



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΓΕΩΠΟΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΠΟΝΙΑΣ ΙΧΘΥΟΛΟΓΙΑΣ
ΚΑΙ ΥΔΑΤΙΝΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**



ΠΡΟΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Διακύμανση των συγκεντρώσεων Καδμίου, Κοβαλτίου, Νικελίου και Χρωμίου στα ύδατα, κατά μήκος του κύριου υδρογραφικού τμήματος του Πηνειού ποταμού»

**ΒΑΛΑΜΒΑΝΟΥ ANNA
ΠΑΦΡΑ ΑΓΓΕΛΙΚΗ**

Βόλος 2021

**«Διακύμανση των συγκεντρώσεων Καδμίου, Κοβαλτίου, Νικελίου και Χρωμίου
στα ύδατα κατά μήκος του κύριου υδρογραφικού τμήματος του Πηνειού ποταμού»**

**“Variation of cadmium, cobalt, nickel and chromium concentrations in water
along the main hydrographic section of Pinios River”**

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή :

- 1. Κωνσταντίνος Σκόρδας Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Γεωπονίας
Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος (Επιβλέπων καθηγητής)**
- 2. Νικόλαος Νεοφύτου Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήμα Γεωπονίας
Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, (μέλος)**
- 3. Μπότσου Φωτεινή, Δρ ΕΔΙΠ Α΄, Τμήμα Χημείας ΕΚΠΑ, (μέλος)**

Στις οικογένειες μας

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις ευχαριστίες μας σε όλους τους ανθρώπους που συνέβαλαν στο να φέρουμε σε πέρας την παρούσα Διπλωματική Εργασία. Ιδιαίτερα θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Επιβλέποντα της εργασίας αυτής κ. Κωνσταντίνο Σκόρδα, Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, για την πολύτιμη βοήθειά του, τη διαρκή του καθοδήγηση και τη διαρκή υποστήριξή του, τόσο κατά τη διεξαγωγή του πειράματος όσο και κατά τη συγγραφή της παρούσας εργασίας καθώς και τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής μας αποτελούμενη από τους Νικόλαος Νεοφύτου Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήμα Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος και Μπότσου Φωτεινή, Δρ ΕΔΙΠ Α΄, Τμήμα Χημείας ΕΚΠΑ, για τις χρήσιμες συμβουλές τους και την καθοδήγησή τους καθ' όλα τα στάδια διεκπεραίωσης της εργασίας.

Επίσης, θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε θερμά τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Κωνσταντίνο Γεωργίου για την υποστήριξη και την βοήθεια που μας έδωσε για την συγγραφή της διπλωματικής μας εργασίας.

Ιδιαίτερα θερμές ευχαριστίες θέλουμε να δώσουμε στις οικογένειες μας για την συνεχής συμπαράστασή τους, για τις πολύτιμες συμβουλές τους και για όλα όσα μας έχουν προσφέρει όλα αυτά τα χρόνια της ζωής μας αλλά και των σπουδών μας.

Τέλος, θα θέλαμε να εκφράσουμε την απερίγραπτη μας χαρά και περηφάνια για την εκπλήρωση των ακαδημαϊκών σπουδών μας, αλλά και της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας, τόσο ατομικά όσο και στα πλαίσια της συνεργασίας μας ως συνάδελφοι.

Περίληψη

Βαρέα μέταλλα αποκαλούμε τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5 g/cm³. Με τον όρο βαρέα μέταλλα θεωρούμε οποιοδήποτε μεταλλικό χημικό στοιχείο, που έχει υψηλή πυκνότητα και είναι είτε τοξικό ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν μια από τις κύριες πηγές ρύπανσης των επιφανειακών υδάτινων οικοσυστημάτων. Τα βαρέα μέταλλα χρίζουν ιδιαίτερης προσοχής διότι μπορούν να παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα τρέχοντα ύδατα μεταβάλλουν τη μορφολογία του εδάφους και μεταφέρουν τα φερτά υλικά τα οποία καταλήγουν στη θάλασσα, ανάμεσα σε αυτά και τα βαρέα μέταλλα. Τα φυσικά αίτια που οδηγούν στην παρουσία των βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον είναι η αποσάθρωση, δηλαδή η διάβρωση των πετρωμάτων που τα εμπεριέχουν. Σε αυτά τα στοιχεία ανήκουν Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, Co, Hg, Pb, Cd, Cr και Ni. Η παρουσία των στοιχείων αυτών υποβαθμίζει και μεταβάλλει την ποιότητα και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού, όπως είναι το pH, η αλκαλικότητα, το διαλυμένο οξυγόνο (DO), η σκληρότητα, κ.α. Στην παρούσα προπτυχιακή διπλωματική μελέτη πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες κατά μήκος του Πηνειού ποταμού σε εννέα (9) σημεία για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης τεσσάρων στοιχείων (Ni, Cr, Cd, Co). Ο Πηνειός έχει κατεύθυνση από τα δυτικά προς τα ανατολικά και όσο αφορά τις δειγματοληψίες ξεκίνησαν από την Γέφυρα της Καλαμπάκας και έφτασαν μέχρι στο σημείο που εκβάλλει στο Αιγαίο πέλαγος και εκεί δημιουργείται το Δέλτα κοντά στο Στόμιο. Αντικείμενο της εργασίας ήταν να διαπιστωθεί η διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων μεταξύ των σημείων και να ελεγχθούν τα τμήματα του Πηνειού με τις υψηλότερες επιβαρύνσεις. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν τον Ιούλιο του 2020 και οι αναλύσεις των χημικών στοιχείων πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του

τιμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας με τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης με φλόγα (FAAS) και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η τεχνική με την ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (GFAAS). Εκ των αποτελεσμάτων βρέθηκε πως τα τρία εκ των τεσσάρων στοιχείων που εξετάστηκαν δεν ξεπέρασαν τα ανεκτά όρια συγκέντρωσης σε κανένα από τα εννέα σημεία που πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες. Πάραυτα, πληροφορίες συγκεντρώθηκαν και από άλλες μελέτες που έχουν διεξαχθεί με κεντρικό τους άξονα τα στοιχεία που εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία, με σκοπό τη σύγκριση των αποτελεσμάτων αλλά και τη συγκέντρωση περαιτέρω πληροφοριών.

Abstract

Heavy metals are metals that have a density greater than 5 g/cm^3 . By the term heavy metals, we refer to any metallic chemical element that has a high density and is either toxic even at low concentrations. Heavy metals are one of the main sources of pollution of surface water ecosystems. Heavy metals require sensitive handling as they can remain in the environment for a prolonged period of time. Running water alters the morphology of the soil and carries sediment that ends up in the sea, including heavy metals. The natural causes that lead to the presence of heavy metals in the aquatic environment are weathering, i. e. the erosion of the rocks that contain them. These elements include Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, Co, Hg, Pb, Cd, Cr and Ni. The presence of these elements degrades and alters the quality and qualitative characteristics of water, such as pH, alkalinity, dissolved oxygen (DO), hardness, etc. In this undergraduate thesis study, samples were taken along the Pinios River at nine (9) points to determine the concentration of four elements (Ni, Cr, Cd, Co). The Pinios River has a west to east direction and as far as the sampling started from the bridge of Kalambaka and reached the point where it flows into the Aegean Sea and there the delta is created near Stomio. The aim of the study was to determine the variation of concentrations between the points and to check the sections of the Pinios with the highest loads. The sampling was carried out in July 2020 and the analyses of the chemical elements were carried out in the laboratory of the Department of Agriculture, Ichthyology and Aquatic Environment of the Faculty of Agricultural Sciences of the University of Thessaly using the Flame Atomic Absorption Spectroscopy (FAAS) method, specifically the Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy (GFAAS) technique. The end results showed that three of the four elements tested did not exceed the tolerable concentration limits at any of the nine sites sampled. Nevertheless, information was also gathered from other studies that have been conducted with the elements examined in this thesis as their central axis, in order to compare the results and gather further information.

Περιεχόμενα

1. Εισαγωγή	1
1.1 Γενικά	1
1.2 Βαρέα μέταλλα.....	1
1.3 Γενικά για την παρουσία των βαρέων μετάλλων σε επιφανειακά συστήματα	2
1.3.1 Νικέλιο (Ni).....	5
1.3.2 Χρώμιο (Cr _{tot})	7
1.3.3 Κάδμιο.....	9
1.3.4 Κοβάλτιο (Co).....	10
1.4 Ποτάμια οικοσυστήματα	11
1.5 Αποσάθρωση	12
1.6 Ποιότητα νερού	13
1.7 Σκοπός της εργασίας	15
2. Υλικά και Μέθοδοι	16
2.1 Περιοχή μελέτης (Πηνειός ποταμός)	16
2.2 Δειγματοληψία	19
2.3 Μέθοδοι προσδιορισμού χημικών στοιχείων	19
2.3.1 Προσδιορισμός στοιχείων	19
2.3.1.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)	22
2.3.1.2 Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (GFAAS).....	23
3. Αποτελέσματα-Συζήτηση	25
3.1 Νικέλιο	25
3.2 Χρώμιο	27
3.3 Κάδμιο.....	29
3.4 Κοβάλτιο	31
5. Βιβλιογραφία	35

1. Εισαγωγή

1.1 Γενικά

Για την προστασία του φυσικού περιβάλλοντος αλλά και της ανθρώπινης ζωής είναι σημαντικό να κατανοήσουμε τις φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές των βαρέων μετάλλων. Όλο και περισσότερες έρευνες δείχνουν ότι πολλά μέρη του κόσμου έχουν ρυπανθεί από βαρέα μέταλλα και σε πολλές περιπτώσεις εγκυμονούν προβλήματα τοξικότητας. Ρυπανμένο θεωρείται το έδαφος στο οποίο απαντώνται συγκεντρώσεις χημικών ουσιών υψηλότερες των κανονικών, συνήθως λόγω της επιβάρυνσης τόσο φυσικής όσο και ανθρωπογενούς (Προγενέστερης βιομηχανικής δραστηριότητας ή ανεξέλεγκτης απόθεσης στερεών και υγρών αποβλήτων κ.α).

1.2 Βαρέα μέταλλα

Σαν βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $5,0 \text{ gr/cm}^3$ (Förstner and Wittman, 1983) ή κατά άλλους, σχετική ατομική μάζα (ατομικό βάρος) μεγαλύτερη από 20, που είναι η σχετική ατομική μάζα του Ca (Mason, 1991). Από την ομάδα αυτή εξαιρούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Για λόγους καλύτερης ερμηνείας στην ομάδα συμπεριλαμβάνονται και στοιχεία που δεν ικανοποιούν τον χημικό ορισμό, όπως τα ελαφρύτερα μέταλλα Al και Li και κάποια μεταλλοειδή όπως τα As, Se, Sb (Campbell, 1988). Τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν την ανάπτυξη οργανισμών και μπορεί να προκαλέσουν θάνατο ακόμα και αν εμφανίζονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Παυλάτου, 2016). Η καταλληλότερη συγκέντρωση ποικίλει ανάμεσα στα διάφορα είδη των οργανισμών και ως εκ τούτου η έλλειψη επιδρά και εκείνη διαφορετικά σε κάθε οργανισμό. Επιπρόσθετα, μπορούν να συμβάλουν στην ρύπανση των εδαφών καθώς όταν βρίσκονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις είναι πολύ πιθανό να προκαλέσουν τοξικές βλάβες (Παυλάτου, 2016). Η

κύρια πηγή βαρέων μετάλλων για τα φυτά είναι το έδαφος και αυτά μπορεί να είναι θρεπτικά ή ρυπαντές. Σημαντικό ρόλο στην συμπεριφορά των στοιχείων έχουν οι εδαφικές συνθήκες.

