

ΚΑΤΑΝΟΜΕΣ ΚΑΙ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΗΣ ΥΛΗΣ ΚΑΙ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΗΝ ΕΝΕΡΓΗ ΕΚΒΟΛΗ ΤΟΥ ΠΟΤΑΜΟΥ ΠΗΝΕΙΟΥ (ΘΕΣΣΑΛΙΑ)

¹Παρασκευοπούλου Β., ¹Δασενάκης Μ., ¹Τέου Ξ., ¹Χαλκιαδάκη Ο., ¹Μπότσου Φ., ²Πούλος Σ., ^{2,3}Λαζογιάννης Κ., ⁴Κωτσόπουλος Σ.

¹Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου, 15784, Αθήνα

²Τομέας Γεωγραφίας & Κλιματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου, 15784, Αθήνα

³Τμήμα Επιστημών της Θάλασσας, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Λόφος Πανεπιστημίου, Μυτιλήνη 81100, Λέσβος,

⁴Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών Τ.Ε (Λάρισα), ΤΕΙ Θεσσαλίας, 41110 Λάρισα

Λέξεις κλειδιά: αλατότητα, σίδηρος, ψευδάργυρος, χαλκός, νικέλιο, εκβολή

Περίληψη

Η παρούσα εργασία μελετά τα επίπεδα καθώς και τις γεωχημικές διεργασίες σωματιδιακής ύλης και επιλεγμένων μετάλλων (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) στην εκβολή του Πηνειού ποταμού στη Θεσσαλία. Ο Πηνειός είναι από τα μεγαλύτερα ελληνικά ποτάμια χωρίς σημαντικά φράγματα στη ροή του, ενώ η δελταϊκή του πεδιάδα, παρά το γεγονός ότι ανήκει στις περιοχές NATURA υπόκειται σε ανθρωπογενείς πιέσεις από τις εκτεταμένες αγροτικές καλλιέργειες και την επεκτεινόμενη τουριστική αξιοποίηση της ακτογραμμής γύρω από την εκβολή. Η εκβολή δεν είναι ρυπασμένη από μέταλλα δεδομένου ότι δεν βρέθηκαν υπερβάσεις της νομοθεσίας. Η παροχή του ποταμού ήταν σημαντικά μειωμένη τους θερινούς και φθινοπωρινούς μήνες οπότε σχηματίζεται σφήνα θαλασσινού νερού. Το θαλασσινό νερό μπορεί να φτάσει μέχρι και τη γέφυρα Παλαιοπυργου (2 km ανάντι του στομίου των εκβολών) ανάλογα με τα φράγματα που κατασκευάζονται πρόχειρα αυτούς τους μήνες για τη διοχέτευση γλυκού νερού από το ποτάμι στις καλλιέργειες. Στις περιόδους υψηλής παροχής η ανάμιξη γλυκού και θαλασσινού νερού γίνεται έξω από το στόμιο του ποταμού. Η ποσότητα και η σύσταση του αιωρούμενου υλικού επηρεάζεται από την παροχή του ποταμού με υψηλές συγκεντρώσεις και πιο χονδρόκοκκο υλικό κατά τις υψηλές παροχές ενώ στις περιόδους χαμηλών παροχών παρατηρείται αύξηση του ποσοστού λεπτόκοκκου υλικού. Τα μέταλλα που μελετήθηκαν παρουσίασαν μεταβλητή συμπεριφορά στη ζώνη ανάμιξης. Παρατηρήθηκε αποπροσρόφηση αλλά και αραίωση διαλυτών μετάλλων, μείωση σωματιδιακών μετάλλων λόγω αραίωσης και καταβύθισης καθώς και ελάττωση της περιεκτικότητας στα σωματίδια από τη φυσική ανάμιξη με το λιγότερο εμπλουτισμένο θαλάσσιο σωματιδιακό υλικό. Παρά τα χαμηλά επίπεδα μετάλλων συνιστάται μια σχετικά τακτική παρακολούθηση στο δέλτα με ενσωμάτωση μελέτης ιζημάτων και έμβιας ύλης ώστε διερευνηθεί η επικινδυνότητα απελευθέρωσης από τα ιζήματα καθώς και η ολοκληρωμένη οικολογική κατάσταση του συστήματος.

DISTRIBUTION AND BEHAVIOUR OF SUSPENDED PARTICULATE MATTER AND TRACE METALS IN THE ACTIVE PART OF THE DELTA OF RIVER PINIOS (THESSALY)

¹Paraskevopoulou V., ¹Dassenakis M., ¹Teou X., ¹Chalkiadaki O., ¹Botsou F., ²Poulos S., ^{2,3}Lazogiannis K., ⁴Kotsopoulos S.

¹Laboratory of Environmental Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Athens, Panepistimioupoli Zografou, 15784, Athens, Greece

²Department of Geography & Climatology, Faculty of Geology & Geoenvironment, University of Athens, Panepistimioupoli, Zografou, 15784 Athens, Greece

³Department of Marine Sciences, University of the Aegean, University Hill, 81100 Mytilene, Lesvos, Greece

⁴Department of Civil Engineering, Technological Educational Institute (TEI) of Thessaly, GR-41110 Larissa, Greece

Keywords: salinity gradient, iron, zinc, copper, nickel, estuary

EXTENDED ABSTRACT

River deltas are dynamic systems where riverine chemical compounds (pollutants and natural components), participate in various processes before they are discharged to the sea. The specific catchment hydrology and man-made interventions to the river flow affect the position, timing and extent of freshwater/seawater mixing in the estuary and thus the variations in the physicochemical characteristics (pH, salinity). Specifically for the metals, the main processes that affect their concentrations, forms, toxicity and bioavailability, are: complexation with organic and inorganic ligands, adsorption/desorption to the particulate material, coagulation of colloidal forms, resuspension of particulate forms from the sediment and interactions with biota. These processes are significantly influenced by the varying physicochemical parameters.

In this paper we present the distribution and behaviour of particulate material and selected metals in the active part of the Pinios river delta, located at the southern Thermaikos gulf, studied in 5 samplings between October 2012 and September 2013.

Pinios river is one of the largest Greek rivers with still limited flow control (in only less than 10% of its catchment). The Pinios deltaic plain is part of the NATURA network, but despite this, there are two major anthropogenic activities, i.e. extensive agricultural cultivation and expanding touristic exploitation of the coastline adjacent to the estuary that often cause significant environmental pressure to the river and its delta.

During the samplings temperature, pH, conductivity and salinity were measured in situ. The water samples passed through pre-weighed filters with pore diameters of 8µm & 0.45µm to separate the dissolved metals and the two particulate size classes. Dissolved metals were determined after preconcentration in Chelex 100 resin. The filters, were digested with condensed acids (nitric and hydrofluoric), in Teflon containers at approximately 80-90 °C. The metal forms (dissolved and particulate) were measured in the extracts of the procedures with flame and graphite furnace atomic absorption spectrometry.

The water discharge of Pinios river was significantly reduced in the summer months. Therefore in the dry periods (July and autumn), a salt wedge was formed inside the river and below 0.5m, with increased salinities (24-36 psu) indicative of the mixing of fresh river water with the coastal seawater. During high flow samplings, mixing took place outside the river mouth. The quantity and composition of the suspended particulate material (SPM) is affected by the river water discharge, with higher concentrations and coarser material in high flow periods and increasing percentage of finer material during low flow conditions. The concentrations of metals in the dissolved phase did not exceed legislation limits. The metals studied showed varying behaviour with salinity fluctuations. Desorption of dissolved metals was detected but dilution downstream prevailed and the levels of the more toxic metals were low both in the particulate material and the dissolved phase. Some degree of caution is warranted though, because of random relatively increased levels and a more detailed study including the sediments and the biotic component of the delta is advised.

