταμος Μουργκάνι είναι οι παραπόταμοι του Πηνειού που βρίσκονται στη βόρεια πλευρά της λεκάνης. Οι ποταμοί Μαλακασιώτης, Κλεινοβίτικος, Πορταϊκός, Πάμισος, Πάμισος και Παμπίνος βρίσκονται στη δυτική-βορειοδυτική πλευρά της Θεσσαλίας (Migiros et al. 2011) και για ένα διάστημα η δυτική ορεινή Θεσσαλία διασχίζεται από τον Αχελώο, ο οποίος όμως δε συμβάλλει στη λεκάνη απορροής του Πηνειού (Υ.ΠΕ.ΚΑ 2017). Επιπλέον, στη νότια πλευρά της γεωγραφικής περιοχής οι παραπόταμοι Φαρσαλιώτης, Σοφαδίτης, Ενιππέας, Καλέτζης και Καράμπαλης εκβάλλουν στον Πηνειό (Μπέλλος 2004).

2.1.2 Γεωλογικά Στοιχεία

Οι Ελληνίδες οροσειρές αποτελούν μέρος γεωτεκτονικών ζωνών, δηλαδή μεγάλων γεωλογικών ενοτήτων, καθεμία από τις οποίες αποτελείται από μια συγκεκριμένη στρωματογραφική διαδοχή ιζημάτων, μοναδικά λιθολογικά χαρακτηριστικά και τεκτονική συμπεριφορά που επηρεάζονται από τη θέση της ενότητας στην παλαιογεωγραφία (Σιδέρη 2016), και ονομάζονται «Ελληνίδες Ζώνες». Η περιοχή της Θεσσαλίας κατά κύριο λόγο εκτείνεται σε τρεις γεωτεκτονικές ζώνες (Εικ. 2.1). Οι ζώνες

αυτές κατανέμονται από τα Δυτικά προς τα Ανατολικά και είναι η Πελαγονική και Υποπελαγονική ζώνη, που ανήκουν στις εσωτερικές Ελληνίδες (Kamberis et al. 2012), και η ζώνη της Πίνδου που ανήκει στις εξωτερικές Ελληνίδες. Ακόμη στην περιφέρεια της Θεσσαλίας αναπτύσσονται η Ενότητα της Όσσας, τα μολασσικά ιζήματα της Μεσοελληνικής Αύλακας στο δυτικό τμήμα της Θεσσαλικής πεδιάδας, ένα πολύ μικρό μέρος της Ζώνη Γαβρόβου – Τριπόλεως καθώς και σύγχρονα τεταρτογενή και νεογενή ιζήματα στο πεδινό τμήμα της περιφέρειας (Υ.ΠΕ.ΚΑ 2017, Ηλιόπουλος 2020).

Η Πελαγονική ζώνη αποτελείται από κρυσταλλικά σχιστολιθικά πετρώματα της παλαιάς Κιμμέριας ηπείρου, του ηπειρωτικού φλοιού μέσα στα οποία έχουν διεισδύσει γρανιτικά σώματα του Ανώτερου Λιθανθρακοφόρου. Πάνω από τις οφιολιθικές μάζες που προέρχονται από τις ωκεάνιες λεκάνες της Τηθύος, στα ηπειρωτικά περιθώρια της ζώνης αποτέθηκαν Μετακλαστικά ιζήματα του Περμο-Τριαδικού και ανθρακικά πετρώματα του Τριαδικού-Ιουρασικού.. Τα κροκαλοπαγή πετρώματα, οι μαργώδης ασβεστόλιθοι, η άργιλος και τα αργιλικά ιζήματα είναι οι κύριοι τύποι των επικλυσιγενών ιζημάτων της M-A Κρητιδικής περιόδου που απαντώνται στην Πελαγονική ζώνη. Ανώ λιθανθρακοφόροι γρανίτες και το κρυσταλλοσχιστώδες υπόβαθρο (ορθό- και παραγενέσιοι, αμφιβολίτες, μαρμαρυγικοί σχιστόλιθοι), οφιολίθοι και συναφή ιζήματα, ανθρακικά καλύμματα της Τριαδικής - Ιουρασικής νηριτικής φάσης, μετακλαστικές ακολουθίες του Περμο-Τριαδικού και ασβεστόλιθοι, μικρολατυποπαγή και φλύσχη. (Ηλιόπουλος 2020).



Εικόνα 2.1 Γεωτεκτονικό σχήμα των Ελληνίδων ζωνών. Rh: Μάζα της Ροδόπης, Sm: Σερβομακεδονική μάζα, CR: Περιοδοπική ζώνη, (Pe: Ζώνη Παιανίας, Pa: Ζώνη Πάικου, Al: Ζώνη Αλμωπίας) = Ζώνη Αξιού, PI: Πελαγονική ζώνη, Ac: Αττικό-Κυκλαδική ζώνη, Sp: Υποπελαγονική ζώνη, Pk: Ζώνη Παρνασσού - Γκιώνας, P: Ζώνη Πίνδου, G: Ζώνη Γαβρόβου - Τρίπολης, I: Ιόνιος ζώνη, Px: Ζώνη Παξών ή Προαπούλια, Au: Ενότητα "Ταλέα όρη - πλακώδεις ασβεστόλιθοι" πιθανόν της Ιονίου ζώνης, (Mountrakis et al. 1983).

Οι μεγάλες οφιολιθικές μάζες και ο αντίστοιχος σχιστοκερατολιθικός σχηματισμός είναι τα κύρια χαρακτηριστικά της Υποπελαγονικής ζώνης. Η "εξωτερική οφιολιθική ζώνη" αποτελείται από τους οφιολίθους της Υποπελαγονικής και η εν λόγω περιοχή θεωρείται ότι εκπροσωπεί την οφιολιθική ραφή της πρώην ωκεάνιας περιοχής δυτικά του Πελοποννησιακού ηπειρωτικού τμήματος. Κ. Παλαιοζωικά πετρώματα της Πελαγονικής και ιζηματογενή ή ημιμεταμορφωμένα πετρώματα της Παλαιοζωικής ηλικίας συνθέτουν το προ-Αλπικό υπόβαθρο της Υπο-Πελαγονικής. Οι αλπικοί σχηματισμοί που μετέχουν στη συγκρότηση της ζώνης είναι:

-Τριαδικά ιζήματα: κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, πυριτικοί ή νηριτικοί ασβεστόλιθοι με χαρακτηριστικούς τους κόκκινους αμμωνιτοφόρους ασβεστόλιθους και τεφρούς ωολιθικούς ασβεστόλιθους και δολομίτες.

-Πελαγικοί-Νηριτικοί Ασβεστόλιθοι Ιουρασικού, Σχιστοκερατολιθική διάπλαση Τριαδικού-Ιουρασικού: κόκκινοι, πράσινοι και μαύροι αργιλικόι σχιστόλιθοι, ραδιολαριτικοί κερατόλιθοι, μάργες, ψαμμίτες, πηλίτες, παρεμβολές οφιολιθικών σωμάτων, λατεριτικά σιδηρονικελιούχα κοιτάσματα, ιζήματα

-Μέσο-Άνω Κρητιδικής επίκλυσης: ασβεστόλιθοι – φλύσχη, μεταλλικά ιζήματα μολασσικού τύπου (Μεσοελληνικής Αύλακας).

Η ζώνη Ωλονού-Πίνδου αναφέρεται συχνά ως το "Ελληνικό ευγεωσύγκλινο" του Μεσοζωικού. Αντιπροσωπεύει τον κατεστραμμένο ωκεανό της Νεοτηθύος μαζί με την Υποπελαγονική ζώνη. Στην περιοχή της Πίνδου, ρυθμικές εναλλαγές ψαμμιτών, μαργών, κροκαλοπαγών και ασβεστόλιθων αποτίθενται από το ύστερο Κρητιδικό έως το Ηώκαινο-Κ. Ολιγόκαινο, σχηματίζοντας το κύριο "δεύτερο φλύσχη της Πίνδου" που είναι χαρακτηριστικό του ελληνικού χώρου. Η «Σχιστοκερατολιθική διάπλαση» στην

Αύλακα της Πίνδου αποτελείται από ιζήματα βαθιάς θάλασσας της Ιουρασικής περιόδου, τα οποία περιλαμβάνουν κερατόλιθους, ραδιολαρίτες, αργίλους, ψαμμίτες, πελαγικούς πυριτικούς ασβεστόλιθους και ιάσπιδες. Οι γεωλογικοί σχηματισμοί που εμφανίζονται στη περιοχή της Θεσσαλίας (Εικ. 2.2) σύμφωνα με τον [Μπέλλο \(2004\)](#) είναι οι εξής:

- 1. Πρόσφατα χαλαρά ιζήματα:** καλύπτουν τις πεδινές εκτάσεις της Θεσσαλίας με πάχη που ξεπερνούν τα 200 μέτρα. Αποτελούνται κυρίως από άμμους, αργίλους, κροκαλοπαγή, χαλίκια και πηλούς.
- 2. Νεογενή/Μολασσικά ιζήματα του τριτογενούς:** Πρόκειται για ψαμμίτες, ασβεστόλιθους, μάργες, κροκαλοπαγή, αργίλους και άμμους συνήθως σε αρκετά συνεκτική μορφή.
- 3. Οφειόλιθοι:** Απαντώνται σε εκτεταμένες εμφανίσεις, ιδίως στο δυτικό τμήμα. Πρόκειται για βασικά έως υπερβασικά πυριγενή πετρώματα (δουνίτες, σερπεντίνες, χαρτζβουργίτες, διορίτες κ.α.) με ιδιαίτερο χαρακτηριστικό το πρασινωπό χρώμα τους, στο οποίο οφείλουν και το όνομά τους. Με τα πετρώματα αυτά συνδέεται και η μεταλλοφορία χρωμίτη που παρατηρείται ευρέως σ' αυτές τις οφειολιθικές σειρές.
- 4. Ασβεστόλιθοι/μάρμαρα:** ανθρακικά πετρώματα του αλπικού υποβάθρου, συχνά συναντώνται ανακρυσταλλωμένα έως ελαφρά μεταμορφωμένα. Αποτελούν αντικείμενο έντονης λατομικής δραστηριότητας στην περιοχή.
- 5. Φλύσχη:** κλαστικός ιζηματογενής σχηματισμός της ζώνης Πίνδου και της Υποπελαγονικής. Αποτελείται από εναλλαγές ψαμμιτών, πηλιτών και αργλικών σχιστόλιθων. εμφανίζεται κυρίως στο ορεινό τμήμα της Πίνδου.
- 6. Σχιστόλιθοι:** μεταμορφωμένα πετρώματα του αλπικού υποβάθρου της Πελαγονικής ζώνης. Στην πλειοψηφία τους αποτελούνται από σχιστόλιθους,

φυλλίτες και γνεύσιους. Απαντώνται κυρίως στις περιοχές του ‘Ολύμπου, Ελασσόνας και Πηλίου.

7. Γρανίτες/Ηφαιστειακά: μέσα στα σχιστολιθικά πετρώματα της Πελαγονικής ζώνης βρίσκονται συχνά και γνευσιωμένων γρανιτών (όξινα πλουτωνικά πετρώματα), με πιο εκτεταμένη εμφάνιση αυτή του γρανίτη της Δεσκάτης.

Ο **Κωτούλας (2001)** ταξινόμησε τα πετρώματα πιο γενικά, εξαρτώμενος από χαρακτηριστικά όπως ο τύπος, ο βαθμός έντασης, η έκταση και ο συνδυασμός των χειμαρρικών φαινομένων που χαρακτηρίζουν κάθε ορυκτό ή πέτρωμα, επειδή η γεωλογία της περιοχής δεν επιτρέπει την άντληση άμεσων συμπερασμάτων (Εικ. 2.3).

A. Ασβεστολιθικός σχηματισμός: περιλαμβάνει τους ασβεστόλιθους, τους δολομίτες και τους κερατόλιθους.

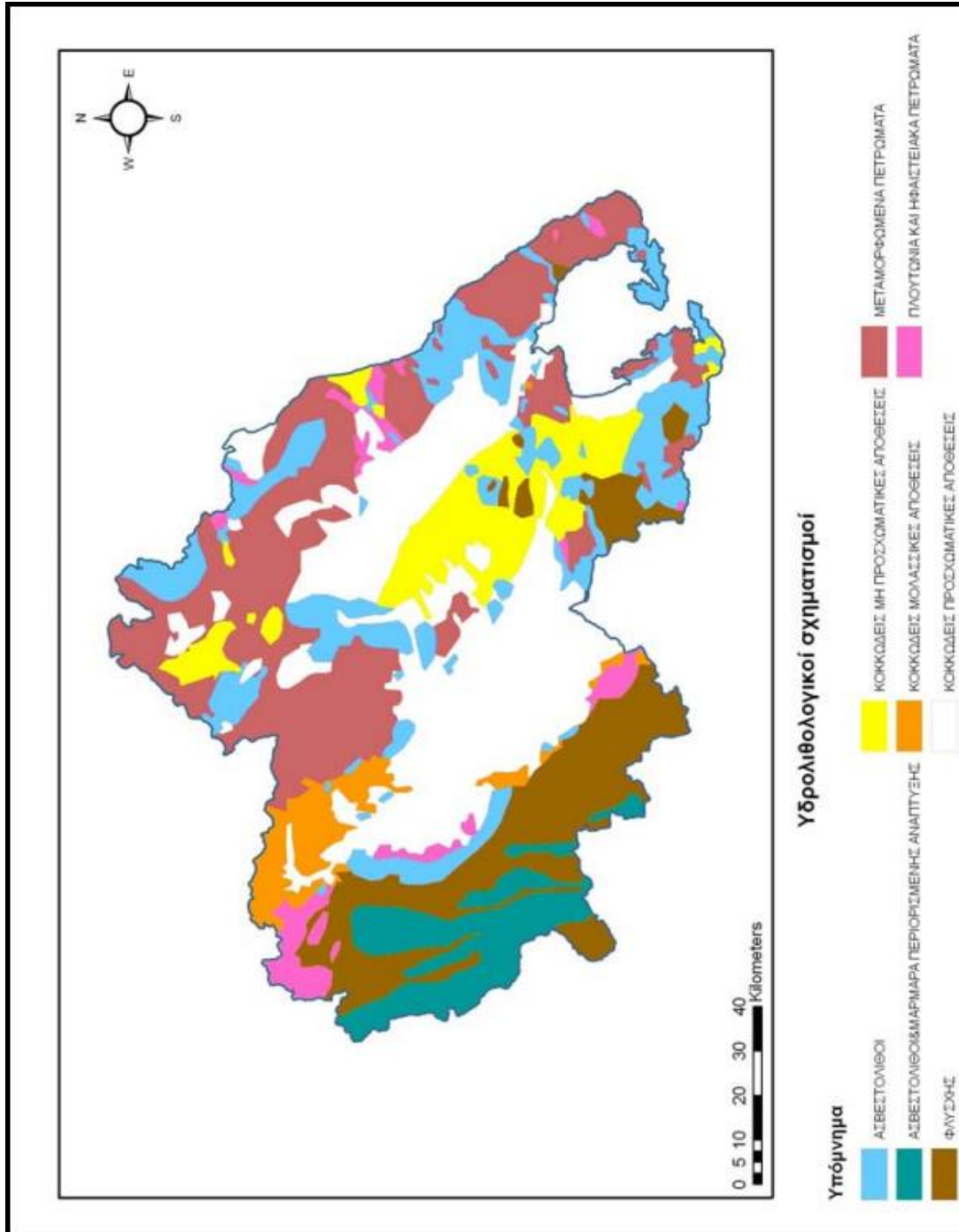
B. Σχιστολιθικός σχηματισμός: περιλαμβάνει τους πάσης φύσεως σχιστόλιθους (πυριτικοί, σερικιτικοί, αργιλικοί, φυλλίτες κ.α.).

Γ. Φλυσχικός σχηματισμός: περιλαμβάνει το γεωλογικό σχηματισμό του φλύσχη.

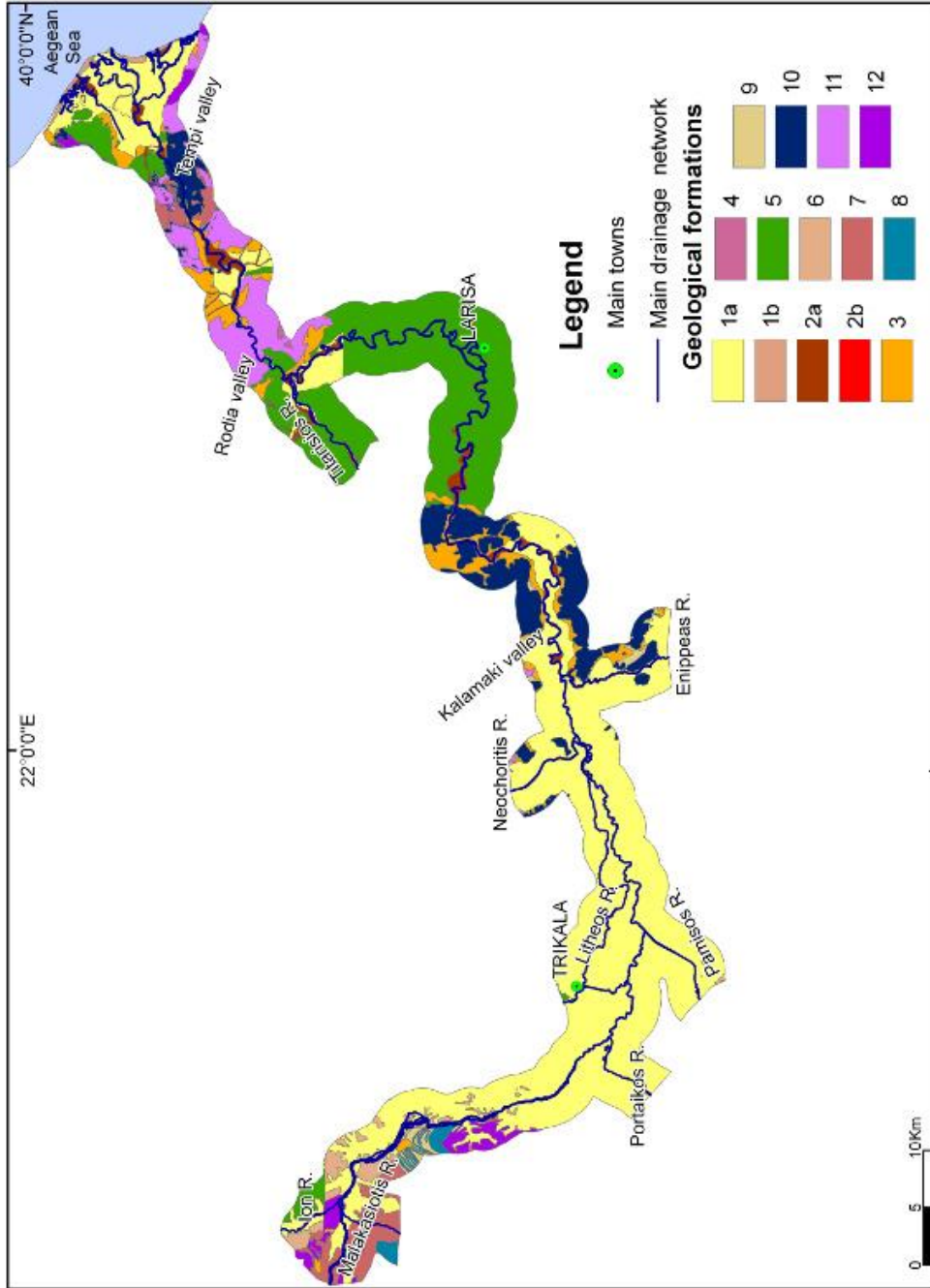
Δ. Κρυσταλλοπυριγενής σχηματισμός: περιλαμβάνει τους γνεύσιους, τους γρανίτες, σερπεντινίτες, αμφιβολίτες, πρασινίτες, βασάλτες διορίτες κ.λπ.

Ε. Νεογενής σχηματισμός: περιλαμβάνει τα εξής: άμμοι, άργιλοι, μάργες, κροκαλώδη, κροκαλοπαγή, λατυπόδη, λατυποπαγή, ψαμμίτες, ψαμόλιθοι.

ΣΤ. Προσχωσιγενής σχηματισμός: περιλαμβάνει καλλιεργούμενα εδάφη, προσχωσιγενών, πεδινών ή ημιπεδινών περιοχών (λυτά πετρώματα).



Εικόνα 2.2 Υδρολιθικός χάρτης λεκάνης απορροής Πηγείου Ποταμού



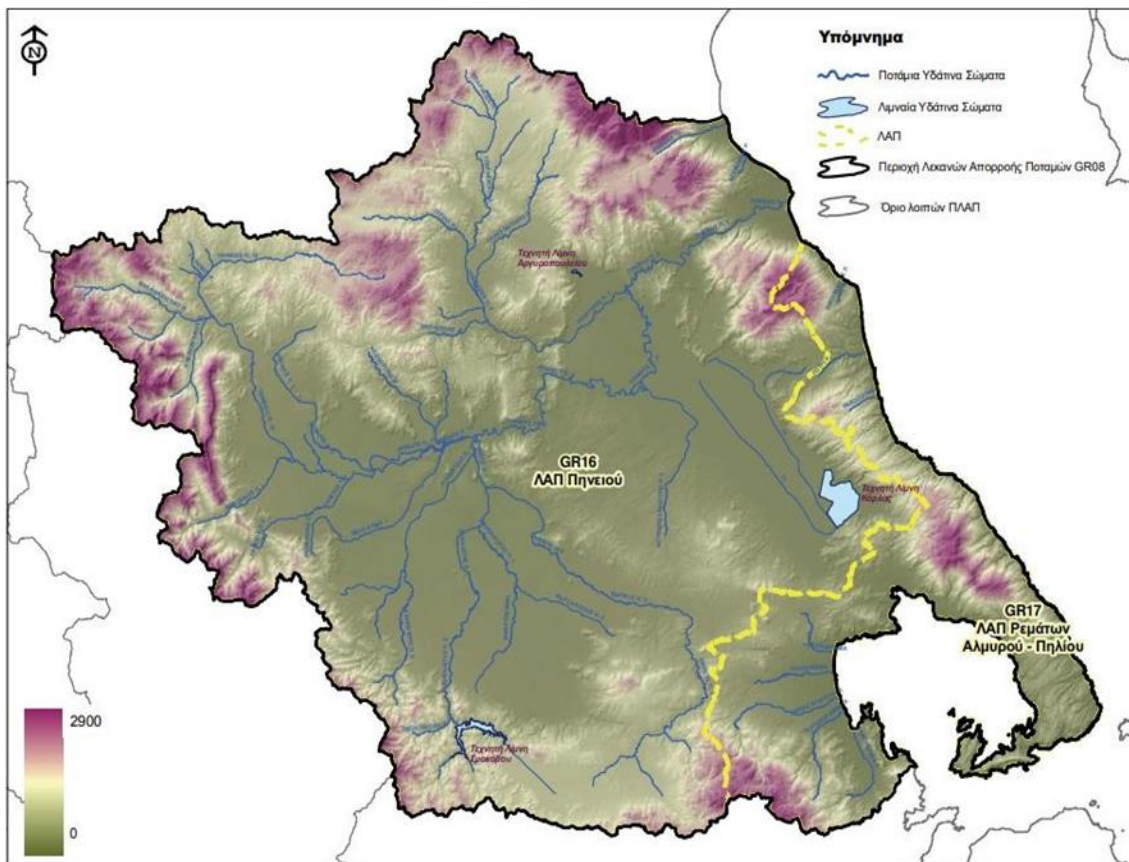
Εικόνα 2.3 Γεωλογικοί σχηματισμοί στην παραποτάμια ζώνη του Πηνειού. 1a: Αλλουβιακές και σύγχρονες αποθέσεις, 1b: Παράκτια ιζήματα, 2a: Αναβαθμίδες, 2b: Παλαιές Αναβαθμίδες, 3: Προσχωσιγενής πεδιάδες, 4: Ελλουβιακές αποθέσεις, 5: Κροκολοπαγή πετρώματα, Ψαμίτες, Άργυλοι, Μαργώδες Ασβεστόλιθοι, Χερσαίες-Λιμναίες αποθέσεις 6: Μολασικοί σχηματισμοί, 7: Φλύσχης, 8: Ασβεστόλιθοι, 9: Πυριτόλιθοι, Σχιστόλιθοι, 10: Κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι, Μάρμαρα, 11: Γενεσιοσχιστόλιθοι, 12: Ολισθόλιθοι (Περιοδοντίτες, Περιοδοντίτες, Οφιόλιθοι, Σερπεντίτες), (Mígiros et al. 2011).

2.1.3 Κλιματολογικά και Υδρογραφικά Στοιχεία Θεσσαλίας

Στην ανατολική πλευρά της υπό μελέτη περιοχής, το κλίμα είναι μεσογειακό, ενώ στην κεντρική και δυτική πλευρά είναι ηπειρωτικό με δύο παραλλαγές πεδινών και ορεινών κλιμάτων ανάλογα με το ανάγλυφο του εδάφους (Loukas 2010, Υ.ΠΕ.ΚΑ 2017). Επειδή η περιοχή βιώνει κρύους Χειμώνες και εξαιρετικά ζεστά Καλοκαίρια, υπάρχουν σημαντικές θερμοκρασιακές διαφορές μεταξύ των εποχών (Loukas 2010). Η μέση ετήσια θερμοκρασία είναι 16 έως 17°C (Υ.ΠΕ.ΚΑ 2017), ο Ιανουάριος, ο Φεβρουάριος και ο Δεκέμβριος είναι οι ψυχρότεροι μήνες, ενώ ο Ιούλιος και ο Αύγουστος είναι οι θερμότεροι (Mahleras et al. 2006) με τις θερμοκρασίες να αγγίζουν τους 40°C (Loukas 2010). Στη λεκάνη απορροής των ποταμών, το ύψος των ατμοσφαιρικών κατακρημνισμάτων είναι σχετικά υψηλή στα Δυτικά, μειώνεται στα πεδινά και στη συνέχεια αυξάνεται και πάλι στο ορεινό Ανατολικό τμήμα της λεκάνης. (Υ.ΠΕ.ΚΑ 2017). Οι πιο βροχεροί και οι πιο ξηροί μήνες είναι από τον Οκτώβριο έως τον Ιανουάριο, αντίστοιχα. Η Θεσσαλία δέχεται 700 mm βροχόπτωσης κατά μέσο όρο ετησίως, αλλά είναι άνισα κατανομημένη χρονικά και χωρικά (Loukas 2010, Psomas et al. 2016). Οι βροχοπτώσεις είναι συνήθως σπάνιες από τον Ιούνιο έως τον Αύγουστο. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα, τα βουνά δέχονται πολύ χιόνι, το οποίο προκαλεί τον σχηματισμό στιγμιαίων χιονοστιβάδων (Loukas 2010, Υ.ΠΕ.ΚΑ 2017). Για παράδειγμα, η ετήσια βροχόπτωση στην κεντρική περιοχή του λεκανοπεδίου, όπου βρίσκονται η Λάρισα και ο Τύρναβος, είναι 400 έως 500 mm, ενώ στην ορεινή περιοχή του Πευκόφυτου ή του Περτουλίου είναι 1300 έως 1500 mm, αντίστοιχα. Επιπλέον, η μέση ετήσια σχετική υγρασία κυμαίνεται από 67 μέχρι 72%. Τέλος, η επικρατούσα φορά των ανέμων στο διαμέρισμα ποικίλει (βορειοδυτικοί στο Βόλο, ανατολικοί στη Λάρισα, δυτικοί στα Τρίκαλα).