Επιπλέον, οι κύριες διεργασίες μετασχηματισμού τους περιλαμβάνουν τη κατακρήμνιση, τη προσρόφηση, τη συμπλοκοποίηση αλλά και τη βιολογική πρόσληψη. Τα βαρέα μέταλλα τείνουν να συσσωρεύονται στα ιζήματα του πυθμένα. Η διαλυμένη φάση ευνοείται σε συνθήκες χαμηλού pH, χαμηλού φορτίου αιωρούμενων σωματιδίων και υψηλών συγκεντρώσεων διαλυμένου οργανικού υλικού. Επίσης, η αύξηση της αλατότητας οδηγεί σε μείωση των διαλυμένων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, καθώς τα λεπτόκοκκα αιωρούμενα υλικά και τα οργανικά μόρια σχηματίζουν συσσωματώματα αποκτώντας υψηλή ταχύτητα καταβύθισης. Αξίζει να αναφερθεί ότι με την παρουσία υψηλών τιμών pH και με τις αυξημένες συγκεντρώσεις αιωρούμενου οργανικού υλικού ευνοείται η αιωρούμενη φάση των βαρέων μετάλλων και έτσι γίνεται η τελική μεταφορά τους στο πυθμένα. Παρά τις ιδιαίτερα χαμηλές τους συγκεντρώσεις, τα βαρέα μέταλλα έχουν πολύ μεγάλη σημασία για τη ζωή των οργανισμών, στους οποίους επιδρούν θετικά ή αρνητικά. Παρεμβαίνουν στις βιοχημικές τους λειτουργίες με ποικίλους τρόπους, συμμετέχοντας έτσι στις μεταβολικές διαδικασίες και επηρεάζοντας τη φυσιολογία των οργανισμών (Cotton and Wilkinson, 1980). Ανάλογα με τη σημασία τους για την ανθρώπινη ζωή, τα βαρέα μέταλλα διακρίνονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα. Απαραίτητα θεωρούνται τα βαρέα μέταλλα όταν ανιχνεύονται σε σταθερές συγκεντρώσεις στους υγιείς ιστούς. Σε περίπτωση στέρησής τους προκαλούνται διαταραχές, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένη βιοχημική διαδικασία και εξαφανίζονται μετά από επαναχορήγηση (Förstner and Wittman, 1983).

Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα 30 απαραίτητα για τη ζωή στοιχεία, 17 είναι μέταλλα και 4 μεταλλοειδή (Cotton and Wilkinson, 1980). Τα βαρέα μέταλλα για τα οποία δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα κάποια θετική επίδραση στη ζωή θεωρούνται μη απαραίτητα. Όμως καθώς προχωρά η έρευνα σχετικά με το ρόλο των βαρέων μετάλλων στα βιολογικά συστήματα αποδεικνύεται ότι συχνά είναι πολύ δύσκολη η διάκριση ανάμεσα στα απαραίτητα και μη απαραίτητα στοιχεία (Förstner and Wittman, 1983).

1.3 Γενικά για την παρουσία των βαρέων μετάλλων σε επιφανειακά συστήματα

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα αποτελεί κίνδυνο, λόγω της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων, τα οποία δεν μπορούν εύκολα να αποικοδομηθούν και βιοσυσσωρεύονται στην τροφική αλυσίδα και είναι τοξικά για τους οργανισμούς (Pandey et al. 2019). Οι εκπομπές βαρέων μετάλλων στη φύση από ανθρωπογενείς παράγοντες είναι πολύ περισσότερες από εκείνες που προκαλεί η ίδια η φύση και παρουσιάζουν αυξητική τάση με το πέρασ των δεκαετιών (Ευθυμίου, 2018). Μια από τις κύριες πηγές ρύπανσης των επιφανειακών υδάτινων οικοσυστημάτων αποτελεί η παρουσία βαρέων μετάλλων.

Τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται στο υδάτινο περιβάλλον τόσο από φυσικές διεργασίες, όπως η διάβρωση των πετρωμάτων, η ηφαιστειακή δράση κλπ., όσο και από ανθρωπογενείς πηγές, όπως μεταλλουργικές βιομηχανίες (χυτήρια, επιμεταλλωτήρια κ.ά.), παραγωγή τσιμέντου, βυρσοδεψεία, καύση μολυβδούχας βενζίνης εκ των οποίων οι τελευταίες είναι αυτές που προκαλούν κατά κύριο λόγο τη ρύπανση του περιβάλλοντος (Κελεπερτζής 2000).

Τα ιζήματα λειτουργούν ως φορείς και αποθήκες των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον λόγω, των φυσικό-χημικών ιδιοτήτων τους, όπως το μέγεθος των κόκκων, αλλά και

διαδικασιών που περιλαμβάνουν την καθίζηση, την απορρόφηση και την επαναδιαλυτοποίηση (Yang et al. 2015). Επίσης, τα βαρέα μέταλλα έχουν την ιδιότητα να αποθηκεύονται στα ιζήματα με μορφή προσροφημένης ύλης ή ακόμα και με τη μορφή οξειδίων και υδροξειδίων. Τα βαρέα μέταλλα είναι ενώσεις που δεν αποικοδομούνται μέσω φυσικών διεργασιών και παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον (Γαλανοπούλου, 2005). Όταν και εφόσον προκύψουν οι κατάλληλες φυσικοχημικές συνθήκες στο υπερκείμενο νερό, τότε είναι δυνατή η επαναδιαλυτοποίηση τους σε μορφές που θα είναι δυνατόν να ληφθούν από υδρόβιους οργανισμούς. Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων εξαρτάται και από την ικανότητα τους για βιοσυγκέντρωση, βιοσυσσώρευση και βιομεγέθυνση (Υψηλάντη, 2012).

Στα επιφανειακά υδάτινα οικοσυστήματα τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή διαλυτών αλάτων ή αιωρούμενων σωματιδίων. Τα στοιχεία αυτά με το χρόνο συγκεντρώνονται στα ιζήματα των λιμνών, των ποταμών, αλλά και των παράκτιων περιοχών. Σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων εντοπίζονται σήμερα σε θαλάσσια, ποτάμια και λιμναία ιζήματα. (Nriagu and Pacyna, 1988; Furness and Rainbow, 1999).

Τα βαρέα μέταλλα που σχετίζονται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες βρίσκονται στις επιφάνειες των εδαφών σε υδατοδιαλυτές και ανταλλάξιμες μορφές, που συνδέονται με την οργανική ύλη, ανθρακικές ρίζες, οξείδια Fe, Al, Mn και διάφορα πυριτικά άλατα (Μεγαδούκα, 2011). Ωστόσο, η παρουσία των μετάλλων και των ενώσεων τους στο περιβάλλον δεν περιορίζονται μόνο στις περιοχές που σημειώνονται ανθρωπογενείς δραστηριότητες, αλλά όπως συμβαίνει και με άλλους ρύπους, αρκετές φορές μπορούν να μεταφερθούν και σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Οι τοξικοί αυτοί ρύποι, οδηγούνται στην ατμόσφαιρα, στο έδαφος, στα ύδατα και στη συνέχεια στον ανθρώπινο οργανισμό (Thornton, 1986; Holdgate, 1979). Τα βαρέα μέταλλα χρίζουν ιδιαίτερης προσοχής λόγω

του ότι, αυτά και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τους περισσότερους ρύπους, δεν ανοικοδομούνται με φυσικές διεργασίες στο νερό και έτσι παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Τα βαρέα μέταλλα είναι μία κατηγορία χημικών στοιχείων πολλά από τα οποία είναι τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό. Τα μέταλλα αυτά σε αντίθεση με τις τοξικές οργανικές ενώσεις δεν αποικοδομούνται με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται στο περιβάλλον (Κρομμύδα, 2015). Τα τοξικά μέταλλα έχουν την ιδιότητα να εισέρχονται στους διάφορους βιοχημικούς κύκλους και να συσσωρεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς (άνθρωπο, φυτά, ζώα), προκαλώντας έτσι διαταραχές στις βιολογικές δράσεις, χρόνιες βλάβες ή ακόμη και το θάνατο (Καταφιώτη,2008, Κουμτζής,1998).

1.3.1 Νικέλιο (Ni)

Το νικέλιο αποτελεί το πέμπτο κοινό στοιχείο στη Γη. Είναι ένα στοιχείο το οποίο συναντάται κυρίως στη δομή θειούχων οξειδίων και αλάτων αλλά και ανόργανων ουσιών. Το νικέλιο είναι εξαιρετικά σημαντικό εμπορικό προϊόν, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην παγκόσμια βιομηχανική ανάπτυξη παραμερίζοντας σχεδόν όλα τα υπόλοιπα βιομηχανικά μέταλλα. Το μεγαλύτερο ποσοστό του Νικελίου (Ni) βρίσκεται σε πυριγενή πετρώματα. Οι συγκεντρώσεις νικελίου ποικίλουν σε μεγάλο βαθμό μεταξύ των διαφόρων τύπων πετρωμάτων. Η περιεκτικότητα του εδάφους σε Ni είναι μεταβλητή, με μέσο όρο παγκοσμίως περίπου στα 20 μg/kg. Σε κανονικά εδάφη το Ni απαντάται σε συγκεντρώσεις μεταξύ 5-500 μg/kg. Στο θαλασσίνο νερό η συγκέντρωση ανέρχεται σε 0,007 μg/l. Τυπικά εδάφη περιέχουν 10-100 μg/kg. Το νικέλιο αποτελεί σημαντικό ρυπαντή και προέρχεται κυρίως από τα απόβλητα της μεταλλουργίας και την καύση πετρελαίου και άνθρακα. Σε ουδέτερα και αλκαλικά εδάφη, το νικέλιο δεν προκαλεί τοξικά συμπτώματα στα φυτά ενώ στο νερό άρδευσης όταν οι συγκεντρώσεις

είναι 0,5 – 1 $\mu\text{g/l}$ παρατηρούνται τοξικότητες. Το Ni απορροφάτε εύκολα από όλα σχεδόν τα είδη φυτών σαν Ni^{2+} . Η περιεκτικότητά του στα συγκομιζόμενα φυτικά είδη κυμαίνεται από 0,1 έως 1 $\mu\text{g/kg}$ ξηρού βάρους (Havlin et al., 1999). Το νικέλιο εμφανίζεται στο περιβάλλον σε μικρές ποσότητες. Η μορφή του σε όξινες περιοχές είναι στοιχειακή Ni(II), ενώ σε ουδέτερα ή ελαφρώς αλκαλικά εδάφη εμφανίζεται με την πιο σταθερή μορφή $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Στα φυσικά υπόγεια νερά το νικέλιο βρίσκεται στη δισθενή μορφή και οι συγκεντρώσεις δεν υπερβαίνουν το 1 $\mu\text{g/l}$. Στα υπόγεια νερά γεωτρήσεων εκμετάλλευσης πετρελαίων αναφέρονται υψηλές συγκεντρώσεις από 4-40 $\mu\text{g/l}$. Σε μεταλλευτικές περιοχές βρίσκονται συγκεντρώσεις στα νερά μέχρι 4 $\mu\text{g/l}$. Σε όξινα νερά (pH=1,9) αναφέρονται συγκεντρώσεις μέχρι 319,3 $\mu\text{g/l}$ ενώ στο πόσιμο νερό αναφέρονται χαμηλές συγκεντρώσεις 2-5 $\mu\text{g/l}$. Χρησιμοποιείται κυρίως ως συστατικό του χάλυβα και άλλων μεταλλικών προϊόντων, αλλά και στη βιομηχανία επικαλύψεων. Απελευθερώνεται στο περιβάλλον είτε ως απόβλητο των παραπάνω διεργασιών είτε εξαιτίας των εξορύξεων και της καύσης των ορυκτών καυσίμων ή των απορριμμάτων. Το μεγαλύτερο μέρος των ενώσεων του νικελίου, μετά την απελευθέρωση τους, προσροφώνται στο έδαφος και ακινητοποιούνται. Η κινητικότητα του αυξάνεται στην περίπτωση όξινων εδαφών με κίνδυνο να διοχετευτούν στους υπόγειους υδροφορείς (Wuana, 2011). Η παρουσία του νικελίου μπορεί να επηρεάσει αρνητικά την ανάπτυξη των μικροοργανισμών στο έδαφος, ωστόσο δεν συσσωρεύεται στα φυτά ή τα ζώα και δεν διεισδύει στην τροφική αλυσίδα. Αναφέρονται πολλές περιπτώσεις ρύπανσης των επιφανειακών και υπόγειων νερών με νικέλιο από τα βιομηχανικά απόβλητα εξαιτίας της ευδιαλυτότητας των αλάτων του νικελίου. Σε υδατικά διαλύματα ευρίσκεται συνήθως σαν ένυδρο ιόν $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

Πίνακας 1.1: Φυσικές ιδιότητες Νικέλιο (Σενής,2015)

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Ατομικό βάρος	58,7 g/mol
Πυκνότητα	8900 kg/m ³ (20 °C, 1 atm)
Μορφή	Στερεό
Χρώμα	Αργυρόλευκο
Σημείο τήξης	1453 °C
Σημείο βρασμού	2732 °C

1.3.2 Χρώμιο (Cr^{tot})

