

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

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«Διακύμανση δεικτών οργανικής επιβάρυνσης και θρεπτικών
αλάτων των επιφανειακών υδάτων των κύριων παραποτάμων του
Πηνειού ποταμού»**

Αγγελική Σουλτούκη

ΒΟΛΟΣ 2022

**UNIVERSITY OF THESSALY
SCHOOL OF AGRICULTURAL SCIENCES
DEPARTMENT OF ICHTHYOLOGY AND AQUATIC
ENVIRONMENT**

POSTGRADUATE MASTER'S THESIS

**«Variation of organic load indicators and nutrient salts of the surface
waters of the main tributaries of Pinios River»**

Angeliki Soultouki

VOLOS 2022

«Διακύμανση δεικτών οργανικής επιβάρυνσης και θρεπτικών αλάτων των επιφανειακών υδάτων των κύριων παραποτάμων του Πηνειού ποταμού»

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:

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

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

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

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στην οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση, βοήθεια και προ πάντων κατανόηση και ανοχή καθ' όλο το χρονικό διάστημα των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία είναι μία έρευνα των επιφανειακών υδάτων των κύριων παραποτάμων του Πηνειού ποταμού. Σκοπός της μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός της οργανικής επιβάρυνσης και της συγκέντρωσης των θρεπτικών αλάτων των επιφανειακών υδάτων. Επίσης στόχος είναι και η αξιολόγηση των υδάτων βάσει των οδηγιών τόσο της Ευρωπαϊκής Ένωσης όσο και της Αμερικής.

Συνολικά ελήφθησαν 8 δείγματα επιφανειακών υδάτων από οκτώ παραποτάμους του Πηνειού ποταμού. Η επιλογή των σημείων δειγματοληψίας μπορεί να καθοριστεί από διάφορους παράγοντες όπως, η λεκάνη απορροής του ποταμού, τα σημεία όπου εισέρχονται οι παραπόταμοι, τα σημεία όπου πιθανόν αποχετεύονται πόλεις ή χωριά και τα σημεία από όπου γίνεται είτε ύδρευση είτε άρδευση.

Ο προσδιορισμός των φυσικοχημικών παραμέτρων (θερμοκρασία, pH, διαλυμένο οξυγόνο) έγινε στο πεδίο με την βοήθεια φορητού οργάνου, ενώ η ανάλυση των δειγμάτων για τον προσδιορισμό των οργανικών ενώσεων και των θρεπτικών αλάτων (COD, NO_4^- , NO_2^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) έγινε στο εργαστήριο Θαλάσσιας Βιολογίας του Τμήματος Γεωπονίας Ιχθυολογίας και Υδάτινου Περιβάλλοντος, της Σχολής Γεωπονικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας.

Από την αξιολόγηση των δεδομένων μετά την ανάλυση των δειγμάτων επιφανειακών υδάτων των κύριων παραποτάμων του Πηνειού ποταμού προέκυψε ότι:

Κατά φθίνουσα σειρά οι θερμοκρασίες στον αέρα είναι, $28,9 \text{ }^\circ\text{C} > 27,6 \text{ }^\circ\text{C} > 27,1 \text{ }^\circ\text{C} > 26,9 \text{ }^\circ\text{C} > 24,8 \text{ }^\circ\text{C} > 24,5 \text{ }^\circ\text{C} > 23,9 \text{ }^\circ\text{C} > 23,7 \text{ }^\circ\text{C}$ για τους ποταμούς Ενιππέα, Πάμισο, Μεγάλο Ρέμα, Πορταϊκό, Ληθαίο, Ίων, Μαλακασιώτικο και Τιταρήσιο

αντίστοιχα. Κατά φθίνουσα σειρά οι θερμοκρασίες στα ύδατα των σημείων δειγματοληψίας είναι, 25,2 οC > 25,2 οC > 22,8 οC > 22,6 οC > 21,9 οC > 21,7 οC > 20,7 οC > 20,4 οC για τους ποταμούς Μεγάλο Ρέμα, Ενιπέα, Ίων, Τιταρήσιο, Μαλακασιώτικο, Πάμισο, Ληθαίο και Πορταϊκό αντίστοιχα. Οι τιμές του pH σε φθίνουσα σειρά είναι, 8,4 > 8,3 > 7,9 > 7,6 > 7,5 > 7 > 6,9 για τους ποταμούς Μαλακασιώτικο, Μεγάλο Ρέμα, Πορταϊκό, Τιταρήσιο, Ίων, Ληθαίο, Ενιπέα και Πάμισο αντίστοιχα. Η φθίνουσα σειρά των τιμών του διαλυμένου οξυγόνου είναι, 10,4 mg/l > 10,1 mg/l > 10 mg/l > 7,9 mg/l > 6,1 mg/l > 5,8 mg/l > 4,6 mg/l > 4 mg/l για τους ποταμούς, Μαλακασιώτικο, Ίων, Ενιπέα, Τιταρήσιο, Μεγάλο Ρέμα, Ληθαίο, Πορταϊκό και Πάμισο αντίστοιχα. Οι τιμές του COD κατά φθίνουσα σειρά είναι, 15,3 mg/l > 13,5 mg/l > 12,7 mg/l > 11,7 mg/l > 9,7 mg/l > 9,4 mg/l > 7,3 mg/l > 4,7 mg/l, για τους ποταμούς Ενιπέα, Μεγάλο Ρέμα, Ληθαίο, Τιταρήσιο, Πορταϊκό, Πάμισο, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα. Η φθίνουσα σειρά της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων είναι, 35,8 mg/l > 29,8 mg/l > 24,2 mg/l > 12,8 mg/l > 6,2 mg/l > 5,9 mg/l > 3,8 mg/l > 2,4 mg/l για τους ποταμούς Ληθαίο, Μεγάλο Ρέμα, Ενιπέα, Πάμισο, Τιταρήσιο, Πορταϊκό, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα. Η φθίνουσα σειρά της συγκέντρωσης των νιτρωδών είναι, 0,039 mg/l > 0,038 mg/l > 0,019 mg/l > 0,016 mg/l > 0,014 mg/l > 0,011 mg/l > 0,004 mg/l, για τους ποταμούς Ενιπέα, Ληθαίο, Πάμισο, Πορταϊκό, Τιταρήσιο, Ίων, Μεγάλο Ρέμα, και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα. Η φθίνουσα κατάταξη της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων είναι, 0,31 mg/l > 0,26 mg/l > 0,22 mg/l > 0,21 mg/l > 0,19 mg/l > 0,16 mg/l > 0,05 mg/l, για τους ποταμούς Ληθαίο, Ενιπέα, Τιταρήσιο, Μεγάλο Ρέμα, Πορταϊκό, Πάμισο, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα. Η φθίνουσα κατάταξη της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων είναι, 74,6 mg/l > 65,7 mg/l > 39,5 mg/l > 32,7 mg/l > 31,6 mg/l > 26,9 mg/l > 24,6 mg/l > 18,2 mg/l, για τους ποταμούς Ληθαίο, Ενιπέα, Πάμισο, Μεγάλο Ρέμα, Τιταρήσιο,

Πορταϊκό, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα. Η φθίνουσα κατάταξη της συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων είναι, $2,19 \text{ mg/l} > 0,99 \text{ mg/l} > 0,67 \text{ mg/l} > 0,57 \text{ mg/l} > 0,48 \text{ mg/l} > 0,36 \text{ mg/l} > 0,23 \text{ mg/l} > 0,14 \text{ mg/l}$, για τους ποταμούς Μεγάλο Ρέμα, Ληθαίο, Ενιπέα, Πορταϊκό, Πάμισο, Ίων, Μαλακασιώτικο και Τιταρήσιο αντίστοιχα. Στους ποταμούς με υψηλό pH και διαλυμένο οξυγόνο καταγράφηκαν οι μικρότερες τιμές σε θρεπτικά άλατα. Γενικά φαίνεται πως η συγκέντρωση του COD φαίνεται δεν επηρεάζεται από το pH και το διαλυμένο οξυγόνο. Η υψηλή συγκέντρωση σε νιτρικά, νιτρώδη και αμμωνιακά στον ποταμό Ληθαίο μπορεί να προέρχεται από την παρουσία λιπασμάτων πλούσια σε άζωτο τα οποία και καταλήγουν στο ποτάμιο σύστημα. Ο ποταμός Μαλακασιώτικος είχε τις μικρότερες συγκεντρώσεις θρεπτικών αλάτων σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ποταμούς. Σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την συγκέντρωση θρεπτικών αλάτων στα επιφανειακά ύδατα κανένα δείγμα δεν υπερέβηκε τα ανώτατα θεσμοθετημένα όρια. Σύμφωνα με τις οδηγίες του Οργανισμού Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής για την συγκέντρωση θρεπτικών αλάτων στα επιφανειακά ύδατα, μόνο τα νιτρικά ιόντα σε 4 δείγματα ξεπέρασαν τις ανώτατες παραμετρικές τιμές. Η ποιότητα των υδάτων κρίνεται ως εξαιρετική καθώς σύμφωνα με τις οδηγίες τα επιφανειακά νερά δεν είναι επιβαρυνμένα με θρεπτικά άλατα και οργανικές ενώσεις.

Λέξεις κλειδιά: Οργανική επιβάρυνση, θρεπτικά άλατα, Πηνειός ποταμός

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ -----	1
1.1 Γενικά-----	1
1.2 Βιβλιογραφικά στοιχεία-----	2
1.2.1 Γεωλογία περιοχής-----	2
1.2.2 Υδρολογικά – υδρογραφικά στοιχεία-----	3
1.3 Ο κύκλος του νερού-----	4
1.4 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υδάτων-----	6
1.4.1 Θερμοκρασία-----	6
1.4.2 pH-----	7
1.4.3 Οξυγόνο-----	7
1.4.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) -----	8
1.5 Οργανικές ενώσεις – Θρεπτικά άλατα-----	9
1.5.1 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC) -----	9
1.5.2 Αζωτούχες ενώσεις-----	10
1.5.2.1 Νιτρικά ιόντα (NO_4^-)-----	10
1.5.2.2 Νιτρώδη ιόντα (NO_2^-)-----	11
1.5.2.3 Αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+)-----	11
1.5.3 Θεϊικά ιόντα (SO_4^{-2}) -----	12
1.5.4 Φωσφορικά ιόντα (PO_4^{-3}) -----	12
1.6 Ευτροφισμός-----	12
1.7 Σκοπός-----	13
2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ -----	13
2.1 Περιοχή μελέτης-----	13
2.2 Δειγματοληψία-----	14
2.3 Προετοιμασία δειγμάτων-----	16
2.4 Μέθοδοι ανάλυσης δειγμάτων ύδατος-----	16
2.4.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά-----	16
2.4.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD) -----	16
2.4.3 Νιτρικά ιόντα (NO_4^-)-----	17
2.4.4 Νιτρώδη ιόντα (NO_2^-)-----	18

2.4.5 Αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+)	19
2.4.6 Θειϊκά ιόντα (SO_4^{-2})	19
2.4.7 Φωσφορικά ιόντα (PO_4^{-3})	20
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ	21
3.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υδάτων	21
3.1.1 Θερμοκρασία	21
3.1.2 pH	23
3.1.3 Οξυγόνο	25
3.1.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)	26
3.2 Θρεπτικά άλατα	28
3.2.1 Αζωτούχες ενώσεις	28
3.2.1.1 Νιτρικά ιόντα (NO_4^-)	28
3.2.1.2 Νιτρώδη ιόντα (NO_2^-)	30
3.2.1.3 Αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+)	32
3.2.2 Θειϊκά ιόντα (SO_4^{-2})	34
3.2.3 Φωσφορικά ιόντα (PO_4^{-3})	36
4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	37
5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	40
6. ABSTRACT	46

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Το νερό ως απαραίτητο συστατικό για την ζωή, καλύπτει όλες τις ανάγκες του ανθρώπου και καθίσταται όλο και πιο σημαντική η διαχείριση του καθώς αποτελεί και έναν σημαντικό πόρο για την ανάπτυξη, σε τομείς όπως η γεωργία, η βιομηχανία και η παραγωγή ενέργειας. Οι επιφανειακοί υδατικοί πόροι, οι οποίοι διακρίνονται σε ποτάμια, λίμνες και τη θάλασσα λαμβάνουν ποσότητες ρύπων, είτε από τις φυσικές διεργασίες όπως η αποσάθρωση των πετρωμάτων, είτε μέσω της ανθρώπινης παρέμβασης (Wu et al. 2018), που έχει σαν αποτέλεσμα την μεταβολή της ποιότητας του ύδατος. Η ποιότητα του νερού αναφέρεται στα χημικά, φυσικά, βιολογικά και ραδιολογικά χαρακτηριστικά του νερού (Diersing, 2009). Είναι ένα μέτρο των συνθηκών του νερού σχετικά με τις απαιτήσεις ενός ή περισσότερων βιοτικών ειδών και/ή σε οποιαδήποτε ανθρώπινη ανάγκη ή σκοπό (Johnson et al. 1997).

Οι ουσίες που περιέχονται στο νερό διακρίνονται σε ανόργανες, οργανικές, ραδιενεργές, μέταλλα και ιχνοστοιχεία. Η ποιότητα του νερού προσδιορίζεται σε σχέση με ορισμένες παραμέτρους, που είναι είτε οι ουσίες, είτε οι ομάδες ουσιών, είτε χαρακτηριστικά του νερού (φυσικά, χημικά και βιολογικά). Ο χαρακτηρισμός του νερού σε καλής ή κακής ποιότητας γίνεται σε σχέση με τις τιμές των παραμέτρων αυτών και τη χρήση του νερού.

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 θειικών, χλωριούχων, διττανθρακικών, νιτρικών και ανθρακικών (Skordas et al. 2007, Κουϊμτζής 2004).

Η ρύπανση των επιφανειακών νερών από τις ανθρώπινες δραστηριότητες βρίσκεται ανάμεσα στις σοβαρές απειλές, που προέρχονται από τη μη ορθολογική χρήση του νερού και μπορούν να επηρεάσουν την εύρυθμη λειτουργία ενός ποτάμιου οικοσυστήματος. Η ρύπανση του υδατικού περιβάλλοντος χαρακτηρίζεται από ένα πλήθος παραμέτρων, που διαφέρουν ως προς τη φύση και τις επιπτώσεις τους στο οικοσύστημα.

Ως επί το πλείστον, προέρχεται από παραγωγικές διαδικασίες βιομηχανιών, αγροτικές δραστηριότητες, διασπορά οικιστικών αποβλήτων, ατυχήματα από διασπορά χημικών κλπ. Η διάθεσή τους σε επιφανειακούς αποδέκτες αυξάνει τις θρεπτικές ουσίες (π.χ. εμφάνιση πλαγκτόν, ευτροφισμός), με πιθανά μακροπρόθεσμα αποτελέσματα.