Εισαγωγή

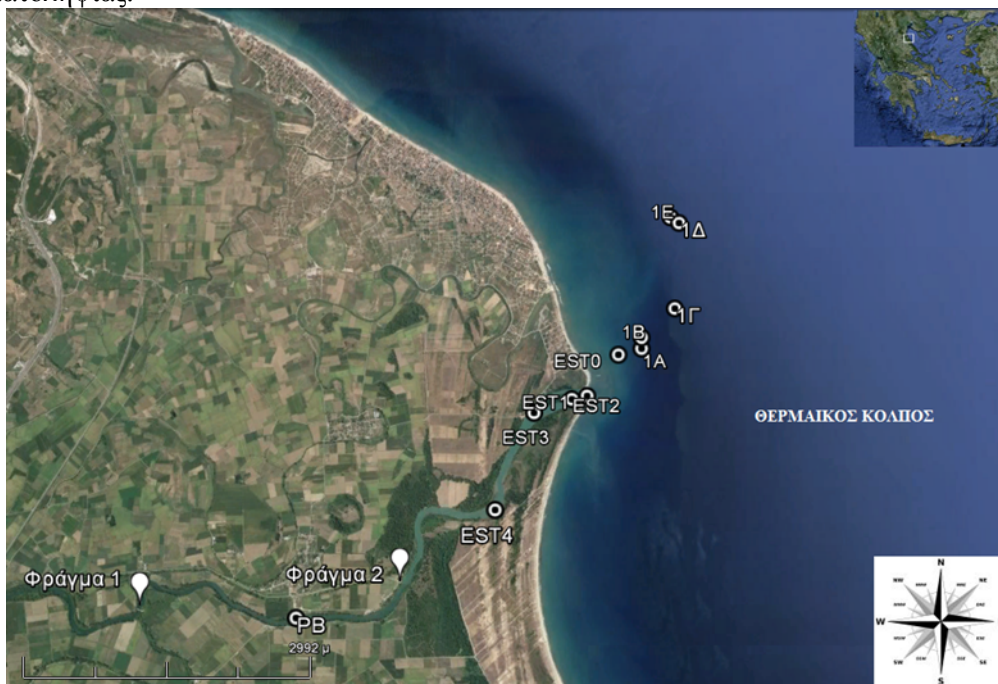
Οι εκβολές των ποταμών είναι δυναμικά συστήματα όπου οι χημικές ενώσεις που μεταφέρονται από το ποτάμι (ρύποι ή/και φυσικά συστατικά), υπόκεινται σε μια σειρά διεργασίες πριν καταλήξουν στην θάλασσα. Επιπλέον, η υδρολογία και οι ανθρώπινες παρεμβάσεις στη ροή του ποταμού επηρεάζουν τη θέση, το χρόνο και την έκταση της ανάμιξης μεταξύ του γλυκού και του θαλασσινού νερού στις εκβολές, άρα και τις διακυμάνσεις στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά (pH, αλατότητα κλπ) που προκαλεί η ανάμιξη αυτή. Ειδικότερα για τα μέταλλα, οι κύριες διεργασίες που μεταβάλλουν τις μορφές, τις συγκεντρώσεις, την τοξικότητα και βιοδιαθεσιμότητά τους και επηρεάζονται σημαντικά από τις διακυμάνσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων είναι η σύμπλεξη με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες, η προσρόφηση/εκρόφηση με τη σωματιδιακή ύλη, η συσσωμάτωση κολλοειδών μορφών, η επαναιώρηση σωματιδιακών μορφών από το ίζημα και η αλληλεπίδραση με οργανισμούς/οικοσυστήματα (Dyer 1997, Jian et al 2005).

Στην παρούσα εργασία μελετώνται οι κατανομές και η συμπεριφορά της αιωρούμενης ύλης και επιλεγμένων μετάλλων στην ενεργή εκβολή του Πηνειού ποταμού. Ο Πηνειός βρίσκεται στο υδατικό διαμέρισμα Θεσσαλίας και η λεκάνη απορροής του είναι περίπου 9.500km². Το συνολικό μήκος του είναι 205km και κατά τη διάρκεια της πορείας του διέρχεται από περιοχές με έντονο ορεινό ανάγλυφο (Όλυμπος, στενό Τεμπών) όσο και από περιοχές με ήπιο ανάγλυφο με μικρές κλίσεις (Θεσσαλική πεδιάδα). Οι κύριες πηγές ρύπανσης του ποταμού και των παραποτάμων του είναι οι εκτεταμένες αγροτικές καλλιέργειες της Θεσσαλικής πεδιάδας καθώς και εκροές βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων (πχ. από τις σχετικά μικρές βιομηχανικές ζώνες του νομού και τα επεξεργασμένα απόβλητα του βιολογικού καθαρισμού Λάρισας). Ο Πηνειός παρουσιάζει την ιδιαιτερότητα ότι είναι από τα μεγαλύτερα ελληνικά ποτάμια χωρίς σημαντικά φράγματα στη ροή του. Η δελταϊκή του πεδιάδα έχει επιφάνεια περίπου 69km² και ουσιαστικά ξεκινά μετά την έξοδό του ποταμού από το στενό των Τεμπών. Εκεί βρίσκονται περίπου 20 πηγές το νερό των οποίων καταλήγει στον Πηνειό αραιώνοντας το ρυπαντικό του φορτίο. Παρά το γεγονός ότι ανήκει στις περιοχές NATURA, το δέλτα Πηνειού υπόκειται σε δύο κυρίως ανθρωπογενείς πιέσεις, δυστυχώς συχνά «αλόγιστες», οι οποίες είναι οι εκτεταμένες αγροτικές καλλιέργειες και η επεκτεινόμενη τουριστική αξιοποίηση της ακτογραμμής γύρω από την εκβολή (Miliadis 1995, Fytianos et al. 2000, Economou 2009, Poulos et al 2013).

Τα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης και κάποια από αυτά έχουν εκτεταμένες εφαρμογές σε ανθρώπινες δραστηριότητες. Άρα καταλήγουν στα ποτάμια και παράκτια υδατικά συστήματα από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Μια από τις κύριες φυσικές πηγές στα ύδατα είναι η αποσάθρωση των πετρωμάτων και εδαφών μέσω της επιφανειακής απορροής, του εμπλουτισμού των υπογείων υδάτων και της ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης. Οι ανθρωπογενείς πηγές μετάλλων μπορεί να είναι σημειακές εκροές βιομηχανικών και αστικών περιοχών (απόβλητα και λύματα) και διάχυτες προσθήκες από την απόπλυση γης σε αστικές και αγροτικές περιοχές. Στις αγροτικές περιοχές η αύξηση των επιπέδων των μετάλλων σε σχέση με το φυσικό υπόβαθρο μπορεί να είναι σημαντική επειδή διάφορα υλικά που χρησιμοποιούνται στις γεωργικές πρακτικές περιέχουν μέταλλα ως προσμίξεις ή ενεργά συστατικά. Πχ. ανόργανα φωσφορικά λιπάσματα περιέχουν κυρίως Cd αλλά και άλλα μέταλλα ως πρόσμιξη, κάποια αγροχημικά (ζιζανιοκτόνα και μυκητοκτόνα) είναι ενώσεις του Cu και οργανικά βελτιωτικά εδαφών (κοπριάς, compost, επεξεργασμένη ιλύς βιολογικών καθαρισμών κλπ.) περιέχουν επίσης διάφορα μέταλλα (Cu, Cd, Zn, Pb, Ni). Κάποια από τα βασικά μέταλλα όπως τα Cu, Zn, Fe ακόμα και το Cd είναι απαραίτητα μικροθρεπτικά για τους οργανισμούς σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις αλλά σε υψηλότερα επίπεδα παρουσιάζουν σημαντική τοξικότητα και λόγω του ότι δεν διασπώνται και δεν απομακρύνονται μπορεί τελικά να βιοσυσσωρεύονται και να αποτελούν κίνδυνο τόσο για τα οικοσυστήματα όσο και για την ανθρώπινη υγεία μέσω των τροφικών αλυσίδων. Για τους λόγους αυτούς είναι εκτεταμένη η έρευνα για τα επίπεδα και τις συμπεριφορές μετάλλων και έχει αξία η μελέτη τους στα διάφορα υδατικά συστήματα (ποτάμια και παράκτια ύδατα) ιδίως όταν αυτά επηρεάζονται από τις διάφορες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης. (Mortvedt 1996, Nouri et al 2008, Paraskevopoulou et al 2014, Rodríguez Martín et al 2013, Shan et al 2013).

