

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ ΥΓΕΙΑΣ
ΤΜΗΜΑ ΚΤΗΝΙΑΤΡΙΚΗΣ**

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

**«Υδατοκαλλιέργειες» -
«Παθολογικά Προβλήματα Εκτρεφόμενων Υδρόβιων Οργανισμών»**

ΣΕ ΣΥΜΠΡΑΞΗ ΜΕ ΤΟ ΤΜΗΜΑ ΙΧΘΥΟΚΟΜΙΑΣ-ΑΛΙΕΙΑΣ ΤΟΥ Τ.Ε.Ι. ΗΠΕΙΡΟΥ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

**“Προσδιορισμός επιπέδων βαρέων μετάλλων στα νερά του ποταμού
Αχέροντα με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Εκτίμηση
καταλληλότητας για χρήση σε υδατοκαλλιέργειες”**

Θεόδωρος Π. Παντελίδης

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

1. Α. Βλεσσίδης, Επίκουρος Καθηγητής, Επιβλέπων,
Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
2. Ι. Παππάς, Αναπληρωτής Καθηγητής, Μέλος συμβουλευτικής Επιτροπής
Εργαστήριο Φαρμακολογίας, Τμήμα Κτηνιατρικής, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας
3. Π. Πανταζής, Λέκτορας, Μέλος συμβουλευτικής Επιτροπής
Εργαστήριο Ιχθυολογίας & Υδατοκαλλιεργειών, Τμήμα Κτηνιατρικής, Πανεπιστήμιο
Θεσσαλίας

ΗΓΟΥΜΕΝΙΤΣΑ 2010



**UNIVERSITY OF THESSALY
SCHOOL OF HEALTH SCIENCES
FACULTY OF VETERINARY MEDICINE**

POSTGRADUATE STUDIES PROGRAM

“Aquaculture” – “Aquatic Animal Health”

***IN COLLABORATION WITH
THE DEPARTMENT OF AQUACULTURE & FISHERIES, TEI OF EPIRUS***

Thesis:

“Determination of heavy metals in Acheron river by Atomic Absorption Spectrometry and quality assessment for aquaculture use”

Theodoros P. Pantelidis

ADVISOR COMMITTEE

1. A. Vlessidis, Assistant Professor, Supervisor
Laboratory of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, University of Ioannina
2. I. Pappas, Associate Professor, Member of advisor committee
Laboratory of Pharmacology, Faculty of Veterinary Medicine, University of Thessaly.
3. P. Pantazis, Lecturer, Member of advisor committee
Laboratory of Ichthyology & Aquaculture, Faculty of Veterinary Medicine, University of Thessaly

IGOUMENITSA 2010

Στην κόρη μου Δέσποινα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Με την αύξηση του πληθυσμού, την αστικοποίηση και ιδιαίτερα την αλματώδη ανάπτυξη της βιομηχανίας και της εντατικής γεωργικής και κτηνοτροφικής παραγωγής, ο έλεγχος της ρύπανσης των υδάτινων συστημάτων από τοξικούς παράγοντες, θεωρείται στις μέρες μας πρωταρχικής σημασίας.

Σκοπός της παρούσας μελέτης ήταν ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στα νερά του ποταμού Αχέροντα αλλά και βασικών φυσικοχημικών παραμέτρων της ποιότητας νερού, ώστε να διερευνηθεί η εν γένει κατάσταση της ποιότητας των υδάτων του ποταμού και η δυνατότητα χρήσης τους σε υδατοκαλλιέργειες.

Πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες, μία τον Ιούνιο του 2009 και μία τον Οκτώβριο του ίδιου έτους, σε έξι (6) επιλεγμένους σταθμούς κατά μήκος του ποταμού, από το χωριό Σιστρούνη Ιωαννίνων έως το χωριό Καστρί Πρεβέζης. Κατά την διάρκεια των δειγματοληψιών αυτών, διενεργήθηκαν επιτόπιες μετρήσεις (in situ) της θερμοκρασίας, της ενεργού οξύτητας (pH), του διαλυμένου οξυγόνου (DO), και της αγωγιμότητας. Στη συνέχεια τα ληφθέντα δείγματα ύδατος μεταφέρθηκαν για περαιτέρω αναλύσεις στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}), πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης σε ηλεκτροθερμικό φούρνο γραφίτη (Electrothermal ή Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry – ETAAS or GFAAS), της συγκέντρωσης των θρεπτικών αλάτων (αμμωνιακά, νιτρώδη, νιτρικά και ορθοφωσφορικά) φασματοφωτομετρικά βάση

πρότυπων αναλυτικών μεθόδων, ενώ προσδιορίστηκε ογκομετρικά και το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD).

Όλες οι τιμές των αναλυθέντων ποιοτικών παραμέτρων εμπίπτουν στα όρια της νομοθεσίας τόσο για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης, όσο και για το νερό που είναι κατάλληλο για τη διατήρηση της ζωής των ιχθύων, ενώ κυμαίνονται και χαμηλότερα των συγκεντρώσεων των παραμετρικών τιμών των υδάτων που χρησιμοποιούνται στις υδατοκαλλιέργειες. Εξάιρεση αποτελεί η συγκέντρωση του διαλυτού μολύβδου που υπερβαίνει τα όρια που τίθενται για το πόσιμο νερό από την Ευρωπαϊκή και κατά επέκταση την εθνική νομοθεσία, στην πλειοψηφία των σταθμών και στις δύο πραγματοποιηθείσες δειγματοληψίες. Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε διάχυτες (μη σημειακές) πηγές ρύπανσης, όπως διαβρώσεις εδαφών, εκπλύσεις δρόμων και γεωργικών καλλιεργειών.

ABSTRACT

Population increase, urbanization and most importantly the industrial revolution and the intensification of agricultural and cattle-breeding activities have made the need for pollution control of water ecosystems more demanding than ever.

In this context, the goal of the present study is to investigate the pollution status of Acheron River in terms of physicochemical quality parameters as well as heavy metal concentrations in order to assess water quality and its potential to be used for aquaculture.

Two samplings were conducted (June and October 2009) in six sampling stations along the river. Water samples were analyzed *in-situ* for temperature, pH, dissolved oxygen and conductivity, and *ex-situ* for dissolved heavy metals (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}), nutrients (ammonium, nitrite, nitrate and orthophosphate) and organic matter in the form of chemical oxygen demand (COD).

According to the experimental data, all quality parameters were within the proposed quality criteria for potable water and for ensuring fish survival while they were always below the proposed values for aquaculture. The only exception was dissolved lead (Pb^{2+}), which was found above the proposed levels for potable water (according to the European and Greek legislation) in both sampling trips. This could possibly be attributed to non-point pollution sources like soil erosion, agricultural activities and motorway wash out.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ τον κ. Αθανάσιο Βλεσσίδα, Επίκουρο Καθηγητή Αναλυτικής Χημείας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, ο οποίος συνέβαλε καθοριστικά στην επιλογή του θέματος της παρούσας διπλωματικής εργασίας και στην επίβλεψή της, καθοδηγώντας με, καθ' όλη τη διάρκειά της.

Επίσης, ευχαριστώ τον κ. Ιωάννη Παππά, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Κτηνιατρικής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για τις εύστοχες παρατηρήσεις του, την εποικοδομητική του κριτική και τη συμβολή του στην επιστημονική αρτιότητα της εργασίας και τον κ. Παναγιώτη Πανταζή, Λέκτορα του Τμήματος Κτηνιατρικής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για τις εποικοδομητικές παρατηρήσεις του και τη συμβολή του ως μέλος τις τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Τις θερμές μου ευχαριστίες στον Δρ. Δημοσθένη Γκιώκα, επιστημονικό συνεργάτη του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, του Τμήματος Χημείας, του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, για την άψογη συνεργασία και την καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Ευχαριστίες οφείλω στον καλό φίλο Χρήστο Χατζόπουλο, για την πολύτιμη βοήθεια που μου προσέφερε απλόχερα, κατά τη διάρκεια της κοινής αυτής προσπάθειας μας.

Στους γονείς μου πολλές ευχαριστίες, για τη συμπαράσταση και κατανόηση τους.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στη γυναίκα μου Κατερίνα, για την ψυχολογική της υποστήριξη και την περίσσεια υπομονή της!

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ABSTRACT	6
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	7

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	12
1.1 Ρύπανση των ποτάμιων οικοσυστημάτων.....	12
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΥΔΑΤΩΝ	15
2.1 Βαρέα Μέταλλα	15
2.1.1 Γενικά.....	15
2.1.2 Ιστορικά στοιχεία.....	16
2.1.3 Πηγές, μεταφορά και διεργασίες των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον.....	17
2.1.4 Μηχανισμοί τοξικής δράσης βαρέων μετάλλων.....	20
2.1.5 Βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον.....	21
2.1.5.1 Χαλκός	25
2.1.5.2 Ψευδάργυρος	26
2.1.5.3 Κάδμιο.....	29
2.1.5.4 Μόλυβδος.....	30
2.1.5.5 Χρώμιο	32
2.1.5.6 Σίδηρος.....	34
2.2 Φυσικοχημικοί παράγοντες	35
2.2.1 Θερμοκρασία	35
2.2.2 Ενεργός οξύτητα (pH).....	36
2.2.3 Διαλυμένο οξυγόνο (D.O).....	37
2.2.3 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand-COD).....	39
2.2.5 Σκληρότητα και αγωγιμότητα.....	40
2.3 Θρεπτικά Συστατικά	42
2.3.1 Γενικά.....	42
2.3.2 Αμμωνιακά	43

2.3.3 Νιτρώδη.....	45
2.3.4 Νιτρικά	45
2.3.5 Φωσφορικά.....	46
2.4 Προτεινόμενα όρια φυσικοχημικών παραμέτρων.....	47
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΑΧΕΡΟΝΤΑ ΠΟΤΑΜΟΥ.....	51
3.1 Γενικά χαρακτηριστικά του ποταμού.....	51
3.2 Ετυμολογία-Μυθολογία	52
3.3 Οικολογικά στοιχεία της περιοχής.....	53
3.3.1 Πανίδα.....	53
3.3.2 Ιχθυοπανίδα	54
3.3.3 Χλωρίδα	54
3.4 Υδρολογικά στοιχεία.....	56
3.4.1 Υπόγεια ύδατα	56
3.4.2 Πηγές Αχέροντα.....	56
3.5 Κλιματολογικές συνθήκες.....	57
3.6 Αρδεύσιμες εκτάσεις σε Αχέροντα – Λιπάσματα.....	57
3.7 Προβλήματα ρύπανσης στον Αχέροντα.....	58

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	60
4.1 Δειγματοληψίες.....	60
4.1.1 Περιγραφή σταθμών δειγματοληψίας	60
4.1.2 Τρόπος δειγματοληψίας	62
4.1.3 Τρόποι συντήρησης.....	63
4.2 Αρχές μεθόδων ποιοτικού ελέγχου και χαρακτηρισμού των δειγμάτων.....	64
4.2.1 Προσδιορισμός διαλυμένων βαρέων μετάλλων	64
4.2.1.1 Αναλυτική πορεία προσδιορισμού διαλυμένων βαρέων μετάλλων.....	67
4.2.2 Προσδιορισμός Φυσικοχημικών παραγόντων	72
4.2.2.1 Θερμοκρασία.....	72
4.2.2.2 pH.....	72
4.2.2.3 Διαλυμένο οξυγόνο (DO).....	72
4.2.2.4 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD).....	72

4.2.2.5 Σκληρότητα	73
4.2.2.6 Αγωγιμότητα	74
4.2.3 Προσδιορισμός Θρεπτικών συστατικών	75
4.2.3.1 Αμμώνιο (NH_4^+).....	75
4.2.3.2 Νιτρώδη (NO_2^-).....	76
4.2.3.3 Νιτρικά (NO_3^-).....	76
4.2.3.4 Ορθοφωσφορικά.....	77
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	79
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ^ο ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	82
6.1 Βαρέα μέταλλα	82
6.1.1 Χαλκός	82
6.1.2 Ψευδάργυρος	84
6.1.2 Κάδμιο.....	85
6.1.3 Μόλυβδος.....	86
6.1.4 Χρώμιο	88
6.2 Φυσικοχημικοί παράγοντες	91
6.2.1 Θερμοκρασία.	91
6.2.2 Ενεργός οξύτητα (pH).....	92
6.2.3 Διαλυμένο οξυγόνο (D.O.).....	93
6.2.4 Χημικώς απαιτούμενο Οξυγόνο (COD).....	94
6.2.5 Σκληρότητα	95
6.2.6 Αγωγιμότητα.....	96
6.3 Θρεπτικά συστατικά.....	98
6.3.1 Αμμωνιακά	98
6.3.2 Νιτρικά - Νιτρώδη	99
6.3.3 Φωσφορικά.....	100
6.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων – Στατιστική Ανάλυση	101
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ^ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	108
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ^ο ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	110

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ρύπανση των ποτάμιων οικοσυστημάτων

Είναι γενικά γνωστό ότι οι ποταμοί, εκτός από την σημαντική τους ιστορία (οι πρώτοι μεγάλοι πολιτισμοί, όπως αυτοί της Αιγύπτου και της Μεσοποταμίας αναπτύχθηκαν κοντά σε μεγάλα ποτάμια), και την ζωτική τους σημασία για τα μέρη από όπου διέρχονται (ύδρευση, άρδευση, μεταφορές κλπ), είναι ταυτόχρονα αποδέκτες και μεταφορείς, μεγάλων ποσοτήτων διαλελυμένων ουσιών (μεταξύ των οποίων και ρύπων), φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης οι οποίες καταλήγουν τελικά σε λίμνες, λιμνοθάλασσες, και παράκτιες θαλάσσιες περιοχές, (Δασενάκης, 1996). Η μεταφορά αυτή συντελείται κατά κύριο λόγο προς μία κατεύθυνση και η μετακινούμενη μάζα υπόκειται σε διαρκείς χημικές, βιολογικές και φυσικές αλλαγές οι οποίες μπορούν να αλλάξουν τα δεδομένα μιας περιοχής. Η σταθερότητα του ποτάμιου οικοσυστήματος και η κατάσταση των υδάτων του σε κάθε σημείο είναι αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης πολλών παραγόντων, όπως είναι οι συνθήκες του περιβάλλοντος (εδαφολογικές, ατμοσφαιρικές, κλιματολογικές), αλλά και οι ανθρώπινες επιδράσεις (Bricker & Jones, 1995), οι οποίες συχνά προκαλούν ρύπανση.

Ο όρος ρύπανση αναφέρεται σε κάθε άμεση ή έμμεση εισαγωγή ουσιών ή ενέργειας στο υδάτινο περιβάλλον που έχει βλαβερή επίδραση στους οργανισμούς, είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία, αλλοιώνει την ποιότητα του νερού και υποβαθμίζει τις δυνατότητες χρήσης του (αλιεία, ψυχαγωγία, άρδευση, ύδρευση) (Μαμάης, 2008). Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης των ποτάμιων οικοσυστημάτων είναι τα βιομηχανικά και αστικά λύματα (σημειακές πηγές ρύπανσης) αλλά και οι γεωργικές καλλιέργειες

(διάχυτες ή μη-σημειακές πηγές ρύπανσης), κυρίως από άποψη αλλοίωσης των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών του νερού (Παπουτσόγλου, 1997).

Η χρήση χημικών λιπασμάτων (αζωτούχες και φωσφορικές ενώσεις), οργανικών υλών (π.χ. φυσικά λιπάσματα ζωικής προέλευσης όπως η κοπριά) και φυτοφαρμάκων στη γεωργία αποτελούν τους κύριους παράγοντες γεωργικής ρύπανσης, που οδηγούν και στην υποβάθμιση του φυσικού περιβάλλοντος των ποταμών και των λιμνών. Η γεωργία κατέληξε να αποτελεί την μεγαλύτερη πηγή ρύπανσης των υδάτινων οικοσυστημάτων (Vinten *et al.*, 1991).

Με την αύξηση του πληθυσμού, την αστικοποίηση και ιδιαίτερα την αλματώδη ανάπτυξη της βιομηχανίας και της εντατικής γεωργικής και κτηνοτροφικής παραγωγής, η ρύπανση των ποταμών και γενικότερα των υδάτινων συστημάτων από τοξικούς χημικούς παράγοντες και από τα αυξανόμενα βιομηχανικά και αστικά απόβλητα διογκώθηκε σημαντικά. Σήμερα η πρόληψη και η προστασία των υδάτινων οικοσυστημάτων από διάφορες ρυπαντικές ουσίες είναι πρωταρχικής σημασίας και κατέχει την πρώτη θέση στις προτεραιότητες διεθνών και εθνικών φορέων προστασίας του περιβάλλοντος (Σκούλλος, 1999 ; Φυτιάνος, 1996 ; Hites, 1987 ; Clark, 1997).

Ένας από τους τρόπους ελέγχου της ποιότητας των υδάτων ενός ποταμού, προκειμένου να κριθεί κατάλληλο για διάφορες χρήσεις (ύδρευση, χρήση για υδατοκαλλιέργεια, άρδευση), είναι ο προσδιορισμός ανά τακτά χρονικά διαστήματα των φυσικοχημικών παραμέτρων των υδάτων του, αλλά και της συγκέντρωσης διαφόρων ρυπαντών, με τοξική ή πιθανά τοξική επίδραση στον άνθρωπο και στους υδρόβιους οργανισμούς.

Τα βαρέα μέταλλα (μόλυβδος, χαλκός, κάδμιο κλπ), τα θρεπτικά συστατικά (ενώσεις αζώτου-φωσφόρου) οι οργανικοί ρύποι (πετρελαιοειδή, φαινόλες, PCBs, φυτοφάρμακα κλπ), είναι βασικές κατηγορίες ρύπων που πρέπει να μελετηθούν προκειμένου, και σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες φυσικοχημικές παραμέτρους που χαρακτηρίζουν τα νερά (θερμοκρασία, διαλυμένο οξυγόνο, αγωγιμότητα, pH, κλπ), να σχηματισθεί μια ολοκληρωμένη εικόνα για τους κινδύνους που διατρέχουν τα υδάτινα συστήματα από τις ανθρώπινες παρεμβάσεις. Κάθε ρύπος έχει διαφορετική τοξικότητα σε διάφορα επίπεδα συγκεντρώσεων και επηρεάζει με ειδικό τρόπο διάφορες κατηγορίες οργανισμών, ενώ σε περιπτώσεις ταυτόχρονης ύπαρξης πολλών ρύπων είναι πιθανό να εμφανιστούν συνεργικά φαινόμενα με προσθετικά ή πολλαπλασιαστικά τοξικά αποτελέσματα (Δασενάκης, 1996 ; Dassenakis *et al.*, 2002).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΥΔΑΤΩΝ

2.1 Βαρέα Μέταλλα

2.1.1 Γενικά

Ο όρος βαρέα μέταλλα (heavy metals) αναφέρεται γενικά σε εκείνα τα μεταλλικά στοιχεία που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του σιδήρου (μόλυβδος, ψευδάργυρος, χαλκός, κάδμιο, υδράργυρος, χρώμιο κ.ά). Υπάρχουν μέταλλα (ασβέστιο, νάτριο, μαγνήσιο) που είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη των βιολογικών οργανισμών σε μεγάλες συγκεντρώσεις και ονομάζονται μακροστοιχεία, ενώ άλλα είναι απαραίτητα (χαλκός, ψευδάργυρος, σίδηρος κ.α.) σε ελάχιστες ποσότητες (υποβοηθώντας, καταλύοντας ή ρυθμίζοντας ενζυμικές εξεργασίες) και ονομάζονται ιχνοστοιχεία. Τόσο η έλλειψή όσο και η υπερβολική τους δόση στον οργανισμό (τοξίκωση), οδηγεί στην πρόκληση διάφορων παθολογικών καταστάσεων. Τέλος υπάρχουν μέταλλα (μόλυβδος, υδράργυρος, άργυρος), τα οποία όχι μόνο δεν είναι απαραίτητα, αλλά είναι τοξικά για τους βιολογικούς οργανισμούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση (Chang & Cockerham, 1994 ; Hayes, 1989).

Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, διότι αυτά και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τις οργανικές τοξικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται με φυσικές διεργασίες στα υδάτινα οικοσυστήματα, αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα, εισερχόμενα απλώς σε κάποιο μικρό ή μεγάλο βιογεωχημικό κύκλο. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες πολλές φορές διαταράσσουν την ισορροπία τέτοιων κύκλων και προκαλούν υπέρμετρες

συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στους ζωντανούς οργανισμούς. Στις περιπτώσεις αυτές έχουμε εμφάνιση διαφόρων διαταραχών στις βιολογικές δράσεις, που μπορούν να οδηγήσουν ακόμα και στο θάνατο των οργανισμών (Κουιμτζής, 1989).

2.1.2 Ιστορικά στοιχεία

Η χρήση των μετάλλων χρονολογείται από την εποχή του χαλκού. Αναφορές σχετικά με την παραγωγή και τη χρήση μετάλλων υπάρχουν σε πολλά σημεία στον κόσμο, ξεκινώντας από την αρχαία Ευρώπη και τη μέση ανατολή, επεκτεινόμενες έως την Κίνα και την Αφρική. Στην εποχή της Ρωμαϊκής αυτοκρατορίας η εξόρυξη του σιδήρου, αργύρου, κασσίτερου, χαλκού και μολύβδου ήταν μια σημαντική δραστηριότητα σε όλο τον γνωστό αρχαίο κόσμο (Smith, 1965 ; Raymond, 1984).

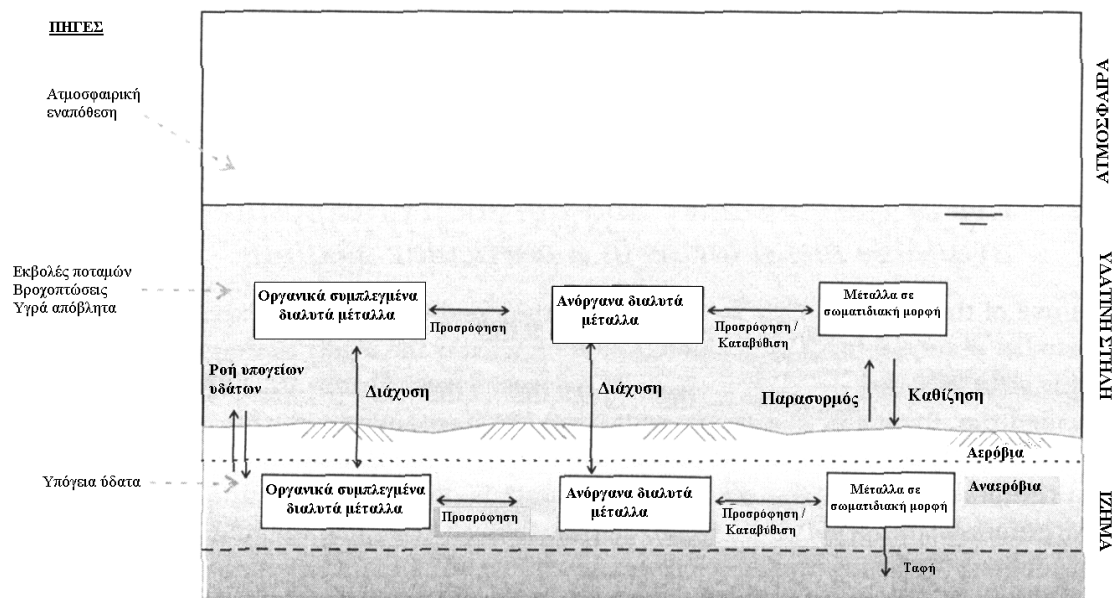
Η βιομηχανική επανάσταση αύξησε σημαντικά την χρήση των μετάλλων η οποία και συνεχίστηκε με αμείωτη ένταση στον 20^ο αιώνα (Patterson & Chow, 1970). Η ξέφρενη πορεία προς την παραγωγή και εξόρυξη μετάλλων είχε όμως και τις αρνητικές τις συνέπειες κάτι που αποτέλεσε και την βάση για μια πιο κριτική θεώρηση των επιδράσεων της αλόγιστης απόρριψης των μετάλλων στο περιβάλλον. Η ασθένεια Minimata, συσχετίστηκε με την απελευθέρωση υδραργύρου από τη χημική βιομηχανία με αποτέλεσμα την ρύπανση των παράκτιων υδάτων και των αυτοχθόνων ψαριών που αποτελούσαν την διατροφική βάση των κατοίκων της περιοχής, και την εκδήλωση συμπτωματολογίας απορρέουσας εκ του νευρικού συστήματος (D'Itri P.A., & D'Itri F.M., 1977).

2.1.3 Πηγές, μεταφορά και διεργασίες των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον.

Τα μέταλλα στα υδάτινα συστήματα μπορεί να προέρχονται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς προσθήκες. Η κύρια φυσική πηγή τους είναι η γεώσφαιρα μέσω της αποσάθρωσης και διάβρωσης εδαφών αλλά και της ηφαιστειακής δραστηριότητας. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν πως για συγκεκριμένα μέταλλα η συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από ότι των φυσικών (Φυτιάνος, 2003). Είναι πάντως γεγονός ότι οι κυριότερες πηγές μετάλλων και η ρύπανση που προκαλείται από αυτά, συνδέονται με βιομηχανικές διαδικασίες. Η εξόρυξη και η επεξεργασία μεταλλευμάτων είναι η κυριότερη πηγή και συμπληρώνεται από τις βιομηχανίες παραγωγής επεξεργασίας και μορφοποίησης μετάλλων, όπως χαλυβουργίες, βιομηχανίες αυτοκινήτων, χημικές βιομηχανίες κ.ά. Άλλες πηγές είναι τα διάφορα φυτοφάρμακα που περιέχουν μέταλλα, διάφορα χρώματα, και η άντληση και επεξεργασία πετρελαίου (Σκούλλος, 1999). Οι βιομηχανίες μπαταριών συνεισφέρουν κυρίως σε κάδμιο, μαγγάνιο και μόλυβδο, τα εργοστάσια κατεργασίας δερμάτων, τα υαλουργεία, και τα κεραμοουργεία, σε χρώμιο, οι βιομηχανίες φωτογραφικού υλικού σε χρώμιο και μόλυβδο, και οι βιομηχανίες σπέρτων σε μόλυβδο, με τη μεγαλύτερη ωστόσο εισροή του στο περιβάλλον να προέρχεται από τη χρήση του ως πρόσθετο βενζίνης. Επίσης τόνοι ψευδαργύρου αποβάλλονται κάθε χρόνο από τις βιομηχανίες ραιγιόν και βισκόζης. Τα αστικά λύματα, τα βοθρολύματα, οι εκπλύσεις απορριμμάτων, η απόπλυση αγροτικών καλλιεργούμενων περιοχών, και η ατμοσφαιρική απόθεση αποτελούν επίσης σημαντικές πηγές μετάλλων (Waldron, 1980 ; Σάλτα, 2002).

Με την είσοδο τους στο υδατικό περιβάλλον τα μέταλλα (ή οι ενώσεις τους) υπόκεινται σε αλληλουχία πολύπλοκων αντιδράσεων οι οποίες παίζουν καθοριστικό

ρόλο στην χημική τους μορφή και τελικά στην τύχη τους στο υδάτινο οικοσύστημα (Morel & Herring, 1993 ; Stumm & Morgan, 1996). Πολλές μάλιστα από τις αντιδράσεις και διεργασίες αυτές μπορεί να αλληλεπικαλύπτονται με αποτέλεσμα την αύξηση της πολυπλοκότητας της μελέτης της τύχης των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον. Στο Σχήμα 2.1 παρουσιάζονται επιγραμματικά οι σημαντικότερες διεργασίες που συνδράμουν στον καθορισμό της τύχης των μετάλλων στα φυσικά νερά.



Σχήμα 2.1 Διαγραμματική απεικόνιση της τύχης των μετάλλων στα φυσικά νερά (Γκιώκας, 2003).

Περίληπτικά, οι σημαντικότερες διεργασίες που καθορίζουν την μορφή και την συμπεριφορά των μετάλλων είναι οι εξής (Novotny, 1995):

Διεργασίες μεταφοράς

- **Υδραυλική μεταφορά.** Τα μέταλλα (διαλυμένα, στερεά ή προσροφημένα) μεταφέρονται από την φυσική ροή των υδάτων (ρεύματα).

- Καθίζηση – ιζηματοποίηση. Επηρεάζουν πρωτίστως τα στερεά και προσροφημένα μέταλλα και δευτερευόντως τα διαλυμένα μέσω των ισορροπιών προσρόφησης / εκρόφησης.

- Συγκαταβύθιση - διαλυτοποίηση. Επηρεάζει την χημική μορφή του μετάλλου και ως εκ τούτου την διαθεσιμότητα του.

Διεργασίες βιομετασχηματισμού. Οι διεργασίες αυτές αναφέρονται κυρίως στην μικροβιακή δράση.

Διεργασίες φυσικοχημικών ισορροπιών και ειδοταυτοποίησης (speciation).

- Ισορροπίες οξέων-βάσεων. Καθορίζουν την ιονική κατάσταση των οξέων-βάσεων και μπορούν να επηρεάσουν την πτητικότητα και τις διεργασίες συγκαταβύθισης / επαναδιαλυτοποίησης.

- Ρόφηση / Προσρόφηση. Επηρεάζει την τύχη των μετάλλων καθώς διαλυμένα μέταλλα μεταφέρονται στην στερεή φάση και από εκεί στα ιζήματα. Ο βαθμός της μεταφοράς αυτής επηρεάζεται σημαντικά από το pH. Γενικά, σε χαμηλές τιμές pH προσροφούνται μικρές ποσότητες των μετάλλων και αυξάνονται όσο αυξάνεται και το pH (Shi *et al.*, 1998). Η ύπαρξη της διαλυμένης οργανικής ύλης επηρεάζει την προσρόφηση, συμπλέκοντας τα μέταλλα και διατηρώντας τα έτσι εν αιώρηση.

- Αραιώση. Η αραιώση επηρεάζει έμμεσα την τύχη των μετάλλων μεταβάλλοντας τις φυσικοχημικές ιδιότητες του διαλύματος (pH, οξειδοαναγωγικές συνθήκες, συγκέντρωση στερεών και οργανικής ύλης κ.α.).

