

## **Ρύπανση του Ποταμού Αξιού και Επιδράσεις από και προς την Γεωργία**

### **ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

Η ποιότητα του νερού του Αξιού ελέγχονταν με επιτόπου και εργαστηριακές αναλύσεις δειγμάτων νερού που συλλέγονταν από 10 σημεία δειγματοληψίας κατά μήκος του ποταμού την περίοδο 1992-94 και 1997-98. Τα δείγματα νερού που συλλέγονταν αναλύονταν για 18 συνολικά παραμέτρους (διαλυτό οξυγόνο, BOD5, θερμοκρασία, pH, ηλεκτρική αγωγιμότητα, ολικά φωσφορικά, διαλυτά ενεργά φωσφορικά, νιτρικό, αμμωνιακό και νιτρώδες άζωτο, χλωριούχα, ασβέστιο, μαγνήσιο, νάτριο, πυριτικά, σίδηρος, ολικά διαλυτά στερεά και ολική αλκαλικότητα καθώς και για υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων. Παρατηρήθηκαν αυξημένες τιμές θερμοκρασίας, διαλυτού οξυγόνου, νατρίου και χλωρίου στο ΣΔ 9 που ήταν το πλησιέστερο ΣΔ στο δέλτα του ποταμού. Τα ανωτέρω χαρακτηριστικά οφείλονται σε εισχωρήσεις (διήθηση) θαλασσινού νερού και σε αυξημένη μικροβιακή δραστηριότητα. Αντιθέτως, οι τιμές ολικών διαλυτών στερεών, διαλυτών φωσφορικών, ολικών φωσφορικών και πυριτικών αλάτων παρουσίασαν μια σταδιακή πτώση κατά μήκος του Αξιού. Γενικότερα, τα νερά του Αξιού είναι υποβαθμισμένα ποιοτικά όπως είχαν δείξει και παλαιότερες μελέτες και η υποβάθμιση αυτή επιτείνεται με την πάροδο του χρόνου. Περαιτέρω αναλύσεις έδειξαν ότι ο Αξιός εισέρχεται στην Ελληνική Επικράτεια με ένα άθροισμα συγκεντρώσεων οργανικών ρύπων (γεωργικά φάρμακα) περίπου 3-4 μg/l το οποίο τριπλασιάζεται μέχρι το δέλτα του ποταμού (ΣΔ 9). Οι ουσίες με την μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης στα νερά του Αξιού ήταν το α- και γ-ισομερές του εξαχλωρο-κυκλοεξανίου, ενώ το parathion methyl και το propanil ανιχνεύθηκαν εποχιακά σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις την περίοδο 1992-94. Αντίθετα, το propanil εμφανίσθηκε ελάχιστα την περίοδο 1997-98 ενώ τα ζιζανιοκτόνα molinate και alachlor ανιχνεύθηκαν με μεγάλη συχνότητα κατά την ίδια περίοδο. Σημαντικό εύρημα είναι και η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων καφεΐνης στο νερό του Αξιού.

Από τις βασικές παραμέτρους ποιότητας του νερού του Αξιού οι συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου και κυρίως φωσφόρου αυξάνονταν σημαντικά από έτος σε έτος, κυρίως τα φωσφορικά, και η συνολική αύξηση ήταν σημαντική σε σχέση με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά του Αξιού της προηγούμενης δεκαετίας. Όμως μεταξύ των παραμέτρων που μελετήθηκαν στατιστικώς σημαντικές διαφορές βρέθηκαν μόνο για την θερμοκρασία η οποία κατά την περίοδο 1992-1998 αυξήθηκε κατά ένα βαθμό.

Οι ίδιες παράμετροι (με εξαίρεση νιτρώδη, πυριτικά και σίδηρο) μετρήθηκαν και στα νερά συνδεδεμένων με τον Αξιό στραγγιστικών. Γενικότερα οι τιμές που καταγράφηκαν για όλες τις παραμέτρους συμφωνούν με τα αποτελέσματα των αντιστοιχών μετρήσεων στα νερά του Αξιού. Αναλύσεις για υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων έδειξαν ότι το πιο συχνά ανιχνευόμενο φάρμακο καθόλη την διάρκεια των μετρήσεων ήταν το ζιζανιοκτόνο prometryne με μέση συγκέντρωση 0.112-0.165 μg/l, ακολουθούμενο από το εντομοκτόνο lindane που όμως ανιχνευόταν σε μικρότερες συγκεντρώσεις. Από τα υπόλοιπα γεωργικά φάρμακα τα επίσης ζιζανιοκτόνα atrazine και alachlor ανιχνεύθηκαν με υψηλή συχνότητα την περίοδο 1997-98 με μέσες συγκεντρώσεις 0.344 και 0.055 μg/l, αντίστοιχα. Μεμονωμένες υψηλές συγκεντρώσεις γεωργικών φαρμάκων στα νερά των στραγγιστικών οφείλονταν σε μεταφερόμενη ρύπανση από το νερό του Αξιού (propanil στο ΣΔ10Α).