Μεθοδολογία

Από τον Οκτώβριο 2012 μέχρι τον Σεπτέμβριο 2013 έγιναν 5 δειγματοληψίες (10/2012, 01/2013, 04/2013, 06/2013 και 9/2013) σε 4 θέσεις στην εκβολή του Πηνειού (από το στόμιο μέχρι περίπου 1,6 km ανάντι). Επιπλέον, τον Απρίλιο του 2013 έγινε δειγματοληψία και σε πέντε θέσεις στον παρακείμενο θαλάσσιο χώρο με σκοπό να ληφθούν δείγματα με διάφορες αλατότητες για να μελετηθεί η ζώνη ανάμιξης. Στην Εικόνα 1 παρατίθεται χάρτης με τις θέσεις δειγματοληψίας.



Εικόνα 1: Χάρτης με τα σημεία δειγματοληψίας. Τους θερινούς μήνες κατασκευάζονται χωμάτινα φράγματα ανάντη και κατάντη της Γέφυρας Παλαιόπυργου (PB).

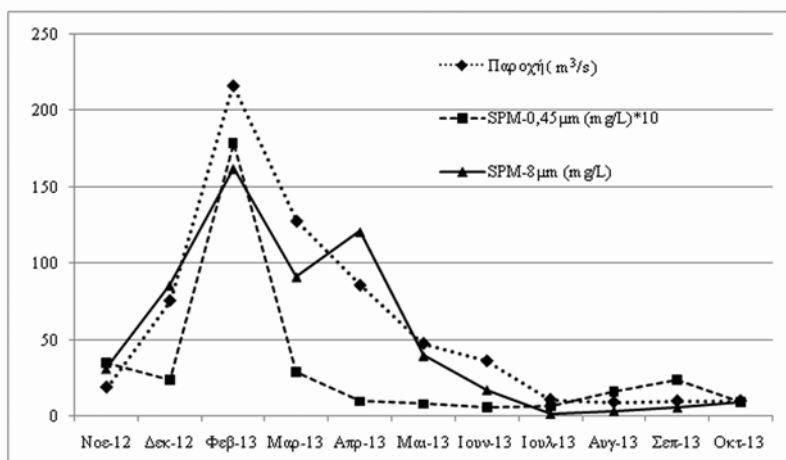
Τα δείγματα λαμβάνονταν με φιάλη δειγματοληψίας (Nansen) σε μπουκάλια Nalgene. Σε κάθε δειγματοληψία εντός του στομίου λαμβάνονταν επιφανειακά δείγματα (0,5 m) και στις περιόδους που υπήρχε βαθμίδα αλατότητας και υπο-επιφανειακά δείγματα (1,5-2 m). Τον Απρίλιο 2013 τα δείγματα εντός και εκτός του στομίου ήταν επιφανειακά (0,5m). Η θερμοκρασία, το pH, η αγωγιμότητα και η αλατότητα μετριούνταν στο πεδίο με φορητό πολύμετρο YSI 63. Τα δείγματα διηθούνταν μέσα στις επόμενες λίγες ώρες από τη λήψη τους διαδοχικά από προζυγισμένα φίλτρα με μέγεθος πόρων 8μm & 0,45μm για διαχωρισμό του σωματιδιακού υλικού σε δύο κλάσματα. Τα φίλτρα ξηράθηκαν μέχρι σταθερού βάρους και ζυγίστηκαν εκ νέου για τον προσδιορισμό του σωματιδιακού υλικού (SPM-Suspended Particulate Matter). Τα διαλυτά μέταλλα προσυγκεντρώθηκαν σε ρητίνη Chelex 100 από την οποία εκλουστηκαν με αραιό νιτρικό οξύ. Οι ηθμοί χωνεύτηκαν σε δοχεία Teflon με πυκνά οξέα (HNO₃ και HF) για πλήρη διαλυτοποίησή τους. Η τελική μέτρηση των μετάλλων (διαλυτών και σωματιδιακών) έγινε με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Varian SpectrAA 200) και με φούρνο γραφίτη (Varian SpectrAA 640Z – GTA 100) (Riley and Taylor 1968; Sturgeon et al. 1980; Dassenakis et al. 1997). Οι προσδιορισμοί διαλυτών και σωματιδιακών μετάλλων όπως εφαρμόστηκαν στο εργαστήριο ελέγχθηκαν ως προς την επαναληψιμότητα και την ορθότητα των αποτελεσμάτων με δείγματα ελέγχου (υλικά αναφοράς και γνωστές προσθήκες σε πραγματικά δείγματα). Οι ποσοστιαίες σχετικές τυπικές αποκλίσεις επαναλαμβανόμενων μετρήσεων (με πλήρη διαδικασία προκατεργασίας και μέτρησης) κυμάνθηκαν από 1 ως 9,7%. Οι ανακτήσεις των μετρούμενων μετάλλων με βάση τις τιμές των υλικών αναφοράς ή τις γνωστές προσθήκες ήταν σχεδόν πάντα εντός του εύρους 90-110% με εξαίρεση κάποια μέταλλα όπου οι ανακτήσεις ήταν 85-115% (Cd, Zn, Pb) και κρίνονται ικανοποιητικές δεδομένου ότι οι μέθοδοι είναι πολυσταδιακές και τα επίπεδα μετάλλων σχετικά χαμηλά.

Η μεθοδολογία μέτρησης της παροχής του ποταμού την περίοδο των δειγματοληψιών (Οκτώβριος 2012 – Σεπτέμβριος 2013) και αναλυτικά μηνιαία αποτελέσματα έχουν παρατεθεί αλλού (Lazogiannis et al. 2014).