- Βιοσυσσώρευση / Βιομεγένθυνση. Η βιοσυσσώρευση αναφέρεται στην είσοδο μη διασπώμενων και μη αφομοιώσιμων ενώσεων στην τροφική αλυσίδα ενώ η

βιομεγένθυνση στην άνοδο και αύξηση της συγκέντρωσης των ενώσεων αυτών, στους ιστούς των ανώτερων καταναλωτών της τροφικής αλυσίδας.

Σε γενικές γραμμές τα μέταλλα υπάρχουν στο υδάτινο περιβάλλον ως διαλυτά ανόργανα σύμπλοκα ή ιόντα, διαλυτά συμπλεγμένα με οργανική ύλη και ως σωματιδιακά, που συμπεριλαμβάνουν τόσο τις προσροφημένες όσο και τις συγκαταβυθιζόμενες μορφές τους.

2.1.4 Μηχανισμοί τοξικής δράσης βαρέων μετάλλων

Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους ζωντανούς οργανισμούς εκδηλώνεται με πολλούς μηχανισμούς. Ο κυριότερος από αυτούς είναι η αναστολή δράσης των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό χηλικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις δραστικές ομάδες των οργανικών μορίων των ενζύμων (οργανομεταλλικές ενώσεις). Λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο αριθμό των διαφόρων ενζύμων στα ζωντανά κύτταρα, τότε γίνεται φανερό ότι το εύρος της τοξικής δράσης των μετάλλων είναι πολύ μεγάλο. Τα μέταλλα συσσωρεύονται σε διαφορετικά τμήματα των ζωντανών οργανισμών και επιδρούν σε τελείως διαφορετικά ένζυμα και δραστικές ομάδες. Οι αμινο- και σουλφυδρυλο - ομάδες είναι αυτές που συμμετέχουν σ' αυτούς τους μηχανισμούς.

Τα βαρέα μέταλλα αντιδρούν με τις μεμβράνες των κυττάρων διαταράσσοντας τη διαπερατότητά τους, με αποτέλεσμα τον περιορισμό ή τη διακοπή της μεταφοράς Na^+ , K^+ , Cl^- και οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης τους. Αντιδρούν επίσης με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού και σχηματίζουν σταθερά ιζήματα ή χηλικές ενώσεις. Οι οργανομεταλλικές ενώσεις των βαρέων μετάλλων σε σύγκριση με το μεταλλικό ιόν

τους είναι άλλοτε περισσότερο (μεθυλιωμένα παράγωγα Pb και Hg) και άλλοτε λιγότερο τοξικές (σαλικυλική αλδοξίμη του Cu). Χαρακτηριστικό γνώρισμα είναι ότι, η δράση τους προστίθεται σε περίπτωση ταυτόχρονης χορήγησης τοξικών ενώσεων βαρέων μετάλλων σε έναν οργανισμό. Για μερικούς όμως συνδυασμούς μετάλλων (Cu+Zn, Ni+Zn) έχει παρατηρηθεί αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επί μέρους δράσεων (Κουιμτζής, 1989). Στον πίνακα 2.1 δίνονται συνοπτικά οι μηχανισμοί τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων.

Πίνακας 2.1 Μηχανισμοί τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων (Αλμπάνης, 1996)

Μηχανισμός	Αποτέλεσμα
Αντίδραση μετάλλων με κυτταρικές μεμβράνες	Μείωση διαπερατότητας των μεμβρανών και διακοπή της μεταφοράς Na ⁺ , K ⁺ , Cl ⁻ και οργανικών μορίων
Αντίδραση με προϊόντα μεταβολισμού	Σχηματισμός σταθερών ιζημάτων ή χηλικών ενώσεων
Μεθυλίωση των βαρέων μετάλλων	Παράγωγα περισσότερο τοξικά από τα απλά ιόντα
Σχηματισμός χηλικών ενώσεων με ορισμένες ενζυμικές ομάδες	«Δηλητηρίαση» και αδρανοποίηση των ενζυμικών συστημάτων

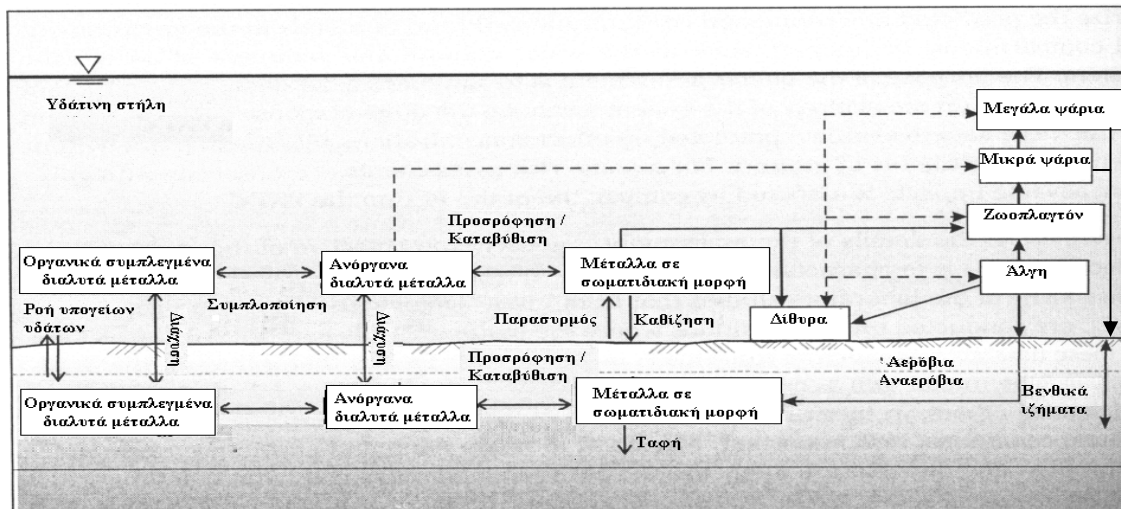
2.1.5 Βιοδιαθεσιμότητα και τοξικότητα των μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον

Οι επιπτώσεις των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς έχουν αποτελέσει το επίκεντρο του ενδιαφέροντος πολλών μελετών. Στο σύνολο τους οι μελέτες αυτές έχουν καταδείξει το γεγονός ότι η τοξικότητα των μετάλλων δεν σχετίζεται με την ολική συγκέντρωσή τους στην υδάτινη στήλη, τα ιζήματα ή τους οργανισμούς. Για τον λόγο αυτό έχουν οριστεί οι έννοιες της διαθεσιμότητας και βιοδιαθεσιμότητας. Η

διαθεσιμότητα αναφέρεται στο κλάσμα του συνολικού μετάλλου το οποίο είναι αδέσμευτο, ελεύθερο ή διαθέσιμο για πρόσληψη από τους οργανισμούς ενώ η έννοια της βιοδιαθεσιμότητας περιορίζεται στο κλάσμα του μετάλλου που προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς και στη συνέχεια μεταφέρεται στην περιοχή (ή το όργανο) στο οποίο και επιδρά (πιο απλά, η διαθεσιμότητα αφορά το κλάσμα του μετάλλου που μπορεί να προσληφθεί και η βιοδιαθεσιμότητα στο κλάσμα που τελικά προσλαμβάνεται). Για τον λόγο αυτό, οι μελέτες τοξικότητας των μετάλλων σε διάφορους οργανισμούς είναι ενδεικτικές καθώς στις περισσότερες εργαστηριακές μελέτες το μέταλλο είναι διαθέσιμο και βιοδιαθέσιμο ανάλογα με το είδος της μορφής με την οποία εισάγεται (π.χ. τροφή ή ως διαλυτά άλατα του μετάλλου) (Clearwater, 2002). Στην πραγματικότητα πολλοί παράμετροι επηρεάζουν την διαθεσιμότητα των μετάλλων όπως το pH, η αλκαλικότητα, η σκληρότητα, η διαλυμένη οργανική ύλη κ.α.

Μια απλή αναπαράσταση των μηχανισμών έκθεσης των υδρόβιων οργανισμών στα μέταλλα παρουσιάζεται στο Σχήμα 2.2 Το σχήμα αυτό είναι ουσιαστικά ίδιο με το Σχήμα 2.1 αλλά συμπεριλαμβάνει εκτός από τους αβιοτικούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στην υδάτινη στήλη, και τους βιοτικούς.

Στο Σχήμα 2.2 οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν τα διαλυμένα μέταλλα ενώ οι συνεχείς τα σωματιδιακά. Όπως μπορούμε να παρατηρήσουμε τα διαλυμένα μέταλλα είναι σε άμεση επαφή με όλα τα είδη των οργανισμών, μπορούν με άλλα λόγια να προσληφθούν απευθείας από τους οργανισμούς μέσω διαφόρων μηχανισμών (π.χ. στα ψάρια μέσω των βραγχίων). Τα άγλη, ως βασικό στοιχείο της τροφικής αλυσίδας, αποτελούν και την πρωταρχική πηγή των μετάλλων σε αυτή, μέσω θήρευσης από το ζωοπλαγκτό και από τα δίθυρα και ακολούθως από μικρότερα και μεγαλύτερα ψάρια.



Σχήμα 2.2 Μορφές των μετάλλων και οδοί έκθεσης των οργανισμών στο υδάτινο περιβάλλον (Γκιώκας, 2003).

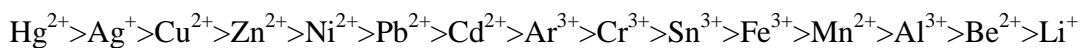
Παράλληλα, τα δίθυρα, αλλά και το ζωοπλαγκτό τρέφονται και από άλλα οργανικά σωματίδια, πέραν των αλγών, που συνεισφέρουν στην μεταφορά των μετάλλων στην τροφική αλυσίδα (DiToro *et al.*, 2001). Ένας άλλος μηχανισμός πρόσληψης των μετάλλων είναι η άμεση διατροφή των ψαριών από τα ιζήματα. Πολλά ψάρια όχι μόνο καταναλώνουν σκουλήκια και όστρακα (δίθυρα κ.α.) αλλά σκοπίμως καταπίνουν ιζήματα ως κομμάτι της διατροφικής τους στρατηγικής (πολλές φορές και τυχαία μέσω της κατανάλωσης βενθικών οργανισμών). Η σημαντική συσσώρευση των μετάλλων στο ίζημα έχει σαν αποτέλεσμα την εισαγωγή στην τροφική αλυσίδα σημαντικών ποσοτήτων μετάλλων αν και δεν είναι ακόμα ξεκάθαρο το αν τα μέταλλα αυτά είναι τελικά βιοδιαθέσιμα στα ψάρια (Clearwater, 2002).

Η διαθεσιμότητα και τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς σχετίζεται σε σημαντικό βαθμό με την χημική σύσταση των υδάτων (Sunda *et al.*, 1976 ; Pagenkopf *et al.*, 1974) λόγω ακριβώς των προαναφερθέντων μηχανισμών

συμπλοκοποίησης με ανόργανα και οργανικά ιόντα και της προσρόφησης σε σωματίδια. Ως εκ τούτου η συσχέτιση μεταξύ της τοξικότητας των μετάλλων με την ολική ή διαλυτή συγκέντρωση τους υπόκειται σε σημαντικές διαφοροποιήσεις. Για τον λόγο αυτό θεωρείται ότι η μέτρηση της διαλυτής συγκέντρωσης των μετάλλων είναι και η πιο αντιπροσωπευτική της πιθανής τοξικότητας των μετάλλων (Sunday *et al.*, 1976). Είναι πάντως γενικά αποδεκτό ότι η διαλυμένη οργανική ύλη, το pH και η σκληρότητα του νερού παίζουν τον πιο καθοριστικό ρόλο με την τελευταία να αναδεικνύεται ως ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει την τοξικότητα των μετάλλων (Erickson *et al.*, 1996). Γενικά μπορεί να λεχθεί ότι τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς εξαρτάται:

- Από τις φυσικοχημικές συνθήκες του νερού (θερμοκρασία, pH, οξυγόνο, σκληρότητα, αλατότητα, αιωρούμενα σωματίδια).
- Από το είδος του οργανισμού (ψάρι, καρκινοειδές, μαλάκιο, φυτοπλαγκτόν, ζωοπλαγκτόν).
- Από την ηλικία και τη φυσική κατάσταση του οργανισμού.
- Από την παρουσία άλλων τοξικών ουσιών στο νερό (είδος και ποσότητα)
- Από το είδος και την ποσότητα του μεταλλικού στοιχείου.

Αναλόγως της τοξικής τους δράσης τα βαρέα μέταλλα κατατάσσονται ως ακολούθως:



(Παπουτσόγλου, 1997)

Τα σημαντικότερα από τα βαρέα μέταλλα που διαδραματίζουν πρωταρχικό ρόλο στην ρύπανση των υδάτινων συστημάτων και αποτελούν ταυτόχρονα και αντικείμενο εκτενέστερης ανάλυσης της συγκεκριμένης μελέτης είναι :

2.1.5.1 Χαλκός

Ο χαλκός σε ίχνη διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στο μεταβολισμό όλων των ζωικών οργανισμών και του ανθρώπου. Ειδικότερα συμβάλλει στην αιμοποίηση (κινητοποίηση σιδήρου), στην οστεοποίηση και στην σωστή λειτουργία του νευρικού συστήματος. Η έλλειψή του από τον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί υπόχρωμη μικροκυτταρική αναιμία ως αποτέλεσμα ανεπαρκούς συνθέσεως της αιμογλοβίνης, ενώ η υπερβολική λήψη του (μέσω της τροφής και του νερού) ερεθισμό των βλεννογόνων, συμπτώματα από κυκλοφορικό, νευρικό και γαστρεντερικό σύστημα (ίκτερο και κίρρωση του ήπατος, νεφρική ανεπάρκεια) (Λέκκας, 1997).

Πηγές χαλκού είναι τα απόβλητα που προέρχονται από τα επιμεταλλωτήρια, την ηλεκτρονική βιομηχανία και τη βιομηχανία παραγωγής ηλεκτρικών καλωδίων. Σε φυσικές υδατοσυλλογές (ως Cu^{2+} ή ενωμένος με ανόργανες ή οργανικές ενώσεις) χωρίς ανθρώπινη δραστηριότητα η συγκέντρωση του είναι γενικά μικρότερη από $5\mu\text{g l}^{-1}$, ενώ το επίπεδο του στο νερό ανθρώπινης κατανάλωσης είναι 2 mg l^{-1} (98/83/EK). Για τη διατήρηση ή βελτίωση της ζωής των ιχθύων (σολομοειδή, κυπρινοειδή) σε ύδατα σκληρότητας $100\text{ mg l}^{-1}\text{ CaCO}_3$ επιβάλλεται η συγκέντρωση του διαλυμένου χαλκού να είναι μικρότερη ή ίση των $0,04\text{ mg l}^{-1}$ (2006/44/EK).

Η τοξικότητα του χαλκού αυξάνεται με τη μείωση της σκληρότητας (Πίνακας 2.2), της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης οξυγόνου του νερού και με τη μείωση της

ηλικίας των ψαριών, ενώ μειώνεται με τη παρουσία αιωρούμενων σωματιδίων του νερού και ορισμένων οργανικών ουσιών όπως EDTA, κίτρικό οξύ, χουμικά οξέα και μερικά αμινοξέα (Alberts *et al.*, 2000 ; Παπουτσόγλου, 1997).

Η τοξική δράση του χαλκού στους υδρόβιους οργανισμούς και ιδιαίτερα στα ψάρια, οδηγεί στην έκκριση και συγκέντρωση βλέννας στα βράγχια αυτών και στην καταστροφή των βραγχιακών τους ελασμάτων. Ο θάνατος τους (πέστροφα, κυπρίνος κ.ά), προέρχεται ουσιαστικά από ασφυξία (των συμπτωμάτων της ασφυξίας προηγούνται σοβαρές διαταραχές βιοχημικών παραμέτρων), (Παπουτσόγλου, 1997).

Πίνακας 2.2 Μέγιστες, κατά προσέγγιση, συγκεντρώσεις* διαλυμένου Cu που προκαλούν ετήσιο θάνατο σε πληθυσμό πέστροφας κατά 50% και 95% (Παπουτσόγλου, 1997).

Σκληρότητα νερού (mg l ⁻¹ ως CaCO ₃)	50% μg Cu l ⁻¹	95% μg Cu l ⁻¹
10	4,0	5,0
50	60	22,0
100	10,0	40,0
300	28,0	112,0

*Οι τιμές αυτές επιδέχονται προσαρμογή, ανάλογα με την παρουσία οργανικών ουσιών, χαμηλής θερμοκρασίας και άλλων τοξικών ουσιών

2.1.5.2 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι όπως και ο χαλκός απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τους ζωντανούς οργανισμούς, λόγω της συμμετοχής του σε πληθώρα ενζυμικών αντιδράσεων. Καταλύει αντιδράσεις οξέων – βάσεων, ενυδάτωσης – αφυδάτωσης, τον πολυμερισμό

του DNA και RNA, καθώς και την υδρόλυση οργανικών πολυμερών κατά τη διάρκεια της πέψης. Στα υδατικά οικοσυστήματα είναι περισσότερο συνδεδεμένος με οργανικούς παρά με ανόργανους υποκαταστάτες. Διαθέτει την ικανότητα βιοσυσσώρευσης και βιομεγέθυνσης ενώ είναι και απαραίτητο στοιχείο για τη φωτοσύνθεση (Σάλατα, 2002).

Είναι ένα στοιχείο ευρέως χρησιμοποιούμενο στη βιομηχανία, με κυριότερες πηγές του τα απόβλητα τα προερχόμενα από μεταλλευτικές δραστηριότητες, επιμεταλλωτήρια καθώς και από τη διάβρωση γαλβανισμένων σωλήνων. Σε φυσικά νερά ανεπηρέαστα από ανθρώπινη δραστηριότητα η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι γενικά $5 \mu\text{g l}^{-1}$. Αν και η ανθρώπινη ανοχή σε ψευδάργυρο είναι γενικά υψηλή (στα φυσιολογικά άτομα τα επίπεδα της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στον ορό του αίματος είναι $105 \text{ mg}/100\text{ml}$) (Sawidis & Reiss, 1995), ο ψευδάργυρος μπορεί να δράσει τοξικά στο υδατικό περιβάλλον. Στον πίνακα 2.3 δίνονται τα επίπεδα της συγκέντρωσης ψευδαργύρου σε ύδατα κατάλληλα για διαβίωση ιχθύων σε συνάρτηση με τη σκληρότητα του νερού.

Πίνακας 2.3 Συγκεντρώσεις σε συνολικό ψευδάργυρο ($\text{mg l}^{-1} \text{ Zn}$) σε συνάρτηση με ποικίλες τιμές σκληρότητας του ύδατος, μεταξύ 10 και $500 \text{ mg l}^{-1} \text{ CaCO}_3$ (2006/44/EK).

	Σκληρότητα του ύδατος (mg/l CaCO_3)			
	10	50	100	500
Ύδατα περιέχοντα σολομονίδες (mg/l Zn)	0,03	0,2	0,3	0,5
Ύδατα περιέχοντα κυπρινίδες (mg/l Zn)	0,3	0,7	1	2

Η τοξικότητα των υδάτων που περιέχουν ψευδάργυρο σε ποσότητες πέραν των φυσιολογικών ορίων (συγκεντρώσεις των $0,06 \text{ mg l}^{-1} \text{ Zn}$ δεν έχουνε δυσμενή επίδραση

σε ψάρια της οικογένειας *Salmonidae* ενώ για ψάρια της οικογένειας των *Cyprinidae* οι τιμές είναι της τάξεως των 0,02-0,11 mg l⁻¹ Zn), οφείλεται κυρίως στα ιόντα ψευδαργύρου και ενδεχομένως στις ενώσεις των στοιχείων αυτού, κυρίως με την ανθρακική ρίζα ή τα υδροξείδια (Παπουτσόγλου, 1997).

Η τοξικότητα του ψευδαργύρου μειώνεται με την αύξηση της σκληρότητας, της θερμοκρασίας, της αλατότητας και των αιωρούμενων σωματιδίων του νερού, ενώ αυξάνεται με την μείωση της περιεκτικότητας του νερού σε οξυγόνο όπως και από την ταυτόχρονη παρουσία άλλων βαρέων μεταλλικών στοιχείων και ρυπαντικών ουσιών. Νερά με αυξημένες ποσότητες ψευδαργύρου δε θα πρέπει να χρησιμοποιούνται για υδατοκαλλιέργειες εφόσον δεν έχει προσδιοριστεί ακριβώς η συγκέντρωσή του στοιχείου, όπως και η εξασφάλιση αποφυγής της συνεχούς προσθήκης του, παρά το γεγονός ότι η πέστροφα φαίνεται να εμφανίζει αξιόλογη ανθεκτικότητα σε νερά με υψηλές συγκεντρώσεις ψευδαργύρου, υπό την προϋπόθεση σταδιακού εγκλιματισμού της (Παπουτσόγλου, 1997).

Στα ψάρια, η τοξική δράση του ψευδαργύρου (όπως και του χαλκού), συνίσταται στην έκκριση και συγκέντρωση αυξημένης ποσότητας βλέννας στα βράγχια τους, με άμεσο αποτέλεσμα το θάνατό τους από ασφυξία (Skidmore & Tovell, 1972). Αυτό αποδίδεται στην κυτταροτοξική δράση του ψευδαργύρου που προκαλεί την καταστροφή των επιθηλιακών κυττάρων των βραγχίων, με τα σολομοειδή (*Oncorhynchus mykiss*) να παρουσιάζουν την μεγαλύτερη ευαισθησία. Η αιμόλυση των ερυθρών αιμοσφαιρίων και η απώλεια της ελαστικότητας των ωαρίων, αποδίδονται επίσης στην κυτταροτοξική αυτή δράση του ψευδαργύρου (Kodama *et al.*, 1982),

2.1.5.3 Κάδμιο

Το κάδμιο αναγνωρίζεται βιολογικά ως δευτερεύον, μη ωφέλιμο στοιχείο με υψηλή δυνατότητα τοξικότητας. Θεωρείται ένα από τα πιο επικίνδυνα μέταλλα, γνωστό για την πρόκληση της ασθένειας Itai-Itai (χρόνια τοξίκωση με ισχυρούς πόνους, νεφρικές και ηπατικές αλλοιώσεις, σκελετικές παραμορφώσεις κ.ά). Εμφανίστηκε στην Ιαπωνία, σε χωριό στις όχθες του ποταμού Jintsu, κατά την διάρκεια αλλά και μετά τον 2^ο Παγκόσμιο πόλεμο. Αιτία ήταν το κάδμιο που υπήρχε στα απόβλητα μεταλλείου μολύβδου-ψευδαργύρου, τα οποία απορρίπτονταν στα νερά του ποταμού που χρησιμοποιούνταν για την άρδευση των ορυζώνων, με αποτέλεσμα την δηλητηρίαση των κατοίκων των γειτονικών περιοχών των οποίων η διατροφή βασιζόταν στο ρύζι (Tsuchiya, 1978).

Ο άνθρωπος προσλαμβάνει το κάδμιο μέσω της αναπνοής και της τροφής και συσσωρεύεται σε διάφορα όργανα (ήπαρ, νεφροί, σπλήνας, θυρεοειδής αδένας, οστά) προκαλεί σοβαρές παθολογικές καταστάσεις. Εμφύσημα, πνευμονική ίνωση, νεφρικές βλάβες, καρδιαγγειακές και αναπαραγωγικές διαταραχές (ανικανότητα αρσενικών ατόμων) είναι μερικές από αυτές, ενώ θεωρείται και ύποπτο καρκινογένησης και τερατογένησης (Clarke & Sloss, 1992). Η ημιπερίοδος ζωής του καδμίου στον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται από 10 έως 30 χρόνια. Ένας από τους τρόπους εκδήλωσης της τοξικής του δράσης είναι η αντικατάσταση του ψευδαργύρου σε διάφορες ενζυμικές διεργασίες (Κουιμτζής, 1989).

Το κάδμιο που εισέρχεται στο υδάτινο περιβάλλον, προέρχεται κυρίως από διάφορης προελεύσεως βιομηχανικά λύματα και από την απόπλυση της γης. Χρησιμοποιείται στην κατασκευή συσσωρευτών, ξηρών μπαταριών, χρωμάτων και

πλαστικών. Η κύρια ανθρωπογενής προσθήκη δεν προέρχεται από τις εφαρμογές του, αλλά από τη συνύπαρξη του με τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο στις διάφορες επεξεργασίες του (Cox, 1990).

Η συγκέντρωση του καδμίου σε φυσικά νερά ανεπηρέαστα από ανθρώπινη δραστηριότητα κυμαίνεται από 0,01-0,5 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$, ποσότητες δύσκολα προσδιοριζόμενες (πιστεύεται ότι η βασική λήψη καδμίου από τα ψάρια γίνεται μέσω της τροφής), ενώ η οριζόμενη από την οδηγία 98/83/EK παραμετρική τιμή είναι τα 5 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$. Στα ψάρια η τοξική δράση του αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, με τη μείωση της ποσότητας του οξυγόνου, της σκληρότητας και της τιμής του pH του ύδατος (σε τιμή pH μεγαλύτερη του 8,5 κατακάθεται με τη μορφή ανθρακικού καδμίου). Περισσότερο ευαίσθητη στη τοξική δράση του καδμίου είναι η ιριδίζουσα πέστροφα (*Oncorhynchus mykiss*), η οποία σε νερά με συγκέντρωση 2 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$ αναστέλλει την αναπαραγωγή της. Το ίδιο ισχύει και για τον κοινό κυπρίνο (*Cyprinus carpio*) ενώ τα άλλα είδη της οικογένειας των κυπρινοειδών (*Cyprinidae*) φαίνεται να ανέχονται και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (Παπουτσόγλου, 1997).

2.1.5.4 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι ένα μέταλλο γνωστό από την αρχαιότητα, υπεύθυνο για πληθώρα περιβαλλοντικών προβλημάτων, λόγω της τοξικότητας του αλλά και της ευρείας εφαρμογής του σε διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες (Κουιμτζής, 1989).

Εισέρχεται στα υδάτινα συστήματα κυρίως με κατακρήμνιση από την ατμόσφαιρα, με τη διάβρωση εδαφών, έκπλυση δρόμων και με ποικιλία βιομηχανικών κυρίως υγρών αποβλήτων. Αξίζει να τονιστεί ότι οι ανθρωπογενείς προσθήκες

συνεισφέρουν δεκαπλάσια ποσά μολύβδου στις θάλασσες σε σχέση με αυτές που προέρχονται από την φυσική διάβρωση (Cox, 1990). Η χρήση των αλκυλιωμένων παραγώγων του (τετρααιθυλιούχος και τετραμεθυλιούχος μολύβδος) ως αντικροτικό πρόσθετο στην βενζίνη αυτοκινήτων αύξησε πολύ τις ατμοσφαιρικές του αποθέσεις στα υδάτινα συστήματα (οι οργανικές ενώσεις είναι πολύ πιο τοξικές από τις ανόργανες). Το καταλυτικό αυτοκίνητο και η χρήση της αμόλυβδης βενζίνης περιόρισε πολύ την εκπομπή μολύβδου. Στο παρελθόν αξιόλογος τροφοδότης του πόσιμου νερού με μολύβδο υπήρξαν οι μολυβδοσωλήνες (Μαμάης, 2008).

Η πρόσληψη του μολύβδου από τον άνθρωπο γίνεται μέσω της αναπνευστικής οδού αλλά και από το στόμα (νερό, τροφή) και το δέρμα. Η τοξικότητα του οφείλεται στην ικανότητα του να αντιδρά με τις ομάδες $-SH$ και να αδρανοποιεί διαφορά ένζυμα, με τις πρώτες τοξικές επιδράσεις να εκδηλώνονται από το αιμοποιητικό σύστημα. Εφόσον η συγκέντρωση του στο αίμα ξεπεράσει τα $40 \mu g Pb l^{-1}$, έχουμε την εκδήλωση συμπτωμάτων χρόνιας μολυβδίασης (πονοκέφαλοι, ναυτία, αναιμία κ.ά), ενώ επίπεδα πάνω από $80 \mu g Pb l^{-1}$ οδηγούν στην πρόκληση οξείας τοξίκωσης. Αξιοσημείωτη είναι η πρόκληση εγκεφαλικών βλαβών σε έμβρυα (εμβρυοτοξική δράση) και μικρά παιδιά και νευρολογικών διαταραχών σε ενήλικα άτομα, γεγονός που οδήγησε στη μείωση της χρήσης του μολύβδου ως αντικροτικό βενζινών (Κουιμτζής, 1989). Αναφέρεται ότι κάθε χρόνο στις Η.Π.Α., 12000 με 16000 παιδιά ηλικίας κάτω των 9 ετών, υποβάλλονται σε θεραπευτική αγωγή για οξεία δηλητηρίαση από μολύβδο και περίπου 200 πεθαίνουν. Το 30% όσων επιβιώνουν υποφέρουν από παράλυση, τύφλωση και νοητική καθυστέρηση (Tyler, 1999).

Η προτεινόμενη παραμετρική τιμή του για το πόσιμο νερό είναι τα 10 $\mu\text{g Pb l}^{-1}$ (98/83/EK), ενώ η συγκέντρωση σε νερά που θα χρησιμοποιηθούν για υδατοκαλλιέργεια δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 20 $\mu\text{g Pb l}^{-1}$ (Παπουτσόγλου, 1997).

Καθυστέρηση της ανάπτυξης (ιδιαίτερα στα πρώτα στάδια) και σκελετικές δυσμορφίες (λόρδωση, σκολίωση) είναι μερικά από τα συμπτώματα που έχουν παρατηρηθεί σε σολομοειδή (*Oncorhynchus mykiss*), μετά από χρόνια έκθεση τους σε ύδατα με υψηλές συγκεντρώσεις σε μόλυβδο (Davies & Everhart, 1973)

2.1.5.5 Χρόμιο

Το χρώμιο απαντάται στην βιόσφαιρα σε διάφορες καταστάσεις οξειδώσεως με πιο σταθερές το τρισθενές χρώμιο Cr(III) που είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τη ρύθμιση του μεταβολισμού της γλυκόζης, πρωτεϊνών, και του λίπους και συντελεί στην πρόληψη του διαβήτη και της αρτηριοσκλήρυνσης, και το εξασθενές Cr(VI), το οποίο είναι αποκλειστικά ανθρωπογενούς προελεύσεως, παραγόμενο κυρίως από βιομηχανικές διεργασίες (Onkelinx, 1977).