Το υδατικό διαμέρισμα της Θεσσαλίας περιλαμβάνει δύο κύριες υδρολογικές λεκάνες, του Πηνειού (GR16) και των ρεμάτων Αλμυρού – Πηλίου (GR17) (Υ.ΠΕ.ΚΑ 2017) (Εικ. 2.4). Λόγω των μεγαλύτερων βροχοπτώσεων στη δυτική Θεσσαλία, η παροχή είναι ομοιόμορφα κατανεμημένη και το υδρογραφικό της δίκτυο είναι πυκνότερο. Ο Τιταρήσιος ποταμός χρησιμεύει ως ο κύριος επιφανειακός αποδέκτης στην περιοχή του Τυρνάβου. Ο Τιταρήσιος ποταμός ξεκινά από τις πλαγιές του Ολύμπου στα δυτικά και τα Καμβούνια Όρη στα ανατολικά. Στη συνέχεια διατρέχει τις επαρχίες Τυρνάβου και Ελασσόνας, πριν εκβάλει στον Πηνειό ποταμό, στο δήμο Ροδιάς. Η περιοχή του Πηνειού ευνοεί ιδιαίτερα την αποθήκευση πολύ μεγάλων ποσοτήτων υπόγειου νερού, λόγω της καρστικοποίησης των ανθρακικών πετρωμάτων που βρίσκονται εκεί καθώς και της υψηλής διαπερατότητας τόσο των επιφανειακών χαλαρών σχηματισμών, όσο και των υπόγειων αδιαπέρατων σχηματισμών στο βάθος της πεδιάδας (Σιδέρη 2016). Ένας άλλος παράγοντας, που βοηθά την επιφανειακή απορροή, είναι η σύσταση των πετρωμάτων του κρυσταλλικού υπόβαθρου (Υ.ΠΕ.ΚΑ 2017). Το νερό της βροχής και η πλευρική τροφοδοσία από τον καρστικό υδροφορέα, εμπλουτίζουν τον αλλουβιακό υδροφορέα. Οι αλλουβιακοί σχηματισμοί περιλαμβάνουν τις αλλουβιακές αποθέσεις καθώς και τους πλευρικούς κώνους κορημάτων που σχηματίστηκαν στις εκβολές των ποταμών που ρέουν προς τις πεδινές περιοχές και στις παρυφές των πεδινών περιοχών. Οι ποταμοί Πηνειός και Τιτάρης συμβάλλουν σημαντικά στην τροφοδοσία της λεκάνης, ενώ τα κρυσταλλικά πετρώματα του υποβάθρου και η επιφανειακή απορροή συμβάλλουν λιγότερο σημαντικά. Η πλειονότητα των αρδευτικών γεωτρήσεων βρίσκεται κοντά σε αυτούς τους σχηματισμούς, επειδή εκεί αναπτύσσεται ο πρωτογενής υδροφόρος ορίζοντας της Θεσσαλικής πεδιάδας. Το υδρογραφικό δίκτυο της Θεσσαλίας (Εικ. 2.4) είναι πυκνότερο στο δυτικό τμήμα και στα ορεινά, εξαιτίας και των εντονότερων

βροχοπτώσεων (Μπέλλος 2004). Η μέση παροχή νερού είναι 103 m³/s με υψηλές διακυμάνσεις μεταξύ χειμερινών και θερινών μηνών. Επιπλέον, οι επιπτώσεις της κλιματικής αλλαγής επιδεινώνονται σοβαρά από το γεωλογικό ανάγλυφο της Θεσσαλικής πεδιάδας, η οποία περιβάλλεται από βουνά, εμποδίζοντας την κυκλοφορία του αέρα (Fytianos et al. 2002, Psomas et al. 2016).

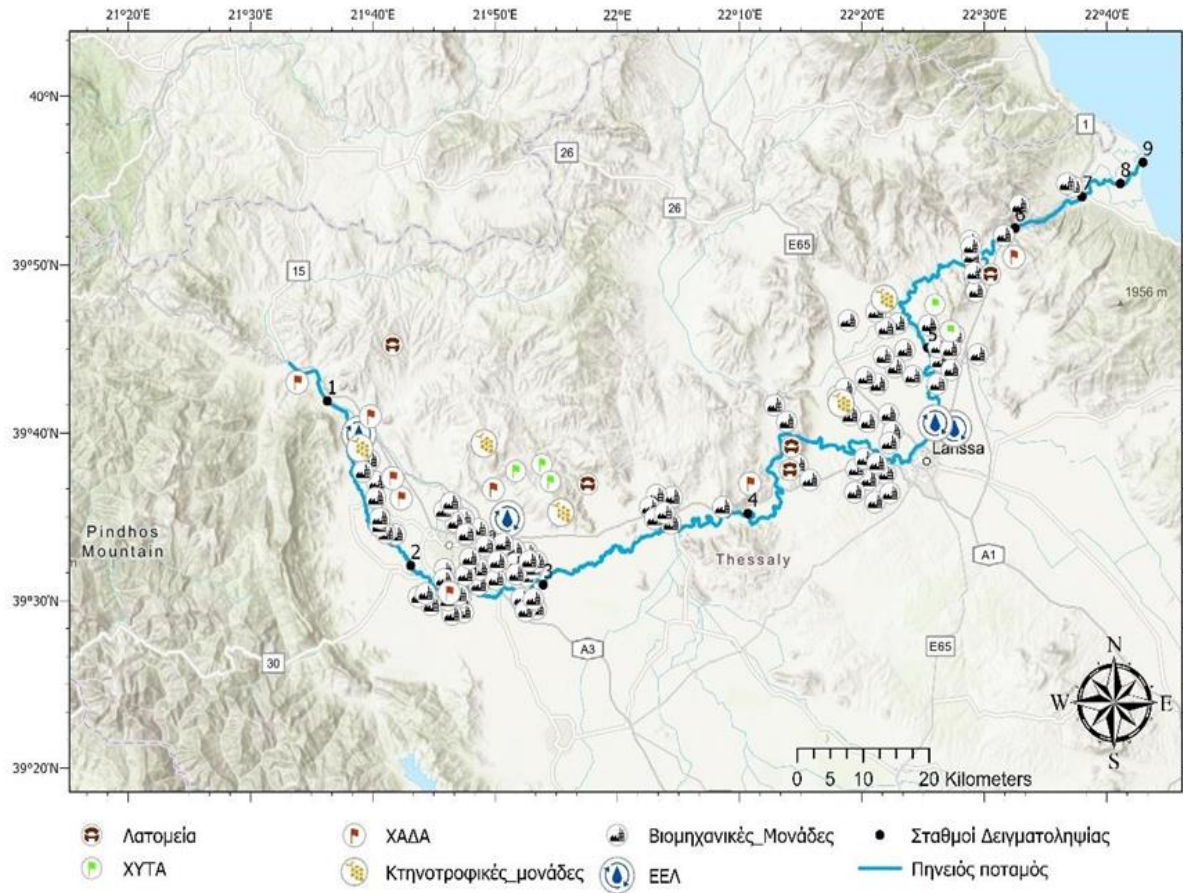


Εικόνα 2.4 Μορφολογικός Χάρτης Υδρογραφικού Διαμερίσματος Θεσσαλίας με τις δύο λεκάνες απορρόης Πηγείου και λίμνης Κάρλας αντίστοιχα (Υ.ΠΕ.ΘΕ 2014).

2.1.4 Πηγές Ρύπανσης Περιοχής

Το φυσικό περιβάλλον εξακολουθεί να είναι σχετικά παρθένο στο μεγαλύτερο μέρος της λεκάνης, ωστόσο τα προβλήματα περιβαλλοντικής καταστροφής και υποβάθμισης γίνονται όλο και πιο εμφανή τα τελευταία χρόνια ως αποτέλεσμα της κακής διαχείρισης των περιβαλλοντικών θεμάτων. Τα περιβαλλοντικά προβλήματα που συναντώνται στη

λεκάνη απορροής του Πηνειού μπορούν να θεωρηθούν χαρακτηριστικά πολλών άλλων περιοχών στην Ελλάδα (Fytianos et al. 2002), εκτός από την κλιματική αλλαγή, ο Πηνειός ποταμός επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από γεωργικές δραστηριότητες (Παρασκευοπούλου και συν. 2015), τα αστικά λύματα (των πόλεων Τρικάλων και Λαρίσης) καθώς επίσης και τα απόβλητα των βιομηχανιών, σφαγείων και ελαιοτριβείων. Στη λεκάνη απορροής του ποταμού κυριαρχεί η εντατική γεωργία και η εκτεταμένη χρήση αγροχημικών προϊόντων (φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα), τα οποία εισέρχονται στα φυσικά ύδατα μέσω επιφανειακής απορροής, διάβρωσης του εδάφους από τα κατεργασμένα χωράφια, αποστράγγισης, μετατόπισης ψεκασμού, πτητικότητας και απόθεσης μέσω βροχοπτώσεων (Loukas 2010, Tsaboula et al. 2019). Οι λόφοι και τα βουνά που περιβάλλουν τη Θεσσαλική πεδιάδα εξασφαλίζουν της εμφάνιση υψηλών ποσοστών θρεπτικών συστατικών τα οποία πέφτουν σε αυτά τα υψόμετρα μέσω των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων και εν συνεχεία ρέουν κατά μήκος της πλημμυρικής πεδιάδας στον ποταμό (Bellos & Sawidis 2004, Loukas 2010). Δεδομένου ότι χρησιμοποιούνται πολύ μεγαλύτερες ποσότητες νιτρικών λιπασμάτων από αυτές που μπορούν να αφομοιωθούν από τις γεωργικές καλλιέργειες, ο Θερμαϊκός Κόλπος είναι ο τελικός προορισμός της ρύπανσης που εισέρχεται στον Πηνειό ποταμό τα τελευταία χρόνια (Τεού 2014). Στην Εικόνα 2.5 παρουσιάζονται συνοπτικά οι διάφορες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, οι οποίες ενδείκνυται να ρυπαίνουν και να υποβαθμίζουν το Υδατικό Διαμέρισμα της Θεσσαλίας και αντ' αυτού τα φυσικά ύδατα του Πηνειού ποταμού (Υ.ΠΕ.ΚΑ 2017).

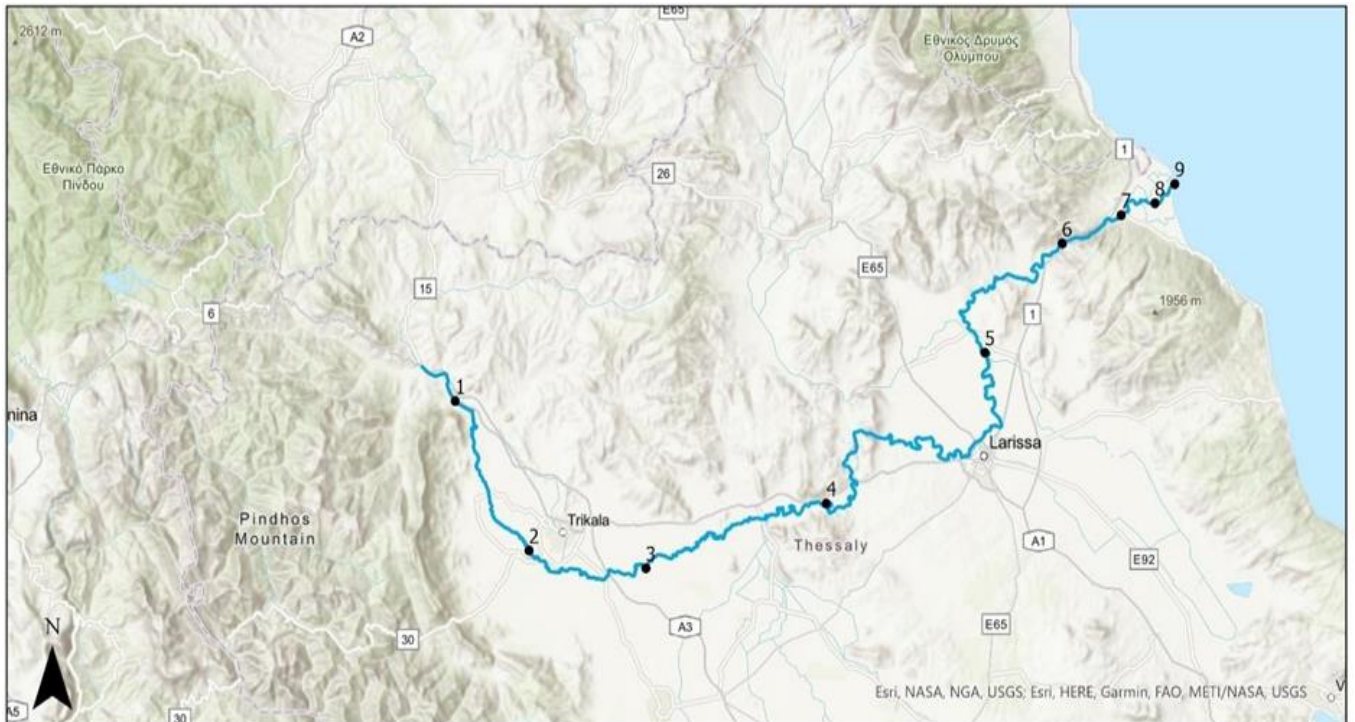


Εικόνα 2.5 Επεξεργασμένος Συγκεντρωτικός Χάρτης ροής του Πηνειού Ποταμού και δυνητικές πηγές ρύπανσης (Υ.Π.Ε.ΚΑ 2017).

2.1.5 Σταθμοί Δειγματοληψίας

Η επιλογή των σημείων δειγματοληψίας κατά μήκος ενός ποταμού καθορίζεται από διάφορους παράγοντες από τους οποίους οι κυριότεροι είναι το σημείο που βρίσκεται η λεκάνη απορροής του ποταμού, οι θέσεις όπου εισέρχονται οι παραπόταμοι, πιθανές τοποθεσίες αποχετεύσεων σε πόλεις ή χωριά και τέλος περιοχές όπου πραγματοποιούνται υδροληψίες είτε για υδροδότηση κατοικημένων περιοχών είτε για άρδευση γεωργικών εκτάσεων. Σημαντικές μεταβολές παρατηρούνται στην ποιότητα του νερού τόσο κατά μήκος του ποταμού όσο και σε πολλές περιπτώσεις κατά το πλάτος του όπως επίσης ανάλογα με τη χρονική περίοδο, για παράδειγμα μετά από βροχοπτώσεις αν σημειωθούν

κατά την περίοδο χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων τότε θα σημειωθούν αυξημένες συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών στα νερά των ποταμών (Κουμτζής & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 1994). Η συλλογή των δειγμάτων νερού πραγματοποιήθηκε κατά το διάστημα του Ιουλίου του 2020 καθ' όλο το μήκος του ποταμού Πηνειού και συγκεκριμένα σε 9 σταθμούς δειγματοληψιών (Εικ. 2.6).



- Πηνειός ποταμός
 • Σταθμοί Δειγματοληψίας
1. Γέφυρα Καλαμπάκας, 2. Γέφυρα Βαλαμάνδριου, 3. Γέφυρα Γλίνος, 4. Πηνειάς, 5. Γυρτώνη, 6. Γέφυρα Αγ. Παρασκευής
 7. Γέφυρα Εθνικής οδού, 8. Παλαιόπυργος, 9. Φλοίσβος - Εκβολές

Εικόνα 2.6 Χάρτης Ροής του Πηνειού Ποταμού με τους σταθμούς δειγματοληψιών.

Στόχος της συλλογής δειγμάτων από διαφορετικές περιοχές ήταν ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων και η εκτίμηση της παρούσας κατάστασης των επιφανειακών υδάτων του ποταμού. Οι συντεταγμένες για τον κάθε σταθμό δειγματοληψίας ελέγχθηκαν με GPS χειρός (Garmin eTrex Touch 35) και καταγράφηκαν πάνω στα δοχεία (Πιν. 2.1).

Σταθμοί Δειγματοληψιών	Γεωγραφικό Μήκος	Γεωγραφικό Πλάτος
1. Γέφ. Καλαμπάκα	21°60'46"E	39°69'84"N
2. Γέφ. Βαλαμάνδριο	21°71'84"E	39°53'49"N
3. Γέφ. Γλίνος	21°89'89"E	39°51'57"N
4. Πηνειάς	22°17'78"E	39°58'64"N
5. Γυρτώνη	22°42'26"E	39°75'11"N
6. Γέφ. Αγ. Παρασκευή	22°54'19"E	39°86'97"N
7. Γέφ. Εθν. Οδού	22°63'31"E	39°90'07"N
8. Παλαιόπυργος	22°68'53"E	39°91'38"N
9. Φλοίσβος-Εκβολές	22°71'59"E	39°93'48"N

Πίνακας 2.1 Γεωγραφικό Μήκος και Γεωγραφικό Πλάτος Σταθμών Δειγματοληψίας κατά μήκος του Πηνειού Ποταμού.

2.2 Διαδικασία δειγματοληψίας

Κατά την αύξηση του πλάτους ενός ποταμού κρίνεται απαραίτητο να πραγματοποιηθούν ταυτόχρονες δειγματοληψίες σε περισσότερα σημεία αυτού. Τα δείγματα πρέπει να λαμβάνονται πάντοτε από κινούμενα νερά του ποταμού. Εάν υπάρχουν παράλληλα ρέματα στην κοίτη, η δειγματοληψία γίνεται από το μεγαλύτερο ρέμα ή από όλα τα ρέματα, κατά προτίμηση με ταυτόχρονη μέτρηση της ροής κάθε ρέματος. Στο τελευταίο σενάριο, είναι δυνατόν να συνδυαστούν τα δείγματα ανάλογα με την ταχύτητα ροής κάθε ρεύματος για να δημιουργηθεί ένα ολοκληρωμένο δείγμα (Κουμτζής & Σαμαρά-Κωνσταντίνου 1994).

Στην παρούσα έρευνα τα δείγματα νερού τοποθετήθηκαν σε αριθμημένες πλαστικές φιάλες (πολυαιθυλενίου) του ενός λίτρου (1L), οι οποίες είχαν προηγουμένως εκπλυθεί με διάλυμα 1:1N νιτρικού οξέος (HNO_3). Η επιλογή του υλικού για τα δοχεία εξαρτάται από τον σκοπό της ανάλυσης και ως κριτήρια λαμβάνονται οι τυχόν προσροφητικές ιδιότητες και οι επιφανειακές ξένες προσμίξεις. Τα δοχεία

δειγματοληψίας που χρησιμοποιούνται είναι κατά κύριο λόγο φιάλες κατασκευασμένες από pyrex, πολυαιθυλένιο, τεφλόν, πλέξιγλας και ευγενή μέταλλα. Συγκεκριμένα για μελέτη βαρέων μετάλλων, σκεύη από γυαλί που περιέχουν αλκάλια πρέπει να αποφεύγονται αφού λειτουργούν ως ασθενείς ιοντοανταλλάκτες (Βασιλικιώτης 1989). Το πρώτο γέμισμα του δοχείου με νερό από το πεδίο απορρίπτεται και επιλέγεται το αμέσως επόμενο. Κατά τη διάρκεια της συλλογής πραγματοποιήθηκαν εύλογες προσπάθειες να αποφευχθεί η οποιαδήποτε λήψη οργανικής (έντομα, νεκρή φυτική βιομάζα κ.α.) καθώς και ανόργανης ύλης (χώμα, χαλίκια κλπ) που βρίσκονταν σε αιώρηση στην υδάτινη στήλη. Ο χρόνος που μεσολαβεί μεταξύ της λήψης του δείγματος και της αναλύσεως έχει σημαντική επίδραση στην ποιότητα του, ενώ η διατήρηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορα χημικά ή φυσικά μέσα. Πιο αναλυτικά, πριν την σφράγιση τους πραγματοποιήθηκε άμεση προσθήκη 3mL νιτρικού οξέως (HNO_3) 36%, με αποτέλεσμα την οξίνιση του δείγματος με $\text{pH} < 2$ και την αποφυγή υδρόλυσης των μετάλλων. Εν συνεχεία, τα δοχεία αποθηκεύτηκαν σε σκοτεινό φορητό ψυγείο (θερμοκρασία 4 °C) μέχρι την μεταφορά τους στο εργαστήριο. Στόχος των παραπάνω ήταν η διατήρηση των δειγμάτων χωρίς να μεταβληθεί η ποιότητα τους, τόσο από την ανάπτυξη μικροοργανισμών όσο και από την καθίζηση των ιχνοστοιχείων. Συνιστάται η διατήρηση των δειγμάτων μέχρι την τελική τους επεξεργασία όχι για περισσότερο από 6 μήνες.

2.3 Προπαρασκευή δείγματος

Η περαιτέρω ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Θαλάσσιας Βιολογίας, του Τμήματος Γεωπονίας, Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, στην Σχολή Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας. Σε μικρό χρονικό διάστημα από τις δειγματοληψίες στο πεδίο, διεξάχθηκε διήθηση των δειγμάτων με την

χρήση ηθμού (Millipore, membrane filter) με άνοιγμα οπής 0,45μm. Το κλάσμα που διαπερνά από τον ηθμό του φίλτρου ονομάζεται υγρή φάση ενώ το άλλο που κατακρατάται από το φίλτρο είναι τα αιωρούμενα στερεά (Κελεπερτζής και συν. 1987). Υψηλές συγκεντρώσεις από μικροοργανισμούς (βακτήρια, φύκη κ.α.) προκαλούν γρήγορες καταβυθίσεις μεταλλικών ιόντων και ελατώνουν την συγκέντρωσή τους στην υγρή φάση. Το υλικό κατασκευής του ηθμού είναι ανάλογο με το σκοπό της μελέτης και το είδος της επιδιωκόμενης ανάλυσης (Βασιλικιώτης, 1989). Για να επιτευχθεί η διήθηση μπορεί να γίνει είτε με την άσκηση πίεσης είτε με κενό.

2.4 Ατομική Φασματομετρία - Atomic Spectrometry

Οι τεχνικές ατομικής φασματομετρίας αποτελούν πυλώνα της στοιχειακής ανάλυσης διαφόρων διαλυμάτων. Υπάρχουν δύο κύριοι μηχανισμοί λειτουργίας: η ατομική εκπομπή και η ατομική απορρόφηση. Οι δύο αυτές τεχνικές βασίζονται στη θερμική ενέργεια, είτε πρώτον για να προωθήσουν τα άτομα σε μια υψηλής ενέργειας και αρκετά ασταθή διεγερμένη κατάσταση όπου στη συνέχεια απέρχονται στη αποδιεγερμένη κατάσταση και παράγουν διαφορετικά φωτεινή ακτινοβολία σε διαφορετικά μήκη κύματος. Δεύτερον, για την τοποθέτηση ενός στοιχείου σε φάση ατομικού νέφους, επιτρέποντας την απορρόφηση της φωτεινής ενέργειας η οποία προωθεί το στοιχείο από τη βασική κατάσταση σε διεγερμένη (μεταφορά ηλεκτρονίου από την εξωτερική στοιβάδα σε άλλη πιο απομακρυσμένη από τον πυρήνα) (Ορκουλα 2015, Beaty & Kerber 1997).

2.4.1 Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει αρχικά την ατομοποίηση του δείγματος που πραγματοποιείται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, εν συνεχεία τη διέγερση των παραγόμενων ατόμων, μέσω απορρόφησης φωτεινής ακτινοβολίας χαρακτηριστικού

μήκους κύματος, που παράγεται από εξωτερική πηγή και διαβιβάζεται μέσα στο νέφος των ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου. Και τέλος τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ατόμων, με μέτρηση της προαναφερόμενης ακτινοβολίας απορρόφησης από τα ελεύθερα ουδέτερα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου που βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Η απορροφούμενη ακτινοβολία αντιστοιχεί στην ενέργεια που απαιτείται για μια ηλεκτρονική μετάπτωση από τη θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη (Σπανός 2018). Ωστόσο, ο προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων σε υδατικά διαλύματα πολλές φορές είναι δύσκολος λόγω διαφόρων παραγόντων, όπως οι χαμηλές συγκεντρώσεις των διερευνώμενων στοιχείων ή οι επιδράσεις από τα συστατικά του γραφίτη. Για τους παραπάνω λόγους, τεχνικές προσυμπύκνωσης και διαχωρισμού, όπως εκχύλιση υγρού-υγρού, ανταλλαγή ιόντων, συγκαθίζηση, ενδείκνυται να λύσουν αυτά τα προβλήματα και να οδηγήσουν σε υψηλότερο επίπεδο εμπιστοσύνης και ευκολότερο προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων (Chen et al. 2005).