Το χρώμιο υπάρχει στο φλοιό της γης, εμφανίζεται σαν τρισθενές και εξασθενές. Εξάγεται από τα ορυκτά με κυριότερο τον χρωμίτη, με μέση συγκέντρωση χρωμίου 100 μg/l. Στο θαλασσινό νερό η συγκέντρωση ανέρχεται σε 0,0002 μg/l. Οι ενώσεις του χρωμίου όμως διασκορπίζονται στο περιβάλλον παράλληλα και λόγω διάβρωσης των βράχων μέσω ηφαιστειακών εκρήξεων. Το χρώμιο ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης και παρουσιάζει πολλές πιθανές οξειδωτικές μορφές από τις οποίες οι συνηθέστερες είναι +2, +3 και +6. Το Cr³⁺ αντικαθιστά τον Fe³⁺ σε ορυκτά και κατακρημνίζεται ως αδιάλυτο Cr(OH)³ σε υψηλότερα pH. Στη φύση το χρώμιο ευρίσκεται σαν Cr³⁺ ή σαν Cr⁶⁺ με την σχετική τους συγκέντρωση εξαρτώμενη από το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, την παρουσία οξειδωτικών ή αναγωγικών ενώσεων και άλλες φυσικοχημικές παραμέτρους. Στα υπόγεια νερά η συγκέντρωση είναι συνήθως μικρότερη του 1 μg/l αν και ρηχές γεωτρήσεις σε περιοχές με σημαντική ρύπανση μπορεί να περιέχουν μέχρι και 10 μg/l. Στα επιφανειακά νερά οι συγκεντρώσεις του χρωμίου κυμαίνονται από 1 έως 10 μg/l. Η γνώση του δυναμικού κινητικότητας των τοξικών μετάλλων υπό τις υφιστάμενες

περιβαλλοντικές συνθήκες και πώς αυτό μπορεί να αλλάξει καθώς οι φυσικές ή ανθρώπινες συνθήκες αλλάζουν (με το χρόνο) θα βοηθήσουν στον σχεδιασμό αποκατάστασης. Το χρώμιο είναι απαραίτητο ως ιχνοστοιχείο αλλά πολύ τοξικό σε μεγάλες ποσότητες. Ως στοιχείο δεν είναι συσσωρευτικό και άρα αποβάλλεται αρκετά εύκολα. Το χρώμιο συσσωρεύεται σε ιστούς όπως στους μυς και το λίπος, αλλά και στο δέρμα και τους πνεύμονες. Το χρώμιο είναι καταλυτικής σημασίας για το μεταβολισμό των υδατανθράκων και των λιπών στα θηλαστικά αλλά και για το μεταβολισμό της γλυκόζης και τη ρύθμιση της ινσουλίνης. Στα ύδατα, το χρώμιο προέρχεται από την αποσάθρωση των συστατικών των πετρωμάτων, από κατακρημνίσματα από εδαφικές εκπλήσσεις κ.α.. Ωστόσο, η αυξημένη συγκέντρωση του χρωμίου στα ποτάμια ύδατα προέρχεται από την αυξημένη βιομηχανική ανάπτυξη και προκαλείται από τη ρίψη λυμάτων μεταλλουργικών βιομηχανιών, από βιομηχανίες χρωμάτων αλλά και άλλες χημικές βιομηχανίες. Η συγκέντρωση στα επιφανειακά νερά έχει άμεση και στενή συνάρτηση με την βιομηχανική ρύπανση. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου στο πόσιμο νερό δεν ξεπερνούν τα 5 μg/l.

Πίνακας 1.2: Φυσικές ιδιότητες Χρώμιο (Σενής,2015)

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Ατομικό βάρος	52 g/mol
Πυκνότητα	7190 kg/m ³ (20 °C, 1 atm)
Μορφή	Στερεό
Χρώμα	Αργυρόλευκο
Σημείο τήξης	1857 °C
Σημείο βρασμού	2672 °C

1.3.3 Κάδμιο

Το κάδμιο αναγνωρίζεται βιολογικά ως δευτερεύον, μη ωφέλιμο στοιχείο με υψηλή δυνατότητα τοξικότητας. Θεωρείται ένα από τα πιο επικίνδυνα μέταλλα. Το κάδμιο (Cd) είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο, που σχετίζεται γεωχημικά με τον ψευδάργυρο (Zn) στα ορυκτά των εδαφών. Οι οξειδωτικές συνθήκες της αποσάθρωσης των εδαφών απελευθερώνουν Cd, στη μορφή του διαλυτού και ευκίνητου ιόντος Cd^{2+} . Η υψηλή κινητικότητα αποδίδεται στο γεγονός ότι το Cd^{2+} προσροφάται ασθενώς στην οργανική ύλη, στις πυριτικές αργίλους και στα οξείδια, εκτός εάν το pH είναι υψηλότερο από 6. Οι συγκεντρώσεις Cd σε εδάφη που ξεπερνούν τα 0,5 $\mu\text{g/g}$ θεωρούνται ένδειξη εδαφικής ρύπανσης, από έναν αριθμό πιθανών πηγών όπως για παράδειγμα την βιομηχανία (εξόρυξη, μεταλλουργία). Η συγκέντρωση του καδμίου σε φυσικά νερά ανεπηρέαστα από ανθρώπινη δραστηριότητα κυμαίνεται από 0,01-0,5 $\mu\text{g/l}$, 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 $\mu\text{g/l}$. 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). Η περιβαλλοντική διάχυση και απόθεση του καδμίου εξαρτάται από τις συνθήκες και την χημική σύνθεση του μετάλλου, αλλά συνήθως μεγάλο ποσοστό παραμένει στο έδαφος, ενώ στο υδάτινο περιβάλλον συσσωρεύεται στα ιζήματα αντί στο σώμα των οργανισμών. Απαντάται κυρίως στα μικτά θειούχα κοιτάσματα μαζί με τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο. Στο θαλασσίνο νερό η συγκέντρωση ανέρχεται σε 0,00011 $\mu\text{g/l}$. Υψηλά ποσοστά του καδμίου παράγονται ως παραπροϊόν της χύτευσης του ψευδαργύρου, μόλυβδου και χαλκού. Από την καύση των γαιανθράκων και των απορριμμάτων

απελευθερώνονται στο περιβάλλον σημαντικές ποσότητες καδμίου. Στο νερό άρδευσης δεν επιτρέπεται η συγκέντρωση καδμίου να υπερβαίνει τα 10 $\mu\text{g/l}$, λόγω της προσρόφησής του από τα καλλιεργούμενα φυτά. Υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου παρατηρούνται στα εκτρεφόμενα οστρακοειδή, για τον λόγο αυτόν στο θαλασσινό νερό δεν επιτρέπονται συγκεντρώσεις καδμίου άνω των 5 $\mu\text{g/l}$.

Πίνακας1.3: Φυσικές ιδιότητες κάδμιού (Σενής,2015)

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Ατομικό βάρος	112,41 g/mol
Πυκνότητα	8,64 gr/cm^3 (20 °C, 1 atm)
Μορφή	Στερεό (μαλακό)
Χρώμα	Αργυρόλευκο (ελαφρώς γαλάζιο)
Σημείο τήξεως	320,9 °C
Σημείο Βρασμού	766,8 °C

1.3.4 Κοβάλτιο (Co)

Το κοβάλτιο είναι ένα σιδηρομαγνητικό μέταλλο, το οποίο δεν συναντάται ελεύθερο στη φύση, αλλά οι ενώσεις του είναι συχνές στα ορυκτά. Στα ιζήματα βρίσκεται σε ίχνη (> 8,0 $\mu\text{g/kg}$) και στο θαλασσινό νερό 0,00039 $\mu\text{g/l}$. Χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ηλεκτρική επιμετάλλωση, όπως το νικέλιο και απαντάται σε υψηλές συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα και στους φυσικούς αποδέκτες. Συνήθως απαντάται με την δυσθενή μορφή του. Το κοβάλτιο είναι απαραίτητο σε μικρές ποσότητες για τα θηλαστικά, καθώς αποτελεί τη βάση για τη βιταμίνη B12. Μικρές ποσότητες του κοβαλτίου μπορούν να βρεθούν σε αρκετά πετρώματα, στο έδαφος, σε ύδατα και φυτά

αλλά και σε μετεωρίτες. Το Co προσροφάται από τα κολλοειδή υδροξείδια του Fe και Mn και γι' αυτό η συγκέντρωσή του στο υπόγειο νερό εμφανίζεται μόνον σε ίχνη. Σε μεταλλοφόρες περιοχές εμφανίζονται τιμές μέχρι και 20 µg/l. Για το νερό άρδευσης, η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση είναι τα 50 µg/l. Το Co όπως και το Cd αποτελούν ιχνοστοιχεία, με βλαβερές επιπτώσεις για τον ανθρώπινο οργανισμό.

Πίνακας1.4: Φυσικές ιδιότητες Κοβαλτίου (Σενής, 2015)

ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΤΙΜΗ
Ατομικό βάρος	58,9332 kg/m ³
Πυκνότητα	8900 kg/m ³
Σημείο τήξης	1495 °C
Σημείο βρασμού	2870 °C

1.4 Ποτάμια οικοσυστήματα

Τα τρέχοντα ύδατα έχουν την ιδιότητα να αλλάζουν την μορφολογία του εδάφους από τις διαδρομές που ακολουθούν αλλά και να μεταφέρουν αποθέσεις οι οποίες τελικά θα καταλήξουν στη θάλασσα. Κατ' αυτήν την πορεία δημιουργείται το ποτάμιο οικοσύστημα αλλά και πολλά άλλα ενδιαίτηματα. Τα ποτάμια χαρακτηρίζονται ως δυναμικά συστήματα και αλληλοεπιδρούν με την τοπογραφία της εκάστοτε περιοχής όπως παραδείγματος χάρη στις αλλαγές της κλίσης (Στυλιανού, Τσαλίκη & Φράγκου). Έτσι αλλάζουν οι σχηματισμοί της κοίτης σε σχέση με το χώρο και το χρόνο, και συνεπώς αλλάζουν και τα περίξ ενδιαίτηματα. Η ποιοτική δομή της οικολογίας ενός ποτάμιου οικοσυστήματος αποτελείται από τους βιοτικούς και αβιοτικούς παράγοντες που το χαρακτηρίζουν. Είναι αποτέλεσμα της συνεχούς μεταφοράς διαφορετικών συστατικών,

όπως είναι η οργανική ύλη και τα θρεπτικά συστατικά του εδάφους της λεκάνης απορροής που διατρέχει ο ποταμός. Οι αβιοτικοί παράγοντες συνίστανται από τις φυσικοχημικές συνθήκες του νερού, τα μορφολογικά χαρακτηριστικά του ποταμού και τη δομή και την σύσταση του εδάφους, ενώ οι βιοτικοί παράγοντες είναι το σύνολο χλωρίδας και της πανίδας που ζει και αναπτύσσεται στο οικοσύστημά του ποταμού (Στυλιανού, Τσαλίκη & Φράγκου). Σε αυτούς συγκαταλέγονται και οι αποικοδομητές, όπως είναι οι μύκητες και τα βακτήρια, το ζωοπλαγκτόν και το φυτοπλαγκτόν του ποταμού, το βένθος (δηλαδή οι μικροσκοπικοί και μακροσκοπικοί οργανισμοί που ζουν μέσα ο ίζημά της κοίτης, ή αλλού), οι ιχθύες και τα αμφίβια. Τα ποτάμια οικοσυστήματα δημιουργούν ενδιαιτήματα στα οποία βρίσκουν καταφύγιο πολλοί οργανισμοί όπως πουλιά ή θηλαστικά. Παραδείγματος χάρη, σε απότομες πλαγιές με έντονη διάβρωση συναντάμε αρπακτικά και στις ροές αυτών των περιοχών κατοικούν και βίδρες αλλά και ορεινά άγρια είδη ψαριών, όπως είναι η πέστροφα.

1.5 Αποσάθρωση

Με τον όρο αποσάθρωση είναι η διαδικασία κατά την οποία τα πετρώματα μετακινούνται ή και αλλάζουν σύσταση ώστε να αποκατασταθεί ισορροπία στις συνθήκες της επιφάνειας της γης. Διακρίνεται σε φυσική, χημική και βιολογική (Θωματου, 2019).