Το εξασθενές χρώμιο είναι γενικά τοξικότερο από τα τρισθενές, λόγω της υψηλότερης οξειδωτικής του ικανότητας και της δυνατότητας του να διαπερνά εύκολα τις βιολογικές μεμβράνες (το τρισθενές αθροίζεται στην κυτταρική μεμβράνη), ενώ είναι και περισσότερο ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον (παραμένει στη διαλυτή φάση σε αντίθεση με το τρισθενές που προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα) και βιοδιαθέσιμο (Ecological Analysts, 1981).

Κύριες πύλες εισόδου για τον άνθρωπο αποτελούν το αναπνευστικό, το γαστρεντερικό σύστημα (μέσω της τροφής και του νερού) και το δέρμα, με αποτέλεσμα

την πρόκληση συμπτωμάτων που απορρέουν από τα συστήματα αυτά (στοματικά έλκη, διάρροια, κοιλιακός πόνους, εμέτους, ερεθισμούς στη μύτη και τα μάτια, συχνούς πονοκεφάλους, ζάλη, δερματικές αλλοιώσεις, διαταραχές από το αναπαραγωγικό σύστημα του άνδρα, κακοήθεις νεοπλασίες στους πνεύμονες και στο πεπτικό σύστημα κ.ά.) (Ηλεκτρονική πηγή 6).

Πηγές στο υδατικό περιβάλλον, όπου και απαντάται συνήθως με τη μορφή εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), θεωρούνται τα απόβλητα από διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες, αφού χρησιμοποιείται ως παρεμποδιστής διάβρωσης μετάλλων (χρωμικά και διχρωμικά άλατα), ως συστατικό κραμάτων, σε βαφές υφασμάτων, δερμάτων, σε χρώματα, μελάνια, στη βυρσοδεψία κ.ά. αλλά και οι απορροές από αστικές και κατοικημένες περιοχές (Towill *et al.*, 1978 ; Ecological Analysts, 1981).

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό είναι τα 50 $\mu\text{g Cr l}^{-1}$ (98/83/EK). Η ίδια συγκέντρωση ισχύει και για νερό χρήσης σε ιχθυοκαλλιέργειες (Παπουτσόγλου, 1997).

Σε φυσικές υδατοσυλλογές, η τοξικότητα του χρωμίου (Cr(VI)), στους υδρόβιους οργανισμούς, φαίνεται ότι αυξάνει με τη μείωση της ολικής σκληρότητας του νερού αλλά και του pH, και λιγότερο με τη μείωση της αλκαλικότητας (Muller, 1980). Τα ψάρια γίνονται περισσότερο ευπαθή στις μολύνσεις, παρουσιάζουν καθυστέρηση στην ανάπτυξη (ιδιαίτερα στα νεαρά στάδια) και αναστέλλουν τις αναπαραγωγικές τους διαδικασίες. Στην ιριδίζουσα πέστροφα (*Oncorhynchus mykiss*), η οξεία δηλητηρίαση από χρώμιο οδηγεί στην πρόκληση αλλοιώσεων στα βράγχια, στα νεφρά, και στο στομάχι σε τιμές pH 7.8 (Van der Putte *et al.*, 1981).

2.1.5.6 Σίδηρος

Ο σίδηρος αποτελεί ένα ιχνοστοιχείο υψηλής βιολογικής σπουδαιότητας, απαραίτητο για βασικές διαδικασίες μεταβολισμού των οργανισμών, όπως μεταφορά οξυγόνου, σύνθεση DNA, οξειδωτικός μεταβολισμός ενζύμου κυτοχρώματος P-450 και μεταφορά ηλεκτρονίων. Η έλλειψη του προκαλεί στους ζωικούς οργανισμούς και στον άνθρωπο αντισταθμιζόμενη αναιμία. Το πόσιμο νερό μπορεί να αποτελέσει σημαντική πηγή τοξίκωσης για τον άνθρωπο. Συνεχής κατανάλωση νερού με υψηλή περιεκτικότητα σε σίδηρο (λόγω διέλευσης υπόγειων υδάτων από πετρώματα πλούσια σε άλατα σιδήρου), προκαλεί χρόνια τοξίκωση με ηπατικές και ενδοκρινικές διαταραχές, σακχαρώδη διαβήτη και καρδιαγγειακά προβλήματα (Λέκκας, 1997). Η εισροή σιδήρου στις φυσικές υδατοσυλλογές γίνεται κυρίως μέσω των αποβλήτων που προέρχονται από μεταλλευτικές δραστηριότητες και μονάδες επιφανειακής κατεργασίας μετάλλων (αποξείδωση σιδηρούχων επιφανειών).

Η συγκέντρωση του σε νερό ανθρώπινης κατανάλωσης δεν θα πρέπει να ξεπερνά τα 200 $\mu\text{g Fe l}^{-1}$ (98/83/EK), και σε ύδατα που θα χρησιμοποιηθούν για υδατοκαλλιέργεια τα 1000 $\mu\text{g Fe l}^{-1}$ (Παπουτσόγλου, 1997).

Μελέτες της τοξικότητας του σιδήρου στα ψάρια και συγκεκριμένα στην άγρια πέστροφα (*Salmo trutta*) αναφέρουν ως πιθανό μηχανισμό τοξικότητας του, τη συσσώρευσή του στα βράγχια (ως άλας θειικού σιδήρου), με συνέπεια την απόφραξη των βραγχίων και την πρόκληση αναπνευστικών διαταραχών. (Peuranen *et al.*, 1994 ; Dalzell and MacFarlane, 1999).

2.2 Φυσικοχημικοί παράγοντες

2.2.1 Θερμοκρασία

Η μέτρηση της θερμοκρασίας του νερού αποτελεί σημαντικό παράμετρο αξιολόγησης μιας υδάτινης έκτασης. Επηρεάζει άμεσα τη διαλυτότητα των στερεών ουσιών και αερίων. Η περιεκτικότητα του νερού σε διαλυμένο οξυγόνο, η τιμή του pH και οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων ανόργανων αλάτων μεταβάλλονται ανάλογα με την θερμοκρασία (Friedrich, 1965).

Οι διακυμάνσεις της στα υδάτινα συστήματα κατά γενικό κανόνα είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες ατμοσφαιρικές, και στα μικρά ποτάμια μεγαλύτερες από ότι στα μεγάλα. Επηρεάζεται από τις ανθρώπινες δραστηριότητες κυρίως τοπικά, λόγω της προσθήκης στο σύστημα μεγάλων ποσοτήτων νερού θερμοκρασίας διαφορετικής από τη φυσική. Η χρήση του νερού των ποταμών για ψύξη στις μηχανές πολλών βιομηχανικών μονάδων αποτελεί μια από τις βασικότερες διεργασίες οι οποίες πέρα από την αλλαγή της θερμοκρασίας του νερού το εμπλουτίζουν και με ρύπους (Παπουτσόγλου, 1997).

Η θερμοκρασία αποτελεί δείκτη του είδους των υδρόβιων οργανισμών που διαβιούν σε μια υδάτινη έκταση. Σχεδόν όλοι οι υδρόβιοι οργανισμοί είναι ποικιλόθερμοι, δηλαδή η θερμοκρασία του σώματος τους καθορίζεται από το περιβάλλον. Στα ψάρια η θερμοκρασία του σώματός τους είναι περίπου κατά 0,5 °C υψηλότερη του νερού που το περιβάλλει. Είναι γενικά παραδεκτό (παρόλο που τα όρια θερμοκρασίας για πολλά είδη δεν είναι επακριβώς καθορισμένα) ότι οι χαμηλές θερμοκρασίες μειώνουν τον ρυθμό μεταβολισμού, ενώ οι υψηλές τον αυξάνουν

καταναλώνοντας έτσι γρήγορα το ενεργειακό τους απόθεμα. Για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 33°C δεν υπάρχει ζωή (Foreman *et al.*, 1997). Ο ρυθμός ανάπτυξης των ψαριών, η αναπαραγωγή και γενικά τη συμπεριφορά τους επηρεάζονται επίσης από τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας. Για τα ψυχρόφιλα είδη, όπως είναι η πέστροφα, αύξηση της θερμοκρασίας του νερού κατά 5-6 °C το φθινόπωρο και το χειμώνα μπορεί να προκαλεί ανεπανόρθωτες βλάβες στο γόνιο ή στα γονιμοποιημένα ωάρια τους (Παπουτσόγλου, 1997).

Ως ανώτατο επιτρεπτό όριο για τη διαβίωση σολομοειδών και κυπρινοειδών σε φυσικές υδατοσυλλογές ορίζονται οι 21,5°C και 28°C αντίστοιχα (2006/44/EK).

2.2.2 Ενεργός οξύτητα (pH)

Ο συνήθης τρόπος έκφρασης της συγκέντρωσης των ιόντων υδρογόνου γίνεται με τον προσδιορισμό της τιμής του pH, που ορίζεται ως ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των υδρογονοϊόντων, δηλαδή $\text{pH} = -\log_{10} (\text{H}^+)$. Το pH μετράτε σε κλίμακα από 0 έως 14, με ουδέτερο σημείο την τιμή 7 όπου τα ιόντα υδρογόνου και υδροξυλίου βρίσκονται σε ίσες συγκεντρώσεις. Η τιμή αυτή αποτελεί ένδειξη καθαρότητας του νερού. Ύδατα με τιμές pH μικρότερες από 7 (4 έως 7) ορίζονται ως όξινα (συνήθως περιέχουν ρυπαντικές ουσίες όπως NO_2 , NO_3 , SO_4 , PO_4), ενώ ύδατα με τιμές pH μεγαλύτερες από 7 (7 έως 14) ως αλκαλικά (περιέχοντα οργανοχλωριούχες ενώσεις, πετρελαιοειδή, απορρυπαντικά, χρώματα κ.ά). Η τιμή pH καθορίζει τον ρυθμό μεταβολισμού, τη δράση των ετερότροφων βακτηρίων και το σύστημα μεταφοράς ιόντων στους υδρόβιους οργανισμούς (Mayo & Noike, 1994). Το pH των περισσότερων φυσικών υδάτων κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 4–9 (Mayo & Noike, 1996).

Για τη διατήρηση ή βελτίωση της ζωής των ιχθύων (σολομοειδή, κυπρινοειδή) επιβάλλεται η τιμή του pH να κυμαίνεται μεταξύ 6-9. Οι διακυμάνσεις του pH εντός αυτών των ορίων δεν πρέπει να υπερβαίνουν το $\pm 0,5$, υπό την προϋπόθεση ότι δεν αυξάνουν τη βλαπτικότητα άλλων ουσιών εμφανιζομένων εντός του ύδατος (2006/44/EK).

Η τιμή του pH φαίνεται κατά κάποιον τρόπο να καθορίζει τα επίπεδα διαφόρων άλλων τοξικών για τα ψάρια ουσιών (ενώσεις της νικελιοκυανίνης, αμμωνία) μεταβάλλοντας τη δράση τους και την τοξικότητα τους για τα ψάρια. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η τοξική δράση της αμμωνίας σε pH 7 είναι μόνο το 1/10 εκείνης σε pH 8. Σε ύδατα με τιμές pH 3-3,5 είναι αδύνατη η επιβίωση όλων των ειδών ψαριών για περισσότερο από μερικές ώρες, ενώ νερά με τιμές pH 11-11,5 έχουν άμεση θανατηφόρο επίδραση για όλα τα είδη των ψαριών (Παπουτσόγλου, 1997).

2.2.3 Διαλυμένο οξυγόνο (D.O)

Το διαλυμένο οξυγόνο είναι απαραίτητο για όλους τους ζωντανούς οργανισμούς και η έλλειψή του αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την παρουσία της υδρόβιας ζωής. Το μεγαλύτερο ποσοστό του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό και ιδιαίτερα στα επιφανειακά στρώματα προέρχεται από τον ατμοσφαιρικό αέρα (Κουμιτζής, 1989). Άλλες πηγές εμπλουτισμού με οξυγόνο των υδάτινων οικοσυστημάτων είναι η ανατάραξη των υδάτων από μεγάλη κλίση ροής, η ύπαρξη μικρότερων παραποτάμων και υδατοφραγμάτων και η φωτοσύνθεση από τους φυτικούς οργανισμούς. Σε ορισμένες περιπτώσεις, στα επιφανειακά στρώματα, εξαιτίας της έντονης φωτοσυνθετικής δραστηριότητας η ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου υπερβαίνει εκείνης του

ατμοσφαιρικού αέρα, με αποτέλεσμα να παρατηρείται το φαινόμενο του υπερκορεσμού (Cox, 2003). Αντίθετα, εξάντληση του διαλυμένου οξυγόνου προκαλείται από την οξειδωση του οργανικού φορτίου και από την κατανάλωση του από τους υδρόβιους οργανισμούς κατά την αναπνοή. Χαμηλές τιμές διαλυμένου οξυγόνου και χαμηλό pH στο νερό, σε συνδυασμό με υψηλές τιμές διοξειδίου του άνθρακα και θερμοκρασίας, υποδηλώνουν μικροβιακή δραστηριότητα, που συνοδεύεται από δυσοσμία και αντιαισθητική εικόνα (Rheinheimer, 1975 ; Cox, 2003).

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου είναι χαρακτηριστική παράμετρος ποιότητας και καθαρότητας των νερών. Υψηλές τιμές συγκεντρώσεων διαλυμένου οξυγόνου που βρίσκονται κοντά στην περιοχή κορεσμού δείχνουν νερά καθαρά, με οργανικό φορτίο περιορισμένο ή μηδενικό, ενώ χαμηλές τιμές αποτελούν δείκτη ρύπανσης (Αλμπάνης, 1999).

Η γνώση της περιεκτικότητας σε οξυγόνο μιας υδάτινης έκτασης προκειμένου να κριθεί η καταλληλότητα της για ιχθυοκαλλιέργεια είναι θεμελιώδους σημασίας. Η ευαισθησία των υδρόβιων οργανισμών στην περιεκτικότητα του νερού σε οξυγόνο διαφέρει ανάλογα του είδους του οργανισμού (στα ψάρια τα ρεόφιλα είδη απαιτούν γενικά τιμές οξυγόνου μεγαλύτερες των 5 mg l⁻¹) και των διάφορων σταδίων ανάπτυξής τους (Πίνακας 2.4) (Πάσχος, 2004).

Πίνακας 2.4 Ελάχιστες απαιτούμενες ποσότητες δεσμευμένου οξυγόνου στο νερό ώστε να συντηρηθεί ο φυσιολογικός κύκλος ψαριών σε νερά με όλες τις άλλες συνθήκες ευνοϊκές (Πάσχος, 2004)

Κατάσταση ψαριών	Διαλυμένο οξυγόνο (mg l ⁻¹)
Επιβίωση νεαρών και ώριμων ατόμων για μια ή περισσότερες ημέρες	3
Αναπαραγωγή, επώαση ωαρίων και επιβίωση ιχθυδίων	5
Ανάπτυξη ιχθυδίων	5
Ανάπτυξη νεαρών ατόμων (μπορεί να μειωθεί κατά 20 %)	4
Ανάπτυξη νεαρών κυπρίνων (<i>Cyprinus carpio</i>)	3

Η ποσότητα του οξυγόνου που περιέχεται σε ένα υδάτινο σύστημα, μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της ημέρας και επηρεάζεται από το υψόμετρο, τη θερμοκρασία την αλατότητα και το βάθος του νερού (Παπουτσόγλου, 1996). Είναι άμεσα συνδεδεμένη με την επιβίωση των υδρόβιων οργανισμών και ιδιαίτερα των ψαριών επηρεάζοντας το ρυθμό του μεταβολισμού τους, την αναπαραγωγή, την ικανότητα κολύμβησης τους, και την εν γένει συμπεριφορά και φυσιολογία τους (Παπουτσόγλου, 1997).

Ως παραμετρική τιμή για το πόσιμο νερό της οξειδωσιμότητας ορίζονται τα 5 mg l⁻¹ O₂ (98/83/EK), ενώ η ενδεικνυόμενη ελάχιστη μέση τιμή διαλυμένου οξυγόνου για τη διαβίωση σολομοειδών πρέπει να είναι τα 9 mg l⁻¹ στο 50% των δειγμάτων και η οριακή ελάχιστη τιμή τα 7 mg l⁻¹ στο 100% των δειγμάτων, ενώ ως επιτακτική τιμή ορίζονται τα 9 mg l⁻¹ στο 50% των δειγμάτων. Για τα κυπρινοειδή οι τιμές διαβίωσης είναι τα 8 mg l⁻¹, 5 mg l⁻¹, και 7 mg l⁻¹ αντίστοιχα (2006/44/E.K).

2.2.3 Χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand-COD)

Το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο είναι η παράμετρος που προσδιορίζει έμμεσα το συνολικό οργανικό φορτίο που υπάρχει στα ύδατα ή τα απόβλητα. Συγκεκριμένα

προσδιορίζει το οξυγόνο που απαιτείται για την πλήρη διάσπαση-οξειδωση του συνολικού οργανικού φορτίου προς νερό και διοξείδιο του άνθρακα. Η οξειδωση πραγματοποιείται με ισχυρά οξειδωτικά μέσα (διχρωμικό ή υπερμαγγανικό κάλιο) κάτω από όξινες συνθήκες παρουσία καταλύτη, λόγω ανθεκτικότητας ορισμένων οργανικών ενώσεων όπως οι αρωματικές αμίνες (Κουιμτζής, 1989). Πηγές οργανικού φορτίου μπορεί να είναι η διάβρωση των πετρωμάτων και η αποικοδόμηση της φυτικής και ζωικής βιομάζας (Apsite & Klavins, 1998), ή ανθρωπογενείς, όπως τα βιομηχανικά απόβλητα, τα οικιακά λύματα, οι αγροτοκτηνοτροφικές δραστηριότητες κ.ά (Cox, 2003). Υψηλές τιμές χημικός απαιτούμενο οξυγόνο υποδηλώνουν μεγάλο οργανικό φορτίο δηλαδή ρύπανση του υδάτινου συστήματος (Αλμπάνης, 1999).

2.2.5 Σκληρότητα και αγωγιμότητα

Η σκληρότητα και η αγωγιμότητα παρέχουν πληροφορίες για τη συγκέντρωση των διαλυμένων αλάτων στα νερά. Η σκληρότητα του νερού αποτελεί παράμετρο προσδιορισμού της συγκέντρωσης κυρίως των αλάτων ασβεστίου και μαγνησίου. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αναφέρεται στην ικανότητά του νερού να μεταφέρει ηλεκτρικά φορτία και εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, από τη συγκέντρωσή τους, (όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των αλάτων τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα), - την ευκινησία, το σθένος τους και τη θερμοκρασία. Είναι συνάρτηση της φύσης και της σύστασης των γεωλογικών σχηματισμών με τους οποίους έχει έρθει σε επαφή το νερό κατά την κίνησή του (δίοδος από ασβεστολιθικά υποστρώματα, επιφέρει μία ισχυρή αύξηση της μεταλλικότητας των υδάτων) (Stickney, 2000). Η έκπλυση με τα νερά της βροχής των χημικών λιπασμάτων που διασπείρονται αφειδώς στις γεωργικές εκτάσεις

είναι μία αιτία αυξημένων τιμών για τις δύο αυτές παραμέτρους. Για νερά που θα χρησιμοποιηθούν σε υδατοκαλλιέργεια συνιστώνται υψηλά επίπεδα σκληρότητας (καλύτερη εκκόλαψη ωαρίων, και ανάπτυξη του γόνου, μείωση του στρες αλλά και της τοξικότητας ορισμένων βαρέων μετάλλων όπως του χαλκού και του ψευδαργύρου) (Alabaster & Lloyd , 1980).

2.3 Θρεπτικά Συστατικά

2.3.1 Γενικά

Τα θρεπτικά συστατικά ή μικροθρεπτικά άλατα είναι στοιχειώδεις ανόργανες αλλά και οργανικές ενώσεις απαραίτητες για την τροφή φυτικών οργανισμών του φυτοπλαγκτού και των μακροφυτών. Αποτελούν τα τελικά ή ενδιάμεσα προϊόντα της βιολογικής ή χημικής αποικοδόμησης της νεκρής οργανικής ύλης. Τα κυριότερα θρεπτικά συστατικά είναι τα ανόργανα. Από τις ενώσεις του αζώτου τα νιτρικά, τα νιτρώδη και η αμμωνία και από τις ενώσεις του φωσφόρου τα μονόξινα, δισόξινα και ουδέτερα φωσφορικά άλατα (Κακάλη, 2008).

Το άζωτο και ο φώσφορος βρίσκονται στο νερό με τη μορφή διαλυμένων ανόργανων αλάτων, οι συγκεντρώσεις των οποίων ποικίλλουν τόσο μεταξύ των διαφόρων βιοτόπων στο ίδιο οικοσύστημα όσο και στον ίδιο βιότοπο, δηλαδή στην κάθετη κατανομή τους. Η προέλευση των νιτρικών και φωσφορικών αλάτων εντοπίζεται στη διάβρωση πετρωμάτων, στη χρήση των λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων στις γεωργικές καλλιέργειες όπως επίσης στα αστικά λύματα και βιομηχανικά απόβλητα (Ahl & Oden, 1971 ; Moustaka-Gouni & Nikolaidis, 1994 ; Tryfon *et al.*, 1996).

Η έκπλυση των εδαφών θεωρείται ως η σημαντικότερη πηγή θρεπτικών που απειλεί τα υδάτινα οικοσυστήματα (UNEP 1994 ; Rawlins *et al.*, 1998). Μέχρι μια ορισμένη συγκέντρωση τα άλατα του αζώτου προκαλούν ευεργετικά αποτελέσματα στην ανάπτυξη των υδρόβιων φυτικών οργανισμών, αντίθετα υψηλές τιμές μπορεί να επιδράσουν τοξικά (Waite & Mitchel 1972 ; Healey, 1973).

Όταν η περιεκτικότητα σε θρεπτικά άλατα μιας υδάτινης έκτασης οφείλεται στη διάβρωση των πετρωμάτων οι τιμές τους παραμένουν σε κάποιο βαθμό σταθερές. Όταν όμως τα θρεπτικά προέρχονται από την έκπλυση λιπασμάτων οι τιμές τους κυμαίνονται ανάλογα με τις γεωργικές δραστηριότητες. Μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται μετά από βροχόπτωση, όταν μάλιστα αυτή ακολουθεί πρόσφατη λίπανση των καλλιεργειών. Οι φυσικοχημικές ιδιότητες αλλά και ο τύπος των εδαφών καθορίζουν το βαθμό συγκράτησης αλλά και την ευκολία έκπλυσης των θρεπτικών αλάτων. Το γεωγραφικό ανάγλυφο και οι κλιματολογικές συνθήκες της λεκάνης απορροής επιδρούν ακόμα στον εμπλουτισμό των ποταμών με θρεπτικά άλατα (Tomas, 2000).

2.3.2 Αμμωνιακά

Στο υδάτινο περιβάλλον η αμμωνία υπάρχει είτε ως ιονισμένη, NH_4^+ , είτε ως μη ιονισμένη, ελεύθερη NH_3 . Στο κύκλο του αζώτου η αμμωνία οξειδώνεται παρουσία βακτηρίων (nitrosomonas) σε νιτρώδη ιόντα, τα οποία στη συνέχεια μετατρέπονται και πάλι παρουσία βακτηρίων (nitrobacter), σε νιτρικά ιόντα σύμφωνα με το μηχανισμό της νιτροποίησης. Η παρουσία της αποδίδεται στην υδρόλυση της ουρίας και στην αποικοδόμηση ζωικών και φυτικών πρωτεϊνούχων ουσιών. Οι οργανικές ουσίες προέρχονται είτε από περιττώματα (ανθρώπινες ακαθαρσίες και γενικευμένη χρήση της ζωικής κοπριάς) είτε από λύματα κατοικημένων περιοχών, στάβλων ή απόβλητα βιομηχανιών (υγραέριο, αζωτούχα λιπάσματα κ.ά.). Είναι σημαντικό να προσδιορίζεται η συγκέντρωση της αμμωνίας σε δείγματα νερού, λόγω της συνεχώς αυξανόμενης παρουσίας της στις υδάτινες συλλογές και της έντονα τοξική της δράσης στους υδρόβιους οργανισμούς. Αυξημένη τιμή της υποδηλώνει πρόσφατη ρύπανση των υδάτων

(Κακάλη, 2008). Ως παραμετρική τιμή της συγκέντρωσης των ιόντων NH_4^+ από την Ευρωπαϊκή Ένωση για το πόσιμο νερό ορίζονται τα $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ (98/83/EK), ενώ τα όρια συγκέντρωσης για τη μη ιονισμένη αμμωνία νερών κατάλληλων για διαβίωση ιχθύων, τόσο για τα σολομοειδή όσο και για τα κυπρινοειδή, κυμαίνονται από 0,005 έως $0,025 \text{ mg l}^{-1} \text{ NH}_3^-$ (2006/44/EK). Στα ψάρια η τοξική δράση της αμμωνίας (λόγω της ικανότητας της να διαπερνά εύκολα τις κυτταρικές μεμβράνες) εκδηλώνεται κυρίως με την πρόκληση βλαβών στο επιθήλιο των βραγχίων, μείωση της ικανότητας του αίματος για μεταφορά οξυγόνου, μείωση του αριθμού των ερυθρών αιμοσφαιρίων και στην πρόκληση αιμόλυσης. Άλλες επιδράσεις της αποτελούν, η αύξηση του αριθμού των αναπνευστικών κινήσεων και της πίεσης του αίματος και η πρόκληση εγκεφαλικών βλαβών (Πάσχος, 2004).

Ο κύριος παράγοντας που ελέγχει την τοξικότητα της αμμωνίας στο νερό (η τοξική μορφή της είναι η ελεύθερη αμμωνία) είναι η τιμή του pH η οποία σε συνδυασμό με τη θερμοκρασία ρυθμίζει τη συγκέντρωσή της. Κατά την αξιολόγηση μιας υδατοσυλλογής θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι η τοξικότητα της αμμωνίας αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας του νερού (όχι κάτω των 10°C), της τιμής του pH (πέραν του 7) και της αλατότητας (από 9 έως 31‰), αλλά και με τη μείωση της αλατότητας (κάτω του 9‰), της ποσότητας του οξυγόνου, του ελεύθερου διοξειδίου του άνθρακα και της σκληρότητας του νερού. Για τα περισσότερα είδη ψαριών η "κρίσιμη" συγκέντρωση της αμμωνίας στο νερό κυμαίνεται από $0,2$ έως 2 mg l^{-1} . Η πέστροφα είναι το πιο ευαίσθητο ψάρι και ο κυπρίνος το πιο ανθεκτικό (Παπουτσόγλου, 1997).

2.3.3 Νιτρώδη

Τα νιτρώδη (NO_2^-) αποτελούν ένα ενδιάμεσο στάδιο οξείδωσης της αμμωνίας σε νιτρικά (νιτροποίηση), και είναι ενώσεις ασταθείς και βραχύβιες. Στα φυσικά ύδατα βρίσκονται σε πολύ χαμηλές έως μηδενικές συγκεντρώσεις, λόγω της ταχύτατης οξείδωσης τους σε νιτρικά (NO_3^-). Η ύπαρξή τους στα φυσικά νερά υποδηλώνει οργανική μόλυνση από βιομηχανικά απόβλητα (προστίθενται ως αντιδιαβρωτικό στα νερά ψύξης βιομηχανικών μονάδων), και από αστικά λύματα (Κακάλη, 2008).

Η συγκέντρωση των νιτρωδών αλάτων στο πόσιμο νερό δεν πρέπει να υπερβαίνει τα $0,50 \text{ mg l}^{-1}$ (98/83/EK) ενώ για τη διατήρηση της ζωής σολομοειδών και κυπρινοειδών, συνίσταται η συγκέντρωσή τους σε φυσικά νερά να είναι μικρότερη από $0,01 \text{ mg l}^{-1}$ και $0,03 \text{ mg l}^{-1}$, αντίστοιχα (2006/44/EK).

Στα ψάρια γενικά, συγκεντρώσεις νιτρωδών ιόντων μεγαλύτερες των $0,55 \text{ mg l}^{-1}$ είναι τοξικές. Σε πεστροφοκαλλειέργειες έχουν παρατηρηθεί μαζικές απώλειες λόγω μεθαιμογλοβιναιμίας (ο θάνατος προέρχεται από ασφυξία λόγω της οξείδωσης από τα νιτρώδη ιόντα της αιμογλοβίνης σε μεθαιμογλοβίνη με αποτέλεσμα την ανεπαρκή μεταφορά οξυγόνου στο αίμα). Η τοξικότητα των νιτρωδών φαίνεται ότι μειώνεται με την αύξηση της σκληρότητας και του pH του νερού και αυξάνεται με την αύξηση του βάρους των ψαριών (Παπουτσόγλου, 1997).

2.3.4 Νιτρικά

Τα νιτρικά ιόντα αποτελούν το τελικό προϊόν οξείδωσης της αμμωνίας και γενικά των αζωτούχων ενώσεων. Οι συγκεντρώσεις τους στα επιφανειακά νερά συνήθως είναι σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Υψηλές τιμές τους είναι δείκτης μακροχρόνιας ρύπανσης των

νερών από λιπάσματα, λύματα και απόβλητα (Κακάλη, 2008). Η συγκέντρωση των νιτρικών αλάτων στο πόσιμο νερό δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 50 mg l^{-1} (98/83/EK).

Στους υδρόβιους οργανισμούς τα νιτρικά ιόντα δεν προκαλούν πρόβλημα τοξικότητας παρά μόνο όταν ξεπεράσουν τα $1000 \text{ mg l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ (Πάσχος, 2004).