2.4.2 Ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής (με φούρνο γραφίτη) (GFAAS)

Αρχή Λειτουργίας

Σε αυτή την τεχνική, ένας σωλήνας από γραφίτη βρίσκεται στο σημείο εισαγωγής ενός φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης, με την ακτίνα φωτός να διέρχεται οριζόντια από αυτό. Μικρός όγκος δείγματος τοποθετείται μέσα στο σωλήνα, συνήθως μέσω μιας οπής έγχυσης που βρίσκεται στο κέντρο του τοιχώματος του σωλήνα. Ο σωλήνας θερμαίνεται μέσω μιας προγραμματισμένης αλληλουχίας θερμοκρασιών μέχρις ότου η αναλυτέα ουσία, να διασπαστεί σε άτομα και να λάβει χώρα η διαδικασία της ατομικής απορρόφησης (Beaty & Kerber 1997). Ακτινοβολία σταθερής έντασης και χαρακτηριστική για κάθε μέταλλο εκπέμπεται από μία πηγή, διαχέεται από το ατομικό νέφος του μετάλλου προς ανάλυση και απορροφάται, ανάλογα με τη συγκέντρωση των

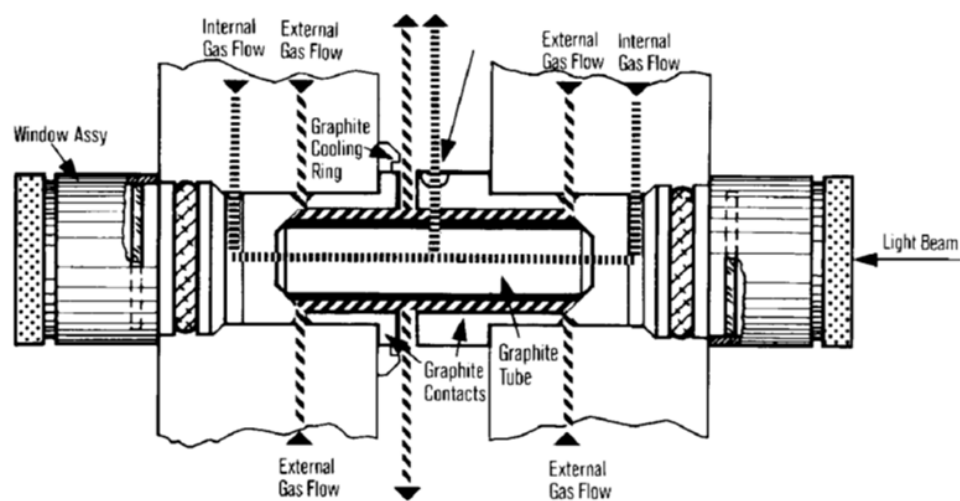
ατόμων (Κουιμτζής και συν. 1987). Καθώς τα άτομα δημιουργούνται και διαχέονται έξω από το σωλήνα, η απορρόφηση αυξάνεται και παράγει ένα σήμα σε σχήμα κορυφής, όπου το ύψος ή το ολοκληρωμένο εμβαδόν της κορυφής χρησιμοποιείται ως αναλυτικό σήμα για τον ποσοτικό προσδιορισμό.

Κατασκευαστικά χαρακτηριστικά του συστήματος

Ο φούρνος γραφίτη αποτελείται από τρία κύρια εξαρτήματα, τον ατομοποιητή, το τροφοδοτικό και τον αναλυτή. Ο ατομοποιητής βρίσκεται στο θάλαμο δειγματοληψίας του φασματόμετρου ατομικής απορρόφησης, όπου πραγματοποιείται η ατομοποίηση του δείγματος και η απορρόφηση του φωτός. Το τροφοδοτικό ελέγχει τις ροές ισχύος και αερίου στον ψεκαστήρα υπό την καθοδήγηση του προγραμματιστή-αναλυτή.

Ένας βασικός ατομοποιητής φούρνος γραφίτη αποτελείται από τα ακόλουθα εξαρτήματα (Εικ. 2.7):

1. Σωλήνας γραφίτη
2. Ηλεκτρικές επαφές
3. Κλειστό υδρόψυκτο περίβλημα
4. Παροχές αδρανών αερίων καθαρισμού



Εικόνα 2.7 Σχηματική απεικόνιση ατομοποιητή της φασματομετρίας με φούρνο γραφίτη.

Ένας κοίλος γραφίτης (Εικ. 2.8) είναι το θερμαντικό στοιχείο της συγκεκριμένης τεχνικής, αυτός ευθυγραμμίζεται οριζόντια στην οπτική διαδρομή του φασματομέτρου και χρησιμεύει ως κυψέλη δειγματοληψίας του φασματογράφου. Μερικά μικρολίτρα (συνήθως 5-50μL) δείγματος απορροφώνται από το δειγματολήπτη (μικροπιπέτα) και διανέμονται μέσω μιας οπής, στο κέντρο του πάνω τμήματος του γραφίτη, προς το εσωτερικό τοίχωμα του σωλήνα (Beaty & Kerber 1997, Michael 2004). Το εσωτερικό του είναι επικαλυμμένο με πυρολυτικό γραφίτη και μέσα σ' αυτόν ατομοποιούνται πλήρως τα δείγματα, επιπλέον με αυτό τον τρόπο απομακρύνονται εύκολα τα υπολείμματα του δείγματος μετά το τέλος της διαδικασίας (Σπανός 2018). Ο γραφίτης συγκρατείται στη θέση του με τη βοήθεια δύο κυλίνδρων επαφής, οι οποίοι παρέχουν ηλεκτρική σύνδεση. Το ηλεκτρικό δυναμικό που εφαρμόζεται στις επαφές προκαλεί ροή ρεύματος δια μέσω του σωλήνα, θέρμανση αυτού και εν τέλει του δείγματος. Ολόκληρο το παραπάνω σύστημα είναι τοποθετημένο μέσα σε ένα κλειστό, υδρόψυκτο περίβλημα, δύο οπές από χαλαζία βρίσκονται σε κάθε άκρο του περιβλήματος, επιτρέποντας την διαπερατότητα της παραγόμενης φωτεινής ακτινοβολίας εντός του σωλήνα. Ο θερμαινόμενος γραφίτης προστατεύεται από την οξείδωση του αέρα μέσω δύο ροών αερίου αργού (Ar). Μια εξωτερική ροή αερίου περιβάλλει το εξωτερικό του σωλήνα και μια ξεχωριστά ελεγχόμενη εσωτερική ροή καθαρίζει το εσωτερικό του σωλήνα. Το συγκεκριμένο σύστημα είναι σχεδιασμένο κατά αυτό τον τρόπο ώστε να ρυθμίζει την εσωτερική ροή αερίου, με αποτέλεσμα αυτή να μειώνεται ή, κατά προτίμηση, να διακόπτεται εντελώς κατά τη διάρκεια του ψεκασμού μεγιστοποιώντας τον χρόνο παραμονής του δείγματος στο σωλήνα και στην αύξηση του σήματος μέτρησης (Beaty & Kerber 1997, Michael 2004).



Εικόνα 2.8: Σωλήνας γραφίτη, με την χαρακτηριστική οπή εισαγωγής δείγματος και τις θύρες διέλευσης φωτεινής ακτινοβολίας.

Στάδια Λειτουργίας

1. Ξήρανση

Στο στάδιο της ξήρανσης, ο κλίβανος επιτυγχάνει θερμοκρασία ελαφρώς μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού του διαλύτη (100-110 °C για υδατικά διαλύματα) και η θερμοκρασία διατηρείται έως ότου απομακρυνθεί ο διαλύτης (συνάρτηση του όγκου του δείγματος) (Michael 2004). Δεδομένου ότι χρησιμοποιούνται μόνο λίγα μικρολίτρα δείγματος, ο χρόνος ξήρανσης είναι συνήθως μικρότερος από ένα λεπτό. Κατά τη διάρκεια της παραπάνω διαδικασίας, η εσωτερική ροή αερίου αργού παρέχεται στην κανονική προεπιλεγμένη μέγιστη τιμή της (250-300 mL ανά λεπτό) για να καθαριστεί ο εξατμισμένος διαλύτης από το σωλήνα (Beaty & Kerber 1997).

2. Πυρόλυση

Ο σκοπός του σταδίου πυρόλυσης (μερικές φορές αναφέρεται ως στάδιο αποτέφρωσης, απανθράκωσης ή προεπεξεργασίας) είναι η πτητική εξάτμιση ανόργανων και οργανικών υπολειμμάτων της κυψελίδας, αφήνοντας έτσι το στοιχείο της αναλυτέας ουσίας σε μια

λιγότερο «περίπλοκη» μήτρα για ανάλυση (Chen et al. 2005). Κατά τη διάρκεια αυτού του βήματος, η θερμοκρασία αυξάνεται σε τέτοιο βαθμό ώστε να εξατμιστούν τα συστατικά της μήτρας, όπως αυτά με υψηλό σημείο βρασμού και τα υλικά πυρόλυσης (λίπη και έλαια), τα οποία θα διασπώνται και θα απανθρακώνονται, χωρίς όμως να επηρεάζεται το δείγμα (Beaty & Kerber 1997). Οι θερμοκρασίες πυρόλυσης κυμαίνονται από 250-1800 °C για 20-90 sec, ανάλογα με την ανάλυση που πραγματοποιείται καθώς και το είδος της μήτρας (Beaty & Kerber 1997, Chen et al. 2005), σε αυτές τις θερμοκρασίες όλα τα οργανικά υλικά που βρίσκονται στο δείγμα μετατρέπονται σε CO₂ και H₂O, ενώ το πτητικό ανόργανο υλικό ατμοποιείται. Η εσωτερική ροή αερίου παραμένει στα 250-300 mL ανά λεπτό, για να απομακρύνει τα πτητικά υλικά της κυψελίδας (Beaty & Kerber 1997, Michael 2004). Όταν το στάδιο αυτό ολοκληρωθεί ο αναλύτης είναι σε μορφή μορίων και το υπόστρωμα με μορφή σταθερών θερμικά αλάτων (Σπανός 2018).

3. Ατομοποίηση

Ο σκοπός του σταδίου ψεκασμού είναι να μετατρέψει τα στοιχεία που βρίσκονται στην αναλυτέα ουσία σε μορφή ατομικού νέφους, επιτρέποντας έτσι τη μέτρηση της ατομικής απορρόφησης της φωτεινής ακτινοβολίας. Η θερμοκρασία σε αυτό το βήμα αυξάνεται μέχρι το σημείο όπου συμβαίνει διάσπαση πτητικών μορίων, κυμαίνεται μεταξύ 2300 και 2800 °C για περίπου 10 δευτερόλεπτα ενώ εξαρτάται από το είδος της ουσίας που μελετάται. Ακολουθώντας τις κλασικές διαδικασίες ανάλυσης, είναι συνήθως δυνατή η χρήση θερμοκρασιών που παρέχονται από τον κατασκευαστή του φούρνου γραφίτη χωρίς περαιτέρω βελτιστοποίηση. Πολύ σημαντικό είναι να αποφεύγεται η χρήση υπερβολικά υψηλής θερμοκρασίας ψεκασμού, καθώς ο χρόνος παραμονής του αναλύτη στο σωλήνα θα μειωθεί με άμεσο αποτέλεσμα την απώλεια ευαισθησίας καθώς επίσης

ενδέχεται να επηρεαστεί και η διάρκεια ζωής του σωλήνα γραφίτη. Η εσωτερική ροή αερίου κατά τη διάρκεια του ψεκασμού, είναι επιθυμητό να μειωθεί ή, κατά προτίμηση, να διακοπεί εντελώς. Αυτό αυξάνει το χρόνο παραμονής του ατομικού ατμού στον φούρνο, μεγιστοποιώντας την ευαισθησία και μειώνοντας τις διάφορες παρεμβολές. Στην αρχή αυτού του βήματος, ενεργοποιείται η λειτουργία "ανάγνωσης" του φασματομέτρου για να ξεκινήσει η μέτρηση της απορρόφησης φωτός. Σύμφωνα με την ικανότητα των ατόμων να απορροφούν ακτινοβολία, το 1% της ακτινοβολίας που τα διαπερνά, θα απορροφηθεί από ένα από αυτά ενώ χρησιμοποιώντας το σήμα που δημιουργείται από την απορρόφηση, διαπιστώνονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων (Beaty & Kerber 1997, Michael 2004).

4. Βήμα καθαρισμού και ψύξης

Μετά την ατομοποίηση, ο φούρνος γραφίτη θερμαίνεται σε ακόμη υψηλότερες θερμοκρασίες για να αφαιρεθεί κάθε υπόλειμμα δείγματος που ενδέχεται να παραμείνει στο σύστημα. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ένα στάδιο ψύξης όπου επιτρέπεται στον φούρνο γραφίτη να επανέλθει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν από την εισαγωγή του επόμενου δείγματος. Στα περισσότερα συστήματα, το τελευταίο βήμα περιλαμβάνεται αυτόματα σε κάθε κύκλο χωρίς να χρειάζεται να γίνει ξεχωριστά ο προγραμματισμός του (Beaty & Kerber 1997).

Πηγές ακτινοβολίας

A. Λυχνίες κοίλης καθόδου - Hollow cathode lamp (HCL)

Είναι κατασκευασμένες από το μέταλλο προς ανάλυση σε πολύ μεγάλη καθαρότητα (κάθοδος), το φάσμα του οποίου παράγεται μέσα σε μία κοιλότητα. Η κάθοδος αρκετές φορές ενδέχεται να είναι κατασκευασμένη από διαφορετικού είδους μέταλλα με

αποτέλεσμα να δημιουργείται μια πολυστοιχειακή λυχνία κοίλης καθόδου (HCL). Αντίστοιχα η άνοδος αποτελεί ουσιαστικά ένα ηλεκτρόδιο από βολφράμιο, νικέλιο ή ζιρκόνιο. Με την παροχή ηλεκτρικού ρεύματος μεταξύ καθόδου και ανόδου εφαρμόζεται κατάλληλη τάση που παράγει εκκένωση εξ ολοκλήρου στην κοίλη κάθοδο. Κατά την διαδρομή τους συγκρούονται και ιονίζουν τα άτομα του περιεχόμενου ευγενούς αερίου (Ar ή Ne), με το οποίο είναι γεμάτη η λυχνία, τα οποία με την σειρά τους επιταχύνονται προς την κάθοδο. Τα πλέον θετικά φορτισμένα ιόντα του (Ar^+ , Ne^+) κτυπούν το μέταλλο της κοίλης καθόδου, που είναι το ίδιο με το προς μέτρηση στοιχείο, και αποσπών άτομα από την επιφάνεια της (Σπανός 2018, Χατζηλαζάρου 2014). Πολλά από αυτά τα άτομα διεγείρονται και εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία ίδιας συχνότητας με αυτήν που απορροφούν τα άτομα που παράγονται στο φούρνο γραφίτη κατά την αντίστοιχη διέγερση των ηλεκτρονίων τους. Μια διαφανής οπή κατασκευασμένη συνήθως από χαλαζία ή γυαλί μετέρχεται ως δίοδος της παραγόμενης UV ακτινοβολίας. Με την πάροδο της χρήσης της, το σύνολο των διεγερόμενων αυτών ατόμων επικάθεται στην επιφάνεια της καθόδου, ένα όμως μέρος επικάθεται στα τοιχώματα της λυχνίας με αποτέλεσμα να μειώνεται η λειτουργικότητα της (Σπανός 2018). Αυτού του τύπου λυχνίες (HCL) είναι αρκετά οικονομικές και τίθενται σχετικά γρήγορα σε λειτουργία χρήσης, ύστερα από την αρχική τους προθέρμανση, αλλά έχουν μικρό χρόνο ζωής.

B. Λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια - Electrodeless discharge lamp (EDL)

Για στοιχεία με μεγάλη πτητικότητα (As, Se, Cd, Hg, Pb, Sb) λόγω της μεγάλης διάσπασης του μετάλλου της καθόδου μιας καθοδικής λυχνίας, συχνά χρησιμοποιούνται οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (EDL). Οι συγκεκριμένες λυχνίες προτιμώνται εξαιτίας του καθαρότερου και πιο έντονου φάσματος εκπομπής που παράγουν, ενώ εμφανίζουν δεκαπλάσιο χρόνο ζωής. Βασικό χαρακτηριστικό των EDL λυχνιών είναι ότι

δεν περιέχουν ηλεκτρόδια, αντιθέτως αποτελούνται από ένα σωλήνα πυριτίου με αδρανές αέριο (He ή Ar) σε πίεση λίγων mbar καθώς επίσης και μικρή ποσότητα μετάλλου ή αλογονίδιο του προς ανάλυση μετάλλου, κλεισμένο αεροστεγώς. Μια ειδική πηγή η οποία παράγει μικροκύματα προκαλεί την εξαέρωση και τη διέγερση των στοιχείων, τα άτομα που δημιουργούνται από την παραπάνω διεργασία επέρχονται σε φάση διέγερσης και καθώς αποδιεγείρονται εκπέμπουν χαρακτηριστική ακτινοβολία. Η παραγόμενη ακτινοβολία, παρομοίως με τις λυχνίες HCL, εξέρχεται από ένα «παράθυρο» κατασκευασμένο από χαλαζία.

Παρεμποδίσεις Λειτουργίας και εξαγωγής ορθών αποτελεσμάτων

Στην μέθοδο ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη, κατά το στάδιο της πυρόλυσης ενδέχεται να χαθούν εξαερούμενα συστατικά μέσω χημικών παρεμποδίσεων (Chemical interferences). Εμφανίζονται κατά κόρον 2 είδους αντιδράσεις, οι παράπλευρες αντιδράσεις (matrix interferences), οι οποίες προκαλούν μείωση σχηματισμού ελευθέρων ατόμων και οι παρεμποδίσεις ιονισμού, όπου η παρουσία στοιχείων που ιονίζονται εύκολα, όπως αλκάλια, μεταβάλουν τις ισορροπίες μεταξύ ουδέτερων ατόμων και ιόντων. Με αυτό το τρόπο μειώνονται οι εντάσεις απορρόφησης των ατόμων και επιπλέον δημιουργούνται φασματικές γραμμές σε άλλο μήκος κύματος (Σπανός 2018). Με στόχο τον περιορισμό αλλοιώσεων των αποτελεσμάτων από τα παραπάνω χρησιμοποιούνται χημικές ουσίες (χημικοί τροποποιητές), οι οποίες αυξάνουν την διαφορά εξαέρωσης του στοιχείου και του υποστρώματος (Matrix). Αποτέλεσμα αυτού είναι να γίνεται λιγότερο εξαερούμενη η ένωση ή περισσότερο εξαερούμενο το υπόστρωμα.

Αντίστοιχα υπάρχουν και οι φυσικές παρεμποδίσεις (Natural interferences), οι οποίες είναι αρκετά συχνές και οφείλονται στην αλλαγή των φυσικών ιδιοτήτων των σωματιδίων του διαλύματος που απορροφάται (ιξώδες, πυκνότητα, επιφανειακή τάση). Οι παράγοντες αυτοί μεταβάλλουν τα χαρακτηριστικά ροής και ατομοποίησης του δείγματος (Σπανός 2018). Αυτές οι παρεμποδίσεις περιορίζονται ικανοποιητικά παρασκευάζοντας το τυφλό και τα διαλύματα με όσο το δυνατόν παραπλήσιες και σταθερές φυσικές ιδιότητες.

Πλεονεκτήματα της τεχνικής του φούρνου γραφίτη

Τα όρια ανίχνευσης για τον φούρνο γραφίτη εμπίπτουν στην περιοχή των ng/L για τα περισσότερα χημικά στοιχεία. Το δείγμα ατομοποιείται (atomized) σε πολύ σύντομο χρονικό διάστημα, συγκεντρώνοντας μεγάλες ποσότητες διαθέσιμων ατόμων στο θερμαινόμενο γραφίτη με αποτέλεσμα την παρατηρούμενη αυξημένη ευαισθησία περίπου τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την τεχνική της φλόγας. Παρόλο που αυτή η τεχνική χρησιμοποιεί μόνο όγκους δειγμάτων μερικών μικρόλιτρων, το μικρό μέγεθος δείγματος αντισταθμίζεται από μεγάλους χρόνους παραμονής ατόμων στην ακτίνα φωτός. Η όλη διαδικασία της τεχνικής του φούρνου γραφίτη αυτοματοποιείται από τη στιγμή που θα εισαχθεί το δείγμα στην θέση υποδοχής και ξεκινήσει το πρόγραμμα. Το παραπάνω χαρακτηριστικό σε συνδυασμό με κάποιο αυτόματο δειγματολήπτη καθιστούν δυνατή την εντελώς αφύλακτη λειτουργία του εξοπλισμού (Beaty & Kerber 1997, Michael 2004).

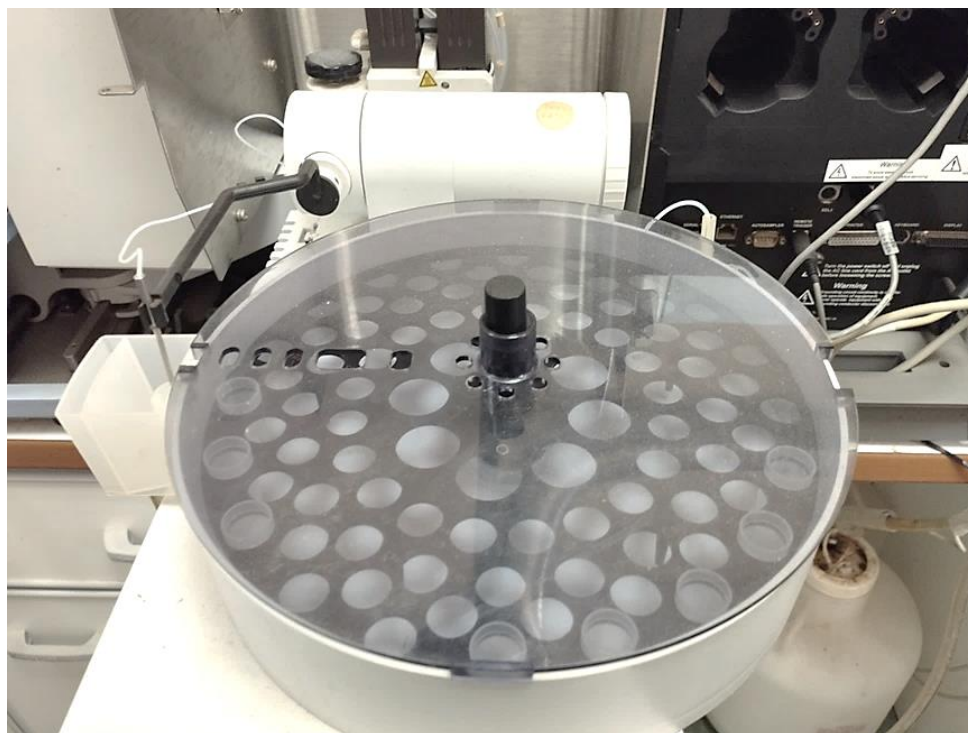
2.4.3 Ανάλυση δειγμάτων στον φούρνο γραφίτη

Στην παρούσα έρευνα ο φούρνος γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των στοιχείων στα δείγματα νερού κατά μήκος του Πηνειού ποταμού ήταν ο HGA 900

(Perkin Elmer) (Εικ. 2.9), εξοπλισμένος με αυτόματο δειγματολήπτη και τράπεζα δειγμάτων (Sampling Tray) AS900 (PerkinElmer) (Εικ. 2.10). Οι σωλήνες γραφίτη περιείχαν ενσωματωμένη βάση τοποθέτησης δείγματος (Perkin Elmer Integrated Platform HGA σωλήνες γραφίτη, B3001262). Για την παραγωγή της δέσμης ακτινοβολίας χρησιμοποιήθηκαν, για τον Χαλκό (Cu) η πολυστοιχιακή Λάμπα κοίλης καθόδου (HCL) (N3050217, Lumina™ 2 in 50mm diam. – PerkinElmer) και για τον Ψευδάργυρο (Zn), μονοστοιχειακή Λάμπα κοίλης καθόδου (HCL) (N3050191, Lumina™ 2 in 50mm diam. – PerkinElmer). Τέλος με στόχο την αποφυγή χημικών παρεμποδίσεων κατά την ανάλυση του Zn χρησιμοποιήθηκε το Νιτρικό Μαγνήσιο [Mg(NO₃)₂], ενώ για τις φυσικές παρεμποδίσεις και για τα δύο μέταλλα λάμπα δευτερίου.



Εικόνα 2.9: Φούρνος γραφίτη HGA 900 (Perkin Elmer) του εργαστηρίου Θαλάσσιας Βιολογίας, του Τμήματος Γεωπονίας, Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, στην Σχολή Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας



Εικόνα 2.10: Αυτόματος δειγματολήπτης και τράπεζα δειγμάτων (Sampling Tray) AS900 (PerkinElmer).

Πριν την εισαγωγή των δειγμάτων στην τράπεζα (sampling tray) εκτελούνταν ένας τυφλός – αυτόματος κύκλος καθώς και ένας κύκλος καθαρισμού, τόσο για τον έλεγχο της κατάστασης του γραφίτη όσο και για την ύπαρξη τυχόν επιμολύνσεων από προηγούμενες χρήσεις. Σε περίπτωση που εμφανίζονταν υψηλό σήμα το οποίο δεν διορθωνόταν με επανάληψη του κύκλου, τότε γινόταν αλλαγή του γραφίτη. Στη συνέχεια ακολουθούσε ξέπλυμα του δειγματολήπτη με νιτρικό οξύ (NO_3^- - 0,2%) για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων, αλλά και την αποφυγή επιμολύνσεων κατά τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των αναλυόμενων. Κάθε φορά πριν την πραγματοποίηση δειγμάτων γινόταν ευθυγράμμιση του αυτόματου δειγματολήπτη (Align tip). Η ευθυγράμμιση αυτή περιελάμβανε τρία στάδια και ουσιαστικά ελεγχόταν αν υπάρχει επαφή του δειγματολήπτη με τα τοιχώματα του κοίλου του γραφίτη, αν αφήνει τη σταγόνα από απόσταση, είτε πολύ κοντινή, είτε αρκετά απομακρυσμένη και αν ο δειγματολήπτης κάνει συλλογή του δείγματος με κατάλληλο τρόπο.

Το σύνολο των δειγμάτων, συμπεριλαμβανομένων των τυφλών και του πρότυπου διαλύματος [Perkin Elmer Pure (TruQ) Trace Metals I, 125 mL 5% HNO₃ (N9300211)], για την δημιουργία των καμπύλων βαθμονόμησης, πραγματοποιήθηκαν σε σειρές. Για κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 3 επαναλήψεις, ενώ για την διασφάλιση και τον έλεγχο της ποιότητας (quality assurance, quality control) των μετρήσεων και αποτελεσμάτων, στο τελικό δείγμα κάθε κύκλου μετρούταν η απορρόφηση εις διπλούν. Αν οι δύο αυτές μετρήσεις εμφάνιζαν διαφορά <10% η μέθοδος λειτούργησε σωστά.