Αποτελέσματα – Συζήτηση

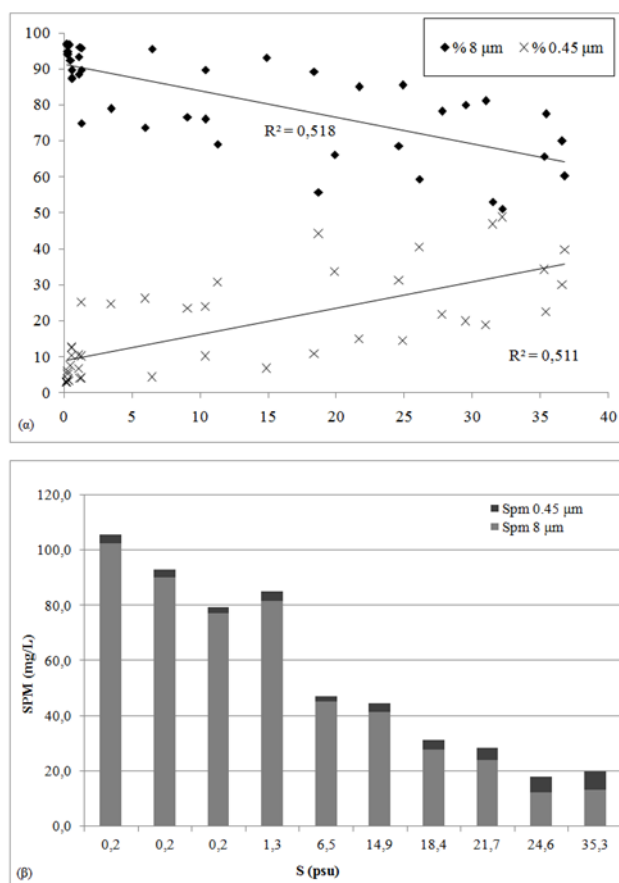
Η παροχή του ποταμού στη Γέφυρα του Παλαιόπυργου περίπου 3 χιλιόμετρα ανάντι της εκβολής ήταν μειωμένη τους μήνες 10/2012, 7/ 2013 και 9/2013 (5,3 - 33,6 – 10,1 m³/s) σε σχέση με τους 1/2013 και 4/2013 (74,4 και 85,9 m³/s αντίστοιχα) (Lazogiannis et al. 2014). Πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι τους θερινούς μήνες κατασκευάζεται χωμάτινο φράγμα πριν (καλοκαίρι 2012) ή πριν και μετά (καλοκαίρι 2013) τη Γέφυρα Παλαιόπυργου για να διοχετεύεται γλυκό νερό του ποταμού για άρδευση αγροτικών καλλιεργειών. Άρα η παροχή του ποταμού κατάντη του φράγματος τους θερινούς μήνες είναι ακόμα μικρότερη από τη μετρούμενη στον Παλαιόπυργο. Για το λόγο αυτό στις δειγματοληψίες την ξηρή περίοδο (Ιούλιο και φθινόπωρο) ανιχνεύτηκε σφήνα θαλασσινού νερού σε βάθος περίπου μισού μέτρου με αλατότητες 24-36 psu. Στο επιφανειακό στρώμα οι αλατότητες κυμαίνονταν από 0,2 ως 1,1 psu δείχνοντας περιορισμένη ανάμιξη. Τους δύο μήνες της υγρής περιόδου (Ιανουάριο και Απρίλιο) δεν υπήρχε σφήνα θαλασσινού νερού, λόγω της αυξημένης ροής του ποταμού στα σημεία της εκβολής EST4- EST1 και η ανάμιξη γλυκού-αλμυρού νερού γινόταν έξω από το στόμιο του ποταμού.

Η ποσότητα και η σύσταση του αιωρούμενου υλικού επηρεάζεται από την παροχή του ποταμού. Στην Εικόνα 2 φαίνεται ότι τις περιόδους αυξημένης παροχής οι συγκεντρώσεις του αιωρούμενου υλικού στη Γέφυρα Παλαιόπυργου ήταν επίσης πολύ αυξημένες. Σε αυτούς τους μήνες επικρατούσε το χονδρόκοκκο υλικό (>8μm) σε ποσοστά μεγαλύτερα από 95%, ενώ τις περιόδους χαμηλότερης παροχής παρατηρήθηκε αύξηση του ποσοστού του λεπτόκοκκου υλικού (διάμετρος>0.45μm και <8μm) από τα επίπεδα κάτω του 5% στο 30%.



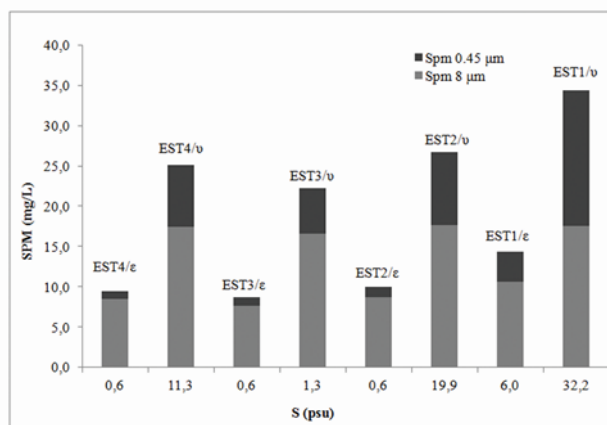
Εικόνα 2: Μηνιαίες τιμές παροχής και χονδρόκοκκου / λεπτόκοκκου σωματιδιακού υλικού στην Γέφυρα Παλαιόπυργου (PB)

Στην Εικόνα 3α απεικονίζονται τα ποσοστά χονδρόκοκκου και λεπτόκοκκου σωματιδιακού υλικού σε όλα τα δείγματα (n = 43) που συλλέχθηκαν από την ενεργή εκβολή του Πηνειού. Φαίνεται στατιστικά σημαντική αύξηση του ποσοστού λεπτόκοκκου υλικού με τη αύξηση της αλατότητας. Αυτό οφείλεται στην συσσωμάτωση κολλοειδών σωματιδίων στις ενδιάμεσες αλατότητες κατά την ανάμιξη του γλυκού νερού του ποταμού με το θαλασσινό νερό. Επίσης κατά τη διασπορά του σωματιδιακού υλικού το λεπτόκοκκο μένει σε αιώρηση περισσότερο σε σχέση με το χονδρόκοκκο που καθιζάνει νωρίτερα. Αυτή η κατανομή και αραίωση του σωματιδιακού υλικού με την απόσταση από το στόμιο του ποταμού καθώς και το αυξημένο ποσοστό λεπτόκοκκου φαίνονται στην Εικόνα 3β από τη δειγματοληψία του Απριλίου 2013 όπου λήφθηκαν δείγματα μεγάλου εύρους αλατοτήτων.



Εικόνα 3: (α) Συσχέτιση της αλατότητας με τα ποσοστά χονδρόκοκκου και λεπτόκοκκου σωματιδιακού υλικού και (β) μείωση σωματιδιακού υλικού με την αύξηση της αλατότητας και της απόστασης από το στόμιο του Πηνειού τον Απρίλιο 2013

Μια διαφορετική εικόνα παρατηρείται σε περιόδους ανάπτυξης σφήνας θαλασσινού νερού στο εσωτερικό τμήμα της εκβολής (Εικ. 4). Στα υπο-επιφανειακά δείγματα εμφανίζεται η ζώνη μέγιστης θολερότητας με αυξημένη ποσότητα σωματιδιακού υλικού. Η κατάσταση αυτή οφείλεται τόσο σε παγίδευση και επαναιώρηση σωματιδίων που καθιζάνουν αλλά και στο σχηματισμό αυθιγενών λεπτόκοκκων σωματιδίων από τη συσσώματωση / καταβύθιση κολλοειδών υδροξειδίων Fe/Al (Dassenakis et al. 1997; Ouddane et al. 1999).