2.3.5 Φωσφορικά

Ο φώσφορος απαντάται σε τρεις μορφές, τα ορθοφωσφορικά, τα συμπτυκνωμένα φωσφορικά, και τα φωσφορικά που είναι δεσμευμένα με οργανικές ενώσεις και εμφανίζεται στα φυσικά ύδατα και απόβλητα σε διάφορες ενώσεις.

Αποτελεί βασικό συστατικό ανάπτυξης των οργανισμών (καθορισμένες ποσότητες φωσφορικών είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη των φυτών και των ζώων). Η έλλειψη του περιορίζει την ανάπτυξη της πρωτογενούς παραγωγής στο υδάτινο περιβάλλον ενώ μεγάλες συγκεντρώσεις του και σε συνδυασμό με την παρουσία νιτρικών προκαλούν το φαινόμενο του ευτροφισμού (Κακάλη, 2008).

Στα επιφανειακά νερά ο φώσφορος που υπάρχει οφείλεται σε πολλές πηγές φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης, όπως είναι τα φωσφορικά λιπάσματα, τα απορρυπαντικά οικιακής ή βιομηχανικής χρήσης, τα αποσκληρυντικά καθώς και τα λύματα (οργανικός φώσφορος), γιατί περιέχεται στα περιττώματα και στα υπολείμματα τροφών. Εκτιμάται ότι το 45% της προέλευσης των φωσφορικών είναι τα οικιακά λύματα, το 45% οι γεωργικές δραστηριότητες και το υπόλοιπο τα βιομηχανικά απόβλητα (Morse *et al.*, 1993).

Ως οριακές τιμές για τη διατήρηση της ζωής των ιχθύων, δίνονται από την Ευρωπαϊκή Ένωση, οι τιμές των $0,2 \text{ mg l}^{-1} \text{ PO}_4^+$ για τα ύδατα των σολομοειδών και των

0,4 mg l⁻¹ PO₄⁺ για τα ύδατα των κυπρινοειδών, οι οποίες είναι ταυτόχρονα και ενδεικτικές τιμές για τη μείωση του φαινομένου του ευτροφισμού (2006/44/EK).

2.4 Προτεινόμενα όρια φυσικοχημικών παραμέτρων

Η Οδηγία 98/83/EK του συμβουλίου της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998, η οποία αντικατέστησε την 80/778/EK της 15^{ης} Ιουλίου 1980, καθορίζει την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης. Στον πίνακα 2.5 παρατίθενται οι τιμές συγκέντρωσης φυσικοχημικών παραμέτρων για πόσιμα νερά (98/83/EK)

Πίνακας 2.5 Τιμές συγκέντρωσης φυσικοχημικών παραμέτρων για πόσιμα νερά (98/83/EK)

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα
Κάδμιο	5,0	μg l ⁻¹
Χρόμιο	50,0	μg l ⁻¹
Χαλκός	2000,0	μg l ⁻¹
Μόλυβδος	10,0	μg l ⁻¹
Σίδηρος	200,0	μg l ⁻¹
Ψευδάργυρος	100/5000 (*)	μg l ⁻¹
Νιτρικά άλατα	50,0	mg l ⁻¹
Νιτρώδη άλατα	0,50	mg l ⁻¹
Αμμώνιο	0,5	mg l ⁻¹
Αγωγιμότητα (στους 20 °C)	2500,0	mS cm ⁻¹
Οξειδωσιμότητα	5,0	mg l ⁻¹ O ₂

(*) Λόγω του γεγονότος ότι δεν προσδιορίζεται ανώτατη συγκέντρωση του Zn από την 98/83/EK οδηγία, έχει χρησιμοποιηθεί η προγενέστερη αυτής κοινοτική οδηγία 80/778/EOK, η οποία αναφέρει ως ενδεικτική τιμή Zn τα 100 μg l⁻¹ και 5000 μg l⁻¹. Η πρώτη τιμή αντιστοιχεί σε νερά στην έξοδο των εγκαταστάσεων αντλήσεως και / ή παρασκευής των βοηθητικών αυτών. Η δεύτερη τιμή αντιστοιχεί σε νερά ύστερα από 12 ώρες ηρεμίας στις σωληνώσεις και στο σημείο της θέσεως του στη διάθεση του καταναλωτή. Σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 5000 μg l⁻¹ μπορεί να εμφανιστούν στυπτικές γεύσεις, οπαλλισμός και κοκκώδες απόθεμα.

Η οδηγία 2006/44/EK του Ευρωπαϊκού Συμβουλίου της 6ης Σεπτεμβρίου 2006, η οποία αντικατέστησε την 78/659/EK οδηγία της 18ης Ιουλίου 1978, καθορίζει την ποιότητα των γλυκών υδάτων που έχουν ανάγκη προστασίας ή βελτίωσης για τη διατήρηση της ζωής των ιχθύων. Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη οδηγία θεωρούνται ως:

α) ύδατα σολομοειδών, τα ύδατα μέσα στα οποία αναπτύσσονται ή μπορούν να αναπτυχθούν οι ιχθύες που ανήκουν σε είδη, όπως οι σολομοί (*Salmo salar*), οι πέστροφες (*Salmo trutta*), οι σκιαθίδες (*Thymallus thymallus*) και οι κορέγονοι (*coregonus*).

β) ύδατα κυπρινοειδών, τα ύδατα μέσα στα οποία αναπτύσσονται ή μπορούν να αναπτυχθούν ιχθύες που ανήκουν στα κυπρινοειδή (*Cyprinidae*) ή σε άλλα είδη, όπως οι λάβρακες (*Esox lucius*), οι πέρκες (*Perca fluviatilis*) και τα χέλια (*Anguilla anguilla*).

Στον πίνακα 2.6 παρατίθενται οι τιμές συγκέντρωσης φυσικοχημικών παραμέτρων για γλυκά νερά που τυγχάνουν προστασίας ή βελτίωσης για τη διατήρηση της ζωής των ιχθύων (2006/44/EK).

Πίνακας 2.6 Τιμές συγκέντρωσης φυσικοχημικών παραμέτρων για γλυκά νερά κατάλληλα για διαβίωση ιχθύων (2006/44/EK).

Παράμετρος	Ύδατα σολομοειδών		Ύδατα κυπρινοειδών	
	G	I	G	I
pH		6-9		6-9
θερμοκρασία				
(*)	1,5			3
(**)	21,5			28
Διαλυμένο Οξυγόνο (mg I ⁻¹ O ₂)	50% ≥ 9 100% ≥ 7	50% ≥ 9	50% ≥ 8 100% ≥ 5	50% ≥ 7
Φωσφορικά (mg I ⁻¹ PO ₄)	0,2		0,4	
Νιτρώδη (mg I ⁻¹ NO ₂)	≤ 0,01		≤ 0,03	
Αμμωνία μη ιονισμένη (mg I ⁻¹ NH ₃)	≤ 0,005	≤ 0,025	≤ 0,005	≤ 0,025
Συνολικό Αμμώνιο (mg I ⁻¹ NH ₄)	≤ 0,04	≤ 1	≤ 0,2	≤ 1
Συνολικός Ψευδάργυρος (mg I ⁻¹ Zn)		≤ 0,3		≤ 1,0
Διαλυμένος Χαλκός (mg I ⁻¹ Cu)	≤ 0,04		≤ 0,04	

(*) Η Θερμοκρασία που μετράται κατάντι του σημείου εκβολής της θερμικής ρυπάνσεως (στο άκρο της ζώνης αναμίξεως) δεν πρέπει να υπερβαίνει τη φυσική θερμοκρασία πέραν των προαναφερόμενων τιμών.

(**) Η εκβολή θερμικής ρύπανσης δεν πρέπει να έχει ως συνέπεια το να υπερβαίνει η θερμοκρασία, μέσα στην ζώνη που βρίσκεται κατάντι του σημείου της εκβολής (στο άκρο της ανάμιξης), τις τιμές της θερμοκρασίας που αναφέρονται.

Τέλος, στον πίνακα 2.7 παρατίθενται οι τιμές των φυσικοχημικών παραμέτρων που χρησιμοποιούνται στις υδατοκαλλιέργειες.

Πίνακας 2.7 Χαρακτηριστικά υδάτων που χρησιμοποιούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες
(Πάσχος, 2004)

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα	Παρατηρήσεις
Κάδμιο	10	μg l ⁻¹	
Χρώμιο	50–300	μg l ⁻¹	
Χαλκός	<0,006	mg l ⁻¹	σε μαλακά νερά
	<0,3	mg l ⁻¹	σε σκληρά νερά
Ψευδάργυρος	<0,04	mg l ⁻¹	σε pH 7,6
Σίδηρος	<1,0	mg l ⁻¹	
Μόλυβδος	0,02	mg l ⁻¹	
Νιτρικά άλατα	<1000	mg l ⁻¹	ως NO ₃ - N
Νιτρώδη άλατα	<0,55	mg l ⁻¹	
Αμμωνία	0,012–0,020	mg l ⁻¹	ως NH ₃
pH	6,5–9,0		

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΤΟΥ ΑΧΕΡΟΝΤΑ ΠΟΤΑΜΟΥ

Αχέροντας (Μαύρος ή Μαυροπόταμος ή Φαναριώτικος ή Καμαριώτικο ποτάμι ή Αχέρας).

3.1 Γενικά χαρακτηριστικά του ποταμού.

Ποταμός της περιφέρειας Ηπείρου, ο οποίος πηγάζει από το όρος Τόμαρος (Ολύτσικα, 1.816μ.) σε υψόμετρο 1600m, αλλά και κοντά στο χωριό Γλυκή. Διασχίζοντας διαδοχικά τους νομούς Ιωαννίνων, Πρέβεζας και Θεσπρωτίας σε μήκος 64 χιλιομέτρων εκβάλλει στο Ιόνιο πέλαγος στο χωριό Αμμουδιά. Εκεί σχηματίζει δέλτα το οποίο διαμορφώνει δυο κύρια έλη, το έλος της Σπλάντζας και το έλος της Βαλανιδορράχης. Η συνολική επιφάνεια της λεκάνης απορροής του ανέρχεται σε 763 km², το μέσο ετήσιο ύψος βροχοπτώσεων φθάνει τα 1700mm, ο μέσος ετήσιος όγκος νερού υπολογίζεται σε $1.297 \times 10^6 \text{m}^3$ και η συνολική ετήσια απορροή εκτιμάται σε $740 \times 10^3 \text{m}^3$ νερού. Έχει υποστεί αλλοιώσεις από την κατασκευή φραγμάτων, τις απολήψεις νερού για άρδευση, τις αμμοληψίες και δέχεται ρύπους από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα καθώς και από την άσκηση της γεωργίας (λιπάσματα, φυτοφάρμακα, εντομοκτόνα) (Ηλεκτρονική πηγή 2).

Οι εκβολές (από Γλώσσα έως Αλωνάκι) και τα στενά του Αχέροντα συνολικής εκτάσεως 4630,16 εκταρίων, αποτελούν κρίκο της αλυσίδας των υγροτόπων της δυτικής Ελλάδας και έχουν ενταχθεί στο δίκτυο «Natura 2000 (κωδικός τόπου GR2140001) (Ηλεκτρονική πηγή 4).

3.2 Ετυμολογία-Μυθολογία

Η λέξη Αχέρων προέρχεται από το άχος που σημαίνει λύπη και Αχέρων, ο χωρίς χαρά, δηλαδή ο ποταμός της λύπης. Λέγεται και Μαυροπόταμος, διότι σύμφωνα με τη αρχαία ελληνική μυθολογία, κατά την Τιτανομαχία οι Τιτάνες για να ξεδιψάσουν ήπιαν νερό από τον Αχέροντα και ο Δίας επάνω στο θυμό του μαύρισε και πίκρανε τα νερά του.

Ο Αχέροντας αποτελούσε τον ποταμό εκείνο, του οποίου τον διάπλου έκανε ο «ψυχοπομπός» Ερμής, παραδίδοντας τις ψυχές των νεκρών στον Χάροντα, ο οποίος στη συνέχεια τις οδηγούσε στη Λίμνη Αχερουσία, στα έγκατα της οποίας βρισκόταν το βασίλειο του Άδη. Η κάθε ψυχή, περνώντας από το πορθμείο του Χάροντα, έπρεπε να δώσει από έναν οβολό για τη μεταφορά. Ο Μένιππος είναι ο μοναδικός που διέσχισε τον Αχέροντα χωρίς να πληρώσει. Στο δρόμο του ο ποταμός διασταυρωνόταν με τους Πυριφλεγέθοντα και Κωκυτό (στο σημερινό χωριό Μεσοπόταμος), όπου βρίσκεται το νεκρομαντείο του Αχέροντα, το οποίο και προωθούσε την επικοινωνία με τις ψυχές. Αχέρων, Κωκυτός και Πυριφλεγέθων συναποτελούσαν τους τρεις ποταμούς του Άδη, με θλιβερά ονόματα (Αχέρων = χωρίς χαρά, Πυριφλεγέθων = πύρινος, Κωκυτός = θρήνος), συμβολίζοντας την θλίψη και τους θρήνους του θανάτου και δίνοντας το συμβολισμό της πύρινης κολάσεως, όπως διατηρείται και σήμερα στην Χριστιανική θρησκεία (Ηλεκτρονική πηγή 1).

3.3 Οικολογικά στοιχεία της περιοχής

3.3.1 Πανίδα

Στην πανίδα της περιοχής περιλαμβάνονται τουλάχιστον 17 είδη θηλαστικών, εκ των οποίων 6 είδη προστατεύονται από τη σύμβαση Βέρνης. Τα είδη αυτά είναι τα εξής : *Dryomys nitedula* (Δρυόμυς ή Δενδρομυωξός), *Microspalax leucodon* (Μικροτυφλοποντικός), *Canis lupus* (Λύκος) *Canis aureus* (Τσακάλι), *Lutra lutra* (Βίδρα), *Felis silvestris* (Αγριόγατος). Αναφέρονται επίσης 15 είδη ερπετών, (έξι από αυτά περιλαμβάνονται στα προστατευταία είδη της οδηγίας 92/43/ΕΚ), με την *Caretta caretta* (Θαλασσοχελώνα ή Χελώνα Καρέτα) να αποτελεί είδος προτεραιότητας, και 7 είδη αμφιβίων, τρία εκ των οποίων προστατεύονται από τη σύμβαση Βέρνης (παράρτημα II). Τα είδη αυτά είναι : *Bufo viridis* (Πρασινόφρυνος), *Hyla arborea* (Δενδροβατραχάκι), *Rana dalmatina* (Δαλματοβάτραχος ή Πηδοβάτραχος) (Ηλεκτρονική πηγή 3).

Τέλος Ιδιαίτερα σημαντική είναι και η ορνιθοπανίδα της ευρύτερης περιοχής του Αχέροντα, η οποία περιλαμβάνει 150 διαφορετικά είδη πουλιών (αναπαραγόμενα, διαβατικά και διαχειμάζοντα υδρόβια και αρπακτικά πουλιά). Προστατεύονται από τη Σύμβαση της Βέρνης και την οδηγία 79/409/ΕΚ περί της διατήρησης των άγριων πτηνών. Αργυροτσικνιάδες, σταχτοτσικνιάδες, αργυροπελεκάνοι, πετροπέρδικα, χρυσαετός, σπιζαετός, κοκκινოსκελίδες, ποταμότρυγγες , λασποσκαλίδρες, χαλκόκοτες και πολλά είδη γλαρονιών, πάπιας, βουτηχτάδων και κύκνοι, είναι μερικά από αυτά (Ηλεκτρονική πηγή 7).

3.3.2 Ιχθυοπανίδα

Η ιχθυοπανίδα της περιοχής περιλαμβάνει τουλάχιστον 9 διαφορετικά είδη (επιβεβαιωμένη παρουσία). Οι ιχθύες που έχουν καταγραφεί είναι οι εξής: *Salmo trutta* (πέστροφα), *Pseudophoxinus stymphalicus* (ντάσκα, τσίμα), *Barbus p. peloponnesius* (μπριάνα), *Anguilla anguilla*, (χέλι) *Valencia letourneuxi* (ζουρνάς) *Knipowitsciamilleri* (γοβιός), *Gasterosteus aculeatus*, (αγκαθερό), *Blennius fluviatilis* (ποταμοσαλιάρα), *Mugil cephalus* (κοινός κέφαλος), *Aphanius fasciatus* (Γούργος), *Phoxinelus pleurobipunctatus* (Λιάρα). Τα δυο τελευταία είδη προστατεύονται από την οδηγία 92/43/EK. Η χωρική κατανομή των συγκεκριμένων ψαριών συμπίπτει με αυτή του ποταμού και του δικτύου αποστράγγισης της περιοχής. Ο Γούργος απαντάται κυρίως σε σημεία, στα οποία υπάρχει έντονη ή ικανοποιητική επικοινωνία με τη θάλασσα. (Ηλεκτρονική πηγή 3).

3.3.3 Χλωρίδα

Ο συνολικός αριθμός φυτικών ειδών στην περιοχή ανέρχεται σε 509 εκ των οποίων 415 έχουν καταγραφεί στο δέλτα του ποταμού και 204 στα στενά με 110 είδη κοινά και στις περιοχές (Georgiadis, 1997).

Είκοσι τύποι φυσικών οικοτόπων έχουν καταγραφεί στον ποταμό Αχέροντα και οι επιμέρους τύποι βλάστησης του ποταμού είναι, η αμμόφιλη, η αλοφυτική και η βραχόφιλη, τα υγρά λιβάδια με *Juncus spp.*, οι θαμνώνες με αρμυρίκια (*Tamarix parviflora*), η βλάστηση τελειώς βυθισμένων υδρόβιων φυτών ή φυτών ριζομένων ή μη στον πυθμένα με επιπλέοντα άνθη και φύλλα (όπως τα νούφαρα), η ελοφυτική βλάστηση, η μακκία καθώς και η φρυγανική.



Φωτ. 3.1: Στενά Αχέροντα (Σιστρούνη)



Φωτ. 3.2: Στενά Αχέροντα (Γλυκή)

Η περιοχή των Στενών του Αχέροντα αποτελείται από ασβεστολιθικά πετρώματα και επικρατεί η μακκία βλάστηση. Συγκροτείται κυρίως από θαμνώνες αειφύλλων πλατυφύλλων όπως το πουρνάρι και το φυλίκι (*Quercus coccifera*, *Phillyrea latifolia*), συστάδες με αριές, κουμαριές, φράξους κ.α. (*Quercus ilex*, *Arbutus abrachne*, *Fraxinus ornus*), και δάση πλατύφυλλης δρυός ενώ κατά μήκος του ποταμού απαντούν συστάδες ιτιάς, σκλήθρου και ανατολικής πλατάνου. Η χλωρίδα της δελταϊκής περιοχής του Αχέροντα είναι πιο πλούσια, με χαρακτηριστικό την ύπαρξη ειδών με σπάνιες ή περιορισμένες εμφανίσεις στην Ελλάδα όπως : *Cotula coronopifolia*, *Lippia nodiflora*, *Brassica cretica ssp. aegaea*, *Dictamnus albus* κ.ά.

Στο φαράγγι των στενών του Αχέροντα επικρατούν τα χασμόφυτα, χαρακτηριστική χλωρίδα των ασβεστολιθικών βράχων που βρίσκονται σε μεγάλο υψόμετρο. Θα πρέπει να τονιστεί η παρουσία στα στενά του Αχέροντα αξιόλογων ενδημικών βαλκανικών ειδών με περιορισμένη εξάπλωση στην Ελλάδα, όπως είναι η *Scabiosa epirota*, η *Moltkia petraea*, *Malkolmia graeca subsp. Bicolor* και *Petrorhagia abcordata subsp. Epirota* (Ηλεκτρονική πηγή 4).

3.4 Υδρολογικά στοιχεία

3.4.1 Υπόγεια ύδατα

Τα υπόγεια νερά στην λεκάνη απορροής του δεν παρουσιάζουν κάποιο ιδιαίτερο πρόβλημα πέραν της υφαλμύρινσης που υπάρχει κοντά στις εκβολές και στα αλίπεδα που είναι στο ύψος ή κάτω από την επιφάνεια αυτής.

3.4.2 Πηγές Αχέροντα

Στη λεκάνη του ποταμού Αχέροντα εμφανίζονται οι παρακάτω καρστικές πηγές είτε στην κοίτη του είτε της παραποτάμους του:

Πίνακας 3.1 Καρστικές πηγές της λεκάνης του ποταμού Αχέροντα (Ηλεκτρονική πηγή 5).

Πηγή	Παροχή $\text{m}^3\text{sec}^{-1}$	Πηγή	Παροχή $\text{m}^3\text{sec}^{-1}$
Γλυκή	1,23	Χόγλας	1,38
Σιστρούνι	0,14	Αμμουδιά	0,15
Αγ.Δονάτος	0,33	Μποστάνια	0,05
Κρυσταλοπηγή	0,08	Αγ.Ιωάννης	0,6
Αμπουλάς	0,75	Πλαταριά	0,32
Κορώνης	5,45		

Παρακάτω παρατίθενται φωτογραφίες δύο σημαντικών πηγών του ποταμού Αχέροντα, στα χωριά Σιστρούνι και Γλυκή.



Φωτογραφία 3.3: Πηγές Αχέροντα
(Σιστρούνι)



Φωτογραφία 3.4: Πηγές Αχέροντα
(Γλυκή)

3.5 Κλιματολογικές συνθήκες

Τα στοιχεία του μετεωρολογικού σταθμού του Καστρίου στην πεδιάδα του Αχέροντα (Γεωγρ.πλάτος $39^{\circ} 15'$) είναι :

- Μέση μέση έτους $16,6^{\circ}\text{C}$ – Μέση μέση Ιανουαρίου $8,2^{\circ}\text{C}$
- Μέση μέση έτους 21°C – Μέση μέση Ιουλίου $24,8^{\circ}\text{C}$
- Μέση ελαχίστη έτους $9,6^{\circ}\text{C}$ – Μέση μέση Αυγούστου 24°C
- Μέση ελαχίστη Ιανουαρίου $3,7^{\circ}\text{C}$
- Μέση μέγιστη Ιουλίου $28,9^{\circ}\text{C}$
- Βροχή 11,30 (μέση, ετήσια) 878,7(Αύγουστος – Μάρτιος)

3.6 Αρδεύσιμες εκτάσεις σε Αχέροντα – Λιπάσματα

Από τα νερά του Αχέροντα αρδεύονται 85.000 στρέμματα, από τα οποία τα 28.000 ανήκουν στον νομό Θεσπρωτίας και τα 57.000 στο νομό Πρέβεζας. Η παραπάνω έκταση καλλιεργείται με αραβόσιτο, μηδική, εσπεριδοειδή, βαμβάκι, ελαιόδενδρα,

οπωροκηπευτικά, κ.ά. Η χρησιμοποιούμενη για την άρδευση από τον Αχέροντα παροχή είναι $10 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$. Τα χρησιμοποιούμενα λιπάσματα είναι μικτά και επιφανειακά, ενώ γίνεται και ευρεία χρήση φυτοφαρμάκων και εντομοκτόνων (Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Πρέβεζας, 1998).

3.7 Προβλήματα ρύπανσης στον Αχέροντα

Η έλλειψη βιομηχανιών στην ευρύτερη περιοχή και μεγάλων αστικών κέντρων έχει ως αποτέλεσμα την μη εισροή αποβλήτων και αστικών λυμάτων στο ποτάμι. Ωστόσο, η περιοχή της Γλυκής δέχεται τις απορροές από το αρδευτικό έργο του Άνω ρου Αχέροντα που αρδεύει 4.000 στρέμματα. Αντίστοιχα η περιοχή του Μεσοποτάμου δέχεται τις απορροές από τα στραγγιστικά έργα της Ηγουμενίτσας (15.000–20.000) και της Πρέβεζας με απορροές από 40.000 στρέμματα. Η περιοχή της Βαλανιδορράχης είναι αποχετευτικό πηγών και το κανάλι χρησιμεύει ως στραγγιστικό (Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Πρέβεζας, 1998).

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.1 Δειγματοληψίες

4.1.1 Περιγραφή σταθμών δειγματοληψίας

Στο πλαίσιο της διπλωματικής εργασίας, πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες στα νερά του ποταμού Αχέροντα. Η πρώτη στις 20 Ιουνίου 2009 και η δεύτερη στις 10 Οκτωβρίου 2009. Αυτό έγινε για να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων σε βαρέα μέταλλα αλλά και των υπολοίπων παραμέτρων σε δύο εποχές μέσα σε ένα υδρολογικό έτος, ώστε να δίνεται μία πιο πλήρης εικόνα της κατάστασης που επικρατεί στα ύδατα του ποταμού. Επιλέχθηκαν έξι (6) σημεία – σταθμοί κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα. Στον πίνακα 4.1 παρατίθενται οι επιλεγμένοι σταθμοί δειγματοληψιών και οι γεωγραφικές συντεταγμένες του κάθε σημείου.

Πίνακας 4.1 Σταθμοί δειγματοληψιών κατά μήκος του ποταμού με τις αντίστοιχες γεωγραφικές συντεταγμένες τους.

ΣΤΑΘΜΟΙ	ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ ΣΤΑΘΜΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ
		ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΟ ΠΛΑΤΟΣ / ΜΗΚΟΣ
Σ1	ΣΙΣΤΡΟΥΝΙ	39°24'58.16"B / 20°42'00.88"E
Σ2	ΑΛΩΝΙ ΣΚΙΑΔΑ	39°19'34.65"B / 20°43'00.49"E
Σ3	ΣΕΡΖΙΑΝΑ	39°17'03.97"B / 20°41'21.25"E
Σ4	ΓΛΥΚΗ	39°19'38.02"B / 20°36'34.33"E
Σ5	3 ΧΛΜ ΑΠΟ ΓΛΥΚΗ	39°17'20.45"B / 20°34'34.52"E
Σ6	ΚΑΣΤΡΙ	39°14'52.34"B / 20°34'50.05"E

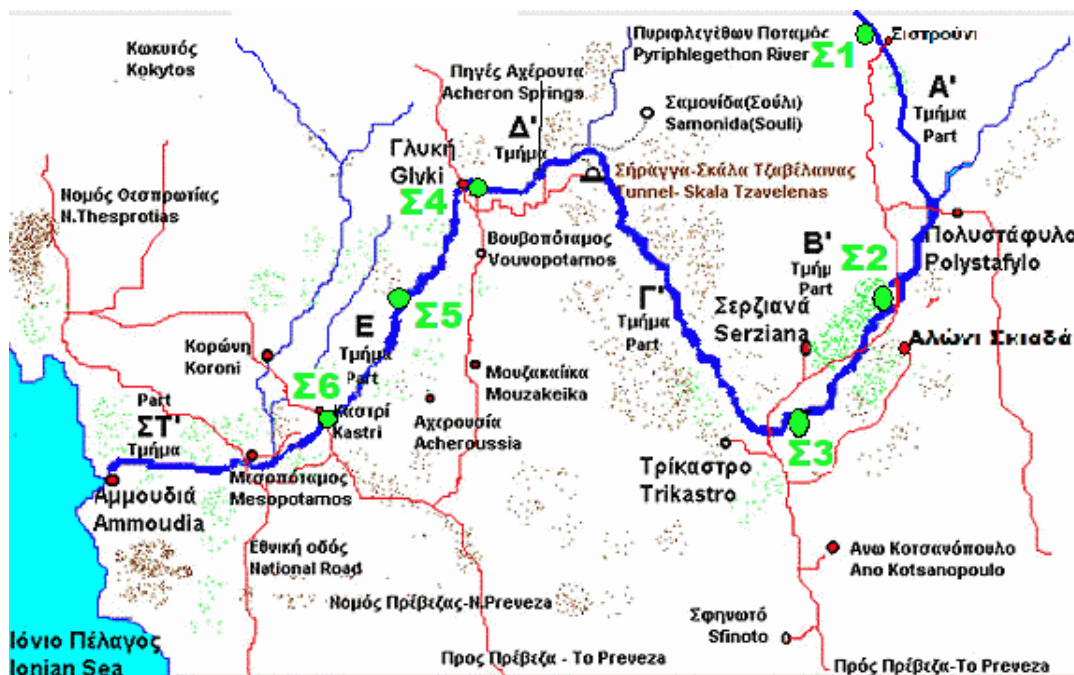
Οι λόγοι επιλογής των σημείων δειγματοληψίας, λόγω της φύσης της μελέτης της παρούσας εργασίας (ποιοτικός έλεγχος των υδάτων του ποταμού, και δυνατότητα χρήσης τους για ιχθυοκαλλιέργεια) ήταν οι εξής:

- Να βρίσκονται ανάντι πιθανών πηγών ρύπανσης – μόλυνσης (αποφεύχθηκε η πραγματοποίηση δειγματοληψιών προς τις εκβολές του ποταμού).
- Να είναι εύκολα προσβάσιμα (ύπαρξη δρόμων και επικοινωνίας), και η ευρύτερη περιοχή να παρουσιάζει ορισμένα βασικά χαρακτηριστικά όπως, κατάλληλη τοπογραφία του εδάφους της (πεδινές περιοχές), ύπαρξη παροχής ηλεκτρικού ρεύματος.

Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι η πλούσια ιχθυοπανίδα του Αχέροντα συνέβαλε στην επιλογή του ποταμού για τη διερεύνηση της δυνατότητας χρησιμοποίησης των υδάτων του σε κάποια μορφή ιχθυοκαλλιέργειας (πέστροφα, κυπρίνος). Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν εκτός των εντεταγμένων στο δίκτυο Natura 2000 περιοχών (εκβολές και στενά του Αχέροντα).

Τα δύο (2) από τα σημεία βρίσκονται κοντά σε ρεοκρινείς πηγές (Σιστρούνι, Γλυκή), προσφέροντας τη δυνατότητα διπλής πηγής υδροδότησης.

Στη Φωτογραφία 4.1 φαίνεται ο χάρτης της περιοχής του ποταμού Αχέροντα, με επισήμανση των σταθμών δειγματοληψίας.