2.5 Στατιστική Επεξεργασία Αποτελεσμάτων

Το στατιστικό πακέτο Minitab 19.2 Portable, χρησιμοποιήθηκε για την στατιστική ανάλυση των δεδομένων. Πραγματοποιήθηκαν περιγραφικά στατιστικά και η ανάλυση συσχέτισης (Coorelation Analysis) του Spearman με στόχο τον έλεγχο της συσχέτισης μεταξύ των δύο μετάλλων. Μέσω της ανάλυσης συσχέτισης ανά ζεύγη (Matched pair analysis) παρατηρήθηκαν τυχόν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των σταθμών δειγματοληψίας. Τέλος η ιεραρχική ανάλυση κλάσεων (Hierarchical Cluster Analysis - HCA), Ευκλείδειας απόστασης, χρησιμοποιήθηκε με στόχο τον διαχωρισμό των σταθμών δειγματοληψίας ως προς τις συγκεντρώσεις των αναλυθέντων μετάλλων.

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

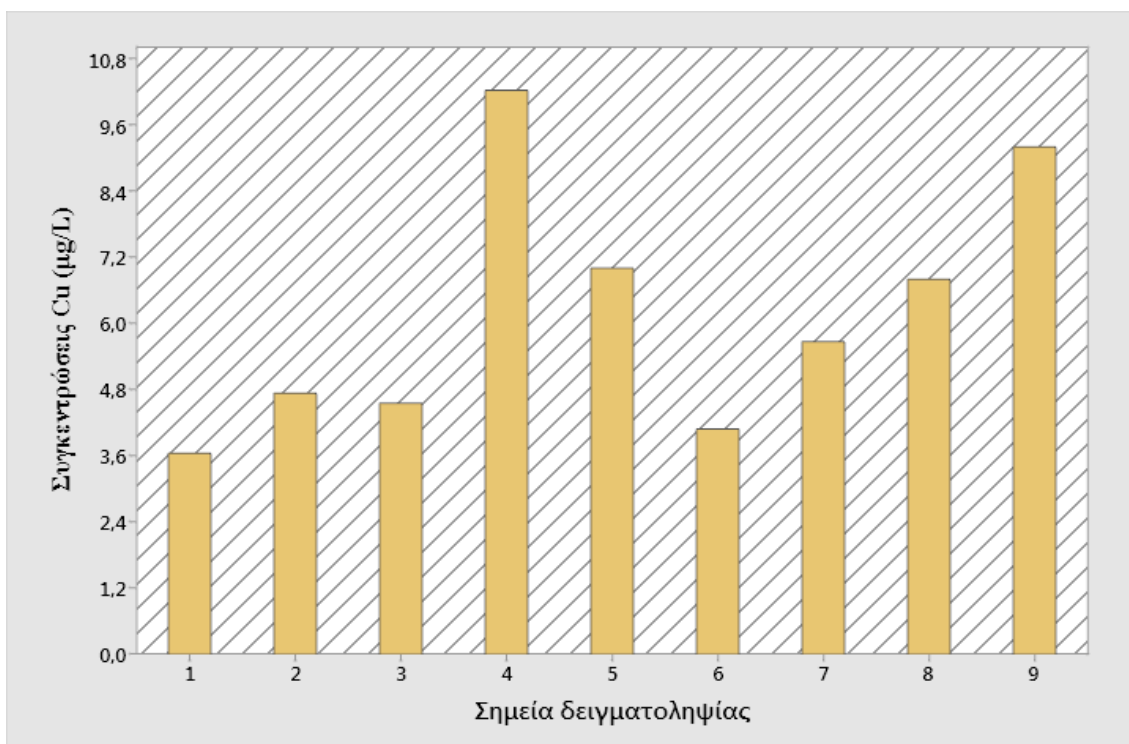
3.1 Συγκεντρώσεις δυνητικά τοξικών μετάλλων στις περιοχές δειγματοληψίας

3.1.1 Χαλκός

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η τεχνική ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη για την ανάλυση εννέα (9) δειγμάτων νερού ως προς την συγκέντρωση των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου. Στον παρακάτω πίνακα (Πίν.3.1) καταγράφονται αρχικά τα αποτελέσματα των αναλύσεων για τον χαλκό, με τις αντίστοιχες περιοχές δειγματοληψίας κατά μήκος του Πηνειού ποταμού, καθώς και η μέση τιμή με την τυπική απόκλιση, η διάμεσος, η μέγιστη και ελάχιστη συγκέντρωση όπως υπολογίστηκαν με τη χρήση περιγραφικής στατιστικής. Απόρροια του παρακάτω πίνακα είναι και το αντίστοιχο ραβδόγραμμα (Σχ. 3.1).

Πίνακας 3.7: Πίνακας συγκεντρώσεων Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$) στις περιοχές δειγματοληψία κατά μήκος του Πηνειού Ποταμού, συνδυαστικά με τις τιμές από τα περιγραφικά στατιστικά.

Σημεία δειγματοληψίας	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1. Γέφ. Καλαμπάκα	3,65
2. Γέφ. Βαλαμάνδριο	4,74
3. Γέφ. Γλίνοζ	4,56
4. Πηνειάς	10,24
5.Γυρτώνη	7,01
6.Γέφ. Αγ. Παρασκευή	4,09
7. Γέφ. Εθν. Οδού	5,68
8. Παλαιόπυργος	6,81
9. Φλοίσβος-Εκβολές	9,21
Μέση τιμή (Mean)	6,22
Διάμεσος (Median)	5,68
Τυπική Απόκλιση (St. Deviation)	2,3
Ελάχιστη τιμή	3,65
Μέγιστη τιμή	10,2



Σχήμα 3.4: Ραβδόγραμμα συγκεντρώσεων Cu (µg/L) στις περιοχές δειγματοληψίας κατά μήκος του Πηνειού ποταμού, (όπου 1. Γεφ. Καλαμπάκα, 2. Γέφ. Βαλαμάνδριο, 3. Γέφ. Γλίνος, 4. Πηνειάς, 5. Γυρτώνη, 6. Γέφ. Αγ. Παρασκευή, 7. Γέφ. Εθν. Οδού, 8. Παλαιόπυργος, 9. Φλοίσβος-Εκβολές).

Από τα περιγραφικά στατιστικά όσο και από το παραπάνω διάγραμμα προκύπτουν τα εξής :

- Η μέση τιμή (Mean) των συγκεντρώσεων του Cu \pm την τυπική απόκλιση (St. Deviation) ήταν $6,22 \pm 2,3 \mu\text{g L}^{-1}$.
- Με σειρά αυξανόμενων συγκεντρώσεων παρουσιάζονται οι περιοχές Γεφ. Καλαμπάκα ($3,65 \mu\text{g L}^{-1}$) < Γεφ. Αγία Παρασκευή ($4,09 \mu\text{g L}^{-1}$) < Γεφ. Γλίνος ($4,56 \mu\text{g L}^{-1}$) < Γεφ. Βαλαμάνδριο ($4,74 \mu\text{g L}^{-1}$) < Γεφ. Εθνικής Οδού ($5,68 \mu\text{g L}^{-1}$) < Παλαιόπυργος ($6,81 \mu\text{g L}^{-1}$) < Γυρτώνη ($7,01 \mu\text{g L}^{-1}$) < Φλοίσβος-Εκβολές ($9,21 \mu\text{g L}^{-1}$) < Πηνειάς ($10,24 \mu\text{g L}^{-1}$).
- Η μέγιστη τιμή παρατηρήθηκε στον σταθμό Πηνειά ($10,24 \mu\text{g L}^{-1}$), ενώ η ελάχιστη τιμή στη γέφυρα Καλαμπάκα ($3,65 \mu\text{g L}^{-1}$). Εξίσου υψηλές

συγκεντρώσεις εμφανίστηκαν στους σταθμούς Γυρτώνη και Φλοίσβος-Εκβολές, 7,01 και 9,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα.

Με βάση τα στατιστικά test Aderson-Darling και Kolmogorov-Smirnov, τα οποία διεξήχθησαν με στόχο τον έλεγχο κανονικότητας της κατανομής των συγκεντρώσεων του Cu ανά τις περιοχές δειγματοληψίας, παρουσιάστηκαν οι εξής τιμές: AD=0,358 και p-Value=0,367 και KS=0,184 και p-Value > 0,150 αντίστοιχα. Εφόσον και στις δύο περιπτώσεις οι τιμές του p -Value εμφανίστηκαν μεγαλύτερες του 0,05, προκύπτει ότι τα δεδομένα έχουν κανονική κατανομή.

3.1.2 Ψευδάργυρος

Στον παρακάτω πίνακα (Πίν.3.2) καταγράφονται τα αποτελέσματα από τις αναλύσεις των δειγμάτων νερού για τον Ψευδάργυρο, με τις αντίστοιχες περιοχές δειγματοληψίας κατά μήκος του Πηνειού ποταμού, η μέση τιμή με την τυπική απόκλιση, η διάμεσος καθώς και η μέγιστη και ελάχιστη συγκέντρωση. Απόρροια του παρακάτω πίνακα είναι και το αντίστοιχο ραβδόγραμμα (Σχ. 3.2).

Από τα περιγραφικά στατιστικά όσο και από το προαναφερθέν διάγραμμα προκύπτουν τα εξής :

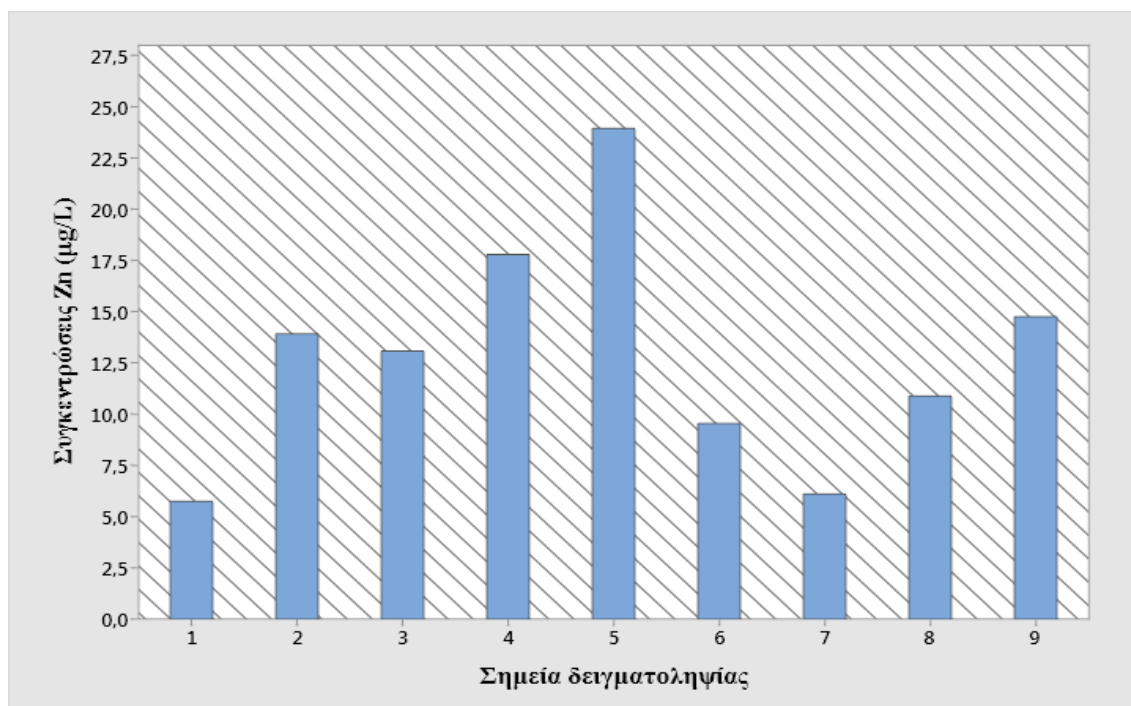
- Η μέση τιμή (Mean) των συγκεντρώσεων του Zn \pm την τυπική απόκλιση (St. Deviation) ήταν $12,9 \pm 5,74$.
- Με σειρά αυξανόμενων συγκεντρώσεων παρουσιάζονται οι περιοχές Γεφ. Καλαμπάκα ($5,76 \mu\text{g L}^{-1}$)< Γεφ. Εθνικής Οδού ($6,12 \mu\text{g L}^{-1}$)< Γεφ. Αγίας Παρασκευής ($9,56 \mu\text{g L}^{-1}$)< Παλαιόπυργος ($10,9 \mu\text{g L}^{-1}$)< Γεφ. Γλίνος ($13,1 \mu\text{g L}^{-1}$)< Γεφ. Βαλαμάνδριο ($13,93 \mu\text{g L}^{-1}$)< Φλοίσβος-Εκβολές ($14,78 \mu\text{g L}^{-1}$)< Πηνειάς ($17,81 \mu\text{g L}^{-1}$)< Γυρτώνη ($23,97 \mu\text{g L}^{-1}$).

- Η μέγιστη τιμή παρατηρήθηκε στον σταθμό Γυρτώνη ($23,97 \mu\text{g L}^{-1}$), ενώ η ελάχιστη τιμή στη γέφυρα Καλαμπάκα ($5,76 \mu\text{g L}^{-1}$). Εξίσου υψηλές συγκεντρώσεις εμφανίστηκαν στους σταθμούς Πηνειάς και Φλοίσβος-Εκβολές, $17,81$ και $14,78 \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα.

Πίνακας 3.8: Πίνακας συγκεντρώσεων Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$) στις περιοχές δειγματοληψία κατά μήκος του Πηνειού Ποταμού, συνδυαστικά με τις τιμές από τα περιγραφικά στατιστικά

Σημεία δειγματοληψίας	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1. Γέφ. Καλαμπάκα	5,76
2. Γέφ. Βαλαμάνδριο	13,93
3. Γέφ. Γλίνος	13,1
4. Πηνειάς	17,81
5. Γυρτώνη	23,97
6. Γέφ. Αγ. Παρασκευή	9,56
7. Γέφ. Εθν. Οδού	6,12
8. Παλαιόπυργος	10,9
9. Φλοίσβος-Εκβολές	14,78
Μέση τιμή (Mean)	12,9
Διάμεσος (Median)	13,1
Τυπική Απόκλιση (St. Deviation)	5,74
Ελάχιστη τιμή	5,76
Μέγιστη τιμή	24

Με βάση τα στατιστικά test Aderson-Darling και Kolmogorov-Smirnov, τα οποία διεξήχθησαν για τον έλεγχο της κανονικότητας της κατανομής των συγκεντρώσεων του Zn ανά τις περιοχές δειγματοληψίας, παρουσιάστηκαν οι εξής τιμές: AD=0,214 και p-Value=0,785 και KS=0,148 και p-Value >0,150 αντίστοιχα. Εφόσον και στις δύο περιπτώσεις οι τιμές του p-Value εμφανίστηκαν μεγαλύτερες του 0,05, προκύπτει ότι τα δεδομένα έχουν κανονική κατανομή.



Σχήμα 3.5: Ραβδόγραμμα συγκεντρώσεων Zn (µg/L) στις περιοχές δειγματοληψίας κατά μήκος του Πηνειού ποταμού (όπου 1. Γεφ. Καλαμπάκα, 2. Γέφ. Βαλαμάνδριο, 3. Γέφ. Γλίνοσ, 4. Πηνειάς, 5.Γυρτώνη, 6.Γέφ. Αγ. Παρασκευή, 7. Γέφ. Εθν. Οδού, 8. Παλαιόπυργος, 9. Φλοίσβος-Εκβολές).

3.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων και σύγκριση τιμών με τα ανώτατα επιτρεπτά όρια

Με βάση τα αποτελέσματα που περιεγράφηκαν προηγουμένως, παρατηρήθηκαν διαφορές στις συγκεντρώσεις των μετάλλων με βάση τις περιοχές δειγματοληψίας. Γενικά η διαλυτότητα των ιχνομετάλλων στα επιφανειακά ύδατα επηρεάζεται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες που επικρατούν στην εκάστοτε περιοχή, όπως το pH (Papafilipaki et al. 2008), η θερμοκρασία του νερού (Iwashita & Shimamura, 2003), η ταχύτητα ροής του ποταμού (Neal et al. 2000, Iwashita & Shimamura 2003, Olias et al. 2004) και οι συνθήκες οξειδοαναγωγής (Papafilipaki et al. 2008, Iwashita & Shimamura 2003). Κατά τους θερινούς μήνες, η θερμοκρασία του περιβάλλοντος, αντίστοιχα και των επιφανειακών υδάτων αγγίζει τις ανώτατες τιμές, συγκεκριμένα οι Sentas et al. (2018) αναφέρουν πως η μέση θερμοκρασία του νερού κυμαίνεται μεταξύ 10-15°C την συγκεκριμένη περίοδο, ενώ η ροή του ποταμού Πηνειού

μειώνεται σημαντικά. Τα παραπάνω σε συνδυασμό με την βακτηριακή δραστηριότητα (αποικοδόμηση οργανικής ύλης και αποσύνθεση νεκρών φυτοπλαγκτονικών οργανισμών) και την εξάτμιση του νερού οδηγούν στην αύξηση των συγκεντρώσεων διαφόρων ρύπων, συμπεριλαμβανομένου των δυνητικά τοξικών μετάλλων (Oliás et al. 2004, Papafilippaki et al. 2008). Οι Bellos & Sawidis (2005), παραθέτουν πως στην ευρύτερη περιοχή, οι υψηλές θερμοκρασίες και η έντονη ανάγκη για νερό την συγκεκριμένη περίοδο (άρδευση καλλιεργειών), έχουν ως αποτέλεσμα τον περιορισμό της ροής του ποτάμιου ύδατος, στη συσσώρευση οργανικής ύλης και την εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό, τα παραπάνω συνδυαστικά με την εκτεταμένη γεωργική δραστηριότητα, την ανεξέλεγκτη χρήση αγροχημικών προϊόντων καθώς και την απόθεση οικιακών λυμάτων επηρεάζεται έντονα το ισοζύγιο ρύπων στα φυσικά οικοσυστήματα.

Οι σχετικά χαμηλές τιμές των αναλυθέντων μετάλλων σε ορισμένους σταθμούς δειγματοληψίας αποδεικνύουν ότι ίσως δεν υπάρχει κάποια σημαντική πηγή ρύπανσης, ενώ οι μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων, μπορεί να οφείλονται σε ποικίλο αριθμό ρύπων, όπως τα αστικά - βιομηχανικά λύματα καθώς και από την απόπλυση περιοχών με εκτεταμένη γεωργική δραστηριότητα. Οι Fytianos et al. (2002) πραγματοποίησαν μελέτη για την αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών (pH, BOD, σκληρότητα κ.α.) καθώς και των συγκεντρώσεων διαφόρων διαλυμένων μετάλλων, συμπεριλαμβανομένου του χαλκού, κατά μήκος του Πηνειού ποταμού. Οι περιοχές δειγματοληψίας των παραπάνω δεν διέφεραν σημαντικά από αυτές της παρούσας έρευνας. Η μέση τιμή για τον διαλυμένο χαλκό άγγιζε τα $6,05 \mu\text{g L}^{-1}$, συγκρίνοντας αυτή την τιμή με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης (μέση τιμή συγκέντρωσης χαλκού $6,22 \mu\text{g L}^{-1}$), διακρίνεται μια αμελητέα διαφορά μεταξύ τους. Πιθανή εξήγηση του παραπάνω γεγονότος, ότι οι πηγές

ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή δεν έχουν μεταβληθεί ανά τα χρόνια, διατηρώντας τις συγκεντρώσεις των ρύπων σε σταθερές τιμές.

Αναλυτικότερα, στη Γέφυρα Καλαμπάκα εμφανίζεται η χαμηλότερη συγκέντρωση και για τα δύο μέταλλα (Cu 3,65 $\mu\text{g L}^{-1}$, Zn 5,76 $\mu\text{g L}^{-1}$), το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί λόγω του ότι η περιοχή αποτελεί τις πηγές του Πηνειού ποταμού και δεν φαίνεται να επηρεάζεται από άλλου είδους παράγοντες όπως ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η συγκεκριμένη περιοχή δέχεται τα νερά του ρέματος Μαλακασιώτικο και του Ιώνος Ποταμού, ενώ επίσης λειτουργούν ορισμένες βιομηχανικές μονάδες, καθώς και χώροι ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων (X.A.Δ.A) (Y.ΠΕ.ΚΑ 2017). Αντίθετα οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων και για τα δύο μέταλλα εμφανίστηκαν στις περιοχές Πηνειάς (Cu 10,24 $\mu\text{g L}^{-1}$, Zn 17,81 $\mu\text{g L}^{-1}$) και Γυρτώνη (Cu 7,01 $\mu\text{g L}^{-1}$, Zn 23,97 $\mu\text{g L}^{-1}$). Στους συγκεκριμένους σταθμούς βρίσκεται πλήθος εκμεταλλεύσεων όπως βιομηχανικές μονάδες, χώροι ανεξέλεγκτης διάθεσης απορριμμάτων (X.A.Δ.A), χώροι υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (X.Y.T.A), λατομεία, μεγάλος αριθμός κτηνοτροφικών μονάδων, εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων (E.E.Λ), καθώς και η βιομηχανική περιοχή της Λάρισας που εγκαθίσταται στην περιοχή της Γυρτώνης (Y.ΠΕ.ΚΑ 2017). Όλες οι παραπάνω συνδυαστικά με την εκτεταμένη γεωργική παραγωγή της ευρύτερης περιοχής (χρήση μεγάλων ποσοτήτων λιπασμάτων), πιθανώς συμβάλλουν στην παρατήρηση μέγιστων συγκεντρώσεων για τον Cu στον Πηνειά και αντίστοιχα στη μέγιστη τιμή για τον Zn στην Γυρτώνη. Οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου στους διάφορους σταθμούς δειγματοληψίας, δύνανται να οφείλονται στην παρουσία αχρησιμοποίητων υπολειμμάτων θειικού ψευδαργύρου (Zinc Sulphate) από λιπάσματα (Wu et al., 2008).

Οι Ελληνικοί ποταμοί τείνουν να έχουν φυσικά υψηλές ροές ιζημάτων, λόγω των σημαντικών εποχιακών κλιματικών διακυμάνσεων, των εύκολα διαβρώσιμων πετρωμάτων και της αραιής βλάστησης. Οι ροές ιζημάτων έχουν αυξηθεί περαιτέρω εξαιτίας της μαζικής αποψίλωσης δασών, από τις πυρκαγιές, τους βοσκοτόπους και άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες όπως η εξόρυξη (Skoulikidis 2016). Τα διαλυμένα μέταλλα προσροφώνται σημαντικά από τα αιωρούμενα σωματίδια των ποτάμιων υδάτων (Salim & Cooksey 1979, Saeedi et al. 2004). Η ύπαρξη αυξημένου σωματιδιακού φορτίου σε δείγματα νερού συνδυάζεται συνήθως με μειωμένες συγκεντρώσεις διαλυμένων μετάλλων (Dassenakis et al. 1997, Lussier et al. 1999). Οι Lazogiannis et al. (2004), πραγματοποιούσαν αναλύσεις για την ροή και για τα επίπεδα αιωρούμενων στερεών σωματιδίων για κάθε μήνα από τον Οκτώβριο του 2012 μέχρι το Σεπτέμβριο 2013, στις περιοχές Αγία Παρασκευή και Παλαιόπυργος, πλησίον των εκβολών του ποταμού Πηνειού. Στην περιοχή της Αγίας Παρασκευής κατά τον μήνα Ιούλιο η ροή του νερού εμφανίστηκε μειωμένη ($2,7 \text{ m}^3/\text{s}$) ενώ η ποσότητα των αιωρούμενων σωματιδίων άγγιξε την τιμή των $3,5 \text{ mg L}^{-1}$, αντίστοιχα στην περιοχή του Παλαιόπυργου όπου η ροή του ποταμού ήταν σημαντικά μεγαλύτερη ($11 \text{ m}^3/\text{s}$) τα αιωρούμενα σωματίδια εμφάνιζαν χαμηλότερες τιμές ($2,2 \text{ mg L}^{-1}$). Με βάση τα παραπάνω, αν θεωρηθεί ότι η ροή του Πηνειού δεν έχει μεταβληθεί σημαντικά κατά την πάροδο των χρόνων, είναι δυνατό να εξηγηθούν και τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων. Συγκεκριμένα για το σταθμό δειγματοληψίας Αγία Παρασκευή και ο Cu και ο Zn ανέδειξαν χαμηλές συγκεντρώσεις ($4,09$ και $9,56 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα) εν συγκρίσει με τον σταθμό δειγματοληψίας στην περιοχή του Παλαιόπυργου που ήταν υψηλότερες ($6,81$ και $10,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα).

Στα δείγματα από τον σταθμό δειγματοληψίας Φλοίσβος-Εκβολές παρατηρήθηκαν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις και για τα δύο μέταλλα (Cu 9,21 $\mu\text{g L}^{-1}$ και Zn 14,78 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα). Το γεγονός αυτό ενδέχεται να εξηγείται από την πιθανή θαλάσσια ρύπανση στον συγκεκριμένο σταθμό καθώς και από περιβαλλοντικούς παράγοντες όπως η απόσταση από την αστική περιοχή (Περιοχές Κουλούρα, Νέα Μεσάγκαλα κ.α.). Αξίζει να σημειωθεί ότι η δελταϊκή πεδιάδα του Πηνειού είναι από τις πιο σημαντικές, παραγωγικά, γεωργικές εκτάσεις της ευρύτερης περιοχής και ότι πολλοί παραθεριστικοί οικισμοί και μικρά ξενοδοχεία βρίσκονται χτισμένα κατά μήκος του παραλιακού μετώπου του δέλτα ([Lazogiannis et al. 2014](#)).