Με την μηχανική - φυσική αποσάθρωση έχουμε θρυμματισμό των πετρωμάτων χωρίς να αλλάξει η σύσταση τους. Κατά την φυσική αποσάθρωση διατηρούνται τα χαρακτηριστικά μόνο που υπάρχει θρυμματισμός σε μικρότερα κομμάτια. Με αυτόν τον τρόπο αυξάνεται η συνολική επιφάνεια που πετρώματος του νερού με αποτέλεσμα να ενταχθούν στην χημική αποσάθρωση. Οι αιτίες της μηχανικής αποσάθρωσης είναι οι μεγάλες ημερήσιες θερμοκρασιακές μεταβολές, η επίδραση του πάγου, η δράση του ανέμου αλλά και ο τεκτονισμός των πετρωμάτων (Κοκκίνου,2015). Επιπρόσθετα, η

φυσική αποσάθρωση μπορεί να προκαλέσει και ο οργανικός κόσμος, όπως οι ρίζες των φυτών. Το πέτρωμα καταστρέφεται κατά τη χημική αποσάθρωση λόγω χημικών αντιδράσεων ανάμεσα στην ατμόσφαιρα και το πέτρωμα. Η χημική κατακρήμνιση είναι ταυτόχρονα φυσική και χημική διεργασία που εφαρμόζεται στην επεξεργασία του νερού (Λαϊνά, 2015). Είναι μια διεργασία διαλυτοποίησης ορισμένων ανεπιθύμητων συστατικών του νερού με σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων, λόγω αλλαγής της διαλυτότητάς του. Συνήθως γίνεται μεταβολή του pH είτε αύξηση, είτε μείωση αλλά και αλλαγή του αριθμού οξείδωσης των στοιχείων.

1.6 Ποιότητα νερού

Η ποιότητα του νερού είναι ένα χαρακτηριστικό του, που αναφέρεται στη χημική του σύνθεση με τα διαλυμένα και αιωρούμενα υλικά, στην ενεργειακή του κατάσταση με την μορφή της θερμότητας και της ραδιενεργού ακτινοβολίας καθώς και στα βιολογικά υλικά που περιέχει στον όγκο του (Τριανταφύλλου, 2012). Οι ουσίες που περιέχονται στο νερό είναι πάρα πολλές και μπορεί να είναι ανόργανες, οργανικές, ραδιοακτινοβόλουσες, μέταλλα και ιχνοστοιχεία (Αντωνόπουλος, 2003). Τα κριτήρια αυτά διαφοροποιούνται ανάλογα με την εκάστοτε προδιαγεγραμμένη χρήση των υδάτινων πόρων. Τα συμβατά πρότυπα των ποιοτικών χαρακτηριστικών συνήθως αναφέρονται στην αξιολόγηση της ποιότητας του νερού όσον αφορά την υγεία των οικοσυστημάτων, καθώς και της ασφάλειας τους κατά την ανθρώπινη χρήση, κατανάλωση και επαφή. Πληθώρα νομοθεσιών αλλά και υγειονομικών κανονισμών έχουν τεθεί σε λειτουργία ως προς την εξασφάλιση των παραμέτρων που διασφαλίζουν την ασφάλεια τόσο των ανθρώπων όσο και των ενδιαιτημάτων. Η ποιότητα του νερού υποβαθμίζεται από ρυπογόνους παράγοντες, ο οποίοι χωρίζονται στις εξής κατηγορίες :

- Συμβατικοί ρύποι : στους οποίους συγκαταλέγονται η οργανική ύλη και οι ενώσεις του αζώτου και του φωσφόρου, οι οποίες αποδίδονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες.
- Μη συμβατικοί ρύποι : όπως είναι τα βαρέα μέταλλα (Pb, Cr, Ni, Cu, Zn, κ.τ.λ.), παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα, διοξίνες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB) κ.α.
- Θερμικοί ρύποι : στους οποίους συμπεριλαμβάνονται κυρίως θερμικά απόβλητα βιομηχανιών.
- Ρύποι (μολυντές) από μικρόβια : όπου ανήκουν διάφοροι παθογόνοι μικροοργανισμοί, οι οποίοι καταλήγουν στα υδάτινα περιβάλλοντα από αστικές αλλά και κτηνοτροφικές δραστηριότητες.

Οι δείκτες πόσιμου νερού που μετριοούνται πιο συχνά είναι η αλκαλικότητα, το pH, τα φάρμακα, τα διαλυμένα μέταλλα και μεταλλοειδή, τα βαρέα μέταλλα, οι διαλυμένες οργανικές ουσίες όπως η έγχρωμη διαλυμένη οργανική ύλη (CDOM) και ο διαλυμένος οργανικός άνθρακας (DOC), τους μικροοργανισμούς, το χρώμα του νερού, η γεύση και οσμή, τα διαλυμένα μέταλλα και άλατα όπως νάτριο, χλώριο, κάλιο, ασβέστιο κ.α., η αλατότητα, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η θολρότητα, η καταλληλότητα για άρδευση (Sodium Adsorption Ratio - SAR) και η σκληρότητα του νερού.

Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του νερού μπορούν να διακριθούν σε φυσικοχημικά, βιοχημικά και μικροβιολογικά. Στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του νερού ανήκουν η θερμοκρασία, το διαλυμένο οξυγόνο, η οξύτητα, η αλκαλικότητα, η αγωγιμότητα, η αλατότητα, η θολρότητα, η οσμή, η γεύση, το χρώμα, οι στερεές ουσίες, διάφορα άλατα, η σκληρότητα του νερού, διάφορα κατιόντα (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+ , NH_4^+), διάφορα

ανιόντα (NO_2^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^-), τα θρεπτικά συστατικά (N, P,S, Si), τα ιχνοστοιχεία και τα βαρέα μέταλλα (Νταρακάς 2014). Για τον πλήρη καθορισμό των ποιοτικών χαρακτηριστικών του νερού, απαιτείται προσδιορισμός τόσο των βιοτικών όσο και των αβιοτικών παραμέτρων. Η βασική χημική ανάλυση των νερών βασίζεται στον προσδιορισμό των ολικών αλάτων, της ηλεκτρικής αγωγιμότητα, του pH, των κατιόντων ασβεστίου, μαγνησίου, νατρίου και καλίου και των ανιόντων θεικών, χλωριούχων, διττανθρακικών, νιτρικών και ανθρακικών (Κουιμτζής 2004, Skordas et al. 2007).

1.7 Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της διατριβής ήταν να ανιχνευθούν και να προσδιοριστούν οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων κατά μήκος της κύριας κοίτης και να εντοπιστούν τα τμήματα του Πηνειού ποταμού με τις υψηλότερες επιβαρύνσεις. Στο πλαίσιο της παρούσης μελέτης πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες κατά μήκος του Πηνειού ποταμού σε εννέα (9) σημεία για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης τεσσάρων στοιχείων (Ni, Cr, Cd, Co).

2. Υλικά και Μέθοδοι

2.1 Περιοχή μελέτης (Πηνειός ποταμός)



- Πηνειός ποταμός
- Σταθμοί Δειγματοληψίας

Εικόνα 2.1: Σημεία δειγματοληψίας κατά μήκος του Πηνειού ποταμού.

Ο Πηνειός ποταμός της Θεσσαλίας διακρίνεται για τα όμορφα τοπία του αλλά και για την αστείρευτη βιοποικιλότητα που τον χαρακτηρίζει. Ιστορικά αναφέρεται με διάφορες ονομασίες, όπως είναι ο Σαλαβριάς, που είναι και η πιο κοινή, αλλά και ως Σαλεμβρία, Σαλέμβρα, Σαλυμπρία και Σελυμβρία. Ακόμα, ονομαζόταν και Λυκόστομος από το Λυκοστόμιο που ήταν η μεσαιωνική ονομασία της Κοιλιάδας των Τεμπών. Συνολικά το μήκος του Πηνειού ποταμού φτάνει τα 216 χλμ. ενώ είναι ο τρίτος σε μήκος ποταμός της χώρας. Η λεκάνη απορροής του καλύπτει τα 10.700 τετραγωνικά χιλιόμετρα. Ο Πηνειός ποταμός σχηματίζεται κυρίως από το ρέμα του Μαλακασιώτικου, το οποίο πηγάζει από τον Λάκμο στην Πίνδο, και από το ρέμα Μουργκάνι, το οποίο πηγάζει από την Αντιχάσια. Ο Πηνειός έχει κατεύθυνση από τα δυτικά προς τα ανατολικά, διασχίζοντας τα στενά της Καλαμπάκας και καταλήγει στον Θεσσαλικό κάμπο. Στη συνέχεια περνάει

από την Κοιλιάδα των Τεμπών, μεταξύ του Ολύμπου και του Κισσάβου, και τελικά εκβάλλει στο Αιγαίο πέλαγος, δημιουργώντας έτσι το Δέλτα του κοντά στο Στόμιο. Στον Πηνειό ποταμό καταλήγουν επίσης αρκετοί μεγάλοι ποταμοί, όπως είναι ο Πορταϊκος, ο Τιταρήσιος, ο Ενιπέας, ο Καλέτζης, ο Πάμισος, το Μουργκάνι και ο Σοφαδίτικος, αλλά και τα νερά που έρχονται από την εκτροπή του Ταυρωπού στην περιοχή της Καρδίτσας. Ο Πηνειός δέχεται μεγάλη πίεση από την άντληση των υδάτων του διαχρονικά αλλά και από τη ρύπανση, ενώ ταυτόχρονα η σημαντική μείωση της παροχής του κατά τη διάρκεια των θερινών μηνών προκαλεί την αναπόφευκτη επιβάρυνση της ποιότητας των νερών του.

Η εντυπωσιακή βιοποικιλότητα του Πηνειού ποταμού δεν περιορίζεται μόνο στην ιχθυοπανίδα του. Το ποτάμι κατά κύριο λόγο καλύπτεται από μεγάλα παράχθια δάση με ιτιές, λεύκες, πλατάνια, σκλήθρα, σφενδάμια και πικροκαστανιές, ενώ σε μεγαλύτερα υψόμετρα συναντάμε ελατοδάση και δρυοδάση. Ακόμα, τα δάση που βρίσκονται κοντά στις όχθες του Πηνειού μερικά χιλιόμετρα πριν τα Τέμπε μέχρι και τις εκβολές του, θεωρούνται από τα πιο όμορφα της χώρας. Μερικά από τα φυτά που συναντώνται στις όχθες και τους λόφους γύρω από τον ποταμό είναι η *Lysimachia atropurpurea*, το *Damasonium alisma*, ο λευκός κρίνος *Lilium candidum*, , το *Sedum cyparissia*, το *Sedum dasyphyllum*, το αγριόσκορδο *Allium heldreichii*, η καμπανούλα *Campanula thessala*, το κυκλάμινο *Cyclamen hederifolium*, το υδρόφιλο *Spirodela polyrhiza*, οι ορχιδέες *Himantoglossum caprinum* κ.ά. Όσον αφορά την πλούσια ορνιθοπανίδα της περιοχής, συμπεριλαμβάνονται δεκάδες είδη ανάλογα με την περιοχή. Από τα αρπακτικά στα ψηλά και στα Τέμπε ζούνε μπούφοι, φιδαιοί, ξεφτέρια, πετρίτες, βραχοκιρκίνεζα και σφηκιάρηδες κοντά στις εκβολές υπάρχουν καλαμόκιρκοι, ενώ σε όλο το μήκος του συναντά κανείς αετογερακίνες, κιρκινέζια, σαΐνια, γερακίνες, λιβαδόκιρκους,

δεντρογέρακα, βαλτόκιρκους κ.ά. Στα χωράφια κοντά στο ποτάμι ζούνε σταχτοσικνιάδες, κάργιες, αργυροσικνιάδες, λευκοί πελαργοί, και χαβαρόνια. Άλλα σημαντικά είδη του Πηνειού είναι οι δεντροτσοπανάκοι, οι νεροκότσυφες, οι σταχτοσουσουράδες, οι βραχοτσοπανάκοι, οι κίσσες, οι αλκύνες, οι κοκκινοκεφαλάδες, τα σιρλοτσίγλωνα, οι γαλιάντρες, οι σταρήθρες, οι αετομάχοι, οι κούκοι, οι γαλαζοπαπαδίτσες, τα αηδόνια, οι αιγίθαλοι, οι μαυρομυγογάφτες, οι θαμνοτσιροβάκοι, οι κοκκοθραύστες, τα λούγαρα, οι πετροτουρλίδες, οι χαλκοκουρούνες, οι μελισσοφάγοι, τα σκαρθάκια, οι αμπελουργοί, οι στρειδοφάγοι και τα νεροχελίδονα. Ορισμένα από τα αμφίβια είδη που ζουν στον ποταμό είναι οι σαλαμάνδρες, οι κοινοί τρίτωνες, οι πρασινόφρυνοι, οι δεντροβάτραχοι, οι γραικοβάτραχοι, οι λιμνοβάτραχοι και κιτρινομπομπίνες ενώ η ερπετοπανίδα είναι εξίσου ποικίλη και περιλαμβάνει μεσογειακές χελώνες, βαλτοχελώνες, κονάκια, ποταμοχελώνες, τρανόσαυρες, αβλέφαρους, σαύρες της Ρούμελης, κυρτοδάκτυλους, τοιχογουστέρες, στεφανοφόρους, σαΐτες, λαφιάτες, σαπίτες, λιμνόφιδα νερόφιδα, και οχιές. Οι βίδρες είναι κοινές σε όλο σχεδόν το ποτάμι, ενώ στα δάση στα ψηλά πριν την Καλαμπάκα, ζούνε αρκούδες, λύκοι, ζαρκάδια και αγριόγατοι. Άλλα θηλαστικά που είναι πιθανό να απαντηθούν είναι οι αγριόχοιροι, οι αλεπούδες, οι ασβοί, τα κουνάβια, οι νυφίτσες, οι σκίουροι και οι δεντρομυωξοί.