1.2 Βιβλιογραφικά στοιχεία

1.2.1 Γεωλογία περιοχής

Οι γεωλογικοί σχηματισμοί του Πηγείου διακρίνονται σε αλπικούς και μεταλπικούς (Εικόνα 3). Οι αλπικοί σχηματισμοί εντάσσονται στις γεωτεκτονικές ενότητες (α) Όσσας – Ολύμπου, (β) Αμπελακίων, (γ) Πελαγονικής και εμφανίζονται στις παρυφές των ορεινών όγκων Ολύμπου και Όσσας (Μιγκίρος 1983, Κατσιακότος & Μιγκίρος 1987). Αυτόχθονη έως παρααυτόχθονη χαρακτηρίζεται η ενότητα Ολύμπου - Όσσας αφού είναι υποκείμενη όλων των σχηματισμών των ενοτήτων των Αμπελακίων και της Πελαγονικής. Περιλαμβάνει δε κρυσταλλικούς ασβεστόλιθους περιόδου Ιουρασικής-Μέσου Ηωκαίνου μεταξύ των οποίων παρεμβάλλονται φυλλίτες και επιζωνικά μεταμορφωμένος φλύσχη της περιόδου Μέσου Ηωκαίνου με σχιστόλιθους, σχιστοψαμμίτες, και φυλλίτες με επιπλέον στρώσεις κρυσταλλικών ασβεστολίθων αλλά και ολισθολίθους ανθρακικής σειράς της ίδιας περιόδου. Η ενότητα της Πελαγονικής αποτελείται από σχηματισμούς που είναι παλαιότεροι, μεταμορφωμένοι

και ιδιαίτερα έντονα πτυχωμένοι (κρητιδικά μάρμαρα και μεταμορφωμένα βασικά οφιολιθικά πετρώματα του προ Άνω Κρητιδικού) (Κατσικάτσος & Μιγκίρος 1987).

Στους μεταλλικούς σχηματισμούς εντάσσονται αποθέσεις του Νεογενούς, του Πλειστόκαινου και του Ολόκαινου (Κατσικάτσος & Μιγκίρος 1987), με τους Νεογενείς σχηματισμούς, να εμφανίζονται σε μεγάλη έκταση στην περιοχή του Πυργετού και της Αιγάνης. Οι νεογενείς σχηματισμοί, αποτελούνται από μάργες στη βάση τους. Οι μάργες στη συνέχεια μεταβαίνουν σε ψαμμίτες προς τα ανώτερα μέλη και σε κροκαλοπαγή που παρουσιάζουν μια μεγάλη ποικιλία λιθολογικής σύστασης, με εμφανής τις στρώσεις και στη συνέχεια σε ερυθροχώματα.

1.2.2 Υδρολογικά – υδρογραφικά στοιχεία

Η υδρολογία της Θεσσαλίας αποτελείται κυρίως από τις επιφανειακές απορροές του υδρογραφικού δικτύου, με τον Πηνειό και τους παραποτάμους του να αποτελεί τον κύριο αποδέκτη. Η τροφοδοσία στη δυτική Θεσσαλία κατανέμεται ομοιόμορφα, και το υδρογραφικό της δίκτυο είναι πυκνότερο, εξαιτίας και των εντονότερων βροχοπτώσεων. Στην περιοχή δε του Τυρνάβου ο ποταμός Τιταρήσιος αποτελεί τον κύριο επιφανειακό αποδέκτη. Ο Τιταρήσιος πηγάζει από τις πλαγιές του Ολύμπου (δυτικές) και τις πλαγιές των Καμβουνίων όρων (ανατολικές) και διαρρέει την επαρχία Τυρνάβου και Ελασσόνας και χύνεται στην περιοχή της κοινότητας Ροδιάς, στον Πηνειό ποταμό. Ο Τιταρήσιος έχει σχηματιστεί από την συμβολή πολλών ορεινών χειμάρρων και μικρών ρεμάτων κυριότερα από τα οποία είναι ο ποταμός Ελασσωνίτικος, Ξεριάς, Σαραντάπορος και τα ρέματα Βουλγάρα, Ποταμιά και Παλιομάντανο (Γκόφας 1996). Η περιοχή του Πηνειού λόγω κυρίως της καρστικοποίησης των ανθρακικών πετρωμάτων που απαντούν στην περιοχή καθώς και της υψηλής διαπερατότητας τόσο των επιφανειακών χαλαρών σχηματισμών του

κάμπου όσο και των υπόγειων αδιαπέραστων σχηματισμών στο βάθος του κάμπου της Θεσσαλίας, που δρουν ευνοϊκά, στην αποθήκευση πολύ μεγάλων όγκων υπόγειου νερού, χαρακτηρίζεται από μια πολύ πλούσια υδροφορία υπόγειων αλλά και επιφανειακών υδάτων (Μπέλλος 2004). Ένας άλλος παράγοντας, που βοηθά την επιφανειακή απορροή, είναι η σύσταση των πετρωμάτων του κρυσταλλικού υπόβαθρου. Ο προσχωματικός υδροφορέας, εμπλουτίζεται από τα νερά της βροχής και από την πλευρική τροφοδοσία του καρστικού υδροφορέα. Οι προσχωματικοί σχηματισμοί περιλαμβάνουν αλλουβιακές αποθέσεις και τους πλευρικούς κώνους κορημάτων που δημιουργήθηκαν στις παρυφές των πεδινών περιοχών και στην έξοδο των ποταμών σε αυτό. Η συμβολή των ποταμών Πηνειού και Τιταρήσιου, στην τροφοδοσία της λεκάνης είναι σημαντική, ενώ τα πετρώματα του κρυσταλλικού υποβάθρου με επιφανειακή απορροή συμβάλλουν σε μικρότερο ποσοστό. Στην περιοχή αυτών των σχηματισμών, συναντάμε τις περισσότερες γεωτρήσεις για άρδευση αφού η κύρια υδροφορία της Θεσσαλικής πεδιάδας αναπτύσσεται εκεί.

1.3 Ο κύκλος του νερού

Το νερό βρίσκεται στην ατμόσφαιρα, την επιφάνεια της Γης και το υπέδαφος και απαντάται και στις τρεις φυσικές φάσεις (στερεό, υγρό και αέριο). Η συνολική ποσότητα του ύδατος που υπάρχει στις τρεις φυσικές καταστάσεις είναι της τάξης του $1.336,8 \times 10^6 \text{ km}^3$.

Πίνακας 1.1: Ποσότητες του νερού της Γης.

Κατάσταση	Ποσότητα
Υγρή	$1.308,29 \times 10^6 \text{ km}^3$
Στερεά (παγετώνας)	$28,5 \times 10^6 \text{ km}^3$
Αέρια (υδρατμοί)	$12,7 \times 10^3 \text{ km}^3$
Κατά περιβάλλον	
Θάλασσες	$1.300 \times 10^6 \text{ km}^3$
Παγετώνες	$28,5 \times 10^6 \text{ km}^3$
Ατμόσφαιρα	$12,7 \times 10^3 \text{ km}^3$
Επί των ηπείρων (γλυκό ύδωρ)	$8,29 \times 10^6 \text{ km}^3$
• Λίμνες, ποτάμια	$224,23 \times 10^3 \text{ km}^3$
Υπόγειο ύδωρ	$8,065 \times 10^6 \text{ km}^3$
• Κοντά στην επιφάνεια	$65 \times 10^3 \text{ km}^3$
• Μέχρι 1000m βάθος	$4 \times 10^6 \text{ km}^3$
• Βάθος > 1000m	$4 \times 10^6 \text{ km}^3$

Στη φύση το νερό μεταφέρεται σε διαφορετικά συστήματα μέσα στο χρόνο και διαγράφει έναν κύκλο ο οποίος επηρεάζεται από τις ενεργειακές μεταβολές. Όταν φτάσει στην επιφάνεια της Γης με οποιαδήποτε μορφή χαρακτηρίζεται σαν ατμοσφαιρικό κατακρήμνισμα (βροχή, χαλάζι, χιόνι) και μπορεί να ακολουθήσει τρεις διαφορετικές διαδρομές:

- Να ακολουθήσει μία επιφανειακή διαδρομή μέσα από τα συστήματα των ποταμών όπου και θα καταλήξει τελικά είτε στη θάλασσα, είτε σε λίμνες.
- Να καταλήξει στην επιφάνεια του εδάφους και να διεισδύσει εν τέλει στους υπόγειους υδροφορείς όπου και εγγέεται στην παροχή των υπόγειων υδάτων
- Να επαναεξατμιστεί είτε από την επιφάνεια του εδάφους, είτε από το υδρογραφικό σύστημα (ποτάμια, λίμνες) και να επιστρέψει στην ατμόσφαιρα όπου και θα συνεχίσει τον κύκλο.



Εικόνα 1: Κύκλος του νερού (USGS 2021)

1.4 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υδάτων

1.4.1 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία είναι καθοριστικός παράγοντας στη λειτουργία του οικοσυστήματος. Είναι μια παράμετρος που υπεισέρχεται σε όλες τις φυσικοχημικές και βιοχημικές αντιδράσεις. Η αύξηση της θερμοκρασίας του νερού μειώνει την ποσότητα του διαλυμένου οξυγόνου και αυξάνει την ταχύτητα των χημικών αντιδράσεων. Είναι ακόμη απαραίτητη στη διαδικασία μέτρησης ορισμένων χαρακτηριστικών του νερού, όπως το pH, την αγωγιμότητα, την αλατότητα, το βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο και άλλα.

Η πιο επιθυμητή διακύμανση θερμοκρασίας για το νερό είναι μεταξύ 4.4°C και 10 °C. Τα φυσικά νερά σπάνια βρίσκονται κάτω από τους 4.4°C. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται άνω από τους 10 °C, το νερό γίνεται λιγότερο εύγεστο και λιγότερο κατάλληλο για διάφορες χρήσεις. Θερμοκρασίες πάνω από 27 °C είναι ανεπιθύμητες, και πάνω από 32-35 °C το νερό είναι ακατάλληλο για τη δημόσια τροφοδοσία (Λουκάς, 2007).

1.4.2 pH

Το pH εξαρτάται άμεσα από το είδος των χημικών στοιχείων που περιέχονται στο νερό, ρυθμίζει τις χημικές αντιδράσεις που πραγματοποιούνται σε αυτό και επιταχύνει ή παρεμποδίζει τις βιοχημικές διεργασίες. Ορίζεται «ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος της συγκέντρωσης των κατιόντων υδρογόνου» ($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$). Το pH μπορεί να πάρει τιμές από 0-14. Η περιοχή 0-7 αφορά τα όξινα διαλύματα, ενώ από 7-14 είναι τα αλκαλικά. Τα περισσότερα νερά στη φύση έχουν pH μεταξύ 6 και 9. Το pH των φυσικών νερών παρότι υφίστανται ποικίλες μεταβολές παραμένει αμετάβλητο εξαιτίας της μεγάλης ρυθμιστικής ικανότητας των νερών.

Οι υψηλές τιμές pH μπορούν να έχουν έμμεσες επιπτώσεις στην υγεία, αφού μειώνουν την απολυμαντική ικανότητα της χλωρίωσης και συντελούν στην αύξηση της διάβρωσης των σωλήνων, αυξάνοντας έτσι τις συγκεντρώσεις των διαλυμένων αλάτων στο νερό (Νταρακάς, 2010).

1.4.3 Οξυγόνο

Η παρουσία του οξυγόνου στο υπόγειο νερό, υποδηλώνει πρόσφατη έκθεση του νερού στην επίδραση της ατμόσφαιρας. Το οξυγόνο παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο νερό, η οποία κυμαίνεται από 6 έως 15 ppm. Μικρές τιμές περιεκτικότητας σε οξυγόνο παρατηρούνται σε παλαιά νερά που δεν ανανεώνονται, ενώ αντίθετα μεγάλες συγκεντρώσεις συναντώνται σε νερά, τα οποία δεν παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στους υδροφόρους ορίζοντες και ανανεώνονται συνεχώς. Μικρές τιμές του διαλυμένου οξυγόνου φανερώνουν έντονα ρυπασμένα νερά με οργανικές ουσίες. Γενικά η περιεκτικότητα του διαλυμένου οξυγόνου στο νερό εξαρτάται από:

α) Τη θερμοκρασία. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία του νερού, τόσο μικρότερη είναι η περιεκτικότητα σε οξυγόνο.

- β) Την ποσότητα της οργανικής ύλης, η οποία αποσυντίθεται στο νερό.
- γ) Την παρουσία ή απουσία φυτών (μικροσκοπικών και μακροσκοπικών), τα οποία μπορούν να κάνουν φωτοσύνθεση.
- δ) Το βαθμό της διείσδυσης του φωτός, που εξαρτάται από το βάθος.

Κατά την κίνηση του νερού στην ακόρεστη ζώνη μειώνεται η συγκέντρωση του οξυγόνου, λόγω κατανάλωσης στις οξειδωτικές διεργασίες που συντελούνται εκεί. Η μείωση του οξυγόνου με το βάθος είναι εκθετική και σπάνια περιέχεται διαλυμένο οξυγόνο σε βάθη μεγαλύτερα των 20 m από την υδροστατική επιφάνεια. Στα στάσιμα νερά η περιεκτικότητα σε οξυγόνο μεταβάλλεται με το βάθος και την εποχή. Το καλοκαίρι η περιεκτικότητα οξυγόνου στα μεγάλα βάθη ελαττώνεται και μπορεί να μηδενισθεί (Βουδούρης 2006). Η επιβίωση των ζωντανών οργανισμών στα υδάτινα οικοσυστήματα, εξαρτάται άμεσα από το διαλυμένο οξυγόνο. Η διαλυτότητα του οξυγόνου στο νερό δεν είναι μεγάλη εξαρτάται από την θερμοκρασία του νερού. Σε 20 °C και στο επίπεδο της θάλασσας η συγκέντρωση σε κορεσμένο με οξυγόνο νερό είναι της τάξης των 9 mg/l. Το διαλυμένο οξυγόνο στα εσωτερικά ύδατα (ποτάμια, λίμνες) μειώνεται πολύ γρήγορα εάν σε αυτά απορρίπτονται οργανικά απόβλητα.

1.4.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand) παριστάνει την ποσότητα του οξυγόνου που καταναλώνεται για τη χημική οξείδωση των οργανικών ενώσεων σε CO₂ και H₂O, οι οποίες περιέχονται στα νερά. Οι τιμές COD, δε συνδέονται άμεσα με τις τιμές του BOD, αλλά έμμεσα και εμπειρικά όταν πρόκειται για δείγματα σταθερής σύνθεσης. Στα δείγματα αυτά είναι δυνατό με βάση τις τιμές COD να εκτιμήσουμε τις τιμές του BOD. Αυτό έχει ιδιαίτερη σημασία για τον έλεγχο

του οργανικού φορτίου δειγμάτων, τα οποία περιέχουν τοξικές ουσίες, και επομένως δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός του BOD (Κουϊμτζής και συν. 2004).

1.5 Οργανικές ενώσεις – Θρεπτικά άλατα

1.5.1 Ολικός Οργανικός Άνθρακας (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total Organic Carbon) εκφράζει την ολική φόρτιση των νερών σε οργανικές ενώσεις. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg C/l.