Σύμφωνα με τους [Karamanis et al. \(2008\)](#) και [Τεού \(2014\)](#) οι οποίοι μελέτησαν τα νερά του Πηνειού Ποταμού με βάση τις συγκεντρώσεις των μετάλλων, ανέδειξαν μέσες ετήσιες τιμές τον χαλκό (3,4 και 0,66 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα) και για τον ψευδάργυρο (16,1 και 12,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα). Τα παραπάνω αποτελέσματα διαφέρουν σε σχέση με τις αναλύσεις της παρούσας μελέτης (6,22 και 12,88 $\mu\text{g L}^{-1}$), αυτό μπορεί να οφείλεται σε εποχική διακύμανση των συγκεντρώσεων των ρύπων εξαιτίας των καιρικών συνθηκών (βροχοπτώσεις, χιονοπτώσεις κ.α.), μιας και η περίοδος δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε κατά τον μήνα Ιούλιο. Είναι γνωστό ότι τα ποτάμια συστήματα υπόκεινται στην διεργασία του αυτοκαθαρισμού, την ικανότητα δηλαδή του ποταμού να αφομοιώνει τα απόβλητα και να ανακτά την ποιότητα του ([Αντωνόπουλος 2010](#)), ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια του χειμώνα και της άνοιξης, περιόδους δηλαδή που συναντώνται οι υψηλότεροι ρυθμοί ροής των παραποτάμων και μεγαλύτερη παροχή νερού. Με βάση την συγκεκριμένη διαδικασία συνήθως προκαλείται μια διαδοχική αραίωση των ρύπων κατά τη κίνηση του ποταμού προς τα κατάντη. Πράγματι τα δεδομένα μας ανέδειξαν μία αρχικά χαμηλή συγκέντρωση μετάλλων στις ανάντη

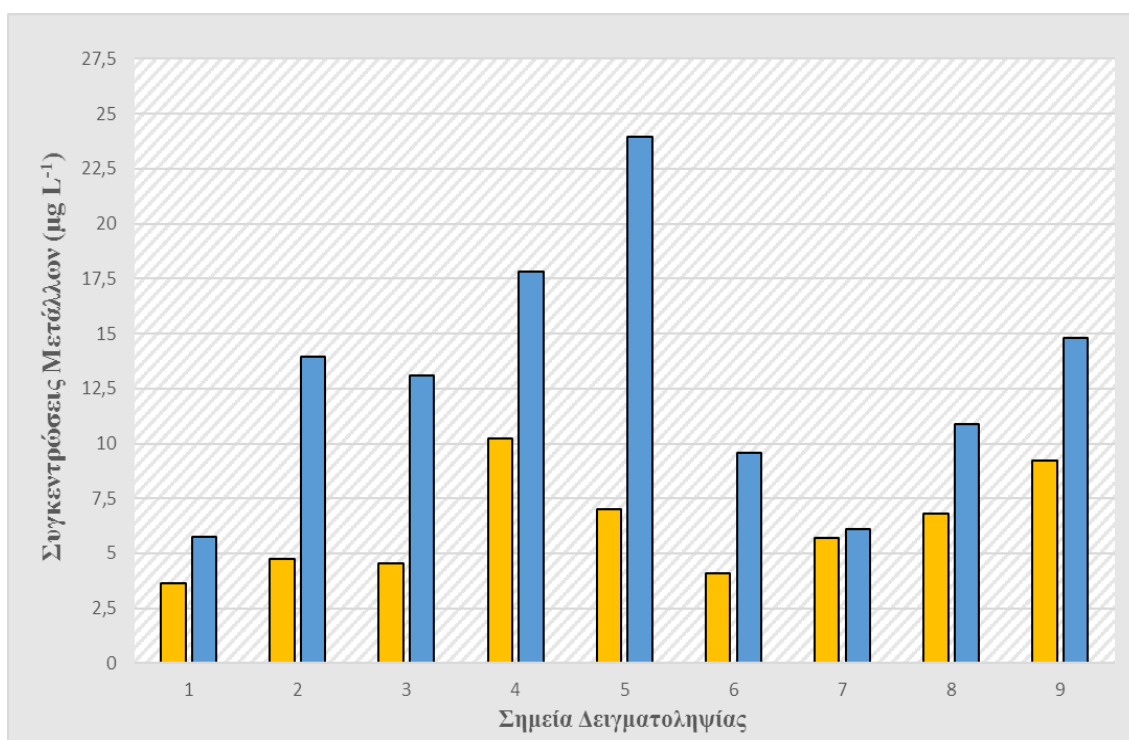
περιοχές του Πηνειού (Γεφ. Καλαμπάκα, Γεφ. Βαλαμάνδριο, Γεφ. Γλίνος), μία μέγιστη συγκέντρωση περίπου στο μέσο ρου του ποταμού (Πηνειάς, Γυρτώνη) και αμέσως μετά σημαντική μείωση των τιμών (Γέφ. Αγ. Παρασκευή, Γέφ. Εθν. Οδού, Παλαιόπυργος).

Με σκοπό τον έλεγχο της κατάστασης των υδάτων στους σταθμούς δειγματοληψίας καθ' όλο το μήκος του ποταμού, εν συγκρίσει με τα ανώτατα θεσπισμένα όρια αυτών για το πόσιμο νερό, δημιουργήθηκε ο παρακάτω πίνακας (Πίν 3.3) και το αντίστοιχο συγκεντρωτικό ραβδόγραμμα (Σχ. 3.3). Στον πίνακα (Πίν. 3.3) παρατίθενται οι συγκεντρώσεις του Χαλκού και Ψευδαργύρου με τις περιοχές δειγματοληψίας καθώς και τα ανώτατα επιτρεπτά όρια για το πόσιμο νερό από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO 2011) και την Οδηγία 2020/2184 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου.

Πίνακας 9.3: Συνοπτικός πίνακας συγκεντρώσεων Χαλκού – Ψευδαργύρου ($\mu\text{g/L}$) ανά τις περιοχές δειγματοληψίας του Πηνειού ποταμού, με τα ανώτατα θεσπισμένα όρια για το πόσιμο νερό από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO 2011) και την Οδηγία 2020/2184 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου.

Σημεία δειγματοληψίας	Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)
1. Γέφ. Καλαμπάκα	3.65	5.76
2. Γέφ. Βαλαμάνδριο	4.74	13.93
3. Γέφ. Γλίνος	4.56	13.10
4. Πηνειάς	10.24	17.81
5. Γυρτώνη	7.01	23.97
6. Γέφ. Αγ. Παρασκευή	4.09	9.56
7. Γέφ. Εθν. Οδού	5.68	6.12
8. Παλαιόπυργος	6.81	10.9
9. Φλοίσβος-Εκβολές	9.21	14.78
	Ανώτατα επιτρεπτά όρια	
WHO (2011)	2000	3000
Οδηγία 2020/2184/EK	2000	-

Σε κανέναν από τους σταθμούς δειγματοληψίας οι τιμές των συγκεντρώσεων δεν παρατηρήθηκε να ξεπερνά τα θεσπισμένα όρια που παραθέτουν ο Παγκόσμιος οργανισμός υγείας (WHO) και η Οδηγία 2020/2184/EK για τα πόσιμα νερά. Συγκεκριμένα για τον Cu η ανώτατη τιμή ανέρχεται στα 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ και στις δύο περιπτώσεις, ενώ στην παρούσα έρευνα η μέγιστη τιμή που καταγράφηκε ήταν 10,24 $\mu\text{g L}^{-1}$ στον σταθμό Πηνειά. Αντίστοιχα για τον Ψευδάργυρο, δεν έχει προταθεί κάποια συγκεκριμένη κατευθυντήρια τιμή με πρότυπο την υγεία των καταναλωτών. Γενικά, είναι γνωστό ότι προσδίδει μία ανεπιθύμητη στυπτική γεύση στο νερό σε συγκεντρώσεις περίπου 4 mg L^{-1} (4000 $\mu\text{g L}^{-1}$) όταν βρίσκεται στη μορφή του θεικού ψευδαργύρου (ZnSO_4). Επιπλέον, τιμές από 3-5 mg L^{-1} προκαλούν μία ιριδίζουσα εμφάνιση στο νερό και λιπαρότητα κατά τον βρασμό, επομένως θεμιτό είναι η τιμή να μην ξεπερνάει τα 3 mg L^{-1} (3000 $\mu\text{g L}^{-1}$) (WHO 2011).



Σχήμα 3.6: Συγκεντρωτικό ραβδόγραμμα των συγκεντρώσεων Χαλκού (Κίτρινο χρώμα) - Ψευδαργύρου (Μπλε χρώμα) ($\mu\text{g/L}$) ανά τις περιοχές δειγματοληψίας κατά μήκος του Πηνειού ποταμού (όπου 1. Γεφ. Καλαμπάκα, 2. Γεφ. Βαλαμάνδριο, 3. Γεφ. Γλίνος, 4. Πηνειάς, 5. Γυρτώνη, 6. Γεφ. Αγ. Παρασκευή, 7. Γεφ. Εθν. Οδού, 8. Παλαιόπυργος, 9. Φλοίσβος-Εκβολές).

Η μέγιστη τιμή των μετρήσεων για τον Zn στην παρούσα έρευνα εμφανίστηκε στο σταθμό Γυρτώνη ($23,97 \mu\text{g L}^{-1}$) η οποία υστερούσε κατά πολύ συγκριτικά με το ανώτατο επιτρεπτό όριο. Τέλος, η Οδηγία 2020/2184/EK δεν θέτει παραμετρικές τιμές για τις συγκεντρώσεις του Ψευδαργύρου.

Ο Skoulikidis (2016) με στόχο την μελέτη της ποιότητας των υδάτων διαφόρων Ελληνικών Ποταμών, τους χώρισε σε τρεις ζώνες, με τη λεκάνη απορροής του Πηνειού ποταμού να προσαρτάται στην δεύτερη ζώνη. Ανάλογα με την γεωλογία και γεωμορφολογία της κάθε περιοχής, τα ύδατα των ποταμών εμφανίζουν διαφορετικά επίπεδα ολικής σκληρότητας νερού, συγκεκριμένα η δεύτερη ζώνη χαρακτηρίζεται από μείγμα ανθρακικών και πυριτικών πετρωμάτων, κυρίως μαγματικής προέλευσης, ενώ εμφανίζει μέσες τιμές σκληρότητας $>200 \mu\text{g L}^{-1}$. Το παραπάνω γεγονός συμφωνεί με παρόμοιες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην λεκάνη απορροής του Πηνειού (Fytianos 2002, Bellos & Sawidis 2005).

Πίνακας 3.10: Πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος με στόχο την αξιολόγηση της οικολογικής κατάστασης των επιφανειακών υδατικών σωμάτων (ΦΕΚ. 1909/2010).

Στοιχείο	Μέση Ετήσια Συγκέντρωση ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Ολική Σκληρότητα Υδάτων ($\text{CaCO}_3 \text{ mg L}^{-1}$)
Cu	3	<40
	6	40-50
	9	50-100
	17	100-200
	26	>200
Zn	8	<50
	50	50-100
	75	100-200
	125	>200

Σε συμμόρφωση με τις απαιτήσεις της Οδηγίας Πλαισίου για τα ύδατα, της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η Ελλάδα έχει αναπτύξει κατάλληλα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (Environmental Quality Standards - EQS) για ειδικούς ρύπους, τα οποία

εφαρμόζονται με στόχο την αξιολόγηση της Οικολογικής Κατάστασης των επιφανειακών υδάτων (ΦΕΚ, 1909/2010), συμπεριλαμβανομένων των μετάλλων Cu και Zn (Πίν. 3.4). Με βάση τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για τις συγκεντρώσεις των προαναφερθέντων μετάλλων μπορεί να παρατηρηθεί πως δεν ξεπερνούσαν τις μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις με βάση την ολική σκληρότητα των υδάτων του Πηνειού ($>200 \mu\text{g L}^{-1}$).

3.3 Συσχέτιση μεταξύ μετάλλων και ανάλυση συσχέτισης ανά ζεύγη

Για να παρατηρηθούν οι σχέσεις μεταξύ των στοιχείων που μελετήθηκαν, διεξήχθη ανάλυση συσχέτισης του Spearman, η οποία αποδεικνύει την πιθανή σχέση μεταξύ των αναλυθέντων μετάλλων, και ενδέχεται να καθορίσει τις πηγές και την μετακίνηση των βαρέων μετάλλων (Yi et al. 2012). Όταν ο συντελεστής συσχέτισης (correlation coefficient) βρίσκεται πιο κοντά στο 1 παρουσιάζει μια τέλεια γραμμική σχέση μεταξύ των δύο παραμέτρων, αντίθετα εάν η συσχέτιση μεταξύ των στοιχείων είναι χαμηλή, εμφανίζει ότι μάλλον οι συγκεντρώσεις τους οφείλονται σε πολύπλοκους παράγοντες (Kükrer et al. 2014). Από το test συσχέτισης του Spearman για την σύγκριση του μέσου όρου των στοιχείων Χαλκού και Ψευδαργύρου, προκύπτει τιμή $R=0,767$ και $p\text{-Value}=0,016$. Επομένως, η τιμή του συντελεστή συσχέτισης R (correlation coefficient) παρουσιάστηκε μεγαλύτερη από 0.5 αποδεικνύοντας μια ισχυρή θετική σχέση μεταξύ των μετάλλων.

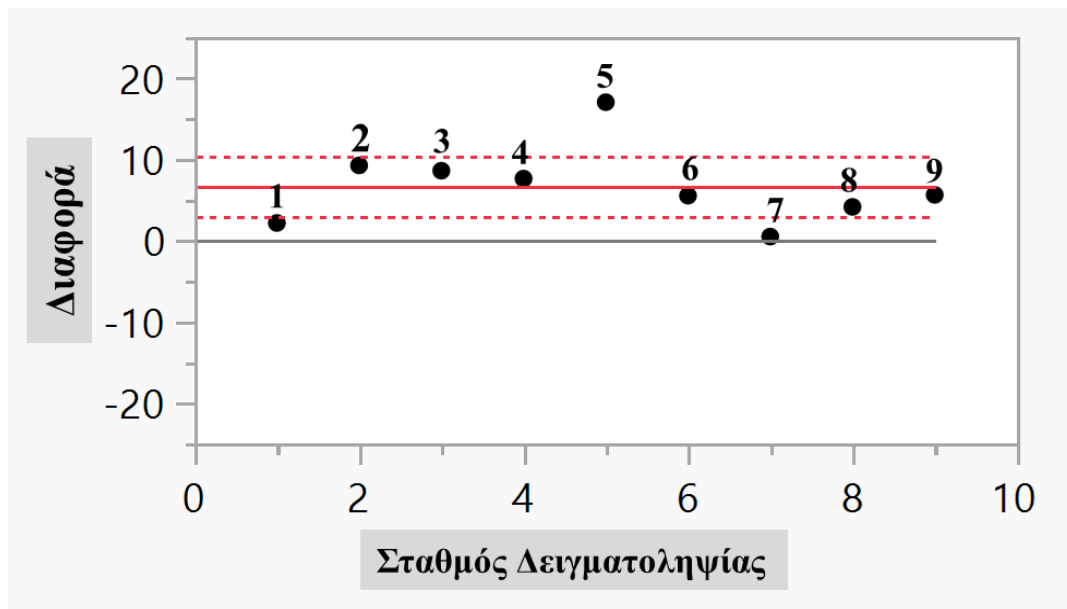
Τα αποτελέσματα της ανάλυσης συσχέτισης ανά ζεύγη (Matched pair analysis) εμφανίζονται στον πίνακα (Πίν. 3.4). Συγκεκριμένα, η μέση διαφορά των δύο στοιχείων είναι $6,66 (\mu\text{g L}^{-1})$, δηλαδή η μέση τιμή της συγκέντρωσης του Ψευδαργύρου ($12,88 \mu\text{g L}^{-1}$) από τις περιοχές δειγματοληψίας ήταν κατά $6,66 (\mu\text{g L}^{-1})$ μεγαλύτερη από την αντίστοιχη συγκέντρωση του Χαλκού ($6,22 \mu\text{g L}^{-1}$). Αντίστοιχα η μικρή τιμή του p-Value

($\text{Prob} > |t|=0,0032$), δείχνει ότι η διαφορά αυτή είναι στατιστικά σημαντική και δεν μπορεί να οφείλεται σε δειγματοληπτικά ή αναλυτικά σφάλματα.

Πίνακας 3.11: Πίνακας αποτελεσμάτων από Matched pair analysis

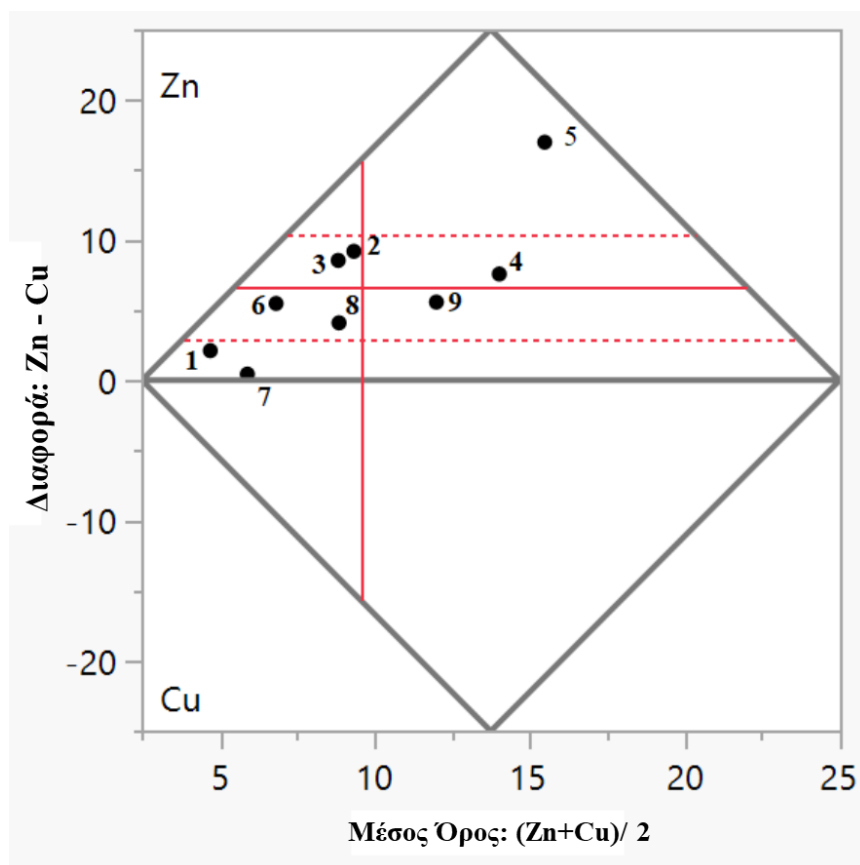
Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	12,8811	t-Ratio	4,149
Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	6,22111	DF	8
Μέση Διαφορά (Mean Difference)	6,66	Prob > t	0,0032*
Τυπικό Σφάλμα (Std Error)	1,60491	Prob > t	0,0016*
Upper 95%	10,3609	Prob < t	0,9984
Lower 95%	2,95907		
Αριθμός Δειγμάτων	9		
Συσχέτιση (Correlation)	0,56925		

Το διάγραμμα διαφοράς (Σχ. 3.4) παρουσιάζει τις διαφορές του μέσου όρου των συγκεντρώσεων των προς ανάλυση μετάλλων (χαλκός, ψευδάργυρος), σύμφωνα με τους σταθμούς δειγματοληψίας. Η μέση διαφορά αναγράφεται με την οριζόντια κόκκινη γραμμή και το διάστημα εμπιστοσύνης (95%), καθορίζεται από τις διακεκομμένες γραμμές.



Σχήμα 3.4: Διάγραμμα διαφοράς Zn-Cu εν συγκρίσει με τους σταθμούς δειγματοληψίας, όπως προέκυψε από την ανάλυση συσχέτισης ανά ζεύγη.

Παρατηρείται, ότι τρία σημεία βρίσκονται εκτός των ορίων του διαστήματος εμπιστοσύνης. Συγκεκριμένα τα σημεία 1 και 7 (Γεφ. Καλαμπάκα, Γεφ. Εθνικής Οδού αντίστοιχα) βρίσκονται κοντά στο μηδέν και εκτός του κατώτατου διαστήματος εμπιστοσύνης (Lower 95%), εξαιτίας του γεγονότος ότι τα στοιχεία έχουν τις μικρότερες συγκεντρώσεις ($Zn1-Cu1=2,11$ και $Zn7-Cu7=0,44$ αντίστοιχα). Αντίστοιχα το σημείο 5 (Πηνειάς) εμφανίζεται πάνω από το ανώτερο όριο διαστήματος εμπιστοσύνης (Upper 95%), λόγω του ότι η διαφορά των συγκεντρώσεων των μετάλλων εμφανίζει την μεγαλύτερη τιμή ($Zn5-Cu5=16,96$). Οι τρεις σταθμοί που αναφέρθηκαν προηγουμένως εμφανίζουν στατιστικά σημαντική διαφορά σε σχέση με τους υπόλοιπους έξι σταθμούς δειγματοληψίας, οι οποίοι βρίσκονται εντός του διαστήματος εμπιστοσύνης.



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα διαφοράς Zn-Cu εν συγκρίσει με τον Μέσο όρο των στοιχείων Zn-Cu, αναγράφονται επίσης οι σταθμοί δειγματοληψίας 1. Γεφ. Καλαμπάκα, 2. Γεφ. Βαλαμάνδριο, 3. Γεφ. Γλίνο, 4. Πηνειάς, 5. Γυρτώνη, 6. Γεφ. Αγ. Παρασκευή, 7. Γεφ. Εθν. Οδού, 8. Παλαιόπυργος, 9. Φλοίσβος-Εκβολές

Παρόμοια αποτελέσματα αναγράφονται και στο παραπάνω διάγραμμα (Σχ. 3.5), το οποίο συγκρίνει την διαφορά του Ψευδαργύρου με τον Χαλκό σε κάθε σταθμό δειγματοληψίας σε σχέση με την μέση διαφορά τους.

3.4 Ιεραρχική Ανάλυση Κλάσεων

Μια άλλη σημαντική παράμετρος που χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση της ρύπανσης των νερών από βαρέα μέταλλα και συγκεκριμένα για τον χαλκό και ψευδάργυρο, ήταν η ιεραρχική ανάλυση κλάσεων (Hierarchical Cluster Analysis - HCA), Ευκλείδειας απόστασης. Η μέθοδος αυτή πραγματοποιήθηκε για να διαπιστωθεί η ομοιότητα ή ομοιογένεια των δειγμάτων νερού από τα διάφορα σημεία δειγματοληψίας κατά μήκος του Πηνειού ποταμού. Τα αποτελέσματα της ανάλυσης κλάσεων παρέχονται μέσω του διαγράμματος σχηματισμού (constellation plot) του Σχήματος 3.6. Αυτή η γραφική παράσταση κατανέμει τους σταθμούς ως τελικά σημεία (points) και κάθε σύμπλεγμα ενώνεται ως ένα νέο σημείο, με τις γραμμές που σχεδιάζονται να αντιπροσωπεύουν την ομοιότητα τους. Οι μακρύτερες γραμμές αντιπροσωπεύουν μεγαλύτερη απόσταση μεταξύ των κλάσεων.

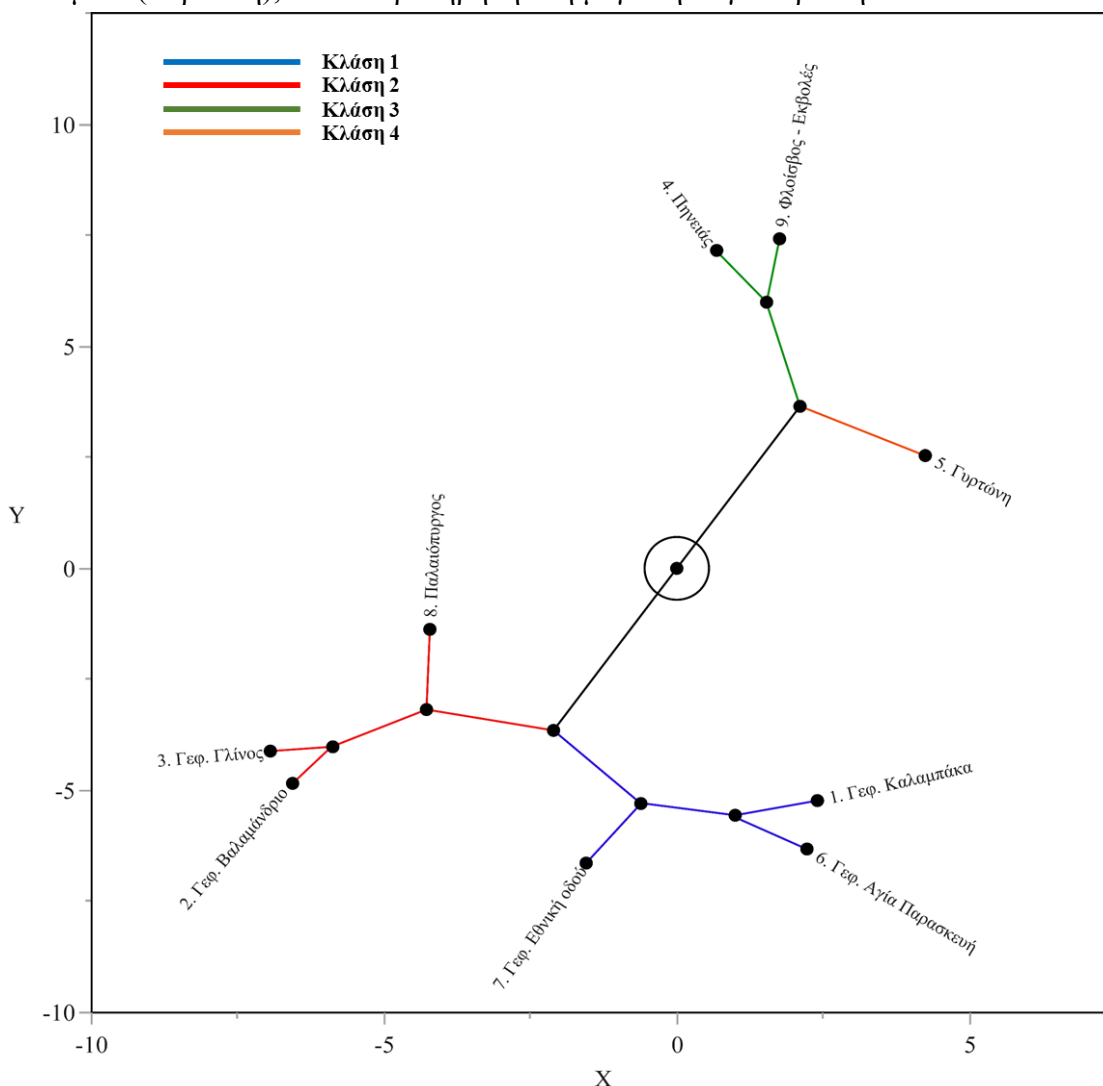
Το δένδrogramma που παρουσιάζεται στο σχήμα (Σχ. 3.7) εμφανίζει τη διάκριση τεσσάρων στατιστικά σημαντικών κλάσεων για τους σταθμούς δειγματοληψίας, ενώ ο διαχωρισμός αυτός μάλλον οφείλεται σε παρόμοιες πηγές ρύπανσης που προσδίδουν τις συγκεκριμένες συγκεντρώσεις.