Φωτογραφία 4.1 Χάρτης του ποταμού Αχέρωντα – Σταθμοί δειγματοληψίας

4.1.2 Τρόπος δειγματοληψίας

Νερό από την επιφάνεια του ποταμού και μέχρι βάθους 0.5 m συλλέχθηκε (έγινε προσπάθεια να αποφευχθεί η λήψη οργανικής ύλης όπως υλικά φυτικής προέλευσης, έντομα κ.λ.π) από κάθε σταθμό χρησιμοποιώντας πλαστικά δοχεία πολυπροπυλενίου χωρητικότητας 1 L. Μετά από κάθε δειγματοληψία τα δοχεία καθαρίζονταν με απεσταγμένο νερό για την αποφυγή μεταφοράς επιμολύνσεων μεταξύ των δειγμάτων. Το κάθε δείγμα τοποθετήθηκε σε γυάλινες φιάλες χωρητικότητας 1 L (ή 2 των 500mL) περνώντας μέσα από εμπορικό πλαστικό κόσκινο για την απομάκρυνση τυχόν μεγαλύτερων σωματιδίων που συλλέχθηκαν κατά τη δειγματοληψία. Στα δείγματα αυτά, έγινε προσδιορισμός της θερμοκρασίας, του pH, της αγωγιμότητας και του διαλυμένου

οξυγόνου κάνοντας χρήση φορητών διατάξεων. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο σε φορητό ψυγείο.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν την ίδια μέρα σε όλους τους σταθμούς. Η σειρά δειγματοληψίας διατηρήθηκε σταθερή για τον περιορισμό τυχόν φυσικοχημικών επιδράσεων στις μετρήσεις που προέρχονται από τη διαφορά της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της ημέρας δειγματοληψίας.

4.1.3 Τρόποι συντήρησης

Τα δείγματα μεταφέρθηκαν την ίδια ημέρα στο εργαστήριο όπου και διηθήθηκαν για τον διαχωρισμό των αιωρούμενων και δυσδιάλυτων σωματιδίων με προ-αποστειρωμένους (pre-combusted) (4 h σε 480 °C) ηθμούς τύπου Whatman No. 40 (0,45 μm). Στη συνέχεια, ομογενοποιήθηκαν με έντονη ανάδευση και ένα μέρος τους (περίπου 100 mL) οξινίστηκε προσθέτοντας 3 ml διαλύματος πυκνού HNO₃ ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών, να ελαχιστοποιηθεί η απορρόφηση των ιχνοστοιχείων στα τοιχώματα των φιαλών αλλά και να εμποδιστεί ο σχηματισμός αδιάλυτων υδροξειδίων των μετάλλων. Το εναπομείναν κλάσμα των δειγμάτων (περίπου 900 mL), που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των θρεπτικών ιόντων και του COD, διατηρήθηκε στο ψυγείο μέχρι την ανάλυση η οποία πραγματοποιήθηκε εντός 48 ωρών σύμφωνα με τις μεθόδους που προτείνονται από την American Public Health Association (A.P.H.A. standard methods) (A.P.H.A. 1993). Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικής καθαρότητας των εταιριών Merck, A.G, Sigma-Aldrich, Fluka Chemie και Riedel-de Haen.

4.2 Αρχές μεθόδων ποιοτικού ελέγχου και χαρακτηρισμού των δειγμάτων

Η μέτρηση των κυριότερων παραμέτρων ποιότητας των δειγμάτων έγινε με τις μεθόδους που περιγράφονται παρακάτω (Κουμιτζής - Σαμαρά, 1994 ; APHA, AWWA and WEF, 1993):

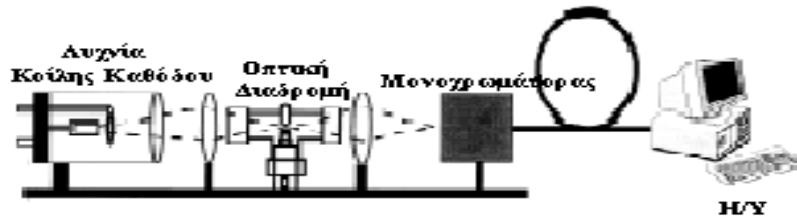
4.2.1 Προσδιορισμός διαλυμένων βαρέων μετάλλων

Πραγματοποιήθηκε ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης έξι (6) βαρέων μετάλλων (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) σε δείγματα νερού.

Ο ποσοτικός προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε περιβαλλοντικά δείγματα, απαιτεί λόγω των πολύ μικρών συγκεντρώσεων, αξιόπιστη μέθοδο μέτρησης και προσεκτική συντήρηση των δειγμάτων. Ο προσδιορισμός γίνεται κατά κανόνα με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης AAS (Atomic Absorption Spectrometry), η οποία βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας χαρακτηριστικού μήκους κύματος από ελεύθερα άτομα ενός στοιχείου που βρίσκεται στη θεμελιώδη κατάσταση. (Στράτης και Αχλάδας, 1991).

Εφαρμόζεται με τρεις διαφορετικές τεχνικές, ανάλογα με την μέθοδο ατομοποίησης του δείγματος: i) φλογοφασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS), ii) φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμικό φούρνο γραφίτη (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry – ETAAS) και iii) φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με γεννήτρια υδριδίων (Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry – HGAAS). Στο Σχήμα 4.1

παρουσιάζεται μια τυπική διάταξη (οργανολογία) φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης.



Σχήμα 4.1: Τυπική διάταξη Φασματοφωτομέτρου Ατομικής Απορρόφησης (Γκιώκας, 2003)

Η απορρόφηση της ακτινοβολίας είναι ανάλογη της συγκέντρωσης του υπό προσδιορισμό στοιχείου σύμφωνα με τον νόμο του Beer:

$$A = \log (P_0/P) = \epsilon b c$$

Όπου,

A: η απορρόφηση της ακτινοβολίας

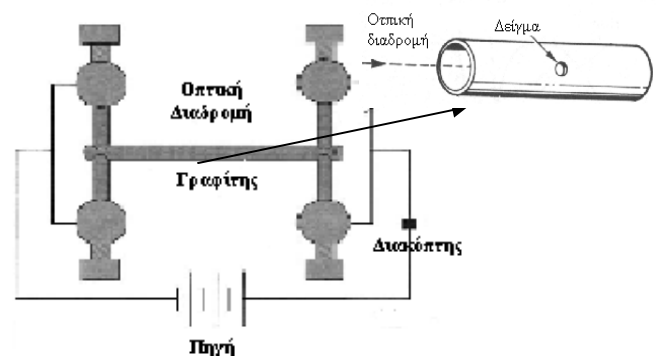
P₀: η ισχύς της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο νέφος των ατόμων

P: η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας από το νέφος των ατόμων

c: η συγκέντρωση του προσδιοριζόμενου στοιχείου στο δείγμα

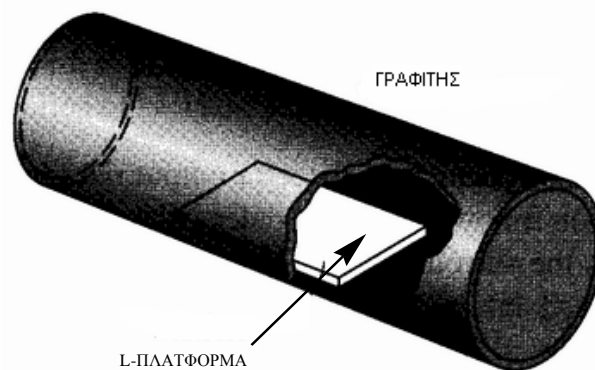
(Skoog et al, 2002).

Η τεχνική της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμικό φούρνο γραφίτη (Electrothermal ή Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry – ETAAS or GFAAS), εφαρμόζεται με τη χρήση ενός κυλινδρικού υποδοχέα



Σχήμα 4.2. : Διατομή βασικού τμήματος ETAAS (Γκιώκας, 2003)

δείγματος από γραφίτη (Sturgeon, 1997 ; Tahan *et al.*, 1994), ο οποίος ευθυγραμμίζεται κατά μήκος της οπτικής διαδρομής του οργάνου (Σχήμα 4.2). Δείγμα 5-50 μl τοποθετείται στην πλάκα εντός του κυλινδρικού γραφίτη μέσω μιας οπής στο μέσο της κυλινδρικής του επιφάνειας με αυτόματο δειγματολήπτη (Σχήμα 4.3). Ο φούρνος σταδιακά θερμαίνεται με την εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης στα άκρα του γραφιτικού κυλίνδρου-υποδοχέα του δείγματος με αποτέλεσμα στο τελικό στάδιο να γίνεται η ατομοποίηση του αναλύτη.



Σχήμα 4.3: Μορφή του φούρνου γραφίτη (Τσόγκας, Γ., 2007)

Λόγω του ότι η όλη αναλυτική πορεία λαμβάνει χώρα σε ένα μικρό χώρο (αυτόν του γραφίτη), ο χρόνος παραμονής και η πυκνότητα των ατόμων στην οπτική διαδρομή της ακτινοβολίας διέγερσης είναι πολύ μεγαλύτερος από ότι στη διάταξη της φλόγας. Το γεγονός αυτό, και ότι σε αντίθεση με τη φλόγα, όλη η ποσότητα του δείγματος ατομοποιείται (στην φλογοφασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, FAAS μόλις το 10-15% του εκνεφωμένου διαλύματος φτάνει στη φλόγα), προσδίδει στην τεχνική μεγάλη ευαισθησία και χαμηλό όριο ανίχνευσης (Prichard *et al.*, 1996). Παράλληλα είναι γνωστό ότι στην φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με ηλεκτροθερμικό φούρνο

γραφίτη (ETAAS ή GFAAS) ένα μέρος του δείγματος (π.χ. ο διαλύτης) απομακρύνεται πριν την ατομοποίηση του μετάλλου οπότε και αναιρούνται οι παρεμποδίσεις που προκαλούνται από το υπόστρωμα του δείγματος. Σημαντικό πλεονέκτημα προσφέρει επίσης το γεγονός ότι η εισαγωγή του δείγματος γίνεται άμεσα οπότε και ελαχιστοποιείται η επίδραση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του δείγματος (π.χ. ιξώδες, επιφανειακή τάση, πυκνότητα κ.α.), οι οποίες επηρεάζουν την διεργασία της εκνέφωσης κατά την ανάλυση με φλόγα.

Τέλος, η αδρανής ατμόσφαιρα στην οποία γίνεται η ατομοποίηση ευνοεί την ατομοποίηση μειώνοντας την πιθανότητα απώλειας δείγματος (ατόμων) λόγω σχηματισμού παρεμποδιστικών ενώσεων, όπως συμβαίνει στην περίπτωση χρήσης φλόγας.

Η ατομοποίηση σε φούρνο γραφίτη περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

1. Ξήρανση του δείγματος (120-150 °C)
2. Απανθράκωση του υποστρώματος (230-350 °C)
3. Ατομοποίηση (2200-2600 °C)
4. Καθαρισμός του γραφίτη (100 °C πάνω από την θερμοκρασία ατομοποίησης)

(Welz, 1976, Skoog *et al.*, 2002 ; Prichard *et al.*, 1996 ; Slavin, 1978).

4.2.1.1 Αναλυτική πορεία προσδιορισμού διαλυμένων βαρέων μετάλλων

Ο προσδιορισμός των διαλυμένων βαρέων μετάλλων πραγματοποιήθηκε σε διάταξη Shimadzu AA-6800 με χρήση αυτόματου δειγματολήπτη. Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα φασματοσκοπικής καθαρότητας της εταιρείας BDH (Poole, UK). Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των διαλυμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με τη

βοήθεια της καμπύλης απορρόφησης, μετά την βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα γνωστής συγκέντρωσης και με τυφλό δείγμα. Τα αποτελέσματα δίνονται σε $\mu\text{g l}^{-1}$ με τη χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης. Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων αναφέρονται αναλυτικά ακολούθως:

Κάδμιο (Cd)

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αύξησης της θερμοκρασίας (sec)	Χρόνος παραμονής της θερμοκρασίας (sec)	Αύξηση της θερμοκρασίας	Παροχή Αργού (l min ⁻¹)
Ξήρανση	150	20	-	Σταδιακή	0,1
Ξήρανση	250	10	-	Σταδιακή	0,1
Πυρόλυση	500	10	-	Σταδιακή	1,0
Πυρόλυση	500	-	10	-	1,0
Πυρόλυση	500	-	3	-	0,0
Ατομοποίηση	2200	2	-	Άμεση	0,0
Καθαρισμός	2400	2	-	Άμεση	1,0
Μήκος Κύματος (nm)			228,8		
Ένταση ρεύματος (mA)			8,0		

Χρόμιο (Cr)

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αύξησης της θερμοκρασίας (sec)	Χρόνος παραμονής της θερμοκρασίας (sec)	Αύξηση της θερμοκρασίας	Παροχή Αργού (l min ⁻¹)
Ξήρανση	150	20	-	Σταδιακή	0,1
Ξήρανση	250	10	-	Σταδιακή	0,1
Πυρόλυση	800	10	-	Σταδιακή	1,0
Πυρόλυση	800	-	10	-	1,0
Πυρόλυση	800	-	3	-	0,0
Ατομοποίηση	2300	2	-	Άμεση	0,0
Καθαρισμός	2500	2	-	Άμεση	1,0
Μήκος Κύματος (nm)			357,9		
Ένταση ρεύματος (mA)			10,0		

Χαλκός (Cu)

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αύξησης της θερμοκρασίας (sec)	Χρόνος παραμονής της θερμοκρασίας (sec)	Αύξηση της θερμοκρασίας	Παροχή Αργού (l min ⁻¹)
Ξήρανση	150	20		Σταδιακή	0,1
Ξήρανση	250	10		Σταδιακή	0,1
Πυρόλυση	800	10		Σταδιακή	1,0
Πυρόλυση	800		10		1,0
Πυρόλυση	800		3		0,0
Ατομοποίηση	2300	2		Άμεση	0,0
Καθαρισμός	2500	2		Άμεση	1,0
Μήκος Κύματος (nm)			324,8		
Ένταση ρεύματος (mA)			6,0		

Σίδηρος (Fe)

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αύξησης της θερμοκρασίας (sec)	Χρόνος παραμονής της θερμοκρασίας (sec)	Αύξηση της θερμοκρασίας	Παροχή Αργού (l min ⁻¹)
Ξήρανση	150	10		Σταδιακή	0,1
Ξήρανση	250	10		Σταδιακή	0,1
Πυρόλυση	800	10		Σταδιακή	1,0
Πυρόλυση	800		10		1,0
Πυρόλυση	800		3		0,0
Ατομοποίηση	2500	2		Άμεση	0,0
Καθαρισμός	2600	2		Άμεση	1,0
Μήκος Κύματος (nm)			248,3		
Ένταση ρεύματος (mA)			10,0		

Μόλυβδος (Pb)

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αύξησης της θερμοκρασίας (sec)	Χρόνος παραμονής της θερμοκρασίας (sec)	Αύξηση της θερμοκρασίας	Παροχή Αργού (l min ⁻¹)
Ξήρανση	150	20		Σταδιακή	0,1
Ξήρανση	250	10		Σταδιακή	0,1
Πυρόλυση	800	10		Σταδιακή	1,0
Πυρόλυση	800		10		1,0
Πυρόλυση	800		3		0,0
Ατομοποίηση	2400	2		Άμεση	0,0
Καθαρισμός	2500	2		Άμεση	1,0
Μήκος Κύματος (nm)			283,3		
Ένταση ρεύματος (mA)			10,0		

Ψευδάργυρος (Zn)

Στάδιο	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος αύξησης της θερμοκρασίας (sec)	Χρόνος παραμονής της θερμοκρασίας (sec)	Αύξηση της θερμοκρασίας	Παροχή Αργού (l min ⁻¹)
Ξήρανση	120	20		Σταδιακή	0,1
Ξήρανση	250	10		Σταδιακή	0,1
Πυρόλυση	450	10		Σταδιακή	1,0
Πυρόλυση	450		10		1,0
Πυρόλυση	450		3		0,0
Ατομοποίηση	1800	2		Άμεση	0,0
Καθαρισμός	2400	2		Άμεση	1,0
Μήκος Κύματος (nm)			213,9		
Ένταση ρεύματος (mA)			8,0		

4.2.2 Προσδιορισμός Φυσικοχημικών παραγόντων

4.2.2.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία των υδατικών δειγμάτων μετρήθηκε στο πεδίο με ενσωματωμένο φορητό θερμόμετρο στο πεχάμετρο της εταιρίας WTW.

4.4.2.2 pH

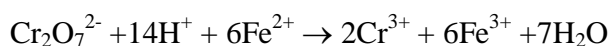
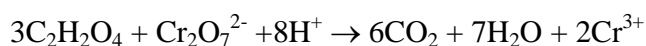
Η ενεργός οξύτητα (pH) μετρήθηκε επίσης στο πεδίο ποτενσιομετρικά με πεχάμετρο της εταιρίας WTW.

4.2.2.3 Διαλυμένο οξυγόνο (DO)

Ο προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου πραγματοποιήθηκε στο πεδίο με ηλεκτρόδια μεμβράνης ευαίσθητων στο οξυγόνο της εταιρίας HACH.

4.2.2.4 Χημικός απαιτούμενο οξυγόνο (COD)

Το COD παριστάνει την ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται για την χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων του δείγματος. Ο προσδιορισμός του βασίζεται στην χημική οξείδωση με διχρωμικό κάλιο σε όξινο περιβάλλον σύμφωνα με τις γενικές αντιδράσεις (ως παράδειγμα οργανικής ένωσης χρησιμοποιείται το οξαλικό οξύ):



Μεθοδολογία

Γίνεται σε θερμαντική συσκευή. Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml τοποθετούνται 10 ml διαλύματος $K_2Cr_2O_7$ 0,25 N και 20 ml δείγματος. Ακολούθως προστίθενται 30 ml διαλύματος Ag_2SO_4 (15 g σε 1 L H_2SO_4) προσεκτικά και με συνεχή ανάδευση. Για να διαλυθεί το ίζημα που σχηματίζεται προσθέτουμε 5 ml διαλύματος $Hg(NO_3)_2$ 0,15 M. Ακολουθεί βρασμός για δύο ώρες. Αφήνουμε τις φιάλες να ψυχθούν και ξεπλένουμε τον συμπυκνωτή με απεσταγμένο νερό μέχρις ότου το περιεχόμενο της φιάλης φθάσει τα 150 ml. Η περίσσεια του διχρωμικού καλίου που δεν καταναλώθηκε ογκομετρείται με διάλυμα 0,25 N $(NH_4)_2Fe(SO_4) \cdot 6H_2O$ (FAS) και δείκτη φερροΐνη. Συγχρόνως γίνεται και τυφλός προσδιορισμός με 20 ml απεσταγμένου νερού.

4.2.2.5 Σκληρότητα

Η σκληρότητα του νερού αναφέρεται στη ύπαρξη διαφόρων κατιόντων όπως ασβέστιο, μαγνήσιο, σίδηρος, μαγγάνιο, αργίλιο, κλπ. Λόγω του γεγονότος ότι το ασβέστιο και το μαγνήσιο βρίσκονται σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές των άλλων κατιόντων έχει επικρατήσει η έννοια της σκληρότητας να σχετίζεται κατά κύριο λόγο με τον προσδιορισμό του ασβεστίου και του μαγνησίου.

Η αρχή της μεθόδου προσδιορισμού της σκληρότητας του νερού βασίζεται στην συμπλοκομετρική ογκομέτρηση των κατιόντων ασβεστίου και μαγνησίου με EDTA παρουσία μεταλοχρωμικού δείκτη σε pH=10.

Μεθοδολογία

Κατάλληλος όγκος δείγματος μεταφέρεται σε κωνική φιάλη στην οποία προστίθεται ρυθμιστικό διάλυμα $\text{NH}_4\text{OH-NH}_4\text{Cl}$ και 4-5 σταγόνες δείκτη EBT με αποτέλεσμα το διάλυμα να χρωματίζεται κόκκινο. Στη συνέχεια ογκομετρείται με πρότυπο διάλυμα EDTA 0,01 M μέχρι χρωματικής αλλαγής του διαλύματος από κόκκινο σε κυανό. Η ολική σκληρότητα του δείγματος υπολογίστηκε από τη σχέση:

Ολική σκληρότητα (σε $\text{mg CaCO}_3 \text{ l}^{-1}$) = (Όγκος διαλύματος EDTA που καταναλώθηκε / όγκος δείγματος) x 1000

4.2.2.6 Αγωγιμότητα

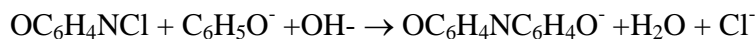
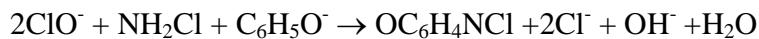
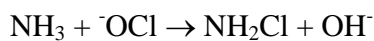
Η αγωγιμότητα εκφράζει την ευκολία με την οποία το ηλεκτρικό ρεύμα διέρχεται μέσα από τους διάφορους αγωγούς. Στην πράξη χρησιμοποιούμε την ειδική αγωγιμότητα, η οποία επηρεάζεται σημαντικά από τη θερμοκρασία και αυξάνει μ' αυτήν. Για το λόγο αυτό, κάθε φορά που γίνονται μετρήσεις αγωγιμότητας καταγράφεται και η θερμοκρασία του νερού ώστε να γίνουν οι σχετικές διορθώσεις.

Η μέτρηση της ειδικής αγωγιμότητας του νερού γίνεται στο πεδίο με τη βοήθεια μιας γέφυρας Wheastone στην οποία εξισορροπείται η αγωγιμότητα του αγνώστου δείγματος, με την αγωγιμότητα γνωστών διαλυμάτων. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με αγωγιμόμετρο της εταιρίας HACH.

4.2.3 Προσδιορισμός Θρεπτικών συστατικών

4.2.3.1 Αμμώνιο (NH₄⁺)

Οι πιο διαδεδομένες φασματοφωτομετρικές μέθοδοι προσδιορισμού του αμμωνίου είναι η μέθοδος Nessler και η μέθοδος της ινδοφαινόλης. Για τον προσδιορισμό του αμμωνίου χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της ινδοφαινόλης η οποία βασίζεται στον αντίδραση της αμμωνίας με υποχλωριώδη ιόντα και φαινολικό ιόν προς σχηματισμό ινδοφαινόλης που έχει ζωνρό μπλε χρώμα. Οι αντιδράσεις έχουν ως εξής:

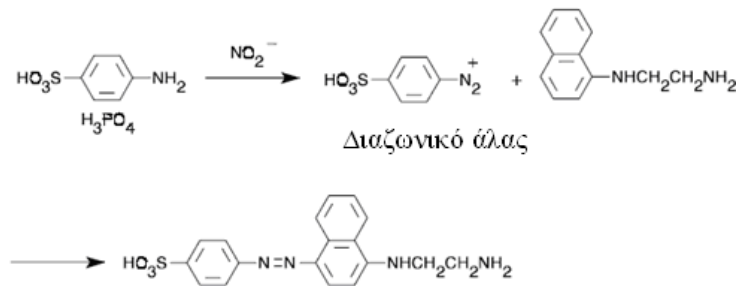


Μεθοδολογία

20 ml δείγματος μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml και προστίθενται 2-3 σταγόνες διαλύματος MnSO₄·H₂O 0,003 M και 0,5 ml υποχλωριώδους οξέος (10 ml NaOCl 5% με 40 ml H₂O και ρύθμιση του pH στην τιμή 6,7-7). Με συνεχή ανάδευση προστίθενται στάγδην 0,6 ml φαινολικού διαλύματος (2,5 g NaOH και 10 g C₆H₅OH στα 100 ml H₂O) και συμπληρώνεται η ογκομετρική φιάλη μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Συγχρόνως, ετοιμάζεται και τυφλό δείγμα με 20 ml νερού καθώς και τέσσερα πρότυπα διαλύματα ως προς το αμμώνιο. Το μπλε χρώμα που αναπτύσσεται σε 10 λεπτά και είναι σταθερό για τουλάχιστον 24 ώρες, μετράται φασματοφωτομετρικά στα 655 nm.

4.2.3.2 Νιτρώδη (NO₂⁻)

Ο προσδιορισμός τους βασίζεται στον σχηματισμό διαζωνιακού άλατος και στην αντίδρασή του με χρωμοτροπικό οξύ προς σχηματισμό κόκκινης αζωένωσης (μέθοδος Griess). Οι αντιδράσεις που λαβαίνουν χώρα είναι οι παρακάτω:

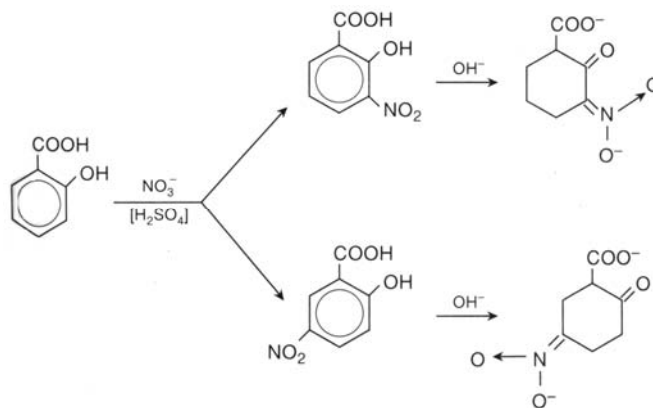


Μεθοδολογία

40 ml δείγματος μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, προστίθεται 4 ml αντιδραστήριου (0,5 g σουλφανιλικού οξέος και 0,05 g χρωμοτροπικού οξέος σε 25 ml H₂O και 10 ml HCl 36%, ακολουθεί προσθήκη 13,6 g CH₃COONa.3H₂O και αραίωση του διαλύματος στα 50 ml) και συμπληρώνεται μέχρι την χαραγή με απεσταγμένο νερό. Συγχρόνως γίνεται ένα τυφλό δείγμα με απεσταγμένο νερό και τέσσερα πρότυπα διαλύματα ως προς νιτρώδη. Η μέτρηση γίνεται φασματοφωτομετρικά στα 507 nm μετά από 15 λεπτά.

4.2.3.3 Νιτρικά (NO₃⁻)

Ο προσδιορισμός τους βασίζεται στην αντίδραση των νιτρικών με σαλικυλικό νάτριο προς σχηματισμό ενός κίτρινου συμπλόκου το οποίο κατόπιν μετράται φασματοφωτομετρικά.

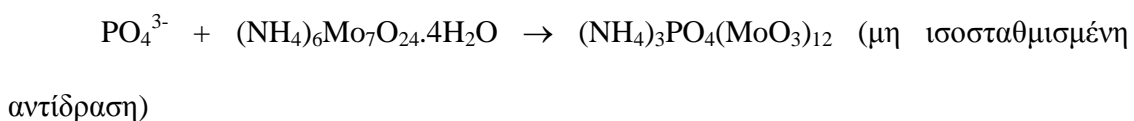


Μεθοδολογία

5 ml δείγματος τοποθετούνται σε πορσελάνινη κάψα, προτίθενται 2 ml διαλύματος σαλικυλικού νατρίου (0,5%) και αφήνονται να εξατμισθούν σε υδατόλουτρο 100°C μέχρι ξηρού. Όταν κρυώσουν προσθέτουμε 2 ml πυκνού H_2SO_4 και τα αφήνουμε για 10 λεπτά. Προστίθεται 15 ml αλκαλικού διαλύματος τρυγικού καλιονάτριου (400 g NaOH και 60 g τρυγικό καλιονάτριο σε 1L H_2O) και μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml όπου και προστίθεται νερό μέχρι την χαραγή. Συγχρόνως γίνεται και τυφλός προσδιορισμός με απεσταγμένο νερό και τέσσερα πρότυπα διαλύματα ως προς νιτρικά. Το κίτρινο χρώμα που σχηματίζεται μετράται φασματοφωτομετρικά στα 420 nm μετά από 10 λεπτά.

4.2.3.4 Ορθοφωσφορικά

Ο προσδιορισμός τους βασίζεται στο σχηματισμό ενός ετεροπολυοξέος των φωσφορικών με μολυβδαινικά το οποίο στη συνέχεια ανάγεται από ένα ισχυρό αναγωγικό μέσο σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:





Μεθοδολογία

10 ml δείγματος μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml, προστίθενται 16 ml μίγματος και συμπληρώνεται με απεσταγμένο νερό μέχρι την χαραγή. Το μίγμα παρασκευάζεται ως εξής: 37,5 ml διαλύματος $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,032 M, αναμιγνύονται με 62,5 ml ασκορβικού οξέος 0,098 M (πάντα πρόσφατα παρασκευασμένο) και με 5,5 ml πυκνού H_2SO_4 σε ογκομετρική φιάλη των 250 ml και συμπληρώνονται με απεσταγμένο νερό. Συγχρόνως γίνεται και τυφλός προσδιορισμός με απεσταγμένο νερό και τέσσερα πρότυπα διαλύματα ως προς P. Το μπλε του μολυβδαινίου που σχηματίζεται μετράται φασματοφωτομετρικά μετά από 10 λεπτά στα 880 nm.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών πραγματοποιηθήκαν επιτόπιες μετρήσεις φυσικοχημικών παραμέτρων όπως της θερμοκρασίας, της ενεργού οξύτητας (pH) του διαλυμένου οξυγόνου (DO) και της αγωγιμότητας. Από τις χημικές παραμέτρους προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}), βασικών θρεπτικών αλάτων (αμμωνιακά, νιτρικά, νιτρώδη, φωσφορικά) καθώς και του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD), σε δείγματα νερού που συλλέχθηκαν από προκαθορισμένες θέσεις στον ποταμό Αχέροντα.

Παρατίθενται συγκεντρωτικοί πίνακες μετρήσεων των παραμέτρων που έχουν προσδιοριστεί, για όλους τους σταθμούς στις πραγματοποιηθείσες δειγματοληψίες.

Πίνακας 5.1 Συγκεντρώσεις των θρεπτικών συστατικών στα δείγματα ύδατος του Αχέροντα, ανά περίοδο δειγματοληψίας. Όλες οι συγκεντρώσεις δίνονται σε mg l^{-1} .