Οι τιμές TOC μας δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τη συνολική ποσότητα των ενώσεων του άνθρακα, ανεξάρτητα από τις βαθμίδες οξείδωσής τους. Έτσι, οργανικές ενώσεις, οι οποίες δε συμμετέχουν στη διαμόρφωση των τιμών COD και BOD, γίνονται αντιληπτές μόνο με τις τιμές TOC. Σχέση, που να συνδέει τις τιμές TOC με αντίστοιχες των COD και BOD δεν υπάρχει, όπως δεν υπάρχει και ανάμεσα στο COD και BOD. Φυσικά για ένα καθορισμένο δείγμα νερού ή αποβλήτου με σταθερή σύσταση, υπάρχουν σταθερές αναλογίες για τις παραπάνω παραμέτρους. Έτσι, στα δείγματα αυτά, όταν προσδιορίζεται η μία παράμετρος, είναι δυνατόν να εκτιμηθούν οι άλλες δύο (Κουϊμτζής και συν. 2004). Με τον προσδιορισμό του TOC σε ένα δείγμα νερού ή αποβλήτου προσδιορίζονται οι παρακάτω κατηγορίες άνθρακα:

α) η ποσότητα του άνθρακα που οφείλεται στις διαλυμένες οργανικές ενώσεις – DOC (Dissolved Organic Carbon).

β) η ποσότητα του άνθρακα των οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα αιωρούμενα σωματίδια NDOC (Non Dissolved Organic Carbon) και

γ) η ποσότητα του άνθρακα που προέρχεται από το διαλυμένο CO₂ και τα ιόντα HCO₃⁻ και CO₃⁼, δηλαδή των ανόργανο άνθρακα IC (Inorganic Carbon).

1.5.2 Αζωτούχες ενώσεις

Το άζωτο μαζί με άλλες ενώσεις συντελούν στη δημιουργία τους ευτροφισμού των υδάτων και ιδιαίτερα των θαλασσών όπου η διαθέσιμη ποσότητά του λειτουργεί ως περιοριστικός παράγοντας και για αυτό το λόγο το άζωτο παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην αξιολόγηση της ρύπανσης των υδάτων. Οι κυριότερες μορφές αζώτου που εμφανίζονται στα νερά είναι:

- i. Νιτρικά ιόντα
- ii. Νιτρώδη ιόντα
- iii. Αμμωνιακά ιόντα.

Όλες οι ενώσεις είναι προσροφήσιμες από τους οργανισμούς οι οποίοι συμμετέχουν στον κύκλο του αζώτου.

1.5.2.1 Νιτρικά ιόντα (NO_3^-)

Τα νιτρικά ιόντα αντιστοιχούν στην ανώτατη οξειδωτική κατάσταση του αζώτου. Είναι σταθερά και οι μεταβολές της συγκέντρωσής τους στα νερά, οφείλονται σε διάφορες βιολογικές δράσεις. Η συγκέντρωση των νιτρικών στα φυσικά νερά είναι πολύ μικρή, ενώ ορισμένα υπόγεια νερά, εμφανίζουν αυξημένες συγκεντρώσεις. Η ανώτατη επιτρεπτή τιμή των νιτρικών στο πόσιμο νερό είναι 50 ppm, όμως γίνεται προσπάθεια η συγκέντρωση των νιτρικών να μην υπερβαίνει τα 10 ppm (Κουϊμτζής και συν. 2004).

Τα νιτρικά αποτελούν φυσικό συστατικό των τροφών και ιδίως των λαχανικών και ψαριών, ενώ μπορεί να βρίσκεται και στο πόσιμο νερό. Τα νιτρικά απορροφούνται εύκολα από το αίμα και αποβάλλονται κυρίως με τα ούρα. Ενώ τα νιτρικά δεν αποτελούν κίνδυνο από μόνα τους για τον ανθρώπινο οργανισμό, η αναγωγή τους σε νιτρώδη τα οποία δεσμεύουν και οξειδώνουν την αιμοσφαιρίνη έχει σαν αποτέλεσμα την μείωση της μεταφοράς του οξυγόνου στα κύτταρα. Η νιτρορύπανση αποτελεί συνεχώς ένα αυξανόμενο πρόβλημα. Για την μείωση των συγκεντρώσεων στο πόσιμο

νερό, η αντιμετώπιση της νιτρορύπανσης στηρίζεται στην βελτίωση των γεωργικών πρακτικών, στις αλλαγές χρήσεως γης, στον καθορισμό ζωνών προστασίας και στα οικονομικά μέτρα ελέγχου (Κουϊμτζής και συν. 2004, Λοϊζίδου 2006, Νταρακάς 2014).

1.5.2.2 Νιτρώδη ιόντα (NO_2^-)

Τα νιτρώδη ιόντα αποτελούν μια ενδιάμεση βαθμίδα της κλίμακας σθένους του αζώτου και προέρχονται τόσο από την οξείδωση της αμμωνίας όσο και από την αναγωγή των νιτρικών ιόντων. Η συγκέντρωση των νιτρωδών στα φυσικά νερά είναι πολύ μικρή, συνήθως κάτω του 0.1 ppm. Η συγκέντρωσή τους ελαττώνεται καθώς οξειδώνονται προς νιτρικά ιόντα. Η παρουσία τους στα πόσιμο νερό το καθιστά ακατάλληλο προς πόση, επειδή αποτελεί ένδειξη αποσύνθεσης πρωτεϊνικών ενώσεων και δράσης ορισμένων οργανισμών. Τα νιτρώδη χρησιμοποιούνται ως αντιδιαβρωτικά στα νερά ψύξης των βιομηχανιών, σε διάφορα βιομηχανικά απόβλητα και σε απόβλητα που έχουν επεξεργαστεί από βιολογικό καθαρισμό. Τα νιτρώδη ιόντα είναι επικίνδυνα για τον οργανισμό, για το λόγο ότι αντιδρούν με τις δευτεροταγείς αμίνες και σχηματίζουν τις νιτροζαμίνες οι οποίες είναι καρκινογόνες (Κουϊμτζής και συν. 2004).

1.5.2.3 Αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+)

Η αμμωνία απαντάται σε όλα τα επιφανειακά ύδατα και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα βιομηχανικά απόβλητα και αστικά λύματα, ενώ η συγκέντρωσή της στα υπόγεια νερά είναι σχεδόν μηδενική. Προέρχεται κυρίως από την υδρόλυση και την αποικοδόμηση οργανικών αζωτούχων ενώσεων και η παρουσία της αποτελεί ένδειξη ρύπανσης των υδάτων από οργανικές ενώσεις καθώς αποτελεί προϊόν μικροβιακών

δράσεων. Για αυτόν το λόγο τα πόσιμα νερά κρίνονται ακατάλληλα εάν ανιχνευθεί η παρουσία αμμωνίας.

1.5.3 Θειικά ιόντα (SO_4^{2-})

Η διάλυση γύψου και ανυδρίτη, η οξείδωση θειούχων ενώσεων (πυριτίων) που βρίσκονται σε αργιλικά πετρώματα αλλά και τα θειούχα λιπάσματα του τύπου $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ τα οποία χρησιμοποιούνται, αποτελούν τις κύριες πηγές θειικών ανιόντων. Το νερό λειτουργεί ως καθαριστικό όταν το επίπεδο των θειικών ιόντων είναι υψηλό. Ωστόσο, το νερό με επίπεδο θειικών ιόντων πάνω από 250 mg/L καθίσταται ακατάλληλο τόσο για πόση (έχει άσχημη γεύση) όσο και για βιομηχανική χρήση. Το θείο και τα συστατικά αυτού είναι υπεύθυνα για την οσμή και τη διάβρωση. Το SO_4^{2-} μπορεί να αναχθεί κυρίως σε υδρόθειο (H_2S) με την παρουσία οργανικών υλικών, το οποίο ωστόσο έχει ενοχλητική οσμή και τείνει να προκαλεί διάβρωση στους σωλήνες νερού (Κουϊμτζής και συν. 2004, Νταρακάς 2014).

1.5.4 Φωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-})

Μπορούν να βρεθούν σε πολλές μορφές στα υπόγεια ύδατα, με βάση την τιμή του pH, όπως H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} . Η ύπαρξή τους συνδέεται ακόμα με τη ρύπανση των λυμάτων από τα αστικά λύματα αλλά και με τη χρήση φωσφορικών λιπασμάτων στη γεωργία (Βουδούρης, 2006). Είναι τα πιο σημαντικά στοιχεία για την πρόκληση ευτροφισμού, μαζί με τα νιτρικά. Η μέγιστη επιτρεπόμενη περιεκτικότητα σε φωσφορικά άλατα στο νερό είναι 5 mg/L, με προτεινόμενη τα 0,4 mg/L.

1.6 Ευτροφισμός

Ο εμπλουτισμός των υδάτων (λίμνες, ποτάμια, θάλασσες) με θρεπτικά συστατικά αζώτου και φωσφόρου ανατρέπει την φυσιολογική ροή της τροφικής αλυσίδας και προκαλεί την αύξηση του φύκου και συγκεκριμένα των χλωροφυκών, κυανοφυκών

κ.ά. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται ευτροφισμός και προκαλεί προβλήματα ρύπανσης και υποβάθμισης των υδάτων (ανοξικές συνθήκες, δυσοσμία). Σε περίπτωση που ο ευτροφισμός δεν περιοριστεί τότε τα νερά υποβαθμίζονται συνεχώς με αποτέλεσμα τις πλήρως ανοξικές συνθήκες που οδηγούν στην θανάτωση των οργανισμών. Ο ευτροφισμός είναι σχεδόν μόνιμο φαινόμενο σε αποδέκτες των αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων και το φαινόμενο επεκτείνεται όταν λόγω της απορροής καταλήγουν στους αποδέκτες άζωτούχα και φωσφορικά λιπάσματα. Η μελέτη του φαινομένου του ευτροφισμού αλλά και της οικολογικής δομής των υδάτινων αποδεκτών βοηθάει στην αντιμετώπιση του. Η μελέτη αυτή βάσει των διάφορων βιολογικών παραμέτρων μας δίνει στοιχεία τη σωστή διαχείριση των αποδεκτών (Κουϊμτζής και συν. 2004).

1.7 Σκοπός

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διπλωματικής εργασίας ήταν ο προσδιορισμός της οργανικής επιβάρυνσης και της συγκέντρωσης των θρεπτικών αλάτων των επιφανειακών υδάτων στους κύριους παραποτάμους του Πηνειού ποταμού και η αξιολόγηση των υδάτων βάσει των οδηγιών τόσο της Ευρωπαϊκής Ένωσης όσο και της Αμερικής.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Περιοχή μελέτης

Η περιοχή μελέτης περιλαμβάνει τους συγκεκριμένους παραπόταμους που απεικονίζονται στο χάρτη και καταλήγουν στον Πηνειό ποταμό (Σχήμα 2.1). Η πεδιάδα της Θεσσαλίας, αποτελεί την μεγαλύτερη πεδινή έκταση της Ελλάδας και παρουσιάζει μια σχετικά απλή εικόνα από γεωμορφολογική άποψη. Αποτελεί μία κλειστή λεκάνη, που περιβάλλεται από ψηλά βουνά. Συγκεκριμένα, στα βόρεια

συναντάμε τα Αντιχάσια, την οροσειρά της Πίνδου δυτικά, νότια το όρος Όθρυς, τον Ολύμπο και την Όσσα ανατολικά. Διαμέσου των βουνών αυτών κυλάει ο ποταμός Πηνειός (μήκους 217 χιλιομέτρων) βρίσκοντας διέξοδο προς το Αιγαίο.

Το υψόμετρο κυμαίνεται από 0 έως 2800 μέτρα, με μέσο υψόμετρο τα 589 μέτρα. Στο σύνολο της θεσσαλικής πεδιάδας τα 5.139,9 km² αποτελούν πεδινές εκτάσεις, τα 2.395,2 km² ημιορεινές ενώ τα ορεινό τμήμα καταλαμβάνει έκταση 6.535,9 km². Παρατηρούνται όλα τα είδη υδατικών καταναλώσεων, όπως ύδρευση, άρδευση τόσο για αστική όσο και βιομηχανική χρήση.

Στο Ανατολικό τμήμα της κεντρικής Ελλάδας αναπτύσσεται ο Πηνειός ο οποίος αποτελεί τον τρίτο μεγαλύτερο ποταμό της Ελλάδας. Διέρχεται από την κοιλάδα των Τεμπών, οι βόρειες παρυφές της Όσσας (Κίσσαβος) και οι νότιες-νοτιοανατολικές παρυφές του Ολύμπου οριοθετούν το δελταϊκό σύστημα του ποταμού. Οι σύγχρονες εκβολές του έχουν διαμορφωθεί από ανθρώπινες παρεμβάσεις και βρίσκονται στις νότιες ακτές του Θερμαϊκού κόλπου (Βασιλάκης, 2014).

2.2 Δειγματοληψία

Η λήψη δειγμάτων νερού, σε ποταμούς παρουσιάζει σημαντικές ιδιαιτερότητες που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη καθώς η ποιότητα του νερού μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά τόσο κατά μήκος όσο και κατά το πλάτος του ποταμού. Επίσης ένας παράγοντας που επηρεάζει την ποιότητα των υδάτων είναι και η χρονική περίοδος κατά την οποία γίνεται η δειγματοληψία. Λόγου χάρη, μετά από βροχοπτώσεις μεταβάλλεται σημαντικά η ποιότητα σε μεγάλο βαθμό ειδικά δε αν σημειωθούν μετά την περίοδο χρήσης λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, τότε θα παρατηρηθούν αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών. Έτσι σημαντικό είναι ο καλός προγραμματισμός

της δειγματοληψίας. Η επιλογή των σημείων δειγματοληψίας μπορεί να καθοριστεί από διάφορους παράγοντες όπως:

- i. Η λεκάνη απορροής του ποταμού
- ii. Τα σημεία όπου εισέρχονται οι παραπόταμοι
- iii. Τα σημεία όπου πιθανόν αποχετεύονται πόλεις ή χωριά
- iv. Τα σημεία από όπου γίνεται είτε ύδρευση είτε άρδευση.

Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε τον Ιούλιο του 2022. Επιλέχθηκαν οκτώ δειγματοληπτικοί σταθμοί κατά μήκος των κύριων παραποτάμων του ποταμού Πηνειού. Αρχικά τα δείγματα που λήφθηκαν τοποθετήθηκαν σε δοχεία πολυαιθυλενίου χωρητικότητας ενός λίτρου (1 L), αποθηκεύτηκαν σε φορητό ψυγείο με θερμοκρασία 4°C μέχρι τη μεταφορά τους στο Εργαστήριο Θαλάσσιας Βιολογίας του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας για τη διαδικασία των αναλύσεων. Δόθηκε ιδιαίτερη προσοχή κατά τη συλλογή των δειγμάτων στην αποφυγή λήψης οργανικής ύλης (υλικά φυτικής προέλευσης, έντομα, κ.α.). Τα δείγματα νερού που εμφάνισαν θολότητα ή αιωρούμενα στερεά διηθήθηκαν από ηθμό 0.45 μm. Αμέσως μετά τη συλλογή, για την αποφυγή ανάπτυξης μικροοργανισμών, προστέθηκαν σε κάθε φιάλη, 3 mL διαλύματος νιτρικού οξέος (HNO₃) 1:1 σε pH<2. Για τα διαφορετικά σημεία δειγματοληψίας λήφθηκαν συντεταγμένες με τη χρήση GPS χειρός προκειμένου να αποτυπωθούν χαρτογραφικά. Οι σταθμοί δειγματοληψίας παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 2.1: Σταθμοί δειγματοληψίας.