Τέλος, ο Πηνειός διακρίνεται για την ιδιαίτερα πλούσια ιχθυοπανίδα του και τα 29 είδη που αυτή περιλαμβάνει. Από αυτά ξεχωρίζουν το γλήνι (*Tinca tinca*), ο γουλιανός (*Silurus glanis*), το Θεσσαλόσιρκο (*Alburnus thessalicus*), το τσιρώνι (*Rutilus rutilus*), η σαρδελομάνα (*Alosa fallax*), το βαβούκι (*Rhodeus meridionalis*), το χέλι (*Anguilla anguilla*), η πεταλούδα (*Carassius gibelio*), η τούρνα (*Esox lucius*), η χρυσοβελονίτσα (*Sabanejewia balcanica*), το αγκαθερό (*Gasterosteus gymnourus*), ο φεροκωβιός (*Gobio*

feraeensis), ο Θεσσαλογωβιός (*Knipowitschia thessala*), η μακεδονική μπριάνα (*Barbus macedonicus*) το μαυροτσιρώνι (*Pachychilon macedonicum*), ο μακεδονικός ποταμοκέφαλος (*Squalius vardarensis*), η πέρκα (*Perca fluviatilis*), το μυλωνάκι (*Romanogobio elimeius*), η μακεδονική βελονίτσα (*Cobitis vardarensis*), η ποταμοσαλιέρα (*Salaria fluviatilis*), η κοκκινοφτέρα (*Scardinius erythrophthalmus*), και η μαλαμίδα (*Vimba melanops*).

2.2 Δειγματοληψία

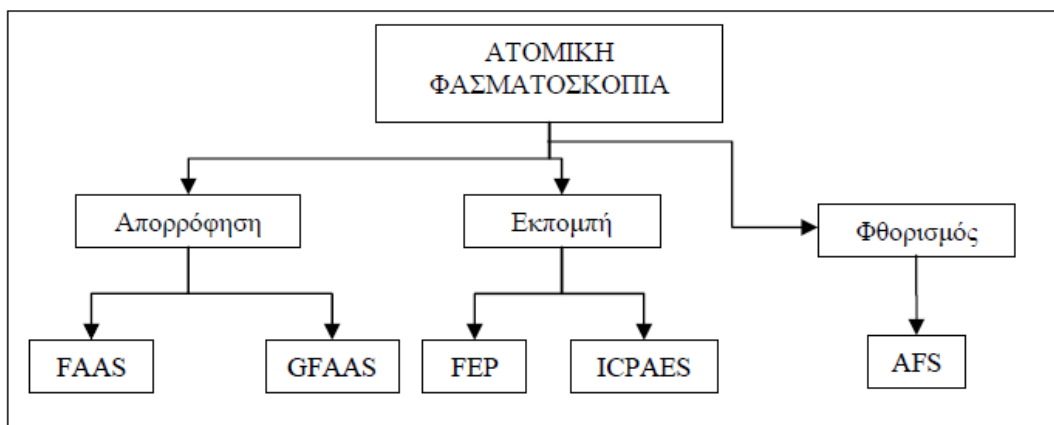
Η δειγματοληψία των υδάτων πραγματοποιήθηκε τον μήνα Ιούλιο του 2020 κατά μήκος του Πηνειού ποταμού και σε εννέα σταθμούς δειγματοληψίας. Αυτό έγινε για να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων σε βαρέα μέταλλα, ώστε να δοθεί μία πιο πλήρης εικόνα της κατάστασης που επικρατεί στα ύδατα του ποταμού. Κατά τη συλλογή έγινε προσπάθεια να αποφευχθεί η λήψη οργανικής ύλης όπως υλικά φυτικής προέλευσης, έντομα κ.λ.π. και το κάθε δείγμα ύδατος τοποθετήθηκε σε πλαστικές φιάλες χωρητικότητας 1 L. Στη συνέχεια τα δείγματα οξινίστηκαν προσθέτοντας άμεσα σε κάθε μία φιάλη 3 ml διαλύματος HNO₃ 1:1 σε pH<2. Αυτό έγινε για την καλύτερη διατήρηση των δειγμάτων μέχρι την μεταφορά και την ανάλυσή τους στα εργαστήριο, αποφεύγοντας έτσι την ανάπτυξη μικροοργανισμών και περιορίζοντας την απορρόφηση και την καθίζηση των ιχνοστοιχείων.

2.3 Μέθοδοι προσδιορισμού χημικών στοιχείων

2.3.1 Προσδιορισμός στοιχείων

Η ατομική απορρόφηση σχετίζεται με το ποσό της προσπίπτουσας ακτινοβολίας που απορροφάται στο συγκεκριμένο μήκος κύματος, καθώς και αυτό που διαπερνά το νέφος των ατόμων. Όταν ο αριθμός των ατόμων που συμμετέχουν στο νέφος αυξάνει, αυξάνει και το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται από αυτό. Με αυτό τον τρόπο η

απορροφούμενη ακτινοβολία μπορεί να γίνει ποσοτικός προσδιορισμός του περιεχόμενου του στοιχείου που μελετάται. Η χρήση ειδικών πηγών ακτινοβολίας και η επιλογή του κατάλληλου μήκους κύματος στη δέσμη επιτρέπει ακόμα τον προσδιορισμό μετάλλων παρουσία και άλλων στοιχείων (Μαυρομάτης, 2003). Στο δείγμα διοχετεύεται θερμική ενέργεια, η οποία διασπά τις ενώσεις σε ελεύθερα άτομα και έτσι δημιουργείται το νέφος το οποίο απαιτείται για τις μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης. Τα άτομα του στοιχείου που πρόκειται να μετρηθούν παραμένουν στη θεμελιώδη κατάσταση και έτσι έχουν την δυνατότητα να απορροφούν ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος προερχόμενο από μια πηγή. (Εικόνα 2.3).



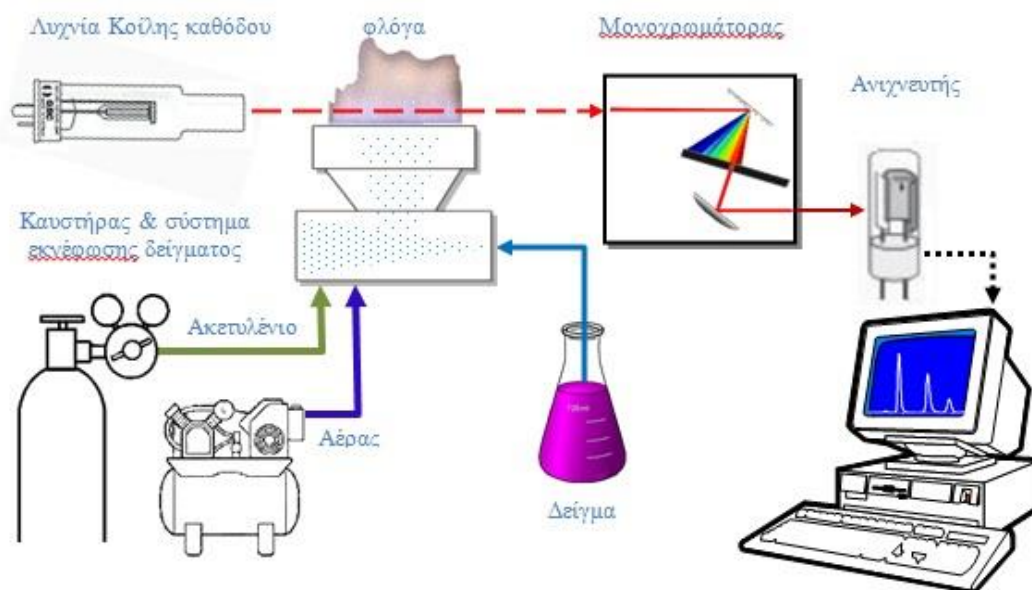
Εικόνα 2.3: Τεχνικές ατομικής φασματοσκοπίας.

Ένα φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα εξής:

- Την πηγή (εκπέμπει ατομικό φάσμα ενός ή περισσότερων συγκεκριμένων στοιχείων) τον ατμοποιητή (φούρνος γραφίτη ή φλόγα). Η φλόγα είναι ένα μίγμα αερίων που δημιουργείται στον καυστήρα, μέσα στην οποία διοχετεύεται το δείγμα μέσω συστήματος αναρρόφησης, εκνεφώνεται (ατμοποιείται) και

απορροφά την διερχόμενη από αυτή δέσμη φωτός, και ο φούρνος γραφίτη, στον οποίο εισάγεται το δείγμα, αποτεφρώνεται και μετά ατμοποιείται υπό συγκεκριμένες για κάθε στοιχείο συνθήκες.

- τον μονοχρωμάτορα (παίζει το ρόλο του διαχωριστή του χαρακτηριστικού μήκους του στοιχείου που μελετάται από τα υπόλοιπα μήκη κύματος).
- έναν ανιχνευτή (που παράγει ρεύμα ανάλογο της έντασης της ακτινοβολίας που δέχεται).
- τέλος την συσκευή που ενισχύει και επεξεργάζεται το σήμα και στέλνει τα αποτελέσματα σε έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή (Παπαδογιάννης & Σαμανίδου, 1996).



Εικόνα 2.3: Διάταξη ατομικής απορρόφησης (Atomic absorption spectroscopy - AAS) (Μαυρομάτης, 2003).

2.3.1.1 Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα αναπτύχθηκε την δεκαετία του 1950. Αρχικά, τα φασματόμετρα φλόγας χρησιμοποιούν έναν καυστήρα προανάμειξης, όπου το δείγμα και το οξειδωτικό αναμειγνύονται πριν την εισαγωγή τους. Το διάλυμα του δείγματος εισέρχεται στον εκνεφωτή. Στη συνέχεια, καθώς το υγρό εξέρχεται από τον τριχοειδή διασπάται σε πολύ λεπτά σταγονίδια. Τα σταγονίδια με την σειρά τους κατευθύνονται σε ένα γυάλινο σφαιρίδιο, όπου εκεί διασπώνται σε μικρότερα σωματίδια. Η δημιουργία αυτών των μικρών σταγόνων ονομάζεται εκνέφωση. Το λεπτόκοκκο αιώρημα υγρού (ή στερεού) σε ένα αέριο ονομάζεται αερόλυμα. Από το υγρό δείγμα ο εκνεφωτής δημιουργεί ένα αερόλυμα το οποίο είναι το λεπτόκοκκο αιώρημα υγρού ή στερεού σε ένα αέριο. Το καύσιμο, οι σταγόνες και το οξειδωτικό μέσω διαφραγμάτων επιταχύνουν τη μίξη και παρεμποδίζουν τη διέλευση των μεγάλων σταγόνων του υγρού. Επίσης, η περίσσεια συλλέγεται στο κάτω μέρος του θαλάμου εκνέφωσης και ρέει εκτός του οργάνου. Στο τέλος, το αερόλυμα που φτάνει στη φλόγα περιέχει μόνο το 5% περίπου του αρχικού δείγματος.

Ως οξειδωτικά χρησιμοποιούνται κυρίως ο αέρας και το υποξείδιο του αζώτου, ενώ ως καύσιμά ακετυλένιο, προπάνιο, υδρογόνο. Ο πιο σύνηθες συνδυασμός που χρησιμοποιείται είναι φλόγα αέρα – ακετυλενίου, με θερμοκρασία 2400-2700 K. Για να γίνει η ατμοποίηση πρέπει να ελέγξουμε πόσο θερμή είναι η φλόγα από το σημείο ζέσεως, ώστε να μπορέσει να πραγματοποιηθεί αυτή η διαδικασία. Επομένως, χρησιμοποιούμε τον συνδυασμό ακετυλενίου-υποξειδίου του αζώτου. Τα σταγονίδια εξατμίζονται καθώς εισέρχονται στη φλόγα και στη συνέχεια εξατμίζεται και το στερεό υπόλειμμα, και διασπάται σε άτομα (Harris, 2011). Με αυτόν τον τρόπο αναλύονται περιεχόμενα της τάξεως $>1\text{ppm}$.