Εικόνα 4: Σωματιδιακό υλικό σε επιφανειακά (ε) και υπο-επιφανειακά (υ) δείγματα με διάφορες αλατότητες τον Σεπτέμβριο 2013

Τα επίπεδα των μετάλλων που μετρήθηκαν στην εκβολή του Πηνειού παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Δίνεται το εύρος των μορφών μετάλλων που σε κάποιες περιπτώσεις είναι αρκετά μεγάλο λόγω των έντονων διακυμάνσεων στην παροχή, αλλά και λόγω τυχαίων αυξήσεων από πηγές ρύπανσης. Επειδή το εύρος των συγκεντρώσεων είναι μεγάλο δίνεται ο γεωμετρικός μέσος όρος που θεωρείται περισσότερο αντιπροσωπευτικός για την κεντρική τιμή μη κανονικών κατανομών (Dassenakis et al. 1997). Για τα διαλυτά μέταλλα δίνεται και ο μέσος όρος προκειμένου να συγκριθεί με την επιτρεπόμενη ετήσια μέση τιμή που ορίζει η ευρωπαϊκή νομοθεσία για λοιπά επιφανειακά ύδατα (2013/39/EU). Σε καμία περίπτωση οι μέσοι όροι των διαλυτών μετάλλων δεν υπερβαίνουν τα νομοθετικά όρια. Κάποιες υπερβάσεις της οριακής τιμής 0,2 μg/L για το Cd μετρήθηκαν σε 4 μόνο δείγματα. Παρά το γεγονός ότι τα επίπεδα μετάλλων που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία δεν υπερβαίνουν τα πρότυπα ποιότητας που έχουν θεσπιστεί αυτό δεν σημαίνει ότι δεν παρατηρείται σχετική επιβάρυνση στην περιοχή σε σχέση με τα επίπεδα μετάλλων που έχουν τεκμηριωθεί ως επίπεδα αναφοράς στο Σαρωνικό κόλπο, μια παράκτια περιοχή με αστική και βιομηχανική ρύπανση. Από τον Πίνακα 1 φαίνεται ότι οι μέσοι όροι διαλυτού Cd, Cu και Zn στις εκβολές του Πηνειού είναι 5, 3 και 2 φορές υψηλότεροι από τους μέσους όρους στους σταθμούς αναφοράς του Σαρωνικού και οι μέγιστες μετρούμενες συγκεντρώσεις στην παρούσα μελέτη είναι 10-πλάσιες και 3-πλάσιες σε σχέση με τις αντίστοιχες μέγιστες παρατηρούμενες συγκεντρώσεις αναφοράς. Αυτό δείχνει μια σχετική επιβάρυνση σε αυτά τα μέταλλα που πιθανά οφείλεται σε ρύπανση από τις γεωργικές δραστηριότητες. Τα επίπεδα Ni ήταν επίσης 3-πλάσια στις εκβολές του Πηνειού γεγονός όμως που οφείλεται μάλλον στην ορυκτολογία της περιοχής με παρουσία βασικών και υπερβασικών πετρωμάτων (οφιόλιθοι) ενώ τα επίπεδα Pb ήταν παρόμοια.

Όσον αφορά τις μορφές με τις οποίες βρίσκονται τα μέταλλα, στην περίπτωση του Fe επικρατεί η σωματιδιακή με μέσο ποσοστό 99%. Για τα μέταλλα Mn, Cu, Pb και Ni επίσης υπερτερεί η σωματιδιακή μορφή με ποσοστά 64, 62, 69 και 60%. Αντίθετα για τα μέταλλα Cd και τον Zn επικρατεί η διαλυτή μορφή με ποσοστά 97% και 72 % αντίστοιχα.

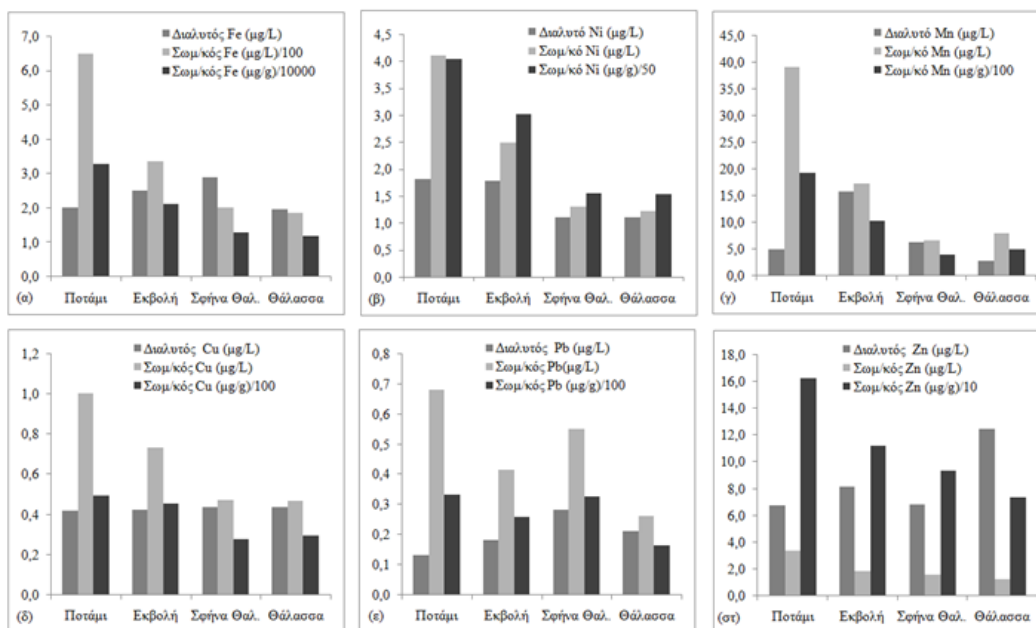
Οι συγκεντρώσεις των σωματιδιακών μετάλλων κατ' όγκο συσχετίστηκαν κατά κανόνα θετικά με την ποσότητα του αιωρούμενου υλικού ενώ δεν συμβαίνει το ίδιο για τις περιεκτικότητες των σωματιδίων σε μέταλλα. Μόνο τον Απρίλιο 2013 που χαρακτηρίστηκε από μέγιστη παροχή και μέγιστη ποσότητα σωματιδιακού υλικού οι περιεκτικότητες των σωματιδίων σε όλα τα μέταλλα εκτός των Zn, Pb έδειξαν ισχυρή θετική συσχέτιση με την ποσότητα του υλικού. Αυτό δείχνει τη σημασία του σωματιδιακού υλικού ως φορέα μετάλλων που δυνητικά μπορεί να απελευθερωθούν στο νερό είτε με αποπροσρόφηση από τα αιωρούμενα σωματίδια πριν καταβυθιστούν ή από τα ιζήματα κατά τις διεργασίες διαγένεσης.