Σταθμοί Δειγματοληψίας	Γεωγραφικό πλάτος	Γεωγραφικό μήκος
1. Ίων	39,739369°N	21,547813°E
2. Μαλακασώτικος	39,736364°N	21,545580°E
3. Πορταϊκός	39,527392°N	21,723558°E
4. Πάμισος	39,501625°N	21,831977°E
5. Ληθαίος	39,515599°N	21,782658°E
6. Μεγάλο Ρέμα	39,570164°N	22,069343°E
7. Ενιπέας	39,34268°N	22,53569°E
8. Τιταρήσιος	39,791909°N	22,385263°E

2.3 Προετοιμασία δειγμάτων

Στα υδατικά δείγματα γενικά δεν είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθεί διαλυτοποίηση, με εξαίρεση περιπτώσεις όπως για παράδειγμα σε δείγματα υγρών αποβλήτων που έχουμε μεγάλη περιεκτικότητα αιωρούμενων στερεών. Τα δείγματα νερού που προορίζονται για χημική ανάλυση παρασκευάζονται συνήθως με διήθησή τους χρησιμοποιώντας φίλτρο οπής 0.45 μm. Για να αποφευχθεί η τυχόν απώλεια διαλυμένων μετάλλων, τα δείγματα φυσικού νερού φιλτράρονται και οξινίζονται κατά τη συλλογή τους στην ύπαιθρο (Αργυράκη, 2007).

2.4 Μέθοδοι ανάλυσης δειγμάτων ύδατος

2.4.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των επιφανειακών υδάτων (θερμοκρασία, pH, διαλυμένο οξυγόνο) μετρήθηκαν επί τόπου με την βοήθεια του φορητού οργάνου Consort C5020. Πριν από κάθε μέτρηση το όργανο βαθμονομήθηκε με τα κατάλληλα buffer διαλύματα.

2.4.2 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Ο προσδιορισμός του COD βασίζεται στην οξείδωση των οργανικών ενώσεων με περίσσεια $K_2Cr_2O_7$ και στην ογκομέτρηση του εναπομείναντος $K_2Cr_2O_7$ με πρότυπο διάλυμα δισθενούς σιδήρου. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Διάλυμα διχρωμικού καλίου ($K_2Cr_2O_7$) 0.25 N
- Διάλυμα δισθενούς σιδήρου 0.25 N
- Διάλυμα Ag_2SO_4 (Θειϊκός άργυρος) σε πυκνό H_2SO_4
- Θειϊκός υδράργυρος
- Διάλυμα δείκτη φεροΐνης

Εκτέλεση προσδιορισμού: 50 ml του δείγματος μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη με ψυκτήρα και προστίθενται 1 g θειϊκού υδραργύρου, 5 ml H₂SO₄ με Ag₂SO₄ και 25 ml διχρωμικού καλίου. Η φιάλη συνδέεται με τον κάθετο ψυκτήρα και προστίθενται από το πάνω άνοιγμα 70 ml H₂SO₄ με Ag₂SO₄ αναδεύοντας το δείγμα παράλληλα. Το μίγμα ζέεται για 2 ώρες και κατόπιν αφήνεται να ψυχθεί. Το μίγμα αραιώνεται στα 350 ml και ογκομετρείται η περίσσεια του διχρωμικού καλίου με πρότυπο διάλυμα δισθενούς σιδήρου. Το χρώμα του διαλύματος από κυανοπράσινο γίνεται ερυθροκαστανό. Η όλη διαδικασία επαναλαμβάνεται με 50 ml απεσταγμένου νερού αντί δείγματος για τον λευκό προσδιορισμό.

Υπολογισμός COD:

$$\text{COD σε mg/l} = (V_1 - V_2) * N * 8000 / V_3$$

V₁: ml διαλύματος δισθενούς σιδήρου για τον λευκό προσδιορισμό

V₂: ml διαλύματος δισθενούς σιδήρου για το δείγμα

V₃: ml του δείγματος

N = κανονικότητα του K₂Cr₂O₇

2.4.3 Νιτρικά ιόντα (NO₃⁻)

Ο προσδιορισμός των νιτρικών ιόντων βασίζεται στην αντίδραση τους με το σαλικυλικό οξύ σε όξινο περιβάλλον. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Διάλυμα σαλικυλικού οξέος 0,5% σε αποσταγμένο νερό.
- Διάλυμα NaOH – άλατος Seignette: 60 g τρυγικού καλιονατρίου και 400 g NaOH σε 1 L αποσταγμένου νερού.
- Πυκνό θειϊκό οξύ.

Εκτέλεση προσδιορισμού: 20 ml δείγματος μεταφέρονται σε ποτήρι ζέσεως των 100 ml στο οποίο και προστίθενται 1 ml σαλικυλικού νατρίου. Το διάλυμα εξατμίζεται μέχρι ξηρού σε υδατόλουτρο σταθερής θερμοκρασίας. Το στερεό υπόλειμμα ξηραίνεται στους 105 °C για 4 ώρες και στη συνέχεια τοποθετείται στον ξηραντήρα. Κατόπιν, προσθέτουμε στο υπόλειμμα, το οποίο και έχει ψυχθεί, 2 ml H₂SO₄. Μετά από 15 λεπτά προστίθενται 15 ml αποσταγμένου νερού και 15 ml του διαλύματος NaOH – άλατος Seignette. Μετά από 10 λεπτά το διάλυμα φωτομετρείται στα 420 nm και η απορρόφηση συγκρίνεται με την καμπύλη αναφοράς, η οποία έχει κατασκευαστεί με την χρήση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης νιτρικών.

2.4.4 Νιτρώδη ιόντα (NO₂⁻)

Ο προσδιορισμός των νιτρωδών ιόντων βασίζεται στο ερυθρό χρώμα που σχηματίζεται κατά τη σύζευξη διαζωτομένου σουλφαναμιδίου με N-(1-ναφθυλο)-αιθυλενοδιαμίνη. Η μέθοδος αυτή είναι ευαίσθητη για συγκεντρώσεις έως 1μg/l NO₂⁻ τα οποία μπορούν να προσδιοριστούν με φασματοφωτόμετρο. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

Διάλυμα σουλφαναμιδίου, 5 gr σε 50 ml πυκνού HCl και 300 ml απεσταγμένου νερού και αραιώνεται στα 500 ml.

Διάλυμα N-(1-ναφθυλο)-αιθυλενοδιαμίνης. 1 gr σε 1000 ml απεσταγμένου νερού.

Εκτέλεση προσδιορισμού: Λαμβάνονται 50 ml δείγματος του οποίου το pH έχει ρυθμιστεί στο 7 και προστίθεται 1 ml διαλύματος σουλφαναμιδίου. Το διάλυμα αφήνεται για 10 λεπτά και κατόπιν προστίθεται 1 ml N-(1-ναφθυλο)-αιθυλενοδιαμίνης. Αναδεύεται και αφήνεται να ολοκληρωθεί η αντίδραση για τουλάχιστον 10 λεπτά. Στη συνέχεια το διάλυμα φωτομετρείται στα 543 nm και η απορρόφησή του συγκρίνεται

με την καμπύλη αναφοράς, η οποία έχει κατασκευαστεί με την χρήση διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης νιτρικών.

2.4.5 Αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+)

Για τον προσδιορισμό των ιόντων αμμωνίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Nessler. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν είναι:

- Αντιδραστήριο Nessler
- Διάλυμα ZnSO_4
- Διάλυμα EDTA.

Εκτέλεση προσδιορισμού: 50 ml δείγματος μεταφέρονται σε σωλήνα Nessler των 50 ml. Προστίθεται 1 σταγόνα διαλύματος EDTA και στην συνέχεια 2 ml διαλύματος Nessler. Κατόπιν μετρείται η απορρόφηση του δείγματος στα 436 nm σε σχέση με την καμπύλη αναφοράς που κατασκευάζεται με πρότυπα διαλύματα αμμωνίας.

2.4.6 Θειικά ιόντα (SO_4^{2-})

Για τον προσδιορισμό των θειικών ιόντων χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια.

- Πρότυπο διάλυμα θειικών ιόντων (147,9 gr διαλύθηκαν σε 1L απεσταγμένου νερού)
- Χλωριούχα βάριο.
- Ρυθμιστικό αντιδραστήριο (Σε 300 ml προστίθενται 30 ml πυκνού HCl, 100 ml αιθυλικής αλκοόλης και στη συνέχεια προστίθενται 50 ml γλυκερίνης)

Εκτέλεση προσδιορισμού: Δείγμα νερού 100 ml μεταφέρεται σε κωνική φιάλη των 250 ml. Προστίθενται 5 ml από το ρυθμιστικό διάλυμα και αναδεύεται. Προστίθενται επίσης χλωριούχο βάριο και αναδεύεται ακριβώς για 1 λεπτό με σταθερή ταχύτητα. Μετά το 1 λεπτό χύνεται στην κυψελίδα ποσότητα δείγματος και φασματοφωτομετρείται στα 420 nm.

2.4.7 Φωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-})

Για να προσδιορίσουμε τα φωσφορικά ιόντα προχωρήσαμε σε ανάπτυξη χρώματος, του μολυβδαινικού-φωσφορικού συμπλόκου. Η απορρόφηση υπολογίστηκε με τη χρήση φασματοφωτόμετρου, σε μήκος κύματος 840-888nm.

Για την παρασκευή του αντιδραστηρίου A, διαλύθηκαν 12g $(\text{NH}_4)_6\text{MO}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$ μολυβδαινικού αμμωνίου μέσα σε απεσταγμένο νερό ποσότητας 250ml με παράλληλη θέρμανση και ακόμα 0,2908g $\text{KSbOC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ τρυγικό κάλιο σε 100ml απεσταγμένου νερού. Στη συνέχεια, τα διαλύματα προστέθηκαν μέσα σε φιάλη χωρητικότητας 2000ml που ήδη περιείχαν 1000ml διάλυμα H_2SO_4 5N, αναμείχθηκαν καλά και τέλος προστέθηκαν μέχρι ο όγκος να φτάσει 2000ml. Το τελικό διάλυμα τοποθετήθηκε και παρέμεινε σε ψυχρό και σκοτεινό σημείο.

Για να παρασκευάσουμε το αντιδραστήριο B, διαλύθηκαν 0,528g ασκορβικού οξέος (L(+)-Ascorbic acid) σε ποσότητα αντιδραστηρίου A ίση με 100ml, διάλυμα το οποίο διατηρείται μόνο για 24 ώρες.

Με σκοπό την ανάπτυξη του χρώματος, τα δείγματα νερού τοποθετήθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες χωρητικότητας 50ml και με χρήση δείγματος νερού 10ml και αντιδραστηρίου B ποσότητας 8ml.

Για τη δημιουργία Stock διαλύματος P (1000 mg P/l), χρειάστηκε να ζυγιστούν 1,099g KH_2PO_4 , τα οποία διαλύθηκαν σε απεσταγμένο νερό ποσότητας ίση με 1000ml. Το πρότυπο διάλυμα P (10 mg P/ml) δημιουργήθηκε με αραιώση 1ml διαλύματος Stock έως ότου ο όγκος να φτάσει τα 100ml. Τα πρότυπα διαλύματα κατασκευάστηκαν σε 5 ογκομετρικές φιάλες χωρητικότητας 50ml. Στις φιάλες τοποθετήθηκαν διαφορετικές ποσότητες πρότυπου διαλύματος, και συγκεκριμένα αντίστοιχα 0,5, 15, 25 και 50ml. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα να δημιουργηθούν πρότυπα διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, δηλαδή 0,1,3,5 και 10 ppm, αντίστοιχα. Μετά από 1 ώρα και με κυψελίδα 1cm, υπολογίστηκε η απορρόφηση στα 870nm. Αρχικά, προσδιορίστηκε η απορρόφηση για τα 5 πρότυπα διαλύματα με σκοπό να δημιουργηθεί η πρότυπη καμπύλη.

Μετά την επαναφορά του οργάνου με τη χρήση τυφλού πρότυπου, τα υπόλοιπα τέσσερα μετρήθηκαν με σειρά περιεκτικότητας του προτύπου διαλύματος P. Μετά από αυτό, προσδιορίστηκε η απορρόφηση των δειγμάτων νερού. Στον άξονα X, δημιουργήθηκε η τυπική καμπύλη με την περιεκτικότητα σε P των πέντε πρότυπων διαλυμάτων και στον άξονα Y εμφανίζεται η αντίστοιχη απορρόφηση. Οι τιμές απορρόφησης για τα δείγματα του νερού μεταφράστηκαν στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους σε P χρησιμοποιώντας την εξίσωση που δημιουργήθηκε (Murphy and Riley, 1962).

Τέλος, έγινε μετατροπή της συγκέντρωσης του P σε PO_4^{3-} με βάση τον τύπο:

$$\text{ppm PO}_4^{3-} = \text{ppm P} * 3,065.$$

3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

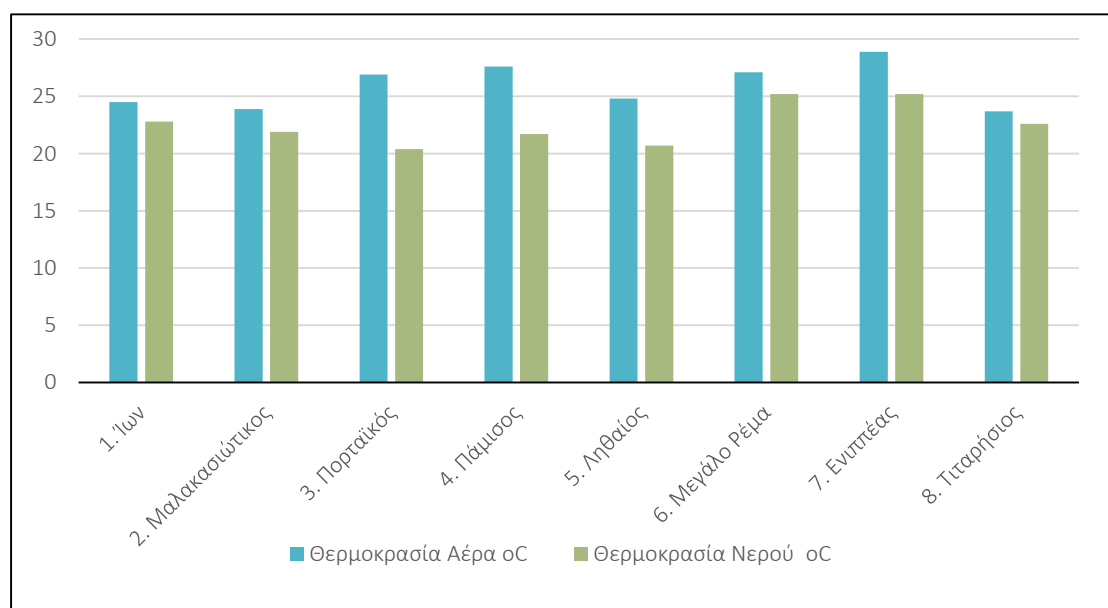
3.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά υδάτων

3.1.1 Θερμοκρασία

Στον Πίνακα 3.1 δίνεται η θερμοκρασία τόσο των υδάτων όσο και του αέρα στα επιμέρους σημεία δειγματοληψίας, καθώς επίσης ο μέσος όρος, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή. Στο Σχήμα 3.1 φαίνονται συγκριτικά οι θερμοκρασίες των σημείων δειγματοληψίας.