Ο Αξιός ποταμός εμπλουτίζει τα υδατοσυστήματα της λεκάνης του με σημαντικό φορτίο ανόργανων και οργανικών ρύπων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των αναλύσεων του 1993 ο Αξιός μεταφέρει στον Θερμαϊκό Κόλπο 2.195 τόνους φωσφόρο και από αυτό μόνο οι 480 τόνοι προέρχονται από φυσική ρύπανση και το υπόλοιπο προέρχεται από απόρριψη στον Αξιό αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων κατά τη ροή του στο FYROM. Η υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων του Αξιού από την απόρριψη αστικών αποβλήτων επιβεβαιώνεται και από το γεγονός της μόνιμης παρουσίας καφεΐνης στο νερό. Η παρουσία της καφεΐνης είναι ένας συντηρητικός δείκτης ρύπανσης από αστικά απόβλητα. Μάλιστα οι συγκεντρώσεις καφεΐνης στον Αξιό κατά τους χειμερινούς μήνες ήταν σχετικά πολύ υψηλές με αποτέλεσμα η ρύπανση αυτή να μεταφέρεται τόσο στον Θερμαϊκό Κόλπο αλλά και στα υπόλοιπα υδατοσυστήματα της λεκάνης συμπεριλαμβανομένων και των υπογείων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ποιότητας των υδάτων του Αξιού (1997-98) ο Αξιός κατατάσσεται μεταξύ του 50% των ποταμών της Ευρώπης με νιτρικό άζωτο <4,5 mg/L ενώ σύμφωνα με τα αποτελέσματα του 1992-94 κατατάσσεται μεταξύ του 10% των ποταμών της Ευρώπης με νιτρικό άζωτο να κυμαίνεται από 9,0 με 25 mg/l. Για την χώρας μας είναι επιβεβλημένη η συνεχής παρακολούθηση της ποιότητας του νερού του Αξιού. Ο Αξιός είχε κύριο ρόλο στην οικονομική ανάπτυξη της περιοχής Θεσσαλονίκης και για την διατήρηση της ανάπτυξης απαιτείται η αυστηρή επιτήρηση της ποιότητάς και ποσότητας του νερού που μεταφέρει στην χώρα μας.

Μελέτες έκπλυσης νιτρικών, φωσφορικών, χλωριούχων και γεωργικών φαρμάκων από τα εδάφη της λεκάνης έδειξαν ότι η στράγγιση των εδαφών είναι πλημμελής στις περισσότερες περιοχές ακόμη και σε εκείνες που διαθέτουν οργανωμένο στραγγιστικό δίκτυο (Νότιο τμήμα της λεκάνης) με αποτέλεσμα τα ανωτέρω στοιχεία και ουσίες να μεταφέρονται σε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα στα βαθύτερα στρώματα του εδάφους και στον φρεάτιο ορίζοντα. Σημαντική είναι και η επιβάρυνση της ποιότητας του νερού του Αξιού από την οριζόντια έκπλυση των εδαφών. Το φαινόμενο της έκπλυσης μελετήθηκε σε εδάφη που καλλιεργούνται με βαμβάκι, σιτάρι, αραβόσιτο, λαχανικά, τεύτλα και ρύζι. Ο βαθμός επιβάρυνσης των υπογείων και επιφανειακών νερών της λεκάνης από την κάθε μία καλλιέργεια ήταν δύσκολο να προσδιοριστεί. Ομως από τα αποτελέσματα είναι εμφανής η σημαντική αρνητική επίπτωση της ρυζοκαλλιέργειας τόσο στα επιφανειακά όσο και τα υπόγεια, τουλάχιστο τα αβαθή, νερά της λεκάνης.