Δείγμα	Ημερομηνία	P-PO ₄	N-NO ₃	N-NO ₂	NH ₃ -N	
Σ1	Ιουν-09	0,03	1,30		0,10	
Σ2		0,01	0,90		0,01	
Σ3		0,01	1,10		0,04	
Σ4		BDL	1,30		0,04	
Σ5		BDL	1,10	BDL	0,07	
Σ6		BDL	1,00		0,09	
		Μέση τιμή	0,01	1,12		0,06
		Ελάχιστη	0,00	0,90		0,01
		Μέγιστη	0,03	1,30		0,10
Σ1	Οκτ-09	0,15	1,50		BDL	
Σ2		0,02	0,70		0,04	
Σ3		0,05	0,90		0,03	
Σ4		BDL	1,30	BDL	0,04	
Σ5		BDL	1,50		0,08	
Σ6		BDL	1,30		0,06	
		Μέση τιμή	0,04	1,20		0,04
		Ελάχιστη	0,02	0,70		0,03
		Μέγιστη	0,15	1,50		0,08

BDL : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

Πίνακας 5.2 Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα δείγματα ύδατος του Αχέροντα, ανά περίοδο δειγματοληψίας. Όλες οι συγκεντρώσεις δίνονται σε $\mu\text{g l}^{-1}$.

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ		Cu	Pb	Cd	Cr	Fe	Zn
Σ1	Ιούνιος 2009	6,01	11,29	0,74	1,01	6,67	1,30
Σ2		10,94	9,91	0,45	0,82	55,48	0,99
Σ3		7,50	6,77	BDL	0,71	40,34	0,76
Σ4		19,77	12,08	0,92	5,86	63,17	1,66
Σ5		9,26	5,29	0,04	1,02	44,46	0,80
Σ6		19,63	15,48	1,08	4,74	61,41	1,75
	Μέση τιμή	12,18	10,14	0,54	2,36	45,25	1,21
	Μέγιστη	19,77	15,48	1,08	5,86	63,17	1,75
	Ελάχιστη	6,01	5,29	0,00	0,71	6,67	0,76
Σ1	Οκτώβριος 2009	12,63	7,40	0,01	0,28	12,28	BDL
Σ2		8,67	19,47	0,01	0,48	45,66	0,02
Σ3		6,93	16,76	0,28	0,69	54,97	1,98
Σ4		2,90	11,05	0,14	0,78	38,31	BDL
Σ5		4,27	18,36	0,55	37,89	61,45	BDL
Σ6		2,06	3,86	0,13	0,62	20,13	BDL
	Μέση τιμή	6,24	12,82	0,19	6,79	38,80	0,33
	Μέγιστη	12,63	19,47	0,55	37,89	61,45	1,98
	Ελάχιστη	2,06	3,86	0,01	0,28	12,28	0,00

BDL : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας

Πίνακας 5.3 Συγκεντρώσεις φυσικοχημικών παραμέτρων στα δείγματα ύδατος του Αχέροντα, ανά περίοδο δειγματοληψίας.

Φυσικοχημικοί παράμετροι							
Δείγμα	Ημερομηνία	Θερμοκρασία (°C)	pH	DO (mg l⁻¹)	COD(mg l⁻¹O₂)	Αγωγιμότητα (μS cm⁻¹) στους 20 °C	Ολική σκληρότητα (mg l⁻¹) CaCO₃
Σ1	Ιούνιος 2009	16,7	7,93	9,92	25,00	313	81,4
Σ2		17,4	8,21	9,73	9,00	389	96,4
Σ3		18,7	8,22	9,45	BDL	371	92,9
Σ4		16,7	7,88	9,51	BDL	814	237,2
Σ5		16,8	7,99	9,65	BDL	798	230,2
Σ6		16,8	8,05	9,64	BDL	795	232,7
		Μέση τιμή	8,05	9,65	0,00	580	161,8
		Ελάχιστη	7,88	9,45	9,00	313	81,4
		Μέγιστη	8,22	9,92	25,00	814	237,2
Σ1	Οκτώβριος 2009	14,2	8,27	9,71	BDL	233	61,0
Σ2		17,5	8,32	9,83	0,04	300	78,0
Σ3		16,7	8,34	9,76	0,03	295	75,0
Σ4		15,7	7,85	9,26	0,04	877	257,3
Σ5		16,8	8,18	9,68	0,08	880	258,8
Σ6		16,8	8,00	9,67	0,06	870	255,2
		Μέση τιμή	8,16	9,65	0,04	575,8	164,2
		Ελάχιστη	7,85	9,26	0,00	233,0	61,0
		Μέγιστη	8,34	9,83	0,08	880,0	258,8

BDL : κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας.

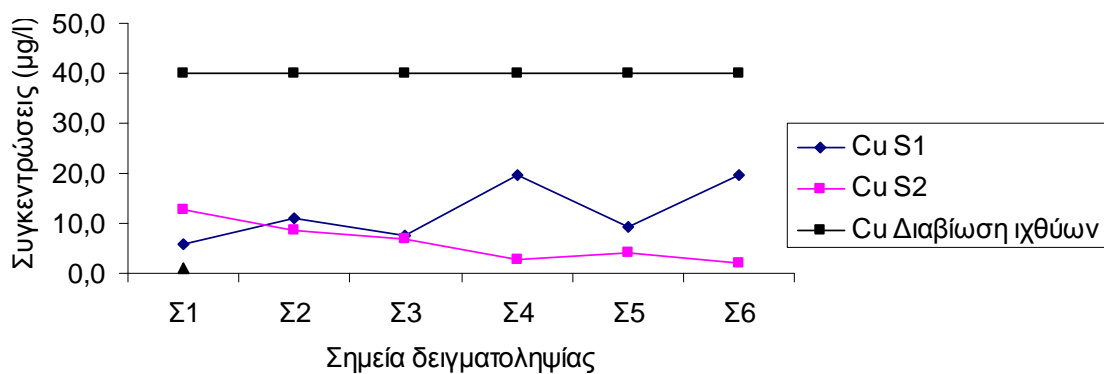
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο ΣΥΖΗΤΗΣΗ

6.1 Βαρέα μέταλλα

6.1.1 Χαλκός

Το εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων του Cu στα δείγματα ύδατος, της δειγματοληψίας του Ιουνίου, κυμάνθηκε από 6,01 (σταθμός 1) έως 19,77 $\mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 4) (που είναι και η υψηλότερη προσδιορισθείσα συγκέντρωση), με μέση τιμή τα 12,18 $\mu\text{g l}^{-1}$. Οι αντίστοιχες τιμές της δειγματοληψίας του Οκτωβρίου ήταν 2,06 $\mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 6) και 12,63 (σταθμός 1), με μέση τιμή τα 6,24 $\mu\text{g l}^{-1}$ (πίνακας 5.2). Οι έντονες αυξομειώσεις της συγκέντρωσης του διαλυτού χαλκού στην πρώτη δειγματοληψία δεν μας επιτρέπουν να εξάγουμε συμπεράσματα σχετικά με τη συμπεριφορά της διακύμανσης του κατά μήκος των σημείων δειγματοληψίας. Στην δεύτερη δειγματοληψία παρατηρείται μια ελαφρώς πτωτική πορεία της συγκέντρωσης του από το σταθμό 1 προς το σταθμό 6 (διάγραμμα 6.1).

Όλες οι συγκεντρώσεις του μετάλλου είναι χαμηλότερες συγκρινόμενες με τα όρια που τίθενται από την νομοθεσία τόσο για το πόσιμο νερό (2000 $\mu\text{g l}^{-1}$) (98/83/EK) όσο και για ύδατα κατάλληλα για διαβίωση ιχθύων (40 $\mu\text{g l}^{-1}$) (2006/44/EK).

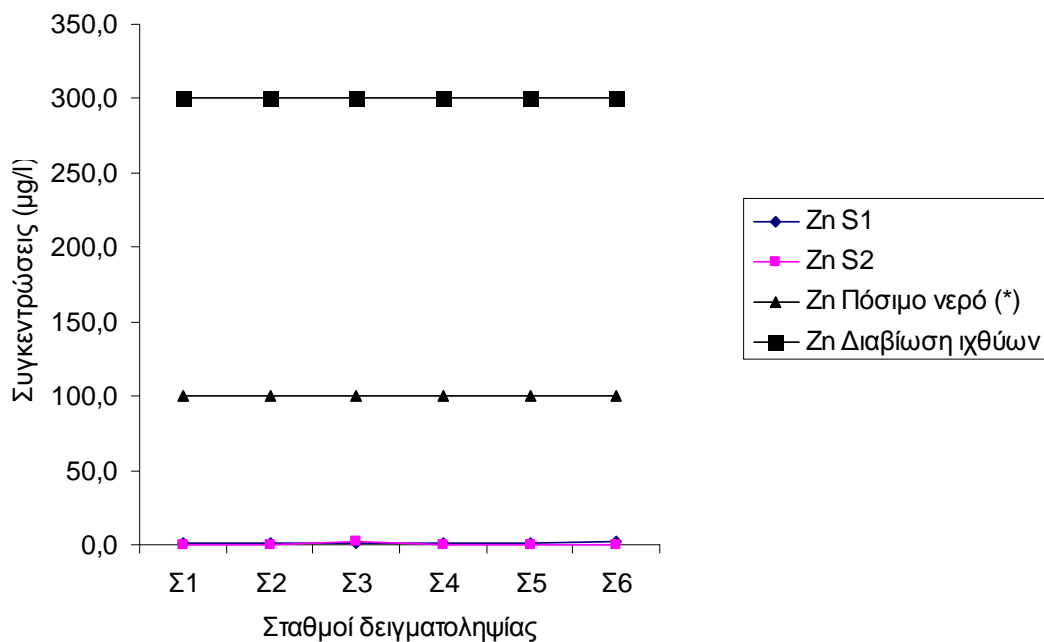


Διάγραμμα 6.1 Συγκεντρώσεις Cu, σε $\mu\text{g l}^{-1}$, των δειγμάτων ύδατος, ανά σταθμό και δειγματοληψία (S1,S2), σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για το πόσιμο νερό (98/83/EK), και για νερό κατάλληλο για διαβίωση ιχθύων (2006/44/EK).

Η τιμή της συγκέντρωσης του χαλκού για το νερό ανθρώπινης κατανάλωσης (λόγω του ύψους της τιμής δεν απεικονίζεται στο διάγραμμα), ισχύει για δείγμα νερού που λαμβάνεται με κατάλληλη μέθοδο δειγματοληψίας στη βρύση (98/83/EK).

6.1.2 Ψευδάργυρος

Η συγκέντρωση του διαλυτού Zn, κυμάνθηκε στη πρώτη δειγματοληψία από 0,76 (σταθμός 3) μέχρι 1,75 $\mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 6), με μέση τιμή τα 1,21 $\mu\text{g l}^{-1}$, και στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου από 0 έως 1,98 $\mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 3), με μέση τιμή τα 0,33 $\mu\text{g l}^{-1}$. (πίνακας 5.2) Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι από μηδενικές έως ελάχιστες, εμπίπτουσες στα νομοθετικά όρια (διάγραμμα 6.2)

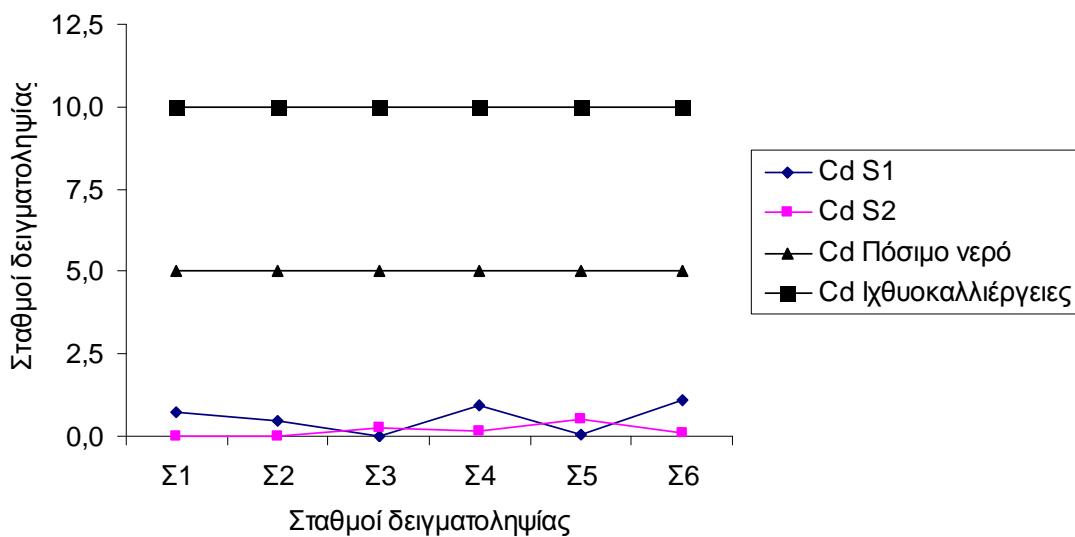


(*) Λόγω του γεγονότος ότι δεν προσδιορίζεται ανώτατη συγκέντρωση του Zn από την 98/83/EK οδηγία, έχει χρησιμοποιηθεί η προγενέστερη αυτής κοινοτική οδηγία 80/778/ΕΟΚ.

Διάγραμμα 6.2 Συγκεντρώσεις Zn, σε $\mu\text{g l}^{-1}$, των δειγμάτων ύδατος, ανά σταθμό και δειγματοληψία (S1,S2), σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για το πόσιμο νερό (98/83/EK), και για νερό κατάλληλο για διαβίωση ιχθύων (2006/44/EK).

6.1.2 Κάδμιο

Οι τιμές του διαλυτού Cd στη δειγματοληψία του Ιουνίου κυμάνθηκαν από 0 (σταθμός 3) έως $1,08 \mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 6) με μέσο όρο τα $0,54 \mu\text{g l}^{-1}$. Οι αντίστοιχες τιμές στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου ήταν από $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 1) έως $0,55 \mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 5), με μέσο όρο τα $0,19 \mu\text{g l}^{-1}$ (πίνακας 5.2). Στο διάγραμμα 6.3 φαίνεται η σχετικά σταθερή, σημαντικά χαμηλή, και μικρού εύρους διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυτού Cd κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα στις δύο δειγματοληψίες (S1, S2)



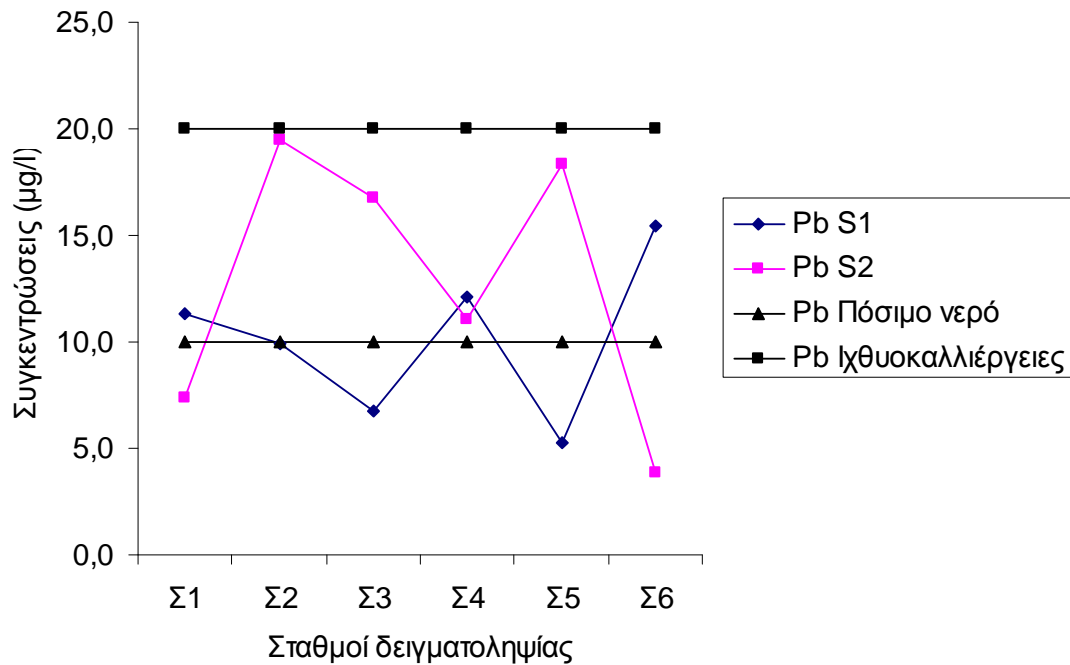
Διάγραμμα 6.3 Συγκεντρώσεις Cd σε $\mu\text{g l}^{-1}$ των δειγμάτων ύδατος, ανά σταθμό και δειγματοληψία (S1,S2), σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για το πόσιμο νερό (98/83/ΕΚ), και για νερό κατάλληλο για ιχθυοκαλλιέργειες (Πάσχος, 2004).

Οι τιμές αυτές είναι πολύ χαμηλότερες των ορίων που έχουν θεσπιστεί από την νομοθεσία για το πόσιμο νερό ($5 \mu\text{g l}^{-1}$) (98/83/ΕΚ), αλλά και των ορίων για το νερό χρήσης σε ιχθυοκαλλιέργειες ($10 \mu\text{g l}^{-1}$) (Πάσχος, 2004).

6.1.3 Μόλυβδος

Το εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων του διαλυτού Pb στα δείγματα ύδατος, της δειγματοληψίας του Ιουνίου κυμάνθηκε από 5,29 $\mu\text{g l}^{-1}$ έως 15,48 $\mu\text{g l}^{-1}$ με μέση τιμή τα 10,14 $\mu\text{g l}^{-1}$. Στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου η ελάχιστη τιμή (3,86 $\mu\text{g l}^{-1}$) καταγράφηκε στο Καστρί (σταθμός 6), και η μέγιστη (19,47 $\mu\text{g l}^{-1}$) στο Αλώνι Σκιαδά (σταθμός 2). Η μέση τιμή των δειγματοληψιών του Οκτωβρίου ήταν 12,82 $\mu\text{g l}^{-1}$ (πίνακας 5.2)

Όπως φαίνεται και από το διάγραμμα 6.4 η συγκέντρωση του Pb στους περισσότερους σταθμούς είναι υψηλότερη της οριζόμενης από την νομοθεσία για το πόσιμο νερό (10 $\mu\text{g l}^{-1}$) (98/83/EK), με μεγαλύτερες τιμές στους σταθμούς 2, 3, 5 της δεύτερης δειγματοληψίας, προσεγγίζοντας και το όριο της συγκέντρωσης για τα νερά χρήσης σε ιχθυοκαλλιέργειες (σταθμός 2, 5) (Πάσχος, 2004). Αυτό πιθανόν να οφείλεται σε διάχυτες (μη σημειακές) πηγές ρύπανσης, όπως διαβρώσεις εδαφών, εκπλύσεις δρόμων και γεωργικών καλλιεργειών.

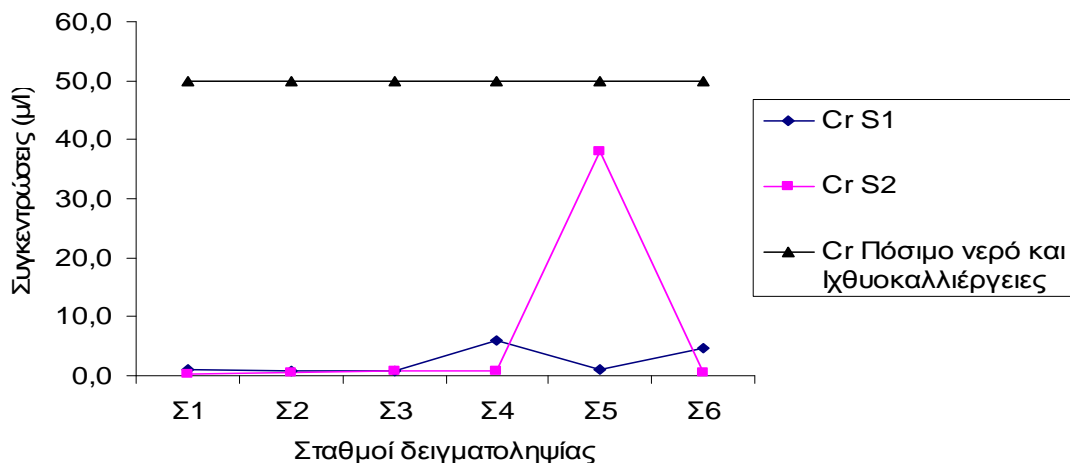


Διάγραμμα 6.4 Συγκεντρώσεις Pb σε $\mu\text{g l}^{-1}$, των δειγμάτων ύδατος, ανά σταθμό και δειγματοληψία (S1,S2), σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για το πόσιμο νερό (98/83/ΕΚ), και για νερό κατάλληλο για ιχθυοκαλλιέργειες (Πάσχος, 2004).

6.1.4 Χρόμιο

Οι τιμές συγκέντρωσης του διαλυτού Cr στη δειγματοληψία του Ιουνίου, κυμάνθηκαν από 0,71 (σταθμός 3) μέχρι 5,86 $\mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 4) με μέση τιμή αυτή των 2,36 $\mu\text{g l}^{-1}$. Στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου η ελάχιστη τιμή προσδιορίστηκε στα 0,28 $\mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 1), η μέγιστη στα 37,89 $\mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 5) και η μέση τιμή στα 6,79 $\mu\text{g l}^{-1}$ (πίνακας 5.2). Στο διάγραμμα 6.5 φαίνεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του διαλυτού Cr κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα στις δύο δειγματοληψίες, με χαρακτηριστική κορύφωση στο σταθμό 5 της δειγματοληψίας του Οκτωβρίου. Η τιμή αυτή αποδίδεται πιθανότατα σε περιστασιακή ανθρωπογενούς φύσεως παρέμβαση στον ποταμό.

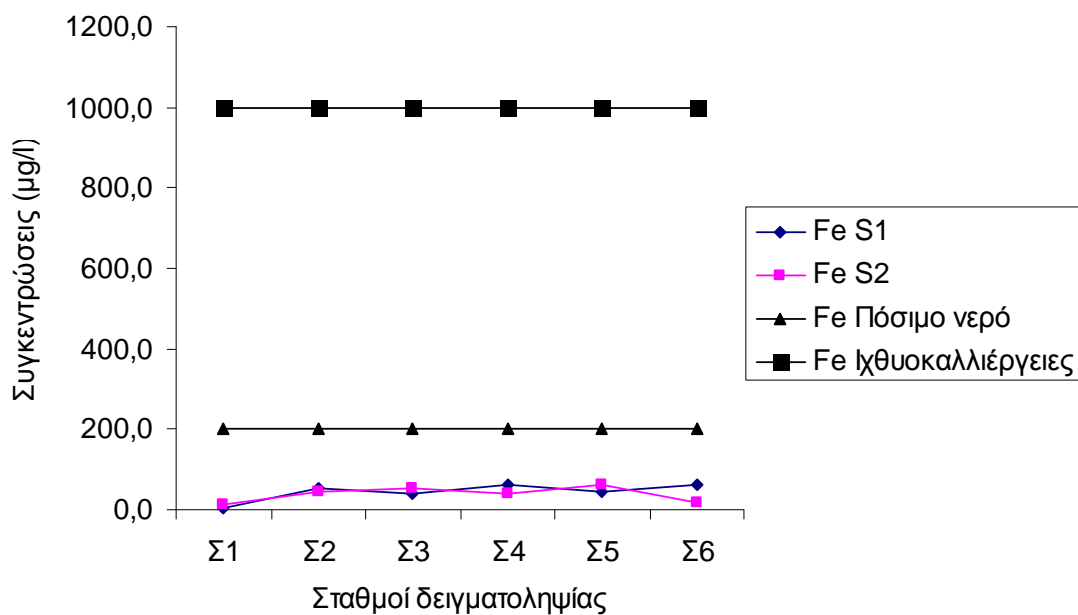
Οι τιμές εμπίπτουν στα όρια της νομοθεσίας τόσο για το πόσιμο νερό (98/83/EK), όσο και για το νερό χρήσης σε ιχθυοκαλλιέργειες (Πάσχος, 2004), (50 $\mu\text{g l}^{-1}$ αμφοτέρων των περιπτώσεων).



Διάγραμμα 6.5 Συγκεντρώσεις Cr, σε $\mu\text{g l}^{-1}$, των δειγμάτων ύδατος, ανά σταθμό και δειγματοληψία (S1,S2), σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για το πόσιμο νερό (98/83/EK), και για νερό κατάλληλο για ιχθυοκαλλιέργειες (Πάσχος, 2004).

6.1.5 Σίδηρος

Η συγκέντρωση του διαλυτού Fe των δειγμάτων ύδατος, κυμάνθηκε στην πρώτη δειγματοληψία από $6,67 \mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 1) μέχρι $63,17 \mu\text{g l}^{-1}$ (σταθμός 4). Στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου, ως ελάχιστη τιμή του διαλυτού Fe μετρήθηκε εκείνη των $12,28 \mu\text{g l}^{-1}$ και μέγιστη εκείνη των $61,45 \mu\text{g l}^{-1}$. Οι μέσες τιμές ήταν $45,25 \mu\text{g l}^{-1}$ στην πρώτη δειγματοληψία και $38,80 \mu\text{g l}^{-1}$ στη δεύτερη αντίστοιχα (πίνακας 5.2). Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 6.6 η συγκέντρωση του διαλυτού Fe κατά μήκος των σταθμών δειγματοληψίας παραμένει σχεδόν σταθερή σε χαμηλά επίπεδα και στις δύο δειγματοληψίες.



Διάγραμμα 6.6 Συγκεντρώσεις Fe, σε $\mu\text{g l}^{-1}$, των δειγμάτων ύδατος, ανά σταθμό και δειγματοληψία (S1,S2), σε σύγκριση με τα ποιοτικά πρότυπα της Ευρωπαϊκής νομοθεσίας για το πόσιμο νερό (98/83/ΕΚ), και για νερό κατάλληλο για ιχθυοκαλλιέργειες (Πάσχος, 2004).

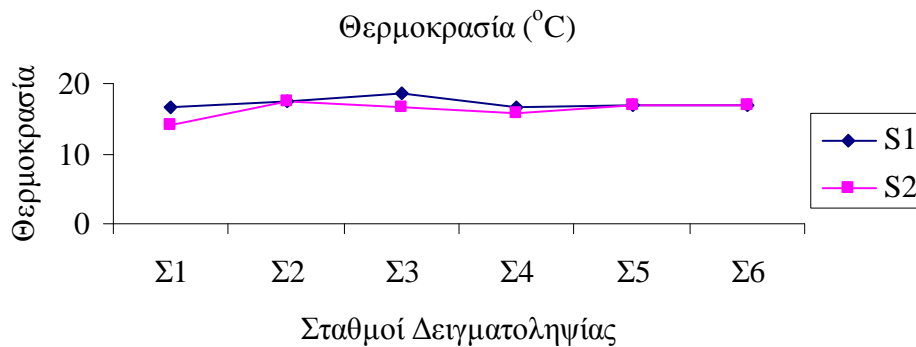
Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι μακράν κατώτερες των προτεινομένων από την νομοθεσία ορίων τόσο για το πόσιμο νερό ($200 \mu\text{g l}^{-1}$) (98/83/ΕΚ), όσο και για το νερό χρήσης στις ιχθυοκαλλιέργειες ($1000 \mu\text{g l}^{-1}$) (Πάσχος, 2004).

6.2 Φυσικοχημικοί παράγοντες

6.2.1 Θερμοκρασία.

Η μετρηθείσα θερμοκρασία της δειγματοληψίας του Ιουνίου (S1) κυμάνθηκε από 16,7 °C μέχρι 18,7 °C, με μέση τιμή τους 17,2 °C (πίνακας 5.3). Η υψηλότερη θερμοκρασία παρατηρήθηκε στα Σερζιανά (σταθμός 3), πιθανότατα λόγω του βάθους του σημείου δειγματοληψίας (ρηχό σημείο) και ακολούθησε το σημείο δειγματοληψίας στο Αλώνι Σκιαδά (σταθμός 2). Η χαμηλότερη θερμοκρασία παρατηρήθηκε στο Σιστρούνι (σταθμός 1) όπου υπάρχουν πηγές του ποταμού.

Στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου (S2) η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 14,2 έως 17,5 με μέση τιμή τους 16,3 °C. (πίνακας 5.3) Η υψηλότερη θερμοκρασία παρατηρήθηκε στο Αλώνι Σκιαδά (σταθμός 2) και η χαμηλότερη στο Σιστρούνι (σταθμός 1) (διάγραμμα 6.7).



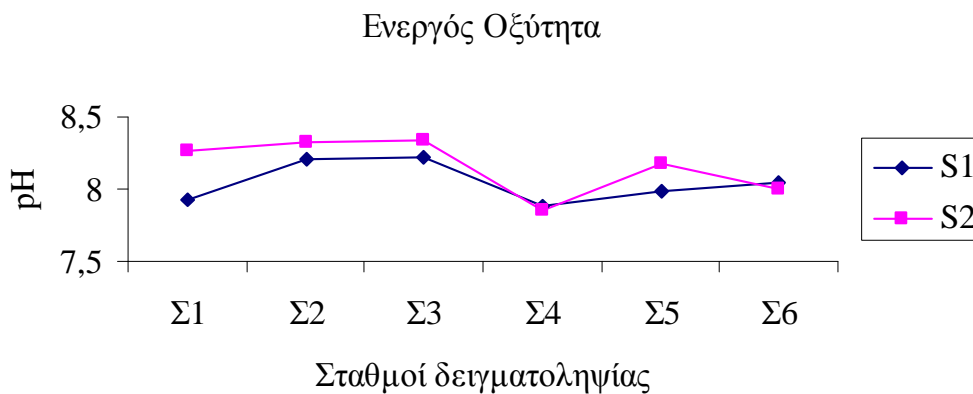
Διάγραμμα 6.7 Διακύμανση της θερμοκρασίας στον Αχέροντα ποταμό στις δύο δειγματοληψίες (S1, S2).