Πίνακας 3.1: Τιμές θερμοκρασίας υδάτων και αέρα των σταθμών δειγματοληψίας.

Σταθμοί Δειγματοληψίας	Θερμοκρασία Αέρα °C	Θερμοκρασία Νερού °C
1. Ίων	24,5	22,8
2. Μαλακασιώτικος	23,9	21,9
3. Πορταϊκός	26,9	20,4
4. Πάμισος	27,6	21,7
5. Ληθαίος	24,8	20,7
6. Μεγάλο Ρέμα	27,1	25,2
7. Ενιππέας	28,9	25,2
8. Τιταρήσιος	23,7	22,6
Μέσος όρος	25,9	22,6
Min	23,7	20,4
Max	28,9	25,2



Σχήμα 3.1: Θερμοκρασιακό προφίλ υδάτων και αέρα, των σταθμών δειγματοληψίας.

Από τον Πίνακα 3.1 και το Σχήμα 3.1 προκύπτει ότι:

- Η μέγιστη θερμοκρασία στον αέρα παρατηρήθηκε στον ποταμό Ενιπέα στους 28,9 °C ενώ η μικρότερη στον ποταμό Τιταρήσιο στους 23,7 °C με μέσο όρο τους 25,9 °C.
- Η μέγιστη θερμοκρασία στο νερό παρατηρήθηκε στους ποταμούς Μεγάλο Ρέμα και Ενιπέα στους 25,2 °C ενώ η μικρότερη στον ποταμό Πορταϊκό στους 20,4 °C με μέσο όρο τους 22,6 °C.

Κατά φθίνουσα σειρά οι θερμοκρασίες στον αέρα είναι, 28,9 °C > 27,6 °C > 27,1 °C > 26,9 °C > 24,8 °C > 24,5 °C > 23,9 °C > 23,7 °C για τους ποταμούς Ενιπέα, Πάμισο, Μεγάλο Ρέμα, Πορταϊκό, Ληθαίο, Ίων, Μαλακασιώτικο και Τιταρήσιο αντίστοιχα.

Κατά φθίνουσα σειρά οι θερμοκρασίες στα ύδατα των σημείων δειγματοληψίας είναι, 25,2 °C > 25,2 °C > 22,8 °C > 22,6 °C > 21,9 °C > 21,7 °C > 20,7 °C > 20,4 °C για τους ποταμούς Μεγάλο Ρέμα, Ενιπέα, Ίων, Τιταρήσιο, Μαλακασιώτικο, Πάμισο, Ληθαίο και Πορταϊκό αντίστοιχα.

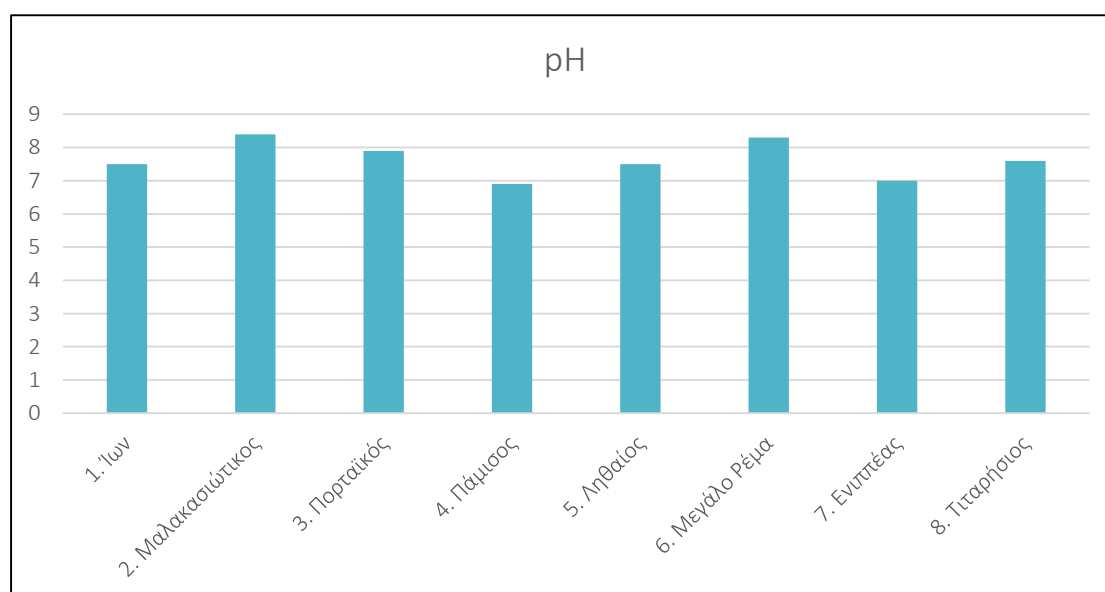
Το υψηλό θερμοκρασιακό προφίλ των υδάτων που καταγράφηκε οφείλεται στην περίοδο δειγματοληψίας εν μέσω θέρους.

3.1.2 pH

Στον Πίνακα 3.2 δίνονται οι τιμές του pH των υδάτων στα επιμέρους σημεία δειγματοληψίας, ο μέσος όρος, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή καθώς επίσης και οι παραμετρικές τιμές των οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Αμερικής. Στο Σχήμα 3.2 παρουσιάζονται οι τιμές του pH των σημείων δειγματοληψίας.

Πίνακας 3.2: Τιμές pH υδάτων και παραμετρικές τιμές οδηγίων.

Σταθμοί Δειγματοληψίας	pH
1. Ίων	7,5
2. Μαλακασιώτικος	8,4
3. Πορταϊκός	7,9
4. Πάμισος	6,9
5. Ληθαίος	7,5
6. Μεγάλο Ρέμα	8,3
7. Ενιπέας	7
8. Τιταρήσιος	7,6
Μέσος όρος	7,6
Min	6,9
Max	8,4
98/83/ΕΚ	$6,5 \leq \text{pH} \leq 9,5$
ΕΡΑ 2001	$6,5 \leq \text{pH} \leq 8,5$

**Σχήμα 3.2:** Τιμές pH των υδάτων των σταθμών δειγματοληψίας.

Από τον Πίνακα 3.2 και το Σχήμα 3.2 προκύπτει ότι:

- Η μέγιστη τιμή pH βρέθηκε στον ποταμό Μαλακασιώτικο με 8,4 ενώ η ελάχιστη στον ποταμό Πάμισο με 6,9 με μέσο όρο τα 7,6.

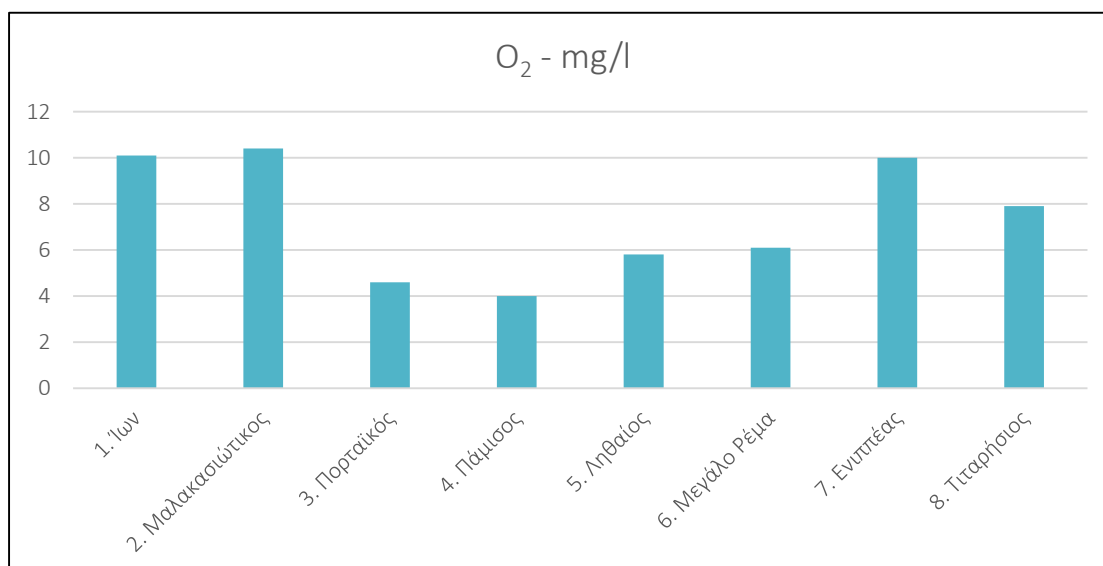
- Οι τιμές του pH σε φθίνουσα σειρά είναι, $8,4 > 8,3 > 7,9 > 7,6 > 7,5 > 7 > 6,9$ για τους ποταμούς Μαλακασιώτικο, Μεγάλο Ρέμα, Πορταϊκό, Τιταρήσιο, Ίων, Ληθαίο, Ενιπέα και Πάμισο αντίστοιχα.
- Σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και του Οργανισμού Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής κανένα δείγμα δεν υπερέβηκε τα θεσμοθετημένα όρια το οποίο και δείχνει την καλή κατάσταση των επιφανειακών υδάτων.

3.1.3 Οξυγόνο

Στον Πίνακα 3.3 δίνονται οι τιμές του διαλυμένου οξυγόνου των υδάτων στα επιμέρους σημεία δειγματοληψίας, καθώς επίσης ο μέσος όρος, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή. Στο Σχήμα 3.3 φαίνονται συγκριτικά οι τιμές του διαλυμένου οξυγόνου των σημείων δειγματοληψίας.

Πίνακας 3.3: Τιμές διαλυμένου οξυγόνου υδάτων των σταθμών δειγματοληψίας

Σταθμοί Δειγματοληψίας	O ₂ mg/l
1. Ίων	10,1
2. Μαλακασιώτικος	10,4
3. Πορταϊκός	4,6
4. Πάμισος	4
5. Ληθαίος	5,8
6. Μεγάλο Ρέμα	6,1
7. Ενιπέας	10
8. Τιταρήσιος	7,9
Μέσος όρος	7,4
Min	4
Max	10,4



Σχήμα 3.3: Τιμές διαλυμένου οξυγόνου.

Από τον Πίνακα 3.3 και το Σχήμα 3.3 προκύπτει ότι:

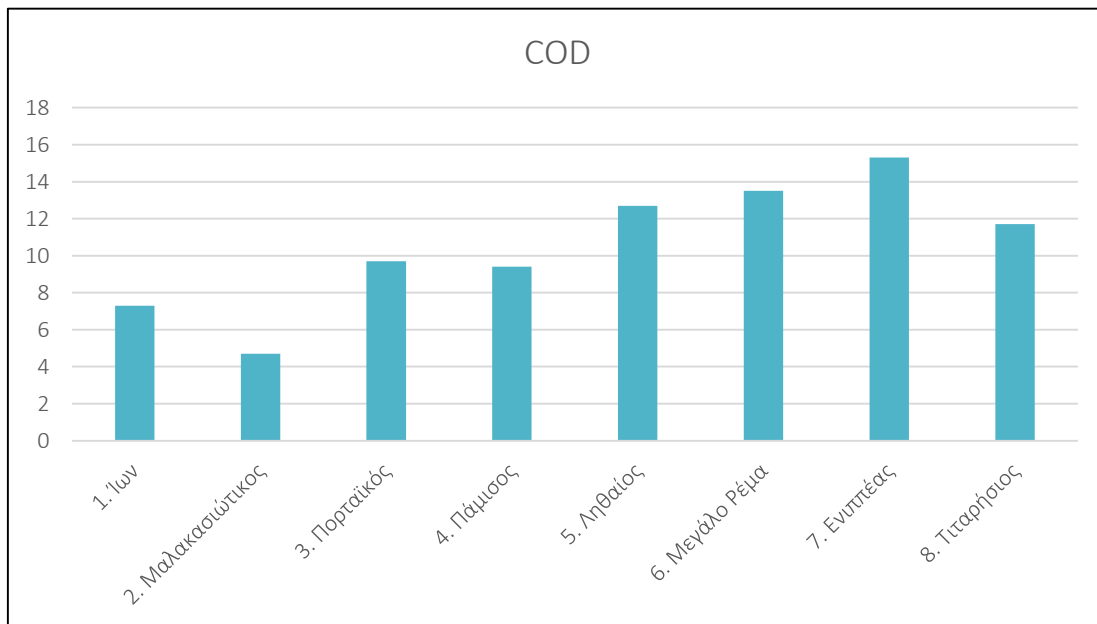
Η μέγιστη τιμή του διαλυμένου οξυγόνου βρέθηκε στον ποταμό Μαλακασιώτικο με 10,4 mg/l ενώ η ελάχιστη στον ποταμό Πάμισο με 4 mg/l και ο μέσος όρος κυμάνθηκε στα 7,4 mg/l, ενώ η φθίνουσα σειρά των τιμών είναι, 10,4 mg/l > 10,1 mg/l > 10 mg/l > 7,9 mg/l > 7,4 mg/l > 6,1 mg/l > 5,8 mg/l > 4,6 mg/l > 4 mg/l για τους ποταμούς, Μαλακασιώτικο, Ίων, Ενιπέα, Τιταρήσιο, Μεγάλο Ρέμα, Ληθαίο, Πορταϊκό και Πάμισο αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι οι υψηλότερες καταγεγραμμένες τιμές βρίσκονται στις παρυφές του Πηνειού εκεί όπου καταλήγουν οι παραπόταμοι Ίων και Μαλακασιώτικος το οποίο δείχνει και την συνεχή ανανέωση των υδάτων.

3.1.4 Χημικά Απαιτούμενο Οξυγόνο (COD)

Στον Πίνακα 3.4 δίνονται οι τιμές του χημικά απαιτούμενου οξυγόνου των υδάτων στα επιμέρους σημεία δειγματοληψίας, καθώς επίσης ο μέσος όρος, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή. Στο Σχήμα 3.4 φαίνονται συγκριτικά οι τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου των σημείων δειγματοληψίας.

Πίνακας 3.4: Τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου.