–Κλάση 1, η οποία στο Σχήμα 3.7 έχει μπλε χρωματισμό, αποτελούνταν από τους σταθμούς 1, 6 και 7 (Γέφ. Καλαμπάκα, Γέφ. Αγ. Παρασκευή και Γέφ. Εθν. Οδού αντίστοιχα), στους οποίους εμφανίζονται οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις και για τα δύο μέταλλα.

–Κλάση 2, η οποία στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζεται με κόκκινο χρώμα, περιλάμβανε τους σταθμούς. 2, 3, και 8 (Γέφ. Βαλαμάνδριο, Γέφ. Γλίνοσ, Παλαιόπυργος αντίστοιχα), στους οποίους εμφανίζονται οι μέσες συγκεντρώσεις και για τα δύο μέταλλα.

–Κλάση 3, συσχετίζει τους σταθμούς 4 και 9 (Πηνειάς και Φλοίσβος-Εκβολές αντίστοιχα), και εμφανίζεται με πράσινο χρωματισμό (Σχ. 3.7), ενώ παρατηρούνται αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις.

–Κλάση 4, σκιαγραφείται με πορτοκαλί χρωματισμό (Σχ. 3.7), ενώ αποτελούνταν από τον σταθμό 5 (Γυρτώνη), όπου παρατηρήθηκε η μέγιστη συγκέντρωση.

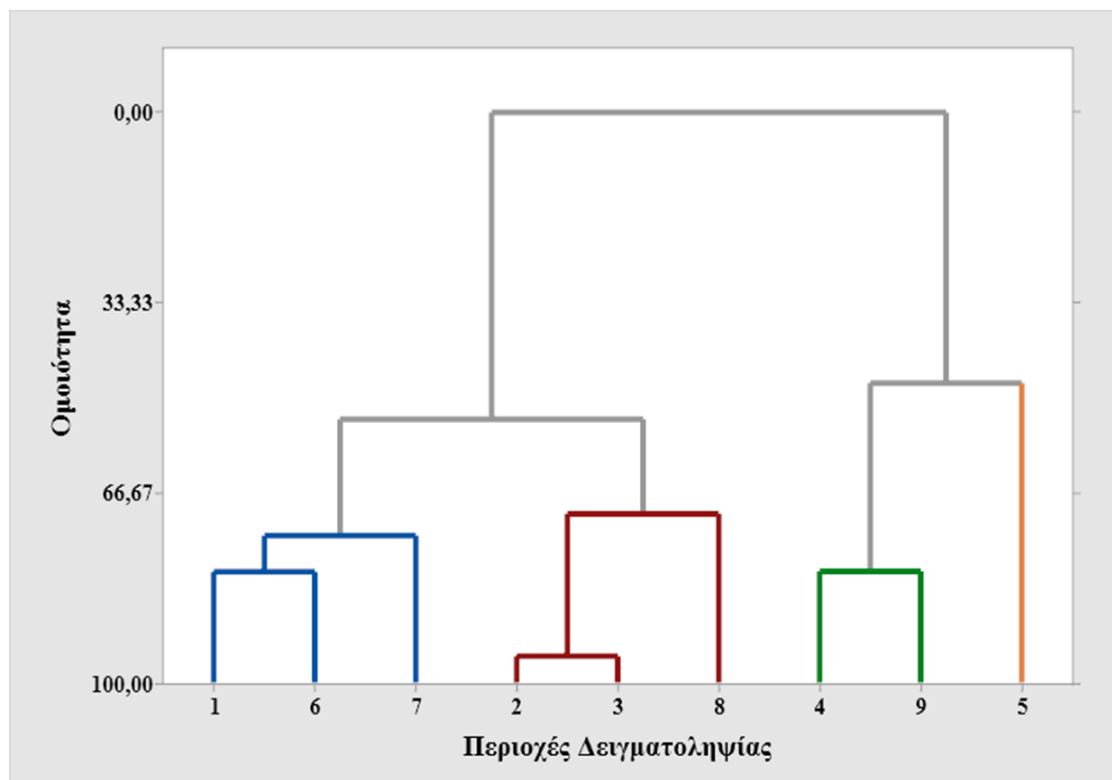


Σχήμα 3.6: Διάγραμμα σχηματισμού, σταθμών δειγματοληψίας όπου οι γραμμές δείχνουν την απόσταση μεταξύ των κλάσεων. Με διαφορετικά χρώματα φαίνονται οι διαφορετικές κλάσεις

Η ποιότητα των υδάτων του ποταμού μπορεί να ποικίλλει ανάλογα με τη γεωμορφολογία, τη βλάστηση και τις δραστηριότητες στη λεκάνη απορροής, καθώς και ανάλογα με τη θέση του σταθμού δειγματοληψίας, είτε ανάντη των ορεινών περιοχών είτε στα κατόντη του ποταμού (Fytianos et al. 2002). Εκτός από τις βιομηχανίες και τις υπόλοιπες ανθρωπογενείς δραστηριότητες που επηρεάζουν το ποσοστό των ρύπων στα εσωτερικά ύδατα, ένας βασικός παράγοντας που καθορίζει τις συγκεντρώσεις των μετάλλων και άλλων χημικών στοιχείων αποτελούν οι γεωλογικοί σχηματισμοί. Τα διάφορα εδάφη χαρακτηρίζονται συνήθως από υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων οι οποίες οφείλονται κατά κύριο λόγο στη διάβρωση των φυσικά εμπλουτισμένων πετρωμάτων και κοιτασμάτων (Skordas & Kelepertsis 2005). Οι Ollás et al. (2004) αναφέρουν πως η ορυκτολογική σύνθεση των θειούχων κοιτασμάτων κυριαρχείται από σιδηροπυρίτη (FeS_2), σε μικρότερες ποσότητες σφαλερίτη (ZnS), γαληνίτη (PbS), χαλκοπυρίτη (CuFeS_2), αρσενοπυρίτη (FeAsS) και άλλων σουλφιδίων που περιέχουν συμπληρωματικές ποσότητες Cd, Sn, Ag, Au, Co, Ni, κ.λπ. Σε γενικές γραμμές τα σουλφίδια είναι σταθερά και πολύ αδιάλυτα στις αναγωγικές συνθήκες, καθώς παραμένουν θαμμένα στο υπέδαφος και μόνο πολύ μικρά τμήματα αυτών έρχονται σε επαφή με την επιφάνεια. Η οξείδωση του θείου λαμβάνει χώρα όταν τα ορυκτά εκτίθενται σε ατμοσφαιρικές συνθήκες οι οποίες τα οξειδώνουν, παράγοντας θειικά άλατα και απελευθερώνοντας Fe και άλλα δεσμευμένα μέταλλα. Συγκεκριμένα ο χαλκός βρίσκεται στα μαγματικά πετρώματα με συγκεντρώσεις $97,4 \text{ mg kg}^{-1}$, στους ψαμμίτες με $15,4 \text{ mg kg}^{-1}$, στις αργίλους με $44,7 \text{ mg kg}^{-1}$, στα ανθρακικά πετρώματα με $4,5 \text{ mg kg}^{-1}$ και στους εβαπορίτες με $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Στα μαγματικά πετρώματα ο Zn βρίσκεται σε συγκεντρώσεις 80 mg kg^{-1} στους ψαμμίτες με $16,3 \text{ mg kg}^{-1}$, στους αργίλους με 130 mg kg^{-1} και στα

ανθρακικά πετρώματα με $15,6 \text{ mg kg}^{-1}$ ενώ η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στα φυσικά εδάφη κυμαίνεται από $1\text{-}300 \text{ mg kg}^{-1}$.

Το δένδρογραμμα διαχωρισμού κλάσεων, σχηματιζόμενο από την Ιεραρχική Ανάλυση Κλάσεων (Hierarchical Cluster Analysis - HCA), μπορεί να εξηγηθεί περαιτέρω με βάση τους γεωμορφολογικούς σχηματισμούς των περιοχών δειγματοληψίας. Συγκεκριμένα στην πρώτη κλάση, όπου εμπεριέχονται οι σταθμοί 1, 6 και 7 (Γέφ. Καλαμπάκα, Γέφ. Αγ. Παρασκευή και Γέφ. Εθν. Οδού αντίστοιχα), εμφανίζονται όμοιοι γεωλογικοί σχηματισμοί, όπως αλλουβιανές αποθέσεις, μολασικοί σχηματισμοί, φλύσχης, κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι και μάρμαρα. Στην δεύτερη κλάση, όπου βρίσκονται οι σταθμοί 2, 3 και 8 (Γέφ. Βαλαμάνδριο, Γέφ. Γλίνος, Παλαιόπυργος αντίστοιχα), διακρίνονται αλλουβιανές και σύγχρονες αποθέσεις. Επίσης στην τρίτη κλάση περιέχονται οι σταθμοί 4 και 9 (Πηνειάς και Φλοίσβος-Εκβολές αντίστοιχα), στους οποίους παρατηρούνται αλλουβιανές αποθέσεις, προσχωσιγενής πεδιάδες, κρυσταλλικοί ασβεστόλιθοι και μάρμαρα. Τέλος, στην κλάση τέσσερα, περιλαμβάνεται μόνο ο σταθμός 5 (Πηνειάς) και περιέχει κροκαλοπαγή πετρώματα, ψαμμίτες, άργιλους, μαργώδεις ασβεστόλιθους (Migiros et al. 2011).



Σχήμα 3.7: Δενδρόγραμμα διαχωρισμού κλάσεων, σχηματιζόμενο από την Ιεραρχική Ανάλυση Κλάσεων. Με σειρά τους διάφορους χρωματισμούς αναγράφονται οι διαφορετικές κλάσεις και ο βαθμός ομοιότητας μεταξύ αυτών. Η αρίθμηση του χ άξονα περιγράφει τις περιοχές δειγματοληψίας συγκεκριμένα, όπου 1. Γεφ. Καλαμπάκα, 2. Γέφ. Βαλαμάνδριο, 3. Γέφ. Γλίνος, 4. Πηνείας, 5. Γυρτώνη, 6. Γέφ. Αγ. Παρασκευή, 7. Γέφ. Εθν. Οδού, 8. Παλαιόπυργος, 9. Φλοίσβος-Εκβολές.

3.5 Σύγκριση τιμών Πηνείου ποταμού με Εγχώρια και Παγκόσμια ποτάμια

Σε αυτό το σημείο πραγματοποιήθηκε σύγκριση της μέσης τιμής του χαλκού και του ψευδαργύρου από τα δείγματα τα οποία συλλέχθηκαν κατά μήκος του ποταμού Πηνείου, με παρόμοιες έρευνες από την Παγκόσμια και την Ελληνική βιβλιογραφία. Απαραίτητη προϋπόθεση για την σύγκριση ήταν όλες οι βιβλιογραφικές πηγές να υπόκεινται στις ίδιες διαδικασίες και συνθήκες (χρήση φούρνου γραφίτη για την ατομική απορρόφηση, περίοδος δειγματοληψίας κατά τους θερινούς μήνες και τυχόν μετατροπή στις ίδιες μονάδες μέτρησης $\mu\text{g L}^{-1}$).

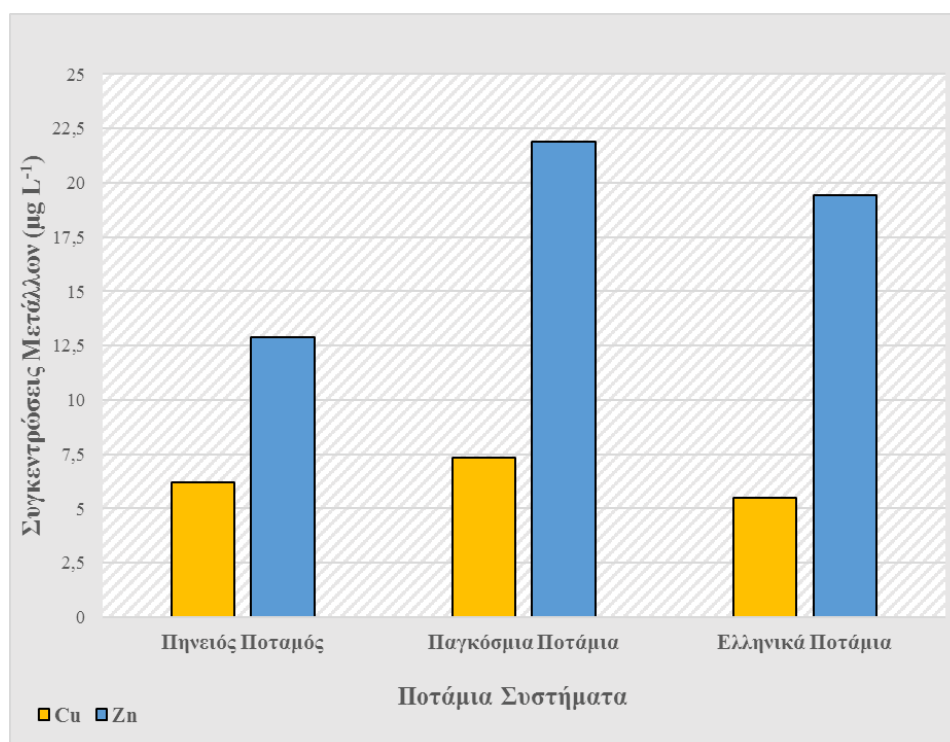
Στον παρακάτω πίνακα (Πιν. 3.5), αναγράφονται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του χαλκού και του ψευδαργύρου σε συνδυασμό με το όνομα του

ποταμού και την χώρα εδραίωσης του. Στο ραβδόγραμμα (Σχ. 3.8), παρατηρούνται διαδοχικά οι μέσες τιμές για τις συγκεντρώσεις των μετάλλων, με βάση τον πίνακα (Πιν. 3.5) στον Πηνειό ποταμό (παρούσα μελέτη), σε Παγκόσμια καθώς και Ελληνικά ποτάμια.

Πίνακας 3.12: Πίνακας καταγραφής μέσης συγκέντρωσης Χαλκού και Ψευδαργύρου ($\mu\text{g L}^{-1}$) συνδυαστικά με το όνομα του ποταμού από την Παγκόσμια και την Ελληνική βιβλιογραφία.

Ποταμός	Mean-Cu ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Mean-Zn ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Βιβλιογραφικές Αναφορές
Ποταμός Nakunvarda-Rakiraki , Φίτζι	22,4	46,1	Kumar et al. 2021
Ποταμός Δούναβης , Ευρώπη	2,6	11,35	Simionov et al. 2021
Ποταμός Σάβος , Βαλκάνια	1,74	2,37	Vidmar et al. 2016
Ποταμός Brahmani , Ινδία	1,94	15,9	Reza & Singh (2010)
Ποταμός Songhua, Κίνα	4,27	64,25	Li et al. 2020
Ποταμός Fenghe, Κίνα	2,07	12,13	Luo et al. 2021
Ποταμός Akcaay, Τουρκία	1,129	1,289	Leventeli & Yalcin 2021
Ποταμός Αλιάκμονας, Ελλάδα	3,4	16,1	Karamanis et al. 2008
Ποταμός Καλαμάς, Ελλάδα	3,7	12	Karamanis et al. 2008
Ποταμός Λούρος, Ελλάδα	2,3	4,7	Karamanis et al. 2008
Ποταμός Αωός, Ελλάδα	2,1	14,3	Karamanis et al. 2008
Ποταμός Κερίτης, Ελλάδα	6,62	39	Papafilipaki et al. 2011
Ποταμός Νέστος, Ελλάδα	15,3	41,93	Boskidis et al. 2011
Ποταμός Ευρώτας, Ελλάδα	5	8	Milačič et al. 2019
Ποταμός Πηνειός, Ελλάδα	6,22	12,9	Παρούσα Μελέτη

Γενικά, οι τιμές για τον Πηνειό ποταμό, εμφανίζονται σχετικά χαμηλότερες από τις άλλες δύο ομάδες ποταμών. Συγκεκριμένα, η μέση τιμή του χαλκού στον Πηνειό ποταμό ανέρχεται στο $6,22 \mu\text{g L}^{-1}$, είναι μεγαλύτερη από την μέση τιμή των Ελληνικών ποταμών ($5,48 \mu\text{g L}^{-1}$) ενώ είναι σχεδόν κατά μία μονάδα μικρότερη από την μέση τιμή των Παγκόσμιων ποταμών ($7,34 \mu\text{g L}^{-1}$). Αντίστοιχα, όσον αφορά την μέση τιμή των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου, στον Πηνειό ποταμό η τιμή είναι εμφανώς μικρότερη ($12,9 \mu\text{g L}^{-1}$) και από τα Ελληνικά και από τα Παγκόσμια ποτάμια ($19,43 \mu\text{g L}^{-1}$ και $21,7 \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα).



Σχήμα 3.8: Ραβδόγραμμα μέσων συγκεντρώσεων Χαλκού και Ψευδαργύρου ($\mu\text{g L}^{-1}$) στον Πηνειό (παρούσα μελέτη), σε Παγκόσμια ποτάμια και σε Ελληνικά ποτάμια.

Ενδεικτικά για ορισμένα από τα Παγκόσμια ποτάμια που αναγράφονται στον παραπάνω πίνακα (Πίν. 3.5), λαμβάνουμε τα εξής αποτελέσματα για το καθένα ξεχωριστά. Οι [Simionov et al. \(2021\)](#) κατέδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις των τοξικών μετάλλων από τον κάτω ρου του Δούναβη έως τον Εύξεινο Πόντο μειώνονται σημαντικά.

Τα αποτελέσματα που αναφέρονται σε αυτή τη μελέτη υποστηρίζουν την ιδέα ότι η ευρωπαϊκή βαριά βιομηχανία δεν συμβάλει στην ρύπανση των χερσαίων υδατικών οικοσυστημάτων, από βαρέα μέταλλα. Η περιοχή του Ευξείνου Πόντου η οποία δέχεται νερό και ιζήματα από τον ποταμό Δούναβη εμφάνισε τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις, γεγονός που υποδηλώνει ότι το σύστημα του Δέλτα του Δούναβη διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο φιλτράρισμα των πιθανών ρύπων. Συγκεκριμένα οι τιμές του Χαλκού και του Ψευδαργύρου στην πόλη Γκαλάτσι ήταν οι μέγιστες (6,7 και 57 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα), ενώ στο Δέλτα του ποταμού οι τιμές μειώθηκαν σημαντικά (1,4 και 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα).

Από δείγματα νερού που συλλέχθηκαν σε δειγματοληψίες κατά μήκος του ποταμού Brahmani, στην Ινδία, παρατηρήθηκαν τα εξής. Οι χαμηλές τιμές του Cu δείχνουν ότι δεν υπήρχε σημαντική πηγή ρύπανσης σε ορισμένες περιοχές. Αντίθετα οι υψηλές συγκεντρώσεις μπορούν να αποδοθούν σε οικιακά λύματα και απορροές από εκτεταμένες καλλιεργούμενες περιοχές. Οι σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου σε ορισμένους από τους σταθμούς δειγματοληψίας ήταν 80,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ και 75,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ κατά τη θερινή και χειμερινή περίοδο, αντίστοιχα, οι οποίες αποδίδονται στην παρουσία λιπασμάτων. Κάποια δείγματα νερού εμφάνισαν ελαφρώς αυξημένη συγκέντρωση στο μέσο ρου του ποταμού κατά τη θερινή περίοδο, γεγονός που οφείλεται στον αυξημένο αριθμό ορυχείων και συναφών βιομηχανιών. (Reza & Singh 2010).

Οι Li et al. (2020), από αναλύσεις που διεξήγαγαν στον ποταμό Songhua της Κίνας, παρατήρησαν συγκεντρώσεις διαφόρων μετάλλων συμπεριλαμβανομένων του χαλκού (4,27 $\mu\text{g L}^{-1}$) και του ψευδαργύρου (64,25 $\mu\text{g L}^{-1}$). Επισημάνθηκε πως οι βιομηχανικές εκπομπές είναι η κύρια αιτία εμπλουτισμού του ποταμού με βαρέα μέταλλα, ενώ δευτερεύον παράγοντας φαίνεται να είναι γεωργικές δραστηριότητες.

Επίσης ο ποταμός Fenghe στην Κίνα είχε εύρος συγκεντρώσεων για τον Zn μεταξύ 7,34 και 19,86 $\mu\text{g L}^{-1}$. Ο Ψευδάργυρος μπορεί να αποτελεί θρεπτικό στοιχείο σε χαμηλές συγκεντρώσεις (ιχνοστοιχείο), αλλά η υπέρβαση του ορίου μπορεί να προκαλέσει τοξικότητα στους υδρόβιους οργανισμούς. Είναι ενδιαφέρον ότι η υψηλότερη τιμή Zn παρατηρήθηκε στο σημείο δειγματοληψίας Yurufeng, η οποία θα μπορούσε να αποδοθεί στην απόρριψη λυμάτων από εργοστάσιο ηλεκτρονικών ειδών, καθώς επίσης και λόγω της συσσωρευτικής επίδρασης των οικιακών λυμάτων, της βιομηχανίας, των εξορύξεων, της αστικής κυκλοφορίας και των ρύπων στις κατάντη περιοχές του ποταμού (Pingping et al. 2021).

Αντίστοιχα για τα εγχώρια ποτάμια που παρατηρούνται στον Πίνακα 3.5 τα αποτελέσματα και οι πιθανές πηγές ρύπανσης δεν διέφεραν σημαντικά. Οι Karamanis et al. (2008) πραγματοποίησαν δειγματοληψίες υδάτων, σε ποτάμια της Ηπείρου, της Μακεδονίας και της Θεσσαλίας, με σκοπό την αξιολόγηση της ποιότητας αυτών ως προς τις συγκεντρώσεις ορισμένων δυνητικά τοξικών μετάλλων. Συγκεκριμένα για τον ποταμό Αλιάκμονα, οι μέγιστες τιμές παρατηρήθηκαν κατά τη θερινή περίοδο για τα μέταλλα Cu, Zn (3,4 και 16,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα) στην περιοχή της Αλεξάνδρειας. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται στη χαμηλή ροή του ποταμού (χαμηλή εισροή γλυκού νερού, ξηρασία από άρδευση, εκτροπή για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, εξάτμιση κ.λπ.) κατά τη διάρκεια αυτών των μηνών. Η υπόθεση αυτή επιβεβαιωνόταν περαιτέρω με την παρατήρηση ότι οι συγκεντρώσεις μετάλλων συσχετίστηκαν σημαντικά με τη θερμοκρασία του νερού η οποία βρίσκονταν στο μέγιστο. Στη συνέχεια όσον αφορά τον ποταμό Λούρο, με βάση την σύγκριση των αποτελεσμάτων της προαναφερθείσας μελέτης με αυτά παλαιότερων δειγματοληψιών, παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση διαλυμένων μετάλλων Cu και Zn (2,32 και 4,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα) έχει αυξηθεί περαιτέρω

λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων στην περιοχή. Ένα ακόμα ποτάμι που μελετήθηκε στην συγκεκριμένη έρευνα είναι ο Αωός, στον οποίο, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ περιοχής δειγματοληψίας και εποχής. Επιπλέον εμφανίστηκε θετική συσχέτιση μεταξύ των μετάλλων χαλκού και ψευδαργύρου ($2,1$ και $14,3 \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα) και είναι πιθανό οι συγκεντρώσεις αυτές να αντιπροσωπεύουν διεργασίες αποσάθρωσης από τα διάφορα πετρώματα της οροσειράς της Πίνδου και την εισροή του ποταμού Βοϊδομάτη Τέλος για τον ποταμό Καλαμά παρατηρήθηκε εξίσου σημαντική εποχική διακύμανση για τα προαναφερθέντα μέταλλα ($3,7 \mu\text{g L}^{-1}$ για τον Cu και $12 \mu\text{g L}^{-1}$ για τον Zn αντίστοιχα).

Για τον ποταμό Κερίτη, έναν από τους σημαντικότερους ποταμούς των Χανίων, διερευνήθηκε η εποχιακή διακύμανση των Cu, Zn, Cd, Pb και Cr. Σημαντικές διακυμάνσεις βρέθηκαν μεταξύ θερμής και υγρής περιόδου για τα μέταλλα που μελετήθηκαν, αυτό μπορεί να σχετίζεται με τις διακυμάνσεις του pH του νερού, της ροής του ποταμού, της θερμοκρασίας του νερού και των οξειδοαναγωγικών συνθηκών. Επιπλέον η αγωγιμότητα του νερού δεν έχει καμία συσχέτιση με τις εποχιακές διακυμάνσεις των διαλυμένων μετάλλων (Papafilipaki et al. 2008). Οι μέσες τιμές της συγκεκριμένης μελέτης ήταν για τον Cu $6,62 \mu\text{g L}^{-1}$ και για τον Zn $39 \mu\text{g L}^{-1}$.

Οι Boskidis et al. 2011, μελέτησαν τον ποταμό Νέστο, και με βάση τις αναλύσεις των συγκεντρώσεων των διαλυμένων βαρέων μετάλλων αποκαλύπτουν ότι οι μέσες συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες από τα μέγιστα επιτρεπτά όρια για το πόσιμο νερό. Ωστόσο, υπήρχαν περιστασιακά συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν πάνω από τα πρότυπα των υδάτων, υποδεικνύοντας πιθανή ρύπανση από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η σύγκριση με τα ποιοτικά δεδομένα του ποταμού Νέστου από την προηγούμενη δεκαετία

ανέδειξε ότι η ποιότητα των υδάτων του ποταμού δεν έχει μεταβληθεί σημαντικά, καθώς οι συγκεντρώσεις όλων των ρύπων βρέθηκαν σε συγκρίσιμα επίπεδα.