Το υδάτινο σύστημα του δέλτα χωρίστηκε σε 4 κατηγορίες ανάλογα με την αλατότητα και το ποσοστό γλυκού νερού. Το ποσοστό γλυκού νερού υπολογίστηκε από τον τύπο $(1 - S/S_m) \times 100$ όπου S είναι η αλατότητα κάθε δείγματος και S_m η αλατότητα αναφοράς της παρακείμενης θαλάσσιας περιοχής. Ως θαλάσσια αλατότητα αναφοράς της περιοχής θεωρήθηκε η τιμή 36,8 psu. Έτσι δείγματα από τη Γέφυρα Παλαιόπυργου και κατάντη με χαρακτήρα αμιγώς γλυκού νερού χαρακτηρίστηκαν με τον όρο “Ποτάμι” όταν είχαν αλατότητα < 3 psu και ποσοστό γλυκού νερού >90%. Δείγματα έξω από το στόμιο του ποταμού με αλατότητα 5-30 psu και ποσοστό γλυκού νερού 20-80% χαρακτηρίστηκαν “Εκβολή”, ενώ υποεπιφανειακά δείγματα εντός του στομίου με αλατότητες >10 και ποσοστό γλυκού νερού <40% “Σφήνα Θαλασσινού νερού”. Τέλος κάθε δείγμα με αλατότητα >35 psu και ποσοστό γλυκού νερού μικρότερο από 5% χαρακτηρίστηκε “Θάλασσα”. (Dassenakis et al. 1997)

Στην Εικόνα 5 απεικονίζονται οι γεωμετρικοί μέσοι όροι των μορφών των μετάλλων στις 4 κατηγορίες δειγμάτων. Τα σωματιδιακά μέταλλα δείχνουν τάση μείωσης από το ποτάμι προς τη θάλασσα τόσο στην κατ' όγκο συγκέντρωση λόγω αραίωσης και καταβύθισης όσο και στην κατά βάρος περιεκτικότητα λόγω πιθανής διαλυτοποίησης μέσω ιονανταλλαγής και ανάμιξης του σωματιδιακού υλικού με αντίστοιχο θαλάσσιας προέλευσης που είναι λιγότερο εμπλουτισμένο σε μέταλλα. Ως προς τις διαλυτές μορφές των μετάλλων παρατηρείται σχετικά αυξημένη συγκέντρωση στην εκβολή και τη σφήνα θαλασσινού νερού για το Mn (Εικ. 5γ) και το Pb (Εικ. 5ε) και σε μικρότερο βαθμό για το Fe (Εικ. 5α) και το Cd συγκριτικά με το ποτάμι και τη θάλασσα. Το Ni (Εικ. 5β) δείχνει μικρή μείωση προς τη θάλασσα, ο Cu (Εικ. 5δ) εμφανίζεται σταθερός ενώ ο Zn (Εικ. 5στ) αυξάνεται προς τη θάλασσα.

Πίνακας 1: Αποτελέσματα συγκεντρώσεων μετάλλων από τις 4 δειγματοληψίες στην εκβολή του Πηνειού (×: δεν μετρήθηκε, Ø: δεν εφαρμόζεται)

Μέταλλο	Αργίλιο	Σίδηρος	Μαγγάνιο	Χρώμιο	Νικέλιο	Κάδμιο	Χαλκός	Μόλυβδος	Ψευδάργυρος
Παράμετρος	Al	Fe	Mn	Cr	Ni	Cd	Cu	Pb	Zn
Εύρος διαλυτής μορφής (μg/L)	×	0,96 - 5,4	0,45 - 197	×	0,69 - 3,1	0,009 - 0,60	0,16 - 1,4	0,049 - 0,51	2,2 - 22,8
Γεωμ. Μέσος όρος διαλυτής μορφής (μg/L)	×	2,2	7,1	×	1,5	0,064	0,42	0,14	7,4
Μέση Συγκέντρωση διαλυτής μορφής (μg/L)	×	2,5	16,1	×	1,6	0,094	0,49	0,27	9,2
Εύρος σωματιδιακής μορφής κατ' όγκο (μg/L)	70,0 - 4706	43,9 - 3245	1,3 - 147	0,54 - 15,1	0,31 - 36,0	×	0,13 - 5,4	0,052 - 1,7	0,56 - 8,70
Γεωμ. Μέσος όρος σωματιδιακής μορφής κατ' όγκο (μg/L)	612	381	18,4	2,8	2,5	×	0,74	0,37	2,1
Εύρος σωματιδιακής μορφής κατά βάρος (mg/kg)	3604 - 69704	2263 -49378	69,2 - 3014	29,8 - 368	16,2 - 342	×	6,6 - 96,9	3,4 - 61,4	39,4 - 469
Γεωμ. Μέσος όρος σωματιδιακής μορφής κατά βάρος (mg/kg)	28385	21513	1001	150	137	×	40,0	20,6	117
Ετήσια μέση επιτρεπτή διαλυτή συγκέντρωση νομοθεσίας για λοιπά επιφανειακά ύδατα	Ø	Ø	Ø	50	8,6	0,2	26	1,3	125
Εύρος υποβάθρου διαλυτών μετάλλων και μέσος όρος από σταθμούς αναφοράς στο Σαρωνικό κόλπο (Paraskevoulou et al 2014)	×	×	×	×	0,26-0,47 0,35	0,008-0,064 0,023	0,049-0,52 0,16	0,055-0,54 0,16	1,5-7,5 3,3

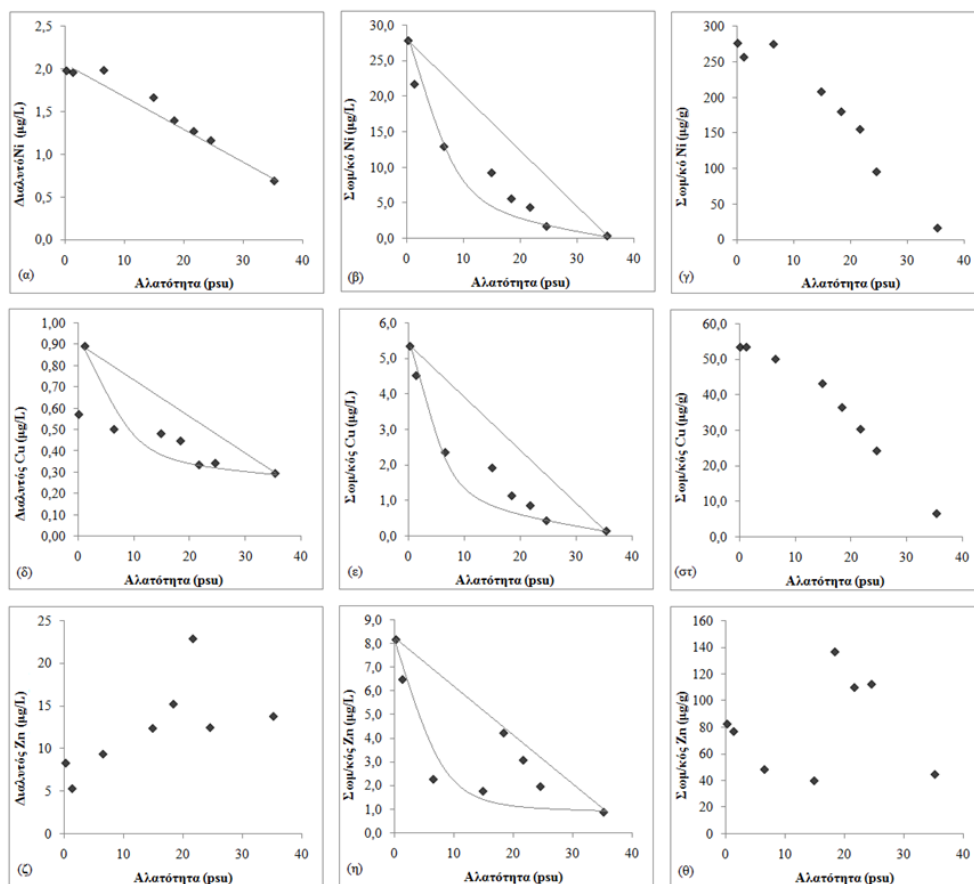


Εικόνα 5: Γεωμετρικοί μέσοι όροι των μορφών μετάλλων για τη σύγκριση των επιπέδων ανάμεσα στους διάφορους τύπους νερού