Σταθμοί Δειγματοληψίας	COD mg/l
1. Ίων	7,3
2. Μαλακασιώτικος	4,7
3. Πορταϊκός	9,7
4. Πάμισος	9,4
5. Ληθαίος	12,7
6. Μεγάλο Ρέμα	13,5
7. Ενιππέας	15,3
8. Τιταρήσιος	11,7
Μέσος όρος	10,5
Min	4,7
Max	15,3

**Σχήμα 3.4:** Τιμές χημικά απαιτούμενου οξυγόνου των σταθμών δειγματοληψίας.

Από τον Πίνακα 3.4 και το Σχήμα 3.4 προκύπτει ότι:

Η μέγιστη τιμή για το COD βρέθηκε στον ποταμό Ενιππέα με 15,3 mg/l δείχνοντας την έντονη παρουσία οργανικών ενώσεων, ενώ η ελάχιστη στον ποταμό Μαλακασιώτικο

με 4,7 mg/l με μέσο όρο τα 10,5 mg/l. Οι τιμές του COD κατά φθίνουσα σειρά είναι, 15,3 mg/l > 13,5 mg/l > 12,7 mg/l > 11,7 mg/l > 9,7 mg/l > 9,4 mg/l > 7,3 mg/l > 4,7 mg/l, για τους ποταμούς Ενιππέα, Μεγάλο Ρέμα, Ληθαίο, Τιταρήσιο, Πορταϊκό, Πάμισο, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα. Παρατηρούμε ότι στους σταθμούς δειγματοληψίας με υψηλό διαλυμένο οξυγόνο το COD καταγράφει τις μικρότερες τιμές.

3.2 Θρεπτικά άλατα

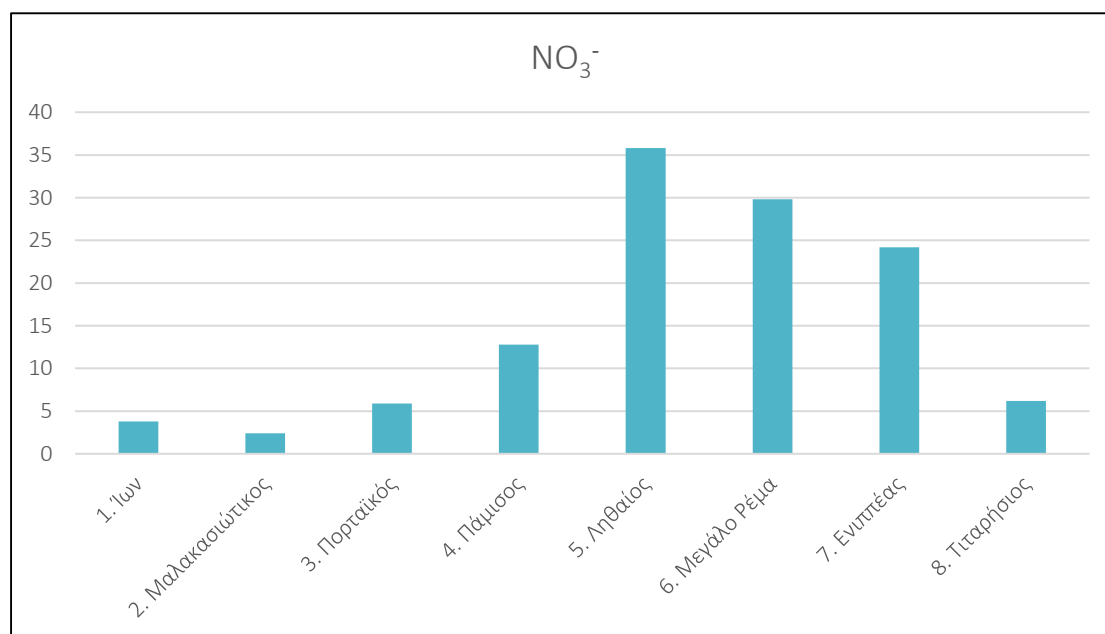
3.2.1 Αζωτούχες ενώσεις

3.2.1.1 Νιτρικά ιόντα (NO_3^-)

Στον Πίνακα 3.5 δίνονται οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ιόντων των υδάτων στα επιμέρους σημεία δειγματοληψίας, ο μέσος όρος, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή καθώς επίσης και οι παραμετρικές τιμές των οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Αμερικής. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρικών ιόντων.

Πίνακας 3.5: Συγκέντρωση νιτρικών ιόντων υδάτων και παραμετρικές τιμές οδηγίων.

Σταθμοί Δειγματοληψίας	NO ₃ ⁻ mg/l
1. Ίων	3,8
2. Μαλακασιώτικος	2,4
3. Πορταϊκός	5,9
4. Πάμισος	12,8
5. Ληθαίος	35,8
6. Μεγάλο Ρέμα	29,8
7. Ενιπέας	24,2
8. Τιταρήσιος	6,2
Μέσος όρος	15,1
Min	2,4
Max	35,8
98/83/ΕΚ	50
ΕΡΑ 2001	10

**Σχήμα 3.5:** Συγκέντρωση νιτρικών ιόντων υδάτων των σταθμών δειγματοληψίας.

Από τον Πίνακα 3.5 και το Σχήμα 3.5 προκύπτει ότι:

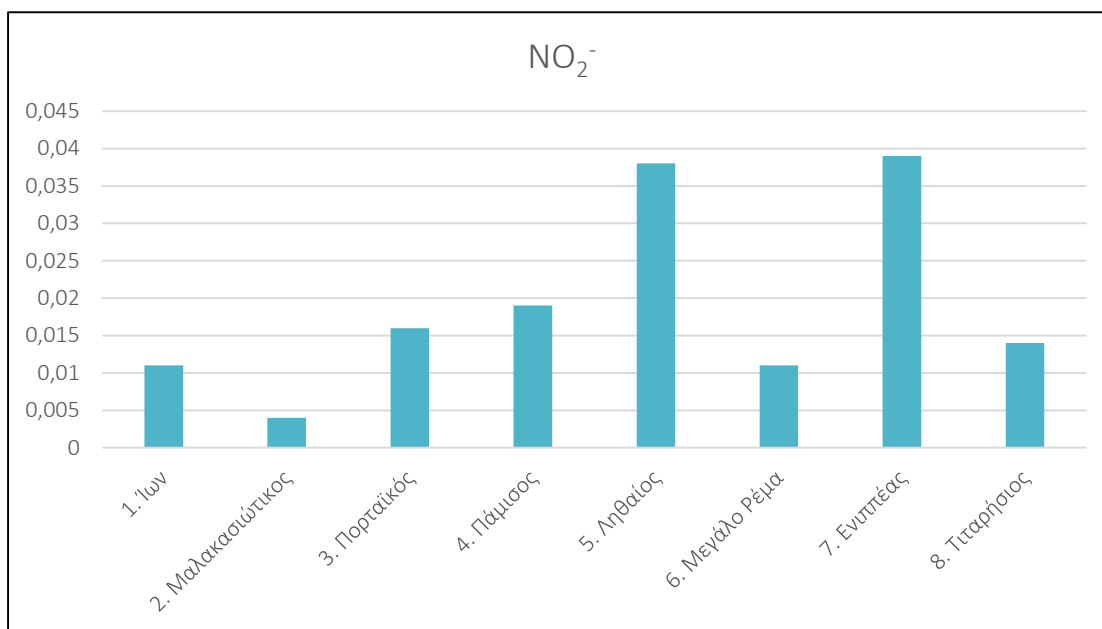
- Για τα νιτρικά ιόντα η μέγιστη τιμή βρέθηκε στον Ληθαίο στα 35,8 mg/l ενώ η ελάχιστη στον Μαλακασιώτικο με 2,4 mg/l και ο μέσος όρος κυμάνθηκε στα 15,1 mg/l και η φθίνουσα σειρά είναι, 35,8 mg/l > 29,8 mg/l > 24,2 mg/l > 12,8 mg/l > 6,2 mg/l > 5,9 mg/l > 3,8 mg/l > 2,4 mg/l για τους ποταμούς Ληθαίο, Μεγάλο Ρέμα, Ενιπέα, Πάμισο, Τιταρήσιο, Πορταϊκό, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα.
- Σύμφωνα με τα όρια συγκέντρωσης της Ευρωπαϊκής Ένωσης κανένα δείγμα δεν ξεπέρασε την μέγιστη παραμετρική τιμή των 50 mg/l.
- Αντίθετα, βάσει των ορίων του Οργανισμού Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής, βρέθηκε ότι 4 δείγματα ξεπεράσαν το ανώτατο όριο των 10 mg/l.

3.2.1.2 Νιτρώδη ιόντα (NO₂⁻)

Στον Πίνακα 3.6 δίνονται οι συγκεντρώσεις των νιτρωδών ιόντων των υδάτων στα επιμέρους σημεία δειγματοληψίας, ο μέσος όρος, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή καθώς επίσης και οι παραμετρικές τιμές των οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Αμερικής. Στο Σχήμα 3.6 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των νιτρωδών ιόντων.

Πίνακας 3.6: Συγκεντρώσεις νιτρωδών ιόντων και παραμετρικές τιμές οδηγίων.

Σταθμοί Δειγματοληψίας	NO ₂ ⁻ mg/l
1. Ίων	0,011
2. Μαλακασιώτικος	0,004
3. Πορταϊκός	0,016
4. Πάμισος	0,019
5. Ληθαίος	0,038
6. Μεγάλο Ρέμα	0,011
7. Ενιπέας	0,039
8. Τιταρήσιος	0,014
Μέσος όρος	0,02
Min	0,004
Max	0,039
98/83/ΕΚ	0,5
ΕΡΑ 2001	1

**Σχήμα 3.6:** Συγκέντρωση νιτρικών ιόντων υδάτων των σταθμών δειγματοληψίας.

Από τον Πίνακα 3.6 και το Σχήμα 3.6 προκύπτει ότι:

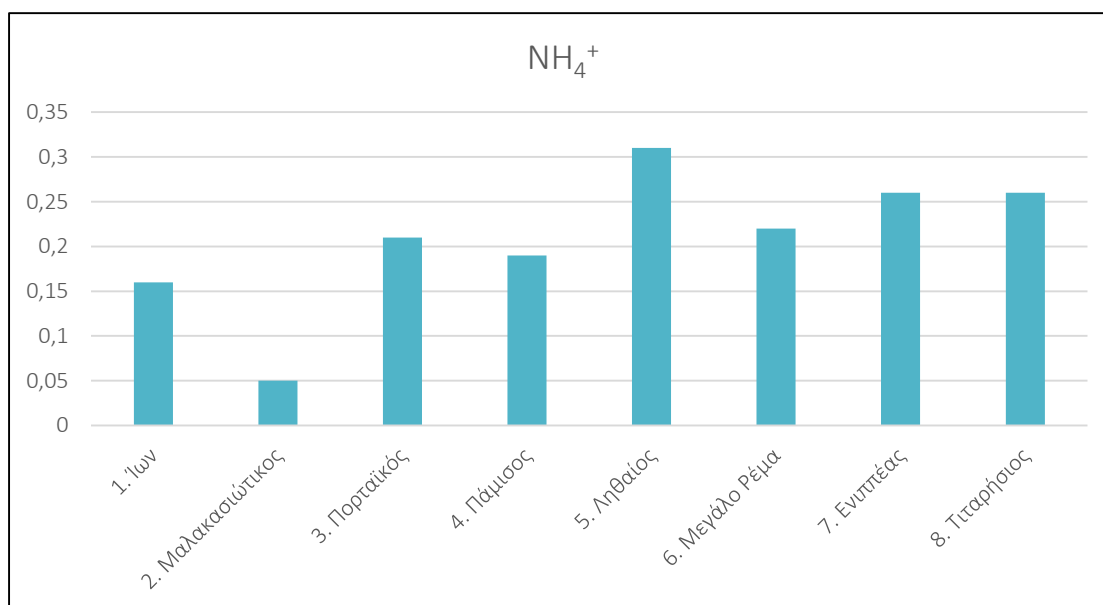
- Η μέγιστη τιμή νιτρωδών ιόντων βρέθηκε στα 0,039 mg/l στον ποταμό Ενιππέα ενώ η ελάχιστη στα 0,004 mg/l στον ποταμό Μαλακασιώτικο και ο μέσος όρος κυμάνθηκε στα 0,02 mg/l. Η φθίνουσα σειρά της συγκέντρωσης των νιτρωδών είναι, 0,039 mg/l > 0,038 mg/l > 0,019 mg/l > 0,016 mg/l > 0,014 mg/l > 0,011 mg/l > 0,004 mg/l, για τους ποταμούς Ενιππέα, Ληθαίο, Πάμισο, Πορταϊκό, Τιταρήσιο, Ίων, Μεγάλο Ρέμα, και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα.
- Βάσει των ορίων συγκέντρωσης νιτρωδών τόσο της Ευρώπης όσο και της Αμερικής κανένα δείγμα δεν υπερέβηκε τα θεσμοθετημένα όρια.

3.2.1.3 Αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+)

Στον Πίνακα 3.7 δίνονται οι συγκεντρώσεις των αμμωνιακών ιόντων των υδάτων στα επιμέρους σημεία δειγματοληψίας, ο μέσος όρος, η ελάχιστη, η μέγιστη τιμή καθώς επίσης και η παραμετρική τιμή της οδηγίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Στο Σχήμα 3.7 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των αμμωνιακών ιόντων.

Πίνακας 3.7: Συγκέντρωση αμμωνιακών ιόντων και ανώτατο όριο συγκέντρωσης αμμωνιακών ιόντων.

Σταθμοί Δειγματοληψίας	NH_4^+ mg/l
1. Ίων	0,16
2. Μαλακασιώτικος	0,05
3. Πορταϊκός	0,21
4. Πάμισος	0,19
5. Ληθαίος	0,31
6. Μεγάλο Ρέμα	0,22
7. Ενιππέας	0,26
8. Τιταρήσιος	0,26
Μέσος όρος	0,2
Min	0,05
Max	0,31
98/83/ΕΚ	0,5
ΕΡΑ 2001	-



Σχήμα 3.7: Συγκέντρωση αμμωνιακών ιόντων υδάτων των σταθμών δειγματοληψίας.

Από τον Πίνακα 3.7 και το Σχήμα 3.7 προκύπτει ότι:

- Η μέγιστη συγκέντρωση αμμωνιακών ιόντων βρέθηκε στον ποταμό Ληθαίο στα 0,31 mg/l, ενώ η ελάχιστη στον ποταμό Μαλακασιώτικο στα 0,05 mg/l με μέσο όρο τα 0,2 mg/l. Η φθίνουσα κατάταξη της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων είναι, 0,31 mg/l > 0,26 mg/l > 0,22 mg/l > 0,21 mg/l > 0,19 mg/l > 0,16 mg/l > 0,05 mg/l, για τους ποταμούς Ληθαίο, Ενιπέα, Τιταρήσιο, Μεγάλο Ρέμα, Πορταϊκό, Πάμισο, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα.
- Βάσει της οδηγίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης κανένα δείγμα δεν υπερέβη το ανώτατο όριο συγκέντρωσης.