Στα περισσότερα από τα ποτάμια που αναλύθηκαν προηγουμένως, παρατηρήθηκε πως υπήρξε μία διαβάθμιση μεταξύ ανθρωπογενών επιδράσεων, που προκαλούσαν ρύπανση με δυνητικά τοξικά μέταλλα, όπως απόρριψη αστικών λυμάτων, βιομηχανικών αποβλήτων και γεωργικών απορροών στον ποταμό, ανεξέλεγκτη διάθεση αστικών απορριμμάτων, υπερβολική χρήση των υδάτινων πόρων και ανεξέλεγκτη χρήση φυτοφαρμάκων. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι εμφανιζόμενες τιμές αποτελούσαν απόρροια γεωλογικών διεργασιών. Επιπλέον σημαντική ομοιότητα και στα εγχώρια και στα Παγκόσμια ποτάμια σε συνδυασμό και με τις τιμές της παρούσας μελέτης, ήταν μία αρχικά μειωμένη συγκέντρωση στις πηγές - άνω ρους των ποταμών, μία σημαντική αύξηση των τιμών κατά τον μέσο ρου και τέλος μία σταδιακή μείωση των τιμών η οποία διακόπτεται λίγο πριν τις εκβολές.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα μελέτη χρησιμοποιεί μια ποικιλία μεθόδων για να αναλύσει και να συζητήσει την κατάσταση ρύπανσης, τα χαρακτηριστικά κατανομής και τις πηγές βαρέων μετάλλων στα υδάτινα σώματα της λεκάνης απορροής του ποταμού Πηνειού. Ταυτόχρονα, η πρόληψη των κινδύνων ρύπανσης από βαρέα μέταλλα στη λεκάνη απορροής εξακολουθεί να απαιτεί πιο εμπειριστατωμένη έρευνα και συζήτηση. Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την αξιολόγηση των δεδομένων μετά την ανάλυση των δειγμάτων επιφανειακών υδάτων του Πηνειού ποταμού είναι τα εξής:

- Με σειρά αυξανόμενων συγκεντρώσεων για τον χαλκό, παρουσιάζονται οι τιμές $3,65 \mu\text{g L}^{-1} < 4,09 \mu\text{g L}^{-1} < 4,56 \mu\text{g L}^{-1} < 4,74 \mu\text{g L}^{-1} < 5,68 \mu\text{g L}^{-1} < 6,81 \mu\text{g L}^{-1} < 7,01 \mu\text{g L}^{-1} < 9,21 \mu\text{g L}^{-1} < 10,24 \mu\text{g L}^{-1}$ για τις αντίστοιχες περιοχές, Γεφ. Καλαμπάκα, Γεφ. Αγία Παρασκευή, Γεφ. Γλίνος, Γεφ. Βαλαμάνδριο, Γεφ. Εθνικής Οδού, Παλαιόπυργος, Γυρτώνη, Φλοίσβος-Εκβολές και Πηνειάς.
- Με σειρά αυξανόμενων συγκεντρώσεων για τον ψευδάργυρο, παρουσιάζονται οι τιμές $5,76 \mu\text{g L}^{-1} < 6,12 \mu\text{g L}^{-1} < 9,56 \mu\text{g L}^{-1} < 10,9 \mu\text{g L}^{-1} < 13,1 \mu\text{g L}^{-1} < 13,93 \mu\text{g L}^{-1} < 14,78 \mu\text{g L}^{-1} < 17,81 \mu\text{g L}^{-1} < 23,97 \mu\text{g L}^{-1}$ για τις αντίστοιχες περιοχές, Γεφ. Καλαμπάκα, Γεφ. Εθνικής Οδού, Γεφ. Αγίας Παρασκευής, Παλαιόπυργος, Γεφ. Γλίνος, Γεφ. Βαλαμάνδριο, Φλοίσβος-Εκβολές, Πηνειάς και Γυρτώνη.
- Οι σχετικά χαμηλές τιμές των αναλυθέντων μετάλλων σε ορισμένους σταθμούς δειγματοληψίας αποδεικνύουν ότι ίσως δεν υπάρχει κάποια σημαντική πηγή ρύπανσης, ενώ οι μέγιστες τιμές των συγκεντρώσεων, μπορεί να καθορίζονται από διάφορους παράγοντες, όπως τα αστικά - βιομηχανικά λύματα, από την απόπλυση περιοχών με εκτεταμένη γεωργική δραστηριότητα και τέλος από την γεωμορφολογία της περιοχής.

- Άλλη πιθανή αιτία μπορεί να είναι η αυξημένη περιεκτικότητα των επιφανειακών υδάτων σε αιωρούμενα στερεά σωματίδια, μιας και τα διαλυμένα μέταλλα προσροφώνται σημαντικά από τα αιωρούμενα σωματίδια των ποτάμιων υδάτων.
- Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων για τα αναλυθέντα μέταλλα δεν υπέρβαιναν τα θεσπισμένα όρια από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας και από την Οδηγία 2020/2184/EK.
- Με βάση την ανάλυση της συσχέτισης αποδείχθηκε μία θετική σχέση μεταξύ των δύο μετάλλων.
- Τα αποτελέσματα της ανάλυσης συσχέτισης ανά ζεύγη, εμφάνισαν στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των σταθμών δειγματοληψίας, συγκεκριμένα, ο σταθμός Πηνειάς, ήταν αυτός που είχε την μεγαλύτερη διαφορά Ψευδαργύρου-Χαλκού.
- Το δενδρόγραμμα εμφανίζει τη διάκριση τεσσάρων στατιστικά σημαντικών κλάσεων για τους σταθμούς δειγματοληψίας. Αναλυτικότερα, η κλάση 1 περιλάμβανε τους σταθμούς, Γέφ. Καλαμπάκα, Γέφ. Αγ. Παρασκευή και Γέφ. Εθν. Οδού, με τις πιο χαμηλές συγκεντρώσεις και για τα δύο μέταλλα. Η κλάση 2 που περιείχε τις περιοχές Γέφ. Βαλαμάνδριο, Γέφ. Γλίνος και Παλαιόπυργος, ενώ εμφάνιζε μέσες συγκεντρώσεις. Η κλάση 3 με τους σταθμούς Πηνειάς και Φλοίσβος-Εκβολές, με αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις. Τέλος η κλάση 4 με τον σταθμό Γυρτώνη, όπου παρατηρήθηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις. Ο παραπάνω διαχωρισμός ενδέχεται να οφείλεται στην γεωμορφολογία της κάθε περιοχής.
- Οι τιμές για τον Πηνειό ποταμό, εμφανίζονται σχετικά χαμηλότερες από τις άλλες δύο ομάδες ποταμών (Παγκόσμια και Ελληνικά). Συγκεκριμένα, η μέση

τιμή του χαλκού στον Πηνειό ποταμό ανέρχεται στο $6,22 \mu\text{g L}^{-1}$, είναι μεγαλύτερη από την μέση τιμή των Ελληνικών ποταμιών ($5,48 \mu\text{g L}^{-1}$) ενώ είναι σχεδόν κατά μία μονάδα μικρότερη από την μέση τιμή των Παγκόσμιων ποταμών ($7,34 \mu\text{g L}^{-1}$). Αντίστοιχα, όσον αφορά την μέση τιμή των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου, στον Πηνειό ποταμό η τιμή είναι εμφανώς μικρότερη ($12,9 \mu\text{g L}^{-1}$) και από τα Ελληνικά και από τα Παγκόσμια ποτάμια ($19,43 \mu\text{g L}^{-1}$ και $21,7 \mu\text{g L}^{-1}$ αντίστοιχα).

Το νερό του ποταμού είναι ένας ελλιπής δείκτης παρακολούθησης των τάσεων συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων, λόγω του ότι προσδίδει μία στιγμιαία εικόνα της κατάστασης του περιβάλλοντος κάθε περιοχής (Savidis et al., 1991). Προτιμότερο είναι η εκτίμηση της ρύπανσης των υδάτων να πραγματοποιείται συνδυαστικά με την μέτρηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων, τόσο στα ιζήματα, όσο και σε υδρόβιους ζωικούς και φυτικούς οργανισμούς (Μπέλλος 2004).

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΕΣ

5.1 Ξενόγλωσση

Admiraal W. & Zanten B. (1988). Impact of biological activity on detritus transported in the lower river Rhine: an exercise in ecosystem analysis. *Freshwater Biology*, 20(2), 215–225. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2427.1988.tb00445.x>

Admiraal W., Jacobs D. M. L. H. A., Breugem P. & de Ruyter van Steveninck E. D. (1992). Effects of phytoplankton on the elemental composition (C, N, P) of suspended particulate material in the lower river Rhine. *Sediment/Water Interactions*, 75, 479–489. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2783-7_41

Ahmed Q., Mohammad Ali Q. & Bat L. (2017). Assessment of heavy metals concentration in holothurians, sediments and water samples from coastal areas of Pakistan (Northern Arabian Sea). *Journal of Coastal Life Medicine*, 5(5), 191–201. <https://doi.org/10.12980/jclm.5.2017j7-56>

Ahmed Q., Poot-Salazar A., Mohammad Ali Q. & Bat, L. (2018). Seasonal Variation in the Length-Weight Relationships and Condition Factor of Four Commercially Important Sea Cucumbers Species from Karachi Coast- Northern Arabian Sea. *Natural and Engineering Sciences*, 3(3), 265–281. <https://doi.org/10.28978/nesciences.468667>

Alexander DE. (1999). Bioaccumulation, bioconcentration, biomagnification. *Environmental Geology*. Dordrecht: Springer Netherlands;. pp. 43–4.

Ali H. & Khan E. (2018a). Bioaccumulation of non-essential hazardous heavy metals and metalloids in freshwater fish. Risk to human health. *Environmental Chemistry Letters*, 16(3), 903–917. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0734-7>

Ali H. & Khan E. (2018b). What are heavy metals? Long-standing controversy over the scientific use of the term “heavy metals” – proposal of a comprehensive definition. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 100(1), 6–19.

<https://doi.org/10.1080/02772248.2017.1413652>

Allen H. E., Fu G., & Deng B. (1993). Analysis of acid-volatile sulfide (AVS) and simultaneously extracted metals (SEM) for the estimation of potential toxicity in aquatic sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12(8), 1441–1453.

<https://doi.org/10.1002/etc.5620120812>

Argyrazi A., Kelepertzis E., Botsou F., Paraskevopoulou V., Katsikis I. & Trigoni M. (2018). Environmental availability of trace elements (Pb, Cd, Zn, Cu) in soil from urban, suburban, rural and mining areas of Attica, Hellas. *Journal of Geochemical Exploration*, 187, 201–213. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.004>

Aydın M., Tunca E. & Alver Şahin Ü. (2017). Effects of anthropological factors on the metal accumulation profiles of sea cucumbers in near industrial and residential coastlines of İzmir, Turkey. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 97(4), 368–382. <https://doi.org/10.1080/03067319.2017.1315112>

Barron M.G. (2002) Bioaccumulation and Bioconcentration in Aquatic Organisms. In: Hoffman D.J., Rattner B.A., Allen Burton Jr G. (eds.) *Handbook of Ecotoxicology*, ISBN 9780429137464, pp 881, 885, 898

Basaran A. K., Aksu M. & Egemen O. (2009). Impacts of the fish farms on the water column nutrient concentrations and accumulation of heavy metals in the sediments in the eastern Aegean Sea (Turkey). *Environmental Monitoring and Assessment*, 162(1-4), 439–451. <https://doi.org/10.1007/s10661-009-0808-x>

Bat L. & Özkan E. Y. (2019). Heavy Metal Levels in Sediment of the Turkish Black Sea Coast. *Oceanography and Coastal Informatics*, 86–107.

<https://doi.org/10.4018/978-1-5225-7308-1.ch004>

Baumgartner D. J. (1996). “Chapter 13, Surface Water Pollution” In: Pepper L. Ian, Gerba P. Charles, Brysseau L. Mark (eds). “Pollution science”, Academic Press, ISBN 0-12-550660-0, pp 189, 192-193.

Bellos D. & Sawidis T. (2005). Chemical pollution monitoring of the River Pinios (Thessalia—Greece). *Journal of Environmental Management*, 76(4), 282–292.

<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2005.01.027>

Bellos D., Sawidis T. & Tsekos I. (2004). Nutrient chemistry of River Pinios (Thessalia, Greece). *Environment International*, 30(1), 105–115. [https://doi.org/10.1016/s0160-4120\(03\)00153-3](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(03)00153-3)

Bergmann M., Gutow L. & Klages M. (2015). *Marine Anthropogenic Litter* (M. Bergmann, L. Gutow, & M. Klages, Eds.; pp. 29–30). Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3>

Binqiu Z., Wong C. S. & Johnson W. K. (1987). Controlling mechanisms for the trace metals, (Cu, Zn, Cd, Fe, Co and Ni) in anoxic sea water in Saanich Inlet, British Columbia, Canada. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 5(3), 193–204.

<https://doi.org/10.1007/bf02843983>

Blowes B. W., Ptacek C. J., Jambor J. L., Weisener C. G. Paktunc D., Gould W. D. & Johnson D. B. (2014). The Geochemistry of Acid Mine Drainage. *Www.sciencedirect.com*, 11, 131–190. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0>

[7.00905-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00905-0)

Boskidis Ioannis, Gikas D. Georgios, Sylaios Georgios & Tsihrintzis A. Vassilios (2011). Water quantity and quality assessment of lower Nestos river, Greece, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46:10, 1050-1067, <https://doi.org/10.1080/10934529.2011.590381>

Botsou F., Karageorgis A. P., Paraskevopoulou V., Dassenakis M., & Scoullou M. (2019). Critical Processes of Trace Metals Mobility in Transitional Waters: Implications from the Remote, Antinioti Lagoon, Corfu Island, Greece. *Journal of Marine Science and Engineering*, 7(9), 307. <https://doi.org/10.3390/jmse7090307>

Bryan G W.(1976). Heavy metal Contamination in the sea, in: *Marine Pollution*, Johnston R Ed, Academic Press, London, pp 185-302.

Bryan G. W. (1980). Recent trends in research on heavy-metal contamination in the sea. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 33(1-4), 6–25. <https://doi.org/10.1007/bf02414731>

Castritsi-Catharios J., Neofitou N. & Vorloou A.A. (2014): Comparison of heavy metal concentrations in fish samples from three fish farms (Eastern Mediterranean) utilizing antifouling paints, *Toxicological & Environmental Chemistry*, <https://doi.org/10.1080/02772248.2014.943226>

Connell D. W., Lam P., Richardson B. & Wu R. (1999). *Introduction to ecotoxicology*. 1st Edition, Osney Mead, Oxford ; Malden, Mass: Blackwell Science. ISBN 978-063-20-3852-7. p. 21

Dalman Ö., Demirak A. & Balci A. (2006). Determination of heavy metals (Cd, Pb) and trace elements (Cu, Zn) in sediments and fish of the Southeastern Aegean Sea (Turkey) by atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry*, 95(1), 157–162. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.02.009>

Dean R. J., Shimmield T. M. & Black K. D. (2007). Copper, zinc and cadmium in marine cage fish farm sediments: An extensive survey. *Environmental Pollution*, 145(1), 84–95. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2006.03.050>

Du H., Bao Z., Hou R., Wang S., Su H., Yan J., Tian M., Li Y., Wei W., Lu W., Hu X., Wang S. & Hu J. (2012). Transcriptome Sequencing and Characterization for the Sea Cucumber *Apostichopus japonicus* (Selenka, 1867). *PLoS ONE*, 7(3), e33311. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0033311>

Florea A.-M. & Büsselberg D. (2006). Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. *Biometals: An International Journal on the Role of Metal Ions in Biology, Biochemistry, and Medicine*, 19(4), 419–427. <https://doi.org/10.1007/s10534-005-4451-x>

Förstner U. & Wittmann G. T. W. (1983). *Metal Pollution In The Aquatic Environment* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg et New York, 2nd revised edition.

Freitas R.J. & Burr M.D. “Chapter 16, Animals Wastes”, In: Pepper L. Ian, Gerba P. Charles, Brysseau L. Mark (eds). “Pollution science”, Academic Press, ISBN 0-12-550660-0, pp 237.

Furness R.W. & Rainbow P.S. (Eds.). (1990). *Heavy Metals in the Marine Environment* (1st ed.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781351073158>

Fytianos K., Siumka, A., Zachariadis G. A. & Beltsios S. (2002). Assessment of the Quality Characteristics of Pinios River, Greece. *Water Air and Soil Pollution*, 136(1/4), 317–329. <https://doi.org/10.1023/a:1015299130443>

Georgiou K., Gounaris S., Tsamili V., Neofitou N., Kelepertzis E., Kantifaris N., Skordas K., Vafidis D. (2021). Preliminary Study Of Concentration Of Heavy Metals

On Surface Sediments In Port Of Volos, Magnesia, Thessalia. Book of Proceedings, HydroMediT 2021 4th International Congress on Applied Ichthyology, Oceanography & Aquatic Environment 4-6 November 2021, Virtual Congress. ISBN: 978-618-85818-2-1, pp. 430.

Hogstrand C. (2012). Zinc. In: Wood CM, Farrell AP, Brauner CJ (eds) Fish Physiology, Homeostasis and Toxicology of Essential Metals: Volume 31A, Academic Press, Elsevier Inc, pp 149, 157-158, 162, 184.

Hoffman D.J., Rattner B.A., Burton G.A. (1995). Cairns, J., Handbook of ecotoxicology, 2nd edition, CRC Press Company, New York, Washington. pp 877-888.

Islam Md. S., Hossain M. B., Matin A. & Islam Sarker Md. S. (2018). Assessment of heavy metal pollution, distribution and source apportionment in the sediment from Feni River estuary, Bangladesh. *Chemosphere*, 202, 25–32.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.03.077>

Iwashita M. & Shimamura T. (2003). Long-term variations in dissolved trace elements in the Sagami River and its tributaries (upstream area), Japan. *Science of the Total Environment*, 312(1-3), 167–179. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(03\)00251-1](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(03)00251-1)

Jiann K.-T., Wen L.-S. & Santschi P. H. (2005). Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) partitioning, affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. *Marine Chemistry*, 96(3-4), 293–313.
<https://doi.org/10.1016/j.marchem.2005.03.001>

Kabata- Pendias Alina & Pendias Henryk (2001). “Trace elements in soils and plants”, 3rd edition, CRC PRESS LLC, ISBN 0-8493-1575-1, pp. 9 -10.

Kamberis E., Bathrellos G. D., Kokinou E. & Skilodimou H. D. (2012). Correlation between the structural pattern and the development of the hydrographic network in a portion of the Western Thessaly Basin (Greece). *Central European Journal of Geosciences*, 4(3), 416–424. <https://doi.org/10.2478/s13533-011-0074-7>

Karamanis D., Stamoulis K., Ioannides K. & Patiris D. (2008). Spatial and seasonal trends of natural radioactivity and heavy metals in river waters of Epirus, Macedonia and Thessalia. *Desalination*, 224(1-3), 250–260. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.002>

Karaouzas I., Kapetanaki N., Mentzafou A., Kanellopoulos T. D., & Skoulikidis, N. (2021). Heavy metal contamination status in Greek surface waters: A review with application and evaluation of pollution indices. *Chemosphere*, 263, 128192. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128192>

Kelepertzis E., Argyraki A. & Daftsis E. (2011). Factors controlling major ion and trace element content in surface water at Asprolakkas hydrological basin, NE Chalkidiki: Implications for elemental transport mechanisms. *Advances in the Research of Aquatic Environment*, 2, 177–184. https://doi.org/10.1007/978-3-642-24076-8_21

Kelepertzis E., Argyraki A., Valakos E., & Daftsis E. (2012). Distribution and Accumulation of Metals in Tadpoles Inhabiting the Metalliferous Streams of Eastern Chalkidiki, Northeast Greece. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 63(3), 409–420. <https://doi.org/10.1007/s00244-012-9775-2>

Kelepertzis E., Massas I., Fligos G., Panagiotou M. & Argyraki A. (2017). COPPER ACCUMULATION IN VINEYARD SOILS FROM NEMEA, GREECE. *Bulletin of the Geological Society of Greece*, 50(4), 2192. <https://doi.org/10.12681/bgsg.14275>

Kelepertzis E., Botsou F., Sungur A., Sigala E., Daferera O., Kypridou Z., Chrastný V., Argyraki A., Komárek M., Skordas K. (2021). Coupling Pb and Zn bioaccessibility with sequential and HNO₃ extraction in soil from the industrial area of Volos, Greece. 17th International Conference on Environmental Science & Technology, Athens, Greece, 1 to 4 September 2021. <https://doi.org/10.30955/gnc2021.00039>

Kourgia P. M., Argyraki A., Paraskevopoulou V., Botsou F., Kelepertzis E. & Dassenakis M. (2022). Environmental Fate of Trace Elements in Depositional Sediments after Flashflood Events: The Case of Mandra Town in Greece. *Sustainability*, 14(4), 2448. <https://doi.org/10.3390/su14042448>

Kumar S., Islam A. R. M. T., Hasanuzzaman M., Salam R., Khan R. & Islam M. S. (2021). Preliminary assessment of heavy metals in surface water and sediment in Nakuvadra-Rakiraki River, Fiji using indexical and chemometric approaches. *Journal of Environmental Management*, 298, 113517. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113517>

Leckie J.O., James R.O. (1974). Control mechanisms for trace metals in natural waters. In: A.J. Rubin (ed.) *Aqueous-Environmental chemistry of metals*. Ann. Arbor Science, pp. 1-35.

Legret M. & Pagotto C. (2006). Heavy Metal Deposition and Soil Pollution Along Two Major Rural Highways. *Environmental Technology*, 27(3), 247–254. <https://doi.org/10.1080/09593332708618641>

Leventeli Y. & Yalcin F. (2021). Data analysis of heavy metal content in riverwater: multivariate statistical analysis and inequality expressions. *Journal of Inequalities and Applications*, 2021(1). <https://doi.org/10.1186/s13660-021-02549-3>

Li K., Cui S., Zhang F., Hough R., Fu Q., Zhang Z., ... An L. (2020). Concentrations, Possible Sources and Health Risk of Heavy Metals in Multi-Media Environment of the Songhua River, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(5), 1766–1766. <https://doi.org/10.3390/ijerph17051766>

Loukas A. (2010). Surface water quantity and quality assessment in Pinios River, Thessaly, Greece. *Desalination*, 250(1), 266–273. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.043>

Luo P., Xu C., Kang S., Huo A., Lyu J., Zhou M. & Nover D. (2021). Heavy metals in water and surface sediments of the Fenghe River Basin, China: assessment and source analysis. *Water Science and Technology*, 84(10-11), 3072–3090. <https://doi.org/10.2166/wst.2021.335>

Lussier S. M., Boothman W. S., Poucher S., Champlin D. & Helmstetten A. (1999). Comparison of dissolved and total metals concentrations from acute tests with saltwater organisms. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 18(5), 889–898. <https://doi.org/10.1002/etc.5620180511>

Macek K. J. (1980). Aquatic toxicology: fact or fiction?. *Environmental health perspectives*, 34, 159–162. <https://doi.org/10.1289/ehp.8034159>

Malamataris D., Kolokytha E., & Loukas A. (2019). Integrated hydrological modelling of surface water and groundwater under climate change: the case of the Mygdonia basin in Greece. *Journal of Water and Climate Change*, 11(4), 1429–1454. <https://doi.org/10.2166/wcc.2019.011>

Matiatos I., Paraskevopoulou, V., Lazogiannis V. K., Botsou Fotini, Dassenakis Manos, Ghionis G., Poulos S. E. (2018). Surface–ground water interactions and hydrogeochemical evolution in a fluvio-deltaic setting: The case study of the Pinios

River delta. *Journal of Hydrology*, 561, 236–249.

<https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.03.067>

McIntyre J.K., Baldwin D.H., Meador J.P. & Scholz N.L. (2008). “Chemosensory Deprivation in Juvenile Coho Salmon Exposed to Dissolved Copper Under Varying Water Chemistry Conditions.” *Environmental Science & Technology* 42: 1352_1358.

Migiros G., Bathrellos G., Skilodimou H. & Karamousalis T. (2011). Pinios (Peneus) River (Central Greece): Hydrological — Geomorphological elements and changes during the quaternary. *Open Geosciences*, 3(2). <https://doi.org/10.2478/s13533-011-0019-1>

Milačić R., Zuliani T., Vidmar J., Bergant M., Kalogianni E., Smeti E., Skoulikidis N., Ščančar J. (2019). Potentially toxic elements in water, sediments and fish of the Evrotas River under variable water discharges. *Sci. Total Environ.* 648, 1087–1096. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.123>

Morrissey D. J., Underwood A. J. & Howitt L. (1996). Effects of copper on the faunas of marine soft-sediments: An experimental field study. *Marine Biology*, 125(1), 199–213. <https://doi.org/10.1007/bf00350774>

Mountrakis D., Sapountzis E., Kiliass A., Eleftheriadis G. & Christofides G. (1983). Paleogeographic conditions in the western Pelagonian margin in Greece during the initial rifting of the continental area. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 20(11), 1673–1681. <https://doi.org/10.1139/e83-158>

Naito W., Kamo M., Tsushima K. & Iwasaki Y. (2010). Exposure and risk assessment of zinc in Japanese surface waters. *Science of the Total Environment*, 408(20), 4271–4284. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2010.06.018>

Neal C., Williams R. J., Neal M., Bhardwaj L. C., Wickham H., Harrow M. & Hill, L. K. (2000). The water quality of the River Thames at a rural site downstream of Oxford. *Science of the Total Environment*, 251-252, 441–457. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(00\)00398-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00398-3)

Nieboer E. & Richardson D. H. S. (1980). The replacement of the nondescript term “heavy metals” by a biologically and chemically significant classification of metal ions. *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, 1(1), 3–26. [https://doi.org/10.1016/0143-148x\(80\)90017-8](https://doi.org/10.1016/0143-148x(80)90017-8)

Nikolaou M., Neofitou N., Skordas K., Kosmidis D., Tziantziou L., (2014). Cu and Zn Content in Wild SeaBream And Seabass from Pagasitikos Gulf (Eastern Mediterranean). 1st International Congress of Applied Ichthyology & Aquatic Environment, November 13th-15th 2014, Volos Greece.