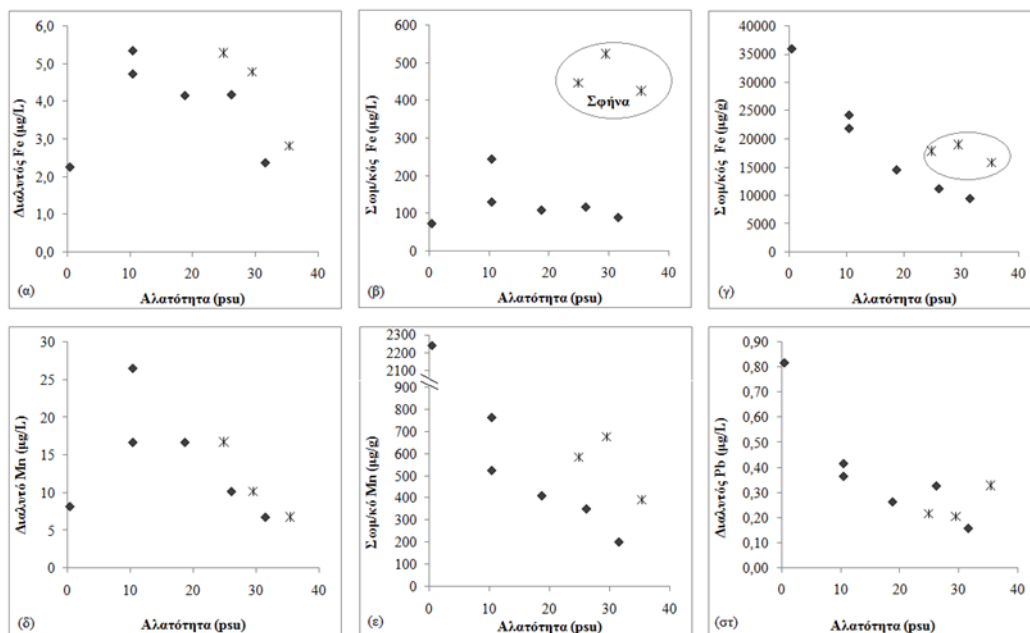
Στις Εικόνες 6 και 7 φαίνονται διαγράμματα συγκεντρώσεων μετάλλων – αλατότητας από τις δειγματοληψίες του Απριλίου 2013 και του Ιουλίου 2013. Τον Απρίλιο 2013 που η ζώνη ανάμιξης γλυκού – αλμυρού νερού είναι έξω από το στόμιο τα σωματιδιακά μέταλλα Fe, Ni (Εικ. 6β), Cu (Εικ. 6ε), Mn, Cr και Al δείχνουν μη συντηρητική συμπεριφορά (Liss 1976) με απομάκρυνση από το εκβολικό σύστημα όσο αυξάνει η αλατότητα και η απόσταση από το στόμιο πιθανά λόγω καταβύθισης προς το ίζημα. Ο διαλυτός Fe και ο Pb δεν δείχνουν σαφή τάση, ενώ το διαλυτό Ni (Εικ. 6α) είναι εκείνο το μέταλλο που ακολουθεί την πιο συντηρητική συμπεριφορά και μειώνεται προς τη θάλασσα λόγω αραίωσης. Ο διαλυτός Cu (Εικ. 6δ) δείχνει μη συντηρητική συμπεριφορά με τάση για απομάκρυνση από το σύστημα. Είναι πιθανό ο διαλυτός Cu να προσροφάται στα σωματίδια ή να προσλαμβάνεται από τη βιομάζα. Οι διεργασίες προρόφησης αν και υφίστανται δεν γίνονται εμφανείς με αύξηση στις περιεκτικότητες των σωματιδίων καθώς υπερिशύει η μείωση της περιεκτικότητας σε μέταλλα όσο αυξάνει η αλατότητα λόγω της φυσικής ανάμιξης των ποτάμιων σωματιδίων με τα λιγότερο εμπλουτισμένα θαλάσσια (Zwolsman and van Eck 1999).

Ο διαλυτός Zn (Εικ. 6ζ) αυξάνεται προς τη θάλασσα. Η περιεκτικότητά του Zn στα σωματίδια υποδιπλασιάζεται στο δείγμα με αμιγώς θαλάσσιο χαρακτήρα σε σχέση με το ποτάμι γεγονός που συνδυαζόμενο με την αύξηση της διαλυτής μορφής μπορεί να σημαίνει αποπροσρόφηση από τα σωματίδια. Τα μέγιστα περιεκτικότητας στις ενδιάμεσες αλατότητες μπορεί να οφείλονται και σε ταυτόχρονες διεργασίες *in situ* καταβύθισης / προσρόφησης του διαλυτού μετάλλου αλλά και σε πιο εμπλουτισμένα σωματίδια στα συγκεκριμένα δείγματα από άλλες πηγές (παράκτια ή και ατμοσφαιρική μεταφορά) δεδομένου ότι ο Zn είναι μέταλλο με πολύ διαδεδομένη χρήση (Εικ. 6ζ και 6θ).

Τον Ιούλιο 2013 φαίνονται λίγο αυξημένες συγκεντρώσεις διαλυτών μετάλλων στα δείγματα της σφήνας θαλασσινού νερού (πχ. Εικ. 7α για το Fe και παρόμοιες εικόνες για το Ni και Cu). Τα σωματιδιακά μέταλλα (Al, Ni, Mn, Zn, Cu, Pb) κατ' όγκο έδειξαν την εικόνα του Fe (Εικ. 7β) με σημαντική αύξηση στη σφήνα λόγω παγίδευσης σωματιδίων, επαναϊώρησης και συσσωμάτωσης κολλοειδών σωματιδίων.



Εικόνα 6: Διαλυτά και σωματιδιακά μέταλλα τον Απρίλιο 2013 στη ζώνη ανάμιξης του γλυκού νερού με το θαλάσσιο. Το πρώτο σημείο με αλατότητα 0,2 είναι μέσος όρος των συγκεντρώσεων από τη Γέφυρα Παλαιόπυργου μέχρι και το σημείο EST-2 εντός του ποταμού



Εικόνα 8: Διαλυτά και σωματιδιακά μέταλλα τον Ιούλιο 2013 στην ζώνη ανάμιξης του γλυκού νερού με το θαλασσινό νερό. Με ρόμβο απεικονίζονται επιφανειακά δείγματα και με το σύμβολο * υπο-επιφανειακά δείγματα που αντιστοιχούν στην σφήνα θαλασσινού νερού

Το διαλυτό Mn (Εικ. 7δ) έδειξε σημαντική αύξηση στις ενδιάμεσες αλατότητες (10,4-18,7) λόγω αποπροσρόφησης από το σωματιδιακό υλικό όπως δείχνει η κατακόρυφη μείωση της περιεκτικότητας σε σχέση με το ποτάμι. Παρόμοια εικόνα δίνει και ο διαλυτός Cu με αύξηση στις αλατότητες 10,4-18,7 και σημαντική μείωση στην περιεκτικότητα των σωματιδίων από τα 74 mg/kg στο ποτάμι (αλατότητα 0,4) στα 20-30mg/kg στο εξώτερο σημείο της εκβολής (αλατότητες 31,5 και 35,4). Ο Pb παρουσίασε υψηλή συγκέντρωση στο ποτάμι (Γέφυρα Παλαιόπουργου) και στη διαλυτή (Εικ. 7στ) και στη σωματιδιακή μορφή πιθανά από κάποια πηγή ρύπανσης αλλά κατάντη η μείωση λόγω αραίωσης οδήγησε σε υποδιπλασιασμό στις συγκεντρώσεις και η ανάμιξη του ποτάμιου υλικού με το θαλάσσιο σε υπο-δεκαπλασιασμό της περιεκτικότητας (από 290 σε 22mg/kg).