2.3.1.2 Ατομική απορρόφηση σε φούρνο γραφίτη (GFAAS)

Η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης είναι ακόμα και σήμερα η περισσότερο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων και αποτελεί τη μέθοδο αναφοράς. Η τεχνική ατομικής απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη άρχισε να εφαρμόζεται στις αρχές της δεκαετίας 1970, αποτελεί εξέλιξη της FAAS αυξάνοντας την ευαισθησία της χημικής ανάλυσης. Είναι φούρνοι θερμαινόμενου γραφίτη (GF) ή φούρνοι ράβδων άνθρακα, δηλαδή φούρνοι που κατασκευάζονται από υλικά με μεγάλη αντοχή στη θέρμανση μέσα στους οποίους τοποθετείται το δείγμα για να δημιουργηθούν τα ελεύθερα άτομα. Η ανάγκη όμως για ανάλυση ιχνοστοιχείων σε περιεχόμενα της τάξης των $\mu\text{g/l}$, απαιτεί μια τεχνική πιο ευαίσθητη από αυτή της φλόγας, όπως είναι η παραλλαγή της τεχνικής με φούρνο γραφίτη. Τα όρια ανίχνευσης στην AAS εξαρτώνται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ατομοποιητή και το χημικό υπόβαθρο του δείγματος. Υπάρχουν δύο βασικές μεθοδολογίες που χρησιμοποιούνται στην ατομική απορρόφηση, οι οποίες βασίζονται στην διαφορετική τεχνική ατομοποίησης, ο φούρνος γραφίτη και η φλόγα. Οι δύο μέθοδοι μπορούν να καλύψουν ένα μεγάλο εύρος μέτρησης. Ο φούρνος γραφίτη είναι ένας μικρός κύλινδρος με μια μικρή οπή στο κέντρο για την είσοδο του δείγματος. Ο γραφίτης είναι καθαρός άνθρακας, ο οποίος ως αδρανές υλικό δεν επιδρά στις μετρήσεις. Όμως, ο καθαρός άνθρακας παρουσία οξυγόνου καίγεται και καταστρέφεται, οπότε για την προστασία του γραφίτη όλη η κεφαλή του καυστήρα βρίσκεται μέσα σε ατμόσφαιρα ευγενούς αερίου (Αργό, Ar). Επειδή στην αρχή κάθε νέας μέτρησης η θερμοκρασία του συστήματος πρέπει να επανέλθει από πολύ υψηλές θερμοκρασίες ($> 2500^{\circ}\text{C}$) ξανά στους 40°C , μέσα στον εξαχνωτή υπάρχει κατάλληλο κλειστό σύστημα ψύξης που στηρίζεται στη κυκλοφορία του νερού. Σε κάποια δε

συστήματα υπάρχει κάμερα στο εσωτερικό του συστήματος για την παρακολούθηση της ανάλυσης.

Η χρήση του φούρνου γραφίτη γίνεται ως εξής:

1. Στάδιο ξήρανσης: Το δείγμα τοποθετείται στο φούρνο του γραφίτη ώστε να απομακρυνθεί ο διαλύτης. Η ξήρανση είναι μια διαδικασία αργή και ομοιόμορφη ώστε να μην εκτιναχθεί το δείγμα εκτός του χώρου του φούρνου. Οι θερμοκρασίες μέσα στο φούρνο κυμαίνονται από 100 – 120 °C.

2. Στάδιο πυρόλυσης: Σε αυτό το στάδιο εξαερώνονται ανόργανα και οργανικά συστατικά και γίνεται ο διαχωρισμός του προσδιοριζόμενου στοιχείου από τα υπόλοιπα συστατικά του διαλύματος. Η θερμοκρασία που εφαρμόζεται εξαρτάται από την πτητικότητα του στοιχείου που μελετάται. Η πυρόλυση δεν γίνεται σε μεγάλες θερμοκρασίες και εκτεταμένο χρόνο για να μην απομακρυνθούν τα προσδιοριζόμενα στοιχεία.

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

4. Στάδιο καθαρισμού: Στο τελευταίο αυτό στάδιο η θερμοκρασία στον φούρνο αυξάνει μέχρι το μέγιστο και ταυτόχρονα υπάρχει ροή του προστατευτικού αερίου ώστε να απομακρυνθούν όσα σωματίδια έχουν απομείνει. Συνήθως ακολουθείται ένα στάδιο ψύξης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος πριν την εισαγωγή νέου δείγματος.

3. Αποτελέσματα-Συζήτηση

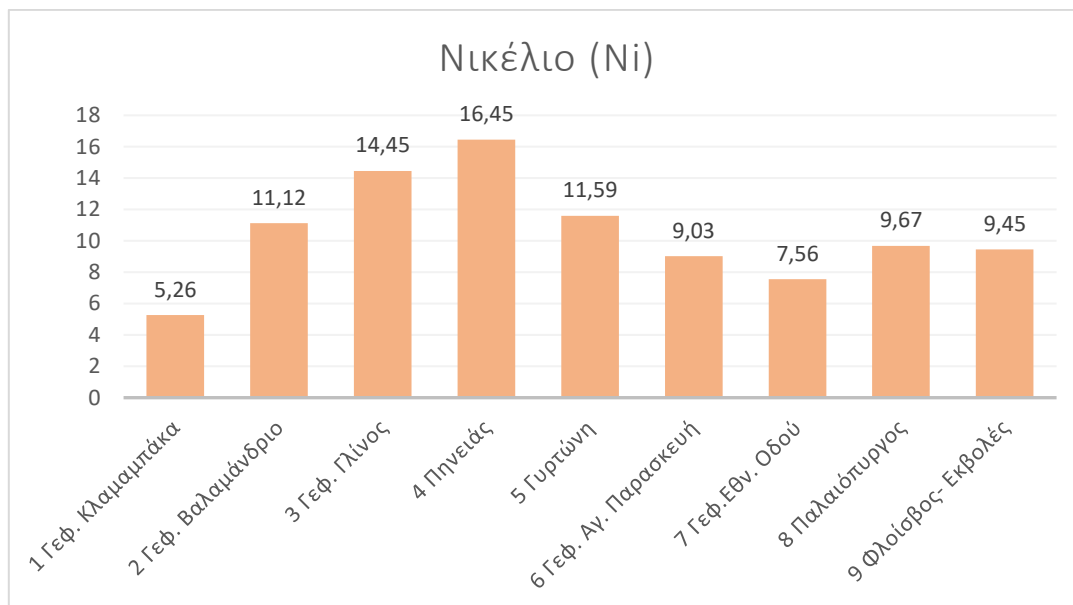
3.1 Νικέλιο

Στην παρούσα μελέτη έγινε η ανάλυση εννέα δειγμάτων, τα οποία προήλθαν από τα ύδατα κατά μήκος του Πηνειού ποταμού. Όσον αφορά το Νικέλιο, η μέγιστη αποδεκτή τιμή υπολογίστηκε στο 50 ppb και παρατηρήθηκε πως κανένα δείγμα δεν υπερέβη τα όρια αυτά, όπως διαπιστώνεται και στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3.1). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα για το νικέλιο η μέγιστη συγκέντρωση υπολογίστηκε στα 16,45 $\mu\text{g/l}$ στην Πηνειάδα ενώ η ελάχιστη υπολογίστηκε στα 5,26 $\mu\text{g/l}$ στην Γέφυρα Καλαμπάκας. Βάσει της οδηγίας 98/93/EK για το νικέλιο η μέγιστη αποδεκτή τιμή για το πόσιμο νερό υπολογίστηκε στο 50 $\mu\text{g/l}$ και παρατηρήθηκε πως κανένα δείγμα δεν υπερέβη τα όρια αυτά. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματά της παρούσας έρευνας με την έρευνα του Salminen (2005) για τα επιφανειακά ύδατα διαπιστώνουμε ότι η συγκέντρωση του νικελίου στον Πηνειό είναι υψηλότερη. Αυτό μπορεί να προκύπτει από τη ρύπανση των επιφανειακών υδάτων από τα βιομηχανικά απόβλητα εξαιτίας της ευδιαλυτότητας των αλάτων του νικελίου.

Πίνακας 3.1: Συγκέντρωση νικελίου στους σταθμούς δειγματοληψίας (μg/l).

	Ni (μg/l)
Ανώτατα αποδεκτά όρια	50
1 Γεφ. Καλαμπάκα	5,26
2 Γεφ. Βαλαμάνδριο	11,12
3 Γεφ. Γλίνοσ	14,45
4 Πηνειάς	16,45
5 Γυρτώνη	11,59
6 Γεφ. Αγ. Παρασκευή	9,03
7 Γεφ.Εθν. Οδού	7,56
8 Παλαιόπυργος	9,67
9 Φλοίσβος- Εκβολές	9,45

Η ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή υπολογίστηκαν όπως και ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων. Σε χαμηλά επίπεδα το νικέλιο είναι απαραίτητο στον άνθρωπο και τα ζώα, ωστόσο σε μεγάλες ποσότητες είναι επικίνδυνο, προκαλώντας διάφορα είδη καρκίνου (Wuana, 2011).



Σχήμα 1: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων για το Νικέλιο (μg/l)

3.2 Χρώμιο

Για το χρώμιο παρατηρήθηκε πως κανένα δείγμα δεν υπερέβη τα όρια αυτά, όπως διαπιστώνεται και στον παρακάτω πίνακα.

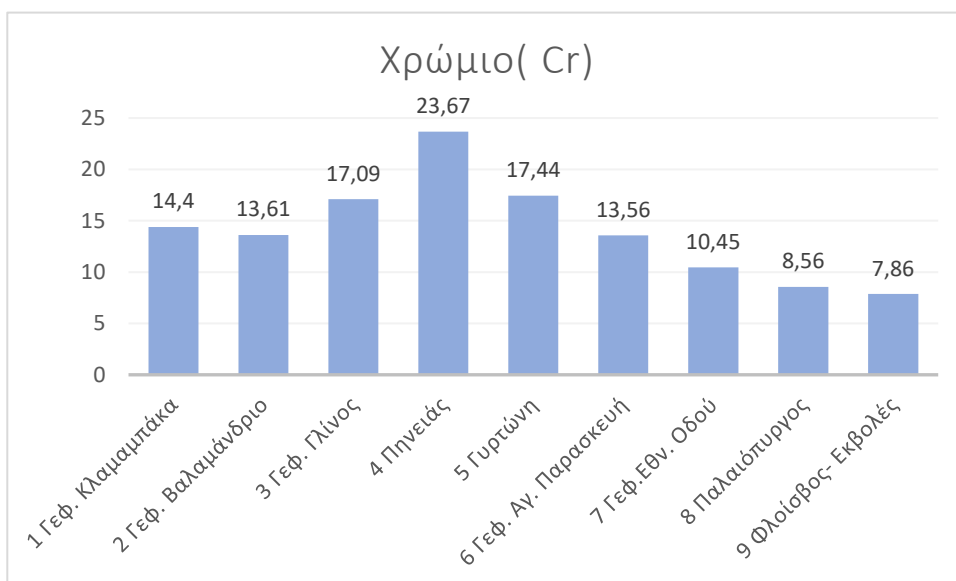
Πίνακας 3.2: Συγκέντρωση χρωμίου στους σταθμούς δειγματοληψίας.

	Cr tot (μg/l)
Ανώτατα αποδεκτά όρια	50
1 Γεφ. Καλαμπάκα	14,4
2 Γεφ. Βαλαμάνδριο	13,61
3 Γεφ. Γλίνος	17,09
4 Πηνειάς	23,67
5 Γυρτώνη	17,44
6 Γεφ. Αγ. Παρασκευή	13,56

7 Γεφ.Εθν. Οδού	10,45
8 Παλαιόπυργος	8,56
9 Φλοίσβος- Εκβολές	7,86

Παρά το γεγονός πως οι τιμές βρέθηκαν εντός του αποδεκτού ορίου, δεν είναι απαραίτητες για τους υδρόβιους οργανισμούς δεν είναι εξακριβωμένες. Στη συνέχεια, υπολογίστηκαν η ελάχιστη, η μέγιστη και η μέση τιμή, καθώς και ο μέσος όρος συγκεντρώσεων του στοιχείου του χρωμίου.