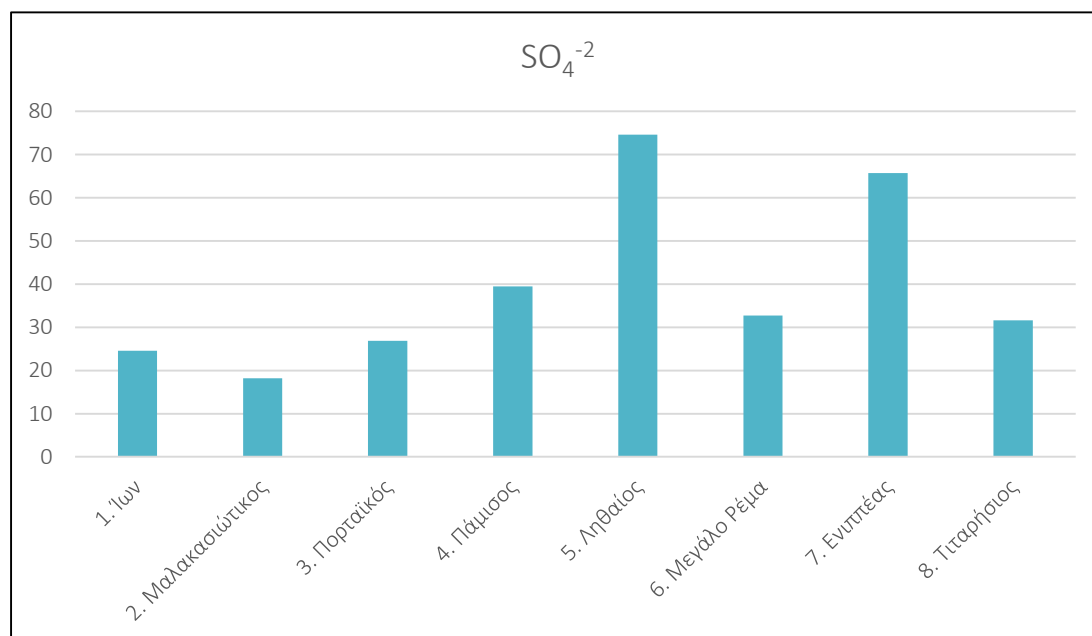
Η υψηλή συγκέντρωση σε νιτρικά, νιτρώδη και αμμωνιακά στον ποταμό Ληθαίο μπορεί να προέρχεται από την παρουσία λιπασμάτων πλούσια σε άζωτο τα οποία και καταλήγουν στο ποτάμιο σύστημα.

3.2.2 Θεϊκά ιόντα (SO_4^{2-})

Στον Πίνακα 3.8 δίνονται οι συγκεντρώσεις των θεϊκών ιόντων των υδάτων στα επιμέρους σημεία δειγματοληψίας, ο μέσος όρος, η ελάχιστη, η μέγιστη τιμή καθώς επίσης και οι παραμετρικές τιμές των οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Αμερικής. Στο Σχήμα 3.8 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των θεϊκών ιόντων.

Πίνακας 3.8: Συγκεντρώσεις θειϊκών ιόντων και παραμετρικές τιμές οδηγίων.

Σταθμοί Δειγματοληψίας	SO ₄ ⁻² mg/l
1. Ίων	24,6
2. Μαλακασιώτικος	18,2
3. Πορταϊκός	26,9
4. Πάμισος	39,5
5. Ληθαίος	74,6
6. Μεγάλο Ρέμα	32,7
7. Ενιπέας	65,7
8. Τιταρήσιος	31,6
Μέσος όρος	39,2
Min	18,2
Max	74,6
98/83/ΕΚ	250
ΕΡΑ 2001	250

**Σχήμα 3.8:** Συγκέντρωση θειϊκών ιόντων υδάτων των σταθμών δειγματοληψίας.

Από τον Πίνακα 3.8 και το Σχήμα 3.8 προκύπτει ότι:

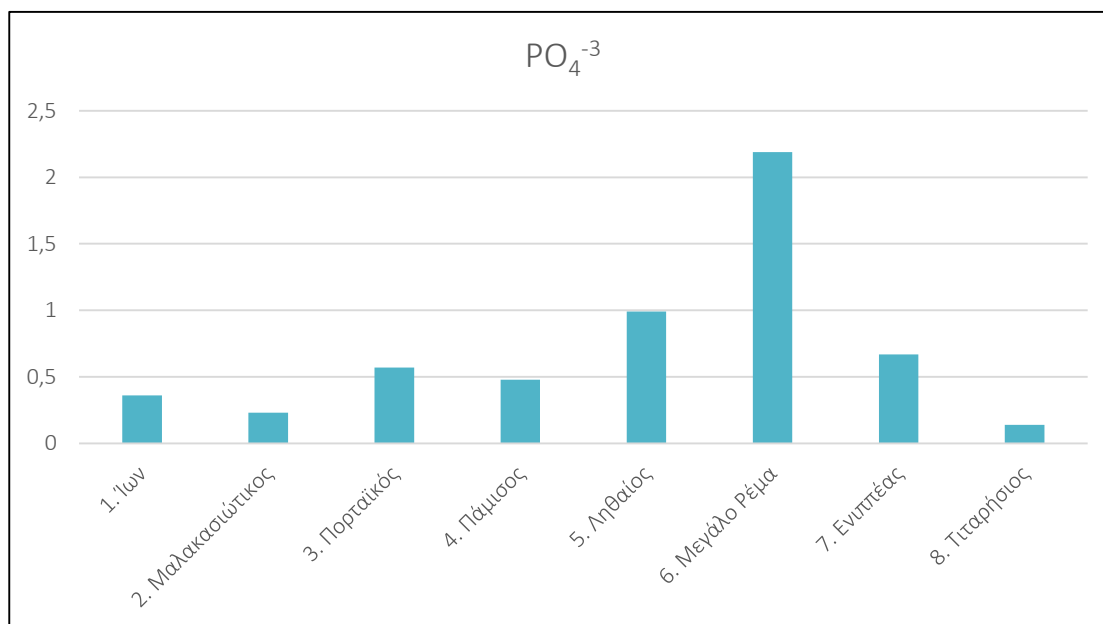
- Η μέγιστη τιμή των θειϊκών ιόντων βρέθηκε στα 74,6 mg/l στον ποταμό Ληθαίο, ενώ η μικρότερη στα 18,2 mg/l στον ποταμό Μαλακασιώτικο και ο μέσος όρος κυμάνθηκε στα 39,2 mg/l. Η φθίνουσα κατάταξη της συγκέντρωσης των θειϊκών ιόντων είναι, 74,6 mg/l > 65,7 mg/l > 39,5 mg/l > 32,7 mg/l > 31,6 mg/l > 26,9 mg/l > 24,6 mg/l > 18,2 mg/l, για τους ποταμούς Ληθαίο, Ενιπέα, Πάμισο, Μεγάλο Ρέμα, Τιταρήσιο, Πορταϊκό, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα.
- Κανένα δείγμα δεν ξεπέρασε τις ανώτατες παραμετρικές τιμές των οδηγιών της Ευρωπαϊκής Ένωσης και της Αμερικής.

3.2.3 Φωσφορικά ιόντα (PO_4^{3-})

Στον Πίνακα 3.9 δίνονται οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών ιόντων των υδάτων στα επιμέρους σημεία δειγματοληψίας, ο μέσος όρος, η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή. Στο Σχήμα 3.9 παρουσιάζονται οι τιμές των συγκεντρώσεων των φωσφορικών ιόντων.

Πίνακας 3.9: Συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων υδάτων.

Σταθμοί Δειγματοληψίας	PO_4^{3-} mg/l
1. Ίων	0,36
2. Μαλακασιώτικός	0,23
3. Πορταϊκός	0,57
4. Πάμισος	0,48
5. Ληθαίος	0,99
6. Μεγάλο Ρέμα	2,19
7. Ενιπέας	0,67
8. Τιταρήσιος	0,14
Μέσος όρος	0,7
Min	0,14
Max	2,19



Σχήμα 3.9: Συγκέντρωση φωσφορικών ιόντων υδάτων των σταθμών δειγματοληψίας.

Από τον Πίνακα 3.9 και το Σχήμα 3.9 προκύπτει ότι:

- Η μέγιστη τιμή για τα φωσφορικά ιόντα βρέθηκε στα 2,19 mg/l στον ποταμό Μεγάλο Ρέμα, ενώ η ελάχιστη στα 0,14 mg/l στον ποταμό Τιταρήσιο και ο μέσος όρος κυμάνθηκε στα 0,7 mg/l. Η φθίνουσα κατάταξη της συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων είναι, 2,19 mg/l > 0,99 mg/l > 0,67 mg/l > 0,57 mg/l > 0,48 mg/l > 0,36 mg/l > 0,23 mg/l > 0,14 mg/l, για τους ποταμούς Μεγάλο Ρέμα, Ληθαίο, Ενιπέα, Πορταϊκό, Πάμισο, Ίων, Μαλακασιώτικο και Τιταρήσιο αντίστοιχα.
- Για τα φωσφορικά ιόντα δεν έχει θεσπιστεί κάποιο ανώτατο όριο.

4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προκύπτουν από την αξιολόγηση των δεδομένων μετά την ανάλυση των δειγμάτων επιφανειακών υδάτων των κύριων παραποτάμων του Πηνειού ποταμού είναι τα εξής:

- Κατά φθίνουσα σειρά οι θερμοκρασίες στον αέρα είναι, $28,9\text{ }^{\circ}\text{C} > 27,6\text{ }^{\circ}\text{C} > 27,1\text{ }^{\circ}\text{C} > 26,9\text{ }^{\circ}\text{C} > 24,8\text{ }^{\circ}\text{C} > 24,5\text{ }^{\circ}\text{C} > 23,9\text{ }^{\circ}\text{C} > 23,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ για τους ποταμούς Ενιπέα, Πάμισο, Μεγάλο Ρέμα, Πορταϊκό, Ληθαίο, Ίων, Μαλακασιώτικο και Τιταρήσιο αντίστοιχα.
- Κατά φθίνουσα σειρά οι θερμοκρασίες στα ύδατα των σημείων δειγματοληψίας είναι, $25,2\text{ }^{\circ}\text{C} > 25,2\text{ }^{\circ}\text{C} > 22,8\text{ }^{\circ}\text{C} > 22,6\text{ }^{\circ}\text{C} > 21,9\text{ }^{\circ}\text{C} > 21,7\text{ }^{\circ}\text{C} > 20,7\text{ }^{\circ}\text{C} > 20,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ για τους ποταμούς Μεγάλο Ρέμα, Ενιπέα, Ίων, Τιταρήσιο, Μαλακασιώτικο, Πάμισο, Ληθαίο και Πορταϊκό αντίστοιχα.
- Οι τιμές του pH σε φθίνουσα σειρά είναι, $8,4 > 8,3 > 7,9 > 7,6 > 7,5 > 7 > 6,9$ για τους ποταμούς Μαλακασιώτικο, Μεγάλο Ρέμα, Πορταϊκό, Τιταρήσιο, Ίων, Ληθαίο, Ενιπέα και Πάμισο αντίστοιχα.
- Η φθίνουσα σειρά των τιμών του διαλυμένου οξυγόνου είναι, $10,4\text{ mg/l} > 10,1\text{ mg/l} > 10\text{ mg/l} > 7,9\text{ mg/l} > 6,1\text{ mg/l} > 5,8\text{ mg/l} > 4,6\text{ mg/l} > 4\text{ mg/l}$ για τους ποταμούς, Μαλακασιώτικο, Ίων, Ενιπέα, Τιταρήσιο, Μεγάλο Ρέμα, Ληθαίο, Πορταϊκό και Πάμισο αντίστοιχα.
- Οι τιμές του COD κατά φθίνουσα σειρά είναι, $15,3\text{ mg/l} > 13,5\text{ mg/l} > 12,7\text{ mg/l} > 11,7\text{ mg/l} > 9,7\text{ mg/l} > 9,4\text{ mg/l} > 7,3\text{ mg/l} > 4,7\text{ mg/l}$, για τους ποταμούς Ενιπέα, Μεγάλο Ρέμα, Ληθαίο, Τιταρήσιο, Πορταϊκό, Πάμισο, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα.
- Η φθίνουσα σειρά της συγκέντρωσης των νιτρικών ιόντων είναι, $35,8\text{ mg/l} > 29,8\text{ mg/l} > 24,2\text{ mg/l} > 12,8\text{ mg/l} > 6,2\text{ mg/l} > 5,9\text{ mg/l} > 3,8\text{ mg/l} > 2,4\text{ mg/l}$ για τους ποταμούς Ληθαίο, Μεγάλο Ρέμα, Ενιπέα, Πάμισο, Τιταρήσιο, Πορταϊκό, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα.

- Η φθίνουσα σειρά της συγκέντρωσης των νιτρικών είναι, $0,039 \text{ mg/l} > 0,038 \text{ mg/l} > 0,019 \text{ mg/l} > 0,016 \text{ mg/l} > 0,014 \text{ mg/l} > 0,011 \text{ mg/l} > 0,004 \text{ mg/l}$, για τους ποταμούς Ενιπέα, Ληθαίο, Πάμισο, Πορταϊκό, Τιταρήσιο, Ίων, Μεγάλο Ρέμα, και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα.
- Η φθίνουσα κατάταξη της συγκέντρωσης των αμμωνιακών ιόντων είναι, $0,31 \text{ mg/l} > 0,26 \text{ mg/l} > 0,22 \text{ mg/l} > 0,21 \text{ mg/l} > 0,19 \text{ mg/l} > 0,16 \text{ mg/l} > 0,05 \text{ mg/l}$, για τους ποταμούς Ληθαίο, Ενιπέα, Τιταρήσιο, Μεγάλο Ρέμα, Πορταϊκό, Πάμισο, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα.
- Η φθίνουσα κατάταξη της συγκέντρωσης των θειικών ιόντων είναι, $74,6 \text{ mg/l} > 65,7 \text{ mg/l} > 39,5 \text{ mg/l} > 32,7 \text{ mg/l} > 31,6 \text{ mg/l} > 26,9 \text{ mg/l} > 24,6 \text{ mg/l} > 18,2 \text{ mg/l}$, για τους ποταμούς Ληθαίο, Ενιπέα, Πάμισο, Μεγάλο Ρέμα, Τιταρήσιο, Πορταϊκό, Ίων και Μαλακασιώτικο αντίστοιχα.
- Η φθίνουσα κατάταξη της συγκέντρωσης φωσφορικών ιόντων είναι, $2,19 \text{ mg/l} > 0,99 \text{ mg/l} > 0,67 \text{ mg/l} > 0,57 \text{ mg/l} > 0,48 \text{ mg/l} > 0,36 \text{ mg/l} > 0,23 \text{ mg/l} > 0,14 \text{ mg/l}$, για τους ποταμούς Μεγάλο Ρέμα, Ληθαίο, Ενιπέα, Πορταϊκό, Πάμισο, Ίων, Μαλακασιώτικο και Τιταρήσιο αντίστοιχα.
- Στους ποταμούς με υψηλό pH και διαλυμένο οξυγόνο καταγράφηκαν οι μικρότερες τιμές σε θρεπτικά άλατα.
- Γενικά φαίνεται πως η συγκέντρωση του COD φαίνεται δεν επηρεάζεται από το pH και το διαλυμένο οξυγόνο.
- Η υψηλή συγκέντρωση σε νιτρικά, νιτρικά και αμμωνιακά στον ποταμό Ληθαίο μπορεί να προέρχεται από την παρουσία λιπασμάτων πλούσια σε άζωτο τα οποία και καταλήγουν στο ποτάμιο σύστημα.