Oliás M., Nieto J. M., Sarmiento A. M., Cerón J. C. & Cánovas C. R. (2004). Seasonal water quality variations in a river affected by acid mine drainage: the Odiel River (South West Spain). *Science of the Total Environment*, 333(1-3), 267–281. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.05.012>

Páll E., Niculae M., Kiss T., Şandru C. D. & Spînu M. (2013). Human impact on the microbiological water quality of the rivers. *Journal of Medical Microbiology*, 62(Pt 11), 1635–1640. <https://doi.org/10.1099/jmm.0.055749-0>

Papafilipaki A. K., Kotti M. E. & Stavroulakis G. G. (2013). Seasonal variations in dissolved heavy metals in the Keritis river, Chania, Greece. *Global NEST Journal*, 10(3), 320–325. <https://doi.org/10.30955/gnj.000528>

Patterson J.W., Minear R.A., Gasca E., Petropoulou C. (1998). Industrial discharges of metals to water. In: Allen H.E., Garrison A.W., Luther G W. (eds), *Metals in Surface Waters*, Ann Arbor Press, Chelsea, MI, pp 37–66

Pejman A. H., Bidhendi G. R. N., Karbassi A. R., Mehrdadi N. & Bidhendi M. E. (2009). Evaluation of spatial and seasonal variations in surface water quality using multivariate statistical techniques. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 6(3), 467–476. <https://doi.org/10.1007/bf03326086>

Post D.F. (1996) “Chapter 15, Sediments (Soil Erosion) as a Source of Pollution ”, In: Pepper L. Ian, Gerba P. Charles, Brysseau L. Mark (eds). “Pollution science”, Academic Press, ISBN 0-12-550660-0, pp. 226, 238.

Poulos S.E, Alexopoulos I., Dassenakis M., Kotsopoulos S., Lazogiannis K., Matiatos I., Paraskevopoulou V., Sifnioti D.E., Ghionis G., Alexiou I. and Panagopoulos A., 2013. An investigation of the impact of the climate change on river deltas. Case Study: the delta of R. Pinios (Thessaly, Greece) – Concept and preliminary results on surface water environmental state. *Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology Athens, Greece, 5-7 September 2013.*

Psilovikos A., Katsada A., Malamataris D., Papathanasiou T., Psilovikos T. & Spiridis A. (2022a). Impacts of Land Use and Land Cover Change in a Mediterranean Mountainous Area on Surface Runoff During the Period 1945 – 2018. *Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Science and Technology.* <https://doi.org/10.30955/gnc2021.00567>

Psilovikos A., Papathanasiou T., Mpouras G., Malamataris D., Psilovikos T. & Spiridis A. (2022b). Impacts of Wildfires on Surface Runoff and Erosion: The Case Study of a

Fire Event in Pelion Area, Greece. Proceedings of the 17th International Conference on Environmental Science and Technology. <https://doi.org/10.30955/gnc2021.00566>

Psomas A., Dagalaki V., Panagopoulos Y., Konsta D. & Mimikou M. (2016). Sustainable Agricultural Water Management in Pinios River Basin Using Remote Sensing and Hydrologic Modeling. *Procedia Engineering*, 162, 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.11.059>

Rader K. J., Carbonaro R. F., Hullebusch E. D., Baken S. & Delbeke K. (2019). The Fate of Copper Added to Surface Water: Field, Laboratory, and Modeling Studies. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 38(7), 1386–1399. <https://doi.org/10.1002/etc.4440>

Reza R. & Singh G. (2010). Heavy metal contamination and its indexing approach for river water. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7(4), 785–792. <https://doi.org/10.1007/bf03326187>

Saeedi M., Daneshvar Sh. & Karbassi A. R. (2004). Role of riverine sediment and particulate matter in adsorption of heavy metals. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 1(2), 135–140. <https://doi.org/10.1007/bf03325826>

Salim R. & Cooksey B. G. (1979). The analysis of river water for metal ions (lead, cadmium and copper) both in solution and adsorbed on suspended particles. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 105(1), 127–141. [https://doi.org/10.1016/s0022-0728\(79\)80344-7](https://doi.org/10.1016/s0022-0728(79)80344-7)

Sawidis Th. & Voulgaropoulos A. N. (1986). Seasonal bioaccumulation of iron, cobalt and copper in marine algae from Thermaikos Gulf of the Northern Aegean Sea, Greece. *Marine Environmental Research*, 19(1), 39–47. [https://doi.org/10.1016/0141-1136\(86\)90038-3](https://doi.org/10.1016/0141-1136(86)90038-3)

Sawidis T. (1997a). Chemical pollution monitoring of river Pinios in the Mediterranean climatic region. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 62(1-4), 217–227.

<https://doi.org/10.1080/02772249709358509>

Sawidis T. (1997b). Chemical pollution monitoring in fresh water systems from Macedonia, Greece: A comparative study. *Toxicological & Environmental Chemistry*,

63(1-4), 215–226. <https://doi.org/10.1080/02772249709358531>

Sawidis T., Brown, M. T., Zachariadis, G., & Sratis, I. (2001). Trace metal concentrations in marine macroalgae from different biotopes in the Aegean Sea.

Environment International, 27(1), 43–47. [https://doi.org/10.1016/s0160-](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(01)00052-6)

[4120\(01\)00052-6](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(01)00052-6)

Scoullou M. & Botsou F. (2016). Geochemical Processes of Trace Metals in Fresh–Saline Water Interfaces. The Cases of Louros and Acheloos Estuaries. In: Skoulikidis, N., Dimitriou, E., Karaouzas, I. (eds) *The Rivers of Greece. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 59. Springer, Berlin, Heidelberg.

https://doi.org/10.1007/698_2016_469

Sentas A., Psilovikos Ar., Karamoutsou L. & Charizopoulos N. (2018). Monitoring, modeling and assessment of water quality and quantity in River Pinios, using Arima

Models. *Desalination and Water Treatment*, 133, 336–347.

<https://doi.org/10.5004/dwt.2018.23239>

Sidiropoulos P., Tziatzios G., Vasiliades L., Papaioannou G., Mylopoulos N. & Loukas

A. (2018). Modeling Flow and Nitrate Transport in an Over-Exploited Aquifer of Rural

Basin Using an Integrated System: The Case of Lake Karla Watershed. *Proceedings*,

2(11), 667. <https://doi.org/10.3390/proceedings2110667>

Simionov I.-A., Cristea D. S., Petrea S.-M., Mogodan A., Nicoara M., Plavan G., Strungaru S.-A. (2021). Preliminary investigation of lower Danube pollution caused by potentially toxic metals. *Chemosphere*, 264, 128496.

<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128496>

Skordas K. & Kelepertsis A. (2005). Soil contamination by toxic metals in the cultivated region of Agia, Thessaly, Greece. Identification of sources of contamination. *Environmental Geology*, 48(4-5), 615–624. [https://doi.org/10.1007/s00254-005-1319-](https://doi.org/10.1007/s00254-005-1319-x)

[x](#)

Skordas K., Papastergios G., Tziantziou L., Neofitou N. & Neofitou C. (2012). Groundwater hydrogeochemistry of Trikala municipality, central Greece. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(1), 81–94.

<https://doi.org/10.1007/s10661-012-2535-y>

Skordas K., Korakaki D., Kosmidis D., Nikolaou M., Neofitou N., Panagiotaki P., (2014). Content of Cu and Zn In Bogue, *Boops boops* and Picarel, *Spicara smaris* from the Kissamos Gulf, Crete. 1st International Congress of Applied Ichthyology & Aquatic Environment, November 13th-15th 2014, Volos Greece.

Skordas Konstantinos, Gounari Christina, Petrotou Alexandra, Neofitou Nikos, Vafidis Dimitrios. (2016). Heavy Metals In Shrimps *Parapenaeus Longirostris* In Pagasitikos Gulf, Central Greece. Πρακτικά Συνεδρίου: 2nd International Congress Of Applied Ichthyology & Aquatic Environment, HydroMediT 2016 At: Messolonghi, Greece, Volume: p.p. 520-524.

Skordas Konstantinos, Lolas Alexios, Gounari Christina, Georgiou Konstantinos, Neofitou Nikolaos, Vafidis Dimitrios (2022). Trace Element Content and Potential Human Health Risk from Consumption of the Deep-water Rose Shrimp *Parapenaeus*

longirostris (Crustacea: Decapoda) from Pagasitikos Gulf, Greece. *Journal of Chemical Health Risks* 12(0) 0-0. <https://doi.org/10.22034/jchr.2022.1956070.1541>

Skoulikidis N. (2016). The State and Origin of River Water Composition in Greece. In: Skoulikidis, N., Dimitriou, E., Karaouzas, I. (eds) *The Rivers of Greece. The Handbook of Environmental Chemistry*, vol 59. Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/698_2016_468

Spacie A., McCarty L.S., Rand G.M. (2003) Bioaccumulation and bioavailability in multiphase systems. In: *Fundamentals of Aquatic Toxicology. Effects, environmental fate, and risk assessment*, Taylor & Francis (eds.), ISBN 9781003075363, p 493.

Streit B. (1992). Bioaccumulation processes in ecosystems. *Experientia*, 48(10), 955–970. <https://doi.org/10.1007/bf01919142>

Tchounwou P. B., Yedjou C. G., Patlolla A. K. & Sutton D. J. (2014). Heavy metal toxicity and the environment. *Experientia Supplementum*, 101(1), 133–164. https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6

Thomson T.L. (1996), “Chapter 14, Agricultural Fertilizers as a Source of Pollution”, In: Pepper L. Ian, Gerba P. Charles, Brysseau L. Mark (eds). “Pollution science”, Academic Press, ISBN 0-12-550660-0, pp. 211-212, 214-215.

Tsaboula A., Papadakis E.-N., Rodríguez-Rodríguez C. E., Kotopoulou A., Kintzikoglou K. & Papadopoulou-Mourkidou E. (2019). Assessment and management of pesticide pollution at a river basin level part I: Aquatic ecotoxicological quality indices. *Science of the Total Environment*, 653, 1597–1611. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.240>

Tsushima K., Naito W. & Kamo M. (2010). Assessing ecological risk of zinc in Japan using organism- and population-level species sensitivity distributions. *Chemosphere*, 80(5), 563–569. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.04.031>

Tzempelikou E., Zeri C., Iliakis S. & Paraskevopoulou V. (2021). Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn in coastal and transitional waters of Greece and assessment of background concentrations: Results from 6 years implementation of the Water Framework Directive. *Science of the Total Environment*, 774, 145177. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145177>

Tziatzios G.; Sidiropoulos P.; Vasiliades L.; Tzabiras J.; Papaioannou G.; Mylopoulos N. & Loukas A. Effects of climate change on groundwater nitrate modelling. In *Proceedings of the International Conference on Protection and Restoration of the Environment XIV*, Thessaloniki, Greece, 3–6 July 2018

Van VALIN R., MORSE J.W. (1982). An investigation of methods commonly used for the selective removal and characterization of trace metals in sediments. *Mar. Chem.*, 11, pp.535-564.

Vidmar J., Zuliani T., Novak P. K., Drinčić A., Ščančar J. & Milačič R. (2016). Elements in water, suspended particulate matter and sediments of the Sava River. *J Soils Sediments*, 17(7), 1917–1927. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1512-4>

Whitfield M. & Turner D.R. (1987). The role of particles in regulating the composition of seawater. In: W. Stumm (eds), *Aquatic Surface Chemistry*. John Wiley & Sons, pp 457.

Xafoulis N., Kontos Y., Farsirotou E., Kotsopoulos S., Perifanos K., Alamanis N., Katsifarakis K. (2023). Evaluation of Various Resolution DEMs in Flood Risk Assessment and Practical Rules for Flood Mapping in Data-Scarce Geospatial Areas:

A Case Study in Thessaly, Greece. *Hydrology*, 10(4), 91–91.

<https://doi.org/10.3390/hydrology10040091>

Yilmaz A. B. (2003). Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb, and Zn) in tissue of Mugil cephalus and Trachurus mediterraneus from Iskenderun Bay, Turkey.

Environmental Research, 92(3), 277–281. [https://doi.org/10.1016/s0013-9351\(02\)00082-8](https://doi.org/10.1016/s0013-9351(02)00082-8)

Yılmaz, F. Özdemir N., Demirak A. & Tuna A. L. (2007). Heavy metal levels in two fish species *Leuciscus cephalus* and *Lepomis gibbosus*. *Food Chemistry*, 100(2), 830–

835. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.09.020>

Zahra N. (2017). Perilous effects of heavy metals contamination on human health.

Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry, 18(1), 1–17.

<https://doi.org/10.21743/pjaec/2017.06.01>

Zheng N., Wang Q., Liang Z. & Zheng D. (2008). Characterization of heavy metal concentrations in the sediments of three freshwater rivers in Huludao City, Northeast

China. *Environmental Pollution*, 154(1), 135–142.

<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.01.001>

Zwolsman J. J. G. & van Eck G. T. M. (1999). Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands. *Marine*

Chemistry, 66(1-2), 91–111. [https://doi.org/10.1016/s0304-4203\(99\)00026-2](https://doi.org/10.1016/s0304-4203(99)00026-2)

5.2 Ελληνική

Αλαμανός Άγγελος, Πλιάκου Τατιάνα, Τριτοπούλου Έφη, Κουντούρη Φοίβη, Παπαδάκη Λυδία, (2019). Διαχείριση Υδατικών Πόρων: Εισαγωγή και η κατάσταση

στο Υδατικό Διαμέρισμα Θεσσαλίας. Τεχνική Έκθεση.

<http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.26921.06244>

Αντωνόπουλος Ζ. Βασίλειος (2010). Υδραυλική Περιβάλλοντος και Ποιότητα Επιφανειακών Υδάτων, Εκδόσεις Τζίολα, ISBN 978-960-418-231-2, Σελ. 4-5, 15, 18, 23, 26, 29.

Βασιλικιώτης Γ.Σ. (1989). Χημεία περιβάλλοντος, 2η έκδοση. University Studio Press, ISBN:978-960-12-0225-9, Σελ, 22-23, 48-49.

Βλαχώνης Γεώργιος, 1997, «Συσσωρευση Και Βιοδιαθεσιμότητα Βαρειών Μετάλλων Στο Βενθικό Οικοσύστημα Του Κόλπου Ηράκλειου (Β. ΚΡΗΤΗ)». Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Βιολογίας.
<http://dx.doi.org/10.12681/eadd/10983>

Θεοδोरίκας Σ. Στέργιος (2014). ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ, 5η έκδοση, Εκδόσεις ΓΡΑΦΙΚΕΣ ΤΕΧΝΕΣ «ΜΕΛΙΣΣΑ» ISBN 978-960-454-100-3.

Θεοδώρου Ι. Αθανάσιος (2017). ΩΚΕΑΝΟΓΡΑΦΙΑ, Εισαγωγή στο Θαλάσσιο Περιβάλλον, Εκδόσεις UNIBOOKS I.K.E, ISBN 978-618-82812-2-6 Σελ. 149,170,177,291, 558,561-562.

Καραβόλτσος Σ., Σακελλάρη Α., Πλανσιέ Μ., Κουντάνη Ι., Ιωάννου Ε., Ρούσσης Β., Δασενάκης Μ. και Σκούλλος Μ. (2012). Επίδραση της οργανικής ύλης που ελευθερώνεται από θαλάσσια μακροφύκη στη σύμπλεξη του χαλκού, Συνέδριο: 10ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας & Αλιείας, HCMR.

Κλαουδάτος Σπύρος Δ. (2005). Πανεπιστημιακές Παραδόσεις του Μαθήματος Υδατοκαλλιέργειες και Περιβάλλον. Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Σελ. 33-34.

Κοκκόρης Βασίλειος (2014). Βιοσυσσώρευση βαρέων μετάλλων από τους Βασιδιομύκητες *Coprinus Comatus* και *Psathyrella Candolleana* σε διάφορες περιοχές

του λεκανοπέδιου της Αθήνας». Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών Τμήμα Βιοτεχνολογίας.

Κουμτζής Θ., Φυτιανός Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ. (1987). Χημεία Περιβάλλοντος Μαθήματα και Ασκήσεις Εκδόσεις ΖΗΤΗ.

Κουμτζής Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ. (1994). Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Ζήτη, ISBN 960-431-278-2, Σελ. 133, 212-213.

Μεγαδούκα Δήμητρα Γ. (2016). Ανάλυση περιβαλλοντικού κινδύνου από βαρέα μέταλλα γεωγενούς και ανθρωπογενούς προέλευσης σε δύο αντιπροσωπευτικές περιοχές του Ελλαδικού χώρου. Διδακτορική Διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Αξιοποίησης Φυσικών Πόρων και Γεωργικής Μηχανικής. <http://dx.doi.org/10.12681/eadd/39168>

Μητρόπουλος Παναγιώτης & Κελεπερτζής Α. Ε. (2012). «Μαθήματα Γεωχημείας», Εκδόσεις Συμμετρία ISBN 978-960-266-366-0, Σελ. 121-122, 129-149, 173-177, 181-185, 196-198, 201-203, 217-221.

Παρασκευοπούλου Βασιλική (2009). Διακίνηση και χημική συμπεριφορά βαρέων μετάλλων σε θαλασσιά περιοχή επηρεαζόμενη από βιομηχανική ρύπανση (ΒΔ Σαρωνικός) Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Π.Μ.Σ. Ωκεανογραφίας. <http://dx.doi.org/10.12681/eadd/24012>

Παρασκευοπούλου Β., Δασενάκης Μ., Τέου Ξ., Χαλκιαδάκη Ο., Μπότσου Φ., Πούλος Σ., Λαζογιάννης Κ., Κωτσόπουλος Σ. (2015). «Κατανομές Και Συμπεριφορά Αιωρούμενης Ύλης και Μετάλλων στην Ενεργή Εκβολή Του Ποταμού Πηνειού (Θεσσαλία)», 10ο Διεθνές Συνέδριο της Ελληνικής Γεωγραφικής Εταιρείας, Θεσσαλονίκη 2014.

Σιδέρη Ν. Δάφνη (2016). «Διερεύνηση των εδαφικών υποχωρήσεων από υπεράντληση υδροφορέων στον Δυτικό Θεσσαλικό κάμπο, με βάση τη γεωτεχνική συμπεριφορά των σχηματισμών και τη συμβολή γεωστατιστικού μοντέλου», Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών Τομέας Γεωλογικών Επιστημών.

Σκόρδας Η. Κωνσταντίνος & Καντηράνης Α. Νικόλαος (2018). Περιβαλλοντική Γεωχημεία των δυνητικά τοξικών μετάλλων. Εκδόσεις CCITY PUBLISH, ISBN 978-960-9551-38-0, Σελ. 6, 8-11, 13, 21, 28, 31, 84-86, 134-135.

Σκόρδας Κ., Θανασάκης Δ., Κοσμίδης Δ., Νεοφύτου Χ., Βαφείδης Δ. (2011). Επιβάρυνση από βαρέα μέταλλα των επιφανειακών ιζημάτων της Λίμνης Κάρλα. Συνέδριο: 10ο Ελληνικό Συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας, HCMR.

Τεού Ξανθή (2014). «Ρύπανση του Πηνειού ποταμού από βαρέα μέταλλα», Μεταπτυχιακή Διπλωματική Διατριβή, Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών «Χημείας», ειδίκευση «Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος».

Τζούνη Α., Σκόρδας Κ., Κοσμίδης Γ., Τζιάντζιου Α., Νεοφύτου Ν., Νεοφύτου Χ., Βαφείδης Γ. (2011). Προκαταρτική Μελέτη των Συγκεντρώσεων των Βαρέων Μετάλλων στα Ιζήματα της Λίμνης Κάρλα. 4ο Διεθνές Συνέδριο «Υδροβιολογίας - Αλιείας», Βόλος 9-11 Ιουνίου 2011, 61-65.

Υψηλάντη Όλγα (2012). Βαρέα μέταλλα σε υγρά απόβλητα. Η περίπτωση του υδραργύρου, του καδμίου και του μολύβδου, Διπλωματική εργασία. Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Σχολή Περιβάλλοντος, Τμήμα Επιστημών της Θάλασσας.

Φιλιππίδης Ανέστης Α. και Μέλφος Βασίλης Ι. (2012). «ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης Σχολή Θετικών Επιστημών τμήμα

Γεωλογίας Τομέας Ορυκτολογίας – Πετρολογίας – Κοιτασματολογίας, Σελ. 31-32,43-45.

Φυτιανός Κ., Σαμαρά – Κωνσταντίνου Κ. (2009). Χημεία Περιβάλλοντος, Univeristy Studio Press A.E, ISBN 978-960-12-1808-3. Σελ. 149, 152, 157, 165, 173, 200, 237, 261, 350.

Φυτιανός Κώστας (2017), Η ρύπανση των θαλασσών, Γ΄ Έκδοση, University Studio Press A.E, ISBN 978-960-12-2321-6, Σελ.83-112.

Φυτίκας Δ. Μιχάλης & Ανδρίτσος Β. Νικόλαος (2016). Γεωθερμία, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ, ISBN 978-960-418-013-6, Σελ.29.

Ψιλοβίκος Άρης (2016). Οικοϋδραυλική, Εκδόσεις Τζίολα, ISBN 978-960-418-447-7, Σελ.105.

Ψιλοβίκος Αντώνιος και Ψιλοβίκος Άρης, (2019). Ιζηματολογία, 2^η Έκδοση. Εκδόσεις Τζίολα, ISBN 976-960-418-374-6, Σελ. 218, 233-234.

Misra C. Kula (2018). ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑ, Αρχές και Εφαρμογές, Εκδόσεις: ΠΕΔΙΟ Α.Ε., ISBN 978-960-546-732-6 Σελ. 383.

Withgott Jay, Brennan Scott (2016). Περιβάλλον- Άνθρωπος, Υγεία και Περιβάλλον- Η επιστήμη πίσω από τις ιστορίες. Εκδόσεις ΙΩΝ, ISBN 978-960-508-205-5, Σελ. 386-387, 402, 420.

5.3 Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΑΡΧΗ (2019). «Εκτάσεις καλλιεργειών και αγρανάπαυσης, κατά κατηγορία, Περιφέρεια και Περιφερειακή Ενότητα, 2019». URL: <https://www.statistics.gr/el/statistics/-/publication/SPG06/>- (Πρόσβαση: 10/05/2023).

Ηλιόπουλος Ιωάννης (2020). Πελαγονική Ζώνη. URL: https://eclass.upatras.gr/modules/document/file.php/GEO302/DIALEXEIS_2020/07_%CE%A0%CE%B5%CE%BB%CE%B1%CE%B3%CE%BF%CE%BD%CE%B9%CE%BA%CE%AE_2020.pdf (Πρόσβαση 14/05/2023).

Σπανός Θ. (2017) Ατομική Φασματομετρία. URL: <https://eclass.emt.ihu.gr/modules/document/file.php/MSC-PETROT139/7%20%26%208.N.N.-Atomiki.%20%26%20AAS.75-85...pdf> (Πρόσβαση 10/05/2023).

Όρκουλα Μαλβίνα, (2015) «Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης και εκπομπής». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015. Copyright Πανεπιστήμιο Πατρών, URL: <https://eclass.upatras.gr/courses/PHA1614/> (Πρόσβαση 10/05/2023).

Χατζηλαζάρου Αρχοντούλα (2014). «Ενόργανη Χημική Ανάλυση (Θ). Ενότητα 7: Ατομική Φασματοσκοπία: Φλογοφωτομετρία». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2014. Copyright Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Αθήνας, διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: ocp.teiath.gr (Πρόσβαση 07/05/2023).

Υ.ΠΕ.ΚΑ (2017). Σχέδιο Διαχείρισης των Λεκάνων Απορροής Ποταμών του Υδατικού Διαμερίσματος Θεσσαλίας (GR08), Κ/ξια Διαχείρισης Υδάτων Θεσσαλίας, Ηπείρου και Δυτικές Στερεάς Ελλάδας. URL: <http://wfdver.ypeka.gr/el/management-plans-gr/approved-management-plans-gr/gr08-approved-gr/> (Πρόσβαση: 14/05/2023).

Julie van der Hoop, (2013). Βιοσυσσώρευση, βιομεγέθυνση URL: <https://mercurypolicy.scripts.mit.edu/blog/?p=499> (Πρόσβαση 07/05/2023).

6. ABSTRACT

The aim of the present study was to determine and evaluate the concentrations of heavy metals, Copper and Zinc, in the waters of the Pinios River, in order to draw conclusions about the possible pollution of the area, as well as their origin, i.e. natural or anthropogenic. A total of nine samples were taken from nine different sampling stations along the Pinios River. The choice of sampling points was determined by several factors such as, the river basin area, the points where tributaries enter, the points where towns or villages are likely to be drained and the points from which either water supply or irrigation is provided. The analysis of the samples for the determination of the concentrations of Copper and Zinc was carried out by the Marine Biology Laboratory of the Department of Agriculture, Ichthyology and Aquatic Environment, School of Agricultural Sciences, University of Thessaly.

The results of the analyses showed that the minimum concentration for Copper was in the area of the Kalambaka Bridge, same as Zinc 3.65 and 5.76 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectively. In contrast, the maximum concentration for Copper was in the Pinias area (10.24 $\mu\text{g L}^{-1}$) and for Zinc in the Girtoni area with a value (23.97 $\mu\text{g L}^{-1}$). Values from all sampling stations did not exceed the upper established limits based on the World Health Organization and the European Parliament Directive 2020/2184 (Cu 2000 $\mu\text{g L}^{-1}$ and Zn 3000 $\mu\text{g L}^{-1}$). A high positive correlation between the two metals was shown and statistically significant differences between the sampling stations, with Pinias having the largest difference. Based on the hierarchical cluster analysis, the stations were divided into four clusters, probably due to their geomorphological characteristics. Finally, when comparing the results of the metal concentrations for the Pinios River with similar surveys of both National and World rivers, it was observed that the average concentration of Copper (6.22 $\mu\text{g L}^{-1}$) was lower than that of the International literature

(7.34 $\mu\text{g L}^{-1}$) and higher than the Greek (5.48 $\mu\text{g L}^{-1}$). In contrast, in both cases the mean value of Zinc (12.9 $\mu\text{g L}^{-1}$) was lower than both the Greek and the World rivers (19.43 $\mu\text{g L}^{-1}$ and 21.7 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectively). These values may be due to a combination of anthropogenic effects, which caused pollution with potentially toxic metals, such as discharge of municipal wastewater, industrial waste and agricultural runoff into the river, as well as from the geological formations of the sites.

Keywords: Potentially toxic metals, Copper, Zinc, Graphite furnace, Pinios River