Ο έλεγχος της ποιότητας των υπογείων νερών (γεωτρήσεις ποσίμων νερών και άλλες πηγές υδροδότησης) της λεκάνης του Αξιού άρχισε από το 1992. Διενεργήθηκαν 5 δειγματοληψίες από τις 95 και πλέον γεωτρήσεις ή άλλες πηγές νερού που υδροδοτούν τους 69 Δήμους και Κοινότητες της λεκάνης. Για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας των νερών προσδιορίστηκαν 19 παράμετροι όπως θερμοκρασία, αγωγιμότητα, διαλυτό οξυγόνο, BOD<sub>5</sub>, νιτρικό, αμμωνιακό και νιτρώδες άζωτο, ολικά φωσφορικά και διαλυτά ενεργά φωσφορικά, χλωριούχα, νάτριο, μαγνήσιο, σίδηρος, πυριτικά, ασβέστιο, ολικά διαλυτά στερεά καθώς και υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων.

Από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι το BOD<sub>5</sub>, τα νιτρικά, τα φωσφορικά και τα υπολείμματα των γεωργικών φαρμάκων είναι οι σημαντικότερες παράμετροι για την ταξινόμηση των υπογείων νερών της λεκάνης του Αξιού σε κατάλληλα ή ακατάλληλα προς πόση. Από τις 95 πηγές υδροδότησης στις 45 το BOD<sub>5</sub> βρέθηκε στις μια ή περισσότερες δειγματοληψίες μεγαλύτερο από 4 mg/l. Από τις πηγές όμως αυτές υδροδότησης μόνο σε 8 περιπτώσεις το BOD<sub>5</sub> ήταν μεγαλύτερο των 10 mg/l. Σε 11 μόνο γεωτρήσεις βρέθηκε σε μία ή περισσότερες δειγματοληψίες η περιεκτικότητα σε ολικό φώσφορο να ξεπερνά το 100 μg/l.

Ανάλογα με την περιεκτικότητα των νερών σε νιτρικό άζωτο οι διάφορες γεωτρήσεις κατατάχθηκαν σε 3 μεγάλες ομάδες, αυτές που έχουν νερό κατάλληλο προς πόση (NO<sub>3</sub>-N, 0-5 mg/l), νερό με οριακή ποιότητα (NO<sub>3</sub>-N, 5.1-11.3 mg/l) και νερό ακατάλληλο προς πόση (NO<sub>3</sub>-N > 11.3 mg/l). Στην πρώτη ομάδα εμπίπτει το 37% των Δήμων και Κοινοτήτων και περιλαμβάνονται κυρίως αυτοί που βρίσκονται δυτικά του Αξιού, σημαντικός αριθμός των οποίων δεν υδροδοτείται από υπόγειο νερό. Στη δεύτερη ομάδα περιλαμβάνεται το 33% και στην Τρίτη το υπόλοιπο 30%. Στην Τρίτη ομάδα εμπίπτουν κυρίως οι Δήμοι/Κοινοότητες που βρίσκονται ανατολικά του Αξιού.

Ισονιτρικές καμπύλες που συντάχθηκαν για τις γεωτρήσεις με βάθος <50 μέτρων, 50-100 μέτρων και >100 μέτρων έδειξαν ότι για τις αβαθείς γεωτρήσεις (15-50 μέτρα) υπάρχουν τρία επίκεντρα τα οποία καλύπτουν ολόκληρη την περιοχή Αρτζάν-Αιματόβου. Για τις γεωτρήσεις βάθους 50-100 μέτρων οι ισονιτρικές έχουν ένα επίκεντρο που ταυτίζεται με το γεωγραφικό κέντρο της περιοχής Αρτζάν-Αιματόβου. Οι ισονιτρικές της τρίτης ομάδας στην μεν ανατολική πλευρά της λεκάνης έχουν επίκεντρο το Μαυρονέρι, και γίνονται σχεδόν παράλληλες με τον ποταμό πλησιάζοντας την ανατολική του όχθη. Οι ισονιτρικές της δυτικής πλευράς έχουν επίκεντρο την Πέλλα.