Συμπεράσματα

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το δέλτα του Πηνειού δεν είναι επιβαρυνόμενο από βαρέα μέταλλα συγκριτικά με τα υφιστάμενα πρότυπα ποιότητας, ενώ το ποτάμι δεν αποτελεί σημαντική ρυπαντική πηγή για το θαλάσσιο περιβάλλον (με σχετική εξαίρεση τον Zn). Σε σχέση με υφιστάμενες τιμές αναφοράς για διαλυτά μέταλλα φαίνεται μια σχετική επιβάρυνση στα στοιχεία εκείνα που σχετίζονται με γεωργικές δραστηριότητες (Cd, Cu, Zn). Η αποπροσρόφηση μετάλλων από τα σωματίδια στη διαλυτή φάση που τα καθιστά περισσότερο βιοδιαθέσιμα, δεν εμφανίστηκε σε βαθμό που να οδηγεί σε συγκεντρώσεις πάνω από τα νομοθετικά όρια. Θεωρείται απαραίτητη η παρακολούθηση του εκβολικού συστήματος του Πηνειού και του νερού στη Γέφυρα Παλαιόπουργου σε τακτά χρονικά διαστήματα ιδίως τους θερινούς μήνες που χρησιμοποιείται σημαντική ποσότητα νερού για άρδευση και που το θαλασσινό νερό εισέρχεται στο ποτάμι και μεταβάλλονται οι φυσικοχημικές συνθήκες. Αυτή η παρακολούθηση καλό θα ήταν να επεκταθεί στα ιζήματα για να καταγραφούν τα επίπεδα μετάλλων που έχουν συσσωρευτεί σε αυτά και η πιθανή επικινδυνότητα από απελευθέρωσή τους. Επιπλέον προκειμένου να τεκμηριωθεί ολοκληρωμένα η οικολογική κατάσταση θα πρέπει η έρευνα να επεκταθεί και σε θαλάσσιους οργανισμούς προκειμένου να καταγραφούν τόσο στοιχεία βιοποικιλότητας όσο και στοιχεία βιοσυσσώρευσης μετάλλων και πιθανή επίπτωσή τους σε αυτό το παράκτιο οικοσύστημα.

Ευχαριστίες

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Έργου «ΘΑΛΗΣ-ΕΚΠΑ (MIS 375908): Διερεύνηση των επιπτώσεων της κλιματικής αλλαγής στα ποτάμια Δέλτα. Εφαρμογή στην περίπτωση του Δέλτα του ποταμού Πηνειού (Θεσσαλίας)», που υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από Εθνικούς πόρους.

Βιβλιογραφία

- Dassenakis M., Scoullos M., Gaitis A., 1997. Trace Metals Transport and Behaviour in the Mediterranean Estuary of Acheloos River, Marine Pollution Bulletin, 34, 103-111.
- Economou A., (2009). The Land Uses's Consequences in Coastal Area of Faliraki and Delta Penaeus River in Greece. American Journal of Agricultural and Biological Sciences, 4, 39-48.
- Fytianos K., Siumka A., Zachariadis G.A., Beltsios S., 2002. Assessment of the quality characteristics of Pinios River, Greece, Water, Air, and Soil Pollution, 136, 317-329.
- Jiann K.T., Wen L.S., Santschi P.H., 2005. Trace metal (Cd, Cu, Ni and Pb) partitioning, affinities and removal in the Danshuei River estuary, a macro-tidal, temporally anoxic estuary in Taiwan. Marine Chemistry, 96, 293- 313.
- Lazogiannis K., Paraskevopoulou V., Poulos S., Teou X., Kotsopoulos S., Farsirotou E., Ghionis G., Matiatos I., Panagopoulos A., Sifnioti D.E., Giannouli D.I., Tsanakas K., Dassenakis M., Drakopoulos P.G., Botsou F., Alexiou I., Alexopoulos J.D., 2014. Seasonal variation of water discharge and suspended sediment concentration of the Pinios River (Thessaly) during the hydrological year 2012/13. Proceedings of the 12th International Conference on Protection and Restoration of the Environment, June 29 – July 3, 2014, Skiathos island, Greece, ISBN: 978-960-88490-6-8, 325-331.

- Liss P. S. (1976) Conservative and non conservative behaviour of dissolved constituents during estuarine mixing. In *Estuarine Chemistry*, eds J. D. Burton and P. S. Liss, pp. 93-127. Academic Press.
- Miliadis G. E., 1995. Organochlorine and Organophosphorus Pesticide Residues in the Water of the Pinios River, Greece, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 54, 837-840.
- Mortvedt J.J., 1996. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers, *Fertilizer Research*, 43, 55-61.
- Nouri J., Mahvi A. H., Jahed G. R., Babaei A. A., 2008. Regional distribution pattern of groundwater heavy metals resulting from agricultural activities, *Environmental Geology*, 55, 1337–1343.
- Ouddane B., Skiker M., Fischer J.C., Wartel M, 1999. Distribution of iron and manganese in the Seine river estuary: approach with experimental laboratory mixing, *Journal of Environmental Monitoring*, 1, 489-496.
- Paraskevopoulou V., Zeri C., Kaberi H., Chalkiadaki O., Krasakopoulou E., Dassenakis M., Scoullos M., 2014. Trace metal variability, background levels and pollution status assessment in line with the Water Framework and Marine Strategy Framework EU Directives in the waters of a heavily impacted Mediterranean Gulf, *Marine Pollution Bulletin*, 87, Pages 323–337.
- Poulos S.E, Alexopoulos I., Dassenakis M., Kotsopoulos S., Lazogiannis K., Matiatos I., Paraskevopoulou V., Sifnioti D.E., Ghionis G., Alexiou I. and Panagopoulos A., 2013. An investigation of the impact of the climate change on river deltas. Case Study: the delta of R. Pinios (Thessaly, Greece) – Concept and preliminary results on surface water environmental state. *Proceedings of the 13th International Conference on Environmental Science and Technology Athens, Greece, 5-7 September 2013*, Ref. no CEST2013_0372.
- Riley J.P., Taylor D., 1968. Chelating resins for the concentration of trace elements from seawater and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry, *Analytica Chimica Acta*, 40, 479-485.
- Rodríguez Martín JA, Ramos-Miras JJ, Boluda R, Gil C, 2013. Spatial relations of heavy metals in arable and greenhouse soils of a Mediterranean environment region (Spain). *Geoderma* 200-201, 180-188.
- Russell D. S., 1980. Comparison of Methods for the Determination of Trace Elements in Seawater, *Analytical Chemistry*, 52, 1585-1588.
- Shan Y, Tysklind M, Hao F, Ouyang W, Chen S, Lin C. 2013. Identification of sources of heavy metals in agricultural soils using multivariate analysis and GIS. *Journal of Soils and Sediments*, 13, 720-729.
- Sturgeon, R. E., Berman, S. S. J., Desaulniers, A. H., Mykytiuk, A. P., McLaren, J. W. and Dyer K.R., 1997. *Estuaries: A Physical Introduction*. 2nd Edition, John Wiley & Sons, London, Chapter 1-2, pp 1-6, 140.
- Zwolsman J.J.G, van Eck G.T.M., 1999. Geochemistry of major elements and trace metals in suspended matter of the Scheldt estuary, southwest Netherlands, *Marine Chemistry*, 66, 91–111.