Δεν υπάρχουν σημαντικές διακυμάνσεις της θερμοκρασίας (μικρό εύρος και σταθερότητα) τόσο μεταξύ των σταθμών, όσο και μεταξύ των δειγματοληψιών (S1,S2),

Οι καταμετρηθείσες θερμοκρασίες είναι κατάλληλες για την διαβίωση ιχθύων (Η εκβολή θερμικής ρύπανσης δεν θα πρέπει να έχει ως συνέπεια την άνοδο της θερμοκρασίας κατάντι του σημείου εκβολής, πέραν των 21,5 °C για τα σολομοειδή) (2006/44/EK).

6.2.2 Ενεργός οξύτητα (pH)

Η ενεργός οξύτητα (pH) κατά τη δειγματοληψία του Ιουνίου κυμάνθηκε από 7,88 (σταθμός 4) έως 8,22 (σταθμός 3), με μέση τιμή το 8,05. Στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου το pH κυμάνθηκε από 7,85 (σταθμός 4) μέχρι 8,34 (σταθμός 3), με μέση τιμή το 8,16. (πίνακας 5.3). Ο σταθμός 4 (Γλυκή), έδειξε τις χαμηλότερες τιμές pH και στις δύο δειγματοληψίες και σταθμός 3 (Σιστρούνη) τις υψηλότερες. Η διακύμανση της ενεργού οξύτητας (pH) κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα και στις δύο δειγματοληψίες φαίνεται στο διάγραμμα 6.8



Διάγραμμα 6.8 Διακύμανση της τιμής του pH στον Αχέροντα ποταμό στις δύο δειγματοληψίες (S1, S2).

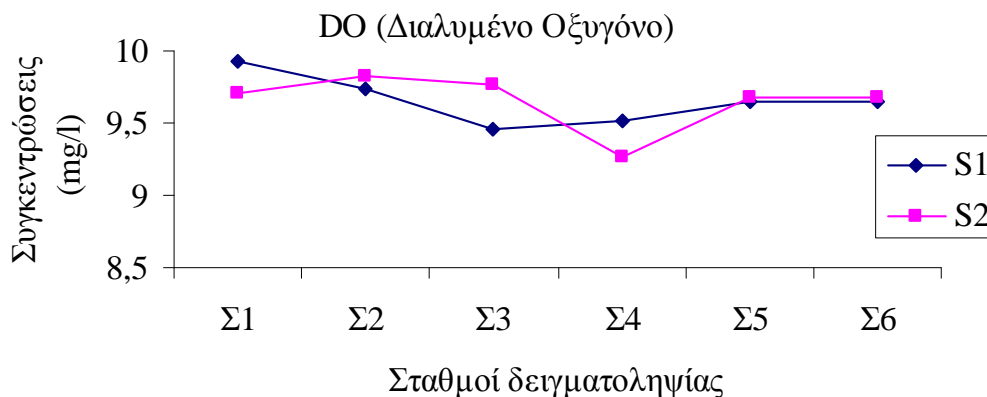
Παρουσιάζεται μια σχετική σταθερότητα της τιμής του pH κοντά στη τιμή του 8 κατά μήκος του ποταμού. Οι τιμές αυτές του pH αλλά και του εύρος του κρίνονται φυσιολογικά για νερά ποταμών. Η νομοθεσία περί διαβίωσης τόσο των σολομοειδών όσο και των κυπρινοειδών ορίζει τιμή pH 6-9 (2006/44/EK).

6.2.3 Διαλυμένο οξυγόνο (D.O.)

Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου κυμάνθηκε στην πρώτη δειγματοληψία από 9,45 mg l⁻¹ (σταθμός 3) μέχρι 9,92 mg l⁻¹ (σταθμός 1). Στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου, ως ελάχιστη τιμή διαλυμένου οξυγόνου μετρήθηκε εκείνη των 9,26 mg l⁻¹ και μέγιστη εκείνη των 9,83 mg l⁻¹. (πίνακας 5.3)

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η μέση τιμή της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου και στις δύο δειγματοληψίες είναι η ίδια (9,65 mg l⁻¹), γεγονός που δείχνει σταθερότητα της συγκέντρωσης των νερών του Αχέροντα ως προς αυτήν την παράμετρο ενώ οι υψηλές τιμές (κοντά στην περιοχή κορεσμού), καθαρότητα. Ως τιμή για το πόσιμο νερό ορίζονται τα 5 mg l⁻¹ O₂ (98/83/EK), ενώ η ελάχιστη μέση τιμή διαλυμένου οξυγόνου για τη διαβίωση σολομοειδών είναι τα 9 mg l⁻¹ στο 50% των δειγμάτων (2006/44/EK). Γενικά τα ρεόφιλα είδη απαιτούν για τα διάφορα στάδια της ανάπτυξης τους συγκεντρώσεις διαλυμένου οξυγόνου υψηλότερες των 5 mg l⁻¹ O₂ (Πάσχος, 2004).

Στο διάγραμμα 6.9 φαίνεται η διακύμανση του διαλυμένου οξυγόνου κατά μήκος του ποταμού στις δυο δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν.



Διάγραμμα 6.9 Διακύμανση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου κατά μήκος του Αχέροντα στις δύο δειγματοληψίες (S1, S2).

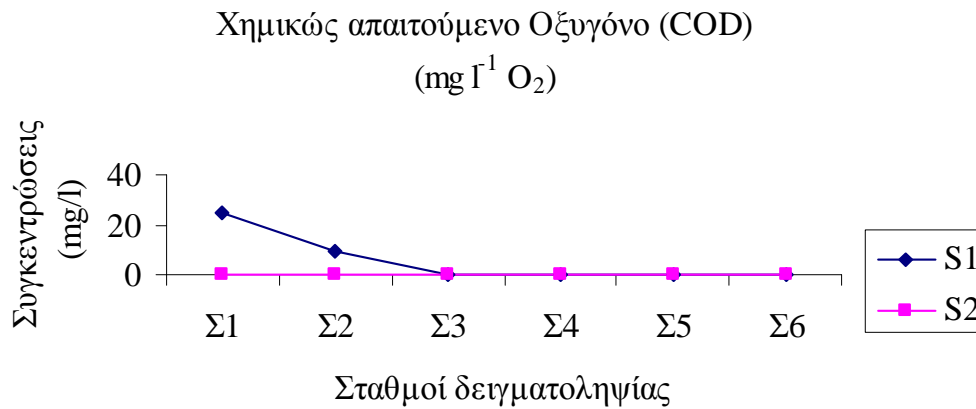
6.2.4 Χημικώς απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Οι τιμές του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στη δειγματοληψία του Ιουνίου, κυμάνθηκαν από 0 μέχρι 25 mg l⁻¹, με μέσο όρο τα 5,67 mg l⁻¹. Υψηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν στο Σιστρούνη (25 mg l⁻¹) και στο Αλώνι Σκιαδά (9 mg l⁻¹) (σταθμός 1 και 2) (πίνακας 5.3). Οι τιμές αυτές μπορεί να οφείλονται είτε σε εισροή στο σύστημα οργανικού υλικού, ανθρωπογενούς προελεύσεως είτε σε τυχαίο δειγματοληπτικό σφάλμα.

Οι αναφερόμενες στη βιβλιογραφία τιμές COD αρχίζουν από 20-25 mg l⁻¹ στα ελαφρά ρυπαινόμενα ποτάμια και καταλήγουν υπερβολικά υψηλά έως 100.000 mg l⁻¹ σε ποτάμια με ισχυρή βιομηχανική ρύπανση (Westbroek & Temmerman, 2001).

Στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου οι τιμές του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, κυμάνθηκαν εντός φυσιολογικών (χαμηλών) ορίων, από 0 έως 0,08 mg l⁻¹ με μέση τιμή τα 0,04 mg l⁻¹ (πίνακας 5.3).

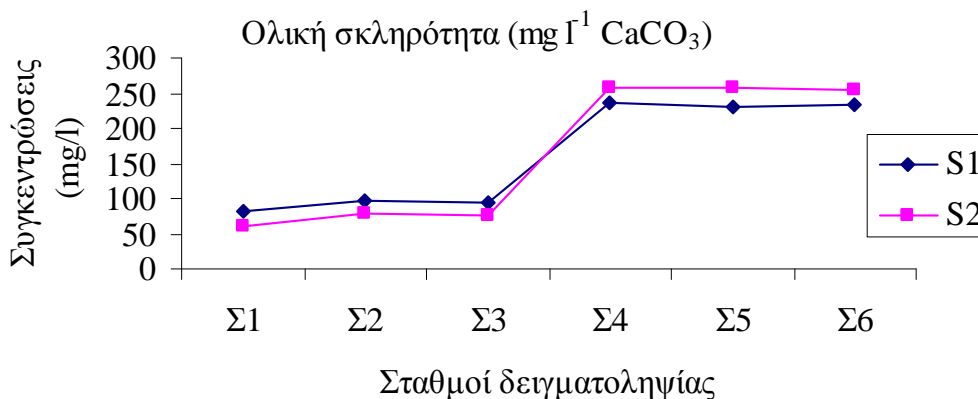
Η διακύμανση του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου κατά μήκος του ποταμού φαίνεται στο διάγραμμα 6.10



Διάγραμμα 6.10 Διακύμανση της τιμής του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου (COD) στον Αχέροντα στις δύο δειγματοληψίες (S1, S2)

6.2.5 Σκληρότητα

Οι τιμές της ολικής σκληρότητας του ύδατος στη πρώτη δειγματοληψία κυμάνθηκαν από 81,4 (σταθμός 1) έως 237,20 $\text{mg l}^{-1} \text{CaCO}_3$ (σταθμός 4), με μέση τιμή τα 161,80 $\text{mg l}^{-1} \text{CaCO}_3$. Στη δεύτερη δειγματοληψία (Οκτώβριος 2009), η υψηλότερη τιμή ολικής σκληρότητας παρατηρήθηκε στο σταθμό 5 (3 χιλ. από Γλυκή) και η χαμηλότερη στο σταθμό 1 (Σιστρούνι), με μέση τιμή τα 164,22 $\text{mg l}^{-1} \text{CaCO}_3$. (πίνακας 5.3). Παρατηρείται παρόμοια διακύμανση της ενεργού σκληρότητας κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα στις δύο δειγματοληψίες (διάγραμμα 6.11)



Διάγραμμα 6.11 Διακύμανση της ολικής σκληρότητας κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα στις δύο δειγματοληψίες.

Φαίνεται ότι τα νερά του ορεινού τμήματος του ποταμού (άνω ρου), (σταθμοί 1,2,3) είναι λιγότερο “σκληρά” (με χαμηλότερη τιμή εκείνη του σταθμού 1), από ότι τα νερά του ποταμού μετά την έξοδό του από τα στενά (σταθμοί 4,5,6). Αυτό πιθανότατα αποδίδεται στον εμπλουτισμό του ποταμού από της πηγές του στη Γλυκή, λόγω της διέλευση των υδάτων τους από ασβεστολιθικά υποστρώματα (καρστική διάβρωση των υποκείμενων ανθρακικών πετρωμάτων).

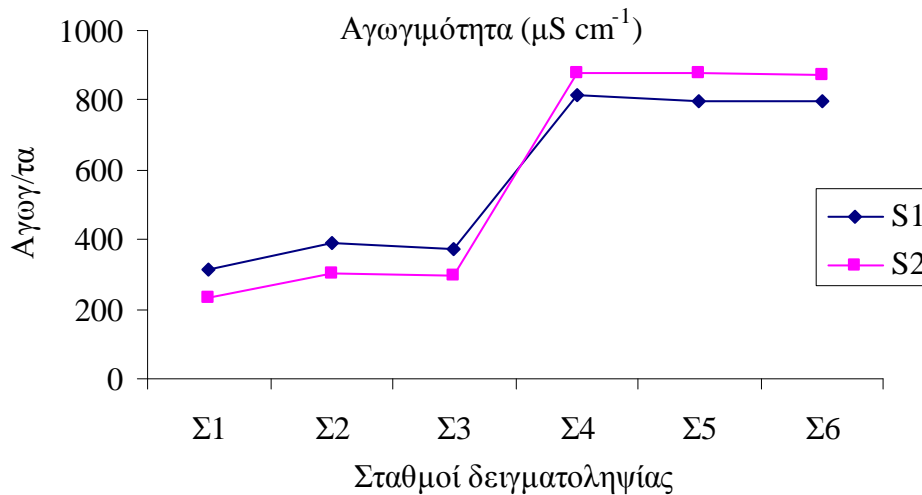
Λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι στην ιχθυοκαλλιέργεια προτιμώνται νερά με σχετικά υψηλά επίπεδα σκληρότητας, φαίνεται ότι τα ύδατα του άνω ρου του ποταμού υστερούν ως προς αυτή την παράμετρο.

6.2.6 Αγωγιμότητα

Οι τιμές της αγωγιμότητας στη δειγματοληψία του Ιουνίου κυμάνθηκαν από 313 έως 814 $\mu\text{S cm}^{-1}$ με μέσο όρο τα 580 $\mu\text{S cm}^{-1}$ στους 20 °C. Οι αντίστοιχες τιμές στη

δειγματοληψία του Οκτωβρίου ήταν από 233 μέχρι 880 $\mu\text{S cm}^{-1}$ με μέσο όρο τα 575,83 $\mu\text{S cm}^{-1}$ στους 20 °C (πίνακας 5.3).

Η πανομοιότυπη διακύμανση της αγωγιμότητας κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα στις δύο δειγματοληψίες φαίνεται στο διάγραμμα 6.12 από όπου προκύπτει ανάλογο (όπως και στην περίπτωση της σκληρότητας) συμπέρασμα, ότι τα ύδατα του ορεινού τμήματος του ποταμού (σταθμοί 1,2,3) είναι χαμηλότερης αγωγιμότητας από εκείνα των σταθμών 4,5,6.



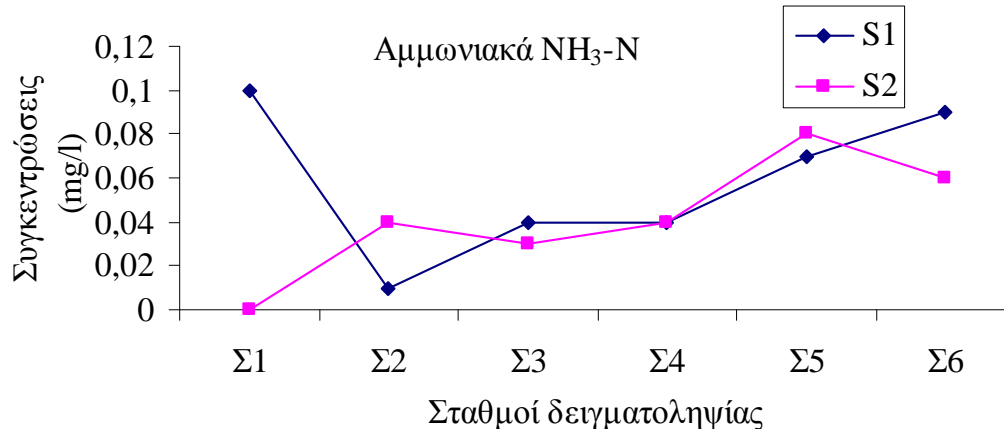
Διάγραμμα. 6.12 Διακύμανση της αγωγιμότητας κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα στις δύο δειγματοληψίες

Για το πόσιμο νερό, ορίζεται ως επιθυμητό όριο για την αγωγιμότητα η τιμή των 2.500 $\mu\text{S cm}^{-1}$ στους 20 °C. Οι τιμές για τον ποταμό Αχέροντα εμπίπτουν στα όρια της νομοθεσίας.

6.3 Θρεπτικά συστατικά

6.3.1 Αμμωνιακά

Η συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων στη δειγματοληψία του Ιουνίου κυμάνθηκε από 0,01 έως 0,10 mg l⁻¹, με μέση τιμή τα 0,06 mg l⁻¹ και στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου από 0,03 έως 0,08 με μέση τιμή τα 0,04 mg l⁻¹ (πίνακας 5.1). Με εξαίρεση το σταθμό 1 (Σιστρούνι) της πρώτης δειγματοληψίας, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 6.13 οι τιμές των αμμωνιακών ακολουθούν ελαφρώς ανοδική πορεία καθώς προχωρούμε από το σταθμό 1 προς το σταθμό 6 (Καστρί) και στις δύο δειγματοληψίες. Αυτό πιθανότατα αποδίδεται στην εντατικοποίηση της γεωργίας, αλλά και στην αυξημένη εισροή οργανικού υλικού (ακαθαρσίες, λύματα) καθώς προχωρούμε προς τον τελευταίο σταθμό.



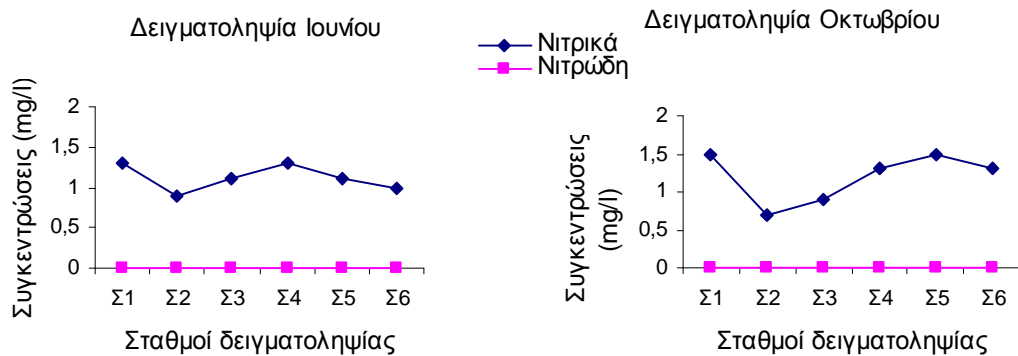
Διάγραμμα 6.13 Διακυμάνσεις των αμμωνιακών κατά μήκος του ποταμού στις δύο δειγματοληψίες

Ως τιμή του αμμωνίου για το πόσιμο νερό ορίζονται τα 0,50 mg l⁻¹, ενώ για τα ύδατα σολομοειδών και κυπρινοειδών η τιμή του συνολικού αμμωνίου θα πρέπει να είναι

$\leq 1 \text{ mg l}^{-1}$. Οι τιμές που παρατηρήθηκαν σε όλους τους σταθμούς απέχουν κατά πολύ από τα ανωτέρω όρια.

6.3.2 Νιτρικά - Νιτρώδη

Το εύρος των τιμών των συγκεντρώσεων των νιτρικών κυμαίνονταν στη δειγματοληψία του Ιουνίου από $0,9 \text{ mg l}^{-1}$ έως $1,3 \text{ mg l}^{-1}$, με μέση τιμή τα $1,12 \text{ mg l}^{-1}$, και στη δειγματοληψία του Οκτωβρίου από $0,7 \text{ mg l}^{-1}$ έως $1,5 \text{ mg l}^{-1}$, με μέσο όρο τα $1,2 \text{ mg l}^{-1}$ (πίνακας 5.1). Η διακύμανση των συγκεντρώσεων των νιτρικών (διάγραμμα 6.14) ακολουθεί παρόμοια πορεία και στις δύο δειγματοληψίες.



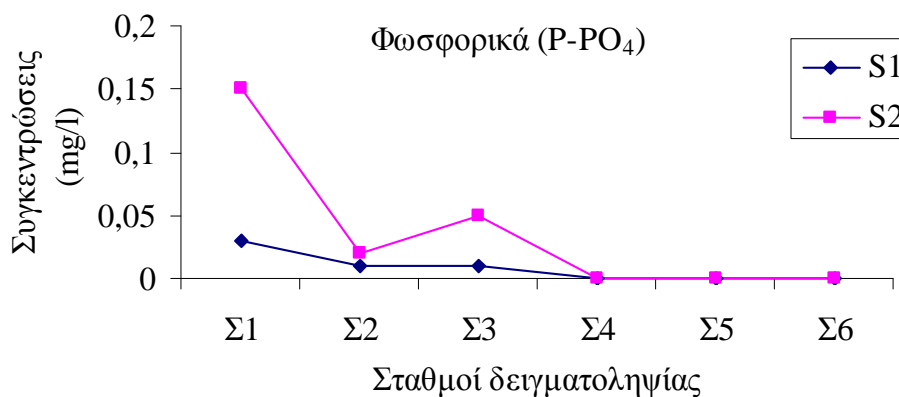
Διάγραμμα 6.14 Διακυμάνσεις της συγκέντρωσης των νιτρικών και νιτρώδων κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα στις πραγματοποιηθείσες δειγματοληψίες Ιουνίου-Οκτωβρίου.

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών εμπίπτουν στα όρια της νομοθεσίας τόσο για το πόσιμο νερό (50 mg l^{-1}), όσο και για το νερό κατάλληλο για διαβίωση ιχθύων ($10\text{-}30 \text{ mg l}^{-1}$). Πάντως τα νιτρικά δεν προκαλούν προβλήματα τοξικότητας στους υδρόβιους οργανισμούς παρά μόνο όταν ξεπεράσουν τα $1000 \text{ mg l}^{-1} \text{ NO}_3 - \text{N}$ (Πάσχος, 2004)

Οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων, όπως φαίνεται στον πίνακα 5.1 και στο διάγραμμα 6.14 ήταν μηδενικές (κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας της μεθόδου προσδιορισμού τους), οπότε και δεν συνυπολογίζονται στην ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

6.3.3 Φωσφορικά

Στη πρώτη δειγματοληψία οι τιμές των φωσφορικών κυμάνθηκαν από 0 έως 0,03 mg l⁻¹, με μέση τιμή τα 0,01 mg l⁻¹. Στη δεύτερη, οι αντίστοιχες τιμές ήταν 0,02, 0,15, και 0,04 mg l⁻¹ (πίνακας 5.1). Η υψηλότερη τιμή παρατηρήθηκε στο σταθμό 1 της δειγματοληψίας του Οκτωβρίου, ενώ αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι οι σταθμοί 4, 5, 6 έδωσαν και στις δύο δειγματοληψίες τιμές κάτω από το όριο ανιχνευσιμότητας (διάγραμμα.6.15). Πιθανολογείται ότι αυτό οφείλεται σε διάχυτες πηγές ρύπανσης από τη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων, στις γεωργικές εκτάσεις που αντιστοιχούν στο ορεινό τμήμα του ποταμού.



Διάγραμμα 6.15 Διακυμάνσεις των φωσφορικών κατά μήκος του ποταμού στις δύο δειγματοληψίες

Για το πόσιμο νερό δίνεται από την 98/83/EK οδηγία της Κοινότητας (παράρτημα II των παραμέτρων υπό δοκιμαστική παρακολούθηση) τιμή για το φώσφορο (P_2O_5) τα 5 mg l^{-1} . Για τα ύδατα κατάλληλα για διαβίωση ιχθύων, οι οριακές τιμές των $0,20 \text{ mg l}^{-1}$ για τα σολομοειδή και $0,40 \text{ mg l}^{-1}$ για τα κυπρινοειδή εκφρασμένες σε PO_4^{-3} λαμβάνονται και σαν ενδεικτικές τιμές για τη μείωση του ευτροφισμού. Οι προσδιορισθείσες συγκεντρώσεις των ορθοφωσφορικών στα ύδατα του Αχέροντα είναι κατώτερες των ορίων που ορίζει η νομοθεσία.

6.4 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων – Στατιστική Ανάλυση

Για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων αποφασίστηκε αρχικά η πραγματοποίηση ανάλυσης συσχέτισης μεταξύ των παραμέτρων ώστε να διαπιστωθούν τυχόν κοινές πηγές προς το υδάτινο οικοσύστημα του ποταμού. Προκειμένου να καθοριστεί ποια μέθοδος συσχέτισης μπορεί να αποδώσει καλύτερα τις αλληλεπιδράσεις των παραμέτρων, πραγματοποιήθηκε έλεγχος κανονικής κατανομής με βάση τη δοκιμή Kolmogorov-Smirnov. Από τον έλεγχο προέκυψε πως όλες οι παράμετροι ακολουθούσαν την κανονική κατανομή οπότε και ο έλεγχος πιθανών συσχετίσεων πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο Pearson.

Η συσχέτιση πραγματοποιήθηκε για κάθε δειγματοληψία ξεχωριστά αλλά και συνολικά για όλο το πλήθος των δεδομένων, ώστε να διερευνηθούν τυχόν αλληλεπιδράσεις τόσο για κάθε δειγματοληψία ξεχωριστά όσο και συνολικά για όλο το χρονικό διάστημα της μελέτης. Σε όλες τις περιπτώσεις δεν βρέθηκε στατιστικά σημαντική συσχέτιση σε επίπεδο σημαντικότητας 95% μεταξύ των φυσικοχημικών παραμέτρων και των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού, όπως αυτές εκφράζονται

από τις παραμέτρους του COD, PO₄⁻, NH₄⁺, NO₃⁻. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται στο γεγονός ότι οι τιμές των παραμέτρων ήταν γενικά πολύ χαμηλές υποδηλώνοντας ότι τα επίπεδα τους καθορίζονται μάλλον από φυσικές παρά από ανθρωπογενείς πηγές.

Αντίθετα παρατηρήθηκαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων και στις δυο δειγματοληψίες. Από τους πίνακες συσχέτισης μπορούμε να παρατηρήσουμε πως στην 1^η δειγματοληψία όλα σχεδόν τα βαρέα μέταλλα, εκτός του σιδήρου, παρουσιάζουν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις. Βαρέα μέταλλα με αποκλειστικά ανθρωπογενή προέλευση όπως το κάδμιο και ο μόλυβδος συσχετίζονται μεταξύ τους σημαντικά καθώς και με τον ψευδάργυρο υποδεικνύοντας πως οι πηγές του ψευδαργύρου στο νερό είναι ανθρωπογενούς παρά φυσικής προέλευσης. Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης το γεγονός ότι το χρώμιο συσχετίζεται σημαντικά με τον χαλκό και τον ψευδάργυρο και όχι με το κάδμιο και το μόλυβδο. Η παρατήρηση αυτή ενδεχομένως φανερώνει την ύπαρξη και φυσικών (π.χ. πετρώματα χρωμιτών) και ανθρωπογενών πηγών του χρωμίου δεδομένου ότι δεν παρουσιάζει άμεση συσχέτιση με αμιγώς ανθρωπογενή μέταλλα όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο αλλά έμμεση με τον ψευδάργυρο ο οποίος συσχετίζεται με αυτά. Παρακάτω παρουσιάζονται οι πίνακες συσχετίσεων των επιπέδων των βαρέων μετάλλων (Πίνακες 6.1 & 6.2)

Πίνακας 6.1 Συσχετίσεις κατά Pearson, επιπέδων βαρέων μετάλλων της δειγματοληψίας του Ιουνίου.

		Correlations					
		Cu	Pb	Cd	Cr	Fe	Zn
Cu	Pearson Correlation	1	.131	-.446	-.252	-.276	.087
	Sig. (2-tailed)		.804	.376	.631	.597	.869
	N	6	6	6	6	6	6
Pb	Pearson Correlation	.131	1	.423	.427	.886*	.309
	Sig. (2-tailed)	.804		.403	.398	.019	.552
	N	6	6	6	6	6	6
Cd	Pearson Correlation	-.446	.423	1	.876*	.723	.220
	Sig. (2-tailed)	.376	.403		.022	.104	.675
	N	6	6	6	6	6	6
Cr	Pearson Correlation	-.252	.427	.876*	1	.579	-.199
	Sig. (2-tailed)	.631	.398	.022		.229	.706
	N	6	6	6	6	6	6
Fe	Pearson Correlation	-.276	.886*	.723	.579	1	.412
	Sig. (2-tailed)	.597	.019	.104	.229		.417
	N	6	6	6	6	6	6
Zn	Pearson Correlation	.087	.309	.220	-.199	.412	1
	Sig. (2-tailed)	.869	.552	.675	.706	.417	
	N	6	6	6	6	6	6

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

Πίνακας 6.2 Συσχετίσεις, κατά Pearson, επιπέδων βαρέων μετάλλων της δειγματοληψίας του Οκτωβρίου.

		Correlations					
		Cu	Pb	Cd	Cr	Fe	Zn
Cu	Pearson Correlation	1	.693	.713	.948**	.799	.805
	Sig. (2-tailed)		.127	.112	.004	.057	.053
	N	6	6	6	6	6	6
Pb	Pearson Correlation	.693	1	.968**	.711	.244	.933**
	Sig. (2-tailed)	.127		.002	.113	.641	.007
	N	6	6	6	6	6	6
Cd	Pearson Correlation	.713	.968**	1	.774	.209	.976**
	Sig. (2-tailed)	.112	.002		.071	.691	.001
	N	6	6	6	6	6	6
Cr	Pearson Correlation	.948**	.711	.774	1	.606	.882*
	Sig. (2-tailed)	.004	.113	.071		.202	.020
	N	6	6	6	6	6	6
Fe	Pearson Correlation	.799	.244	.209	.606	1	.302
	Sig. (2-tailed)	.057	.641	.691	.202		.561
	N	6	6	6	6	6	6
Zn	Pearson Correlation	.805	.933**	.976**	.882*	.302	1
	Sig. (2-tailed)	.053	.007	.001	.020	.561	
	N	6	6	6	6	6	6

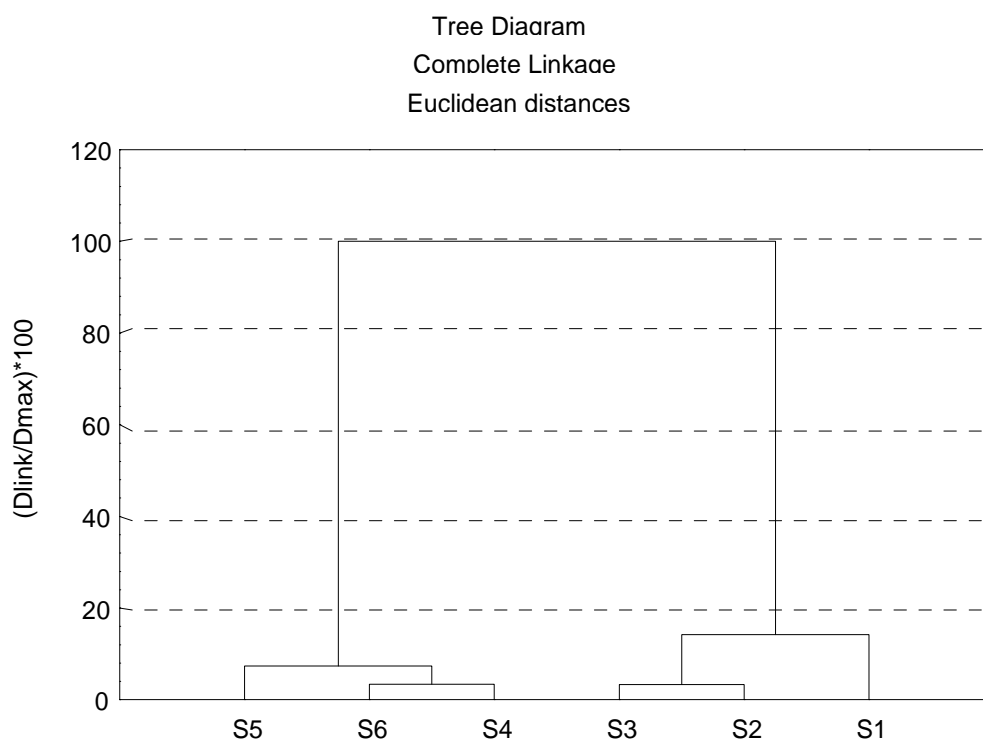
** . Correlation is significant at the 0.01 level (2-tailed).