Στο πόσιμο νερό 55 γεωτρήσεων διαπιστώθηκε η παρουσία υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε μια ή περισσότερες δειγματοληψίες. Στις 29 από τις γεωτρήσεις αυτές ένα ή περισσότερα δραστικά συστατικά γεωργικών φαρμάκων βρέθηκαν σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.1 µg/l, που είναι το ανώτερο επιτρεπτό όριο σύμφωνα με την Οδηγία 80/778. Από τα δραστικά συστατικά γεωργικών φαρμάκων που είχαν την μεγαλύτερη συχνότητα ανίχνευσης και βρέθηκαν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ήταν: chlorpyrifos, trifluralin, cis-permethrin, trans-permethrin, parathion, parathion-methyl, carbophenothion, carbofuran, malathion και ethofumesate. Η παρουσία των ανωτέρω γεωργικών φαρμάκων στα υπόγεια νερά προέρχεται αποκλειστικά από τις δραστηριότητες των αγροτών (πλύσιμο και γέμισμα ψεκαστικών μηχανημάτων) στην περίμετρο των Κοινοτικών ή Δημοτικών γεωτρήσεων.

Στο πλαίσιο του προγράμματος διερευνήθηκε και η ποιότητα του νερού της βροχής της ευρύτερης λεκάνης (Βερτίσκοκ-Βέρμιο). Μια μεγάλη ποικιλία γεωργικών φαρμάκων συμπεριλαμβανομένων μητρικών ενώσεων και κύριων προϊόντων διάσπασης, βρέθηκαν στο νερό της βροχής τόσο των αγροτικών όσο και των αστικών περιοχών της λεκάνης του ποταμού Αξιού. Προς το παρόν η περιβαλλοντική σημασία της ύπαρξης γεωργικών φαρμάκων στο βρόχινο νερό είναι δύσκολο να εκτιμηθεί. Η έρευνα αυτή ωθήθηκε από προηγούμενες διαπιστώσεις ότι υπολείμματα γεωργικών φαρμάκων είναι παρόντα στα περισσότερα υδατικά συστήματα της λεκάνης ακόμα και σε απομονωμένες ορεινές περιοχές από όπου αντλείται πόσιμο νερό (αδημοσίευτα δεδομένα). Έτσι αυτό που είναι σίγουρο προς το παρόν είναι ότι η ποιότητα του νερού της βροχής αυτής της περιοχής λόγω της ύπαρξης υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων σε συγκεντρώσεις υψηλότερες του 0.1 µg/l στις περισσότερες βροχοπτώσεις του χρόνου, και κυρίως στις εαρινές δεν θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως πηγή ποσίου νερού.

Στο πλαίσιο του προγράμματος αναπτύχθηκε και ένα αυτοματοποιημένο σύστημα ελέγχου υπολειμμάτων γεωργικών φαρμάκων στον Αξιό ποταμό. Η αντίστοιχη αναλυτική μέθοδος που αναπτύχθηκε περιλαμβάνει εκχύλιση στερεάς φάσης «εν σειρά» (on-line) με υγρή χρωματογραφική ανάλυση και διαδοχική ανίχνευση από ανιχνευτή φωτοδιόδων και ανιχνευτή φθορισμού. Η μέθοδος έχει βελτιστοποιηθεί για την ανάλυση 130 γεωργικών φαρμάκων και προϊόντων αποικοδόμησής τους σε δείγματα επιφανειακών και υπόγειων νερών.

Το αναλυτικό σύστημα στο οποίο στηρίζεται η μέθοδος αυτή (on-line SPE/HPLC-tandem-PDA/PCD/FI system) μπορεί να λειτουργεί αυτόματα σε 24ωρη βάση χωρίς την παρέμβαση ή την παρουσία ακόμη του χειριστή αναλύοντας είκοσι δείγματα ανά εικοσιτετράωρο. Επιπλέον επιτρέπει την ανάλυση και τριών προτύπων διαλυμάτων αναφοράς καθημερινά για την περιοδική ανανέωση των καμπυλών αναφοράς καθώς και δύο δειγμάτων ανάκτησης για την επαλήθευση της εύρυθμης λειτουργίας του.

Η ακρίβεια και η επαναληψιμότητα της λειτουργίας του συστήματος είναι ικανοποιητική κρίνοντας από τις τυπικές αποκλίσεις των ανακλήσεων στην συγκέντρωση του 0.1 μg/l. Οι τυπικές αυτές αποκλίσεις αναφέρονται στην συνολική λειτουργία του συστήματος και είναι μικρότερες από 15% για τα περισσότερα γεωργικά φάρμακα στο επίπεδο αυτό.