Πάραυτα, η αυξημένη συγκέντρωση χρωμίου έχει αποδειχτεί εξαιρετικά τοξική. Οι ενώσεις του Cr^{6+} απορροφούνται με μεγάλη ευκολία από τους οργανισμούς καθώς είναι υδατοδιαλυτές, σε αντίθεση με το μεταλλικό Cr και τις ενώσεις του Cr^{3+} . Πιο συγκεκριμένα, οι εξασθενείς ενώσεις μέσα στον οργανισμό ανάγονται προς τρισθενείς και έχουν τοξική δράση. Οι συγκεντρώσεις του χρωμίου που βρέθηκαν στον Πηνειό ήταν 7,86 $\mu\text{g/l}$ στις εκβολές του Φλοίσβου και 23,67 $\mu\text{g/l}$ στην Πηνειάδα, για την ελάχιστη και τη μέγιστη αντίστοιχα. Σύμφωνα με την οδηγία 98/93/EK η μέγιστη αποδεκτή τιμή είναι τα 50 $\mu\text{g/l}$ και παρατηρήθηκε πως κανένα δείγμα δεν υπερέβη τα όρια αυτά. Συγκριτικά με την έρευνα του Salminen για τα επιφάνειά ύδατα βρέθηκε ότι το χρωμίου έχει υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης στα δείγματα του Πηνειού. Στα υπόγεια νερά η συγκέντρωση είναι συνήθως μικρότερη του 1 $\mu\text{g/l}$ αν και ρηχές γεωτρήσεις σε περιοχές με σημαντική ρύπανση μπορεί να περιέχουν μέχρι και 10 $\mu\text{g/l}$.



Σχήμα 2: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων για το Χρώμιο.

3.3 Κάδμιο

Για το Κάδμιο παρατηρήθηκε πως κανένα δείγμα δεν υπερέβη τα όρια αυτά.

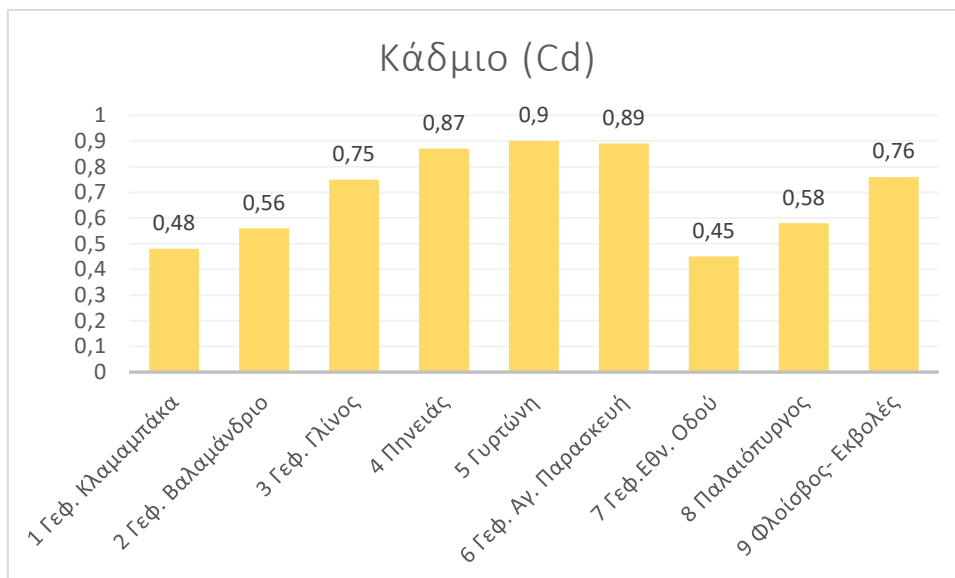
Πίνακας 3.3: Συγκέντρωση καδμίου στους σταθμούς δειγματοληψίας.

	Cd (μg/l)
Ανώτατα αποδεκτά όρια	5
1 Γεφ. Καλαμπάκα	0,48
2 Γεφ. Βαλαμάνδριο	0,56
3 Γεφ. Γλίνος	0,75
4 Πηνειάς	0,87
5 Γυρτώνη	0,9
6 Γεφ. Αγ. Παρασκευή	0,89
7 Γεφ. Εθν. Οδού	0,45

8 Παλαιόπυργος	0,58
9 Φλοίσβος- Εκβολές	0,76

Η ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή υπολογίστηκαν όπως και ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων. Η έκθεση του ανθρώπου σε σκόνη καδμίου με συγκέντρωση άνω των 9 mg/m^3 θεωρείται επικίνδυνη (Ατσαλάκης, 2014), ενώ σε συγκεντρώσεις άνω των 2.500 μg/m^3 θανατηφόρα.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα για το κάδμιο η μέγιστη συγκέντρωση υπολογίστηκε στα $0,9 \text{ μg/l}$ στην Γυρτώνη ενώ η ελάχιστη υπολογίστηκε στα $0,45 \text{ μg/l}$ στην Γέφυρα Εθνικής Οδού. Επιπλέον, ο μέσος όρος του είναι $0,69$. Βάσει της οδηγίας 98/93/ΕΚ για το κάδμιο η μέγιστη αποδεκτή τιμή για το πόσιμο νερό υπολογίστηκε στα 5 μg/l και παρατηρήθηκε πως κανένα δείγμα δεν υπερέβη τα όρια αυτά. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματά της παρούσας έρευνας με την έρευνα του Salminen (2005) για τα επιφανειακά ύδατα διαπιστώνουμε ότι η συγκέντρωση του καδμίου στο Πηνειό είναι στα ίδια επίπεδα.



Σχήμα 3: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων για το Κάδμιο.

3.4 Κοβάλτιο

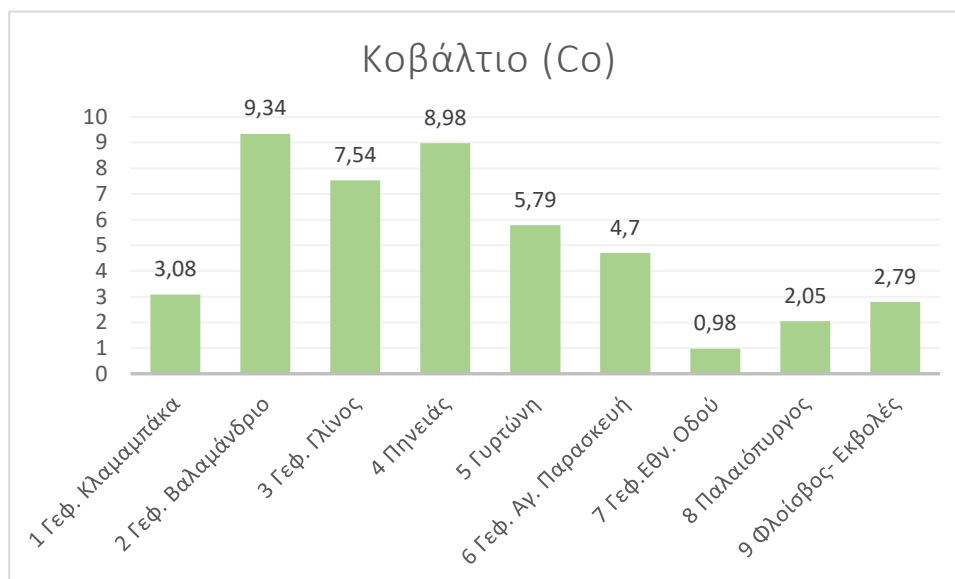
Για το Κοβάλτιο προέκυψαν συγκεντρώσεις με σημαντικές διακυμάνσεις η μια από την άλλη όπως διαφαίνεται στον πίνακα που ακολουθεί (πίνακας 3.4).

Πίνακας 3.4: Συγκέντρωση κοβάλτιου στους σταθμούς δειγματοληψίας.

	Co (μg/l)
Ανώτατα αποδεκτά όρια	-
1 Γεφ. Καλαμπάκα	3,08
2 Γεφ. Βαλαμάνδριο	9,34
3 Γεφ. Γλίνος	7,54
4 Πηνειάς	8,98
5 Γυρτώνη	5,79
6 Γεφ. Αγ. Παρασκευή	4,7
7 Γεφ. Εθν. Οδού	0,98
8 Παλαιόπυργος	2,05

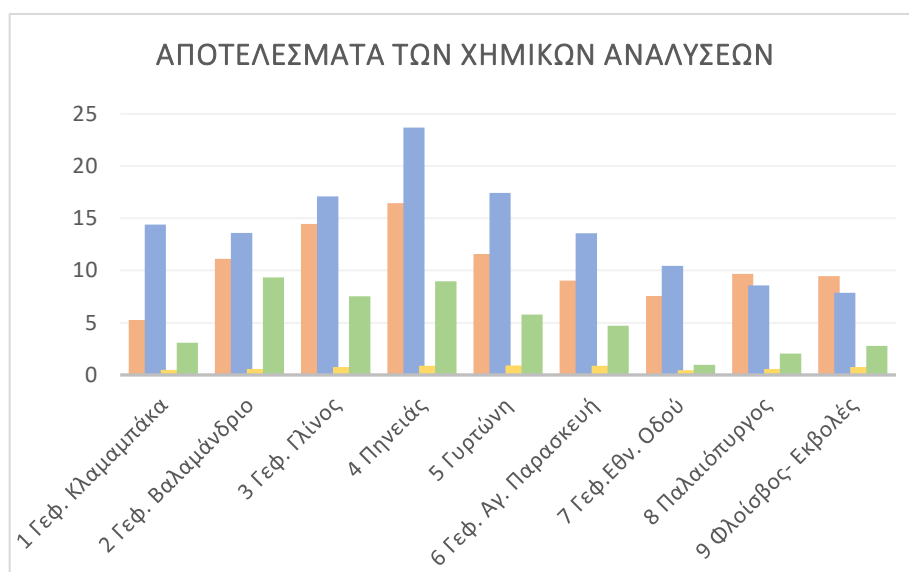
9 Φλοίσβος- Εκβολές	2,79
---------------------	------

Η ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή υπολογίστηκαν όπως και ο μέσος όρος των συγκεντρώσεων. Η υπερβολική συγκέντρωση στον ανθρώπινο οργανισμό προκαλεί μυοκαρδιοπάθεια, αυξημένη παραγωγή ερυθρών αιμοσφαιρίων, υποθυρεοειδισμό, βλάβες στο πάγκρεας, υπερπλασία του μυελού και μερικές μορφές καρκίνου (Kabata-Pendias and Mukherjee, 2007). Το κοβάλτιο εμφανίζεται σε όλους τους ιστούς των θηλαστικών και η συγκέντρωση του ποικίλει από 5,5-230 $\mu\text{g kg}^{-1}$, με την υψηλότερη τιμή να υπάρχει στο ήπαρ και η χαμηλότερη στον εγκέφαλο (Jorgensen, 2000). Κατά μέσο όρο η συγκέντρωση Co στον άνθρωπο έχει υπολογιστεί σε $< 20 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Li, 2000). Από τις δειγματοληψίες του Πηνειού προέκυψαν ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων του Κοβαλτίου που ανιχνεύθηκαν είχαν ελάχιστη τιμή τα 0,98 $\mu\text{g/l}$ στην Γεφ.Εθν. Οδού και μέγιστη τα 9,34 $\mu\text{g/l}$ στην Γεφ. Βαλαμάνδριου. Επιπλέον, ο μέσος όρος του είναι 5,03. Για το κοβάλτιο δεν έχει οριστεί κάποιο ανώτατο όριο στο πόσιμο νερό.. Σύμφωνα με την μελέτη επιφανειακών υδάτων του Salminen η ελάχιστη τιμή του κοβαλτίου δεν ξεπερνά τα 0,01 $\mu\text{g/l}$ ενώ η μέγιστη τιμή του ανέρχεται στα 15,7 $\mu\text{g/l}$ και ο μέσος όρος υπολογίστηκε στα 0,333 $\mu\text{g/l}$.



Σχήμα 4: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων για το Κοβάλτιο.

Με βάση τα περιεχόμενα των χημικών στοιχείων που προσδιορίστηκαν στα δείγματα των περιοχών έρευνας κατασκευάστηκε τα παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων σε βαρέα μέταλλα.

Παρακάτω αναφέρεται ο πίνακας με τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων των βαρέων μετάλλων, Νικελίου(Ni), Χρωμίου (Cr), Καδμίου (Cd), Κοβαλτίου (Co).

Πίνακας 3.5: Συγκεντρώσεις αναλυθέντων μετάλλων (μg/l).

	Ni (μg/l)	Cr _{tot} (μg/l)	Cd (μg/l)	Co (μg/l)
Ανώτατα αποδεκτά όρια (πόσιμο νερό)	50	50	5	-
1 Γεφ. Καλαμπάκα	5,26	14,4	0,48	3,08
2 Γεφ. Βαλαμάνδριο	11,12	13,61	0,56	9,34
3 Γεφ. Γλίνος	14,45	17,09	0,75	7,54
4 Πηνειάς	16,45	23,67	0,87	8,98
5 Γυρτώνη	11,59	17,44	0,9	5,79
6 Γεφ. Αγ. Παρασκευή	9,03	13,56	0,89	4,7
7 Γεφ.Εθν. Οδού	7,56	10,45	0,45	0,98
8 Παλαιόπυργος	9,67	8,56	0,58	2,05
9 Φλοίσβος- Εκβολές	9,45	7,86	0,76	2,79

Το Ni κυμαίνεται από 5,26 έως 16,45 μg/l με μέσο όρο δειγμάτων 10,51.