- Ο ποταμός Μαλακασιώτικος είχε τις μικρότερες συγκεντρώσεις θρεπτικών αλάτων σε σύγκριση με τους υπόλοιπους ποταμούς.
- Σύμφωνα με τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την συγκέντρωση θρεπτικών αλάτων στα επιφανειακά ύδατα κανένα δείγμα δεν υπερέβηκε τα ανώτατα θεσμοθετημένα όρια.
- Σύμφωνα με τις οδηγίες του Οργανισμού Προστασίας Περιβάλλοντος της Αμερικής για την συγκέντρωση θρεπτικών αλάτων στα επιφανειακά ύδατα, μόνο τα νιτρικά ιόντα σε 4 δείγματα ξεπέρασαν τις ανώτατες παραμετρικές τιμές.
- Η ποιότητα των υδάτων κρίνεται ως εξαιρετική καθώς σύμφωνα με τις οδηγίες τα επιφανειακά νερά δεν είναι επιβαρυνμένα με θρεπτικά άλατα και οργανικές ενώσεις.

5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- Αργυράκη Α. (2007) Σημειώσεις του μαθήματος Αναλυτική Γεωχημεία. Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Βασιλάκης Ε., Μαυρούλης Σ., Αλεξόπουλος Ι., Δίλαλος Σ. (2014) Μορφοτεκτονική εξέλιξη της Δελταϊκής περιοχής του Πηνειού (Θεσσαλία). Πρακτικά 10ου Διεθνές Συνέδριο της Ελληνικής Γεωγραφικής Εταιρείας, Θεσσαλονίκη.
- Βουδούρης Κ. (2006) Θέματα Υδρογεωλογίας Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Τεχνικής Γεωλογίας και Υδρολογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Κεφάλαιο 3 σελ 1-35.

- Βουδούρης Κ. (2009) Υδρογεωλογία Περιβάλλοντος- Υπόγεια νερά και περιβάλλον Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, σελ. 460.
- Γκόφας Θ. (1996) Μελέτη Περιβαλλοντικών επιπτώσεων (ΜΠΕ) υδραυλικού έργου παλαιάς και νέας κοίτης ποταμού Πηνειού Λάρισας. Λάρισα.
- Δημητρίου Δ., (2015) Παρακολούθηση και αποτίμηση της ποιότητας του νερού του ποτάμιου οικοσυστήματος του Πηνειού. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- Επιχειρησιακό Πρόγραμμα (2007-2013) Στρατηγική Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιχειρήσεων (ΣΜΠΕ) του ΠΕΠ Χωρικής Ενότητας Θεσσαλίας, Στερεάς Ελλάδας και Ηπείρου.
- Θεοδωρίκας Σ. (2014) Γεωχημεία. Γραφικές Τέχνες «Μέλισσα», Θεσσαλονίκη, σελ. 637-651.
- Θεοδωρίκας Σ. (2014) Γεωχημεία. Γραφικές Τέχνες «Μέλισσα», Θεσσαλονίκη, σελ. 637-651.
- Κατσικάτσος Γ., Μιγκίρος Γ. (1987) Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας (1:50000), φύλλο «Ραψάνη», ΙΓΜΕ.
- Κελεπερτζής Α. (2007) Γεωχημεία. Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα, σελ. 73-151.
- Κοσμίδης Δ., (2012) Κατανομή κύριων και βασικών ιόντων, άζωτο και φώσφορος στα ιζήματα της λίμνης Κάρλας. Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.
- Κουϊμτζής Θ., Φυτιάνος Κ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Βουτσά Δ. (2004) Έλεγχος Ρύπανσης Περιβάλλοντος. University Studio Press Θεσσαλονίκη σελ.385.
- ΚΥΑΥ2/2600/2001ΦΕΚ 892/Β/11-07-2001 «Ποιότητα νερού ανθρώπινης κατανάλωσης» σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998.

- Κωτούλας Δ. (2001) Υδρολογία και Υδραυλική Φυσικού Περιβάλλοντος. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Λοϊζίδου Μ. (2006) Διενέργεια δειγματοληψιών, μετρήσεων και αναλύσεων σε ύδατα και υγρά απόβλητα Μονάδα Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα.
- Λουκάς Α. (2007) Ποιότητα του Νερού στους Ταμιευτήρες, Συμπληρωματικές Σημειώσεις για το μάθημα Φράγματα, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος.
- Μιγκίρος Γ. (1983) Γεωλογική μελέτη περιοχής Κάτω Ολύμπου Θεσσαλίας. Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, σελ 204.
- Μπέλλος Δ. (2004) Συγκέντρωση θρεπτικών στοιχείων – βαρέων μετάλλων και ραδιοκαυσίου στο νερό – ίζημα και υδρόβια φυτά του ποταμού Πηνειού. Διδακτορική Διατριβή, ΑΠΘ, σελ 188.
- Νταρακάς Ε. (2010) Σημειώσεις: Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Διεργασίες Επεξεργασίας Νερού, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Τομέας Υδραυλικής και Τεχνικής Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη.
- Νταρακάς Ε. (2014) Ποιοτικά χαρακτηριστικά και Διεργασίες επεξεργασίας νερού Θεσσαλονίκη.
- Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998 σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης <http://eurlex.europa.eu/legalcontent/EL/TXT/PDF/?uri=CELEX:31998L0083&from=EN>.
- Φυτιάνος Κ., Σαμανίδου Β. (1988) Η Ρύπανση των Θαλασσών. University Studio Press, Θεσσαλονίκη.

- Χατζημπίρος Κ., Παναγιωτίδης Π., (1999) Ολοκληρωμένη Διαχείριση Παράκτιας Ζώνης - Αξιολόγηση της εφαρμογής του Ευρωπαϊκού Θεσμικού Πλαισίου, Τομέας Υδατικών Πόρων και Περιβάλλοντος. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Ινστιτούτο Ωκεανογραφίας, Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών.
- Ψιλοβίκος Α., Ψιλοβίκος Α. (2010) Ιζηματολογία. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, σελ. 196-213.

ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ

- Chapman J.C. (1995) The role of ecotoxicity testing in assessing water quality. *Australian Journal of Ecology*, 20:20-27.
- Diersing N. (2009) "Water Quality: Frequently Asked Questions." Florida Brooks National Marine Sanctuary, Key West, FL.
- Johnson D.L., Ambrose S.H., Bassett T.J., Bowen M.L., Crummey D.E., Isaacson J.S., Johnson D.N., Lamb P., Saul M., Winter-Nelson A.E. (1997) "Meanings of environmental terms." *Journal of Environmental Quality*. 26: 581-589.
- Mahleras A., Kontogianni A., Skourtos M. (2007) Pinios River Basin - Greece (Deliverable D34). AquaMoney
- Murphy J., Riley J.P. (1962) A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 27:31-36.
- Nadiri A.A., Moghaddam A.A., Tsai F., Fijani E. (2013) Hydrogeochemical analysis for Tasuj plain aquifer, Iran. *Journal of Earth System Science*, 122:1091–1105.

- Onwuka O.S., Ezugwu C.K., Ifediegwu S.I. (2018) Assessment of the impact of onsite sanitary sewage system and agricultural wastes on groundwater quality in Ikem and its environs, south-eastern Nigeria. *Geology, Ecology and Landscapes*, 3(1):65-81.
- Papadopoulou K., Vriniotis K., (2007) Quality of soil and water in deltaic deposits of Louros and Arachthos rivers related to karstic rocks of the wider area. *Proceedings of 11th International Congress, Geological Society of Greece, Athens.*
- Petrotou A., Skordas K., Papastergios G., Filippidis A. (2012) Factors affecting the distribution of potentially toxic elements in surface soils around an industrialized area of northwestern Greece. *Environmental Earth Sciences*, 65(3):823-833.
- Skordas K., Kelepertzis E., Kosmidis D., Panagiotaki P., Vafidis D. (2014) Assessment of nutrients and heavy metals in the surface sediments of the artificially lake water reservoir Karla, Thessaly, Greece. *Environmental Earth Sciences*, 73:4483-4493.
- Skordas K., Neofitou N., Karapanagiotidis I., 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*, 147/2008:45-56.

- U.S. Geological Survey (2002) Assessing groundwater vulnerability to contamination: Providing scientifically defensible information for decision makers. U.S.G.S., Dep. Of the Interior. Circular 1224, Reston, Virginia.
- United States Environmental Protection Agency (EPA) (2001) National Primary Drinking Water Regulations <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>
- Wu L., Liu G., Zhou C., Liu R., Xi S., Da C., Liu F. (2018) Spatial distributions, fractionation characteristics, and ecological risk assessment of trace elements in sediments of Chaohu Lake, a large eutrophic freshwater lake in eastern China. Environmental Science and Pollution Research. 25: 588-600.

6. ABSTRACT

This postgraduate thesis is a research in the surface waters of the main tributaries of Pinios river. The purpose of the master's thesis is to determine the organic load and the concentration of nutrient salts in surface waters. Also, the objective is to evaluate the waters based on the directives of both the European Union and America.

A total of eight surface water samples were collected from the main tributaries of Pinios river. The choice of sampling points can be determined by various factors such as the river basin, the points where tributaries enter, the points where cities or villages are likely to be drained, and the points from which either water supply or irrigation takes place.

The determination of the physicochemical parameters (temperature, pH, dissolved oxygen) was done in the field with the help of a portable instrument, while the analysis of the samples for the determination of organic compounds and nutrient salts (COD, NO_4^- , NO_2^- , NH_4^+ , SO_4^{-2} , PO_4^{-3}) was carried out in the Marine Biology laboratory of the Department of Agriculture, Ichthyology and Aquatic Environment, School of Agricultural Sciences, University of Thessaly.

The evaluation of the data after the analysis of the surface water samples of the main tributaries of Pinios river showed that:

In decreasing order the air temperatures are, $28.9\text{ }^\circ\text{C} > 27.6\text{ }^\circ\text{C} > 27.1\text{ }^\circ\text{C} > 26.9\text{ }^\circ\text{C} > 24.8\text{ }^\circ\text{C} > 24.5\text{ }^\circ\text{C} > 23.9\text{ }^\circ\text{C} > 23.7\text{ }^\circ\text{C}$ for Enipeas, Pamisos, Megalo Rema, Portaikos, Litheos, Ion, Malakasiotikos and Titarisios rivers, respectively. In decreasing order the water temperatures of the sampling stations are, $25.2\text{ }^\circ\text{C} > 25.2\text{ }^\circ\text{C} > 22.8\text{ }^\circ\text{C} > 22.6\text{ }^\circ\text{C} > 21.9\text{ }^\circ\text{C} > 21.7\text{ }^\circ\text{C} > 20.7\text{ }^\circ\text{C} > 20.4\text{ }^\circ\text{C}$ for rivers Megalo Rema, Enipeas, Ion, Titarisios, Malakasiotikos, Pamisos, Litheos and Portaikos, respectively. The pH values

in decreasing order are, $8.4 > 8.3 > 7.9 > 7.6 > 7.5 > 7 > 6.9$ for Malakasiotikos, Megalo Rema, Portaikos, Titarisios, Ion, Litheos, Enippeas and Pamisos rivers, respectively. The descending order of dissolved oxygen values is, $10.4 \text{ mg/l} > 10.1 \text{ mg/l} > 10 \text{ mg/l} > 7.9 \text{ mg/l} > 6.1 \text{ mg/l} > 5.8 \text{ mg/l} > 4.6 \text{ mg/l} > 4 \text{ mg/l}$ for Malakasiotikos, Ion, Enippeas, Titarisios, Megalo Rema, Litheos, Portaikos and Pamisos rivers, respectively. COD values in descending order are, $15.3 \text{ mg/l} > 13.5 \text{ mg/l} > 12.7 \text{ mg/l} > 11.7 \text{ mg/l} > 9.7 \text{ mg/l} > 9.4 \text{ mg/l} > 7.3 \text{ mg/l} > 4.7 \text{ mg/l}$, for Enippeas, Megalo Rema, Litheos, Titarisios, Portaikos, Pamisos, Ion and Malakasiotikos rivers, respectively. The decreasing order of nitrate ion concentration is, $35.8 \text{ mg/l} > 29.8 \text{ mg/l} > 24.2 \text{ mg/l} > 12.8 \text{ mg/l} > 6.2 \text{ mg/l} > 5.9 \text{ mg/l} > 3.8 \text{ mg/l} > 2.4 \text{ mg/l}$ for Litheos, Megalo Rema, Enippeas, Pamisos, Titarisios, Portaikos, Ion and Malakasiotikos rivers, respectively. The decreasing order of nitrite concentration is, $0.039 \text{ mg/l} > 0.038 \text{ mg/l} > 0.019 \text{ mg/l} > 0.016 \text{ mg/l} > 0.014 \text{ mg/l} > 0.011 \text{ mg/l} > 0.004 \text{ mg/l}$, for Enippeas, Litheos, Pamisos, Portaikos, Titarisios, Ion, Megalo Rema, and Malakasiotikos rivers, respectively. The descending ranking of the concentration of ammonium ions is, $0.31 \text{ mg/l} > 0.26 \text{ mg/l} > 0.22 \text{ mg/l} > 0.21 \text{ mg/l} > 0.19 \text{ mg/l} > 0.16 \text{ mg/l} > 0.05 \text{ mg/l}$, for Litheos, Enippeas, Titarisios, Megalo Rema, Portaikos, Pamisos, Ion and Malakasiotikos rivers, respectively. The descending ranking of the concentration of sulfate ions is, $74.6 \text{ mg/l} > 65.7 \text{ mg/l} > 39.5 \text{ mg/l} > 32.7 \text{ mg/l} > 31.6 \text{ mg/l} > 26.9 \text{ mg/l} > 24.6 \text{ mg/l} > 18.2 \text{ mg/l}$, for Litheos, Enippeas, Pamisos, Megalo Rema, Titarisios, Portaikos, Ion and Malakasiotikos rivers, respectively. The descending ranking of phosphate ion concentration is, $2.19 \text{ mg/l} > 0.99 \text{ mg/l} > 0.67 \text{ mg/l} > 0.57 \text{ mg/l} > 0.48 \text{ mg/l} > 0.36 \text{ mg/l} > 0.23 \text{ mg/l} > 0.14 \text{ mg/l}$, for the rivers Megalo Rema, Litheos, Enippeas, Portaikos, Pamisos, Ion, Malakasiotikos and Titarisios, respectively.

In the rivers with high pH and dissolved oxygen values, the lowest values in nutrient salts were recorded. In general, it seems that the concentration of COD appears to be unaffected by pH and dissolved oxygen. The high concentration of nitrates, nitrites and ammonia in Litheos river may come from the presence of fertilizers rich in nitrogen which end up in the river system. Malakasiotikos river had the lowest concentrations of nutrient salts compared to the rest of the rivers. According to the guidelines of the European Union for the concentration of nutrient salts in surface waters, none of the samples exceeded the maximum statutory limits. According to the US Environmental Protection Agency guidelines for the concentration of nutrients in surface water, only nitrate ions in 4 samples exceeded the maximum parametric values. The water quality is judged to be excellent according to the guidelines the surface waters are not burdened with nutrient salts and organic compounds.

Key words: Organic load, nutrient salts, Pinios river