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού των περισσοτέρων γεωργικών φαρμάκων και των προϊόντων αποικοδόμησής τους στον ανιχνευτή φωτοδιόδων είναι ίσα ή καλύτερα του 0.1 μg/l, που είναι και το ανώτατο επιτρεπτό όριο συγκέντρωσης γεωργικών φαρμάκων στο πόσιμο νερό σύμφωνα με την οδηγία 778/80 της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Επιπλέον ο ανιχνευτής φωτοδιόδων μπορεί να μας δώσει και μία πρώτη ένδειξη για την ταυτότητα των ανιχνευομένων ενώσεων με βάση το φάσμα απορρόφησής τους στο UV.

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικού προσδιορισμού του ανιχνευτή φθορισμού είναι μία τάξη μεγέθους καλύτερα από εκείνα του ανιχνευτή φωτοδιόδων, αλλά η ανίχνευση μιας ένωσης από τον ανιχνευτή φθορισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο συμπληρωματικά για να αυξήσει την αξιοπιστία της ταυτοποίησής της από τον ανιχνευτή φωτοδιόδων.

Το αναλυτικό σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση δειγμάτων νερού και στο εργαστήριο αλλά και στο πεδίο (on site) δίπλα στον υδάτινο αποδέκτη, την ποιότητα του οποίου θέλουμε να ελέγξουμε, λειτουργώντας έτσι ως σύστημα έγκαιρης προειδοποίησης (early warning system). Δοκιμαστική επίδειξη της λειτουργίας παρομοίου συστήματος (πρώτα έτη ανάπτυξης) έγινε στον Αξιό στο πλαίσιο σχετικής Ημερίδας που οργανώσαμε (1995).

Για να χρησιμοποιηθεί όμως στο πεδίο θα πρέπει να αναπτυχθεί και ένα σύστημα αυτόματης δειγματοληψίας το οποίο θα λαμβάνει δείγματα νερού από τον υδάτινο αποδέκτη σύμφωνα με κάποιο προαποφασισμένο πλάνο δειγματοληψίας, θα τα φιλτράρει και θα ρυθμίζει το pH στην τιμή pH=3. Το σύστημα αυτό δειγματοληψίας θα πρέπει να λειτουργεί αυτόματα και η λειτουργία του να ελέγχεται από τον ίδιο κεντρικό επεξεργαστή με το αναλυτικό σύστημα, ώστε να είναι συγχρονισμένη με αυτή του αναλυτικού συστήματος.

Το σύστημα αυτό εκτός από γεωργικά φάρμακα και προϊόντα αποικοδόμησής τους επιτρέπει την ανάλυση και άλλων οργανικών ενώσεων που ρυπαίνουν τα επιφανειακά και υπόγεια υδατοσυστήματα, όπως για παράδειγμα οι φαινόλες, οι ανιλίνες, τα απορρυπαντικά, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs) και πολλές άλλες κατηγορίες χημικών ενώσεων, χωρίς καθόλου ή με ελάχιστες τροποποιήσεις στις παραμέτρους λειτουργίας του. Μπορεί δηλαδή το σύστημα που αναπτύχθηκε να αποτελέσει τη βάση για ένα σύστημα ολοκληρωμένης ανάλυσης για την καταγραφή της ρύπανσης διαφόρων υδατικών συστημάτων από οργανικούς μικρορυπαντές.

Κατά τη διάρκεια του προγράμματος διενεργήθηκε και περιορισμένος αριθμός δειγματοληψιών νερού και οστρακοειδών του Θερμαϊκού Κόλπου. Από τα περιορισμένα αυτά στοιχεία προκύπτει ότι οι συγκεντρώσεις ορισμένων φαρμάκων

(molinate, atrazine) και καφεΐνης στο νερό του Θερμαϊκού είναι σημαντικές και οι ρύποι αυτοί αναμφίβολα προέρχονται από τις εκροές της λεκάνης Αξιού (Αξιός ποταμός, Λουδίας, Τάφρος Σίνδου και άλλα στραγγιστικά κανάλια). Οι επιπτώσεις στις οστρακοκαλλιέργειες του Κόλπου είναι άγνωστες πάντως οι ανωτέρω ρύποι δεν ανιχνεύθηκαν στους ιστούς των οστρακοειδών. Το γεωργικό φάρμακο με τη μεγαλύτερη συχνότητα εμφάνισης και υψηλότερες συγκεντρώσεις ήταν το molinate το οποίο προέρχεται κατά κύριο λόγο από ρυζοκαλλιέργεια.