Το Cr κυμαίνεται από 7,86 έως 23,67 μg/l με μέσο όρο δειγμάτων 14,07.

Το Cd κυμαίνεται από 0,45 έως 0,9 μg/l με μέσο όρο δειγμάτων 0,69.

Το Co κυμαίνεται από 0,98 έως 9,34 μg/l με μέσο όρο δειγμάτων 5,03.

Πίνακας 3.6 Εύρος και μέσος όρος συγκεντρώσεων Πηγειού ποταμού σε σύγκριση με τους Ευρωπαϊκούς μέσους όρους επιφανειακών υδάτων (Salminen 2005).

Salminen et al. (2005). Geochemical Atlas of Europe.

	Ni (µg/l)	Cr (µg/l)	Cd (µg/l)	Co (µg/l)
Επιφανειακά	0.03-24.6	<0.01-43	<0.001-1.25	0.01-15.7
ύδατα	(2.43)	(0.792)	(0.026)	(0.333)
Πηνεϊός	5.26-16.45	7.86-23.67	0.45-0.9	0.98-9.34
	(10.51)	(14.07)	(0.69)	(5.03)

5. Βιβλιογραφία

1. Αντωνοπούλου Ν.Μ., (2020). Μελέτη της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα εδαφών αστικών πάρκων της Θήβας. Καρπενήσι.
2. Βασιλοπούλου Κ., (2014). Συμβολή Στην Μελέτη Της Επίδρασης Των Αναλογιών Έδαφος - Compost Και Επιπέδων Cd Στην Ανάπτυξη Του Μαρουλιού Και Συγκέντρωση Των Θρεπτικών Στοιχείων Στο Φυτό Και Στο Έδαφος. Καλαμάτα.
3. Βυρίδης Ι., (2016). Βιοεκχύλιση Κοβαλτίου από Μπαταρίες Li. Λεμεσός.
4. Ευθυμίου, Ε., (2018). Οι επιπτώσεις της έκθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην ανθρώπινη υγεία στην Ελλάδα. Αθήνα.
5. Ζώττα Ε., (2018). Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα Σπουδών Διαχείριση Αποβλήτων, «Συγκριτική Μελέτη Τεχνογνωσιών Φυτοεξυγίανσης Ρυπασμένων Εδαφών από Βαρέα Μέταλλα»
6. Ηλιάδης Μ., Λαμπαδάρης Γ. και Νταναβάρας, Ν., (2017). «Περιεχόμενο Χαλκού, Μολύβδου Και Ψευδαργύρου Στη cymodocea Nodosa (Ucria) (Ascherson, 1870) Και Σε Γειτονικά Επιφανειακά Ιζήματα, Σε Θαλάσσια Λιβάδια Της Συκιάς Χαλκιδικής Και Καμένων Βούρλων Φθιώτιδας. Βόλος.
7. Θωματού Α., (2019). Περιβαλλοντική Γεωλογία – Αρχές υδρογεωλογίας. Αργίνο.
8. Καρκαλούσος Π., Γεωργίου Ζ., Κρούπης Χ., Παπαιωάννου Α., Πλαγερης Ι., & Σπυρόπουλος Β. et al., (2017). Εργαστηριακές Ασκήσεις, Κλινικής Χημείας [Ebook] (p. Κεφάλαιο 12: η ατομική απορρόφηση και οι εφαρμογές της).
9. Κατσίκης Ν. Ι., (2017). Προσδιορισμός Κινητικότητας Βαρέων Μετάλλων σε Φυσικά Εδάφη: Παραδείγματα από Μεταλλοφόρες και μη Περιοχές της Ελλάδας. Αθήνα.
10. Κελεπερτζής Α., (2006). Εργαστηριακές Ασκήσεις Εφαρμοσμένης και Περιβαλλοντικής Γεωχημείας. Αθήνα.
11. Κελεπερτζής Α., (2007). Γεωχημεία. Εκδόσεις Συμμετρία Αθήνα σελ. 93-152.
12. Κελεπερτζής Α. Ε., (2000) Εφαρμοσμένη Γεωχημεία. Μακεδονικές Εκδόσεις, Αθήνα. Σελ. 304.
13. Κοκκίνου Ε., (2015). Περιβαλλοντική γεωλογία και γεωτεχνολογία. Κρήτη.

14. Κουϊμτζής Θ., Φυτιάνος Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Βουτσά Δ., (2004). Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος. University Studio Press Θεσσαλονίκη σελ.385.
15. Κρομμυδα Κ., (2015). Συσσώρευση βαρέων μετάλλων σε καρπούς και φύλλα νερατζιάς. Χανιά.
16. Κυριάνης Κ., Μπούτζιος Π., & Τριανταφύλλου Κ., (2018). «Περιεχόμενο Χρωμίου, Νικελίου και Κοβάλτιου στη *Cymodocea Nodosa* (Ucria) (Ascherson, 1870) και σε γειτονικά επιφανειακά ιζήματα, σε θαλάσσια λιβάδια της Συκιάς Χαλκιδικής και Κ αμένων Βούρλων Φθιώτιδας».
17. Λαΐνα Δ., (2015). Αποσκλήρυνση Υπόγειων Νερών Με Χρήση Προσροφητικών Υλικών.
18. Λοιζίδου Μ., (2006). Διενέργεια δειγματοληψιών, μετρήσεων και αναλύσεων σε ύδατα και υγρά απόβλητα Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα
19. Μάλαμα Α., (2017). Μικροβιολογικά και Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά στο Πόσιμο Νερό».
20. Μάντζαρη Χ., (2013). Ρύπανση υπόγειων υδροφορέων από αρσενικό – τεχνικές αναγνώρισης, προστασίας και αποκατάστασης. Θεσσαλονίκη.
21. Νταρακάς Ε., (2014). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και Διεργασίες επεξεργασίας νερού Θεσσαλονίκη.
22. Παντελίδης Θ., (2010). “Προσδιορισμός επιπέδων βαρέων μετάλλων στα νερά του ποταμού Αχέροντα με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Εκτίμηση καταλληλότητας για χρήση σε υδατοκαλλιέργειες”. Ηγουμενίτσα.
23. Παπαπαύλου Γ., (2009). Φαινόμενα διάβρωσης των ηφαιστειακών σχηματισμών στη δυτική Λέσβο και το απολιθωμένο δάσος. Μυτιλήνη
24. Περουλάκη Ε., (2007). Μοντελοποίηση της Κινητικότητας Βαρέων Μετάλλων σε Ρυπασμένα Εδάφη. Χανιά
25. Σενής Ι., (2015). Πειραματική Διερεύνηση Απομάκρυνσης Βαρέων Μετάλλων Από Υπόγεια Νερά. ΑΘΗΝΑ.
26. Σενής Ι. Κ., (2015). Διεπιστημονικό-Διατμηματικό Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών «Επιστήμη & Τεχνολογία Υδατικών Πόρων», ‘Πειραματική διερεύνηση απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υπόγεια νερά’.
27. Τριανταφύλλου Ν. Δ., (2012). Ποιοτική ανάλυση και αξιολόγηση των υδατικών πόρων της νήσου Πάρου. Αθήνα.
28. Τριγώνη Μ., (2017). Επίπεδα Και Κινητικότητα Μετάλλων Σε Μεταλλευτικά Και Αγροτικά Εδάφη Της Ελλάδας. Αθήνα.
29. Τσιακάλη Θ., (2016). Διερεύνηση Του Συντελεστή Κατανομής Των Cu, Ni Και Pb Σε Δύο Εδάφη. Θεσσαλονίκη.
30. Χρυσού Ε., (2007). Επιβάρυνση με Βαρέα Μέταλλα Εδαφών της Υδρολογικής Λεκάνης Κερίτη -Ν.Χανίων. Χανιά.

Ξένη Βιβλιογραφία

1. Ali H., Khan E., & Ilahi I., (2019). Environmental Chemistry and Ecotoxicology of Hazardous Heavy Metals: Environmental Persistence, Toxicity, and Bioaccumulation. *Journal Of Chemistry*, 2019, 1-14. doi: 10.1155/2019/6730305.
2. Campbell P G C., Lewis A G, Chapman P M, Crowder A A., Flether W K., Imber B., Luoma S N., Stokes P M., Winfrey M., Biologically Available Metals in Sediments National Research Council of Canada, Publ., No NRCC 27694, Ottawa, 1988.
3. Cotton F. A., Wilkinson G., Advanced Inorganic Chemistry, 4 th ed. J Wiley & Sons, New York, 1980.
4. Cox B. A., (2003). A review of dissolved oxygen modeling techniques for lowland rivers. *Science Total Enviroment* 314-316:303-334.
5. Dar M.A., El-Metwally M.E.A, El-Moselhy K.M.I., (2016). Distribution patterns of mobile heavy metals in the inshore sediments of the Red Sea. *Arab J Geosci* 9:221.
6. Förstner U., Wittman G T W., Metal pollution in the aquatic environment, Springer-Verlag, Berlin, 1983
7. Furness R.& Rainbow P., Heavy Metals in the Marine Environment, CRC Press, Inc, Florida, 1988
8. Mayo A. W. and Noike T., (1996). Effects of temperature and pH on the growth of heretrophic bacteria in waste stabilization ponds. *Water. Research.* 30:447 – 445.
9. Mason C F., Biology of freshwater pollution, 2PndP ed., J Wiley & Sons, New York, 1991.
10. Moraetis, D., Nikolaidis, N., Karatzas, G., Dokou, Z., Kalogerakis, N., Winkel, L., & Palaiogianni-Bellou, A. (2012). Origin and mobility of hexavalent chromium in North-Eastern Attica, Greece.
11. N.K. Nagpal., P.Ag., (2004). Water Protection Section Water, Air and Climate Change Branch Ministry of Water, Land and Air Protection, Technical Report - Water Quality Guidelines for Cobalt.
12. Nriagu J., Pacyna, J. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134–139 (1988)
13. Pandey L.K., Park J., Son D.H., Kim W., Islam M.S., Choi S., Lee M.H., Han T. (2019). Assessment of metal contamination in water and sediments from major rivers in South Korea from 2008 to 2015. *Sci. Total Environ.* 651:323–333.
14. Rath P., Panda, U.C., Bhatta, D., Sahu K.C. (2009). Use of sequential leaching, mineralogy, morphology and multivariate statistical technique for quantifying metal pollution in highly polluted aquatic sediments-A case study: Brahmani and Nandira Rivers, India. *J. Hazard. Mater.* 163 (2-3), 632-644.
15. Salminen R., et al. (2005). Geochemical Atlas of Europe. Part 1 — Background Information, Methodology and Maps Geological Survey of Finland. pp 525.
16. Siegel F., (2010). Περιβαλλοντική Γεωχημεία των δυνητικά τοξικών μετάλλων. Berlin: Springer, pp.53-67.
17. Skordas K., Neofitou N., Karapanagiotidis I., and Neofitou C. (2007). Hydrogeochemistry of the major ions and quality of groundwater of the hydrological basin of Amyros river, Larisa region, Thessaly-Greece. *Mineral Wealth*, 147/2008, pp. 45-56.

18. Vasilatos C., Megremi I., Economou-Eliopoulos M., & Mitsis I., (2021). Hexavalent chromium and other toxic elements in natural waters in the Thiva – Tanagra – Malakasa Basin, Greece.
19. William A. Stubblefield, Eric Van Genderen, Allison S. Cardwell, a Dagobert G. Heijerick, Colin R. Janssen, and Karel A.C. De Schampelaere,. (2020). Acute and Chronic Toxicity of Cobalt to Freshwater Organisms: Using a Species Sensitivity Distribution Approach to Establish International Water Quality Standards.
20. Yang L., Wang L., Wang Y., Zhang W. (2015). Geochemical speciation and pollution assessment of heavy metals in surface sediments from Nansi Lake, China. Environ Monit Assess 187:261.

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία

1. <https://el.wikipedia.org>
2. http://195.134.76.37/quali/quali_C03_Co.htm
3. <http://www.larco.gr>
4. <https://el.wikipedia.org/Cobalt>
5. <https://www.naturagraeca.com>
6. <http://www.chemistry.uoc.gr>
7. <https://slideplayer.gr>
8. <https://el.wikipedia.org/Chromium>