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

Ως επιβεβαίωση της υπόθεσης αυτής, στη δεύτερη δειγματοληψία εμφανίζονται στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ χρωμίου και καδμίου καθώς και μεταξύ μολύβδου και σιδήρου. Επίσης, παρατηρούμε πως οι συσχετίσεις μεταξύ των μετάλλων έχουν διαφοροποιηθεί, κάτι το οποίο μπορεί να οφείλεται τόσο στην μεταβολή της επίδρασης των ανθρωπογενών πηγών όσο και στο γεγονός ότι τα δείγματα αντιπροσωπεύουν στιγμιαία δείγματα.

Η έλλειψη στατιστικά σημαντικών συσχετίσεων με τις υπόλοιπες παραμέτρους μας οδήγησε στην χρήση εναλλακτικών μεθόδων για την περαιτέρω μελέτη των αποτελεσμάτων. Η πρώτη μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε ήταν η μέθοδος της ιεραρχικής ταξινόμησης ή της ανάλυσης κατά συστάδες. Πρόκειται για μια μέθοδο που σκοπό έχει να κατατάξει τις υπάρχουσες παρατηρήσεις σε ομάδες χρησιμοποιώντας την πληροφορία που υπάρχει στις μεταβλητές εξετάζοντας πόσο όμοιες είναι οι παρατηρήσεις ως προς κάποιο αριθμό μεταβλητών. Με άλλα λόγια, η μέθοδος τείνει να δημιουργεί ομάδες από παρατηρήσεις που μοιάζουν μεταξύ τους. Μια επιτυχημένη ανάλυση θα πρέπει να καταλήξει σε ομάδες για τις οποίες οι παρατηρήσεις μέσα σε κάθε μία από αυτές να παρουσιάζουν όσο γίνεται μεγαλύτερη ομοιογένεια, ενώ οι παρατηρήσεις διαφορετικών ομάδων να διαφέρουν όσο γίνεται περισσότερο. Από το δενδρόγραμμα (διάγραμμα 6.16) που ακολουθεί γίνεται φανερό πως σχηματίζονται δυο διακριτές ομάδες. Η μία περιλαμβάνει τα υψηλότερα σημεία του ποταμού (Σταθμοί 1 - 3) και η δεύτερη τα χαμηλότερα σημεία (Σταθμοί 4 - 6). Περαιτέρω διαφοροποίηση μεταξύ των σημείων στις δυο ομάδες παρατηρείται στα σημεία 1 και 5 τα οποία παρουσιάζουν εντελώς διαφορετικά χαρακτηριστικά δεδομένου ότι το Σ1 βρίσκεται στις πηγές ενώ το Σ5 τρία (3) περίπου χιλιόμετρα από τη Γλυκή (σταθμός 5) επηρεαζόμενο ενδεχομένως από

ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Αν και στην πρώτη δειγματοληψία παρατηρήθηκαν υψηλότερες τιμές COD και NH₄ στο Σ1 σε σχέση με τα άλλα σημεία, οι χαμηλές συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων δεν συνηγορούν στην συστηματική επίδραση ανθρωπογενών δραστηριοτήτων αλλά στην ιδέα της στιγμιαίας μεταβολής (π.χ. στιγμιαία απόρριψη ρύπων) ή του τυχαίου σφάλματος (δειγματοληψίας, ανάλυσης, συντήρησης δείγματος, κλπ).

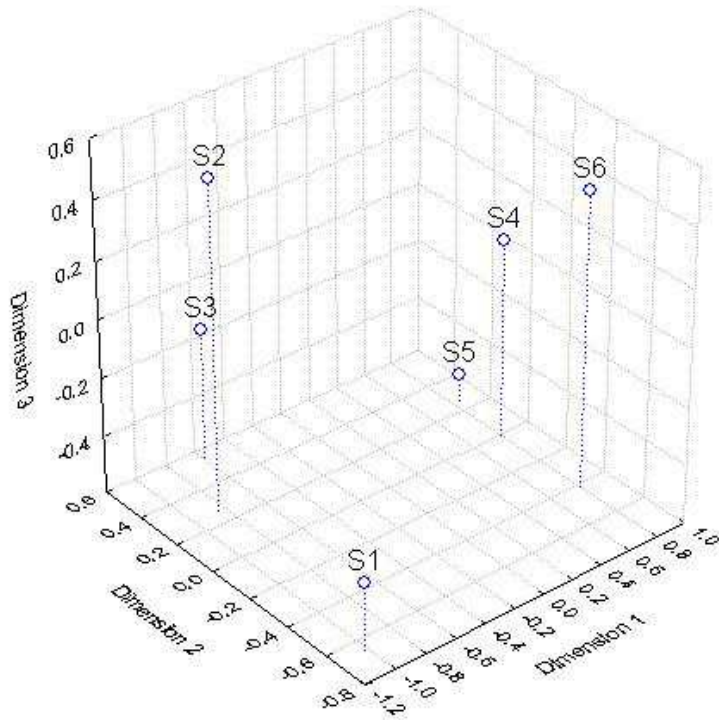


Διάγραμμα 6.16 Δενδρόγραμμα ιεραρχικής ανάλυσης δεδομένων κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα.

Περαιτέρω διερεύνηση των ομοιοτήτων και διαφορών μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας έγινε κάνοντας ανάλυση πολυδιάστατης κλιμακοποίησης. Η τεχνική αυτή βασίζεται στη συσχέτιση μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας και χρησιμοποιείται για τη γραφική αναπαράσταση της ομοιότητας μεταξύ σημείων σε έναν χώρο με όσο το

δυνατόν λιγότερες διαστάσεις. Οι αποστάσεις μεταξύ των σημείων στο γράφημα αναπαριστούν την ομοιότητα μεταξύ τους έτσι ώστε σημεία με «παρόμοια» χαρακτηριστικά να απεικονίζονται σε κοντινά σημεία. Αν και η τεχνική αυτή μοιάζει με την ανάλυση κατά συστάδες, μπορεί να παρέχει μεγαλύτερης ακρίβειας πληροφορίες για την διαφοροποίηση μεταξύ των σημείων δεδομένου ότι χρησιμοποιεί 3 διαστάσεις αντί για δυο. Από το 3-διάστατο διάγραμμα διασποράς που παρουσιάζεται παρακάτω (διάγραμμα 6.17), επιβεβαιώνεται και πάλι η διαφοροποίηση μεταξύ των σημείων 1 - 3 και 4 - 6 σε δυο διακριτές ομάδες. Στο γράφημα αυτό όμως είναι φανερό πως τα σημεία 1 και 5 βρίσκονται σε αντιδιαμετρικά αντίθετα σημεία κάτι που φανερώνει και την διαφορετική ποιότητα των υδάτων, για τους λόγους που αναφέρθηκαν και προηγουμένως. Το στοιχείο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον έλεγχο ποιότητας των υδάτων του ποταμού και σε μελλοντικές δειγματοληψίες δεδομένου ότι σημεία που πλησιάζουν στο Σ1 δέχονται ενδεχομένως μικρότερη επιρροή από ανθρωπογενείς δραστηριότητες ενώ σημεία που πλησιάζουν στο Σ5 δέχονται μεγαλύτερη επιρροή. Το συμπέρασμα αυτό δεν θα μπορούσε να προκύψει μόνο με την μελέτη των τιμών των παραμέτρων δεδομένου ότι τις περισσότερες φορές ήταν χαμηλότερες από τα προτεινόμενα όρια ενώ δεν βρέθηκαν στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις μεταξύ πολλών εκ των παραμέτρων. Παράλληλα, η ανάλυση κατά συστάδες δεν μπορεί να παρέχει πληροφορίες για την πιθανή μετακίνηση ενός σημείου πλησιέστερα σε ένα άλλο, παρά μόνο να τα κατατάζει όταν αυτά έχουν ήδη διαφοροποιηθεί σημαντικά. Αντίθετα, η πολυδιάστατη κλιμάκωση μπορεί να ανιχνεύσει και πιο μικρές διαφοροποιήσεις.

Scatterplot 3D
Final Configuration
Dimension 1 vs. Dimension 2 vs. Dimension 3



Διάγραμμα 6.17 Διάγραμμα διασποράς πολυδιάστατης κλιμάκωσης των σταθμών δειγματοληψίας κατά μήκος του ποταμού Αχέροντα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Από τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων, καθώς και των υπολοίπων φυσικοχημικών παραμέτρων, προκύπτει ότι πρόκειται για ένα ποτάμι με πολύ καλή κατάσταση των υδάτων του, με περιστασιακά, προερχόμενα κυρίως από ελάχιστες σημειακές πηγές, ανθρωπογενή συμβάντα ρύπανσης. Ως τέτοια νοούνται η σχετικά υψηλή τιμή της συγκέντρωσης του διαλυτού χρωμίου ($37,89 \text{ mg l}^{-1}$) που παρατηρήθηκε στο σταθμό 5 κατά τη δειγματοληψία του Οκτωβρίου, ως και η τιμή του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου του σταθμού 1 (25 mg l^{-1}) της δειγματοληψίας του Ιουνίου.

Ωστόσο θα πρέπει να επισημανθεί η επιβάρυνση των υδάτων του Αχέροντα σε διαλυτό μόλυβδο, καθόσον οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν σχεδόν σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας (με υψηλότερη τιμή αυτή των $19,47 \text{ mg l}^{-1}$) και στις δύο δειγματοληψίες, ήταν υψηλότερες των ορίων που έχουν θεσπιστεί από την ευρωπαϊκή και την εθνική νομοθεσία για πόσιμο νερό. Τα επίπεδα των συγκεντρώσεων των υπολοίπων ποιοτικών παραμέτρων εμπίπτουν στα όρια της νομοθεσίας τόσο για το πόσιμο νερό όσο και για το νερό το κατάλληλο για τη διαβίωση ιχθύων.

Σε ότι αφορά την εκτίμηση της καταλληλότητας των υδάτων του ποταμού προκειμένου να χρησιμοποιηθούν αυτά σε κάποια μορφή ιχθυοκαλλιέργειας, θα πρέπει να αναφερθεί ότι τόσο οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, όσο και αυτές των υπολοίπων παραμέτρων που αναλύθηκαν, ήταν κατώτερες των παραμετρικών τιμών των υδάτων που χρησιμοποιούνται στις ιχθυοκαλλιέργειες. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την σταθερότητα και την μικρού εύρους διακύμανση των τιμών της θερμοκρασίας, του pH και του διαλυμένου οξυγόνου (η τιμή του οποίου ήταν σε σταθερά υψηλά

επίπεδα καθόλου το μήκος του ποταμού) και σε συνδυασμό με τα πολύ χαμηλά επίπεδα της τιμής του χημικώς απαιτούμενου οξυγόνου, δεικνύουν την καθαρότητα των υδάτων του ποταμού, και αποτελούν σαφείς αποδείξεις περί της καταλληλότητας τους.

Με τη μελέτη αυτή καταβλήθηκε μια προσπάθεια προσεγγίσεως της ποιότητας των υδάτων του ποταμού, απόρροια της οποίας ήταν η διεξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων. Περαιτέρω έρευνα θεωρείται απαραίτητη για την διερεύνηση των αιτιών που συμβάλλουν στην εισροή διαλυτών μορφών μολύβδου στο ποτάμι καθώς και η εποχικότητα της μεταβολής των συγκεντρώσεων του, με σκοπό την διασφάλιση της ποιότητας του ποταμού διαχρονικά. Μια τέτοια προσέγγιση για να είναι πιο πλήρης απαιτεί την πραγματοποίηση αναλύσεων στην υδάτινη στήλη σε πιο τακτά χρονικά διαστήματα αλλά και επέκταση αυτών στο ίζημα και ενδεχομένως σε βιολογικούς οργανισμούς του ποταμού, ώστε να καταστεί δυνατή η ολοκληρωμένη καταγραφή και ερμηνεία των διεργασιών που λαμβάνουν χώρα τόσο σε χωρική όσο και σε χρονική κλίμακα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8^ο ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Διεθνής Βιβλιογραφία

- Ahl, R., Oden, S., 1971. Preliminary report on the transport of presumptive pollutant to the Baltic sea from Sweden. River discharges of total nitrogen, total phosphorus and organic matter. –*In*: Soviet-Swed. Symp. on the Poll. of the Baltic, Stockholm.
- Alabaster, J.S., Lloyd R., 1980. Water Quality for Freshwater Fish, Butterworth, Sydney.
- Alberts, J.J., Takacs, M., and Pattanayek, M., 2000. Influence of IHSS Standard and Reference. Materials on Copper and Mercury. Toxicity to *Vibrio fischeri*, Acta Hydrochim. Hydrobiol. Vol. 28 (7): 428–435.
- APHA, AWWA, WEF, 1993. Standard methods for examinations of water and wastewater, 18th ed. Washington, DC, USA.
- Apsite, E., Klavins, M., 1998. Assessment of the changes of COD and color in rivers of Latvia during the last twenty years. Environ. Internat. 5/6 : 637-643.
- Bricker, O.P., Jones, B.F., 1995. Main factors affecting the composition in natural waters in B. Salbu, E. Steinnes (eds) ‘Trace elements in natural waters’ Boca Raton: CRC Press.
- Georgiadis, Th., Dimopoulos, P. and Dimitrellos, G., 1997. The flora and Vegetation of the Acheron Delta (W. Greece) for the Aim of Nature Conservation. *Phyton* 37: 31-61.

- Chang, L.W., Cockerham, L.G., 1994. Toxic metals in the environment. –*In*: Cockerham LG, Shane BS, (eds). *Basic Environmental Toxicology*. CRC Press, Boca Raton, FL, 109-132.
- Clarke, L.B., Sloss, L.L., 1992. Trace elements - emissions from coalcombustion and gasification. IEA Coal Res., London.
- Clark, R.B., 1997. *Marine Pollution*, 4th ed. Oxford University Press, Oxford.
- Clearwater, S., 2002. Metals in the aquatic food web: Bioavailability and toxicity to fish. Fact sheet on environmental risk assessment. ICMM.
- Cox, B. A., 2003. A review of dissolved oxygen modeling techniques for lowland rivers. *Sci. Tot. Environ.* 314/316: 303-334.
- Cox, P. A., 1990. *The elements on earth*, Oxford University Press.
- Dalzell, D. J. B. and MacFarlane, N. A. A. 1999. The toxicity of iron to brown trout and effects on the gills: a comparison of two grades of iron sulphate. *J. Fish Biol.* 55: 301-315.
- Dassenakis, M., Botsou, F., Chikviladje, K., 2002. Environmental Impacts due to Anthropogenic Activities in Coastal Zone, Proceedings of the 1st Scientific Conference of EFMS “Oceanographical Aspects for a Sustainable Mediterranean”, September 2002, Athens, Abstract P.3.
- Davies, P.H., Everhart W.H., 1973. Effects of chemical variations in aquatic environments. V. III. Lead toxicity to *rainbow trout* and testing application factor concept. U.S. Environmental Protection Agency Ecol. Res. Series R3-73-011c.
- D’Itri, P.A., D’Itri, F.M., 1977. *Mercury contamination: A human tragedy*. Wiley and Wiley, New York, 301p.

- DiToro, D.M., Kavvadas, C.D., Mathew, R., Paquin, P.R., Winfield, R.P., 2001. The persistence and availability of metals in aquatic environments. ICME.
- Ecological Analysts, Inc. 1981. The sources, chemistry, fate, and effects of chromium in aquatic environments. Avail. from American Petroleum Institute, 2101 L St., N.W, Washington, 207 pp
- Erickson, R.J., Benoit, D.A., Mattson, V.R., 1996. A prototype toxicity factors model for site-specific copper water quality criteria, USEPA, ERL-Duluth.
- Foreman, M. G. G., James, C. B., Quick, M. C., Hollemans, P. and Wiebe E. 1997. Flow and temperature models for the Fraser and Thompson Rivers. Atmosphere–ocean 35(1): 109–134.
- Friedrich. H., 1965. Meeresbiologie. Gebruder Borntraeger. Berlin.
- Hayes, J.A., 1989. Metal toxicity. –In: Marquis JA, ed. A Guide to General Toxicology. Karger, New York 179-189.
- Healey, F. P., 1973. Inorganic nutrient uptake and deficiency in algae (C.RC). Crit Rev. Microbiol. 3: 69-113
- Hites, R.A., Eisenreich, S.J., 1987. Sources and Fates of Aquatic Pollution. Advances in Chemistry, Series 216, American Chemical Society publications, Washington.
- Kodama, M., Ogata, T., Yamamori, k., 1982. Acute Toxicity of Zinc to Rainbow Trout *Salmo gairdneri*. Bulletin of the Japanese Society of Scientific Fisheries, 48(8): 1055-1058
- Mayo, A. W., Noike T., 1994. Effects of glucose loading on growth behavior of *Chlorella vulgaris* and heterotrophic bacteria in mixed culture. Wat. Res. 28: 1001 – 1008.

- Mayo, A. W., Noike, T., 1996. Effects of temperature and pH on the growth of heterotrophic bacteria in waste stabilization ponds. *Wat. Res.* 30: 447 – 445.
- Morel, F.M.M., Herring, J.G., 1993. Principles and applications of aquatic chemistry, NY, Wiley interscience.
- Morse, G. K., Lester, J. N. and Perry, R., 1993. The economic and environmental impact of phosphorus removal from wastewater in the European Community. Selper Publications.
- Moustaka – Gouni, M., Nikolaidis, G., 1994. Phytoplankton and nutrients of the River Nestos, Greece. *Fresenius Envir. Bull.* 3: 152 - 157.
- Muller, H.G., 1980. Acute toxicity of potassium dichromate to *Daphnia magna* as a function of water quality. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 25: 113-117
- Novotny, V., 1995. Diffuse sources of pollution by toxic metals and impact on receiving waters, *In* R. Allan, U. Förstner, W. Salomons, Heavy metals. Problems and solutions, pp. 33-52, Springer- Verlag, Berlin Heidelberg.
- Onkelinx, C., 1977. Compartment analysis of metabolism of chromium (III) in rats of various ages. *Am. J. Physiol.* 232: E478-E484.
- Pagenkopf, G.K., Russon, R.C., Thurston, R.V., J. 1974. *Fish. Res. Board Canad.*, 31: 462-465.
- Patterson, C.C., Chow T.J., 1970. The possibility of measuring variations in the intensity of world-wide lead smelting during medieval and ancient times using lead aerosol deposits in polar snow strata. *–In* R. Berger, ed., *Scientific methods in medieval archeology*, pp 339-350, University of California press, Berkeley.

- Peuranen, S., Vuorinen, P. J., Vuorinen, M. and Hollender, A. 1994. The effects of iron, humic acids and low pH on the gills and physiology of brown trout, *Salmo trutta*. *Annales Zoologica Fennici* 31: 389-396.
- Prichard, E., MacKay, G.M., Points, J., 1996. Trace Analysis, Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Raymond, R., 1984. Out of the fiery furnace. The impact of metals on the history of mankind. MacMillan Company Publishers, Australia.
- Rawlins B. G., Ferguson A. J., Chilton P.J., Arthurton R. S., Grees. J., 1998. Marine Pollution Bulletin, 36: 658–668.
- Rheinheimer, G., 1975. Mikrobiologie der Gewasser. Gustav-Fischer Verlag, Stuttgart-New York.
- Sawidis, T., Reiss, H. D., 1995. Effects of heavy metals on pollen tube growth and ultrastructure. *Protoplasma*, 185: 113–122.
- Shi, B., Allen, H.E., Grassi, M.T., Ma, H., 1998. *Water Res*, 32(12): 3756-3764.
- Skidmore, J.F., Tovell, P.W.A., 1972. Toxic effects of zinc sulphate on the gills of rainbow trout, *Water Res.*Pergamon Press 6: 217- 230.
- Skoog, D.A., Holler, J.F., Nieman, T.A., 2002. Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης, Έκδοση 5^η, Μεταφρ. Καραγιάννης, Μ.Ι., Ευσταθίου, Κ., Χανιωτάκης, Ν. Αθήνα.
- Slavin, M., 1978. Atomic Absorption Spectrometry, 2nd Ed., Wiley Interscience, New York, USA.
- Smith, B.W., 1965. Sixty centuries of Copper. CDA (UK) Publication No. 69, London.
- Stickney R.R., 2000. Encyclopedia of aquaculture, John Wiley & Sons, Inc. New York, USA.

- Stumm, W., Morgan, J.J., 1996. Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in 1976 natural waters, 3rd ed. NY, Wiley interscience.
- Sturgeon, R.E., 1997. Spectrochim. Acta B, 52:1451.
- Sunda, W.G., Guillard, R.R.L. J., 1976. Mari. Res., 34: 511-529
- Tahan, J.E., Granadillo, V.A.; Romero, R.A., 1994. Anal. Chim. Acta, 295: 187.
- Towill, L.E., Shriner, C.R., Drury, J.S., Hammons, A.S. and Holleman. J. W. 1978. Reviews of the environmental effects of pollutants: III chromium. U.S. Environ. Protection Agency Rep, 287 pp.
- Tryfon, H., Moustaka – Gouni, M. and Nikolaidis, G.,1996. Phytoplankton and Nutrients in the River Strymon, Greece. –Int. Revue ges. Hydrobiol. 81: 281–292.
- Tsuchiya, K., 1978. Cadmium studies in Japan, Elsevier, North Holland Biomedical Press.
- Tumas, R., 2000. Evaluation and prediction of non point pollution in Lithuania. Ecol. Engineering. 14: 443-451.
- Tyler, G., 1999. Living in the environment II: environmental systems problems, Brooks/Cole Publ. Comp., 800p.
- UNER, 1994. Regional overview of land-based sources of pollution in the wider Caribbean region. Caribbean Environment Programme Technical Report 33. UNER, Kingston.
- Van der Putte, I., Brinkhorst M.A. and Koeman J.H.1981b. Effect of pH on the acute toxicity of hexavalent chromium to rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Aquatic Toxicol, 1:129-142.

- Vinten, A. J. A., Howard, R. S. & Redman M. H., 1991. Measurement of nitrate leaching losses from arable plots under different nitrogen input regimes. *Soil Use Magmt.* 7: 3-14.
- Waite, T., Mitchell, R., 1972. The effect of nutrient fertilization on the benthic alga *Ulva lactuca*. *Bot. Marina* 15: 151-156.
- Waldron, H.A., 1980. *Metals in the Environment*. Academic Press, London.
- Welz, B., 1976. *Atomic Absorption Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim.
- Westbroek, P., Temmerman, E., 2001. In line measurement of chemical oxygen demand by means of multiple amperometry at a rotating Pt ring – Pt/PbO₂ disc electrode. *Anal. Chim. Acta*, 437: 95-105.

Ελληνική Βιβλιογραφία

- Αλμπάνης, Τ.Α., 1999. Ρύπανση και τεχνολογία προστασίας περιβάλλοντος, Ιωάννινα.
- Γκιώκας, Δ., 2003. Ανάπτυξη Μεθόδων προσυγκέντρωσης για τον προσδιορισμό μεταλλικών ιχνοστοιχείων σε φυσικά νερά και υγρά απόβλητα και ανάπτυξη μαθηματικού μοντέλου προσομοίωσης. Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα χημείας, Ιωάννινα.
- Δασενάκης, Μ., 1996. Υδάτινα Συστήματα Εκβολών Ποταμών. Γενικά Χαρακτηριστικά, Περιβαλλοντικά Προβλήματα, Διαδικασίες Αντιμετώπισης, Πρακτικά του Επιστημονικού Συνεδρίου «Ελληνικές Ακτές και Θάλασσες στο 2000», Πειραιάς, Φεβρουάριος 1996, pp. 143-164.
- Κακάλη, Φ., 2008. Προσδιορισμός θρεπτικών συστατικών και χλωροφύλλης, Σημειώσεις μαθήματος "Υδάτινο περιβάλλον", Μ.Π.Σ., "Υδατοκαλλιέργειες – Παθολογικά

- Προβλήματα υδρόβιων οργανισμών", ΤΕΙ Ηπείρου, Τμήμα Ιχθυοκομίας – Αλιείας, Ηγουμενίτσα.
- Κουιμτζής, Θ., 1989. Χημεία Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη.
- Κουιμτζή, Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου, Κ., 1994. Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος, Εκδ. Ζητή, Θεσ/νίκη.
- Λέκκας, Θ., 1997. Επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στην ανθρώπινη υγεία, Σημειώσεις στα πλαίσια του μαθήματος: "Ειδικά θέματα Περιβαλλοντικής Μηχανικής" Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.
- Μαμάης, Δ., 2008. Ρύπανση υδατικών Οικοσυστημάτων, Σημειώσεις μαθήματος "Υδατικό περιβάλλον και ανάπτυξη", Δ.Π.Μ.Σ., "Περιβάλλον και ανάπτυξη", Ε.Μ.Π. Αθήνα.
- Παπουτσόγλου, Σ.Ε., 1996. Εφαρμοσμένη υδροβιολογία, Μέρος Α΄ Το υδάτινο Περιβάλλον και οι οργανισμοί του. Εκδ. Α΄. Σταμούλης, Πειραιάς.
- Παπουτσόγλου, Σ.Ε., 1997. Εφαρμοσμένη υδροβιολογία, Μέρος Β΄ Εισαγωγή στις Υδατοκαλλιέργειες, Τόμος Α΄ Εκδ. Α΄. Σταμούλης, Αθήνα.
- Πάσχος, Γ., 2004. Ιχθυοκαλλιέργειες εσωτερικών υδάτων, Εκδ. Β΄ Ιωάννινα.
- Σάλτα, Φ., 2002. Θρεπτικά συστατικά και βαρέα μέταλλα στην περιοχή του Μαλλιακού κόλπου, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης Χημείας και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, ΕΚΠΑ, Αθήνα.
- Σκούλλος, Μ., 1999. Χημική Ωκεανογραφία. Μέρος Β : Η ρύπανση των θαλασσών, ΕΚΠΑ, Αθήνα.
- Στράτης, Ι., Αχλάδας, Γ., 1991. Σημειώσεις Ατομικής Φασματοσκοπίας. Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης και Εκπομπής, Θεσσαλονίκη.

- Τσόγκας, Γ., 2007. Απομόνωση και ποσοτικός προσδιορισμός με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης των στοιχείων της ομάδας του λευκόχρυσου σε αστικά περιβαλλοντικά δείγματα. Διδακτορική διατριβή. Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Ιωάννινα.
- Φυτιάνος, Κ., 1996. Η ρύπανση των θαλασσών, Β' Έκδοση, University studio press, Θεσσαλονίκη.
- Νομαρχιακή Αυτοδιοίκηση Πρέβεζας, 1998. Ειδική περιβαλλοντική μελέτη περιοχής Εκβολές και στενά Αχέροντα, Διεύθυνση Τεχνικών Υπηρεσιών, Β' φάση – Τεύχος Β' σελ. 412.
- Οδηγία 80/778/ΕΟΚ. Απόφαση του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 15^{ης} Ιουλίου 1980, σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.
- Οδηγία 98/83/ΕΚ. Απόφαση του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3^{ης} Νοεμβρίου 1998, σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης.
- Οδηγία 2006/44/ΕΚ. Απόφαση του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 6ης Σεπτεμβρίου 2006, σχετικά με την ποιότητα των γλυκών υδάτων που έχουν ανάγκη προστασίας ή βελτιώσεως για τη διατήρηση της ζωής των ιχθύων.

Ηλεκτρονικές Πηγές

1. Αχέρων

<http://el.wikipedia.org/wiki/Αχέρων>

(Προσπελάστηκε, Οκτώβριος 2009).

2. Ποιοτικά χαρακτηριστικά υδάτων ποταμών και λιμνών - Αχέροντας.

<http://www.minagric.gr/greek/2.9.3.AXERON.html>

(Προσπελάστηκε, Οκτώβριος 2009).

3. Πανίδα στην περιοχή Αχέροντα

<http://www.agrotour.net/web/guest/nature>

(Προσπελάστηκε, Οκτώβριος 2009).

4. Περιοχές δικτύου Natura 2000 για το νομό Πρέβεζας / Εκβολές και στενά Αχέροντα

http://www.ntua.gr/MIRC/db/epirus_db/PERIVALLON

(Προσπελάστηκε, Οκτώβριος 2009).

5. Γεωγραφικά στοιχεία και κλίμα.

<http://diocles.civil.duth.gr/links/home/database/ioanina/pr21ge.pdf>

(Προσπελάστηκε, Οκτώβριος 2009).

6. Η χημική ένωση του μήνα: εξασθενές χρώμιο

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6. (Προσπελάστηκε, Νοέμβριος 2009).

7. Σημαντικές περιοχές για τα πουλιά (ΣΠΠ). Εκβολή και στενά Αχέροντα.

http://www.ornithologiki.gr/gr/sppe/gr_reg07.php

(Προσπελάστηκε, Νοέμβριος 2009).

